

Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Ludwig-Maximilians-Universität
München

Neue Imidazolin Nitroxid-Radikale und
Übergangsmetallkomplexe mit Nitroxid-
Radikalen

von
Christian Sommer
Dachau

2002

Erklärung

Diese Dissertation wurde im Sinne von § 12(3) der Promotionordnung vom 5.3.1981 von Herrn Prof. Dr. W. Beck betreut.

Ehrenwörtliche Versicherung

Diese Dissertation wurde selbstständig ohne unerlaubte Hilfe angefertigt.

München, 23.09.2002



.....
Unterschrift des Autors

Dissertation eingereicht am: 5.7.2002

1. Berichterstatter: Prof. Dr. W. Beck
2. Berichterstatter: Prof. Dr. I. Lorenz

Tag der mündlichen Prüfung: 26.7.2002

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von September 1994 bis Juni 1998 am Institut für Anorganische Chemie der Ludwigs-Maximilians-Universität München unter Anleitung von

Herrn Prof. Dr. Wolfgang Beck

durchgeführt. Meinem verehrten Doktorvater danke ich an dieser Stelle ganz herzlich für die stets freundliche Unterstützung und seinen unerschütterlichen Glauben an die Fertigstellung dieser Arbeit.

1	Einleitung	9
1.1	Das <i>McConnell</i> -Modell I	13
1.2	Das <i>McConnell</i> -Modell II	14
1.3	Das ferrimagnetische Modell	16
1.4	Nitroxidradikale	18
2	Allgemeiner Teil	24
2.1	Synthese von Liganden	24
2.1.1	Allgemeine Syntheserouten	24
2.1.2	Synthese neuer 3-Imidazolin-1-oxyl Liganden	25
2.1.2.1	Synthese neuer 3-Imidazolin-1-oxyl-Liganden durch Umsetzung mit Cyanopyridinen	26
2.1.2.1.1	¹ H-NMR Spektren	28
2.1.2.1.2	¹³ C-NMR Spektren	30
2.1.2.1.3	IR-Spektren	32
2.1.2.1.4	ESR-Spektren	32
2.1.2.2	Synthese neuer 3-Imidazolin-1-oxyl-Liganden durch Umsetzung mit Cyanochinolin	35
2.1.2.2.1	¹ H-Spektren	36
2.1.2.2.2	¹³ C-Spektren	37
2.1.2.2.3	IR-Spektren	37
2.1.2.2.4	ESR-Spektren	38
2.1.2.3	Synthese eines Bis(-3-Imidazolin)-Liganden durch Umsetzung mit Pyren-1,6-dicarbonsäurenitril	38
2.1.2.3.1	¹ H-Spektrum	39
2.1.2.3.2	¹³ C-Spektrum	40
2.1.2.3.3	IR-Spektrum	40
2.1.2.4	Synthese von Di-1,2-(1-(tert.-butyl-dimethylsilyloxy)-2,2,5,5-tetramethyl-imidazolin-4-yl)-ethylen und Di-1,2-(2,2,5,5-tetramethylimidazolin-1-oxyl-4-yl)-ethylen	40
2.1.2.4.1	¹ H-NMR Spektrum	41

2.1.2.4.2	^{13}C -NMR-Spektrum	42
2.1.2.4.3	IR-Spektrum	42
2.1.2.4.4	ESR-Spektrum	42
2.1.2.5	N,N'-Bis-(2,2,6,6-tetramethyl-1-oxyl-4-piperidiny1)-oxamid	43
2.1.2.6	Röntgenstrukturanalyse von (50)	43
2.1.2.6.1	ESR-Spektrum	45
2.2	Metallkomplexe	46
2.2.1	Synthese von Komplexen mit $[\text{Pet}_3\text{PdCl}(\mu\text{-Cl})]_2$	46
2.2.1.1	Spektroskopische Daten	47
2.2.1.1.1	Infrarotspektren	47
2.2.1.1.2	ESR-Spektren	47
2.2.1.2	Röntgenstrukturanalyse von (52)	48
2.2.2	Synthese von Komplexen mit $[\text{Bu}_3\text{PPdCl}_2]_2$	49
2.2.2.1	Spektroskopische Daten	50
2.2.2.1.1	IR-Spektrum	50
2.2.2.1.2	ESR-Spektrum	50
2.2.3	Synthese von Komplexen mit $(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{PdCl}_2$ und Na_2PdCl_4	50
2.2.3.1	Spektroskopische Daten	51
2.2.3.1.1	IR-Spektren	51
2.2.3.1.2	ESR-Spektren	51
2.2.4	Synthese von Nitroxid-Komplexen mit $\text{Pd}(\text{dba})_2$	52
2.2.4.1	Spektroskopische Daten	53
2.2.4.1.1	IR-Spektren	53
2.2.4.1.2	ESR-Spektren	53
2.2.5	Synthese von Komplexen mit CoCl_2	54
2.2.5.1	Spektroskopische Daten	55
2.2.5.1.1	IR-Spektren	55
2.2.5.1.2	ESR-Spektren	55
2.2.6	Synthese von Komplexen mit $[(\text{PPh}_3)_2\text{PtCl}]_2 (\text{BF}_4)_2$	55
2.2.6.1	Spektroskopische Daten	56
2.2.6.1.1	IR-Spektren	56
2.2.6.1.2	ESR-Spektren	57

2.2.7	Synthese von Nitroxid-Komplexen mit [(p-Cymol)RuCl ₂] ₂	57
2.2.7.1	Spektroskopische Daten	58
2.2.7.1.1	IR-Spektren	58
2.2.7.1.2	ESR-Spektren	58
2.2.8	Synthese von Komplexen mit [(C ₆ Me ₆)RuCl ₂] ₂	58
2.2.8.1	Spektroskopische Daten	59
2.2.8.1.1	IR-Spektren	59
2.2.8.1.2	ESR-Spektren	59
2.2.9	Synthese von Komplexen mit N,N'-Bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidinyloxy)-oxamid	60
2.2.9.1	Synthese von C ₃₂ H ₆₄ Cl ₂ N ₄ O ₄ P ₂ Pd ₂	60
2.2.9.2	Spektroskopische Daten	60
2.2.9.2.1	IR-Spektren	60
2.2.9.2.2	ESR-Spektren	61
2.2.9.3	Synthese von C ₄₆ H ₆₆ N ₈ O ₆ Pd ₂	61
2.2.9.4	Spektroskopische Daten	62
2.2.9.4.1	IR-Spektrum	62
2.2.9.4.2	ESR-Spektrum	62
2.2.9.5	Röntgenstrukturanalyse von (78)	64
2.2.9.5.1	Magnetische Messung	66
3	Experimenteller Teil	67
3.1	Allgemeine Arbeitsmethodik, physikalische Messungen	67
3.1.1	Allgemeines	67
3.1.2	Physikalische Messungen	67
3.2	Versuchsvorschriften	68
3.2.1	Edukte	68
3.2.1.1	2-Methyl-3-keto-2-butylhydroxylaminhydrochlorid (25)	68
3.2.1.2	2-Methyl-3-keto-3-phenyl-2-propylhydroxylaminhydrochlorid	69
3.2.1.3	1-Hydroxy-2,2,4,5,5-pentamethyl-imidazolin (26)	69
3.2.1.4	1-(tert.-Butyldimethylsilyloxy)-2,2,4,5,5-pentamethylimidazolin (27)	70

3.2.2	Liganden	70
3.2.2.1	N,N'-Bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidinyl)-oxamid	70
3.2.2.2	N,N'-Bis-(2,2,6,6-tetramethyl-1-oxyl-4-piperidinyl)-oxamid (50)	71
3.2.2.3	2-[1-(tert.-Butyl-dimethylsilyloxy)-2,2,5,5-tetramethylimidazol-4-yl]-1-pyridin-4-yl-vinylamin (30)	71
3.2.2.4	2-[2,2,5,5-Tetramethylimidazol-1-oxyl-4-yl]-1-pyridin-4-yl-vinylamin (32)	73
3.2.2.5	2-[1-Hydroxy-2,2,5,5-tetramethylimidazol-4-yl]-1-pyridin-4-yl-vinylamin (31)	75
3.2.2.6	2-[1-(tert.-Butyl-dimethylsilyloxy)-2,2,5,5-tetramethylimidazol-4-yl]-1-pyridin-3-yl-vinylamin (33)	75
3.2.2.7	2-[2,2,5,5-Tetramethylimidazol-1-oxyl-4-yl]-1-pyridin-3-yl-vinylamin (35)	77
3.2.2.8	2-[1-Hydroxy-2,2,5,5-tetramethylimidazol-4-yl]-1-pyridin-3-yl-vinylamin (34)	78
3.2.2.9	2-[1-(tert.-Butyl-dimethylsilyloxy)-2,2,5,5-tetramethylimidazol-4-yl]-1-pyridin-2-yl-vinylamin (36)	79
3.2.2.10	2-[2,2,5,5-Tetramethylimidazol-1-oxyl-4-yl]-1-pyridin-2-yl-vinylamin (38)	80
3.2.2.11	2-[1-Hydroxy-2,2,5,5-tetramethylimidazol-4-yl]-1-pyridin-2-yl-vinylamin (37)	81
3.2.2.12	2-[1-(tert.-Butyl-dimethylsilyloxy)-2,2,5,5-tetramethylimidazol-4-yl]-1-chinolin-3-yl-vinylamin (40)	82
3.2.2.13	2-[2,2,5,5-Tetramethylimidazol-1-oxyl-4-yl]-1-chinolin-3-yl-vinylamin (44)	84
3.2.2.14	2-[1-Hydroxy-2,2,5,5-tetramethylimidazol-4-yl]-1-chinolin-3-yl-vinylamin (42)	85
3.2.2.15	2-[1-(tert.-Butyl-dimethylsilyloxy)-2,2,5,5-tetramethylimidazol-4-yl]-1-chinolin-2-yl-vinylamin (39)	86
3.2.2.16	2-[2,2,5,5-Tetramethylimidazol-1-oxyl-4-yl]-1-chinolin-2-yl-vinylamin (43)	88

3.2.2.17	2-[1-Hydroxy-2,2,5,5-tetramethylimidazol-4-yl]-1-chinolin-2-yl-vinylamin (41)	89
3.2.2.18	C ₄₆ H ₆₈ N ₆ O ₂ Si ₂ (46)	90
3.2.2.19	C ₃₄ H ₃₈ N ₆ O ₂	92
3.2.2.20	1,2-Di-(1-(tert.-butyl-dimethylsilyloxy)-2,2,5,5-tetramethylimidazol-4-yl)-ethylen (47)	93
3.2.2.21	1,2 Di-(2,2,5,5-tetramethylimidazol-1-oxyl-4-yl)-ethylen (48)	94
3.2.3	Metallkomplexe	94
3.2.3.1	Dichloro-triethylphosphan-(2-[2,2,5,5-tetramethylimidazol-1-oxyl-4-yl]-1-pyridin-4-yl-vinylamin)-palladium(II) (52)	94
3.2.3.2	Dichloro-triethylphosphan-(2-[2,2,5,5-tetramethylimidazol-1-oxyl-4-yl]-1-pyridin-3-yl-vinylamin)-palladium(II) (53)	95
3.2.3.3	Dichloro-triethylphosphan-(2-[2,2,5,5-tetramethylimidazol-1-oxyl-4-yl]-1-pyridin-2-yl-vinylamin)-palladium(II) (54)	96
3.2.3.4	Chloro-tributylphosphan-(2-[2,2,5,5-tetramethylimidazol-1-oxyl-4-yl]-1-chinolin-2-yl-vinylamin)-palladium(II) (56)	97
3.2.3.5	Dichloro- (2-[2,2,5,5-tetramethylimidazol-1-oxyl-4-yl]-1-pyridin-4-yl-vinylamin)-palladium (II) (57)	98
3.2.3.6	Dichloro- (2-[2,2,5,5-tetramethylimidazol-1-oxyl-4-yl]-1-pyridin-3-yl-vinylamin)-palladium (II) (58)	98
3.2.3.7	Dichloro- (2-[2,2,5,5-tetramethylimidazol-1-oxyl-4-yl]-1-chinolin-3-yl-vinylamin)-palladium (II) (60)	99
3.2.3.8	Dichloro- (2-[2,2,5,5-tetramethylimidazol-1-oxyl-4-yl]-1-chinolin-2-yl-vinylamin)-palladium (II) (Weg 1) (59)	100
3.2.3.9	Dichloro- (2-[2,2,5,5-tetramethylimidazol-1-oxyl-4-yl]-1-chinolin-2-yl-vinylamin)-palladium (II) (Weg 2) (59)	100
3.2.3.10	C ₂₀ H ₂₄ IN ₄ OPd (61)	101
3.2.3.11	C ₂₀ H ₂₄ IN ₄ OPd (62)	101
3.2.3.12	C ₂₄ H ₂₆ IN ₄ OPd (64)	102
3.2.3.13	C ₂₄ H ₂₆ IN ₄ OPd (63)	103
3.2.3.14	{[(Ph ₃ P) ₂ Pt(C ₁₈ H ₂₀ N ₄ O)]BF ₄ } ₂ Pt(PPh ₃) ₂ (BF ₄) ₂ (69)	103

3.2.3.15	$\{[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O})]\text{BF}_4\}_2\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\text{BF}_4)_2$ (68)	104
3.2.3.16	$\text{CoC}_{18}\text{H}_{21}\text{N}_4\text{OCl}_2$ (66)	105
3.2.3.17	$\text{CoC}_{18}\text{H}_{21}\text{N}_4\text{OCl}_2$ (65)	105
3.2.3.18	Chloro-(p-cymol)-{2-[2,2,5,5-tetramethylimidazol-1-oxyl-4-yl]-1-chinolin-2-yl-vinylamin}-ruthenium (II) (71)	106
3.2.3.19	Chloro-(p-cymol)-{2-[2,2,5,5-tetramethylimidazol-1-oxyl-4-yl]-1-chinolin-3-yl-vinylamin}-Ruthenium (II) (72)	107
3.2.3.20	Chloro-hexamethylbenzol-{2-[2,2,5,5-tetramethylimidazol-1-oxyl-4-yl]-1-chinolin-2-yl-vinylamin}-ruthenium (II) (74)	108
3.2.3.21	Chloro-hexamethylbenzol-{2-[2,2,5,5-tetramethylimidazol-1-oxyl-4-yl]-1-chinolin-3-yl-vinylamin}-ruthenium (II) (75)	108
3.2.3.22	$\text{C}_{32}\text{H}_{64}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_4\text{P}_2\text{Pd}_2$ (76)	109
3.2.3.23	$\text{C}_{46}\text{H}_{66}\text{N}_8\text{O}_8\text{Pd}_2$ (78)	110
4	<i>Zusammenfassung</i>	112
4.1	Ligandensynthesen ohne verwertbares Ergebnis	117
4.2	Komplexsynthesen ohne verwertbares Ergebnis	120
5	<i>Daten der Röntgenstrukturanalysen</i>	123
5.1	Kristallstrukturanalyse von (52)	123
5.2	Kristallstrukturanalyse von (50)	130
5.3	Kristallstrukturanalyse von (78)	138
6	<i>Literaturverzeichnis</i>	148

Abkürzungen*Allgemein*

Me	Methyl	M	Metall
Et	Ethyl	Bu	Butyl
L	Ligand	R	Alkyl
Ph	Phenyl	Cp	$\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$
Cp*	$\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$	THF	Tetrahydrofuran
obbz	N,N'-Bis(2-carboxyphenyl)-oxamidato	pbaOH	2-Hydroxy-1,3-propandiylobis(oxamato); N,N'-2-Hydroxytrimethylenoxamidsäure-Tetraanion
dba	Dibenzylidenaceton	HV	Hochvakuum

Infrarotspektren

v	Valenzschwingung	s	stark
vw	sehr schwach	vs	sehr stark
w	schwach	sh	Schulter
m	mittel	br	breit

NMR-Spektren

s	Singulett	m	Multiplett
d	Dublett	δ	chemische Verschiebung
dd	Doppeldublett	J	Kopplungskonstante
t	Triplett	q	Quartett

EPR und Magnetismus

a_N	Hyperfeinkopplungskonstante
g	Landé-Faktor
μ	effektives magnetisches Moment (oft auch als μ_{eff} bezeichnet)
μ_B	Bohr'sches Magneton ($9.274 \cdot 10^{-24} \text{ JT}^{-1}$)
χ	Suszeptibilität
χ_g	Grammsuszeptibilität
χ_M	Molsuszeptibilität
Θ	Curie-Weiß-Temperatur
T_C	Curie-Temperatur
T_N	Neél-Temperatur

1 Einleitung

Bedeutende technische Innovationen und Umwälzungen gingen oftmals einher mit der Beherrschung und dem Einsatz neuer Werkstoffe und Materialien. Nicht ohne Grund wird die Frühgeschichte der Menschheit in Zeitalter unterteilt, deren Namen Steinzeit, Bronzezeit und Eisenzeit sich aus den Namen neuer Werkstoffe ergeben, welche zu dieser Zeit zugänglich wurden und zu einer radikalen Änderung der technischen Möglichkeiten führten. Auch heutzutage ermöglicht die Herstellung von neuen Materialien mit ungewöhnlichen Eigenschaften immer wieder völlig neue Einsatzgebiete und eröffnet Möglichkeiten, welche früher als undenkbar galten.

Daher ist die Synthese von neuen Materialien mit besonderen physikalischen und chemischen Eigenschaften ein intensiv bearbeitetes Forschungsgebiet auch in der Chemie. Vor allem die Herstellung von Molekülen und Übergangsmetallkomplexen mit einem magnetischen Verhalten, wie bisher nur von Metallen bekannt, ist in den letzten Jahren stark in den Vordergrund getreten.¹ Um Magnetismus zu erreichen, müssen im jeweiligen Material ungepaarte Elektronen vorhanden sein, und miteinander wechselwirken. Alle klassischen Magnete bestehen ausschließlich aus reinen Metallen (Fe, Co, Ni), Legierungen (Co_5Sm), oder oxidischen Strukturen (Fe_3O_4), welche in ihren d- oder f-Orbitalen eine bestimmte Anzahl ungepaarter Elektronen aufweisen.² Die Darstellung dieser Magnete erfolgt über metallurgische Hochtemperaturprozesse und die spintragenden Metallzentren sind in einem, zumindest zweidimensionalen Netzwerk ausgerichtet.

Organische bzw. metallorganische magnetische Materialien müssen zumindest eine Komponente aufweisen, die ungepaarte Elektronen besitzt. Im Normalfall sind Radikale soweit voneinander entfernt, dass ihre magnetische Kopplungsenergie im Vergleich zur kopplungsbrechenden thermischen Energie gering ist. Dies hat zur Folge, dass diese Spins nicht koppeln und somit nur einen Paramagneten ergeben (vgl. Abbildung 1-1). Kommen sich jedoch Spins ausreichend nahe, können sie ihre gegenseitige Ausrichtung beeinflussen, und es sind nun unterschiedliche Arten von Kopplungen möglich.³

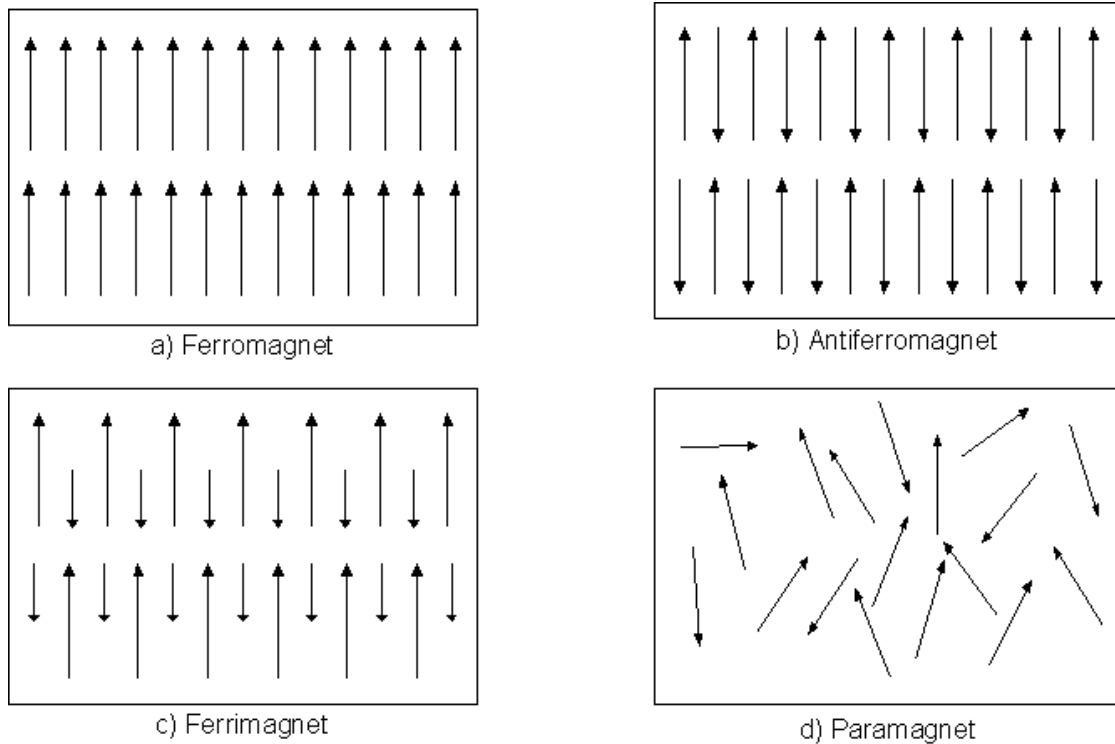


Abbildung 1-1

Ordnen sich Spins in der Weise, dass sie sich antiparallel zueinander einstellen, führt diese Ausrichtung zu einer antiferromagnetischen Kopplung (Abbildung 1-1b) und es ist kein magnetisches Moment oder ein reduziertes magnetisches Moment messbar. Ferromagnetisches Verhalten liegt dann vor, wenn sich die Spins in einem Festkörper parallel zueinander ausrichten, woraus ein nicht verschwindendes magnetisches Moment resultiert (Abbildung 1-1a). Für das Zustandekommen einer ferromagnetischen Wechselwirkung ist eine kollektive Wechselwirkung individuell ungepaarter Spins unter gegenseitiger Ausrichtung erforderlich. Eine antiferromagnetische Ausrichtung von benachbarten Spins mit unterschiedlichen Momenten führt zwar zu einer antiparallelen Ausrichtung, doch da die magnetischen Momente unterschiedlich groß sind, resultiert ein magnetisches Nettomoment für den Festkörper (Abbildung 1-1).

Die nachfolgende Auflistung zeigt wichtige Konstanten, Gleichungen und Zusammenhänge des Magnetismus.

$$H = \chi M$$

Magnetische Materialien werden durch die Reaktion auf ein angelegtes magnetisches Feld H charakterisiert. Für nicht miteinander wechselwirkenden Spins wird ein dem

angelegten Feld proportionales magnetisches Nettomoment, eine Magnetisierung M induziert.

$$\chi = C/T$$

Die Proportionalitätskonstante χ wird molare magnetische Suszeptibilität genannt. Die Temperaturabhängigkeit der molaren Suszeptibilität wird durch die Curie-Beziehung beschrieben.

$$C = Ng^2\mu_B^2S(S+1)/3k_B$$

Die Curie-Konstante hat die Einheit [emu K/mol] und ist definiert durch die Gesamtspinquantenzahl S , die Avogadrokonstante N , den Landé-Faktor g , das Bohrsche Magneton μ_B und die Boltzmannkonstante k_B .

$$\chi = C/(T-\Theta)$$

Das Curie-Weiß-Gesetz berücksichtigt Austauschfelder die durch kooperative Wechselwirkungen benachbarter Spins entstehen und die gemessene Suszeptibilität verändern. Der Wert von Θ kann aus dem Schnittpunkt der linearen Extrapolation einer Auftragung von χ^{-1} gegen die Temperatur mit der Abszisse bestimmt werden. Θ beschreibt eine Abweichung vom rein paramagnetischem Verhalten ($\Theta = 0$). Für ferromagnetische Wechselwirkungen erhält man einen positiven, für antiferromagnetische Wechselwirkungen einen negativen Wert für Θ [K].

$$\mu_{\text{eff}} = (3\chi k_B T/N)^{1/2} = 2.83 (\chi T)^{1/2}$$

Das Curie-Gesetz ermöglicht die Bestimmung des effektiven magnetischen Moments μ_{eff} .

$$\mu_{\text{eff}} = \mu_B(g^2S(S+1))^{1/2}$$

Diese Beziehung gilt für ein System aus einem Mol nicht wechselwirkender Spins mit der Gesamtspinquantenzahl 1. Die Abbildung 1-2 zeigt die Temperaturabhängigkeit der inversen Suszeptibilität χ^{-1} und der molaren Suszeptibilität χ für unabhängige Spins ($S = 1/2$; $g = 2$; $C = 0.375$ emu/mol) ($\Theta = 0$), Spins mit ferro- ($\Theta = +10\text{K}$), und antiferromagnetischen Wechselwirkungen ($\Theta = -10\text{K}$).

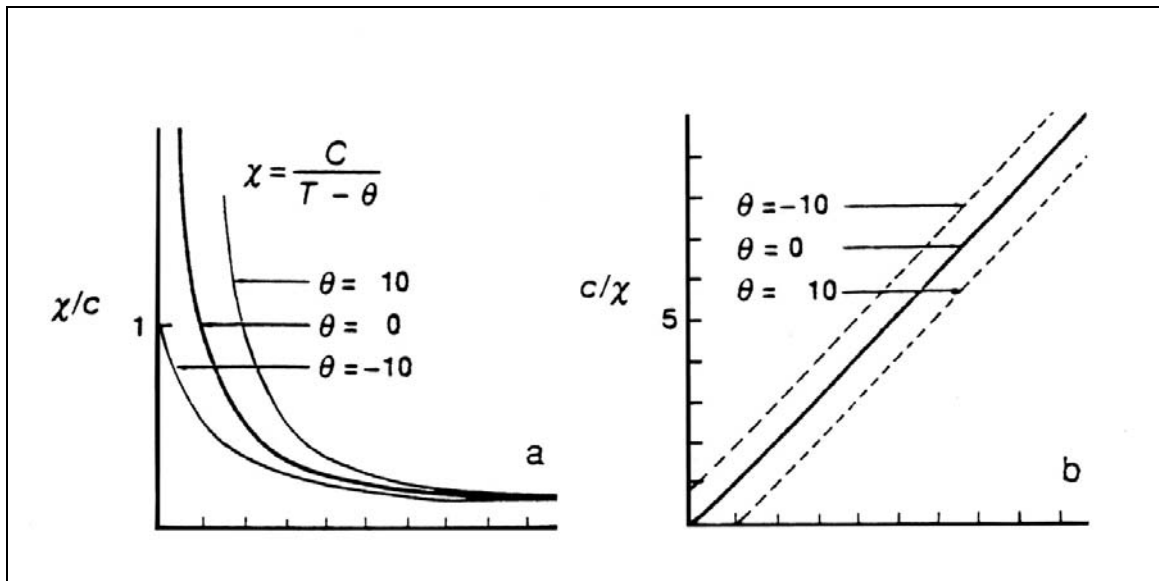


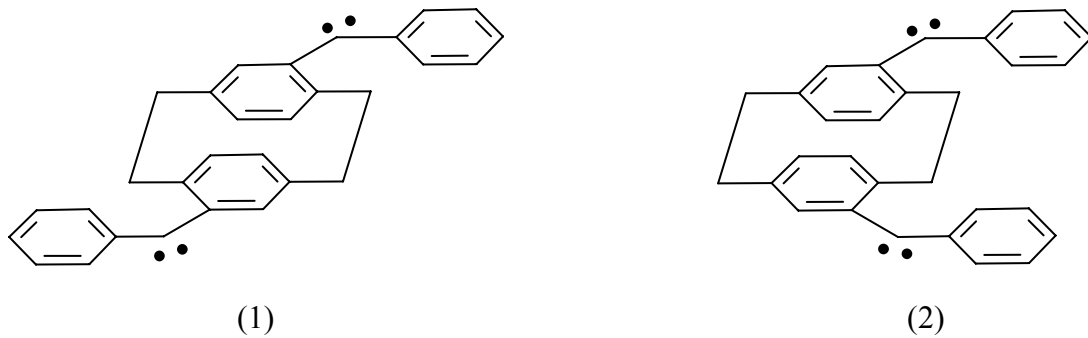
Abbildung 1-2 Suszeptibilität χ (a), und inverse Suszeptibilität χ^{-1} (b) als Funktion der Temperatur für unabhängige Spins $S = \frac{1}{2}$ ($g = 2$) für ferromagnetisch und antiferromagnetisch koppelnde Spins

Im Laufe der Zeit wurden verschieden theoretische Modelle entwickelt, welche das Zustandekommen von magnetischen Kopplungen in organischen Radikalen erklären können und als Basis für das Design neuer magnetischer Materialien dienen sollten.

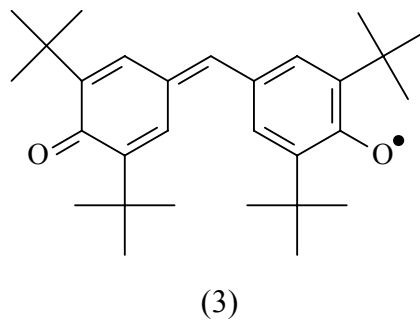
1.1 Das *McConnell*-Modell I

McConnell schlug 1963 vor, radikalische π -Systeme mit unterschiedlichen Spindichten so zu kombinieren, dass Moleküle mit einer hohen negativen Spindichte in Nachbarschaft zu Molekülen mit hoher positiver Spindichte liegen. So sollte es dann zu einem ferromagnetischen Austausch kommen, ohne dass sich die Spins paaren und es zur Ausbildung einer Bindung kommt.⁴

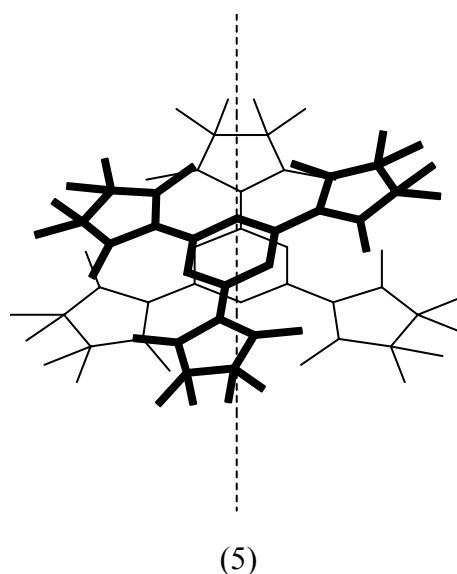
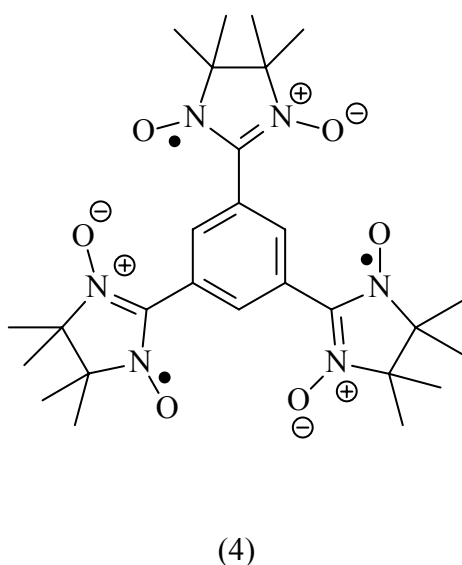
Iwamura gelang die Synthese von substituierten Cyclophanen (1) und (2) mit jeweils zwei Carbeneinheiten, wodurch eine Stapelung der Carbeneinheiten im Festkörper resultiert, ohne dass es zu einer Spinpaarung kommt.⁵



Das Galvinoxyl-Radikal (3) ist ein weiteres Molekül, dessen magnetische Eigenschaften mit Hilfe des *McConnell*-Modell I erklärt werden können. Auch hier lagern sich im Festkörper Molekülspezies mit positiven und negativen Spindichten so an, dass eine ferromagnetische Kopplung der Spinzentren möglich wird, ohne dass es zur Spinpaarung kommt. In diesem Beispiel wird eine zu starke Annäherung der Spinzentren durch sterisch anspruchsvolle tert-Butyl-Substituenten verhindert.



Um ferromagnetische Wechselwirkungen stabiler Radikale zu erhalten, sind starke zwischenmolekulare Kräfte erforderlich, welche eine definierte räumliche Anordnung erzwingen sollen. Hierzu zählen z.B. elektrostatische Kräfte von ionischen Dipolen, wie sie in Nitronyl-Nitroxiden auftreten. Ein herausragendes Beispiel für diese Verbindungsklasse ist das von *Kim* und *Dulog* synthetisierte Triradikal (4)⁶. Diese Verbindung zeigt bei Raumtemperatur eine magnetische Suszeptibilität von $10 \cdot 10^{-3}$ - $57 \cdot 10^{-3}$ emu/mol, je nachdem wie oft diese Verbindung umkristallisiert wurde.



Kim und *Dulog* erklären diese magnetischen Phänomene durch senkrecht übereinanderliegende Molekülstapel (5), wodurch intermolekulare Austauschwechselwirkungen zwischen den einzelnen Molekülen möglich werden. Izuoka et al. konnte dieses Ergebnis jedoch nicht bestätigen. Sie fanden statt dessen bei Raumtemperatur ein magnetisches Moment, welches drei voneinander unabhängigen Einzelelektronen entspricht. Bei tiefen Temperaturen liegen antiferromagnetische Kopplungen zwischen den Molekülstapeln vor.⁷

1.2 Das *McConnell*-Modell II

Im Laufe der Jahre erweiterte *McConnell* sein ursprüngliches Modell.⁸ Zum Aufbau von ferromagnetischen Verbindungen schlug er nun vor, CT-Komplexe aus Radikalanionen

und Radikalkationen zu synthetisieren, deren Kombination zu einem neutralen Tripletgrundzustand führen sollte. Zu diesem Grundtypus eines einfach Donor-Akzeptor-Modells (Abbildung 1-3) lassen sich noch eine Vielzahl von Variationen finden, welche als Modelle für den Aufbau von ferromagnetischen Verbindungen auf Basis von Radikalkationen und Radikalanionen dienen können.

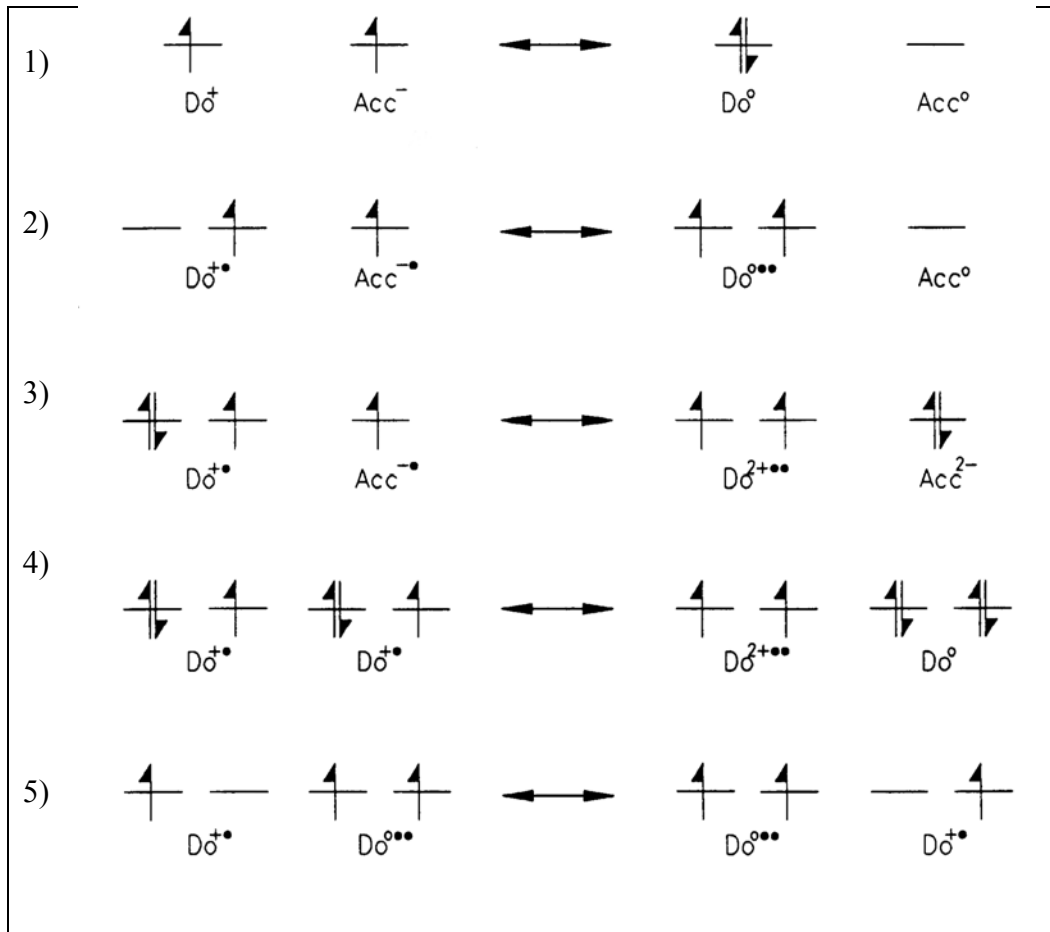
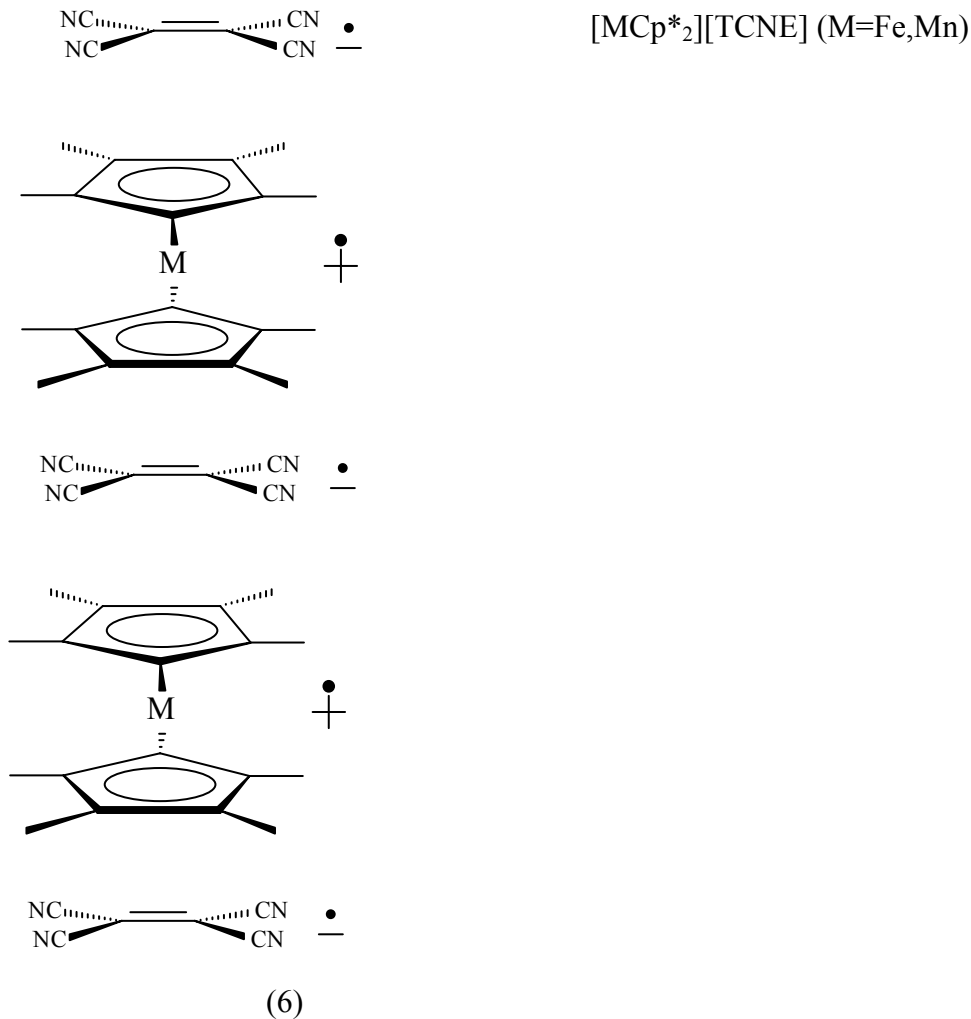


Abbildung 1-3 Stabilisierung ferro- und antiferromagnetischer Kopplungen in CT-Komplexen

Den Nachweis für die Richtigkeit dieser Theorie lieferten 20 Jahre später *Miller*, *Epstein* und *Reiff* eindrucksvoll mit ihren CT-Salzen Decamethylferrocenium-Tetracyanethenid, und dem analogen Manganderivat (6). Die Synthese von CT-Komplexen aus diversen Metallocen Radikalkationen und TCNE bzw. TCNQ-Radikalanionen führte 1986 zum ersten molekularen Ferromagneten $[FeCp^*_2][TCNE]$ mit einer T_C von 4.8K.^{3,9,10}



1.3 Das ferrimagnetische Modell

Eine weitere Interpretation auf Basis von Molekülen mit definierten Spinverteilungen lieferte *O. Kahn*^{11,12}. Seine Theorie basiert auf antiferromagnetischen Kopplungen alternierender Spinzentren zwischen verschiedenen Metallzentren mit einer unterschiedlichen Anzahl von Spins (Abbildung 1-1c). Diese Art der Kopplung führt dann zu einer ferrimagnetischen Kopplung. Häufig werden dabei Cu^{II} ($S = 1/2$) und Mn^{II} ($S = 5/2$) als Metallkomponenten verwendet, da sich aus den großen Unterschieden der magnetischen Momente bei einer antiferromagnetische Kopplung ein recht großes magnetisches Gesamtmoment ergibt. (Abbildung 1-4)

Kahn et al. gelangen auf Basis des Cu^{II}/Mn^{II} System einige hochmagnetische Systeme, wie z.B. $[Cu^{II}Mn^{II}(obbz)] \cdot H_2O$ (7) mit einer T_c (Curie-Temperatur) von 14K¹³. Ein

anderer interessanter Vertreter diese Spezies ist die Verbindung $[\text{Mn}^{\text{II}}\text{Cu}^{\text{II}}(\text{pbaOH})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (8) mit einer T_c von 4.6K, welche durch Dehydratisierung zu $[\text{Mn}^{\text{II}}\text{Cu}^{\text{II}}(\text{pbaOH})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ auf 30K erhöht werden kann.¹⁴

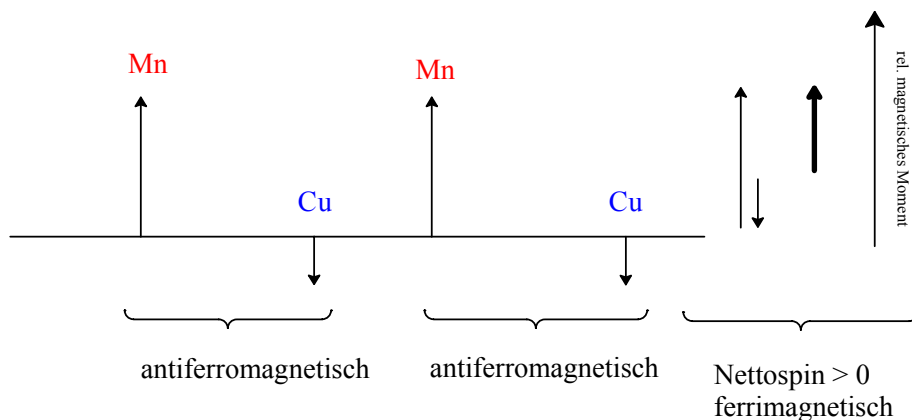
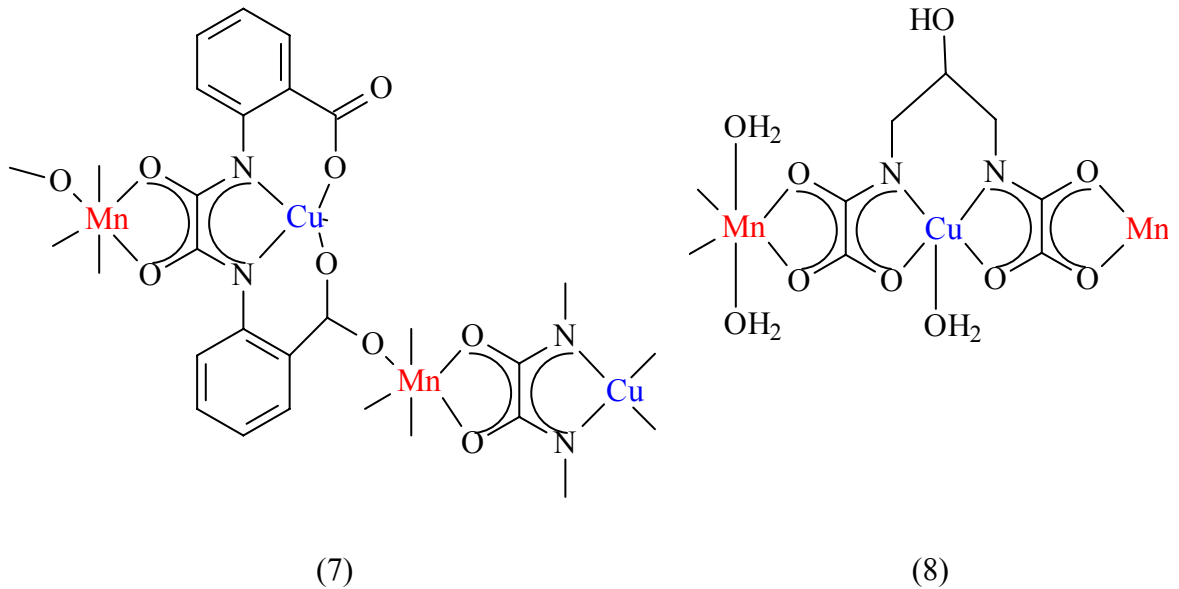
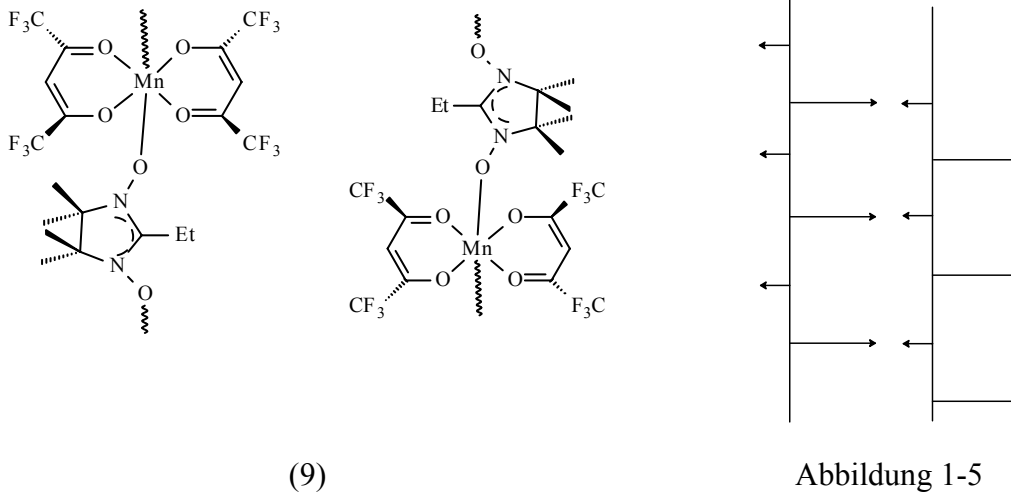


Abbildung 1-4 Modell für ferrimagnetische Kopplungen

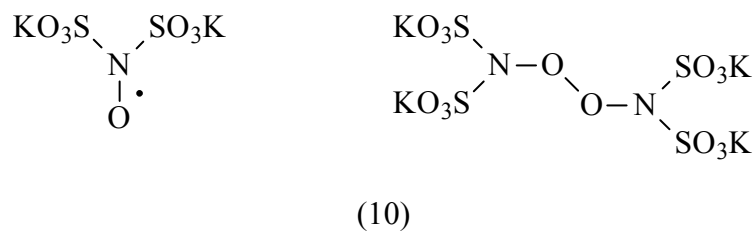
Einen geringfügig anderen Weg beschritten *Gatteschi* und *Rey*, welche sich vor allem auf das System $\text{Mn}^{\text{II}}/\text{Cu}^{\text{II}}$ in Kombination mit diversen Nitroxidradikalen (TEMPOL, FORMIL, NITMe und NITPh) spezialisierten.^{15,16,17} Ein Beispiel hierzu ist der ferrimagnetische Mn^{II} /Nitronyl-Nitroxid Komplex (9), mit einer T_c von 8.1K.¹⁸ Hierbei handelt es sich um ein Koordinationspolymer aus eindimensionalen Ketten, wobei Wechselwirkungen zwischen den Ketten zu Spinaustauschwechselwirkungen führen.

Man nimmt an, dass sich Ketten aus antiferromagnetisch gekoppelten Mangankomplexen und NO-Radikalen versetzt gegeneinander anordnen, wobei sich eine ferromagnetische Kopplung der antiferromagnetisch gekoppelten Spins ergibt. (Abbildung 1-5)



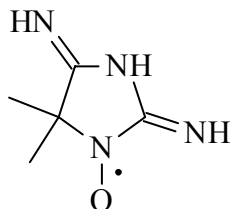
1.4 Nitroxidradikale

Die Geschichte der Nitroxidradikale reicht bis in die Mitte des vorigen Jahrhunderts zurück, denn schon im Jahre 1845 entdeckte *Fremy* das erste anorganische Nitroxidradikal,¹⁹ das sogenannte *Fremy'sche Salz*, ein Dikaliumnitrosodisulfonat (10), welches von *Raschig* weiter untersucht wurde.²⁰

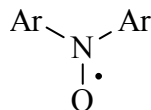


Auch die organische Chemie zog in der Radikalchemie bald gleich, denn *Piloty* und *Schwerin* gelang 1901 in München die Charakterisierung des Porphyrinradikals (11).²¹ Dies

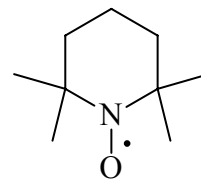
war die erste organische Verbindung, welche formal einen vierwertigen Stickstoff beinhaltet.



(11)



(12)



(13)

Bald darauf gelangen *Wieland* und *Offenbacher* im Jahre 1914 die Synthese von Diarylnitroxiden, wie z.B. dem Diphenylnitroxid (12).²²

Bis zur Widerlegung der Auffassung, dass zur Stabilisierung von Nitroxidradikalen Arylsubstituenten notwendig wären, vergingen mehr als 40 Jahre. Erst im Jahre 1959 gelang einer russischen Arbeitsgruppe um *Lebedev* die Synthese des ersten alkylsubstituierten Nitroxidradikals, TEMPO (13).²³

Die Stabilität der diversen Nitroxidradikale ist von zwei Faktoren abhängig, zum einen von der Art der Reste und zum anderen von der Stärke der N-O Bindung. Je größer die sterische Abschirmung ist, desto stabiler wird das Radikal, wobei Arylreste eine Ausnahme darstellen, da durch die Delokalisierung des Radikals auf den aromatischen Ring die N-O Bindung geschwächt wird und dadurch eine Reaktion in para-Stellung des Arylringes leichter möglich ist.²⁴ Die Stabilität der N-O Bindung beruht auf einer thermodynamischen Stabilisierung aufgrund der Stärke der Drei-Elektronen-Zwei-Zentren-Bindung.²⁵ Durch die hohe Delokalisierungsenergie von ca. 32 kcal/mol wird auch eine Dimerisierung über eine O-O Bindung weitgehend verhindert, da bei der Knüpfung einer schwachen O-O Bindung der Verlust der Delokalisierungsenergie nicht kompensiert werden kann.^{26,27}

Aufgrund ihrer Stabilität und ihres einfachen ESR-Spektrums finden sich viele Anwendungsmöglichkeiten für Nitroxidradikale, vor allem in der Medizin und in der Biochemie. Zum einen erfolgt der Einsatz als "Spinlabel"; hierzu wird z.B. ein stabiles Radikal an ein Protein gebunden und dessen Metabolismus mittels ESR-Spektroskopie

verfolgt, zum anderen werden Nitrone und Nitrosoverbindungen als "Spin Traps" eingesetzt und die als Abfangprodukt entstehenden stabilen Nitroxide erlauben so einen Nachweis von kurzlebigen, instabilen radikalischen Spezies.^{28,29}

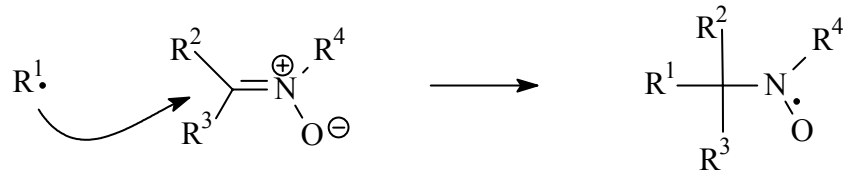


Abbildung 1-6

Ein weiteres großes Anwendungsgebiet für stabile Nitroxidradikale ist die Komplexchemie mit dem Ziel, neue Metallkomplexe mit ungewöhnlichen magnetischen Eigenschaften zu erhalten. Es ist mittlerweile eine Vielzahl von Reviews und Monographien zu diesem Thema erschienen.^{29,30,31,32}

Komplexverbindungen von Nitroxidradikalen lassen sich prinzipiell in zwei Gruppen einteilen:

1) Koordination über die N-O Gruppe, wobei hier zwischen einer η^1 - und η^2 -Koordination unterschieden werden muss.

In Abbildung 1-7 ist eine kleine Übersicht über die vielfältigen Koordinationsmöglichkeiten von TEMPO dargestellt:

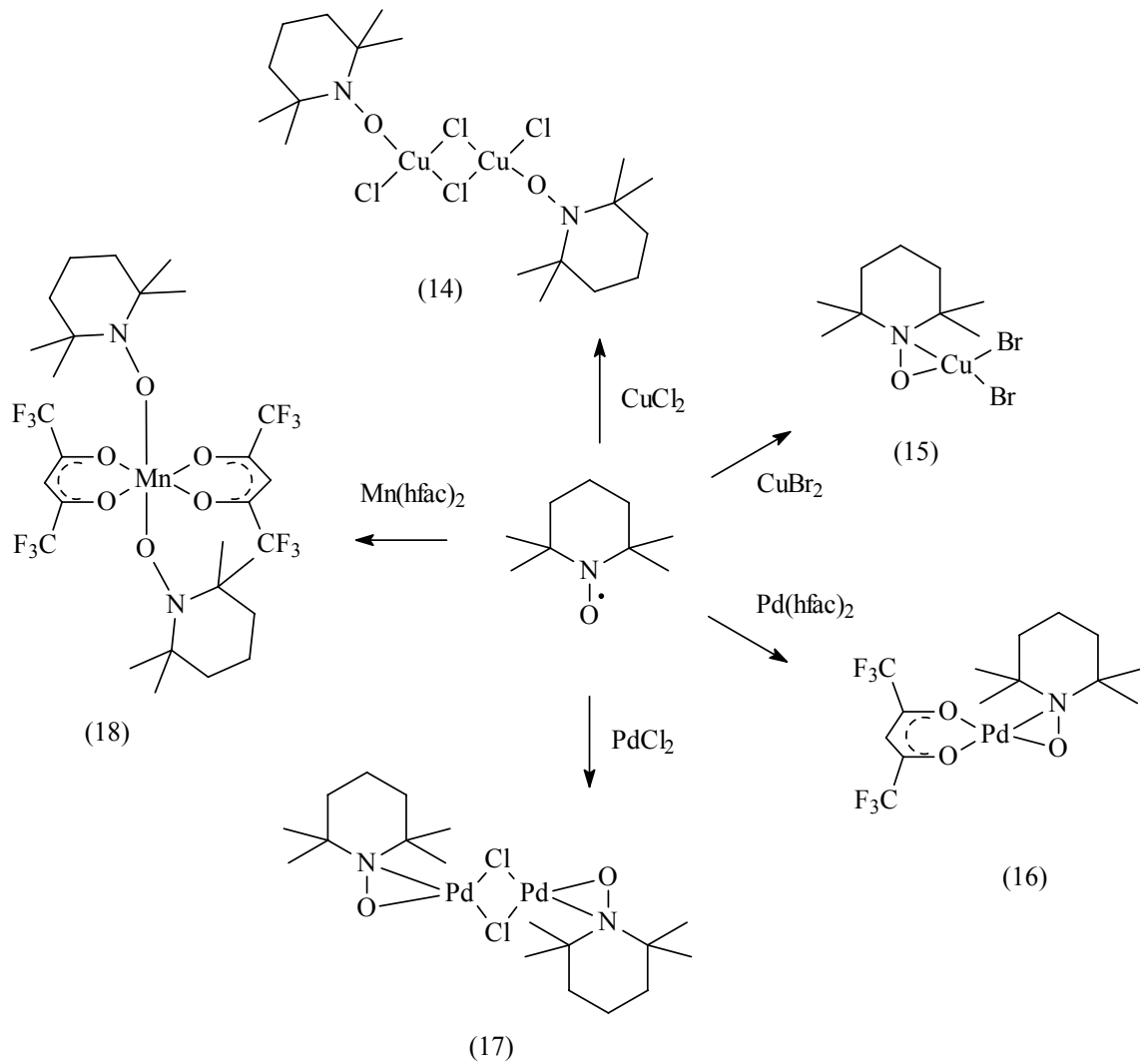
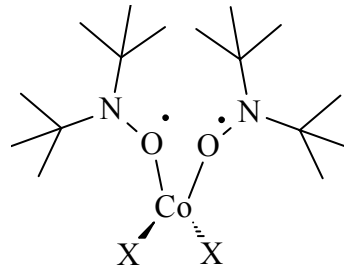


Abbildung 1-7 Koordinationsmöglichkeiten von TEMPO

W. Beck gelang schon 1967 die Synthese von Komplexen mit einer direkten Koordination über die N-O Gruppe durch Umsetzung von wasserfreien Kobalt(II)halogeniden (CoCl_2 , CoBr_2 , CoI_2) (19)³³ und Palladium(II)halogeniden (PdCl_2 , PdBr_2 , Na_2PdCl_4)³⁴ mit Di-tert.-butylnitroxid. Die Palladiumkomplexe wurden später von *Matsubayashi et al.* noch näher untersucht.³⁵



(19)

Diese Verbindungen sind relativ instabil, da die NO-Gruppe ein recht schwacher Donor ist und somit schon Spuren von Wasser genügen, um die Komplexe zu zersetzen.

Ein weitgespanntes Feld ist die Komplexchemie von Nitronyl-Nitroxiden, welche gerne zusammen mit Hexafluoroacetylacetonatsalzen bzw. fluorierten Metallcarboxylaten umgesetzt werden, da zur Komplexierung über die NO-Gruppe stark Lewis-saure Metallzentren notwendig sind. Vor allem *Gatteschi et al.* realisierten eine Vielzahl von Komplexen dieses Typus.^{36,37}

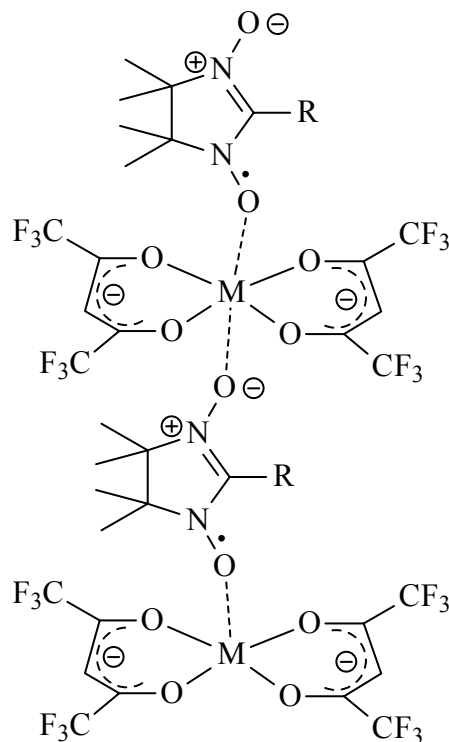


Abbildung 1-8

2) Koordination über funktionelle Gruppen im Molekül.

Durch Substitution von stabilen Nitroxidradikalen mit zur Koordination geeigneten funktionellen Gruppen, wie z.B. $-OH$, NH_2 , $-COOH$, $-(CO)NHR$, etc., erschließt sich für diese Substanzklasse die ganze Bandbreite der modernen Komplexchemie.

Als kleine Auswahl seien die wichtigsten Radikale herausgegriffen, von denen eine Vielzahl an Derivaten und Komplexverbindungen bekannt sind.^{38,31,30,29}

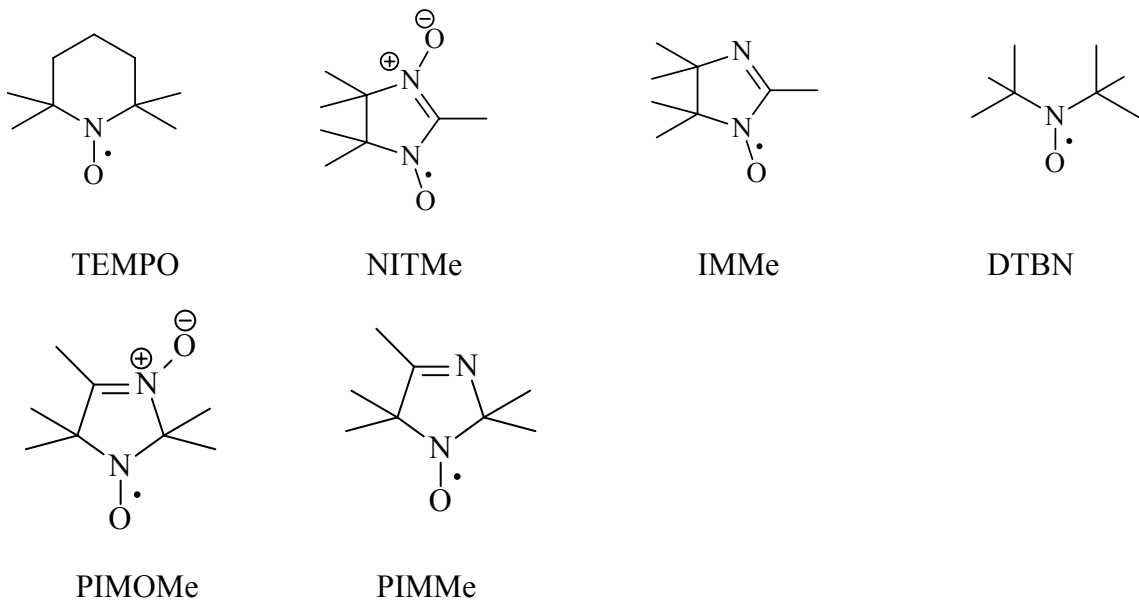


Abbildung 1-9

Ziel dieser Arbeit war es, neue Imidazolin-Nitroxidradikale zu synthetisieren, Übergangsmetallkomplexe mit Nitroxidradikalen herzustellen und die komplexchemischen Eigenschaften der Nitroxidradikale zu untersuchen. Von potentiell interessanten Verbindungen sollten zudem die magnetischen Eigenschaften untersucht werden.

2 Allgemeiner Teil

2.1 Synthese von Liganden

2.1.1 Allgemeine Syntheserouten

Die Synthese von 3-Imidazolin-1-oxyl-Radikalen erfolgt nach einer von *L. B. Volodarsky* entwickelten Route durch die Reaktion eines geeigneten α -Ketohydroxylamins mit einem entsprechenden Keton und Ammoniak³⁹.

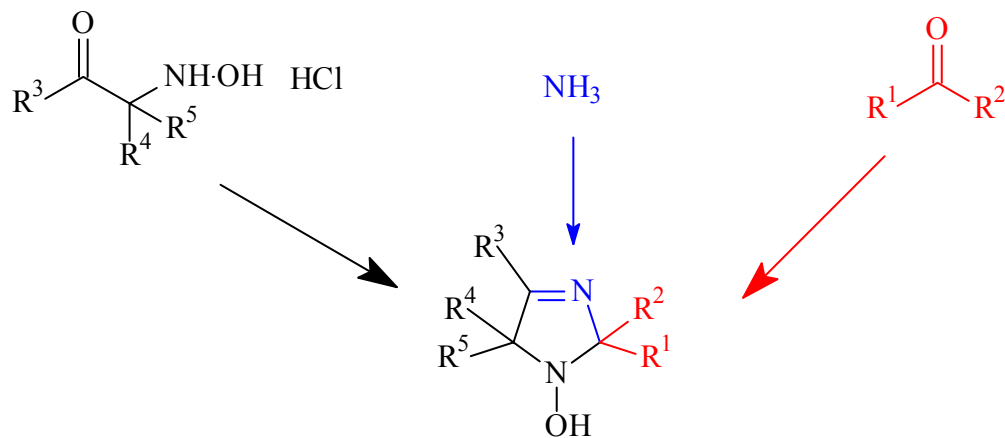


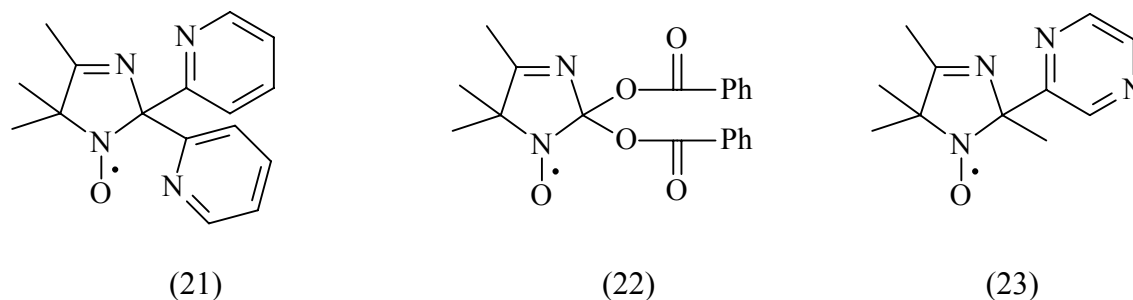
Abbildung 2-1

(20)

Aufgrund dieses Syntheseweges ergeben sich zwei prinzipielle Möglichkeiten zur Derivatisierung des Grundkörpers (20):

- Verwenden von α -Ketohydroxylaminen und Ketonen, welche die gewünschten Donorsubstituenten enthalten.
- Modifizieren des Grundkörpers an einer geeigneten Position (Methylgruppe R^3) bzw. an vorhandenen Substituenten.

Bei der Derivatisierung mit substituierten Edukten kommen meist Ketone mit Donorsubstituenten zum Einsatz, da diese leichter zugänglich sind als die substituierten α -Ketohydroxylamine.^{40,41}



Reaktionen am Grundkörper (20) erfolgen immer am Stickstoff oder an der Methylgruppe R^3 des Enaminsystems. Wie die Übersicht in Abbildung 2-2 zeigt, eröffnen diese Reaktionen eine große Bandbreite an Synthesemöglichkeiten.^{31,24}

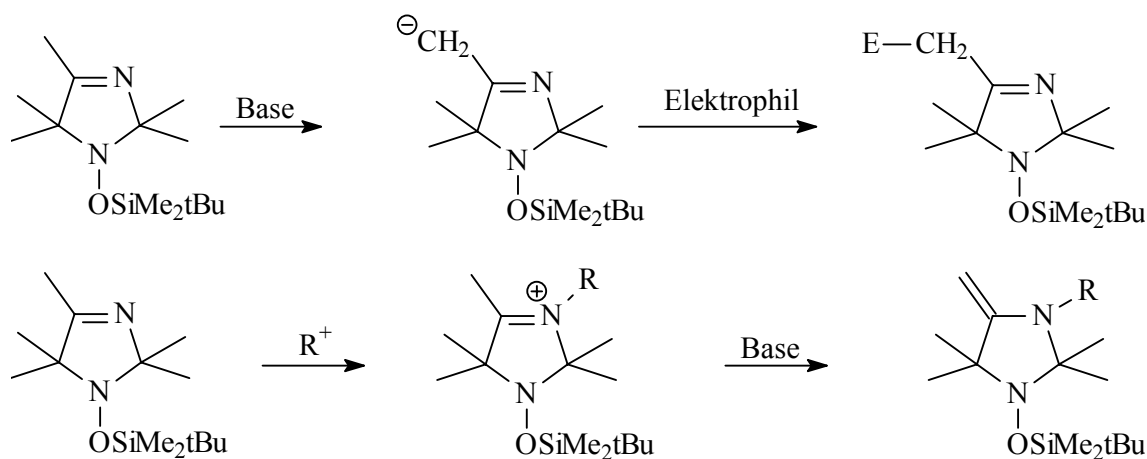
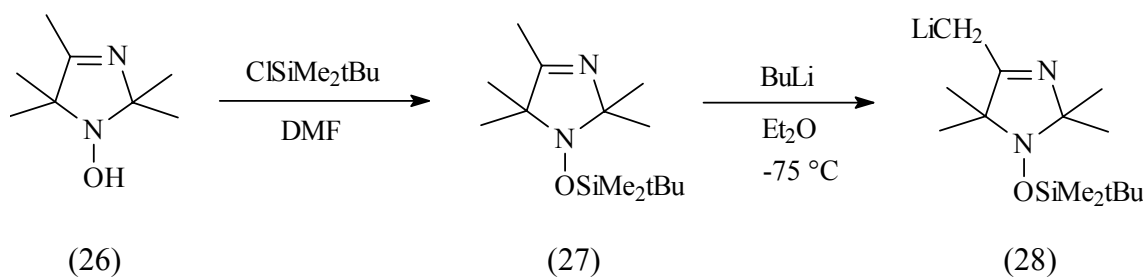
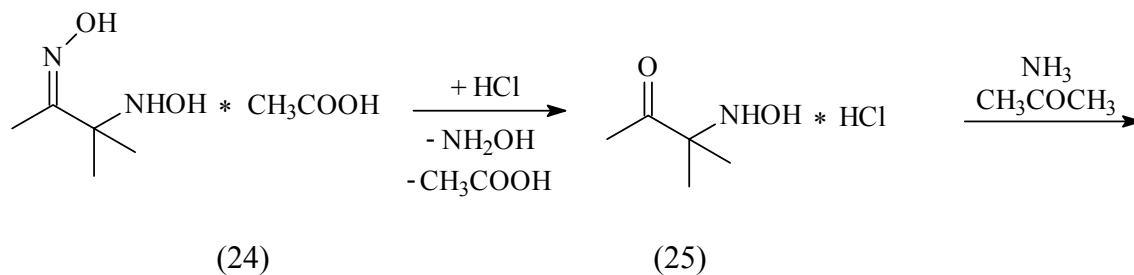


Abbildung 2-2

2.1.2 Synthese neuer 3-Imidazolin-1-oxyl Liganden

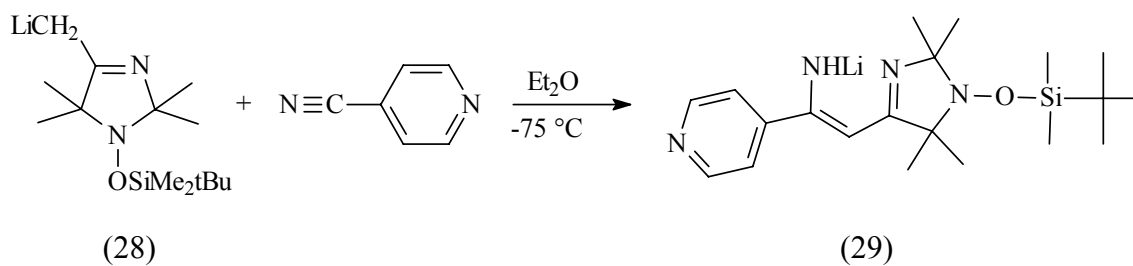
In dieser Arbeit wurden neue Imidazolin-Nitroxid-Radikale ausschließlich durch Reaktionen an der Methylgruppe R^3 hergestellt. Die Synthese des Grundkörpers erfolgte nach dem von *Volodarsky* entwickelten Schema. Durch die Einführung einer tert.-Butyl-dimethylsilyl Schutzgruppe für die Hydroxylgruppe wird sichergestellt, dass die Deprotonierung an der Methylgruppe R^3 problemlos erfolgen kann. Die Verbindung (27) ist der Ausgangspunkt für alle weiteren Synthesen und wird zur Umsetzung mit Elektrophilen mit *n*-BuLi zum Anion deprotoniert.



2.1.2.1 Synthese neuer 3-Imidazolin-1-oxyl-Liganden durch Umsetzung mit Cyano-pyridinen

Von Barluenga et al. wurden eine Reihe von 4-Amino-1-azadienen, durch Addition von Zn-Enolaten an Nitrile synthetisiert.^{42,43} Diese Verbindungen sind nützliche Ausgangsmaterialien für viele Heterozyklensynthesen.⁴⁴

Beim Zutropfen einer Suspension von (28) zu einer Lösung von 4-Cyanopyridin färbt sich die Lösung durch das entstandene Anion sofort gelb und wird mit Fortschreiten der Reaktion immer dunkler. Zudem fällt im Verlauf der Reaktion das tiefgelbe, hydrolyseempfindliche Lithiumsalz (29) aus, welches sich unzersetzt isolieren lässt.



Auf diesem Wege lassen sich folgende Verbindungen aus Cyanopyridinen synthetisieren:

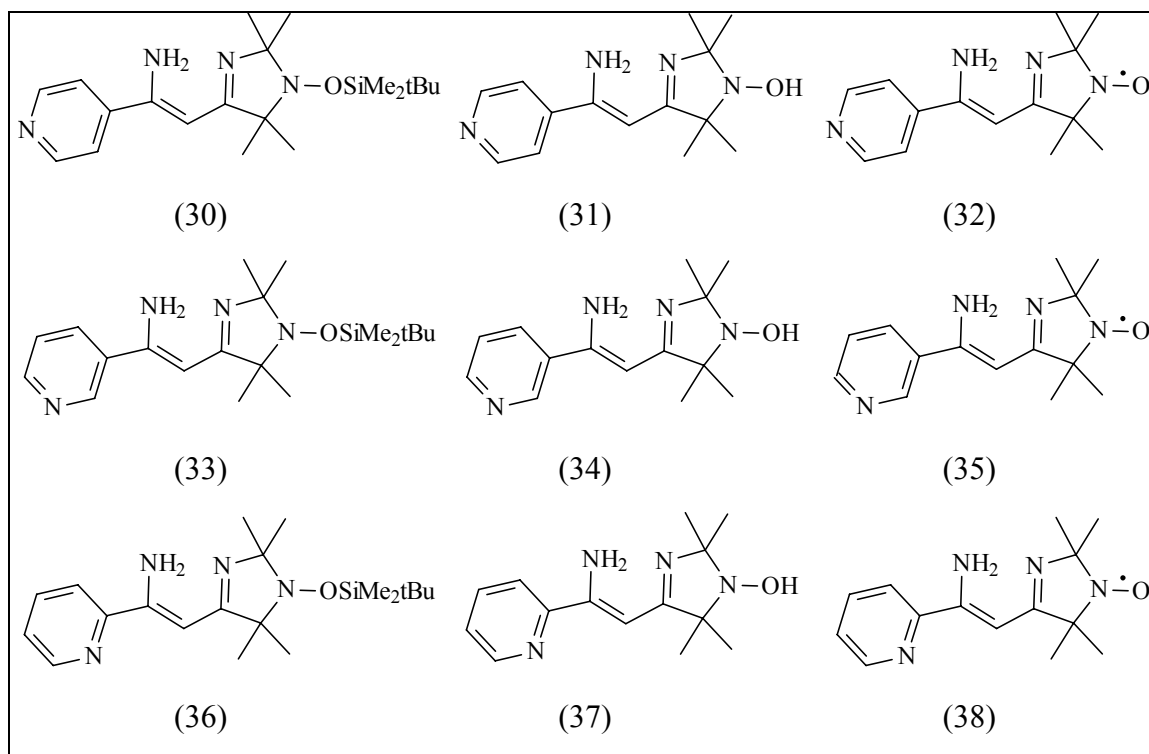


Abbildung 2-3 Übersicht Pyridinverbindungen

Die Synthese der Verbindungen (33) - (38) verläuft nahezu identisch zu dem bereits beschriebenen Weg für die Derivate (30) - (32). Lediglich die Ausbeuten nehmen von der para- zur ortho-Verbindung hin ab. Die Verbindungen (29)-(38) enthalten alle ein 4-Amino-1-azadien Strukturelement.

2.1.2.1.1 ¹H-NMR Spektren

In den ¹H-NMR Spektren dieser Imidazolinverbindungen sind die Verschiebungen der Methylprotonen am Imidazolinring bei allen Verbindungen nahezu identisch und unterscheiden sich auch nur minimal von dem unsubstituierten Grundkörper. Die Signale der beiden Protonen am Stickstoff der Enamingruppierung sind bei Raumtemperatur nicht sichtbar. Ein NMR Spektrum bei -40 °C zeigt die Signale für die beiden Protonen bei 9.3

ppm und 4.89 ppm und zudem eine Aufspaltung der Singulets für die Methylgruppen an C2 und C5 in jeweils zwei Singulets.

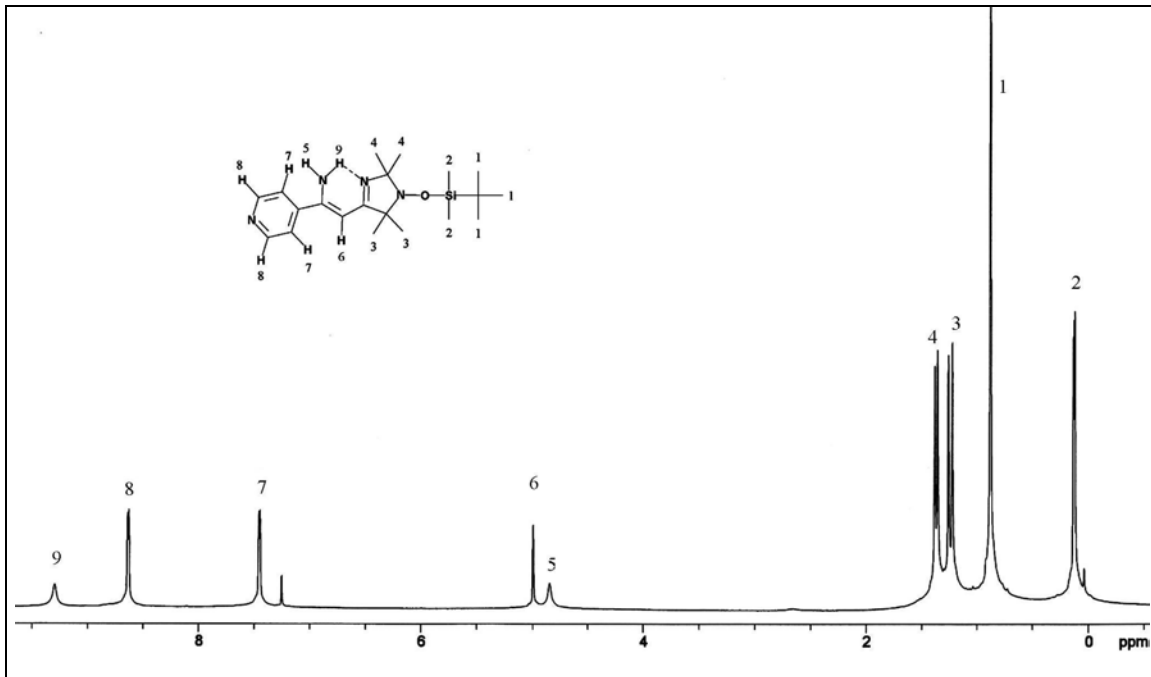


Abbildung 2-4 $^1\text{H-NMR}$ von (30) bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$

Der Unterschied von fast 5 ppm in der chemischen Verschiebung lässt sich erklären, wenn man die möglichen Strukturen dieser Verbindung betrachtet (Abbildung 2-5).

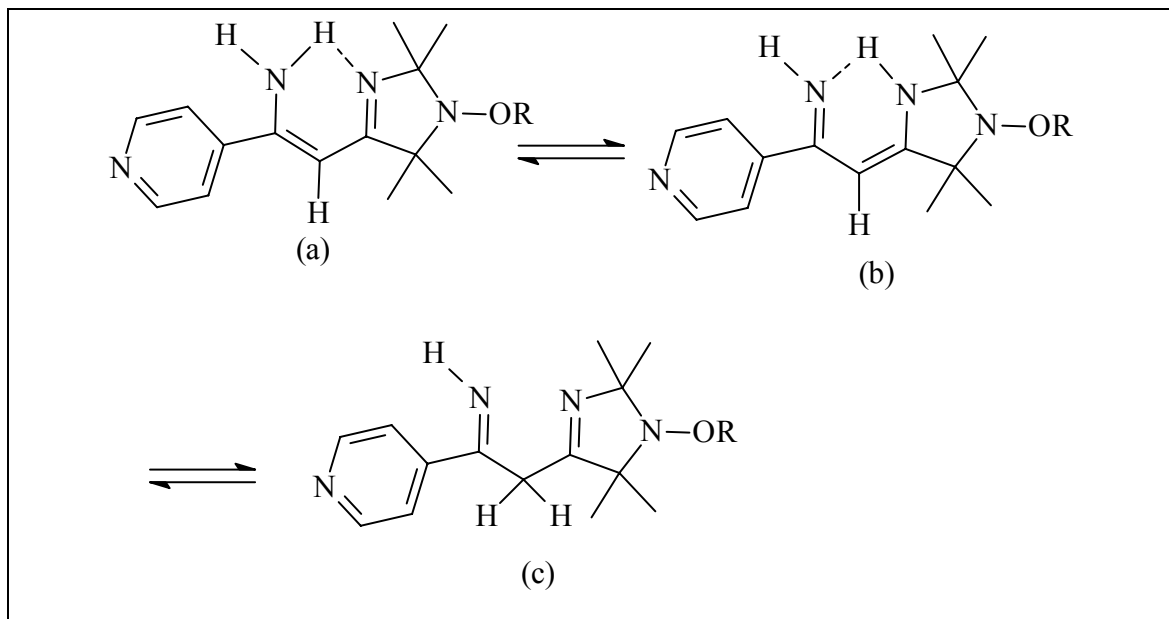


Abbildung 2-5 Tautomere Strukturen

Durch die Wasserstoffbrückenbindung von den Aminprotonen zum Iminstickstoff ergibt sich für das Proton in der Wasserstoffbrücke ein starker Tieffeldshift.

Dies ist auch ein Beleg dafür, dass in diesem Fall das Gleichgewicht der Enamin-Imin-Tautomerie ganz auf der Seite des Enamins liegt.

Der Grund für die Signalverdopplung der Methylgruppen an C2 und C5 ist die eingeschränkte Inversion des Stickstoffes der Nitroxidgruppe. Daher sind die Protonen bei tiefer Temperatur nicht mehr äquivalent und zeigen somit eine geringfügig unterschiedliche Verschiebung.

Verbindung	CH ₃ -C2	CH ₃ -C5	=C-H
(27)	1.29	1.17	
(30)	1.38	1.25	4.97
(31)	1.28	1.18	5.11
(33)	1.40	1.27	4.88
(34)	1.38	1.24	4.85
(36)	1.39	1.28	5.29
(37)	1.45	1.34	5.31

Tabelle 2-1 ¹H-NMR-Daten (CDCl₃, ppm)

2.1.2.1.2 ¹³C-NMR Spektren

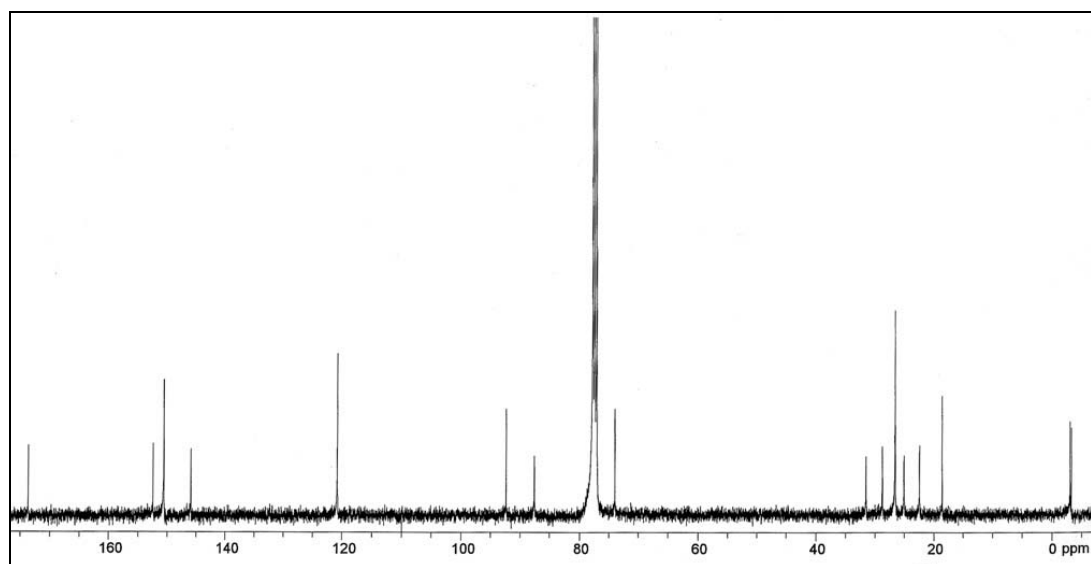
Die ¹³C-NMR Spektren der Verbindungen (30) - (37) setzen sich aus mehreren charakteristischen Signalsätzen zusammen. Es sind dies die Signale für die Pyridinsubstituenten, das Imidazolingrundgerüst und teilweise zusätzlich die Signale der Schutzgruppe. Die vier Signale der Methylgruppen an C2 und C5 sind bei

Raumtemperatur stark verbreitert und sehr schwach. Erst in Tieftemperaturspektren treten sie deutlich zu Tage (Abbildung 2-6). Sie liegen bei allen Verbindungen im Bereich 35-20 ppm und lassen sich meist nicht eindeutig zuordnen.

Verbindung	(CH ₃) ₂ -C2/ (CH ₃) ₂ C5	C2	C4	C5	NH ₂ C=	=C-H
(30)	21.77, 24.38, 28.25, 31.06	91.85	173.15	73.51	152.24	87.6
(31)	27.32, 24.33	88.1	173.9	70.03	152.25	85.36
(33)	21.84, 24.54, 28.24, 31.16	91.77	173.25	73.51	152.17	78.34
(34)	24.2, 37.61	91.76	173.24	73.45	152.13	78.31
(36)	21.91, 24.40, 28.38, 31.17	91.78	173.25	73.31	152.89	84.25
(37)	24.1, 27.9	91.81	173.26	73.36	153.02	84.34

Tabelle 2-2 ¹³C-NMR Spektren CDCl₃, ppm

Die ¹³C-Verschiebungen des Imidazolingrundgerüsts dieser Verbindungen unterscheiden sich kaum und liegen im erwarteten Bereich. Die Signale für die jeweiligen Pyridinsubstituenten variieren je nach Position des Substituenten und liegen ebenfalls im üblichen Rahmen.

Abbildung 2-6 Tieftemperatur (-40 °C) ¹³C-NMR von (30)

2.1.2.1.3 IR-Spektren

Für die IR-Spektren dieser Verbindungen sind zwei bzw. drei Banden charakteristisch. Es sind dies die Bande der C=N Schwingung des Imidazolinringes im Bereich von 1625-1640 cm^{-1} , die NH₂-Absorption der Enamingruppierung im Bereich 3200-3500 cm^{-1} und bei den Hydroxyderivaten noch zusätzlich die -OH Schwingung bei 3100-3300 cm^{-1} , deren breite Bande oft die NH₂-Schwingungen überlagert. Die gemessenen Werte liegen alle im Rahmen von literaturbekannten Verbindungen^{45,31}. Die Bande der N-O-Schwingung, welche im Bereich von 1300-1500 cm^{-1} erwartet wird, lässt sich meist nicht zuordnen, da sich in diesem Bereich auch sehr viele CH₃-Deformationsschwingungen befinden.

2.1.2.1.4 ESR-Spektren

Beim Studium von Nitroxidradikalen ist aufgrund des ungepaarten Elektrons eine der wichtigsten Methoden die ESR-Spektroskopie (Elektronenspinresonanz) auch EPR-Spektroskopie (Electron Paramagnetic Resonance) genannt. ESR-Spektren geben Auskunft über den Radikalcharakter des Moleküls und die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des ungepaarten Elektrons. Dabei findet in einem starken Magnetfeld eine Aufspaltung der energetischen Zustände statt, je nachdem, ob der Spin des Elektrons parallel oder antiparallel zum Feld ausgerichtet ist. Durch Einstrahlen einer elektromagnetischen Welle im Mikrowellenbereich bei etwa 10 GHz können die Elektronen in Resonanz gebracht werden. Man registriert aus messtechnischen Gründen anstelle des Absorptionssignals dessen erste Ableitung und zwar unter Variation des Magnetfeldes H. Die Magnetfeldstärke, bei der das Elektron in Resonanz gerät, ist vom g-Faktor des Elektrons abhängig. Dieser beträgt beim freien Elektron $g_e=2.0023$. In Radikalen weicht der g-Faktor infolge einer Beimischung eines Bahnmomentes ab. Bei C-Radikalen ist diese Abweichung sehr gering, bei O-Radikalen liegt sie zwischen +/- 0.001 und 0.002 von g_e . Aussagekräftiger als der g-Wert ist die Hyperfeinstruktur des Spektrums (HFS) und die Kopplungskonstante a_N . Sie ergibt sich aus der magnetischen Wechselwirkung des Elektronenspins mit dem Kernspin von Protonen mit $I = 1/2$. Bei einer nichtkonjugierten Nitroxidgruppe befindet sich das Elektron sowohl am O-

als auch am N-Atom. Das ^{14}N -Isotop hat eine natürliche Häufigkeit von 99.63% und einen Kernspin $I = 1$. Das O-Isotop ^{16}O kommt zu 99.76% vor und besitzt einen Kernspin $I = 0$. Daher findet nur eine Kopplung mit dem Kern des Stickstoffs statt und das ESR-Spektrum einer einzelnen Nitroxidgruppe ist ein Triplett. Je nach Stärke der Kopplung liegen die Signale des Triplett näher oder weiter voneinander entfernt. Ihr Abstand wird als Hyperfeinkopplungskonstante a_{N} bezeichnet und in Gauss [G] angegeben. Die Stärke der Kopplung mit dem N-Kern hängt von der Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons am N-Atom ab. Diese kann näherungsweise durch Betrachtung zweier mesomerer Grenzformeln abgeschätzt werden:

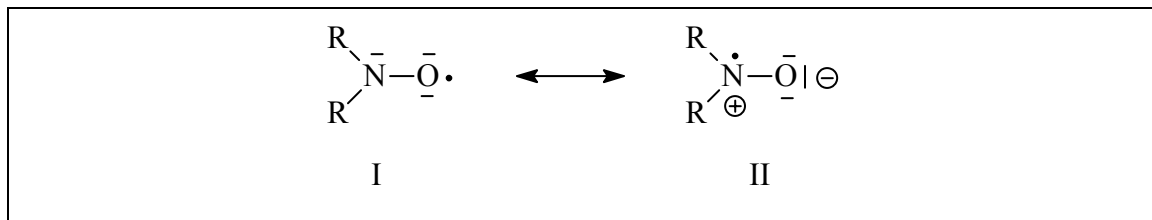
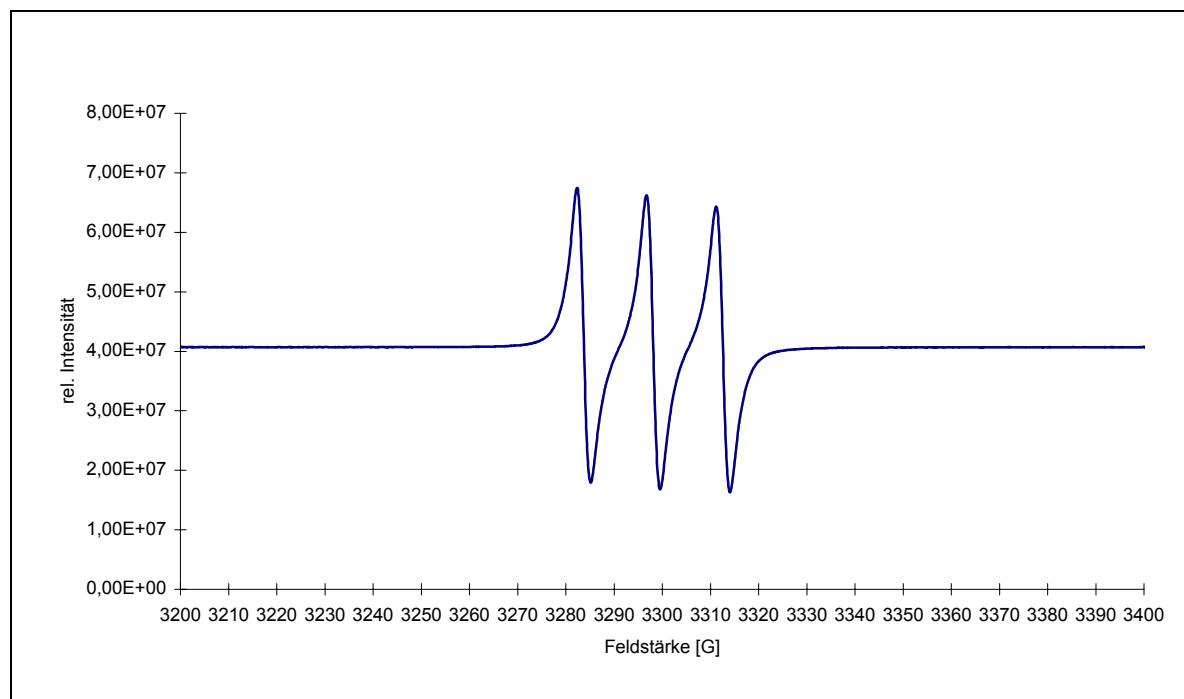


Abbildung 2-7 Mesomerie der N-O Bindung

Im Fall I befindet sich das freie Elektronenpaar am Stickstoff, das ungepaarte Elektron ist am Sauerstoff lokalisiert und die NO-Bindung ist unpolar. Diese Elektronenverteilung ist begünstigt, wenn am N-Atom stark elektronenziehende Reste sitzen oder sich die NO-Gruppe in einem unpolaren Lösungsmittel befindet. Im ESR-Spektrum wird dann in diesem Fall I nur eine kleine Kopplungskonstante a_{N} beobachtet. Dagegen befindet sich im Fall II das ungepaarte Elektron am N-Atom und die NO-Gruppe ist stark polar. Diese Elektronenverteilung ist bei weniger elektronenziehenden Resten und in polaren, insbesondere protischen Lösungsmitteln bevorzugt. Dann ist die Spindichte am N-Atom größer und damit wird auch die Kopplungskonstante a_{N} groß.

Ist das ungepaarte Elektron über mehrere Kerne mit $I \neq 0$ delocalisiert, so findet mit allen Kernen eine Kopplung statt und es entstehen Multipletts. So liefert z.B. das Radikalanion des Benzols ein ESR-Spektrum mit 7 Linien ($n + 1$; $n = 6$), da das ungepaarte Elektron mit 6 Protonen koppelt. ^{46,31,47,28,48}

Abbildung 2-8 ESR-Spektrum von (32) in CH₃CN

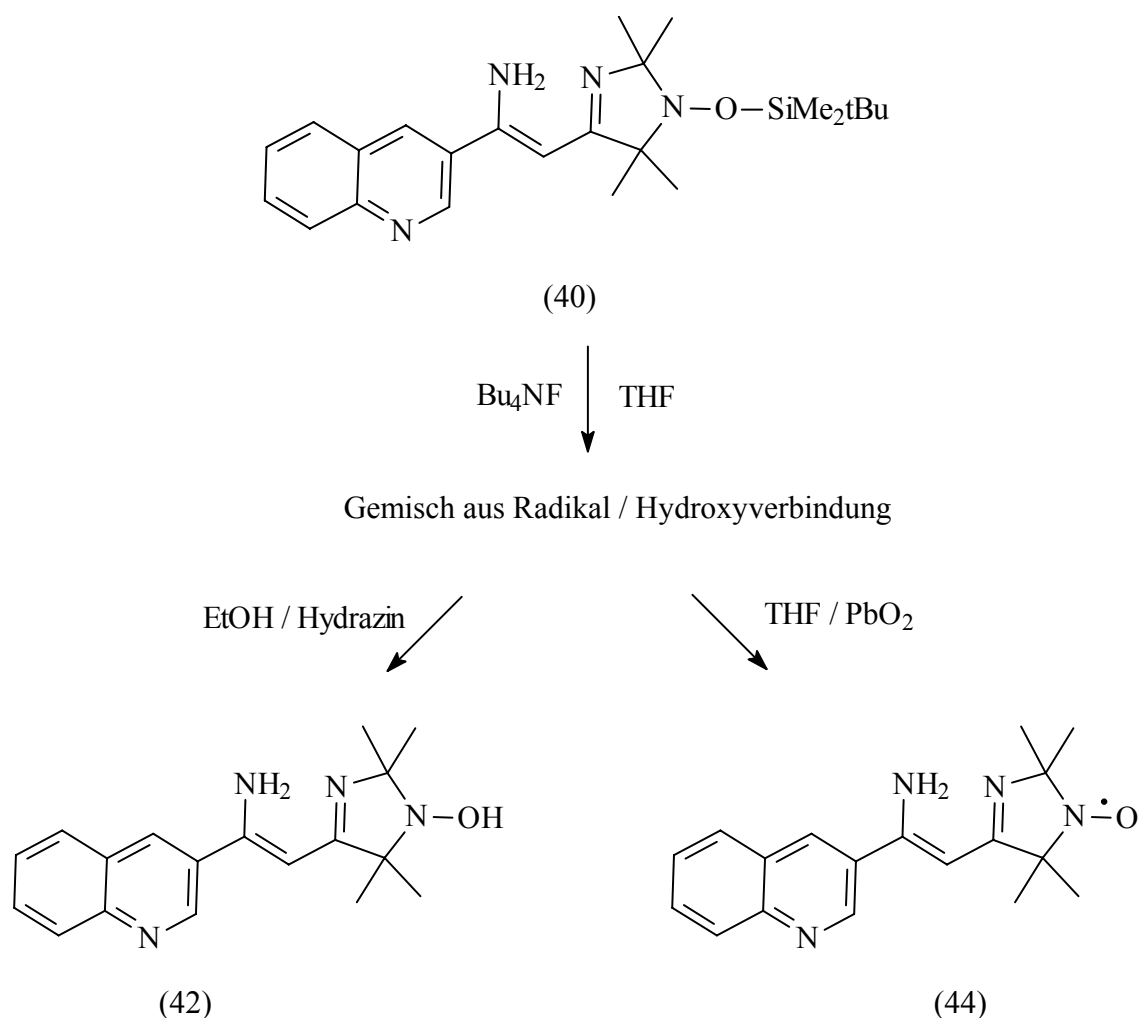
Wie die ESR-Daten (Tabelle 2-3) der Verbindungen (32), (35) und (38) zeigen, liegen alle im üblichen Bereich und zeigen das erwartete Triplett (Abbildung 2-8) für ein nicht koordiniertes Nitroxidradikal.

Verbindung	g-Wert	Hyperfeinkopplung a_N [G]
(32)	2.007493	14.5
(35)	2.00578	14.7
(38)	2.006343	14.6

Tabelle 2-3 ESR-Daten, in CH₃CN

2.1.2.2 Synthese neuer 3-Imidazolin-1-oxyl-Liganden durch Umsetzung mit Cyano- chinolinen

Zur Synthese der Chinolinverbindungen setzt man die entsprechenden in Diethylether gelösten Chinolincarbonsäurenitrile bei -75°C mit (28) um. Im Gegensatz zu den Pyridinderivaten fällt aus der tiefroten Reaktionslösung erst beim langsamen Auftauen über Nacht das lithiierte Produkt aus, welches anschließend isoliert und in MeOH/HCl hydrolysiert wird. Durch Abspaltung der Silylgruppe von den Produkten (39) und (40), in THF mit tBu_4NHF erhält man ein Gemisch aus den Spezies (43), (41), (42) und (44).



Durch Oxidation des Gemisches mit PbO_2 gelangt man zu den gelben Radikalen (43) und (44). Im Gegenzug lassen sich diese wiederum mit Hydrazin in ethanolischer Lösung leicht zu den Hydroxyverbindungen (41) und (42) reduzieren.

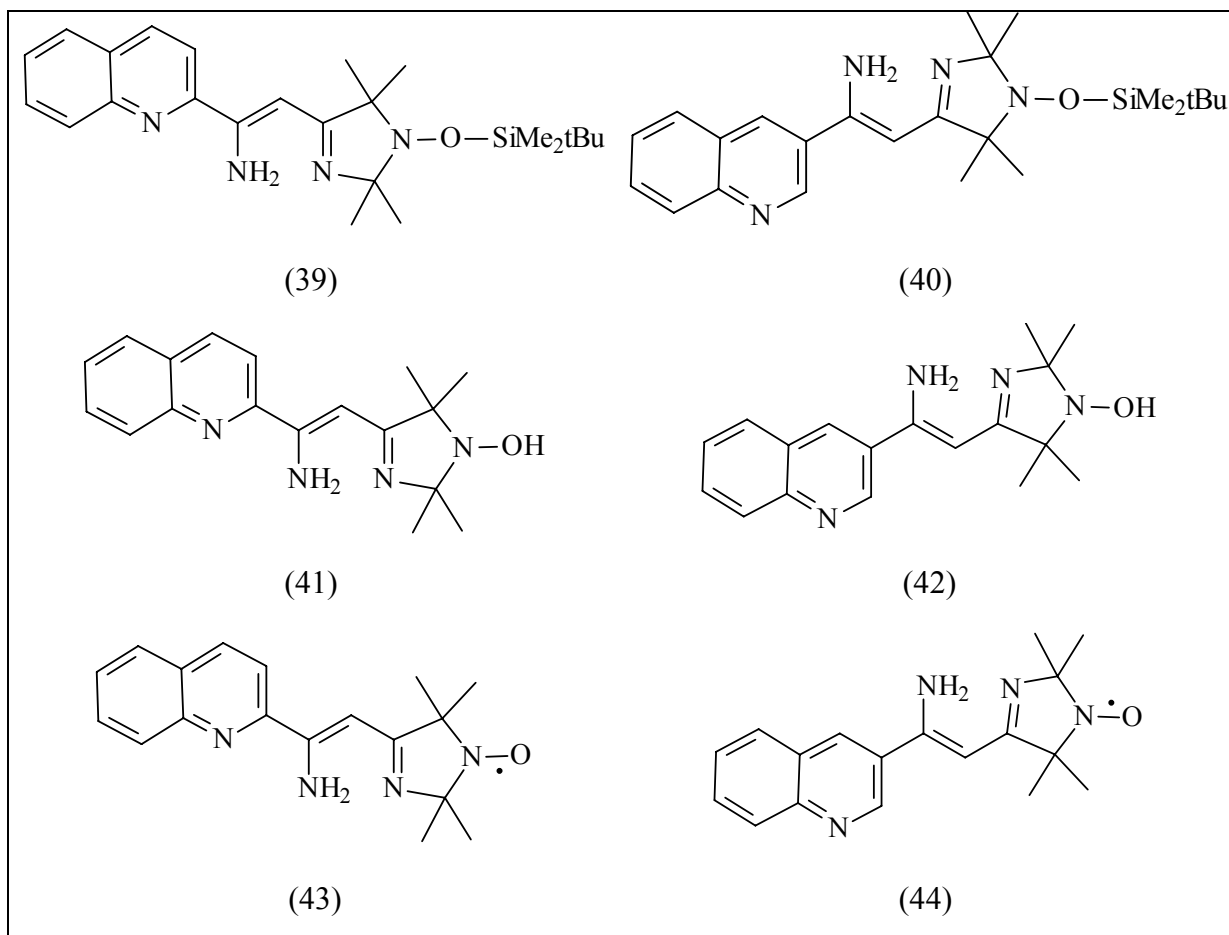


Abbildung 2-9 Übersicht Chinolinderivate

2.1.2.2.1 ¹H-Spektren

Die ¹H-Spektren der Chinolinderivate setzen sich aus den drei bzw. vier bekannten Signalgruppen Imidazolinring, Enamingruppe, Schutzgruppe und Aromatenbereich zusammen. Die Signale der Methylgruppen des Imidazolinringes und der Silylgruppe liegen alle im üblichen Bereich und die Aufspaltung der Protonen am Chinolingerüst zeigt das typische Kopplungsmuster (Abbildung 2-10) wie es für ortho/meta- substituierte Chinoline zu erwarten ist.

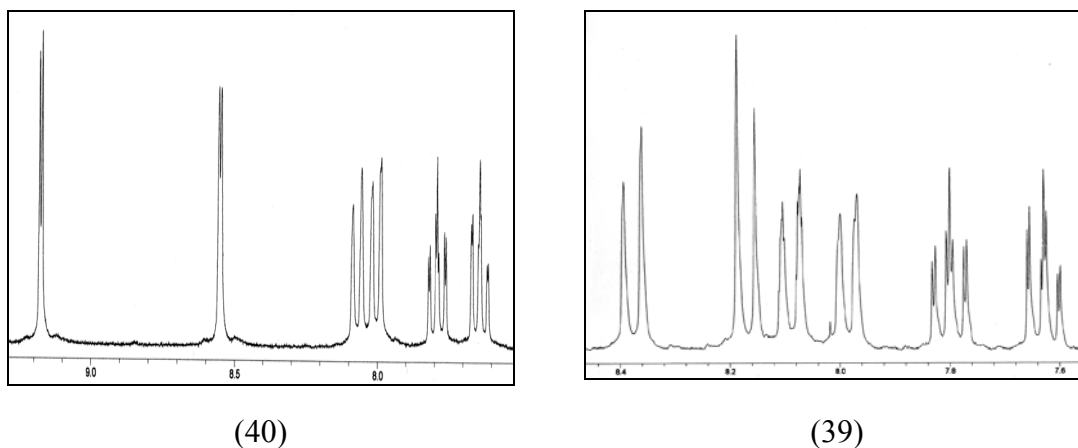


Abbildung 2-10 ^1H Spektren, Ausschnitte des aromatischen Bereichs

2.1.2.2.2 ^{13}C -Spektren

Die Verbindungen (39) - (42) weisen in ihren ^{13}C -Spektren vier charakteristische Signalgruppen auf. Es sind dies die Signale des Imidazolinringes, der Silylschutzgruppe, der Enamingruppierung und des Chinolinrings. Alle Verschiebungen der funktionellen Gruppen finden sich im erwarteten Bereich.

2.1.2.2.3 IR-Spektren

Für die IR-Spektren dieser Verbindungen gilt das Gleiche wie für die schon besprochenen Pyridinderivate. Es treten zwei bzw. drei charakteristische Banden auf. Dies sind zum einen die Bande der $\text{C}=\text{N}$ Schwingung des Imidazolinringes im Bereich von $1625\text{-}1640\text{cm}^{-1}$, und zum anderen die NH_2 Schwingung der Enamingruppierung im Bereich $3200\text{-}3500\text{cm}^{-1}$. Zusätzlich findet man bei den Hydroxyderivaten noch die Schwingung der Hydroxygruppe bei $3100\text{-}3300\text{cm}^{-1}$, welche dann meist die NH_2 -Bande teilweise bzw. komplett überlagert. Die gefundenen Absorptionen liegen alle im Rahmen von literaturbekannten Verbindungen^{49,31}. Die Bande der N-O Schwingung, welche im Bereich von $1300\text{-}1500\text{cm}^{-1}$ erwartet wird, lässt sich auch bei diesen Verbindungen nicht zuordnen, da sich in diesem Bereich sehr viele CH_3 -Deformationsschwingungen befinden.

2.1.2.2.4 ESR-Spektren

Die ESR-Spektren der beiden Chinolinderivate zeigen jeweils ein Triplett, dessen Werte sich im üblichen Rahmen bewegen.

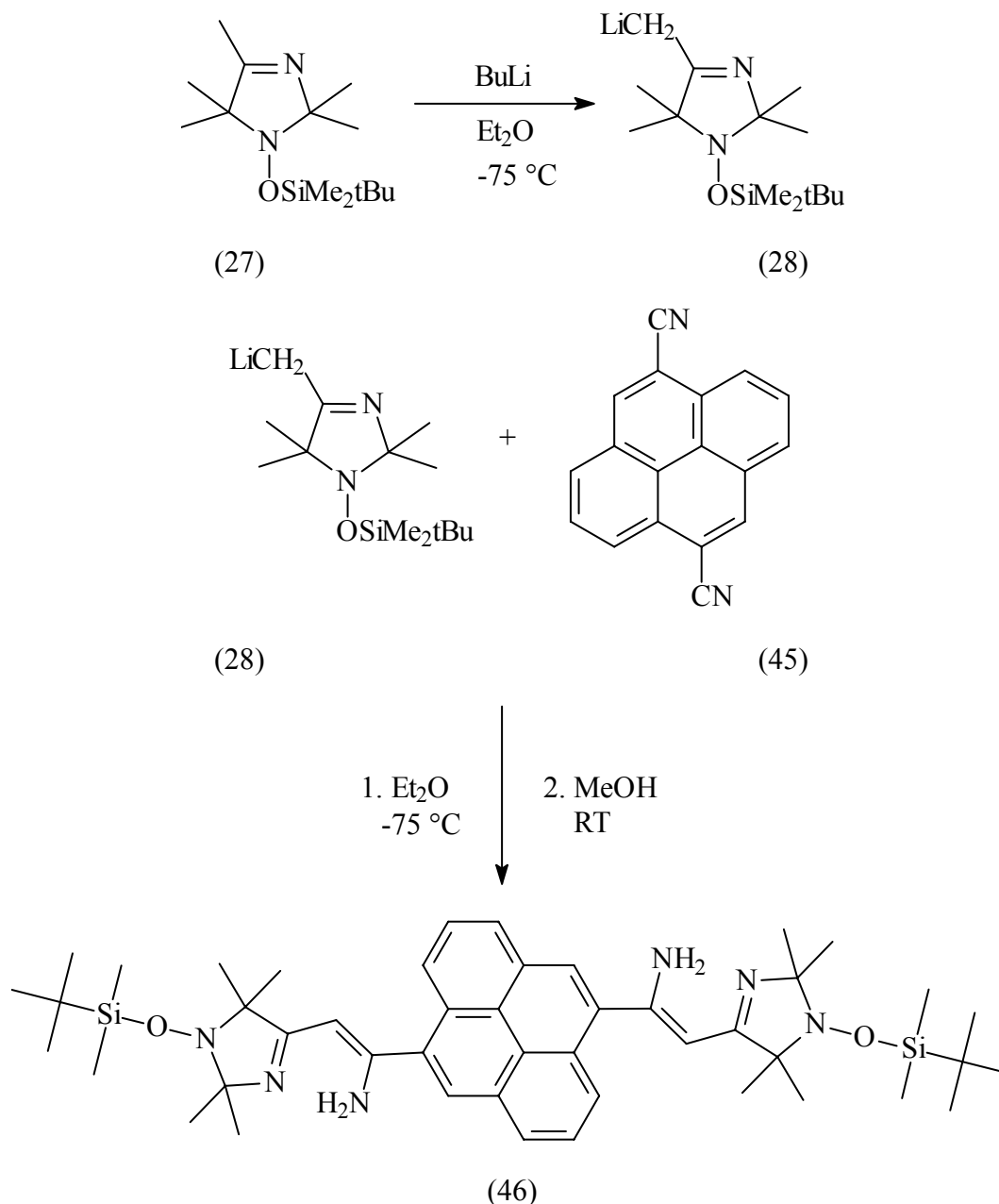
Verbindung	g-Wert	Hyperfeinkopplung a_N [G]
(43)	2.0073594	14.5
(44)	2.0073807	14.5

Tabelle 2-4 ESR-Daten, in CH₃CN

2.1.2.3 Synthese eines Bis(-3-Imidazolin)-Liganden durch Umsetzung mit Pyren-1,6-dicarbonsäurenitril

Der Einsatz von Diradikalen als Baustein für den Aufbau von molekularen Magneten hat in den letzten Jahren erhöhtes Interesse gefunden.⁵⁰⁻⁵³ Die Art der Verbrückung ist ein entscheidendes Kriterium für eine mögliche Wechselwirkung zwischen den einzelnen Radikalzentren eines Moleküls. So werden bei Radikalen, welche über Aryl- oder Alkenylgruppen verbrückt sind, oft antiferromagnetische Wechselwirkungen beobachtet, die sich durch eine Spinpolarisation über die π -Orbitale der Kohlenstoffatome beschreiben lassen.^{54,55} Diese und andere Arbeiten in letzter Zeit zeigen, dass die Art der Verbrückung radikalischer Gruppen eine Schlüsselrolle in der Vermittlung magnetischer Wechselwirkungen darstellt.⁵⁶⁻⁶¹

Die Synthese von (46) erfolgt durch Zutropfen einer Suspension des Nucleophils (28) in Diethylether zu einer Suspension von Pyren-1,6-dicarbonsäurenitril ebenfalls in Diethylether bei -75°C . Die Lösung färbt sich im Verlauf der Reaktion von Violett nach Ziegelrot, und es fällt langsam ein ziegelroter Niederschlag des lithiierten Produktes aus. Durch die sehr geringe Löslichkeit des Pyren-1,6-dicarbonsäurenitril in Diethylether gestaltet sich die Reinigung des Produkts nach der Hydrolyse relativ einfach.



Die Verbindung (46) konnte wieder mit NBu_4F an den N-O-Gruppen entschützt und mit PbO_2 zum Diradikal oxidiert werden, das jedoch nicht analysenrein isoliert werden konnte.

2.1.2.3.1 ^1H -Spektrum

Das ^1H -Spektrum der Verbindung (46) zeigt im Bereich von 0 - 1.5 ppm die 4 typischen Singulets für das Silyl geschützte Imidazolin. Bei 4.8 ppm findet man das Signal der Enamingruppierung, und zwischen 8 - 8.7 ppm die 8 Protonen mit dem Kopplungsmuster

eines 1,6-symmetrisch substituierten Pyrens. Alle Verschiebungen und Kopplungen befinden sich im erwarteten Bereich.

2.1.2.3.2 ^{13}C -Spektrum

Die Signale des ^{13}C -Spektrums setzen sich aus den bekannten Signalen des Imidazolinrestes mitsamt der Enamingruppierung und der Silylschutzgruppe, sowie den Signalen des Pyrens zusammen. Die Verschiebungen liegen alle im erwarteten Bereich.

2.1.2.3.3 IR-Spektrum

Im IR-Spektrum lassen sich nur die beiden Banden für die NH-Schwingungen der Enamingruppe bei 3484 cm^{-1} und 3455 cm^{-1} , sowie die C=N-Schwingung des Imidazolinringes bei 1616 cm^{-1} eindeutig zuordnen. Die Wellenzahl der C=N-Schwingung ist somit im Vergleich zur unsubstituierten Ausgangsverbindung (27) um 42 cm^{-1} erniedrigt. Diese deutliche Verschiebung hin zu niedrigeren Wellenzahlen ist auf eine Erniedrigung der Bindungsordnung aufgrund der Konjugation mit dem aromatischen Pyrenring über die Enamingruppe zurückzuführen.

2.1.2.4 Synthese von Di-1,2-(1-(tert.-butyl-dimethylsilyloxy)-2,2,5,5-tetramethylimidazolin-4-yl)-ethylen und Di-1,2-(2,2,5,5-tetramethylimidazolin-1-oxyl-4-yl)-ethylen

Die Synthese von (48) erfolgt durch die Umsetzung des Anions (28) mit elementarem Brom. Die Synthese verläuft vermutlich über die Zwischenstufe Di-1,2-(1-(tert.-butyl-dimethylsilyloxy)-2,2,5,5-tetramethylimidazolin-4-yl)-ethyl, welche Hintermaier schon in seiner Dissertation beschrieben hat.⁶² Es sind bei dieser Reaktion sowohl ein radikalischer als auch ein ionischer Mechanismus denkbar.

2.1.2.4.2 ^{13}C -NMR-Spektrum

Die Signale des Imidazolinringes liegen alle im erwarteten Bereich. Im Vergleich zum Edukt ist im ^{13}C -NMR-Spektrum von (47) das Signal für die Methylgruppe R3 verschwunden und es findet sich stattdessen ein Signal bei 128.58 ppm, welches sich der neu entstandenen Ethylenbrücke zuordnen lässt.

2.1.2.4.3 IR-Spektrum

Im IR-Spektrum von (47) findet man die Bande der C=N-Schwingung bei 1627 cm^{-1} d.h. um 31 cm^{-1} erniedrigt im Vergleich zur unsubstituierten Ausgangsverbindung. Diese starke Erniedrigung der Wellenzahl ist auf eine Reduzierung der Bindungsordnung der C=N-Bindungen zurückzuführen, welche durch die Konjugation über die Ethylenbrücke bedingt ist.

2.1.2.4.4 ESR-Spektrum

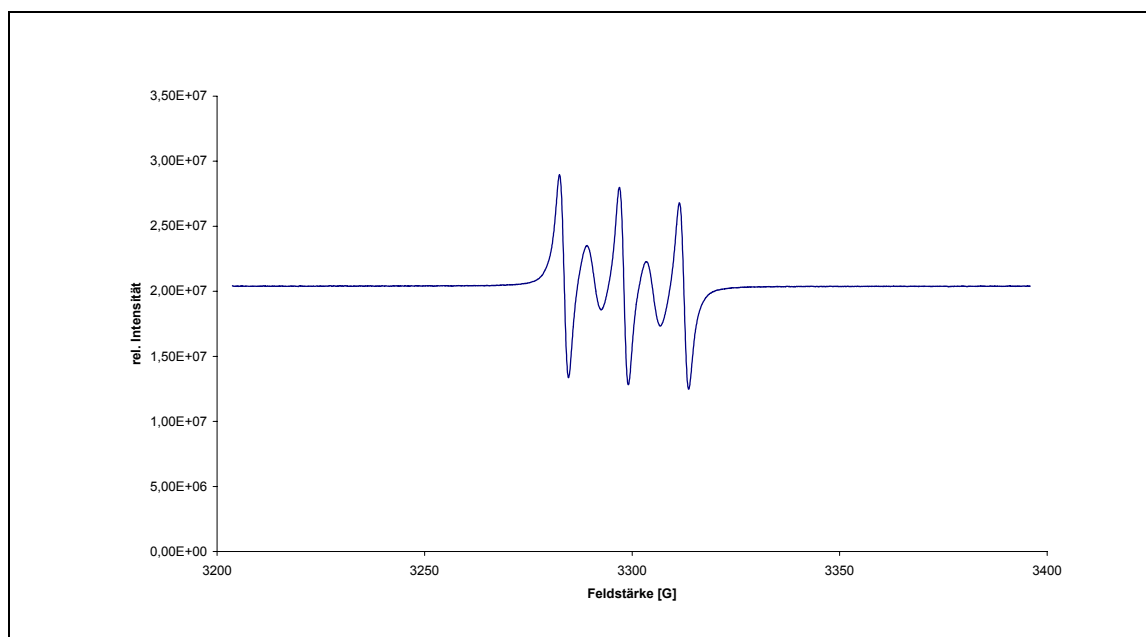
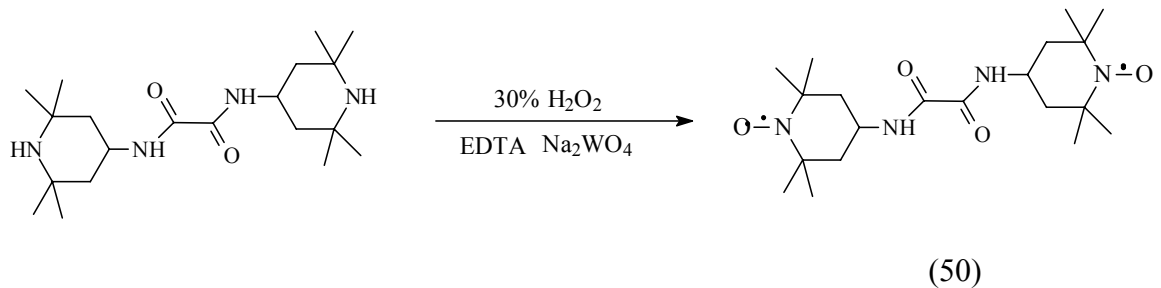
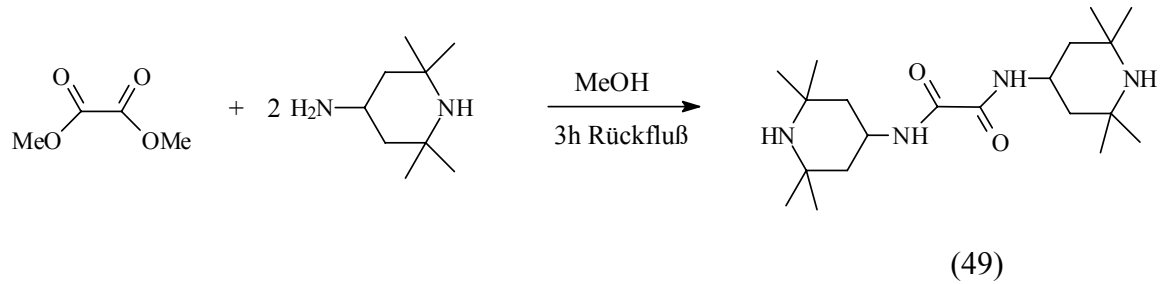


Abbildung 2-11 ESR-Spektrum von (48) in Chloroform

Das ESR-Spektrum von (48) besteht aus fünf Linien, welche man aufgrund der Intensitätsverteilung aber nicht als Quintett betrachten kann, sondern eher handelt es sich dabei um eine paramagnetisch Verunreinigung welche von einem Triplett überlagert ist.

2.1.2.5 N,N'-Bis-(2,2,6,6-tetramethyl-1-oxyl-4-piperidinyl)-oxamid

Die Synthese des N,N'-Bis-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidinyl)-oxamids (50) erfolgt nach einer Literaturvorschrift.⁶³ Diese Verbindung wurde als "Spin Labeling Agent" in der Medizin bzw. Biochemie eingesetzt und zur Lichtstabilisierung von Kunststoffen verwendet.^{64,65}



2.1.2.6 Röntgenstrukturanalyse von (50)

Durch Umkristallisieren aus Methanol/Dichlormethan konnten für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von (50) erhalten werden.

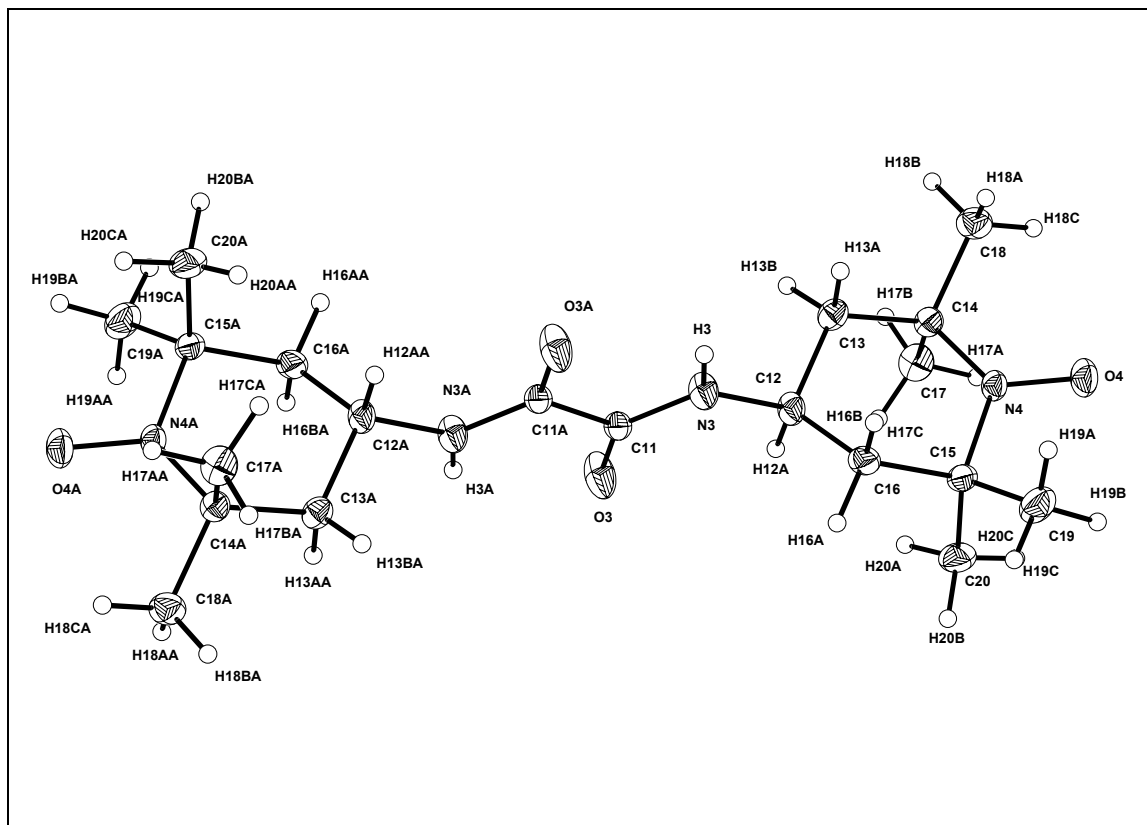


Abbildung 2-12 Molekülstruktur von (50) im Kristall

Das Molekül (50) besitzt ein Inversionszentrum. Die beiden Stickstoffatome N3A und N3, sowie die Kohlenstoffatome C11A und C11, als auch die beiden Sauerstoffatome O3 und O3A des Oxamids liegen alle in einer Ebene. Dies entspricht genau der Struktur, wie sie auch bei einem unsubstituierten Oxamid gefunden wird.^{66,67} Bedingt ist diese Anordnung durch die beiden Wasserstoffbrückenbindungen zwischen H3A-O3 und H3-O3A, wie sie auch in anderen substituierten Derivaten vorliegen.^{68,69} Der Amino-Tempo-Substituent liegt in seiner typischen Sesselform vor. Die Bindungslängen und -winkel des „Tempo“-Substituenten entsprechen den Werten, wie sie in Amino-Tempo,⁷⁰ bzw. in substituierten Amino-Tempo-Verbindungen beobachtet werden.^{71,72}

Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°]:

N3A-C11A-C11-O3	0.72	H3A-N3A-C11A	114.38
N3A-C11A-C11-N3	180.00	H3A-N3A-C12A	120.45

N3A-C11A	1.311	C11A-N3A-C12A	125.17
N3A-C12A	1.455	C11A-O3A	1.213
C11A-N3A	1.311	C11A-C11	1.528
O4A-N4A-C15A	116.36	C15A-N4A-C14A	123.40
N3A-C11A-C11	113.38	N4A-O4A	1.278
O3A-C11A-C11	121.09	N4A-C15A	1.495
O3A-C11A-N3A	125.53	N4A-C14A	1.497

2.1.2.6.1 ESR-Spektrum

Das ESR-Spektrum der Verbindung zeigt trotz der beiden vorhandenen NO-Radikale ein Triplet, d.h. es findet keinerlei intramolekulare Wechselwirkung zwischen den beiden Radikalen über das σ -Gerüst statt.

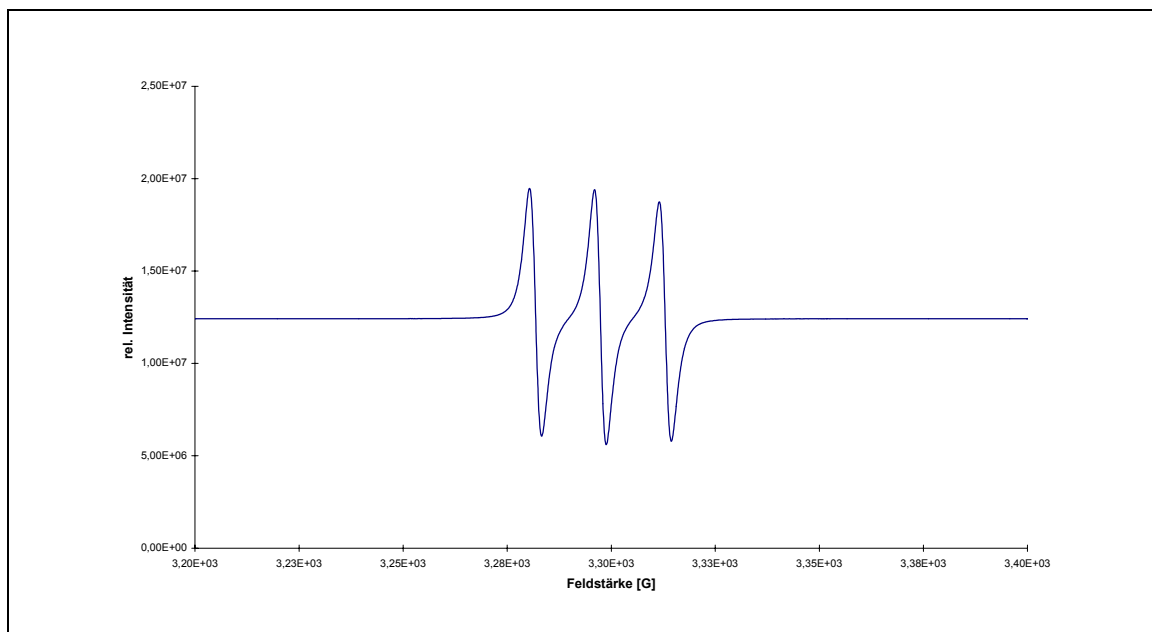


Abbildung 2-13 ESR-Spektrum von (50)

g-Wert: 2.007894

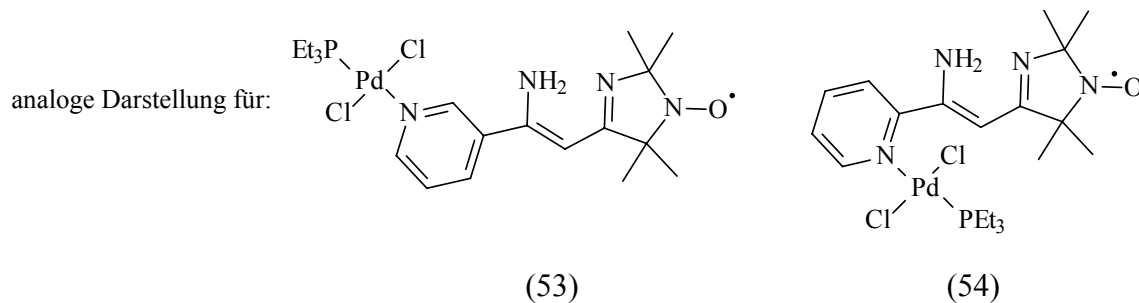
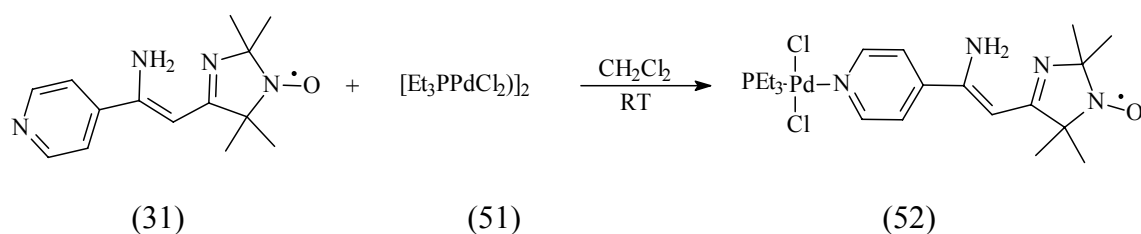
Hyperfeinkopplung a_n : 15.5 [G]

2.2 Metallkomplexe

Als Ausgangskomplexe wurden vor allem zweikernige, halogenverbrückte Verbindungen eingesetzt, die sich bei zahlreichen Reaktionen wie z.B. mit Aminosäuren bewährt haben.⁷³

2.2.1 Synthese von Komplexen mit $[\text{Et}_3\text{PPdCl}(\mu\text{-Cl})]_2$

Die Darstellung der Komplexe (52) – (54) erfolgt durch Zutropfen der jeweiligen Liganden zu einer Lösung von $[\text{Et}_3\text{PPdCl}(\mu\text{-Cl})]_2$ in Dichlormethan.



Von Verbindung (52) konnten durch Übersichten einer Dichlormethanlösung des Komplexes mit Pentan für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten werden.

2.2.1.1 Spektroskopische Daten

2.2.1.1.1 Infrarotspektren

	Komplexe: $\nu(\text{C}=\text{N}) [\text{cm}^{-1}]$	Liganden: $\nu(\text{C}=\text{N}) [\text{cm}^{-1}]$	
(52)	1612	1631	(32)
(53)	1613	1630	(35)
(54)	1607	1613	(38)

Tabelle 2-5 IR Schwingungen

Durch die Koordination an das Palladium verschiebt sich bei allen Verbindungen die Bande der C=N-Schwingung hin zu niedrigeren Wellenzahlen.

2.2.1.1.2 ESR-Spektren

Verbindung	g-Wert	Hyperfeinkopplung a_{N} [G]
(52)	2.0078390	14.5
(53)	2.0072607	14.6
(54)	2.0075041	14.5

Tabelle 2-6 ESR Daten

Die g-Werte und Hyperfeinkopplungen aller ESR-Spektren liegen im erwarteten Bereich und zeigen jeweils ein sauberes Triplett. Es ist keine Wechselwirkung des Radikals mit dem Metall zu beobachten.

2.2.1.2 Röntgenstrukturanalyse von (52)

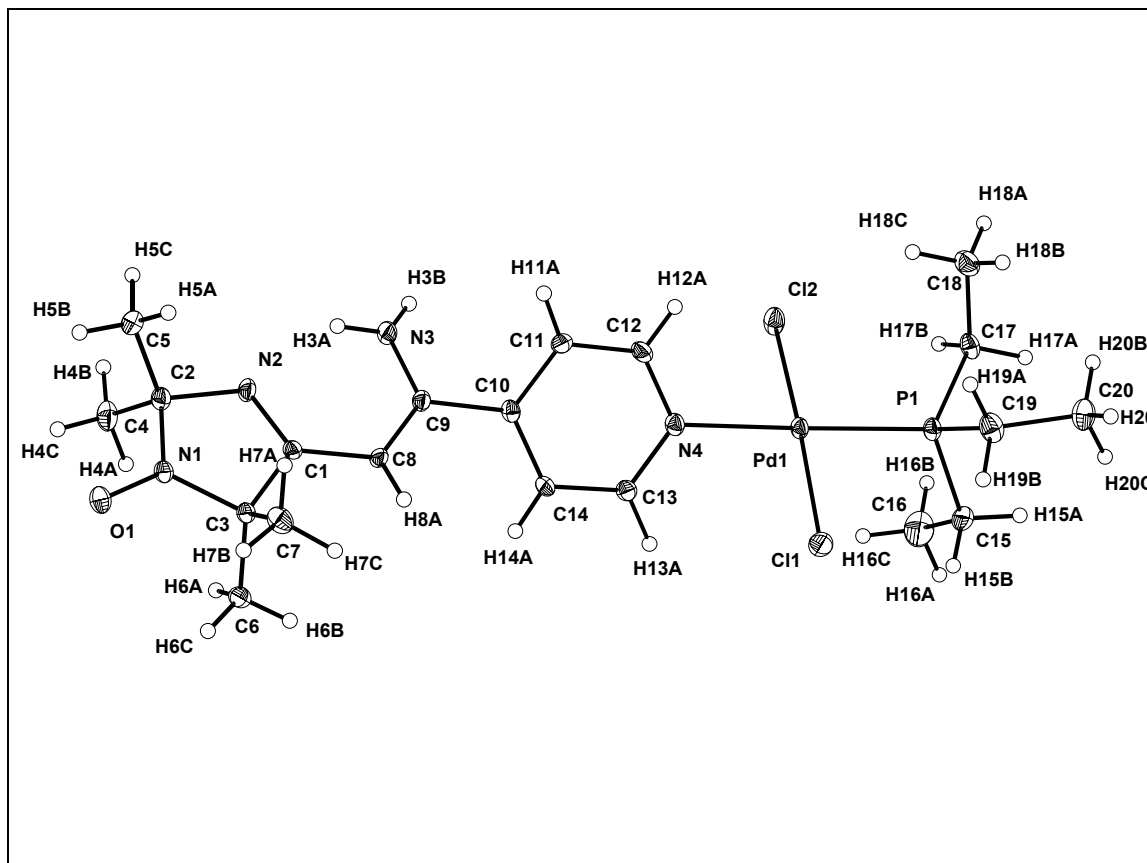


Abbildung 2-14 Molekülstruktur von (52) im Kristall

Das zentrale Palladiumatom ist quadratisch planar von den vier Ligandenatomen koordiniert. Die beiden Chloratome Cl1 und Cl2 sind um 6° aus der Ebene geknickt. Die Ebene des koordinierten Pyridinringes ist um 41° gegenüber der Koordinationsebene verdreht. Die gefundene Geometrie um das Palladiumatom ist analog zu ähnlichen Verbindungen, welche substituierte Heterozyklen als Ligand enthalten.^{74;75} Durch die Wasserstoffbrückenbindung zwischen H3A und N2 ist die freie Drehbarkeit um die Bindung C1-C8 stark eingeschränkt. Es ergibt sich somit ein nahezu planarer Sechsering bestehend aus dem Enaminfragment und dem C=N des Imidazolinringes. Durch diese Wasserstoffbrückenbindung ist auch die Koordinationsmöglichkeit an den Imidazolinstickstoff etwas blockiert, was sicher auch ein Grund dafür ist, dass die Koordination an das Metall über den Stickstoff des Pyridins erfolgt und nicht über die zweizählige Chelatgruppe, wie man auf den ersten Blick erwarten würde.⁶⁹

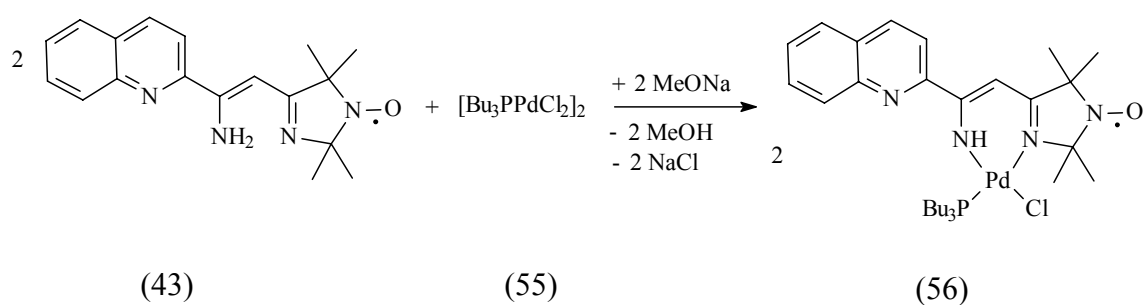
Der Imidazolinring ist planar und die Bindungslängen und –winkel liegen in dem Bereich, wie sie auch bei anderen substituierten Imidazolinderivaten gefunden werden.^{76,77}

Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°]:

PD1-N4	2.137	PD1-P1	2.235
PD1-CL1	2.292	PD1-CL2	2.301
N4-PD1-P1	174.34	N4-PD1-CL1	90.70
N4-PD1-CL2	88.75	P1-PD1-CL1	87.15
P1-PD1-CL2	93.87	CL1-PD1-CL2	174.74
CL1-PD1-N4-C13	41.57	N1-O1	1.269
N3-H3B	0.782	N3-H3A	0.829

2.2.2 Synthese von Komplexen mit [Bu₃PPdCl₂]₂

Die Synthese des Palladiumkomplexes (56) erfolgt durch Zugabe einer Lösung von [Bu₃PPdCl₂]₂ in Dichlormethan zu dem deprotonierten Liganden.



Durch die Deprotonierung des Enaminstickstoffes erfolgt die Koordination an das Metall nun über den deprotonierten Stickstoff des Enaminsystems und den Iminstickstoff des Imidazolinringes.

2.2.2.1 Spektroskopische Daten

2.2.2.1.1 IR-Spektrum

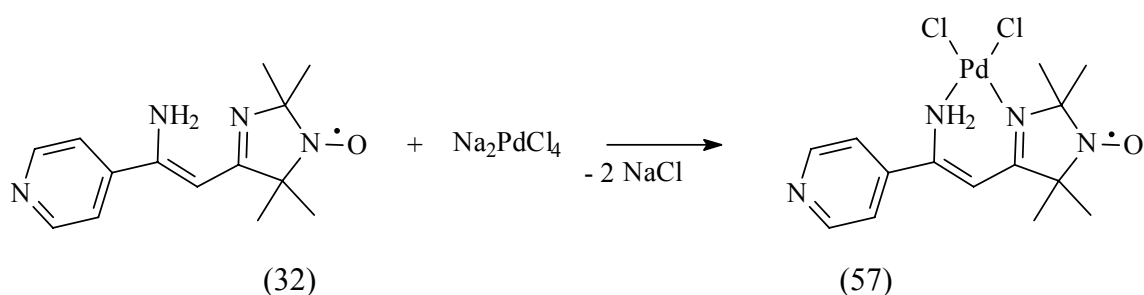
Alle IR-Banden liegen im erwarteten Bereich. Durch die Deprotonierung und Koordination an das Metallatom erniedrigt sich die Wellenzahl der C=N Schwingung des Imidazolinringes von 1619 cm^{-1} auf 1601 cm^{-1} .

2.2.2.1.2 ESR-Spektrum

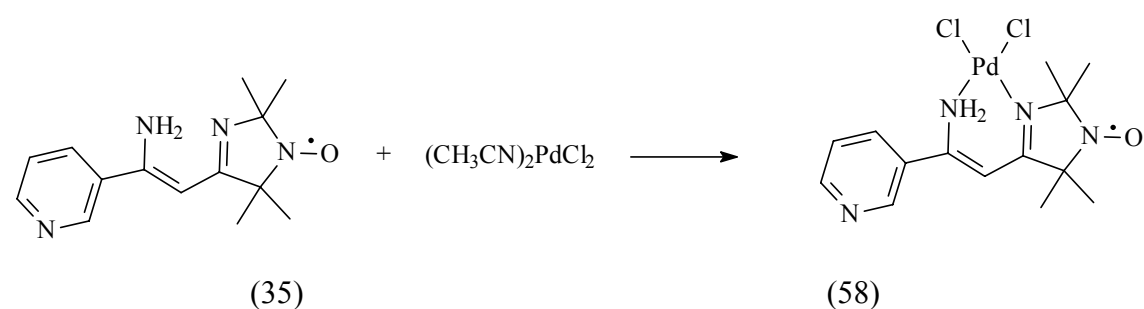
Das ESR-Spektrum zeigt das Triplett eines NO-Radikals ohne intramolekulare Wechselwirkungen. Der Wert für die Hyperfeinkopplung mit 14.5 [G] und der g-Wert von 2.00783 liegen im üblichen Rahmen.

2.2.3 Synthese von Komplexen mit $(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{PdCl}_2$ und Na_2PdCl_4

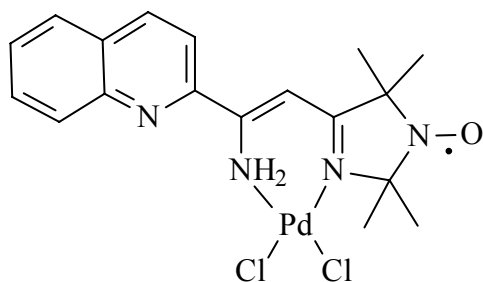
Eine Lösung der Salze Na_2PdCl_4 bzw. $(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{PdCl}_2$ wird jeweils mit einer Lösung der Liganden versetzt, wobei die Umsetzungen mit Na_2PdCl_4 in Methanol, und die Reaktionen mit $(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{PdCl}_2$ in Acetonitril stattfinden. Die entstandenen Palladiumkomplexe beginnen sofort auszufallen; es entstehen dabei Komplexe vom Typ PdCl_2L .



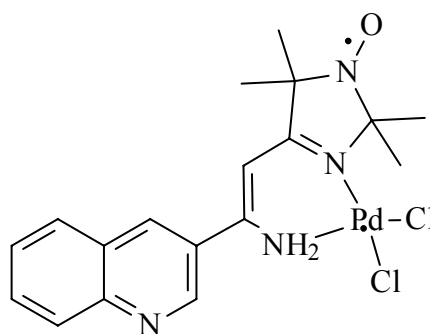
Alternative Darstellungsmethode:



Die Komplexe (59) und (60) wurden durch die Umsetzung mit $(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{PdCl}_2$ erhalten.



(59)



(60)

2.2.3.1 Spektroskopische Daten

2.2.3.1.1 IR-Spektren

Die Banden der C=N-Schwingungen verschieben sich durch die Koordination an das Palladium nur minimal.

	Komplexe: $\nu(\text{C}=\text{N}) [\text{cm}^{-1}]$	Liganden: $\nu(\text{C}=\text{N}) [\text{cm}^{-1}]$
(57)	1615	1631
(58)	1614	1630
(59)	1615	1620
(60)	1617	1631

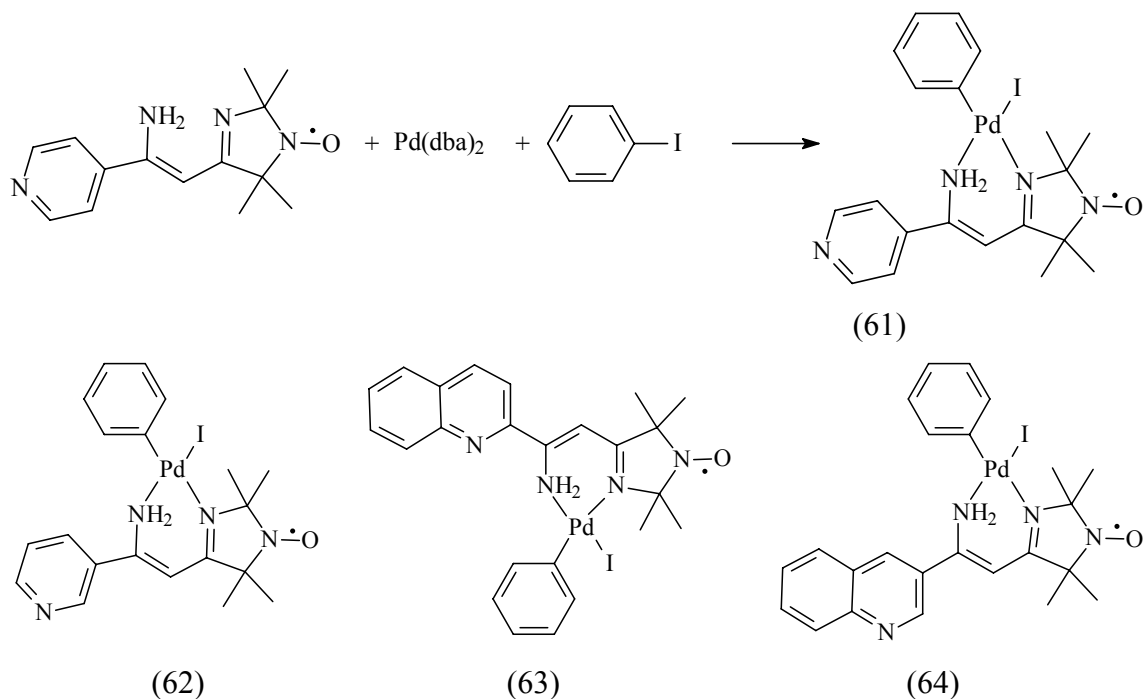
2.2.3.1.2 ESR-Spektren

Die ESR-Spektren zeigen bei allen Verbindungen ein Triplett, und somit sind keinerlei Wechselwirkungen der NO-Radikale festzustellen. Die g-Werte und Hyperfeinkopplungen liegen alle im erwarteten Bereich.

Ein Vergleich der beiden Synthesewege zum einen mit $(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{PdCl}_2$ und zum anderen mit Na_2PdCl_4 zeigt, dass bei der Reaktion mit $(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{PdCl}_2$ erheblich weniger Nebenprodukte entstehen. Bei einer Vielzahl gescheiterter Umsetzungen mit Na_2PdCl_4 und K_2PtCl_4 deuten die IR-Spektren auf das Vorliegen von Gemischen aus Komplexen, in welchen zusätzlich das Stickstoffatom des Pyridins koordiniert ist. So werden C=N-IR-Banden sowohl des unkoordinierten, als auch von koordiniertem Imin gefunden.

2.2.4 Synthese von Nitroxid-Komplexen mit $\text{Pd}(\text{dba})_2$

Eine bekannte Synthese zur Darstellung von Palladiumkomplexen ist die Umsetzung von Pd^0 , in Form von $\text{Pd}(\text{dba})_2$ mit Arylhalogeniden und Donorliganden^{78,79}, da die oxidative Addition von Arylhalogeniden an Pd^0 , unter Anwesenheit von zweizähligen Donorliganden, leicht gelingt.⁸⁰ Diese Reaktion lässt sich auch mit den Liganden (32), (35), (43) und (44) als Donorliganden durchführen. Durch Umsetzen einer Lösung von $\text{Pd}(\text{dba})_2$ und den Liganden in Benzol mit Iodbenzol erhält man die Komplexe (61)-(64).



2.2.4.1 Spektroskopische Daten

2.2.4.1.1 IR-Spektren

Die IR-Spektren der Komplexe (61)-(64) zeigen keine auffälligen Besonderheiten und alle Schwingungen liegen im erwarteten Bereich. Die C=N-Banden des Imidazolinrings sind durch die Koordination an das Metall nur sehr geringfügig zu niedrigeren Wellenzahlen hin verschoben.

	Komplexe: ν (C=N) [cm^{-1}]	Liganden: ν (C=N) [cm^{-1}]
(61)	1629	1631
(62)	1625	1630
(63)	1618	1620
(64)	1622	1631

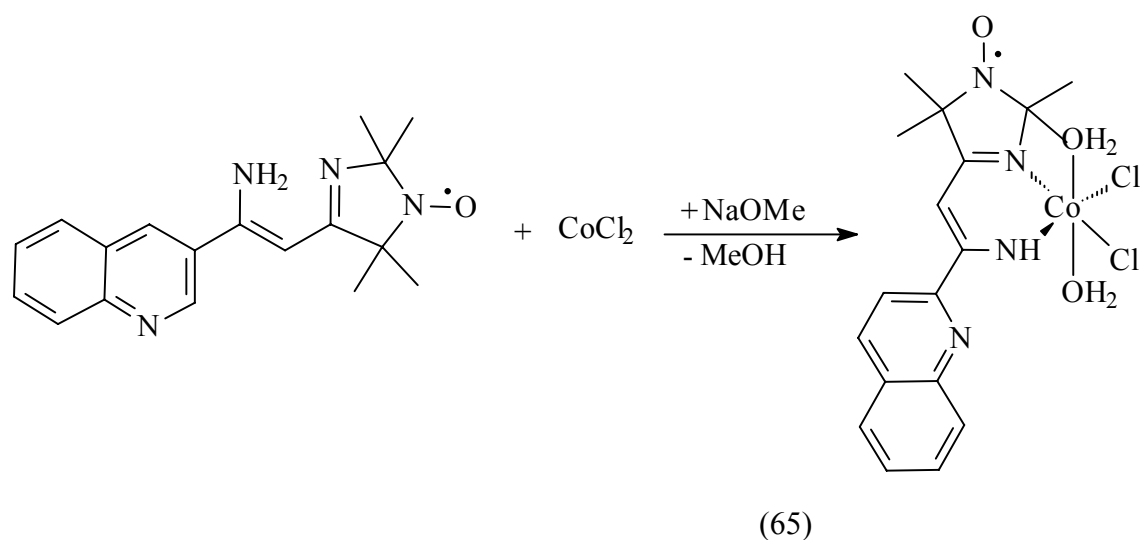
2.2.4.1.2 ESR-Spektren

Die ESR-Spektren der Komplexe (61) - (64) zeigen das typische Triplett eines NO-Radikals. Die g-Werte und Hyperfeinkopplungen liegen alle im üblichen Bereich.

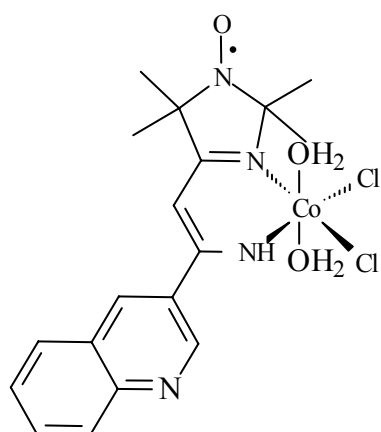
	g-Wert	Hyperfeinkopplung a_N [G]
(61)	2.0006438	13.6
(62)	2.0007112	13.8
(63)	2.0008625	14.1
(64)	2.0008012	14.0

2.2.5 Synthese von Komplexen mit CoCl_2

Die Synthese der Kobaltkomplexe (65) und (66) gelingt durch die Umsetzung von wasserfreiem CoCl_2 mit den Liganden in Methanol, dabei findet eine Oxidation des Co(II) zu Co(III) statt.



Analog ist die Darstellung von (66)



2.2.5.1 Spektroskopische Daten

2.2.5.1.1 IR-Spektren

Die IR-Spektren zeigen eine sehr intensive und breite Absorption $>3400\text{ cm}^{-1}$, welche sich den zwei koordinierten H_2O Molekülen zuordnen lässt. Die beiden Banden für die Aminogruppe sind bei etwas niedrigeren Wellenzahlen zu finden. Die Banden für die C=N-Gruppierung sind im Vergleich zu den freien Liganden zu etwas niedrigeren Wellenzahlen verschoben.

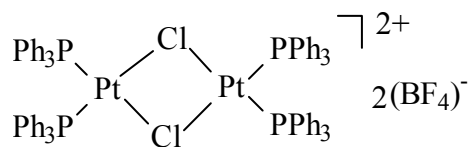
2.2.5.1.2 ESR-Spektren

Die ESR Spektren zeigen jeweils ein Triplett des N-O-Radikals. Die Werte liegen im üblichen Bereich. Es wird kein Signal gefunden welches auf das Vorhandensein von paramagnetischem Co(II) hindeutet.

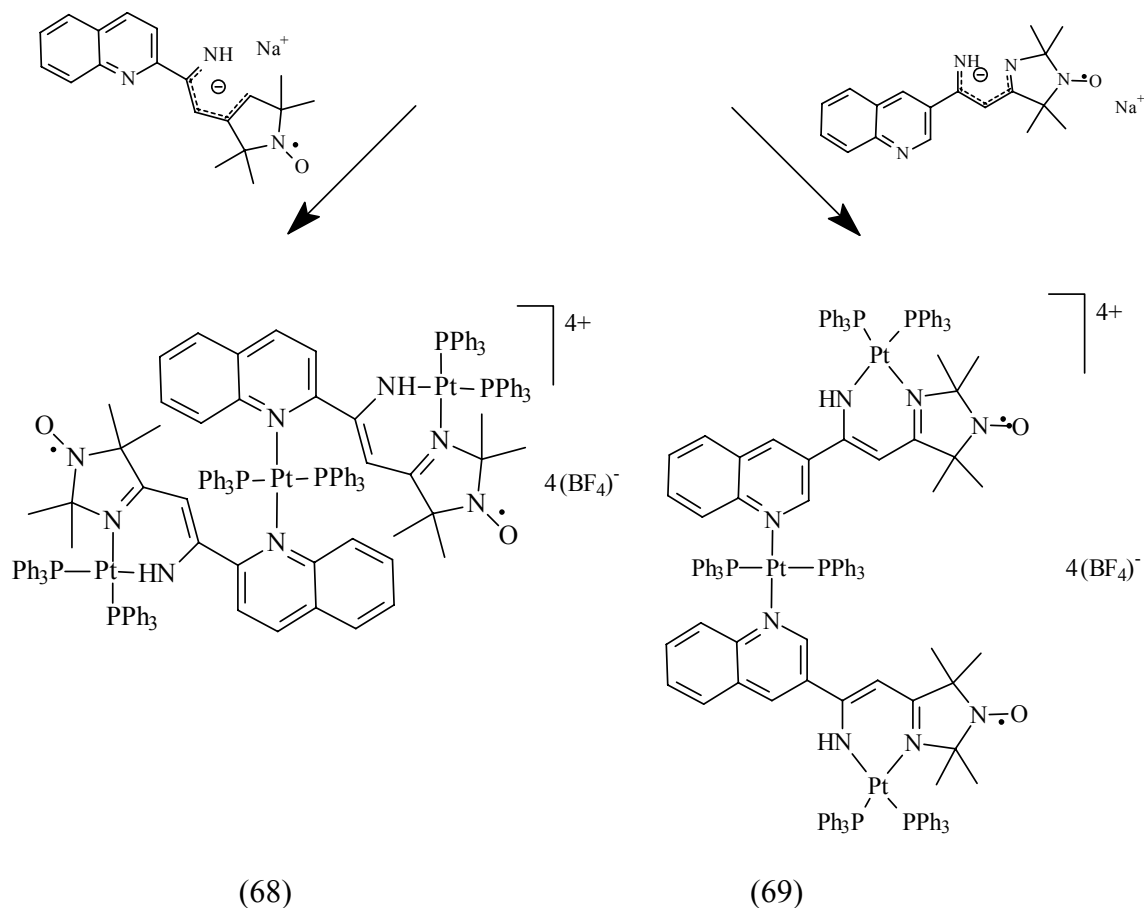
	g-Wert	Hyperfeinkopplung a_N [G]
(65)	2.008125	14.4
(66)	2.008194	14.5

2.2.6 Synthese von Komplexen mit $[(\text{PPh}_3)_2\text{PtCl}]_2 (\text{BF}_4)_2$

Die Synthese der Verbindungen (68) und (69) erfolgt durch Umsetzung des chlorverbrückten Platinkomplexes (67) mit den deprotonierten Liganden (43) und (44).



(67)



(68)

(69)

Die Ausbeute der beiden Komplexe unterscheidet sich stark. Sie ist bei Verbindung (69) deutlich höher, was vermutlich an der günstigeren sterischen Konstellation um das zentrale Platinatom liegt.

2.2.6.1 Spektroskopische Daten

2.2.6.1.1 IR-Spektren

Die IR-Spektren zeigen keine Besonderheiten. Die Wellenzahlen der C=N-Schwingungen des Imidazolinrings sind im Vergleich zu den unkoordinierten Liganden nur geringfügig

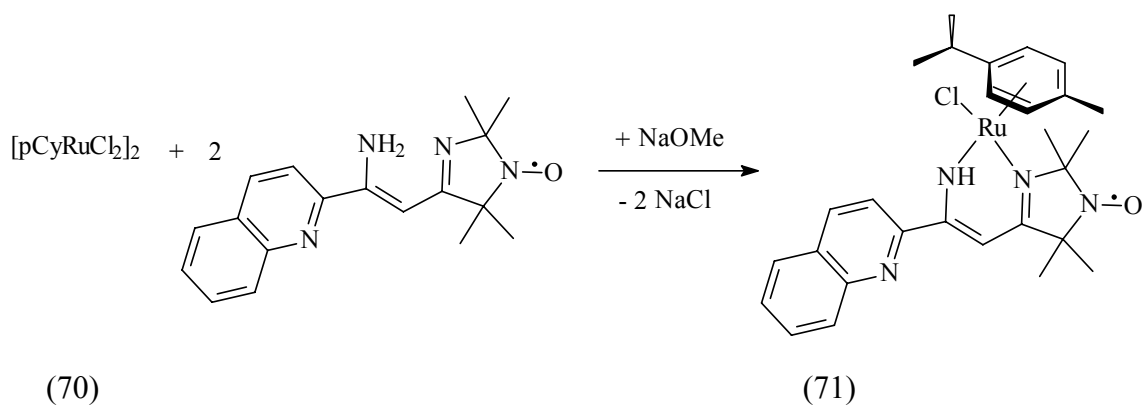
erniedrigt. Die NH-Banden der Enamingruppe sind durch die Koordination an das Platin stark verbreitert.

2.2.6.1.2 ESR-Spektren

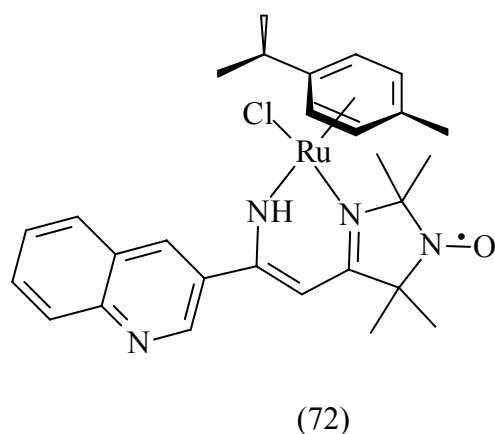
Die Hyperfeinkopplung von 13.2 [G] mit einem g-Wert von 2.0007631 für (69) und 13.4 [G] bei einem g-Wert von 2.0007182 für (68) liegen alle im erwarteten Bereich. Das Vorliegen von Triplets für die N-O-Radikale deutet auf keinerlei intramolekulare Wechselwirkungen hin.

2.2.7 Synthese von Nitroxid-Komplexen mit [(p-Cymol)RuCl₂]₂

Durch die Umsetzung der deprotonierten Liganden mit dem chlorverbrückten Ruthenium(II)-komplex werden die violetten Komplexe (71) und (72) erhalten.



analog erfolgt die Darstellung für



2.2.7.1 Spektroskopische Daten

2.2.7.1.1 IR-Spektren

Bei den IR-Spektren der Rutheniumkomplexe (71) und (72) ist die Bande für die N-H-Schwingung des koordinierten Enamins nicht zu erkennen, da sie von den Banden einer OH-Schwingung überlagert ist. Die Wellenzahlen der C=N-Schwingungen des Imidazolinringes sind im Vergleich zu den unkoordinierten Liganden deutlich erniedrigt.

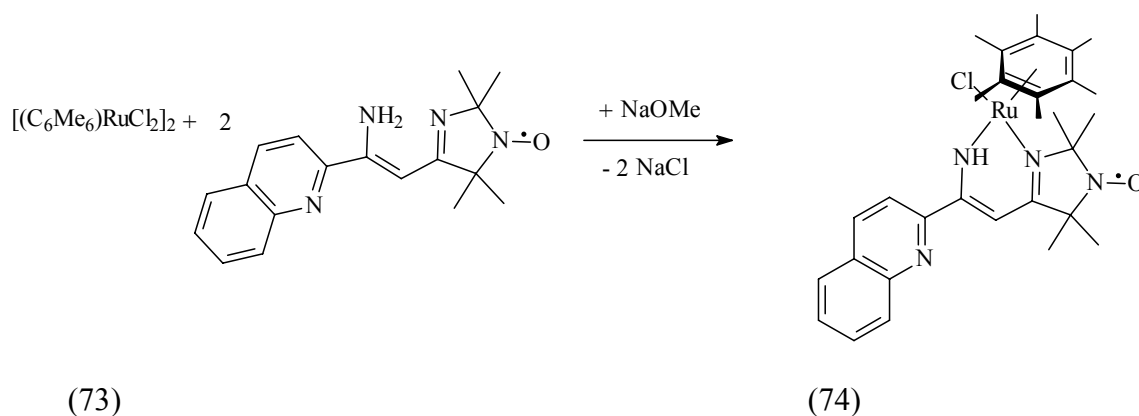
2.2.7.1.2 ESR-Spektren

Die ESR-Spektren beider Komplexe zeigen das Triplett des N-O-Radikals. Die Werte liegen alle im erwarteten Bereich.

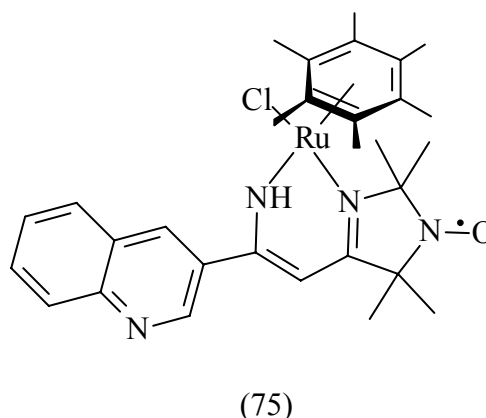
	g-Wert	Hyperfeinkopplung a_N [G]
(71)	2.007842	14.8
(72)	2.007685	14.5

2.2.8 Synthese von Komplexen mit $[(C_6Me_6)RuCl_2]_2$

Die beiden dunkelblauen Komplexe (74) und (75) erhält man ebenfalls durch Umsetzung der deprotonierten Liganden mit dem chlorverbrückten Edukt (73).



Analog erfolgt die Darstellung für



2.2.8.1 Spektroskopische Daten

2.2.8.1.1 IR-Spektren

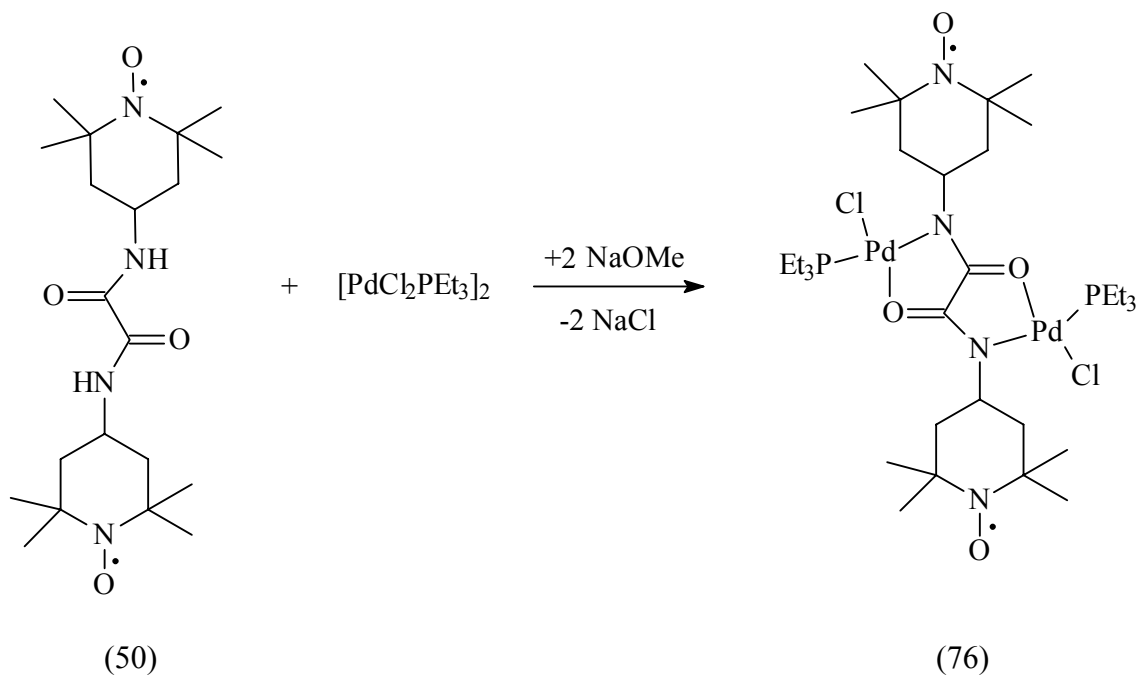
Die IR-Spektren der beiden Komplexe (74) und (75) zeigen die keine N-H Schwingungen mehr; lediglich eine schwache OH Bande ist zu erkennen. Die C=N Schwingung des Imidazolinringes ist im Vergleich zu dem unkoordinierten Liganden nicht verändert.

2.2.8.1.2 ESR-Spektren

Mit einem g-Wert von 2.007562 und einer Hyperfeinkopplung von 14.4 [G] bei (74) und 2.007437 bzw. 14.2 [G] bei (75) liegen die gemessenen Werte im üblichen Bereich. Das Triplett des N-O-Radikals deutet auf keine intramolekulare Wechselwirkung hin.

2.2.9 Synthese von Komplexen mit N,N'-Bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidinyl)-oxamid

2.2.9.1 Synthese von $C_{32}H_{64}Cl_2N_4O_4P_2Pd_2$



Die Synthese des Diradikal-Komplexes (76) erfolgt durch Umsetzung des deprotonierten Liganden (50) mit dem chlorverbrückten Palladiumkomplex (51).

2.2.9.2 Spektroskopische Daten

2.2.9.2.1 IR-Spektren

Das IR-Spektrum des Komplexes zeigt zwei Amidbanden bei 1594 cm^{-1} und 1574 cm^{-1} . Die Amidschwingung ist durch die Deprotonierung des N-H und die Koordination an das Palladium im Vergleich zum nicht koordinierten Liganden um 82 cm^{-1} erniedrigt. Die beiden Banden der asymmetrischen und symmetrischen Valenzschwingung des Amid-Protons sind verschwunden.

2.2.9.2.2 ESR-Spektren

Das ESR-Spektrum des Komplexes zeigt ein einfaches Triplett des N-O Radikals. Die beiden N-O-Gruppen des Diradikals treten somit nicht in Wechselwirkung.

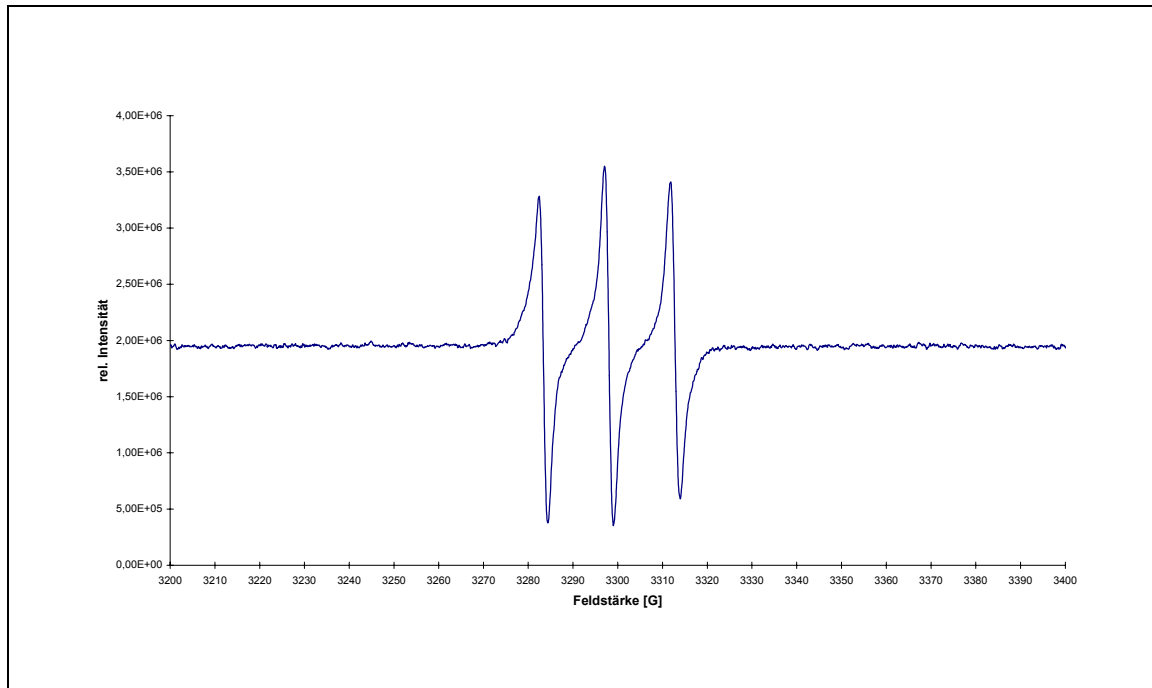
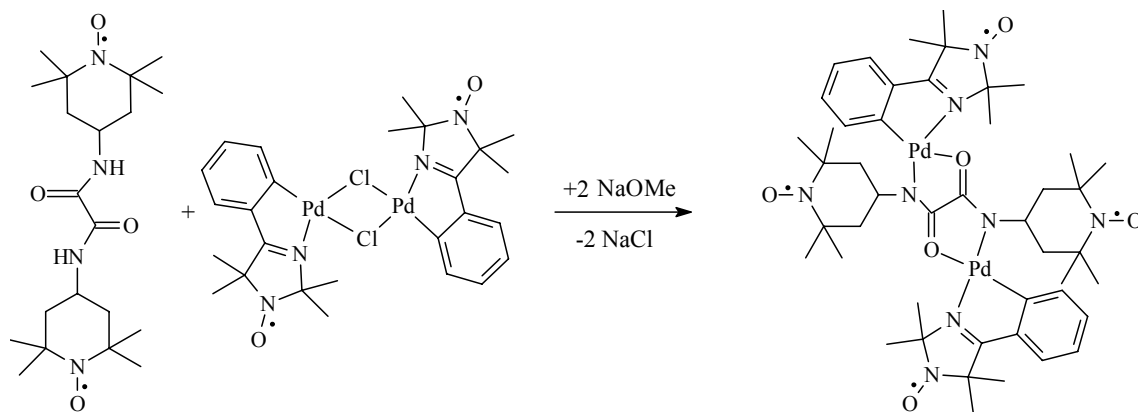


Abbildung 2-15 ESR-Spektrum von (76)

2.2.9.3 Synthese von $C_{46}H_{66}N_8O_6Pd_2$

Die Darstellung des Komplexes (78), ein orthometalliertes-bimetallisches Tetraradikal, erfolgt durch die Umsetzung des deprotonierten Diradikals (50) mit dem orthometallierten, chlorverbrückten Diradikal (77).^{81,82}

Durch Umkristallisieren des Komplexes aus Dichlormethan/Pentan konnten für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten werden.



(50)

(77)

(78)

2.2.9.4 Spektroskopische Daten

2.2.9.4.1 IR-Spektrum

Im IR-Spektrum werden zwei Amidbanden bei 1583 cm^{-1} und 1567 cm^{-1} des Oxamids gefunden. Die N-H-Schwingungen sind komplett verschwunden. Die Bande für die C=N-Schwingung des Imidazolinringes ist nicht zu sehen, da sie durch die sehr intensiven Amidsschwingungen überdeckt ist. Die beiden intensiven und scharfen Banden bei 1361 cm^{-1} und 1326 cm^{-1} lassen sich den N-O-Radikalen zuordnen.

2.2.9.4.2 ESR-Spektrum

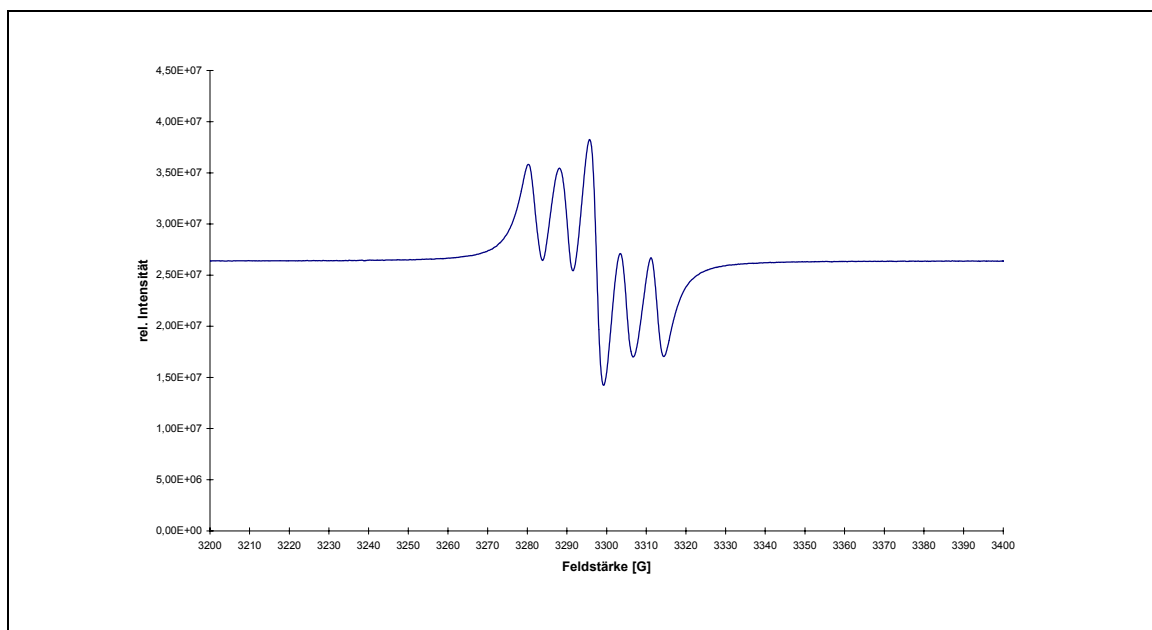


Abbildung 2-16 ESR-Spektrum von (78)

Zum Vergleich die ESR-Spektren der beiden Edukte:

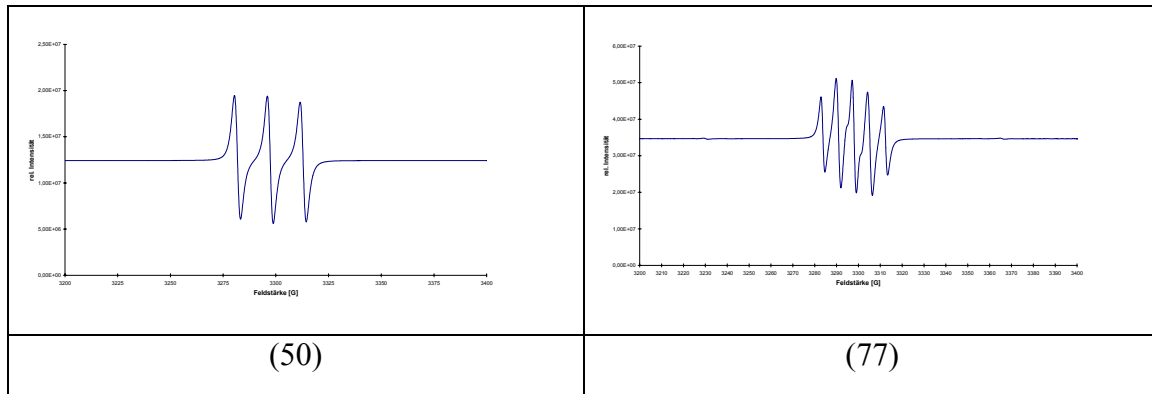


Abbildung 2-17 Übersicht der ESR-Spektren der beiden Edukte

Das ESR-Spektrum des Tetraradikals (78) zeigt ein asymmetrisches Quintett, in dem die beiden äußeren Linien nahezu intensitätsgleich sind. Dieses Muster kommt durch eine Überlagerung eines Triplets und eines Quintetts zustande. Das Spektrum zeigt keine Wechselwirkungen der beiden unterschiedlichen Radikalspezies untereinander, da man ansonsten ein deutlich komplexeres Kopplungsmuster finden müsste. Eine Simulation des ESR-Spektrums⁸³ mit zwei unabhängigen Radikalspezies in einem Molekül, mit unterschiedlichen Kopplungskonstanten und Kopplungspartnern zeigt, bis auf die Asymmetrie des gemessenen Spektrum, genau das gefundene Muster. Diese Asymmetrie findet man auch schon in dem Quintett des Eduktes (77).

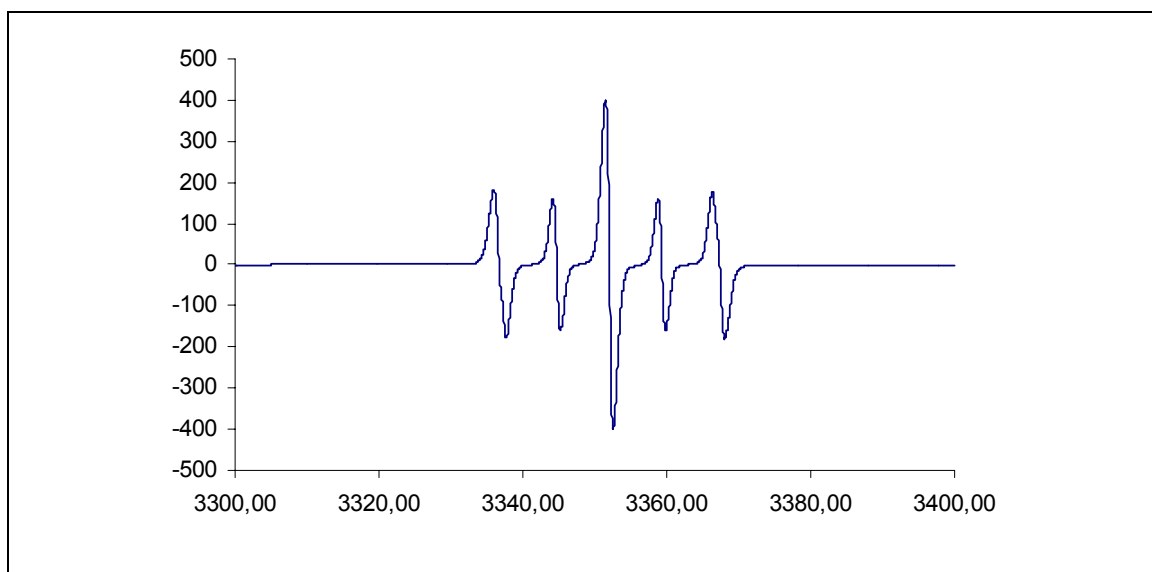


Abbildung 2-18 Simulation des ESR-Spektrum von (78)

Verbindung	g-Wert	Hyperfeinkopplung a_N [G]
(50)	2.007894	15.5
(77)	2.011927	7.2
(78)	2.012556	7.6

Tabelle 2-7 Übersicht der ESR-Daten

2.2.9.5 Röntgenstrukturanalyse von (78)

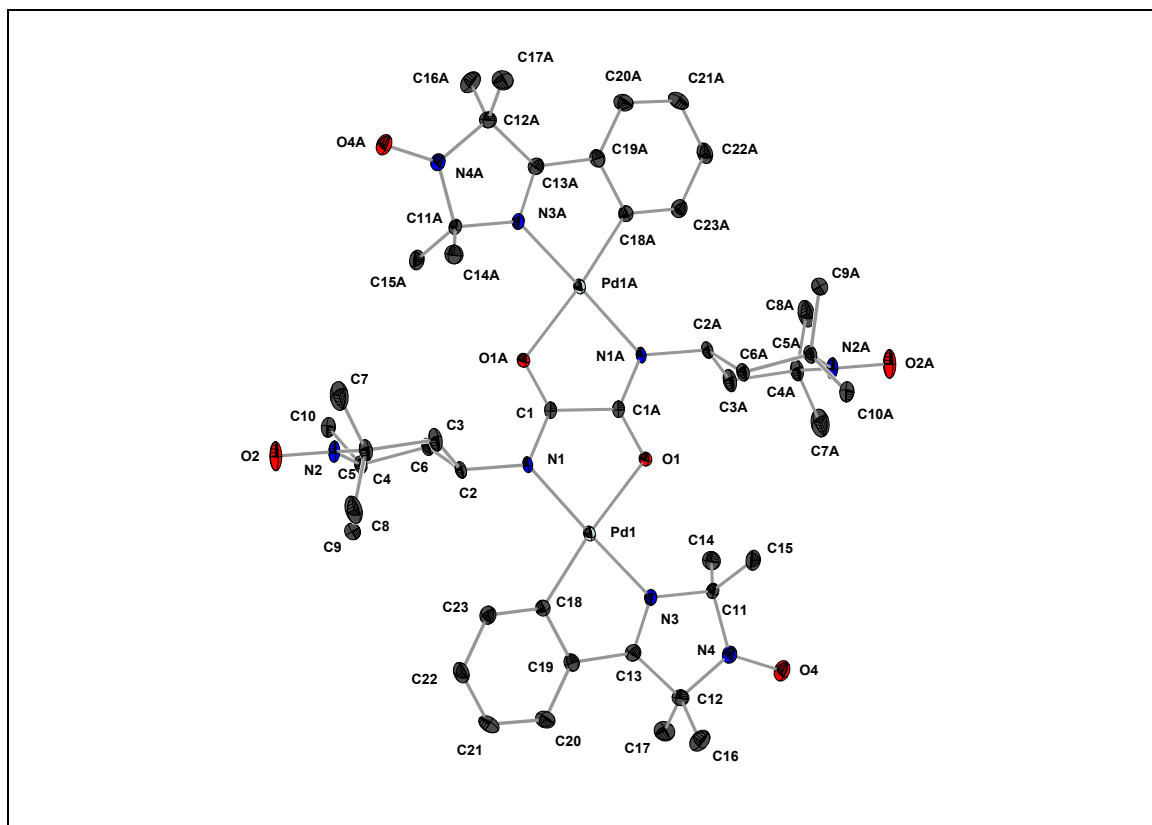


Abbildung 2-19 Ortep von (78)

Das Molekül (78) besitzt ein Inversionzentrum. Die Struktur zeigt, dass das Oxamid als Bis(N,O)-Ligand fungiert. Es erfolgt eine Koordination über einen Carbonylsauerstoff und

einen Amidstickstoff, so dass jeweils ein Fünfring entsteht. Die Bindungslängen Pd1-N1 mit 2.050 Å, Pd1-O1 mit 2.108 Å bewegen sich in dem Rahmen wie er bei anderen ähnlichen Komplexen gefunden wird.⁸⁴ Auch die Pd-C Bindung mit 1.99 Å und die Bindungswinkel um das Palladium werden in Komplexen mit denselben Strukturelementen in diesem Bereich gefunden.^{85,86,87} Die Bindungslängen und Winkel im Imidazolinring entsprechen weitgehend Werten wie man sie auch in freien Imidazolinnitroxiden findet. So ist die C=N-Doppelbindung N3A-C13A mit 1.288 Å, trotz der Koordination an das Palladium, nahezu genauso lang, wie z.B. im nicht koordinierten 1-Methyl-1-(4-(1-oxyl-2,2,5,5-tetramethyl-3-imidazolyl))ethanol mit einer C=N-Bindungslänge von 1.27 Å.⁸⁸ Auch in anderen Komplexen werden nur geringe Veränderung des C=N-Abstandes bei der Koordination an ein Übergangsmetall festgestellt.^{89,90,91} Dieser äußerst geringe Einfluss der Koordination an das Metall auf die C=N-Bindungslänge wird auch durch die IR-Spektren bestätigt, in denen man oftmals nur eine sehr geringe Verschiebung der Wellenzahlen hin zu niedrigeren Werten bei der C=N-Schwingung findet alle Bindungen in der Oxamidgruppe sind aufgrund der Deprotonierung und Koordination an das Palladium gegenüber dem Edukt verlängert. Abbildung 2-20 zeigt die Anordnung der Moleküle im Kristall, welche in gegeneinander verschobenen Schichten mit einem Abstand von 8.7 Å vorliegen. Die Bindungslängen und –winkel im Tempo-Rest sind gegenüber dem Edukt nahezu unverändert.

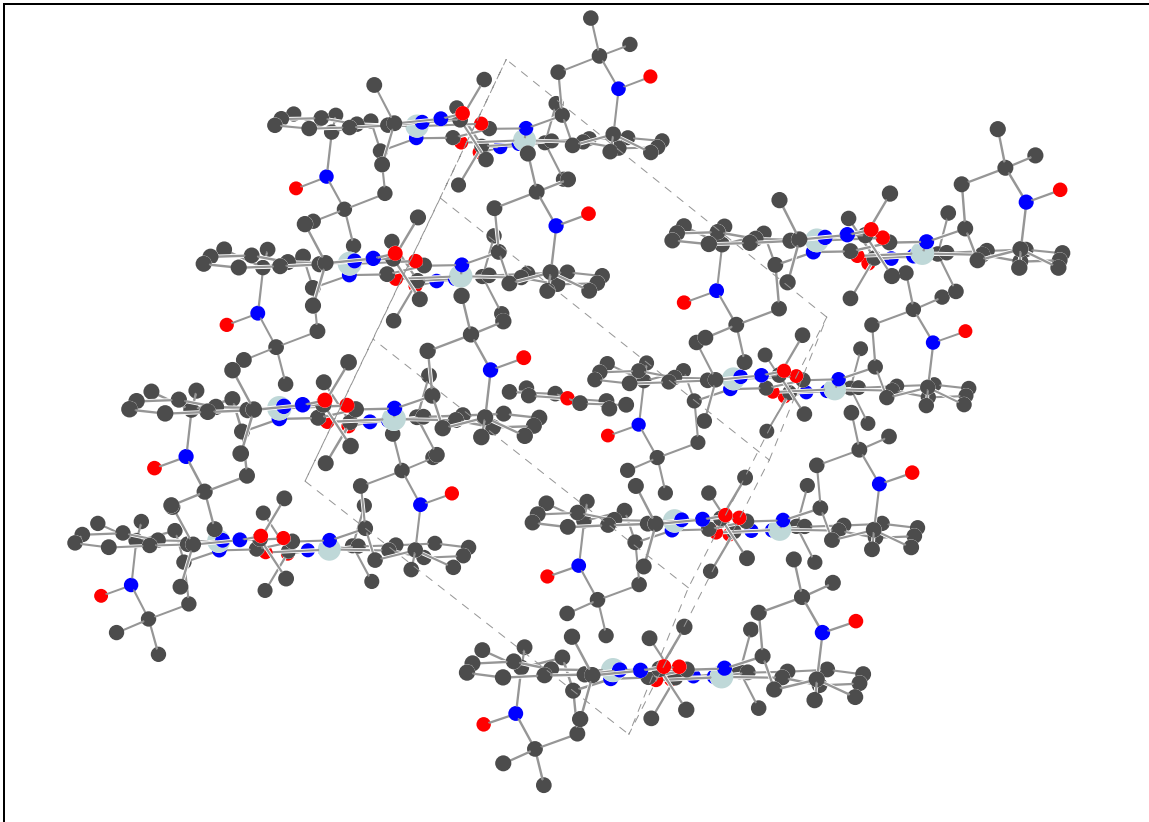


Abbildung 2-20 Anordnung im Kristall

2.2.9.5.1 Magnetische Messung

Die Daten der magnetischen Messung befinden sich zur Zeit zur Auswertung bei Dr.Rolf-Dieter Hoffmann an der Universität Münster.

3 Experimenteller Teil

3.1 Allgemeine Arbeitsmethodik, physikalische Messungen

3.1.1 Allgemeines

Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach Standardmethoden absolutiert, und unter Argon aufbewahrt. Lösungsmittel wurden bei Bedarf vor der Verwendung entgast, dazu wurde das Lösungsmittel, unter Vakuum 5-10s zum Sieden gebracht und anschließend mit Argon belüftet. Diese Prozedur wurde mehrmals wiederholt.

Alle empfindlichen Reaktionen wurden in ausgeheizten Schlenkrohren oder -kolben unter Argon (Fa. Linde AG, Reinheit 4.8) durchgeführt.

Für die Trennung von fest-flüssig Gemischen wurde eine Laborzentrifuge (Kryofuge 6000i, Fa. Heräus- Christ) mit Polyethylen-Einsätzen für die Schlenkrohre verwendet.

Zur Entfernung von Lösungsmittelresten wurden die dargestellten Verbindungen 5-8h im Ölpumpenvakuum (bei ca. 50 °C) getrocknet.

Die Ausbeuten wurden nicht optimiert und beziehen sich immer auf die im molaren Unterschuss eingesetzte Komponente.

Für chromatographische Trennungen und Untersuchungen wurde Kieselgel (Merck, 70-230 mesh), bzw. Dünnschichtplatten (Merck: Kieselgel 60 F₂₅₄) verwendet.

Zur Filtration durch Cellite wurde Hyflo Super Cel der Firma Fluka verwendet.

3.1.2 Physikalische Messungen

Elementaranalysen (C/ H/ N) wurden im mikroanalytischen Labor des Instituts für Anorganische Chemie der Universität durchgeführt.

IR- Spektroskopie *Nicolet 520 FT- IR- Spektrometer*. Die Spektren wurden in KBr (4000- 300 cm⁻¹) oder in Substanz (Öle) aufgenommen.

Massenspektroskopie: *Finnigan MAT 90* (Matrix: m- Nitrobenzylalkohol)

NMR- Spektroskopie: · *Jeol GSX 270* - ^1H , ^{13}C , ^{31}P , ^{29}Si
· *Jeol EX 400* - ^1H , ^{13}C

Als interner Standard diente stets das deuterierte Lösungsmittel. Die ^{31}P - NMR- Verschiebungen wurden extern auf 85%-ige Phosphorsäure bezogen. Alle Spektren wurden, wenn nicht anders erwähnt, bei Raumtemperatur aufgenommen. Chemische Verschiebungen (δ) sind in ppm, Kopplungskonstanten in Hz angegeben. Das Vorzeichen der Kopplungskonstante wurde nicht bestimmt. Die Bearbeitung der NMR- Spektren erfolgte mit dem Programm NUTS (Acorn NMR).

ESR-Spektroskopie: · *Varian E-Line EPR Spectrometer mit E-101 Mikrowellenbrücke*

Magnetische Messungen: *Squid-Magnetometer* des Instituts für Physikalische Chemie der LMU München.

Schmelzpunkte: · *Mel- Temp (Labaratory- Devices)*

Folgende Verbindungen wurden nach zum Teil leicht veränderten Literaturvorschriften dargestellt: $[\text{Et}_3\text{PPdCl}(\mu\text{-Cl})_2]^{92}$, $\{[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\mu\text{-Cl})_2]\text{BF}_4\}_2^{93}$, $\text{Pd}(\text{dba})_2^{94}$, $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4][\text{PF}_6]^{95}$, $[\text{Fe}(\text{CH}_3\text{CN})_6][\text{AlCl}_4]_2^{96}$. Der orthometallierte Komplex (77) wird durch Umsetzung von 2.2.5.5-Tetramethyl-4-phenyl-3-imidazolin-1-oxyl mit Pd^{2+} -Salzen (PdCl_2 , Na_2PdCl_4 ; K_2PdCl_4) in ethanolischer Lösung erhalten.⁸¹

3.2 Versuchsvorschriften

3.2.1 Edukte

3.2.1.1 2-Methyl-3-keto-2-butylhydroxylaminhydrochlorid⁹⁷ (25)

60g (0.341 mol) 2-Methyl-3-oximino-2-butylhydroxylaminhydroacetat werden mit 130 ml konz. HCl versetzt und 3h bei Raumtemperatur gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile werden im Wasserstrahlvakuum unter Erwärmung auf 40-50 °C entfernt. Es verbleibt ein gelblicher Rückstand, welcher in ca. 70 ml CH_3CN aufgenommen und 15 min unter Rückfluss erhitzt wird. Die entstandene tiefgelbe Lösung mit einem weißem Rückstand wird heiß filtriert und im Kühlschrank bei +4 °C 12h gekühlt. Der Filtrerrückstand wird noch zweimal mit ca. 20 ml CH_3CN heiß extrahiert. Diese Fraktionen werden ebenfalls im Kühlschrank aufbewahrt. Als

Rückstand verbleibt ein Teil des entstandenen $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$. Der entstandene weiße feinkristalline Niederschlag wird abgenutscht. Die Mutterlauge wird etwas eingengt und bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ nochmals 12h gekühlt.

Fraktion 1 enthält das reinste Produkt, alle weiteren Fraktionen sind mehr oder weniger stark mit $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ und mit nicht vollständig hydrolysiertem $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} / \text{HCl}$ verunreinigt. Sowohl längere Hydrolysezeiten, als auch mehrmaliges Umkristallisieren führen nicht zu saubereren Produkten.

Ausbeute 32g (62%)

$^1\text{H NMR}$ (270 MHz, $\text{d}_6\text{-DMSO}$): $\delta = 1.45$ (s, 6H, 2 x $\text{CH}_3\text{-C2}$), 2.89 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-C3}$), 3.61 (br, 3H, $\text{-NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$)

3.2.1.2 2-Methyl-3-keto-3-phenyl-2-propylhydroxylaminhydrochlorid

5g (0.021 mol) 2-Methyl-3-oximino-3-phenyl-2-propylhydroxylamin werden mit konz. HCl 3-4h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. In die abgekühlte Lösung gibt man 20 ml CH_3CN , rührt ca. 10 min und filtriert den Rückstand ab. Diesen weißlich-gelben Rückstand nimmt man in 120 ml CH_3CN auf, erhitzt 1h unter Rückfluss und filtriert anschließend heiß. Aus der Lösung scheiden sich im Kühlschrank bei $-25\text{ }^\circ\text{C}$ 1.78g (0.0082 mol 39%) des weißen, kristallinen Produkts ab.

3.2.1.3 1-Hydroxy-2,2,4,5,5-pentamethylimidazolin (26)

25g (0.116 mol) 2-Methyl-3-keto-2-butyhydroxylaminhydrochlorid (25) werden in einer Mischung aus 150 ml Aceton und 150 ml konz. Ammoniaklösung gelöst und 2h bei Raumtemperatur gerührt. Der Reaktionsverlauf lässt sich mittels DC (SiO_2 -Platten, $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ 10:1) verfolgen. Die Lösungsmittel werden anschließend am Rotationsverdampfer bei $50\text{ }^\circ\text{C}$ entfernt. Der zurückbleibende weiß-gelbe Rückstand wird im Eisbad abgekühlt und mit sehr kleinen Mengen eisgekühlten Wassers mehrmals gewaschen. Anschließend wird das Produkt nochmals mit Diethylether gewaschen und 5h im HV unter leichtem Erwärmen getrocknet und unter Argon aufbewahrt.

An der Luft oxidiert das Produkt innerhalb weniger Tage zum orangefarbenen Radikal.

3.2.1.4 1-(tert.-Butyldimethylsilyloxy)-2,2,4,5,5-pentamethylimidazolin (27)

10.8g (0.069 mol) 3.2.1.3. 1-Hydroxy-2,2,4,5,5-pentamethyl-imidazolin und 11.74g (0.172.5 mol) Imidazol werden in 120 ml entgastem DMF_{abs} gelöst. Zu dieser Lösung gibt man 11.41g (0.0759 mol) tert.-Butyldimethylsilylchlorid und rührt 20h bei Raumtemperatur. Die Lösung färbt sich dabei leicht gelblich, da doch eine geringe Menge zum Radikal oxidiert wird. Nach Ablauf der Reaktion wird das DMF bei 50 °C im HV vorsichtig auf ca. die Hälfte eingeeengt und die restliche Lösung mit 70 ml N-Hexan und 30 ml einer 5%-igen NaHCO₃-Lösung gerührt, wobei 2 Phasen entstehen, welche mittels Scheidetrichter getrennt werden. Die wässrige Phase wird 5-6mal mit N-Hexan ausgeschüttelt, wobei der Restgehalt an Produkt in der wässrigen Phase mittels DC (SiO₂-Platten, CHCl₃/MeOH 10:1) ständig kontrolliert wird. Die N-Hexanphasen werden vereinigt und vor dem Trocknen über MgSO₄ nochmals mehrmals mit Wasser ausgeschüttelt. Das N-Hexan wird nach Abfiltrieren und Auswaschen des Trockenmittels zuerst im HV vorsichtig eingeeengt, dabei verbleibt ein blassgelbes Öl, welches durch Destillation im vollen Ölpumpenvakuum über eine Vigreuxkolonne gereinigt wird. (Sdp. der Hauptfraktion 76-78 °C). Man erhält ein farbloses Öl, welches sich in nahezu jedem Lösungsmittel hervorragend löst und sich, über Molekularsieb 4Å getrocknet, unzersetzt aufbewahren lässt.

3.2.2 Liganden

3.2.2.1 N,N'-Bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidinyloxy)-oxamid

Zu einer Lösung von 2.04g (0.0173 mol) Oxalsäuredimethylester in 50 ml MeOH gibt man 5.398g (0,0345 mol) 4-Amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidin und erhitzt 3h unter Rückfluss zum Sieden. Im Laufe der Reaktion fällt ein weißer Niederschlag aus, welcher nach Einengen der Lösung bei 40 °C / 0.1 Torr abgefrittet wird. Der entstandene mikrokristalline Niederschlag wird mehrmals mit MeOH und Et₂O nachgewaschen und anschließend aus MeOH umkristallisiert.

Ausbeute: 4.063g (64%)

^1H NMR (270 MHz, CDCl_3):

$\delta = 0.99$ (dd, $^2J = 12.35$ Hz, $^3J = 12.35$ Hz, 4H, $\text{CH}_2\text{-CH}$), 1.11 (s, 12H, CH_3), 1.23 (s, 12H, CH_3), 1.85 (dd, $^2J = 13.00$ Hz, $^3J = 4.02$ Hz, 4H, $\text{CH}_2\text{-CH}$), 4.19 (m, 2H, CH), 7.23 (d, $^3J = 8.34$ Hz, 2H, NH)

IR (KBr, Nujol): $\nu = 3367\text{m}$, 3330m , 3313m , 1666s , 1503s

3.2.2.2 N,N'-Bis-(2,2,6,6-tetramethyl-1-oxyl-4-piperidinyloxy)-oxamid (50)

Zu einer Lösung von 3.65g (10 mmol) N,N'-Bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidinyloxy)-oxamid in einem Gemisch aus 50 ml Methanol und 50 ml Wasser gibt man 50 mg Natriumwolframat, 50 mg EDTA und 10 ml 30% H_2O_2 . Die zuerst klare, farblose Lösung trübt sich sofort ein und färbt sich im Laufe der Reaktion orange. Diese Mischung wird bei Raumtemperatur 14d gerührt und anschließend mit Dichlormethan mehrmals ausgeschüttelt. Die organische Phase wird anschließend noch mehrmals mit einer gesättigten NaCl-Lösung ausgeschüttelt und über wasserfreiem MgSO_4 getrocknet und filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer wird der orange-rote Rückstand in wenig Dichlormethan aufgenommen und durch Säulenchromatographie (Kieselgel, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ (97 : 3)) gereinigt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels erhält man ein rosafarbenes Pulver, welches aus Methanol/Dichlormethan umkristallisiert wird, wobei für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle gewonnen werden.

Ausbeute: 2.35g (60%)

IR (Nujol, KBr): $\nu = 3389\text{m}$, 3332m , 1674s , 1514s , 1378s , 1367m , 1352m , 1306m

ESR: g-Wert: 2.007894, a_{N} [G]: 15.5

3.2.2.3 2-[1-(tert.-Butyl-dimethylsilyloxy)-2,2,5,5-tetramethylimidazol-4-yl]-1-pyridin-4-yl-vinylamin (30)

Zu einer Lösung von 1.115 g (4.13 mmol) 1-(tert.-Butyl-dimethylsilyloxy)-2,2,4,5,5-pentamethylimidazolin in absolutem Diethylether werden bei -75 °C 2.6 ml einer 1.6

molaren n-Butyllithiumlösung in n-Hexan zugegeben. Man rührt noch 1 Stunde bei $-75\text{ }^{\circ}\text{C}$, lässt kurz auftauen (10 min aus Kühlbad herausnehmen und bei Raumtemperatur rühren, beim Abkühlen fällt nun ein Teil des lithiierten 1-(tert.-Butyl-dimethylsilyloxy)-2,2,4,5,5-penta-methylimidazolin als weißer Niederschlag aus) und überführt die Suspension dann mittels einer Teflonkanüle in einen ausgeheizten und auf $-75\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlten Tropftrichter. Unter Rühren tropft man nun diese Suspension während ca. 20 Minuten zu einer etherischen Lösung von 0.447 g (4.13 mmol) 4-Cyanopyridin. Schon nach wenigen Tropfen erkennt man eine Gelbfärbung der Lösung, die sich im Verlauf der Zugabe weiter vertieft. Im weiteren Verlauf der Reaktion fällt allmählich ein gelber Niederschlag aus und die Lösung färbt sich immer dunkler. Man lässt über Nacht rühren und destilliert dann das Lösungsmittel im HV ab und wäscht das entstandene gelbe Lithiumsalz dreimal mit n-Hexan, um Reste des Eduktes und silylierte Nebenprodukte zu entfernen. Nach dem Waschen und Trocknen im HV verbleiben 1.2g (Ausbeute: 81%) eines zitronengelben Pulvers, welches sehr hydrolyseempfindlich ist und sich bei Luftzutritt sofort weiß färbt.

Elementaranalyse: $\text{C}_{20}\text{H}_{33}\text{LiN}_4\text{OSi}$ (380.53 g/mol)

Ber.	C: 63.13	H: 8.74	N: 14.72
Gef.	C: 62.19	H: 8.64	N: 13.93

^1H NMR (400 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{OD}$): $\delta = 0.00$ (s, 6 H, $\text{CH}_3\text{-Si}$), 0.73 (s, 9 H, tBu-Si), 1.27 (s, 6 H, $\text{CH}_3\text{-C}_5$), 1.46 (s, 6 H, $\text{CH}_3\text{-C}_2$), 4.70 (s, 1 H, =C-H), 7.88 (d, 2 H, $^3J = 5.34$ Hz: $\text{C}_{3,\text{Pyr.}}\text{-H}$), 8.74 (d, 2 H, $^3J = 5.33$ Hz: $\text{C}_{2,\text{Pyr.}}\text{-H}$)

IR (Hostaflon): ν [cm^{-1}] = 3297m, 3128m, 1629s, 1604m, 872s, 835s, 778s

Der zitronengelbe Niederschlag wird anschließend in Methanol aufgenommen und 1 Stunde gerührt. Mit 2n-Salzsäure neutralisiert man die Lösung vorsichtig und stellt den pH-Wert der Lösung auf pH = 6-7 ein. Zu dieser neutralisierten Lösung gibt man dann langsam unter starkem Rühren wenige Tropfen Wasser zu, und sofort beginnt das weiße Produkt auszufallen. Man gibt dann solange tropfenweise Wasser zu, bis kein weiteres Produkt mehr ausfällt. Der Niederschlag wird anschließend über einen Glasfildertiegel abgesaugt und mit viel Wasser und wenig kaltem n-Hexan nachgewaschen. Nach dem Trocknen im HV bei $50\text{ }^{\circ}\text{C}$

verbleiben 1.15g (Ausbeute: 75%) eines weißen mikrokristallinen Pulvers. Die Löslichkeit dieser Verbindung ist in allen gängigen Lösungsmitteln außer Wasser hervorragend, so dass ein Umkristallisieren nicht möglich ist.

Elementaranalyse: C₂₀H₃₄N₄OSi 1/2 H₂O (383.6 g/mol)

Ber.	C: 62.62%	H 9.20%	N 14.61%
Gef.	C: 62.78%	H: 8.81%	N: 14.64%

¹H NMR (270MHz, CDCl₃):

δ = 0.15 (s, 6 H, CH₃-Si), 0.91 (s, 9 H, tBu-Si), 1.25 (s, 6 H, CH₃-C₅), 1.38 (s, 6 H, CH₃-C₂), 4.97 (s, 1 H, =C-H), 7.05 (1H, -NH₂), 8.97 (1H, -NH₂), 7.41 (d, 2 H, ³J = 6 Hz: C_{3,pyr.}-H), 8.62 (d, 2 H, ³J = 5.73 Hz: C_{2,pyr.}-H)

¹³C NMR (100.415 MHz, CDCl₃):

δ = -3.78 (CH₃-Si), 18.14 ((CH₃)₃C-Si), 26.18 ((CH₃)₃C-Si), 21.77, 24.38, 28.25, 31.06 (4 CH₃-C_{2/5} stark verbreitert, sehr klein), 73.51 ((CH₃)-C₅), 87.6 (HC=CNH₂), 91.85 ((CH₃)-C₂), 120.38 (C_{3,3'}pyr.), 146.01 (C₄pyr.), 150.43 (C_{2,2'}pyr.), 152.24 (NH₂C=CH), 173.15 (C=N)

²⁹Si NMR (53.545 MHz, CDCl₃) δ = 23.74

IR (KBr, Hostafon): ν = 3678w, 3292m, 3126m, 1629s, 1604m, 872s, 834s, 778s

3.2.2.4 2-[2,2,5,5-Tetramethylimidazol-1-oxyl-4-yl]-1-pyridin-4-yl-vinylamin (32)

a) Entsilylierung:

1.216 g (3.25 mmol) 2-[1-(tert.-Butyl-dimethylsilyloxy)-2,2,5,5-tetramethylimidazol-4-yl]-1-pyridin-4-yl-vinylamin werden in absolutem Tetrahydrofuran gelöst und mit 2.05 g (6.5 mmol) Tetrabutylammoniumfluoridtrihydrat versetzt, wobei sich die Lösung umgehend orange verfärbt. Man lässt über Nacht rühren und überprüft den Fortschritt der Entsilylierung

mittels DC (Kieselgel $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ 10:1) und destilliert nach Abschluss der Reaktion das Lösungsmittel im HV ab. Der ölige, zähe, tiefrote Rückstand wird mit Dichlormethan/Wasser aufgenommen und anschließend mehrmals mit Wasser ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wird nach Abfiltrieren des Trockenmittels am Rotationsverdampfer entfernt. Das Produkt bleibt hierbei in Form eines ockerfarbenen Pulvers zurück und besteht aus einem Gemisch des Radikals und der Hydroxyverbindung.

Rohausbeute: 749 mg (Ausbeute: 89%)

b) Oxidation:

749 mg (2.88 mmol) 2-[2,2,5,5-Tetramethylimidazol-4-yl]-1-pyridin-4-yl-vinylamin werden in Tetrahydrofuran gelöst und mit 3.44g (14.4 mmol) PbO_2 versetzt und 3h bei Raumtemperatur gerührt. Die dunkelrote Lösung wird danach filtriert und das Tetrahydrofuran im HV abdestilliert. Der ölige Rückstand wird wieder in Dichlormethan aufgenommen und über Cellite filtriert, um die letzten Reste des PbO_2 zu entfernen. Nach Abdestillieren von Dichlormethans verbleibt ein öliger, zäher Rückstand, der solange in Pentan gerührt wird, bis er sich zu einem feinen ockerfarbenen Pulver verfestigt. Durch mehrmaliges Waschen des Niederschlags mit Pentan oder n-Hexan lassen sich die letzten Reste silylhaltiger Nebenprodukte noch entfernen.

Dieser Ansatz wurde mehrmals durchgeführt und meist war es jedoch notwendig, das Produkt nochmals durch eine Säulenchromatographie über Kieselgel (Laufmittel: $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ 10:1) zu reinigen, so dass die Ausbeuten selten optimal waren.

Ausbeute: 679.6 mg (91%)

Elementaranalyse:

Ber.	C: 64.84%	H: 7.38%	N: 21.6%
Gef.	C: 64.64%	H: 6.7%	N: 21.42%

IR: 3339m, 3267m, 1631s, 1602s

ESR (in CH_3CN): Triplett

g-Wert: 2.007493

Hyperfeinkopplung a_N [G]: 14.5

3.2.2.5 2-[1-Hydroxy-2,2,5,5-tetramethylimidazol-4-yl]-1-pyridin-4-yl-vinylamin (31)

0.4g (1.54 mmol) 2-[2,2,5,5-Tetramethylimidazol-1-oxyl-4-yl]-1-pyridin-4-yl-vinylamin (32) werden in 45 ml entgastem Ethanol gelöst. Zu dieser gelben Lösung gibt man 10 ml einer wässrigen Hydrazinlösung und rührt 24h bei Raumtemperatur, wobei sich im Laufe der Reaktion die Lösung allmählich entfärbt. Nach Abdestillieren aller flüchtigen Komponenten verbleibt ein weißer Rückstand, welcher 5h im HV bei 50 °C getrocknet wird.

Elementaranalyse: $C_{14}H_{20}N_4O \cdot H_2O$ 278.35 g/mol

Ber.	C: 60.41%	H: 7.97%	N: 20.13%
Gef.	C: 60.03%	H: 8.15%	N: 20.91%

1H NMR (270MHz, $CDCl_3$):

δ = 1.18 (s, 6 H, CH_3-C^5), 1.28 (s, 6 H, CH_3-C^2), 5.11 (s, 1 H, =C-H), 7.61 (d, 2 H, $^3J = 6$ Hz: $C_{3,Pyr.-H}$), 8.62 (d, 2 H, $^3J = 5.73$ Hz: $C_{2,Pyr.-H}$), -N-OH 3.34, beide NH Signale nicht sichtbar.

^{13}C NMR (100.415 MHz, $CDCl_3$):

δ = 27.23, 24.33 (4 $CH_3-C^{2/5}$), 70.03 ($(CH_3)-C^5$), 85.36 ($HC=CNH_2$), 88.1 ($(CH_3)-C^2$), 120.62 ($C^{3,3'Pyr.}$), 144.62 ($C^{4Pyr.}$), 150.23 ($C^{2,2'Pyr.}$), 152.25 ($NH_2C^1=C^2$), 173.9 ($C=N$)

IR: 3273b (-OH), 3124m (-NH), 1627s, (C=N), 1603s (C=N)

3.2.2.6 2-[1-(tert.-Butyl-dimethylsilyloxy)-2,2,5,5-tetramethylimidazol-4-yl]-1-pyridin-3-yl-vinylamin (33)

Zu einer Lösung von 1.115g (4.13 mmol) 1-(tert.-Butyl-dimethylsilyloxy)-2,2,4,5,5-pentamethylimidazolin in 20 ml absolutem Tetrahydrofuran gibt man bei -75 °C 2.8 ml (4.54

mmol) einer 1.6 M n-Butyllithiumlösung in n-Hexan zu. Diese Lösung wird zuerst 45 min gerührt und dann kurz (10-15 min) aus dem Kühlbad genommen und bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem erneuten Abkühlen auf $-75\text{ }^{\circ}\text{C}$ überführt man diese Lösung in einen auf $-75\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlten Tropftrichter. Nun tropft man diese Lösung langsam (ca. 30 min) zu einer etherischen Lösung von 0.447g (4.13 mmol) 3-Cyanopyridin. Schon beim ersten Tropfen beginnt sich die Lösung gelbrot zu verfärben und wird dann im Laufe der Reaktion immer dunkler. Man lässt über Nacht rühren und langsam auf Raumtemperatur auftauen, wobei ein gelber Niederschlag ausfällt. Das Tetrahydrofuran wird abdestilliert und der rotbraune Rückstand wird dreimal mit absolutem n-Hexan gewaschen. Ein erstes NMR-Spektrum zeigt noch starke Verunreinigungen, so dass das Produkt noch mehrmals mit n-Pentan bei $-75\text{ }^{\circ}\text{C}$ gewaschen wird. Der gelbe Niederschlag wird in Methanol aufgenommen und mit 2n Salzsäure neutralisiert, auf einen pH-Wert 6-7 eingestellt und dann fällt man durch Zutropfen von Wasser das hydrolysierte gelbweiße Produkt aus. Der Niederschlag wird danach mit gekühltem Pentan dreimal nachgewaschen, was jedoch nicht alle Nebenprodukte entfernt. Eine weitere Aufreinigung erfolgt nun durch Säulenchromatographie mittels einer Kieselgelsäule und einem Laufmittel aus einer $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ 10:1 Mischung. Nach Abrotieren des Lösungsmittels wird das weißgelbe Produkt 5h bei $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ im HV getrocknet.

Ausbeute: 1.2g (78%)

Elementaranalyse: $\text{C}_{20}\text{H}_{34}\text{N}_4\text{OSi}$ 374,6 g/mol

Ber.	C: 64.13%	H: 9.15%	N:14.96%
Gef.	C: 63.92%	H: 9.09%	N:14.68%

^1H NMR (270MHz, CDCl_3):

$\delta = 0.15$ (s, 6 H, $\text{CH}_3\text{-Si}$), 0.91 (s, 9 H, tBu-Si), 1.27 (s, 6 H, $\text{CH}_3\text{-C}_5$), 1.40 (s, 6 H, $\text{CH}_3\text{-C}_2$), 4.88 (s, 1 H, =C-H), 7.32 (ddd, 1H, $\text{C}_{5,\text{PYR}}$, $^3J_{4,5}$ 7.8 Hz, $^3J_{5,6}$ 4.8 Hz, $^5J_{2,5}$ 0.7 Hz), 7.82 (ddd, 1H, $\text{C}_{4,\text{PYR}}$, $^3J_{4,5}$ 7.8 Hz, $^4J_{2,4}$ 2.2 Hz, $^4J_{4,6}$ 1.7 Hz), 8.62 (dd, 1H, $\text{C}_{6,\text{PYR}}$, $^3J_{5,6}$ 4.8 Hz, $^4J_{4,6}$ 1.7 Hz), 8.8 (dd, 1H, $\text{C}_{2,\text{PYR}}$, $^4J_{2,4}$ 2.2 Hz, $^5J_{2,5}$ 0.7 Hz)

^{13}C NMR (100.415 MHz, CDCl_3):

$\delta = -3.77$ ($\text{CH}_3\text{-Si}$), 18.16 ($(\text{CH}_3)_3\text{C-Si}$), 26.19 ($(\text{CH}_3)_3\text{C-Si}$), 21.84 , 24.54 , 28.24 , 31.16 (4 $\text{CH}_3\text{-C2/5}$ stark verbreitert, geringe Intensität), 73.51 ($(\text{CH}_3)\text{-C5}$), 78.34 (HC=CNH_2), 91.77 ($(\text{CH}_3)\text{-C2}$), 123.54 (C5,Pyr), 133.59 (C4,Pyr), 134.54 (C3,Pyr), 147.54 (C6,Pyr), 150.4 (C2,Pyr), 152.17 ($\text{NH}_2\text{C=CH}$), 173.25 (C=N)

IR (Nujol): 3303m (NH), 3128m (NH), 1631s (C=N), 1551m (C=N)

3.2.2.7 2-[2,2,5,5-Tetramethylimidazol-1-oxyl-4-yl]-1-pyridin-3-yl-vinylamin (35)

550 mg (1.47 mmol) 2-[1-(tert.-Butyl-dimethylsilyloxy)-2,2,5,5-tetramethylimidazol-4-yl]-1-pyridin-3-yl-vinylamin werden in 20 ml Tetrahydrofuran gelöst, mit 927 mg (2.94 mmol) Tetrabutylammoniumfluorid versetzt und 18h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Ablauf der Reaktion wird das Lösungsmittel abdestilliert und der rote, ölige Rückstand in ein Dichlormethan/Wasser-Gemisch aufgenommen. Die organische Phase wird dreimal mit Wasser ausgeschüttelt und anschließend über MgSO_4 getrocknet. Nach Abfiltrieren des Trockenmittels und Abrotieren des Lösungsmittels bleiben 325 mg (85%) eines öligen roten Produktes, welches noch mehrmals mit n-Hexan gewaschen wird. Der nun feste, rotorange Rückstand wird in 20 ml Dichlormethan aufgenommen und mit 1.5g (6.25 mmol) PbO_2 3h bei Raumtemperatur gerührt. Das PbO_2 wird danach von der orangefarbenen Lösung abzentrifugiert und zweimal mit wenig Dichlormethan nachgewaschen. Die Dichlormethan-Lösung wird etwas eingengt und zur Entfernung des restlichen PbO_2 über Cellite filtriert. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels verbleiben 299 mg (1.15 mmol, 78%) des orangefarbenen Radikals.

Elementaranalyse: $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{N}_4\text{O}$ 259.33 g/mol

Ber.	C: 64.84%	H: 7.38%	N: 21.6%
Gef.	C: 64.31%	H: 7.69%	N: 21.4%

IR (Nujol,KBr): 3290w (NH), 3152w (NH), 1630s , (C=N), 1561m (C=N)

ESR(in CH₃CN): Triplett

g-Wert: 2.00578

Hyperfeinkopplung a_N [G]: 14.7

3.2.2.8 2-[1-Hydroxy-2,2,5,5-tetramethylimidazol-4-yl]-1-pyridin-3-yl-vinylamin (34)

0.1g (0.385 mmol) 2-[2,2,5,5-Tetramethylimidazol-1-oxyl-4-yl]-1-pyridin-3-yl-vinylamin werden in 10 ml entgastem Ethanol gelöst. Nach Zugabe von 3 ml einer wässrigen Hydrazinlösung wird der Ansatz 1d bei Raumtemperatur gerührt. Im Laufe der Reaktion verändert sich die Farbe der Lösung von orangefarben nach hellgelb. Nach Abdestillieren der Lösungsmittel verbleibt ein weißgelber Rückstand, welcher durch Fällen aus Methanol mit Diethylether gereinigt wird. Das Produkt wird 5h bei 50 °C im HV getrocknet.

Ausbeute: 85 mg (85%) eines hellgelben Pulvers.

Elementaranalyse: C₁₄H₂₀N₄O * 2H₂O 296.36 g/mol

Ber.	C: 56.74%	H: 8.16%	N: 18.9%
Gef.	C: 56.13%	H: 8.25%	N: 19.5%

IR (Nujol, KBr): 3400br (OH), 3090w (NH), 1629s (C=N), 1550s (C=N)

¹H NMR (270MHz, CDCl₃):

δ = 1.17 (s, 6 H, CH₃-C₅), 1.24 (s, 6 H, CH₃-C⁵), 1.38 (s, 6 H, CH₃-C₂), 4.85 (s, 1 H, =C-H), 3.9 (s 1H, N-OH, breit) 7.31 (ddd, 1H, C_{5,PyR}, ³J_{4,5} 7.8 Hz, ³J_{5,6} 4.8 Hz, ⁵J_{2,5} 0.7 Hz), 7.80 (ddd, 1H, C_{4,PyR}, ³J_{4,5} 7.8 Hz, ⁴J_{2,4} 2.2 Hz, ⁴J_{4,6} 1.7 Hz), 8.59 (dd, 1H, C_{6,PyR}, ³J_{5,6} 4.8 Hz, ⁴J_{4,6} 1.7 Hz), 8.78 (dd, 1H, C_{2,PyR}, ⁴J_{2,4} 2.2 Hz, ⁵J_{2,5} 0.7 Hz)

^{13}C NMR (100.415 MHz, CDCl_3):

$\delta = 24.20$, 27.61 (4 $\underline{\text{C}}\text{H}_3\text{-C}2/5$), 73.45 ($(\text{CH}_3)\text{-}\underline{\text{C}}5$), 78.31 ($\underline{\text{C}}\text{H}=\text{CNH}_2$), 91.76 ($(\text{CH}_3)\text{-}\underline{\text{C}}2$), 123.52 ($\text{C}5,\text{Pyr}$), 133.55 ($\text{C}4,\text{Pyr}$), 134.53 ($\text{C}3,\text{Pyr}$), 147.50 ($\text{C}6,\text{Pyr}$), 150.1 ($\text{C}2,\text{Pyr}$), 152.13 ($\text{NH}_2\underline{\text{C}}=\text{CH}$), 173.24 ($\underline{\text{C}}=\text{N}$)

3.2.2.9 2-[1-(tert.-Butyl-dimethylsilyloxy)-2,2,5,5-tetramethylimidazol-4-yl]-1-pyridin-2-yl-vinylamin (36)

1.561g (5.782 mmol) 1-(tert.-Butyl-dimethylsilyloxy)-2,2,4,5,5-penta-methylimidazolin werden in 20 ml absolutem Diethylether gelöst und auf $-75\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt. Zu dieser klaren Lösung gibt man 3.64 ml n-BuLi in N-Hexan und rührt 45min im Kühlbad. Danach lässt man die Lösung 10min bei Raumtemperatur rühren und kühlt wieder ab, wobei beim Abkühlen ein weißer Niederschlag ausfällt. Diese Suspension lässt man nun soweit auftauen, dass sich der Niederschlag gerade eben wieder auflöst und überführt dann diese Lösung mit einer Teflonkanüle in einen vorgekühlten Tropftrichter. Im Verlauf von ca. 30min tropft man diese Lösung nun zu einer Lösung von 0.626g (5.782 mmol) 2-Cyanopyridin in 15 ml Diethylether. Die Reaktionslösung färbt sich allmählich rot und es fallen geringe Mengen eines gelbroten Niederschlags aus. Die Reaktion wird über Nacht gerührt und dabei langsam auf Raumtemperatur aufgetaut, man erhält eine dunkelrote Lösung mit wenig Niederschlag. Der Diethylether wird im HV eingeeengt, wobei während des Einengens deutlich mehr Niederschlag ausfällt. Der Niederschlag wird abzentrifugiert und mehrmals mit absolutem n-Pentan gewaschen, die überstehende Lösung wird verworfen, da sie noch große Anteile von Edukt und Nebenprodukte enthält. Der gelbbraune Rückstand wird in einem Glasfiltertiegel mit viel Wasser hydrolysiert und anschließend nochmals mit kaltem n-Hexan gewaschen. Zurück bleibt ein hellgelber öliger Rückstand, welcher säulenchromatographisch (Kieselgel, MeOH/ CHCl_3 , 10:1) aufgereinigt wird. Nach Abrotieren des Lösungsmittels und nach dem Trocknen der HV erhält man 0.974g (45%) des hellgelben Produktes.

Elementaranalyse: C₂₀H₃₄N₄OSi 374,6 g/mol

Ber.	C: 64.13%	H: 9.15%	N: 14.96%
Gef.	C: 63.78%	H: 9.38%	N: 14.55%

¹H NMR (270MHz, CDCl₃):

δ = 0.16 (s, 6 H, CH₃-Si), 0.92 (s, 9 H, tBu-Si), 1.28 (s, 6 H, CH₃-C₅), 1.39 (s, 6 H, CH₃-C₂), 5.29 (s, 1 H, =C-H), 7.24 (ddd, 1H, C_{5,PyR}, ³J_{4,5} 7.11 Hz, ³J_{5,6} 4.75 Hz, ⁴J_{3,5} 1.41 Hz), 7.68 (ddd, 1H, C_{4,PyR}, ³J_{3,4} 8.10 Hz, ³J_{4,5} 7.11 Hz, ⁴J_{4,6} 1.68 Hz), 7.75 (ddd, 1H, C_{3,PyR}, ³J_{3,4} 8.10 Hz, ⁴J_{3,5} 1.41 Hz, ⁵J_{3,6} 1.1 Hz), 8.59 (ddd, 1H, C_{6,PyR}, ³J_{5,6} 4.75 Hz, ⁴J_{4,6} 1.68 Hz, ⁵J_{3,6} 1.1 Hz)

¹³C NMR (67.808 MHz, CDCl₃):

δ = -3.81 (CH₃-Si), 18.13 ((CH₃)₃C-Si), 26.17 ((CH₃)₃C-Si), 21.91, 24.40, 28.38, 31.17 (4 CH₃-C_{2/5} stark verbreitert, geringe Intensität), 73.31 ((CH₃)-C₅), 84.25 (HC=CNH₂), 91.78 ((CH₃)-C₂), 119.67 (C_{5,PyR}), 123.60 (C_{4,PyR}), 136.43 (C_{3,PyR}), 148.82 (C_{6,PyR}), 151.01 (C_{2,PyR}), 152.89 (NH₂C1=C2), 173.25 (C4=N)

IR (Nujol, KBr): 3443s (NH), 3253w (NH), 1615s (C=N), 1536 (C=N)

3.2.2.10 2-[2,2,5,5-Tetramethylimidazol-1-oxyl-4-yl]-1-pyridin-2-yl-vinylamin (38)

974 mg (2.6 mmol) (2-[1-(tert.-Butyl-dimethylsilyloxy)-2,2,5,5-tetramethylimidazol-4-yl]-1-pyridin-2-yl-vinylamin löst man in 50 ml Tetrahydrofuran und versetzt diese gelborange Lösung mit 1.85g (5.2 mmol) Tetrabutylammoniumfluorid, dabei verfärbt sich die Lösung sofort dunkelrot. Man lässt 18h bei Raumtemperatur rühren und destilliert das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer ab. Den dunkelroten öligen Rückstand nimmt man mit Dichlormethan auf und schüttelt dreimal mit Wasser aus. Die Wasserphase wird zum Schluss nochmals mit Dichlormethan ausgeschüttelt und die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO₄ getrocknet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels bleibt ein rotes Öl zurück,

welches sich durch Rühren mit n-Hexan allmählich verfestigt. Der Rückstand wird in Diethylether suspendiert und solange mit Dichlormethan versetzt, bis sich alles gerade gelöst hat. Zu dieser Lösung gibt man 2.65g PbO₂ und rührt solange, bis sich im DC nur noch der Spot des Radikals beobachten lässt. Die rotorange Reaktionslösung wird auf die Hälfte eingengt und zentrifugiert, um den Großteil der PbO_x-Partikel zu entfernen. Danach wird die Lösung noch weiter eingengt und über Cellite filtriert, um die restlichen PbO_x-Partikel vollständig zu entfernen. Es verbleiben nach Abdestillieren des Lösungsmittels 786 mg (2.1 mmol) des orangeroten Radikals.

Elementaranalyse:

Ber.	C: 64.84 %	H: 7.38%	N: 21.6%
Gef.	C: 64.61%	H: 6.82%	N: 21.38%

IR (Nujol, KBr): 3391m (NH), 3275m (NH), 1613s (C=N), 1534s (C=N)

ESR(in CH₃CN): Triplett

g-Wert: 2.006343

Hyperfeinkopplung a_N [G]: 14.6

3.2.2.11 2-[1-Hydroxy-2,2,5,5-tetramethylimidazol-4-yl]-1-pyridin-2-yl-vinylamin (37)

0.1g (0.385 mmol) 2-[2,2,5,5-Tetramethylimidazol-1-oxyl-4-yl]-1-pyridin-2-yl-vinylamin werden in 15 ml entgastem Ethanol gelöst, mit 5 ml einer wässrigen Hydrazinlösung versetzt und einen Tag bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abdestillieren der Lösungsmittel verbleibt ein weißgelber Rückstand, welchen man in wenig Ethanol aufnimmt und mit Diethylether wieder ausfällt. Das hellgelbe Produkt wird 5h lang bei 50 °C im HV getrocknet.

Ausbeute: 85 mg (85%) eines hellgelben Pulvers.

Elementaranalyse:

Ber.	C: 64.59%	H: 7.74%	N: 21.52%
------	-----------	----------	-----------

Gef.	C: 63.71%	H: 7.85%	N: 20.98%
------	-----------	----------	-----------

IR (Nujol, KBr, cm^{-1}): $\nu = 3350\text{br}$ (OH), 3180w (NH), 1612 (C=N), 1532 (C=N)

$^1\text{H NMR}$ (270MHz, CDCl_3): $\delta = 1.34$ (s, 6 H, $\text{CH}_3\text{-C}_5$), 1.45 (s, 6 H, $\text{CH}_3\text{-C}_2$), 5.31 (s, 1 H, =C-H), 7.21 (ddd, 1H, $\text{C}_{5,\text{Pyr}}$, $^3J_{4,5}$ 7.12 Hz, $^3J_{5,6}$ 4.75 Hz, $^4J_{3,5}$ 1.40 Hz), 7.68 (ddd, 1H, $\text{C}_{4,\text{Pyr}}$, $^3J_{3,4}$ 8.10 Hz, $^3J_{4,5}$ 7.12 Hz, $^4J_{4,6}$ 1.68 Hz), 7.73 (ddd, 1H, $\text{C}_{3,\text{Pyr}}$, $^3J_{3,4}$ 8.10 Hz, $^4J_{3,5}$ 1.40 Hz, $^5J_{3,6}$ 1.1 Hz), 8.62 (ddd, 1H, $\text{C}_{6,\text{Pyr}}$, $^3J_{5,6}$ 4.75 Hz, $^4J_{4,6}$ 1.68 Hz, $^5J_{3,6}$ 1.1 Hz)

$^{13}\text{C NMR}$ (67.808 MHz, CDCl_3): $\delta = 24.1$, 27.9 (4 $\text{CH}_3\text{-C}_2/5$), 73.36 ((CH_3)- C_5), 84.34 ($\text{C}_2=\text{C}_1$), 91.81 ((CH_3)- C_2), 119.56 (C_5,Pyr), 123.63 (C_4,Pyr), 136.41 (C_3,Pyr), 148.78 (C_6,Pyr), 151.08 (C_2,Pyr), 153.02 ($\text{NH}_2\text{-C}_1=\text{C}_2$), 173.26 ($\text{C}_4=\text{N}$)

3.2.2.12 2-[1-(tert.-Butyl-dimethylsilyloxy)-2,2,5,5-tetramethylimidazol-4-yl]-1-chinolin-3-yl-vinylamin (40)

Es werden 0.426 g (0.0016 mol) 1-(tert.-Butyl-dimethylsilyloxy)-2,2,4,5,5-penta-methylimidazolin in 15 ml absolutem Diethylether mit einem 10%-igen Überschuss (1.1 ml) einer 1.6 molaren Lösung von n-BuLi in N-Hexan unter kräftigem Rühren und Kühlung mit einem Isopropanol/Trockeneisbad auf -78°C lithiiert. Dazu rührt man 45 min bei -75°C , lässt die Lösung dann weitere 10 min bei Raumtemperatur rühren und kühlt wieder ab, wobei je nach Konzentration der Lösung, das lithiierte Imidazolin ausfällt. Die klare gelbe Lösung, bzw. Suspension wird dann per Argondruck über eine dünne Teflonkanüle in einen vorgekühlten Tropftrichter überführt und von dort zu einer Lösung von 0.24 g (0.0016 mol) Chinolin-3-carbonsäurenitril in 10 ml absolutem Diethylether getropft. Beim Zutropfen des Nukleophils verfärbt sich das Reaktionsgemisch schlagartig blutrot. Lässt man die zunächst klare tiefrote Lösung langsam über Nacht auftauen, so bildet sich ein feiner hellroter Niederschlag. Der größte Teil des Lösungsmittel wird im HV abdestilliert; dabei fällt noch mehr von dem roten Niederschlag aus. Der Niederschlag wird abzentrifugiert, die überstehende Lösung abpipettiert und verworfen. Anschließend wird der Niederschlag noch

achtmal mit wenig Diethylether gewaschen, wobei immer wieder die Waschlösungen im DC (Kieselgel, $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$, 10:1) untersucht werden. Nach ca. 7 Waschungen ist nur mehr eine, fast mit der Front laufende Komponente zu erkennen. Der Niederschlag hellt sich zudem bei jedem Waschen ein wenig auf, bis er schließlich orange bleibt. Abschließend wäscht man nach demselben Verfahren noch fünfmal mit Pentan (die Waschlösungen sind anfangs tiefrot, nach dem dritten Mal aber bereits fast farblos). Man erhält nach dem Trocknen im HV 0.42 g (59%) eines gelborangefarbenen, feinen Pulvers, das im DC nur eine Komponente zeigt und NMR-spektroskopisch untersucht wird.

$^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3):

$\delta = 0.17$ (s, 6H, Si- CH_3), 0.92 (s, 9H, Si- tBu), 1.29 (s, 6H, C5- CH_3), 1.41 (s, 6H, C2- CH_3), 5.04 (s, 1H, C1=C2- H), 7.58 (t, 1H, C7- H -Chinolinyll), 7.73(t, 1H, C6- H -Chinolinyll), 7.86 (d, 1H, C5- H -Chinolinyll), 8.11 (d, 1H, C8- H -Chinolinyll), 8.264 (d, 1H, C4- H -Chinolinyll), 9.1 (d, 1H, C2- H),

Hydrolyse:

Der Rückstand wird in wenig Methanol aufgenommen und mit 2 Tropfen 2n HCl versetzt. Man erhält eine alkalisch reagierende, klare gelbe Lösung aus der durch weitere tropfenweise Neutralisation mit 2n HCl sofort ein gelblich-weißes Pulver ausfällt. Kommt man durch einen Überschuss an Säure in den Bereich unter pH 5, so löst sich der Niederschlag sofort wieder auf (Protonierung der aromatischen N-Atome). Durch tropfenweise Zugabe von 2n NaOH fällt der Niederschlag erneut aus. Am Neutralpunkt gibt man noch eine kleine Menge Wasser zu, um die Polarität des Lösungsmittels zu erhöhen und somit eine quantitative Fällung zu erzielen. Man saugt den Niederschlag mit einem Glasfildertiegel ab und wäscht mit viel kaltem Wasser und wenig kaltem N-Hexan. Nach 5h Trocknen im HV erhält man 0.379g (55 %) des hellgelben Produkts.

$^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, d^6 Aceton):

$\delta = 9.18$ (d, 1H, C2-H-Chinolinyll, $^4J_{2,4}$ 2.3Hz), 8.55 (d, 1H, C4-H-Chinolinyll, $^4J_{2,4}$ 2.3 Hz), 8.07. (ddd, 1H, C9-H-Chinolinyll, $^3J_{8,9}$ 8.53 Hz, restliche Kopplungen nicht aufgelöst), 7.86 (ddd, 1H, C6-H-Chinolinyll $^3J_{6,7}$ 8.11 Hz, restliche Kopplungen nicht aufgelöst), 7.79 (ddd, 1H, C8-H-Chinolinyll, $^3J_{8,9}$ 8.43 Hz, $^3J_{7,8}$ 6.86 Hz, $^4J_{6,8}$ 1.3Hz), 7.64 (ddd, 1H, C7-H-Chinolinyll, $^3J_{6,7}$ 8.1 Hz, $^3J_{7,8}$ 6.86 Hz, $^4J_{7,9}$ 1.2Hz), 5.24 (s, 1H, C1=C2-H), 1.43 (s, 6H, C2-CH₃), 1.36 (s, 6H, C5- CH₃), 0.97 (s, 9H, Si-tBu), 0.23 (s, 6H, Si- CH₃).

$^{13}\text{C-NMR}$ (67.808 MHz, d^6 Aceton):

$\delta = 174.95$ (C4=N-Imidazolin), 150.51 (NH_2 C1=C2), 150.33 (C2-Chinolinyll), 134.54 (C4-Chinolinyll), 132.91, 132.11, 131.78, 131.69, 130.99, 130.78, 129.34, 128.91 (aromatische C-Atome des Chinolinrestes), 93.30 (C2-Imidazolin), 87.91 (C1=C2), 75.24 (C5-Imidazolin), 27.45 (Me₃C-Si), 19.61 (MeC₃-Si), -2.61 (Me-Si).

$^{29}\text{Si-NMR}$ (54 MHz, CDCl_3): $\delta = 22.454$ (s, 1Si, Si- Schutzgruppe).

Elementaranalyse: $\text{C}_{24}\text{H}_{36}\text{N}_4\text{OSi}$ (424.66 g/mol)

Ber.	C: 67.88%	H: 8.54%	N: 13.19%
Gef.	C: 67.02%	H: 8.57%	N: 13.18%

IR (KBr, cm^{-1}): 3328m (NH), 3159w (NH), 1629ss (C=N), 1558ss (C=N)

3.2.2.13 2-[2,2,5,5-Tetramethylimidazol-1-oxyl-4-yl]-1-chinolin-3-yl-vinylamin (44)

0.08 g (0.188 mmol) 2-[1-(tert.-Butyl-dimethylsilyloxy)-2,2,5,5-tetramethylimidazol-4-yl]-1-chinolin-3-yl-vinylamin werden mit einem zweifachen Überschuss von $\text{tBu}_4\text{NF} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (0.12 g, 0.380 mmol) in 20 ml THF umgesetzt. Man erhält eine klare gelbe Lösung, welche 14h bei Raumtemperatur gerührt wird. Da die Abspaltung der Schutzgruppe nach dieser Zeit noch nicht vollständig ist, versetzt man die Lösung mit einer weiteren Spatelspitze $\text{tBu}_4\text{NF} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ und rührt nochmals 16h bei Raumtemperatur. Man destilliert jetzt das Lösungsmittel

ab und nimmt den gelblichen, öligen Rückstand in Dichlormethan auf. Man schüttelt die organische Phase viermal mit Wasser aus und extrahiert die schwach gelbe wässrige Phase anschließend noch dreimal mit Dichlormethan, trocknet über MgSO_4 und filtriert das Trockenmittel ab. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels bleibt ein orangefarbener öliger Rückstand, der beim Rühren mit n-Pentan einen schmutziggelben Niederschlag bildet. Dieser Rückstand wird wieder in THF aufgenommen und zur vollständigen Oxidation mit einem zweifachen Überschuss (90 mg/0.37 mmol) von PbO_2 versetzt. Nach 3h Rühren bei Raumtemperatur wird das PbO_x abzentrifugiert und die gelbe überstehende Lösung abpipettiert, stark eingengt und über Cellite filtriert. Das Produkt ist noch stark verunreinigt, so dass es säulenchromatographisch (Kieselgel, $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$, Gradient 1:0-10:1) aufgereinigt werden muss.

Es verbleiben nach Trocknen im HV 24.5 mg (40%) eines gelben Pulvers.

Elementaranalyse: $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{N}_4\text{O}$ (309.39 g/mol)

Ber.	C: 69.88 %	H: 6.84 %	N: 18.11 %
Gef.	C: 68.45 %	H: 6.70 %	N: 17.75 %

IR (Nujol, KBr, cm^{-1}): $\nu = 3393\text{m}$ (NH), 3164m (NH), 1631s (C=N), 1536s (C=N)

ESR (in CH_3CN): Triplett

g-Wert: 2.0074707

Hyperfeinkopplung a_N [G]: 14.5

3.2.2.14 2-[1-Hydroxy-2,2,5,5-tetramethylimidazol-4-yl]-1-chinolin-3-yl-vinylamin (42)

35 mg (0.113 mmol) werden in 15 ml Ethanol gelöst und mit 5 ml einer wässrigen Hydrazinlösung versetzt und 16h bei Raumtemperatur gerührt. Die anfangs gelbe Lösung entfärbt sich im Verlauf der Reaktion nahezu vollständig. Nach Abdestillieren aller flüchtigen Komponenten wird der weißgelbe Rückstand wieder in Ethanol aufgenommen und mit

Diethylether wieder ausgefällt. Man erhält 29 mg (0.093 mmol, 83%) des weißgelben Produkts.

Elementaranalyse: C₁₈H₂₂N₄O (310.39 g/mol)

Ber.	C: 69.65 %	H: 7.14 %	N: 18.05 %
Gef.	C: 68.81 %	H: 7.29 %	N: 17.74 %

IR (Nujol, KBr, cm⁻¹): $\nu = 3436_{br}$ (OH), 1622_s (C=N), 1591_m (C=N)

¹H-NMR (270 MHz, d⁶ DMSO):

$\delta = 9.16$ (d, 1H, C2-H-Chinolinyll, $^4J_{2,4}$ 2.3 Hz), 8.51 (d, 1H, C4-H-Chinolinyll, $^4J_{2,4}$ 2.3 Hz), 8.05 . (ddd, 1H, C9-H-Chinolinyll, $^3J_{8,9}$ 8.54 Hz, breites Signal, restliche Kopplungen nicht aufgelöst), 7.83 (ddd, 1H, C6-H-Chinolinyll, $^3J_{6,7}$ 8.10 Hz, breites Signal, restliche Kopplungen nicht aufgelöst), 7.77 (ddd, 1H, C8-H-Chinolinyll, $^3J_{8,9}$ 8.44 Hz, $^3J_{7,8}$ 6.85 Hz, $^4J_{6,8}$ 1.3Hz), 7.64 (ddd, 1H, C7-H-Chinolinyll, $^3J_{6,7}$ 8.1 Hz, $^3J_{7,8}$ 6.85 Hz, $^4J_{7,9}$ 1.2Hz), 5.23 (s, 1H, C1=C2-H), 3.62 (1H, N-OH), 1.49 (s, 6H, C2- CH₃), 1.39 (s, 6H, C5- CH₃).

¹³C-NMR (67.808 MHz, d⁶ Aceton):

$\delta = 174.97$ (C4=N-Imidazolin), 150.54 (NH₂C1=C2), 150.39 (C2-Chinolinyll), 134.57 (C4-Chinolinyll), 132.95 , 132.10 , 131.74 , 131.63 , 130.93 , 130.72 , 129.29 , 128.95 (aromatische C-Atome des Chinolinrestes), 93.30 (C2-Imidazolin), 87.91 (C1=C2), 75.24 (C5-Imidazolin), 32.54 , 29.71 , 25.91 , 23.21 (2 (CH₃)₂-C2/C5 Imidazolin)

3.2.2.15 2-[1-(tert.-Butyl-dimethylsilyloxy)-2,2,5,5-tetramethylimidazol-4-yl]-1-chinolin-2-yl-vinylamin (39)

0.426g (1.6 mmol) des 1-(tert.-Butyl-dimethylsilyloxy)-2,2,4,5,5-pentamethylimidazolins werden mit 1.1 ml BuLi (1.6 M in N-Hexan) in absolutem Diethylether bei - 75°C lithiiert. Man überführt das lithiierte Edukt in einen vorgekühlten Tropftrichter und tropft diese

Lösung im Verlauf von ca. 25min zu einer Lösung von 0.24g (0.0016 mol) Chinolin-3-carbonsäurenitril in 25 ml absolutem Diethylether bei ca. -55°C . Man erhält nach wenigen Tropfen eine tiefrote Lösung, aus der aber auch nach 12h kein Niederschlag ausfällt. Erst beim starkem Einengen der Lösung unter starker Kühlung fällt ein orangefarbener Niederschlag aus, der abzentrifugiert wird. Die überstehende tiefrote etherische Lösung zeigt im DC zwei Komponenten. Der Test mit verschiedenen Lösungsmitteln auf Löslichkeit, um das Rohprodukt von silylhaltigen Nebenprodukten zu trennen, zeigt, dass dieses Lithiumsalz sowohl in Heptan, n-Hexan, Pentan wie auch in Diethylether sehr gut löslich ist. Daher muss auf diese Art der Reinigung verzichtet werden, und das Rohprodukt wird direkt der Hydrolyse mit MeOH/HCl/H₂O unterworfen. Die orangerote Lösung hellt sich dabei merklich auf, und bei Zugabe weniger Tropfen 2n HCl fällt ein feiner gelblicher Niederschlag aus. Dieser wird über einen Glasfiliertiegel abgenutscht und mit reichlich kaltem Wasser und sehr wenig kaltem Pentan gewaschen. Man erhält nach Trocknen im HV 0.26 g (0.621 mmol; 38%) des Rohprodukts, welches im DC nach wie vor zwei Komponenten zeigt. Es wird über eine kurze Kieselgel-Säule mit Chloroform/MeOH-Laufmittel chromatographisch aufgearbeitet. Dabei sind zwei orangefarbene, deutlich erkennbare, getrennt voneinander laufende Banden auszumachen und ein Teil, welcher auf der Kieselgel-Säule in diesem Laufmittelgemisch nicht wandert. Die erste der beiden Fraktionen wird aufgefangen, der Rest verworfen. Im DC zeigt sich dann, dass auf der Säule eine Zersetzungsreaktion stattgefunden haben muss, da eine völlig neue Komponente auftritt. Deshalb wird die erste Fraktion erneut über eine Kieselgel-Säule säulenchromatographisch aufgereinigt, wobei jetzt lediglich reines Chloroform als Laufmittel eingesetzt wird. Bei der zweiten Säule bleibt wieder eine Fraktion sitzen, während die andere mit der Lösemittelfront läuft. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels verbleiben 190 mg (0.448 mmol, 28%) des hellgelben Produkts.

¹H-NMR (270 MHz, d⁶ Aceton):

$\delta = 8.96$ (d, 1H, C4-H-Chinolinyll, $^3J_{3,4}$ 9.08 Hz), 8.17 (d, 1H, C3-H-Chinolinyll, $^3J_{3,4}$ 8.96 Hz), 8.09. (ddd, 1H, C9-H-Chinolinyll, $^3J_{8,9}$ 8.51 Hz, restliche Kopplungen nicht aufgelöst), 7.98 (ddd, 1H, C6-H-Chinolinyll $^3J_{6,7}$ 8.18 Hz, restliche Kopplungen nicht aufgelöst), 7.80 (ddd, 1H, C8-H-Chinolinyll, $^3J_{8,9}$ 8.51 Hz, $^3J_{7,8}$ 6.97 Hz, $^4J_{6,8}$ 1.56 Hz), 7.63 (ddd, 1H, C7-H-

Chinolinyl, ${}^3J_{6,7}$ 8.16 Hz, ${}^3J_{7,8}$ 6.97 Hz, ${}^4J_{7,9}$ 1.24 Hz), 5.79 (s, 1H, C1=C2-H), 1.44 (s, 6H, C2-CH₃), 1.39 (s, 6H, C5-CH₃), 0.97 (s, 9H, Si-tBu), 0.23 (s, 6H, Si-CH₃).

${}^{13}\text{C}$ -NMR (67.808 MHz, d^6 Aceton):

δ = 175.01 (C₄=N-Imidazolin), 154.09 (NH₂C₁=C₂), 148.96 (C₂-Chinolinyl), 138.51, 131.78, 131.17, 129.98, 129.48, 128.93, 119.49 (aromatische C-Atome des Chinolinrestes), 93.31 (C₂-Imidazolin), 87.11 (NH₂C₁=C₂), 75.25 (C₅-Imidazolin), 27.45 (Me₃C-Si), 19.61 (Me₃C-Si), -2.59 (Me-Si).

IR (KBr, cm^{-1}):

3424m (NH), 3237w (NH), 1619ss (C=N), 1595s (C=N)

Elementaranalyse: C₂₄H₃₆N₄OSi (424.66 g/mol)

Ber.	C: 67.89 %	H: 8.54 %	N: 13.19 %
Gef.	C: 67.20 %	H: 8.89 %	N: 12.91 %

3.2.2.16 2-[2,2,5,5-Tetramethylimidazol-1-oxyl-4-yl]-1-chinolin-2-yl-vinylamin (43)

Zu einer Lösung von 0.28g (0.658 mmol) 2-[1-(tert.-Butyl-dimethylsilyloxy)-2,2,5,5-tetramethylimidazol-4-yl]-1-chinolin-2-yl-vinylamin (39) in 20 ml THF gibt man einen zweifachen Überschuss von 0.42 g (1.33 mmol) tBu₄NF * 3 H₂O; dabei erhält man eine klare gelbe Lösung, welche 14h bei Raumtemperatur gerührt wird. Da jedoch die Abspaltung der Schutzgruppe nach dieser Zeit noch nicht vollständig ist, versetzt man die Lösung mit einer weiteren Spatelspitze tBu₄NF * 3 H₂O und rührt nochmals 16h bei Raumtemperatur. Nach Ende der Reaktion wird Lösungsmittel abdestilliert und der gelbliche, ölige Rückstand in Dichlormethan aufgenommen. Man schüttelt die organische Phase viermal mit Wasser aus und extrahiert die schwach gelbe wässrige Phase anschließend noch dreimal mit Dichlormethan, trocknet über MgSO₄ und filtriert das Trockenmittel ab. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels erhält man ein gelborangefarbenes Öl, welches sich durch

Rühren in n-Hexan zu einem feinen Pulver verfestigen lässt. Das nur teiloxydierte Produkt wird wieder in THF aufgenommen und zur vollständigen Oxidation mit einem zweifachen Überschuss von PbO_2 (314 mg, 1.316 mmol) versetzt. Nach 5h Rühren bei Raumtemperatur wird das PbO_x abzentrifugiert und die gelbe, überstehende Lösung abpipettiert, stark eingengt und über Cellite filtriert. Das Radikal wird nochmals säulenchromatographisch (Kieselgel, $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$, 10:1) aufgereinigt, so dass nach Trocknen im HV 24.5 mg (40%) eines gelben Pulvers verbleiben.

Elementaranalyse: $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{N}_4\text{O} \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$ (309.40 g/mol)

Ber.	C: 69.88%	H: 6.84 %	N: 17.60 %
Gef.	C: 68.37%	H: 6.69%	N: 17.23%

IR (Nujol, KBr):

3436s (NH), 3246w (NH), 1619ss (C=N), 1595ss (C=N)

ESR (in CH_3CN): Triplett

g-Wert: 2.0074494

Hyperfeinkopplung a_N [G]: 14.4

3.2.2.17 2-[1-Hydroxy-2,2,5,5-tetramethylimidazol-4-yl]-1-chinolin-2-yl-vinylamin (41)

31.5 mg (0.102 mmol) werden in 20 ml Ethanol gelöst und mit 5 ml einer wässrigen Hydrazinlösung versetzt und 16h bei Raumtemperatur gerührt. Die anfangs gelborange Lösung entfärbt sich im Verlauf der Reaktion nahezu vollständig. Nach Abdestillieren aller flüchtigen Komponenten wird der weißgelbe Rückstand wieder in wenig Ethanol aufgenommen und mit Diethylether wieder ausgefällt. Man erhält 24 mg (0.077 mmol, 75%) des weißgelben Produkts.

Elementaranalyse: C₁₈H₂₂N₄O (310.39 g/mol)

Ber.	C: 69.65%	H: 7.14%	N: 18.05%
Gef.	C: 69.41%	H: 7.21%	N: 17.82%

IR (Nujol, KBr): 3451br (OH), 1621ss (C=N), 1585ss (C=N)

¹H-NMR (270 MHz, d⁶ Aceton):

δ = 8.98 (d, 1H, C4-H-Chinolinyll, ³J_{3,4} 9.11 Hz), 8.19 (d, 1H, C3-H-Chinolinyll, ³J_{3,4} 9.11 Hz), 8.10 (ddd, 1H, C9-H-Chinolinyll, ³J_{8,9} 8.50 Hz, restliche Kopplungen nicht aufgelöst), 7.99 (ddd, 1H, C6-H-Chinolinyll ³J_{6,7} 8.17 Hz, restliche Kopplungen nicht aufgelöst), 7.85 (ddd, 1H, C8-H-Chinolinyll, ³J_{8,9} 8.53 Hz, ³J_{7,8} 6.96 Hz, ⁴J_{6,8} 1.56 Hz), 7.67 (ddd, 1H, C7-H-Chinolinyll, ³J_{6,7} 8.16 Hz, ³J_{7,8} 6.96 Hz, ⁴J_{7,9} 1.24 Hz), 5.81 (s, 1H, C1=C2-H), 4.32 (1H N-OH), 1.49 (s, 6H, C2- CH₃), 1.42 (s, 6H, C5- CH₃)

¹³C-NMR (67.808 MHz, d⁶ Aceton):

δ = 175.11 (C4=N-Imidazolin), 154.12 (NH₂C1=C2), 148.99 (C2-Chinolinyll), 138.54, 131.81, 131.19, 129.97, 129.51, 129.32, 128.97, 119.53 (aromatische C-Atome des Chinolinrestes), 93.37 (C2-Imidazolin), 87.17 (NH₂C1=C2), 75.25 (C5-Imidazolin), 32.61, 29.79, 26.12, 23.26 (2 (CH₃)₂-C2/C5 Imidazolin)

3.2.2.18 C₄₆H₆₈N₆O₂Si₂ (46)

739 mg (2.73 mmol) 1-(tert.-Butyl-dimethylsilyloxy)-2,2,4,5,5-pentamethylimidazolin werden in 15 ml Et₂O gelöst, auf -75°C abgekühlt und mit 1.88 ml (3.003 mmol) 1.6M n-BuLi Lösung versetzt. Nach 45min Rühren unter Kühlung wird die Lösung für 15min bei Raumtemperatur gerührt und anschließend wieder auf -75°C abgekühlt, wobei ein Teil des Lithiumsalzes als weißer Niederschlag ausfällt. Zu dieser Suspension gibt man nun portionsweise 344 mg (1.37 mmol) Pyren-1,6-dicarbonsäurenitril, während der Zugabe färbt sich die Lösung sofort etwas dunkler und wird im Laufe der Reaktion violett. Nachdem die

Reaktionslösung langsam über Nacht aufgetaut ist, hat die Farbe von Violett nach Ziegelrot gewechselt und zudem ist ein ziegelroter Niederschlag ausgefallen, welcher im Gemisch mit dem unlöslichen gelbgrünen Pyren-1,6-dicarbonsäurenitril vorliegt. Der Diethylether wird im HV auf ca. $\frac{1}{4}$ des Volumens eingengt und danach der Niederschlag abzentrifugiert. Die überstehende rote Lösung wird verworfen und der Niederschlag solange mit je 10 ml Diethylether gewaschen, bis die Waschlösung eine konstant gelbe Färbung aufweist. Danach wird der Niederschlag in MeOH suspendiert, wobei sich nur das Produkt löst und das unlösliche Edukt zurückbleibt. Der Rückstand wird mehrmals mit viel MeOH ausgewaschen und anschließend für eine erneute Umsetzung im HV getrocknet. Nach Abdestillieren des Methanols bleibt ein grünes Pulver zurück, welches zuerst mit viel Wasser und anschließend mit wenig Diethylether nochmals gewaschen wird. Nach dem Trocknen im HV bei 50°C verbleiben 324 mg (0.408 mmol, 30%) des grünen Produkts.

Elementaranalyse: C₄₆H₆₈N₆O₂Si₂ (793.25 g/mol)

Ber.	C: 69.65%	H: 8.64%	N: 10.59%
Gef.	C: 68.37%	H: 8.49%	N: 10.36%

IR (Nujol, KBr): $\nu = 3484\text{w (NH)}$, 3455w (NH) , 1616m (C=N)

¹H NMR (270 MHz, CDCl₃):

$\delta = 0.18$ (s, 12H, CH₃-Si), 0.94 (s, 18H, tBu-Si), 1.29 (s, 12H, CH₃-C₅), 1.47 (s, 12H, CH₃-C₂), 4.89 (s, 1 H, =C-H), 8.07 (d, 2H, H-C3/8-Pyren, ³J_{2,3/7,8} 9.19 Hz), 8.09 (d, 2H, H-C4/9-Pyren, ³J_{4,5/9,10} 7.98 Hz), 8.17 (d, 2H, H-C5/10, ³J_{4,5/9,10} 7.98 Hz), 8.60 (d, 2H, H-C2/7, ³J_{2,3/7,8} 9.19 Hz)

¹³C NMR (67.808 MHz, CDCl₃):

$\delta = -3.52$ (CH₃-Si), 18.41 ((CH₃)₃C-Si), 26.46 ((CH₃)₃C-Si), 22.13 , 24.91 , 28.57 , 31.62 (4 CH₃-C2/5 stark verbreitert, geringe Intensität), 73.75 ((CH₃)-C₅), 90.42 (C₂=C1), 92.12 ((CH₃)-C₂), 125.15 , 125.92 , 125.19 , 126.60 , 127.99 , 128.90 , 131.53 , 135.23 , (8C-Pyren), 155.08 (NH₂C₁=C₂), 173.74 (C₄=N)

3.2.2.19 C₃₄H₃₈N₆O₂

1.07g (1.34 mmol) C₄₆H₆₈N₆O₂Si₂ (46) werden in 30 ml THF gelöst und mit 1.64g (5.2 mmol) tBu₄NF * 3 H₂O versetzt und 16h bei Raumtemperatur gerührt. Der Verlauf der Abspaltung verläuft sehr langsam und unvollständig, so dass noch einmal weitere 1.64g (5.2 mmol) tBu₄NF * 3 H₂O der Reaktionsmischung hinzugefügt werden und 16h gerührt wird. Das Lösungsmittel wird im HV abdestilliert und der rotbraune, zähe, ölige Rückstand in CH₂CL₂/H₂O aufgenommen. Die organische Phase wird fünfmal mit Wasser ausgeschüttelt und die Wasserphase anschließend noch zweimal mit Dichlormethan. Die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO₄ getrocknet, das Trockenmittel wird abfiltriert und das Lösungsmittel im HV abdestilliert. Zurück bleibt ein zähes, braunes Öl, welches wieder in THF aufgenommen wird und nach Zugabe von 2.5g (10.7 mmol) PbO₂ 5h bei Raumtemperatur gerührt wird. Nach Ende der Oxidation wird das PbO_x abzentrifugiert, die überstehende Lösung abpipettiert und im HV das Lösungsmittel abdestilliert. Der braune Rückstand wird in wenig Dichlormethan aufgenommen und über Cellite filtriert. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels und Trocknen im HV erhält man 55 mg (0.098 mmol) eines braunen Pulvers.

Elementaranalyse: C₃₄H₃₈N₆O₂ (562.71 g/mol)

Ber.	C: 72.57%	H: 6.81%	N: 14.93%
Gef.	C: 67.69%	H: 6.47%	N: 12.73%

ESR(in CHCl₃): Triplett

g-Wert: 2.007589

Hyperfeinkopplung a_N [G]: 14.5

3.2.2.20 1,2-Di-(1-(tert.-butyl-dimethylsilyloxy)-2,2,5,5-tetramethylimidazolin-4-yl)-ethylen (47)

In 10 ml THF werden 582 mg (2.15 mmol) 1-(tert.-Butyl-dimethylsilyloxy)-2,2,4,5,5-pentamethylimidazolin gelöst und auf -75°C abgekühlt. Zu dieser farblosen Lösung gibt man 1.88 ml n-BuLi (1.6M in N-Hexan) und rührt eine Stunde bei Raumtemperatur, wobei sich die Lösung allmählich gelb färbt. Nach dem Zutropfen von 155 μl Brom tritt sofort eine sehr deutliche Farbvertiefung auf, und es bildet sich allmählich ein weißer Niederschlag. Während des langsamen Auftauens auf Raumtemperatur löst sich der Niederschlag jedoch wieder auf und die Lösung färbt sich intensiv rot. Das Lösungsmittel wird im HV abdestilliert und das rote, zähflüssige Öl in viel Chloroform aufgenommen, dabei erhält man eine rotbraune Lösung und einen weißen Rückstand (LiBr). Die organische Phase wird dreimal mit je 20 ml Wasser ausgeschüttelt, und die gelbgefärbten Waschlösungen werden nochmals mit Chloroform gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO_4 getrocknet und nach Abfiltrieren des Trockenmittels im HV eingeengt. Zurück bleibt ein brauner Rückstand, welcher sich nur wenig in Chloroform und Aceton, jedoch sehr gut in n-Hexan löst. Daher lassen sich alle Verunreinigungen durch vorsichtiges Waschen mit wenig kaltem Aceton entfernen, was sich jedoch dennoch sehr stark auf die Ausbeute auswirkt. Man erhält 87 mg (0.16 mmol, 7.4 %) eines weißen Pulvers.

Elementaranalyse: $\text{C}_{28}\text{H}_{56}\text{N}_4\text{O}_2\text{Si}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (554.96 g/mol)

Ber.	C: 60.60%	H: 10.53%	N: 10.10%
Gef.	C: 60.54%	H: 10.70%	N: 10.00%

^1H NMR (270 MHz, CDCl_3):

$\delta = 0.12$ (s, 12H, $\text{CH}_3\text{-Si}$), 0.94 (s, 18H, tBu-Si), 1.15 (s, 12H, $\text{CH}_3\text{-C}_5$), 1.53 (s, 12H, $\text{CH}_3\text{-C}_2$), 7.46 (s, 2 H, =C-H)

^{13}C NMR (100.415 MHz, CDCl_3):

$\delta = -3.72$ ($\text{CH}_3\text{-Si}$), 18.22 ($(\text{CH}_3)_3\text{C-Si}$), 26.29 ($(\text{CH}_3)_3\text{C-Si}$), 20.71 , 23.9 , 27.55 , 30.59 (4 $\text{CH}_3\text{-C}_{2/5}$ stark verbreitert, wenig intensiv), 73.55 ($(\text{CH}_3)\text{-C}_5$), 93.45 ($(\text{CH}_3)\text{-C}_2$), 128.58 (HC=CH), 170.10 (C=N)

IR (Nujol, KBr): $\nu = 1627$ (C=N)

3.2.2.21 1,2 Di-(2,2,5,5-tetramethylimidazolin-1-oxyl-4-yl)-ethylen (48)

60 mg (0.11 mmol) 1,2 Di-(1-(tert.-butyl-dimethylsilyloxy)-2,2,5,5-tetramethylimidazolin-4-yl)-ethylen werden in 20 ml THF gelöst und mit 138 mg (0.44 mmol) $t\text{Bu}_4\text{NF} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ versetzt und 18h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Ende der Reaktion wird das Lösungsmittel im HV abdestilliert und der ölige Rückstand in $\text{CHCl}_3/\text{H}_2\text{O}$ aufgenommen. Die Chloroformphase wird mehrmals mit Wasser ausgeschüttelt und anschließend über MgSO_4 getrocknet. Nach Abfiltrieren des Trockenmittels und Abdestillieren des Lösungsmittels erhält man einen gelbweißen Rückstand welcher aus 3-4 Verbindungen besteht. Der Rückstand wird ohne weitere Reinigung wieder in THF aufgenommen und mit 131 mg PbO_2 oxidiert. Nach Abzentrifugieren der PbO_x Rückstände wird die restliche Lösung über Cellite filtriert und danach über MgSO_4 getrocknet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wird der gelbweiße Rückstand in Essigester aufgenommen und säulenchromatographisch aufgereinigt (Kieselgel Petrolether/Essigester 3:2). Nach dem Trocknen verbleiben 15 mg eines gelbweißen Pulvers, welches immer noch Verunreinigungen aufweist.

ESR (in CHCl_3): fünf Linien, Triplett mit Wechselwirkung

g-Wert: 2.001174

Hyperfeinkopplung a_N [G]: 7.21

3.2.3 Metallkomplexe

3.2.3.1 Dichloro-triethylphosphan-(2-[2,2,5,5-tetramethylimidazol-1-oxyl-4-yl]-1-pyridin-4-yl-vinylamin)-palladium(II) (52)

Zu einer roten Lösung von 90.98 mg (0.15 mmol) $[\text{PEt}_3\text{PdCl}(\mu\text{-Cl})_2]$ in 3-5 ml Dichlormethan tropft man eine orangefarbene Lösung von 80 mg (0.31 mmol) 2-[2,2,5,5-Tetramethylimidazol-1-oxyl-4-yl]-1-pyridin-4-yl-vinylamin (31) in 3 ml Dichlormethan. Die

Lösung wird einen Tag bei Raumtemperatur gerührt, wobei außer einer leichten Farbaufhellung keine Veränderung zu beobachten ist; zudem wird der Fortgang der Reaktion mittels Dünnschichtchromatographie verfolgt. Nachdem nur noch ein Spot auf dem Chromatogramm zu sehen ist, wird das Lösungsmittel im Vakuum eingeeengt und das zurückbleibende gelbe Pulver mehrmals mit sehr wenig kaltem Methanol gewaschen. Ein Teil des Produktes löst sich dabei jedoch in Methanol, wie an der gelbgefärbten Waschlösung zu erkennen ist. Der Rückstand wird anschließend getrocknet, in wenig Diethylether aufgenommen und filtriert. Nach dem Trocknen im HV verbleiben 45 mg (27%) eines gelben feinen Pulvers.

Durch Überschichten einer Dichlormethanolösung mit n-Pentan konnten für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten werden.

Elementaranalyse: $C_{20}H_{34}Cl_2N_4OPPd \cdot \frac{1}{2} H_2O$ (563.82 g/mol)

Ber.	C: 42.61%	H: 6.26%	N: 9.94%
Gef.	C: 42.36%	H: 6.09%	N: 9.72%

IR (KBr, cm^{-1}): $\nu = 3414$ (NH), 1612 (C=N, Imid.), 1578 (C=N, Pyr.)

ESR (in CH_3CN): Triplett

g-Wert: 2.007839

Hyperfeinkopplung a_N [G]: 14.5

3.2.3.2 Dichloro-triethylphosphan-(2-[2,2,5,5-tetramethylimidazol-1-oxyl-4-yl]-1-pyridin-3-yl-vinylamin)-palladium(II) (53)

63.2 mg (0.24 mmol) 2-[2,2,5,5-Tetramethylimidazol-1-oxyl-4-yl]-1-pyridin-3-yl-vinylamin (35) werden in 3 ml Methanol gelöst und zu einer Lösung von 71.9 (0.12 mmol) $[PEt_3PdCl(\mu-Cl)]_2$ in 2-3 ml Dichlormethan getropft. Die entstehende klare gelborange Lösung wird einen Tag bei Raumtemperatur gerührt und anschließend vorsichtig mit Pentan versetzt, wobei ein gelborangefarbener Niederschlag ausfällt. Dieser Niederschlag enthält noch einige Verunreinigungen, so dass er säulenchromatographisch gereinigt werden muss (Kieselgel,

Petrolether/Essigester 3:2). Nach der Aufreinigung wird das Lösungsmittel abgedampft und das feine gelborange Pulver fünf Stunden im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 31 mg (23%)

Elementaranalyse: $C_{20}H_{34}Cl_2N_4OPd \cdot \frac{1}{2} H_2O$ (563.82 g/mol)

Ber.	C: 42.61%	H: 6.26%	N: 9.94%
Gef.	C: 42.45%	H: 6.23%	N: 9.86%

IR (KBr, cm^{-1}): $\nu = 3395$ (NH), 1613 (C=N, Imid.), 1581 (C=N, Pyr.)

ESR (in CH_3CN): Triplett

g-Wert: 2.0072607

Hyperfeinkopplung a_N [G]: 14.6

3.2.3.3 Dichloro-triethylphosphan-(2-[2,2,5,5-tetramethylimidazol-1-oxyl-4-yl]-1-pyridin-2-yl-vinylamin)-palladium(II) (54)

68 mg (0.26 mmol) 2-[2,2,5,5-Tetramethylimidazol-1-oxyl-4-yl]-1-pyridin-2-yl-vinylamin (38) werden in 3 ml Methanol gelöst und mit 3 ml einer Lösung von 77.9 mg (0.13 mmol) $[PEt_3PdCl(\mu-Cl)]_2$ in Dichlormethan versetzt. Die klare orangefarbene Lösung wird zuerst bei Raumtemperatur vier Stunden gerührt und dann kurz unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Während des anschließenden Abkühlens im Eisbad wird langsam n-Pentan zugetropft, bis der Komplex auszufallen beginnt. Der Niederschlag wird von der Lösung abzentrifugiert, mehrmals mit wenig kaltem Methanol gewaschen und durch zweimaliges Umfällen aus Dichlormethan mittels Pentan weiter aufgereinigt. Nach dem üblichen Trocknen im Ölpumpenvakuum verbleiben 38 mg (26%) eines feinen gelben Pulvers.

Elementaranalyse: $C_{20}H_{34}Cl_2N_4OPd \cdot \frac{1}{2} H_2O$ (563.82 g/mol)

Ber.	C: 42.61%	H: 6.26%	N: 9.94%
Gef.	C: 42.58%	H: 6.47%	N: 9.87%

IR (KBr, cm^{-1}): $\nu = 3397$ (NH), 1610 (C=N, Imid.), 1582 (C=N, Pyr.)

ESR (in CH₃CN): Triplett

g-Wert: 2.0075041

Hyperfeinkopplung a_N [G]: 14.5

3.2.3.4 Chloro-tributylphosphan-(2-[2,2,5,5-tetramethylimidazol-1-oxyl-4-yl]-1-chinolin-2-yl-vinylamin)-palladium(II) (56)

67 mg (0.22 mmol) 2-[2,2,5,5-Tetramethylimidazol-1-oxyl-4-yl]-1-chinolin-2-yl-vinylamin werden in 4 ml Dichlormethan gelöst und mit 127 μ l Natriummethanolatlösung deprotoniert. Zu dieser orangefarbenen Lösung gibt man eine rote Lösung von 83.2 mg [Bu₃PPdCl₂]₂ in 3 ml Dichlormethan, wobei sich die Farbe der Lösung sofort nach Weinrot verändert und leicht eintrübt. Die Lösung wird noch drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend zentrifugiert man das ausgefallene Natriumchlorid ab. Die überstehende rote Lösung wird eingedampft, wobei ein roter öliger Rückstand verbleibt, welcher wiederum in Dichlormethan aufgenommen wird. Der Versuch, den Komplex mit n-Pentan, Diethylether oder auch n-Hexan zu fällen, scheitert, da sich der Komplex selbst bei -75 °C in n-Pentan löst. Der Komplex wird durch Säulenchromatographie (Kieselgel; Dichlormethan/Methanol 10:1) aufgereinigt, nach dem Einrotieren anschließend in wenig N-Hexan aufgenommen und über Nacht gerührt, wobei sich ein gelber Niederschlag abscheidet. Der Rückstand wird abzentrifugiert, einmal mit wenig kaltem n-Hexan gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Man erhält 41 mg (Ausbeute 29%) eines mikrokristallinen gelben Pulvers.

Elementaranalyse: C₃₀H₄₇ClN₄OPPd * H₂O (670.59 g/mol)

Ber.	C: 53.73%	H: 7.37%	N: 8.35%
Gef.	C: 53.26%	H: 7.15%	N: 7.94%

IR (KBr, Nujol, cm⁻¹): ν = 3355 (NH), 1601 (C=N), 1584 (C=N)

ESR (in CH₃CN): Triplett

g-Wert: 2.000783

Hyperfeinkopplung a_N [G]: 14.6

3.2.3.5 Dichloro- (2-[2,2,5,5-tetramethylimidazol-1-oxyl-4-yl]-1-pyridin-4-yl-vinylamin)-palladium (II) (57)

In 3 ml Methanol werden 56 mg (0.216 mmol) 2-[2,2,5,5-Tetramethylimidazol-1-oxyl-4-yl]-1-pyridin-4-yl-vinylamin (32) langsam mit einer Lösung von 63 mg (0.216 mmol) Natriumtetrachloropalladat in 4 ml Methanol versetzt, wobei sich sofort ein dunkelgelber Niederschlag bildet. Die Reaktionslösung wird drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend auf die Hälfte des Volumens eingengt. Der Niederschlag wird abzentrifugiert und je viermal zuerst mit einer geringen Menge kaltem Methanol und dann mit Diethylether gewaschen. Nach dem Trocknen verbleiben 66 mg (Ausbeute: 70%) eines gelborangenfarbenen Pulvers.

Elementaranalyse: C₁₄H₁₉Cl₂N₄OPd (436.65 g/mol)

Ber.	C: 38.51%	H: 4.39%	N: 12.83%
Gef.	C: 38.33%	H: 5.05%	N: 12.26%

IR (Nujol auf CsI, cm⁻¹): ν = 3400 (N-H), 1632 (C=N, Imid), 1615 (C=N, Pyr)

ESR (in CH₃CN): Triplett

g-Wert: 2.0007635

Hyperfeinkopplung a_N [G]: 14.5

3.2.3.6 Dichloro- (2-[2,2,5,5-tetramethylimidazol-1-oxyl-4-yl]-1-pyridin-3-yl-vinylamin)-palladium (II) (58)

63 mg (0.24 mmol) Di-(acetonitril)-dichloropalladium (II) werden in 10 ml Acetonitril suspendiert. Nach direkter Zugabe von 63 mg (0.24 mmol) 2-[2,2,5,5-Tetramethylimidazol-1-oxyl-4-yl]-1-pyridin-3-yl-vinylamin (35) Pulver klärt sich die trübe gelbe Suspension sofort auf, und färbt sich deutlich dunkler. Nach ca. 15 min Rühren bei Raumtemperatur beginnt sich die Lösung wieder einzutrüben und es fällt ein gelborangefarbener Niederschlag aus. Die Reaktionslösung wird auf die Hälfte eingengt, der entstandene Niederschlag abzentrifugiert, je zweimal mit wenig kaltem Acetonitril und Diethylether gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Man erhält 93 mg (87.8%) eines gelborangefarbenen Pulvers.

Elementaranalyse: C₁₄H₁₉Cl₂N₄OPd (436.65g/mol)

Ber.	C: 38.51%	H: 4.39%	N: 12.83%
Gef.	C: 38.76%	H: 4.72%	N: 11.76%

IR (KBr, cm⁻¹): $\nu = 3365$ (N-H), 1614 (C=N, Imid.), 330, 324 (Pd-Cl)

ESR (in CH₃CN): Triplett

g-Wert: 2.008164

Hyperfeinkopplung a_N [G]: 14.5

3.2.3.7 Dichloro- (2-[2,2,5,5-tetramethylimidazol-1-oxyl-4-yl]-1-chinolin-3-yl-vinylamin)-palladium (II) (60)

In 3 ml Methanol werden 50 mg (0.16 mmol) 2-[2,2,5,5-Tetramethylimidazol-1-oxyl-4-yl]-1-chinolin-3-yl-vinylamin (44) gelöst und mit einer Lösung von 47 mg (0.16 mmol) Na₂PdCl₄ in 2 ml Methanol versetzt und bei Raumtemperatur gerührt. Nach ca. 30s beginnt ein feiner orangefarbener Niederschlag auszufallen, der mit der Zeit immer mehr wird. Diese Suspension wird zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt und danach zentrifugiert man den Niederschlag ab und verwirft die überstehende Lösung. Der orangefarbene Rückstand wird mehrmals mit geringen Mengen an Methanol und Wasser gewaschen und anschließend in Aceton aufgenommen. Das Lösung wird wieder eingeeengt, der verbleibende Rückstand mit Diethylether gerührt und anschließend im Ölpumpenvakuum fünf Stunden bei ca. 50 °C getrocknet.

Ausbeute 55 mg (71%) orangefarbenes Pulver

Elementaranalyse: Gemisch

IR (KBr, cm⁻¹): $\nu = 3365$ (N-H), 1617 (C=N)

3.2.3.8 Dichloro- (2-[2,2,5,5-tetramethylimidazol-1-oxyl-4-yl]-1-chinolin-2-yl-vinylamin)-palladium (II) (Weg 1) (59)

50 mg (0.16 mmol) 2-[2,2,5,5-Tetramethylimidazol-1-oxyl-4-yl]-1-chinolin-2-yl-vinylamin werden in 3 ml Methanol gelöst. Zu dieser klaren gelben Lösung gibt man langsam 2 ml einer rotbraunen Lösung von 47 mg (0.16 mmol) Na_2PdCl_4 in Methanol, wobei sich die Reaktionslösung sofort rot färbt. Nach ca. einer Minute Rühren bei Raumtemperatur beginnt sich die Lösung einzutrüben und es fällt langsam ein rotoranger Niederschlag aus. Nach weiteren 2 h Rühren wird der Niederschlag abzentrifugiert und mehrmals mit kleinen Mengen kaltem Methanol und Wassers gewaschen. Der nun ölige Rückstand wird in Methanol aufgenommen und langsam in der Kälte (Eisbad) mit Diethylether wieder ausgefällt, wobei diese Prozedur dreimal wiederholt werden muss, bis das Produkt wieder als Pulver anfällt. Nach dem Trocknen verbleiben 31 mg (40%) eines ockerfarbenen Pulvers.

Elementaranalyse: Gemisch aus 3 verschiedenen Komplexen.

3.2.3.9 Dichloro- (2-[2,2,5,5-tetramethylimidazol-1-oxyl-4-yl]-1-chinolin-2-yl-vinylamin)-palladium (II) (Weg 2) (59)

Zu einer klaren gelben Lösung von 60 mg (0.23 mmol) Di-(acetonitril)-di-chloropalladium(II) in 10 ml Acetonitril gibt man 71 mg (0.23 mmol) des pulvrigen 2,2,5,5-Tetramethylimidazol-1-oxyl-4-yl]-1-chinolin-2-yl-vinylamin (43). Sofort nach Zugabe des Liganden färbt sich die Reaktionslösung tiefrot, und nach ca. 30min beginnt ein orangefarbener Niederschlag auszufallen. Die Lösung wird etwas eingeeengt und über Nacht gerührt. Der entstandene Niederschlag wird abzentrifugiert und je zweimal mit wenig kaltem Acetonitril und Diethylether gewaschen. Nach Trocknen im Ölpumpenvakuum erhält man 72 mg (64%) eines orangefarbenen Pulvers.

Elementaranalyse: $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{OPd} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (504.73g/mol)

Ber.	C: 42.83%	H: 4.59%	N: 11.10%
Gef.	C: 42.98%	H: 4.52%	N: 10.95%

IR (KBr, cm^{-1}): $\nu = 3436$ (N-H), 1615 (C=N, (Imid), 338, 328 (Pd-Cl)

ESR (in CH_3CN): Triplett

g-Wert: 2.0007943

Hyperfeinkopplung a_N [G]: 14.4

3.2.3.10 $C_{20}H_{24}IN_4OPd$ (61)

Zu einer Lösung von 50 mg (0.19 mmol) 2-[2,2,5,5-Tetramethylimidazol-1-oxyl-4-yl]-1-pyridin-4-yl-vinylamin (32) und 110 mg (0.19 mmol) $Pd(dba)_2$ in ca. 10 ml Benzol gibt man 30.8 μ l (0.266 mmol, 1.4facher Überschuss) Iodbenzol. Die anfangs violette Lösung färbt sich nach fünf Minuten Rühren bei Raumtemperatur rötlich und nach 45 Minuten bei 50 °C gelbgrünlich. Das Lösungsmittel wird danach abdestilliert und der ockerfarbene Rückstand in Dichlormethan aufgenommen und mit n-Pentan wieder ausgefällt. Nach Abzentrifugieren des Rückstandes wird dieser mehrmals mit wenig Diethylether gewaschen und einen Tag im Ölpumpenvakuum bei 50 °C getrocknet. Man erhält 78 mg (72%) eines ockerfarbenen Pulvers.

Elementaranalyse: $C_{20}H_{24}IN_4OPd \cdot 3/4 C_6H_6$

Ber.	C: 46.83%	H: 4.57%	N: 8.92%
Gef.	C: 46.75%	H: 4.84%	N: 9.03%

IR (KBr, cm^{-1}): $\nu = 3435_w$ (N-H), 1629_s (C=N)

ESR (in CH_3CN): Triplett

g-Wert: 2.0006438

Hyperfeinkopplung a_N [G]: 13.6

3.2.3.11 $C_{20}H_{24}IN_4OPd$ (62)

50 mg (0.19 mmol) 2-[2,2,5,5-Tetramethylimidazol-1-oxyl-4-yl]-1-pyridin-3-yl-vinylamin (35) und 110 mg (0.19 mmol) $Pd(dba)_2$ werden in 10 ml Benzol gelöst und mit 30.8 μ l Iodbenzol versetzt. Die Durchführung und Aufarbeitung erfolgt analog Versuch 3.2.3.9. Man erhält 56 mg (54%) eines ockerfarbenen Pulvers.

Elementaranalyse: $C_{20}H_{24}IN_4OPd \cdot 3/4 C_6H_6$

Ber.	C: 46.83%	H: 4.57%	N: 8.92%
Gef.	C: 47.01%	H: 4.50%	N: 9.22%

IR (KBr, cm^{-1}): $\nu = 3441$ (N-H), 1637 (C=N), 1613

ESR (in CH_2Cl_2): Triplett

g-Wert: 2.0007112

Hyperfeinkopplung a_N [G]: 13.8

3.2.3.12 $C_{24}H_{26}IN_4OPd$ (64)

In 12 ml Benzol werden 50 ml (0.16 mmol) 2-[2,2,5,5-Tetramethylimidazol-1-oxyl-4-yl]-1-chinolin-3-yl-vinylamin (44) und 92 mg (0.16 mmol) $Pd(dba)_2$ gelöst und mit 25.4 μ l (0.22 mmol, 1.4facher Überschuss) Iodbenzol versetzt. Die violette Lösung wird auf 50°C erwärmt und zwei Stunden gerührt, wobei sich die Farbe nach Gelbgrün verändert. Das Lösungsmittel wird anschließend abgedampft und der orangefarbene Rückstand wieder in Dichlormethan aufgenommen und mit Pentan gefällt. Nach mehrmaligem Waschen mit einem Gemisch aus Diethylether und n-Pentan wird das Produkt im Ölpumpenvakuum getrocknet. Ausbeute 66 mg (67%)

Elementaranalyse: $C_{24}H_{26}IN_4OPd$ (619.82 g/mol)

Ber.	C: 46.51%	H: 4.23%	N: 9.04%
Gef.	C: 46.97%	H: 4.42%	N: 8.57%

IR (KBr, cm^{-1}): $\nu = 3435$ (N-H), 3362 (N-H), 1622 (C=N)

ESR (in CH_2Cl_2): Triplett

g-Wert: 2.0008625

Hyperfeinkopplung a_N [G]: 14.1

3.2.3.13 C₂₄H₂₆N₄OPd (63)

Zu einer Lösung von 50 mg (0.16 mmol) 2-[2,2,5,5-Tetramethylimidazol-1-oxyl-4-yl]-1-chinolin-2-yl-vinylamin (43) und 92 mg (0.16 mmol) Pd(dba)₂ in 10 ml Benzol werden 25.4 µl (0.22 mmol, 1.4facher Überschuss) Iodbenzol getropft. Die violette Lösung wird auf 50°C erwärmt und eine Stunde gerührt, wobei sich die Lösung gelbgrün verfärbt und ein dunkler Niederschlag ausfällt (Pd⁰). Der Niederschlag wird abzentrifugiert und verworfen; die überstehende Lösung wird abgedampft und der gelborange Rückstand wieder in Dichlormethan aufgenommen und mit Pentan gefällt. Nach mehrmaligem Waschen mit einem Gemisch aus Diethylether und Pentan wird das Produkt im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Elementaranalyse: C₂₄H₂₆N₄OPd (619.82 g/mol)

Ber.	C: 46.51%	H: 4.23%	N: 9.04%
Gef.	C: 46.91%	H: 4.32%	N: 8.74%

IR (KBr, cm⁻¹): ν = 3442 (N-H), 3389 (N-H), 1618 (C=N)

ESR (in CH₂Cl₂): Triplett

g-Wert: 2.0008012

Hyperfeinkopplung a_N [G]: 14.0

3.2.3.14 {[(Ph₃P)₂Pt(C₁₈H₂₀N₄O)]BF₄ }₂Pt(PPh₃)₂(BF₄)₂ (69)

34 mg (0.11 mmol) 2-[2,2,5,5-Tetramethylimidazol-1-oxyl-4-yl]-1-chinolin-3-yl-vinylamin (44) werden in 3 ml Methanol vorgelegt und mit 63 µl Natriummethanolatlösung deprotoniert. Diese Lösung wird fünf Minuten bei Raumtemperatur gerührt und dann mit 92 mg (0.055 mmol) [(PPh₃)₂PtCl]₂(BF₄)₂ versetzt, wobei kaum eine Farbveränderung zu beobachten ist. Nach dreistündigem Rühren bei Raumtemperatur wird das Lösungsmittel abgedampft und der gelbe Rückstand zweimal mit jeweils 10 ml Wasser gewaschen. Anschließend wird der Rückstand unter leichtem Erwärmen getrocknet und mit n-Pentan aus Dichlormethan ausgefällt. Man erhält einen intensiv gelbgefärbten Niederschlag, welcher noch mehrmals mit Diethylether gewaschen wird, bevor er im Ölpumpenvakuum getrocknet wird. Ausbeute 97 mg (73%).

Elementaranalyse: $C_{144}H_{130}B_4F_{16}N_8O_2P_6Pt_3$ (3122.96g/mol)

Ber.	C: 55.38%	H: 4.20%	N: 3.59%
Gef.	C: 53.12%	H: 3.72%	N: 3.44%

IR (KBr, cm^{-1}): $\nu = 3442w$ (N-H), $3389w$ (N-H), $1618ss$ (C=N)

ESR (in CH_3CN): Triplett

g-Wert: 2.0007631

Hyperfeinkopplung a_N [G]:13.2

3.2.3.15 $\{[(Ph_3P)_2Pt(C_{18}H_{20}N_4O)]BF_4\}_2Pt(PPh_3)_2(BF_4)_2$ (68)

In 4 ml Methanol werden 40 mg (0.13 mmol) 2-[2,2,5,5-Tetramethylimidazol-1-oxyl-4-yl]-1-chinolin-2-yl-vinylamin (43) mit 75 μ l Natriummethanolatlösung deprotoniert und mit 109 mg (0.065 mmol) $[(Ph_3P)_2PtCl]_2(BF_4)_2$ versetzt. Die anfangs gelbe Lösung verändert sich im Verlauf der Reaktion nur geringfügig; es ist lediglich eine leichte Farbvertiefung festzustellen. Nach drei Stunden Rühren bei Raumtemperatur wird das Lösungsmittel abgedampft und der gelbe Rückstand mehrmals mit Wasser gewaschen und danach getrocknet. Diesen Niederschlag nimmt man in wenig Dichlormethan auf, fällt das Produkt mit n-Pentan wieder aus, wäscht mehrmals mit Diethylether und Pentan und trocknet den Rückstand im Ölpumpenvakuum.

Ausbeute 55 mg (38%)

Elementaranalyse: $C_{144}H_{130}B_4F_{16}N_8O_2P_6Pt_3$ (3122.96g/mol)

Ber.	C: 55.38%	H: 4.20%	N: 3.59%
Gef.	C: 52.90%	H: 4.34%	N: 3.49%

IR (KBr, cm^{-1}): $\nu = 3439$ (N-H), 3378 (N-H), 1616 (C=N)

ESR (in CH_2Cl_2): Triplett

g-Wert: 2.0007182

Hyperfeinkopplung a_N [G]:13.4

3.2.3.16 CoC₁₈H₂₀N₄OCl₂ (66)

In 8 ml Methanol werden 119 mg (0.38 mmol) 2-[2,2,5,5-Tetramethylimidazol-1-oxyl-4-yl]-1-chinolin-3-yl-vinylamin gelöst, mit 218 µl (0.38 mmol) Natriummethanolatlösung deprotoniert und mit 25 mg (0.19 mmol) wasserfreiem Cobalt(II)chlorid versetzt. Die tiefgelbe Reaktionslösung verfärbt sich sofort etwas dunkler und wird im Lauf der Reaktion immer röter. Zudem trübt sich die, anfangs klare Reaktionslösung, allmählich ein und es fällt mit der Zeit eine immer größere Menge eines roten Niederschlags aus. Die Reaktionslösung wird bis zur Trockene eingengt und der rote Rückstand mehrmals mit Wasser gewaschen und kurz getrocknet. Anschließend wäscht man den Rückstand mehrmals zuerst mit wenig eines Gemisches aus kaltem Methanol und Wasser, anschließend dann mit einem Gemisch aus Methylchlorid und Ether. Nach dem Trocknen im Ölpumpenvakuum erhält man 65 mg (70%) eines rotorangefarbenen Pulvers.

Elementaranalyse: C₁₈H₂₀OCl₂Co*2H₂O (479.22 g/mol)

Ber.	C: 45.59%	H: 5.10%	N: 11.81%
Gef.	C: 45.02%	H: 4.79%	N: 11.03%

IR (KBr, cm⁻¹): ν = 3434br (OH), 3286w (NH), 1620s (C=N)

ESR (in CH₃CN): Triplett

g-Wert: 2.008194

Hyperfeinkopplung a_N [G]: 14.4

3.2.3.17 CoC₁₈H₂₀N₄OCl₂ (65)

59.5 mg (0.19 mmol) 2-[2,2,5,5-Tetramethylimidazol-1-oxyl-4-yl]-1-chinolin-2-yl-vinylamin werden in 5 ml Methanol gelöst und mit 109 µl Natriummethanolatlösung deprotoniert. Zu dieser Lösung gibt man 25 mg (0.19 mmol) wasserfreies Cobalt(II)chlorid und rührt 16h bei Raumtemperatur. Die Reaktionslösung wird stark eingengt und der entstandene rotorangefarbene Niederschlag abzentrifugiert. Diesen Niederschlag wäscht man zuerst mehrmals mit wenig kaltem Methanol und anschließend mit einem Gemisch aus Methylchlorid und Ether. Danach wird der Rückstand im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 51 mg (56%)

Elementaranalyse: $C_{18}H_{20}OCl_2Co \cdot 2H_2O$ (475.26 g/mol)

Ber.	C: 45.69%	H: 5.10%	N: 11.81%
Gef.	C: 45.05%	H: 4.66%	N: 11.02%

IR (KBr, cm^{-1}): $\nu = 3429_{br}$ (OH), 3318_w (NH), 1617_s (C=N)

ESR (in CH_3CN):

g-Wert: 2.008125

Hyperfeinkopplung a_N [G]: 14.5

3.2.3.18 Chloro-(p-cymol)-{2-[2,2,5,5-tetramethylimidazol-1-oxyl-4-yl]-1-chinolin-2-yl-vinylamin}-ruthenium (II) (71)

In 3 ml Dichlormethan werden 74 mg (0.24 mmol) 2-[2,2,5,5-Tetramethylimidazol-1-oxyl-4-yl]-1-chinolin-2-yl-vinylamin (43) gelöst und nach der Zugabe von 126 μ l Natriummethanolatlösung 15 min gerührt. Zu diesem Anion gibt man eine Lösung von 73 mg (0.12 mmol) [(p-cymol)RuCl₂]₂ gelöst in 4ml Dichlormethan und rührt vier Stunden bei Raumtemperatur. Sofort nach Zugabe des chlorverbrückten Komplexes verfärbt sich die Reaktionslösung von Gelb nach Violett. Nach Beendigung der Reaktion wird das Lösungsmittel abgedampft und der violette Rückstand im Ölpumpenvakuum kurz getrocknet. Danach nimmt man den Niederschlag wieder in 5 ml Dichlormethan auf und zentrifugiert das entstandene Natriumchlorid ab. Aus der überstehenden Lösung fällt man das Produkt mit n-Pentan aus, zentrifugiert den violetten Niederschlag ab und wäscht anschließend mehrmals mit n-Pentan. Der violette Komplex wird im Ölpumpenvakuum getrocknet. Ausbeute 71 mg (54%).

Elementaranalyse: $C_{28}H_{34}ClN_4ORu \cdot 1/3 CH_2Cl_2$ (607.43 g/mol)

Ber.	C: 56.02%	H: 5.75%	N: 9.22%
Gef.	C: 56.01%	H: 5,82%	N: 8.84%

IR (CsI, cm^{-1}): $\nu = 1617$ (C=N), 1601 (C=N), (Ru-Cl) 297

ESR (in CH₂Cl₂): Triplett

g-Wert: 2.007842

Hyperfeinkopplung a_N [G]: 14.8

3.2.3.19 Chloro-(p-cymol)-{2-[2,2,5,5-tetramethylimidazol-1-oxyl-4-yl]-1-chinolin-3-yl-vinylamin}-Ruthenium (II) (72)

62 mg (0.2 mmol) 2-[2,2,5,5-Tetramethylimidazol-1-oxyl-4-yl]-1-chinolin-3-yl-vinylamin (44) werden in 4 ml Dichlormethan gelöst, mit 104.3 μ l (0.2 mmol) Natriummethanolat deprotoniert und mit 61 mg (0.1mmol) [(p-cymol)RuCl₂]₂ versetzt. Der Ansatz wird fünf Stunden bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich die Farbe der Lösung von Gelb nach Rotviolett verändert. Das Lösungsmittel wird abgedampft und der violette Rückstand anschließend wieder in Dichlormethan gelöst. Nach dem Abtrennen des Natriumchlorids mittels Zentrifugierens fällt man den Komplex mit n-Pentan aus und zentrifugiert abermals den Rückstand ab. Das Produkt wird noch mehrmals mit wenig n-Pentan gewaschen und dann im Ölpumpenvakuum getrocknet. Ausbeute 78 mg (64%).

Elementaranalyse: C₂₈H₃₄ClN₄ORu * 1/3 CH₂Cl₂ (607.43 g/mol)

Ber.	C: 56.02%	H: 5.75%	N: 9.22%
Gef.	C: 55.79%	H: 5.73%	N: 8.84%

IR (CsI, cm⁻¹): ν = 1619 (C=N), 1599 (C=N), (Ru-Cl) 294

ESR (in CH₂Cl₂): Triplett

g-Wert: 2.007685

Hyperfeinkopplung a_N [G]: 14.5

3.2.3.20 Chloro-hexamethylbenzol-{2-[2,2,5,5-tetramethylimidazol-1-oxyl-4-yl]-1-chinolin-2-yl-vinylamin}-ruthenium (II) (74)

71 mg (0.106 mmol) $[C_6Me_6RuCl_2]_2$ werden in 4 ml Dichlormethan suspendiert und mit einer Lösung von 65.71 mg (0.21 mmol) 2-[2,2,5,5-Tetramethylimidazol-1-oxyl-4-yl]-1-chinolin-2-yl-vinylamin (43), welches mit 120.9 μ l Natriummethanolat deprotoniert wurde, versetzt. Die Lösung des chlorverbrückten Komplexes färbt sich nach der Zugabe des Liganden sofort von Rot nach Violett und wird im Laufe der Reaktion immer dunkler. Nach 14 stündigem Rühren bei Raumtemperatur wird das Lösungsmittel im Vakuum abgedampft und der violette, fast schwarze Rückstand in Dichlormethan aufgenommen. Das entstandene Natriumchlorid wird abzentrifugiert und mit 2 ml Dichlormethan nachgewaschen. Diese blaugraue Lösung wird mit wasserfreiem Natriumsulfat eine Stunde gerührt und dann vom Trockenmittel abzentrifugiert. Jetzt fällt man den Komplex mit n-Pentan aus, zentrifugiert den Niederschlag ab und wäscht zum Schluss dreimal mit je 3 ml Pentan nach. Nach dem Trocknen im Ölpumpenvakuum erhält man 85 mg (67% Ausbeute) eines blauschwarzen Pulvers.

Elementaranalyse: $C_{30}H_{38}ClN_4ORu \cdot \frac{1}{4} CH_2Cl_2$ (628.41 g/mol)

Ber.	C: 57.82%	H: 6.18%	N: 8.92%
Gef.	C: 57.79%	H: 6.48%	N: 8.32%

IR (CsI, cm^{-1}): $\nu = 1620_{br}$ (C=N), 1599 (C=N), (Ru-Cl) 306

ESR (in CH_2Cl_2): Triplett

g-Wert: 2.007562

Hyperfeinkopplung a_N [G]: 14.4

3.2.3.21 Chloro-hexamethylbenzol-{2-[2,2,5,5-tetramethylimidazol-1-oxyl-4-yl]-1-chinolin-3-yl-vinylamin}-ruthenium (II) (75)

In 4 ml Dichlormethan werden 50 mg (0.075 mmol) $[C_6Me_6RuCl_2]_2$ suspendiert und mit einer 3 ml einer Lösung von 46 mg (0.15 mmol) 2-[2,2,5,5-Tetramethylimidazol-1-oxyl-4-yl]-1-chinolin-3-yl-vinylamin (44) in Dichlormethan, welches mit 79 μ l Natriummethanolat deprotoniert wird, versetzt. Die Reaktionslösung wird 16 Stunden bei Raumtemperatur

gerührt, wobei sich die Farbe der Lösung von Rot nach Dunkelblau verändert. Nach Ablauf der Reaktion wird das Lösungsmittel im Vakuum abgedampft und der blauschwarze Rückstand wiederum in Dichlormethan gelöst und zentrifugiert. Nach Abtrennen des Natriumchlorids versetzt man die tiefblaue Lösung mit Natriumsulfat und zentrifugiert nach einer Stunde Rühren das Trockenmittel ab. Anschließend fällt man den Komplex mit n-Pentan aus und wäscht mehrmals mit wenig Pentan nach. Nach dem Trocknen im Ölpumpenvakuum erhält man 64 mg (70% Ausbeute) eines dunkelblauen Pulvers.

Elementaranalyse: $C_{30}H_{38}ClN_4ORu \cdot \frac{1}{4} CH_2Cl_2$ (628.41 g/mol)

Ber.	C: 57.84%	H: 6.18%	N: 8.92%
Gef.	C: 57.54%	H: 6.38%	N: 8.34%

IR (CsI, cm^{-1}): $\nu = 1631$ (C=N), 1602 (C=N), (Ru-Cl) 301

ESR (in CH_2Cl_2): Triplett

g-Wert: 2.007437

Hyperfeinkopplung a_N [G]: 14.2

3.2.3.22 $C_{32}H_{64}Cl_2N_4O_4P_2Pd_2$ (76)

In 5 ml Dichlormethan werden 74 mg (0.187 mmol) des Oxalsäurediamids $C_{20}H_{36}N_4O_4$ mit 215 μ l (10 % Überschuss) Natriummethanolat deprotoniert und 10 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Zu dieser rosafarbenen Lösung gibt man eine rote Lösung von $[PdCl_2PEt_3]_2$ in 4 ml Dichlormethan und rührt 15 min. Nach Zusammengeben der beiden Lösungen ist keine auffällige Farbveränderung zu beobachten, so dass die Reaktionslösung drei Stunden unter Rückfluss zum Sieden erhitzt wird, wobei sich die Lösung allmählich leicht eintrübt. Daher wird die Lösung noch weiter über Nacht unter Rückfluss zum Sieden erhitzt, wobei sich nun die Reaktionslösung nach rot verfärbt und ein dunkler Niederschlag ausfällt. Der Niederschlag wird abzentrifugiert, mehrmals mit wenig Dichlormethan gewaschen und verworfen, anschließend wird das Lösungsmittel abdestilliert und der orange Rückstand wiederum in Dichlormethan aufgenommen. Nachdem erneuten Zentrifugieren wird aus der klaren Lösung mit n-Pentan der Komplex ausgefällt, abzentrifugiert, mehrmals

mit wenig n-Pentan gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Man erhält 98 mg (Ausbeute 57%) eines ockerfarbenen Pulvers.

Elementaranalyse: $C_{32}H_{64}Cl_2N_4O_4P_2Pd_2 \cdot \frac{1}{4} CH_2Cl_2$ (935.65 g/mol)

Ber.	C: 41.39%	H: 6.95%	N: 5.99%
Gef.	C: 41.4%	H: 7.07%	N: 5.72%

IR (CsI, cm^{-1}): $\nu = 1594$ (NCO), 1574 (NCO), 321 (Pd-Cl)

ESR (in CH_3CN): Triplett

g-Wert: 2.00755

Hyperfeinkopplung a_N [G]: 14.6

3.2.3.23 $C_{46}H_{66}N_8O_8Pd_2$ (78)

75 mg (0.105 mmol) $C_{26}H_{32}Cl_2N_4O_2Pd_2$ (77) und 42 mg (0.105 mmol) $C_{20}H_{36}N_4O_4$ (50) werden in 4ml Dichlormethan suspendiert und mit 121 μ l Natriummethanolatlösung versetzt. Nach Zugabe der Base klärt sich die gelbe Suspension sofort merklich auf und man bekommt eine nahezu klare gelbe Lösung, welche sechs Stunden unter Rückfluss zum Sieden erhitzt wird. Anschließend wird das Lösungsmittel abgedampft und der gelbliche Rückstand wieder in wenig Dichlormethan aufgenommen, wobei sich der komplette Rückstand nicht vollständig löst. Nach dem Abzentrifugieren des unlöslichen Restes fällt man aus der klaren Lösung mit Diethylether den gelben Komplex aus, wäscht noch dreimal mit Diethylether nach und trocknet das Produkt im Ölpumpenvakuum. Man erhält 71 mg (Ausbeute 65%) eines mikrokristallinen, gelben Pulvers. Durch Kristallisieren aus einem Gemisch von Dichlormethan und n-Pentan konnten für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten werden.

Elementaranalyse: $C_{46}H_{66}N_8O_8Pd_2 \cdot 2H_2O$ (1075.95 g/mol)

Ber.	C: 51.35%	H: 6.56%	N: 10.41%
Gef.	C: 51.99%	H: 6.71%	N: 9.84%

IR (KBr, PE, Hostafon cm^{-1}): $\nu = 1582$ (NCO), 1567 (NCO)

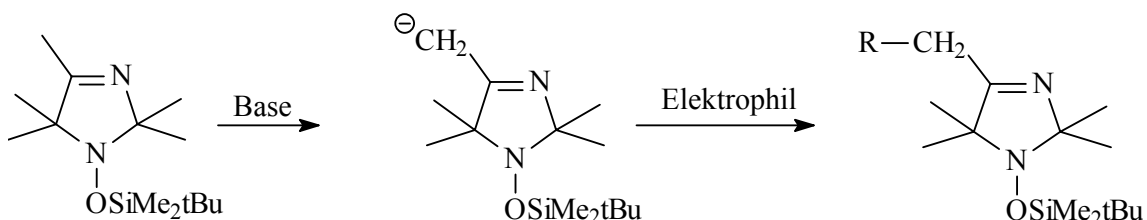
ESR (in CH_2Cl_2): Quintett

g-Wert: 2.012556

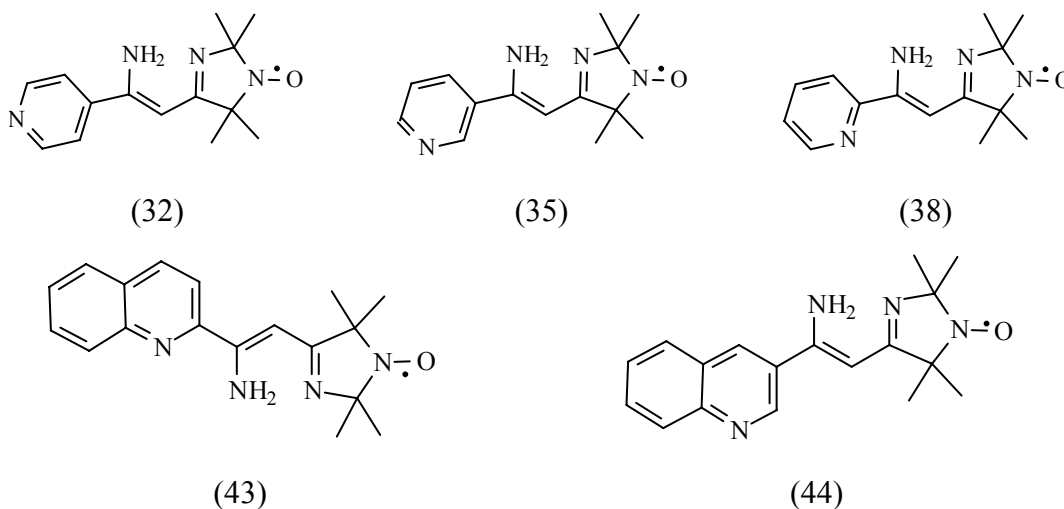
Hyperfeinkopplung a_N [G]: 7.6

4 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit werden neue Imidazolinnitroxidradikale und ihre Komplexchemie vorgestellt. Die Nitroxide wurden nach folgendem Reaktionsschema erhalten:

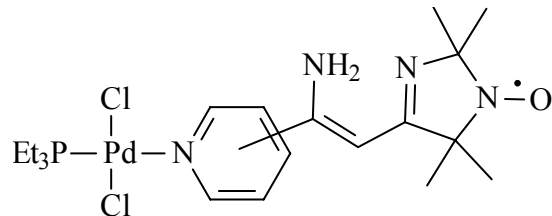


Als Elektrophile konnten Nitrile des Pyridins und Chinolins erfolgreich eingesetzt werden. Durch Abspaltung der Schutzgruppe und Oxidation mit PbO_2 werden die Radikale (32), (35), (38), (43) und (44) zugänglich.



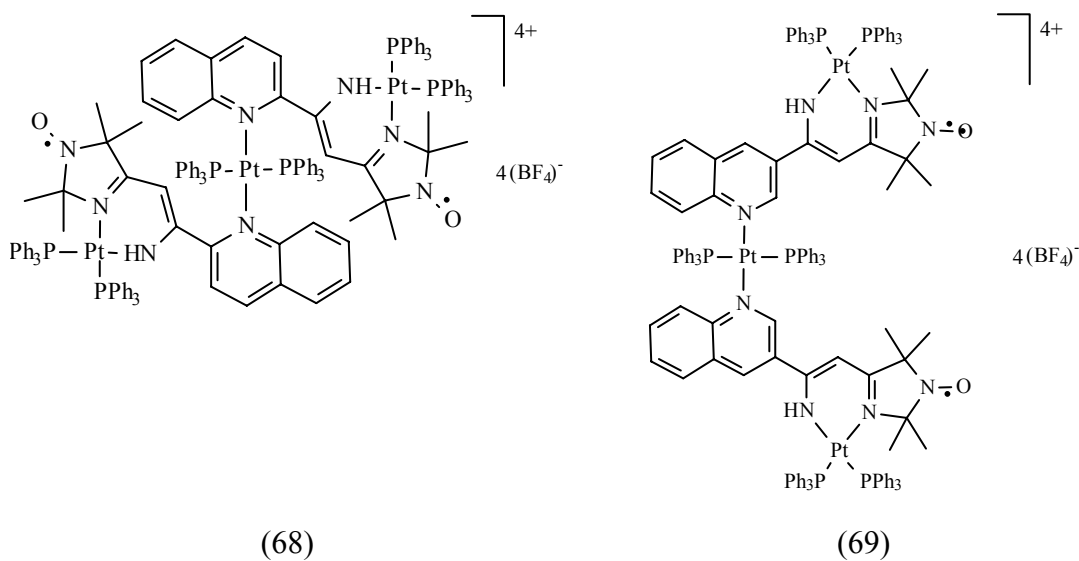
Der Einsatz von Säurehalogeniden und Estern als Elektrophil scheitert, da während der Reaktion eine CH_2 -Gruppe mit aciden Protonen entsteht. Dies verursacht eine Vielzahl von Nebenreaktionen, so dass das gewünschte Produkt nicht isoliert werden kann. Auch die Umsetzungen mit Dinitrilen waren aufgrund der Aufreinigungsprobleme nicht erfolgreich.

Durch Umsetzung von chloroverbrückten Komplexen mit den Liganden (32), (35) und (38) können die Palladiumkomplexe (52), (53) und (54) synthetisiert werden. Verbindung (52) konnte durch Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden.



p-(52), m-(53), o-(54)

Diese drei Verbindungen und die verbrückten dreikernigen Komplexe (68) und (69) sind die einzigen, in denen eine Koordination über das Stickstoffatom des Pyridins erfolgt.

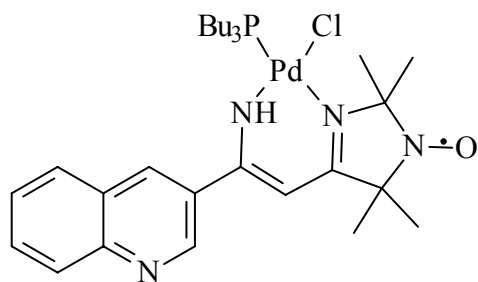


(68)

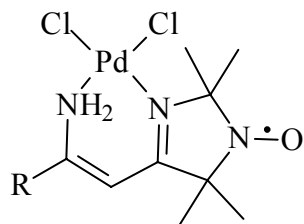
(69)

In allen anderen Fällen treten die neuen Nitroxide als N,N'-Chelat-Liganden auf, unabhängig davon, ob der Enaminstickstoff deprotoniert wurde oder nicht.

Durch die Umsetzungen mit den Palladiumsalzen $(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{PdCl}_2$, Na_2PdCl_4 und $[\text{Bu}_3\text{PPdCl}_2]_2$ werden die Komplexe (56)-(60) gewonnen.



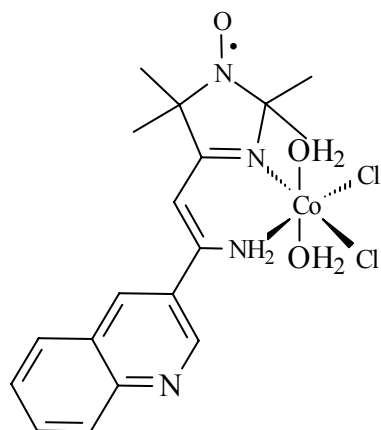
(56)



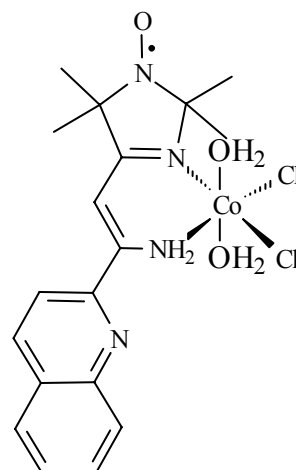
(57)-(60)

R= p-Pyridyl, m-Pyridyl, o-Chinolylyl, m-Chinolylyl

Die beiden Cobaltkomplexe (65) und (66) des Typs $\text{CoCl}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{L}$ werden durch die Umsetzung mit CoCl_2 erhalten.

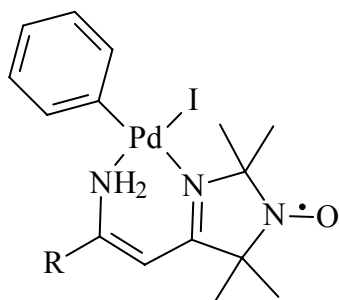


(65)



(66)

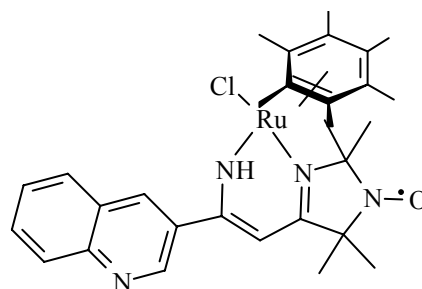
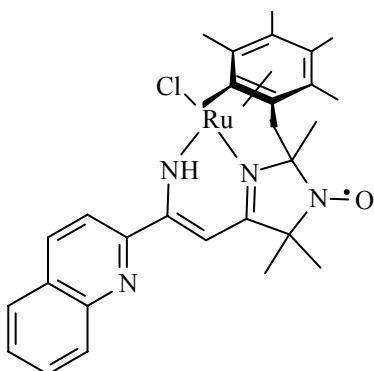
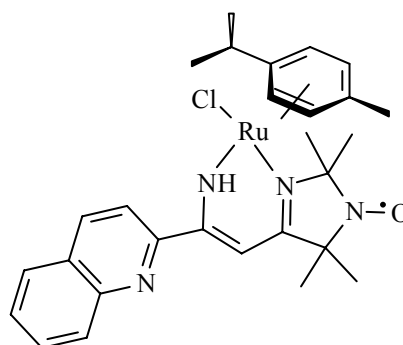
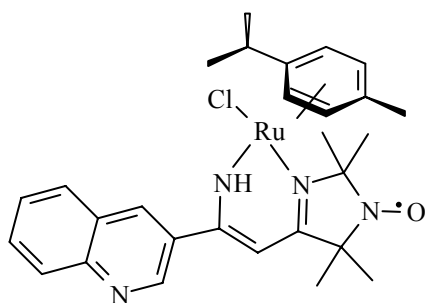
Weitere Komplexe gelangen durch die Oxidative Addition von Iodbenzol an Pd(0) in $\text{Pd}(\text{dba})_2$ in Gegenwart von Nitroxid-Chelatliganden. Durch diese Reaktionen können die Komplexe (61)-(64) erhalten werden.



R= p-Pyridyl, m-Pyridyl, o-Chinoly, m-Chinoly

Komplexe: (61)-(64)

Die Rutheniumkomplexe (71), (72), (74) und (75) werden durch Chlorbrückenspaltung und Substitution von Chlorid der deprotonierten Liganden aus $[(pCymol)RuCl_2]_2$ und $[(C_6Me_6)RuCl_2]_2$ hergestellt.

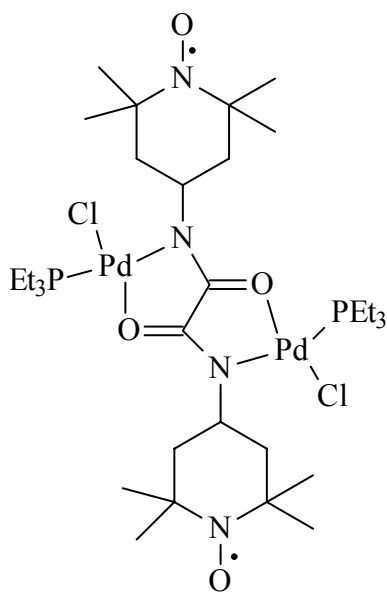


Komplexe: (71), (72), (74), (75)

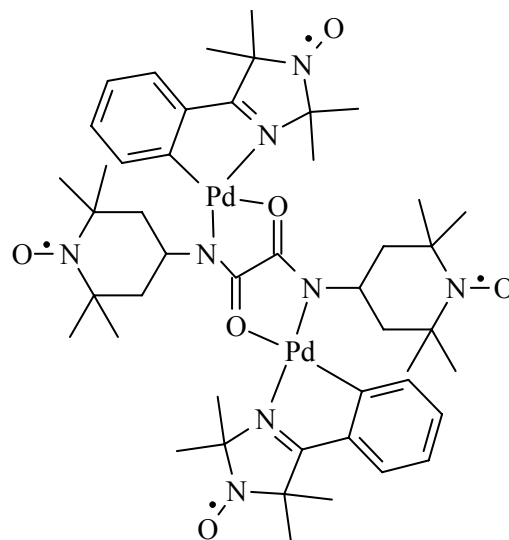
Bei allen Komplexen beweisen die ESR-Spektren, dass keine Wechselwirkung des NO-Radikals mit dem Metallatom auftritt.

Ein interessanter Ligand ist (50), dessen Struktur mit intramolekularen Wasserstoffbrücken durch Röntgenbeugung bestimmt wurde und der mit $[PdCl_2PEt_3]_2$ das Diradi-

kal (76) liefert. Schließlich gelang als Highlight die gezielte Synthese eines zweikernigen Tetraradikals (78) mit weitgehend planarem Grundgerüst, wie die Röntgenstrukturanalyse ergab.



(76)

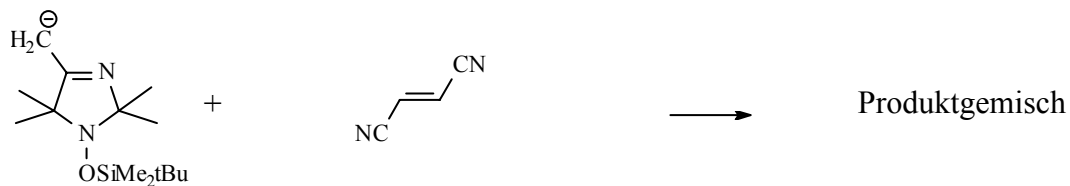
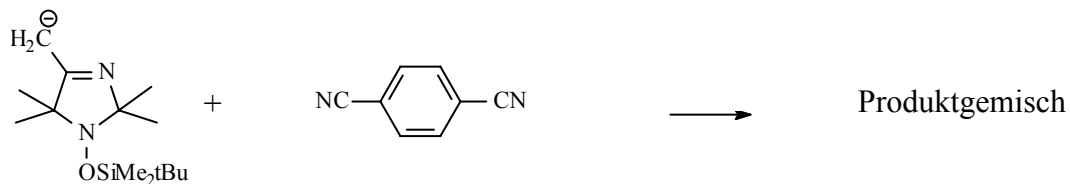
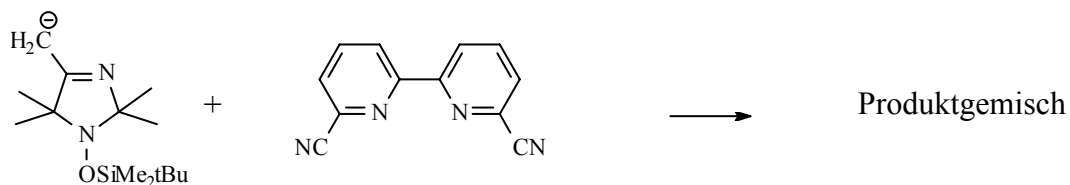
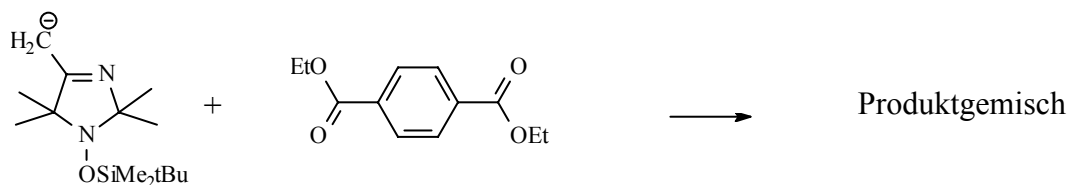
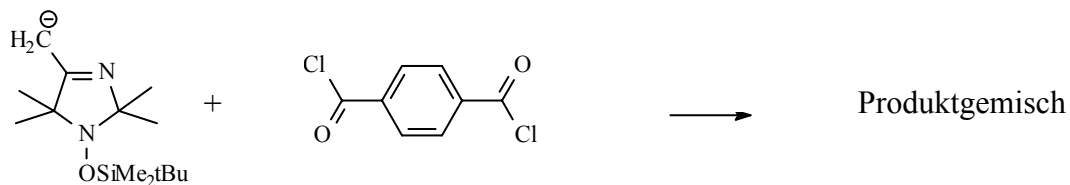
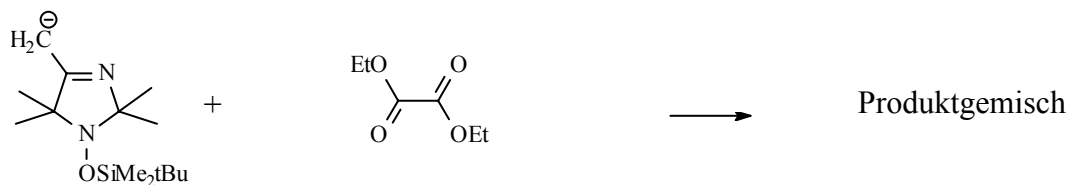
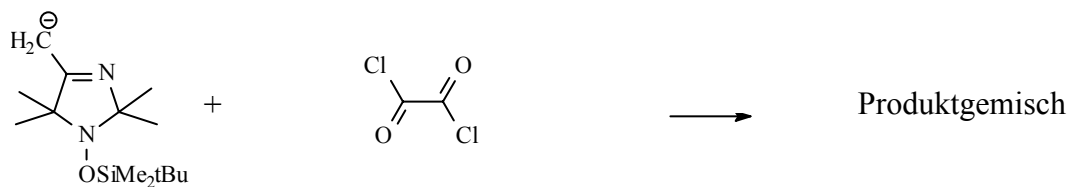


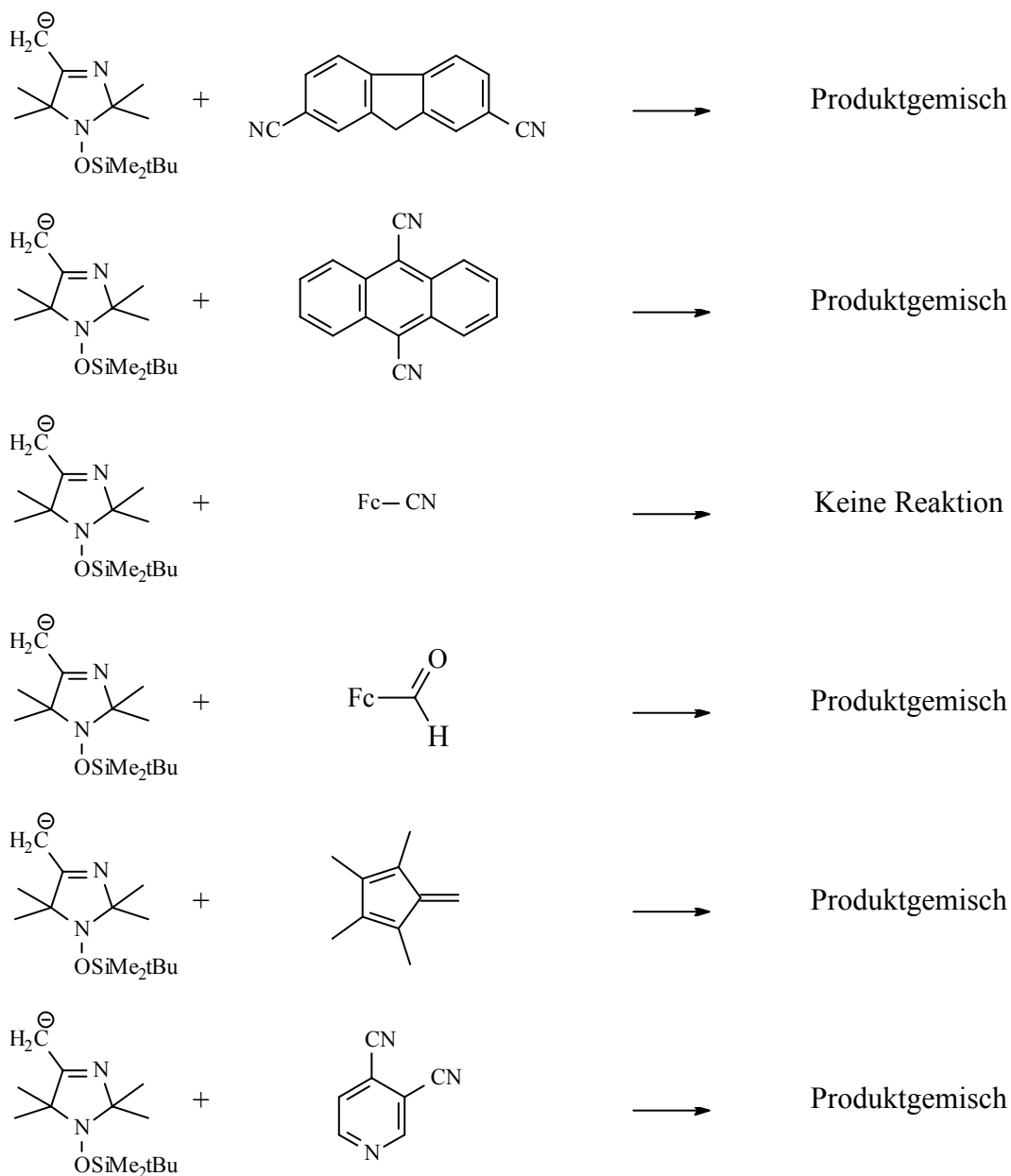
(78)

Das ESR-Spektrum des Tetraradikals (78) zeigt ein asymmetrisches Quintett, in dem die beiden äußeren Linien nahezu intensitätsgleich sind. Dies lässt sich durch eine Überlagerung eines Quintetts mit einem Triplett erklären und mit einer Spektrensimulation belegen. Es gibt somit keine intramolekularen Wechselwirkungen der verschiedenen Radikalzentren in diesem Molekül und die vier Spins sind unabhängig.

4.1 Ligandensynthesen ohne verwertbares Ergebnis

a) Umsetzungen mit dem Nucleophil (28):





Die Umsetzungen mit Estern und Säurehalogeniden scheiterten, da beim Angriff des Nucleophils an die Carbonylgruppe eine Methylengruppe mit aciden Protonen entsteht. Diese reagieren dann in einer Säure-Base-Reaktion mit dem Edukt und wirken danach selber als Nucleophil. Diese Nebenreaktion ist bei der Umsetzung mit Nitrilen bedeutungslos, da als Zwischenstufe ein Anion entsteht, welches vor einer Deprotonierung geschützt ist. (Abbildung 4-1)

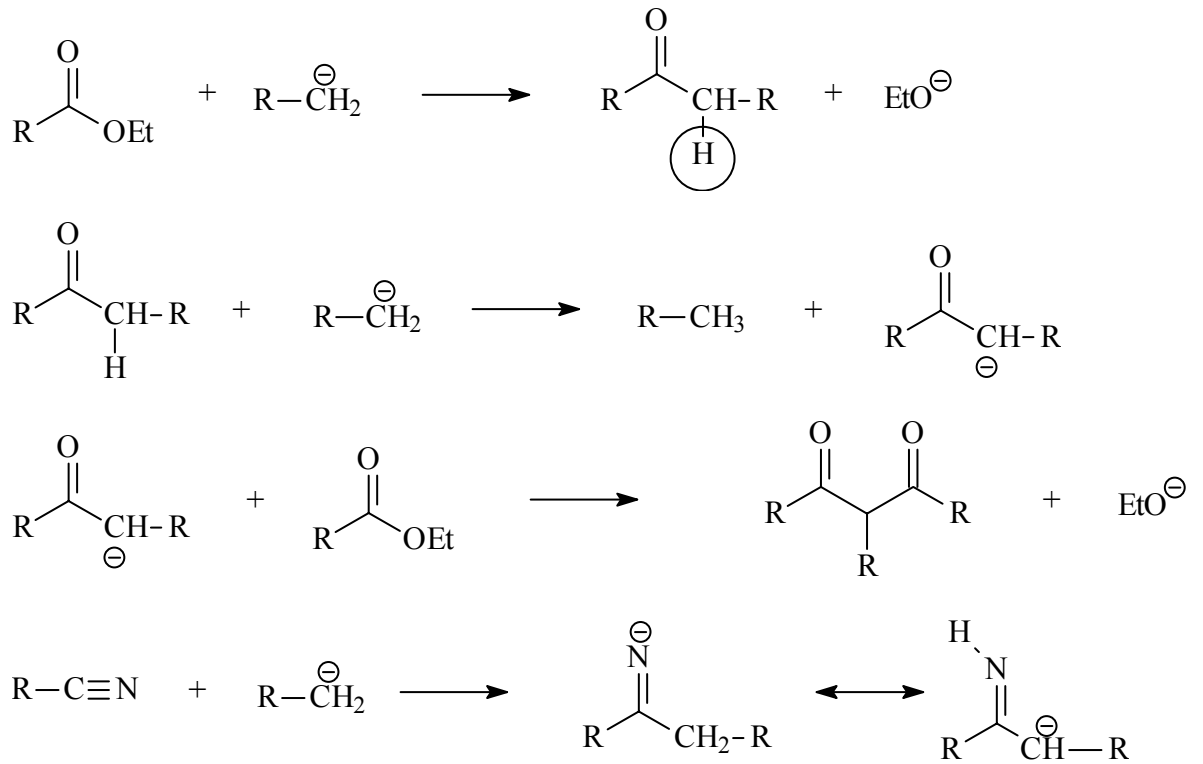
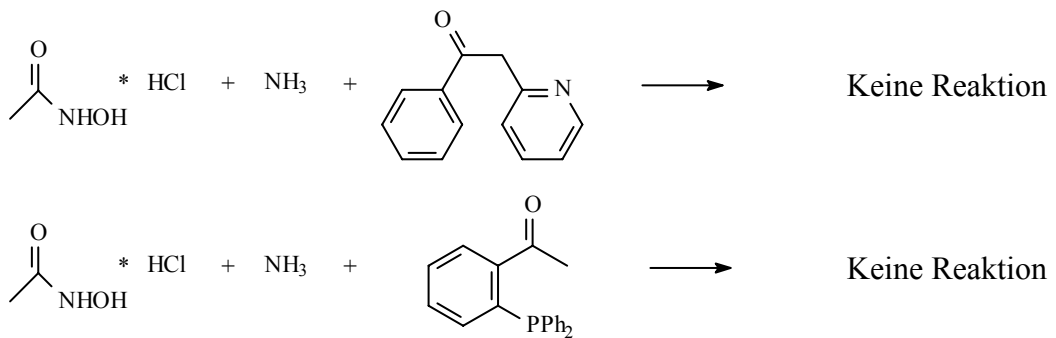


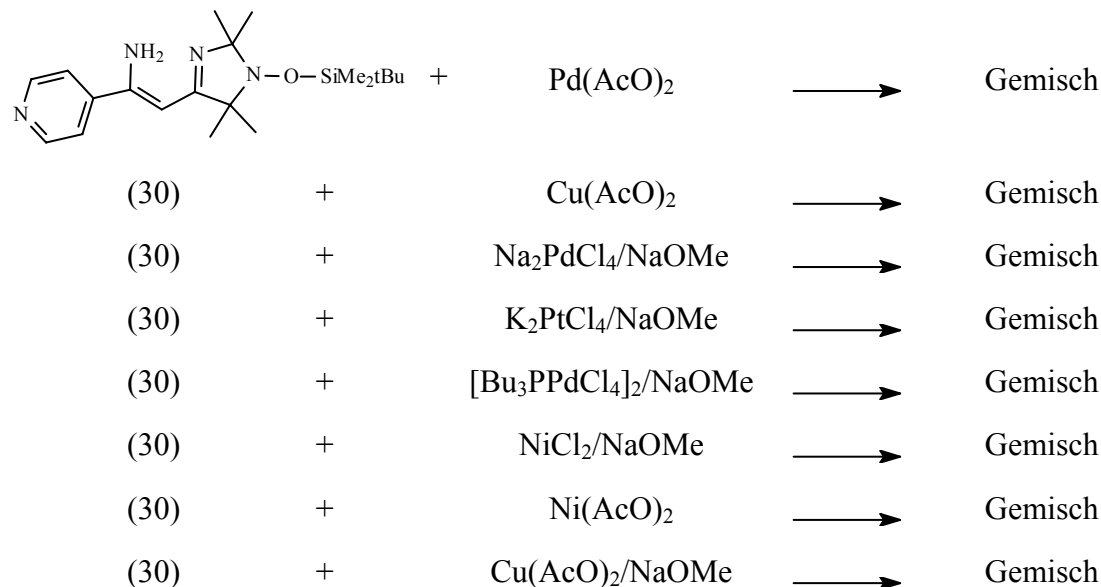
Abbildung 4-1 Angriff des Nucleophils

b) Umsetzungen mit dem α -Ketoxyhydrin (25) und Ammoniak:



4.2 Komplexsynthesen ohne verwertbares Ergebnis

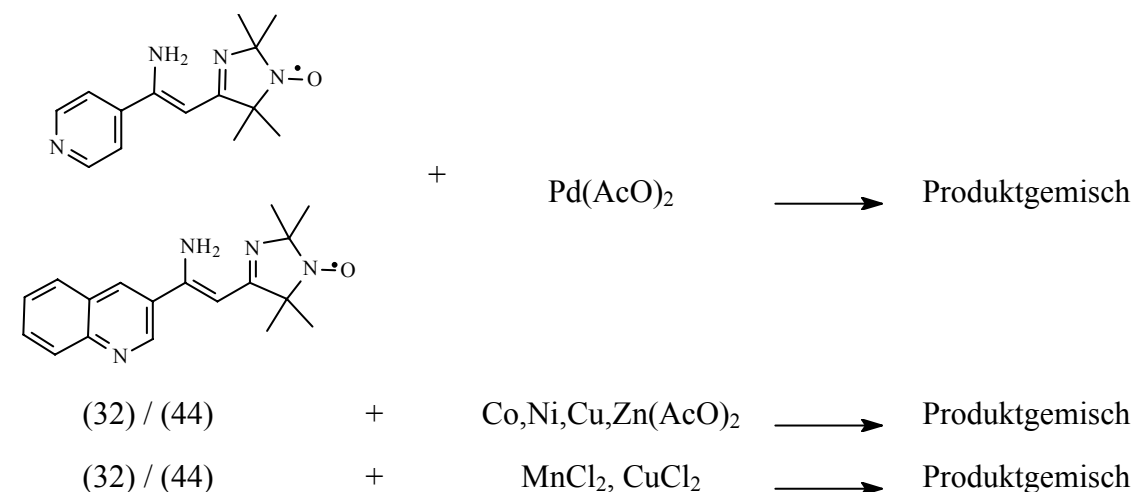
a) Umsetzungen mit (30):



Bei allen Reaktionen mit dem silylierten Liganden (30) können mittels DC Umsetzungen beobachtet werden. Jedoch ist es aufgrund der extrem guten Löslichkeit der silylierten Verbindungen nicht möglich durch Fällung bzw. Säulenchromatographie die Produkte zu isolieren.

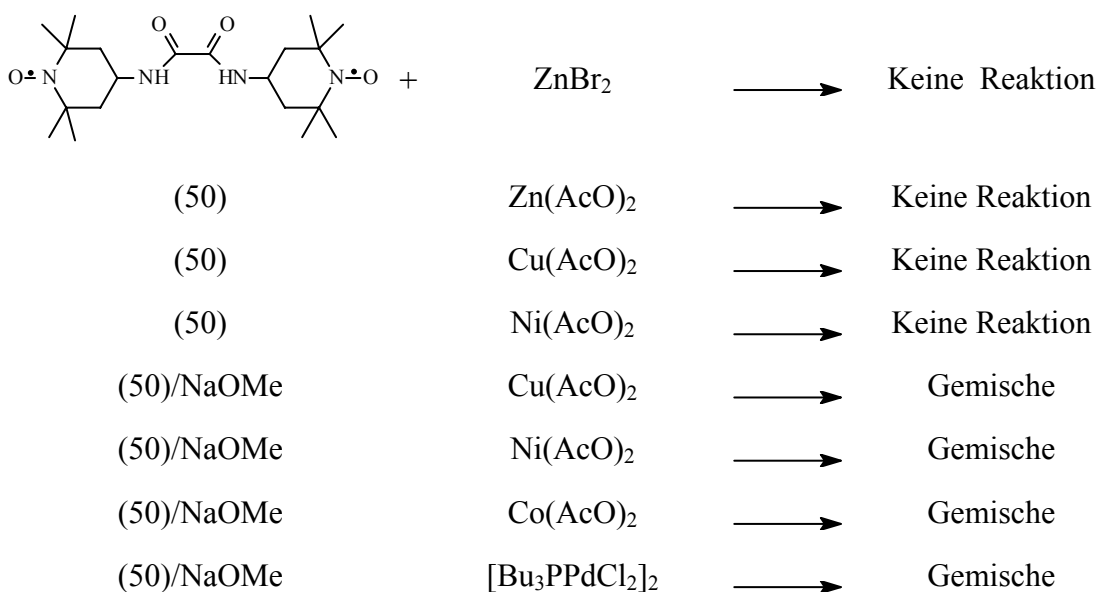
b) Umsetzungen mit (32) und (44):

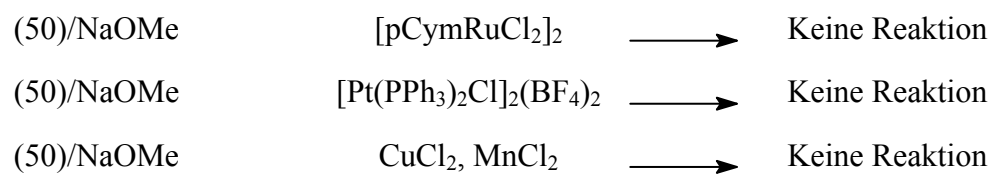
Die folgenden Reaktionen wurden sowohl mit dem Liganden (32), als auch (44) durchgeführt.



(32) / (44)	+	ZnCl ₂ , NiCl ₂	→	Keine Reaktion
(32) / (44)	+	ZnBr ₂	→	Keine Reaktion
(32) / (44)	+	K ₂ PtCl ₄	→	Produktgemisch
(32) / (44)	+	Ni(SbF ₆) ₂	→	Keine Reaktion
(32) / (44)	+	Mn(SbF ₆) ₂	→	Keine Reaktion
(32) / (44)	+	Cu(TCNQ) ₂	→	Produktgemisch
(32) / (44)	+	Mn(TCNQ) ₂	→	Produktgemisch
(32) / (44)	+	Cu(CH ₃ CN)PF ₆	→	Produktgemisch
(32) / (44)	+	Fe(CH ₃ CN) ₆ [AlCl ₄] ₂	→	Produktgemisch
(32) / (44)	+	Ru(bipy) ₂ Cl ₂	→	Keine Reaktion
(32) / (44)/NaOMe	+	[Ph ₃ PPtCl] ₂	→	Produktgemisch
(32) / (44)/NaOMe	+	[CyRuCl ₂] ₂	→	Produktgemisch
(32) / (44)/NaOMe	+	[Cy ₃ PCuCl] ₂	→	Keine Reaktion
(32) / (44)/NaOMe	+	[Cp* [*] RuCl ₂] ₂	→	Keine Reaktion
(32) / (44)	+	[C ₆ H ₁₂ N ₃ CuCl] ₂	→	Produktgemisch
(32) / (44)	+	[C ₁₃ H ₁₆ N ₂ OPdCl] ₂	→	Keine Reaktion

c) Umsetzungen mit (50):





5 Daten der Röntgenstrukturanalysen

5.1 Kristallstrukturanalyse von (52)

Summenformel : $C_{20}H_{34}Cl_2N_4OPd$

Autoren : Heinrich Nöth, W. Beck, Ch. Sommer, W. Ponikwar

Table 1: Crystal data and data collection

Identification code	somm1	
Operator	W. Ponikwar	
Empirical formula	$C_{20}H_{34}Cl_2N_4OPd$	
Formula weight	554.78	
Crystal size	0.3 x 0.2 x 0.15 mm	
Crystal color and habit	yellow needle	
Crystal system	Orthorhombic	
Space group	Pbca	
Unit cell dimensions	$a = 14.9301(2) \text{ \AA}$	$\alpha = 90.00^\circ$
	$b = 16.8344(3) \text{ \AA}$	$\beta = 90.00^\circ$
	$c = 20.0803(2) \text{ \AA}$	$\gamma = 90.00^\circ$
Volume	$5046.97(12) \text{ \AA}^3$	
Z	8	
Density (calculated)	1.460 Mg/m ³	
Absorption coefficient	1.028 mm ⁻¹	
F(000)	2280	
Diffractometer used	Siemens SMART Area-detector	
Radiation and wavelength	MoK α with $\lambda=0.71073 \text{ \AA}$	
Scan type	Hemisphere	
Temperature	193(3) K	
2 θ range for data collection	13.62 to 49.42°	
Index ranges	$-16 \leq h \leq 16$ $-19 \leq k \leq 19$ $-23 \leq l \leq 23$	
Reflections collected	23324	

Independent reflections	4142 ($R_{\text{int}} = 0.0498$)
Observed reflections	3506 ($F > 4\sigma(F)$)
Absorption correction	Semi-empirical
Max. and min. transmission	0.580 and 0.528

Experimental details :

1200 frames measured in phi (0-360) with chi=0 and om=2th=25

65 frames measured in om (15-35) with chi=280, 2th=29 and phi=0

Crystal mounted in perfluoropolyetheroil

Table 2: Solution and refinement

Structure solution program	'SHELXS-97 (Sheldrick, 1990)'
Solution	direct methods
Refinement method	Full-matrix Least-Squares on F^2
Hydrogen atoms	mixed
Weighting scheme	$w^{-1} = \sigma^2 F_o^2 + (0.0072P)^2 + 9.8591P$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
Data / restraints / parameters	4142 / 0 / 341
Data-to-parameter-ratio	12.1 : 1 (10.3 : 1 [$F > 4\sigma(F)$])
Final R indices [$F > 4\sigma(F)$]	$R_1 = 0.0391$, $wR_2 = 0.0646$
R indices (all data)	$R_1 = 0.0527$, $wR_2 = 0.0690$
Goodness-of-Fit on F^2	1.217
Largest and mean Δ/σ	0.002 0.000
Largest difference peak	0.362 $e\text{\AA}^{-3}$
Largest difference hole	-0.349 $e\text{\AA}^{-3}$

Refinement details :

Program used	'SHELXL-97 (Sheldrick, 1997)'
H-Atoms of the ethyl-groups were added geometrically, all other H-Atoms were found by Diffmap and refined freely.	
CifRtf version used	2.0

Table 3: Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for *somm1* . U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
Pd(1)	2279.6(1)	681.1(1)	5403.4(1)	22.0(1)
Cl(1)	2936.3(7)	-184.2(6)	6136.7(5)	37.0(2)
P(1)	2622.0(7)	1648.4(5)	6122.3(4)	23.8(2)
O(1)	384.2(19)	-5466.6(14)	2605.4(15)	40.4(7)
N(1)	461(2)	-4727.1(17)	2712.4(16)	28.7(7)
C(1)	781(2)	-3518(2)	3149.5(17)	20.6(8)
Cl(2)	1739.0(7)	1543.5(5)	4610.4(5)	34.5(2)
N(2)	322(2)	-3375.5(17)	2614.7(14)	25.3(7)
C(2)	107(2)	-4108(2)	2261.7(18)	26.6(9)
N(3)	397(2)	-1852(2)	2997.9(17)	27.6(8)
C(3)	967(2)	-4397(2)	3278.9(17)	23.2(8)
N(4)	1861(2)	-285.9(17)	4788.3(14)	24.2(7)
C(4)	588(4)	-4128(3)	1597(2)	37.4(11)
C(5)	-894(3)	-4206(3)	2190(2)	33.9(10)
C(6)	1957(3)	-4597(3)	3205(3)	31.6(9)
C(7)	592(3)	-4694(3)	3932(2)	34.5(10)
C(8)	1096(2)	-2911(2)	3589.7(18)	21.6(8)
C(9)	900(2)	-2125(2)	3500.2(17)	21.9(8)
C(10)	1234(2)	-1510(2)	3974.5(17)	21.3(8)
C(11)	697(3)	-871(2)	4140.3(19)	28.2(9)
C(12)	1028(3)	-275(2)	4535(2)	28.2(9)
C(13)	2375(3)	-919.4(19)	4647.3(18)	24.1(8)
C(14)	2093(2)	-1526(2)	4240.3(18)	23.5(8)
C(15)	3818(3)	1749(2)	6250(2)	33.1(9)
C(16)	4341(3)	1922(3)	5618(3)	59.7(14)
C(17)	2244(3)	2640(2)	5909.2(19)	28.6(8)
C(18)	1232(3)	2755(2)	5908(2)	37.7(10)
C(19)	2134(3)	1434(2)	6932.6(19)	37.5(10)
C(20)	2184(3)	2103(3)	7442(2)	50.4(12)

Table 4: Bond lengths [Å] and angles [°] for somml1 .

Pd(1)-N(4)	2.137(3)	Pd(1)-P(1)	2.2355(9)
Pd(1)-Cl(1)	2.2916(10)	Pd(1)-Cl(2)	2.3011(10)
P(1)-C(15)	1.813(4)	P(1)-C(17)	1.814(4)
P(1)-C(19)	1.819(4)	O(1)-N(1)	1.269(4)
N(1)-C(3)	1.474(4)	N(1)-C(2)	1.477(5)
C(1)-N(2)	1.297(4)	C(1)-C(8)	1.430(5)
C(1)-C(3)	1.529(5)	N(2)-C(2)	1.459(4)
C(2)-C(5)	1.511(5)	C(2)-C(4)	1.516(6)
N(3)-C(9)	1.339(5)	C(3)-C(7)	1.511(5)
C(3)-C(6)	1.524(5)	N(4)-C(13)	1.344(4)
N(4)-C(12)	1.344(5)	C(8)-C(9)	1.367(5)
C(9)-C(10)	1.493(5)	C(10)-C(11)	1.382(5)
C(10)-C(14)	1.389(5)	C(11)-C(12)	1.372(5)
C(13)-C(14)	1.374(5)	C(15)-C(16)	1.517(6)
C(17)-C(18)	1.523(6)	C(19)-C(20)	1.525(6)
N(4)-Pd(1)-P(1)	174.34(8)	N(4)-Pd(1)-Cl(1)	90.70(8)
P(1)-Pd(1)-Cl(1)	87.15(3)	N(4)-Pd(1)-Cl(2)	88.75(8)
P(1)-Pd(1)-Cl(2)	93.87(3)	Cl(1)-Pd(1)-Cl(2)	174.75(4)
C(15)-P(1)-C(17)	104.72(18)	C(15)-P(1)-C(19)	106.7(2)
C(17)-P(1)-C(19)	105.62(18)	C(15)-P(1)-Pd(1)	112.64(13)
C(17)-P(1)-Pd(1)	116.56(13)	C(19)-P(1)-Pd(1)	109.96(14)
O(1)-N(1)-C(3)	123.1(3)	O(1)-N(1)-C(2)	123.7(3)
C(3)-N(1)-C(2)	113.0(3)	N(2)-C(1)-C(8)	123.6(3)
N(2)-C(1)-C(3)	114.6(3)	C(8)-C(1)-C(3)	121.8(3)
C(1)-N(2)-C(2)	111.2(3)	N(2)-C(2)-N(1)	102.7(3)
N(2)-C(2)-C(5)	110.9(3)	N(1)-C(2)-C(5)	109.6(3)
N(2)-C(2)-C(4)	110.0(3)	N(1)-C(2)-C(4)	110.8(3)
C(5)-C(2)-C(4)	112.4(4)	N(1)-C(3)-C(7)	110.8(3)
N(1)-C(3)-C(6)	109.8(3)	C(7)-C(3)-C(6)	111.8(3)
N(1)-C(3)-C(1)	98.1(3)	C(7)-C(3)-C(1)	113.6(3)
C(6)-C(3)-C(1)	111.9(3)	C(13)-N(4)-C(12)	117.4(3)
C(13)-N(4)-Pd(1)	124.0(2)	C(12)-N(4)-Pd(1)	118.6(2)
C(9)-C(8)-C(1)	122.7(3)	N(3)-C(9)-C(8)	123.4(3)
N(3)-C(9)-C(10)	115.5(3)	C(8)-C(9)-C(10)	121.0(3)
C(11)-C(10)-C(14)	117.3(3)	C(11)-C(10)-C(9)	119.9(3)
C(14)-C(10)-C(9)	122.7(3)	C(12)-C(11)-C(10)	120.0(4)

N(4)-C(12)-C(11)	122.8(4)	N(4)-C(13)-C(14)	122.7(4)
C(13)-C(14)-C(10)	119.8(3)	C(16)-C(15)-P(1)	113.9(3)
C(18)-C(17)-P(1)	115.2(3)	C(20)-C(19)-P(1)	115.7(3)

Table 5: Anisotropic displacement parameters [$\text{\AA}^2 \times 10^3$]

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Pd(1)	27.5(1)	15.5(1)	22.9(1)	-2.5(1)	-1.8(1)	-2.0(1)
Cl(1)	47.2(6)	23.8(5)	39.9(5)	0.4(4)	-13.6(5)	3.9(4)
P(1)	29.6(5)	18.8(5)	22.9(4)	-3.3(4)	-1.1(4)	-2.6(4)
O(1)	44.9(19)	18.1(14)	58.2(19)	-12.0(13)	-14.3(15)	-2.1(12)
N(1)	28.8(18)	15.6(16)	41.8(19)	-8.1(13)	-9.5(15)	-0.9(14)
C(1)	18.9(19)	16.7(17)	26.3(18)	-2.2(15)	-1.3(15)	0.4(15)
Cl(2)	54.5(6)	21.3(4)	27.6(4)	0.5(4)	-6.7(5)	-2.1(4)
N(2)	30.6(19)	19.5(16)	25.9(17)	-4.7(13)	-6.6(14)	-3.1(14)
C(2)	26(2)	23(2)	30.8(19)	-6.6(15)	-1.9(16)	-2.2(16)
N(3)	40(2)	13.4(17)	29.5(18)	0.0(15)	-9.9(16)	0.0(16)
C(3)	24(2)	15.8(18)	30.2(19)	-4.1(15)	-4.9(15)	-0.5(15)
N(4)	29.2(18)	18.1(15)	25.3(16)	-1.5(12)	-1.1(13)	-1.9(13)
C(4)	40(3)	34(3)	37(2)	-12(2)	2(2)	-9(2)
C(5)	32(2)	34(3)	36(2)	-8(2)	-8(2)	1(2)
C(6)	24(2)	26(2)	45(3)	-9(2)	-5(2)	2.8(18)
C(7)	40(3)	21(2)	42(3)	1.9(19)	2(2)	-1(2)
C(8)	25(2)	15.4(18)	23.8(19)	-0.6(15)	-8.9(16)	-0.2(15)
C(9)	24(2)	19.6(18)	21.9(18)	-2.6(15)	-2.8(15)	-1.9(15)
C(10)	29(2)	13.8(17)	21.2(18)	1.2(14)	1.0(15)	-2.6(15)
C(11)	26(2)	23(2)	35(2)	-3.1(16)	-10.1(18)	2.5(17)
C(12)	28(2)	18.1(19)	39(2)	-5.4(17)	-2.1(18)	4.1(17)
C(13)	25(2)	17.9(17)	29.0(18)	0.1(15)	-2.5(18)	-0.6(15)
C(14)	28(2)	16.0(18)	26.5(19)	-2.4(15)	-1.9(16)	4.1(17)
C(15)	32(2)	30(2)	38(2)	-6.5(18)	-8.2(19)	-3.7(17)
C(16)	43(3)	80(4)	57(3)	-15(3)	12(2)	-15(3)
C(17)	39(2)	17.4(18)	29.3(19)	-3.5(15)	3.5(18)	-1.6(17)
C(18)	45(3)	27(2)	41(2)	-2.2(18)	1(2)	6.6(19)
C(19)	52(3)	33(2)	28(2)	1.2(17)	7.4(19)	1(2)
C(20)	61(3)	66(3)	25(2)	-12(2)	-1(2)	11(3)

Table 6: Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for somml .

	x	y	z	U(eq)
H(3A)	200(02)	-2190(02)	2730(17)	13(9)
H(3B)	330(03)	-1400(03)	2910(02)	38(13)
H(4C)	530(03)	-4600(03)	1420(02)	39(12)
H(4B)	300(03)	-3760(03)	1320(02)	45(13)
H(4A)	1230(04)	-4070(03)	1650(02)	68(16)
H(5C)	-1150(03)	-3810(03)	1920(02)	32(11)
H(5B)	-1030(02)	-4720(02)	2028(18)	23(10)
H(5A)	-1170(03)	-4180(02)	2610(02)	42(12)
H(6B)	2280(03)	-4370(02)	3530(02)	31(10)
H(6A)	2170(03)	-4420(03)	2770(02)	42(12)
H(6C)	2020(03)	-5130(03)	3260(02)	49(13)
H(7B)	620(03)	-5230(03)	3940(02)	38(11)
H(7A)	-30(03)	-4550(03)	3970(02)	43(13)
H(7C)	940(03)	-4510(03)	4320(02)	44(12)
H(8A)	1410(02)	-3050(02)	3916(18)	17(9)
H(11A)	140(03)	-820(02)	3988(18)	23(10)
H(12A)	680(03)	160(02)	4633(18)	26(10)
H(13A)	2990(03)	-940(02)	4831(17)	22(9)
H(14A)	2460(02)	-1920(02)	4148(16)	16(9)
H(15A)	3924	2175	6566	40
H(15B)	4045	1262	6446	40
H(16A)	4962	1992	5725	90
H(16B)	4114	2397	5416	90
H(16C)	4276	1485	5315	90
H(17A)	2505	3013	6223	34
H(17B)	2471	2773	5470	34
H(18A)	1092	3282	5758	57
H(18B)	1005	2682	6351	57
H(18C)	961	2373	5615	57
H(19A)	1509	1295	6869	45
H(19B)	2433	972	7116	45
H(20A)	1928	1928	7856	76
H(20B)	1858	2555	7281	76
H(20C)	2799	2249	7512	76

Table. Crystal Data and Data Collection Parameters:

Compound	
Chem. formula	C ₂₀ H ₃₄ Cl ₂ N ₄ O P Pd
Form. wght.	554.78
Cryst. size [mm]	0.15x0.2x0.3
Cryst. system	Orthorhombic
Space group	Pbca
a, [Å]	14.9301(2)
b, [Å]	16.8344(3)
c, [Å]	20.0803(2)
α, [°]	90.00
β, [°]	90.00
γ, [°]	90.00
V, [Å ³]	5046.97(12)
Z	8
ρ(calcd.), [Mg/m ³]	1.460
μ [mm ⁻¹]	1.028
F(000)	2280
Index range	-16≤h≤16 -19≤k≤19 - 23≤l≤23
2 θ [°]	49.42
Temp, [K]	193(3)
Refl. collected	23324
Refl. unique	4142
Refl. observed (4σ)	3506

R (int.)	0.0498
No. variables	341
Weighting scheme ¹ x/y	0.0072/9.8591
GOOF	1.217
Final R (4σ)	0.0391
Final wR2	0.0646
Larg. res. peak [e/Å ³]	0.362

$$^1 w^{-1} = \sigma^2 F_o^2 + (xP)^2 + yP; P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$$

5.2 Kristallstrukturanalyse von (50)

Summenformel : C₂₀ H₃₆ N₄ O₄

Autoren : Wolfgang Beck, Walter Ponikwar

Journal : ?

Tab. 1	Crystal data and data collection
Tab. 2	Solution and refinement
Tab. 3	Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters
Tab. 4	Bond lengths and angles
Tab. 5	Anisotropic displacement parameters
Tab. 6	Hydrogen coordinates and isotropic displacement parameters

Table 1: Crystal data and data collection

Identification code	somm2	
Operator	Walter Ponikwar	
Empirical formula	C ₂₀ H ₃₆ N ₄ O ₄	
Formula weight	396.53	
Crystal size	0.6 x 0.4 x 0.18 mm	
Crystal color and habit	orange needle	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2(1)/c	
Unit cell dimensions	a = 8.101(10) Å	α = 90.00 °
	b = 24.32(3) Å	β = 108.20(8)°
	c = 11.333(13) Å	γ = 90.00 °
Volume	2121(4) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.242 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.087 mm ⁻¹	
F(000)	864	
Diffractometer used	Siemens P4	
Radiation and wavelength	MoKα with λ=0.71073 Å	
Scan type	ω	
Temperature	293(2) K	
2θ range for data collection	4.14 to 48.02°	
Index ranges	-1 ≤ h ≤ 9 -1 ≤ k ≤ 27 -12 ≤ l ≤ 12	
Reflections collected	4292	
Independent reflections	3309 (R _{int} = 0.0319)	
Observed reflections	2087 (F>4σ(F))	
Experimental details :		
Scan speed	Variable; 2.8 to 60.0 °/min in ω	
Scan range (ω)	1.3 °	
Background measurement : Stationary crystal and stationary counter at the beginning and end of scan, each for 25% of total scan time		

Table 2: Solution and refinement

Structure solution program	XS (Siemens)
Solution	direct methods
Refinement method	Full-matrix Least-Squares on F ²
Hydrogen atoms	mixed
Weighting scheme	$w^{-1} = \sigma^2 F_o^2 + (0.0544P)^2 + 1.9439P$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
Data / restraints / parameters	3309 / 0 / 269
Data-to-parameter-ratio	12.3 : 1 (7.8 : 1 [F > 4σ(F)])
Final R indices [F > 4σ(F)]	R1 = 0.0574 , wR2 = 0.1367
R indices (all data)	R1 = 0.1072 , wR2 = 0.1685
Goodness-of-Fit on F ²	1.075
Largest and mean Δ/σ	0.000 0.000
Largest difference peak	0.240 eÅ ⁻³
Largest difference hole	-0.238 eÅ ⁻³
Refinement details :	
Program used	SHELXL (Sheldrick 1993)
hydrogen atoms h1 and h3 found by difmap and refined freely.	
CifRtf version used	2.0

Table 3: Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for *somm2* . U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
O(1)	3390(3)	5058.5(11)	-1437(2)	52.7(8)
O(2)	-2095(3)	3275.1(11)	-2744(3)	53.4(8)
O(3)	76(4)	5476.5(11)	-6122(2)	61.6(9)
O(4)	7187(3)	6822.6(10)	-2264(2)	49.2(7)
N(1)	3766(4)	4405.4(11)	61(3)	36.8(7)
N(2)	-741(4)	3543.5(11)	-2120(3)	33.7(7)
N(3)	1755(4)	5407.6(13)	-4134(3)	43.3(8)
N(4)	5879(3)	6519.8(11)	-2802(3)	32.5(7)
C(1)	4177(4)	4860.9(14)	-425(3)	33.7(8)
C(2)	2276(4)	4036.1(13)	-466(3)	33.8(8)
C(3)	2404(4)	3721.4(14)	-1582(3)	35.6(8)
C(4)	972(4)	3291.1(13)	-2037(3)	32.9(8)
C(5)	-1018(5)	3963.3(13)	-1238(3)	34.7(8)
C(6)	563(4)	4341.2(13)	-824(3)	35.3(8)
C(7)	1285(5)	2795.6(14)	-1159(4)	46.1(10)
C(8)	886(5)	3099.0(16)	-3330(3)	48.5(10)
C(9)	-1348(5)	3669.1(16)	-133(4)	50.2(11)
C(10)	-2611(5)	4296.8(16)	-1929(4)	49.8(10)
C(11)	483(4)	5254.2(13)	-5113(3)	31.3(8)
C(12)	2936(5)	5862.5(14)	-4099(3)	37.8(9)
C(13)	2830(5)	6278.3(14)	-3133(3)	37.8(9)
C(14)	4124(4)	6750.9(14)	-2912(3)	33.8(8)
C(15)	6171(5)	6077.8(14)	-3632(3)	36.3(9)
C(16)	4763(5)	5645.6(14)	-3788(3)	39.0(9)
C(17)	3605(5)	7172.7(15)	-3974(4)	47.4(10)
C(18)	4229(5)	7036.6(15)	-1692(3)	46.7(10)
C(19)	7939(5)	5823.2(17)	-2980(4)	55.2(11)
C(20)	6172(6)	6322.9(17)	-4881(4)	54.2(11)

Table 4: Bond lengths [Å] and angles [°] for somm2 .

O(1)-C(1)	1.223(4)	O(2)-N(2)	1.283(4)
O(3)-C(11)	1.213(4)	O(4)-N(4)	1.278(4)
N(1)-C(1)	1.325(4)	N(1)-C(2)	1.473(4)
N(2)-C(4)	1.493(4)	N(2)-C(5)	1.494(4)
N(3)-C(11)	1.311(4)	N(3)-C(12)	1.455(4)
N(4)-C(15)	1.495(4)	N(4)-C(14)	1.497(4)
C(1)-C(1A)	1.537(7)	C(2)-C(3)	1.510(5)
C(2)-C(6)	1.513(5)	C(3)-C(4)	1.527(5)
C(4)-C(8)	1.519(5)	C(4)-C(7)	1.532(5)
C(5)-C(10)	1.518(5)	C(5)-C(6)	1.526(5)
C(5)-C(9)	1.536(5)	C(11)-C(11B)	1.528(7)
C(12)-C(16)	1.506(5)	C(12)-C(13)	1.512(5)
C(13)-C(14)	1.523(5)	C(14)-C(18)	1.526(5)
C(14)-C(17)	1.537(5)	C(15)-C(16)	1.520(5)
C(15)-C(19)	1.523(5)	C(15)-C(20)	1.536(5)
C(1)-N(1)-C(2)	128.5(3)	O(2)-N(2)-C(4)	116.3(3)
O(2)-N(2)-C(5)	115.8(3)	C(4)-N(2)-C(5)	124.7(3)
C(11)-N(3)-C(12)	125.2(3)	O(4)-N(4)-C(15)	116.4(3)
O(4)-N(4)-C(14)	116.6(3)	C(15)-N(4)-C(14)	123.4(3)
O(1)-C(1)-N(1)	126.4(3)	O(1)-C(1)-C(1A)	120.7(4)
N(1)-C(1)-C(1A)	112.9(4)	N(1)-C(2)-C(3)	112.7(3)
N(1)-C(2)-C(6)	112.1(3)	C(3)-C(2)-C(6)	108.7(3)
C(2)-C(3)-C(4)	112.7(3)	N(2)-C(4)-C(8)	107.7(3)
N(2)-C(4)-C(3)	109.4(3)	C(8)-C(4)-C(3)	109.7(3)
N(2)-C(4)-C(7)	109.1(3)	C(8)-C(4)-C(7)	109.4(3)
C(3)-C(4)-C(7)	111.4(3)	N(2)-C(5)-C(10)	107.5(3)
N(2)-C(5)-C(6)	109.3(3)	C(10)-C(5)-C(6)	109.5(3)
N(2)-C(5)-C(9)	109.1(3)	C(10)-C(5)-C(9)	109.5(3)
C(6)-C(5)-C(9)	111.9(3)	C(2)-C(6)-C(5)	113.5(3)
O(3)-C(11)-N(3)	125.5(3)	O(3)-C(11)-C(11B)	121.1(4)
N(3)-C(11)-C(11B)	113.4(4)	N(3)-C(12)-C(16)	109.3(3)
N(3)-C(12)-C(13)	110.0(3)	C(16)-C(12)-C(13)	109.8(3)
C(12)-C(13)-C(14)	115.6(3)	N(4)-C(14)-C(13)	108.5(3)
N(4)-C(14)-C(18)	108.2(3)	C(13)-C(14)-C(18)	109.5(3)
N(4)-C(14)-C(17)	109.6(3)	C(13)-C(14)-C(17)	111.7(3)
C(18)-C(14)-C(17)	109.3(3)	N(4)-C(15)-C(16)	108.0(3)

N(4)-C(15)-C(19)	107.3(3)	C(16)-C(15)-C(19)	109.4(3)
N(4)-C(15)-C(20)	110.2(3)	C(16)-C(15)-C(20)	112.2(3)
C(19)-C(15)-C(20)	109.5(3)	C(12)-C(16)-C(15)	115.6(3)

Symmetry operations used for equivalent atoms :

..A : -x+1, -y+1, -z ..B : -x, -y+1, -z-1

Table 5: Anisotropic displacement parameters [$\text{\AA}^2 \times 10^3$]

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
O(1)	54.2(17)	52.2(16)	41.3(15)	14.0(13)	-0.3(13)	-20.3(14)
O(2)	41.3(16)	50.0(16)	66.0(18)	-19.1(14)	12.7(14)	-11.8(14)
O(3)	73(2)	56.8(17)	43.0(16)	13.0(14)	0.6(14)	-32.9(16)
O(4)	40.7(15)	43.5(15)	60.8(17)	-11.2(13)	12.0(13)	-16.2(13)
N(1)	36.6(18)	32.6(16)	36.9(17)	4.2(14)	5.2(15)	-7.0(14)
N(2)	30.9(17)	30.1(15)	39.6(16)	-5.6(13)	10.1(14)	-5.0(13)
N(3)	52(2)	39.0(18)	36.2(18)	8.3(15)	9.8(16)	-19.3(16)
N(4)	30.2(16)	27.8(15)	39.3(16)	-3.5(13)	10.5(13)	-6.2(13)
C(1)	37(2)	30.1(19)	34.6(19)	-1.5(16)	12.7(16)	-3.6(16)
C(2)	34(2)	28.0(18)	38.3(19)	1.0(15)	10.3(16)	-7.1(16)
C(3)	34(2)	35.6(19)	39(2)	1.6(16)	15.0(16)	1.6(17)
C(4)	34(2)	29.2(18)	38.2(19)	-2.3(15)	14.8(16)	-1.4(16)
C(5)	39(2)	27.7(18)	42(2)	-6.1(16)	19.2(17)	-1.2(16)
C(6)	41(2)	25.9(17)	42(2)	-6.7(15)	17.0(17)	-1.9(16)
C(7)	51(2)	27.4(19)	61(2)	-0.8(17)	19(2)	1.9(18)
C(8)	55(3)	46(2)	49(2)	-9.8(19)	23(2)	0(2)
C(9)	54(3)	53(2)	54(2)	-6(2)	32(2)	-12(2)
C(10)	40(2)	45(2)	66(3)	-7(2)	18(2)	3.1(19)
C(11)	34(2)	27.5(17)	33.5(19)	-1.7(15)	12.0(16)	-3.5(15)
C(12)	42(2)	34.2(19)	37.2(19)	1.7(16)	12.0(17)	-15.5(17)
C(13)	37(2)	35(2)	44(2)	3.1(16)	16.5(17)	-3.6(17)
C(14)	34(2)	28.6(18)	40(2)	-0.4(15)	13.6(16)	-0.8(15)
C(15)	39(2)	33.0(19)	43(2)	-8.2(16)	22.1(17)	-6.6(16)
C(16)	48(2)	30.2(18)	45(2)	-10.3(16)	22.5(18)	-7.2(17)
C(17)	52(2)	32(2)	59(2)	6.2(18)	17(2)	1.4(18)
C(18)	53(3)	39(2)	53(2)	-6.6(18)	23(2)	1.3(19)

C(19)	41(2)	55(3)	76(3)	-7(2)	27(2)	4(2)
C(20)	64(3)	59(3)	53(2)	-8(2)	37(2)	-16(2)

Table 6: Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for somm2 .

	x	y	z	U(eq)
H(1)	4630(04)	4343(14)	780(03)	36(10)
H(3)	1850(05)	5217(15)	-3480(03)	43(11)
H(2A)	2262	3768	176	41
H(3B)	3525	3540	-1370	43
H(3C)	2337	3978	-2250	43
H(6A)	525	4595	-1492	42
H(6B)	500	4556	-118	42
H(7A)	304	2553	-1416	69
H(7B)	1440	2920	-328	69
H(7C)	2309	2604	-1184	69
H(8A)	11	2820	-3602	73
H(8B)	1992	2951	-3313	73
H(8C)	599	3404	-3895	73
H(9A)	-310	3481	341	75
H(9B)	-2272	3408	-435	75
H(9C)	-1667	3934	384	75
H(10A)	-2471	4439	-2683	75
H(10B)	-2746	4597	-1416	75
H(10C)	-3622	4066	-2125	75
H(12A)	2612	6040	-4916	45
H(13A)	3003	6087	-2353	45
H(13B)	1666	6431	-3383	45
H(16A)	4814	5394	-4440	47
H(16B)	5021	5436	-3024	47
H(17A)	4546	7425	-3888	71
H(17B)	2595	7371	-3942	71
H(17C)	3350	6985	-4756	71
H(18A)	4615	6779	-1020	70
H(18B)	3102	7174	-1731	70

H(18C)	5037	7337	-1557	70
H(19A)	7999	5721	-2149	83
H(19B)	8836	6085	-2952	83
H(19C)	8095	5502	-3427	83
H(20A)	5017	6438	-5341	81
H(20B)	6559	6050	-5348	81
H(20C)	6940	6634	-4735	81

Table. Crystal Data and Data Collection Parameters:

Compound	
Chem. formula	C ₂₀ H ₃₆ N ₄ O ₄
Form. wght.	396.53
Cryst. size [mm]	0.18x0.4x0.6
Cryst. system	Monoclinic
Space group	P2(1)/c
a, [Å]	8.101(10)
b, [Å]	24.32(3)
c, [Å]	11.333(13)
α, [°]	90.00
β, [°]	108.20(8)
γ, [°]	90.00
V, [Å ³]	2121(4)
Z	4
ρ(calcd.), [Mg/m ³]	1.242
μ [mm ⁻¹]	0.087
F(000)	864
Index range	-1 ≤h≤9 -1 ≤k≤27 - 12≤l≤12

2 θ [°]	48.02
Temp, [K]	293(2)
Refl. collected	4292
Refl. unique	3309
Refl. observed (4σ)	2087
R (int.)	0.0319
No. variables	269
Weighting scheme ¹ x/y	0.0544/1.9439
GOOF	1.075
Final R (4σ)	0.0574
Final wR2	0.1367
Larg. res. peak [$e/\text{\AA}^3$]	0.240

$$^1 w^{-1} = \sigma^2 F_o^2 + (xP)^2 + yP; P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$$

5.3 Kristallstrukturanalyse von (78)

Summenformel : $C_{50} H_{76} N_8 O_7 Pd_2$

Autoren : Heinrich Nöth, Ch. Sommer, W. Beck, We. Ponikwar

Journal : ?

Tab. 1 Crystal data and data collection

Tab. 2 Solution and refinement

Tab. 3 Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters

Tab. 4	Bond lengths and angles
Tab. 5	Anisotropic displacement parameters
Tab. 6	Hydrogen coordinates and isotropic displacement parameters

Table 1: Crystal data and data collection

Identification code	somm4	
Operator	W. Ponikwar	
Empirical formula	C ₅₀ H ₇₆ N ₈ O ₇ Pd ₂	
Formula weight	1113.99	
Crystal size	0.2 x 0.15 x 0.1 mm	
Crystal color and habit	yellow prism	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 8.711(10) Å	α = 108.40(3)°
	b = 11.697(10) Å	β = 94.72(1)°
	c = 13.556(13) Å	γ = 91.61(2)°
Volume	1304(2) Å ³	
Z	1	
Density (calculated)	1.419 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.746 mm ⁻¹	
F(000)	580	
Diffractometer used	Siemens SMART Area-detector	
Radiation and wavelength	MoKα with λ=0.71073 Å	
Scan type	Hemisphere	
Temperature	173(3) K	
2θ range for data collection	3.18 to 57.36°	
Index ranges	-10 ≤ h ≤ 10 -12 ≤ k ≤ 15 -16 ≤ l ≤ 16	
Reflections collected	7638	
Independent reflections	4082 (R _{int} = 0.0288)	
Observed reflections	3469 (F > 4σ(F))	

Absorption correction	SADABS (Sheldrick97)
Max. and min. transmission	0.949 and 0.797

Experimental details :

1200 frames measured in phi (0-360) with chi=0 and om=2th=25

65 frames measured in om (15-35) with chi=280, 2th=29 and phi=0

Crystal mounted in perfluoropolyetheroil

Table 2: Solution and refinement

Structure solution program	'SHELXS-97 (Sheldrick, 1990)'
Solution	direct methods
Refinement method	Full-matrix Least-Squares on F ²
Hydrogen atoms	mixed
Weighting scheme	$w^{-1} = \sigma^2 F_o^2 + (0.0470P)^2 + 1.4323P$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
Data / restraints / parameters	4082 / 0 / 332
Data-to-parameter-ratio	12.3 : 1 (10.4 : 1 [F > 4σ(F)])
Final R indices [F > 4σ(F)]	R1 = 0.0409 , wR2 = 0.0934
R indices (all data)	R1 = 0.0530 , wR2 = 0.0994
Goodness-of-Fit on F ²	1.063
Largest and mean Δ/σ	0.001 0.000
Largest difference peak	0.662 eÅ ⁻³
Largest difference hole	-0.984 eÅ ⁻³

Refinement details :

Program used	'SHELXL-97 (Sheldrick, 1997)'
CifRtf version used	2.0

Table 3: Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for *somm4*. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
Pd(1)	2784.8(3)	4871.2(3)	1300.1(2)	21.1(1)
O(1)	3578(3)	3860(3)	-128(2)	24.8(8)
O(2)	6373(4)	10817(3)	3439(3)	47.3(10)
O(4)	-1858(4)	1367(3)	393(3)	38.3(9)
N(1)	4518(4)	6039(3)	1199(3)	21.5(9)
N(2)	6069(4)	9709(3)	2857(3)	30.3(10)
N(3)	925(4)	3767(3)	1213(3)	21.8(8)
N(4)	-1039(4)	2342(3)	822(3)	29.6(10)
C(1)	5282(4)	5631(4)	366(3)	20.9(10)
C(2)	4883(5)	7307(4)	1878(3)	23.1(11)
C(3)	6508(5)	7516(4)	2437(4)	33.8(12)
C(4)	6848(5)	8803(4)	3227(3)	31.6(12)
C(5)	4691(5)	9514(4)	2078(3)	26.9(12)
C(6)	4635(5)	8213(4)	1317(3)	25.3(12)
C(7)	8594(6)	9118(5)	3334(5)	61.7(19)
C(8)	6342(8)	8869(5)	4284(4)	54.2(17)
C(9)	3225(5)	9757(4)	2651(4)	36.5(13)
C(10)	4865(5)	10381(4)	1472(4)	32.8(12)
C(11)	354(4)	2646(4)	383(3)	24.4(11)
C(12)	-1369(5)	3251(4)	1812(3)	27.3(12)
C(13)	19(5)	4104(4)	1944(3)	24.8(11)
C(14)	-92(5)	2919(5)	-622(3)	34.7(13)
C(15)	1491(5)	1669(4)	275(4)	37.5(13)
C(16)	-1399(6)	2664(5)	2660(4)	43.3(14)
C(17)	-2900(5)	3808(5)	1641(4)	39.7(14)
C(18)	1990(5)	5684(4)	2675(3)	23.0(10)
C(19)	527(5)	5204(4)	2790(3)	25.6(11)
C(20)	-249(5)	5679(5)	3679(3)	34.7(13)
C(21)	433(6)	6641(5)	4495(4)	37.5(13)
C(22)	1903(6)	7069(4)	4444(3)	35.8(13)
C(23)	2680(5)	6597(4)	3554(3)	29.5(11)
C(31)	3800(02)	3371(16)	3646(15)	74(6)
C(30)	3860(15)	4301(12)	4689(12)	56(3)

C(30A)	4600(16)	4071(12)	4108(11)	56(3)
C(31A)	3030(17)	3431(15)	3994(15)	64(5)
O(10)	5000	5000	5000	95(3)

Table 4: Bond lengths [Å] and angles [°] for somm4 .

Pd(1)-C(18)	1.997(4)	Pd(1)-N(3)	2.015(4)
Pd(1)-N(1)	2.050(4)	Pd(1)-O(1)	2.108(3)
O(1)-C(1A)	1.259(5)	O(2)-N(2)	1.294(4)
O(4)-N(4)	1.271(4)	N(1)-C(1)	1.322(5)
N(1)-C(2)	1.487(5)	N(2)-C(4)	1.469(7)
N(2)-C(5)	1.494(6)	N(3)-C(13)	1.288(5)
N(3)-C(11)	1.474(5)	N(4)-C(11)	1.476(5)
N(4)-C(12)	1.481(5)	C(1)-O(1A)	1.259(5)
C(1)-C(1A)	1.537(7)	C(2)-C(6)	1.498(7)
C(2)-C(3)	1.524(6)	C(3)-C(4)	1.551(6)
C(4)-C(8)	1.513(7)	C(4)-C(7)	1.539(7)
C(5)-C(10)	1.506(7)	C(5)-C(9)	1.536(6)
C(5)-C(6)	1.542(5)	C(11)-C(15)	1.513(6)
C(11)-C(14)	1.518(7)	C(12)-C(13)	1.508(6)
C(12)-C(16)	1.515(7)	C(12)-C(17)	1.534(6)
C(13)-C(19)	1.456(5)	C(18)-C(23)	1.402(5)
C(18)-C(19)	1.418(6)	C(19)-C(20)	1.397(6)
C(20)-C(21)	1.382(6)	C(21)-C(22)	1.377(7)
C(22)-C(23)	1.397(6)	C(31)-C(30)	1.48(2)
C(30)-O(10)	1.225(14)	C(30A)-O(10)	1.358(14)
C(30A)-C(31A)	1.51(2)	O(10)-C(30B)	1.225(14)
O(10)-C(30AB)	1.358(14)		
C(18)-Pd(1)-N(3)	79.57(15)	C(18)-Pd(1)-N(1)	104.38(15)
N(3)-Pd(1)-N(1)	171.57(15)	C(18)-Pd(1)-O(1)	174.67(16)
N(3)-Pd(1)-O(1)	96.43(12)	N(1)-Pd(1)-O(1)	80.06(12)
C(1A)-O(1)-Pd(1)	113.2(2)	C(1)-N(1)-C(2)	117.7(3)
C(1)-N(1)-Pd(1)	114.3(3)	C(2)-N(1)-Pd(1)	127.6(3)
O(2)-N(2)-C(4)	115.3(4)	O(2)-N(2)-C(5)	114.8(4)
C(4)-N(2)-C(5)	127.7(3)	C(13)-N(3)-C(11)	113.1(3)
C(13)-N(3)-Pd(1)	117.2(3)	C(11)-N(3)-Pd(1)	129.6(3)
O(4)-N(4)-C(11)	122.4(3)	O(4)-N(4)-C(12)	123.3(4)

C(11)-N(4)-C(12)	114.3(3)	O(1A)-C(1)-N(1)	127.6(3)
O(1A)-C(1)-C(1A)	117.6(4)	N(1)-C(1)-C(1A)	114.8(4)
N(1)-C(2)-C(6)	113.4(3)	N(1)-C(2)-C(3)	113.3(4)
C(6)-C(2)-C(3)	109.4(4)	C(2)-C(3)-C(4)	113.7(4)
N(2)-C(4)-C(8)	109.2(4)	N(2)-C(4)-C(7)	107.3(4)
C(8)-C(4)-C(7)	109.5(5)	N(2)-C(4)-C(3)	111.4(4)
C(8)-C(4)-C(3)	110.9(4)	C(7)-C(4)-C(3)	108.6(4)
N(2)-C(5)-C(10)	108.1(4)	N(2)-C(5)-C(9)	109.5(4)
C(10)-C(5)-C(9)	109.7(4)	N(2)-C(5)-C(6)	109.2(4)
C(10)-C(5)-C(6)	108.8(4)	C(9)-C(5)-C(6)	111.5(4)
C(2)-C(6)-C(5)	112.0(4)	N(3)-C(11)-N(4)	100.2(3)
N(3)-C(11)-C(15)	111.3(4)	N(4)-C(11)-C(15)	110.4(4)
N(3)-C(11)-C(14)	109.7(4)	N(4)-C(11)-C(14)	110.2(3)
C(15)-C(11)-C(14)	114.2(4)	N(4)-C(12)-C(13)	98.1(3)
N(4)-C(12)-C(16)	109.6(4)	C(13)-C(12)-C(16)	113.9(4)
N(4)-C(12)-C(17)	109.4(4)	C(13)-C(12)-C(17)	113.1(4)
C(16)-C(12)-C(17)	111.8(4)	N(3)-C(13)-C(19)	115.6(4)
N(3)-C(13)-C(12)	114.2(3)	C(19)-C(13)-C(12)	130.1(4)
C(23)-C(18)-C(19)	115.5(4)	C(23)-C(18)-Pd(1)	130.4(3)
C(19)-C(18)-Pd(1)	114.0(3)	C(20)-C(19)-C(18)	122.6(4)
C(20)-C(19)-C(13)	124.3(4)	C(18)-C(19)-C(13)	112.8(3)
C(21)-C(20)-C(19)	119.4(4)	C(22)-C(21)-C(20)	119.4(4)
C(21)-C(22)-C(23)	121.1(4)	C(22)-C(23)-C(18)	121.5(4)
O(10)-C(30)-C(31)	118.8(14)	O(10)-C(30A)-C(31A)	117.4(12)
C(30B)-O(10)-C(30)	180.000(2)	C(30B)-O(10)-C(30AB)	46.8(8)
C(30)-O(10)-C(30AB)	133.2(8)	C(30B)-O(10)-C(30A)	133.2(8)
C(30)-O(10)-C(30A)	46.8(8)	C(30AB)-O(10)-C(30A)	180.000(4)

Symmetry operations used for equivalent atoms :

..A : -x+1, -y+1, -z ..B : -x+1, -y+1, -z+1

Table 5: Anisotropic displacement parameters [$\text{\AA}^2 \times 10^3$]

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Pd(1)	20.1(1)	16.3(1)	21.4(1)	-1.3(1)	1.4(1)	-1.2(1)

O(1)	20.7(13)	20.9(16)	25.2(15)	-3.7(13)	5.5(11)	-5.0(12)
O(2)	65(2)	19.9(19)	42(2)	-4.1(16)	-20.2(17)	-7.9(17)
O(4)	32.3(16)	29.6(19)	45.2(19)	3.3(16)	-1.9(14)	-10.7(14)
N(1)	25.9(17)	12.0(18)	21.1(17)	-2.4(15)	2.2(13)	-1.7(14)
N(2)	40(2)	16(2)	27.9(19)	-0.7(16)	-6.7(16)	-6.1(17)
N(3)	22.3(16)	16.1(19)	24.0(18)	3.0(15)	-0.4(13)	-1.8(14)
N(4)	22.6(17)	25(2)	35(2)	1.3(17)	1.3(15)	-4.6(15)
C(1)	25(2)	15(2)	21(2)	3.9(18)	-1.7(16)	-0.2(17)
C(2)	28(2)	15(2)	20(2)	-2.5(19)	0.2(16)	0.1(17)
C(3)	35(2)	22(3)	32(2)	-5(2)	-9.8(19)	1.4(19)
C(4)	35(2)	21(3)	28(2)	-3(2)	-6.8(19)	-2(2)
C(5)	26(2)	20(3)	26(2)	-3(2)	-1.2(17)	-1.9(18)
C(6)	22.4(19)	19(2)	26(2)	-3(2)	-2.3(16)	-0.9(17)
C(7)	40(3)	44(4)	75(4)	-14(3)	-14(3)	-5(2)
C(8)	98(5)	33(3)	24(3)	0(2)	1(3)	-2(3)
C(9)	40(3)	27(3)	39(3)	2(2)	15(2)	0(2)
C(10)	38(2)	20(3)	37(3)	6(2)	1(2)	-1(2)
C(11)	22.1(19)	17(2)	29(2)	1.5(19)	3.4(16)	-3.7(16)
C(12)	25(2)	31(3)	25(2)	7(2)	1.8(17)	0.1(19)
C(13)	24(2)	26(2)	23(2)	7.4(19)	-2.1(16)	-1.3(18)
C(14)	31(2)	38(3)	28(2)	3(2)	-1.5(18)	-4(2)
C(15)	33(2)	19(3)	57(3)	7(2)	7(2)	1.7(19)
C(16)	41(3)	44(3)	44(3)	16(3)	-2(2)	-13(2)
C(17)	22(2)	46(3)	45(3)	8(3)	-0.3(19)	5(2)
C(18)	31(2)	20(2)	20(2)	9.0(18)	2.8(17)	2.5(18)
C(19)	29(2)	24(3)	22(2)	5.6(19)	-1.2(17)	2.7(18)
C(20)	27(2)	43(3)	28(2)	3(2)	3.1(18)	1(2)
C(21)	43(3)	42(3)	24(2)	4(2)	11(2)	8(2)
C(22)	53(3)	28(3)	20(2)	0(2)	2(2)	-1(2)
C(23)	32(2)	29(3)	24(2)	6(2)	-2.4(18)	-5(2)
C(31)	60(10)	42(9)	103(14)	1(9)	-9(10)	20(8)
C(30)	55(7)	47(8)	73(9)	24(7)	16(7)	25(7)
C(30A)	73(9)	46(8)	52(7)	17(7)	13(7)	35(8)
C(31A)	59(9)	45(9)	85(12)	21(8)	-19(8)	10(8)
O(10)	110(6)	49(4)	100(6)	1(4)	-48(5)	26(5)

Table 6: Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for somm4 .

	x	y	z	U(eq)
H(2A)	4167	7475	2421	28
H(3A)	7247	7374	1920	41
H(3B)	6654	6932	2805	41
H(6A)	3641	8030	906	30
H(6B)	5424	8153	840	30
H(7A)	8906	9112	2670	93
H(7B)	9141	8533	3565	93
H(7C)	8824	9905	3835	93
H(8A)	5263	8637	4212	81
H(8B)	6522	9680	4752	81
H(8C)	6921	8333	4560	81
H(9A)	3353	10529	3186	55
H(9B)	3044	9139	2962	55
H(9C)	2360	9755	2163	55
H(10A)	5854	10310	1200	49
H(10B)	4785	11191	1924	49
H(10C)	4066	10197	904	49
H(14A)	-845	3519	-500	52
H(14B)	-520	2195	-1149	52
H(14C)	806	3214	-852	52
H(15A)	1774	1586	947	56
H(15B)	2395	1884	-2	56
H(15C)	1025	918	-190	56
H(16A)	-399	2385	2785	65
H(16B)	-2148	1994	2443	65
H(16C)	-1671	3243	3291	65
H(17A)	-2821	4204	1124	60
H(17B)	-3126	4385	2286	60
H(17C)	-3713	3184	1406	60
H(20A)	-1217	5351	3722	42
H(21A)	-96	6996	5074	45
H(22A)	2386	7683	5011	43
H(23A)	3678	6896	3545	35
H(31A)	3906	3757	3124	112

H(31B)	2837	2908	3500	112
H(31C)	4634	2846	3639	112
H(30A)	2967	4779	4689	67
H(30B)	3740	3886	5197	67
H(30C)	5371	3476	4048	67
H(30D)	4654	4375	3523	67
H(31D)	2987	3050	4524	97
H(31E)	2859	2831	3318	97
H(31F)	2248	4006	4069	97

Table. Crystal Data and Data Collection Parameters:

Compound	
Chem. formula	$C_{50}H_{76}N_8O_7Pd_2$
Form. wght.	1113.99
Cryst. size [mm]	0.1x0.15x0.2
Cryst. system	Triclinic
Space group	P-1
a, [Å]	8.711(10)
b, [Å]	11.697(10)
c, [Å]	13.556(13)
α , [°]	108.40(3)
β , [°]	94.72(1)
γ , [°]	91.61(2)
V, [Å ³]	1304(2)
Z	1
ρ (calcd.), [Mg/m ³]	1.419
μ [mm ⁻¹]	0.746
F(000)	580
Index range	-10 ≤ h ≤ 10 -12 ≤ k ≤ 15 -

	16≤l≤16
2 θ [°]	57.36
Temp, [K]	173(3)
Refl. collected	7638
Refl. unique	4082
Refl. observed (4σ)	3469
R (int.)	0.0288
No. variables	332
Weighting scheme ¹ x/y	0.0470/1.4323
GOOF	1.063
Final R (4σ)	0.0409
Final wR2	0.0934
Larg. res. peak [e/Å ³]	0.662

¹ $w^{-1} = \sigma^2 F_o^2 + (xP)^2 + yP$; $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$

6 Literaturverzeichnis

- ¹ L. Dulog, *Nachr. Chem.Tech. Lab.* 38, **1990**, 445
- ² A.L. *Robinson Science* 223, **1984**, 920
- ³ J.S. Miller, A. J. Epstein, *Angew. Chem.* 106, **1994**, 399
- ⁴ H. M. McConnell, *J. Phys. Chem.* 39, **1963**, 1910
- ⁵ A. Izuoka, S. Murata, T. Sugawara, H. Iwamura, *J. Am. Chem. Soc.* 109, **1987**, 2631
- ⁶ L Dulog, J.S. Kim, *Angew. Chem.* 120, **1990**, 403
- ⁷ Izuoka A., Fokada M., Sugawara T., Sakai M., Bandow S., *Chem. Lett.* **1992**, 1627
- ⁸ H. M. McConnell, R.A. Proc. Welch Found. *Chem. Res.* 11, **1967**, 144
- ⁹ J.S. Miller, A.J Epstein, W.M. Reiff, *Acc. Chem.Res.* 21, **1988**, 114
- ¹⁰ J.S. Miller, A.J. Epstein, W.M. Reiff, *Chem. Rev.* 88, **1988**, 201
- ¹¹ O. Kahn, *Struct. Bonding*, 68, **1987**, 89
- ¹² O. Kahn, Y. Journaux, *Inorganic Materials* **1993**, 59
- ¹³ O. Kahn, Y. Pei, M. Verdaguer, J.P. Renard, J. Sletten, *Journal of American Chemical Society* 110, **1988**, 782
- ¹⁴ O. Kahn, P. Nakatani, P. Bergerat, E. Coddjovi, Y. Pei, *Inorg. Chem.* 30, **1991**, 3977
- ¹⁵ A. Caneschi, D. Gatteschi, A. Grand, J. Laugier, L. Pardi, P. Rey, *Inorg. Chem.* 27, **1988**, 1031
- ¹⁶ A. Caneschi, D. Gatteschi, J. Laugier, L. Pardi, P. Rey, C. Zanchini C., *Inorg. Chem.* 27, **1988**, 2027
- ¹⁷ A. Caneschi, D. Gatteschi, J.P. Renard, P. Rey, R. Sessoli, *Journal of American Chemical Society* 111, **1989**, 785.
- ¹⁸ A. Caneschi, D. Gatteschi, J.P. Renard, P. Rey, R. Sessoli, *Inorg. Chem.* 28, **1989**, 3314
- ¹⁹ M.E. Fremy, *Ann. Chem. Phys.*, Band 5, **1845**, 408
- ²⁰ F. Raschig, *Liebigs Ann. Chem.* 241, **1887**, 161

-
- ²¹ O. Piloty, B. Graf Schwerin, *Chem. Ber.* 34, **1901**, 2354
- ²² H. Wieland, M. Offenbacher, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 47, **1914**, 2111
- ²³ O.L. Lebendev, S.N. Kazarnivskii, *Tr. Khim. Khim. Tekhnol. Gork.* **1959**, 649
- ²⁴ *Synthetic Chemistry of Stable Nitroxides*, Volodarsky L.B., Reznikov V.A. and Ovcharenko V.I. (CRC-Press, Boca Raton Florida, **1994**)
- ²⁵ H.G. Aurich, *Nitrones, Nitronates and Nitroxides*, Vol. Kapitel 5, Patai S., Rappoport Z. and Wiley J. & Sons Ltd. **1989** p. 371
- ²⁶ H.G. Aurich, *Nitrones, Nitronates and Nitroxides*, Vol. Kapitel 4, Patai S., Rappoport Z. and Wiley J. & Sons Ltd. **1989** p. 313
- ²⁷ L.R. Mahoney, G.D. Mendenhall, K.U. Ingold, *Journal of American Chemical Society* 95, **1973**, 8610
- ²⁸ *Free Nitroxyl Radicals*, Rozantsev E.G. (Plenum Press, New York, **1970**).
- ²⁹ S.S. Eaton, G.R. Eaton, *Coord. Chem. Rev.* 26, **1978**, 207
- ³⁰ *Imidazoline Nitroxides*, Vol. Vol. 2 Applications, Volodarsky L.B. (CRC-Press, Boca Raton Florida, **1988**)
- ³¹ *Imidazoline Nitroxides*, Vol. Vol. 1, Volodarsky L.B. (CRC-Press, Boca Raton Florida, **1988**)
- ³² *Synthetic Chemistry of Stable Nitroxides*, Volodarsky L.B., Reznikov V.A. and Ovcharenko V.I. (CRC-Press, Boca Raton Florida, **1994**)
- ³³ W. Beck, K. Schmidtner, H.J. Keller, *Chem. Ber.* 100, **1967**, 503
- ³⁴ W. Beck, K. Schmidtner, *Chem. Ber.* 100, **1967**, 3363
- ³⁵ M. Obunaka, G. Matsubayashi, T. Tanaka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 50, **1977**, 1070
- ³⁶ A. Caneschi, D. Gatteschi, J-P. Renard, P. Rey, R. Sessoli, *Inorg. Chem.* 28, **1989**, 2940
- ³⁷ A. Caneschi, D. Gatteschi, J.P. Renard, P. Rey, R. Sessoli, *Inorg. Chem.* 28, **1989**, 3314

-
- ³⁸ Takashi Nogami, Naoya Takeda, Masayasu Ishikawa, Takayuki Ishida, Hidenori Tsuboi, Katsuyuki Tomioka, Ron Imachi and Kensuke Togashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **69**, **1996**, 2821
- ³⁹ Volodarsky L.B. and Tikhonov A.Y., *Synthesis* **9**, **1986**, 704
- ⁴⁰ Frank Hintermaier, Dissertation, LMU München **1995**
- ⁴¹ Christian Sommer, Diplomarbeit, LMU München **1994**
- ⁴² B. Olano, C. Pozo Losada, J. Barluenga, *Tetrahedron Lett.*, **34**, **1993**, 5497-5498
- ⁴³ B. Olano, C. Pozo Losada, J. Barluenga, *Tetrahedron Lett.*, **1992**, 7579
- ⁴⁴ M. Tomás, S. Fustero, F. Aznar, J. Barluenga, *Pure & Appl. Chem.*, **62**, **1990**, 1957-1966
- ⁴⁵ Patai S., *The chemistry of the carbon-nitrogen double bond* (Interscience Publishers, London, **1970**)
- ⁴⁶ Forrester A.R., Hay J.M. and Thomson R.H. *Organic Chemistry of Stable Free Radicals*, Academic Press, London, New York, **1968**
- ⁴⁷ Wertz J.E. and Bolton J.R., *Electron Spin Resonance, Elementary Theory and Practical Applications* McGraw-Hill Book Company, New York, 1972
- ⁴⁸ B.R. Lawrence, *Biol. Magn. Reson.* **8**, **1989**
- ⁴⁹ Patai S., *The chemistry of the carbon-nitrogen double bond* (Interscience Publishers, London, **1970**)
- ⁵⁰ A. Caneschi, Chiesi P., David L., Ferraro F., D. Gatteschi, Sessoli R., *Inorganic Chemistry*, **32**, **1993**, 1445-1453
- ⁵¹ Mitsumori T., Inoue K., Koga N., Iwamura H., *Journal of American Chemical Society*, **117**, **1995**, 2467-2478
- ⁵² Stroh C., Turek P., Ziessel R., *J. Chem. Soc. Commun.*, **1998**, 2337-2338
- ⁵³ Sugano T.; Tamura M.; Kinoshita M., *Synth. Met.* **55-57**, **1993**, 3305-3310
- ⁵⁴ Fang S., Lee M., Hrovat H., Borden W. T., *Journal of American Chemical Society*, **117**, **1995**, 6727-6731

-
- ⁵⁵ Kanno F., Inoue K., Iwamura H., *Journal of American Chemical Society* 115, **1993**, 847-850
- ⁵⁶ Barone V., di Matteo A., Moreira I., Illas F. *Chemical Physics Letters* 302, **1999**, 240-248
- ⁵⁷ Chiarelli R., Gambarelli S., Rassat A. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 305, **1997**, 455-478
- ⁵⁸ Yamaguchi K., Okumura M., Maki J., Noro T. *Chemical Physics Letters* 190, **1992**, 353-360
- ⁵⁹ Gambarelli S., Jaouen D., Rassat A., Brunel L., Chachaty C. *J. Phys. Chem.* 100, **1996**, 9605-9609
- ⁶⁰ Barone V., Bencini A., di Matteo *Journal of American Chemical Society* 119, **1997**, 10831-10837
- ⁶¹ Castell O., Caballol R., Subra R., Grand A. *J. Phys. Chem.* 99, **1995**, 154-157
- ⁶² Frank Hintermaier, Dissertation, LMU München **1995**, 187
- ⁶³ R. L. Ehmman, R.C. Brasch, M. T. McNamara, U. Eriksson. G. Sosnovsky, J. Lukszo, S. W. Li *Invest. Radiol.* 21, **1986**, 125-131.
- ⁶⁴ J. D. Lovin, G. E. Wesbey, B. L. Engelstad, G. Sosnovsky, M. Moseley, D. L. R. C. Tuck, Brasch, *Reson. Imaging.* 3, **1985**, 73-81.
- ⁶⁵ I. N. Smolenskii, E. V. Vichutinskaya, L. M. Postnikov, *Plast. Massy.* **1985**, 59-60.
- ⁶⁶ E. M. Ayerst, J. R. C. Duke, *Acta Cryst.*, 7, **1954**, 588.
- ⁶⁷ G. de Witt, S. Harkema, *Acta Cryst., Sect. B*, 33, **1977**, 2367
- ⁶⁸ S. Coe, J. J. Kane, T. L. Nguyen, L. M. Toledo; E. Winniger, F. W. Fowler; J. W. Lauher; *J. Am. Chem. Soc.*, 119, **1997**, 86
- ⁶⁹ C.L. Schauer, E. Matwey, F.W. Fowler, J.W. Lauher, *J. Am. Chem. Soc.*, 119, **1997**, 10245.
- ⁷⁰ Y. Mazaki, K. Awaga, K. Kobayashi, *Chem. Commun.*, **1992**, 1661
- ⁷¹ K. Peters, E.-M. Peters, A. Simon, I. Badou, L. Dulog, *Z. Kristallogr.-New Crystal Structures*, 212, **1997**, 141.

- ⁷² S. Nakatsuji, Y. Ogawa, S. Takeuchi, H. Akutsu, J. Yamada, A. Naito, K. Sudo, N. Yasuoka, *J. Chem. Soc., Perkin Trans 2*, **2000**, 1969.
- ⁷³ K. Severin, R. Bergs, W. Beck, *Angew. Chemie* **110**, **1998**, 1722-1743
- ⁷⁴ G. Bruno, M. Cusumano, A. Gianetto, A. Giuffrida, G. Guglielmo; *Acta Crystallogr., Sect. C (Cr. Str. Comm.)*, **1990**, **46**, 192
- ⁷⁵ R. Hubel, K. Polborn, W. Beck, *Eur. J. Inorg. Chem*, **1999**, 471.
- ⁷⁶ F. Hintermaier, L. B. Volodarsky; K. Polborn; W. Beck, *Liebigs Ann. Chem.*, **1995**, 2189.
- ⁷⁷ M. M. Mitasov, Yu. V. Gatilov, I. A. Grogorev, G. I. Shchukin, I. K. Korobeinicheva, L. B. Volodarsky, *Khim. Get. Soedin. SSSR*, **1987**, 792.
- ⁷⁸ B. A. Markies; A. J. Canty; W. de Graf; J. Boersma; M.D. Jansen; M. P. Hogerheide; W. J. J. Smeets; A. L. Spek; G. van Koten *J. Organomet. Chem.* **1994**, **482**, 192-199
- ⁷⁹ P.K. Byers; A. J. Canty *Organometallics* **1990**, **9**, 210-220
- ⁸⁰ A. J. Canty; G. K. Anderson *Comprehensive Organometallic Chemistry II* **1995**, **9**, 225,431 (E.W. Abel, F.G.A. Stone, G. Wilkinson ed.).
- ⁸¹ V. I. Ovcharenko, S. V. Larionov, G. N. Mironova, L. B. Volodarskii, *Izv. Acad. Nauk S.S.S.R. Ser. Khim.* **1979**, 645
- ⁸² A. j. Kokorin, A. N. Parmon, V.I. Ovcharenko, S. V. Larionov, L. B. Volodarskii, *Izv. Akad. Nauk S.S.S.R Ser. Khim.* **1981**, 1763; CA, **95**, 212473t, **1981**
- ⁸³ EPR calculations for Windows Version 0.96, P.E.S.T. National Institute of Environmental Health Sciences, Dave Duling 1996
- ⁸⁴ G. D. Fallon, B. M. Gatehouse, *Acta. Crystallogr., Sect. B*, **1976**, **32**, 2591
- ⁸⁵ B. Schreiner, R. Urban, A. Zografidis, K. Sünkel, K. Polborn, W. Beck, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1999**, **54**, 970
- ⁸⁶ H. Adams, N. A. Bailey, T. N. Briggs, J. A. McCleverty, H. M. Colquhoun, *J. Chem. Soc. Dalton. Trans.* **1982**, 1521
- ⁸⁷ P.W. Clark, S. F. Dyke, G. Smith, C. H. Kennard, *J. Organomet. Chem.*, **1987**, **330**, 447

-
- ⁸⁸ E. A. V. Rijk, G. I. Tesser, J. M. M. Smits, P. T. Buerskens, *J. Crystallogr. Spectrosc. Res.*, **1990**, 20, 625
- ⁸⁹ V. I. Ovcharenko, G. Romanenko, V. N. Ikorskii, R. N. Musin, R. Z. Sagdeev, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 3370
- ⁹⁰ V. N. Ikorskii, V. I. Ovcharenko, Y. G. Shvedenkov, G. V. Romanenko, S. V. Fokin, R. Z. Sagdeev, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 4360.
- ⁹¹ A. B. Burdukov, V. I. Ovcharenko, V. A. Reznikov, V. N. Ikorskii, Y. G. Shvedenkov, N. V. Pervukhina, *Crystal. Engineering*, **2000**, 3, 41.
- ⁹² F.R. Hartley, *Organometal. Chem. Rev., Sect. A.*, **1970**, 6, 119-137.
- ⁹³ W. Brauer, *Handbuch d. Präp. Anorg. Chemie* (Ferd. Enke Verl. Stuttgart), 3 Aufl. **1981**, Bd. 3, 2015-2016.
- ⁹⁴ M. F. Rettig, P.M. Maitlis, *Inorg. Synth.*, **1990**, 28, 110-113.
- ⁹⁵ G. J. Kubas, *Inorg. Synth.*, **1990**, 28, 68-70.
- ⁹⁶ W. L. Driessen, J. Reedijk, *Inorg. Synth.*, **1992**, 29, 11-118
- ⁹⁷ L. B. Volodarsky, A. Ya. Tikhonov, *Synthesis*, **1986**, 9, 704-715.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name	Christian Otto Sommer
Geburtsdatum	28.03.1965
Geburtsort	München
Staatsangehörigkeit	deutsch
Familienstand	ledig

Schulbildung

1971-1976	Grund- und Hauptschule Haimhausen
1976-1985	Josef-Effner-Gymnasium Dachau (Math.-naturw. Gymnasium)
28.6.1985	Abitur am Josef-Effner-Gymnasium in Dachau

Zivildienst

9/1985-4/1987	Zivildienst am Heilpädagogischen Zentrum Augustinum in München
---------------	--

Studium

11/1987-3/1990	Grundstudium Chemie (Dipl.) an der LMU München
15.11.1990	Diplom-Vorprüfung
11/1990-3/1993	Hauptstudium Chemie (Dipl.) an der LMU München
25.11.1993	Diplom-Hauptprüfung
1/1994-7/1994	Diplomarbeit unter der Anleitung von Professor Dr. W. Beck
9/1994-6/1998	Dissertation unter der Anleitung von Professor Dr. W. Beck

Berufstätigkeit

1/1994-7/1994	Studentische Hilfskraft am Institut für Anorganische Chemie der LMU München
9/1994-6/1998	Teilzeitbeschäftigter wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Anorganische Chemie der LMU München
7/1998- 1/2000	SKW Trostberg AG
3/2000-2/2002	Columbus Datentechnik GmbH