

Universität Paderborn
Fakultät für Naturwissenschaften
Department Chemie – Anorganische Chemie

Darstellung und Reaktivität von 3,5-disubstituierten Pyrazoliumsalzen

zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften

Dr. rer. nat.

genehmigte Dissertation

von
Andreas Klöpping
aus
Detmold

Paderborn 2017

Datum der Einreichung: 27.06.2017

Datum der Prüfung: 20.07.2017

Erster Gutachter: Prof. Dr. Gerald Henkel

Zweiter Gutachter: Priv. Doz. Dr. Hans Egold

Die experimentellen Untersuchungen wurden im Zeitraum vom Januar 2011 bis November 2013 unter Anleitung von Prof. Dr. Gerald Henkel im Department Chemie der Universität Paderborn durchgeführt.

Für meine Familie

Sei gütig, denn alle Menschen,
denen du begegnest, kämpfen einen schweren Kampf

-Platon-

Kurzfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden neue 3,5-disubstituierte Pyrazoliumsalze mit Heteroatomsubstituenten aus der 15. (NR₂, NHR, PR₂) und 16. Gruppe (OR, SR) (R = Alkyl- oder Arylgruppe) in den Positionen 3 und 5 synthetisiert. Diese wurden ausgehend von den Edukten 1,2-Diphenyl-3,5-dichlorpyrazoliumtetrafluoroborat sowie 1,2-Diphenyl-3,5-difluorpyrazoliumtetrafluoroborat hergestellt. Im ersten Teil der Arbeit wurde die Synthese und Reaktivität dieser Edukte genauer betrachtet.

Im nächsten Teil stand die Synthese von 3,5-disubstituierte Pyrazoliumsalze mit Sauerstoff- oder Stickstoffsubstituenten in den Positionen 3 und 5 im Fokus. Die Pyrazoliumsalze mit OR-Gruppen (R = 2,6-Dimethylphenyl, 2,6-Diisopropylphenyl, *para*-Methylphenyl) wurden mittels der gängigen spektroskopischen Methoden charakterisiert. Der Vergleich untereinander sollte klären, ob ein unterschiedliches Substitutionsmuster am Phenylring des Sauerstoffs, einen Einfluss auf die elektronischen Verhältnisse hat. Die Pyrazoliumsalze mit NR₂- (R = Morpholinyl) sowie NHR-Gruppen (R = (R)-1-Phenylethyl) konnten durch eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse sowie mithilfe der NMR-Spektroskopie charakterisiert werden.

Der darauf folgende Teil befasst sich mit der Synthese von 3,5-disubstituierten Pyrazoliumsalzen mit Schwefel- oder Phosphorsubstituenten in den Positionen 3 und 5. Die Pyrazoliumsalze mit SR-Gruppen (R = Phenyl, *para*-Methylphenyl, 2,6-Dimethylphenyl sowie 2,4,6-Triisopropylphenyl) ließen sich vollständig charakterisieren. Auch hier wurde der Einfluss auf die elektronischen Verhältnisse durch Änderung des Substitutionsmusters des Phenylrings am Schwefel untersucht. Es konnte nur ein Pyrazoliumsalz mit PR₂Gruppen (R = Phenyl) synthetisiert werden.

Als nächstes wurde das 1,2-Diphenyl-3,5-bis(2,6-dimethylphenoxy)pyrazoliumtetrafluoroborat mit dessen Schwefel Analogon verglichen. Es sollte untersucht werden, in wieweit sich die elektronischen Verhältnisse ändern, wenn Sauerstoff durch Schwefel ausgetauscht wird. Des Weiteren wurden die ¹⁵N-NMR-Verschiebungen aller Verbindungen ermittelt, um zu untersuchen, ob eine Aussage über die Aromatizität im System anhand der ¹⁵N-NMR-Verschiebungen getroffen werden kann, was in der Tat der Fall ist.

Im letzten Teil wurden ausgewählte 3,5-disubstituierte Pyrazoliumsalze deprotoniert. Die dabei beobachteten Umlagerungsreaktionen sowie Ringöffnungsreaktionen wurden genauer

untersucht, Reaktionsmechanismen wurden postuliert und die dabei entstehenden Produkte wurden spektroskopisch und durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse charakterisiert.

Abstract

In this thesis new 3,5-disubstituted pyrazolium salts with heteroatom substituents from group 15 (NR_2 , NHR , OR) and 16 (SR , PR_2) ($\text{R} = \text{alkyl- or aryl-group}$) in position 3 and 5 were synthesized. The 1,2-Diphenyl-3,5-dichloropyrazoliumtetrafluoroborate and the 1,2-Diphenyl-3,5-difluoropyrazoliumtetrafluoroborate were used as educts for the 3,5-disubstituted pyrazolium salts. The synthesis and reactivity of the educts was investigated in the first part of this work.

The next part is about the synthesis of the 3,5-disubstituted pyrazolium salts with NR_2 - ($\text{R} = \text{morpholinyl}$), NHR - ($\text{R} = (\text{R})\text{-1-phenylethyl}$), or OR -groups ($\text{R} = 2,6\text{-dimethylphenyl}$, $2,6\text{-diisopropylphenyl}$, *para*-methylphenyl) in position 3 and 5. The pyrazolium salts with OR -groups were characterized via spectroscopic methods. The influence of different substitution patterns at the phenyl ring was investigated by comparing the different pyrazolium salts with OR -groups in regards to the change in the electronic conditions. The Pyrazolium salts with NR_2 or NHR -groups were characterized by single crystal X-ray structure analysis and NMR-spectroscopy.

In the next part 3,5-disubstituted pyrazolium salts with SR - or PR_2 -groups were prepared. The Pyrazolium salts with SR -groups were fully characterized. Again the influence of different substitution patterns at the phenyl ring was investigated by comparing Pyrazolium salts with various SR -groups ($\text{R} = \text{phenyl}$, *para*-methylphenyl, $2,6\text{-dimethylphenyl}$, and $2,4,6\text{-triisopropylphenyl}$) with respect to the change in the electronic conditions. Only one pyrazolium salt with PR_2 -groups ($\text{R} = \text{phenyl}$) was synthesized.

The following part is about the comparison of the 1,2-Diphenyl-3,5-bis(2,6-dimethylphenoxy)pyrazoliumtetrafluoroborate and the analogous pyrazolium salt with SR -groups. The change in the electronic conditions upon substituting the heteroatom oxygen with sulfur was investigated. Furthermore, the shifts of the ^{15}N -NMR-signals for every synthesized pyrazolium salt were compared to examine if there is a relation between the aromaticity of the system and the observed chemical shift of the ^{15}N -NMR-signal, which turned out to be true.

In the last part the deprotonation reactions of selected 3,5-disubstituted pyrazolium salts were examined. The detailed investigation of the observed rearrangement reactions and the ring opening reactions was thoroughly examined. The reaction mechanisms were postulated and

the products were spectroscopically characterized and by single crystal X-ray structure analysis.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen Menschen bedanken, die durch ihre persönliche und fachliche Unterstützung zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Dabei gilt mein besonderer Dank Herrn Prof. Dr. Gerald Henkel für die interessante Themenstellung, die anregenden wissenschaftlichen Diskussionen und die gute Betreuung dieser Arbeit.

Herrn PD Dr. Hans Egold danke ich für die Übernahme des Zweitgutachtens und die fachliche Unterstützung. Außerdem für die stete Hilfsbereitschaft und Motivation.

Für die Durchführung der in dieser Arbeit verwendeten Analysemethoden möchte ich mich bei folgenden Personen bedanken: Herrn Dr. Ulrich Flörke für die Einkristall-Röntgenstrukturanalysen, Frau Karin Stolte für die Durchführung der routinemäßigen NMR-Untersuchungen, Herrn Dr. Heinz Weber, Frau Rodica Knaup und Frau Mariola Zukowski für die massenspektrometrischen Analysen, Frau Andrea Harbarth für die IR-Messungen sowie Frau Christiane Gloger und Frau Maria Busse für die Durchführung der Elementaranalysen. Des Weiteren danke ich Herrn Dr. Alexander Oppermann für die DFT-Rechnungen sowie Herrn Dr. Christoph Wölper (Universität Duisburg-Essen) für die Messung eines Kristalls im Rahmen der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse.

Des Weiteren möchte ich mich bei der gesamten Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Gerald Henkel bedanken.

Für die Unterstützung bei den experimentellen Arbeiten im Rahmen von Bachelor- und Masterarbeiten möchte ich mich bei Frau Galina Pasynkov, Frau Regina Meinhardt sowie Herrn Kai Stührenberg bedanken.

Außerdem möchte ich mich bei Herrn Dr. Christian Weinberger für das Korrekturlesen dieser Arbeit bedanken. Herrn Dr. Alexander Oppermann danke ich für das Korrekturlesen des DFT-Teils.

Der Universität Paderborn danke ich für die Gewährung eines Promotionsstipendiums.

Zuletzt bedanke ich mich bei meiner Familie, die mir immer den nötigen Rückhalt gegeben hat. Ein besonderer Dank geht dabei an meine Mutter, die mich immer unterstützt und an mich geglaubt hat.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
1.1 Pyrazoliumsalze.....	1
1.2 Zyklische Allene	6
1.3 4-Aminochinoline.....	18
1.4 β -Diketiminate.....	21
2. Zielsetzung	25
3. Ergebnisse und Diskussion.....	26
3.1 Synthese und Charakterisierung der Vorstufen	26
3.2 Darstellung von 3,5-disubstituierten Pyrazoliumsalzen mit N oder O in den Positionen 3 und 5	36
3.2.1 Synthese und Charakterisierung von 3,5-disubstituierten Pyrazoliumsalzen mit – OR-Gruppen	36
3.2.2 Synthese und Charakterisierung von 3,5-disubstituierten Pyrazoliumsalzen mit – NR ₂ -Gruppen oder –NHR-Gruppen.....	41
3.3 Darstellung von 3,5-disubstituierten Pyrazoliumsalzen mit P oder S in den Positionen 3 und 5	48
3.3.1 Synthese und Charakterisierung von 3,5-disubstituierten Pyrazoliumsalzen mit – SR-Gruppen.....	48
3.3.2 Synthese und Charakterisierung von 3,5-disubstituierten Pyrazoliumsalzen mit – PR ₂ -Gruppen	56
3.4 Vergleich spektroskopischer Daten der 3,5-disubstituierten Pyrazoliumsalze	60
3.4.1 Vergleich der NMR-spektroskopischen Daten von 70 und 79.....	60
3.4.2 Vergleich der ¹⁵ N-NMR-Daten 3,5-disubstituierter Pyrazoliumsalze – ¹⁵ N-NMR-Spektroskopie als Indikator für die Aromatizität im Pyrazoliumring?....	62
3.5 Reaktivität ausgewählter 3,5-disubstituierter Pyrazoliumsalze.....	65
3.5.1 Umlagerungsreaktion des 1,2-Diphenyl-3,5-bis(2,6-dimethylthiophenoxy)-pyrazoliumtetrafluoroborat zu einem 4-Aminochinolin	65

3.5.2 Reduktive Ringöffnung des 1,2-Diphenyl-3,5-dichlorpyrazoliumtetrafluoroborat mittels Lithiumdiphenylphosphid zu einem β -Diketimin	84
3.6 Untersuchung der Einsatzmöglichkeit von 3,5-disubstituierten Pyrazoliumsalzen als Katalysator	100
4. Zusammenfassung	104
5. Experimenteller Teil	111
5.1 Allgemeine Arbeitstechniken und Reaktionsapparaturen	111
5.2 Analytische und spektroskopische Messmethoden	111
5.3 Verwendete Chemikalien	113
5.4 Durchgeführte Synthesen	113
5.4.1 Synthese und Charakterisierung der Vorstufen	113
5.4.2 Synthese und Charakterisierung von 3,5-disubstituierten Pyrazoliumsalzen mit – OR-Gruppen	118
5.4.3 Synthese und Charakterisierung von 3,5-disubstituierten Pyrazoliumsalzen mit – NR ₂ -Gruppen sowie -NHR-Gruppen	121
5.4.4 Synthese und Charakterisierung von 3,5-disubstituierten Pyrazoliumsalzen mit – SR-Gruppen	123
5.4.5 Umlagerungsreaktionen des 1,2-Diphenyl-3,5-bis(2,6-dimethylthiophenoxy)-pyrazoliumtetrafluoroborats	128
5.4.6 Synthese und Charakterisierung von 3,5-disubstituierten Pyrazoliumsalzen mit – PR ₂ -Gruppen	131
5.4.7 Reduktive Ringöffnung des phosphidosubstituierten Pyrazoliumsalzes	132
Literaturverzeichnis	136
Abbildungsverzeichnis	141
Tabellenverzeichnis	145
Anhang	147

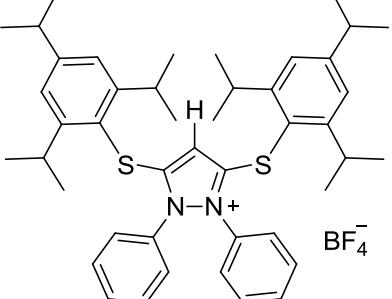
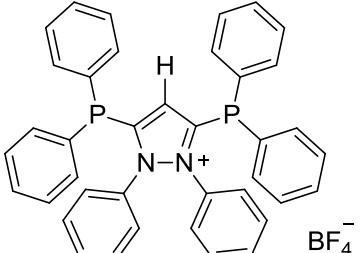
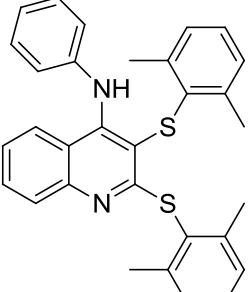
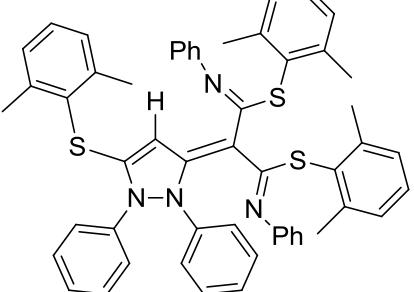
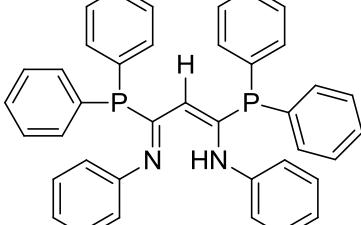
Abkürzungsverzeichnis

[Et ₃ O][BF ₄]	Triethyloxoniumtetrafluoroborat
acac	Acetylacetonat
AgF	Silber(I)fluorid
br	breit (IR)
C ₆ H ₆	Benzol
CH ₂ Cl ₂	Dichlormethan
CH ₃ Cl	Chloroform
COSY	engl. correlation spectroscopy
d	Dublett (NMR)
dd	Doppeldublett
ddd	Dublett von Dubletts von Dubletts (NMR)
DFT	Dichte-Funktional-Theorie
Dmp	2,6-Dimethylphenyl
endo	endozyklisch
eq	Äquivalent
Et	Ethyl
Et ₂ O	Diethylether
EtOAc	Ethylacetat
exo	exozyklisch
H ₂ O ₂	Wasserstoffperoxid
HBF ₄	Tetrafluorborsäure
HCl	Salzsäure
HClO ₄	Perchlorsäure
HMBC	engl. heteronuclear multiple bond correlation
HMQC	engl. heteronuclear multiple-quantum correlation
HOMA	engl. harmonic oszillator model of aromaticity
HOMO	engl. highest occupied molecule orbital
HPLC	engl. high performance liquid chromatography
PPPh ₂	Diphenylphosphan
Hz	Hertz
IR	Infrarot
KH	Kaliumhydrid
KHMDS	Kaliumhexamethyldisilazan
KN(SiMe ₃) ₂	Kalumbis(trimethylsilyl)amid
KO ^t Bu	Kaliumtertbutanolat
LiPPh ₂	Lithiumdiphenylphosphid
LUMO	engl. lowest unoccupied molecule orbital
m	Multiplett (NMR), mittel (IR)
Me	Methyl
MeCN	Acetonitril
MeOH	Methanol
MeOTf	Methyltrifluormethylsulfonat
Na ₂ CO ₃	Natriumcarbonat
NaBF ₄	Natriumtetrafluoroborat
nacnac	β-Diketiminat
NaOH	Natriumhydroxid
NaOMe	Natriummethanolat
NaO ^t Bu	Natrium-tertbutanolat

n-BuLi	n-Butyllithium
NEt ₂	Diethylamin
NEt ₃	Triethylamin
NHC	N-heterozyklisches Carben
NICS	engl. nucleus-independent chemical shift
NMe ₂	Dimethylamin
NMR	engl. nuclear magnetic resonance
<i>p</i>	<i>para</i>
Ph	Phenyl
POCl ₃	Phosphoroxidtrichlorid
ppm	engl. parts per million
pyr	pyramidal
quin	Quintett (NMR)
s	Singulett (NMR), stark (IR)
sep	Septett (NMR)
S _N Ar	Nukleophile aromatische Substitution
t	Triplet (NMR)
tt	Triplet von Triplets (NMR)
UV	Ultraviolett
Vis	engl. visible
w	schwach (IR)
η	Haptizität
μ	verbrückt
Δ	Zufuhr von Wärme
ϵ	Extinktionskoeffizient

Verbindungsverzeichnis

Struktur	Name (Abkürzung)
	1,2-Diphenyl-3,5-difluorpyrazoliumtetrafluoroborat 67·BF₄
	1,2-Diphenyl-5-fluoropyrazol-3-on 68
	1,2-Diphenyl-3,5-bis(<i>p</i> -methylphenoxy)pyrazoliumtetrafluoroborat 72·BF₄
	1,2-Diphenyl-3,5-bis((R)-1-phenylethylamino)pyrazoliumtetrafluoroborat 76·BF₄
	1,2-Diphenyl-3,5-bis(thiophenoxy)pyrazoliumtetrafluoroborat 77·BF₄
	1,2-Diphenyl-3,5-bis(<i>p</i> -methylthiophenoxy)pyrazoliumtetrafluoroborat 78·BF₄

	<p>1,2-Diphenyl-3,5-bis(2,4,6-triisopropylthiophenoxy)pyrazoliumtetrafluoroborat 80·BF₄</p>
	<p>1,2-Diphenyl-3,5-bis(diphenylphosphido)pyrazoliumtetrafluoroborat 81·BF₄</p>
	<p>2,3-bis((2,6-dimethylphenyl)thio)-N-phenylquinolin-4-amin 82</p>
	<p>(1Z,2E,3E)-bis(2,6-dimethylphenyl)-2-(5-((2,6-dimethylphenyl)thio)-1,2-diphenyl-1H-pyrazol-3(2H)-ylidene)-N'1,N'3-diphenylpropanebis(imidothioate) 83</p>
	<p>(Z)-N-((E)-1,3-bis(diphenylphosphino)-3-(phenylamino)allylidene)-anilin 90·H</p>

	Lithiumaddukt 90·Li·2THF
	BF ₂ -Addukt 90·BF₂
	((1E,3Z)-1-(phenylamino)-3-(phenylimino)prop-1-ene-1,3-diyi)bis(diphenylphosphinesulfide) 95·H
	[Li ₆ (O ₂ PPh ₂) ₃ (μ ₃ -Cl) ₂ (THF) ₆]PF ₆ 94

1. Einleitung

1.1 Pyrazoliumsalze

Pyrazoliumsalze sind aus der heutigen Chemie nicht mehr wegzudenken, da sie wichtige Verbindungen für eine Vielzahl von Anwendungsgebieten sind. Früher wurden Pyrazoliumsalze hauptsächlich als Vorstufen für Δ^3 -Pyrazoline eingesetzt.^[1] Heutzutage stehen sie im Fokus der Forschung, da sie z. B. im Bereich der ionischen Flüssigkeiten als Alternative zu den standardmäßig verwendeten Imidazoliumsalzen verwendet werden können. Einige Anwendungsmöglichkeiten dieser neuartigen ionischen Flüssigkeiten werden im Folgenden näher betrachtet. 2012 zeigten *Chai et al.*, dass einige auf Pyrazoliumkationen basierenden ionischen Flüssigkeiten niedrige Schmelztemperaturen sowie niedrige Viskositäten aufweisen. Der Einsatz als Elektrolyt in Lithium-Batterien führt zu einer guten elektrochemischen Leistung.^[2] *Ishimaru et al.* hingegen befassten sich 2011 mit dem Einsatz der ionischen Flüssigkeiten als Elektrolyt in Farbstoffsolarzellen (Grätzelzelle).^[3-4] Ein weiteres Beispiel ist der Einsatz als Katalysator für die Biodieselherstellung.^[5] Neben den ionischen Flüssigkeiten werden Pyrazoliumsalze bzw. deren Übergangsmetall-Komplexe als Katalysator^[6] oder als Biozid^[7] eingesetzt. Des Weiteren können sie auch für die Synthese von Carbenen verwendet werden.^[8] Pyrazoliumkationen **1** sind aromatische Heterozyklen, die sich von der Struktur des Pyrazols **2** ableiten (siehe Abb.1).

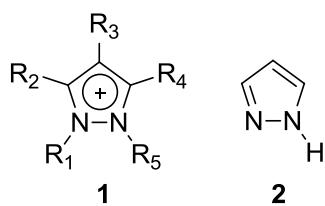


Abb. 1 Allgemeine Strukturformeln eines Pyrazoliumkations **1** und des Pyrazols **2**

Um Pyrazoliumsalze herzustellen, werden verschiedene Synthesemethoden verwendet (siehe Abb. 2). Eine Protonierung am Iminstickstoff des Pyrazols **3** mit z. B. einer HCl-Lösung oder $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ führt zu dem entsprechenden Pyrazoliumsalz **4**.^[9] Eine Quaternisierung des Iminstickstoffs durch die Alkylierung mit einem Iodalkan^[6, 2] oder mit 1,3-Propansulton **8**^[5] ist ebenfalls möglich. Außerdem konnte gezeigt werden, dass sich aus einem Pyrazolidindion **11** mit Phosphoroxytrichlorid ein 3,5-Dichlorpyrazoliumsalz **12** synthetisieren lässt.^[10]

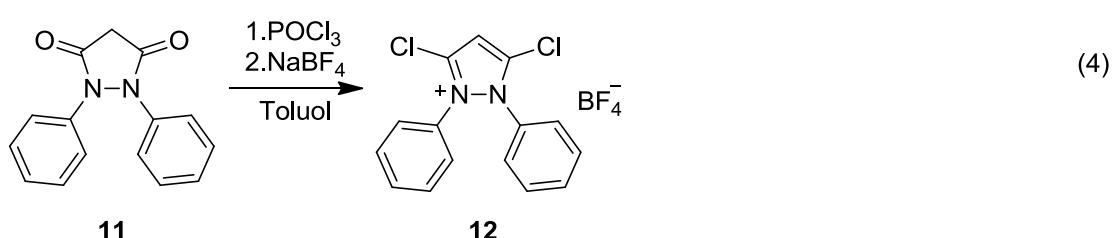
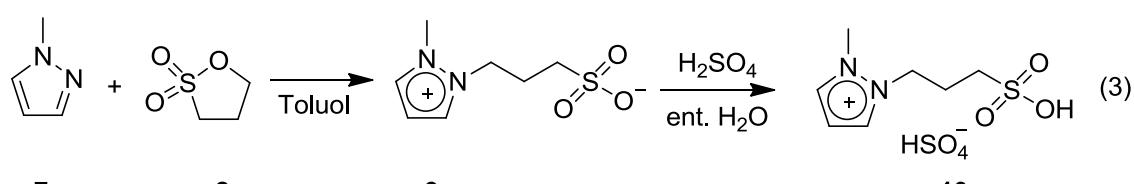
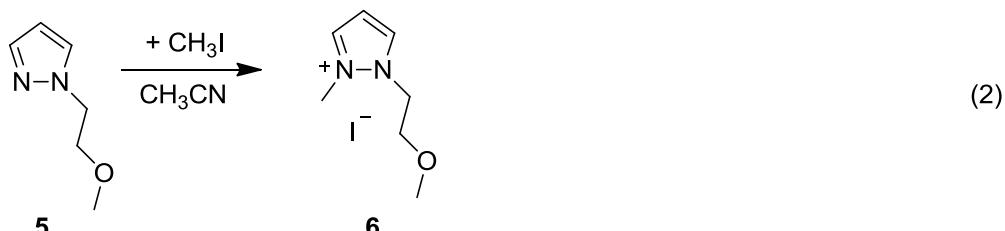
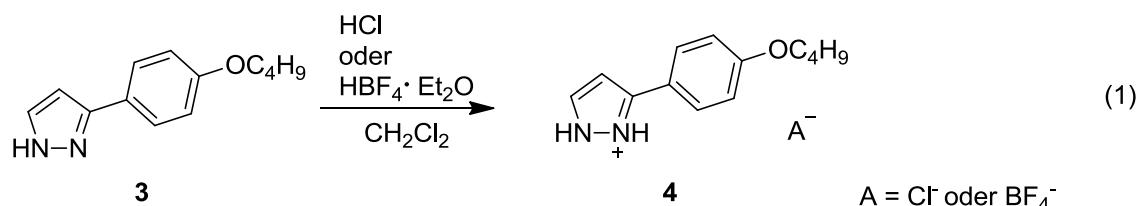


Abb. 2 Verschiedene Möglichkeiten der Pyrazoliumsalzsynthese

Eine Teilmenge der Pyrazoliumsalze sind die 3,5-Disubstituierten Pyrazoliumsalze. Diese wurden Anfang 1970 z. B. als Fungizid verwendet.^[11] Des Weiteren wurden sie hauptsächlich als Vorstufe für die Synthese von Pyrazolonen verwendet. Pyrazolone sind in der Literatur als entzündungshemmende, fiebersenkende und schmerzlindernde Analgetika bekannt, werden aber auch für andere Zwecke verwendet. Typische Vertreter dieser Wirkstoffklasse sind das Phenazon **13**, Propylphenazon **14**, Metamizol **15** sowie das Edaravone **16** (siehe Abb. 3).^[12]

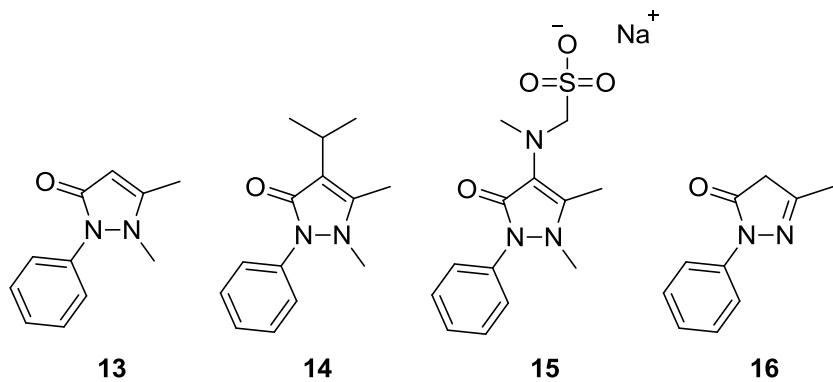


Abb. 3 Typische Vertreter der Pyrazolone^[12]

Im Jahr 1970 untersuchten *Kira et al.* die Reaktion des 1,2-Diphenyl-3,5-pyrazolidindion **17** mit Phosphoroxytrichlorid. Durch die als Vilsmeier-Haack-Reaktion bekannte Synthese konnte **17** zum 1,2-Diphenyl-3,5-dichlorpyrazoliumperchlorat **18** umgesetzt werden (siehe Abb.4).^[10]

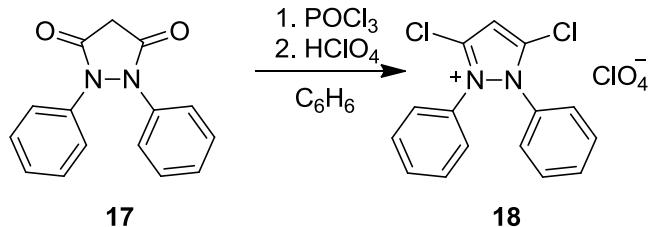
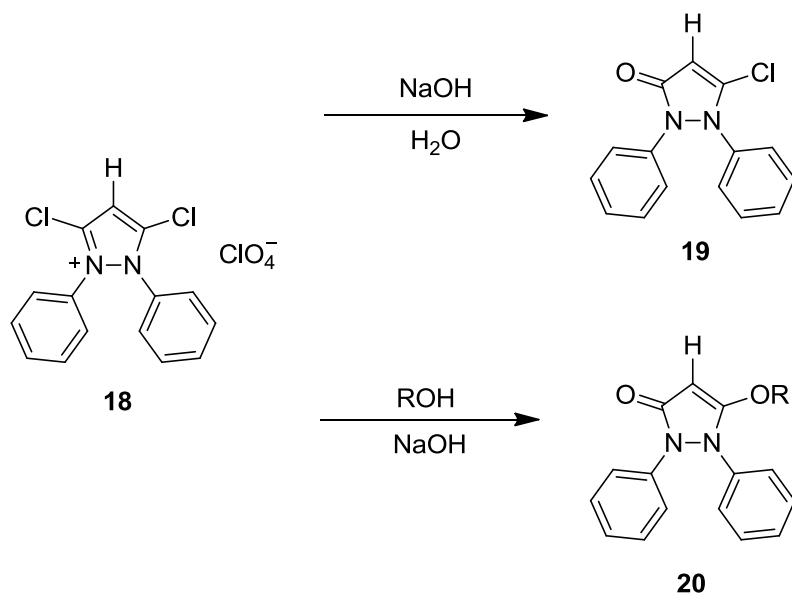


Abb. 4 Darstellung des 1,2-Diphenyl-3,5-dichlorpyrazoliumperchlorat **18**^[10]

18 wurde anschließend mit wässriger Natronlauge zu dem 1,2-Diphenyl-3-oxy-5-chlorpyrazolon **19** umgesetzt. Wird stattdessen eine alkoholische NaOH-Lösung für die Reaktion verwendet, so wird **20** erhalten (siehe Abb.5).



$\text{R} = -\text{Me}, -\text{Et}, -\text{n-Propyl}, -\text{n-Butyl}$

Abb. 5 Synthese neuartiger Pyrazolone durch *Kira et al.*^[10]

Aufbauend auf diesen Arbeiten wurden 1978 von *Kira et al.* durch den Einsatz von sekundären Aminen 1,2-Diphenyl-3,5-dialkylaminopyrazoliumperchlorate **21** hergestellt (siehe Abb. 6).^[13]

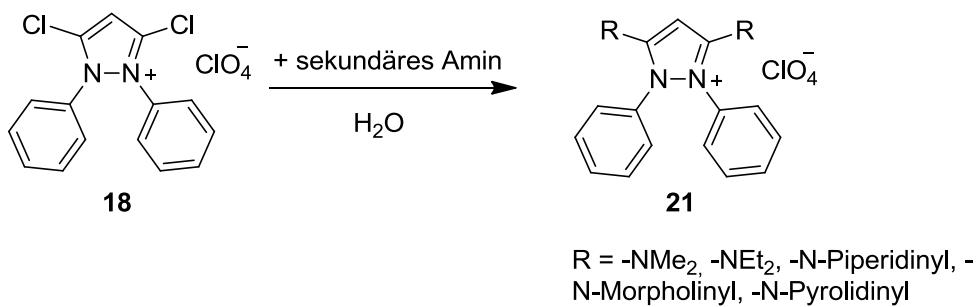


Abb. 6 Darstellung von 3,5-bis(dialkylamino)pyrazoliumperchloraten **21**^[14]

Diese wurden analog zu den Arbeiten von 1970 mit einer wässrigen Natronlauge zu den entsprechenden Pyrazolonen umgesetzt.^[14] Die Autoren konnten außerdem zeigen, dass aus den erhaltenen Pyrazolonen Mannich-Basen hergestellt werden können.^[13] In der gleichen Arbeit beschreiben sie die Umsetzung von **18** mit Alkylthiolen. Hierbei konnten die entsprechenden 1,2-Diphenyl-3,5-dialkylthio-pyrazoliumperchlorate wie z. B. **22** synthetisiert werden (siehe Abb. 7). Jedoch konnten keine Pyrazolone erhalten werden. Die Autoren führen dies auf die Mesomerie im schwefelsubstituierten Pyrazoliumkation zurück. Sie gehen anhand von NMR-Spektren davon aus, dass die Isopropylgruppen des 1,2-Diphenyl-3,5-bis(isopropylsulphinyl)-pyrazoliumperchlorats **22** magnetisch nicht äquivalent sind. Eine mögliche Erklärung hierfür wäre eine gehinderte Rotation um die C-S-Bindung aufgrund einer exozyklische Elektronendelokalisation (siehe Abb. 7).

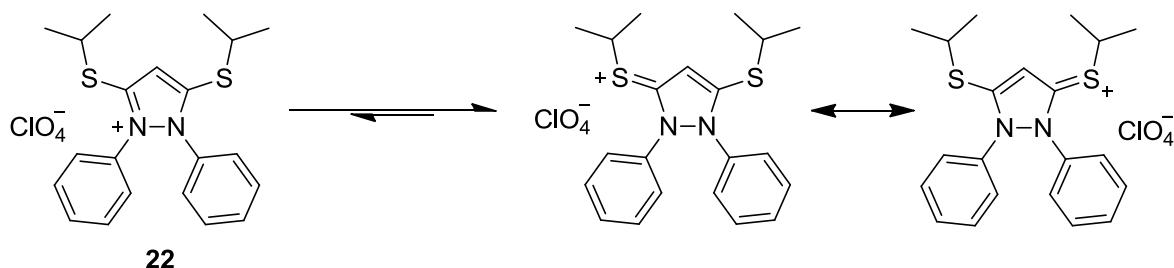


Abb. 7 Bevorzugte exozyklische Stabilisierung des schwefelsubstituierten Pyrazoliumsalzes^[13]

Experimentell zeigten *Kira et al.* die veränderte Reaktivität durch die Reaktion des 1,2-Diphenyl-3,5-bis(isopropylsulphinyl)-pyrazoliumperchlorats **22** mit einer ethanolischen NaOH-Lösung. Es kam zur Bildung des 1,2-Diphenyl-3,5-pyrazolidindion **17** (siehe Abb. 8).

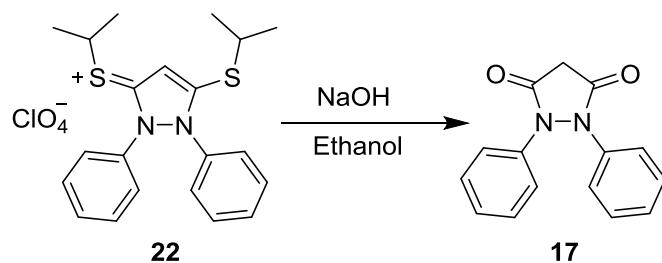


Abb. 8 Umsetzung von 22 in einer wässrig-ethanolischen NaOH-Lösung zum 1,2-Diphenyl-3,5-pyrazolidindion 17^[13]

Bei der Umsetzung von 1,2-Diphenyl-3,5-bis(ethylsulphinyl)pyrazoliumperchlorat **23** mit einer wässrig-ethanolischen NaOH-Lösung gelang es den Autoren das 1,2-Diphenyl-3-ethoxy-5-pyrazolon **24** zu erhalten (siehe Abb.9). Eine Erklärung hierfür ist die unterschiedliche Reaktivität aufgrund verschiedener Alkylreste.

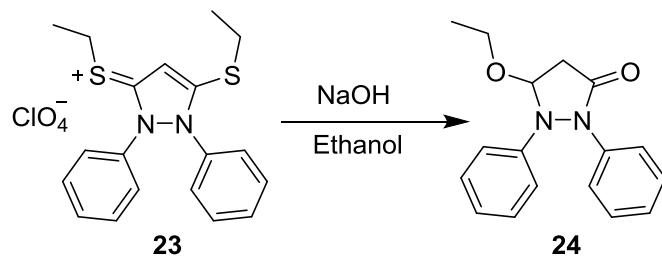


Abb. 9 Umsetzung des Pyrazoliumsalz 23 zum 3-Ethoxy-pyrazolon 24

Im Jahr 1991 stellten *Nofal et al.* weitere Pyrazoliumsalze her. Dabei wurde das 1,2-Diphenyl-3,5-dichlorpyrazoliumperchlorat **18** mit verschiedenen Phenolen, Hydrazinhydrat sowie Aminosäuren umgesetzt.^[15] Im Fall der Phenole konnten die entsprechenden Pyrazolone erhalten werden. Bei der Verwendung von Salicylsäure konnte jedoch nur das 1,2-Diphenyl-3-chlor-pyrazol-5-on erhalten werden. Werden dagegen Natriumsalze von Aminosäuren als Edukt eingesetzt, so führt dies zu der Bildung von 1,2-Diphenyl-3,5-bis(carboxyalkylamino)pyrazoliumperchloraten **26** (siehe Abb.10).

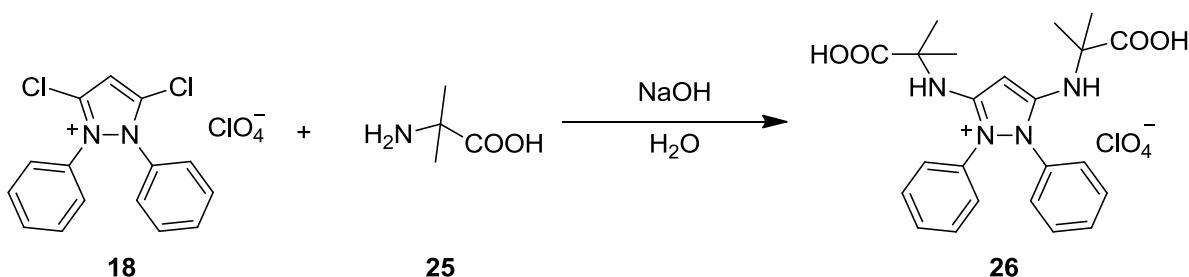


Abb. 10 Synthese von 1,2-Diphenyl-3,5-bis(carboxyalkylamino)pyrazoliumperchloraten

Eine Umsetzung mit Resorcin **27** und Hydrochinon **29** führte zu der Bildung von 5,5'-(1,3-phenylenebis(oxy))bis(1,2-diphenyl)pyrazol-3-on **28** sowie 5,5'-(1,4-phenylene-bis(oxy))-bis(1,2-diphenyl)pyrazol-3-on **30** (siehe Abb. 11).

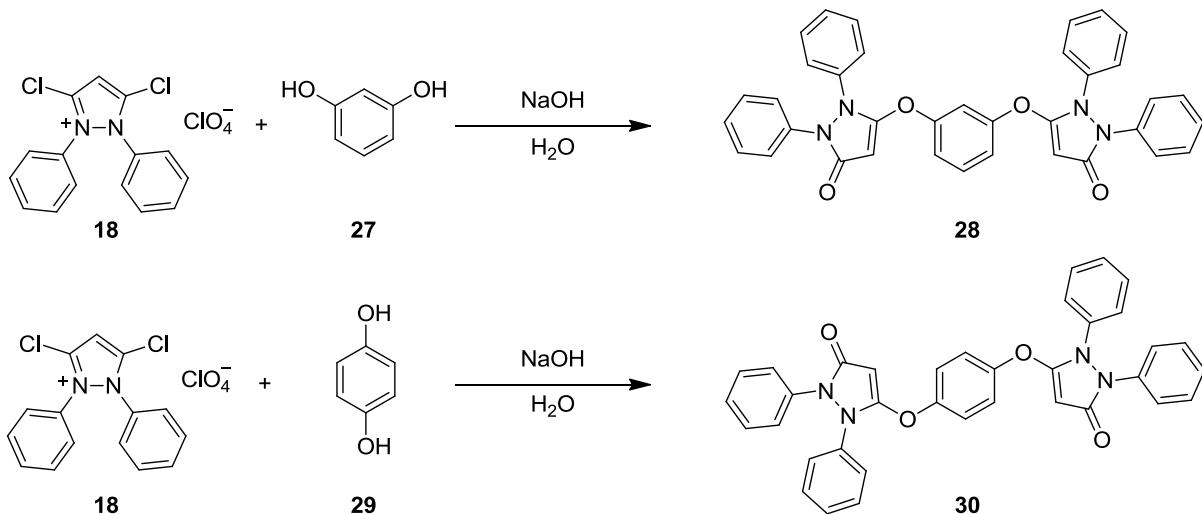


Abb. 11 Darstellung von verbrückten Pyrazolonen^[15]

Diese wurden durch Hydrolyse mit wässrigem Natriumhydroxid zu den entsprechenden 1,2-Diphenyl-3-carboxyalkylamino-pyrazol-5-onen umgesetzt.^[15] Zu diesem Zeitpunkt wurde das Potential der 3,5-disubstituierten Pyrazoliumsalze noch nicht vollkommen erfasst. Dies sollte sich in späteren Jahren ändern.

1.2 Zyklistische Allene

Allene **31** sind organische Moleküle mit einer linearen C=C=C-Einheit, bei der die äußeren C-Atome sp^2 -hybridisiert sind und das zentrale C-Atom sp -hybridisiert ist. In Folge dessen stehen die endständigen Substituenten orthogonal zueinander (siehe Abb.12).^[16]

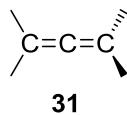


Abb. 12 Beispiel für ein klassisches lineares Allen

Im Jahr 1995 synthetisierten *Weber et al.* das azyklische Allen **32**, bei dem die C=C=C-Einheit nicht linear vorliegt, sondern einen Bindungswinkel von 170.1° aufweist (siehe Abb. 13). Allerdings liegt diese Verknickung nur im Festkörper vor und wird durch Packungseffekte im Kristall erklärt.^[17]

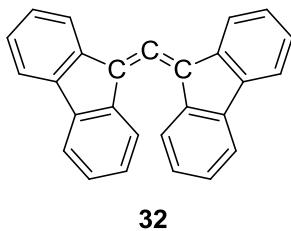


Abb. 13 Azykliches nichtlineares Allen 32 mit einem C=C=C-Bindungswinkel von 170.1°^[17]

Der Arbeitsgruppe um *Regitz et al.* gelang es im Jahr 2000 das heterozyklische Allen **33** zu synthetisieren. Es handelt sich dabei um einen sechsgliedrigen Heterozyklus mit zwei Phosphoratomen (siehe Abb. 14). Die enthaltene C=C=C-Einheit weist einen Bindungswinkel von 155.8° auf.^[18]

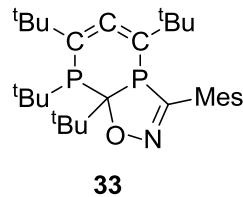


Abb. 14 Heterozyklisches Allen 33 mit einem C=C=C-Bindungswinkel von 155.8°^[18]

Unabhängig von diesen Ergebnissen synthetisierten *Iwamoto et al.* azyklische Allene, bei denen die Kohlenstoffatome der C=C=C-Einheit durch die schwereren Homologen der 14. Gruppe ersetzt wurden (siehe Abb. 15). Die so erhaltenen E=E=E-Einheit (E = Si, Ge) ist deutlich flexibler und weist Bindungswinkel von 136.5° für Si und 122.6° für Ge auf.^[19-21] Quantenmechanische Rechnungen von *Kosa et al.* sowie *Veszpremi et al.* unterstützen die experimentell gefundenen Ergebnisse.^[22-23]

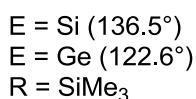
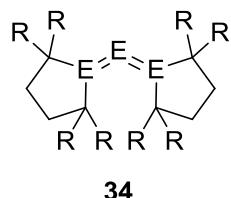


Abb. 15 Azyklische Allene 34 mit E=E=E-Einheit^[19]

Aufgrund dieser Ergebnisse vermuteten *Bertrand et al.*, dass durch eine Schwächung der π -Bindung der C=C=C-Einheit die Flexibilität erhöht und somit der Bindungswinkel verkleinert werden kann. Die Polarisation der π -Bindung infolge einer push-push-Substitution brachte den gewünschten Erfolg. Es konnte das azyklische Allen **35** synthetisiert werden. Dieses

wurde durch Deprotonierung der konjuguierten Säure von **35** erhalten (siehe Abb.16).^[24] **35** weist einen Bindungswinkel von 135° auf. Die Verknickung wird durch den starken π -Donorcharakter der Aminosubstituenten ausgelöst. Sie schwächen die π -Bindungen der C=C=C-Einheit, indem die Rückbindung der p-Orbitale des zentralen C-Atoms in die p-Orbitale der endständigen C-Atome weitgehend verhindert wird. Dadurch ist das zentrale Kohlenstoffatom nicht mehr sp-hybridisiert, sondern liegt gemäß den Autoren wahrscheinlich in Form von **35'** mit zwei freien Elektronenpaaren vor (siehe Abb. 16).^[24]

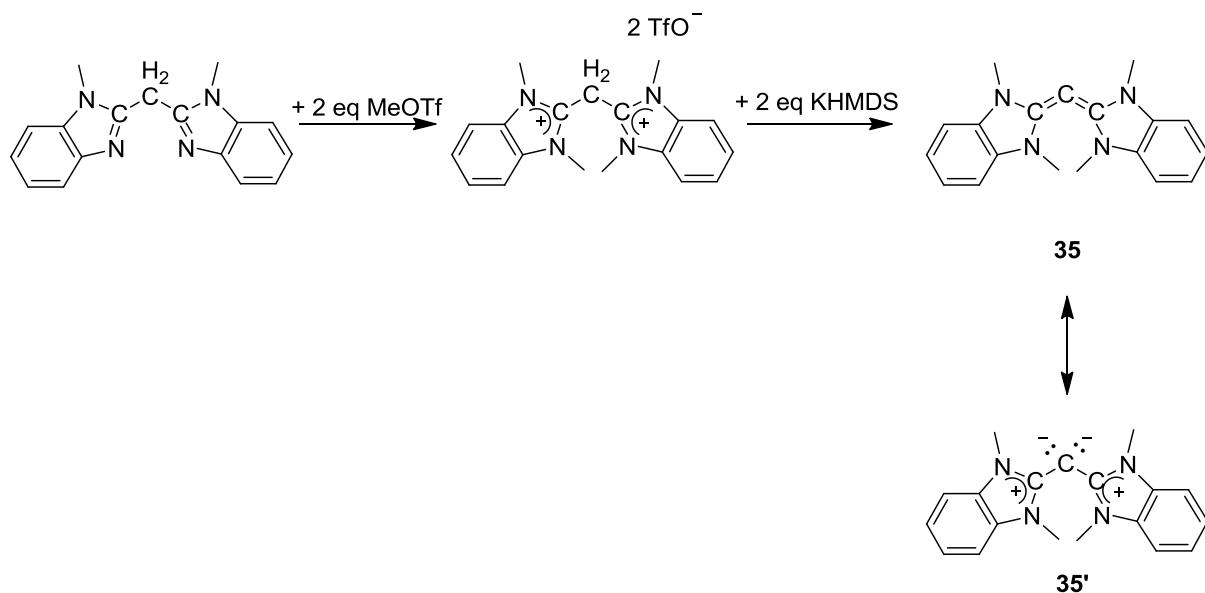


Abb. 16 Synthese des azyklischen gewinkelt Allens **35**^[24]

Arbeiten von *Frenking* und *Tonner* zu zweibindigen Kohlenstoff(0)-Verbindungen des Typs C(L)₂ unterstützen diese Annahme. Sie untersuchten die Carbodiphosphorane, Carbodicarbene sowie Tetraaminoallene. Für die Carbodiphosphorane C(PR₃)₂ konnten die Autoren durch eine Bindungsanalyse zeigen, dass die Phosphoratome der PR₃-Liganden ihr freies Elektronenpaar in die leeren Valenzorbitale des zentralen Kohlenstoffatoms donieren. Es bilden sich L→C-Donor-Akzeptor-Bindungen. Die vier Valenzelektronen des Kohlenstoffs werden für die Bindungen nicht benötigt und liegen als zwei freie Elektronenpaaren vor. Das zentrale Kohlenstoffatom besitzt damit die Oxidationsstufe 0 (siehe Abb. 17).^[25]

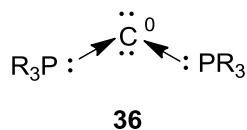


Abb. 17 Donor-Akzeptor-Wechselwirkung im Carbodiphosphoran^[25]

Für **36** konnte ein P-C-P-Bindungswinkel von 135.0° berechnet werden. Dieser ist im Vergleich zum experimentell ermittelten P-C-P-Bindungswinkel mit $131.7(3)^\circ$ ein wenig größer. Um eine Aussage über die chemischen Eigenschaften der Carbobiphosphorane im Zusammenhang mit den theoretischen Berechnungen zu treffen, wurden Protonenaffinitäten für verschiedene Carbobiphosphorane berechnet. Als Referenzmoleküle wurden zwei NHCs sowie ein Protonenschwamm verwendet. Die Autoren konnten zeigen, dass je nach Substituent die Protonenaffinitäten der Carbobiphosphorane große Werte aufweisen und im Vergleich zu den Referenzmolekülen sogar größer sein können.^[25] Sie können demnach als stark basische Verbindungen angesehen werden. *Walker et al.* konnten das Dikation $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{CH}_2]^{2+}$ isolieren und röntgenkristallographisch untersuchen.^[26] Beides spricht somit für die in Abb. 17 gezeigte Bindungssituation. Auch für die Carbodicarbene $\text{C}(\text{NHC})_2$ konnten *Tonner* und *Frenking* zeigen, dass sie aufgrund ihrer Bindungssituation interessante chemische Eigenschaften besitzen. Das Carbodicarben **37** weist einen berechneten $\text{C}=\text{C}=\text{C}$ -Bindungswinkel von 131.8° auf. Außerdem zeigen die Rechnungen, dass sich **37** eher als Carbodicarben **37** mit zwei freien Elektronenpaaren am zentralen Kohlenstoff mit der formalen Oxidationsstufe 0 beschreiben lässt (siehe Abb.18).

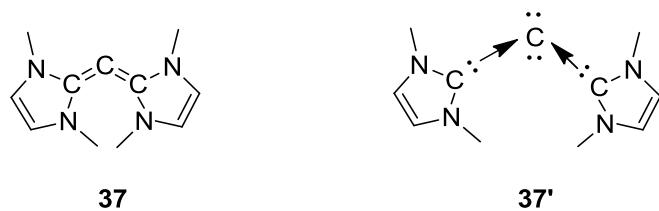


Abb. 18 Quantenmechanische Untersuchung von 37 durch Tonner und Frenking^[27]

Das zentrale Kohlenstoffatom wird faktisch von zwei NHC-Liganden koordiniert. Dabei kann die Bindungssituation laut den Autoren als NHC→C-Donor-Akzeptor-Wechselwirkung diskutiert werden, ähnlich wie für die Bindungen in Carbodiphosphorananen $C(PR_3)_2$. Dass die Verbindung **37'** mit der gezeigten Bindungssituation vorliegt, konnte anhand von Berechnungen bezüglich der Protonenaffinität gezeigt werden. Die ersten und zweiten Protonenaffinitäten weisen ungewöhnlich hohe Werte auf. Daraus lässt sich schließen, dass die Verbindungen stark basisch sind. Die Werte liegen im Vergleich zu den Carbodiphosphorananen $C(PR_3)_2$ ($R = H, Me, Ph$) höher. Für die Tetraaminoallene $(NR_2)_2C=C=C(NR_2)_2$ konnten *Frenking* und *Tonner* zeigen, dass sowohl das Stammsystem $H_2C=C=CH_2$ als auch das methylsubstituierte Tetraaminoallen $(NMe_2)_2C=C=C(NMe_2)_2$ im Vergleich zu den Carbodicarbenen $C(NHC)_2$ eine lineare $C=C=C$ -Einheit aufweisen.^[27] Erst das ethylsubstituierte Tetraaminoallen $(NEt_2)_2C=C=C(NEt_2)_2$ weist einen $C=C=C$ -

Bindungswinkel von 169.5° auf. Die Autoren konnten anhand von Berechnungen weiterhin zeigen, dass durch die Aminosubstituenten die Bindungssituation der $\text{C}=\text{C}=\text{C}$ -Einheit mit der Bindungssituation in den Carbodicarbenen vergleichbar ist.^[27] Bereits im Jahr 1973 konnten Viehe *et al.* experimentell durch die Bildung der Komplexe $[(\text{NMe}_2)_2\text{C}]_2 \rightarrow \text{CX}_2$ ($\text{X} = \text{O}, \text{S}$) zeigen, dass Tetraaminoallene in der Lage sind Donor-Akzeptor-Bindungen einzugehen.^[28] Des Weiteren konnte das Dikation $[(\text{NHR})_2\text{C}_2\text{CH}_2]^{2+}$ mit ($\text{R} = \text{tert-Butyl}$) von Taylor *et al.* im Jahr 1994 isoliert und röntgen-kristallographisch vermessen werden. Dies beweist, dass das zentrale Kohlenstoffatom in der Lage ist zwei Protonen zu binden.^[29]

Die durch die Schwächung der π -Bindungen auftretende Verknickung und damit verbundene hohe Flexibilität sollte es möglich machen, die $\text{C}=\text{C}=\text{C}$ -Einheit des Allens in einen Ring zu integrieren. Typischerweise ist die $\text{C}=\text{C}=\text{C}$ -Einheit zu starr, um in einen Ring integriert zu werden. Berechnungen zeigen, dass die auftretende Ringspannung mit abnehmender Größe des Rings zunimmt.^[30] Trotzdem gelang es Bertrand *et al.* die $\text{C}=\text{C}=\text{C}$ -Einheit in einen fünfgliedrigen Ring zu integrieren.^[31] Dabei machten sie sich die Vorarbeiten von Kira *et al.* zunutze und benutzten das thermisch- sowie luftstabile 1,2-Diphenyl-3,5-bis(pyrrolidinyl)-pyrazoliumtetrafluoroborat **38** als Vorstufe für ein mögliches zyklisches Allen.^[13] Nach der Deprotonierung mit *n*-Butyllithium konnte jedoch nur der entsprechende Lithiumkomplex **39** erhalten werden (siehe Abb. 19).^[31]

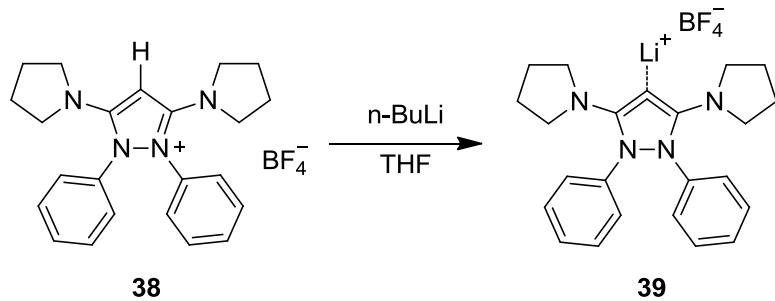


Abb. 19 Bildung des Lithiumaddukts **39** des zyklischen Allens^[31]

Den Grund für die Bildung von **39** sehen Bertrand *et al.* in der hohen Basizität des Deprotonierungsprodukts. Bei Deprotonierungen mit Lithiumbasen kann es zu der Ausbildung von Lithiumsalzaddukten kommen, falls die Basizität des deprotonierten Produkts zu hoch ist. Um diese Komplexbildung zu verhindern, werden üblicherweise Natrium- oder Kaliumbasen wie z. B. Kaliumtertbutanolat $\text{KO}^\ddagger\text{Bu}$, Kaliumhydrid KH oder Kalumbis(trimethylsilyl)amid $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ verwendet. Da es Bertrand *et al.* trotz des Einsatzes verschiedenster Basen nicht gelang eine saubere Deprotonierung durchzuführen, wurde die Basizität des zentralen Kohlenstoffatoms verringert, indem die exozyklischen

Pyrrolidinsubstituenten durch 2,6-Dimethylphenoxy substituenten ersetzt wurden. Die Verwendung von Kaliumbis(trimethylsilyl)amid als Deprotonierungsmittel führte zu einer sauberen und quantitativen Deprotonierung und der Bildung des freien zyklischen Allens **41** (siehe Abb. 20).^[31] Es ist dabei zu beachten, dass die Bezeichnung als „zyklisches Allen“ zunächst nur formal verwendet wird und nicht zwingend mit der elektronischen Struktur des Moleküls zusammenhängt.

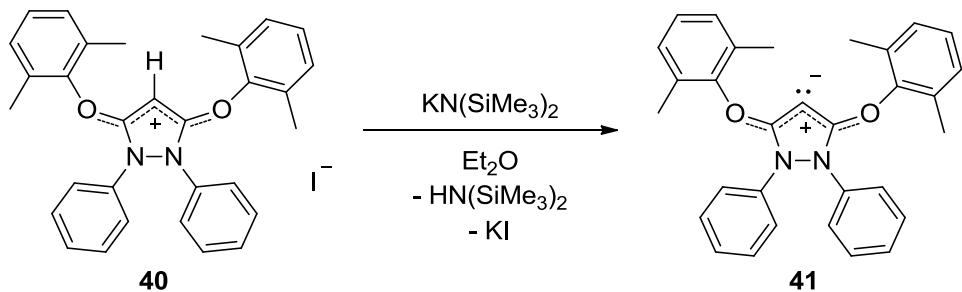


Abb. 20 Darstellung eines stabilen, freien zyklischen Allens^[31]

Bertrand *et al.* gelang es **41** zu isolieren und zu kristallisieren. Der C=C=C-Bindungswinkel beträgt 97.5° und im Gegensatz zu klassischen Allenen liegen die Sauerstoff- und Stickstoffatome in einer Ebene mit der C=C=C-Einheit. Auch sind die C-C-Bindungslängen innerhalb der C=C=C-Einheit im Vergleich zur Standardbindungslänge im Allen länger. Alle diese Merkmale werden durch die Polarisation der π -Bindungen in der C=C=C-Einheit hervorgerufen. Nach der Veröffentlichung dieser Ergebnisse kam es zu einer Debatte über den elektronischen Grundzustand dieser neuen Substanzklasse und der damit verbundenen Bezeichnung.

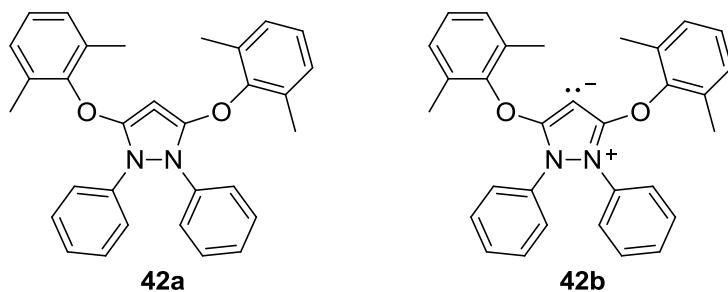


Abb. 21 Gegenüberstellung der vorgeschlagenen Lewisstrukturen des zyklischen Allens **42**

Wie in Abbildung 21 zu sehen ist, verwenden Bertrand *et al.*, aufgrund der oben genannten Gründe, die elektronische Struktur **42a** für das zyklische Allen. Jedoch sagen sie, dass sich der Grundzustand von **42** von dem Grundzustand eines klassischen Allens unterscheidet.^[31] Dieser gewählten Darstellung von **42a** widersprachen Engels und Christl mit der Begründung, dass quantenmechanischen Untersuchungen am unsubstituierten 1,2-Cyclopentadien gezeigt

haben, dass für das zyklische Allen **43a** die C=C=C-Einheit und der Rest des Moleküls nicht in der gleichen Ebene liegen. Nur der Übergangszustand **43b** in Form eines Diradikals zeigt eine koplanare Anordnung der Atome.^[30]

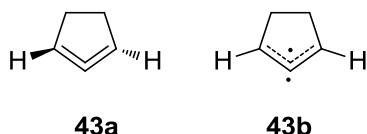


Abb. 22 Das 1,2-Cyclopentadien und sein diradikalischer Übergangszustand^[30, 32]

Als weiteres Beispiel verwenden sie quantenmechanische Rechnungen über den Einfluss von π -Donor Substituenten an sechsgliedrigen zyklischen Allenen.^[33-35] Auch hier sind die zyklischen Allene mit C=C=C-Einheit nicht planar. Allerdings zeigen die Übergangszustände in Form eines Zwitterions eine Koplanarität. Als letztes Beispiel benutzen *Engels* und *Christl* das Pyridinderivat **44**, dessen Grundzustand nachgewiesen das Zwitterion **44b** ist.^[36] Für **44a** konnte nachgewiesen werden, dass sie kein Energieminimum repräsentiert.^[35]

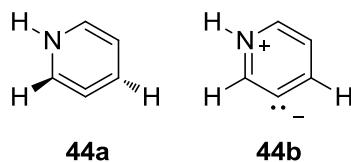


Abb. 23 Grundzustand des Pyridinderivats als Allen **44a** und als Zwitterions **44b**^[36, 35, 32]

Aufgrund dieser Fakten schlugen sie die zwitterionische Struktur **42b** für das zyklische Allen vor (siehe Abb. 21).^[32] Diese steht außerdem im Einklang mit den von *Bertrand et al.* experimentell ermittelten Daten.^[31] Auf die von *Engels* und *Christl* angesprochenen Punkte reagierten *Bertrand et al.*, indem sie ihre zuvor gemachten Aussagen verteidigten und diese mit experimentellen und theoretischen Daten untermauerten. Des Weiteren führten sie an, dass es das Recht des Autors ist eine neue Verbindung zu benennen und sie sich für einen intuitiven Namen und eine entsprechende Darstellungsweise entschieden haben.^[37] Darauf hin führten *Tuononen et al.* quantenmechanische Untersuchungen für eine Anzahl an verwandten Molekülen durch, um eine endgültige Antwort zu liefern. Sie konnten zeigen, dass stark gebogene Allene, egal ob azyklisch oder zyklisch, nur eine formale Verwandtschaft zu klassischen Allenen haben. Des Weiteren sind sie starke σ -Donoren und haben ähnliche Eigenschaften wie Carbene. Sie werden daher am besten als Carbenoid beschrieben. In Hinsicht auf die elektronische Struktur können sie entweder als zwitterionisch (mit lokalen Ladungen) oder carbenähnlich (delokalisiert) beschrieben werden. Außerdem konnten die Autoren zeigen, dass wenn stark elektrophile Metalle verwendet werden, die π -Elektronen des

Allens im Prinzip für die Bindung verwendet werden können und der Ligand dann als Vier-Elektronen-Donor agiert.^[38] Bertrand *et al.* konnten im Jahr 2009 zeigen, dass es möglich ist ein 1,2-Cyclobutadien **45** zu synthetisieren, welches seine Stabilität ausschließlich durch zwei π -Donorsubstituenten erhält (siehe Abbildung 24).^[39]

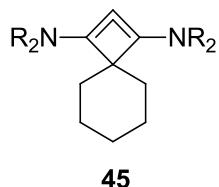


Abb. 24 Viergliedriges zyklisches Allen (NR₂ = piperidino)^[39]

Dies sollte als Beweis dafür dienen, dass das zyklische Allen **42a** aufgrund der π -Donorsubstituenten stabilisiert ist. Durch diese kommt es zur Störung des π -Systems der C=C=C-Einheit. Dadurch ist das mittlere Kohlenstoffatom nicht mehr sp-hybridisiert und es lässt sich auch als Carbodicarben **42c** mit zwei freien Elektronenpaaren beschreiben (siehe Abb. 25).

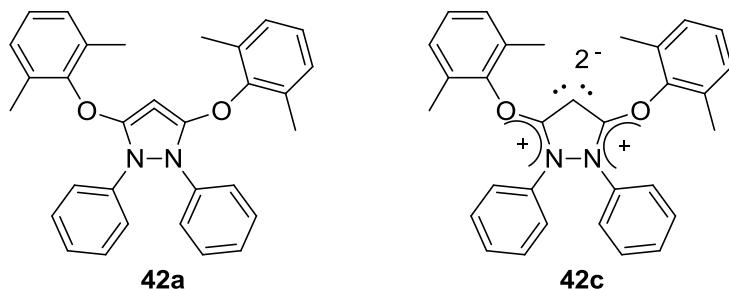


Abb. 25 Gegenüberstellung der Allenstruktur 42a und der Carbodicarbenstruktur 42c^[39]

Im Jahr 2009 untersuchten *Bertrand et al.* die Faktoren, welche für die Stabilität des freien zyklischen Allens verantwortlich sind. Dabei wurden nicht nur quantenmechanische Rechnungen für das zyklische Allen **46**, sondern auch für dessen Vorstufe, dem 3,5-disubstituierten Pyrazoliumion **47**, durchgeführt.^[40] Außerdem sollte geklärt werden, ob die Stabilisierung des zyklischen Allens durch einen aromatischen Charakter hervorgerufen wird. Diese Art der Stabilisierung für das Allen wurde von *Engels und Christl* postuliert, da dessen Vorstufe **47** als aromatischer Heterozyklus in Form von **47'** angesehen wird. Dementsprechend könnte nach der Deprotonierung der aromatische Charakter im zyklischen Allen wie in Resonanzstruktur **46'** erhalten bleiben (siehe Abb. 26).^[32] Dagegen spricht die von *Bertrand et al.* gemessene Kristallstruktur für das zyklische Allen **41** mit 2,6-Dimethylphenoxy-substituenten. Bei dieser ist eine Pyramidalisierung der endozyklischen

Stickstoffatome zu beobachten, die gegen eine endozyklische Elektronendelokalisation wie in **46** spricht.^[31]

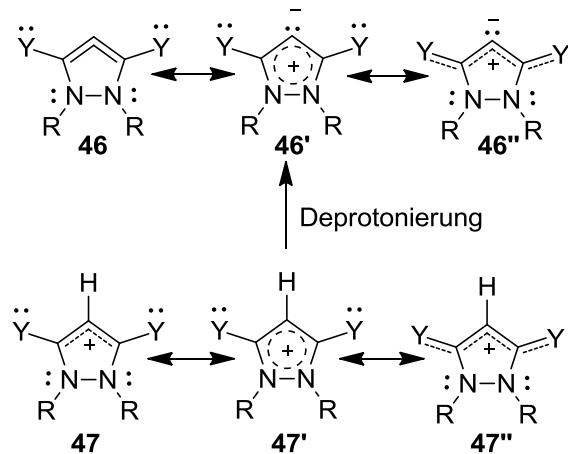


Abb. 26 Resonanzstrukturen für das zyklische Allen **42** sowie dessen protonierte Pyrazoliumion-Vorstufe **43**^[40]

Wie in Abbildung 26 zu erkennen ist, gibt es für das zyklische Allen die Resonanzstruktur **46**, bei der die Stabilisierung über eine endozyklische Delokalisation erreicht wird, sowie die Resonanzstruktur **46''**, deren Stabilisierung von einer exozyklischen Delokalisation unter Einbezug der π -Donorsubstituenten in den Positionen 3 und 5 herrührt. Auch die Pyrazoliumionen weisen beide Stabilisierungsmechanismen auf. Um eine Aussage über die bevorzugte Stabilisierung treffen zu können, haben *Bertrand et al.* für einige theoretische Modellverbindungen **46a-c** sowie experimentell relevante Verbindungen **46d-g** Bindungslängen sowie -winkel berechnet. Außerdem wurde noch die Summe der Winkel um die Stickstoffatome sowie zwei Diederwinkel berechnet. In Tabelle 1 sind diese Ergebnisse dargestellt:

Tabelle 1 Berechnete Strukturparameter zyklischer Allene^[40]

<chem>Y=C1C=C2N(R)N(R)C=C2Y</chem>	C-C [Å]	C-N [Å]	N-N [Å]	C-Y [Å]	C-C-C [°]	Σ Winkel N [°]	R-N-N-R [°]	C-C-N-N [°]
46a: Y = H, R = H	1.402	1.374	1.356	-	101.1	360.0	0.0	0.0
46b: Y = OH, R = H	1.387	1.396	1.409	1.349	98.4	336.8	86.6	10.3
46c: Y = NH ₂ , R = H	1.392	1.415	1.421	1.377	99.6	331.1	99.7	8.4
46d: Y = H, R = Ph	1.394	1.390	1.373	-	100.7	357.9	27.5	2.7
46e: Y = OMe, R = Ph	1.384	1.407	1.403	1.341	99.7	350.1	59.8	4.1
46f: Y = ODmp, R = Ph	1.382	1.406	1.402	1.350	99.4	350.4	58.9	4.0
46f: Kristallstruktur ^[31]	1.378	1.386	1.401	1.352	97.5	349.0	61.5	4.7
46g: Y = NH ₂ , R = Ph	1.390	1.433	1.449	1.366	101.3	335.5	98.7	0.3

Dmp = 2,6-Dimethylphenyl

Anhand von Tabelle 1 lässt sich erkennen, dass mit steigender π -Donorstärke der Substituenten die endozyklischen C-N- sowie N-N-Bindungen länger werden. Außerdem kommt es zu einer Pyramidalisierung der endozyklischen Stickstoffatome, welche ebenfalls umso größer ist, je stärker die π -Donoreigenschaft des Substituenten ist. Es kann also davon ausgegangen werden, dass je stärker die π -Donoreigenschaft des Substituenten ist, umso größer ist der Anteil einer exozyklischen Elektronendelokalisation und eine Bevorzugung der Resonanzstruktur **46`**.

Bertrand et al. haben zusätzlich noch NICS und HOMA Aromatizitätsparameter berechnet, um einen möglichen Zusammenhang zwischen der Aromatizität des Systems und dessen bevorzugten Stabilisierungsmechanismus zu untersuchen. In Tabelle 2 sind die NICS und HOMA Aromatizitätsparameter für die untersuchten zyklischen Allene aufgeführt:

Tabelle 2 Berechnete Aromatizitätsparameter zyklischer Allene^[40]

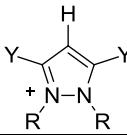
	NICS	HOMA
46a: Y = H, R = H	-35.14	0.86
46b: Y = OH, R = H	-15.32	0.60
46c: Y = NH ₂ , R = H	-15.80	0.43
46d: Y = H, R = Ph	-26.09	0.77
46e: Y = OMe, R = Ph	-11.20	0.57
46f: Y = ODmp, R = Ph	-11.38	0.58
46g: Y = NH ₂ , R = Ph	-11.25	0.12

Dmp = 2,6-Dimethylphenyl

Auch in der Tabelle 2 lässt sich ein Trend in Bezug auf die π -Donorstärke der Substituenten erkennen. Es zeigt sich, dass je größer die π -Donorstärke des Substituenten, umso weniger aromatisch ist die Verbindung. Dabei ist zu erwähnen, dass ein HOMA-Wert von 1 einem aromatischen System entspricht, während ein nichtaromatisches System einen HOMA-Wert von 0 aufweist. Die Erkenntnisse aus der Berechnung der Strukturparameter decken sich also mit den Ergebnissen aus den Berechnungen für die Aromatizitätsparameter.

Die Autoren haben wie bereits erwähnt nicht nur die zyklischen Allene untersucht, sondern auch die zugehörigen 3,5-disubstituierten Pyrazoliumionen genauer betrachtet. Deshalb werden in Tabelle 3 nun die berechneten Strukturparameter für die korrespondierenden Pyrazoliumionen dargestellt:

Tabelle 3 Berechnete Strukturparameter von Pyrazoliumkationen 47 sowie des Dikations 48^[40]

	C-C [Å]	C-N [Å]	N-N [Å]	C-Y [Å]	C-C-C [°]	Σ Winkel N [°]	R-N-N-R [°]	C-C-N-N [°]
47a: Y = H, R = H	1.395	1.348	1.352	-	106.2	360.0	0.0	0.0
47a'(pyramidal)	1.392	1.355	1.391	-	105.8	344.2	74.8	4.1
47b: Y = OH, R = H	1.400	1.362	1.381	1.322	105.0	351.4	53.4	6.7
47c: Y = NH ₂ , R = H	1.399	1.382	1.411	1.343	106.1	339.5	83.2	-8.3
47c'(planar)	1.404	1.363	1.383	1.348	106.9	360.0	0.0	0.0
47d: Y = H, R = Ph	1.391	1.353	1.380	-	105.8	360.0	3.3	0.2
47e: Y = OMe, R = Ph	1.400	1.363	1.403	1.322	105.0	351.4	25.5	2.2
47f: Y = ODmp, R = Ph	1.397	1.366	1.404	1.326	105.1	357.2	32.1	2.6
47g: Y = NH ₂ , R = Ph	1.402	1.389	1.447	1.346	107.1	344.5	75.7	3.5
47g: Kristallstruktur ^[31]	1.392	1.386	1.445	1.332	106.4	339.8	85.0	4.7
48g: Kristallstruktur ^[31]	1.491	1.341	1.450	1.307	102.6	354.5	44.4	2.7

Dmp = 2,6-Dimethylphenyl

Auch für die Pyrazoliumionen in Tabelle 3 lässt sich der gleiche Trend wie bei den zyklischen Allenen (Tabelle 1) erkennen. Auch hier kommt es mit einer Zunahme der π -Donorstärke zu einer Weitung der endozyklischen C-N- sowie N-N-Bindungen sowie einer Pyramidalisierung der endozyklischen Stickstoffatome. Allerdings sagen die Autoren, dass diese Veränderungen bei den Pyrazoliumsalzen im Gegensatz zu den zyklischen Allenen weitaus geringer ausfallen.

Auch für die Pyrazoliumkationen wurden die NICS und HOMA Aromatizitätsparameter berechnet. In Tabelle 4 sind die Ergebnisse dargestellt:

Tabelle 4 Berechnete Aromatizitätsparameter für die Pyrazoliumkationen^[40]

	NICS	HOMA
47a: Y = H, R = H	-31.86	0.94
47b: Y = OH, R = H	-17.20	0.82
47c: Y = NH ₂ , R = H	-13.22	0.63
47d: Y = H, R = Ph	-26.80	0.85
47e: Y = OMe, R = Ph	-15.52	0.72
47f: Y = ODmp, R = Ph	-14.44	0.72
47g: Y = NH ₂ , R = Ph	-8.73	0.37
47a'(pyr)	-29.80	0.80
47c'(planar)	-16.24	0.80

Dmp = 2,6-Dimethylphenyl

Auch für die Pyrazoliumkationen zeigt sich, dass je stärker der π -Donorsubstituent, umso weniger aromatisch ist die Verbindung. Des Weiteren ist zu sagen, die Pyrazoliumkationen

eine höhere Aromatizität im Vergleich zu den korrespondierenden Zyklischen Allenen aufweisen. Dies war allerdings zu erwarten.

Für die Struktur **47a** würde zusätzlich eine Struktur **47a`** gerechnet, bei der die endozyklischen Stickstoffatome pyramidalisiert sind. Außerdem wurde für die Struktur **47c** eine entsprechende Struktur **47c`** mit planaren endozyklischen Stickstoffatomen gerechnet. Beide Strukturen wurden optimiert, wobei außer bei den genannten Parametern keine Einschränkung vorgegeben wurde. Dabei zeigt sich, dass **47a`** ein Energieminimum auf der Energiepotentialoberfläche einnimmt, während **43c`** nur einen Übergangszustand beschreibt.^[40] Im Vergleich ist **47a`** weniger aromatisch als **47a**. Allerdings ist **47a`** im Vergleich zu **47c** aromatischer. Wird **47c`** mit **47c** verglichen, so zeigt sich, dass die planarisierten endozyklischen Stickstoffatome in **47c`** eine Steigerung der Aromatizität bewirken, da eine endozyklische Elektronendelokalisation möglich ist. Der Vergleich von **47c`** mit **47a** zeigt jedoch, dass es trotzdem weniger aromatisch ist als **47a**. *Bertrand et al.* nehmen dies als Anzeichen dafür, dass nicht nur die Wechselwirkung der π -Donorsubstituenten für die Aromatizität wichtig ist, da es dadurch zu einer Störung der endozyklischen Elektronendelokalisation kommt. sondern dass auch die Pyramidalisierung der Stickstoffatome einen wesentlichen Einfluss hat.^[40]

Um die gemachten Aussagen zu unterstützen und zu zeigen, dass **47g** eine verminderte Aromatizität besitzt, wurde **47g** mit einem leichten Überschuss an $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ zum Dikation **48g** umgesetzt (siehe Abb. 27).

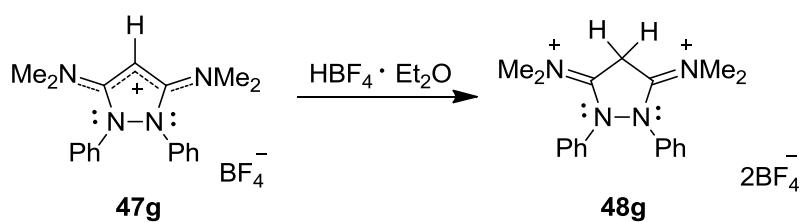


Abb. 27 Protonierung des BF_4 -Salzes von **47g** zum Dikation **48g**^[40]

Bertrand et al. sagen, dass die in Abbildung 27 gezeigte Reaktion die Annahme unterstützt, dass bei **47g** eine exozyklische Elektronendelokalisation im Gegensatz zur endozyklischen Delokalisation dominiert. Als Beweis ist die Bevorzugung der Protonierung am Kohlenstoffatom gegenüber des Stickstoffatoms zu nennen.^[40]

Durch die Deprotonierung spezieller Pyrazoliumsalze konnten im Verlauf der synthetischen Arbeiten für diese Dissertation Umlagerungsreaktionen zu einem β -Diketimin bzw. β -

Diketiminat sowie zu einem 4-Aminochinolin beobachtet werden. Deshalb soll nun im folgenden Abschnitt auf beide Substanzklassen näher eingegangen werden.

1.3 4-Aminochinoline

Malaria ist eine der häufigsten Infektionskrankheiten weltweit.^[41] Es wird zwischen vier verschiedenen Arten der Malaria unterschieden, welche von unterschiedlichen Erregern ausgelöst wird. Darunter zählen die Malaria tropica (Erreger: *Plasmodium falciparum*), Malaria tertiana (Erreger: *Plasmodium vivax* und *Plasmodium ovale*), Malaria quartana (Erreger: *Plasmodium malariae*) sowie die Knowlesi-Malaria (Erreger: *Plasmodium knowlesi*).^[42-43] Dabei ist zu erwähnen, dass 95 % aller Malariainfektionen durch die Erreger *P.falciparum* und *P. vivax* ausgelöst werden.^[44] Annähernd alle schweren und tödlichen Verläufe der Krankheit werden durch den Erreger *Plasmodium falciparum* ausgelöst. Die Malaria tropica weist eine Sterblichkeitsrate von 10 – 40 % für schwer verlaufende Infektionen auf.^[45] Eine Infektion mit Malaria trifft überwiegend in tropischen Ländern auf. Hierbei wird der Erreger hauptsächlich durch die *Anopheles*-Mücke übertragen. Um gegen die Malaria-Infektion vorzugehen, werden verschiedenste Antimalariamittel verwendet.^[44] Eine der wichtigsten Substanzklassen dabei waren die 4-Aminochinoline. Das Chloroquin **49** war früher das Standard-Antimalariamittel zur Behandlung und Vorbeugung. Allerdings kam es durch den übermäßigen Einsatz von **49** zu einer zunehmenden Resistenz des Parasiten *Plasmodium falciparum*.^[46-47, 42] Daher wurde nach neuen Substitutionsmustern gesucht, um weiteren Resistenzen entgegen zu wirken. Für einen Großteil der neu synthetisierten 4-Aminochinoline bildet **49** die Leitstruktur. Als eine Alternative zu **49** ist z. B. das Amodiaquin **50** zu nennen (siehe Abbildung 28).

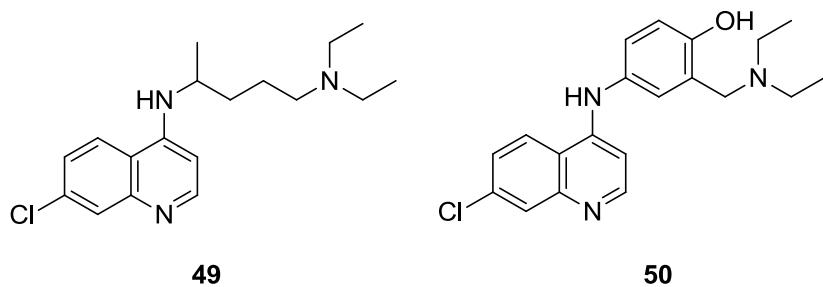


Abb. 28 Lewisstruktur des Chloroquin **49** und des Amodiaquin **50**^[44]

Es konnte jedoch gezeigt werden, dass starke Nebenwirkungen bei einer prophylaktischen Gabe von **50** über einen längeren Zeitraum auftreten. Es kommt zu einer Schädigung der Leber infolge von auftretenden Nebenreaktionen und damit verbundenen Reaktionsprodukten. Außerdem kann eine Agranulozytose auftreten.^[48] In westlichen Ländern ist es daher nicht

mehr erhältlich. Da diese Nebenwirkungen nur bei einer prophylaktischen Gabe über einen längeren Zeitraum auftreten wird es immer noch als günstiges Therapeutikum in Afrika in Form eines Kombipräparat verwendet.^[44, 48] Weitere synthetisierte 4-Aminochinoline mit Wirkung gegen Malaria sind in der Literatur beschrieben.^[49-52]

Eine der früheren Standardsynthesen für 4-Aminochinoline war die S_NAr-Reaktion eines in der Position 4 halogenierten Chinolins mit einem primären Amin.^[53-54] Es ließen sich zwar eine Vielzahl an 4-Aminochinolinen auf diesem Weg herstellen, jedoch gab es auch Nachteile. Dadurch, dass die Reaktionen meist unverdünnt oder mit Phenol als Lösungsmittel durchgeführt wurden, mussten die Reaktionsprodukte anschließend in mehreren Stufen aufgereinigt werden. Außerdem wurde die Reaktion bei höheren Temperaturen durchgeführt (100 - 160 °C) und beim Auskühlen wurde die Reaktionsmischung meist fest.^[53] Deshalb wurden neue Synthesemethoden entwickelt. *Monti et al.* benutzten Mikrowellen für die S_NAr-Reaktion. Vorteile hierbei sind die kurzen Reaktionszeiten sowie hohen Ausbeuten. Außerdem lassen sich die Produkte durch einfaches Ausfällen und anschließendes Zentrifugieren sowie Waschen aufreinigen.^[51] *Margolis et al.* konnten zeigen, dass durch eine palladiumkatalysierte Reaktionsführung 4-Aminochinoline in guten Ausbeuten hergestellt werden können. Diese hat die Vorteile, dass die Reaktion bei milden Reaktionsbedingungen durchgeführt werden kann. Außerdem lässt sich das Produkt mittels einer Säulenchromatographie leicht aufreinigen.^[55] Mittels einer Suzuki-Miyaura Kreuzkupplung gelang es *Paunescu et al.* neue 4'-substituierte Analoga zum Amodiaquin **50** herzustellen.^[56] Weitere Synthesemethoden für 4-Aminochinoline sind in der Literatur beschrieben.^[57-61]

Im Jahr 2010 konnten *Schmidt et al.* eine Umlagerung beobachten, bei der sich ein Pyrazol-3-carboxylat **51** durch thermische Decarboxylierung über die Zwischenstufe eines N-heterozyklischen Carbens **52** zu einem 4-Aminochinolin **53** umlagert (siehe Abb. 29).^[62-63]

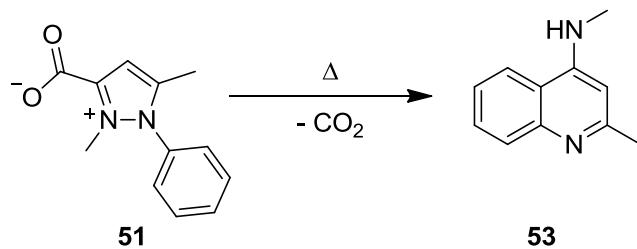


Abb. 29 Beobachtete Umlagerung eines Pyrazol-3-carboxylats **51** zum 4-Aminochinolin **53** durch *Schmidt et al.*^[62]

Sie konnten auf diesem Weg auch mehrfach substituierte Chinoline herstellen. Dabei reichte das Spektrum von disubstituierten bis pentasubstituierten 4-Aminochinolinen. In Abbildung 30 ist der von *Schmidt et al.* postulierten Reaktionsmechanismus dargestellt.

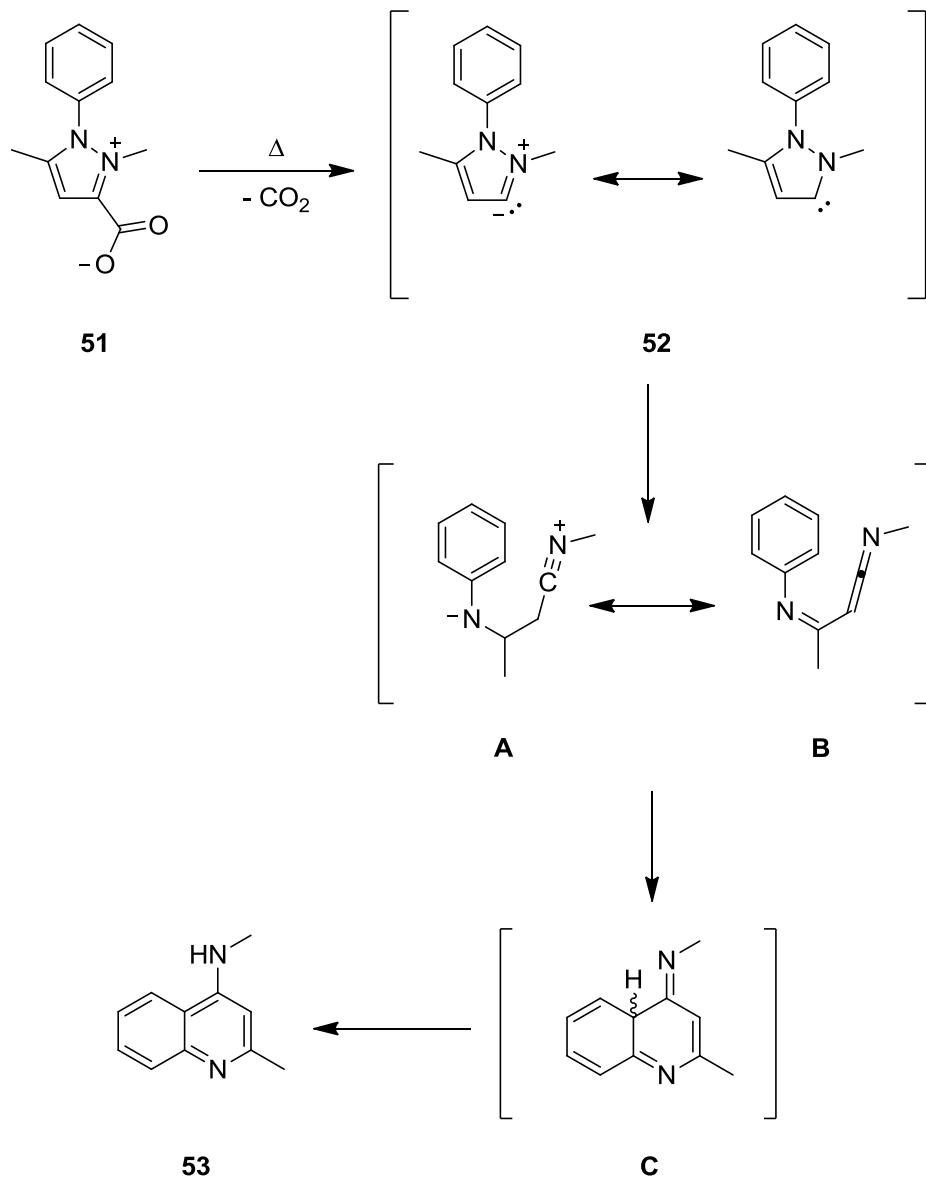


Abb. 30 Postulierter Reaktionsmechanismus für die Umlagerung des Pyrazolium-3-carboxylats 51 zum 4-Aminochinolin 53^[62-63]

Als Edukt wird das Pyrazolium-3-carboxylat **51** verwendet. Unter thermischer Belastung decarboxyliert **51** und bildet *in situ* das freie Carben **52**. Dieses bildet infolge einer Ringöffnung ein Intermediat, welches in zwei Grenzstrukturen vorliegen kann (**A** und **B**). Beide Grenzstrukturen können einen Ringschluss zu dem Intermediat **C** vollführen. Allerdings muss dafür der Phenylring im Edukt **51** in der *ortho*-Position unsubstituiert sein. Der Ringschluss kann entweder ausgehend von **C** als elektrophile aromatische Substitution angesehen werden oder als 6π -Elektronenzyklisierung, wenn das Heteroallen **B** der Startpunkt

ist. Das erhaltene Intermediat **C** rearomatisiert infolge einer tautomeren Umlagerung zu dem 4-Aminochinolin **53**. Die Autoren konnten jedoch keine experimentellen Beweise dafür finden, ob der Ringschluss ausgehend von **A** oder **B** vollzogen wird.^[62] DFT-Rechnungen deuten auf einen pericyklischen Charakter für den Ringschluss hin.^[62] Da es zur Bildung des Carben **52** kommt, konnten sie anhand von Abfangreaktionen zeigen.

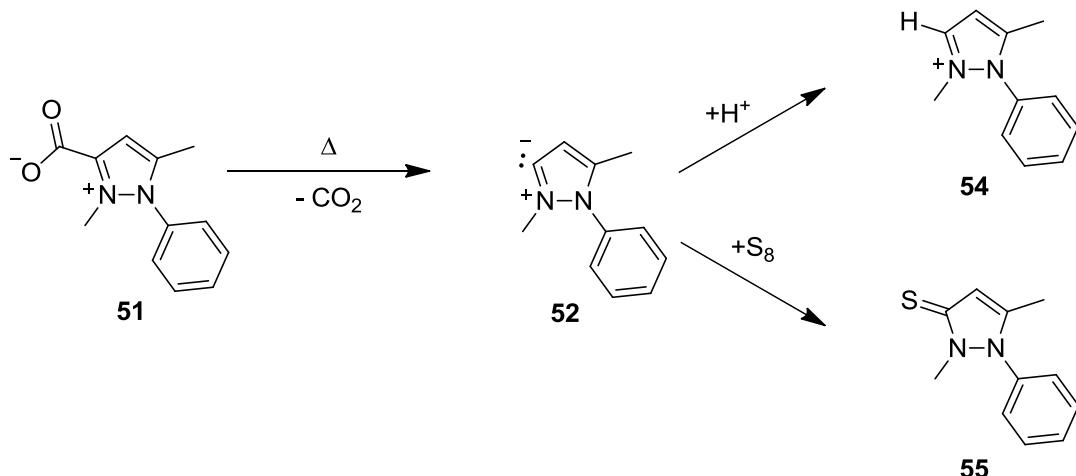


Abb. 31 Durchgeführte Abfangreaktionen des Carben **52**^[63]

Neben den Signalen für **55** konnten die Autoren auch einen $[\mathbf{52} + \text{Na}]^+$ -Peak im ESI-Massenspektrum finden. In Gegenwart von Schwefel entsteht nach der Decarboxylierung das Thion **55**, welches sie isolieren konnten. *Schmidt et al.* konnten ebenfalls zeigen, dass sich sogar Pyrazoliumsalze zum 4-Aminochinolin umlagern. Allerdings ist die Ausbeute geringer als im Fall des Carboxylate.^[63]

1.4 β -Diketiminate

β -Diketiminate **56** stehen zunehmend im Fokus der Koordinationschemie und werden neben den β -Diketonaten **57** und den β -Enaminketonaten **58** als chelatisierende Liganden eingesetzt (siehe Abb. 32).^[64-65] Des Weiteren werden sie in Analogie zu dem β -Diketonat Acetylacetonat, welches mit „acac“ abgekürzt wird, als „nacnac“ bezeichnet.^[66, 65]

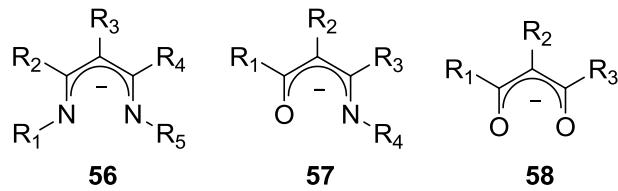


Abb. 32 Valenzstrukturen des β -Diketiminat **56**, des β -Enaminketonat **57** und des β -Diketonat **58**

Durch die Variation der Substituenten lassen sich die elektronischen und sterischen Eigenschaften der β -Diketiminate **56** einstellen. Deshalb ist eine Vielzahl an Metallkomplexen mit β -Diketiminaten als Liganden in der Literatur beschrieben. Dabei gibt es nicht nur Komplexe mit Hauptgruppenmetallen^[67-72], sondern auch mit Übergangsmetallen^[73-87] sowie Lathanoiden^[88-90] und Actinoiden.^[91, 90, 92] Das β -Diketiminat nimmt in diesen Komplexen verschiedene Bindungsmodi ein. Diese werden in Abbildung 33 dargestellt.^[64]

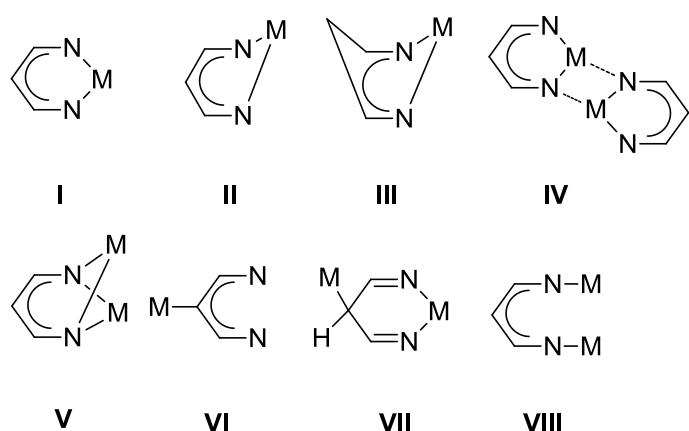


Abb. 33 Überblick über die verschiedenen bekannten Bindungsmodi des β -Diketiminats^[64]

Für eine bessere Darstellbarkeit wurden in Abbildung 33 die Substituenten an den Kohlenstoffatomen sowie Stickstoffatomen für **I** - **IX** weggelassen. Außerdem wurden die Systeme als durchkonjugiert dargestellt.^[64] Im Fall von **I** verhält sich das β -Diketiminat als zweizähniger Ligand, in dessen N,N'-Klammer das Metall koordiniert ist. Die Haptizität η beträgt zwei und der Ligand agiert als Vierelektronendonator. Der entstehende Sechsring ist planar. Dies ist die Standardkoordination des β -Diketiminats, welche in vielen Komplexen gefunden werden kann.^[64, 81, 83, 87] Die Bindungsmodi **II** und **III** sind Konformere. Bei **II** liegt nur das Metallzentrum außerhalb der Ebene. Dies tritt meist auf, wenn sich in der Umgebung des Metallzentrums viele sterisch anspruchsvolle Gruppen befinden.^[90, 93] Bei **III** liegt zusätzlich ein Kohlenstoffatom außerhalb der Ebene und der Ligand nimmt einen Bootkonformation an. Dadurch ist er in der Lage als η^5 -Fünfelektronenligand zu agieren.^[94, 90, 95, 64] Bindungsmodus **IV** kann bei binuklearen Komplexen auftreten. Hierbei chelatisiert der Ligand ein Metallatom und verbrückt zeitgleich ein anderes Metallatom. Somit ist eines der Stickstoffatome dreifach koordiniert, während das andere Stickstoffatom vierfachkoordiniert ist.^[94, 90] Ebenfalls in einem binuklearen Komplex kann der Bindungsmodus **V** auftreten. Bei diesem agiert der Ligand, genau wie bei **IV** verbrückend und chelatisierend, allerdings sind

beide Stickstoffatome vierfachkoordiniert.^[96] Bei dem Bindungsmodus **VI** wird das Metall nicht von den Stickstoffatomen koordiniert, sondern von einem Kohlenstoffatom aus dem Rückgrat des β -Diketiminats.^[97] Der Bindungsmodus **VII** tritt nur sehr selten auf.^[95] Bei **VIII** ist der Ligand monodentat und koordiniert zwei Metalle. Der Ligand agiert als verbrückender ($\mu\text{-}\eta^1\text{-}\eta^1$)-Zweielektronendonator.^[98]

Um β -Diketiminate herzustellen können verschiedene Syntheserouten verwendet werden.^[64] Hier sollen nur kurz die Standarmethoden erwähnt werden. Mittels der Kondensationsreaktion eines primären Amins mit einem β -Diketone konnte *McGeachin* 1968 erstmals ein β -Diketimin herstellen.^[99] In Abbildung 34 ist eine modifizierte Variante der durchgeführten Synthese dargestellt.

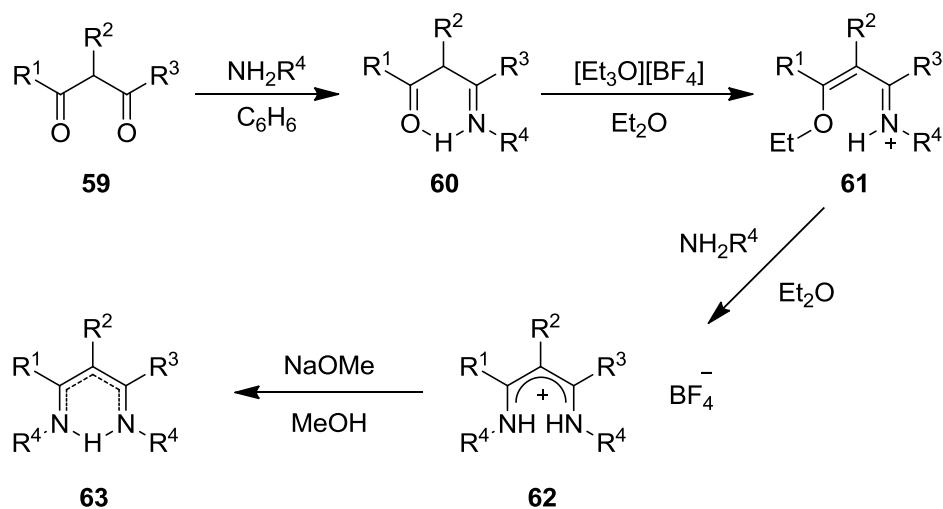


Abb. 34 Modifizierte Standardsynthese von β -Diketiminaten über eine Kondensationsreaktion^[99, 64]

Für die von *McGeachin* durchgeführte Synthese mussten Modifikationen vorgenommen werden, da sonst die Reaktion auf der Stufe des Enaminoketons **60** stehen bleibt.^[64] Um sterisch anspruchsvolle β -Diketimine herzustellen, hat sich die Kondensationsreaktion von 2,4-Pentadion mit substituierten Anilinen als Standardsynthesemethode durchgesetzt (siehe Abb. 35).^[100-101]

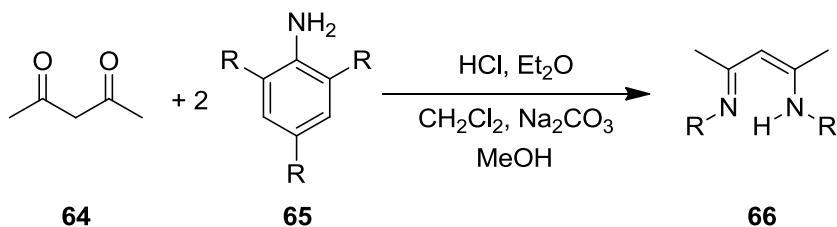


Abb. 35 Standardsynthese für sterisch anspruchsvolle β -Diketimine^[100-101]

Eine weitere Möglichkeit um β -Diketimine herzustellen ist die Insertion von Nitrilen oder Isonitrilen in Metall-Alkyl-Bindungen.^[102-104] Außerdem gibt es noch die Möglichkeit asymmetrisch substituierte β -Diketimine herzustellen.^[105]

β -Diketiminate haben eine Vielzahl von Anwendungsgebieten. In der Organometallchemie werden sie dazu verwendet Metalle in niedrigen Oxidationsstufen zu stabilisieren.^[106-108, 101] Außerdem können β -Diketiminat-Metallkomplexe als Katalysatoren in den verschiedensten Katalyse eingesetzt werden.^[74, 109-111, 82, 112] Des Weiteren konnten mit β -Diketiminaten neuartige bis(μ -oxo)-Di-Kupferkomplexe hergestellt werden.^[77]

2. Zielsetzung

Das Ziel dieser Dissertation ist die Darstellung von neuartigen 3,5-disubstituierten Pyrazoliumsalzen. Des Weiteren soll die Reaktivität der dargestellten 3,5-disubstituierten Pyrazoliumsalze untersucht werden. Dabei werden Pyrazoliumsalze mit unterschiedlichen Heteroatomsubstituenten in den Positionen 3 und 5 synthetisiert. Diese sollen anschließend im Hinblick auf die Möglichkeit der Deprotonierung zum zyklischen Allen untersucht werden. Das gesamte Themengebiet wird deshalb in kleinere Untereinheiten bezüglich der verschiedenen Heteroatomsubstituenten unterteilt, um eine möglichst effiziente und strukturierte Bearbeitung der einzelnen Untergebiete in einem größeren Kontext zu erreichen. Innerhalb dieser Untereinheiten soll eine thematische Betreuung von Bachelor- und Masterarbeiten stattfinden. Im Folgenden werden die im Rahmen dieser Dissertation angestrebten Ziele aufgelistet:

1. Darstellung von 3,5-disubstituierten Pyrazoliumsalzen mit Heteroatomsubstituenten aus der 15. (NR₂, NHR, PR₂) und 16. Gruppe (OR, SR) in den Positionen 3 und 5. Als organische Reste an den Heteroatomen der 15. und 16. Gruppe werden Alkyl- sowie Arylgruppen verwendet.
2. Charakterisierung der dargestellten 3,5-disubstituierten Pyrazoliumsalze mit den üblichen spektroskopischen Methoden sowie insbesondere der Einkristall-Röntgenstruktur-analyse. Hierbei sollen auch bekannte Verbindungen mittels der Aufnahme von zweidimensionalen NMR-Spektren eindeutig charakterisiert werden, d. h. es soll eine eindeutige Zuordnung der Signale zu den einzelnen Atomen geben.
3. Durchführung der ¹⁵N-NMR-Spektroskopie für alle neuen 3,5-disubstituierten Pyrazoliumsalze sowie in der Literatur beschriebenen Verbindungen. Es soll untersucht werden, ob sich anhand der Verschiebungen der Signale im ¹⁵N-NMR-Spektrum für die endozyklischen Stickstoffatome eine Aussage über die Aromatizität im System treffen kann.
4. Deprotonierung ausgewählter 3,5-disubstituierter Pyrazoliumsalze und Untersuchung der erhaltenen Deprotonierungsprodukte.
5. Untersuchung der Reaktivität ausgewählter 3,5-disubstituierten Pyrazoliumsalze in der Katalyse in Kooperation mit der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. René Wilhelm (Universität Paderborn).

3. Ergebnisse und Diskussion

3.1 Synthese und Charakterisierung der Vorstufen

Basierend auf den Arbeiten von *Kira et al.* wurde zunächst das 1,2-Diphenyl-3,5-dichlorpyrazoliumtetrafluoroborat **12·BF₄** synthetisiert (siehe Abb. 36).^[10] **12·BF₄** ist das zentrale Edukt für die Synthese der im Rahmen dieser Dissertation dargestellten 3,5-disubstituierten Pyrazoliumsalze mit Heteroatomsubstituenten in den Positionen 3 und 5.

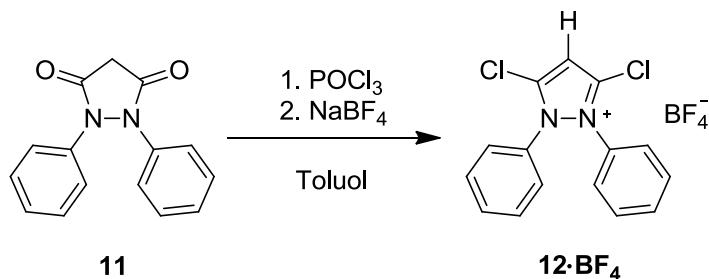
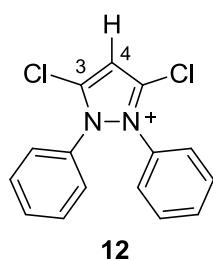


Abb. 36 Synthese von 12·BF₄^[10]

12·BF₄ wurde in einer Ausbeute von 80.5 % erhalten. **12·BF₄** wurde in der Literatur nicht anhand von NMR-Spektren charakterisiert. Außerdem gab es keine genaue Zuordnung der Atome zu den einzelnen Signalen. Deshalb wurden im Rahmen der Arbeit NMR-Spektren von **12·BF₄** aufgenommen und es konnte mithilfe von zweidimensionalen NMR-Spektren die Verbindung eindeutig charakterisiert werden. Des Weiteren wurden ¹⁵N-NMR-Spektren gemessen, um das Signal der Stickstoffatome mit den Signalen ähnlicher Verbindungen zu vergleichen. Dadurch sollte eine Aussage über die Aromatizität im System möglich sein.



Im Folgenden soll nun auf einige ausgewählte NMR-Signale näher eingegangen werden. Das Signal des Protons am C4 liegt im ^1H -NMR-Spektrum bei 7.45 ppm. Dies ist eine typische Lage für ein Proton eines Aromaten und zeigt, dass die Verbindung weitestgehend über eine endozyklische Delokalisation der π -Elektronen stabilisiert wird. Bei der Betrachtung des ^{13}C -NMR-Spektrums lässt sich erkennen, dass das Signal von C3 bei 140.4 ppm liegt. Dies ist auf die Elektronegativität des Chlorsubstituenten zurückzuführen, welcher für eine Entschirmung

sorgt und somit das Signal des Kohlenstoffatoms zu niedrigerem Feld verschiebt. Ein Vergleich mit z. B. N-benzyl-2-chloro-pyrrol zeigt, dass im Pyrrol die Verschiebung des Signals für das Kohlenstoffatom an dem Cl gebunden ist mit 137.3 ppm sehr nah an dem Wert des C3-Signals in **12** liegt.^[113] Das Signal des C4-Kohlenstoffatoms liegt im Spektrum bei 108.9 ppm. Ein Vergleich mit in der Literatur beschriebenen Pyrazoliumsalzen zeigt, dass die Signale von entsprechenden Kohlenstoffatomen in einem Bereich von 106.0 ppm bis 112.0 ppm zu finden sind.^[114-115] Im ¹⁵N-NMR-Spektrum liegt das Signal des Stickstoffatoms von **12** bei 209.0 ppm. *Martins et al.* haben im Jahr 2002 die ¹⁵N-NMR-Daten von 3-substituierten 5-trichlormethyl-1,2-dimethylpyrazoliumchloriden genauer untersucht und fanden für eines der beiden Stickstoffatome Signale im Bereich von 198.2 – 203.9 ppm.^[116] Die ¹⁵N-NMR-Daten für das aromatische Pyrazol zeigen ein Stickstoffsignal bei 206.9 ppm.^[117-118] Es kann daher davon ausgegangen werden, dass **12** einen aromatischen Charakter hat.

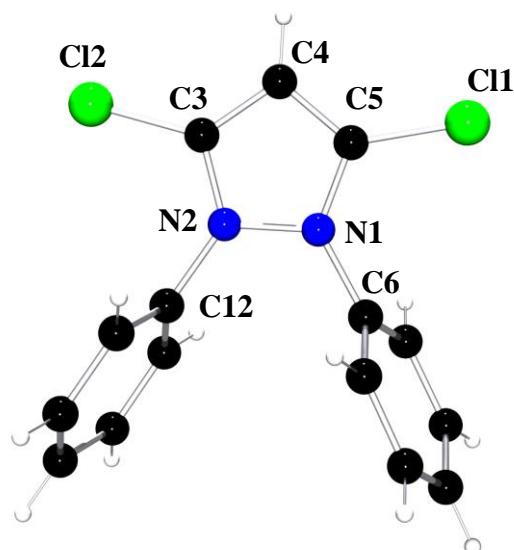


Abb. 37 Struktur von **12** im Kristall^[119]

Es konnten farblose Kristalle von **12·BF₄** aus Acetonitril erhalten werden. **12·BF₄** kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe Fdd2 mit 16 Molekülen pro Elementarzelle. Die Elementarzelle hat folgende Gitterparameter: $a = 18.809(1)$, $b = 45.136(2)$, $c = 8.1818(4)$ Å.

In Tabelle 5 sind einige ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel aufgeführt:

Tabelle 5 Ausgewählte Längen [Å] und Winkel [°] von 12

C(4)-C(5)	C(5)-Cl(1)	C(5)-N(1)	
C(4)-C(3)	C(3)-Cl(2)	C(3)-N(2)	N(2)-N(1)
1.366(3)	1.699(2)	1.346(3)	
1.370(3)	1.693(2)	1.342(3)	1.365(3)
C(3)-C(4)-C(5)	\sum Winkel N(1)	C(12)-N(2)-N(1)-C(6)	
	\sum Winkel N(2)		
104.9(2)	359.8	5.2	
	360.0		

Die Nummerierung der einzelnen Atome in den Molekülstrukturen für alle in dieser Arbeit synthetisierten Verbindungen weicht von der Nummerierung der Kristallographie ab. Dies soll eine bessere Vergleichbarkeit der Molekülstrukturen untereinander, sowie mit den Ergebnissen anderer spektroskopischen Methoden im Rahmen der Diskussion gewährleisten. Solange keine andere Quelle genannt wird, werden Bindungslängen zum Vergleich aus den *International Tables for Crystallography* für die Diskussion verwendet.^[120] Da es sich bei **12** um eine aromatische Verbindung handelt, werden für die endozyklischen Bindungen im Pyrazoliumring Bindungslängen zwischen einer Einfach- und einer Doppelbindung erwartet, aufgrund der endozyklischen Elektronendelokalisation der π -Elektronen. Die C-C-Bindungen im Pyrazoliumring sind gleich lang und weisen eine mittlere Bindungslänge von 1.368 Å auf. Der Vergleich mit z. B. dem aromatischen Pyrazol zeigt, dass sie damit sehr nah an der Länge für eine typische C-C-Bindung in einem aromatischen System liegen (1.37 Å). Auch die C-N-Bindungen des Pyrazoliumrings sind gleich lang und weisen eine mittlere Bindungslänge von 1.344 Å auf. Auch hier zeigt der Vergleich mit Pyrazol einen ähnlich Wert für die typische Länge in einem aromatischen System (1.33 Å). Die N-N-Bindungslänge beträgt 1.365(3) Å. Alle endozyklischen Bindungslängen liegen somit im erwarteten Bereich und im Einklang mit den NMR-Spektren. Die C-Cl-Bindungslängen weisen mit 1.699(2) bzw. 1.693(2) Å eher eine Länge im Bereich einer C-Cl-Einfachbindung (1.74 Å) auf. Dies ist ein weiteres Indiz für eine bevorzugte endozyklische Elektronendelokalisation, da der Chlorsubstituent kaum zur Stabilisierung beiträgt bzw. nicht in eine exozyklische Elektronendelokalisation eingebunden ist. Ein weiterer Beleg für eine endozyklische Delokalisation sind die Summen der Winkel um die Stickstoffatome, welche im Mittel 359.9° betragen. Die Stickstoffatome sind nicht pyramidalisiert, was für eine Beteiligung an einer endozyklischen Elektronendelokalisation

spricht. Wird eine beste Ebene durch die Atome C3, C4, C5, N1, N2 gelegt, so haben die Atome der Ebene folgende Abweichungen von der besten Ebene (siehe Tabelle 6):

Tabelle 6 Abweichungen [Å] ausgewählter Atome von der besten Ebene von 12

C3	C5	C4	N2	N1
0.003(2)	-0.002(2)	0.000(2)	-0.004(2)	0.004(2)

Wie zu erkennen ist, liegen alle Atome unter Berücksichtigung der Fehler in derselben Ebene und der Ring kann als planar angesehen werden. Neben **12·BF₄** wurde zusätzlich das 1,2-Diphenyl-3,5-difluorpyrazoliumtetrafluoroborat **67·BF₄** dargestellt. Die Synthese wurde von *R. Dick* durchgeführt.^[121] Da die Synthese der 3,5-disubstituierten Pyrazoliumsalze über eine nukleophile Substitution am Aromaten verläuft, sollte der Ersatz von Chlor für Fluor den nukleophilen Angriff begünstigen.^[122] Gründe hierfür sind die hohe Elektronegativität und der damit einhergehenden $-I$ -Effekt, wodurch die C-F-Bindung möglicherweise geschwächt wird. Sie ist dadurch labiler und liegt wahrscheinlich mit einem größeren ionischen Anteil vor. Ein weiterer Grund könnte die Größe der Fluorsubstituenten sein. Der Substituent wird über einen nukleophilen Angriff eingeführt und bei sperrigen Nukleophilen mit großem Platzbedarf könnten die kleineren Fluorsubstituenten von Vorteil sein. Um die Metathese durchzuführen erfolgt die Umsetzung von **12·BF₄** mit Silber(I)-fluorid in Acetonitril unter Lichtausschluss (siehe Abb. 38).

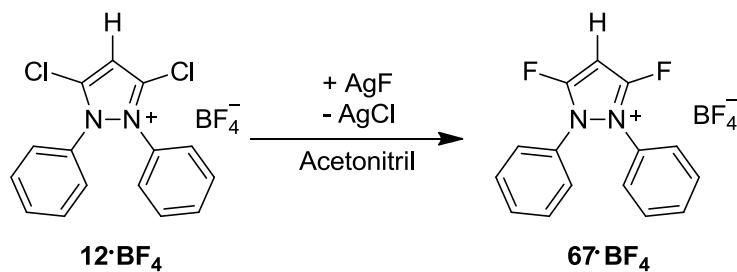
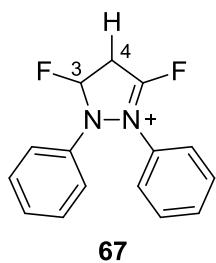


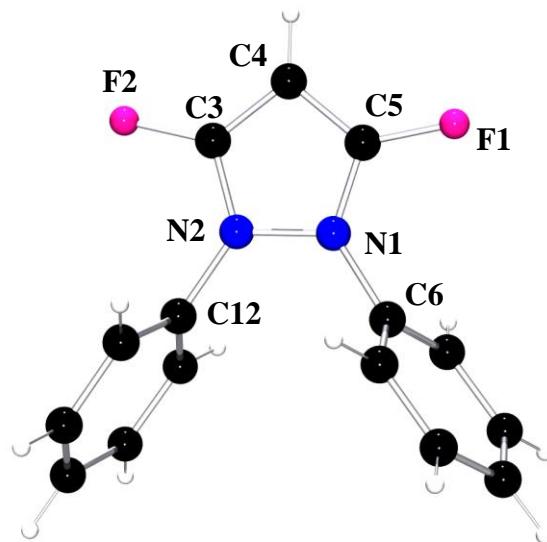
Abb. 38 Metathese von **12·BF₄ zu **67·BF₄** mit Hilfe von Silber(I)-fluorid unter Lichtausschluss^[121]**

Nach der Zugabe des Silber(I)-fluorids wird der Kolben mit Aluminiumfolie vor Lichteinfall geschützt und das Reaktionsgemisch wird für zwei Tage gerührt. Triebkraft der Reaktion ist die Bildung des schwerlöslichen Silber(I)-chlorids, welches als gräulicher Feststoff ausfällt. Nach Filtration wird das gelbe Filtrat am Rotationsverdampfer bis zur Trockene eingeengt. Der erhaltene Rückstand wird in 10 ml trockenem Acetonitril gelöst und durch Zugabe von 50 ml trockenem Diethylether kann ein farbloser Feststoff ausgefällt werden. Dieser wird

abfiltriert und mit trockenem Diethylether gewaschen sowie im Vakuum getrocknet. **67·BF₄** wird in einer Ausbeute von 63.9 % erhalten.



Im ¹H-NMR-Spektrum liegt das Signal des Protons am C4 bei 6.83 ppm. Es ist zu einem Triplet aufgespalten. Der Grund hierfür ist die heteronukleare Spin-Spin-Kopplung zwischen dem Proton und den beiden Fluorsubstituenten. Dabei tritt eine ³J_{HF}-Kopplungskonstante von 3.1 Hz auf. Die Aufspaltung zu einem Triplet, ist der eindeutige Beweis dafür, dass bei der Reaktion beide Chloratome durch Fluoratome substituiert wurden. Auch im ¹³C-Spektrum macht sich diese Kopplung bemerkbar. Das Signal des C4 liegt bei 79.7 ppm und weist ebenfalls ein Triplet als Feinstruktur mit einer ³J_{CF}-Kopplungskonstante von 15.8 Hz auf. Das Signal des C3 liegt bei 155.6 ppm und weist eine Doppeldublett-Struktur auf. Diese kommt dadurch zustande, dass der Kohlenstoffkern einmal über eine Bindung mit dem benachbarten Fluorkern koppelt (¹J_{CF} = 284.8 Hz) und dazu noch über drei Bindungen mit dem weiter entfernten Fluorkern (³J_{CF} = 9.5 Hz). Auch hier lässt sich erkennen, dass eine Substitution beider Chloratome stattgefunden hat. Im ¹⁵N-NMR-Spektrum zeigt das Stickstoffatom eine Resonanz bei 177.3 ppm. Im Vergleich zu dem Stickstoffsignal von **12** liegt es ganze 32 ppm zu höherem Feld verschoben. Der Grund hierfür ist die hohe Elektronegativität der Fluorsubstituenten. Möglicherweise kommt es dadurch zu einer Störung der endozyklischen Elektronendelokalisation. Im ¹⁹F-NMR-Spektrum liegt das Signal für die Fluorsubstituenten bei -108.3 ppm.

Abb. 39 Struktur von **67** im Kristall^[121]

Es konnten farblose Kristalle durch das Überschichten einer Acetonitril-Lösung mit Diethylether erhalten werden. Dabei kristallisiert **67·BF₄** orthorhombisch in der azentrischen Raumgruppe P2₁2₁2₁ mit 4 Molekülen pro Elementarzelle. Die Elementarzelle hat folgende Gitterparameter: $a = 10.413(1)$, $b = 11.430(2)$, $c = 12.552(2)$ Å. In Tabelle 7 sind einige ausgewählten Bindungslängen sowie Bindungswinkel aufgeführt:

Tabelle 7 Ausgewählte Längen [Å] und Winkel [°] von **67**

C(4)-C(5)	C(5)-F(1)	C(5)-N(1)	N(2)-N(1)
C(4)-C(3)	C(3)-F(2)	C(3)-N(2)	
1.371(4)	1.309(3)	1.330(3)	
1.359(4)	1.324(3)	1.337(4)	1.377(3)
C(3)-C(4)-C(5)	\sum Winkel N(1)	C(12)-N(2)-N(1)-C(6)	
	\sum Winkel N(2)		
102.8(2)	359.8	2.8	
	360.0		

Wie in Tabelle 7 zu erkennen ist, sind die C-C-Bindungen des Pyrazoliumrings von **67** gleich lang und weisen eine mittlere Bindungslängen von 1.365 Å auf. Der Vergleich mit **12** zeigt einen ähnlichen Wert (1.368 Å). Durch die endozyklische Elektronendelokalisierung und der damit verbundenen Mesomerie können für die endozyklischen Bindungen im Pyrazoliumring auch bei **67** Bindungslängen zwischen einer Einfach und einer Doppelbindung erwartet werden. Dies wird durch die Molekülstruktur von **67** belegt. Beide C-N-Bindungen sind im Durchschnitt 1.334 Å lang und sind im Rahmen des Fehlers nicht voneinander unterscheidbar. Der Vergleich mit **12** zeigt auch hier einen sehr ähnlichen Wert (1.344 Å).

Die C-F-Bindungen mit einer mittleren Bindungslänge von 1.317 Å weisen im Vergleich zur Standardbindungslänge eine C-F-Einfachbindung (1.36 Å) eine leichte Verkürzung auf.^[120] Die N-N-Bindung von **67** ist mit einer Länge von 1.377(3) Å länger als die N-N-Bindung von **12** (1.365(3) Å). Die Summe der Winkel um die Stickstoffatome ergibt im Mittel 359.9°. Sie sind damit nicht pyramidalisiert, was für eine Beteiligung der Stickstoffatome an der endozyklischen Delokalisation spricht. Wird eine beste Ebene durch die fünf Atome des Pyrazoliumrings (C3, C4, C5, N1, N2) gelegt, so werden die in Tabelle 8 aufgeführten Abweichungen für ausgewählte Atome von der besten Ebene erhalten:

Tabelle 8 Abweichungen [Å] ausgewählter Atome von der besten Ebene **67**

C3	C4	C5	N2	N1	C12	C6
0.000(3)	0.001(3)	-0.002(3)	-0.001(3)	0.002(3)	0.100(3)	0.048(3)

Wie in Tabelle 8 zu erkennen ist, weisen die fünf Ringatome im Rahmen des Fehlers die gleiche Abweichung von der besten Ebene auf. Sie liegen somit in einer Ebene. Dies ist ein weiteres Indiz, welches für eine Bevorzugung einer endozyklischen Delokalisation spricht. Das Kohlenstoffatom C6 des Phenylrings weicht um 0.048(3) Å von der zuvor genannten besten Ebene ab. Bei C12 sind es 0.100(3) Å. Dass es sich bei **67·BF₄** um eine reaktive Verbindung handelt, konnte von *R. Dick* durch die Reaktion mit Wasser gezeigt werden (siehe Abb. 40). Bereits kleinste Mengen an Wasser sorgen für die Reaktion von **67·BF₄** zu dem monofluorierten 1,2-Diphenyl-5-fluorpyrazol-3-on **68**.

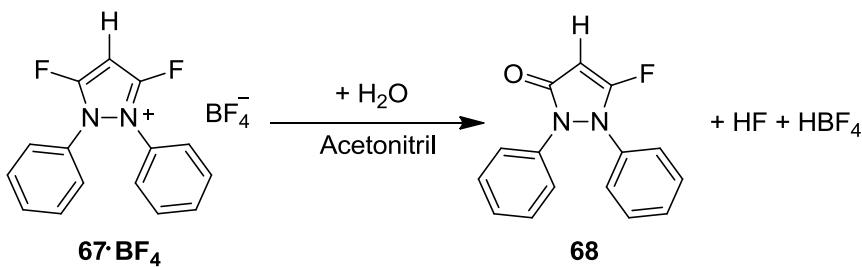
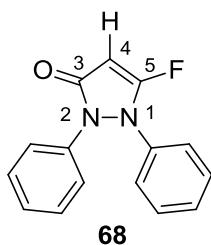


Abb. 40 Reaktion von **64** mit Wasser zum 1,2-Diphenyl-5-fluorpyrazol-3-on **68**^[121]

Wie bereits erwähnt, haben *Kira et al.* Pyrazolone aus der Umsetzung des 1,2-Diphenyl-3,5-dichlorpyrazoliumtetrafluoroborats **12·ClO₄** mit einer NaOH-Lösung synthetisiert.^[10] Dass bei **67·BF₄** bereits Wasser ausreicht, um **68** zu erhalten, unterstreicht die Reaktivität von **67·BF₄** nochmal.



Im ^1H -NMR-Spektrum von **68** liegt das Signal des Protons am C4 bei 5.39 ppm und ist zu einem Dublett aufgespalten. Der Grund ist die heteronukleare Spin-Spin-Kopplung zwischen dem Proton und dem Fluorsubstituenten. Dies ist der Beweis für die in Abb. 6 gezeigte Reaktion. Für die Phenylprotonen lässt sich eine interessante Beobachtung machen. Die Phenylprotonen bilden zwei Multipletts aus, wobei das Signal des *para*-Protons des Phenylrings am N2 im Bereich von 7.23 – 7.27 ppm liegt und die restlichen neun Protonen ein Multiplett im Bereich von 7.34 – 7.45 ppm bilden. Im ^{13}C -NMR-Spektrum liegt das C4-Signal bei 78.5 ppm und bildet ein Dublett mit einer $^2\text{J}_{\text{CF}}$ -Kopplungskonstante von 8.3 Hz. Das Signal von C5 liegt als Dublett bei 164.5 ppm vor mit einer $^1\text{J}_{\text{CF}}$ -Kopplungskonstante von 258.5 Hz und das Signal des C3 lässt sich ebenfalls als Dublett bei 165.7 ppm vorfinden. Die $^3\text{J}_{\text{CF}}$ -Kopplungskonstante beträgt 4.9 Hz. Im ^{15}N -NMR-Spektrum lassen sich die Signale der beiden Stickstoffatome nicht zuordnen. Es wird ein Singulett bei 142.4 ppm und ein Singulett bei 172.6 ppm gefunden. Das Signal des Fluorsubstituenten liegt im ^{19}F -NMR-Spektrum bei -109.4 ppm und ist zu einem Dublett aufgespalten. Die zugehörige $^3\text{J}_{\text{HF}}$ -Kopplungskonstante ist 3.6 Hz groß. Um Vergleichsdaten für **68** zu erhalten, wurde das 1,2-Diphenyl-5-chlorpyrazol-3-on **19**, welches bereits im Jahr 1970 von *Kira et al.* dargestellt wurde, unter Verwendung von **12·BF₄** synthetisiert (siehe Abb. 41).^[10]

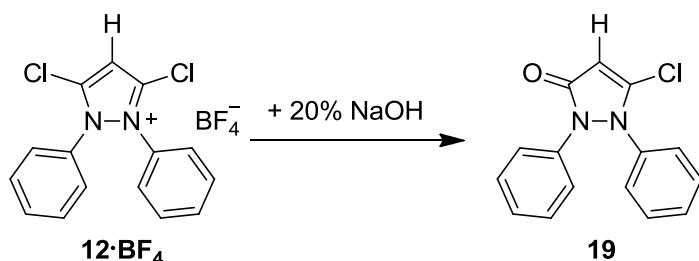
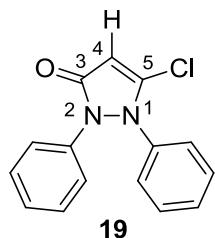


Abb. 41 Darstellung des 1,2-Diphenyl-5-chlorpyrazol-3-on **19**^[10]

19 wird in einer nicht optimierten Ausbeute von 72 % erhalten. Für **19** stimmen die ^1H -NMR-Daten mit den in der Literatur beschriebenen Daten überein.^[10] Allerdings fehlen die ^{13}C -NMR-Daten in der Literatur und eine genaue Zuordnung der einzelnen Atome. Der Grund hierfür ist die Verwendung eines NMR-Spektrometers mit 60 MHz.^[10] Deshalb wurden neue

NMR-Spektren für **19** aufgenommen. Im Folgenden soll näher auf die NMR-Daten von **19** eingegangen werden. Außerdem soll **19** mit **68** verglichen werden.



Im ^1H -NMR-Spektrum liegt das Signal des C4-Protons bei 6.14 ppm. Genau wie bei **68** gibt es für die Signale der Phenylprotonen zwei Multipletts. Das Signal des *para*-Protons des Phenylrings am N2 liegt in Form eines Multipletts im Bereich von 7.17 – 7.22 ppm und das Signal der restlichen neun Protonen zeigt sich als Multiplett bei 7.31 – 7.45 ppm. Im ^{13}C -NMR-Spektrum befindet sich das Signal des C4 bei 99.9 ppm. Es wird ein Singulett für das Signal von C5 bei 147.6 ppm und ein weiteres Singulett für das Signal von C3 bei 164.3 ppm gefunden. Im ^{15}N -NMR-Spektrum liegen die Signale der Stickstoffatome bei 152.4 ppm sowie 186.2 ppm und lassen sich nicht zuordnen. Im Rahmen der Dissertation gelang es erstmals eine Kristallstruktur für **19** zu erhalten. Die farblosen Kristalle wurden durch Umkristallisation aus Ethanol erhalten.

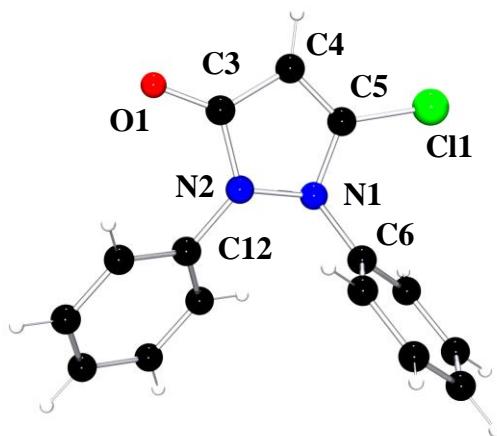


Abb. 42 Struktur von **19** im Kristall

19 kristallisiert monoklin in der Raumgruppe C2/c mit acht Molekülen pro Elementarzelle. Die Elementarzelle hat dabei folgende Gitterparameter: $a = 22.692(2)$, $b = 9.571(1)$, $c = 15.316(1)$ Å, sowie $\beta = 131.377(1)^\circ$. In Tabelle 9 sind ausgewählte Bindungslängen sowie Bindungswinkel aufgeführt:

Tabelle 9 Ausgewählte Längen [Å] und Winkel [°] von 19

C(4)-C5)	C(4)-C(3)	C(5)-Cl(1)	N(2)-N(1)
1.343(2)	1.448(2)	1.701 (2)	1.414(2)
C(3)-O(1)	C(5)-N(1)	C(3)-N(2)	
1.244 (2)	1.388(2)	1.403(2)	
C(3)-C(4)-C(5)	\sum Winkel N	C(12)-N(2)-N(1)-C(6)	
107.2(1)	342.3 N(1) / 354.2 N(2)	61.8	

Solange keine andere Quelle genannt wird, werden Bindungslängen zum Vergleich aus den *International Tables for Crystallography* für die Diskussion verwendet.^[120] Wie zu erkennen ist, liegen die ermittelten Bindungslängen im erwarteten Bereich und stehen im Einklang mit der Strukturformel von **19** (siehe Abb. 42). Die C-O-Bindung liegt mit 1.244(2) Å im Bereich der typischen Länge einer C-O-Doppelbindung (1.21 Å). Sie ist ein wenig geweitet aufgrund von mesomeren Grenzstrukturen. Die C(4)-C(5)-Bindung liegt mit 1.343(2) Å nah am Wert einer typischen C-C-Doppelbindung. Der Heterozyklus ist nicht planar und weist mit N1 ein stark pyramidalisiertes Stickstoffatom auf. Die Summe der Winkel um N1 beträgt 342.3°. Für eine fehlende Planarität spricht ebenfalls das Abknicken der Phenylring. Diese knicken jedoch unterschiedlich stark ab. Während der Phenylring am N2 um ca. 20° abknickt, sind es bei dem Phenylring am N1 ungefähr 40°. Der Grund sind die unterschiedlichen Substituenten an den Kohlenstoffatomen C3 und C5. Wird eine beste Ebene durch die Atome C3, C4, C5, N1 und N2 gelegt, so werden die in Tabelle 10 aufgeführten Abweichungen ausgewählter Atome von der besten Ebene erhalten:

Tabelle 10 Abweichungen [Å] ausgewählter Atome von der besten Ebene von 19

C5	C4	C3	N1	N2	C6	C12
0.021(2)	0.001(2)	-0.023(2)	-0.034(1)	0.035(1)	0.769(2)	-0.396(2)

Wie anhand der Abweichungen zu erkennen ist, liegen die Atome nicht in einer Ebene. Dies verdeutlicht die fehlende Planarität des Heterozyklus. Auch hier zeigt sich, dass C6 eine fast doppelt so große Abweichung von der besten Ebene hat wie C12. Dies steht im Einklang zu den gefundenen Winkeln, mit denen die Phenylringe abknicken.

3.2 Darstellung von 3,5-disubstituierten Pyrazoliumsalzen mit N oder O in den Positionen 3 und 5

Der folgende Abschnitt beschäftigt sich mit der Synthese und Charakterisierung von 3,5-disubstituierten Pyrazoliumsalzen mit Stickstoff- oder Sauerstoff-Substituenten in den Positionen 3 und 5.

3.2.1 Synthese und Charakterisierung von 3,5-disubstituierten Pyrazoliumsalzen mit – OR-Gruppen

Als erstes wurde das 1,2-Diphenyl-3,5-bis-(2,6-dimethylphenoxy)pyrazoliumtetrafluoroborat **70·BF₄** nach einer abgewandelten Synthesevorschrift von *Bertrand et al.* aus dem Jahr 2008 synthetisiert.^[31] Dabei wurde 1,2-Diphenyl-3,5-dichlorpyrazolium-tetrafluoroborat **12·BF₄** in Gegenwart der Hilfsbase Triethylamin NEt₃ mit einer H-Aziden Verbindung wie z. B. in diesem Fall 2,6-Dimethylphenol zu dem gewünschte Pyrazoliumsalz **70·BF₄** umgesetzt. Dies ist die Standardsynthese für die im Rahmen der Arbeit dargestellten 3,5-disubstituierten Pyrazoliumsalze. Es läuft wahrscheinlich folgender Reaktionsmechanismus ab (siehe Abb. 43).^[119]

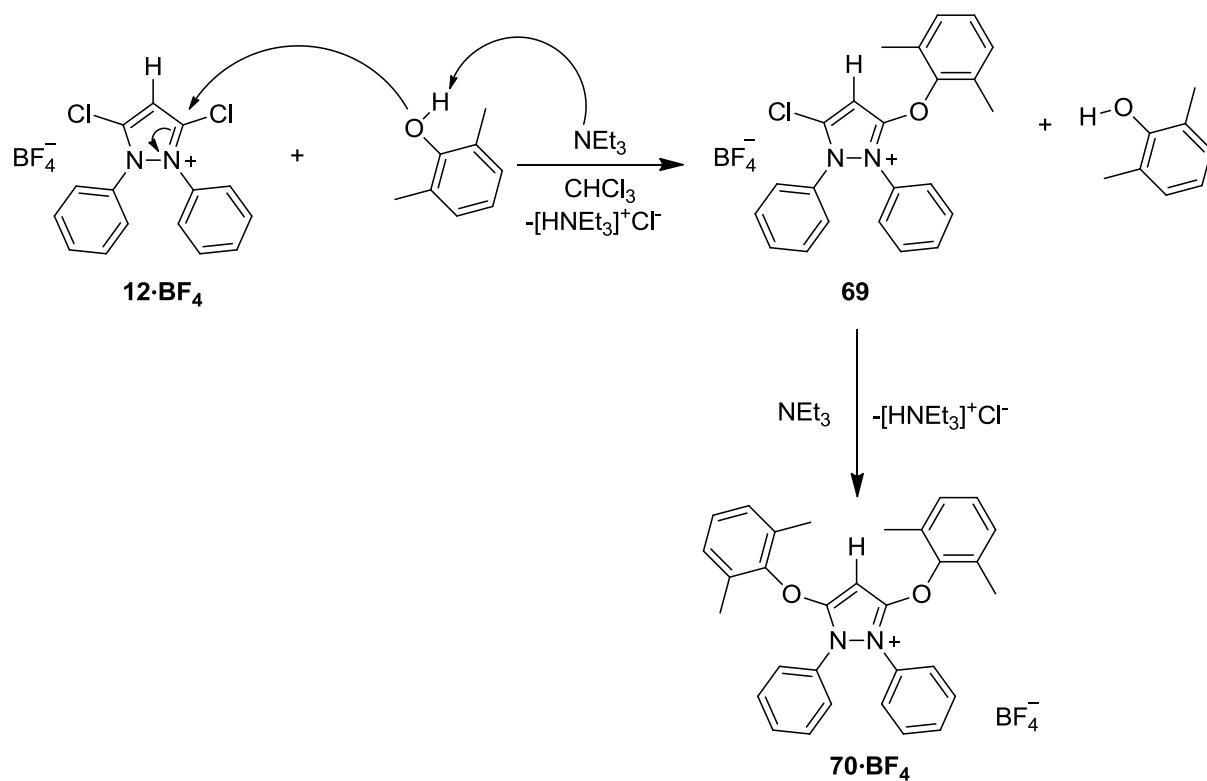
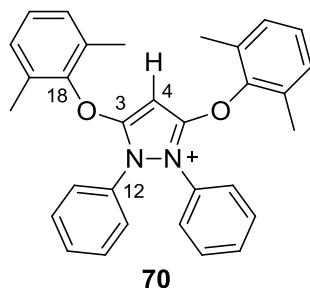


Abb. 43 Wahrscheinlicher Reaktionsmechanismus der Synthese von **70·BF₄**^[119]

Die in Abbildung 43 gezeigte Substitution verläuft wahrscheinlich nach einem S_{N2} -Mechanismus. Triethylamin fängt den freiwerdenden Chlorwasserstoff ab. Das erhaltene monosubstituierte Pyrazoliumsalz **69** wird in einem analogen Reaktionsschritt ein weiteres Mal nukleophil angegriffen. Das Intermediat **69** lässt sich gezielt herstellen und wurde bereits für die Darstellung der Vorstufe eines Hybrids aus zyklischem Allen und N-heterozyklischem Carben verwendet.^[123] Außerdem konnten auf diesem Weg asymmetrisch substituierte 3,5-disubstituierte Pyrazoliumsalze hergestellt werden.^[124] **70·BF₄** wird durch Deprotonierung mit Kaliumbis(trimethylsilyl)amid zu einem stabilen zyklischen Allen.^[31] Erste Untersuchungen zur Reaktivität des erhaltenen zyklischen Allens wurden bereits durchgeführt.^[24, 119] **70·BF₄** wurde in einer Ausbeute von 88.5 % als farbloser Feststoff erhalten.



Die ¹H-NMR-Daten von **70** stimmen mit den in der Literatur beschriebenen NMR-Daten überein.^[31] Um eine Aussage über die Aromatizität von **70** zu treffen, sollen nun ausgewählte NMR-Daten näher betrachtet werden. Im ¹H-NMR-Spektrum von **70** liegt das Signal des Protons am C4 bei 4.69 ppm. Diese Verschiebung kommt wahrscheinlich durch die π -Donor-Fähigkeit der Substituenten in den Positionen 3 und 5 und der damit verbundenen exozyklischen Elektronendelokalisation zustande. Die Methylgruppen in den *ortho*-Positionen des Phenoxy-substituenten üben einen +I-Effekt auf den Phenylring aus und erhöhen die π -Donor-Fähigkeit des Substituenten. *Bertrand et al.* haben durch Berechnungen gezeigt, dass je größer die Donorfähigkeit der Substituenten in den Positionen 3 und 5 ist, desto größer ist der Anteil an exozyklischer Delokalisation und die damit einhergehende Abnahme der Aromatizität des Pyrazoliumkations.^[40] Als Vergleich wird **12** als Beispiel für ein aromatisches Pyrazoliumsalz herangezogen. Die vorhandenen Chlorsubstituenten sind schlechte π -Donoren. Die Größe der freien Elektronenpaare des Chlors passt nicht zu der Größe der p-Orbitale des Kohlenstoffatoms, an dem sie substituiert sind. Daher kommt es zu einer stark ausgeprägten endozyklischen Elektronendelokalisation (Abb. 44 links). Das Pyrazoliumproton findet sich deshalb bei 7.45 ppm wieder. Dies ist eine typische Lage für ein Proton eines Aromaten.^[118] Bei **70** sind die Größe der freien Elektronenpaare des Sauerstoffs

und die Größe der p-Orbitale des Kohlenstoffs ähnlich, wodurch eine Überlappung begünstigt ist. Daher ist es möglich, dass es zu einer sehr effektiven exozyklischen Delokalisation über die Atome zwischen den beiden Sauerstoffatomen kommt (Abb. 44 rechts). In diesem Fall sind die Stickstoffatome des Fünfrings an der Stabilisierung bzw. Delokalisation nicht oder nur untergeordnet beteiligt. Es muss allerdings klar herausgestellt werden, dass anhand der Verschiebung des Protons in der Position 4 keine genaue Aussage über den Anteil an endo- sowie exozyklischer Delokalisation getroffen werden kann. Auch für die vorherrschende Aromatizität im System ist die Verschiebung des C4-Protons kein guter Indikator.

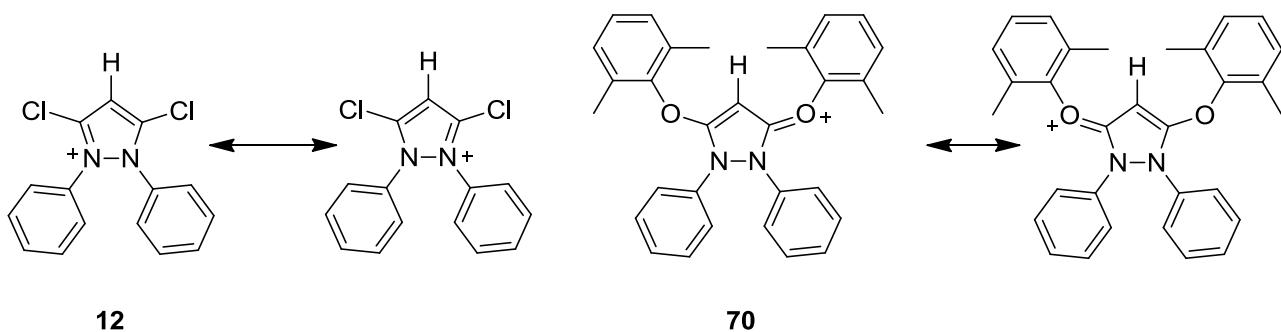


Abb. 44 Beispiele für die endozyklische (links) und exozyklische (rechts) Elektronendelokalisation

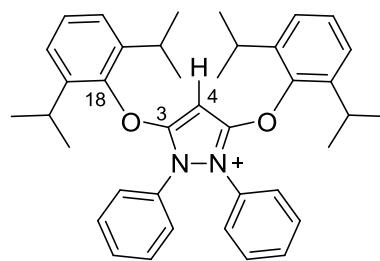
Um eine genaue Zuordnung der einzelnen Atome anhand der NMR-Daten zu ermöglichen, wurden standardmäßig zweidimensionale NMR-Spektren aufgenommen (HMBC, HMQC, sowie COSY). Dabei zeigte sich, dass *Bertrand et al.* in ihrer Publikation einzelne Kohlenstoffatome falsch zugeordnet haben.^[31] Die berichtigten Verschiebungen der in Tabelle 11 aufgeführten Kohlenstoffatome ließen sich anhand der 2D-Spektren ermitteln.

Tabelle 11 Berichtigte ^{13}C -NMR-Daten für 70

^{13}C / ppm	<i>Bertrand et al.</i> [31]	diese Arbeit
C3	129.5	157.9
C7	150.2	129.65
C9	157.8	150.1

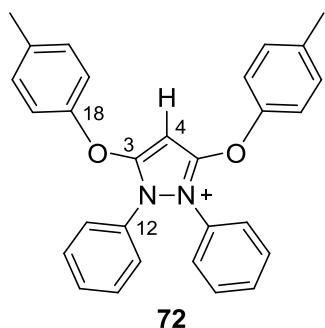
Als nächstes sollen die ^{13}C -NMR-Daten von **70** und **12** miteinander verglichen werden. Das Signal des Kohlenstoffatoms C4 von **70** liegt bei 75.0 ppm. Im Vergleich zu **12**, welches aromatisch ist und bei dem das C4-Signal bei 108.9 ppm liegt, lässt sich bei **70** eindeutig ein gewisser Anteil an exozyklischer Elektronendelokalisation aufgrund der π -Donor-Fähigkeit sowie der verringerten Aromatizität erkennen. Wegen dem Anteil an exozyklischer Delokalisation befindet sich das C4-Signal eher im olefinischen Bereich. Im ^{15}N -NMR-

Spektrum liegt das Signal der Stickstoffatome von **70** bei 170.4 ppm. Im Vergleich zu dem Signal der Stickstoffatome von **12**, welches mit 209.0 ppm im typisch aromatischen Bereich liegt, zeigt sich bei **70** eindeutig eine verminderte Aromatizität. Nachdem gezeigt werden konnte, dass die Deprotonierung von **70** zu einem stabilen zyklischen Allen führt, wurden weitere aromatische Phenole als mögliche Substituenten für Pyrazoliumsalze genauer untersucht. Hierbei stand die Synthese der entsprechenden 3,5-disubstituierten Pyrazoliumsalze im Vordergrund. Des Weiteren sollte der Einfluss der unterschiedlichen Substitutionmuster der aromatischen Phenole auf die elektronischen Eigenschaften der erhaltenen 3,5-disubstituierten Pyrazoliumsalze untersucht werden. Dafür werden die NMRspektroskopischen Daten der einzelnen Verbindungen miteinander verglichen. Als erster Kandidat wurde das 2,6-Diisopropylphenol verwendet. Dieses wurde nach der Standardsynthesemethode zu dem in der Literatur beschriebenen 1,2-Diphenyl-3,5-bis(2,6-diisopropyl-phenoxy)pyrazoliumtetrafluoroborat **71·BF₄** umgesetzt.^[125] Es konnte als farbloser Feststoff in einer Ausbeute von 53.4 % erhalten werden.

**71**

Die ¹H-NMR-Daten sowie die ¹³C-NMR-Daten stimmen mit den in der Literatur beschriebenen Daten überein.^[124] Es wurden allerdings zusätzlich zweidimensionale NMR-Spektren aufgenommen, um die einzelnen Atome eindeutig zuzuordnen. Im ¹H-NMR-Spektrum von **71** liegt das Signal des C4-Protons bei 4.67 ppm. Im Vergleich zu **70** (4.69 ppm) liegen die Signale der beiden Protonen bei fast der gleichen Verschiebung. Ein ähnliches Bild zeigt sich bei der näheren Betrachtung der ¹³C-NMR-Daten. Das Signal von C4 weist eine Verschiebung von 74.9 ppm auf. Das Signal von C3 liegt bei 158.9 ppm und das Signal von C18 bei 147.8 ppm. Im Vergleich dazu liegt das Signal des C4 von **70** bei 75.0 ppm. Das C3-Signal weist eine Verschiebung von 157.9 ppm auf, während das Signal von C18 bei 150.1 ppm liegt. Im ¹⁵N-NMR-Spektrum wird das Signal der Stickstoffatome bei 170.0 ppm gefunden. Im Vergleich dazu liegt das Signal der Stickstoffatome von **70** bei 170.4 ppm. Der Wechsel von Methylgruppen zu Isopropylgruppen am Phenylring scheint also keinen starken Einfluss auf die π -Donor-Fähigkeit der Substituenten und die damit hervorgerufene

Verschiebung der Signale im NMR-Spektrum zu haben. Ein anderes Bild zeigt sich, wenn das verwendete Phenol in den *ortho*-Positionen keine aliphatische Gruppe, sondern Protonen aufweist. Hierfür wurde als Beispieldsubstituent das *p*-Kresol verwendet. Bei diesem Phenol kann außerdem der Einfluss einer Methylgruppe in *para*-Position genauer betrachtet werden. Das 1,2-Diphenyl-3,5-bis(*p*-methylphenoxy)-pyrazoliumtetrafluoroborat **72·BF₄** wurde nach der Standardsynthesemethode dargestellt. **72·BF₄** wird dabei als farbloser Feststoff in einer Ausbeute von 74.7 % erhalten.

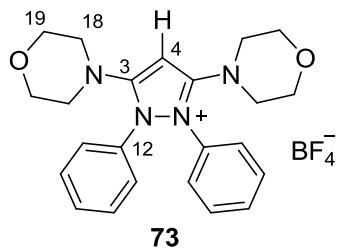


Im ¹H-NMR-Spektrum liegt das Signal des C4-Protons bei 5.79 ppm. Im Vergleich zu **70** (4.69 ppm) und **71** (4.67 ppm) ist es damit zu tiefem Feld verschoben und somit stärker entschirmt. Im ¹³C-NMR-Spektrum liegt das C4-Signal bei 78.4 ppm. Die Verschiebung der entsprechenden Signale bei **70** (75.0 ppm) und **71** (74.9 ppm) weisen im Vergleich keinen großen Unterschied zu der Signalverschiebung von **72** auf. Die Verschiebungen der Signale von C3 mit 157.6 ppm und C18 mit 151.6 ppm liegen im Vergleich zu **70** (C3: 157.9 ppm / C18: 150.1 ppm) und **71** (C3: 158.9 ppm / C18: 147.8 ppm) auch annähernd gleich. Im ¹⁵N-NMR-Spektrum liegt das Signal der Stickstoffatome von **72** bei 172.9 ppm. Hier zeigen die Signale von **70** (170.4 ppm) und **71** (170.0 ppm) auch wieder ähnlich Werte. Zusammenfassend lässt sich der einzige signifikante Unterschied bei der Verschiebung des C4-Protons ausmachen. Da die Verschiebungen der Signale für die Kohlenstoffatome sowie Stickstoffatome annähernd gleich sind, kann der Unterschied in der Verschiebung der Signale für die C4-Protonen nicht anhand von elektronischen Einflüssen begründet werden. Diese würden auch eine starke Änderung der Signalverschiebungen im ¹³C- sowie ¹⁵N-NMR-Spektrum verursachen. Eine mögliche Erklärung der unterschiedlichen Signalverschiebungen für die C4-Protonen kann eine verminderte bzw. gehinderte Rotation der Phenoxygruppen in **70** und **71** sein. Die daraus resultierende Anordnung dieser Ringe relativ zum H-Atom in der Position 4 könnte für eine zusätzliche Abschirmung dieses H-Atoms verantwortlich sein. Die Einschränkung der freien Drehbarkeit in **70** und **71** ist dann

auf die aliphatischen Substituenten in den Positionen 2 und 6 des Phenylrings zurückzuführen, die bei **72** fehlen.

3.2.2 Synthese und Charakterisierung von 3,5-disubstituierten Pyrazoliumsalzen mit –NR₂-Gruppen oder –NHR-Gruppen

Im folgenden Abschnitt werden 3,5-disubstituierte Pyrazoliumsalze mit –NR₂-Gruppen synthetisiert und charakterisiert. In der Literatur sind schon einige Beispiele bekannt und näher untersucht worden.^[14, 31, 119, 126] Auch die Synthese der 3,5-disubstituierten Pyrazoliumsalze mit Amino-Funktionen erfolgt nach der Standardsynthesemethode. Jedoch wird auf Triethylamin als Hilfsbase verzichtet, da die Amine selbst als Hilfsbase fungieren. Diese müssen dementsprechend im Überschuss hinzugefügt werden. Als erstes wurde mithilfe des sekundären Amins Morpholin das in der Literatur beschriebene 1,2-Diphenyl-3,5-dimorpholinopyrazolium-tetrafluoroborat **73·BF₄** dargestellt.^[14, 119] Dabei wurde **73·BF₄** als farbloser Feststoff in einer Ausbeute von 68.9 % erhalten. In der Literatur sind keine NMR-Daten für **73** explizit angegeben. Anhand der standardmäßig gemessenen NMR-spektroskopischen Daten konnte **73** eindeutig charakterisiert werden.



Im ¹H-NMR-Spektrum befindet sich das Signal für das Proton am C4 bei 6.06 ppm. Das Proton scheint einen eher olefinischen Charakter zu haben, was für einen gewissen Anteil an exozyklischer Delokalisation spricht. Das Signal für die Protonen am C18 ist zu einem pseudo-Triplett aufgespalten und liegt bei 3.31 ppm. Es wird eine ³J_{HH}-Kopplungskonstante von 4.0 Hz gemessen. Normalerweise wird ein Doppeldoublett erwartet. Allerdings scheinen die Kopplungskonstanten für beide Doubletaufspaltungen annähernd gleich zu sein, wodurch die Signale ineinander verschoben sind und somit ein pseudo-Triplett ergeben. Auch das Signal für die Protonen am C19 ist zu einem pseudo-Triplett aufgespalten. Es liegt im Spektrum bei 3.56 ppm. Auch hier wird eine ³J_{HH}-Kopplungskonstante von 4.0 Hz gemessen. Im ¹³C-NMR-Spektrum finden sich die Signale der Kohlenstoffatome des Morpholinsubstituenten bei 49.0 ppm (C18) sowie 65.7 ppm (C19) wieder. Das Signal für C4 liegt bei 80.9 ppm und C3 ist das am stärksten entschirmte Kohlenstoffatom mit einem Signal bei 163.5 ppm. Diese starke Verschiebung wird durch die Elektronegativität der beiden

benachbarten Stickstoffatome hervorgerufen. Des Weiteren scheinen die verschiedenen Anteile an exozyklischer sowie endozyklischer Delokalisation einen Einfluss auf die Verschiebung zu haben. Im ^{15}N -NMR-Spektrum liegt das Signal des Stickstoffatoms des Morpholinsubstituenten bei 79.8 ppm und das Signal der Stickstoffatome des Pyrazoliumrings bei 163.8 ppm. Die chemische Verschiebung der Stickstoffatome des Pyrazoliumrings zeigt, dass die Verbindung keinen dominant aromatischen Charakter hat und dass die exozyklische Delokalisation in starker Konkurrenz zur endozyklischen Delokalisation steht. Das genaue Verhältnis von endo- zu exozyklischer Delokalisation kann anhand der NMR-Daten leider nicht abgeschätzt werden. Unter Berücksichtigung der Vorarbeiten von *Bertrand et al.* ist aber davon auszugehen, dass die exozyklische Delokalisation der π -Elektronen in diesem Molekül überwiegt.^[40] Die Daten für die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von **73** wurden von Frau Dr. Christine Nagel (Universität Paderborn) zur Verfügung gestellt.^[127] Als Vergleichsstruktur für die Diskussion von **73** wird das von *Bertrand et al.* synthetisierte 1,2-Diphenyl-3,5-bis(dimethylamino)pyrazolium-tetrafluoroborat **74** verwendet (siehe Abb. 45).^[40]

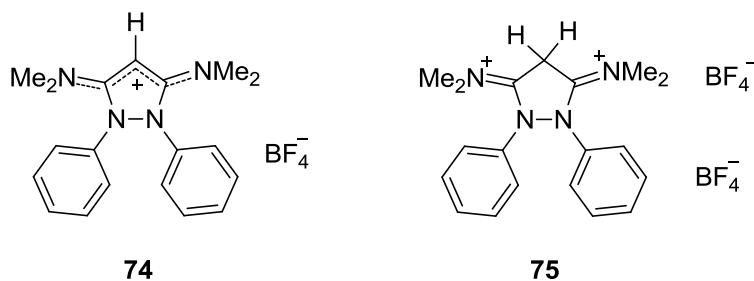


Abb. 45 Struktur des 1,2-Diphenyl-3,5-bis(dimethylamino)pyrazoliumtetrafluoroborat **74** und dessen Protonierungsprodukt **75**^[40]

Theoretische Berechnungen der Autoren zeigen, dass aufgrund der starken π -Donor-Fähigkeit des Dimethylamino-Substituenten das System am besten als nichtaromatisch beschrieben werden kann und dass die exozyklische Delokalisation über die endozyklische Delokalisation dominiert. Experimentell zeigen sie dies mit der Protonierung am C4-Atom von **74** zum Dikation **75** (siehe Abb. 45).^[40]

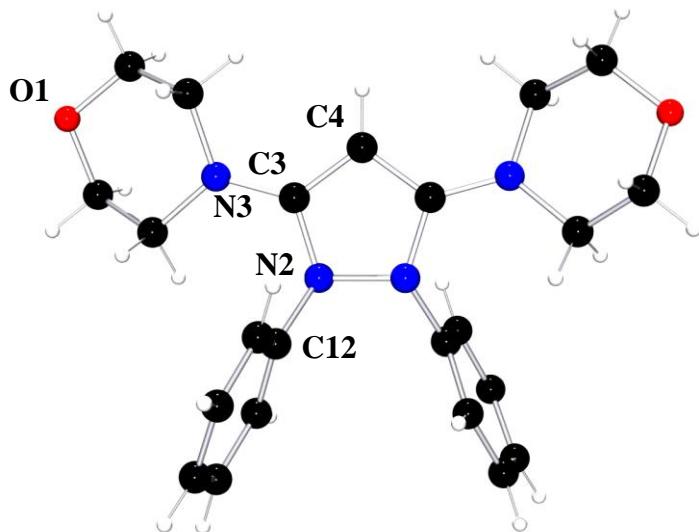


Abb. 46 Struktur von 73 im Kristall

73·BF₄ kristallisiert in der rhomboedrischen Raumgruppe R-3c mit 18 Molekülen pro Elementarzelle. Die Elementarzelle hat folgende Gitterparameter: $a = 21.425(1)$, $b = 21.425(1)$, $c = 27.498(3)$ Å sowie $\gamma = 120^\circ$. In Tabelle 12 sind ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel aufgeführt:

Tabelle 12 Ausgewählte Längen [Å] und Winkel [°] von 73

C(4)-C(3)	C(3)-N(3)	C(3)-N(2)	N(2)-N(2')
1.383(4)	1.338(4)	1.375(3)	1.430(4)
C(3)-C(4)-C(3')	\sum Winkel N(2)	C(12)-N(2)-N(2')-C(12')	
107.5(4)	342.9	76.4	

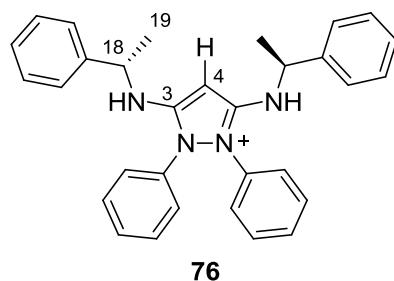
Die C-C-Bindung im Pyrazoliumring von **73** ist 1.383(4) Å lang. Im Vergleich zu der entsprechenden C-C-Bindung von **74** (1.392 Å) ist sie annähernd gleich lang. Die C(3)-N(2)-Bindung, welche eine Länge von 1.375(3) Å aufweist, ist im Vergleich zur C-N-Bindung von **74** (1.386 Å) kürzer. Dies gilt ebenfalls für die N-N-Bindung von **73** (1.430(4) Å) im Vergleich zur N-N-Bindung von **74** (1.445 Å). Der Grund hierfür ist vermutlich ein höherer Anteil an endozyklischer Delokalisation bei **73** im Vergleich zu **74**. Dass trotzdem bei beiden Verbindungen die exozyklische Delokalisation überwiegen muss, zeigt die Summe der Winkel um die endozyklischen Stickstoffatome. Bei **73** beträgt die Summe 342.9° und **74**

weist eine Summe von 339.8° . Es liegt bei beiden Verbindungen also eine Pyramidalisierung der endozyklischen Stickstoffatome vor. Des Weiteren weisen die exozyklischen C-N-Bindungen von **73** (1.338(4) Å) und **74** (1.332 Å) eine annähernd gleiche Bindungslänge auf. Wird eine beste Ebene durch die Atome C3, C4, C3', N2, N2' gelegt, so lässt sich anhand der Abweichungen in Tabelle 13 erkennen, dass die Atome der besten Ebene nicht in einer Ebene liegen.

Tabelle 13 Abweichungen [Å] ausgewählter Atome von der besten Ebene von **73**

C3	C4	C3'	N2	N2'
-0.021(3)	0.000(2)	0.021(3)	0.032(2)	-0.032(2)

Dies ist ein starkes Indiz für eine dominante exozyklische Elektronendelokalisation. Im Rahmen der Kooperation mit der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. René Wilhelm (Universität Paderborn) sollte auch ein 3,5-disubstituiertes Pyrazoliumsalz mit chiralen Amino-Substituenten dargestellt werden, um dieses im Rahmen einer Organokatalyse als Katalysator im Vergleich zu den Standardkatalysatoren (NHCs) zu testen. Dazu wurde das primäre chirale Amin Phenylethanamin eingesetzt. Das 1,2-Diphenyl-3,5-bis((R)-1-phenylethyl)amino)-pyrazoliumtetrafluoroborat **76·BF₄** wurde nach der Standardmethode synthetisiert und konnte nach der Umkristallisation in Form von farblosen Kristallen in einer Ausbeute von 52.7 % erhalten werden. Anhand der NMR-spektroskopischen Daten konnte **76** eindeutig nachgewiesen werden.



Im ¹H-NMR-Spektrum findet sich das Signal der Protonen der Methylgruppe (C10) als Dublett mit einer ³J_{HH}-Kopplungskonstante von 6.9 Hz bei 1.44 ppm wieder. Das Signal des C18-Prottons liegt bei 4.58 ppm. Die erwartete Feinstruktur für dieses Signal ist ein Dublett von Quartetts. Allerdings lässt sich diese Struktur im Spektrum für das Signal nicht finden.

Wie in Abbildung 47 zu erkennen ist, sind die Signale der beiden Quartetts ineinander verschoben. Daher wird ein pseudo-Quintett mit einer $^3J_{HH}$ -Kopplungskonstante von 7.0 Hz beobachtet.

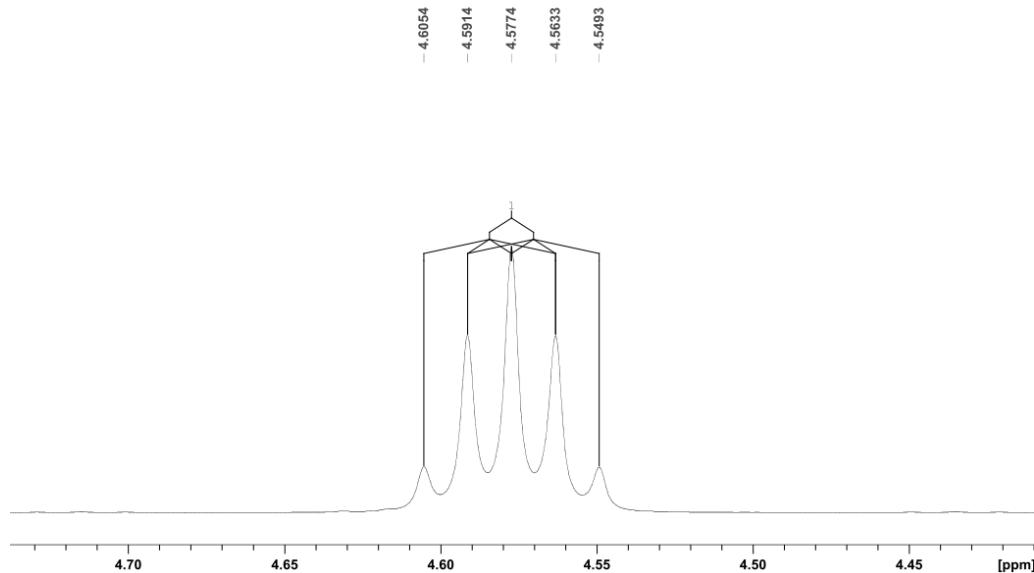


Abb. 47 Kopplungsbaum für das Signal des C18-Protons

Der Kopplungsbaum oberhalb des Signals verdeutlicht wie die zu beobachtende Feinstruktur entsteht. Die Verschiebung des Signals für das Proton am C4 beträgt 5.03 ppm. Damit ist es im Vergleich zum analogen Proton in **73** deutlich stärker abgeschirmt. Das Signal des Amino-Atoms weist eine Verschiebung von 6.02 ppm auf und ist zum Dublett aufgespalten. Es zeigt eine $^3J_{HH}$ -Kopplungskonstante von 7.2 Hz. Im ^{13}C -NMR-Spektrum liegt das Signal von C19 bei 22.1 ppm. Das C18-Signal weist eine chemische Verschiebung von 54.9 ppm auf. Das C4-Signal folgt mit einer chemischen Verschiebung von 73.1 ppm. Der Vergleich mit dem C4-Signal von **73** zeigt, dass auch hier das Kohlenstoffatom stärker abgeschirmt ist. Das Signal von C3 ist am stärksten entschirmt und weist eine chemische Verschiebung von 157.6 ppm auf. Im ^{15}N -NMR-Spektrum finden sich zwei Stickstoffsignale. Das Signal des Amino-Stickstoffs liegt bei 87.6 ppm und das Signal des Pyrazoliumstickstoffs liegt bei 157.9 ppm. Der Vergleich der NMR-spektroskopischen Daten von **73** und **76** deutet darauf hin, dass das tertiäre Amin **73** rein formal der stärkere Aromat im Vergleich zu dem sekundären Amin **76** ist.

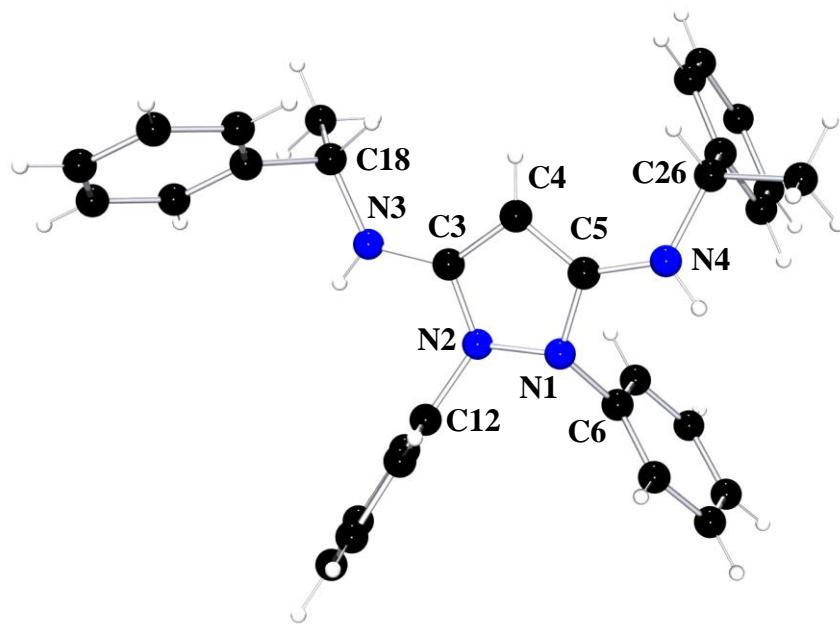


Abb. 48 Struktur von 76 im Kristall

Es konnten farblose Kristalle von **76** durch die Umkristallisation aus Ethanol erhalten werden. **76** kristallisiert dabei in der monoklinen Raumgruppe $P2_1$ mit 2 Molekülen pro Elementarzelle. Die Elementarzelle hat folgende Gitterparameter: $a = 9.482(1)$, $b = 16.231(2)$, $c = 9.524(1)$ Å, sowie $\beta = 110.549(3)$ °. In Tabelle 14 sind einige ausgewählte Bindungslängen sowie Bindungswinkel angegeben:

Tabelle 14 Ausgewählte Längen [Å] und Winkel [°] von 76

C(4)-C(5)	C(5)-N(4)	C(26)-N(4)	C(5)-N(1)	N(2)-N(1)
C(4)-C(3)	C(3)-N(3)	C(18)-N(3)	C(3)-N(2)	
1.412(3)	1.331(3)	1.477(3)	1.367(3)	
1.382(4)	1.350(3)	1.479(3)	1.379(3)	1.423(3)
C(3)-C(4)-C(5)	\sum Winkel N(1) \sum Winkel N(2)	C(12)-N(2)-N(1)-C(6)		
106.2(2)	348.4 342.2	69.3		

Die endozyklischen C-C-Bindungen des Pyrazoliumrings von **76** sind im Mittel 1.397 Å lang. Im Vergleich zu den C-C-Bindungslängen von **73** (1.383(4) Å) sind sie somit länger. Der Vergleich mit **74** (1.392 Å) zeigt eine ähnliche Bindungslänge wie bei **76**. Die exozyklischen C-N-Bindungen von **76** weisen eine mittlere Bindungslänge von 1.341 Å auf. Damit sind sie länger als die entsprechenden exozyklischen C-N-Bindungen von **73** (1.338(4) Å) und **74**.

(1.332 Å). **76** weist eine N-N-Bindungslänge von 1.423(3) Å auf. Somit ist die N-N-Bindung kürzer als die N-N-Bindung von **73** (1.430(4) Å) oder von **74** (1.445 Å). Nicht nur der Längenunterschied der N-N-Bindungen, sondern auch der Vergleich der endozyklischen C-N-Bindungen von **76** mit **73** und **74** zeigt, dass der Anteil an endozyklischer Delokalisation in **73** und **76** ähnlich ist und höher im Vergleich zu **74**. Die endozyklischen C-N-Bindungen von **76** sind gleich lang und weisen eine mittlere Bindungslänge von 1.373 Å auf. Die C-N-Bindungen von **73** (1.375(3) Å) weist eine ähnliche Länge auf. Bei **74** hingegen sind die C-N-Bindungen im Mittel 1.386 Å lang und damit länger. Dies steht im Einklang mit der Annahme, dass eine exozyklische Elektronendelokalisation in **74** sehr dominant vorherrscht. Ein Indiz dafür, dass trotzdem bei beiden Verbindungen eine exozyklische Delokalisation bevorzugt wird, sind die pyramidalisierten Stickstoffatome. Bei **76** weisen die endozyklischen Stickstoffatome eine Summe der Winkel um das jeweilige Stickstoffatom von 348.4° bzw. 342.2° auf. **73** mit 342.9° und **74** mit 339.8° zeigen ähnliche Werte, wobei bei **74** die stärkste Pyramidalisierung zu beobachten ist. Auch dies liegt im Einklang mit der Literatur. *Bertrand et al.* haben gezeigt, dass mit einer zunehmenden exozyklischen Delokalisation die Aromatizität des Rings und damit die endozyklische Delokalisation abnimmt. Dadurch kommt es zu einer Pyramidalisierung der endozyklischen Stickstoffatome des Pyrazoliumrings.^[40] Anhand dieser Pyramidalisierung lässt sich möglicherweise eine Aussage über die Aromatizität der vorliegenden Verbindung treffen. Die Pyramidalisierung von **76** konnte anhand der Molekülstruktur nachgewiesen werden. Wird eine beste Ebene durch die Atome C3, C4, C5, N1, N2 gelegt, so lassen sich die in Tabelle 15 aufgeführten Abweichungen von der besten Ebene für ausgewählte Atome beobachten.

Tabelle 15 Abweichungen [Å] ausgewählter Atome von der besten Ebene von **76**

C3	C4	C5	N1	N2	C6	C12
0.039(2)	-0.013(2)	-0.018(2)	-0.049(2)	0.041(2)	0.555(2)	-0.756(2)

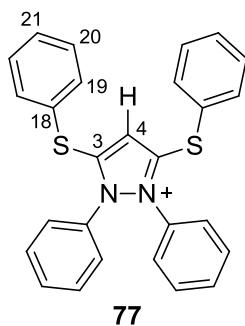
Bei näherer Betrachtung zeigt sich, dass die Atome des Pyrazoliumrings nicht in einer Ebene liegen. Der Pyrazoliumring ist nicht planar und die Stickstoffatome sind pyramidalisiert.

3.3 Darstellung von 3,5-disubstituierten Pyrazoliumsalzen mit P oder S in den Positionen 3 und 5

Als nächstes sollten Pyrazoliumsalze mit Schwefel- oder Phosphorsubstituenten in den Positionen 3 und 5 untersucht werden. Hierbei wurde das Augenmerk auf die Reaktivität der entstehenden Pyrazoliumsalze gelegt. Zudem sollen die erhaltenen Pyrazoliumsalze mit den Pyrazoliumsalzen der leichteren Homologen aus Kapitel 3.2 verglichen werden.

3.3.1 Synthese und Charakterisierung von 3,5-disubstituierten Pyrazoliumsalzen mit –SR-Gruppen

Die Synthese der 3,5-disubstituierten Pyrazoliumsalze mit –SR-Gruppen wurde nach der allgemeinen Standardsynthese für 3,5-disubstituierte Pyrazoliumsalze durchgeführt. Das 1,2-Diphenyl-3,5-bis(thiophenoxy)-pyrazoliumtetrafluoroborat **77·BF₄** wurde von *G. Pasynkov* synthetisiert.^[128] Es wird als farbloser Feststoff in einer Ausbeute von 70.0 % erhalten. Die Charakterisierung von **77** wurde anhand von NMR-spektroskopischen Messungen durchgeführt.



Im ¹H-NMR-Spektrum liegt das Signal des C4-Protons bei 5.82 ppm. In diesem Bereich liegen normalerweise Protonen von Olefinen. Der Grund ist, dass die freien Elektronenpaare des Schwefels von der Größe her im Vergleich zum Sauerstoff nicht mehr so gut zu den p-Orbitalen des Kohlenstoffatoms passen, sodass die π -Donorfähigkeit etwas herabgesetzt ist. Allerdings scheint die Überlappung ausreichend groß genug zu sein, dass eine exozyklische Delokalisation ähnlich wie bei **70** (siehe Seite 38 Abb. 44 rechts) möglich ist. Im ¹³C-NMR-Spektrum liegt das Signal des C4 bei 107.8 ppm. Das am stärksten entschirmte Kohlenstoffatom ist C3. Dessen Signal liegt im Spektrum bei 152.0 ppm. Der Grund hierfür ist die direkte Nachbarschaft zum elektronegativerem Schwefel- sowie Stickstoffatom. Die Kohlenstoffatome des Thiophenoxy-substituenten zeigen Signale im erwarteten Bereich. Die genaue Zuordnung der Signale wurde mithilfe von HMQC- und HMBC-Spektren durchgeführt. Die Signale der Kohlenstoffatome C19 (130.9 ppm) und C21 (134.5 ppm)

liegen im Vergleich zu den Signalen von C18 (126.4 ppm) und C20 (130.4 ppm) bei tieferem Feld. Für den Vergleich der ^{15}N -NMR-Daten wird **12** herangezogen. **12** weist als Aromat eine chemische Verschiebung für das Signal des Stickstoffatoms von 209.0 ppm auf. Das Signal der Stickstoffatome von **77** findet sich im ^{15}N -NMR-Spektrum bei 203.3 ppm ebenfalls im aromatischen Bereich wieder. Es gelang farblose Kristalle von **77**· BF_4 durch Überschichten einer gesättigten THF-Lösung mit Diethylether zu erhalten. **77**· BF_4 kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe $\text{P}2_1\text{2}_1\text{2}_1$ mit vier Molekülen pro Elementarzelle. Die Elementarzelle hat dabei folgende Gitterparameter: $a = 8.222(4)$, $b = 16.289(8)$, $c = 21.843(11)$ Å.

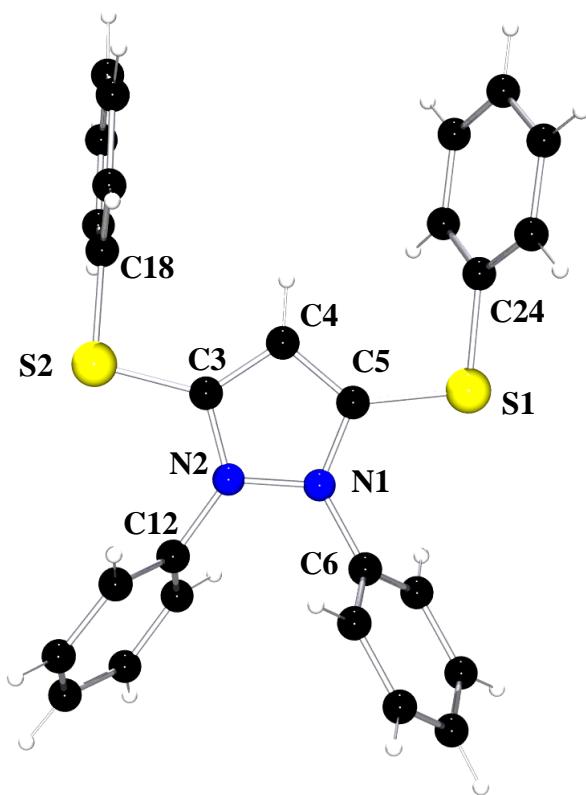


Abb. 49 Struktur von **77** im Kristall^[128]

In Tabelle 16 sind ausgewählte Bindungslängen sowie Bindungswinkel aufgelistet:

Tabelle 16 Ausgewählte Längen [Å] und Winkel [°] von 77

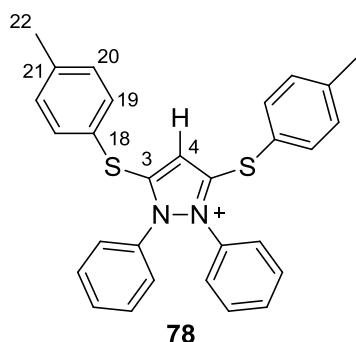
C(4)-C(5)	C(5)-S(1)	C(24)-S(1)	C(5)-N(1)	N(2)-N(1)
C(4)-C(3)	C(3)-S(2)	C(18)-S(2)	C(3)-N(2)	
1.382(6)	1.736(5)	1.761(5)	1.345(5)	1.374(5)
1.393(6)	1.749(5)	1.776(4)	1.349(5)	
C(3)-C(4)-C(5)	\sum Winkel N(1) \sum Winkel N(2)	C(12)-N(2)-N(1)-C(6)		
106.3(4)	359.2 359.1	17.8		

Wie zu erkennen ist, sind die C-C-Bindungen von **77** gleich lang und weisen eine mittlere Bindungslänge von 1.386 Å auf. Vergleichbare C-C-Bindungslängen werden auch bei dem aromatischen Pyrazoliumsalz **12** (1.368 Å) gefunden. Auch die C-N-Bindungen von **77** sind gleich lang. Hier kann eine mittlere Bindungslänge von 1.347 Å angenommen werden. Der Vergleich mit **12** zeigt auch hier eine ähnliche Bindungslänge (1.344 Å). Die N-N-Bindungslänge von **77** (1.374(5) Å) ist genauso wie die N-N-Bindungslänge von **12** (1.365(3) Å) verkürzt. Beide C-S-Bindungen des Pyrazoliumring zum Schwefel weisen eine mittlere Bindungslänge von 1.743 Å auf und liegen damit eher im Bereich einer C-S-Einfachbindung, bei der das Kohlenstoffatom zu einem Aromaten gehört.^[120] Außerdem sind beide Bindungen gleich lang. Die Summen der Winkel um die Stickstoffatome liegen mit 359.2° sowie 359.1° sehr nah an 360°. Dass zeigt, dass die Stickstoffatome nicht pyramidalisiert sind. Dies deutet darauf hin, dass die Stickstoffatome in eine endozyklische Delokalisation eingebunden sind. Der Bindungswinkel der C3-C4-C5-Einheit beträgt 106.3(4)°. Die Phenylringe an den Stickstoffatomen des Pyrazoliumrings sind bei **77** im Mittel um 8.9° aus der Ebene abgeknickt. Auf Grund der spektroskopischen Daten lässt sich sagen, dass es sich bei **77** vermutlich um einen mit π -Donorsubstituenten ausgestatteten Aromaten handelt. Wird eine beste Ebene durch die Atom C3, C4, C5, N1, N2 gelegt, so lassen sich Abweichung ausgewählter Atome von dieser besten Ebene berechnen. In Tabelle 17 sind die Abweichungen von der besten Ebene aufgelistet:

Tabelle 17 Abweichungen [Å] ausgewählter Atome von der besten Ebene von 77

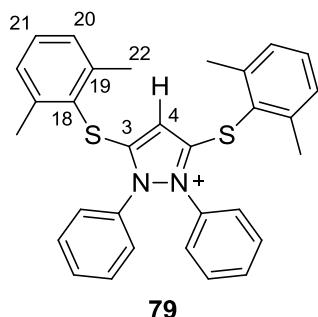
C3	C4	C5	N1	N2	C6	C12
0.005(5)	-0.002(4)	-0.001(4)	-0.006(4)	0.004(4)	0.166(5)	-0.192(5)

Es zeigt sich, dass die Atome des Pyrazoliumrings im Rahmen des Fehlers in der gleichen Ebene liegen und der Ring somit planar ist. Dies unterstützt die Aussage, dass es sich bei **77** wahrscheinlich um einen mit π -Donorsubstituenten ausgestatteten Aromaten handelt. Um den Einfluss von Substituenten am Phenylring des Schwefels genauer zu untersuchen, wurden wie auch schon im Fall der Phenoxy-substituenten weitere 3,5-disubstituierte Pyrazoliumsalze mit unterschiedlich substituierten Phenylringen synthetisiert. Diese sollen im folgenden Abschnitt genauer betrachtet werden. So wurde auch das 1,2-Diphenyl-3,5-bis(*p*-methylthiophenoxy)-pyrazoliumtetrafluoroborat **78·BF₄** nach der Standardmethode dargestellt.



Dabei wird **78·BF₄** als farbloser Feststoff erhalten. Die Ausbeute beträgt 77.7%. **78** wurde anhand der NMR-spektroskopischen Daten eindeutig charakterisiert. Im ¹H-NMR-Spektrum findet sich das Signal des C4-Protons bei 5.61 ppm wieder. Dies zeigt, dass das Signal des C4-Protons von **78** wie bei **77** im olefinischen Bereich liegt. Die Methylgruppe übt einen +I-Effekt auf den Phenylring aus, welcher sich auf die Donorfähigkeit des Schwefel-substituenten auswirkt. *Bertrand et al.* habe durch Rechnungen gezeigt, dass bei einer Zunahme der exozyklischen Delokalisation bzw. der π -Donorfähigkeit des Substituenten die Aromatizität abnimmt.^[40] Die Protonen der Methylgruppe sowie die Protonen der Phenylringe liegen im erwarteten Bereich. Bei der Betrachtung der ¹³C-NMR-Daten von **78** zeigt sich, dass das Signal des C4 bei 107.0 ppm liegt. Dies entspricht einer typischen Lage (106.4 – 112.0 ppm) für ein 3,5-disubstituiertes Pyrazoliumsalz.^[114-116] Im Vergleich zu **77** (107.8 ppm) wird ein nahezu gleicher Wert gefunden. Auch für die C3-Kohlenstoffatome werden bei beiden Verbindungen sehr ähnliche Werte gefunden. Das C3-Signal von **78** weist eine Verschiebung von 152.7 ppm auf. Es ist das am stärksten entschirmte Kohlenstoffatom im Molekül. Das C3-Signal von **77** zeigt einen sehr ähnlichen Wert mit 152.0 ppm. Das C21 von **78** ist im Vergleich zu den Kohlenstoffatomen C20 und C19 stärker entschirmt aufgrund des α -Effekts.^[129] In diesem Fall kommt es zu einer typischen Verschiebung von ca. 10 ppm wenn am Phenylring ein Proton durch eine Methylgruppe ausgetauscht wird. Ein Blick auf die ¹⁵N-

NMR-Daten zeigt, dass die Stickstoffatome von **78** ein Signal oberhalb von 200 ppm aufweisen. Das Signal liegt mit 201.9 ppm genauso wie das Signal der Stickstoffatome von **77** (203.3 ppm) im aromatischen Bereich. Als nächstes wurde das 1,2-Diphenyl-3,5-bis(2,6-dimethylthiophenoxy)-pyrazoliumtetrafluoroborat **79·BF₄** durch *G. Pasynkov* dargestellt.^[128]



Die Synthese von **79·BF₄** gelang in einer Ausbeute von 91.0 %. **79·BF₄** wurde als farbloser Feststoff erhalten. Auch hier konnte durch NMR-spektroskopische Messungen **79** eindeutig charakterisiert werden. Im ¹H-NMR-Spektrum liegt das Signal des C4-Protons mit 4.76 ppm im olefinischen Bereich. Im Vergleich zu den entsprechenden Signalen von **77** (5.82 ppm) und **78** (5.61 ppm) ist es um fast 1 ppm zu höherem Feld verschoben. Der Grund hierfür ist möglicherweise eine gehinderte Rotation des Thiophenoxy-substituenten wegen der Methylgruppen in *ortho*-Position. Eine elektronische Begründung ist auszuschließen, da wie im Nachfolgenden gezeigt wird, die ¹³C-NMR-Daten sowie ¹⁵N-NMR-Daten der Verbindungen **77**, **78** und **79** in den wichtigen Punkten nahezu übereinstimmen. Wenn elektronische Gründe dafür verantwortlich wären, müssten auch diese Werte sich signifikant unterscheiden. Die Verschiebung des Protons in der C4-Position ist leider kein guter Indikator für die Aromatizität des Systems, da die Verschiebung möglicherweise durch sterische sowie weitere Faktoren beeinflusst wird. Im ¹³C-NMR-Spektrum liegt das Signal des C4 bei 107.0 ppm. Auch hier zeigt der Vergleich der entsprechenden Signale von **77** (107.8 ppm) und **78** (107.0 ppm) ein ähnliches Bild. C3 ist am stärksten entschirmt und weist ein Signal bei 152.3 ppm auf. Auch die C3-Signale von **77** (152.0 ppm) und **78** (152.7 ppm) liegen bei fast derselben Verschiebung. Wie schon bei **78** macht sich bei **79** ein α -Effekt bemerkbar. Das Signal des Kohlenstoffatoms C10 weist eine Verschiebung von 143.7 ppm auf, während im Vergleich dazu das Signal des C10 von **78** bei 134.7 ppm liegt. Ein weiteres Beispiel ist C21, welches hier bei 131.5 ppm zu finden ist und bei **78** um ca. 10 ppm höher bei 141.9 ppm liegt. Das Stickstoffatom findet sich im ¹⁵N-NMR-Spektrum bei einer Verschiebung von 199.8 ppm im aromatischen Bereich wieder. Damit liegt es in einem ähnlichen Bereich wie die Stickstoffatome von **77** (203.3 ppm) und **78** (201.9 ppm). Es gelang farblose Kristalle von

79·BF₄ durch das Überschichten einer gesättigten Tetrahydrofuranlösung mit Diethylether zu erhalten. **79·BF₄** kristallisiert dabei monoklin in der Raumgruppe P2₁/c mit 4 Molekülen pro Elementarzelle. Die Elementarzelle hat folgende Gitterparameter: a = 18.774(2), b = 8.552(1), c = 20.619(2) Å, sowie $\beta = 100.374(2)^\circ$

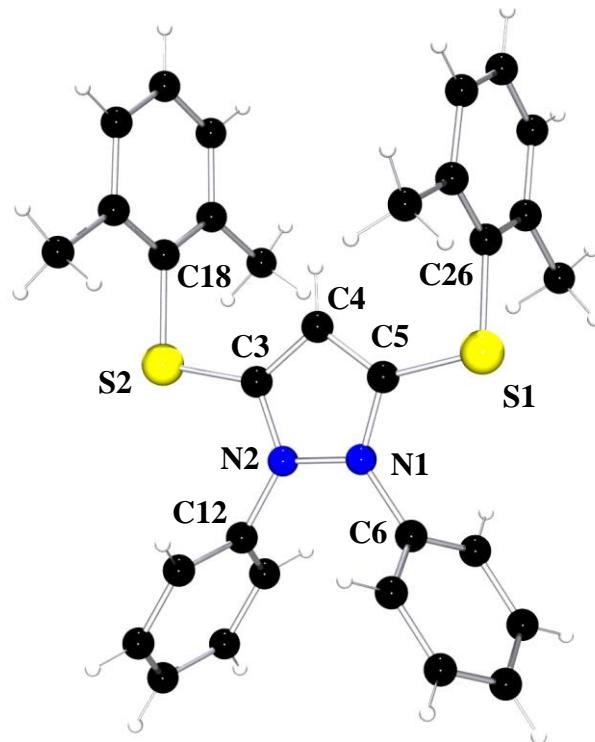


Abb. 50 Struktur von **79** im Kristall^[128]

In Tabelle 18 sind ausgewählte Bindungslängen sowie Bindungswinkel aufgelistet:

Tabelle 18 Ausgewählte Längen [Å] und Winkel [°] von **79**

C(4)-C(5)	C(5)-S(1)	C(26)-S(1)	C(5)-N(1)	N(2)-N(1)
C(4)-C(3)	C(3)-S(2)	C(18)-S(1')	C(3)-N(2)	
1.391(2)	1.736(2)	1.779(2)	1.352(2)	
1.388(2)	1.741(2)	1.782(2)	1.345(2)	1.374(2)
C(3)-C(4)-C(3)	\sum Winkel N(1)	C(12)-N(1)-N(1')-C(6)		
	\sum Winkel N(2)			
106.2(1)	359.8	5.5		
	360.0			

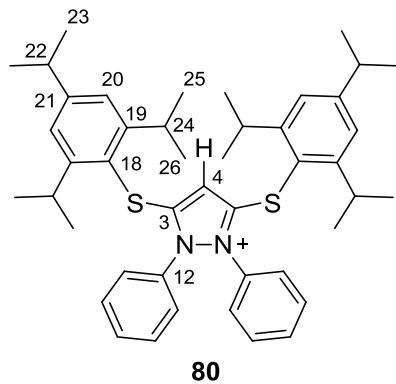
Die C-C-Bindungen von **79** sind gleich lang und haben eine mittlere Bindungslänge von 1.390 Å. Der Vergleich mit der mittleren C-C-Bindungslänge von **77** (1.386 Å) zeigt einen ähnlichen Wert. Auch die C-N-Bindungen von **79** sind gleich lang (1.349 Å). Die

entsprechenden C-N-Bindungen von **77** weisen eine mittlere Bindungslänge von 1.347 Å auf. Bei dem Vergleich der N-N-Bindungen fällt auf, dass sowohl **79** (1.374(2) Å) als auch **77** (1.374(5) Å) beide die gleiche Bindungslänge aufweisen. Die Summe der Winkel um die Stickstoffatome liegen bei **79** bei 359.8° sowie 360.0°. Auch hier zeigt der Vergleich mit **77** ähnliche Werte (359.2° und 359.1°). Die Stickstoffatome sind also nicht pyramidalisiert. Dies ist ein Hinweis auf die Beteiligung der Stickstoffatome im Rahmen einer endozyklischen Elektronendelokalisation. Der Bindungswinkel der C(3)-C(4)-C(5)-Einheit liegt bei 106.2°. Wird eine beste Ebene durch die Atome C3, C4, C5, N1, N2 gelegt, so lässt sich anhand der Abweichungen in Tabelle 19 erkennen, dass die Atome des Fünfrings im Rahmen des Fehlers in der gleichen Ebene liegen und der Pyrazoliumring somit planar ist.

Tabelle 19 Abweichungen [Å] ausgewählter Atome von der besten Ebene von **79**

C3	C4	C5	N1	N2	C6	C12
0.000(2)	0.002(2)	0.001(2)	0.000(1)	-0.001(1)	0.004(2)	-0.111(2)

Als letztes Beispiel für unterschiedliche Substitutionsmuster am Phenylring synthetisierte *G. Pasynkov* das 1,2-Diphenyl-3,5-bis(2,4,6-triisopropylthio-phenoxy)pyrazoliumtetrafluoroborat **80·BF₄**.^[128]



Dabei wurde **80·BF₄** in einer Ausbeute von 10% als farbloser Feststoff erhalten. Der Grund für die niedrige Ausbeute liegt wahrscheinlich in der Größe der Substituenten begründet und die damit einhergehende verminderte Reaktivität des Thiols. Mithilfe von NMR-spektroskopischen Messungen konnte **80** eindeutig charakterisiert werden. Im ¹H-NMR-Spektrum liegt das Signal des Protons am C4 bei 4.94 ppm. Damit liegt es im olefinischen Bereich. Die Verschiebung ähnelt der Verschiebung des C4-Protons von **79**. Auch hier wird vermutlich eine gehinderte Rotation des Thiophenoxy-substituenten aufgrund der sterischen Hinderung durch die Isopropylgruppen in den *ortho*-Positionen des Phenylrings für die Lage

des Protons verantwortlich sein. Im ^{13}C -NMR-Spektrum liegt das Signal des C4 bei 105.0 ppm. Dies ist eine typische Lage für 3,5-disubstituierte Pyrazoliumsalze.^[114-115] Im Vergleich mit den C4-Signalen der anderen thiophenoxysubstituierten Pyrazoliumsalzen **77** (107.8 ppm), **78** (107.0 ppm) und **79** (103.5 ppm) wird diese Aussage bestätigt. Wie auch schon bei den anderen 3,5-disubstituierten Pyrazoliumsalzen ist C3 das am stärksten entschirmte Kohlenstoffatom im Spektrum. Es liegt bei 154.3 ppm. Eine ähnliche Lage für das C3-Signal ist auch bei **77** (152.0 ppm), **78** (152.7 ppm) und **79** (152.3 ppm) zu beobachten. Auch im Fall von **80** sind die Signale der Kohlenstoffatome (C19 und C21), welche die Isopropylgruppen tragen, aufgrund des α -Effekts zu niedrigerem Feld verschoben. Im ^{15}N -NMR-Spektrum liegt das Signal der Stickstoffatome bei 199.4 ppm. Damit liegt es im aromatischen Bereich und unterscheidet sich kaum von der Lage der Signale der Stickstoffatome von **77** (203.3 ppm), **78** (201.9 ppm) und **79** (199.8 ppm). Die ähnlichen Signallagen der Kohlenstoffatome sowie der Stickstoffatome der thiophenoxysubstituierten Pyrazoliumsalze deuten darauf hin, dass die vorherrschende elektronische Situation innerhalb des Pyrazoliumrings sehr ähnlich sein muss. Aufgrund dieser Beobachtung wird davon ausgegangen, dass die Verschiebung des Protons am C4 durch sterische Gründe bzw. aufgrund einer gehinderten Rotation verursacht wird. Wären elektronische Gründe dafür verantwortlich, so müssten sich auch die chemischen Verschiebungen der Kohlenstoffatome und Stickstoffatome signifikant voneinander unterscheiden.

3.3.2 Synthese und Charakterisierung von 3,5-disubstituierten Pyrazoliumsalzen mit – PR₂-Gruppen

Im Fokus dieses Unterkapitels steht die Synthese von 3,5-disubstituierten Pyrazoliumsalzen mit PR₂-Gruppen, wobei der Rest R für einen aromatischen Rest steht. Es hat sich gezeigt, dass die Darstellung eines phosphansubstituierten Pyrazoliumsalzes nicht über die Standardsynthese unter Verwendung von 1,2-Diphenyl-3,5-dichlorpyrazoliumtetrafluoroborat **12·BF₄** realisierbar ist. Sekundäre Phosphane haben eine zu geringe Azidität, um in Verbindung mit einer Hilfsbase die Chlorsubstituenten nukleophil zu substituieren. Deshalb wird im Fall der Phosphane das 1,2-Diphenyl-3,5-difluoropyrazoliumtetrafluoroborat **67·BF₄** aufgrund seiner höheren Reaktivität bzw. Labilität als Edukt verwendet.^[121] **67·BF₄** ist dabei so reaktiv, dass auf die Zugabe von Triethylamin als Hilfsbase verzichtet werden kann. Durch Verwendung des Diphenylphosphans konnte das erste 3,5-disubstituierte Pyrazoliumsalz mit Phosphanfunktion durch *R. Dick* isoliert werden (siehe Abb. 51).^[121]

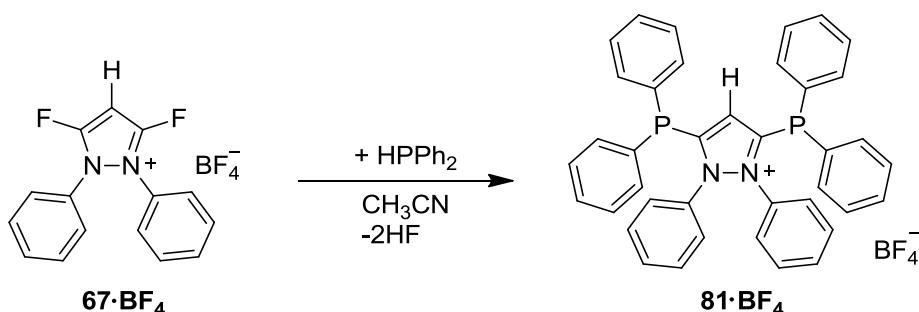
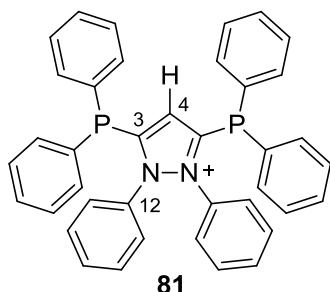


Abb. 51 Darstellung des ersten 3,5-disubstituierten Pyrazoliumsalzes mit Phosphanfunktion^[121]

67·BF₄ wird in absolutiertem Acetonitril gelöst und mit einem kleinen Überschuss an Diphenylphosphan im Verhältnis von 1:2 versetzt. Nachdem die Reaktionslösung für fünf Tage gerührt wurde, wird der Reaktionsansatz aufgearbeitet. Das 1,2-Diphenyl-3,5-bis(diphenylphosphido)pyrazoliumtetrafluoroborat **81·BF₄** wird als farbloser Feststoff in einer Ausbeute von 70.8 % erhalten. **81** kann anhand der NMR-spektroskopischen Daten eindeutig identifiziert werden.



Im ^1H -NMR-Spektrum zeigt das Proton am C4 ein Signal bei 5.91 ppm und es ist zu einem Triplet aufgespalten. Die $^3\text{J}_{\text{HP}}$ -Kopplungskonstante beträgt 0.7 Hz. Die Aufspaltung zu einem Triplet wird durch die heteronukleare Spin-Spin-Kopplung zwischen dem Proton und den beiden Phosphoratomen hervorgerufen. Mit 5.91 ppm ist das Proton stark entschirmt und liegt im olefinischen Bereich. Die exozyklische Elektronendelokalisation könnte infolge der unterschiedlichen Größen der p-Orbitale des Phosphors und des Kohlenstoff eingeschränkt sein. Im ^{13}C -NMR-Spektrum findet sich das Signal von C4 bei 119.1 ppm wieder. Das Signal ist ein Singulett, obwohl ein Triplet aufgrund der $^2\text{J}_{\text{CP}}$ -Kopplung erwartet wird. Die Kohlenstoffatome der Phenylringe des Phosphans sind jeweils zu Dubletts aufgespalten. Das Kohlenstoffatom C3 ist am stärksten entschirmt und dessen Signal liegt bei 153.2 ppm. Es ist ebenfalls zu einem Dublett aufgespalten und hat eine $^1\text{J}_{\text{CP}}$ -Kopplungskonstante von 31.3 Hz. Im ^{15}N -NMR-Spektrum liegt das Signal der Stickstoffatome bei 220.8 ppm und damit in einem Bereich, in dem üblicherweise Stickstoffatome aromatischer Verbindungen liegen.^[117-118] Im ^{31}P -NMR-Spektrum ist ein Singulett bei -23.1 ppm. Es gelang farblose Kristalle von **81·BF₄** aus *n*-Hexan zu erhalten. Dabei kristallisiert **81·BF₄** in der triklinen Raumgruppe P-1 mit 2 Molekülen pro Elementarzelle. Die Elementarzelle hat folgende Gitterparameter: $a = 9.734(7)$, $b = 12.263(8)$, $c = 14.760(10)$ Å, sowie $\alpha = 84.077(11)$, $\beta = 77.342(9)$, $\gamma = 78.175(12)$ °

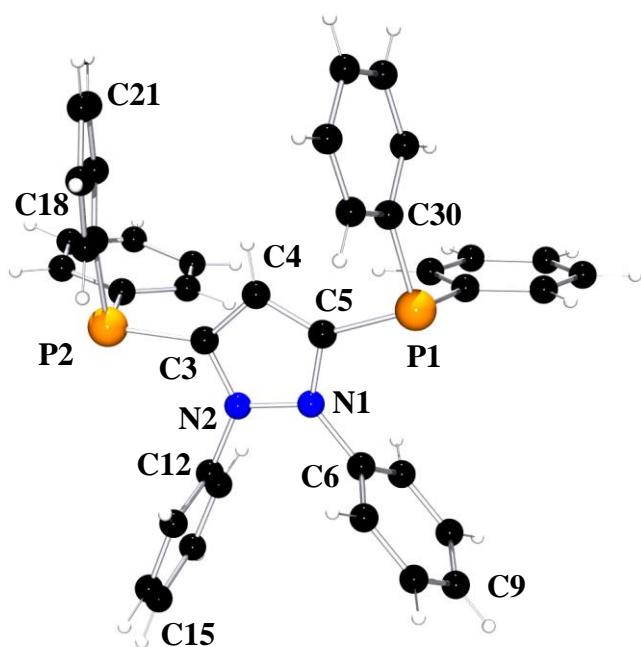


Abb. 52 Struktur von **81** im Kristall^[121]

In Tabelle 20 sind einigen ausgewählten Bindungslängen sowie Bindungswinkeln angegeben:

Tabelle 20 Ausgewählte Längen [Å] und Winkel [°] von 81

C(4)-C(5)	C(5)-P(1)	C(30)-P(1)	C(5)-N(1)	
C(4)-C(3)	C(3)-P(2)	C(18)-P(2)	C(3)-N(2)	N(2)-N(1)
1.382(7)	1.823(6)	1.830(6)	1.335(7)	
1.371(8)	1.832(6)	1.825(6)	1.361(7)	1.388(6)
C(3)-C(4)-C(5)	\sum Winkel N(1)	C(12)-N(2)-N(1)-C(6)		
	\sum Winkel N(2)			
108.7(5)	360.0	1.8		
	359.9			

Es konnte anhand der NMR-spektroskopischen Daten gezeigt werden, dass es sich bei **81** höchstwahrscheinlich um eine aromatische Verbindung handelt und die endozyklische Elektronendelokalisation wahrscheinlich bevorzugt wird. Die Summen der Winkel um die endozyklischen Stickstoffatome passen mit 360.0° und 359.9° gut ins Bild. Sie weisen darauf hin, dass die Stickstoffatome nicht pyramidalisiert sind, sondern an der endozyklischen Elektronendelokalisation beteiligt sein müssen. Bei näherer Betrachtung der verschiedenen Bindungen innerhalb des Pyrazoliumrings fällt auf, dass für die Bindungslängen ähnliche Werte gefunden werden wie für z. B. die Pyrazoliumsalze **77** oder **12**. Hierbei handelt es sich ebenfalls um Verbindungen, welche eine endozyklische Delokalisierung bevorzugen. Ein weiteres Indiz dafür, dass eine endozyklische Delokalisierung wahrscheinlich bevorzugt wird, sind die C-P-Bindungslängen der Bindung vom Pyrazoliumring zum Phosphoratom. Beide sind mit 1.823(6) sowie 1.832(6) Å gleich lang und können als C-P-Einfachbindung (1.84 Å) angesehen werden.^[120] Das Abknicken der Phenylringe an den Stickstoffatomen ist mit im Mittel 1.8° nur marginal. Der C-C-C-Bindungswinkel beträgt 108.7(5)°. Wird eine beste Ebene durch die Atome C3, C4, C5, N1, N2 gelegt, so lassen sich die in Tabelle 21 aufgeführten Abweichungen für ausgewählte Atome von der besten Ebene beobachten:

Tabelle 21 Abweichungen [Å] ausgewählter Atome von der besten Ebene von 81

C3	C4	C5	N1	N2	C6	C12
-0.007(7)	0.007(6)	-0.004(7)	0.005(5)	0.000(5)	0.027(7)	0.075(7)

Wie zu erkennen ist, liegen die Atome des Pyrazoliumrings im Rahmen des Fehlers in der gleichen Ebene. Der Pyrazoliumring ist somit planar. Dies ist im Einklang mit der fehlenden Pyramidalisierung der Stickstoffatome und deutet auf einen hohen Anteil an endozyklischer

Elektronendelokalisation hin. Bei genauer Betrachtung der Molekülstruktur fällt des Weiteren auf, dass sich 13 Atome in einer Ebene befinden. Bei den genannten Atomen handelt es sich um: C4, C5, C3, N1, N2, C6, C12, P1, P2, C9, C15, C21, C30. Weshalb es genau zu diesem Phänomen kommt kann nicht genau gesagt werden. Wahrscheinlich sind Packungseffekten im Kristall dafür verantwortlich. Bei der Betrachtung der Bindungswinkel um die Phosphoratome liegen die Winkel im Bereich um 95 - 100 °. Aufgrund der Geometrie lassen sich keine Rückschlüsse auf die Hybridisierung treffen.^[129]

3.4 Vergleich spektroskopischer Daten der 3,5-disubstituierten Pyrazoliumsalze

Im folgenden Abschnitt sollen zunächst die NMR-Daten von **70** und **79** gegenübergestellt und verglichen werden. Dadurch soll gezeigt werden, welche Änderungen auftreten, wenn von dem leichten Homologen Sauerstoff zu dem schweren Homologen Schwefel gewechselt wird. Danach wird im zweiten Teil dieses Kapitels näher auf die ¹⁵N-NMR-Daten der 3,5-disubstituierten Pyrazoliumsalze eingegangen und diskutiert, ob sich die ¹⁵N-NMR-Spektroskopie als Indikator für die Aromatizität in 3,5-disubstituierten Pyrazoliumsalze eignet.

3.4.1 Vergleich der NMR-spektroskopischen Daten von **70** und **79**

Die genaue Zuordnung der einzelnen Atome konnte für beide Pyrazoliumsalze anhand von eindimensionalen sowie zweidimensionalen NMR-Spektren durchgeführt werden. Dadurch konnten die Verbindungen eindeutig charakterisiert werden. Somit ist es möglich Gemeinsamkeiten und Unterschiede zu diskutieren, welche durch die unterschiedlichen Heteroatome hervorgerufen werden. In Tabelle 22 sind die wichtigsten Verschiebungen gegenübergestellt.

Tabelle 22 Vergleich der NMR-Daten von **70** und **79**

Substituenten	¹ H / ppm	¹³ C / ppm						¹⁵ N / ppm
		C4	C3	C18	C19	C20	C21	
70: Y = O	4.69	75.0	157.9	150.1	130.1	129.7	127.5	170.4
79: Y = S	4.79	103.5	152.3	124.8	143.7	129.1	131.5	199.8

Bei der Gegenüberstellung der Signale für die C4-Protonen fällt eine sehr ähnliche Lage auf. Dies ist verwunderlich, da sich die elektronischen Verhältnisse im Pyrazoliumring signifikant ändern, wenn vom leichten Homologen Sauerstoff zum schweren Homologen Schwefel gewechselt wird. Es sollte daher auch eine Änderung der Verschiebung des Protons sichtbar sein. Wie bereits zuvor schon erwähnt, wird die Verschiebung des Protons am C4 möglicherweise nicht nur durch die elektronischen Verhältnisse im System, sondern auch

durch eine verminderte Drehbarkeit des Substituenten aufgrund der Methylgruppen in *ortho*-Position des Phenylrings hervorgerufen. Möglicherweise ändert sich die Verschiebung des Protons kaum, da die Veränderung der elektronischen Verhältnisse beim Wechsel von Sauerstoff zu Schwefel durch den Effekt, der aufgrund der verhinderten Drehbarkeit auftritt, kompensiert wird. Dies würde erklären, warum für **70** und **79** eine ähnliche Verschiebung des Protons gefunden wird. Der Vergleich der ^{13}C -NMR-Daten beider Verbindungen zeigt, dass unterschiedliche elektronische Verhältnisse im System vorherrschen. Die Verschiebung des C4-Signals unterscheidet sich sehr stark voneinander, was durch einen unterschiedlich großen Anteil an exozyklischer Delokalisation zu erklären ist. Das C4-Signal von **70** liegt bei 75.0 ppm. Diese Verschiebung wird durch einen großen Anteil an exozyklischer Delokalisation hervorgerufen. Da die p-Orbitale des Sauerstoffs von der Größe her gut zu den p-Orbitalen des Kohlenstoffs passen, kommt es zu einer guten Überlappung. Dadurch besitzt der Phenoxy-substituenten eine gute π -Donorfähigkeit, wodurch die Aromatizität des Pyrazoliumrings herabgesetzt wird. Im Vergleich dazu liegt bei **79** das Signal des C4 bei 103.5 ppm. Eine typische Verschiebung des entsprechenden Signals bei aromatischen Pyrazoliumsalzen liegt im Bereich von 106.0 – 112.0 ppm.^[114-115] Zum Vergleich liegt das C4-Signal von **12** bei 108.9 ppm. Dies zeigt, dass die π -Donorfähigkeit des Thiophenoxy-substituenten auf jeden Fall schwächer ist als die des Phenoxy-substituenten. Dadurch scheint die exozyklische Elektronendelokalisation nicht so stark ausgeprägt zu sein. Ein Grund hierfür könnten die zu großen p-Orbitale des Schwefels sein, welche keine gute Überlappung mit den p-Orbitalen des Kohlenstoffatoms zulassen. Die aromatische Lage der Resonanz von C4 deutet darauf hin, dass **79** überwiegend durch eine endozyklische Elektronendelokalisation stabilisiert wird. Das Kohlenstoffatom C3 ist bei beiden Verbindungen das am stärksten entschirmte Kohlenstoffatom. Diese Entschirmung kommt durch die direkte Nachbarschaft zu einem Stickstoffatom und dem jeweiligen Heteroatom (O oder S) zustande. Das Signal des C3 von **70** ist mit 157.9 ppm ganze 5.6 ppm stärker entschirmt als das entsprechende Signal bei **79** (152.3 ppm). Dies liegt an der unterschiedlichen Elektronegativität der Heteroatome. Durch die verschiedenen Elektronegativitäten gibt es auch Unterschiede bei den Verschiebungen innerhalb des Phenylrings der Substituenten. Bei **70** ist das Signal des C18 mit 150.1 ppm am stärksten entschirmt. Der Grund hierfür ist die direkte Nachbarschaft zum Sauerstoffatom. Im Vergleich dazu ist bei **79** das Kohlenstoffatom C10 am stärksten entschirmt. Eine Erklärung weshalb das Signal des C18 von **79** nur eine Verschiebung von 124.8 ppm aufweist, ist die größere Elektronegativität des Kohlenstoffatoms in Bezug auf das Schwefelatom. Alle

anderen Signale der Kohlenstoffatome des Phenylrings liegen bei den für das entsprechende Heteroatom erwarteten Werten. Der Vergleich der ^{15}N -NMR-Daten zeigt, dass das Signal der Stickstoffatome von **70** mit 170.4 ppm nicht im aromatischen Bereich liegt. Im Gegensatz dazu liegt das Signal der Stickstoffatome von **79** mit 199.8 ppm im aromatischen Bereich. Die Erklärung hierfür ist der unterschiedlich große Anteil an endo- und exozyklischer Delokalisation. **70** ist hauptsächlich über die exozyklische Delokalisation der O-C-C-C-O-Einheit stabilisiert, wodurch die Stickstoffe eher den Charakter eines normalen Aminstickstoffs haben. Aufgrund der schlechten π -Donorfähigkeit des Thiophenoxy-substituenten wird **79** hauptsächlich durch eine endozyklische Delokalisation stabilisiert. Dies ist auch anhand der fehlenden Pyramidalisierung der Stickstoffatome zu erkennen. Durch die endozyklische Delokalisation kann der aromatische Charakter und die damit verbundene Signalverschiebung der Stickstoffatome erklärt werden.

3.4.2 Vergleich der ^{15}N -NMR-Daten 3,5-disubstituierter Pyrazoliumsalze – ^{15}N -NMR-Spektroskopie als Indikator für die Aromatizität im Pyrazoliumring?

Nun sollen die gesammelten ^{15}N -NMR-Daten der in dieser Dissertation synthetisierten 3,5-disubstituierten Pyrazoliumsalze gegenübergestellt und diskutiert werden. Dazu werden zusätzlich ^{15}N -NMR-Daten von bereits bekannten 3,5-disubstituierten Pyrazoliumsalzen ebenfalls berücksichtigt.^[119, 121, 126, 128] Es soll diskutiert werden, ob sich die ^{15}N -NMR-Spektroskopie im Fall der 3,5-disubstituierten Pyrazoliumsalze dazu eignet, anhand der Verschiebung der Stickstoffatome eine Aussage über die elektronischen Verhältnisse im System zu treffen und darüber hinaus abschätzen zu können, welche Art von Stabilisierung möglicherweise bevorzugt wird. Alle ^{15}N -NMR-Daten sind in Tabelle 23 aufgeführt und in Abbildung 53 dargestellt:

Tabelle 23 ^{15}N -NMR-Daten von 3,5-disubstituierten Pyrazoliumsalzen

Substituent	^{15}N Verschiebung / ppm	Substituent	^{15}N Verschiebung / ppm
F ^[121]	177.3	O-2,6-diisopropylphenyl	170.0
Cl ^[119]	209.0	O-2,6-dimethylphenyl ^[119]	170.4
I ^[126]	214.5	O-p-methylphenyl	172.9
N-cyclohexyl ^[126]	157.0	S-2,4,6-triisopropylphenyl ^[128]	199.4
N-1-phenylethyl	157.9	S-2,6-dimethylphenyl ^[128]	199.8
N-diisopropyl ^[126]	160.8	S-p-methylphenyl	201.9
N-diethyl ^[126]	161.5	S-phenyl ^[128]	203.3
N-morpholinyl ^[119]	163.8	P-diphenyl ^[121]	220.8

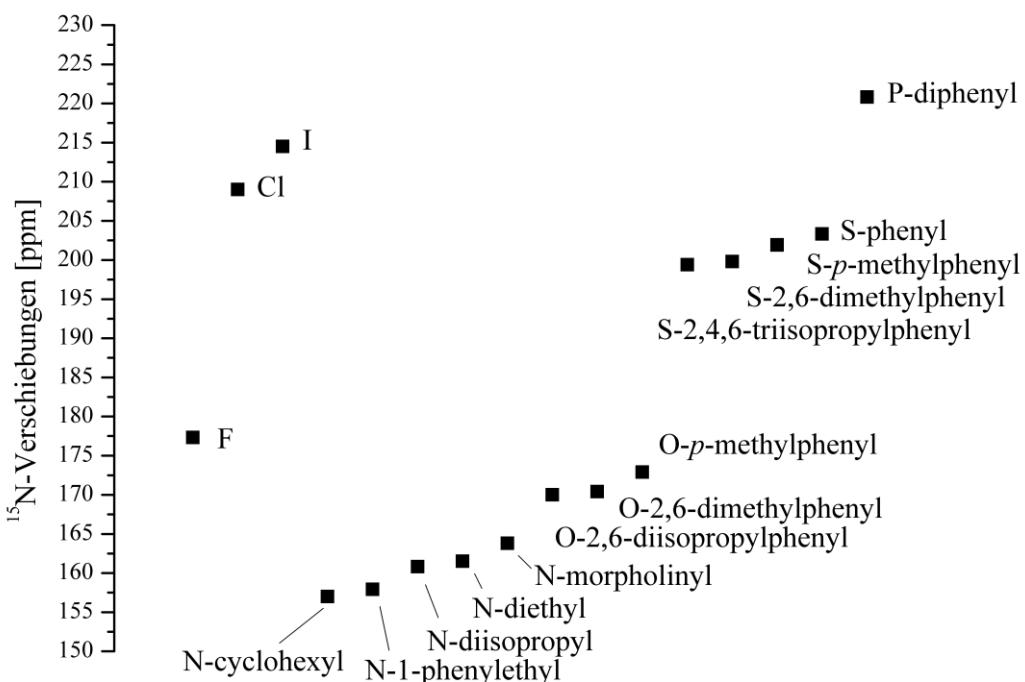


Abb. 53 ^{15}N -Verschiebung bei unterschiedlichen Substituenten

Die gestaffelte Auftragung entlang der X-Achse dient nur einer besseren Übersichtlichkeit. Wie zu erkennen ist, lassen sich die Verbindungen in zwei Gruppen einteilen. Bei Gruppe I liegen die Signale der Stickstoffatome um bzw. über 200.0 ppm, während bei Gruppe II die Signale zwischen 157.0 und 180.0 ppm liegen. In Gruppe I befindet sich Chlor und Iod sowie die schweren Homologen der 15. und 16. Gruppe (Phosphor und Schwefel). Gruppe II besteht aus den leichten Homologen der 15. und 16. Gruppe (Stickstoff und Sauerstoff). Fluor bildet hier eine Ausnahme. Mit einem Signal bei 177.3 ppm gehört es von der chemischen Verschiebung her zur Gruppe II. Allerdings zeigt eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse, dass der Pyrazoliumring sowie die endozyklischen Stickstoffatome planar sind. Dies spricht klar für ein aromatisches System. Ein Grund für die chemische Verschiebung ist die starke Elektronegativität des Fluorsubstituenten. Es wird Elektronendichte aus dem Ring abgezogen und es kommt zu einer Entschirmung der Stickstoffatome. Dass keine exozyklische Delokalisation stattfindet liegt ebenfalls an der Elektronegativität des Fluors. Deshalb sollte Fluor der Gruppe I zugeordnet werden. Um eine mögliche Aussage über die elektronischen Verhältnisse im System treffen zu können, wird zunächst Gruppe I näher betrachtet. Wie bereits früher erwähnt, handelt es sich bei dem Pyrazoliumsalz mit Chlorsubstituenten um eine aromatische Verbindung. Dies hat auch der Vergleich der ^{15}N -NMR-Daten literaturbekannter aromatischer Verbindung wie z. B. dem Pyrazol bestätigt. Typische Werte für aromatische Stickstoffverbindung liegen im Bereich von 200 ppm und darüber.^[117-118]

Deshalb kann aufgrund der Lage der anderen 3,5-disubstituierten Pyrazoliumsalze in Gruppe I davon ausgegangen werden, dass diese ebenfalls einen aromatischen Charakter aufweisen. Des Weiteren werden diese Verbindungen wahrscheinlich bevorzugt durch eine endozyklische Elektronendelokalisation stabilisiert. Im Gegensatz dazu gibt es die 3,5-disubstituierten Pyrazoliumsalze der Gruppe II. Diese weisen eine Verschiebung für die Signale der Stickstoffatome von 157.0 – 180.0 ppm auf. Berechnungen von *Bertrand et al.* haben gezeigt, dass das 1,2-Diphenyl-3,5-bis(2,6-dimethylphenoxy)-pyrazoliumtetrafluoroborat **70**·BF₄ eine stark verringerte Aromatizität aufweist und wahrscheinlich bevorzugt durch eine exozyklische Elektronendelokalisation über die O-C-C-C-O-Einheit stabilisiert wird.^[40] Dafür spricht auch die gefundene Pyramidalisierung der endozyklischen Stickstoffatome. Diese zeigt, dass es zu einer Störung der endozyklischen Stabilisierung im Ring kommt. Im Einklang dazu ist ein von *Grützmacher* gefundenes Phänomen, wonach Elemente der 1. Periode (C, N, O) Hybride aus s- und p-Orbitalen für die Bindung benutzen, während Elemente höherer Perioden dies vermeiden.^[130] Dies wird wahrscheinlich einer der Gründe sein, weshalb bei den 3,5-disubstituierten Pyrazoliumsalzen der Gruppe I eine endozyklische Elektronendelokalisation bevorzugt wird und die Pyrazoliumsalze der Gruppe II eine exozyklische Elektronendelokalisation bevorzugen.

3.5 Reaktivität ausgewählter 3,5-disubstituierter Pyrazoliumsalze

Das folgende Kapitel beschäftigt sich mit der Reaktivität ausgewählter 3,5-disubstituierter Pyrazoliumsalze. Dabei werden das 1,2-Diphenyl-3,5-bis(2,6-dimethylthiophenoxy)-pyrazoliumtetrafluoroborat **79·BF₄** und das 1,2-Diphenyl-3,5-bis(diphenylphosphido)-pyrazoliumtetrafluoroborat **81·BF₄** genauer untersucht.

3.5.1 Umlagerungsreaktion des 1,2-Diphenyl-3,5-bis(2,6-dimethylthiophenoxy)-pyrazoliumtetrafluoroborat zu einem 4-Aminochinolin

Wie *Bertrand et al.* zeigen konnten, lässt sich das 1,2-Diphenyl-3,5-bis(2,6-dimethylthiophenoxy)-pyrazoliumtetrafluoroborat **70·BF₄** mit Kalium(bis(trimethylsilyl)amid) zu einem stabilen zyklischen Allen deprotonieren (siehe Abb. 54).^[31]

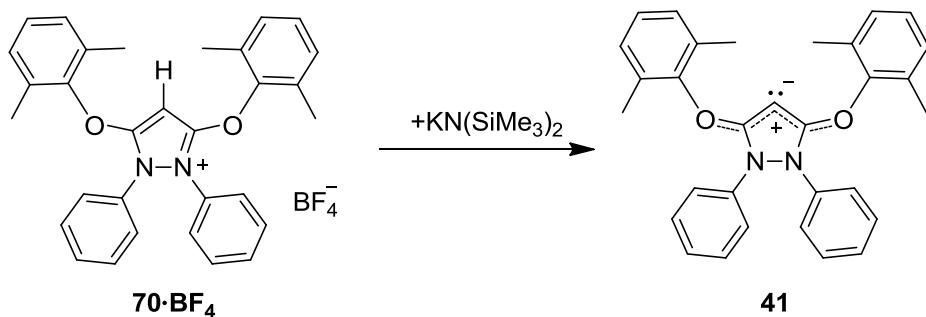


Abb. 54 Deprotonierung von **70·BF₄** zum stabilen zyklischen Allen **41**^[31]

41 lässt sich eindeutig nachweisen, indem es *in situ* in einer Folgereaktion mit CS_2 umgesetzt wird. Es wird das entsprechende Dithiocarboxylat als Produkt erhalten.^[119] Dies ist normalerweise eine typische Nachweisreaktion für freie N-heterozyklische Carbene. Die erhaltenen Dithiocarboxylate fallen als roter schwerlöslicher Feststoff aus. Es wurde von *G. Pasynkov* untersucht, ob das 1,2-Diphenyl-3,5-bis(2,6-dimethylthiophenoxy)-pyrazoliumtetrafluoroborat **79·BF₄** sich analog zu **70·BF₄** in ein stabiles freies zyklisches Allen umwandeln lässt.^[128] Die Reaktion verläuft exotherm. Anhand eines Farbumschlags von farblos über orange nach dunkelrot konnte eine Reaktion beobachtet werden. Jedoch brachte die Nachweisreaktion mit CS_2 nicht das erwartete Dithiocarboxylat. Dies kann unterschiedliche Gründe haben. Zum Beispiel kann das entstehende zyklische Allen aufgrund der schwächeren π -Donorfähigkeit der Thiophenoxy substituenten nicht ausreichend stabilisiert sein. Außerdem ist die Möglichkeit von Nebenreaktionen zu unbekannten Reaktionsprodukten möglich. Deshalb wurde die Deprotonierungsreaktion erneut durchgeführt und direkt aufgearbeitet. Es hat sich gezeigt, dass die Reaktion nicht sauber verläuft und eine Bildung von Nebenprodukten beobachtet werden kann. Nach mehreren Aufreinigungsschritten sowie einer

säulenchromatographischen Trennung konnte ein blass gelber Feststoff in einer nicht optimierten Ausbeute von 20.0 % erhalten werden. Dieser konnte zunächst nicht anhand der NMR-Daten charakterisiert werden. Erst eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse ließ eine Charakterisierung anhand der Molekülstruktur zu (siehe Abb. 55). Bei dem gelben Feststoff handelt es sich um das 2,3-bis((2,6-dimethylphenyl)thio)-N-phenylquinolin-4-amin **82**. *G. Pasynkov* konnte farblose Kristalle von **82** durch das Überschichten einer gesättigten Tetrahydrofuran-Lösung mit Diethylether erhalten.^[128] **82** kristallisiert dabei monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Molekülen pro Elementarzelle. Die Elementarzelle hat folgende Gitterparameter: $a = 12.986(2)$, $b = 8.806(1)$, $c = 22.109(4)$ Å, sowie $\beta = 93.162(4)^\circ$.

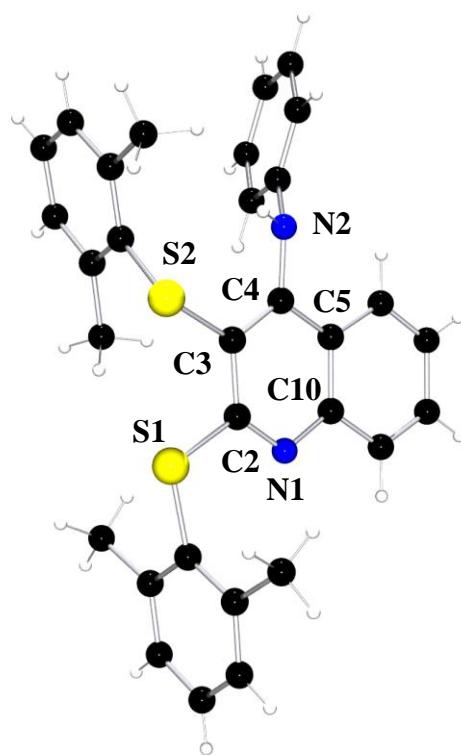


Abb. 55 Struktur von **82** im Kristall^[128]

Für die nachfolgende Diskussion der Bindungslängen innerhalb der Molekülstruktur **82** werden zum Vergleich die Kristallstrukturen des unsubstituierten Chinolins^[131] sowie einer ausgewählten 4-Aminochinolinverbindung^[132] verwendet. In Tabelle 24 sind ausgewählte Bindungslängen der Molekülstruktur **82** aufgeführt. Auch hier weicht die Nummerierung der einzelnen Atome von **82** von der Nummerierung in der Kristallographie ab.

Tabelle 24 Ausgewählte Längen [Å] von **82**

C(3)-C(4)	C(3)-C(2)	C(5)-C(4)
1.381(2)	1.430(2)	1.429(2)
C(5)-C(10)	N(1)-C(2)	N(1)-C(10)
1.418(2)	1.308(2)	1.377(2)
C(4)-N(2)	S(1)-C(2)	S(2)-C(3)
1.395(2)	1.779(2)	1.772(2)

Wie zu erkennen ist, weist die C(3)-C(4)-Bindung eine Bindungslänge von 1.381(2) Å auf. Im Vergleich zu der entsprechenden Bindung im unsubstituierten Chinolin (1.350(3) Å) ist sie leicht geweitet. Die C(3)-C(2)-Bindung hat eine Länge von 1.430(2) Å und ist ebenfalls im Vergleich zu der Bindung im unsubstituierten Chinolin (1.400(3) Å) geweitet. Die Längen der anderen C-C-Bindungen des Grundgerüsts liegen, im Vergleich mit den zuvor angesprochenen Chinolinverbindungen, im erwarteten Bereich. Bei der genaueren Betrachtung der N(1)-C(2)-Bindung fällt auf, dass sie mit 1.308(2) Å im Vergleich zu der N(1)-C(10)-Bindung mit 1.377(2) Å kürzer ist. Dies scheint für das Chinolingerüst typisch zu sein, da die gleiche Beobachtung auch im unsubstituierten Chinolin gemacht werden kann. Beide C-N-Bindungen im Ring weisen einen Wert zwischen einer C-N-Einfachbindung und einer C-N-Doppelbindung auf.^[120] Bei dem Vergleich mit den beiden zuvor genannten Chinolinverbindungen zeigt sich ein ähnliches Bild. Die Bindungslänge der C(4)-N(2)-Bindung liegt mit 1.395(2) Å im zu erwartenden Bereich. Die C-N-Bindung in der 4-Aminochinolinverbindung weist eine Länge von 1.370 Å auf. Da nun die Molekülstruktur von **82** bekannt ist, konnten die zugehörigen NMR-Spektren ausgewertet werden um **82** eindeutig zu charakterisieren. Im ¹H-NMR-Spektrum liegen die Signale der Methylprotonen bei 2.36 ppm sowie 2.41 ppm und damit im erwarteten Bereich. Alle restlichen Protonen gehören zu Phenylringen und weisen Signale im aromatischen Bereich auf. Der Vergleich von **82** mit Chinolin, welches die Leitstruktur bildet, zeigt, dass **82** ähnliche Signalverschiebungen für die Protonen des Chinolingerüsts aufweist.^[118] Auch bei dem Vergleich der ¹³C-NMR-Daten beider Verbindungen lassen sich sehr ähnliche Signalverschiebungen für die einzelnen Kohlenstoffatome beobachten.^[118] Im ¹⁵N-NMR-Spektrum liegt das Signal des Stickstoffatoms des Chinolingerüsts von **82** bei 284.1 ppm. Im Vergleich zum Signal des

Stickstoffatoms des unsubstituierten Chinolins, dessen Verschiebung bei 316.5 ppm^[118] liegt, ist es somit zu höherem Feld verschoben. Dies lässt sich damit erklären, dass die Substituenten am Chinolingerüst einen +M-Effekt haben und somit Elektronendichte in den Ring schieben. Dadurch kommt es zu einer Abschirmung der Ringatome. Der Aminstickstoff von **82** weist ein Signal bei 89.9 ppm auf. Dies ist eine typische Lage für das Signal eines Aminstickstoffs. Ein Vergleich mit Diphenylamin bestätigt dies. Das Signal des Stickstoffatoms des Diphenylamins liegt bei 91.2 ppm.^[118] Die Deprotonierungsreaktion ist in Abbildung 56 dargestellt.

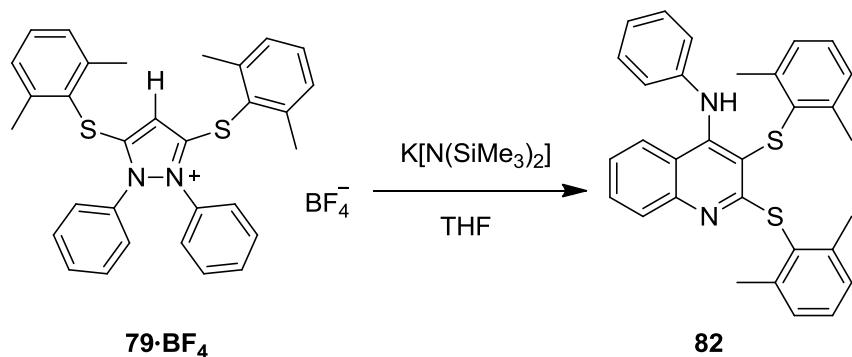


Abb. 56 Deprotonierungsreaktion von **79**·BF₄ zum 4-Aminochinolin **82**^[128]

Eine ähnliche Reaktion wurde in einer Veröffentlichung von Schmidt *et al.* aus dem Jahr 2010 beschrieben. Diese beobachteten die Umlagerungsreaktion eines Pyrazolium-3-carboxylats zu einem 4-Aminochinolin.^[62-63] Eine Umlagerung zum 4-Aminochinolin könnte möglicherweise in dem vorliegenden Fall ebenfalls stattfinden. Der postulierte Reaktionsmechanismus für die Umlagerung zu **82** ist in Abbildung 57 dargestellt.

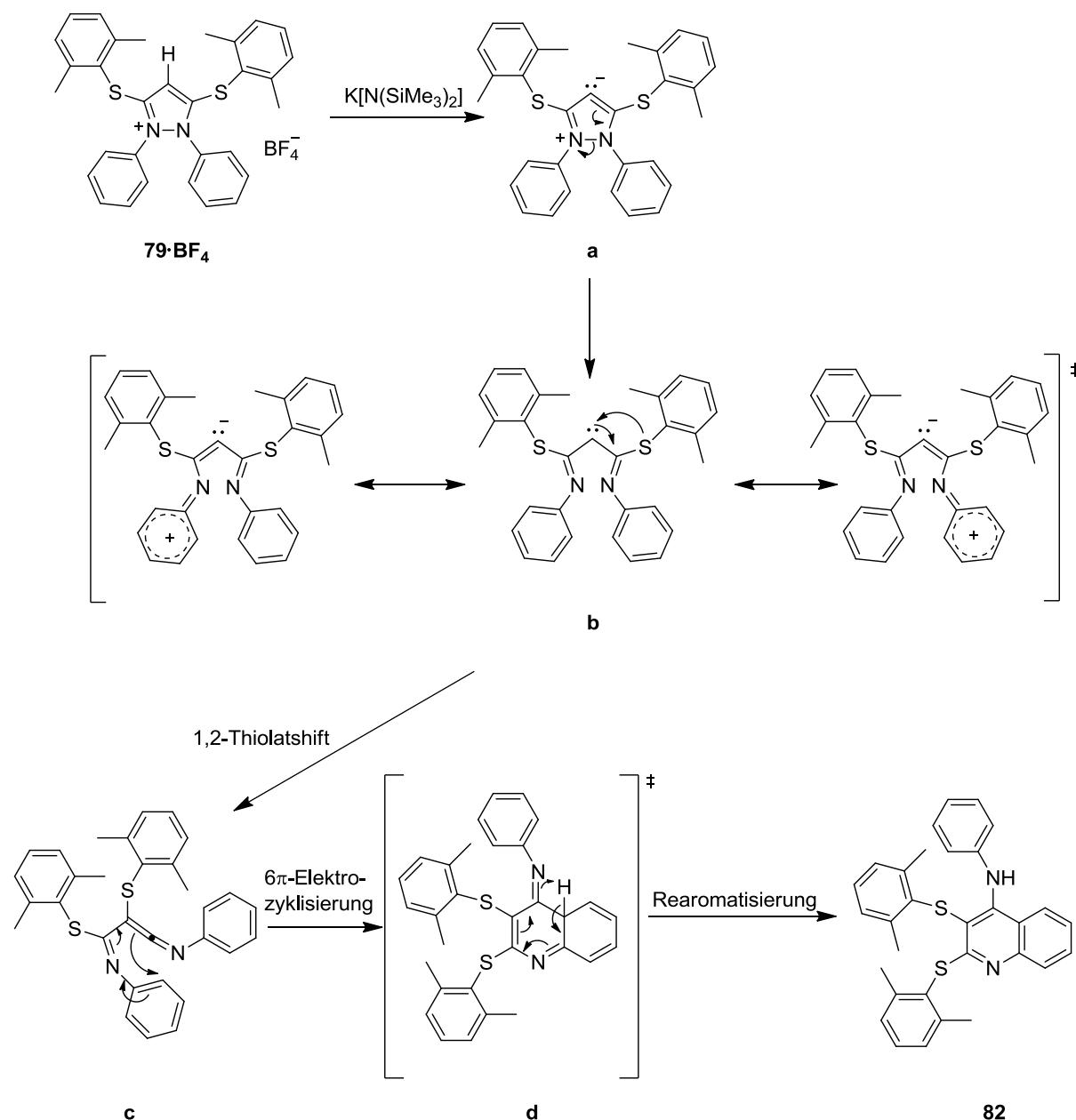


Abb. 57 Postulierter Reaktionsmechanismus für die Umlagerung von **79·BF₄** zu **82**^[128]

79·BF₄ wird durch Kalium(bis(trimethylsilyl))amid erfolgreich zu dem freien zyklischen Allen **a** deprotoniert. Dieses wird nach einer Ringöffnung zu dem Carben **b**, welches durch die dargestellten Grenzstrukturen mesomeriestabilisiert ist. Als nächster Schritt kommt es zu einem 1,2-Thiolatshift und das Heteroallen **c** wird erhalten. Der hier gezeigte Thiolatshift ist die einzige Möglichkeit zu erklären, wie das Substitutionsmuster von **82** mit den benachbarten Thiolgruppen ausgehend vom Edukt **79·BF₄** zustande kommen kann. Ab der Stufe des Heteroallens **c** verläuft der postulierte Mechanismus ähnlich zu dem postulierten Mechanismus von Schmidt *et al.*^[62-63] Mittels einer 6π -Elektrozyklisierung von **c** wird das Intermediat **d** erhalten. Dieses rearomatisiert aufgrund einer tautomeren Umlagerung zu **82**.

Der Mechanismus des in Abb. 57 postulierten 1,2-Thiolatshift soll nun in Abbildung 58 genauer betrachtet werden. Zur Vereinfachung wurden die Substituenten am Schwefel durch R-Reste ersetzt.

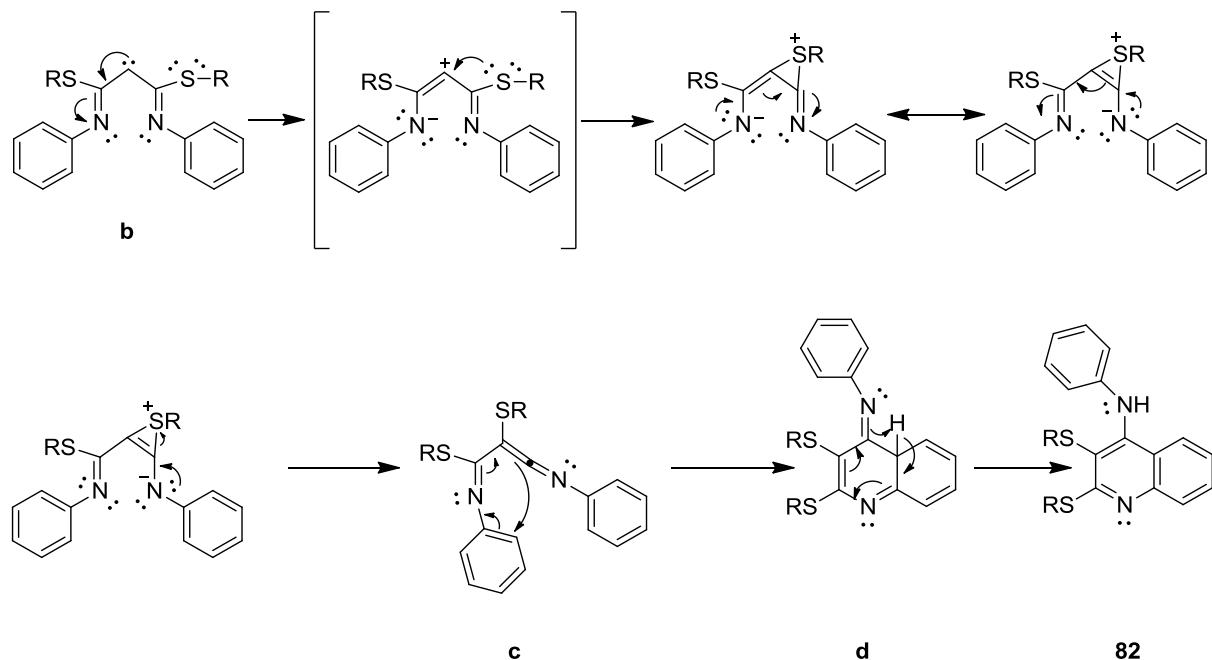
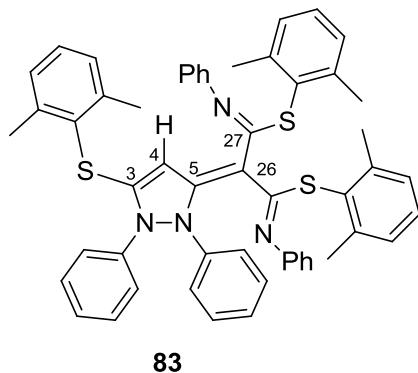


Abb. 58 Postulierter 1,2-Thiolatshift

Es wird davon ausgegangen, dass der 1,2-Thiolatshift intramolekular über die Stufe eines Thiiraniumkations vollzogen wird. In der Literatur bildet sich ein Thiiraniumkation meist aus einer Carbokationvorstufe.^[133] Diese Möglichkeit wird in dem postulierten Mechanismus aufgegriffen, da ein Carbokation als mögliches Intermediat denkbar ist. Es kommt zu einem nukleophilen Angriff des freien Elektronenpaares des Schwefels auf das positiv geladene Kohlenstoffatom des Carbokations. Es bildet sich das Thiiraniumkation, welches in zwei mesomeren Strukturen vorliegt (Abb. 58 oben). Wenn nun bei der Thiiraniumstufe, bei der sich die negative Ladung an dem Stickstoffatom auf der Seite des Thiiraniumrings befindet, das Elektronenpaar des negativ geladenen Stickstoffatoms hereinklappt, wird nach einer nachfolgenden Öffnung des Thiiraniumrings das Heteroallen **c** erhalten (Abb. 58 unten). Dieses wird wie bereits in Abb. 57 erwähnt nach einem Ringschluss und einer Rearomatisierung zum 4-Aminochinolin **82**.

Bei der Deprotonierungsreaktion von **79·BF₄** werden neben dem 4-Aminochinolin **82**, als Hauptprodukt, weitere Nebenprodukte erhalten. Anhand der NMR-Daten kann keine Aussage über die Anzahl bzw. die Menge an Nebenprodukten gemacht werden. Sie bestätigen nur, dass die Deprotonierungsreaktion nicht sauber zum 4-Aminochinolin **82** verläuft. Bei der

Kristallisation von **82** konnte *G. Pasynkov* gelbe Kristalle eines Nebenprodukts erhalten. Durch eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse ließ sich das Nebenprodukt anhand der Molekülstruktur identifizieren. Es handelt sich um das (1Z,2E,3E)-bis(2,6-dimethylphenyl)-2-(5-((2,6-dimethylphenyl)thio)-1,2-diphenyl-1H-pyrazol-3(2H)-ylidene)-N'1,N'3-diphenylpropanebis(imidothioate) **83**.^[128]



83 zeigt ein vollkommen durchkonjugiertes System. Außerdem fällt bei näherer Betrachtung auf, dass **83** ein Dimerisierungsprodukt ist, welches wahrscheinlich durch einen nukleophilen Angriff des geöffneten Rings auf den geschlossenen Ring von **79** entsteht. Die Verknüpfungsstelle ist hierbei C5 und C26. Wie bereits zuvor erwähnt konnte nur eine geringe Menge von **83** erhalten werden. Es war zu wenig Substanz um NMR-Daten von **83** zu erhalten. Dies zeigt, dass die Deprotonierung bei Raumtemperatur mit Kalium(bis(trimethylsilyl))amid die Bildung von **82** vermutlich bevorzugt. Daher wurde versucht die Reaktionsführung so zu ändern, dass **83** als Hauptprodukt erhalten wird. Bei einem ersten Versuch wurde **79·BF₄** mithilfe von *n*-Butyllithium bei -70 °C in Tetrahydrofuran deprotoniert (siehe Abb. 59). Es sollte der Einfluss einer stärkeren Base auf die Produktbildung untersucht werden.

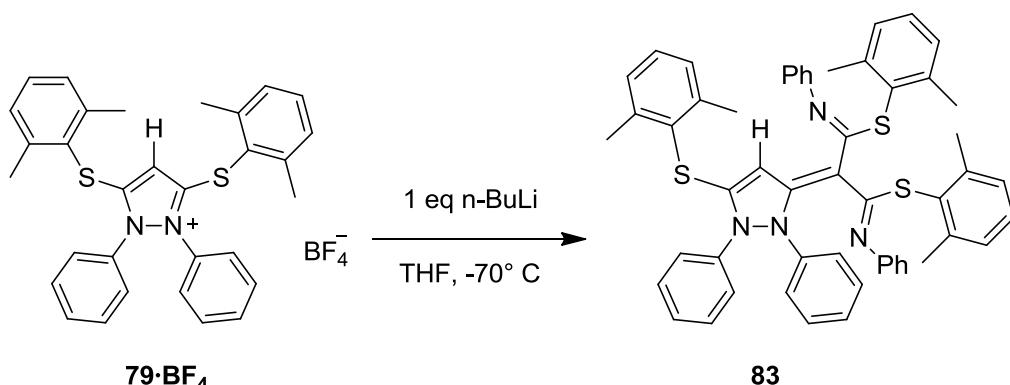


Abb. 59 Deprotonierungsreaktion von **79·BF₄** mit *n*-Butyllithium bei tiefen Temperaturen

Es konnte ein gelber Feststoff erhalten werden. Anhand der NMR-Daten konnte **83** noch nicht identifiziert werden, da es viele Überlagerungen sowie breite Signale im Spektrum gab. Allerdings konnte anhand einer massenspektrometrischen Messung in Form eines ESI-Spektrums **83** eindeutig nachgewiesen werden. **83** wurde als Hauptprodukt in einer Ausbeute von 38.3 % erhalten. Die Bildung von **83** verläuft wahrscheinlich, wie in Abbildung 60 dargestellt, in mehreren Schritten.

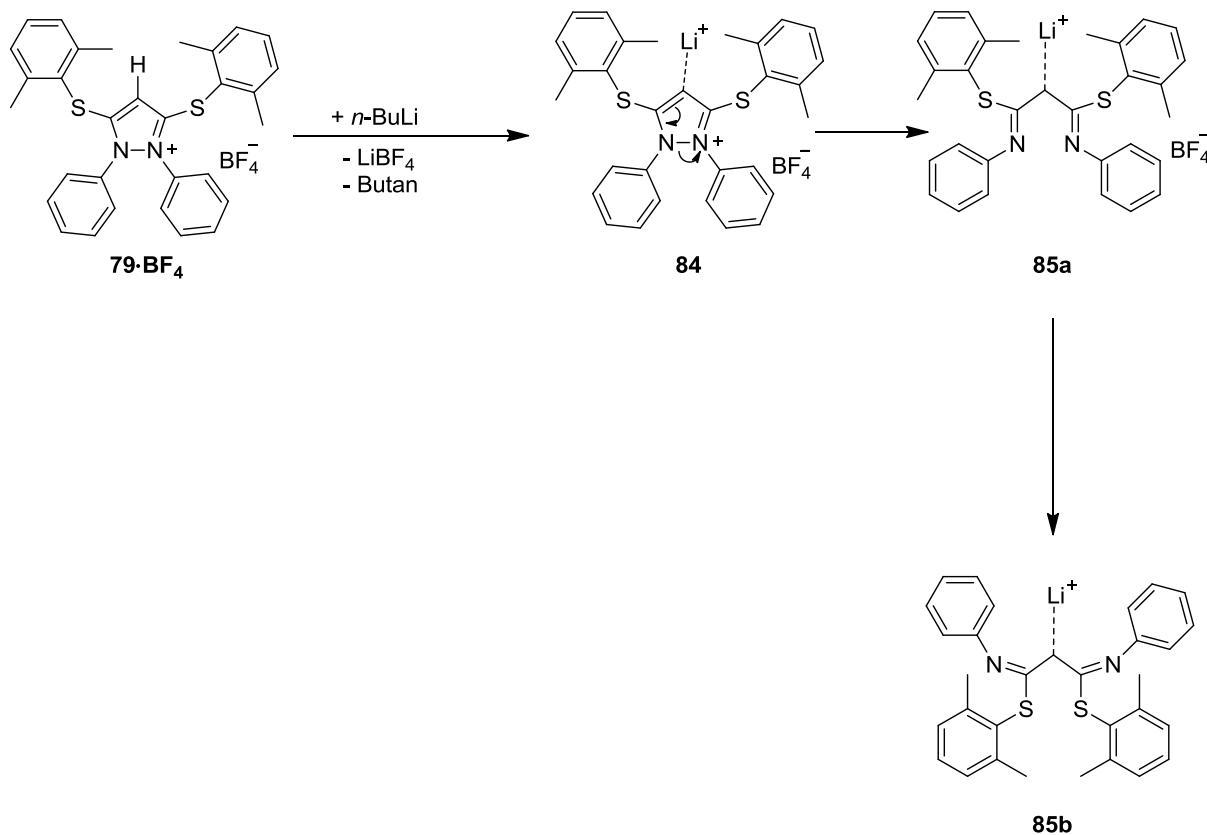


Abb. 60 Postulierter Mechanismus zur Bildung des Carbens **85b**

Dazu wird **79·BF₄** mittels *n*-Butyllithium deprotoniert. Die Position 4 wird, im Gegensatz zum postulierten Mechanismus der 4-Aminochinolinumlagerung (siehe Abb. 57), durch das Lithiumkation blockiert. Dass eine Koordination des Lithiums in der Position 4 möglich ist, wurde von *Bertrand et al.* für das 1,2-Diphenyl-3,5-di(pyrrolidin)pyrazoliumtetrafluoroborat beobachtet.^[31] Durch die Blockierung der Position 4 kann kein 1,2-Thiolatshift stattfinden. Der Lithium-Carbenkomplex **85a** hat deshalb Zeit durch eine Konformationsänderung in **85b** überzugehen (siehe Abb. 60). Als Grund für die Konformationsänderung ist eine Verminderung der sterischen Hinderung durch die Schwefelsubstituenten zu nennen. Das Lithiumkation wird in den in Abb. 60 gezeigten Koordinationsverbindungen nicht als nacktes Ion vorliegen, sondern wahrscheinlich von THF-Molekülen koordiniert sein. Wie bereits erwähnt, bildet sich **83** wahrscheinlich durch einen nukleophilen Angriff von **85b** auf **79·BF₄**.

Um die Carbenfunktion in der ehemaligen Position 4 wieder freizugeben, wird das Lithiumkation vermutlich von einem in der Nähe befindlichen Iminstickstoffatom koordiniert. Der Lithiumshift erfolgt dabei wahrscheinlich infolge der hohen Affinität des Lithiumkations gegenüber des Stickstoffatoms (siehe Abb. 61).

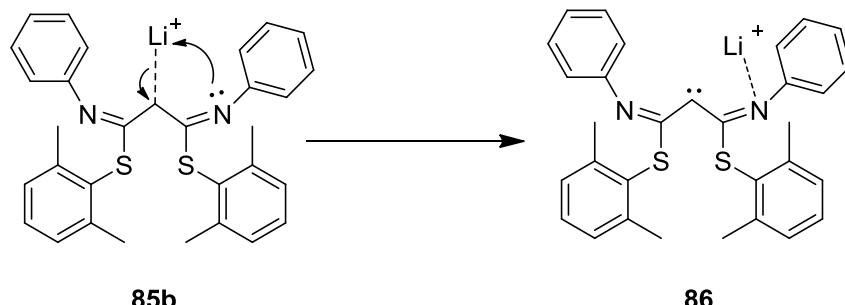
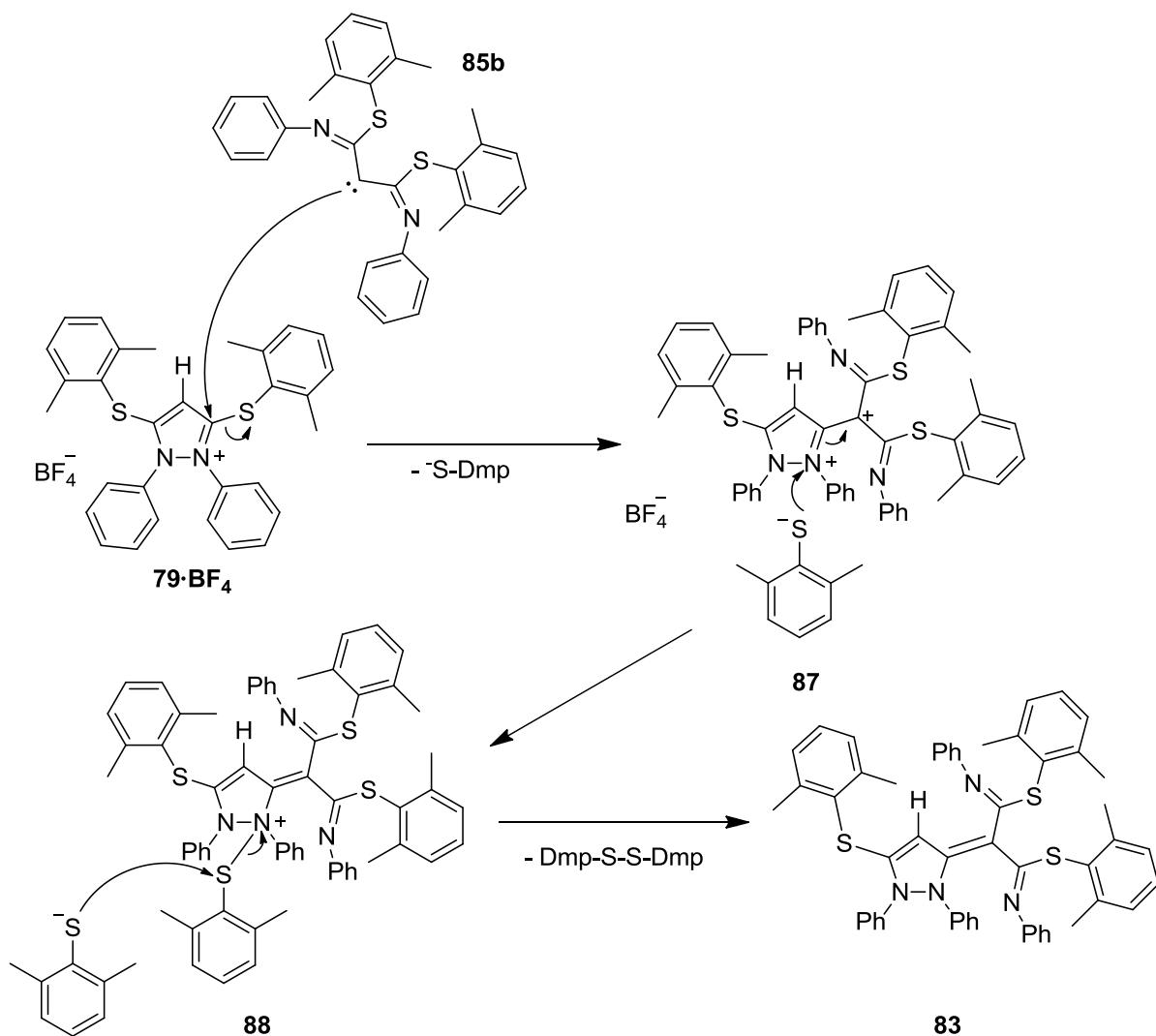


Abb. 61 Li-Shift vom Carben zum benachbarten Stickstoffatom

Ein sehr starkes Indiz dafür, ist die im späteren Verlauf der Diskussion (siehe Kapitel 3.5.2, Abb. 74) beobachtbare Koordination von Lithium durch ein β -Diketimin. Nachdem nun **85b** als Nukleophil zur Verfügung steht, greift es im nächsten Schritt **79·BF₄** nukleophil an (siehe Abb. 62).

Abb. 62 Postulierter Reaktionsmechanismus für die Bildung von **83**

Das Carben **85b** greift das Edukt **79·BF₄** nukleophil an und bildet, nach der Eliminierung eines Thiolats, das Intermediat **87**. Das freigesetzte Thiolat greift im nächsten Schritt das dikationische Intermediat **87** nukleophil am positiv geladenen Stickstoffatom an. Durch Umklappen der Bindung am Stickstoffatom kann die positive Ladung des Carbeniumkations kompensiert werden. Es bildet sich das kationische Intermediat **88**. Im letzten Schritt greift ein weiteres freies Thiolat den Schwefel, welcher direkt an das Stickstoffatom gebunden ist, an und wird als Disulfid eliminiert. **83** wird als Reaktionsprodukt erhalten. Das Disulfid konnte anhand einer Einkristall-Röntgenstrukturanalyse eindeutig nachgewiesen werden. Dies deutet daraufhin, dass der postulierte Reaktionsmechanismus plausibel ist. Allerdings ist zu erwähnen, dass pro nukleophilen Angriff von **85b** auf **79·BF₄** nur ein Äquivalent Thiolat freigesetzt wird (siehe Abb. 62). Es werden jedoch zwei Äquivalente des Thiolats für die gezeigte Reduktion benötigt, um zu dem Endprodukt **83** zu gelangen. Daher sollte auch in Betracht gezogen werden, dass das eingesetzte *n*-Butyllithium wahrscheinlich nicht nur als

Deprotonierungsreagenz agiert, sondern möglicherweise auch Reduktionsäquivalente zur Verfügung stellen kann. In Abbildung 63 sind daher die drei möglichen Reduktionsreaktionen dargestellt.

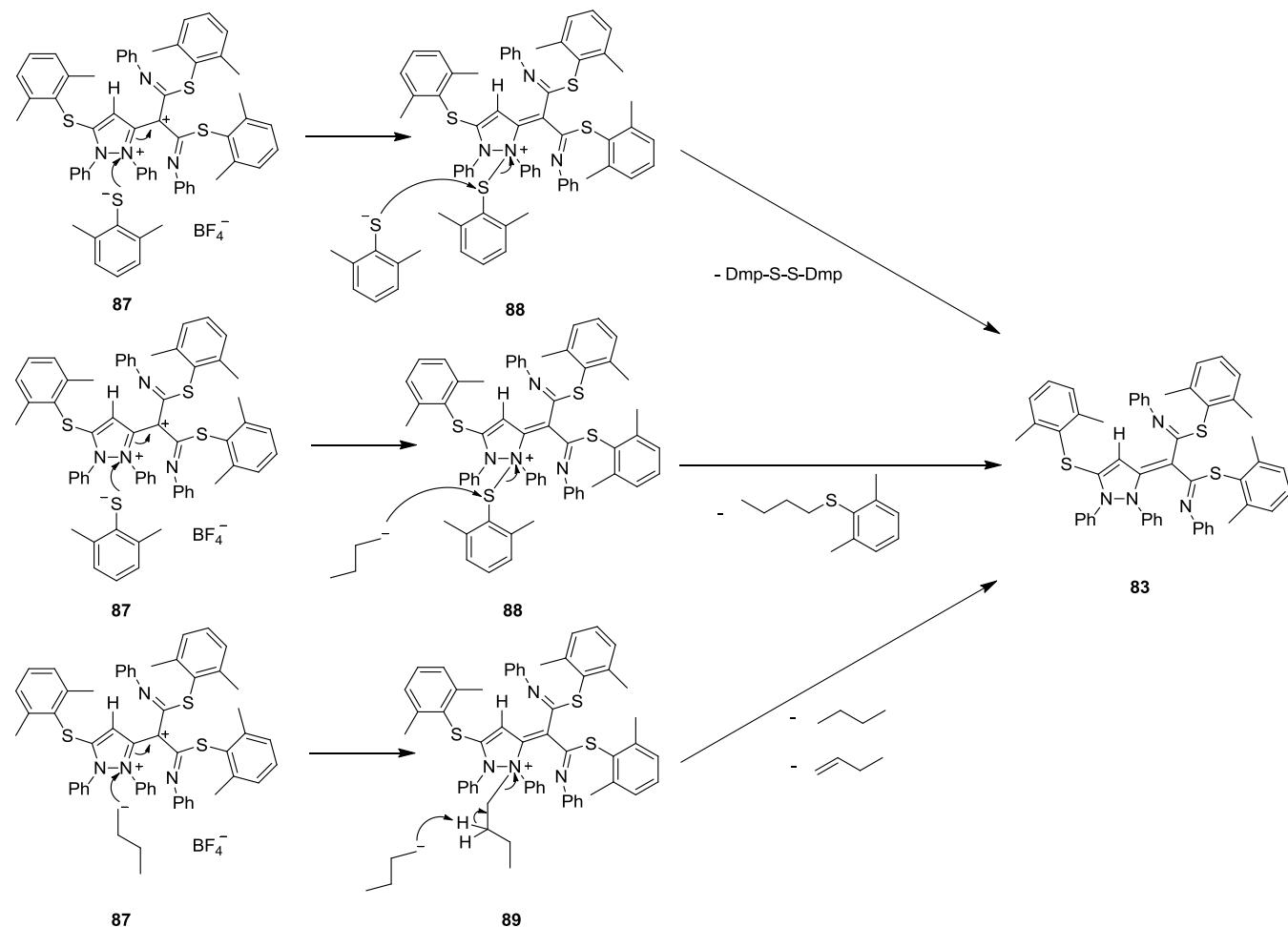


Abb. 63 Die drei möglichen Reduktionsreaktionen von **87** zu **83**

Im oberen Bereich von Abbildung 63 ist die erste Route in Form der bereits angesprochenen Reduktion mit zwei Äquivalenten Thiolat abgebildet. Die Bildung eines Disulfids konnte nachgewiesen werden, was ein gutes Indiz für das Vorhandensein dieser Route ist. Bei der zweiten Route in der Mitte wird der erste nukleophile Angriff von einem Thiolat ausgeführt. Es bildet sich das Intermediat **88**. Im nächsten Schritt wird das zuvor addierte Thiolat durch den Angriff eines Butylanions in Form eines Thioethers eliminiert. Die dritte Route im unteren Bereich von Abbildung 63 zeigt den nukleophilen Angriff des Butylanions auf **87**. Es bildet sich das Intermediat **89**. Im nächsten Schritt greift ein weiteres Butylanion das zuvor addierte Butyl in dessen β -Position an und nach einer β -Eliminierung wird Butan und Buten erhalten. Alle drei Routen führen zur Bildung von **83**. Eine Erklärung, weshalb nur eine

Ausbeute von 38.3 % erhalten wurde ist, dass die für die Reduktion verwendeten Reagenzien wahrscheinlich nicht nur **87** nukleophil angreifen, sondern auch mit dem Produkt **83** eine Reaktion eingehen.

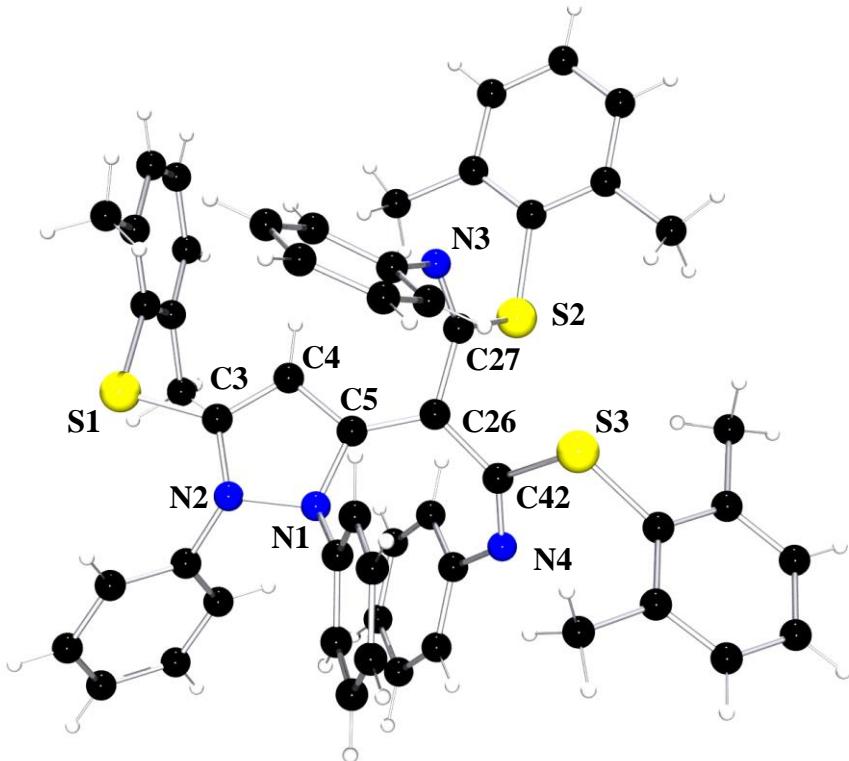


Abb. 64 Molekülstruktur von **83** im Kristall^[128]

Es konnten gelbe Kristalle von **83** durch das Überschichten einer gesättigten Tetrahydrofuranlösung mit Diethylether erhalten werden. Dabei kristallisiert **83** triklin in der Raumgruppe P-1 mit 2 Molekülen pro Elementarzelle. Die Elementarzelle hat folgende Gitterparameter: $a = 11.254(2)$, $b = 11.405(2)$, $c = 20.696(4)$ Å, sowie $\alpha = 97.599(8)$, $\beta = 96.854(8)$, $\gamma = 118.397(5)$ °. In Tabelle 25 sind ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel aufgeführt.

Tabelle 25 Ausgewählte Längen [Å] und Winkel [°] von **83**

C(3)-C(4)	C(3)-N(2)	C(3)-S(1)
1.362(1)	1.380(1)	1.743(1)
C(5)-C(4)	C(5)-N(1)	C(5)-C(26)
1.428(1)	1.395(1)	1.388(1)
C(27)-C(26)	C(27)-N(3)	C(27)-S(2)
1.483(1)	1.275(1)	1.773(1)
C(42)-C(26)	C(42)-N(4)	C(42)-S(3)
1.473(1)	1.282(1)	1.779(1)
C(3)-C(4)-C(5)		Σ Winkel N(2) Σ Winkel N(1)
107.8(1)	342.8 341.5	N(2)-N(1) 1.438(1)

Da für die Molekülstruktur von **83** in der Literatur keine Vergleichsstrukturen gefunden werden konnten, werden Bindungslängen zum Vergleich aus den *International Tables for Crystallography* für die Diskussion verwendet.^[120] Zunächst einmal soll der Fünfring genauer betrachtet werden. Wie aufgrund der Valenzstruktur von **83** zu erwarten war, weist die C(3)-C(4)-Bindung eher die Länge einer C-C-Doppelbindung auf (1.362(1) Å). Die C(5)-C(4)-Bindung hingegen weist mit 1.428(1) Å eine Länge im Bereich einer C-C-Einfachbindung auf. Die C(3)-N(2)-Bindungslänge liegt mit 1.380(1) Å genauso wie die C(5)-N(1)-Bindungslänge mit 1.395(1) Å im Bereich zwischen einer C-N-Einfachbindung und einer C-N-Doppelbindung. Dass es sich bei den Stickstoffatomen im Pyrazoliumring um pyramidalisierte Stickstoffatome handelt, lässt sich an den Summen der Winkel um die jeweiligen Stickstoffatome erkennen. Beide sind mit 342.8° für N(2) bzw. 341.5° für N(1) deutlich kleiner als für ein planares Stickstoffatom erwartet wird (360°). Dies zeigt außerdem, dass der Fünfring nicht planar ist. Die N(2)-N(1)-Bindungslänge ist mit 1.438(1) Å kürzer als die Länge einer entsprechenden N-N-Einfachbindung. Der Bindungswinkel C(3)-C(4)-C(5) beträgt 107.8(1)°. Die C(3)-S(1)-Bindungslänge beträgt 1.743(1) Å und ist kürzer im Vergleich zur Standardbindungslänge einer C-S-Einfachbindung (1.77 Å). Die C(5)-C(26)-

Bindung weist eine Länge von $1.388(1)$ Å auf und liegt im Bereich einer C-C-Doppelbindung. Sowohl die C(27)-S(2)-Bindung mit $1.773(1)$ Å als auch die C(42)-S(3)-Bindung mit $1.779(1)$ Å liegen nah an dem Wert der Bindungslänge für eine vergleichbare C-S-Einfachbindung (1.77 Å). Beide exozyklischen C-N-Bindungen sind im Vergleich zu den endozyklischen C-N-Bindungen verkürzt. Dies wird möglicherweise an der Elektronenkonjugation über das gesamte Molekül liegen, wobei die endozyklischen C-N-Bindungen wahrscheinlich nicht in die Konjugation involviert sind. Ein Indiz darauf könnte der nicht planare Fünfring und die pyramidalisierten Stickstoffatome sein. Um **83** unabhängig von der ESI-Messung nachzuweisen und um einen besseren Einblick in die elektronischen Verhältnisse von **83** zu erlangen, wurde **83** mittels IR-Spektroskopie sowie UV/Vis-Spektroskopie untersucht. Die erhaltenen Spektren wurden mit theoretisch berechneten Spektren verglichen. Die erforderlichen DFT-Rechnungen wurden von Herrn Dr. Alexander Oppermann durchgeführt. Er berechnete außerdem die für die Diskussion verwendeten Molekülorbital-Abbildungen und half bei der Auswertung der durch die Rechnungen erhaltenen Daten. Zunächst wurde **83** per UV/Vis-Spektroskopie untersucht (siehe Abb. 65).

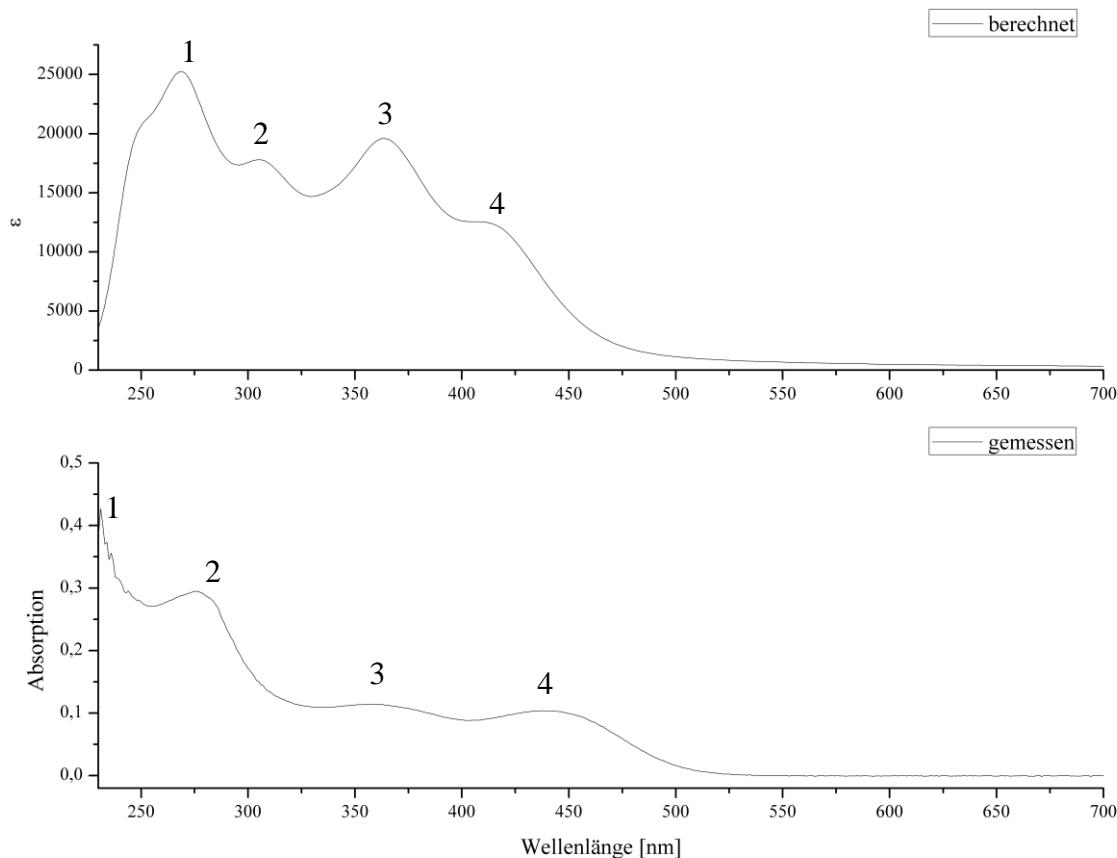


Abb. 65 Vergleich zwischen dem berechneten (B3LYP/6-311+g(2d,2p)) und dem gemessenen ($c = 0.014$ mmol/l) UV/Vis-Spektrum von **83**

In Abbildung 65 sind sowohl das gemessenen Spektrum als auch das berechnete Spektrum gegenübergestellt. Wie zu erkennen ist, weisen beide Spektren je vier Peaks auf. Als Funktional wurde hier B3LYP verwendet, da es sich in Bezug auf die Vorhersage von UV/Vis-Spektren als sehr robust erwiesen hat und in dem kleinen durchgeführten Benchmark, die besten Ergebnisse liefert. Als Basissatz wurde der in Gaussian implementierte Pople-Basisatz 6-311+g(2d,2p) verwendet. Der qualitative Verlauf ist demzufolge exzellent beschrieben, jedoch sind die Peaks des gemessenen Spektrums leicht verschoben. Dies kann durch einen größer angelegten Benchmark in Bezug auf den Test weiterer Funktional/Basisatz-Kombinationen behoben werden. Auch wurde hier auf die Verwendung von Lösungsmittelmodellen verzichtet und auch eine etwaige Dispersionskorrektur wurde nicht durchgeführt. In Tabelle 26 sind die einzelnen Peaks aufgelistet:

Tabelle 26 Peaklagen des berechneten und des gemessenen UV/Vis-Spektrums von 83

Peak	Peaklagen [nm]	
	gemessen	berechnet
1	227	271
2	275	309
3	356	363
4	438	417

Die Peaks 1, 2 und 3 liegen bei beiden Spektren im nichtsichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums. Nur Peak 4 liegt mit 438 nm für das gemessene Spektrum und 417 nm für das berechnete Spektrum im sichtbaren Bereich. Dies entspricht einer Absorption im Wellenlängenbereich der Farbe blau und entspricht sehr kurzwelligem Licht. Daraus resultiert die gelb-orange Farbe der Substanz. Mit Hilfe der theoretischen Rechnungen lassen sich die einzelnen Peaks im berechneten UV/Vis-Spektrum den darunterliegenden elektronischen Übergängen im Molekül zuordnen (siehe Abb. 66).

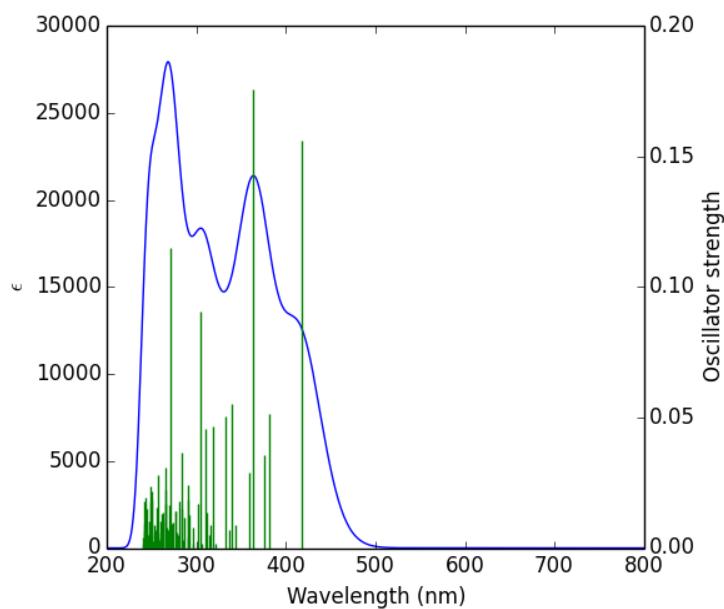


Abb. 66 Berechnetes UV/Vis-Spektrum von 83 mit B3LYP/6-311+g(2d,2p), 100 Übergänge

Im Folgenden soll genauer auf die einzelnen Peaks eingegangen werden. Den Peaks werden dabei die entsprechenden Elektronenübergänge zugeordnet und es wird eine Aussage darüber getroffen, um was für eine Art von Elektronenübergang es sich handelt. Außerdem werden die Molekülorbitale genannt, die an dem Elektronenübergang beteiligt sind. Wie allerdings schon in Abbildung 66 zu erkennen ist, können nicht alle Elektronenübergänge für die einzelnen Peaks aufgeführt werden, da wie z. B. bei Peak 1 eine Vielzahl an Übergängen für den Peak verantwortlich sind. Deshalb werden nur die wichtigsten Übergänge mit hoher Oszillatormitstärke und nur die Übergänge mit dem höchsten Beitrag beschrieben. Um eine bessere Diskussionsgrundlage zu haben, wird die Strukturformel von **83** mit der entsprechenden Nummerierung und Ausrichtung des Moleküls dargestellt (siehe Abb. 67). Die Nummerierung der Atome in Abbildung 67 weicht von der standardmäßig in dieser Arbeit verwendeten Nummerierung ab.

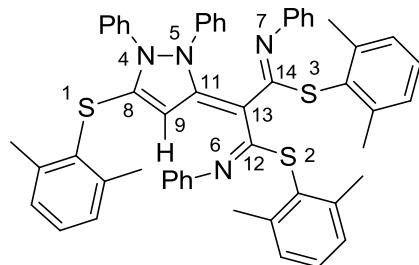


Abb. 67 Strukturformel von 83 mit abweichender Nummerierung

Als erstes wird Peak 4 genauer betrachtet, da dieser im sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums liegt und für die Farbe von **83** verantwortlich ist. Laut theoretischen Berechnungen handelt es sich dabei um einen $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang innerhalb des konjugierten Systems des zyklischen Allens (siehe Abb. 68).

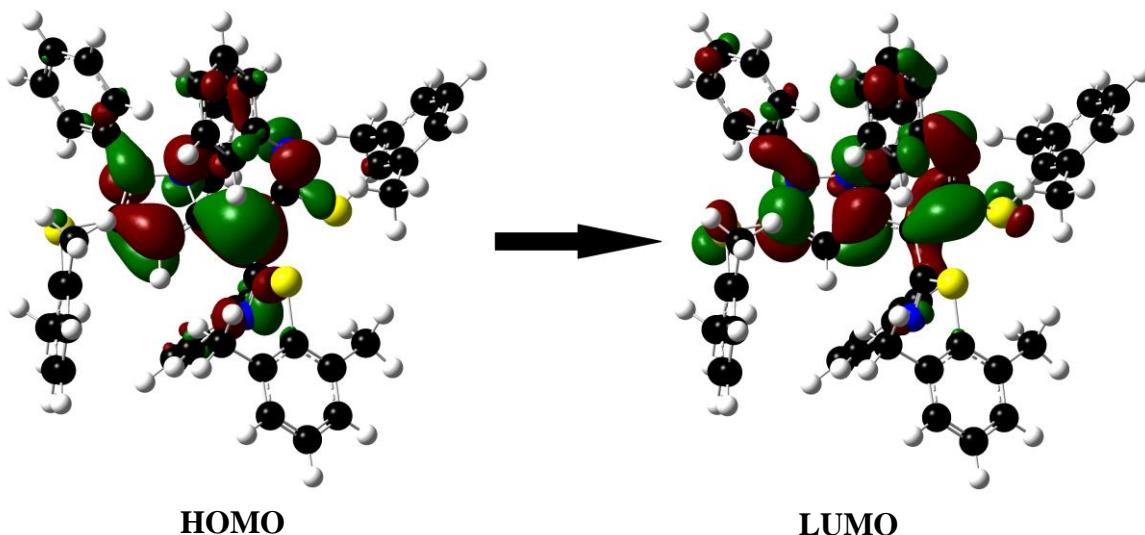


Abb. 68 Elektronenübergang bei 417 nm vom HOMO ins LUMO

Es findet ein Elektronenübergang vom HOMO ins LUMO statt. Bei einer genaueren Betrachtung ist es ein Übergang vorwiegend aus den p_z -Orbitalen von C13, C9 und N4 in die p_z -Orbitale von C11 und C8. Nun folgt Peak 3 bei 363 nm. Hierbei handelt es sich laut theoretischen Rechnungen um einen $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang der freien Elektronenpaare von S3, N6 und N7 in das LUMO (siehe Abb. 69).

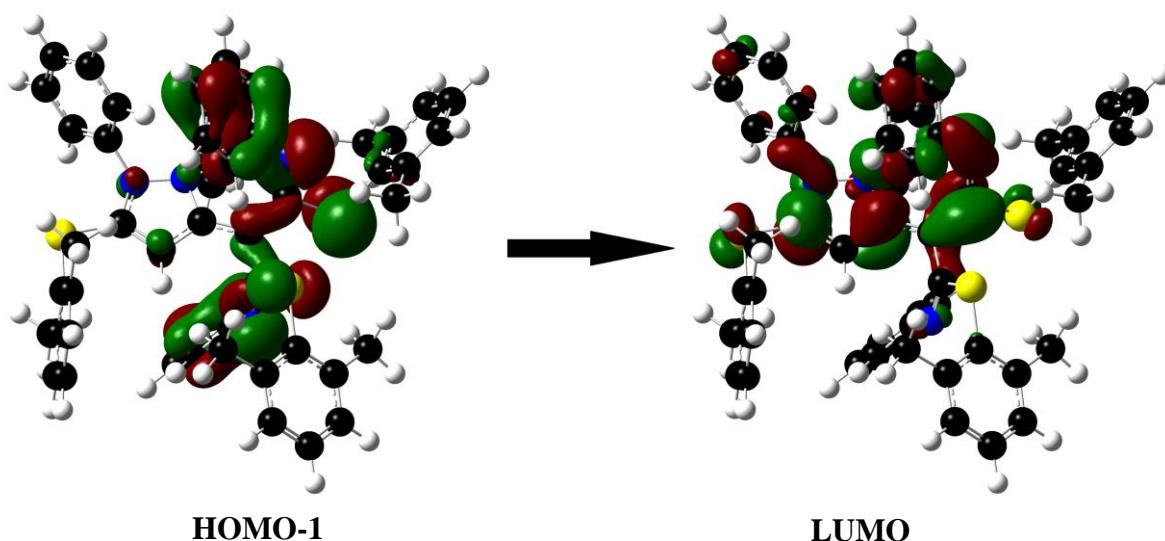


Abb. 69 Elektronenübergang bei 363 nm vom HOMO-1 ins LUMO

Peak 2 bei 309 nm wird mehrheitlich durch den Elektronenübergang vom HOMO-2 in das LUMO+2 hervorgerufen. Es handelt sich dabei um einen $n \rightarrow \sigma^*$ -Übergang, der mehrheitlich von den freien Elektronenpaaren von S2 und N6 in die p_x -Orbitale von C12 und N6 vollzogen wird (siehe Abb. 70).

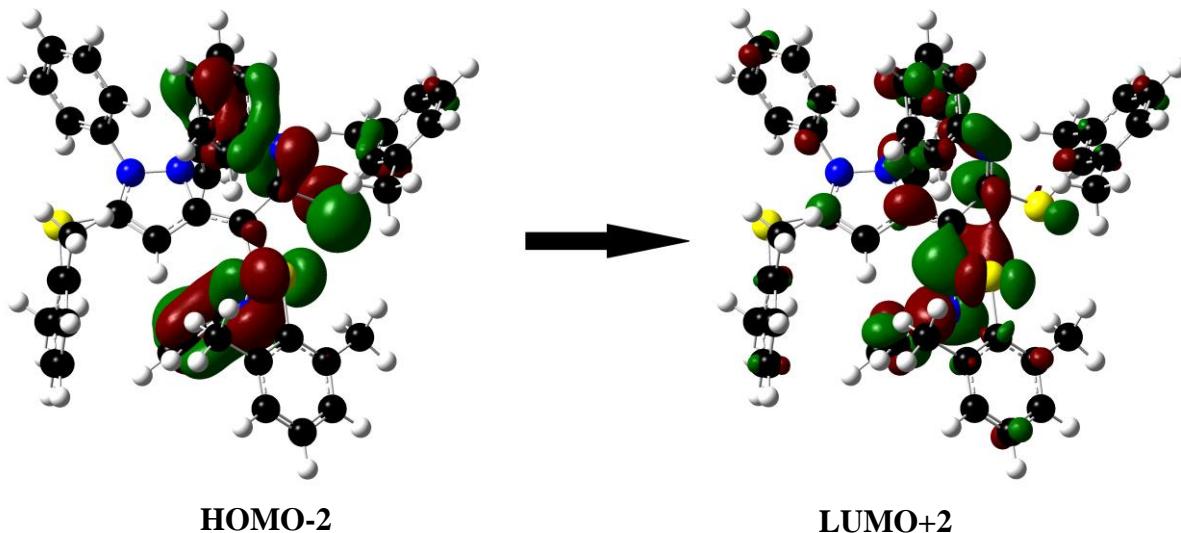


Abb. 70 Elektronenübergang bei 309 nm vom HOMO-2 in das LUMO+2

Peak 1 bei 271 nm lässt sich nicht eindeutig zuordnen. Die theoretischen Berechnungen zeigen, dass unter diesem Peak mehrere $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge und $n \rightarrow \pi^*$ -Übergänge liegen. Der Hauptelektronenübergang findet vom HOMO-7 in das LUMO statt (siehe Abb.71). Eine genauere Aussage über die beteiligten Orbitale kann nicht getroffen werden.

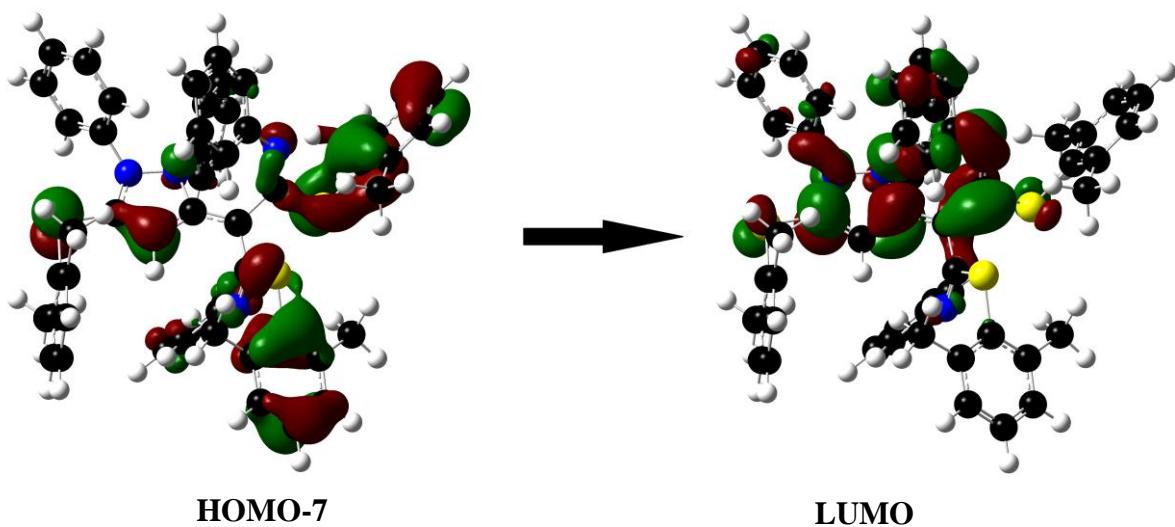


Abb. 71 Elektronenübergang bei 271 nm vom HOMO-7 in das LUMO

Neben der UV/Vis-Spektroskopie wurde **83** wie bereits erwähnt per IR-Spektroskopie untersucht. Standardmäßig dient es auch gleichzeitig der Verifizierung eines Minimums auf

der Potentialhyperfläche. Auch hier wird ein gemessenes Spektrum mit einem theoretisch berechneten Spektrum verglichen und prägnante Peaks werden zugeordnet (siehe Abb. 72).

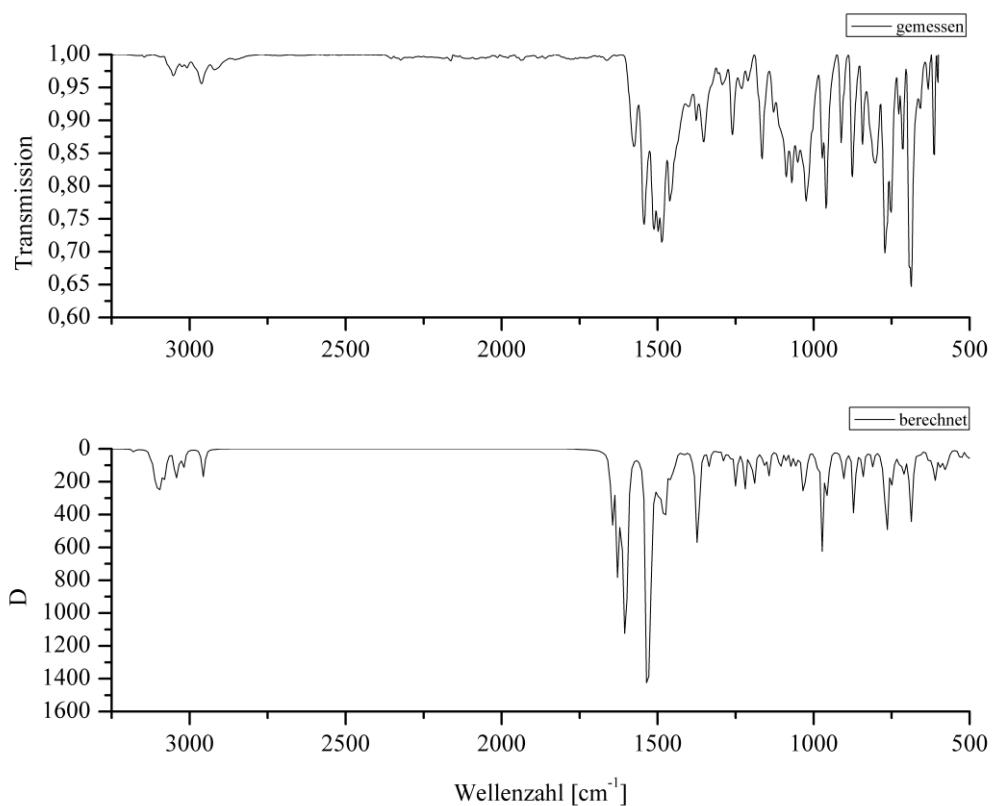


Abb. 72 Gegenüberstellung eines gemessenen sowie eines theoretisch berechneten (M062x/6-311G(d) skaliert) IR-Spektrums von **83**

Die Verbindung wurde mit dem Funktional M062x und dem Basissatz 6-311G(d) optimiert. Das Funktional M062x eignet sich sehr gut für die Beschreibung rein organischer Moleküle. Es versagt jedoch in diesem Fall bei der Berechnung der UV/Vis-Spektren. Die berechnete Geometrie passt sehr gut zur gemessenen Molekülstruktur in Hinblick auf Bindungslängen und -winkel. Wie in Abbildung 72 zu erkennen ist, zeigen beide Spektren charakteristische Absorptionsbanden im Bereich um 1500 cm^{-1} sowie ca. 3000 cm^{-1} . Auch bei dem Vergleich der IR-Spektren von **83** zeigt sich, dass sich der qualitative Verlauf der Spektren oberhalb von 1500 cm^{-1} ähnelt. Die Zuordnung der einzelnen Absorptionsbanden bezieht sich auf das berechnete Spektrum und konnte anhand der theoretischen Daten durchgeführt werden. Bei den Absorptionsbanden um 3000 cm^{-1} handelt es sich um die symmetrischen und asymmetrischen Valenzschwingungen der Methylgruppen sowie der Protonen der Aromaten. Die Absorptionsbanden um 1600 cm^{-1} werden durch die C=N-Valenzschwingungen der Iminstickstoffe hervorgerufen. Bei der Absorptionsbande kurz oberhalb von 1500 cm^{-1}

handelt es sich um die C=C-Valenzschwingung der C-C-Doppelbindung, welche durch den nukleophilen Angriff des geöffneten Carbens auf das Pyrazoliumsalz neu gebildet wird. Abschließend lässt sich sagen, dass die Untersuchungen von **83** mittels UV/Vis-Spektroskopie als auch IR-Spektroskopie eine bessere Einsicht in die elektronischen Verhältnisse ermöglicht haben und unabhängig von der Massenspektrometrie gezeigt werden konnte, dass es sich bei **83** um das gezeigte Molekül handelt. Zudem konnten wichtige Übergänge zugeordnet werden, die entscheidend sind für die Farbigkeit der Verbindung und die wichtigsten Schwingungen im IR konnten zugeordnet werden.

3.5.2 Reduktive Ringöffnung des 1,2-Diphenyl-3,5-dichlorpyrazoliumtetrafluoroborat mittels Lithiumdiphenylphosphid zu einem β -Diketimin

Wie in Kapitel 3.3.2. schon beschrieben, lassen sich 3,5-disubstituierte Pyrazoliumsalze mit Phosphanliganden in den Positionen 3 und 5 nicht nach der Standardsynthese darstellen. Sie können jedoch über einen Umweg unter Verwendung des 1,2-Diphenyl-3,5-difluorpyrazoliumtetrafluoroborats **67·BF₄** synthetisiert werden.^[121] Um diesen Umweg zu vermeiden, wurde von *R. Dick* versucht, die Phosphanliganden auf einem direkten Weg in das System einzuführen.^[121] Da es sich bei der Standardsynthese um eine Substitutionsreaktion in Form eines nukleophilen Angriffs handelt, wurde nach alternativen Nukleophilen gesucht, welche die gewünschte Phosphanfunktion enthalten und welche reaktiver als das Diphenylphosphan sind. Die Wahl fiel auf das Lithiumdiphenylphosphid, da es ein starkes Nukleophil ist und relativ leicht synthetisiert werden kann. Durch die erhöhte Nukleophilie sollte es möglich sein, das 1,2-Diphenyl-3,5-dichlorpyrazoliumtetrafluoroborat **12·BF₄** als Edukt zu verwenden. Bei der Standardsynthese des Lithiumdiphenylphosphids wird zu einer auf -70 °C heruntergekühlten Tetrahydrofuran-Lösung, welche schon eine entsprechende Menge an Diphenylphosphan enthält, unter einer Argon-Schutzgasatmosphäre im Argon-Gegenstrom eine äquivalente Menge an *n*-Butyllithium hinzugefügt. Die entstehende orange Lösung enthält das gewünschte Lithiumdiphenylphosphid. Zu dieser Lösung wurde ein halbes Äquivalent des 1,2-Diphenyl-3,5-dichlorpyrazoliumtetrafluoroborat **12·BF₄** hinzugefügt und die Reaktionslösung wurde für zwei Tage gerührt. Dabei färbte sich die Lösung dunkelrot. Nach dem Aufarbeiten der Reaktionslösung, ließ sich kein reines Produkt erhalten. Im ³¹P-NMR-Spektrum konnte zwar das Signal für das 1,2-Diphenyl-3,5-bis(diphenylphosphido)-pyrazoliumtetrafluoroborat **81** bei -23 ppm gefunden werden, jedoch wurden auch Signale bei -12 ppm erhalten. Diese konnten keiner Verbindung zugeordnet werden. Allerdings konnte *R. Dick* durch das Überschichten einer gesättigten Tetrahydrofuranlösung mit *n*-Hexan orangene

Kristalle der unbekannten Verbindung erhalten. Nach einer Einkristall-Röntgenstrukturanalyse konnte die unbekannte Verbindung als das (Z)-N-((E)-1,3-bis(diphenylphosphino)-3-(phenylamino)allylidene)-anilin **90·H** identifiziert werden (siehe Abb. 73).^[121]

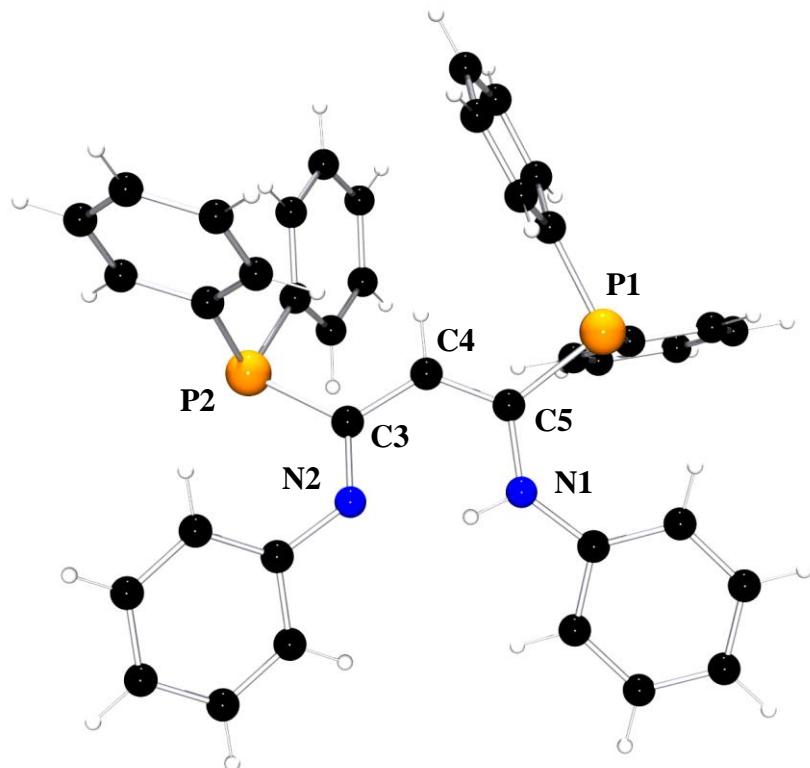


Abb. 73 Molekülstruktur von **90·H** im Kristall^[121]

Wie anhand der Molekülstruktur zu erkennen ist, handelt es sich bei **90·H** um einen Vertreter der Verbindungsklasse der β -Diketimine. Diese sind in der Literatur als gute Liganden für Metallkomplexe bekannt. Durch eine Variation der Substituenten an den Kohlenstoffen C5 und C3 (siehe Abb. 73) lassen sich die elektronischen Eigenschaften des β -Diketimins verändern. β -Diketimine mit Phosphanliganden sind bislang in der Literatur nicht bekannt. Neben der N-N'-Klammer sind zusätzlich Koordinationsstellen in den Positionen 3 und 5 vorhanden. Diese neuen Koordinationsmöglichkeiten sollten zu einer Vielzahl neuer Komplexe führen und muss unbedingt in Zukunft genauer untersucht werden. **90·H** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe P-1 mit 2 Molekülen pro Elementarzelle. Die Elementarzelle hat folgende Gitterparameter: $a = 9.918(1)$, $b = 11.251(2)$, $c = 15.052(2)$ Å, sowie $\alpha = 72.594(3)$, $\beta = 75.391(3)$, $\gamma = 82.370(3)$ °. Einige Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 27 aufgelistet:

Tabelle 27 Ausgewählte Längen [Å] und Winkel [°] von 90·H

C(4)-C(5)	C(4)-C(3)	C(5)-P(1)	C(3)-P(2)
1.374(2)	1.441(2)	1.855(2)	1.872(2)
C(5)-N(1)	C(3)-N(2)	$\frac{\sum \text{Winkel P(1)}}{\sum \text{Winkel P(2)}}$	C(3)-C(4)-C(5)
1.372(2)	1.311(2)	306.2 305.4	126.8(2)

Solange keine andere Quelle genannt wird, werden Bindungslängen zum Vergleich aus den *International Tables for Crystallography* für die Diskussion verwendet.^[120] Die C(4)-C(5)-Bindung weist eine Länge von 1.374(2) Å auf und besitzt einen C-C-Doppelbindungscharakter. Die benachbarte C(4)-C(3)-Bindung kann mit 1.441(2) Å eher als eine C-C-Einfachbindung angesehen werden. Die C(5)-N(1)-Bindung weist eine Länge von 1.372(2) Å auf und ist daher eher als C-N-Einfachbindung anzusehen. Im Gegensatz dazu ist die C(3)-N(2)-Bindung nur 1.311(2) Å lang. Sie kann eher als eine C-N-Doppelbindung angesehen werden. Beide C-P-Bindungen liegen von der Länge her im Bereich einer typischen C-P-Einfachbindung. Alle Bindungslängen sind aufgrund von mesomeren Grenzstrukturen verkürzt, liegen aber im erwarteten Bereich und sind im Einklang mit der Valenzstruktur. Wie schon bei der Molekülstruktur **81** liegen die Winkel um die einzelnen Phosphoratome um 100° und geben in der Summe einen Wert von 306.2° für P1 und 305.4° für P2. Dies zeigt, dass die Phosphoratome pyramidalisiert sind. Bei der Umsetzung von **12·BF₄** mit 2 Äquivalenten Lithiumdiphenylphosphid entsteht also nicht nur **81**, sondern es findet auch eine Ringöffnung von **81** zu **90·H** statt. Diese reduktive Ringöffnung wird wahrscheinlich durch das verwendete Lithiumdiphenylphosphid hervorgerufen, welches in der Literatur als Reduktionsmittel bekannt ist. Um diese Annahme zu bestätigen, wurde ein Kontrollexperiment durchgeführt (siehe Abb. 74).^[121]

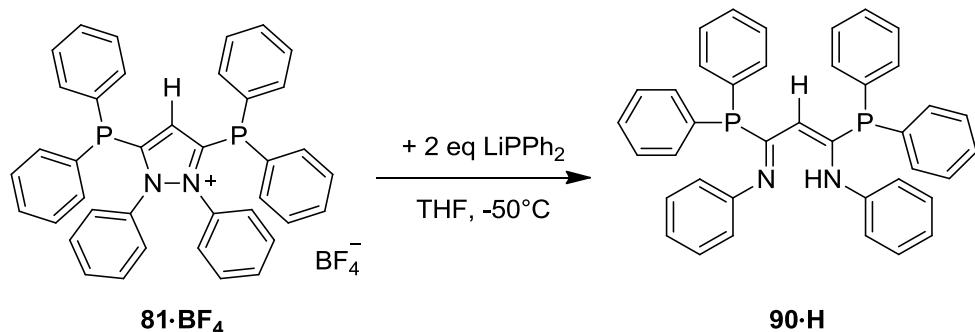


Abb. 74 Ringöffnung von 81 durch Deprotonierung mittels LiPPh₂

Dazu wurde zu einer auf -50 °C abgekühlten Tetrahydrofuran-Lösung, welche das Lithiumdiphenylphosphid bereits enthält, **81·BF₄** im Verhältnis von 2:1 hinzugefügt. Die orangene Lösung verfärbt sich daraufhin dunkelrot. Nachdem die Reaktionslösung zwei Tage bei Raumtemperatur gerührt wurde, wird die erhaltene Suspension aufgearbeitet. Es kann ein oranger Feststoff in einer nicht optimierten Ausbeute von 18.5% isoliert werden. Bei diesem handelt es sich um **90·H**. Dieses Experiment zeigt also, dass es möglich ist, mittels Lithiumdiphenylphosphid **81·BF₄** reduktiv zu öffnen. Der dabei ablaufende postulierte Reaktionsmechanismus für die Bildung von **90·H** ist in Abbildung 75 dargestellt.

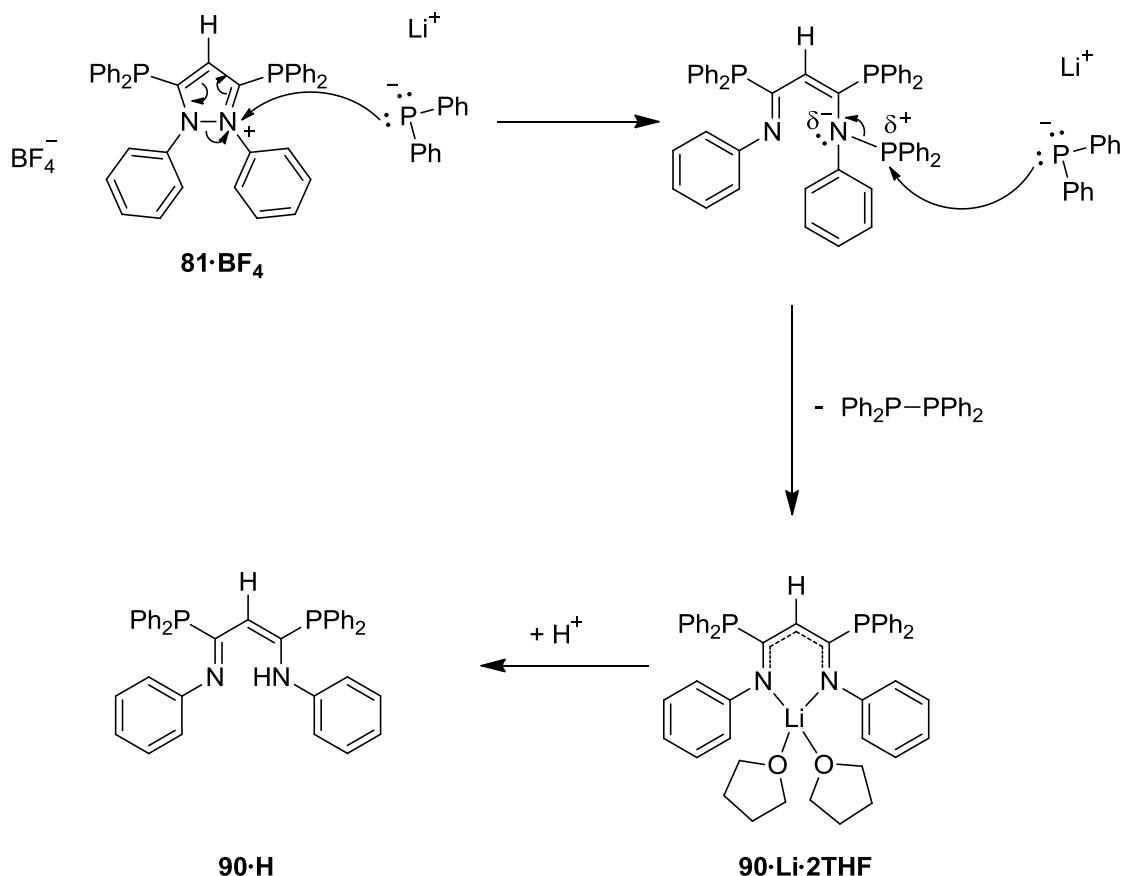
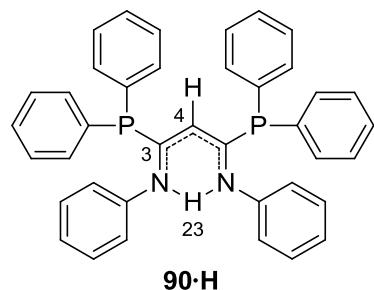
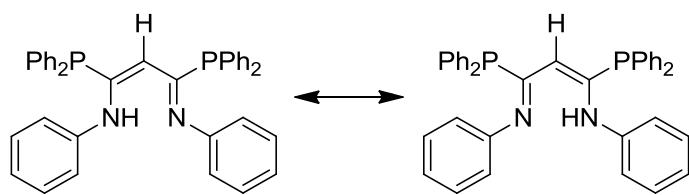


Abb. 75 Postulierter Reaktionsmechanismus für die reduktive Ringöffnung mit Lithiumdiphenylphosphid^[121]

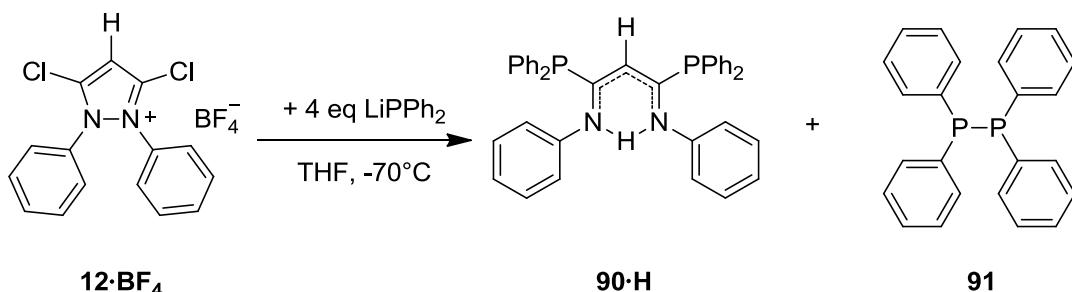
Das positiv geladene Stickstoffatom wird nukleophil vom Diphenylphosphid angegriffen. Durch eine Umlagerung innerhalb des Pyrazoliumrings kommt es dabei zu einer Ringöffnung und es bildet sich ein Intermediat. Bei diesem Intermediat greift ein weiteres Diphenylphosphid die partial positiv geladene Phosphanfunktion an und Tetraphenyldiphosphan wird eliminiert. Es wird ein Lithiumaddukt **90·Li·2THF** des β -Diketiminats erhalten, welches bei Vorhandensein einer Protonenquelle zum β -Diketimin **90·H** reagiert. Im Folgenden soll nun näher auf die NMR-spektroskopischen Daten von **90·H** eingegangen werden.



Im ^1H -NMR-Spektrum liegt das Signal des C4-Protons bei 4.80 ppm und ist aufgrund der heteronuklearen Spin-Spin-Kopplung mit den Phosphoratomen zu einem Triplet aufgespalten. Die $^3\text{J}_{\text{HP}}$ -Kopplungskonstante beträgt dabei 0.7 Hz. Auch das Signal des Ketimin-Protons (H23) ist zu einem Triplet aufgespalten. Es weist eine $^3\text{J}_{\text{HP}}$ -Kopplungskonstante von 7.0 Hz auf. Das Signal liegt im Spektrum bei 13.08 ppm. Der Vergleich mit strukturähnlichen β -Diketiminen zeigt eine ähnliche Lage im Bereich von 11.0 – 12.0 ppm. Im ^{13}C -NMR-Spektrum weist das Signal des C4-Kohlenstoffatoms eine Verschiebung von 108.5 ppm auf. Es ist zu einem Triplet aufgespalten mit einer $^2\text{J}_{\text{CP}}$ -Kopplungskonstante von 2.6 Hz. Das Signal des C3-Kohlenstoffatoms findet sich bei 163.5 ppm wieder und ist zu einem Dublett aufgespalten. Die $^1\text{J}_{\text{CP}}$ -Kopplungskonstante beträgt 30.3 Hz. Im ^{31}P -NMR-Spektrum liegt das Signal der Phosphoratome bei -11.9 ppm. Am interessantesten ist jedoch die Lage der Signale der Stickstoffatome im ^{15}N -NMR-Spektrum. Es lassen sich keine zwei verschiedenen Signale für die beiden Stickstoffatome beobachten, sondern es ist nur ein Signal im Spektrum vorhanden. Eine mögliche Erklärung hierfür ist, dass das Proton in Lösung aufgrund von Tautomerie sehr schnell zwischen beiden Stickstoffatomen fluktuiert (siehe Abb. 76).

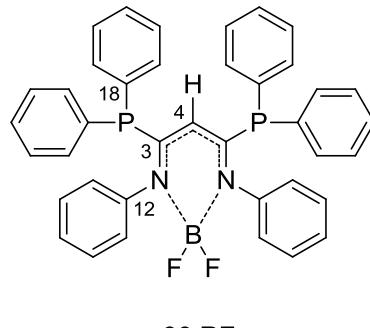
Abb. 76 Tautomere Grenzstrukturen von **90·H**

Diese Tautomerie ist für die Zeitskala des NMR-Spektrometers zu schnell, weshalb nur ein gemitteltes Signal für beide Stickstoffatome gemessen wird. Das Signal für beide Stickstoffatome liegt bei 220.9 ppm. Im Vergleich zu den typischen Verschiebungen eines Iminstickstoffs (ca. 330 ppm) und eines Enaminstickstoffs (ca. 80 ppm) liegt das Signal annähernd in der Mitte dazwischen.^[118] Das Ketimin-Proton von **90·H** ist also eher symmetrisch in der Mitte zwischen den beiden Stickstoffatomen positioniert und wird von beiden koordiniert. Diese Symmetrie liegt nur in Lösung vor. Der Vergleich mit der Situation im Festkörper zeigt, dass das Proton klar an dem Enaminstickstoffatom lokalisiert bzw. gebunden ist. Dadurch ist das Molekül nicht mehr symmetrisch. Allerdings zeigt sich bei der gemessenen Molekülstruktur, dass es eine Orientierung des Protons in Richtung des Iminstickstoffatoms gibt. Zusammenfassend konnte für die Reaktion des Lithiumdiphenylphosphids mit **12·BF₄** gezeigt werden, dass für die Substitution der Chloratome von **12·BF₄** zwei Äquivalente Lithiumdiphenylphosphid benötigt werden. Anhand des Kontrollexperiments zeigte sich weiterhin, dass zwei weitere Äquivalente des Lithiumdiphenylphosphids gebraucht werden, um den Pyrazoliumring reduktiv zu öffnen. Ausgehend von diesen Beobachtungen wurde deshalb die Reaktionsführung so verändert, dass **12·BF₄** direkt mit vier Äquivalenten Lithiumdiphenylphosphid umgesetzt wird.^[134] Dadurch sollte es möglich sein, eine möglichst vollständige Reaktion von **12·BF₄** zu **90·H** zu gewährleisten (siehe Abb. 77).

Abb. 77 Modifizierte Reaktionsführung für vollständige Reaktion zu **90·H**^[134]

Zunächst wurden 5 mmol des Lithiumdiphenylphosphid ausgehend von *n*-Butyllithium und Diphenylphosphan *in situ* hergestellt und dann mit 1.25 mmol von **12·BF₄** unter

Schlenkbedingungen umgesetzt. Dies geschieht bei -70 °C. Nach der Zugabe von **12·BF₄** wird für einige Zeit bei tiefer Temperatur weitergerührt und danach wird es der Reaktionslösung durch Wegnahme des Kältebads erlaubt sich möglichst langsam auf Raumtemperatur zu erwärmen. Anschließend wurde für weitere sieben Tage bei Raumtemperatur gerührt. Der erhaltene gelbe Feststoff wird abfiltriert und mit Tetrahydrofuran gewaschen. Nach einer NMR-spektroskopischen Untersuchung des gelben Feststoffs zeigt sich, dass es sich nicht um das gewünschte Produkt **90·H** handelt. Im ³¹P-NMR-Spektrum befindet sich ein einziges Signal bei -7.68 ppm, während das für **90·H** erwartete Signal bei -11.9 ppm liegen müsste. Erst nach einer massenspektrometrischen Untersuchung konnte die unbekannte Verbindung identifiziert werden. Es handelt sich dabei um das BF₂-Addukt **90·BF₂**, bei dem das BF₂ zwischen beiden Stickstoffatome positioniert ist und von diesen chelatisiert wird.



90·BF₂

Im Massenspektrum findet sich der Molekülpeak von **90·BF₂** bei 638.14 m/z. Es ist davon auszugehen, dass sich das BF₂-Addukt durch eine Reaktion des β-Diketiminats mit dem Tetrafluoroborat-Anion von **12·BF₄** bildet. Dies ist nicht das erste Mal, dass eine Chelatisierung von BF₂ durch die Reaktion des BF₄-Anions mit einem β-Diketiminat beobachtet wurde.^[105] Dass es sich bei dem gelben Feststoff um **90·BF₂** handelt, lässt sich anhand der NMR-spektroskopischen Daten beweisen. Im ¹⁹F-NMR-Spektrum lässt sich ein Quartett von Triplets bei -129.8 ppm beobachten. Die Quartettaufspaltung bei diesem Signal wird durch die heteronukleare Spin-Spin-Kopplung des Bors mit den Fluoratomen hervorgerufen (siehe Abb. 78). Die ¹J_{BF}-Kopplungskonstante beträgt 30 Hz. Durch die zusätzliche heteronukleare Spin-Spin-Kopplung der Phosphoratome mit den Fluoratomen spaltet das Quartett zu einem Triplett als Feinstruktur auf. Es wird eine ⁴J_{PF}-Kopplungskonstante von 3.9 Hz gemessen.

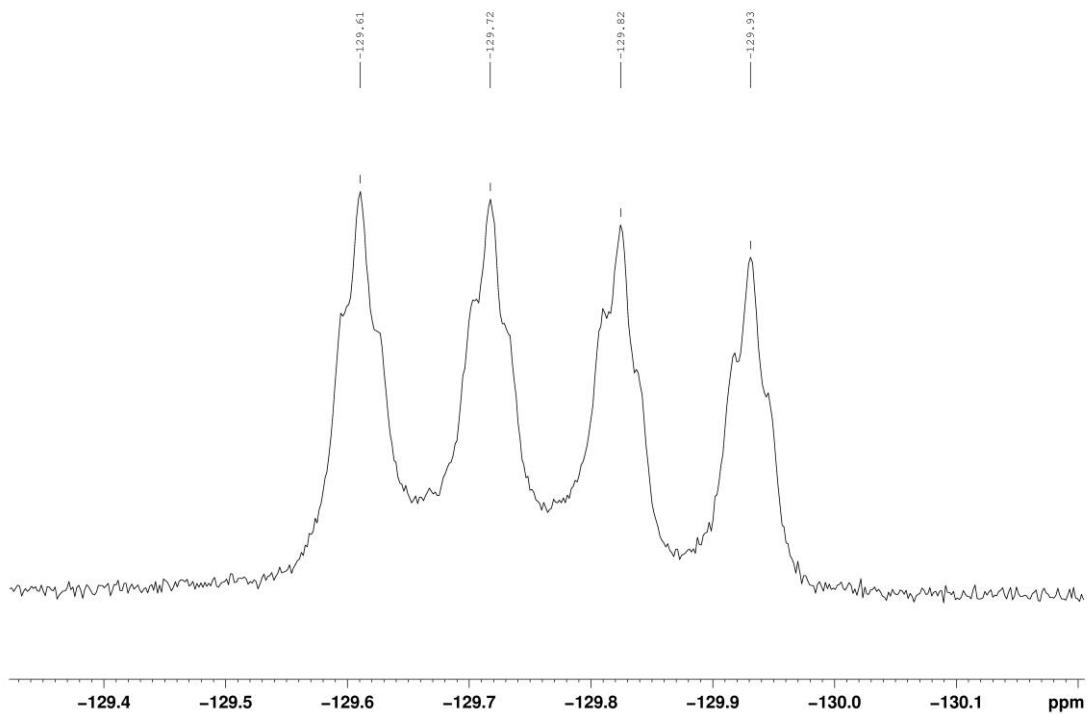


Abb. 78 BF_2 -Signal im ^{19}F -NMR-Spektrum von **90**· BF_2 ^[134]

Im ^1H -NMR-Spektrum findet sich das Signal des C4-Protons bei 5.03 ppm wieder. Es ist zu einem Triplet aufgespalten aufgrund der heteronuklearen Spin-Spin-Kopplung der Phosphoratome mit dem Proton. Die $^3J_{\text{HP}}$ -Kopplungskonstante beträgt 0.8 Hz. Im ^{13}C -NMR-Spektrum liegt das Signal des C4-Kohlenstoffatoms bei 104.8 ppm. Es ist ein Singulett, obwohl ein Dublett aufgrund der Kopplung mit den Phosphoratomen zu erwarten wäre. Der Vergleich mit **90**·H zeigt, dass in diesen Systemen die $^2J_{\text{CP}}$ -Kopplungskonstante sehr klein ausfällt. Das Singulett hat im Spektrum eine Peak-Halbwertsbreite von 13.3 Hz. Um eine Aufspaltung zu sehen, muss die Kopplungskonstante oberhalb von 6.7 Hz liegen. Die Kopplungskonstante scheint in diesem Fall jedoch den Wert zu unterschreiten und deshalb ist nur ein Singulett zu erkennen. Das Signal für C12 ist zu einem Dublett aufgespalten mit einer $^3J_{\text{CP}}$ -Kopplungskonstante von 7.3 Hz. Es liegt im Spektrum bei 141.6 ppm. Das C18-Signal ist ebenfalls zu einem Dublett aufgespalten und liegt im Spektrum bei 133.0 ppm. Es weist eine $^1J_{\text{CP}}$ -Kopplungskonstante von 9.3 Hz auf. Typischerweise ist das C3-Kohlenstoffatom am stärksten verschoben. Das Signal von C3 liegt bei 170.2 ppm und ist zu einem Dublett aufgespalten. Die zugehörige $^1J_{\text{CP}}$ -Kopplungskonstante ist 25.1 Hz groß. Im ^{31}P -NMR-Spektrum liegt das Signal für die Phosphoratome bei -7.68 ppm. Die Stickstoffatome zeigen im ^{15}N -NMR-Spektrum ein Signal bei 177.2 ppm. Für die Bildung von **90**· BF_2 lassen sich

zwei verschiedene Reaktionsmechanismen postulieren. Bei der ersten Variante greift das freie β -Diketiminat das Tetrafluoroborat nukleophil an. Dabei wird ein Fluorid-Ion eliminiert und es kommt zu der Bildung eines Intermediats **92**. Aus diesem wird ein weiteres Fluorid-Ion eliminiert und **90·BF₂** wird erhalten. Die treibende Kraft für die Eliminierung ist wahrscheinlich der Erhalt eines neutralen Moleküls (siehe Abb. 79).

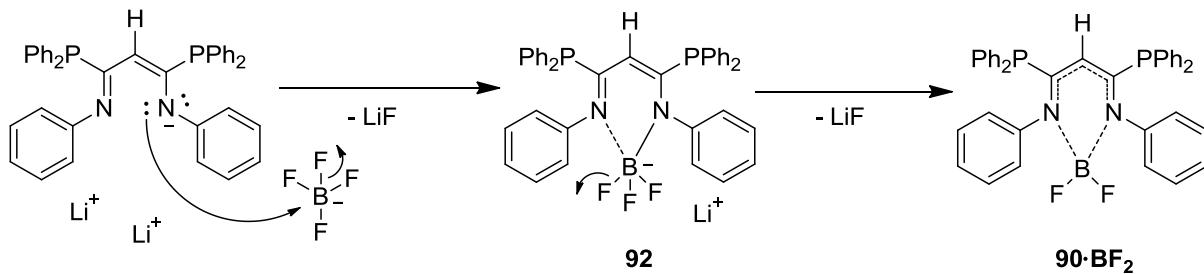


Abb. 79 Postulierter Reaktionsmechanismus von **90·BF₂** (Variante 1)^[134]

Bei der zweiten postulierten Variante greift möglicherweise zunächst das Phosphid des Tetrafluoroborat nukleophil an und es entsteht unter Eliminierung eines Fluorid-Ions das Intermediat **93**. Dieses wird dann im nächsten Schritt von dem freien β -Diketiminat nukleophil angegriffen. Dabei spaltet sich das Diphenylphosphid ab und es wird das Intermediat **92** erhalten. Aus diesem wird genau wie bei Variante 1 ein weiteres Fluorid-Ion eliminiert und **90·BF₂** erhalten (siehe Abb. 80).

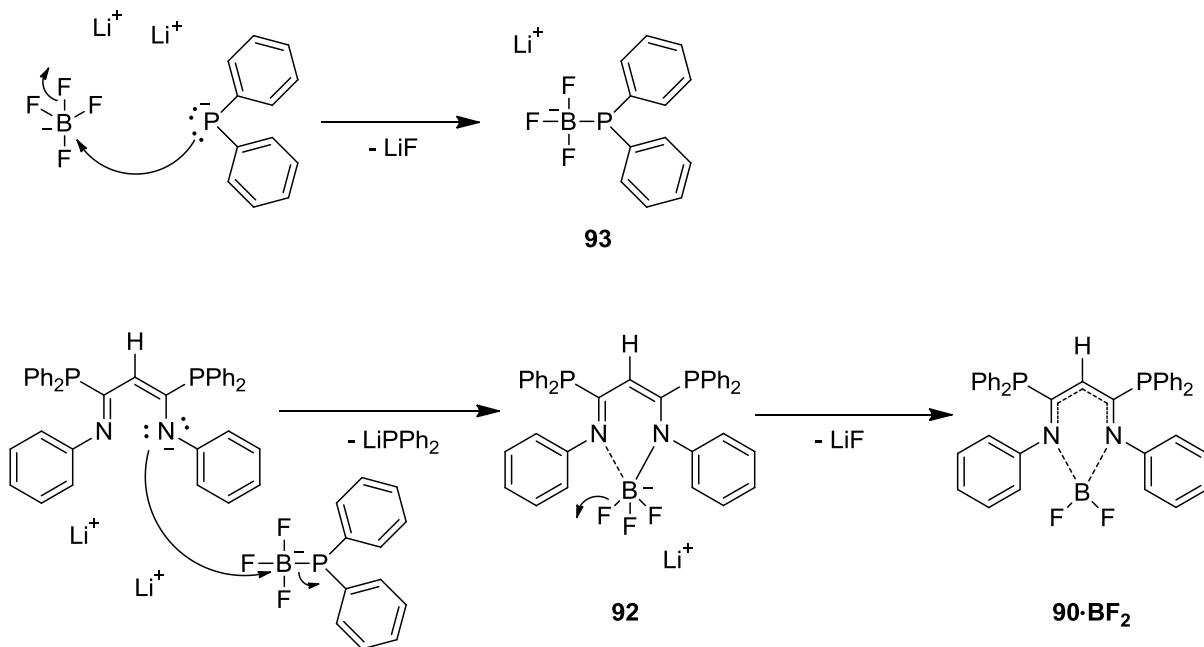


Abb. 80 Postulierter Reaktionsmechanismus von **90·BF₂** mit LiPPh_2 Beteiligung (Variante 2)^[134]

Interessanterweise scheint die Bildung von **90·BF₂** möglicherweise von der eingesetzten Menge an Lithiumdiphenylphosphid abhängig zu sein.

Bei den ersten Versuchen aus **12·BF₄** das 1,2-Diphenyl-3,5-bis(diphenylphosphido)-pyrazoliumtetrafluoroborat **81·BF₄** herzustellen, wurden nur zwei Äquivalente an Lithiumdiphenylphosphid verwendet. Als Produkte wurden dabei das (Z)-N-((E)-1,3-bis(diphenylphosphino)-3-(phenylamino)allylidene)-anilin **90·H** sowie **81·BF₄** erhalten. Bei der Verwendung von vier Äquivalenten Lithiumdiphenylphosphid wurde ausschließlich **90·BF₂** erhalten. Die Ausbeute beträgt dabei 95.3%. Dies könnte ein Hinweis auf die Beteiligung des Lithiumdiphenylphosphids am Reaktionsmechanismus sein und würde für den postulierten Reaktionsmechanismus 2 sprechen. Um die Bildung von **90·BF₂** zu verhindern, wurde **12·PF₆** synthetisiert.^[134] Es hat sich gezeigt, dass das Hexafluorophosphat nicht reaktiv genug ist um die Bildung eines PF₄-Addukts zu bevorzugen. Die Umsetzung von **12·PF₆** mit vier Äquivalenten Lithiumdiphenylphosphid brachte das erwünschte Ergebnis. Es gelang sogar das Lithiumaddukt **90·Li·2THF** zu isolieren (siehe Abb. 81).

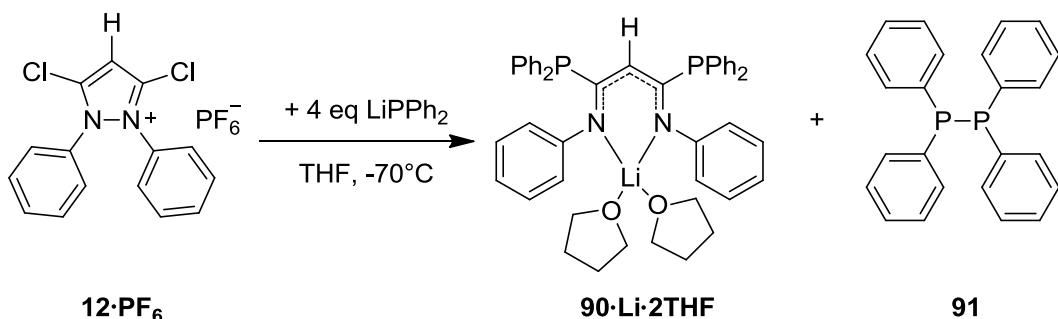
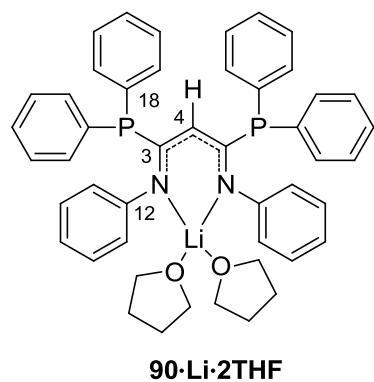


Abb. 81 Synthese des Lithiumaddukts 91^[135]

90·Li·2THF wird dabei in einer nicht optimierten Ausbeute von 26.8 % als gelber Feststoff erhalten. **90·Li·2THF** konnte anhand der NMR-spektroskopischen Daten eindeutig charakterisiert werden.



Im ^1H -NMR-Spektrum liegt das Signal des C4-Protons bei 4.53 ppm. Es liegt als Singulett vor. Dies ist verwunderlich, da aufgrund der heteronuklearen Spin-Spin-Kopplung mit den Phosphoratomen ein Dublett erwartet wird. Bei einer genauen Betrachtung wird der mögliche

Grund hierfür klar. Das Singulett hat eine Peak-Halbwertsbreite von 5.26 Hz. Dem entsprechend muss der Wert für die Kopplungskonstante mindestens oberhalb von 2.63 Hz liegen, damit eine Kopplung sichtbar wird. Dies scheint hier nicht der Fall zu sein. Im ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt das C4-Kohlenstoffatom ein Signal in Form eines Multipletts bei 108.4 ppm. Das Signal des C18-Kohlenstoffatoms ist zu einem Dublett aufgespalten und liegt bei 139.0 ppm. Die $^{1}\text{J}_{\text{CP}}$ -Kopplungskonstante beträgt 16.0 Hz. Auch das Signal des C12-Kohlenstoffatoms ist aufgrund Kopplung zum Phosphor zu einem Dublett aufgespalten. C12 zeigt eine Resonanz bei 154.5 ppm. Die zugehörige $^{3}\text{J}_{\text{CP}}$ -Kopplungskonstante weist einen Wert von 17.9 Hz auf. Das Signal des C3-Kohlenstoffatoms ist mit 163.0 ppm am stärksten verschoben. Der Grund hierfür ist die direkte Nachbarschaft zu dem Phosphor- sowie Stickstoffatom. Auch das Signal des C3 zeigt eine Aufspaltung zu einem Dublett. Die $^{1}\text{J}_{\text{CP}}$ -Kopplungskonstante beträgt 29.7 Hz. Im ^{31}P -NMR-Spektrum zeigen die Phosphoratome eine Resonanz bei -7.78 ppm. Im ^{15}N -NMR-Spektrum liegt das Signal der Stickstoffatome bei 256.6 ppm.

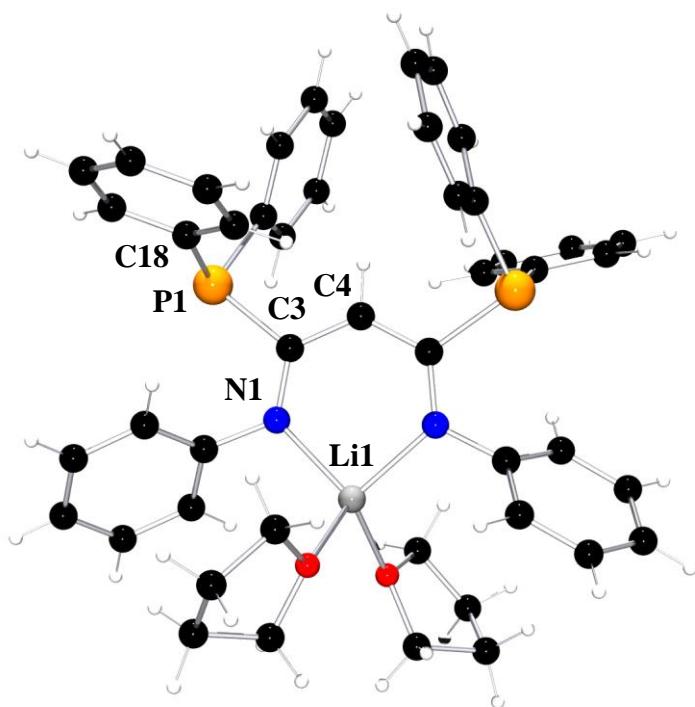


Abb. 82 Molekülstruktur **90·Li·2THF**^[135]

Es gelang rote Kristalle von **90·Li·2THF** durch das Überschichten einer gesättigten Tetrahydrofuran-Lösung mit *n*-Hexan zu erhalten. **90·Li·2THF** kristallisierte dabei in der

monoklinen Raumgruppe C2/c mit 4 Molekülen pro Elementarzelle. Die Elementarzelle hat folgende Gitterparameter: $a = 14.544(1)$, $b = 22.685(2)$, $c = 13.568(1)$ Å, sowie $\beta = 84.759(2)^\circ$. In Tabelle 28 sind ausgewählte Bindungslängen und – winkel aufgeführt:

Tabelle 28 Ausgewählte Längen [Å] und Winkel [°] von **90·Li·2THF**

C(4)-C(3)	C(3)-N(1)	C(3)-P(1)
1.408(2)	1.321(2)	1.890(2)
Li(1)-N(1)	\sum Winkel P(1)	C(3)-C(4)-C(3`)
1.997(4)	306.6	128.6(2)

Solange keine andere Quelle genannt wird, werden Bindungslängen zum Vergleich aus den *International Tables for Crystallography* für die Diskussion verwendet. Die Bindungslänge der C(4)-C(3)-Bindung liegt zwischen der typischen Bindungslänge einer C-C-Einfachbindung und einer C-C-Doppelbindung. Auch die Bindungslänge der C(3)-N(1)-Bindung liegt ungefähr zwischen einer C-N-Einfachbindung und einer C-N-Doppelbindung. Dies liegt an der Konjugation im β -Diketiminat-Liganden. Bei näherer Betrachtung der C(3)-P(1)-Bindungslänge fällt auf, dass es sich hierbei um eine typische C-P-Einfachbindung handelt. Im Vergleich zu den Bindungslängen von **90·H** zeigen sich ähnliche Bindungslängen, wobei die Bindungslängen von **90·Li·2THF** aufgrund der Delokalisierung des β -Diketiminats kürzer sind. Die Li(1)-N(1)-Bindung weist eine Bindungslänge von 1.997(4) Å auf. Literaturbekannte β -Diketiminat-Lithium-Komplexe haben Bindungslängen für die Li-N-Bindung im Bereich von 1.90 – 1.97 Å.^[136-140] Die Summe der Winkel um das Phosphoratom entspricht 306.6°. Der Vergleich mit **81·BF₄** und **90·H** zeigt ähnliche Werte. Der C(3)-C(4)-C(3`)-Bindungswinkel beträgt 128.6(2)°. Bei der Synthese von **90·Li·2THF** konnte von *G. Pasynkov* eine Nebenreaktion beobachtet werden, falls eine ausreichende Menge Sauerstoff in Kontakt mit der Reaktionslösung tritt.^[135] Über die Geschwindigkeit der Reaktion kann keine Aussage getroffen werden. Allerdings konnten bei einem Versuche **90·Li·2THF** zu kristallisieren farblose Kristalle erhalten werden. Diese ließen sich mittel Einkristall-Röntgenstrukturanalyse charakterisieren. Es handelt sich dabei um das $[\text{Li}_6(\text{O}_2\text{PPh}_2)_3(\mu_3\text{-Cl})_2(\text{THF})_6]\text{PF}_6$ **94** (siehe Abb. 83). **94** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe C2/c mit vier Molekülen pro Elementarzelle. Die Elementarzelle hat folgende Gitterparameter: $a = 15.847(1)$, $b = 20.903(1)$, $c = 21.892(2)$ Å, sowie $\beta = 91.357(2)^\circ$. Die Bestimmung einer

Ausbeute konnte nicht durchgeführt werden, da die genauen Reaktionsbedingungen unbekannt sind. Bei dem Versuch **94** auf gleichem Weg zu resynthetisieren konnte kein Produkt erhalten werden.

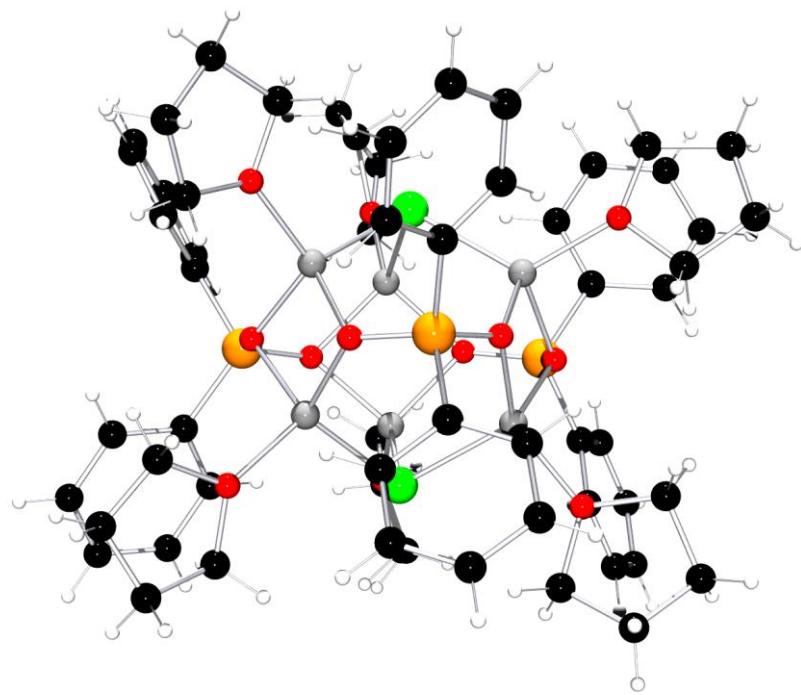


Abb. 83 Molekülstruktur **94** des $[\text{Li}_6(\text{O}_2\text{PPh}_2)_3(\mu_3\text{-Cl})_2(\text{THF})_6]\text{PF}_6$ im Kristall^[135]

94 ist ein mehrkerniger Lithiumkomplex, welcher sechs Lithiumatomen beinhaltet. An jedes der sechs Lithiumatome ist ein THF-Molekül koordiniert. Des Weiteren sind an dem Komplex drei Diphenylphosphinate und zwei Chloratome beteiligt. Die sechs Lithiumatome bilden ein Prisma, über dessen Dreiecksflächen mittig ein Chloratom jeweils drei Lithiumatome μ_3 -verbrückt. Über den Vierecksflächen des Prismas befinden sich jeweils die Diphenylphosphinate. Jedes Sauerstoffatom der Diphenylphosphinats koordiniert jeweils zwei Lithiumatome (siehe Abb. 84).

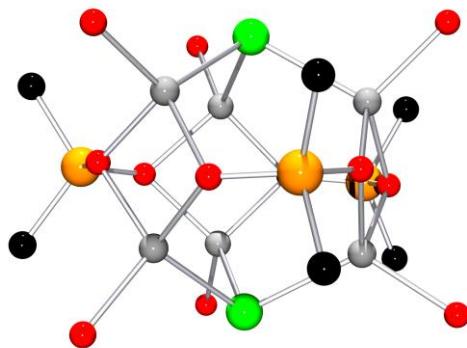
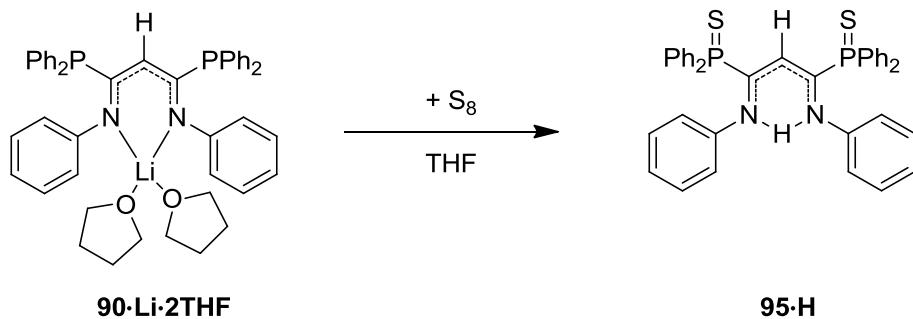
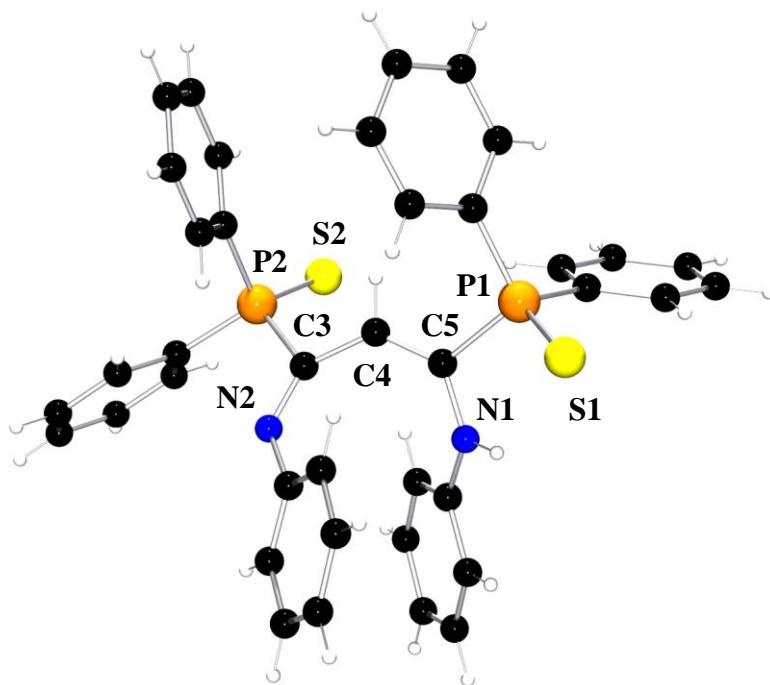


Abb. 84 Vereinfachte Darstellung der Käfigstruktur von 94

Wie in Abbildung 84 zu erkennen ist, wurde durch den in Lösung vorliegenden Sauerstoff das Diphenylphosphid oxidiert und es hat sich das Diphenylphosphinat gebildet. Hierbei ist der genaue Reaktionsmechanismus nicht bekannt. Es kann also keine genaue Aussage darüber getroffen werden, ob sich das Diphenylphosphinat direkt in Lösung bildet oder ob sich zunächst das Lithiumaddukt **90·Li·2THF** bildet, bei dem dann die Phosphanfunktionen oxidiert werden und es nachträglich zu einer Abspaltung des Diphenylphosphinats kommt. Um zu überprüfen, ob es möglich ist die Phosphoratome von **90·Li·2THF** gezielt zu oxidieren, setzte *G. Pasynkov* **90·Li·2THF** mit elementarem Schwefel S₈ um (siehe Abb. 85).^[135]

Abb. 85 Oxidation von 20 mit elementarem Schwefel zur Verbindung 95·H^[135]

Leider konnte bei der Synthese keine Ausbeute bestimmt werden. Allerdings gelang es Kristalle von **95·H** zu erhalten. Die zugehörige Molekülstruktur ist in Abbildung 86 dargestellt.

Abb. 86 Molekülstruktur 95·H im Kristall^[135]

95·H kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit 4 Molekülen pro Elementarzelle. Die Gitterparameter für die Elementarzelle sind: $a = 10.533(1)$, $b = 9.081(1)$, $c = 35.153(3)$ Å, sowie $\beta = 92.689(2)^\circ$. In Tabelle 29 sind ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel aufgeführt:

Tabelle 29 Ausgewählte Längen [Å] und Winkel [°] von 95·H

C(4)-C(5)	C(4)-C(3)	C(5)-P(1)	C(3)-P(2)
1.350(3)	1.465(2)	1.838(2)	1.850(2)
C(5)-N(1)	C(3)-N(2)	C(3)-C(4)-C(5)	
1.371(2)	1.284(2)	132.4(2)	

Die Bindungslänge der C(4)-C(5)-Bindung ist 1.350(3) Å lang. Im Vergleich zu der entsprechenden C-C-Bindung bei **90·H** (1.374(2) Å) ist sie kürzer. Auch die C(3)-N(2)-Bindung ist mit 1.284(2) Å im Vergleich zu der entsprechenden C-N-Bindung in **90·H** (1.311(2) Å) kürzer. Die C(4)-C(3)-Bindung mit 1.465(2) Å sowie die C(5)-N(1)-Bindung mit 1.371(2) Å sind im Vergleich zu den entsprechenden Bindungen von **90·H** ähnlich lang. Die

Bindungslängen der C(5)-P(1)-Bindung sowie der C(3)-P(2)-Bindung sind mit 1.838(2) bzw. 1.850(2) Å eindeutig im Bereich einer C-P-Einfachbindung.^[120] Der C(3)-C(4)-C(5)-Bindungswinkel beträgt 132.4(2)°. Im Vergleich zu dem Winkel bei **90·H** (126.8(2)°) ist er somit um ca. 8° größer. Dieser Unterschied wird wahrscheinlich durch die Schwefelsubstituenten an den Phosphoratomen ausgelöst, aufgrund des größeren Platzbedarfs. Ein weiterer Unterschied zu **90·H** ist die fehlende Orientierung des Protons am Enaminstickstoff zum anderen Stickstoffatom hin.

3.6 Untersuchung der Einsatzmöglichkeit von 3,5-disubstituierten Pyrazoliumsalzen als Katalysator

Im folgenden Kapitel sollen einige ausgewählte 3,5-Disubstituierte Pyrazoliumsalze auf ihre Einsatzmöglichkeit als Katalysator in einer asymmetrischen Katalysereaktion untersucht werden. Hierbei kam es zu einer Kooperation mit der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. René Wilhelm (Universität Paderborn). Die Kooperation bestand darin, dass einige ausgewählte 3,5-disubstituierte Pyrazoliumsalze synthetisiert wurden und von Herrn Dr. Maximilian Koppenwallner (Arbeitsgruppe Wilhelm, Universität Paderborn) dann im Rahmen einer Katalysereaktion untersucht wurden.^[141] Bei der untersuchten Katalysereaktion handelt es sich um die 1,4-konjugierte Additionsreaktion des Bis(pinacolato)diborons **97** an eine α,β -ungesättigte Substratverbindung (siehe Abb. 87). Diese wurde nach der Methode von McQuade *et al.* durchgeführt.^[142] Die Reaktion ist Cu(I)-katalysiert. Der Katalysator wird zunächst durch die Deprotonierung des Pyrazoliumsalzes mittels KHMDS in Gegenwart von Cu(I)Cl *in situ* hergestellt. Der so erhaltene Cu(I)-Komplex wird dann zu einer Toluol-Lösung aus **96**, **97** und Natrium-tertbutanolat gegeben. Es wird das BPin-Additionsprodukt **98** erhalten, welches nach einer säulenchromatographischen Aufreinigung und Isolierung in einem weiteren Reaktionsschritt zu dem entsprechenden Alkohol **99** oxidiert wird. Auch **99** wird säulenchromatographisch aufgereinigt. Die nachträgliche Oxidation von **98** zu **99** ist normalerweise notwendig, da der erhaltene Alkohol zur Bestimmung des Enantiomerenüberschusses mittels einer chiralen HPLC verwendet wird. Da es sich allerdings bei den 3,5-disubstituierten Pyrazoliumsalzen um achirale symmetrisch substituierte Verbindungen handelt, werden dementsprechend nur racemische Gemische erhalten.

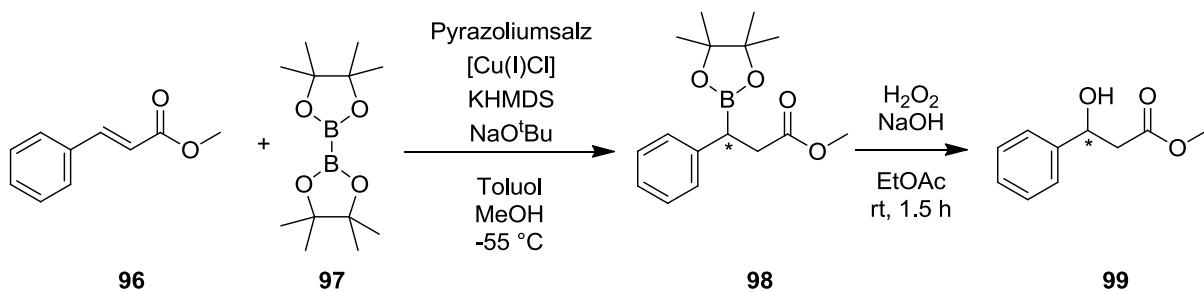


Abb. 87 Beispiel der 1,4-konjugierten Additionsreaktion von Bis(pinacolato)diboron **97** an Zimtsäuremethylester **96**^[141]

Zunächst wurden jedoch Voruntersuchungen durchgeführt, um herauszufinden, welches der Pyrazoliumsalze die höchste Ausbeute in der in Abb. 87 dargestellten Katalysereaktion erzielt und sich somit am besten als Katalysator für die Untersuchung weiterer Substratverbindungen eignet. Für die Voruntersuchung wurde als Substratverbindung Zimtsäuremethylester **96**

verwendet und die Ausbeute an BPin-Additionsprodukt **98** wurde bestimmt. Folgende 3,5-disubstituierten Pyrazoliumsalze wurden auf ihre Eignung als Katalysator untersucht (siehe Abb. 88).

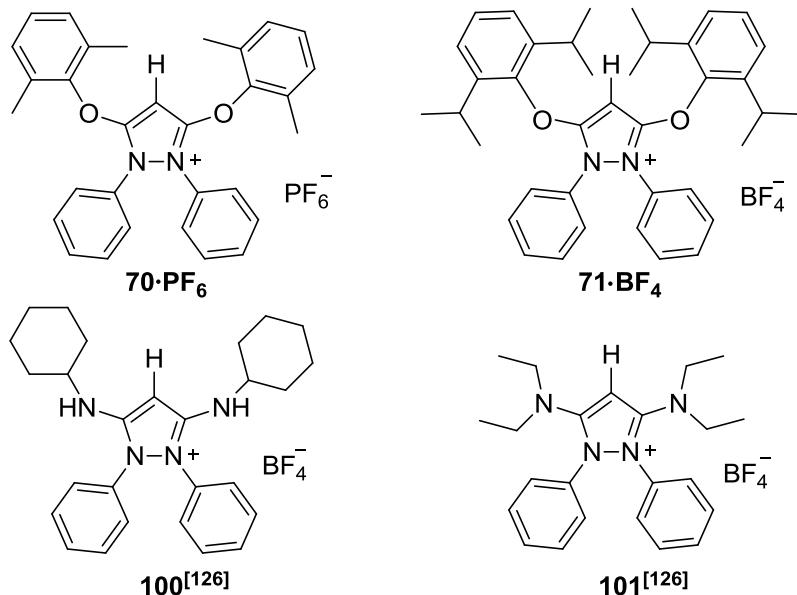


Abb. 88 Untersuchte 3,5-disubstituierte Pyrazoliumsalze^[141]

In Tabelle 30 sind die Ergebnisse der Voruntersuchungen in Form der ermittelten Ausbeuten an BPin-Additionsprodukt **98** aufgeführt:

Tabelle 30 Übersicht über Ausbeuten und Reaktionsbedingungen für die Additionsreaktion von Zimtsäuremethylester **96** mit Pyrazoliumsalzen^[141]

Pyrazoliumsalz	Lösungsmittel	Katalysator	Ausbeute [%]
70·PF₆	Toluol	Cu(I)Cl	42
	Toluol	-	58
71·BF₄	Toluol	Cu(I)Cl	49
100^[126]	Toluol	Cu(I)Cl	44
101^[126]	Toluol	Cu(I)Cl	48

Reaktionsbedingungen: 10 mol % Cu(I)Cl, 11 mol % Pyrazoliumsalz, 12 mol % KHMDS, 100 mg Substrat, 1.1 eq B₂Pin₂, 0.3 eq NaO'Bu, 2 eq MeOH in Toluol

70·BF₄ wurde als einziges Pyrazoliumsalz zusätzlich unter organokatalytischen Reaktionsbedingungen, d. h. ohne Zusatz von Cu(I)Cl, getestet. Dabei konnte eine Ausbeute von 58 % erhalten werden. Die Ausbeuten für das BPin-Addukt **98** unter Cu(I)-katalytischen Reaktionsbedingungen liegen für alle Pyrazoliumsalze um 50 %. Der Vergleich mit einem Standardkatalysator in Form eines N-heterozyklischen Carbens zeigt, dass dieser eine höhere Aktivität und Stabilität im Vergleich zu den untersuchten Pyrazoliumsalzen haben muss, da

hier eine höhere Ausbeute von 88 % bei einer niedrigeren Katalysatorbeladung von nur 1 mol % erzielt wurde.^[141] Als Ergebnis der Voruntersuchungen lässt sich somit sagen, dass sich die getesteten 3,5-disubstituierten Pyrazoliumsalze als Katalysator für die untersuchte Katalysereaktion annähernd gleich gut eignen, im Vergleich zu einem Standardkatalysator aber weniger effizient sind. Im nächsten Schritt wurde die Katalysereaktion mit verschiedenen α, β -ungesättigten Substratverbindungen durchgeführt (siehe Abb. 89). Als Substratverbindungen wurden folgende Moleküle verwendet:

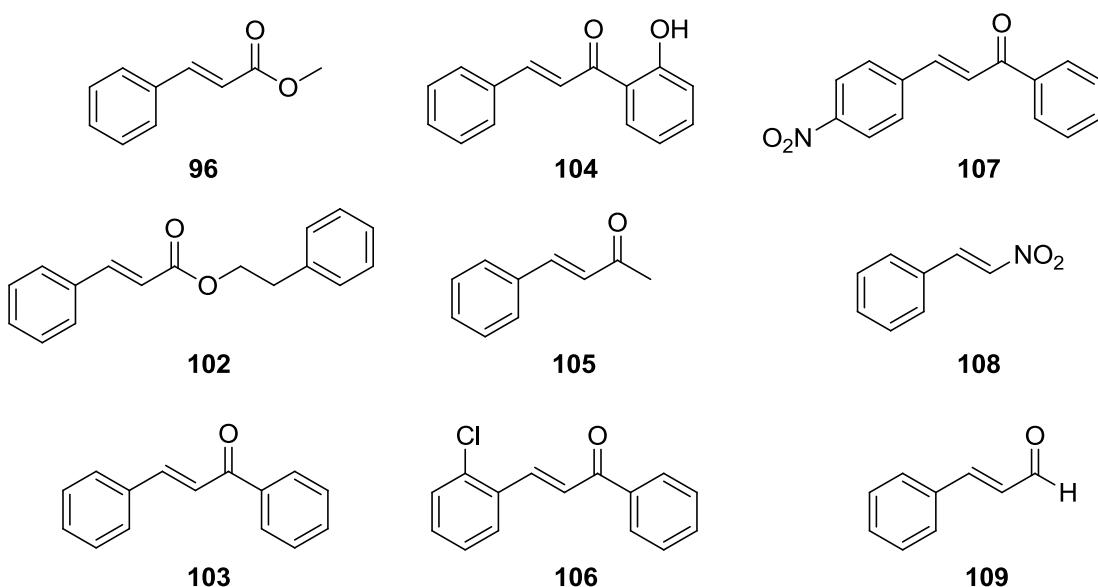


Abb. 89 Im Rahmen der 1,4-konjugierten Additionsreaktion verwendete Substratverbindungen^[141]

In Tabelle 31 sind die Ausbeuten der Katalysereaktion für die einzelnen Substratverbindungen aufgeführt:

Tabelle 31 Übersicht über Ausbeuten für die 1,4-konjugierte Additionsreaktion an α,β -ungesättigten Substratverbindungen^[141]

Substratverbindung	Pyrazoliumsalz	Ausbeute [%]	Oxidationsausbeute [%]
96	71·BF₄	49	n.b.
102	70·PF₆	14	76
103	70·PF₆	93	66
104	100	59	n.b.
105	71·BF₄	78	91
106	71·BF₄	-	-
107	71·BF₄	-	-
108	71·BF₄	-	-
109	71·BF₄	-	-

Als Katalysator wurde hauptsächlich **71·BF₄** eingesetzt. Anhand der Reaktionsbedingungen ist zu erkennen, dass die Katalysatorbeladung im Vergleich zu den Voruntersuchungen auf 15 mol % erhöht wurde. Dadurch sollte eine höhere Ausbeute an BPin-Additionsprodukt **98** erzielt werden. Bei den verwendeten Substratverbindungen handelt es sich um funktionalisierte Ketone **103 - 107**, Ester **96, 102** sowie einem Aldehyd **109** und einer Nitroverbindung **108** (siehe Abb. 89). Wie zu erkennen ist, liegen die Ausbeuten an BPin-Additionsprodukt **98** für die Substratverbindungen **103 – 105** zwischen 59 – 93 %. Nur bei der Substratverbindung **102** wird eine niedrige Ausbeute von 14 % erhalten. Für die Substratverbindungen **106 – 109** konnten keine BPin-Additionsprodukte isoliert werden. Auch anhand der ¹H-NMR-Daten ließ sich keine Produktbildung beobachten.^[141]

4. Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden neue 3,5-disubstituierte Pyrazoliumsalze mit Heteroatomsubstituenten in den Positionen 3 und 5 synthetisiert. Diese wurden dann mit den üblichen spektroskopischen Methoden sowie der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse charakterisiert. Es wurden zusätzlich zweidimensionale NMR-Spektren zur eindeutigen Zuordnung der einzelnen Atome aufgenommen. Dies wurde auch für schon bekannte Verbindungen durchgeführt, da diese meist keine eindeutige Zuordnung der Atome aufwiesen oder die Zuordnung der Atome fehlerhaft war. Des Weiteren wurden mittels der ^{15}N -NMR-Spektroskopie die synthetisierten Pyrazoliumsalze sowie die in der Literatur beschriebenen Verbindungen auf ihren bevorzugten Delokalisierungsmechanismus (exozyklische oder endozyklische Elektronendelokalisierung) untersucht. Als erstes stand die Synthese der Ausgangsverbindungen zu den 3,5-disubstituierten Pyrazoliumsalzen im Vordergrund. In Abbildung 90 sind diese Vorstufen dargestellt.

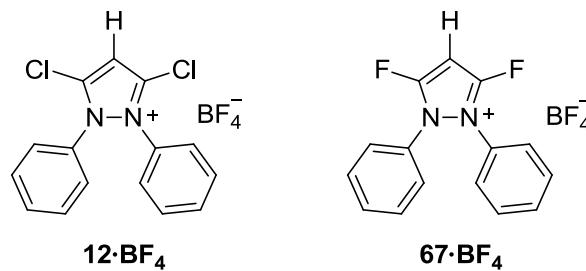


Abb. 90 Übersicht über die im Rahmen der Dissertation verwendeten Vorstufen

12·BF₄ war bereits bekannt, ist aber das wichtigste Edukt für die Synthese der 3,5-disubstituierten Pyrazoliumsalze. Es konnte für **12·BF₄** anhand der NMR Daten sowie der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse gezeigt werden, dass es sich um eine aromatische Verbindung handelt, welche über eine endozyklische Delokalisation stabilisiert wird. Außerdem konnte **12·BF₄** anhand der zweidimensionalen Spektren eindeutig charakterisiert werden. **67·BF₄** wurde nur im Rahmen der Synthese von **81·BF₄** verwendet, da dieses ausgehend von **12** nicht zugänglich war. Der Grund ist die verminderte Azidität des Diphenylphosphans, welches dadurch nicht in der Lage ist, mittels der Hilfsbase Triethylamin NEt_3 die Chlorsubstituenten von **12·BF₄** nukleophil zu substituieren. **67·BF₄** wurde durch Metathese mit AgF ausgehend von **12·BF₄** synthetisiert. Der Vergleich mit **12·BF₄** zeigte, dass es sich bei **67·BF₄** ebenfalls um eine aromatische Verbindung handelt. Es konnte weiterhin gezeigt werden, dass **67·BF₄** eine reaktive Verbindung ist, die bereits mit kleinsten Spuren an Wasser unter nukleophiler Substitution zum 1,2-Diphenyl-5-fluorpyrazol-3-on **68**

reagiert. Das analoge in der Literatur beschriebene 1,2-Diphenyl-5-chlorpyrazol-3-on **19** konnte dagegen nur durch die Umsetzung von **12·BF₄** mit NaOH erhalten werden. Die spektroskopischen Daten von **68** zeigen Besonderheiten, die im Vergleich zu den Daten von **19** diskutiert wurden. Zusätzlich gelang es erstmals von **19** eine Kristallstruktur zu erhalten.

Als nächstes wurden 3,5-disubstituierten Pyrazoliumsalze mit Heteroatomsubstituenten aus der 15. (NR₂, NHR, PR₂) und 16. Gruppe (OR, SR) in den Positionen 3 und 5 synthetisiert. Als organische Reste wurden Alkyl- und Arylgruppen verwendet. In Abbildung 91 sind die in dieser Arbeit synthetisierten 3,5-disubstituierten Pyrazoliumsalze abgebildet.

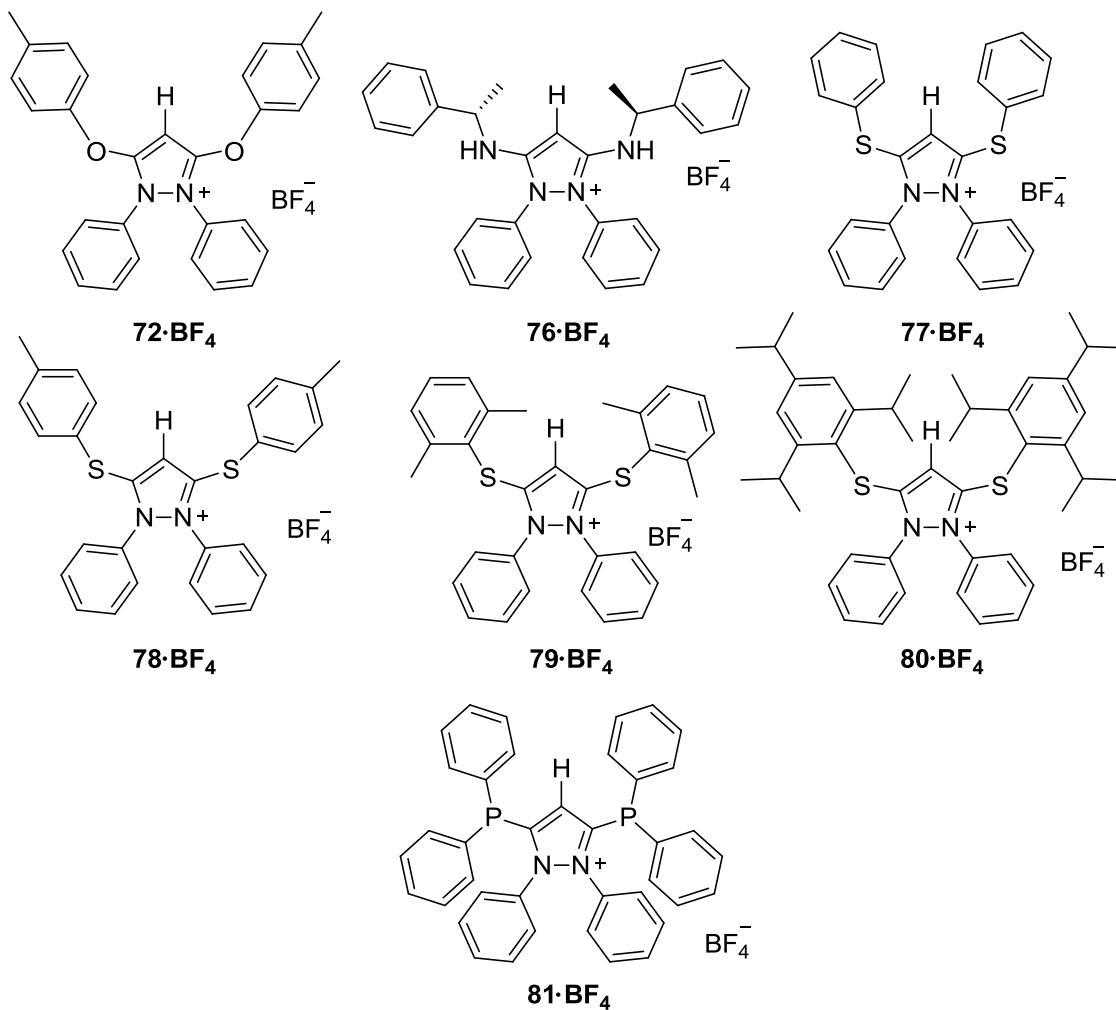


Abb. 91 Übersicht zu den in dieser Arbeit synthetisierten 3,5-disubstituierten Pyrazoliumsalze

Die Standardsynthesemethode für die 3,5-disubstituierten Pyrazoliumsalze ist die Umsetzung von **12·BF₄** mit einer H-aziden Verbindung in Gegenwart der Hilfsbase Triethylamin NEt₃. Neben den in Abbildung 91 gezeigten Pyrazoliumsalzen wurden außerdem drei bereits bekannte Verbindungen (**70·BF₄**, **71·BF₄**, **73·BF₄**) synthetisiert, um diese anhand von zweidimensionalen NMR-Spektren eindeutig zu charakterisieren. Dabei zeigte sich für das

1,2-Diphenyl-3,5-bis-(2,6-dimethylphenoxy)pyrazoliumtetrafluoroborat **70·BF₄**, dass die Signale einiger Kohlenstoffatome in der Literatur falsch zugeordnet wurden. Diese falsche Zuordnung konnte berichtigt werden. Des Weiteren wurden die fehlenden ¹⁵N-NMR-Daten ermittelt. Es konnte gezeigt werden, dass anhand der Verschiebung des Protons in der Position 4 keine quantitative Aussage über den Anteil an exozyklischer und endozyklischer Delokalisation gemacht werden kann. Um den Einfluss unterschiedlicher Substitutionsmuster des aromatischen Phenols auf die elektronischen Eigenschaften zu untersuchen, wurden die NMR-Daten der Verbindungen **71·BF₄** und **72·BF₄** mit **70·BF₄** verglichen. Der Wechsel von Methylgruppen zu Isopropylgruppen in der *ortho*-Position des Phenylrings hat keinen starken Einfluss auf die π -Donor-Fähigkeit der Substituenten und die damit hervorgerufene Verschiebung der Signale im NMR-Spektrum. Auch das Fehlen eines aliphatischen Substituenten in *ortho*-Position wie bei **72·BF₄** führte lediglich zu der Veränderung der Verschiebung des C4-Protons. Alle chemischen Verschiebungen der Kohlenstoffatome und Stickstoffatome waren annähernd gleich. Als Grund für die Änderung der Verschiebung des C4-Protons wurden daher keine elektronischen Einflüsse angenommen, sondern möglicherweise eine verminderte bzw. gehinderte Rotation der Phenoxy-substituenten in **70·BF₄** und **71·BF₄**.

Im nächsten Abschnitt wurde das bereits bekannte 1,2-Diphenyl-3,5-dimorpholino-pyrazoliumtetrafluoroborat **73·BF₄** dargestellt. Da die NMR-Daten in der Literatur nicht angegeben waren, wurden NMR-Spektren gemessen und diskutiert. Es konnte anhand des Vergleichs mit dem ebenfalls in der Literatur beschriebenen 3,5-bis(dimethylamino)-Pyrazoliumsalz gezeigt werden, dass bei **73·BF₄** wahrscheinlich die exozyklische Delokalisation der π -Elektronen überwiegt. Im Rahmen der Kooperation mit der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. René Wilhelm (Universität Paderborn) wurde das chirale Pyrazoliumsalz **76·BF₄** synthetisiert. Dabei ließ sich anhand des Vergleichs der NMR-Daten von **73·BF₄** und **76·BF₄** zeigen, dass das tertiäre Amin **73·BF₄** wohl eine ausgeprägtere Aromatizität aufweist als das sekundäre Amin **76·BF₄**.

Die Synthese von 3,5-disubstituierten Pyrazoliumsalzen mit SR-Guppen wurde im nächsten Abschnitt durchgeführt. Dabei konnte 1,2-Diphenyl-3,5-bis(thiophenoxy)-pyrazoliumtetrafluoroborat **77·BF₄** synthetisiert werden. Aufgrund der spektroskopischen Daten wurde darauf geschlossen, dass es sich bei **77·BF₄** möglicherweise um einen mit π -Donorsubstituenten ausgestatteten Aromaten handelt, bei dem die endozyklische Delokalisation überwiegt. Des Weiteren wurde, genau wie bei den phenoxy-substituierten

Pyrazoliumsalzen **70·BF₄** – **72·BF₄**, der Einfluss von Substituenten am Phenylring des Schwefels untersucht. Auch für die Verbindungen **77·BF₄** – **80·BF₄** zeigte sich, dass eine Veränderung des Substitutionsmusters am Phenylring des Schwefel keinen Einfluss auf die elektronischen Verhältnisse hat und dass bei einer *ortho*-Substitution des Phenylrings am Schwefel, eine gehinderte bzw. verminderte Rotation vermutlich der Grund für die Verschiebung des C4-Protons ist. Für **77·BF₄** – **80·BF₄** weisen die spektroskopischen Daten auf die Bevorzugung einer endozyklischen Delokalisation hin.

Um 1,2-Diphenyl-3,5-bis(diphenylphosphido)pyrazoliumtetrafluoroborat **81·BF₄** herzustellen, wurde wie bereits zuvor erwähnt **67·BF₄** als Edukt verwendet. Die spektroskopischen Daten sowie die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse deuten darauf hin, dass **81·BF₄** einen aromatischen Charakter besitzt.

Im folgenden Teil der Arbeit wurden die spektroskopischen Daten von **70·BF₄** und **79·BF₄** miteinander verglichen. Durch den Wechsel vom Sauerstoff zum schwereren Homologen Schwefel nimmt aufgrund des Größenunterschieds der p-Orbitale der Anteil an exozyklischer Delokalisation ab und dadurch wird aus der wenig aromatischen Verbindung **70·BF₄** die aromatische Verbindung **79·BF₄**. Eine Gegenüberstellung der ¹⁵N-NMR-Daten verschiedener Pyrazoliumsalze hat gezeigt, dass es möglich ist, anhand der ¹⁵N-NMR-Verschiebung für die 3,5-disubstituierten Pyrazoliumsalze, eine Aussage über die elektronischen Verhältnisse, die Aromatizität sowie die bevorzugte Art der Elektronendelokalisation zu machen. Dabei konnten die Verbindungen in zwei Gruppen eingeteilt werden. Die aromatischen Verbindungen weisen ¹⁵N-NMR-Verschiebungen zwischen 199.4 – 220.8 ppm auf, während die Verbindungen mit einer bevorzugten exozyklischen Delokalisation Signalverschiebungen zwischen 157.0 – 172.9 ppm aufweisen. Als eine Ausnahme ist das 1,2-Diphenyl-3,5-difluoropyrazoliumtetrafluoroborat **67·BF₄** zu nennen, da es eine Signalverschiebung von 177.3 ppm aufweist. Es handelt sich um eine aromatische Verbindung, deren atypische Verschiebung durch die starke Elektronegativität des Fluors hervorgerufen wird.

Im nächsten Abschnitt wurden ausgewählte 3,5-disubstituierte Pyrazoliumsalze deprotoniert. Im Fall des 1,2-Diphenyl-3,5-bis(2,6-dimethylthiophenoxy)-pyrazoliumtetrafluoroborats **79·BF₄** konnte bei der Deprotonierung mit Kalium(bis(trimethylsilyl))amid eine Umlagerungsreaktion zu dem 4-Aminochinolin **82** beobachtet werden. Außerdem konnte die Bildung eines Nebenprodukts **83** nachgewiesen werden (siehe Abb. 92).

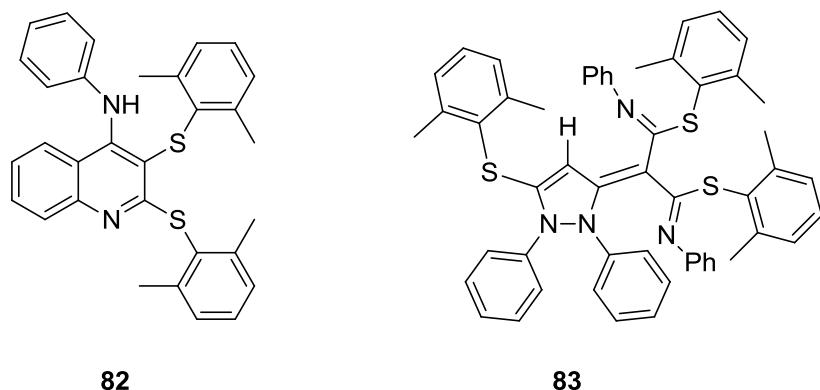


Abb. 92 Gegenüberstellung des 4-Aminochinolins 82 und des Nebenprodukts 83

Ein möglicher Mechanismus für die Umlagerung wurde postuliert und anhand der experimentell gefundenen Daten sowie eines in der Literatur beschriebenen ähnlichen Umlagerungsmechanismus plausibel erklärt. Bei der Deprotonierung von **79**·BF₄ mit *n*-Butyllithium wurde **83** als Hauptprodukt erhalten. Um einen besseren Einblick in die elektronischen Verhältnisse von **83** zu erhalten, wurden UV/Vis- sowie IR-Spektren mit berechneten Spektren, welche mittels DFT Rechnungen erhalten wurden, verglichen. Im Fall der UV/Vis-Spektren ist der qualitative Verlauf gleich. Den Peaks ließen sich dank der DFT-Rechnungen einzelne Elektronenübergänge zuordnen. Bei dem Vergleich der IR-Spektren zeigt sich oberhalb von 1500 cm⁻¹ ein qualitativ ähnlicher Verlauf des gemessenen und berechneten Spektrums. Außerdem ließen sich einige Banden im Spektrum zuordnen. Auch für die Umlagerung zu **83** wurde ein Mechanismus postuliert.

Bei der Umsetzung des 1,2-Diphenyl-3,5-dichlorpyrazoliumtetrafluoroborat **12·BF₄** mit zwei Äquivalenten Lithiumdiphenylphosphid LiPPh₂ wurde das (Z)-N-((E)-1,3-bis(diphenylphosphino)-3-(phenylamino)allylidene)-anilin **90·H** erhalten (siehe Abb. 93).

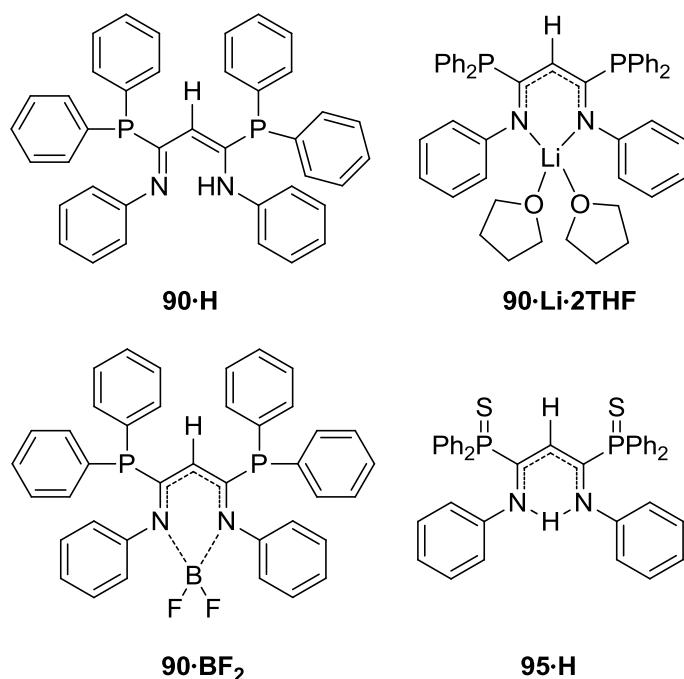


Abb. 93 Übersicht über die erhaltenen β -Diketiminatverbindungen sowie dem β -Diketimine 90·H

Es konnte außerdem gezeigt werden, dass sich bei der Umsetzung des 1,2-Diphenyl-3,5-bis(diphenylphosphido)pyrazoliumtetrafluoroborats **81**·BF₄ mit zwei Äquivalenten LiPPh₂ dasselbe Produkt durch Ringöffnung erhalten lässt. Deshalb wurde als nächstes **12**·BF₄ mit vier Äquivalenten LiPPh₂ umgesetzt. Dabei wurde allerdings nicht **90**·H erhalten, sondern es kam zu der Bildung des BF₂-Addukts **90**·BF₂ durch einen nukleophilen Angriff des β-Diketiminats auf das Gegenion Tetrafluoroborat. Diese Reaktion ist in der Literatur bekannt, in diesem Fall aber nicht gewünscht. Um dies zu umgehen, wurde das Hexafluorophosphat von **12**·PF₆ für die Reaktion verwendet. Es konnte **90**·Li·2THF erhalten werden, welches bei Vorhandensein einer Protonenquelle zu **90**·H reagiert. Bei der Synthese von **90**·Li·2THF kam es nach Zutritt von Sauerstoff zu der Bildung des mehrkernigen Lithiumkomplex [Li₆(O₂PPh₂)₃(μ₃-Cl)₂(THF)₆]PF₆ **94** als Nebenprodukt, welches durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse identifiziert werden konnte. Außerdem ließ sich durch die Oxidation von **90**·Li·2THF mit elementarem Schwefel **95**·H erhalten.

Im letzten Teil der Arbeit wurden einige 3,5-disubstituierte Pyrazoliumsalze durch Dr. Maximilian Koppenwallner im Rahmen der Kooperation mit der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. René Wilhelm (Universität Paderborn) als Katalysator für die 1,4-konjugierte Additionsreaktion des Bis(pinacolato)diborons **97** an eine α,β -ungesättigte Substratverbindung getestet. Die Katalyse ist dabei Cu(I)-katalysiert. Aufgrund der Achiralität der 3,5-disubstituierten Pyrazoliumsalze konnten nur racemische Gemische erhalten werden.

Es wurden Voruntersuchungen durchgeführt, um den besten Katalysator unter den zur Verfügung gestellten Pyrazoliumsalzen zu ermitteln. Die Ausbeuten lagen um 50%. **70·PF₆** wurde zudem unter organokatalytischen Reaktionsbedingungen getestet, indem kein Kupfer(I)-chlorid der Reaktion zugeführt wurde. Hierbei konnte eine Ausbeute von 58 % erhalten werden. Im Vergleich dazu konnten die Standardkatalysatoren (Carbene) bei einer geringeren Katalysatorbeladung eine höhere Ausbeute erzielen. Bei der Verwendung unterschiedlicher Substrate für die oben genannte Reaktion konnten entweder keine Additionsprodukte isoliert bzw. nachgewiesen werden oder es wurden Ausbeuten zwischen 14 - 93 % erhalten.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass es sich bei den 3,5-disubstituierten Pyrazoliumsalzen um eine interessante Substanzklasse handelt, bei der die Variation der Substituenten weiter untersucht werden sollte. Dabei könnten 3,5-disubstituierte Pyrazoliumsalze mit unterschiedlichen Substituenten in den Positionen 3 und 5 einen neuen Einblick in die elektronischen Verhältnisse des Systems ermöglichen. Einige Beispiele gemischt substituierter Pyrazoliumsalze sind in der Literatur bereits beschrieben.^[124, 123] Der Einsatz von **83**, **90·Li·2THF** sowie **95·H** als Ligand muss genauer untersucht werden, da es sich um interessante Liganden mit neuen Substitutionsmustern handelt. Da es im Fall von **90·H** zu einer Ringöffnung zum β -Diketimin kam, wäre für die Zukunft eine Untersuchung, ob sich andere 3,5-disubstituierte Pyrazoliumsalze mit anderen Heteroatomen in den Positionen 3 und 5 ebenfalls öffnen lassen, sehr interessant. Dies würde zu neuen β -Diketiminaten führen, deren Substitutionsmuster bis jetzt noch nicht bekannt ist. Die Synthese von 3,5-disubstituierten Pyrazoliumsalzen mit chiralen Substituenten in den Positionen 3 und 5 könnte den Einsatz als (Organo-)Katalysator in chiralen Katalysen interessant machen.

5. Experimenteller Teil

5.1 Allgemeine Arbeitstechniken und Reaktionsapparaturen

Alle Synthesen wurden mit Glasgeräten durchgeführt, welche in einem Trockenschränk bei 130 °C ausgeheizt wurden. Soweit erforderlich wurde unter Schlenkbedingungen mittels einer Argonatmosphäre oder durch Verwendung eines Handschuharbeitskastens mit Stickstoffatmosphäre gearbeitet. Die verwendeten Lösungsmittel wurden entweder nach Literaturangaben^[143] getrocknet oder aus der Lösungsmitteltrocknungsanlage der Firma MBraun entnommen. Die Lösungsmittel wurden soweit erforderlich vor der Verwendung entgast.

5.2 Analytische und spektroskopische Messmethoden

NMR-Spektroskopie

Für die Messungen der ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren wurde das Kernresonanzspektrometer *Avance 500* der Firma *Bruker* verwendet. Dabei wird für die ¹H-NMR-Spektren eine Frequenz von 500 MHz sowie für die ¹³C-NMR-Spektren eine Frequenz von 125 MHz verwendet. Die chemischen Verschiebungen beziehen sich auf die δ-Skala und sind in ppm angegeben. Die Kopplungskonstanten werden in Hz angegeben. Die Verbindungen wurden für die Messung in einem geeigneten deuterierten Lösungsmittel gelöst. Die verwendeten deuterierten Lösungsmittel sind jeweils bei der Verbindung angegeben. Als interner Standard werden für die ¹H-NMR-Spektren die Signale der Restprotonen des nichtdeuterierten Anteils des Lösungsmittels verwendet. Für die ¹³C-NMR-Spektren werden die Signale des deuterierten Lösungsmittels zur Kalibrierung verwendet. Des Weiteren wurden ³¹P-NMR-Spektren bei einer Frequenz von 202.4 MHz sowie ¹⁵N-NMR-Spektren bei einer Frequenz von 50.7 MHz aufgenommen. Für die ³¹P-NMR-Spektren wird eine 85% Phosphorsäure H₃PO₄ als interner Standard verwendet. Im Fall der ¹⁵N-NMR-Spektren ist Ammoniak der verwendete Standard. Zur genauen Zuordnung der einzelnen Signale zu den zugehörigen Atomen wurden zweidimensionale NMR-Spektren wie z. B. HSQC, HMQC, HMBC sowie COSY gemessen. Als Besonderheit ist zu erwähnen, dass die ¹⁵N-Resonanzen invers mittels ¹⁵N-HMBC-Spektren ermittelt wurden. Das Kernresonanzspektrometer *Avance 300* der Firma *Bruker* wurde für die Messung der ¹⁹F-NMR-Spektren verwendet. Hierbei wurde eine Frequenz von 282.4 MHz verwendet. Als interner Standard wird das Trichlorfluormethan CFCl₃ verwendet.

IR

Für die Aufnahme der Infrarotspektren wurde das FT-IR-Spektrometer *Vertex 70* der Firma *Bruker* verwendet. Die Produkte wurden dabei entweder als KBr-Pressling oder mittels ATR-Technik vermessen.

Massenspektroskopie

Für die Aufnahme der EI-Massenspektren sowie der CI-Massenspektren wurde das hochauflösende Sektorfeld-Massenspektrometer DFS der Firma *Thermo Scientific* verwendet. Dabei wurde eine Elektronenenergie von 70 eV sowie eine Quellentemperatur von 200 °C bei den EI-Messungen verwendet. Die CI-Messungen wurden mit einer Elektronenenergie von 150 eV und einer Quellentemperatur von 80 °C durchgeführt. Als Reaktandgas wurde bei den CI-Messungen *iso*-Butan benutzt. Die Aufnahme der ESI-Massenspektren erfolgte unter Verwendung des Quadropol-Flugzeit-Massenspektrometers oa-QToF *Synapt 2G* der Firma *Waters*.

Einkristall-Röntgenstrukturanalyse

Die Intensitätsdaten für die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse wurden mit einem Diffraktometer des Typs *Bruker AXS SMART APEX* bei 130(2) bzw. 120(2) K gemessen. Es wurde dabei eine MoK α -Strahlung ($\varphi=0.71073$ Å) sowie ein Graphit-Monochromator verwendet. Für die erhaltenen Daten wurden eine Datenreduktion sowie eine Absorptionskorrektur durchgeführt.^[144] Mittels direkten und konventionellen Fouriermethoden konnten anschließend die Strukturen gelöst und verfeinert werden. Die Struktur **S4** wurde von Herrn Dr. Christoph Wölper an der Universität Duisburg-Essen gemessen. Als Diffraktometer wurde ein *Bruker D8 KAPPA APEX II* verwendet. Die Intensitätsdaten wurden bei 100(2) K aufgenommen. Es wurde eine MoK α -Strahlung ($\varphi=0.71073$ Å) verwendet. Für die erhaltenen Daten wurden eine Datenreduktion sowie eine Absorptionskorrektur durchgeführt. Mittels direkten und konventionellen Fouriermethoden konnten anschließend die Strukturen gelöst und verfeinert werden.

Elementaranalyse

Für die Elementaranalysen wurde ein „vario MICRO Cube“-Analysator der Firma *Elementar* verwendet.

UV/Vis-Spektroskopie

Zur Aufnahme der UV/Vis-Spektren wurde das Spektrometer *Cary 50* der Firma *Varian* verwendet. Die Messung erfolgte bei Raumtemperatur und als Lösungsmittel wurde Dichlormethan verwendet. Die Zuordnung der Übergänge erfolgte anhand von DFT-Rechnungen.

DFT-Rechnungen

Die DFT-Rechnungen wurden mit dem Programm paket *Gaussian09* durchgeführt.^[145] Dabei verwendete Basissätze und Funktionale wurden, wie in Gaussian implementiert, benutzt. Als Grundlage für die Optimierung der Molekülgeometrie wurde die gemessene Molekülstruktur aus der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse verwendet. Die IR-Spektren zeigten keine negativen Frequenzen zur Sicherstellung eines lokalen Minimums. Basissatz-Funktional-Kombinationen sind bei den einzelnen Berechnungen angegeben. Die Berechnungen wurden für das Molekül im Vakuum durchgeführt, ohne Berücksichtigung von Lösungsmittelmodellen und Korrektur der Dispersionseffekte. Die Rechnungen wurden von Herrn Dr. Alexander Oppermann durchgeführt.

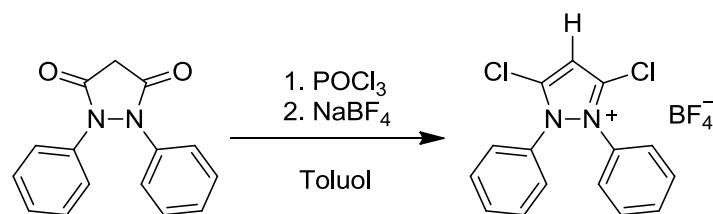
5.3 Verwendete Chemikalien

Die für die Synthesen verwendeten Chemikalien wurden von den Firmen Fluka, Sigma Aldrich, TCI, Fischer Scientific und Acros bezogen und ohne weitere Aufreinigung eingesetzt. Die durch die Synthesen erhaltenen Vorstufen und Folgeprodukte wurden entweder nach Literaturangaben gekocht oder von den Literaturangaben abgeleitet und gegebenenfalls modifiziert.

5.4 Durchgeführte Synthesen

5.4.1 Synthese und Charakterisierung der Vorstufen

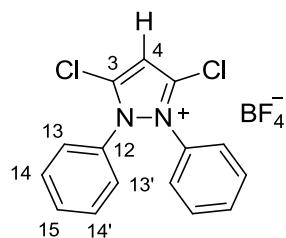
Darstellung des 1,2-Diphenyl-3,5-dichlorpyrazoliumtetrafluoroborats



Es werden 17.13 g (67.9 mmol) des 1,2-Diphenyl-3,5-pyrazolidindions in 120 ml abs. Toluol suspendiert. Dazu werden 42.5 g (277.2 mmol) Phosphoroxidtrichlorid gegeben und die

Reaktionslösung wird für drei Stunden unter Rückfluss erhitzt. Danach werden der auf Raumtemperatur abgekühlten Reaktionslösung 150 ml Wasser hinzugefügt. Die Hydrolyse ist eine stark exotherme Reaktion und sollte vorsichtig durchgeführt werden. Als Nächstes werden 100 ml einer gesättigten Natriumchloridlösung dem Zweiphasen-Gemisch hinzugefügt. Die Phasen werden voneinander getrennt und die wässrige Phase wird verworfen. Die erhaltene rote organische Phase wird mit einer Lösung aus 16.3 g (148.4 mmol) Natriumtetrafluoroborat in 60 ml Wasser versetzt. Es fällt ein farbloser Feststoff aus. Dieser wird abfiltriert und anschließend mehrmals mit Wasser sowie viermal mit je 25 ml Ethanol gewaschen. Zuletzt wird der Feststoff viermal mit je 25 ml Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das 1,2-Diphenyl-3,5-dichlorpyrazoliumtetrafluoroborat wird als farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 20.6 g (80.5% der Theorie)



$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN): $\delta(\text{ppm}) = 7.45$ (s, 1H, H^4), $7.51 - 7.56$ (m, 4H, H^{13} , $\text{H}^{13'}$), $7.59 - 7.65$ (m, 6H, H^{14} , $\text{H}^{14'}$, H^{15})

$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3CN): $\delta(\text{ppm}) = 108.9$ (s, C^4), 129.3 (s, C^{14} , $\text{C}^{14'}$), 130.3 (s, C^{13} , $\text{C}^{13'}$), 130.4 (s, C^{12}), 133.2 (s, C^{15}), 140.4 (s, C^3)

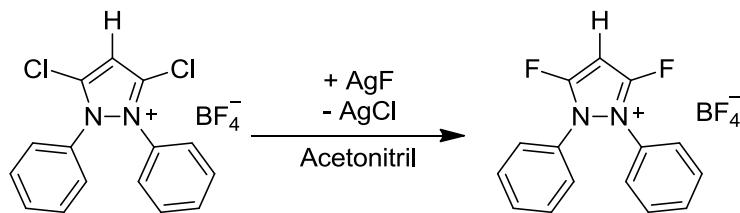
$^{15}\text{N-NMR}$ (CD_3CN): $\delta(\text{ppm}) = 209.0$ (s)

Elementaranalyse ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{BCl}_2\text{F}_4\text{N}_2$: C 47.79, N 7.43, H 2.94;

gefunden: C 47.64, N 7.38, H 2.99

-IR ($\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}]$): $3155w$, $3072w$, $2362w$, $1751w$, $1720m$, $1591w$, $1508w$, $1485m$, $1413m$, $1394w$, $1290w$, $1107m$, $1080s$, $1056s$, $1031s$, $997m$, $796m$, $783m$, $769m$, $725m$, $690s$, $638m$

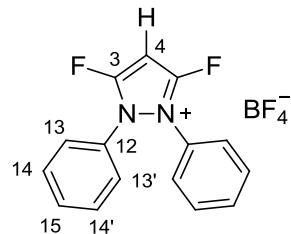
Darstellung des 1,2-Diphenyl-3,5-difluortetrafluoroborats



Es werden 3.0 g (7.95 mmol) 1,2-Diphenyl-3,5-dichloropyrazoliumtetrafluoroborat in 25 ml absolutiertem Acetonitril gelöst. Zu der erhaltenen gelben Lösung werden im Argongegengstrom 2.58 g (20.3 mmol) Silber(I)-fluorid hinzugegeben. Der Kolben wird mit Aluminiumfolie vor Licht geschützt und über einen Zeitraum von zwei Tagen gerührt. Der entstandene gräuliche Rückstand wird mit Hilfe eines Faltenfilters abfiltriert und der Kolben sowie der Filterrückstand mit trockenem Acetonitril nachgewaschen. Das erhaltene gelbe Filtrat wird am Rotationsverdampfer bis zur Trockene eingeengt. Es wird ein orange-brauner Rückstand erhalten. Dieser wird mit 10 ml trockenem Acetonitril wieder in Lösung gebracht. Nach der Zugabe von 50 ml trockenem Diethylether fällt ein farbloser Feststoff aus.

Nach 30-minütigem Rühren wird dieser abfiltriert und mit Diethylether gewaschen sowie im Vakuum getrocknet. Es wird das 1,2-Diphenyl-3,5-difluoropyrazoliumtetrafluoroborat als farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 1.75 g (63.9 % der Theorie)



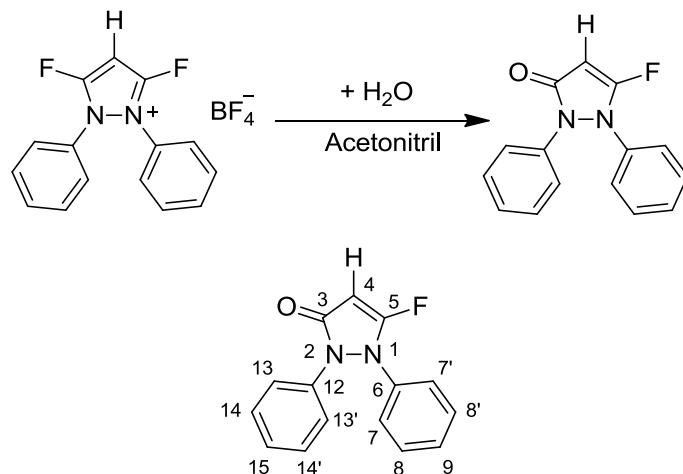
$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN): $\delta(\text{ppm}) = 6.83$ (t, $^3\text{J}_{\text{HF}} = 3.1$ Hz, 1H, H^4), $7.54 - 7.59$ (m, 4H, $\text{H}^{14}, \text{H}^{14'}$), $7.60 - 7.63$ (m, 4H, $\text{H}^{13}, \text{H}^{13'}$), $7.64 - 7.69$ (m, 2H, H^{15})

$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3CN): $\delta(\text{ppm}) = 79.7$ (t, $^3\text{J}_{\text{CF}} = 15.8$ Hz, C^4), 126.9 (s, C^{12}), 129.0 (s, C^{13}), 130.5 (s, C^{14}), 133.3 (s, C^{15}), 155.6 (dd, $^1\text{J}_{\text{CF}} = 9.5$ Hz, $^3\text{J}_{\text{CF}} = 284.8$ Hz, C^3)

$^{15}\text{N-NMR}$ (CD_3CN): $\delta(\text{ppm}) = 177.3$ (s)

$^{19}\text{F-NMR}$ (CD_3CN): $\delta(\text{ppm}) = -108.3$ (d, $^3\text{J}_{\text{HF}} = 3\text{Hz}$), -150.6 (s, BF_4^-)

Das dargestellte 1,2-Diphenyl-3,5-difluoropyrazoliumtetrafluoroborat ist gegenüber Wasser hydrolyseempfindlich und reagiert nach folgender Reaktionsgleichung zum 1,2-Diphenyl-5-fluorpyrazol-3-on.



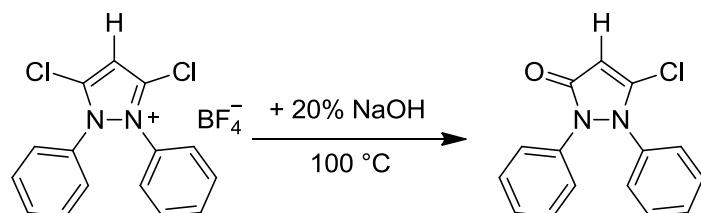
$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN): $\delta(\text{ppm}) = 5.39$ (d, $^3\text{J}_{\text{HF}} = 3.5$ Hz, 1H, H^4), $7.23 - 7.27$ (m, 1H, H^{15}), $7.34 - 7.45$ (m, 9H, H^{Ph})

$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3CN): $\delta(\text{ppm}) = 78.5$ (d, $^2\text{J}_{\text{CF}} = 8.3$ Hz, C^4), 124.1 (s, C_{arom}), 124.1 (s, C_{arom}), 124.6 (s, C_{arom}), 126.8 (s, C^{15}), 128.77 (s, C_{arom}), 128.78 (s, C_{arom}), 129.4 (s, C_{arom}), 134.5 (s, C^{12}), 135.6 (s, C^6), 164.5 (d, $^1\text{J}_{\text{CF}} = 258.5$ Hz, C^5), 165.7 (d, $^3\text{J}_{\text{CF}} = 4.9$ Hz, C^3)

$^{15}\text{N-NMR}$ (CD_3CN): $\delta(\text{ppm}) = 142.4$ (s, N^1 oder N^2), 172.6 (s, N^1 oder N^2)

$^{19}\text{F-NMR}$ (CD_3CN): $\delta(\text{ppm}) = -109.4$ (d, $^3\text{J}_{\text{HF}} = 3.6$ Hz)

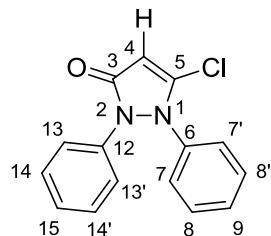
Darstellung des 1,2-Diphenyl-5-chlorpyrazol-3-on



Zu 10 g (26.5 mmol) des 1,2-Diphenyl-3,5-dichloropyrazoliumtetrafluoroborats werden 35 ml 20%-ige NaOH-Lösung gegeben. Die Suspension wird für 10 Minuten auf 100 °C erhitzt. Dabei ändert sich die Farbe der Lösung von farblos zu gelb und eine Gasentwicklung ist erkennbar. Nachdem die Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt ist, werden 100 ml Wasser hinzugefügt. Der entstandene Feststoff wird abfiltriert und mit Wasser mehrmals gewaschen.

Der erhaltene Feststoff wird aus Ethanol umkristallisiert und danach im Vakuum getrocknet. Es wird das 1,2-Diphenyl-5-chlorpyrazol-3-on als erhalten.

Nicht optimierte Ausbeute: 72 % der Theorie



$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6): δ (ppm) = 6.14 (s, 1H, H^4), 7.17 – 7.22 (m, 1H, H^{15}), 7.31 – 7.45 (m, 9H, H^{Ph})

$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6): δ (ppm) = 99.9 (s, C^4), 124.4 (s, C^{13} , $\text{C}^{13'}$), 126.9 (s, C_{arom}), 127.0 (s, C^{15}), 129.3 (s, C^{14} , $\text{C}^{14'}$), 129.6 (s, C_{arom}), 130.0 (s, C_{arom}), 135.5 (s, C^{12}), 138.2 (s, C^6), 147.6 (s, C^5), 164.3 (C^3)

$^{15}\text{N-NMR}$ (DMSO- d_6): δ (ppm) = 152.4 (s, N^1 oder N^2), 186.2 (s, N^1 oder N^2)

Elementaranalyse ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{ClN}_2\text{O}$: C 66.55, N 10.35, H 4.10;

gefunden: C 66.47, N 10.23, H 4.27

- IR (KBr, $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]): 3435w(br), 3118w, 3084w, 3058w, 2387w(br), 2349w, 2283w(br), 1978w, 1955w, 1940w, 1903w, 1880w, 1853w, 1801w, 1776w, 1681vs, 1593m, 1554s, 1489s, 1458m, 1334m, 1324m, 1307m, 1249w, 1242m, 1168m, 1107w, 1070w, 1033w, 1024w, 997w, 987w, 950w, 916w, 898w, 823w, 806m, 759m, 750s, 725w, 705m, 692m, 684m, 665w, 632w, 615w, 599w, 536m, 493w, 466w

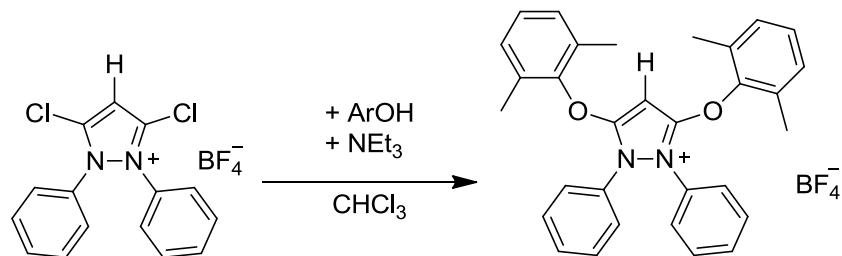
- EI-MS (m/z (%)): 270.0 (100) $[\text{M}]^+$, 253.0 (34), 167.0 (25), 144.0 (38), 104.0 (93), 103.0 (28), 76.9 (84), 50.9 (30), 44.9 (70), 43.9 (99)

5.4.2 Synthese und Charakterisierung von 3,5-disubstituierten Pyrazoliumsalzen mit –OR-Gruppen

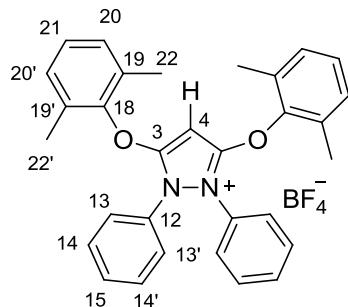
Allgemeine Synthesevorschrift für 3,5-disubstituierten Pyrazoliumsalzen mit –OR-Gruppen

Zu einer Suspension von 1,2-Diphenyl-3,5-dichlorpyrazoliumtetrafluoroborat in 50 ml Chloroform werden 2,5 Äquivalente des entsprechenden aromatischen Alkohols hinzugefügt. Des Weiteren werden vier Äquivalente an Triethylamin zu der Suspension gegeben. Es wird über Nacht gerührt. Zu der erhaltenen klaren Lösung werden 250 ml Diethylether gegeben. Dadurch fallen das Produkt sowie Ammoniumsalze aus, welche abfiltriert werden. Diese werden mit 40 ml Diethylether gewaschen und danach für 20 Minuten in 100 ml Wasser kräftig gerührt. Es wird erneut abfiltriert und dann je zweimal mit 80 ml Wasser sowie viermal mit jeweils 60 ml Diethylether der erhaltene Feststoff gewaschen. Das Produkt wird aus Methanol umkristallisiert und danach im Vakuum getrocknet.

Darstellung des 1,2-Diphenyl-3,5-bis(2,6-dimethylphenoxy)-pyrazoliumtetrafluoroborats



Ausbeute: 88.5 %, farblose Kristalle



$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) = 2.23 (s, 12H, H^{22} , $\text{H}^{22'}$), 4.69 (s, 1H, H^4), 7.00 (d, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, 4H, H^{20} , $\text{H}^{20'}$), 7.05 (q, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 6.2$ Hz, 2H, H^{21}), 7.36 – 7.44 (m, 6H, H^{14} , $\text{H}^{14'}$, H^{15}), 7.83 (d, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, 4H, H^{13} , $\text{H}^{13'}$)

-¹³C-NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 15.9 (s, C²², C^{22'}), 75.0 (s, C⁴), 127.5 (s, C²¹), 129.4 (s, C¹³, C^{13'}), 129.65 (s, C¹²), 129.7 (s, C²⁰, C^{20'}), 130.05 (s, C¹⁴, C^{14'}), 130.1 (s, C¹⁹, C^{19'}), 131.6 (s, C¹⁵), 150.1 (s, C¹⁸), 157.9 (s, C³)

-¹⁵N-NMR(DMSO-d₆): δ (ppm) = 170.4 (s)

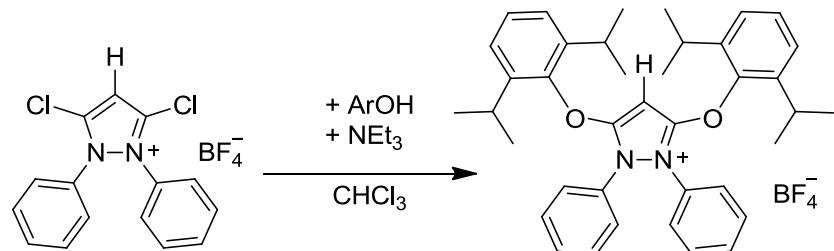
Elementaranalyse ber. für C₃₁H₂₉BF₄N₂O₂: C 67.90, N 5.11, H 5.33;

gefunden: C 66.96, N 5.16, H 5.32

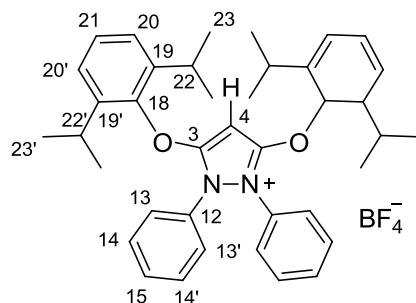
-IR (KBr, $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]): 3685w, 3560w, 3431br, 3163w, 3062m, 3033m, 2987m, 2929w, 2860w, 2709w, 2345w, 1976w, 1926w, 1822w, 1593s, 1546br, 1498s, 1477s, 1444s, 1382m, 1286m, 1271m, 1176s, 1151s, 1056br, 902m, 837m, 790s, 769s, 744s, 705s, 692s, 520m

-ESI-MS (+) (MeCN, m/z): 461.2228 [M]⁺

Darstellung des 1,2-Diphenyl-3,5-bis(2,6-diisopropylphenoxy)-pyrazoliumtetrafluoroborats



Ausbeute: 53.4 %, farbloser Feststoff



-¹H-NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 1.13 (s, 24H, H²³, H^{23'}), 3.06 (sep, ³J_{HH} = Hz, 4H, H²², H^{22'}), 4.67 (s, 1H, H⁴), 7.14 (d, ³J_{HH} = 7.7 Hz, 4H, H²⁰, H^{20'}), 7.24 (t, ³J_{HH} = 7.7 Hz, 2H, H²¹), 7.41 (t, ³J_{HH} = 7.1 Hz, 2H, H¹⁵), 7.46 (t, ³J_{HH} = 7.4 Hz, 4H, H¹⁴, H^{14'}), 7.83 (d, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 4H, H¹³, H^{13'})

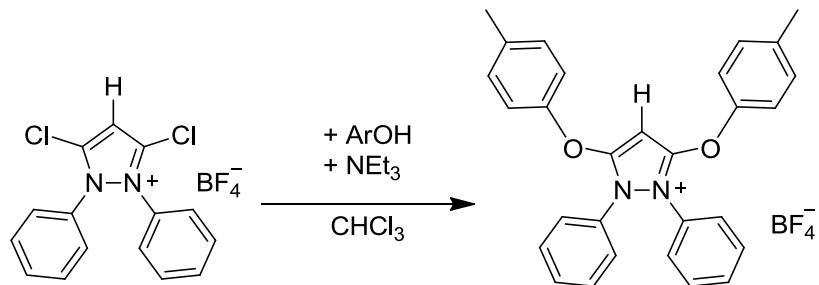
-¹³C-NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 22.2 (s, C²³, C^{23'}), 27.2 (s, C²², C^{22'}), 74.9 (s, C⁴), 125.1 (s, C²⁰, C^{20'}), 128.4 (s, C²¹), 129.2 (s, C¹³, C^{13'}), 129.5 (s, C¹²), 130.2 (s, C¹⁴, C^{14'}), 131.8 (s, C¹⁵), 140.4 (s, C¹⁹, C^{19'}), 147.8 (s, C¹⁸), 158.9 (s, C³)

-¹⁵N-NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 170.0 (s)

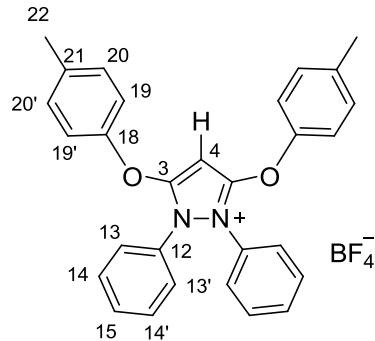
- IR (KBr, $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]): 3442w(br), 3164w, 3095w, 3070w, 2968s, 2931m, 2871m, 1587s, 1539s(br), 1498s, 1463s, 1438s, 1384w, 1363m, 1332m, 1294w, 1255m, 1176s, 1141m, 1093s, 1062s, 1037s, 937w, 904m, 835m, 798m, 783s, 763s, 748m, 707m, 690m, 522w, 372w

- ESI-MS (+) (MeCN, m/z): 573.3483 [M]⁺

Darstellung des 1,2-Diphenyl-3,5-bis(*p*-methylphenoxy)-pyrazoliumtetrafluoroborats



Ausbeute: 74.7 %, farbloser Feststoff



-¹H-NMR (DMSO-d₆): δ (ppm) = 2.30 (s, 6H, H²²), 5.79 (s, 1H, H⁴), 7.26 – 7.33 (m, 8H, H²⁰, H^{20'}, H¹⁹, H^{19'}), 7.70 – 7.82 (m, 6H, H¹⁴, H^{14'}, H¹⁵), 7.70 – 7.82 (m, 4H, H¹³, H^{13'})

-¹³C-NMR (DMSO-d₆): δ (ppm) = 20.8 (s, C²²), 78.9 (s, C⁴), 119.8 (s, C¹⁹, C^{19'}), 129.6 (s, C¹³, C^{13'}), 129.8 (s, C¹²), 130.4 (s, C¹⁴, C^{14'} oder C¹⁵), 131.5 (s, C²⁰, C^{20'}), 132.3 (s, C¹⁴, C^{14'} oder C¹⁵), 137.2 (s, C²¹), 151.6 (s, C¹⁸), 157.6 (s, C³)

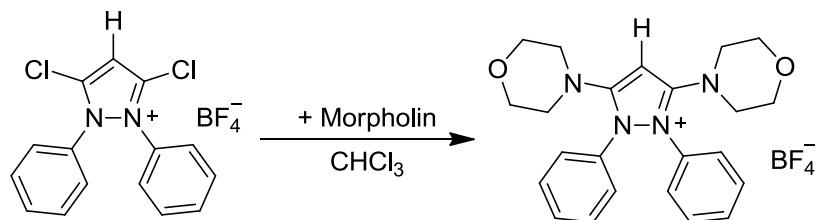
-¹⁵N-NMR (DMSO-d₆): δ (ppm) = 172.9 (s)

- IR (KBr, $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]): 3435w, 3172w, 3066w, 2925w, 1597m, 1546s, 1500s, 1461m, 1436m, 1294w, 1217m, 1197s, 1174w, 1147w, 1105m, 1056s, 1037s, 941w, 904w, 846m, 810w, 757m, 694m, 518w, 497m

-ESI-MS (+) (MeCN, m/z): 433.1916 [M]⁺

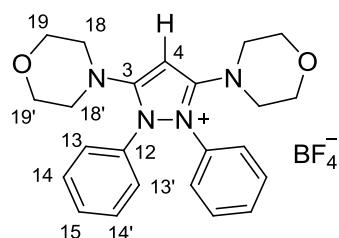
5.4.3 Synthese und Charakterisierung von 3,5-disubstituierten Pyrazoliumsalzen mit -NR₂-Gruppen sowie -NHR-Gruppen

Darstellung des 1,2-Diphenyl-3,5-dimorpholino-pyrazoliumtetrafluoroborats



Es werden 4.0 g (10.6 mmol) des 1,2-Diphenyl-3,5-dichloropyrazolium-tetrafluoroborats in 80 ml Chloroform suspendiert. Als nächstes werden 4 ml (45.6 mmol) Morpholin bei -60°C hinzugefügt und es wird eine Stunde bei tiefer Temperatur gerührt. Die entstandene milchige Suspension wird für weitere 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Es wird eine gelbliche Lösung erhalten, welche beim Einengen beige wird. Durch die Zugabe von 160 ml Diethylether fällt ein farbloser Feststoff aus. Dieser wird abfiltriert und viermal mit je 20 ml Wasser und danach viermal mit je 20 ml Diethylether gewaschen. Zuletzt wird der Feststoff im Vakuum getrocknet. Es wird das 1,2-Diphenyl-3,5-dimorpholinopyrazolium-tetrafluoroborat **15** als farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 3.5 g (68.9 % der Theorie)



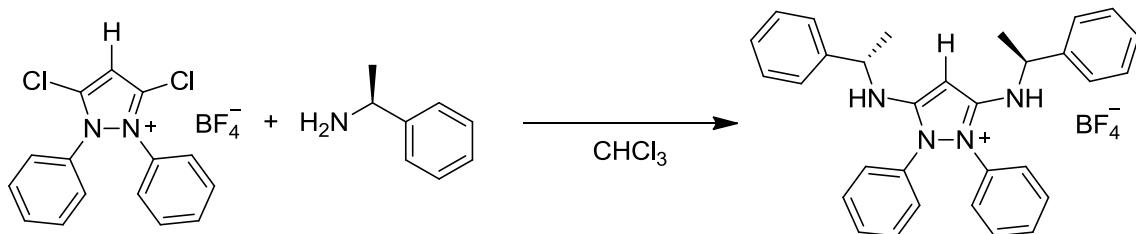
¹H-NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 3.31 (dd, 8H, ³J_{HH} = 4.0 Hz, H¹⁸, H^{18'}), 3.56 (dd, 8H, ³J_{HH} = 4.0 Hz, H¹⁹, H^{19'}), 6.06 (s, 1H, H⁴), 7.01 (d, 4H, ³J_{HH} = 7.5 Hz, H¹³, H^{13'}), 7.44 (t, 4H, ³J_{HH} = 7.5 Hz, H¹⁴, H^{14'}), 7.49 (t, 2H, ³J_{HH} = 7.5 Hz, H¹⁵)

${}^{-13}\text{C}$ -NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 49.0 (s, C¹⁸, C^{18'}), 65.7 (s, C¹⁹, C^{19'}), 80.9 (s, C⁴), 128.4 (s, C¹³, C^{13'}), 130.4 (s, C¹⁴, C^{14'}), 131.2 (s, C¹⁵), 138.2 (s, C¹²), 163.5 (s, C³)

${}^{-15}\text{N}$ -NMR(CDCl₃): δ (ppm) = 163.8 (s, endo), 79.8 (s, exo)

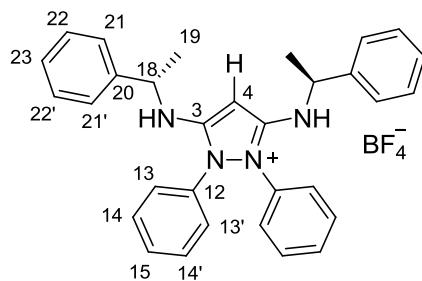
-IR ($\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]): 3161w, 3070w, 2973w, 2904w, 2858w, 1593m, 1569s, 1490m, 1469m, 1444m, 1243m, 1116m, 1047s, 1035s, 999m, 970m, 927m, 912m, 892m, 800m, 757m, 736m, 694s

Darstellung des 1,2-Diphenyl-3,5-bis((R)-1-phenylethyl)amino)-pyrazoliumtetrafluoroborats



4.0 g (10.6 mmol) des 1,2-Diphenyl-3,5-dichloropyrazolium-tetrafluoroborats werden in 80 ml Chloroform suspendiert. Des Weiteren werden 5.47 ml (42.4 mmol) des (R)-1-phenylethanamins der Suspension hinzugefügt. Nun wird für fünf Tage gerührt. Danach wird die Lösung auf zwei Drittel ihres Volumens eingeengt. Es werden 170 ml Diethylether hinzugefügt und die Lösung wird über Nacht gerührt. Es fällt ein farbloser Feststoff aus. Als nächstes wird der Feststoff abfiltriert und dreimal mit je 100 ml Wasser sowie dreimal mit je 30 ml Diethylether gewaschen. Zuletzt wird der Feststoff aus Ethanol umkristallisiert und dann im Vakuum getrocknet. Es wird das 1,2-Diphenyl-3,5-bis((R)-1-phenylethyl)amino)-pyrazoliumtetrafluoroborat als farblose Kristalle erhalten.

Ausbeute: 2.57 g (52.7 % der Theorie)



${}^{-1}\text{H}$ -NMR (CD₃CN): δ (ppm) = 1.44 (d, ${}^3\text{J}_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, 6H, H¹⁹), 4.58 (quin, ${}^3\text{J}_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, 2H, H¹⁸), 5.03 (s, 1H, H⁴), 6.02 (d, ${}^3\text{J}_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, 2H, NH), 7.30 – 7.39 (m, 10H, H²¹, H^{21'}, H²², H^{22'}, H²³), 7.42 – 7.47 (m, 4H, H¹³, H^{13'}), 7.47 – 7.52 (m, 6H, H¹⁴, H^{14'}, H¹⁵)

-¹³C-NMR (CD₃CN): δ (ppm) = 22.1 (s, C¹⁹), 54.9 (s, C¹⁸), 73.1 (s, C⁴), 126.0 (s, C_{arom}), 127.7 (s, C_{arom}), 128.8 (s, C_{arom}), 129.0 (s, C_{arom}), 130.3 (s, C_{arom}), 131.0 (s, C_{arom}), 133.9 (s, C¹²), 142.7 (s, C²⁰), 157.6 (s, C³)

-¹⁵N-NMR (CD₃CN): δ (ppm) = 87.6 (s, exo), 157.9 (s, endo)

- IR ($\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]): 4073w(br), 3377m, 3325m, 3128w, 3105w, 3076w, 3035w, 2981w, 2933w, 2900w, 2873w, 1988w, 1971w, 1955w, 1917w, 1899w, 1824w, 1799w, 1778w, 1608s, 1593s, 1575s, 1544s, 1491s, 1454m, 1398w, 1382m, 1365w, 1352w, 1300m, 1278w, 1246w, 1207m, 1186w, 1161m, 1126s, 1058s, 1028s, 993s, 976m, 939m, 925m, 856w, 843w, 802w, 767s, 750m, 707s, 696s, 675m, 665m, 615w, 598m, 576w, 555m, 545m, 519m, 507m, 484w, 459w, 409w

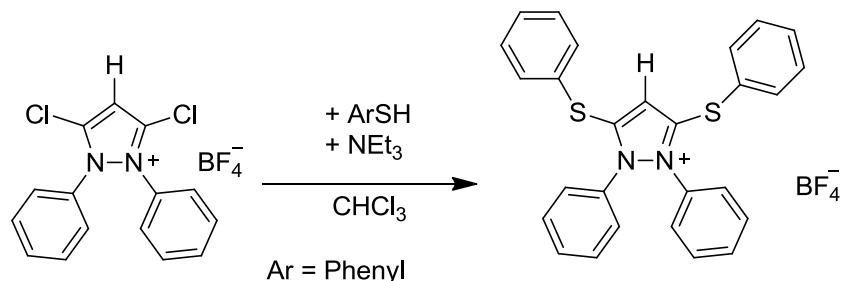
-ESI-MS (+) (MeCN, m/z): 459.2551 [M]⁺

5.4.4 Synthese und Charakterisierung von 3,5-disubstituierten Pyrazoliumsalzen mit –SR-Gruppen

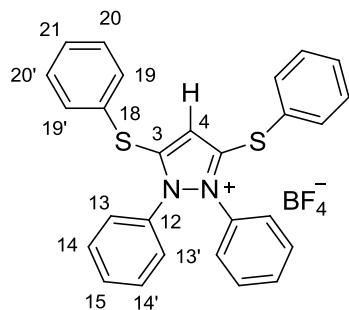
Allgemeine Synthese von 3,5-disubstituierten Pyrazoliumsalzen mit –SR-Gruppen

Zu einer Suspension von 1,2-Diphenyl-3,5-dichlorpyrazoliumtetrafluoroborat in 50 ml Chloroform werden 2,5 Äquivalente des entsprechenden aromatischen Thiols hinzugefügt. Des Weiteren werden vier Äquivalente an Triethylamin zu der Suspension gegeben. Es wird über Nacht gerührt. Zu der erhaltenen klaren Lösung werden 250 ml Diethylether gegeben. Dadurch fallen das Produkt sowie Ammoniumsalze aus, welche abfiltriert werden. Diese werden mit 40 ml Diethylether gewaschen und danach für 20 Minuten in 100 ml Wasser kräftig gerührt. Es wird erneut abfiltriert und dann je zweimal mit 80 ml Wasser sowie viermal mit jeweils 60 ml Diethylether der erhaltene Feststoff gewaschen. Das Produkt wird aus Methanol umkristallisiert und danach im Vakuum getrocknet.

Darstellung des 1,2-Diphenyl-3,5-bis(thiophenoxy)-pyrazoliumtetrafluoroborats



Ausbeute: 70 %, farbloser Feststoff



$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN): δ (ppm) = 5.82 (s, 1H, H^4), 7.45 – 7.49 (m, 4H, $\text{H}^{\text{Ph-S}}$), 7.50 – 7.52 (m, 4H, $\text{H}^{\text{Ph-N}}$), 7.52 – 7.54 (m, 6H, $\text{H}^{\text{Ph-N}}$), 7.54 – 7.58 (m, 6H, $\text{H}^{\text{Ph-S}}$)

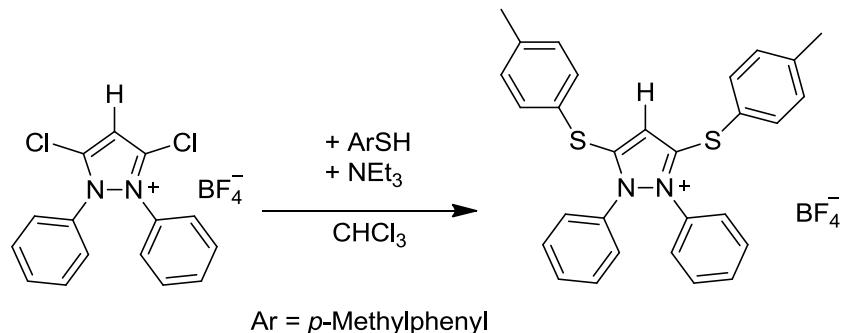
$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3CN): δ (ppm) = 107.8 (s, C^4), 126.4 (s, C^{18}), 129.1 (s, $\text{C}^{\text{Ph-N}}$), 130.2 (s, $\text{C}^{\text{Ph-N}}$), 130.4 (s, $\text{C}^{\text{Ph-S}}$), 130.9 (s, $\text{C}^{\text{Ph-S}}$), 131.4 (s, C^{12}), 132.7 (s, $\text{C}^{\text{Ph-N}}$), 134.5 (s, $\text{C}^{\text{Ph-S}}$), 152.0 (s, C^3)

$^{15}\text{N-NMR}$ (CD_3CN): δ (ppm) = 203.3 (s)

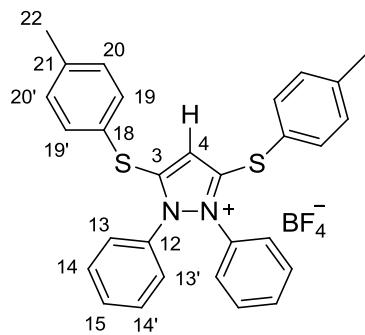
- IR (KBr, $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]): 3433w(*br*), 3060w, 1593w, 1494m, 1467m, 1452m, 1400m, 1365w, 1288w, 1080s, 1054s, 999m, 929m, 848m, 786m, 767m, 752s, 719m, 690s, 632m, 615m, 520m, 503m, 451s, 420s, 397m, 376m

- ESI-MS (+) (MeCN , m/z): 437.1144 [M]⁺

Darstellung des 1,2-Diphenyl-3,5-bis(*p*-methylthiophenoxy)-pyrazoliumtetrafluoroborats



Ausbeute: 77.7 %, farbloser Feststoff



$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN): δ (ppm) = 2.39 (s, 6H, H^{22}), 5.61 (s, 1H, H^4), 7.28 – 7.32 (m, 4H, H^{20} , $\text{H}^{20'}$), 7.42 – 7.46 (m, 4H, H^{19} , $\text{H}^{19'}$), 7.50 – 7.55 (m, 8H, H^{13} , $\text{H}^{13'}$, H^{14} , $\text{H}^{14'}$), 7.56 – 7.60 (m, 2H, H^{15})

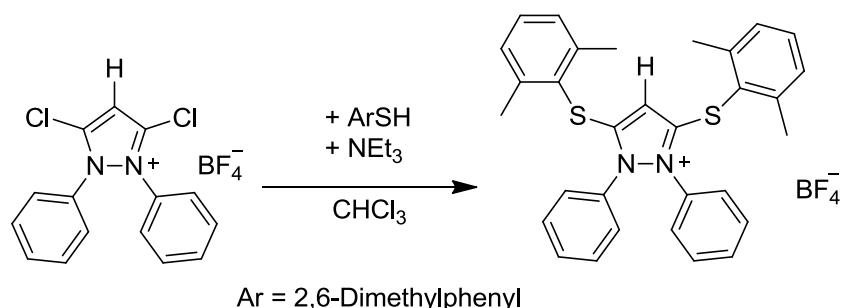
$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3CN): δ (ppm) = 20.3 (s, C^{22}), 107.0 (s, C^4), 122.6 (s, C^{18}), 129.1 (s, C^{13} , $\text{C}^{13'}$ oder C^{14} , $\text{C}^{14'}$), 130.2 (s, C^{13} , $\text{C}^{13'}$ oder C^{14} , $\text{C}^{14'}$), 131.0 (s, C^{20} , $\text{C}^{20'}$), 131.5 (s, C^{12}), 132.6 (s, C^{15}), 134.7 (s, C^{19} , $\text{C}^{19'}$), 141.9 (s, C^{21}), 152.7 (s, C^3)

$^{15}\text{N-NMR}$ (CD_3CN): δ (ppm) = 201.9 (s)

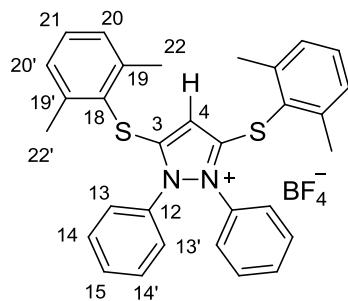
- IR (KBr, $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]): 4067w, 3674w, 3548w, 3430br, 3182vw, 3145w, 3099w, 3066w, 2975w, 2921w, 2869w, 2738w, 2676w, 2491w, 1926w, 1816w, 1774w, 1664w, 1629w, 1593m, 1494s, 1465s, 1450s, 1396s, 1361s, 1321w, 1278m, 1211w, 1184m, 1161w, 1080s, 1056vs, 1035s, 981m, 931w, 844w, 817m, 783m, 763m, 717m, 705m, 692s, 657w, 644w, 636w, 621w, 613w, 595w, 513w, 497m, 457w, 412w, 387w

-ESI-MS (+) (MeCN, m/z): 465.1452 [M]⁺

Darstellung des 1,2-Diphenyl-3,5-bis(2,6-dimethylthiophenoxy)-pyrazoliumtetrafluoroborats



Ausbeute: 91 %, farbloser Feststoff



$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN): δ (ppm) = 2.37 (s, 12H, $\text{H}^{22}, \text{H}^{22'}$), 4.79 (s, 1H, H^4), 7.19 (d, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, 4H, $\text{H}^{20}, \text{H}^{20'}$), 7.30 (t, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, 2H, H^{21}), 7.51 – 7.57 (m, 4H, $\text{H}^{14}, \text{H}^{14'}$), 7.57 – 7.60 (m, 4H, $\text{H}^{13}, \text{H}^{13'}$), 7.60 – 7.62 (m, 2H, H^{15})

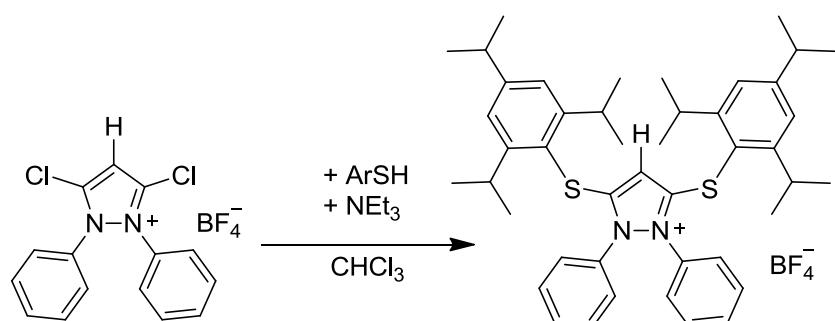
$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3CN): δ (ppm) = 20.6 (s, $\text{C}^{22}, \text{C}^{22'}$), 103.5 (s, C^4), 124.8 (s, C^{18}), 128.9 (s, C^{15}), 129.1 (s, $\text{C}^{20}, \text{C}^{20'}$), 130.3 (s, $\text{C}^{13}, \text{C}^{13'}$), 131.5 (s, C^{21}), 131.6 (s, C^{12}), 132.7 (s, $\text{C}^{14}, \text{C}^{14'}$), 143.7 (s, $\text{C}^{19}, \text{C}^{19'}$), 152.3 (s, C^3)

$^{15}\text{N-NMR}$ (CD_3CN): δ (ppm) = 199.8 (s)

- IR (KBr, $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]): 3436w(br), 3060w, 3016w, 2985w, 2958w, 2923w, 2360w, 2339w, 1593w, 1498s, 1460s, 1398s, 1382m, 1361w, 1286w, 1222w, 1178w, 1166w, 1081s, 1051s, 1033s, 983w, 883w, 790m, 773s, 715m, 694m, 638m, 522m, 495w, 455m, 435w, 420m, 387w, 378w

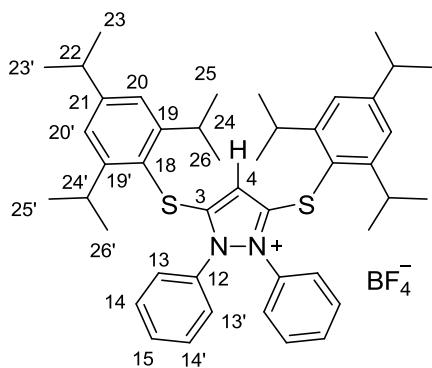
- ESI-MS (+) (MeCN, m/z): 493.1773 [M]⁺

Darstellung des 1,2-Diphenyl-3,5-bis(2,4,6-triisopropylthiophenoxy)-pyrazoliumtetrafluoroborats



Ar = 2,4,6-Triisopropylphenyl

Ausbeute: 10 %, farbloser Feststoff



$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) = 1.09 (br d, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 6.2$ Hz, 24H, H^{25} , $\text{H}^{25'}$, H^{26} , $\text{H}^{26'}$), 1.30 (d, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, 12H, H^{23} , $\text{H}^{23'}$), 2.97 (sep, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, 2H, H^{22}), 3.46 (sep, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, 4H, H^{24} , $\text{H}^{24'}$), 4.94 (s, 1H, H^4), 7.22 (s, 4H, H^{20} , $\text{H}^{20'}$), 7.63 – 7.65 (m, 2H, H^{15}), 7.66 – 7.68 (m, 4H, H^{14} , $\text{H}^{14'}$), 7.81 – 7.86 (m, 4H, H^{13} , $\text{H}^{13'}$)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) = 23.1 (br, C^{25} , $\text{C}^{25'}$, C^{26} , $\text{C}^{26'}$), 23.3 (s, C^{23} , $\text{C}^{23'}$), 31.7 (s, C^{24} , $\text{C}^{24'}$), 34.3 (s, C^{22}), 105.0 (s, C^4), 120.0 (s, C^{18}), 123.2 (s, C^{20} , $\text{C}^{20'}$), 128.9 (s, C^{13} , $\text{C}^{13'}$), 130.4 (s, C^{15}), 132.2 (s, C^{12}), 132.6 (s, C^{14} , $\text{C}^{14'}$), 153.3 (s, C^{19} , $\text{C}^{19'}$), 153.5 (s, C^{21}), 154.3 (s, C^3)

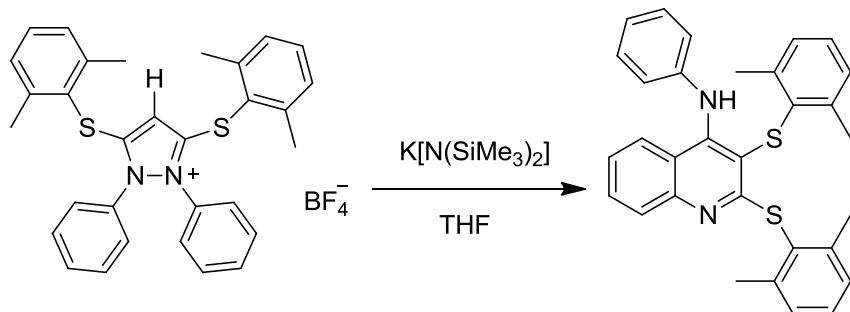
$^{15}\text{N-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) = 199.4 (s)

- IR (ATR, $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]): 3062w, 2960m, 2927w, 2869w, 2362w, 2343w, 2323w, 2163w, 1593w, 1566w, 1494m, 1450s, 1425w, 1402s, 1384w, 1361m, 1315w, 1294w, 1280w, 1253w, 1226w, 1178w, 1153w, 1045vs, 1002m, 983m, 935w, 877m, 781m, 761m, 717m, 690s, 655w, 628w, 520w, 487w, 428w

-ESI-MS (+) (MeCN , m/z): 689.3964 $[\text{M}]^+$

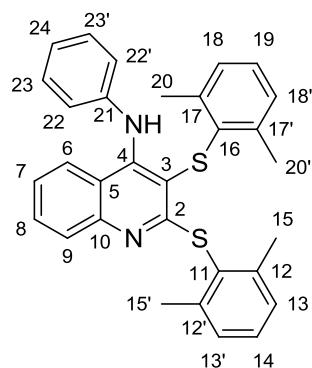
5.4.5 Umlagerungsreaktionen des 1,2-Diphenyl-3,5-bis(2,6-dimethylthiophenoxy)-pyrazoliumtetrafluoroborats

Darstellung des 2,3-bis((2,6-dimethylphenyl)thio)-N-phenylquinolin-4-amin



3.06 g (5.16 mmol) des 1,2-Diphenyl-3,5-bis(2,6-dimethylthiophenoxy)-pyrazoliumtetrafluoroborats werden in 40 ml Tetrahydrofuran suspendiert. 1.13 g (5.67 mmol) Kaliumbis(trimethylsilyl)amid werden in 10 ml Tetrahydrofuran gelöst und die gelbe Lösung wird langsam zu der Suspension getropft. Die farblose Suspension verändert die Farbe von farblos über orange nach dunkelrot. Zu der Suspension werden 300 ml n-Hexan hinzugefügt. Beim anschließenden Abziehen des Lösungsmittels fällt ein Feststoff aus. Der Feststoff wird abfiltriert. Der Kolben sowie der Filterrückstand werden zweimal mit je 10 ml n-Hexan gewaschen. Der Feststoff wird im Vakuum getrocknet. Es wird das 2,3-bis((2,6-dimethylphenyl)thio)-N-phenylquinolin-4-amin erhalten.

Nicht optimierte Ausbeute: 20 % der Theorie



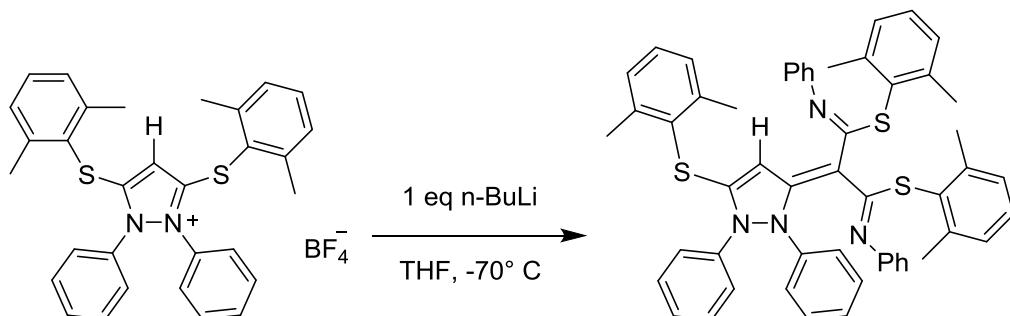
$^1\text{H-NMR}$ (THF- d_8): δ (ppm) = 2.36 (s, 6H, H^{15} , $\text{H}^{15'}$), 2.41 (s, 6H, H^{20} , $\text{H}^{20'}$), 6.61 (m, 2H, H^{22} , $\text{H}^{22'}$), 6.86 (tt, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, $^4\text{J}_{\text{HH}} = 1.1$ Hz, 1H, H^{24}), 7.00 – 7.03 (m, 3H, H^{18} , $\text{H}^{18'}$, H^{19}), 7.08 – 7.13 (m, 2H, H^{23}), 7.13 – 7.16 (m, 1H, H^7), 7.18 – 7.21 (m, 2H, H^{13} , $\text{H}^{13'}$), 7.26 (dd, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 6.4$ Hz, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 8.5$ Hz, 1H, H^{14}), 7.36 – 7.46 (m, 2H, H^8 , H^9), 7.61 (ddd, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 8.5$ Hz, $^4\text{J}_{\text{HH}} = 1.3$ Hz, $^5\text{J}_{\text{HH}} = 0.7$ Hz, 1H, H^6)

-¹³C-NMR (THF-d₈): δ(ppm) = 21.0 (s, C¹⁵, C^{15'}), 21.2 (s, C²⁰, C^{20'}), 117.4 (s, C²², C^{22'}), 121.0 (s, C²⁴), 121.4 (s, C⁵), 123.8 (s, C⁷), 124.4 (s, C⁶), 127.6 und 127.2 (s, C¹³, C^{13'}), 128.6 (s, C²³, C^{23'}), 128.73 (s, C¹⁸, C^{18'} oder C¹⁹), 128.77 (s, C¹⁸, C^{18'} oder C¹⁹), 128.8 (s, C¹⁴), 129.0 (s, C⁸ oder C⁹), 129.02 (s, C⁸ oder C⁹), 130.2 (s, C¹¹), 132.2 (s, C¹⁷, C^{17'} oder C¹⁶), 140.8 (s, C¹⁷, C^{17'} oder C¹⁶), 143.5 (s, C³), 143.7 (s, C¹², C^{12'}), 144.1 (s, C²¹), 147.1 (s, C⁴), 148.2 (s, C¹⁰), 161.4 (s, C²)

-¹⁵N-NMR (THF-d₈): δ(ppm) = 89.9 (s, NH), 284.1 (s, N_{chin})

-EI-MS (m/z (%)): 460.2 (30), 459.2 (100), 355.1 (45), 274.1 (76), 138.1 (32), 137.0 (97)

Darstellung des (1Z,2E,3E)-bis(2,6-dimethylphenyl)-2-(5-((2,6-dimethylphenyl)thio)-1,2-diphenyl-1H-pyrazol-3(2H)-ylidene)-N'1,N'3-diphenylpropanebis(imidothioate)



3.0 g (5.1 mmol) des 1,2-Diphenyl-3,5-bis(2,6-dimethylthiophenoxy)-pyrazoliumtetrafluoroborats werden in 50 ml Tetrahydrofuran suspendiert. Mittels eines flüssig N₂/Ethanol-Bads wird eine Temperatur von -70 °C eingestellt. Bei -70 °C werden 3,18 ml (5.1 mmol) einer 1.6-molaren Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan zu der Suspension langsam mittels einer Spritze getropft. Es wird über mindestens vier Stunden lang bei tiefer Temperatur weiter gerührt. Danach wird das Kältebad unter dem Kolben stehen gelassen, damit die Temperatur nur sehr langsam ansteigt. Es wird über Nacht gerührt. Es wird eine dunkelrote Lösung erhalten, in der sich viel Feststoff befindet. In einem Handschuharbeitskasten wird der Feststoff abfiltriert und der Filterrückstand sowie der Kolben werden mit *n*-Hexan gewaschen. Es wird ein gelber Feststoff erhalten. Dieser enthält noch eine große Menge an Edukt. Um diese zu beseitigen wird der Feststoff in 150 ml Tetrahydrofuran drei Tage lang gerührt. Der übrig gebliebene Feststoff wird abfiltriert und mit Tetrahydrofuran solange gewaschen, bis das Filtrat farblos bleibt. Der erhaltene Feststoff kann verworfen werden. Das gelb-orangene Filtrat wird komplett trocken gezogen. Es wird das (1Z,2E,3E)-bis(2,6-dimethylphenyl)-2-(5-

((2,6-dimethylphenyl)thio)-1,2-diphenyl-1H-pyrazol-3(2H)-ylidene)-N'1,N'3-diphenyl-propanebis(imidothioate) als gelber Feststoff erhalten.

Ausbeute: 0.851 g (38.3 % der Theorie)

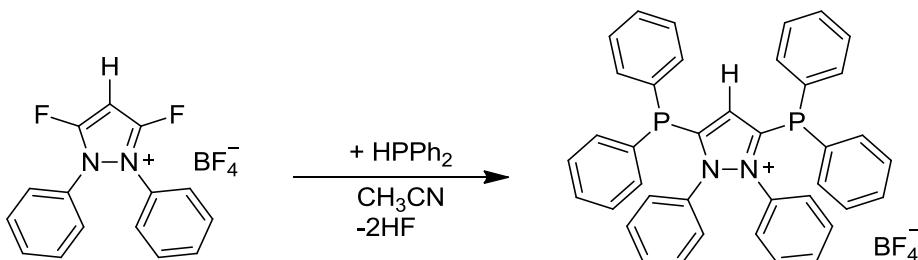
- IR (ATR, $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]): 3053w, 3024w, 3009w, 2962w, 2919w, 2854w, 1576m, 1543s, 1512s, 1498s, 1487s, 1462m, 1400w, 1377w, 1352m, 1306w, 1292w, 1261m, 1230w, 1211w, 1165m, 1128w, 1088m, 1070m, 1051m, 1024m, 972m, 960m, 912m, 875m, 843m, 802m, 771s, 752s, 727w, 713m, 692s, 687s, 657w, 633w, 613m, 602w

- ESI-MS (+) (MeCN + H₂O + HCOOH, m/z): 849.3122 [M+H]⁺

- UV/Vis (CH₂Cl₂, λ_{max} [nm] (ϵ [$\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$])): 438 (7160), 356 (7859), 275 (20306), 227 (30037)

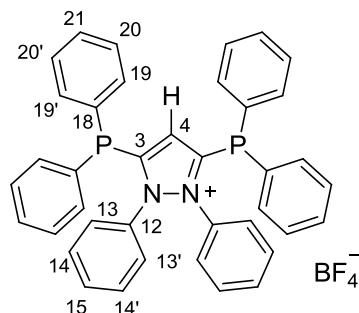
5.4.6 Synthese und Charakterisierung von 3,5-disubstituierten Pyrazoliumsalzen mit – PR₂-Gruppen

Darstellung des 1,2-Diphenyl-3,5-bis(diphenylphosphido)pyrazoliumtetrafluoroborats



Es werden 0.55 g (1.6 mmol) des 1,2-Diphenyl-3,5-difluoropyrazoliumtetrafluoroborats in 20 ml absolutiertem Acetonitril gelöst. Zu der gelblichen Lösung werden 0.7 ml (4 mmol) Diphenylphosphan hinzugefügt. Es wird für fünf Tage gerührt. Danach wird die Lösung auf die Hälfte des Volumens eingeengt und 30 ml *n*-Hexan werden hinzugefügt. Es fällt ein farbloser Feststoff aus. Dieser wird abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Dieser Vorgang lässt sich wiederholen, um mehr Feststoff zu erhalten. Das 1,2-Diphenyl-3,5-bis(diphenylphosphido)pyrazoliumtetrafluoroborat wird als farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 0.77 g (70.8 % der Theorie)



⁻¹H-NMR (CD₃CN): δ (ppm) = 5.91 (t, ³J_{HP} = 0.7 Hz, 1H, H⁴), 7.24 – 7.25 (m, 4H, H^{Ph}), 7.25 – 7.27 (m, 4H, H^{Ph}), 7.37 – 7.47 (m, 18H, H^{Ph}), 7.47 – 7.53 (m, 4H, H^{Ph})

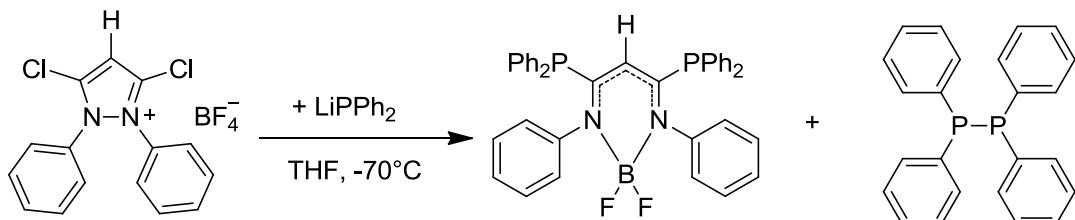
⁻¹³C-NMR (CD₃CN): δ (ppm) = 119.1 (s, C⁴), 129.1 (d, ⁴J_{CP} = 1.6 Hz, C²¹), 129.2 (d, ³J_{CP} = 8.2 Hz, C²⁰, C^{20'}), 129.5 (s, C¹³, C^{13'} oder C¹⁴, C^{14'} oder C¹⁵), 130.7 (d, ¹J_{CP} = 6.7 Hz, C¹⁸), 130.8 (s, C¹³, C^{13'} oder C¹⁴, C^{14'} oder C¹⁵), 132.0 (s, C¹²), 132.2 (s, C¹³, C^{13'} oder C¹⁴, C^{14'} oder C¹⁵), 134.1 (d, ²J_{CP} = 21.9 Hz, C¹⁹, C^{19'}), 153.2 (d, ¹J_{CP} = 31.3 Hz, C³)

⁻³¹P-NMR (CD₃CN): δ (ppm) = -23.1 (s)

⁻¹⁵N-NMR (CD₃CN): δ (ppm) = 220.8 (s)

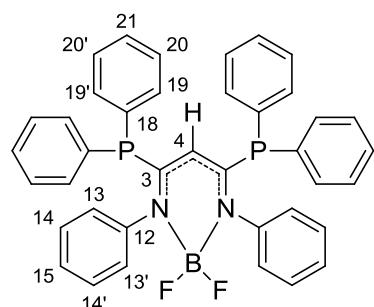
5.4.7 Reduktive Ringöffnung des phosphidosubstituierten Pyrazoliumsalzes

Darstellung des BF_2 -Addukts des β -Diketiminats



Es werden 0.9 ml (5 mmol) Diphenylphosphan in 18 ml Tetrahydrofuran unter einer Schutzgasatmosphäre gegeben. Die farblose Lösung wird dann bei -60°C zehn Minuten lang gerührt. Dann werden bei dieser Temperatur unter Rühren 3.2 ml (5 mmol) einer 1.6-molaren Lösung von *n*-Butyllithium in *n*-Hexan hinzugefügt. Die Lösung wird intensiv orange. Es wird für weitere zehn Minuten bei tiefer Temperatur gerührt. Als Nächstes werden 0.47 g (1.25 mmol) des 1,2-Diphenyl-3,5-dichloropyrazoliumtetrafluoroborats im Argongegenstrom in die Lösung gegeben. Die Reaktionslösung wird noch einige Zeit bei tiefer Temperatur gerührt und danach auf Raumtemperatur erwärmt. Dies geschieht indem das Kältebad unter dem Kolben gelassen und über Nacht gerührt wird, um eine möglichst langsame Erwärmung zu erzielen. Nach weiteren sieben Tagen rühren wird der erhaltene gelbe Feststoff abfiltriert und mit wenig Tetrahydrofuran nachgewaschen. Es wird das BF_2 -Addukt des β -Diketiminats als gelber Feststoff erhalten.

Ausbeute: 0.76 g (95.3 % der Theorie)



$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN): δ (ppm) = 5.03 (t, $^3\text{J}_{\text{HP}} = 0.8$ Hz, 1H, H^4), 7.04 (d, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, H^{13} , $\text{H}^{13'}$), 7.11 – 7.17 (m, 8H, H^{19} , $\text{H}^{19'}$), 7.17 – 7.20 (m, 4H, H^{14} , $\text{H}^{14'}$), 7.21 – 7.25 (m, 2H, H^{15}), 7.26 – 7.30 (m, 8H, H^{20} , $\text{H}^{20'}$), 7.35 – 7.40 (m, 4H, H^{21})

$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3CN): δ (ppm) = 104.8 (s, C^4), 127.3 (s, C^{15}), 127.9 (s, C^{14} , $\text{C}^{14'}$), 128.4 (d, $^4\text{J}_{\text{CP}} = 3.0$ Hz, C^{13} , $\text{C}^{13'}$), 128.8 (d, $^3\text{J}_{\text{CP}} = 8.0$ Hz, C^{20} , $\text{C}^{20'}$), 129.9 (s, C^{21}), 133.0 (d, $^1\text{J}_{\text{CP}} = 9.3$ Hz,

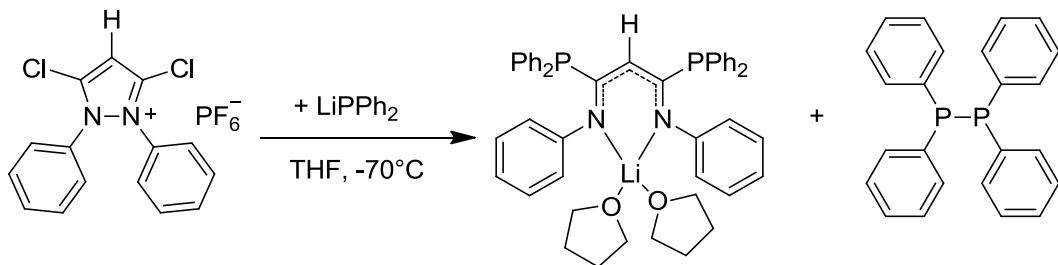
C^{18}), 134.0 (d, $^2J_{CP} = 21.8$ Hz, C^{19} , $C^{19'}$), 141.6 (d, $^3J_{CP} = 7.3$ Hz, C^{12}), 170.2 (d, $^1J_{CP} = 25.1$ Hz, C^3)

- ^{31}P -NMR (CD₃CN): δ (ppm) = -7.68 (s)

- ^{15}N -NMR (CD₃CN): δ (ppm) = 177.2 (s)

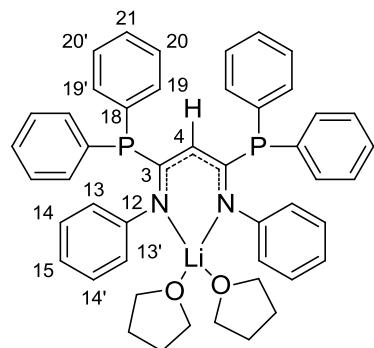
- ^{19}F -NMR (CD₃CN): δ (ppm) = -129.8 (q, $^1J_{BF} = 30$ Hz, $^4J_{PF} = 3.9$ Hz)

Darstellung des Lithiumaddukts des β -Diketiminats



1.8 ml (10 mmol) des Diphenylphosphans werden in 25 ml Tetrahydrofuran gegeben. Die Lösung wird auf -70 °C abgekühlt. Es werden 6.25 ml (10 mmol) einer 1.6-molaren *n*-Butyllithium-Lösung in *n*-Hexan zu der Lösung gegeben. Die Lösung färbt sich orange. Es wird für fünf Minuten gerührt. Dann werden 0.832 g (2 mmol) des 1,2-Diphenyl-3,5-dichlorpyrazoliumhexafluorophosphats der orangenen Lösung hinzugefügt. Die Reaktionslösung wird über einen Zeitraum von ca. zwei Stunden bei tiefer Temperatur weitergerührt, wobei sich die Lösung von orange nach grünlich und dann über hellrot nach rot-braun verändert. Das Kältebad wird unter dem Kolben gelassen und die Reaktionslösung über Nacht gerührt. Damit soll gewährleistet sein, dass die Reaktionslösung sich möglichst langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Der Reaktionskolben wird in einen Handschuharbeitskasten transferiert. Die dunkelrote Lösung wird auf die Hälfte eingeengt und 100 ml *n*-Hexan werden hinzugefügt. Nach kurzer Zeit wird eine hellgelbe Suspension erhalten, welche weiter über Nacht gerührt wird. Der entstandene gelbe Feststoff wird abfiltriert. Danach wird dieser in Acetonitril suspendiert und erneut wird der Feststoff abfiltriert. Es wird das Lithiumaddukt des β -Diketiminats als gelber Feststoff erhalten.

Ausbeute: 0.38 g (26.8 % der Theorie)



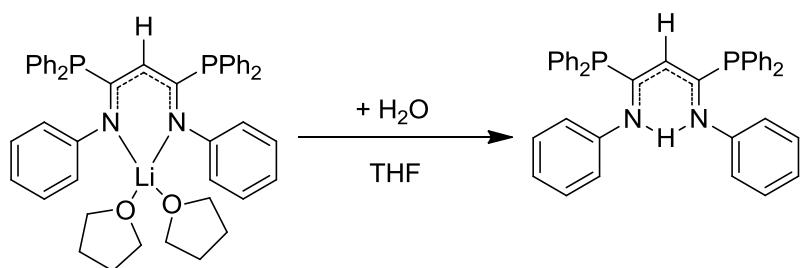
${}^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6): δ (ppm) = 4.53 (s, 1H, C^4), 6.67 (d, ${}^3\text{J}_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, 4H, H^{13} , $\text{H}^{13'}$), 6.79 (t, ${}^3\text{J}_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 2H, H^{15}), 6.93 – 7.0 (m, 8H, H^{19} , $\text{H}^{19'}$), 7.01 – 7.05 (m, 4H, H^{14} , $\text{H}^{14'}$), 7.13 – 7.22 (m, 8H, H^{20} , $\text{H}^{20'}$), 7.22 – 7.28 (m, 4H, H^{21})

${}^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6): δ (ppm) = 108.4 (m, C^4), 121.2 (s, C^{15}), 124.1 (s, C^{13} , $\text{C}^{13'}$), 127.8 (s, C^{14} , $\text{C}^{14'}$ oder C^{21}), 128.1 (s, C^{14} , $\text{C}^{14'}$ oder C^{21}), 128.4 (d, ${}^3\text{J}_{\text{CP}} = 6.2$ Hz, C^{20} , $\text{C}^{20'}$), 133.8 (d, ${}^2\text{J}_{\text{CP}} = 19.9$ Hz, C^{19} , $\text{C}^{19'}$), 139.0 (d, ${}^1\text{J}_{\text{CP}} = 16.0$ Hz, C^{18}), 154.5 (d, ${}^3\text{J}_{\text{CP}} = 17.9$ Hz, C^{12}), 163.0 (d, ${}^1\text{J}_{\text{CP}} = 29.7$ Hz, C^3)

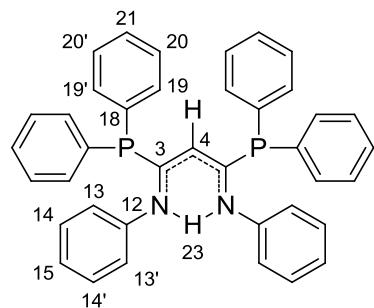
${}^{31}\text{P-NMR}$ (DMSO- d_6): δ (ppm) = -7.78 (s)

${}^{15}\text{N-NMR}$ (DMSO- d_6): δ (ppm) = 256.6 (s)

Umwandlung zum (Z)-N-((E)-1,3-bis(diphenylphosphino)-3-(phenylamino)allylidene)-aniline (β -Diketimin)



Wenn das Lithiumaddukt einer Protonenquelle wie z. B. Wasser ausgesetzt ist, so wandelt es sich in das β -Diketimin um. Auch wenn primär nur das Lithiumaddukt erhalten wird, so wandelt sich der Feststoff nach längerer Zeit in das β -Diketimin um.



$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6): δ (ppm) = 4.80 (t, $^3\text{J}_{\text{HP}} = 0.7$ Hz, 1H, H⁴), 6.89 – 6.93 (m, 4H, H¹³, H^{13'}), 7.00 – 7.04 (m, 2H, H¹⁵), 7.04 – 7.09 (m, 8H, H¹⁹, H^{19'}), 7.14 – 7.22 (m, 4H, H¹⁴, H^{14'}), 7.27 – 7.32 (m, 8H, H²⁰, H^{20'}), 7.33 – 7.38 (m, 4H, H²¹), 13.08 (t, $^3\text{J}_{\text{HP}} = 7.0$ Hz, 1H, H²³)

$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6): δ (ppm) = 108.5 (t, $^2\text{J}_{\text{CP}} = 2.6$ Hz, C⁴), 122.9 (d, $^4\text{J}_{\text{CP}} = 4.7$ Hz, C¹³, C^{13'}), 124.5 (s, C⁸), 128.9 (s, C¹⁴, C^{14'}), 129.2 (s, C²⁰, C^{20'}), 129.5 (s, C²¹), 133.8 (d, $^2\text{J}_{\text{CP}} = 20.3$ Hz, C¹⁹, C^{19'}), 135.0 (d, $^1\text{J}_{\text{CP}} = 12.4$ Hz, C¹⁸), 145.6 (d, $^3\text{J}_{\text{CP}} = 9.3$ Hz, C¹²), 163.5 (d, $^1\text{J}_{\text{CP}} = 30.3$ Hz, C³)

$^{31}\text{P-NMR}$ (DMSO- d_6): δ (ppm) = -11.9 (s)

$^{15}\text{N-NMR}$ (DMSO- d_6): δ (ppm) = 220.9 (s)

$^{\text{-CI-MS}}$ (m/z (%)): 591.2 (2) [M+H]⁺, 407.1 (30), 371.1 (100), 278.1 (30), 221.1 (76)

Literaturverzeichnis

- [1] J. Elguero, *Comprehensive heterocyclic chemistry*, **1984**, 5, 167
- [2] M. Chai, Y. Jin, S. Fang, L. Yang, S.-i. Hirano, K. Tachibana, *J. Power Sources*, **2012**, 216, 323-329
- [3] N. Ishimaru, W. Kubo, T. Kitamura, S. Yanagida, Y. Tsukahara, M. M. Maitani, Y. Wada, *Mat. Sci. Eng. B*, **2011**, 176, 996-1001
- [4] Y. Z. Zheng, Q. Y. Huang, S. H. Fang, L. Yang, Y. C. Gan, *Int. J. Electrochem. Sci.*, **2013**, 8, 9558-9567
- [5] Y. A. Elsheikh, *Process Saf. Environ.*, **2013**
- [6] Y. Han, H. V. Huynh, G. K. Tan, *Organometallics*, **2007**, 26, 6581-6585
- [7] N. A. Negm, M. M. Said, S. M. I. Morsy, *J. Surfactant Deterg.*, **2010**, 13, 521-528
- [8] A. Schmidt, T. Habeck, *Lett. Org. Chem.*, **2005**, 2, 37-39
- [9] I. Sánchez, J. A. Campo, J. V. Heras, M. Rosario Torres, M. Cano, *J. Mater. Chem.*, **2012**, 22, 13239-13251
- [10] M. A. Kira, A. I. Osman, H. A. Shoeb, F. Mansy, H. A. Ghaleb, *U.A.R. J. Chem.*, **1970**, 13, 513-517
- [11] B. L. Walworth, Patent US3930011 A, **1975**
- [12] P. Gupta, J. K. Gupta, A. K. Halve, *Int. J. Pharm. Sci. Res.*, **2015**, 6, 2291-2310
- [13] A. I. Eid, M. A. Kira, H. H. Fahmy, *J. Pharm. Belg.*, **1978**, 33, 303-311
- [14] M. A. Kira, M. N. Tolba, A. I. Osman, H. H. Fahmy, *Egypt. J. Chem.*, **1978**, 21, 341-348
- [15] Z. M. Nofal, H. H. Fahmy, I. Nabih, *Egypt. J. Chem.*, **1991**, 34, 355-360
- [16] N. Krause, A. S. Hashmi, *Modern allene chemistry*, Vol. 1, Wiley-VCH, **2004**
- [17] E. Weber, W. Seichter, B. Hess, G. Will, H.-J. Dasting, *J. Phys. Org. Chem.*, **1995**, 8, 94-96
- [18] M. A. Hofmann, U. Bergsträßer, G. J. Reiß, L. Nyulászi, M. Regitz, *Angew. Chem.*, **2000**, 112, 1318-1320
- [19] S. Ishida, T. Iwamoto, C. Kabuto, M. Kira, *Nature*, **2003**, 421, 725-727
- [20] T. Iwamoto, H. Masuda, C. Kabuto, M. Kira, *Organometallics*, **2005**, 24, 197-199
- [21] T. Iwamoto, T. Abe, S. Ishida, C. Kabuto, M. Kira, *J. Organomet. Chem.*, **2007**, 692, 263-270
- [22] M. Kosa, M. Karni, Y. Apeloig, *J. Chem. Theory Comput.*, **2006**, 2, 956-964
- [23] B. Pintér, A. Olasz, K. Petrov, T. Veszprémi, *Organometallics*, **2007**, 26, 3677-3683
- [24] C. A. Dyker, V. Lavallo, B. Donnadieu, G. Bertrand, *Angew. Chem.*, **2008**, 120, 3250-3253
- [25] R. Tonner, F. Öxler, B. Neumüller, W. Petz, G. Frenking, *Angew. Chem.*, **2006**, 118, 8206-8211
- [26] J. D. Walker, R. Poli, *Polyhedron*, **1989**, 8, 1293-1297
- [27] R. Tonner, G. Frenking, *Angew. Chem.*, **2007**, 119, 8850-8853
- [28] H. G. Viehe, Z. Janousek, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1973**, 12, 806-818
- [29] M. J. Taylor, P. W. J. Surman, G. R. Clark, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1994**, 2517-2518
- [30] K. J. Daoust, S. M. Hernandez, K. M. Konrad, I. D. Mackie, J. Winstanley, R. P. Johnson, *J. Org. Chem.*, **2006**, 71, 5708-5714
- [31] V. Lavallo, C. A. Dyker, B. Donnadieu, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, 47, 5411-5414
- [32] M. Christl, B. Engels, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, 48, 1538-1539
- [33] M. Prall, A. Krüger, P. R. Schreiner, H. Hopf, *Chem. Eur. J.*, **2001**, 7, 4386-4394
- [34] B. Engels, J. C. Schöneboom, A. F. Münster, S. Groetsch, M. Christl, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 287-297

- [35] P. W. Musch, D. Scheidel, B. Engels, *J. Phys. Chem. A*, **2003**, *107*, 11223-11230
- [36] C. J. Emanuel, P. B. Shevlin, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, *116*, 5991-5992
- [37] V. Lavallo, C. A. Dyker, B. Donnadieu, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, *48*, 1540-1542
- [38] M. M. Hänninen, A. Peuronen, H. M. Tuononen, *Chem. Eur. J.*, **2009**, *15*, 7287-7291
- [39] M. Melaimi, P. Parameswaran, B. Donnadieu, G. Frenking, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, *48*, 4792-4795
- [40] I. Fernández, C. A. Dyker, A. DeHope, B. Donnadieu, G. Frenking, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 11875-11881
- [41] WHO, *World malaria report 2016*, World Health Organization, **2016**
- [42] J. Wiesner, R. Ortmann, H. Jomaa, M. Schlitzer, *Angew. Chem.*, **2003**, *115*, 5432-5451
- [43] A. Pain, U. Bohme, A. E. Berry, K. Mungall, R. D. Finn, A. P. Jackson, T. Mourier, J. Mistry, E. M. Pasini, M. A. Aslett, S. Balasubramanian, K. Borgwardt, K. Brooks, C. Carret, T. J. Carver, I. Cherevach, T. Chillingworth, T. G. Clark, M. R. Galinski, N. Hall, D. Harper, D. Harris, H. Hauser, A. Ivens, C. S. Janssen, T. Keane, N. Larke, S. Lapp, M. Marti, S. Moule, I. M. Meyer, D. Ormond, N. Peters, M. Sanders, S. Sanders, T. J. Sargeant, M. Simmonds, F. Smith, R. Squares, S. Thurston, A. R. Tivey, D. Walker, B. White, E. Zuiderwijk, C. Churcher, M. A. Quail, A. F. Cowman, C. M. R. Turner, M. A. Rajandream, C. H. M. Kocken, A. W. Thomas, C. I. Newbold, B. G. Barrell, M. Berriman, *Nature*, **2008**, *455*, 799-803
- [44] M. Schlitzer, *Arch. Pharm.*, **2008**, *341*, 149-163
- [45] P. Wilairatana, S. Krudsood, S. Treeprasertsuk, K. Chalermrut, S. Looareesuwan, *Arch. Med. Res.*, **2002**, *33*, 416-421
- [46] M. Foley, L. Tilley, *Pharmacol. Ther.*, **1998**, *79*, 55-87
- [47] P. M. O'Neill, P. G. Bray, S. R. Hawley, S. A. Ward, B. K. Park, *Pharmacol. Ther.*, **1998**, *77*, 29-58
- [48] M. Schlitzer, *Pharm. Unserer Zeit*, **2009**, *38*, 512-520
- [49] O. Dechy-Cabaret, F. Benoit-Vical, C. Loup, A. Robert, H. Gornitzka, A. Bonhoure, H. Vial, J. F. Magnaval, J. P. Seguela, B. Meunier, *Chemistry*, **2004**, *10*, 1625-1636
- [50] P. B. Madrid, N. T. Wilson, J. L. DeRisi, R. K. Guy, *J. Comb. Chem.*, **2004**, *6*, 437-442
- [51] S. Melato, P. Coghi, N. Basilico, D. Prosperi, D. Monti, *Eur. J. Org. Chem.*, **2007**, *2007*, 6118-6123
- [52] E. Păunescu, S. Susplugas, E. Boll, R. Varga, E. Mouray, I. Grosu, P. Grellier, P. Melnyk, *ChemMedChem*, **2009**, *4*, 549-561
- [53] A. R. Surrey, H. F. Hammer, *J. Am. Chem. Soc.*, **1946**, *68*, 113-116
- [54] A. R. Surrey, R. A. Cutler, *J. Am. Chem. Soc.*, **1951**, *73*, 2623-2626
- [55] B. J. Margolis, K. A. Long, D. L. Laird, J. C. Ruble, S. R. Pulley, *J. Org. Chem.*, **2007**, *72*, 2232-2235
- [56] E. Paunescu, N. Matuszak, P. Melnyk, *Tetrahedron*, **2007**, *63*, 12791-12810
- [57] L. Strekowski, L. Janda, H. Lee, *J. Org. Chem.*, **1997**, *62*, 4193-4196
- [58] E. Rossi, G. Abbiati, V. Canevari, D. Nava, A. Arcadi, *Tetrahedron*, **2004**, *60*, 11391-11398
- [59] F.-T. Luo, V. K. Ravi, C. Xue, *Tetrahedron*, **2006**, *62*, 9365-9372
- [60] S. Gemma, G. Kukreja, P. Tripaldi, M. Altarelli, M. Bernetti, S. Franceschini, L. Savini, G. Campiani, C. Fattorusso, S. Butini, *Tetrahedron Lett.*, **2008**, *49*, 2074-2077
- [61] B. Duda, S. N. Tverdomed, B. I. Ionin, G.-V. Röschenthal, *Eur. J. Org. Chem.*, **2012**, *2012*, 3684-3690
- [62] A. Dreger, R. C. Camuña, N. Münster, T. A. Rokob, I. Pápai, A. Schmidt, *Eur. J. Org. Chem.*, **2010**, *2010*, 4296-4305

- [63] A. Schmidt, N. Münster, A. Dreger, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, *49*, 2790-2793
- [64] L. Bourget-Merle, M. F. Lappert, J. R. Severn, *Chem. Rev.*, **2002**, *102*, 3031-3066
- [65] Y.-C. Tsai, *Coord. Chem. Rev.*, **2012**, *256*, 722-758
- [66] D. J. Mindiola, *Angew. Chem.*, **2009**, *121*, 6314-6316
- [67] V. C. Gibson, J. A. Segal, A. J. P. White, D. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 7120-7121
- [68] M. H. Chisholm, J. C. Huffman, K. Phomphrai, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2001**, 222-224
- [69] M. H. Chisholm, J. Gallucci, K. Phomphrai, *Inorg. Chem.*, **2002**, *41*, 2785-2794
- [70] P. J. Bailey, R. A. Coxall, C. M. Dick, S. Fabre, L. C. Henderson, C. Herber, S. T. Liddle, D. Lorono-Gonzalez, A. Parkin, S. Parsons, *Chemistry*, **2003**, *9*, 4820-4828
- [71] M. H. Chisholm, K. Phomphrai, *Inorg. Chim. Acta*, **2003**, *350*, 121-125
- [72] A. P. Dove, V. C. Gibson, E. L. Marshall, A. J. White, D. J. Williams, *Dalton Trans.*, **2004**, 570-578
- [73] R. L. Rardin, P. Poganiuch, A. Bino, D. P. Goldberg, W. B. Tolman, S. C. Liu, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, 5240-5249
- [74] W.-K. Kim, M. J. Fevola, L. M. Liable-Sands, A. L. Rheingold, K. H. Theopold, *Organometallics*, **1998**, *17*, 4541-4543
- [75] P. H. M. Budzelaar, A. B. van Oort, A. G. Orpen, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **1998**, 1998, 1485-1494
- [76] P. L. Holland, T. R. Cundari, L. L. Perez, N. A. Eckert, R. J. Lachicotte, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 14416-14424
- [77] D. J. E. Spencer, A. M. Reynolds, P. L. Holland, B. A. Jazdzewski, C. Duboc-Toia, L. Le Pape, S. Yokota, Y. Tachi, S. Itoh, W. B. Tolman, *Inorg. Chem.*, **2002**, *41*, 6307-6321
- [78] N. A. Eckert, E. M. Bones, R. J. Lachicotte, P. L. Holland, *Inorg. Chem.*, **2003**, *42*, 1720-1725
- [79] N. W. Aboeella, S. V. Kryatov, B. F. Gherman, W. W. Brennessel, V. G. Young, Jr., R. Sarangi, E. V. Rybak-Akimova, K. O. Hodgson, B. Hedman, E. I. Solomon, C. J. Cramer, W. B. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 16896-16911
- [80] E. C. Brown, N. W. Aboeella, A. M. Reynolds, G. Aullón, S. Alvarez, W. B. Tolman, *Inorg. Chem.*, **2004**, *43*, 3335-3337
- [81] J. Chai, H. Zhu, H. W. Roesky, C. He, H.-G. Schmidt, M. Noltemeyer, *Organometallics*, **2004**, *23*, 3284-3289
- [82] D. Zhang, G.-X. Jin, L.-H. Weng, F. Wang, *Organometallics*, **2004**, *23*, 3270-3275
- [83] A. M. Reynolds, E. A. Lewis, N. W. Aboeella, W. B. Tolman, *Chem. Commun.*, **2005**, 2014-2016
- [84] L. M. R. Hill, B. F. Gherman, N. W. Aboeella, C. J. Cramer, W. B. Tolman, *Dalton Trans.*, **2006**, 4944-4953
- [85] J. T. York, V. G. Young, Jr., W. B. Tolman, *Inorg. Chem.*, **2006**, *45*, 4191-4198
- [86] L. A. Lesikar, A. F. Gushwa, A. F. Richards, *J. Organomet. Chem.*, **2008**, *693*, 3245-3255
- [87] W. H. Monillas, T. C. Bazzoli, G. P. A. Yap, K. H. Theopold, *J. Chem. Crystallogr.*, **2009**, *40*, 67-71
- [88] D. Drees, J. Magull, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1994**, *620*, 814-818
- [89] A. Mandel, J. Magull, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1995**, *621*, 941-944
- [90] P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, S. Tian, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1997**, 1945-1952
- [91] M. F. Lappert, D. S. Liu, *J. Organomet. Chem.*, **1995**, *500*, 203-217
- [92] P. B. Hitchcock, J. Hu, M. F. Lappert, S. Tian, *J. Organomet. Chem.*, **1997**, 536-537, 473-480

- [93] P. G. Hayes, W. E. Piers, R. McDonald, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 2132-2133
- [94] P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, D.-S. Liu, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1994**, 2637-2638
- [95] J. Feldman, S. J. McLain, A. Parthasarathy, W. J. Marshall, J. C. Calabrese, S. D. Arthur, *Organometallics*, **1997**, *16*, 1514-1516
- [96] P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, M. Layh, D.-S. Liu, R. Sablong, T. Shun, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2000**, 2301-2312
- [97] B. Räke, F. Zülch, Y. Ding, J. Prust, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, H. G. Schmidt, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2001**, *627*, 836-840
- [98] W. Clegg, S. J. Coles, E. K. Cope, F. S. Mair, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**, *37*, 796-798
- [99] S. G. Mcgeachin, *Can. J. Chem.*, **1968**, *46*, 1903-1911
- [100] M. Stender, R. J. Wright, B. E. Eichler, J. Prust, M. M. Olmstead, H. W. Roesky, P. P. Power, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2001**, 3465-3469
- [101] T. Eisenmann, Dissertation, Universität Duisburg-Essen, **2010**
- [102] P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, D.-S. Liu, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1994**, 1699-1700
- [103] P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, M. Layh, *Chem. Commun.*, **1998**, 201-202
- [104] P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, M. Layh, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2001**, 2409-2416
- [105] K. H. Park, W. J. Marshall, *J. Org. Chem.*, **2005**, *70*, 2075-2081
- [106] C. Cui, H. W. Roesky, H. G. Schmidt, M. Noltemeyer, H. Hao, F. Cimpoesu, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, *39*, 4274-4276
- [107] N. J. Hardman, B. E. Eichler, P. P. Power, *Chem. Commun.*, **2000**, 1991-1992
- [108] M. S. Hill, P. B. Hitchcock, *Chem. Commun.*, **2004**, 1818-1819
- [109] V. C. Gibson, E. L. Marshall, D. Navarro-Llobet, A. J. P. White, D. J. Williams, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2002**, 4321-4322
- [110] E. Shaviv, M. Botoshansky, M. S. Eisen, *J. Organomet. Chem.*, **2003**, *683*, 165-180
- [111] Y. Yao, Y. Zhang, Z. Zhang, Q. Shen, K. Yu, *Organometallics*, **2003**, *22*, 2876-2882
- [112] L. A. MacAdams, G. P. Buffone, C. D. Incarvito, A. L. Rheingold, K. H. Theopold, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 1082-1083
- [113] B. Liegault, I. Petrov, S. I. Gorelsky, K. Fagnou, *J. Org. Chem.*, **2010**, *75*, 1047-1060
- [114] J.-P. Fayet, M.-C. Vertut, A. Fruchier, E. M. Tjiou, J. Elguero, *Org. Mag. Resonance*, **1978**, *11*, 234-238
- [115] A. De La Hoz, M. D. C. Pardo, J. Elguero, A. Fruchier, *Magn. Reson. Chem.*, **1989**, *27*, 603-606
- [116] M. A. P. Martins, C. M. P. Pereira, A. P. Sinhorin, A. Rosa, N. E. K. Zimmermann, H. G. Bonacorso, N. Zanatta, *Magn. Reson. Chem.*, **2002**, *40*, 182-186
- [117] S. Berger, S. Braun, H.-O. Kalinowski, *15N-NMR-Spektroskopie Vol. 2*, Thieme, Stuttgart, **1992**
- [118] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, S. Bienz, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie* 8. Aufl., Thieme, Stuttgart, **2012**
- [119] A. Klöpping, Masterarbeit, Universität Paderborn, **2010**
- [120] F. H. Allen, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, in *International Tables for Crystallography, Vol. C*, John Wiley & Sons, Ltd, **2006**, pp. 790-811
- [121] R. Dick, Bachelorarbeit, Universität Paderborn, **2011**
- [122] R. Brückner, *Reaktionsmechanismen organische Reaktionen, Stereochemie, moderne Synthesemethoden*, 3. Aufl., Spektrum Akad. Verl., Berlin, **2009**, pp. XXIV, 863 S.
- [123] E. Gizioglu, B. Donnadieu, G. Bertrand, *J. Organomet. Chem.*, **2013**, *724*, 251-254
- [124] A. DeHope, Dissertation, Universität von Kalifornien, Riverside, **2010**
- [125] A. DeHope, B. Donnadieu, G. Bertrand, *J. Organomet. Chem.*, **2011**, *696*, 2899-2903

- [126] C. Nagel, Masterarbeit, Universität Paderborn, **2011**
- [127] C. Nagel, *Persönliche Mitteilung*
- [128] G. Pasynkov, Bachelorarbeit, Universität Paderborn, **2011**
- [129] J. Huheey, E. Keiter, R. Keiter, R. Steudel, *Anorganische Chemie: Prinzipien von Struktur und Reaktivität*, 5. Aufl., Gruyter, Walter de GmbH, **2014**
- [130] H. Grützmacher, *Science*, **2000**, 289, 737-738
- [131] J. E. Davies, A. D. Bond, *Acta Crystallogr. Sect. E*, **2001**, 57, o947-o949
- [132] R. J. Weiss, P. L. S. M. Gordts, D. Le, D. Xu, J. D. Esko, Y. Tor, *Chemical Science*, **2015**, 6, 5984-5993
- [133] W. H. Mueller, *Angew. Chem.*, **1969**, 81, 475-484
- [134] K. Stührenberg, Bachelorarbeit, Universität Paderborn, **2012**
- [135] G. Pasynkov, Masterarbeit, Universität Paderborn, **2013**
- [136] B. A. Jazdzewski, P. L. Holland, M. Pink, V. G. Young, D. J. E. Spencer, W. B. Tolman, *Inorg. Chem.*, **2001**, 40, 6097-6107
- [137] M. Stender, R. J. Wright, B. E. Eichler, J. Prust, M. M. Olmstead, H. W. Roesky, P. P. Power, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2001**, 3465-3469
- [138] D. T. Carey, E. K. Cope-Eatough, E. Vilaplana-Mafé, F. S. Mair, R. G. Pritchard, J. E. Warren, R. J. Woods, *Dalton Trans.*, **2003**, 1083-1093
- [139] D. Neculai, H. W. Roesky, A. M. Neculai, J. Magull, R. Herbst-Irmer, B. Walfort, D. Stalke, *Organometallics*, **2003**, 22, 2279-2283
- [140] N. Burford, M. D'Eon, P. J. Ragogna, R. McDonald, M. J. Ferguson, *Inorg. Chem.*, **2004**, 43, 734-738
- [141] M. Koppenwallner, Dissertation, Universität Paderborn, **2013**
- [142] J. K. Park, H. H. Lackey, M. D. Rexford, K. Kovnir, M. Shatruk, D. T. McQuade, *Org. Lett.*, **2010**, 12, 5008-5011
- [143] J. Leonard, B. Lygo, G. Procter, *Praxis der organischen Chemie : ein Handbuch*, Wiley-VCH, Weinheim, **1996**
- [144] Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, **2002**, SMART (Version 5.63), SAINT (Version 6.02), SHELXTL (Version 6.10), and SADABS (Version 2.03)
- [145] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, N. J. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, *Gaussian 09 Revision B.01*, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, USA, **2009**, Gaussian 09

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1 Allgemeine Strukturformeln eines Pyrazoliumkations 1 und des Pyrazols 2	1
Abb. 2 Verschiedene Möglichkeiten der Pyrazoliumsalzsynthese	2
Abb. 3 Typische Vertreter der Pyrazolone ^[12]	2
Abb. 4 Darstellung des 1,2-Diphenyl-3,5-dichlorpyrazoliumperchlorat 18 ^[10]	3
Abb. 5 Synthese neuartiger Pyrazolone durch <i>Kira et al.</i> ^[10]	3
Abb. 6 Darstellung von 3,5-bis(dialkylamino)pyrazoliumperchloraten 21 ^[14]	4
Abb. 7 Bevorzugte exozyklische Stabilisierung des schwefelsubstituierten Pyrazoliumsalzes ^[13]	4
Abb. 8 Umsetzung von 22 in einer wässrig-ethanolischen NaOH-Lösung zum 1,2-Diphenyl-3,5-pyrazolidindion 17 ^[13]	5
Abb. 9 Umsetzung des Pyrazoliumsalz 23 zum 3-Ethoxy-pyrazolon 24	5
Abb. 10 Synthese von 1,2-Diphenyl-3,5-bis(carboxyalkylamino)pyrazoliumperchloraten	5
Abb. 11 Darstellung von verbrückten Pyrazolonen ^[15]	6
Abb. 12 Beispiel für ein klassisches lineares Allen	6
Abb. 13 Azyklisches nichtlineares Allen 32 mit einem C=C=C-Bindungswinkel von 170.1° ^[17]	7
Abb. 14 Heterozyklisches Allen 33 mit einem C=C=C-Bindungswinkel von 155.8° ^[18]	7
Abb. 15 Azyklische Allene 34 mit E=E=E-Einheit ^[19]	7
Abb. 16 Synthese des azyklischen gewinkelt Allens 35 ^[24]	8
Abb. 17 Donor-Akzeptor-Wechselwirkung im Carbodiphosphoran ^[25]	8
Abb. 18 Quantenmechanische Untersuchung von 37 durch <i>Tonner</i> und <i>Frenking</i> ^[27]	9
Abb. 19 Bildung des Lithiumaddukts 39 des zyklischen Allens ^[31]	10
Abb. 20 Darstellung eines stabilen, freien zyklischen Allens ^[31]	11
Abb. 21 Gegenüberstellung der vorgeschlagenen Lewisstrukturen des zyklischen Allens 42	11
Abb. 22 Das 1,2-Cyclopentadien und sein diradikalischer Übergangszustand ^[30, 32]	12
Abb. 23 Grundzustand des Pyridinderivats als Allen 44a und als Zwitterions 44b ^[36, 35, 32]	12
Abb. 24 Viergliedriges zyklisches Allen (NR ₂ = piperidino) ^[39]	13
Abb. 25 Gegenüberstellung der Allenstruktur 42a und der Carbodicarbenstruktur 42c ^[39]	13
Abb. 26 Resonanzstrukturen für das zyklische Allen 42 sowie dessen protonierte Pyrazoliumion-Vorstufe 43 ^[40]	14
Abb. 27 Protonierung des BF ₄ -Salzes von 47g zum Dikation 48g ^[40]	17
Abb. 28 Lewisstruktur des Chloroquin 49 und des Amodiaquin 50 ^[44]	18

Abb. 29 Beobachtete Umlagerung eines Pyrazol-3-carboxylats 51 zum 4-Aminochinolin 53 durch <i>Schmidt et al.</i> ^[62]	19
Abb. 30 Postulierter Reaktionsmechanismus für die Umlagerung des Pyrazolium-3-carboxylats 51 zum 4-Aminochinolin 53 ^[62-63]	20
Abb. 31 Durchgeführte Abfangreaktionen des Carben 52 ^[63]	21
Abb. 32 Valenzstrukturen des β -Diketiminat 56, des β -Enaminketonat 57 und des β -Diketonat 58	21
Abb. 33 Überblick über die verschiedenen bekannten Bindungsmodi des β -Diketiminats ^[64]	22
Abb. 34 Modifizierte Standardsynthese von β -Diketiminaten über eine Kondensationsreaktion ^[99, 64]	23
Abb. 35 Standardsynthese für sterisch anspruchsvolle β -Diketimine ^[100-101]	23
Abb. 36 Synthese von 12·BF ₄ ^[10]	26
Abb. 37 Struktur von 12 im Kristall ^[119]	27
Abb. 38 Metathese von 12·BF ₄ zu 67·BF ₄ mit Hilfe von Silber(I)-fluorid unter Lichtausschluss ^[121]	29
Abb. 39 Struktur von 67 im Kristall ^[121]	31
Abb. 40 Reaktion von 64 mit Wasser zum 1,2-Diphenyl-5-fluorpyrazol-3-on 68 ^[121]	32
Abb. 41 Darstellung des 1,2-Diphenyl-5-chlorpyrazol-3-on 19 ^[10]	33
Abb. 42 Struktur von 19 im Kristall	34
Abb. 43 Wahrscheinlicher Reaktionsmechanismus der Synthese von 70·BF ₄ ^[119]	36
Abb. 44 Beispiele für die endozyklische (links) und exozyklische (rechts) Elektronendelokalisation	38
Abb. 45 Struktur des 1,2-Diphenyl-3,5-bis(dimethylamino)pyrazoliumtetrafluoroborat 74 und dessen Protonierungsprodukt 75 ^[40]	42
Abb. 46 Struktur von 73 im Kristall	43
Abb. 47 Kopplungsbaum für das Signal des C18-Protons	45
Abb. 48 Struktur von 76 im Kristall	46
Abb. 49 Struktur von 77 im Kristall ^[128]	49
Abb. 50 Struktur von 79 im Kristall ^[128]	53
Abb. 51 Darstellung des ersten 3,5-disubstituierten Pyrazoliumsalzes mit Phosphanfunktion ^[121]	56
Abb. 52 Struktur von 81 im Kristall ^[121]	57
Abb. 53 ¹⁵ N-Verschiebung bei unterschiedlichen Substituenten	63
Abb. 54 Deprotonierung von 70·BF ₄ zum stabilen zyklischen Allen 41 ^[31]	65

Abb. 55 Struktur von 82 im Kristall ^[128]	66
Abb. 56 Deprotonierungsreaktion von 79·BF ₄ zum 4-Aminochinolin 82 ^[128]	68
Abb. 57 Postulierter Reaktionsmechanismus für die Umlagerung von 79·BF ₄ zu 82 ^[128]	69
Abb. 58 Postulierter 1,2-Thiolatshift.....	70
Abb. 59 Deprotonierungsreaktion von 79·BF ₄ mit <i>n</i> -Butyllithium bei tiefenTemperaturen ...	71
Abb. 60 Postulierter Mechanismus zur Bildung des Carbens 85b	72
Abb. 61 Li-Shift vom Carben zum benachbarten Stickstoffatom.....	73
Abb. 62 Postulierter Reaktionsmechanismus für die Bildung von 83	74
Abb. 63 Die drei möglichen Reduktionsreaktionen von 87 zu 83	75
Abb. 64 Molekülstruktur von 83 im Kristall ^[128]	76
Abb. 65 Vergleich zwischen dem berechneten (B3LYP/6-311+g(2d,2p)) und dem gemessenen (c = 0.014 mmol/l) UV/Vis-Spektrum von 83	78
Abb. 66 Berechnetes UV/Vis-Spektrum von 83 mit B3LYP/6-311+g(2d,2p), 100 Übergänge	80
Abb. 67 Strukturformel von 83 mit abweichender Nummerierung	80
Abb. 68 Elektronenübergang bei 417 nm vom HOMO ins LUMO	81
Abb. 69 Elektronenübergang bei 363 nm vom HOMO-1 ins LUMO	81
Abb. 70 Elektronenübergang bei 309 nm vom HOMO-2 in das LUMO+2	82
Abb. 71 Elektronenübergang bei 271 nm vom HOMO-7 in das LUMO.....	82
Abb. 72 Gegenüberstellung eines gemessenen sowie eines theoretisch berechneten (M062x/6- 311G(d) skaliert) IR-Spektrums von 83	83
Abb. 73 Molekülstruktur von 90·H im Kristall ^[121]	85
Abb. 74 Ringöffnung von 81 durch Deprotonierung mittels LiPPh ₂	87
Abb. 75 Postulierter Reaktionsmechanismus für die reduktive Ringöffnung mit Lithiumdiphenylphosphid ^[121]	87
Abb. 76 Tautomere Grenzstrukturen von 90·H.....	89
Abb. 77 Modifizierte Reaktionsführung für vollständige Reaktion zu 90·H ^[134]	89
Abb. 78 BF ₂ -Signal im ¹⁹ F-NMR-Spektrum von 90·BF ₂ ^[134]	91
Abb. 79 Postulierter Reaktionsmechanismus von 90·BF ₂ (Variante 1) ^[134]	92
Abb. 80 Postulierter Reaktionsmechanismus von 90·BF ₂ mit LiPPh ₂ Beteiligung (Variante 2) ^[134]	92
Abb. 81 Synthese des Lithiumaddukts 91 ^[135]	93
Abb. 82 Molekülstruktur 90·Li·2THF ^[135]	94
Abb. 83 Molekülstruktur 94 des [Li ₆ (O ₂ PPh ₂) ₃ (μ ₃ -Cl) ₂ (THF) ₆]PF ₆ im Kristall ^[135]	96

Abb. 84 Vereinfachte Darstellung der Käfigstruktur von 94	97
Abb. 85 Oxidation von 20 mit elementarem Schwefel zur Verbindung 95·H ^[135]	97
Abb. 86 Molekülstruktur 95·H im Kristall ^[135]	98
Abb. 87 Beispiel der 1,4-konjugierten Additionsreaktion von Bis(pinacolato)diboron 97 an Zimtsäuremethylester 96 ^[141]	100
Abb. 88 Untersuchte 3,5-disubstituierte Pyrazoliumsalze ^[141]	101
Abb. 89 Im Rahmen der 1,4-konjugierten Additionsreaktion verwendete Substratverbindungen ^[141]	102
Abb. 90 Übersicht über die im Rahmen der Dissertation verwendeten Vorstufen	104
Abb. 91 Übersicht zu den in dieser Arbeit synthetisierten 3,5-disubstituierten Pyrazoliumsalze	105
Abb. 92 Gegenüberstellung des 4-Aminochinolins 82 und des Nebenprodukts 83	108
Abb. 93 Übersicht über die erhaltenen β -Diketiminatverbindungen sowie dem β -Diketimine 90·H	109

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1 Berechnete Strukturparameter zyklischer Allene ^[40]	14
Tabelle 2 Berechnete Aromatizitätsparameter zyklischer Allene ^[40]	15
Tabelle 3 Berechnete Strukturparameter von Pyrazoliumkationen 47 sowie des Dikations 48 ^[40]	16
Tabelle 4 Berechnete Aromatizitätsparameter für die Pyrazoliumkationen ^[40]	16
Tabelle 5 Ausgewählte Längen [Å] und Winkel [°] von 12	28
Tabelle 6 Abweichungen [Å] ausgewählter Atome von der besten Ebene von 12	29
Tabelle 7 Ausgewählte Längen [Å] und Winkel [°] von 67	31
Tabelle 8 Abweichungen [Å] ausgewählter Atome von der besten Ebene 67	32
Tabelle 9 Ausgewählte Längen [Å] und Winkel [°] von 19	35
Tabelle 10 Abweichungen [Å] ausgewählter Atome von der besten Ebene von 19	35
Tabelle 11 Berichtigte ¹³ C-NMR-Daten für 70	38
Tabelle 12 Ausgewählte Längen [Å] und Winkel [°] von 73	43
Tabelle 13 Abweichungen [Å] ausgewählter Atome von der besten Ebene von 73	44
Tabelle 14 Ausgewählte Längen [Å] und Winkel [°] von 76	46
Tabelle 15 Abweichungen [Å] ausgewählter Atome von der besten Ebene von 76	47
Tabelle 16 Ausgewählte Längen [Å] und Winkel [°] von 77	50
Tabelle 17 Abweichungen [Å] ausgewählter Atome von der besten Ebene von 77	50
Tabelle 18 Ausgewählte Längen [Å] und Winkel [°] von 79	53
Tabelle 19 Abweichungen [Å] ausgewählter Atome von der besten Ebene von 79	54
Tabelle 20 Ausgewählte Längen [Å] und Winkel [°] von 81	58
Tabelle 21 Abweichungen [Å] ausgewählter Atome von der besten Ebene von 81	58
Tabelle 22 Vergleich der NMR-Daten von 70 und 79	60
Tabelle 23 ¹⁵ N-NMR-Daten von 3,5-disubstituierten Pyrazoliumsalzen	62
Tabelle 24 Ausgewählte Längen [Å] von 82	67
Tabelle 25 Ausgewählte Längen [Å] und Winkel [°] von 83	77
Tabelle 26 Peaklagen des berechneten und des gemessenen UV/Vis-Spektrums von 83	79
Tabelle 27 Ausgewählte Längen [Å] und Winkel [°] von 90·H	86
Tabelle 28 Ausgewählte Längen [Å] und Winkel [°] von 90·Li·2THF	95
Tabelle 29 Ausgewählte Längen [Å] und Winkel [°] von 95·H	98
Tabelle 30 Übersicht über Ausbeuten und Reaktionsbedingungen für die Additionsreaktion von Zimtsäuremethylester 96 mit Pyrazoliumsalzen ^[141]	101

Tabelle 31 Übersicht über Ausbeuten für die 1,4-konjugierte Additionsreaktion an α,β -ungesättigten Substratverbindungen ^[141]	102
--	-----

Anhang

	12·BF ₄	67·BF ₄
Strukturkennzeichen	k2010	k2069
Summenformel	C ₁₆ H _{12.50} BCl ₂ F ₄ N _{2.50}	C ₁₅ H ₁₁ BF ₆ N ₂
Molmasse	397.49 g/mol	344.07 g/mol
Meßtemperatur	120(2) K	120(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å	0.71073 Å
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch
Raumgruppe	Fdd2	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
Gitterkonstanten [Å] / [°]	a = 18.809(1) b = 45.136(2) c = 8.1818(4)	a = 10.413(1) b = 11.430(2) c = 12.552(2)
Volumen	6946.0(6) Å ³	1493.8(3) Å ³
Z	16	4
Dichte (berechnet)	1.520 Mg/m ³	1.530 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0.417 mm ⁻¹	0.143 mm ⁻¹
F(000)	3216	696
Kristallgröße	0.40 x 0.17 x 0.16 mm ³	0.47 x 0.34 x 0.30 mm ³
θ-Bereich	1.80 bis 27.87°	2.41 bis 27.88°
Indexbereich	-24≤h≤24, -58≤k≤59, -10≤l≤10	-13≤h≤13, -15≤k≤14, -16≤l≤16
Zahl der gemessenen Reflexe	16148	14037
Zahl der unabhängigen Reflexe	4127 [R(int) = 0.0485]	2037 [R(int) = 0.0310]
Absorptionskorrektur	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente
Transmission (Max./Min.)	0.9363 / 0.8510	0.9583 / 0.9358
Verfeinerungsmethode	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F ²	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F ²
Reflexe / Restraints / Variable	4127 / 1 / 233	2037 / 0 / 219
Goodness-of-fit für F ²	1.026	1.046
R[I>2σ(I)]	0.0379	0.0427
wR2 (sämtl. Daten)	0.0808	0.1156
Restelektrodendichte (Max./Min.)	0.268 / -0.187 e.Å ⁻³	0.591 / -0.411 e.Å ⁻³

	19	73·BF₄
Strukturkennzeichen	k2116	n2087
Summenformel	C ₁₅ H ₁₁ ClN ₂ O	C ₂₃ H ₂₇ BF ₄ N ₄ O ₂
Molmasse	270.71 g/mol	478.30 g/mol
Meßtemperatur	130(2) K	130(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å	0.71073 Å
Kristallsystem	monoklin	rhombohedral
Raumgruppe	C2/c	R-3c
Gitterkonstanten [Å] / [°]	a = 22.6915(19) b = 9.5708(8), β = 131.377(1) c = 15.3164(13)	a = 21.4252(13) b = 21.4252(13) c = 27.498(3), γ = 120
Volumen	2496.0(4) Å ³	10931.7(16) Å ³
Z	8	18
Dichte (berechnet)	1.441 Mg/m ³	1.308 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0.298 mm ⁻¹	0.105 mm ⁻¹
F(000)	1120	4500
Kristallgröße	0.46 x 0.27 x 0.12 mm ³	0.30 x 0.21 x 0.18 mm ³
θ-Bereich	2.39 bis 27.88°	1.84 bis 27.86°
Indexbereich	-29≤h≤29, -12≤k≤10, -20≤l≤20	-28≤h≤28, -28≤k≤28, -36≤l≤34
Zahl der gemessenen Reflexe	11376	33591
Zahl der unabhängigen Reflexe	2985 [R(int) = 0.0255]	2905 [R(int) = 0.0814]
Absorptionskorrektur	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente
Transmission (Max./Min.)	0.9651 / 0.8752	0.9546 / 0.9080
Verfeinerungsmethode	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F ²	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F ²
Reflexe / Restraints / Variable	2985 / 0 / 172	2905 / 0 / 155
Goodness-of-fit für F ²	1.037	1.107
R[I>2σ(I)]	0.0399	0.0819
wR2 (sämtl. Daten)	0.1131	0.2186
Restelektrodendichte (Max./Min.)	0.877 / -0.306 e.Å ⁻³	0.520 / -0.401 e.Å ⁻³

	76·BF ₄	77·BF ₄
Strukturkennzeichen	k2277	k2052
Summenformel	C ₃₁ H ₃₁ BF ₄ N ₄	C _{30,60} H _{28,17} BF ₄ N ₂ O _{0,90} S ₂
Molmasse	546.41 g/mol	589.26 g/mol
Meßtemperatur	130(2) K	120(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å	0.71073 Å
Kristallsystem	monoklin	orthorhombisch
Raumgruppe	P2 ₁	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
Gitterkonstanten [Å] / [°]	a = 9.4820(12) b = 16.231(2) c = 9.5240(12)	a = 8.222(4) b = 16.289(8) c = 21.843(11)
Volumen	1372.5(3) Å ³	2925.0(2) Å ³
Z	2	4
Dichte (berechnet)	1.322 Mg/m ³	1.338 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0.097 mm ⁻¹	0.234 mm ⁻¹
F(000)	572	1224
Kristallgröße	0.39 x 0.20 x 0.11 mm ³	0.42 x 0.21 x 0.20 mm ³
θ-Bereich	2.28 bis 27.87°	1.56 bis 27.88°
Indexbereich	-12≤h≤12, -21≤k≤21, -12≤l≤12	-10≤h≤10, -21≤k≤18, -28≤l≤28
Zahl der gemessenen Reflexe	13006	24939
Zahl der unabhängigen Reflexe	3389 [R(int) = 0.0558]	6965 [R(int) = 0.1525]
Absorptionskorrektur	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente
Transmission (Max./Min.)	0.9894/ 0.9631	0.9546 / 0.9080
Verfeinerungsmethode	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F ²	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F ²
Reflexe / Restraints / Variable	3389 / 3 / 371	6965 / 4 / 371
Goodness-of-fit für F ²	1.027	0.887
R[I>2σ(I)]	0.0410	0.0732
wR2 (sämtl. Daten)	0.0831	0.1661
Restelektrodendichte (Max./Min.)	0.178 / -0.168 e.Å ⁻³	0.551 / -0.425 e.Å ⁻³

	79·BF ₄	81·BF ₄
Strukturkennzeichen	s2044	k2080
Summenformel	C ₃₃ H ₃₂ BF ₄ N ₃ S ₂	C ₃₉ H ₃₁ BF ₄ N ₂ P ₂
Molmasse	621.55 g/mol	676.41 g/mol
Meßtemperatur	120(2) K	120(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å	0.71073 Å
Kristallsystem	monoklin	triklin
Raumgruppe	P2 ₁ /c	P-1
Gitterkonstanten [Å] / [°]	a = 18.7745(16) b = 8.5517(7), β = 100.374(2) c = 20.6194(18)	a = 9.734(7), α = 84.077(11) b = 12.263(8), β = 77.342(9) c = 14.760(10), γ = 78.175(12)
Volumen	3256.4(5) Å ³	1680.0(2) Å ³
Z	4	2
Dichte (berechnet)	1.268 Mg/m ³	1.338 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0.213 mm ⁻¹	0.183 mm ⁻¹
F(000)	1296	700
Kristallgröße	0.49 x 0.45 x 0.40 mm ³	0.20 x 0.20 x 0.03 mm ³
θ-Bereich	2.01 bis 27.88°	1.42 bis 27.88°
Indexbereich	-23≤h≤24, -11≤k≤11, -27≤l≤27	-12≤h≤12, -14≤k≤16, -19≤l≤19
Zahl der gemessenen Reflexe	29587	13273
Zahl der unabhängigen Reflexe	7770 [R(int) = 0.0355]	7842 [R(int) = 0.1692]
Absorptionskorrektur	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente
Transmission (Max./Min.)	0.9196 / 0.9028	0.9945 / 0.9643
Verfeinerungsmethode	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F ²	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F ²
Reflexe / Restraints / Variable	7770 / 0 / 348	7842 / 36 / 447
Goodness-of-fit für F ²	1.008	0.700
R[I>2σ(I)]	0.0510	0.0690
wR2 (sämtl. Daten)	0.1470	0.1587
Restelektrodendichte (Max./Min.)	0.411 / -0.209 e.Å ⁻³	0.314 / -0.424 e.Å ⁻³

	82	83
Strukturkennzeichen	s2041	gpa013a
Summenformel	$C_{31}H_{28}N_2S_2$	$C_{54}H_{48}N_4S_3$
Molmasse	492.67 g/mol	849.14 g/mol
Meßtemperatur	120(2) K	100(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å	0.71073 Å
Kristallsystem	monoklin	triklin
Raumgruppe	P2 ₁ /c	P-1
Gitterkonstanten [Å] / [°]	a = 12.986(2) b = 8.8056(14), β = 93.162(4) c = 22.109(4)	a = 11.2543(15), α = 97.599(8) b = 11.4051(16), β = 96.854(8) c = 20.696(4), γ = 118.397(5)
Volumen	2524.3(7) Å ³	2264.2(6) Å ³
Z	4	2
Dichte (berechnet)	1.296 Mg/m ³	1.245 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0.234 mm ⁻¹	0.205 mm ⁻¹
F(000)	1040	896
Kristallgröße	0.33 x 0.30 x 0.28 mm ³	0.25 x 0.20 x 0.10 mm ³
θ-Bereich	1.84 bis 27.88°	2.33 bis 30.62°
Indexbereich	-12 ≤ h ≤ 17, -11 ≤ k ≤ 11, -29 ≤ l ≤ 29	-16 ≤ h ≤ 16, -16 ≤ k ≤ 16, -29 ≤ l ≤ 29
Zahl der gemessenen Reflexe	22374	127047
Zahl der unabhängigen Reflexe	6021 [R(int) = 0.0480]	13840 [R(int) = 0.0360]
Absorptionskorrektur	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente
Transmission (Max./Min.)	0.9374 / 0.9268	0.7461 / 0.6820
Verfeinerungsmethode	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F ²	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F ²
Reflexe / Restraints / Variable	6021 / 1 / 324	12044 / 0 / 556
Goodness-of-fit für F ²	1.022	1.043
R[I>2σ(I)]	0.0437	0.0351
wR2 (sämtl. Daten)	0.1058	0.0939
Restelektrodendichte (Max./Min.)	0.354 / -0.245 e.Å ⁻³	0.439 / -0.251 e.Å ⁻³

	90·H	90·Li·2THF
Strukturkennzeichen	k2081	k2174
Summenformel	$C_{39}H_{32}N_2P_2$	$C_{51.76}H_{56.44}LiN_2O_{3.19}P_2$
Molmasse	590.61 g/mol	826.47 g/mol
Meßtemperatur	120(2) K	130(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å	0.71073 Å
Kristallsystem	triklin	monoklin
Raumgruppe	P-1	C2/c
Gitterkonstanten [Å] / [°]	a = 9.9183(15), α = 72.594(3) b = 11.2513(16), β = 75.391(3) c = 15.052(2), γ = 82.370(3)	a = 14.544(1) b = 22.685(2), β = 94.759(2) c = 13.568(1)
Volumen	1548.0(4) Å ³	4461.0(7) Å ³
Z	2	4
Dichte (berechnet)	1.267 Mg/m ³	1.231 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0.172 mm ⁻¹	0.143 mm ⁻¹
F(000)	620	1758
Kristallgröße	0.42 x 0.40 x 0.35 mm ³	0.43 x 0.18 x 0.17 mm ³
θ-Bereich	1.45 bis 27.87°	1.67 bis 27.87°
Indexbereich	-13 ≤ h ≤ 13, -14 ≤ k ≤ 13, -19 ≤ l ≤ 19	-18 ≤ h ≤ 19, -29 ≤ k ≤ 29, -17 ≤ l ≤ 17
Zahl der gemessenen Reflexe	14668	21165
Zahl der unabhängigen Reflexe	7331 [R(int) = 0.0334]	5330 [R(int) = 0.0540]
Absorptionskorrektur	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente
Transmission (Max./Min.)	0.9424/ 0.9314	0.9761 / 0.9410
Verfeinerungsmethode	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F ²	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F ²
Reflexe / Restraints / Variable	7331 / 1 / 392	5330 / 0 / 270
Goodness-of-fit für F ²	1.021	0.940
R[I>2σ(I)]	0.0489	0.0513
wR2 (sämtl. Daten)	0.1285	0.1319
Restelektrodendichte (Max./Min.)	0.504 / -0.233 e.Å ⁻³	0.818 / -0.382 e.Å ⁻³

	94	95·H
Strukturkennzeichen	k2173	p2198
Summenformel	$C_{64}H_{86}Cl_2F_6Li_6O_{13}P_4$	$C_{39}H_{32}N_2P_2S_2$
Molmasse	1413.75 g/mol	654.73 g/mol
Meßtemperatur	130(2) K	130(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å	0.71073 Å
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	C2/c	P2 ₁ /c
Gitterkonstanten [Å] / [°]	a = 15.847(1) b = 20.903(1), β = 91.357(2) c = 21.892(2)	a = 10.533(1) b = 9.081(1), β = 92.689(2) c = 35.153(3)
Volumen	7249.6(9) Å ³	4461.0(7) Å ³
Z	4	4
Dichte (berechnet)	1.295 Mg/m ³	1.295 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0.250 mm ⁻¹	0.285 mm ⁻¹
F(000)	2960	1368
Kristallgröße	0.50 x 0.19 x 0.18 mm ³	0.36 x 0.23 x 0.18 mm ³
θ-Bereich	1.61 bis 27.87°	1.94 bis 27.88°
Indexbereich	-20≤h≤20, -27≤k≤27, -28≤l≤28	-13≤h≤13, -11≤k≤11, -44≤l≤46
Zahl der gemessenen Reflexe	34147	31299
Zahl der unabhängigen Reflexe	8652 [R(int) = 0.0709]	7998 [R(int) = 0.0525]
Absorptionskorrektur	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente
Transmission (Max./Min.)	0.9564/ 0.8852	0.9505 / 0.9044
Verfeinerungsmethode	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F ²	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F ²
Reflexe / Restraints / Variable	8652 / 0 / 431	7998 / 0/ 406
Goodness-of-fit für F ²	0.885	1.013
R[I>2σ(I)]	0.0514	0.0431
wR2 (sämtl. Daten)	0.1207	0.1049
Restelektrodendichte (Max./Min.)	0.558 / -0.578 e.Å ⁻³	0.475 / -0.295 e.Å ⁻³