

# **Amidmodifizierte *N*-heterocyclische Carbene**

Inaugural - Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades  
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

vorgelegt von

**Markus Jonek**

aus Düsseldorf

Düsseldorf, Oktober 2015

aus dem Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie  
der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

Gedruckt mit der Genehmigung der  
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der  
Heinrich-Heine Universität Düsseldorf

Referent: Prof. Dr. C. Ganter  
Koreferent: Prof. Dr. T. J. J. Müller

Tag der mündlichen Prüfung: 26.11.2015







Diese Arbeit wurde in der Zeit von April 2012 bis Oktober 2015 an dem Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie, Abteilung für Metallorganische Chemie, der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf in dem Arbeitskreis von Herrn Prof. Dr. Christian Ganter angefertigt.

Einige Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht:

#### **Wissenschaftliche Publikationen:**

Markus Jonek, Abdelaziz Makhloufi, Philipp Rech, Walter Frank, Christian Ganter, *Journal of Organometallic Chemistry* **2014**, 750, 140-149.

„Synthesis and reactivity of (benz)imidazol-2-ylidenes with exocyclic N-acyl or N-sulfonyl groups“

Markus Jonek, Janina Diekmann, Christian Ganter, *Chemistry - A European Journal* **2015**, DOI: 10.1002/chem.201502685

“First N-Heterocyclic Carbenes Relying on the Triazolone Structural Motif: Syntheses, Modifications and Reactivity”

#### **Vortragsbeiträge:**

Markus Jonek, 12<sup>th</sup> Ferrocene Colloquium **2014**, Universität Innsbruck, Österreich.

„Synthesis and reactivity of NHCs with exocyclic N-acyl or N-sulfonyl groups“

#### **Betreute Bachelorarbeiten:**

Philipp Rech, Bachelorarbeit, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, **2012**.

„Synthese von N-heterocyclischen Carbenen auf Basis des Ferrocenylsulfonamids“

Janina Diekmann, Bachelorarbeit, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, **2014**.

„Triazol als Baustein für N-heterocyclische Carbene“

Patrick Konietzny, Bachelorarbeit, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, **2015**.

„Zur Reaktivität von Triazolonyliden-Übergangsmetallkomplexen“



*Für meine Eltern*



## Danksagung

Die Erstellung dieser Arbeit wäre mir ohne die Unterstützung von zahlreichen Personen nicht gelungen. Für die Hilfsbereitschaft möchte ich mich an dieser Stelle herzlichst bedanken:

In erster Linie und ganz besonders gilt mein Dank *Prof. Dr. Christian Ganter* für die freundliche und reibungslose Aufnahme in den Arbeitskreis. Das angenehme Arbeitsklima, die sowohl fachlichen als auch privaten Gespräche und eine wirklich **immer** offen stehende Tür machten die Zeit zu einer ganz besonderen. Vielen Dank.

Herrn *Prof. Dr. T. J. J. Müller* danke ich für die Anfertigung des Zweitgutachtens.

Herrn *Prof. Dr. W. Frank* danke ich für die Unterstützung bei den Röntgenkristallstrukturanalysen.

Besonders bedanken möchte ich mich auch bei allen aktuellen und ehemaligen Mitarbeitern/innen des Arbeitskreises. Neben zahlreichen fachlichen Diskussionen hatten wir auch privat eine phantastische Zeit: *Sebastian Appel, Dagmar Biercher, Dr. Markus Braun, Hannes Buhl, Dr. Julia Faßbender, Dr. Björn Hildebrandt, Linda Kronenberg, Annika Liske, Martha, Dr. Abdelaziz Makhloufi, Kathrin Verlinden und Michaela Wahl.*

Auch bei meinen Bachelorstudierenden *Janina Diekmann, Patrick Konietzny* und *Philipp Rech* möchte ich mich für die Hilfe und das Umsetzen zahlreicher Ideen bedanken.

Für die Analyse der in dieser Arbeit synthetisierten Verbindungen danke ich:

*Herrn P. Behm, Frau M. Beuer* und *Frau B. Rau* (NMR-Spektroskopie)

*Herrn R. Bürgel* und *Herrn Dr. P. Tommes* (Massenspektrometrie)

*Frau G. Zerta* (Elementaranalyse)

Doch am meisten möchte ich mich bei meinen Eltern bedanken die mir all dies erst ermöglicht haben. Meinem Bruder, meiner Schwägerin, meiner kleinen Nichte und auch meinen Freunden danke ich für die immerwährende Unterstützung, sowohl während des Studiums als auch weit darüber hinaus. Zuletzt möchte ich mich nochmals bei meiner Freundin Annika bedanken. Sowohl fachlich als auch privat warst du wirklich immer für mich da und hast mich in jeglicher Hinsicht unterstützt. Danke!



# Inhaltsverzeichnis

<b>Abkürzungsverzeichnis</b> .....	<b>VI</b>
<b>Kapitel 1: Einleitung</b> .....	<b>1</b>
<b>Kapitel 2: Grundlagen der NHC-Chemie</b> .....	<b>4</b>
<b>2.1 Historische Meilensteine</b> .....	<b>4</b>
<b>2.2 Stabilisierende Effekte</b> .....	<b>9</b>
2.2.1 Elektronische Aspekte.....	10
2.2.2 Sterische Aspekte.....	12
<b>2.3 Reaktivitäten</b> .....	<b>13</b>
2.3.1 Synthese von NHC-Übergangsmetallkomplexen .....	14
2.3.2 Ambiphiles Verhalten von NHCs .....	16
<b>2.4 Katalyse</b> .....	<b>19</b>
2.4.1 Homogene Metallkatalyse.....	19
2.4.2 Organokatalyse.....	22
<b>Kapitel 3: Aktueller Forschungsstand</b> .....	<b>23</b>
<b>3.1 Die NHC-Stickstoffsubstituenten</b> .....	<b>23</b>
3.1.1 Reaktivitätseinfluss auf das Carbenzentrum .....	23
3.1.2 Amid-funktionalisierte NHCs .....	25
<b>3.2 Das NHC-Rückgrat</b> .....	<b>29</b>
3.2.1 Reaktivitätseinfluss auf das Carbenzentrum .....	29
3.2.2 Amid-funktionalisierte NHCs .....	30
3.2.3 Triazol-basierte NHCs .....	34
<b>3.3 Ir(III)-Cyclometallierungsreaktionen</b> .....	<b>37</b>
<b>3.4 Motivation</b> .....	<b>41</b>
<b>Kapitel 4: Diskussion der Ergebnisse</b> .....	<b>42</b>
<b>4.1 NHCs mit exocyclischer Amidbindung</b> .....	<b>42</b>
4.1.1 Ferrocencarbonsäureamid-basierte NHCs .....	42
4.1.2 Ferrocensulfonsäureamid-basierte NHCs .....	47
4.1.3 Einfluss der exocyclischen Amidbindung auf das Carbenzentrum.....	54
4.1.4 Substituenteneinfluss auf die Amidbindung .....	58
4.1.5 Disulfonsäureamid-basiertes NHC nach Scherowsky .....	61

<b>4.2 NHCs mit endocyclischer Amidbindung</b> .....	<b>64</b>
4.2.1 Das Semicarbazid-basierte Triazol-3-on-5-yliden .....	65
4.2.2 Diphenylcarbazid als Ausgangsverbindung für vielseitige Triazolylidene.....	70
4.2.3 Amitrol-basiertes Triazolyliden .....	85
4.2.4 Orthanilsäure und Saccharin als Ausgangsverbindungen für NHCs.....	87
<b>4.3 Triazolonyliden als Chelatligand in Iridium(III)-Komplexen</b> .....	<b>93</b>
<b>Kapitel 5: Zusammenfassung</b> .....	<b>103</b>
<b>Kapitel 6: Summary</b> .....	<b>109</b>
<b>Kapitel 7: Experimenteller Teil</b> .....	<b>115</b>
<b>7.1 Allgemeine Arbeitstechniken</b> .....	<b>115</b>
<b>7.2 Verwendete Analytik</b> .....	<b>115</b>
<b>7.3 Verwendete Chemikalien</b> .....	<b>116</b>
<b>7.4 Synthesen und spektroskopische Daten</b> .....	<b>117</b>
7.4.1 Synthese von [(C.1)Rh( $\eta^4$ -cod)Cl] (4.1) .....	117
7.4.2 Synthese von [(C.2)Rh( $\eta^4$ -cod)Cl] (4.2) .....	118
7.4.3 Synthese von [(C.1)Rh(CO) <sub>2</sub> Cl] (4.3).....	119
7.4.4 Synthese von [(C.2)Rh(CO) <sub>2</sub> Cl] (4.4).....	120
7.4.5 Synthese von Ferrocensulfonylchlorid (4.5) .....	121
7.4.6 Synthese von Ferrocensulfonylimidazol (4.6).....	122
7.4.7 Synthese von 1-Ferrocensulfonyl-3-methyl-imidazolium-trifluormethan- sulfonat (C.3 <sup>H</sup> ) .....	123
7.4.8 Synthese von 1-Ferrocensulfonyl-3-methyl-benzimidazolium-trifluormethan- sulfonat (C.4 <sup>H</sup> ) <sup>[168]</sup> .....	124
7.4.9 Synthese von 1-Ferrocensulfonyl-3-methyl-2-oxoimidazol (4.8) .....	125
7.4.10 Synthese von 1-Ferrocensulfonyl-3-methyl-2-oxobenzimidazol (4.9) .....	126
7.4.11 Synthese von 1-Ferrocensulfonyl-3-methyl-2-thioimidazol (4.10).....	127
7.4.12 Synthese von 1-Ferrocensulfonyl-3-methyl-2-thiobenzimidazol (4.11) <sup>[168]</sup> .....	128
7.4.13 Synthese von 1-Ferrocensulfonyl-3-methyl-2-selenoimidazol (4.12).....	129
7.4.14 Synthese von 1-Ferrocensulfonyl-3-methyl-2-selenobenzimidazol (4.13) .....	130
7.4.15 Synthese von [(C.3)CuCl] (4.14) .....	131
7.4.16 Synthese von [(C.3)Ni( $\eta^5$ -Cp)I] (4.15) .....	132
7.4.17 Synthese von [(C.3)Rh( $\eta^4$ -cod)Cl] (4.16).....	133
7.4.18 Synthese von [(C.4)Rh( $\eta^4$ -cod)Cl] (4.17).....	134
7.4.19 Synthese von [(C.3)Ir( $\eta^4$ -cod)Cl] (4.18).....	135
7.4.20 Synthese von [(C.4)Ir( $\eta^4$ -cod)Cl] (4.19) <sup>[168]</sup> .....	136



7.4.21 Synthese von [(C.3)Rh(CO) <sub>2</sub> Cl] (4.20) .....	137
7.4.22 Synthese von [(C.4)Rh(CO) <sub>2</sub> Cl] (4.21) .....	138
7.4.23 Synthese von [(C.3)Ir(CO) <sub>2</sub> Cl] (4.22) .....	139
7.4.24 Synthese von [(C.4)Ir(CO) <sub>2</sub> Cl] (4.23) <sup>[168]</sup> .....	140
7.4.25 Synthese von 1-Ferrocenmethyl-3-methyl-imidazolium-trifluormethan- sulfonat (C.5 <sup>H</sup> ) .....	141
7.4.26 Synthese von 1-Ferrocenmethyl-3-methyl-benzimidazolium-trifluormethan- sulfonat (C.6 <sup>H</sup> ) .....	142
7.4.27 Synthese von 1-Ferrocenmethyl-3-methyl-2-selenoimidazol (4.24) .....	143
7.4.28 Synthese von 1-Ferrocenmethyl-3-methyl-2-selenobenzimidazol (4.25) .....	144
7.4.29 Synthese von [(C.5)Rh(η <sup>4</sup> -cod)Cl] (4.26) .....	145
7.4.30 Synthese von [(C.6)Rh(η <sup>4</sup> -cod)Cl] (4.27) .....	146
7.4.31 Synthese von [(C.5)Rh(CO) <sub>2</sub> Cl] (4.28) .....	147
7.4.32 Synthese von [(C.6)Rh(CO) <sub>2</sub> Cl] (4.29) .....	148
7.4.33 Synthese von 1-Methansulfonyl-3-methyl-imidazolium-hexafluoro- phosphat (C.8 <sup>H</sup> ) .....	149
7.4.34 Synthese von 1-Tosyl-3-methyl-2-selenoimidazol .....	150
7.4.35 Synthese von [(C.7)Rh(η <sup>4</sup> -cod)Cl] (4.30) .....	151
7.4.36 Synthese von [(C.8)Rh(η <sup>4</sup> -cod)Cl] (4.31) .....	152
7.4.37 Synthese von [(C.7)Rh(CO) <sub>2</sub> Cl] (4.32) .....	153
7.4.38 Synthese von [(C.8)Rh(CO) <sub>2</sub> Cl] (4.33) .....	154
7.4.39 Synthese von [(3.2)Rh(η <sup>4</sup> -cod)Cl] (4.35) .....	155
7.4.40 Synthese von 1,2-Dimethyl-3-oxo-4-phenyl-1,2,4-triazolium-tetrafluoro- borat (C.9 <sup>H</sup> ) .....	156
7.4.41 Synthese von 1,2-Dimethyl-3-oxo-4-phenyl-5-thio-1,2,4-triazol (4.37) .....	157
7.4.42 Synthese von 1,2-Dimethyl-3-oxo-4-phenyl-5-seleno-1,2,4-triazol (4.38) .....	158
7.4.43 Synthese von [(C.9)Ni(η <sup>5</sup> -Cp)I] (4.39) .....	159
7.4.44 Synthese von [(C.9)Rh(η <sup>4</sup> -cod)Cl] (4.40) .....	160
7.4.45 Synthese von [(C.9)Ir(η <sup>4</sup> -cod)Cl] (4.41) .....	161
7.4.46 Synthese von [(C.9)Rh(CO) <sub>2</sub> Cl] (4.42) .....	162
7.4.47 Synthese von [(C.9)Ir(CO) <sub>2</sub> Cl] (4.43) .....	163
7.4.48 Synthese von 1-Phenyl-4-phenylamino-1,2,4-triazolium-3-olat (C.10 <sup>2H</sup> ) .....	164
7.4.49 Synthese von Kalium[1-Phenyl-4-phenylamino-1,2,4-triazolium-3-olat-5-thio- carboxylat] (4.46) <sup>[169]</sup> .....	165
7.4.50 Synthese von Kalium[1-Phenyl-4-phenylamino-1,2,4-triazolium-5-thio- 3-olat] (4.47) .....	166

7.4.51 Synthese von Natrium[1-Phenyl-4-phenylamino-1,2,4-triazolium-5-seleno-3-olat] ( <b>4.44</b> ) <sup>[169]</sup> .....	167
7.4.52 Synthese von 5-(Methylselanyl)-1-phenyl-4-phenylamino-1,2,4-triazolium-3-olat] ( <b>4.45</b> ) <sup>[169]</sup> .....	168
7.4.53 Synthese von [( <b>C.10</b> <sup>CH</sup> )Rh( $\eta^4$ -cod)] ( <b>4.48</b> ) .....	169
7.4.54 Synthese von [( <b>C.10</b> <sup>NH</sup> )Rh( $\eta^4$ -cod)PPh <sub>3</sub> ] ( <b>4.49</b> ) .....	170
7.4.55 Synthese von 1-Phenyl-4-( <i>N</i> -acetyl- <i>N</i> -phenyl)amino-1,2,4-triazolium-3-olat ( <b>4.50</b> ) <sup>[170]</sup> .....	171
7.4.56 Synthese von 1-Phenyl-4-phenylamino-3-methoxy-1,2,4-triazolium-trifluormethan-sulfonat ( <b>C.11</b> <sup>H</sup> ) <sup>[169]</sup> .....	172
7.4.57 Synthese von 1-Phenyl-4-phenylamino-3-methoxy-5-seleno-1,2,4-triazol ( <b>4.51</b> ) ...	173
7.4.58 Synthese von [( <b>C.11</b> )Rh( $\eta^4$ -cod)Cl] ( <b>4.52</b> ) <sup>[169]</sup> .....	174
7.4.59 Synthese von [( <b>C.11</b> )Rh(CO) <sub>2</sub> Cl] ( <b>4.53</b> ) <sup>[169]</sup> .....	175
7.4.60 Synthese von 1-Phenyl-4-phenylamino-3-oxo-1,2,4-triazolium-iodid ( <b>C.12</b> <sup>H</sup> ) <sup>[169]</sup> ..	176
7.4.61 Synthese von 1-Phenyl-4-phenylamino-3-oxo-1,2,4-triazolium-tetrafluoroborat ( <b>C.12b</b> <sup>H</sup> ) .....	177
7.4.62 Synthese von [( <b>C.12</b> )Rh( $\eta^4$ -cod)I] ( <b>4.54</b> ) <sup>[169]</sup> .....	178
7.4.63 Synthese von [( <b>C.12</b> )Ir( $\eta^4$ -cod)I] ( <b>4.55</b> ) <sup>[169]</sup> .....	179
7.4.64 Synthese von [( <b>C.12</b> )Rh(CO) <sub>2</sub> I] ( <b>4.56</b> ) <sup>[169]</sup> .....	180
7.4.65 Synthese von [( <b>C.12</b> )Ir(CO) <sub>2</sub> I] ( <b>4.57</b> ) <sup>[169]</sup> .....	181
7.4.66 Synthese von [( <b>C.12</b> )Rh( $\eta^4$ -cod)Cl] ( <b>4.58</b> ) <sup>[169]</sup> .....	182
7.4.67 Synthese von [( <b>C.12</b> )Rh(CO) <sub>2</sub> Cl] ( <b>4.59</b> ) <sup>[169]</sup> .....	183
7.4.68 Synthese von 1-Methyl-3-phthalimid-1,2,4-triazol ( <b>4.60</b> ) <sup>[169]</sup> .....	184
7.4.69 Synthese von 1,4-Dimethyl-3-phthalimid-1,2,4-triazolium-tetrafluoroborat ( <b>C.13</b> <sup>H</sup> ) <sup>[169]</sup> .....	185
7.4.70 Synthese von 1,4-Dimethyl-3-phthalimid-5-thio-1,2,4-triazol ( <b>4.61</b> ) <sup>[169]</sup> .....	186
7.4.71 Synthese von 1,4-Dimethyl-3-phthalimid-5-seleno-1,2,4-triazol ( <b>4.62</b> ) <sup>[169]</sup> .....	187
7.4.72 Synthese von [( <b>C.13</b> )Rh( $\eta^4$ -cod)Cl] ( <b>4.63</b> ) <sup>[169]</sup> .....	188
7.4.73 Synthese von [( <b>C.13</b> )Rh(CO) <sub>2</sub> Cl] ( <b>4.64</b> ) <sup>[169]</sup> .....	189
7.4.74 Synthese von <i>N</i> -((2-(Phenylcarbamoyl)phenyl)sulfonyl)ethylformimidat ( <b>4.66</b> ) .....	190
7.4.75 Synthese von 4-Benzyl-1,1-dioxo-benzo[e]-(1,2,4)thiadiazin ( <b>4.67</b> ) .....	191
7.4.76 Synthese von 4-Benzyl-2-methyl-1,1-dioxo-benzo[e]-(1,2,4)thiadiazinium-trifluormethansulfonat ( <b>C.14</b> <sup>H</sup> ) .....	192
7.4.77 Synthese von [( <b>C.14</b> )Rh( $\eta^4$ -cod)Cl] ( <b>4.68</b> ) .....	193
7.4.78 Synthese von [( <b>C.14</b> )Ir( $\eta^4$ -cod)Cl] ( <b>4.69</b> ) .....	194
7.4.79 Synthese von [( <b>C.14</b> )Rh(CO) <sub>2</sub> Cl] ( <b>4.70</b> ) .....	195

7.4.80	Synthese von $[(\mathbf{C.9^{\wedge}Ph})_2Ir(\mu-Cl)_2Ir(\eta^4-cod)]$ (4.71) <sup>[170]</sup> .....	196
7.4.81	Synthese von $[(\mathbf{C.9^{\wedge}Ph})_2Ir(DMSO)Cl]$ (4.72) <sup>[170]</sup> .....	197
7.4.82	Synthese von $[(\mathbf{C.9^{\wedge}Ph})_2Ir(\mu-Cl)]_2$ (4.73a) .....	198
7.4.83	Synthese von $[(\mathbf{C.9^{\wedge}Ph})_2Ir(\mu-Cl)]_2$ (4.73b) <sup>[170]</sup> .....	199
<b>7.5</b>	<b>Daten der Einkristallstrukturanalysen</b> .....	<b>201</b>
7.5.1	1-Ferrocencarbonyl-3-methyl-benzimidazolium-trifluormethansulfonat (C.2 <sup>H</sup> ) .....	201
7.5.2	$[(\mathbf{C.2})Rh(\eta^4-cod)Cl]$ (4.2) .....	202
7.5.3	1-Ferrocensulfonyl-3-methyl-benzimidazolium-trifluormethansulfonat (C.4 <sup>H</sup> ) .....	203
7.5.4	1-Ferrocensulfonyl-3-methyl-2-oxobenzimidazol (4.9) .....	204
7.5.5	1-Ferrocensulfonyl-3-methyl-2-thiobenzimidazol (4.11) .....	205
7.5.6	$[(\mathbf{C.3})CuCl]$ (4.14) .....	206
7.5.7	$[(\mathbf{C.3})Ni(\eta^5-Cp)I]$ (4.15) .....	207
7.5.8	$[(\mathbf{C.3})Rh(\eta^4-cod)Cl]$ (4.16) .....	208
7.5.9	$[(\mathbf{C.4})Rh(\eta^4-cod)Cl]$ (4.17) .....	209
7.5.10	$[(\mathbf{C.6})Rh(\eta^4-cod)Cl]$ (4.27) .....	210
7.5.11	<i>N</i> -(2-(tolylsulfonamido)phenyl)- <i>N</i> -(tolylsulfonyl)formamid (4.34) .....	211
7.5.12	2-Acetyl-3-oxo-4-phenyl-1,2,4-triazol .....	212
7.5.13	1,2-Dimethyl-3-oxo-4-phenyl-5-thio-1,2,4-triazol (4.37) .....	213
7.5.14	$[(\mathbf{C.9})Ni(\eta^5-Cp)I]$ (4.39) .....	214
7.5.15	$[(\mathbf{C.9})Ir(\eta^4-cod)Cl]$ (4.41) .....	215
7.5.16	$[(\mathbf{C.9})Rh(CO)_2Cl]$ (4.42) .....	216
7.5.17	$[(\mathbf{C.9})Ir(CO)_2Cl]$ (4.43) .....	217
7.5.18	1-Phenyl-4-phenylamino-1,2,4-triazolium-3-olat (C.10 <sup>2H</sup> ) .....	218
7.5.19	1-Phenyl-4-( <i>N</i> -acetyl- <i>N</i> -phenyl)amino-1,2,4-triazolium-3-olat (4.50) .....	219
7.5.20	1-Phenyl-4-phenylamino-3-methoxy-1,2,4-triazolium-trifluormethan- sulfonat (C.11 <sup>H</sup> ) .....	220
7.5.21	1-Phenyl-4-phenylamino-3-oxo-1,2,4-triazolium-iodid (C.12 <sup>H</sup> ) .....	221
7.5.22	1,4-Dimethyl-3-phthalimid-1,2,4-triazolium-tetrafluorborat (C.13 <sup>H</sup> ) .....	222
7.5.23	$[(\mathbf{C.14})Rh(\eta^4-cod)Cl]$ (4.68) .....	223
7.5.24	$[(\mathbf{C.14})Ir(\eta^4-cod)Cl]$ (4.69) .....	224
7.5.25	$[(\mathbf{C.14})Rh(CO)_2Cl]$ (4.70) .....	225
7.5.26	$[(\mathbf{C.9^{\wedge}Ph})_2Ir(\mu-Cl)_2Ir(\eta^4-cod)]$ (4.71) .....	226
7.5.27	$[(\mathbf{C.9^{\wedge}Ph})_2Ir(DMSO)Cl]$ (4.72) .....	227
7.5.28	$[(\mathbf{C.9^{\wedge}Ph})_2Ir(\mu-Cl)]_2$ (4.73a) .....	228
	<b>Literaturverzeichnis</b> .....	<b>229</b>

## Abkürzungsverzeichnis

Bz	Benzylgruppe
BzI	Benzimidazol
BzI <sup>i</sup> Pr	<i>N,N'</i> -Di(isopropyl)benzimidazolylden
CAACs	Cyclische Alkyl(Amino)Carbene
COD	Cyclooctadien
Cp	Cyclopentadienyl (C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> <sup>-</sup> )
d	Dublett (NMR Spektroskopie)
dd	Dublett eines Dubletts (NMR Spektroskopie)
DAC	Diamidocarbon
Dipp	Diisopropylphenyl
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DNP	Dinitrophenyl
EA	Elementaranalyse
EI	electron impact
ESI	electron spray ionisation
Fc	Ferrocenyl
HOMO	Highest occupied molecule orbital
Hz	Hertz (SI-Einheit der Frequenz)
I <sup>i</sup> Pr	<i>N,N'</i> -Di(isopropyl)imidazolylden
IPr	<i>N,N'</i> -Di(2,6-diisopropylphenyl)imidazolylden
Im	Imidazol
IMes	<i>N,N'</i> -Di(2,4,6-trimethylphenyl)imidazolylden
IR	Infrarot
<i>J</i>	Kopplungskonstante (NMR Spektroskopie)
KO <sup>t</sup> Bu	Kalium- <i>tert</i> -butanolat
LDA	Lithiumdiisopropylamid
LUMO	Lowest unoccupied molecule orbital
m	Multipllett (NMR Spektroskopie)
M	Molarität (SI-Einheit: mol/m <sup>3</sup> )
M <sup>+</sup>	Molekülpeak (in der Massenspektrometrie)

MAC	Monoamidocarben
MALDI	matrix assisted laser desorption ionisation
Mes	2,4,6-Trimethylphenylgruppe (Mesityl)
MS	Massenspektrometrie
NaHMDS	Natriumhexamethyldisilazid
NHC	<i>N</i> -heterocyclisches Carben
NMR	Nuclear magnetic resonance
OTf	Triflylgruppe (als Anion: Trifluormethansulfonat)
pm	Pikometer
ppm	parts per million
q	Quartett (NMR Spektroskopie)
RT	Raumtemperatur
s	Singulett (NMR Spektroskopie)
t	Triplett (NMR Spektroskopie)
TEP	Tolman electronic parameter
THF	Tetrahydrofuran



# Kapitel 1: Einleitung

Die heutige Zeit ist maßgeblich geprägt durch zahlreiche Konflikte und Kriege sowie richtungsweisende, technologische und wirtschaftliche Entwicklungen des 20. Jahrhunderts. Historische Errungenschaften auf dem Gebiet der Materialwissenschaft (wie etwa Kunststoffe), der Technik (zum Beispiel in der Raumfahrt) oder auch der Medizin (z.B. Antibiotika) sind nicht nur das Resultat dieser Entwicklungen, sondern stellen gleichzeitig das Fundament des zukünftigen Fortschritts dar.

Zahlreiche Beispiele bestätigen das für den angestrebten Fortschritt entscheidende Zusammenspiel zwischen der klassischen Grundlagenforschung und der Anwendung. Obwohl letztendlich die Anwendung für die Weiterentwicklung verantwortlich ist und somit zumindest in der Öffentlichkeit die „Lorbeeren“ erntet, basiert sie dennoch auf einer notwendigen, soliden und umfangreichen Grundlagenforschung, die sich meistens über mehrere Jahrzehnte erstreckt. Eine bildliche Darstellung der gegenseitigen Abhängigkeit liefert die von dem Nobelpreisträger Samuel Ting angefertigte und in der Abbildung 1.1 dargestellte Wertschöpfungspyramide, die er mit folgenden Worten kommentierte:

„Die Rolle der Grundlagenforschung beinhaltet, dass sie sich in den äußersten Ecken der Pyramide wiederfindet und sie deshalb manchmal der Vorwurf trifft, zu weit entfernt vom täglichen Leben zu sein. Erst nach einiger Zeit, wenn die Anwendungen wachsen und die Öffentlichkeit mit dem seltsamen Phänomenen vertraut wird, scheint sie realer zu werden.“<sup>[1]</sup>

Samuel Ting (Nobelpreisträger)

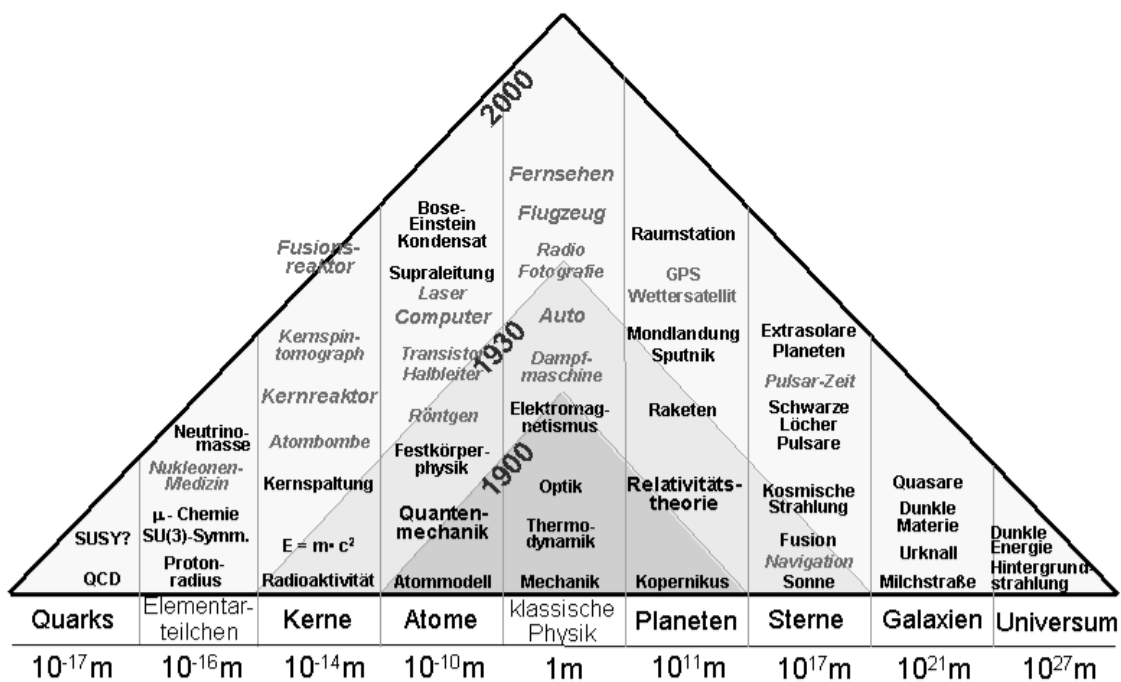


Abbildung 1.1: Wertschöpfungspyramide nach Samuel Ting (Nobelpreisträger-Physik).<sup>[2]</sup>

Auch die chemische Industrie erfuhr mit den ersten katalytischen Prozessen im frühen 20. Jahrhundert eine wertschöpfende Renaissance. Die Bedeutsamkeit dieser Verfahren spiegelt sich in der häufigen Anwendung wieder, da mittlerweile schätzungsweise 90 % aller Chemierzeugnisse mindestens eine katalytische Stufe durchlaufen.<sup>[3]</sup> Bei der Art der Katalyse wird strikt zwischen einer heterogenen und einer homogenen Variante unterschieden, wobei der katalytische Prozess in beiden Fällen an einem Metallzentrum erfolgt. Eine homogen-katalysierte Reaktion ist in der nachfolgenden Abbildung 1.2 schematisch dargestellt.

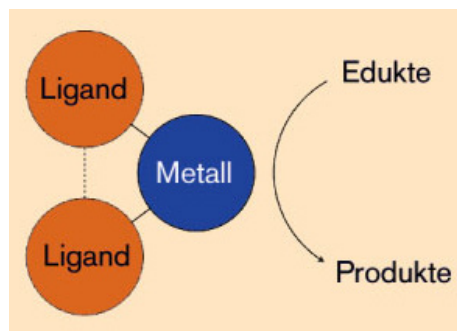


Abbildung 1.2: Schematische Darstellung einer homogen-katalysierten Reaktion.<sup>[3]</sup>

Bei den an das Metall gebundenen Liganden eines homogenen Katalysators, die unter anderem für die Stabilität und Reaktivität des aktiven Zentrums verantwortlich sind, handelt es sich in der Regel um rein organische Verbindungen. Die Metallkoordination erfolgt dabei entweder über ein delokalisiertes  $\pi$ -System oder über das freie Elektronenpaar eines Donoratoms. Die Bedeutsamkeit der homogenen Katalyse in der Chemie wurde durch die Vergabe des Chemie-Nobelpreises im Jahr 2010 an Richard F. Heck<sup>[4]</sup>, Ei-ichi Negishi<sup>[5]</sup> und Akira Suzuki<sup>[6]</sup> bestätigt und gewürdigt. Alle drei der nach den Preisträgern benannten Namensreaktionen basieren auf einer Palladium-katalysierten Kreuzkupplungsreaktion, wobei das katalytische Zentrum durch die Koordination von Phosphanliganden geschützt und stabilisiert wird.

Die Substanzklasse der *N*-heterocyclischen Carbene (kurz NHC) etablierte sich in den letzten Jahren als eine vielversprechende Alternative zu den Phosphanen. Das Grundgerüst eines NHC-Liganden bietet beispielsweise deutlich mehr Modifizierungsmöglichkeiten. Neben den Stickstoffsubstituenten kann auch der Heterocyclus variiert werden, wodurch eine für die entsprechende Anwendung maßgeschneiderte Darstellung möglich wird. Durch das Einbringen einer Ladung oder auch von funktionellen Gruppen können die donierenden Eigenschaften der NHCs und ferner die Reaktivität der Metallzentren gravierend verändert werden. Auch die frontale Ausrichtung der Stickstoffsubstituenten bildet eine Art „Tasche“ um das koordinierte Metallatom und sorgt auf diese Weise für eine optimale Abschirmung.



Neben der homogenen Katalyse finden die NHCs mittlerweile auch in organometallischen Materialien (Koordinationspolymere, metallorganische Gerüste, photoaktive Materialien), Metallopharmazeutika (zur Krebsbehandlung) oder auch in heterogen-katalysierten Reaktionen (Stabilisierung von Nanopartikeln) eine Verwendung. Die hier erwähnten Anwendungsgebiete basieren ebenfalls auf einer umfangreichen Grundlagenforschung, wodurch der Kreis zu der eingangs erwähnten Wertschöpfungs- pyramide geschlossen wird.

In der vorliegenden Arbeit liegt der Fokus auf der Synthese und der Reaktivität von NHC-Liganden mit einer Amidfunktionalität. Aus Konstitutionsgründen stehen dafür lediglich die beiden in der Abbildung 1.3 dargestellten Bindungsmöglichkeiten zur Verfügung. Der Einfluss auf die Reaktivität des Carbenzentrums wird in beiden Bindungsmodi sowohl anhand einer Carbon- als auch einer Sulfonsäureamidbindung untersucht.

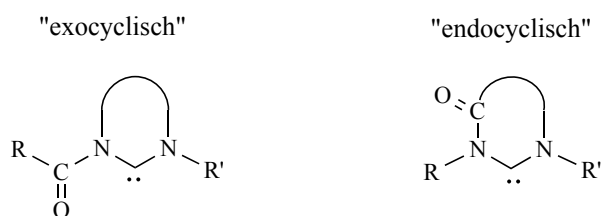


Abbildung 1.3: Mögliche Amidmodifizierungen eines NHC-Liganden.

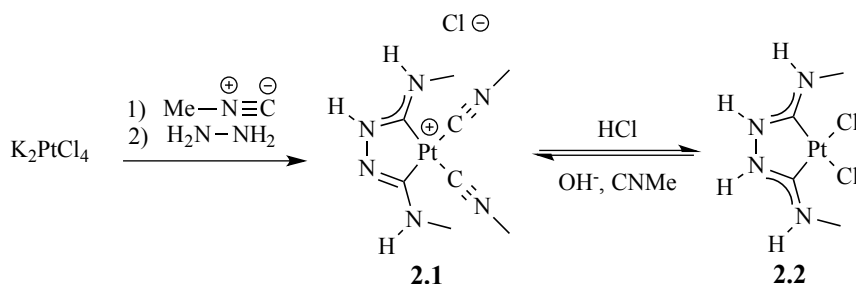
Die Erweiterung des NHC-Portfolios inklusive der Untersuchung von elektronischen und sterischen Eigenschaften auf das koordinierte Metallzentrum ist für eine Weiterentwicklung dieser Substanz- klasse von essenzieller Bedeutung. Die im Rahmen dieser Arbeit erzielten Ergebnisse stellen für diese grundlegende Forschung einen weiteren kleinen „Pyramidenbaustein“ zur Verfügung.

# Kapitel 2: Grundlagen der NHC-Chemie

Moleküle mit einem zweibindigen Kohlenstoffatom, das außerdem lediglich über ein Elektronensextett verfügt, werden als Carbene bezeichnet. Diese Verbindungen sind aufgrund des Elektronenmangels hoch reaktiv und galten lange Zeit als nicht isolierbare Zwischenstufen. Der einfachste Vertreter dieser Substanzklasse ist das Methylen ( $\text{H}_2\text{C}:$ ), dessen erster Darstellungsversuch ins Jahr 1835 zurückreicht.<sup>[7]</sup> Ein zyklisches Carben, das außerdem mindestens ein benachbartes Stickstoffatom aufweist wird als N-heterocyclisches Carben (NHC) bezeichnet und ist Hauptbestandteil dieser Arbeit. Für ein besseres Verständnis dieser außergewöhnlichen Verbindungsklasse werden in diesem Kapitel zunächst die wesentlichen Grundlagen zusammengefasst, wobei nachfolgend mit einem historischen Rückblick eingeleitet wird.

## 2.1 Historische Meilensteine

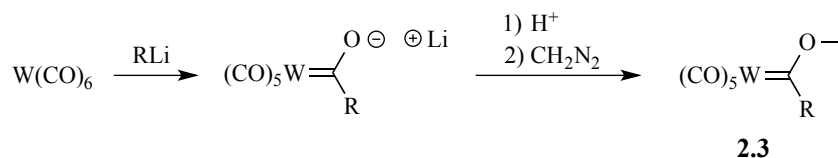
Während erste Darstellungsversuche stabiler Carbene zunächst allesamt erfolglos blieben wurden bereits im Jahr 1925 die ersten Heteroatom-basierten Carbenliganden in Form von stabilisierten Übergangsmetallkomplexen isoliert (Schema 2.1). Bei der Reaktion von Kaliumtetrachloridoplatinat mit Methylisocyanid und anschließender Umsetzung mit Hydrazin konnte *Tschugajeff*, auch wenn von ihm zunächst nicht als solcher erkannt, den Diaminocarbenkomplex **2.1** und nach der Zugabe von HCl den Biscarbenkomplex **2.2** darstellen.<sup>[8]</sup>



Schema 2.1: Darstellung der ersten beiden Diaminocarbenkomplexes 2.1 und 2.2.

Die in Schema 2.1 beschriebene Reaktion etablierte sich als standardmäßige Darstellungsmethode für Übergangsmetallcarbenkomplexe. *Slaughter*<sup>[9,10]</sup> und *Balch*<sup>[11,12]</sup> machten sich beispielsweise, auch noch 80 Jahre nach *Tschugajeffs* Entdeckung, die Aktivierung der Isocyanide für die Darstellung von Platin- bzw. Palladium-basierten Carbenkomplexen zu nutze. Eine Funktionalisierung der Isocyanide

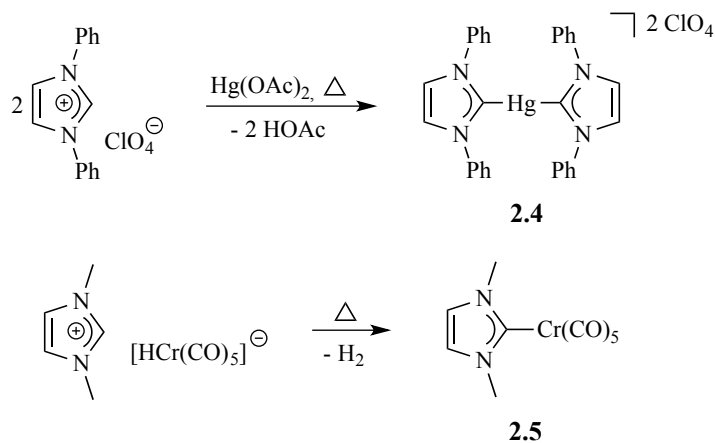
ermöglichte außerdem die Darstellung von heterocyclischen Carbenliganden. Da die endgültige Charakterisierung der beiden Verbindungen **2.1** und **2.2** erst 45 Jahre später anhand der Röntgenkristallstrukturanalyse erfolgte,<sup>[13,14]</sup> wird der erste nachgewiesene Carbenkomplex offiziell *Ernst Otto Fischer* zugeschrieben, der im Jahr 1964 Wolframhexacarbonyl mit Phenyllithium bzw. Methyl-lithium umsetzte. Das resultierende Lithiumsalz wurde daraufhin zunächst angesäuert und anschließend mit Diazomethan zum Carbenkomplex **2.3** alkyliert (Schema 2.2).<sup>[15]</sup>



Schema 2.2: Darstellung des ersten offiziellen Carbenkomplexes **2.3** nach Fischer.

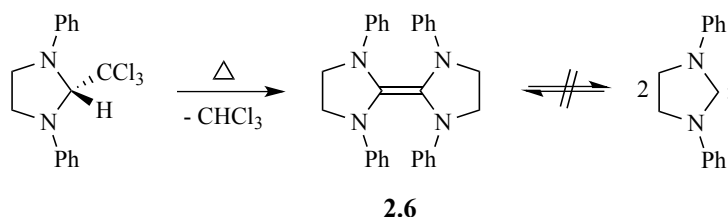
Neben den sogenannten „Fischer-Carbenen“, die aufgrund des benachbarten elektronegativeren Heteroatoms ein elektrophiles Verhalten aufweisen, bilden die nach *Richard R. Schrock* benannten „Schrock-Carbene“ eine zweite große Klasse der Carbenkomplexe. Dabei wird das Carbenzentrum lediglich durch elektronenschiebende Alkyl- bzw. Arylsubstituenten flankiert und verfügt daher über ein eher nukleophiles Verhalten. Der bekannteste Übergangsmetallkomplex mit einem Schrock-Carben ist der Grubbs-Katalysator, der in beiden Generationen einen Benzylidenliganden aufweist.

Die ersten heterocyclischen Carbenkomplexe wurden, wie das nachfolgende Schema 2.3 zeigt, durch *Wanzlick*<sup>[16]</sup> und *Öfele*<sup>[17]</sup> bereits im Jahr 1968 dargestellt und isoliert. Bei der Synthese des Bis-carbenkomplexes **2.4** deprotonierte *Wanzlick* das Imidazoliumsalz mit Quecksilber(II)acetat unter Eliminierung von Essigsäure. *Öfele* dagegen initiierte die Deprotonierung durch Erwärmen des Dimethylimidazolium[hydridopentacarbonylchromat]-Komplexes unter Eliminierung von Wasserstoff und Bildung des Carbenkomplexes **2.5**.



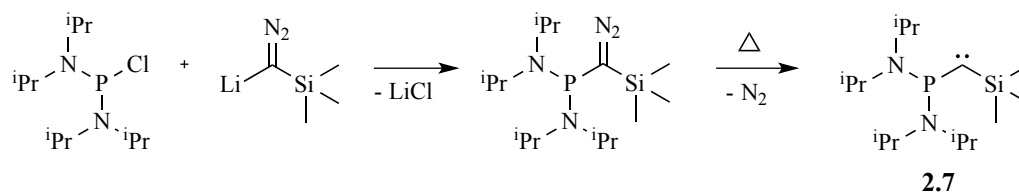
Schema 2.3: Synthese der ersten heterocyclischen Carbenkomplexe **2.4** und **2.5**.

Die Isolierung eines freien Carbens erwies sich jedoch aufgrund der hohen Reaktivität nach wie vor als schwierig und besonders anspruchsvolle Herausforderung. Es stellte sich heraus, dass für diesen Zweck ein Heterocyclus über besonders stabilisierende Eigenschaften verfügt. Der darauf basierende erste Isolierungsversuch erfolgte im Jahr 1960 und datiert die Geburtsstunde der *N*-heterocyclischen Carbene (Schema 2.4). *Wanzlicks* Darstellungsversuch eines freien Carbens durch  $\alpha$ -Eliminierung von Chloroform lieferte allerdings lediglich das Entetraamin **2.6**.<sup>[18]</sup> Ein Gleichgewicht mit dem entsprechenden Imidazolidin-2-yliden konnte durch Kreuzmetathesexperimente widerlegt werden.<sup>[19]</sup>



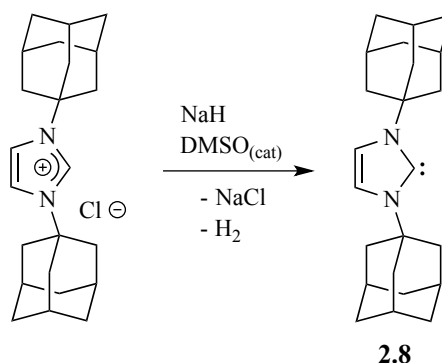
Schema 2.4: Darstellung des Entetraamins **2.6** durch Eliminierung von Chloroform.

Im Jahr 1988 gelang der Arbeitsgruppe von *Bertrand* die Isolierung des ersten freien (Phosphino)-(silyl)carbens **2.7**.<sup>[20]</sup> Die Umsetzung des lithiierten Trimethylsilyldiazomethans mit Bis-(diisopropylamino)chlorphosphan führte unter Abspaltung von Lithiumchlorid zur stabilen Diazoverbindung, die als rotes Öl destillativ gereinigt werden konnte (Schema 2.5). Eine thermolytische Abspaltung von Stickstoff bei 250 °C im Vakuum lieferte das Carben **2.7**. Einen endgültigen Konstitutionsbeweis erbrachte wenige Jahre später die Kristallstruktur eines vergleichbaren (Phosphino)(silyl)carbens.<sup>[21]</sup>



Schema 2.5: Darstellung des ersten stabilen (Phosphino)(silyl)carbens **2.7**.

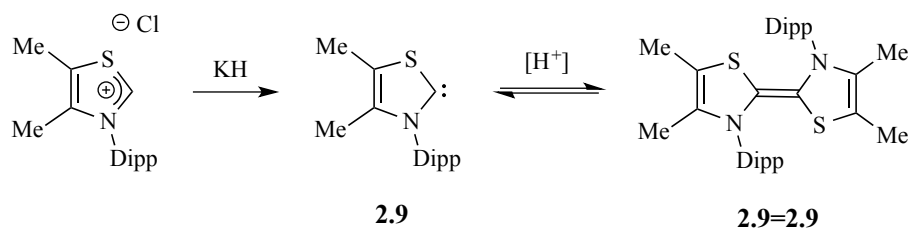
Die von *Wanzlick* ebenfalls vielversprechenden doch zunächst nicht erfolgreichen Ansätze zur Isolierung des ersten freien *N*-heterocyclischen Carbens führte *Arduengo* letztendlich im Jahr 1998 zum endgültigen Durchbruch. Die von Ihm beschriebene Isolierung des 1,3-Diadamantylimidazol-2-ylidens **2.8** erfolgte über die Deprotonierung des entsprechenden Imidazoliumsalzes mit Natriumhydrid in der Anwesenheit einer katalytischen Menge Dimethylsulfoxid (Schema 2.6). Bei dem NHC **2.8** handelt es sich um einen farblosen Feststoff, der bei 240 °C ohne Zersetzung schmilzt und in der Abwesenheit von Luft und Feuchtigkeit stabil ist.



Schema 2.6: Darstellung des ersten freien N-heterocyclischen Carbens **2.8**.

Die Isolierungen des Carbens **2.7** und des NHCs **2.8** widerlegten die bisherige Annahme des „nicht-isolierbaren“ zweiwertigen Kohlenstoffs und weckten schlagartig das Interesse an dieser außergewöhnlichen Verbindungsklasse. Insbesondere rückten NHCs in den Fokus zahlreicher Forschungsgruppen. Das Grundgerüst bietet dabei eine Vielzahl an Modifizierungsmöglichkeiten, was sich anhand der enormen Publikationszunahme in den darauffolgenden 15 Jahren widerspiegelt. Neben Variationen der Stickstoffsubstituenten, Vergrößerungen des  $\pi$ -Systems durch anellierte Ringsysteme<sup>[22]</sup> und Vergrößerungen des Heterocycluses<sup>[23,24]</sup> erregten einige Modifikationen besonderes Aufsehen. Die grundlegendsten Veränderungen werden nachfolgend kurz erläutert.

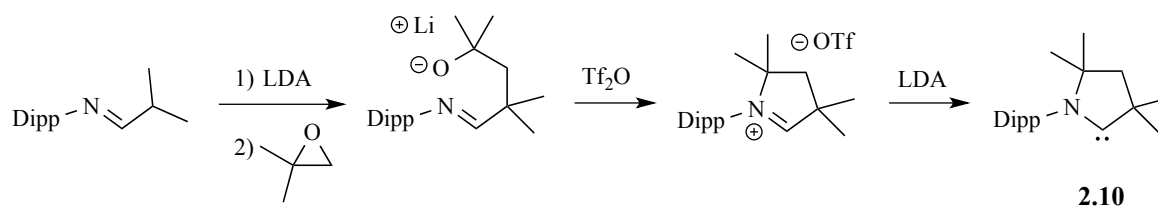
Während die meisten NHCs auf einem Imidazol- bzw. Imidazolinheterocyclus basieren, gelang der Arbeitsgruppe von *Arduengo* im Jahr 1997 die Isolierung des ersten stabilen Thiazolinylidens **2.9** mittels Deprotonierung des Thiazoliumsalses mit Kaliumhydrid (Schema 2.7).<sup>[25]</sup> Erstaunlicherweise konnte die Dimerisierung des Carbens **2.9** lediglich in der Anwesenheit von katalytischen Mengen Protonensäure beobachtet werden. Die Verbindungen **2.9** und **2.9=2.9** befinden sich in einem Gleichgewicht und wurden beide röntgenkristallographisch charakterisiert.



Schema 2.7: Darstellung und Gleichgewicht des ersten freien Thiazolinylidens **2.9**

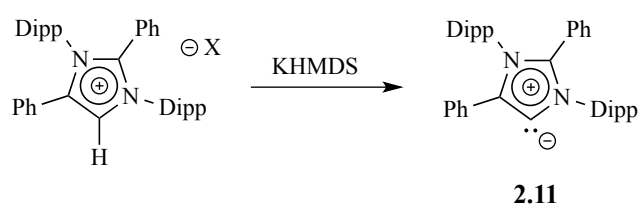
Während die Variation der Heteroatome zu neuartigen NHC-Derivaten führte (Thiazolylidene, Oxazolylidene, Triazolylidene), gelang dem Arbeitskreis von *Bertrand* mit der Synthese des ersten cyclischen Alkyl(amino)carbena (CAACs) **2.10**, in dem das reaktive Carbenzentrum nur noch durch ein Stickstoffatom stabilisiert wird, die Sensation.<sup>[26]</sup> Das aus der Umsetzung des Imins (Schema 2.8)

mit LDA erhaltende Azaallylanion führte mit 2,2-Dimethyloxiran zu einer Ringöffnungsreaktion. Nach der Zugabe von Trifluormethansulfonsäureanhydrid wurde das resultierende Aldiminiumsalz mit LDA deprotoniert. Das  $\alpha$ -positionierte und  $sp^3$ -hybridisierte Kohlenstoffatom führt im Gegensatz zu herkömmlichen NHCs zu einer sterisch stärker ausgeprägten Abschirmung des reaktiven Carbenzentrums. Neben dem sterischen Anspruch sorgt das elektropositivere, quartäre Kohlenstoffatom außerdem für ein besonders elektronenreiches Carben.



Schema 2.8: Darstellung des ersten cyclischen Alkyl(amino)carbena **2.10**.

Über ein ähnliches Strukturmotiv wie die CAACs verfügen auch die sogenannten „anormalen NHCs“ (aNHCs). Wie das nachfolgende Schema 2.9 verdeutlicht, ist das Carbenzentrum nicht „normal“ zwischen den beiden Heteroatomen lokalisiert, sondern stattdessen an der C5-Position im Rückgrat wo es ebenfalls lediglich durch ein Donoratom stabilisiert wird. Aufgrund der geringen Stabilität wurden die aNHCs lange Zeit ausschließlich in Form von Übergangsmetallkomplexen isoliert,<sup>[27]</sup> bis im Jahr 2009 erneut dem Arbeitskreis von *Bertrand* die Darstellung des ersten freien aNHCs **2.11** mittels Deprotonierung des entsprechenden Imidazoliumsalzes gelang.<sup>[28]</sup> Wie bereits die CAACs, verfügen auch die aNHCs über ein besonders elektronenreiches Carbenzentrum.



Schema 2.9: Darstellung des ersten freien anormalen NHCs **2.11**.

Neben den *N*-heterocyclischen Carbenen wurden bereits auch einige Vertreter der höheren Homologen des Kohlenstoffs und sogar des Stickstoffs isoliert und charakterisiert (Abbildung 2.1). Während sich *Denk*<sup>[29]</sup>, *Lappert*<sup>[30]</sup> und *Driess*<sup>[31]</sup> mit den Silylenen beschäftigten, gelang der Arbeitsgruppe von *Herrmann*<sup>[32]</sup> erstmals die Synthese eines stabilen cyclischen Germylens. Das erste freie *P*-heterocyclische Carben wurde von *Bertrand*<sup>[33]</sup> im Jahr 2005 isoliert. Der PHC-Vorläufer wurde durch eine [3+2]-Cycloaddition zwischen Acetonitril und dem dehalogenierten Diphosphaallylkation dargestellt und anschließend mit LiHMDS zum freien PHC deprotoniert.



Abbildung 2.1: Höhere Homologe der *N*-heterocyclischen Carbene.

Wie die zahlreichen Beispiele in diesem Unterkapitel belegen ist es durchaus möglich ein reaktives Carbenkohlenstoffatom zu stabilisieren und die entsprechende Verbindung unter bestimmten Bedingungen zu isolieren. Diese stabilisierenden Effekte werden in dem nachfolgenden Unterkapitel am Beispiel der *N*-heterocyclischen Carbene genauer behandelt. Sowohl die elektronischen als auch die sterischen Aspekte werden dabei in Kombination mit den für diese Arbeit relevanten Quantifizierungsmethoden erläutert.

## 2.2 Stabilisierende Effekte

In einem  $sp^2$ -hybridisierten Carbenkohlenstoffatom steht den beiden freien Elektronen grundsätzlich neben dem  $sp^2$ -Hybridorbital ( $\sigma$ -Orbital<sup>1</sup>) ein weiteres, dazu senkrecht stehendes  $p$ -Orbital ( $\pi$ -Orbital<sup>2</sup>) zur Verfügung. Nach dem Pauli-Prinzip resultieren daraus insgesamt vier Besetzungsmöglichkeiten, von denen aufgrund der energetischen Lage lediglich zwei von Bedeutung sind. Ein Triplettcarben, in dem die beiden Elektronen jeweils eins der beiden freien Orbitale mit parallelem Spin besetzen, verfügt über einen vergleichsweise geringen  $\sigma$ - $\pi$ -Orbitalabstand. Die Population des energetisch höher liegenden  $\pi$ -Orbitals wird gegenüber der Spinnpaarung im  $\sigma$ -Orbital bevorzugt. Der umgekehrte Fall liegt in einem Singulettcarben vor. Dabei übersteigt die Energiedifferenz zwischen dem  $\sigma$ - und  $\pi$ -Orbital die Spinnpaarungsenergie, sodass beide freien Elektronen mit einem gepaarten Spin in dem  $\sigma$ -Orbital lokalisiert sind. Welcher der beiden Zustände letztendlich vorliegt hängt im Wesentlichen von der Art der benachbarten Substituenten ab.

<sup>1</sup>  $\sigma$ -symmetrisch zur Hauptdrehachse

<sup>2</sup>  $\pi$ -symmetrisch zur Hauptdrehachse

### 2.2.1 Elektronische Aspekte

Bei den *N*-heterocyclischen Carbenen handelt es sich bei den benachbarten Substituenten um Heteroatome die für die Stabilisierung des reaktiven Zentrums verantwortlich sind. Der sogenannte „push-pull-Effekt“ ist in der nachfolgenden Abbildung 2.2 schematisch dargestellt und fasst die Einflüsse der Donoratome auf das Carbenzentrum zusammen. Einerseits sorgen die Heteroatome aufgrund ihrer höheren Elektronegativität für einen elektronenziehenden (-I)-Effekt auf das Carbenzentrum (pull-Effekt). Die abnehmende Elektronendichte des  $sp^2$ -Hybridorbitals spiegelt sich in der entsprechenden Orbitalabsenkung wieder. Andererseits verfügen die freien Elektronenpaare der Heteroatome über einen elektronenschiebenden (+M)-Effekt (push-Effekt). Die Wechselwirkung mit dem leeren p-Orbital des Carbenkohlenstoffatoms führt letztendlich zu einer energetischen Erhöhung dieses Niveaus. Zusammengefasst führt der „push-pull-Effekt zu einem größeren  $\sigma$ - $\pi$ -Orbitalabstand und damit zu einem bevorzugten Singulettzustand.

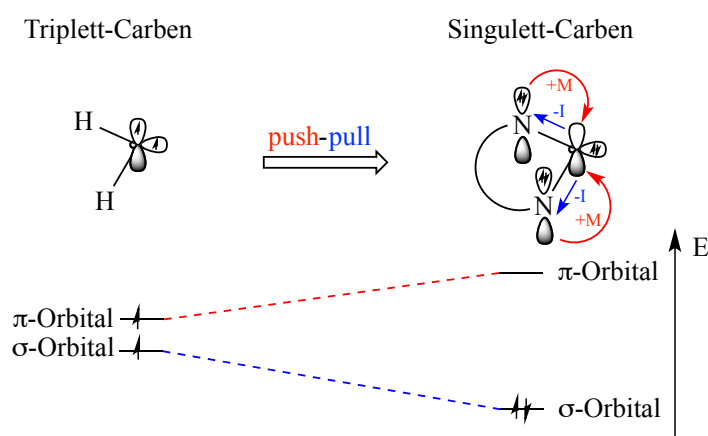
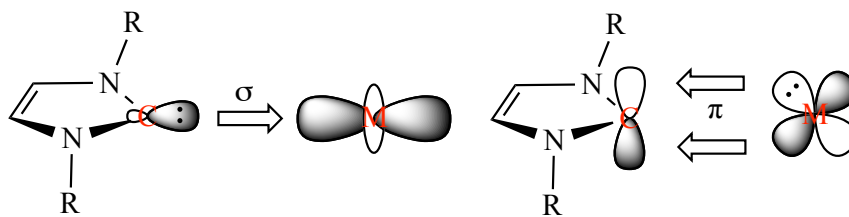


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung des „push-pull-Effektes und Einfluss auf den HOMO-LUMO-Abstand.

Eine NHC-Übergangsmetallbindung besteht im Wesentlichen aus zwei Beiträgen die beide in der Abbildung 2.3 schematisch dargestellt sind. Während NHCs ursprünglich zum größten Teil als  $\sigma$ -Donorliganden betrachtet wurden, bestätigten in den letzten Jahren zahlreiche Arbeiten einen nicht zu vernachlässigenden  $\pi$ -Rückbindungsanteil,<sup>[34-39]</sup> der durch eine Wechselwirkung besetzter d- bzw. p-Orbitale mit dem leeren am Carbenkohlenstoffatom lokalisierten p-Orbital zustande kommt. Eine Quantifizierung dieser Bindungsbeiträge ermöglichen unterschiedliche analytische Methoden. Die etabliertesten Konzepte und deren Grundprinzipien werden nachfolgen kurz erläutert.

Die koordinative Eigenschaft eines Liganden in Übergangsmetallkomplexen wirkt sich nicht nur auf das Metallzentrum sondern ebenfalls auf die Bindungseigenschaften der anderen Liganden aus. Auf diesem Zusammenhang basierend, etablierte sich der elektronische Parameter nach Tolman (TEP) als eine der am häufigsten verwendeten Methoden zur Bestimmung der Gesamtdonorstärke eines NHCs.




 Abbildung 2.3:  $\sigma$ -Donor- $\pi$ -Akzeptor-Synergismus in NHC-Übergangsmetallbindungen.

Ausgehend von Nickeltetracarbonyl wurden ursprünglich die entsprechenden  $[\text{Ni}(\text{CO})_3(\text{NHC})]$ -Komplexe synthetisiert und IR-spektroskopisch vermessen. Dabei zeigen die CO-Liganden als starke  $\pi$ -Akzeptoren und somit auch die zugehörigen Carbonylstreckschwingungen eine starke Abhängigkeit von der Donorstärke des NHC-Liganden. Es gilt: Je größer die Donorstärke eines NHCs, desto elektronenreicher ist das Metall und dementsprechend stärker ausgeprägt ist die  $\pi$ -Rückbindung zu den Carbonylliganden. Aus den stärkeren  $\pi$ -Rückbindungen resultieren schwächere CO-Bindungen und somit auch niedrigere Wellenzahlen der entsprechenden Streckschwingungsbanden. Aufgrund der hohen Toxizität und geringen Stabilität der Nickelkomplexe werden für die Bestimmung des TEP-Wertes heutzutage Rhodium bzw. Iridiumkomplexe des Typs  $[\text{M}(\text{CO})_2\text{Cl}(\text{NHC})]$  verwendet. Die für eine einheitliche Quantifizierung benötigten Korrelationsgleichungen (1) und (2) wurden von *Crabtree*<sup>[40]</sup>, *Nolan*<sup>[41]</sup> und *Plenio*<sup>[42]</sup> entwickelt.

$$\mathbf{Rh\ zu\ Ni:} \quad \text{TEP} [\text{cm}^{-1}] = 0,8001\nu_{\text{CO}}^{\text{av(Rh)}} [\text{cm}^{-1}] + 420,0 [\text{cm}^{-1}] \quad (1)$$

$$\mathbf{Ir\ zu\ Ni:} \quad \text{TEP} [\text{cm}^{-1}] = 0,8475\nu_{\text{CO}}^{\text{av(Ir)}} [\text{cm}^{-1}] + 336,2 [\text{cm}^{-1}] \quad (2)$$

Neben der IR-Spektroskopie etablierte sich vor allem die NMR-Spektroskopie als eine zuverlässige und vielversprechende Methode. Den Startpunkt setzte der Arbeitskreis von *Huynh*, der im Jahr 2009 das Carbenkohlenstoffatom eines Benzimidazolylidens als Sonde für die Donorstärke von NHCs nutzte.<sup>[43]</sup> In diesem Zusammenhang wurden diverse Bis(NHC)-Palladium(II)-Komplexe synthetisiert und anschließend mit Hilfe der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie untersucht. Es stellte sich heraus, dass die Verschiebung des Benzimidazolylidens-Carbensignals in Abhängigkeit zu dem Donorcharakter des trans-positionierten NHC-Liganden steht. Die Signalverschiebungen aller Verbindungen variieren in einem schmalen Bereich zwischen 176,6 ppm und 182,4 ppm.

Ebenfalls im Jahr 2013 nutzten *Bertrand et al.* die  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektroskopie zur Quantifizierung der  $\pi$ -akzeptierenden Eigenschaften von Carbenen.<sup>[34]</sup> Die Umsetzung einer Reihe freier Carbene mit Dichlorphenylphosphan bzw. Pentaphenylcyclopentaphosphan lieferte die entsprechenden Carben-Phosphiniden Verbindungen, die durch zwei verschiedene Grenzstrukturen dargestellt werden können (Abbildung 2.4). Im Einklang mit der Resonanzstruktur **B** lässt dabei ein hochfeldverschobenes Signal auf ein elektronenreiches Phosphoratom und im Umkehrschluss auf einen schwach  $\pi$ -akzeptierenden

NHC-Liganden schließen. Ein starker  $\pi$ -Akzeptor dagegen fördert eine Rückbindung des am Phosphoratom lokalisierten Elektronenpaares zum freien p-Orbital des Carbenkohlenstoffatoms. Es resultiert die Resonanzstruktur **A** mit einem elektronenarmen Phosphoratom und einem tieffeldverschobenem Signal. Zusammenfassend lässt sich sagen: Je stärker der  $\pi$ -Akzeptorcharakter eines NHC-Liganden ist, desto tieffeldverschobener ist das Signal des Phosphoratoms. Die Lagen der Phosphorsignale variieren zwischen -61 ppm und 126 ppm.

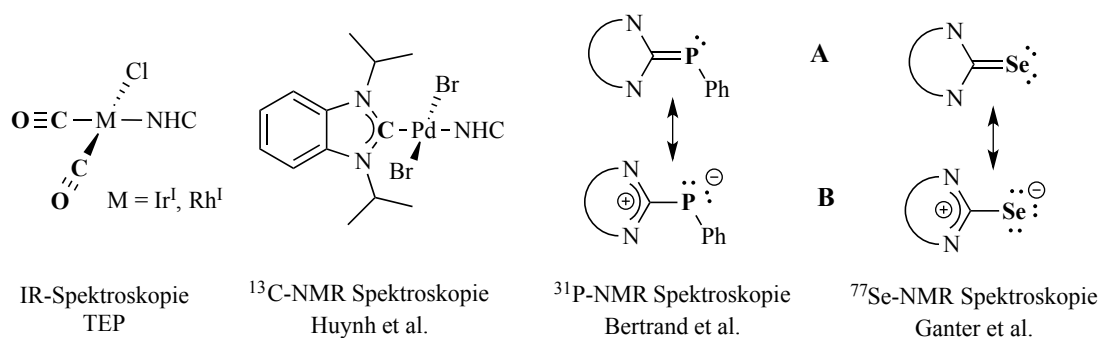


Abbildung 2.4: Analytische Methoden zur Quantifizierung der Donor- bzw. Akzeptorstärke eines NHC-Liganden.

Auf demselben Prinzip basierend, dennoch deutlich sensibler fällt dagegen die in unserem Arbeitskreis auf Basis der  $^{77}Se$ -NMR Spektroskopie entwickelte Methode aus.<sup>[36]</sup> Als Sonde für die Quantifizierung des  $\pi$ -Akzeptorcharakters von NHC-Liganden dient das Selenatom der entsprechenden Selenoharnstoffverbindungen. Wie bereits bei den Carben-Phosphinidenen, lassen sich auch für die Selenoharnstoffderivate zwei Resonanzstrukturen formulieren, die in Abhängigkeit des NHC-Liganden über ein elektronenreicheres (**B**) oder ein elektronenärmeres (**A**) Selenatom verfügen. Bei einem stark  $\pi$ -akzeptierenden NHC-Liganden dominiert die Resonanzstruktur **A** und führt dementsprechend zu einem Signal im tieferen Feld. Die gemessenen chemischen Verschiebungen reichen von -3 ppm bis 856 ppm.

### 2.2.2 Sterische Aspekte

Neben den zuvor erwähnten stabilisierenden Effekten der Donoratome sorgen die gebundenen Stickstoffsubstituenten zusätzlich für eine sterische Abschirmung des reaktiven Carbenzentrums. Ein Vergleich zwischen den NHCs und der ebenfalls stark  $\sigma$ -donierenden Substanzklasse der Phosphane liefert deutliche Unterschiede. Bei den Phosphanen sind alle drei Substituenten direkt an das Donoratom gebunden, wodurch sie aufgrund der tetraedrischen Struktur „kegelförmig“ vom Metallzentrum wegweisen. Im Gegensatz dazu sorgen die „taschenförmigen“ NHCs für eine deutlich bessere Abschirmung des Metall- bzw. des reaktiven Carbenzentrums (Abbildung 2.5). Nebenreaktionen wie beispielsweise die Dimerisierung eines freien Carbens werden aus diesem Grund gehemmt. Des

Weiteren ermöglicht die besondere Konstitution der NHCs eine separate Modifizierung der sterischen und elektronischen Eigenschaften. Eine Quantifizierung des sterischen Anspruchs unterschiedlicher Substituenten erfolgt anhand des verdeckten Volumens. Eine schematische Darstellung ist in dem rechten Teil der Abbildung 2.5 zu sehen. Befindet sich das koordinierende Atom eines Liganden (Kohlenstoff für ein NHC, Phosphor für ein Phosphan) in einem Abstand  $d$  vom Metallzentrum, so bezeichnet man das Volumen einer um das Metallatom orientierten Kugel mit dem Radius  $r$ , das von dem Liganden in Anspruch genommen wird, als das verdeckte Volumen ( $\%V_{bur}$ ). Die Arbeitsgruppe von *Cavallo* entwickelte in diesem Zusammenhang ein Programm (*SambVca*), das eine schnelle Berechnung des verdeckten Volumens ermöglicht.<sup>[44]</sup> Für die Kalkulation werden lediglich die Atomkoordinaten der Verbindung benötigt, die entweder aus einer Kristallstrukturanalyse oder einer DFT-Rechnung generiert werden können. Einen umfangreichen Übersichtsartikel zu diesem Thema veröffentlichte *Nolan* im Jahr 2009.<sup>[45]</sup>

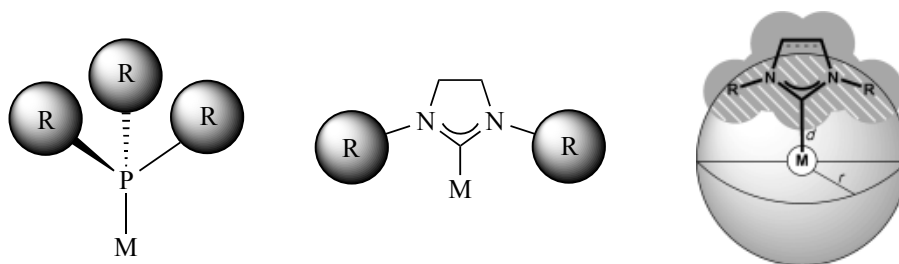


Abbildung 2.5: Unterschiedlicher Raumanspruch eines Phosphans (links) und eines NHCs (mitte). Schematische Darstellung des verdeckten Volumens ( $\%V_{bur}$ ) eines NHC-Liganden (rechts).<sup>[46]</sup>

Die Kombination aus elektronischen und sterischen Stabilisierungen auf das Carbenzentrum ermöglicht die Synthese sowohl freier NHC-Liganden als auch derer Übergangsmetallkomplexe. Einen umfangreichen Überblick unterschiedlicher Darstellungsmethoden und Reaktivitäten dieser Substanzklasse liefert das anschließende Unterkapitel 2.3.

## 2.3 Reaktivitäten

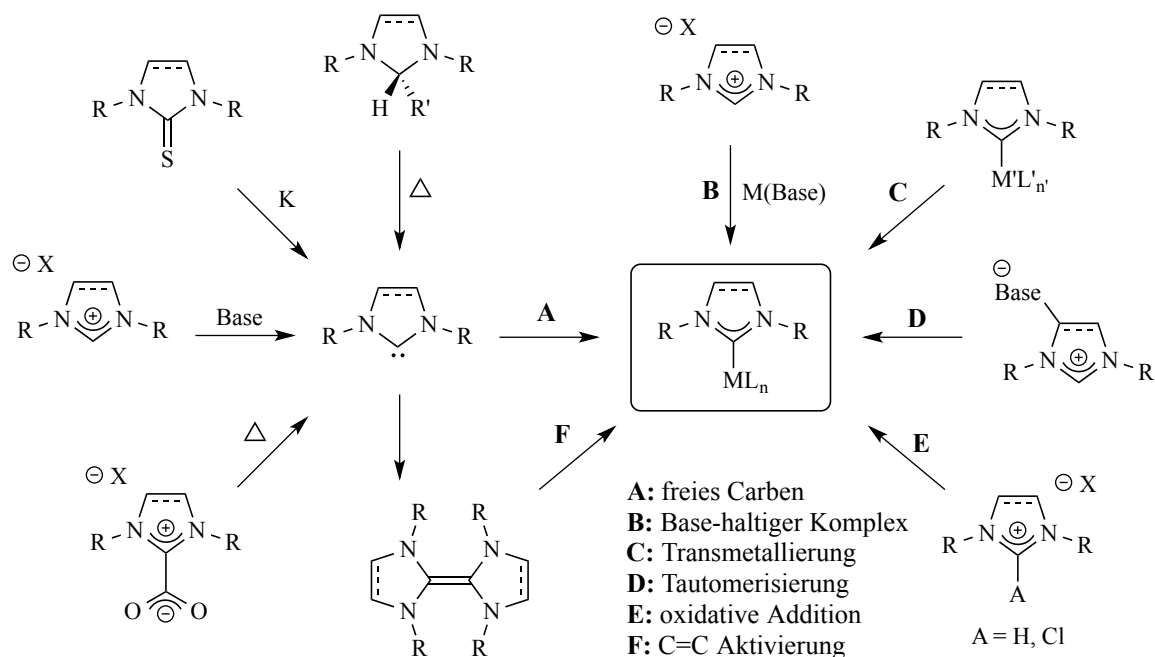
Neben den stabilisierenden Eigenschaften und dem einzigartigen sterischen Anspruch, zeichnen sich NHCs insbesondere durch die zahlreichen und vor allem vielseitigen Reaktivitäten aus. Der exzellente Donorcharakter sorgt beispielsweise für eine besonders stabile NHC-Übergangsmetallbindung, die sich in zahlreichen NHC-basierten Übergangsmetallkomplexen widerspiegelt. Die Koordination an Übergangsmetalle etablierte sich in den letzten Jahren als eine der wichtigsten Anwendungsgebiete dieser außergewöhnlichen Substanzklasse. Darüber hinaus verfügen NHCs über eine außerordentliche Reaktivität gegenüber Hauptgruppenelementen, wobei der sowohl nukleophile als auch elektrophile

Charakter des Carbenzentrums zum Vorschein kommt. Nach einer Zusammenfassung der gängigsten Darstellungsmethoden von NHC-Übergangsmetallkomplexen (Kapitel 2.3.1) wird das Augenmerk auf das ambiphile Verhalten der NHCs gelegt (Kapitel 2.3.2).

### 2.3.1 Synthese von NHC-Übergangsmetallkomplexen

Zu den am häufigsten verwendeten Darstellungsmethoden von NHC-Übergangsmetallkomplexen zählt die direkte Umsetzung eines Carbenliganden mit Übergangsmetallvorläufern (Schema 2.10 - A). Die NHCs werden dafür entweder *in situ* erzeugt oder als isolierte Verbindungen verwendet. Für die Erzeugung des Carbenzentrums etablierte sich die Deprotonierung eines entsprechenden Azoliumsalzes als die Methode der Wahl. Aufgrund der vergleichsweise geringen Acidität der Formamidiniumprotonen ( $pK_s$ -Werte um die 20)<sup>[47]</sup> und einer eventuellen Anfälligkeit gegenüber Nukleophilen werden dafür häufig starke und sterisch anspruchsvolle Basen wie Kalium-*tert*-butanolat, *n*-Butyllithium oder Natrium-bis(trimethylsilyl)amid (NaHMDS) verwendet. Einen alternativen Syntheseweg beschreibt dagegen die reduktive Desulfonierung von Thioharnstoffverbindungen mit elementarem Kalium.<sup>[48]</sup> Die dafür benötigten Thioharnstoffderivate können beispielsweise über eine Kondensationsreaktion der entsprechenden N,N'-substituierten Thioharnstoffe mit  $\alpha$ -Hydroxyketonen synthetisiert werden. Basierend auf einer kontrollierten Zersetzungsreaktion führt eine thermische Behandlung von Carboxylatderivaten oder auch von 2-Alkoxy-funktionalisierten NHC-Vorläufern unter der Eliminierung von CO<sub>2</sub> bzw. des Alkohols ebenfalls zur Bildung des freien NHCs.

Der Einsatz von Übergangsmetallkomplexen des Typs M(Base), bei denen die Liganden bereits über basische Eigenschaften verfügen, ermöglicht die direkte Umsetzung mit einem Azoliumsalz ohne die Zugabe einer externen Base (Schema 2.10 - B). Bereits bei der Darstellung der ersten NHC-Übergangsmetallkomplexe wurde diese Methode von *Wanzlick*<sup>[16]</sup> und *Öfele*<sup>[17]</sup> genutzt (siehe Kapitel 2.1) und findet auch heutzutage noch häufig Anwendung. Die Reaktion zwischen einem Azoliumsalz und Silber(I)oxid zählt beispielsweise zu diesem Reaktionstyp und liefert einen NHC-Silber(I)komplex, der wiederum eine Transmetallierung des NHC-Liganden auf andere Übergangsmetalle ermöglicht (Schema 2.10 - C).<sup>[49]</sup> Diese NHC-Übertragungsreaktion verläuft aufgrund der milden Bedingungen nahezu quantitativ und mit Ausnahme des während der Reaktion entstehenden Silber(I)halogenids ohne Bildung von Nebenprodukten. Wie bereits das Kaliumsulfid bei der reduktiven Desulfonierung sorgen auch hier die schwer löslichen Silberhalogenide für einen Reaktionsantrieb zugunsten des Produktes.



Schema 2.10: Synthesestrategien für die Darstellung von NHC-Übergangsmetallkomplexen.

Für die Darstellung eines NHCs besteht neben der zuvor erwähnten Deprotonierung des Azoliumsalzes durch eine externe Base (**A**) oder durch basische Übergangsmetallkomplexe (**B**) auch die Möglichkeit einer Tautomerisierung von zwitterionischen Verbindungen.<sup>[50,51]</sup> Das Azoliumsalz verfügt dabei über eine tautomere NHC-Struktur, wobei die Deprotonierung des Formamidinprotons durch eine direkt im Heterocyclus integrierte interne Base erfolgt (Schema 2.10 - **D**). In Anwesenheit eines Übergangsmetallkomplexes wird die tautomere NHC-Form durch die Koordination an das Metallzentrum stabilisiert.

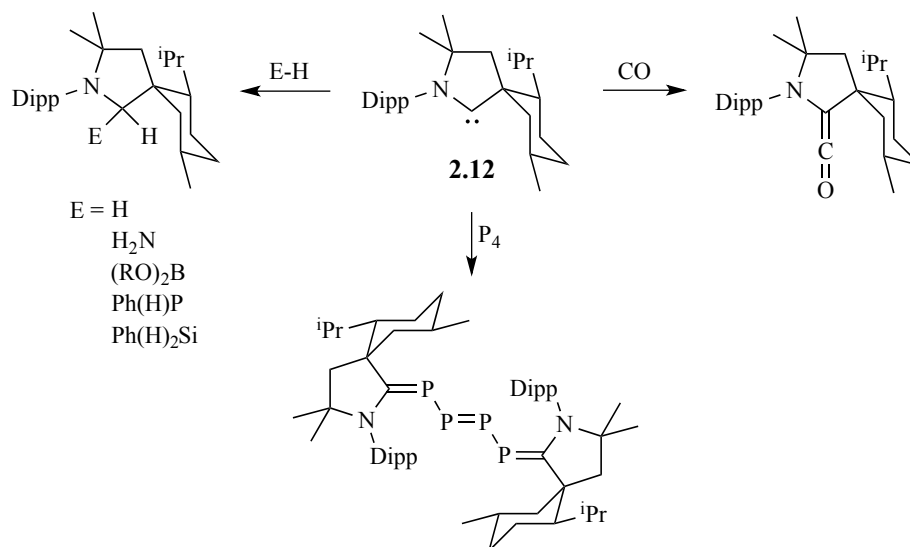
Eine deutlich seltener verwendete Methode als die Deprotonierung beschreibt die oxidative Addition von Imidazoliumsalzen oder den 2-Chlor-funktionalisierten Analoga beispielsweise an Palladium(0)- bzw. Platin(0)-Übergangsmetallkomplexen (Schema 2.10 - **E**).<sup>[52,53]</sup> Die Umsetzung führt zu einer Oxidation des Metallzentrums in Kombination mit einer C-H- bzw. C-Cl-Bindungsaktivierung des Imidazoliumsalzes unter Bildung eines quadratisch planaren  $[(\text{NHC})\text{Pd}^{\text{II}}\text{AL}_2]$ -Komplexes (A = H, Cl). Vor wenigen Jahren zeigte die Arbeitsgruppe von *Peris* eindrucksvoll, dass die Umsetzung eines neutralen Imidazolidinderivates mit einem Rhodium- bzw. Iridiumkomplex des Typs  $[\text{MCl}(\text{Diolefin})_2]$  zu einer doppelten C-H-Aktivierung der  $\text{C}(\text{sp}^3)\text{H}_2$ -Gruppe und Bildung des entsprechenden  $[\text{MCl}(\text{NHC})]$ -Komplexes führt. Das Diolefin wirkt dabei als Akzeptor für das während der Reaktion entstehende Wasserstoff und wird entsprechend zum Monoolefin hydriert.<sup>[54]</sup>

Auch die C=C-Bindungsaktivierung eines Tetraazafulvalens liefert in einigen Fällen den entsprechenden NHC-Übergangsmetallkomplex.<sup>[55]</sup> Dabei liegt das Dimerisierungsprodukt im Gleichgewicht mit seinem monomeren freien Carben, das wiederum in Anwesenheit geeigneter Übergangsmetallkomplexe stabilisiert wird (Schema 2.10 - **F**).

### 2.3.2 Ambiphiles Verhalten von NHCs

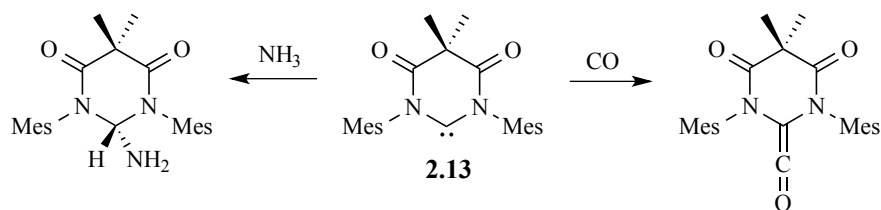
Neben der vielfältigen Präsenz der NHCs als Liganden in der metallorganischen Koordinationschemie verfügen sie außerdem über eine umfangreiche Reaktivität gegenüber zahlreichen, rein organischen Verbindungen. Dabei zeichnen sich einige NHC-Liganden durch ein ambiphiles, also sowohl nukleophiles als auch elektrophiles, Verhalten aus. Dieser ambiphile Charakter ist insbesondere für die Aktivierung von sogenannten „kleinen Molekülen“ wie Wasserstoff, Kohlenmonoxid oder auch Ammoniak notwendig und wird im Anschluss anhand von drei unterschiedlichen exemplarischen Beispielen erläutert:

Die Nukleophilie eines NHC-Liganden wird hauptsächlich durch das im  $\sigma$ -Orbital (HOMO) des Carbenkohlenstoffatoms lokalisierte, freie Elektronenpaar bestimmt und steigt mit zunehmender energetischer Lage dieses Orbitals. Im Umkehrschluss sollten die NHCs als Elektronenmangelverbindungen auch über eine gewisse Elektrophilie verfügen, die im Falle der klassischen Diaminocarbene jedoch aufgrund der benachbarten  $\pi$ -donierenden Aminogruppen verschwindend gering ist. Die Wechselwirkung mit dem leeren  $\pi$ -Orbital des Carbenkohlenstoffatoms (LUMO) sorgt für eine teilweise Absättigung der Elektronenarmut und somit für den Verlust des elektrophilen Charakters. Ganz anders verhält es sich dagegen bei den CAACs. Die Reduzierung auf lediglich ein Heteroatom anhand der Substitution einer elektronegativen und  $\pi$ -donierenden Aminogruppe durch eine reine  $\sigma$ -donierende Alkylgruppe führt zu einer deutlichen Veränderung des reaktiven Carbenzentrums. Im Vergleich zu einem gesättigten Diaminocarben (HOMO bei -5,2 eV) sorgt der elektronenschiebende Effekt der Alkylgruppe für ein energetisch höher liegendes HOMO (-4,9 eV), wodurch das Carbenzentrum eine zunehmende Nukleophilie erfährt. Gleichzeitig resultiert aufgrund der fehlenden zweiten  $\pi$ -donierenden Aminogruppe ein deutlich geringerer Singulett-Triplett-Abstand (45 kcal/mol) und somit eine im Vergleich zu den Diaminocarbenen (68 kcal/mol) ebenfalls höhere Elektrophilie.<sup>[56]</sup> Neben der klassischen Koordinationschemie gegenüber diversen Übergangsmetallen sind die CAACs aufgrund des ambiphilen Charakters ebenfalls in der Lage, „kleine Moleküle“ bereits bei Raumtemperatur zu aktivieren (Schema 2.11). Die Umsetzung des CAACs **2.12** mit Kohlenmonoxid beispielsweise führt zu der Isolierung der stabilen Amino-Ketenverbindung, wie es mit den klassischen Aminocarbenen bisher nicht möglich war.<sup>[57]</sup> Weiterhin ist Verbindung **2.12** in der Lage, weißen Phosphor ( $P_4$ ) zu aktivieren, wobei ein (*E*)- und (*Z*)-Diphosphenisomerengemisch mit zwei C-Aminoalkylylidenphosphansubstituenten isoliert wurde.<sup>[58]</sup> Die Aktivierung von enthalpisch starken Bindungen wie zum Beispiel im Wasserstoff und Ammoniak<sup>[59]</sup> oder auch in Boranen, Phosphanen und Silanen,<sup>[60]</sup> die bisher lediglich Übergangsmetallkomplexen zugeschrieben wurde, verdeutlicht die vergleichsweise ähnliche und besonders vielseitige Reaktivität der CAACs.



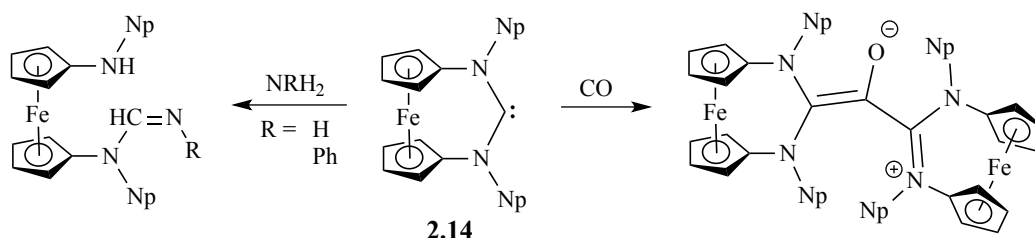
Schema 2.11: Reaktivität des CAACs **2.12** gegenüber „kleinen Molekülen“.

Als eine weitere Möglichkeit, die Elektrophilie des Carbenzentrums zu erhöhen, etablierte sich der Einsatz von elektronenziehenden Gruppen. Bei den sogenannten Mono- (MAC) bzw. Diamidocarbene (DAC) handelt es sich um Carbonyl-funktionalisierte NHC-Liganden. Der elektronenziehende Effekt der Carbonylgruppen verringert die  $\pi$ -donierende Wechselwirkung des freien Stickstoffelektronenpaares mit dem  $\pi$ -Orbital des Carbenkohlenstoffatoms. Das resultierende, besonders elektronenarme Carbenzentrum weist somit eine elektrophilere Reaktivität auf. Die höhere Elektrophilie wiederum sorgt für ein zunehmendes  $\pi$ -akzeptierendes Verhalten des Carbens, das sowohl anhand eines vergleichsweise hohen TEP-Wertes als auch durch tieffeldverschobene Signale der entsprechenden Phosphiniden- bzw. Selenoharnstoffverbindungen in der  $^{31}\text{P}$ - bzw.  $^{77}\text{Se}$ -NMR Spektroskopie bestätigt wird (siehe Kapitel 2.2.1). Das Diamidocarbon **2.13** zählt zu den stärksten  $\pi$ -Akzeptoren, das gleichzeitig über  $\sigma$ -donierende Eigenschaften verfügt und somit ebenfalls in der Lage ist „kleinen Moleküle“ zu aktivieren. Sowohl die Umsetzung mit Kohlenmonoxid als auch mit Ammoniak führt wie bereits auch das CAAC **2.12** zu der entsprechenden Amido-Keten-<sup>[61]</sup> bzw. Amido-Aminverbindung<sup>[62]</sup>. Einen umfangreichen Überblick unterschiedlicher Mono- bzw. Diamidocarbene und dessen Reaktivitäten liefern die Kapitel 3.1.2 und 3.2.2.



Schema 2.12: Reaktivität des neutralen Diamidocarbene **2.13** gegenüber „kleinen Molekülen“.

Nach den fundamentalen Arbeiten von *Bertrand* und *Bielawski* bezüglich der Aktivierung organischer, kleiner Moleküle mittels N-heterocyclischer Carbene war es umso erstaunlicher, als die Arbeitsgruppe von *Siemeling* eine den CAACs und DACs ähnliche Reaktivität für ein reines Diaminocarbon postuliert.



Schema 2.13: Reaktivität des Diaminocarbens **2.14** gegenüber „kleinen Molekülen“.

Der im Vergleich zu klassischen Imidazolylidenen (IMes:  $2050\text{ cm}^{-1}$ ) niedrigere TEP-Wert von  $2045\text{ cm}^{-1}$  bestätigt den starken  $\sigma$ -Donorcharakter des Diaminocarbens **2.14**. Mit der im Rückgrat integrierten Ferroceneinheit kommt eine Gesamttringgröße von sechs Atomen zustande. Durch einfache Oxidation des Eisenatoms ( $\text{Fe}^{\text{II}}$  nach  $\text{Fe}^{\text{III}}$ ) nimmt der Donorcharakter des Carbenzentrums schlagartig ab, was anhand einer TEP-Wert-Erhöhung auf erstaunliche  $2061\text{ cm}^{-1}$  deutlich wird.<sup>[63]</sup> Der größere NCN-Winkel im sechsgliedrigen NHC **2.14** führt dabei nicht nur zu einer Erhöhung des HOMOs und somit zu einer Erhöhung der Nucleophilie sondern gleichzeitig zu einer Verringerung des Singulett-Triplett-Abstandes mit der Konsequenz einer ebenfalls höheren Elektrophilie.<sup>[64]</sup> Dieser Synergismus ist unter anderem für die Reaktivität des Carbens gegenüber Kohlenmonoxid, Ammoniak oder Anilin verantwortlich. Im Gegensatz zu dem CAAC **2.12** und dem DAC **2.13** führt die Umsetzung des Diaminocarbens **2.14** mit einem Amin zu einer ringöffnenden Additionsreaktion. Auch die Aktivierung von Kohlenmonoxid durch das NHC **2.14** lieferte die in dem Schema 2.13 dargestellte, jedoch zunächst unerwartete, zwitterionische Verbindung. Das entsprechende Diaminoketen stellt bei der Reaktion lediglich eine Zwischenstufe dar, die durch einen nukleophilen Angriff eines weiteren Äquivalents **2.14** zum endgültigen Produkt führt. Der vorgeschlagene Reaktionsmechanismus konnte mittels DFT-Rechnungen bestätigt werden, wobei der zwitterionischen Verbindung ausgehend vom Diaminoketen ein Stabilitätsgewinn von  $21,1\text{ kcal/mol}$  zugeschrieben wird.

Die außergewöhnliche Reaktivität der NHCs, insbesondere die ihnen zuvor nie zugeschriebene Fähigkeit kleine organische Moleküle zu aktivieren, sorgten in den letzten Jahren für ein ansteigendes Interesse an dieser Substanzklasse. Anwendung finden die cyclischen und heteroatomstabilisierten Carbene hauptsächlich in der Katalyse.



## 2.4 Katalyse

Die Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion hängt nach der Arrhenius-Gleichung sowohl von der Temperatur als auch von der Aktivierungsenergie ab. Obwohl ein Produkt thermodynamisch stabiler ist als das Edukt, kann die Bildung dennoch aufgrund einer hohen Aktivierungsbarriere kinetisch gehemmt sein. Eine höhere Reaktionsgeschwindigkeit resultiert demzufolge sowohl aus einer Temperaturerhöhung als auch aus einer Absenkung der Aktivierungsenergie. Den Stoff, der diese Energieverringering herbeiführt, ohne dabei selbst verbraucht zu werden, bezeichnet man als Katalysator. Das katalytische Prinzip basiert auf einer Veränderung des Reaktionsweges, indem die Edukte mit dem Katalysator wechselwirken und die resultierenden Übergangszustände energetisch niedriger liegen als die der nicht-katalysierten Reaktion. Wichtige großtechnische Verfahren verwenden rein anorganische Katalysatorsysteme wie  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$  (Haber-Bosch-Verfahren),  $\text{V}_2\text{O}_5$  (Kontaktverfahren), Pt/Rh (Ostwaldverfahren) oder auch  $\text{ZnO}/\text{Cr}_2\text{O}_3$  (Methanolherstellung) und werden grundsätzlich unter dem Sammelbegriff Heterogene Katalyse, bei der sich das Substrat und der Katalysator in unterschiedlichen Phasen befinden, zusammengefasst. Als homogen wird dagegen eine Katalyse bezeichnet, bei der das Substrat und der Katalysator eine einzige Phase bilden. Neben vorteilhaften milderen Reaktionsbedingungen und teilweise besseren Selektivitäten stellt die schwierigere Katalysatorabtrennung ein Nachteil gegenüber der heterogenen Variante dar.

Als organische Liganden fand die Substanzklasse der NHCs sowohl Einzug in die homogene Übergangsmetallkatalyse als auch in die Übergangsmetall-freie Organokatalyse. Neben der vielfältigen Reaktivität sorgen die einzigartigen elektronischen und sterischen Eigenschaften für einen enormen Einfluss auf das katalytische Zentrum.

### 2.4.1 Homogene Metallkatalyse

In der homogenen, Metall-basierten Katalyse wird das aus einem Übergangsmetallatom bestehende katalytische Zentrum durch die Koordination unterschiedlicher organischer Liganden stabilisiert und beeinflusst. Die Wahl der Liganden bzw. das Ligandendesign ist dabei maßgeblich für den Umsatz und oftmals auch für die Selektivität der zu katalysierenden Reaktion verantwortlich. Bei der Entwicklung geeigneter Katalysatorsysteme spielte die Substanzklasse der Phosphane aufgrund der sowohl sterischen als auch  $\sigma$ -donierenden Eigenschaften eine entscheidende Rolle. Zahlreiche Übergangsmetallkomplexe die auch heute noch in der großtechnischen Industrie Anwendung als Katalysatoren finden, basieren eben auf diesem Ligandentyp. Eine Zusammenstellung etablierter Katalysatorsysteme liefert die nachfolgende Abbildung 2.6.

Als quadratisch-planarer Rhodium(I)-Komplex ist der Wilkinson-Katalysator **2.15** in der Lage, ungesättigte Verbindungen wie zum Beispiel Alkene oder Alkine zu hydrieren. Die für den Substrat-

angriff benötigte freie Koordinationsstelle kommt durch eine labile Metall-Ligand-Bindung zustande. Eine katalytische Hydroformylierung eines Olefins mit Kohlenstoffmonoxid und Wasserstoff zu dem entsprechenden Aldehyd gestattet dagegen der geringfügig modifizierte Wilkinson-Katalysator **2.16**. Die auf diesem Weg isolierten Aldehyde werden anschließend in primäre Alkohole, Carbonsäuren und Amine umgesetzt, wodurch die Hydroformylierung das sowohl mengen- als auch wertmäßig größte homogenkatalytische Verfahren ist.<sup>[65]</sup>

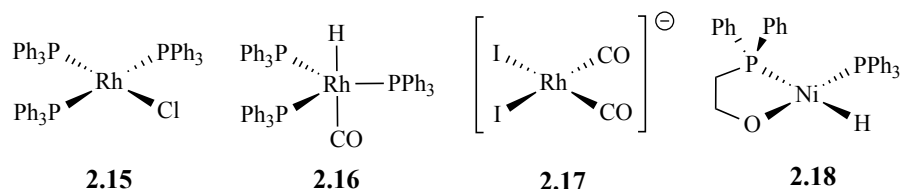


Abbildung 2.6: Zusammenstellung einiger gängiger Katalysatoren der homogenen Katalyse.

Ebenfalls auf einem quadratisch-planaren Rhodium(I)-Komplex basierend erfolgt die Essigsäureherstellung durch Carbonylierung von Methanol. Der verwendete Rhodium(I)-Komplex **2.17** setzte das sogenannte Monsanto-Verfahren bei der Produktion von insgesamt ca. 5 Mio. Jahrestonnen Essigsäure als Hauptdarstellungsmethode durch. Mehr als 65 % der Weltproduktion werden für die Polymerchemie in Form von Vinylacetat, Butylacetat oder auch Celluloseacetat verwendet. Der Rest fließt unter anderem in die Produktion von weiteren Grundchemikalien wie Essigsäureester, Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid.

Eine katalytische Oligomerisierung von Ethen erfolgt durch den Nickel(II)-Komplex **2.18**. Das als *Shell Higher Olefin Process (SHOP)* bekannte Verfahren wurde erstmals im Jahr 1977 eingeführt und liefert mittlerweile eine Gesamtkapazität von etwa 1 Mio. Jahrestonnen linearer  $\alpha$ -Olefine. Eine schwache Phosphan-Nickel-Bindung führt zu einer freien Koordinationsstelle, die zunächst durch eine  $\pi$ -Koordination eines Olefinmoleküls besetzt wird. Nach der Insertion in die Ni-H- bzw. Ni-C-Bindung lagert sich ein weiteres Olefin an die freie Koordinationsstelle, was zu einem Kettenwachstum führt. Das ebenfalls um die freie Koordinationsstelle konkurrierende Phosphan verlangsamt dabei das Kettenwachstum, bis ein Kettenabbruch in Form einer  $\beta$ -H-Eliminierung die Oligomerisierung beendet.

Neben den Phosphanen fanden auch die *N*-heterocyclischen Carbene als stärkere  $\sigma$ -Donorliganden ihre Anwendung in der homogenen Katalyse. Sowohl durch die höhere thermische Stabilität als auch die geringere Oxidationsempfindlichkeit etablierten sich die NHCs mit der Zeit immer mehr als besonders attraktive Liganden und lösten in einigen Fällen sogar die Phosphane ab. Die Darstellung von maßgeschneiderten Liganden spielt in der homogenen Katalyse eine besonders wichtige Rolle und erfährt durch die leicht modifizierbaren NHCs völlig neue Möglichkeiten. Einige Katalysatorverbindungen mit NHC-Liganden sind in der Abbildung 2.7 zusammengefasst.

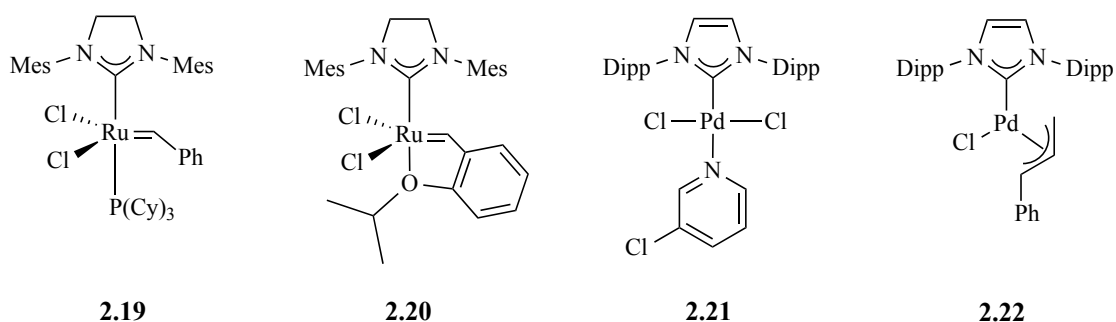


Abbildung 2.7: Zusammenstellung NHC-basierter Katalysatorsysteme der homogenen Katalyse.

Für die außergewöhnlichen Leistungen auf dem Gebiet der Olefinmetathese erhielt *Robert H. Grubbs* zusammen mit *Yves Chauvin* und *Richard R. Schrock* im Jahr 2005 den Nobelpreis für Chemie.<sup>[66–68]</sup>

Die von ihnen entwickelten Katalysatorsysteme finden auch heute noch Anwendung in der Olefinmetathese und überzeugen aufgrund ihrer geringen Empfindlichkeit gegenüber anderen funktionellen Gruppen. In dem Grubbs-Katalysator der zweiten Generation **2.19** wurde im Vergleich zur ersten Generation formal ein Tricyclohexylphosphanligand durch ein 1,3-Dimesitylimidazolidin-2-yliden substituiert. Die daraus resultierende höhere Stabilität und Aktivität wird sowohl in der ringöffnenden Polymerisationsmetathese (ROMP) als auch in der Ringschlussmetathese (RCM) genutzt. Eine weitere Entwicklung des Systems erfolgte durch *Hoveyda*, der den zweiten Tricyclohexylphosphanliganden durch eine einfache Funktionalisierung des Schrockcarbens substituierte. Der C,O-chelatisierte Rutheniumkomplex **2.20** lieferte eine nochmals erhöhte Aktivität.

Auch der im Jahr 2010 vergebene Nobelpreis für Chemie würdigte herausragende Arbeiten aus dem Bereich der homogenen Katalyse und verdeutlichte damit dessen Präsenz und Stellenwert in der organischen Chemie.<sup>[4–6]</sup> Die nach den Preisträgern benannten Kreuzkupplungsreaktionen (Heck-Reaktion, Suzuki- und Negishi-Kupplung) verlaufen alle Palladium-katalysiert und werden bereits seit mehreren Jahrzehnten für die Bildung von C-C-Bindungen verwendet. Generell handelt es sich bei der aktivierten Katalysatorform um einen stabilisierten Palladium(0)-Komplex. Für diese Stabilisierung erwiesen sich unter anderem die neutralen *N*-heterocyclischen Carbene als besonders geeignet. Während die stark  $\sigma$ -donierenden Eigenschaften des NHCs eine oxidative Addition an das katalytische Zentrum unterstützen, fördern die sterisch anspruchsvollen Heteroatomsubstituenten die reduktive Eliminierung.<sup>[69]</sup> Sowohl der Pyridin-stabilisierte Palladiumkomplex **2.21** (PEPPSI-IPr)<sup>[70]</sup> als auch der Palladium-Allylkomplex **2.22**<sup>[71]</sup> überzeugte mit einer außerordentlichen Aktivität in diversen Kreuzkupplungsreaktionen.

## 2.4.2 Organokatalyse

Die Organokatalyse zeichnete sich aufgrund von ökologischen und ökonomischen Vorteilen als metallfreie Alternative aus. In den meisten Fällen reagiert der Katalysator im Katalysezyklus unter der Ausbildung einer reversiblen kovalenten Bindung mit dem Substrat, sodass im Gegensatz zur Metallkatalyse eine deutlich höhere Katalysatormenge benötigt wird (10-20 mol%). Bereits im Jahr 1958 schlug Ronald Breslow<sup>[72]</sup> für den Katalysezyklus der Benzoinkondensation einen Mechanismus vor (Abbildung 2.8), der unter anderem auf die Reaktivität der Vitamin-B<sub>1</sub>-abhängigen (Thiaminchlorid) Enzyme im menschlichen Metabolismus übertragen wurde.<sup>[73]</sup>

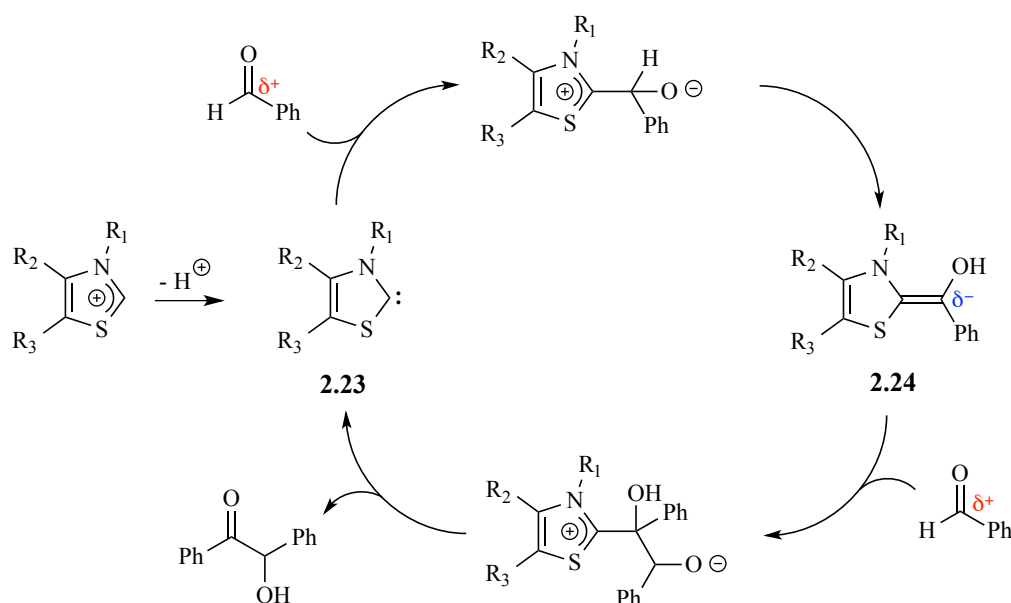


Abbildung 2.8: Katalysezyklus der Benzoin-Kondensation nach Breslow.

Bei der katalytisch aktiven Spezies **2.23** handelt es sich um ein N-heterocyclisches Carben, das durch die Deprotonierung des entsprechenden Thiazoliums generiert wird. In Anwesenheit von Benzaldehyd reagiert das NHC im Sinne einer nukleophilen Addition zunächst zu einem zwitterionischen Carben-Aldehyd-Addukt, das sich anschließend zu dem als Breslow-Intermediat bekannten Amino-enol **2.24** umlagert. Die durch das NHC hervorgerufene Umpolungsreaktion führt im nächsten Schritt zu einer nukleophilen Addition des Breslow-Intermediates **2.24** an ein weiteres Benzaldehydmolekül. Nach einer weiteren Protonenumlagerung wird das Benzoinprodukt unter gleichzeitiger Regenerierung des NHCs abgespalten.

Neben unterschiedlich substituierten Thiazolylienen finden mittlerweile auch zahlreiche Triazolylidene Anwendung in organokatalysierten Reaktionen, wie beispielsweise der Benzoin-Kondensation oder auch der Stetter-Reaktion mit teilweise besseren Ausbeuten und Stereoselektivitäten.<sup>[74,75]</sup>

# Kapitel 3: Aktueller Forschungsstand

Nach den allgemeinen Grundlagen der NHC-Chemie erfolgt in diesem Kapitel ein Überblick der für diese Arbeit relevanten Literatur. Wie die Aufgabenstellung im ersten Kapitel bereits festlegt, beschäftigt sich die vorliegende Arbeit mit der Synthese und Reaktivität von neuartigen Amidfunktionalisierten NHCs. In diesem Zusammenhang befasst sich das erste Unterkapitel mit den NHC-Stickstoffsubstituenten und deren Einfluss auf das Carbenzentrum. Außerdem werden die bisher literaturbekannten NHCs mit einer exocyclischen Amidbindung vorgestellt. Im zweiten Unterkapitel liegt der Fokus auf dem NHC-Rückgrat. Wie bereits bei den Stickstoffsubstituenten, wird zunächst ebenfalls der Einfluss auf das Carbenzentrum diskutiert. Nach einem kurzen Überblick der bekannten endocyclischen NHC-Amidfunktionalisierungen erfolgt eine Zusammenstellung der Triazol-basierten NHCs. Bevor eine abschließende Motivation in die Diskussion der erzielten Ergebnisse einleitet, liefert das dritte Unterkapitel einen auf Cyclometallierungsreaktionen bezogenen Exkurs.

## 3.1 Die NHC-Stickstoffsubstituenten

Aufgrund einer frontalen Ausrichtung der Stickstoffsubstituenten stellt der sterische Anspruch einen wesentlichen Beitrag zur Stabilisierung des Carbenzentrums dar. Eine Quantifizierung dieser Größe ermöglicht das bereits in Kapitel 2.2.2 behandelte verdeckte Volumen ( $\%V_{\text{bur}}$ ). Neben dem sterischen Anspruch verfügen die Substituenten ebenfalls über einen elektronischen Einfluss, wie das nachfolgende Unterkapitel verdeutlicht.

### 3.1.1 Reaktivitätseinfluss auf das Carbenzentrum

Eine Veröffentlichung zu diesem Thema lieferte der Arbeitskreis von *Plenio*<sup>[76]</sup> im Jahr 2007. Von dem  $[N,N'$ -bis(2,6-dimethylphenyl)imidazol]-2-yliden und dem analogen gesättigten Imidazolidin-2-yliden ausgehend wurde durch Variation der para-Arylsubstituenten der Einfluss auf das Carbenzentrum untersucht (Abbildung 3.1). Dafür wurden sowohl elektronenschiebende ( $R = \text{NEt}_2, \text{Me}$ ) als auch elektronenziehende Gruppen ( $R = \text{Br}, \text{SO}_2\text{Ar}$ ) verwendet. Die Quantifizierung der Gesamtdonorstärke erfolgte dabei cyclovoltammetrisch anhand der  $[\text{IrCl}(\text{cod})(\text{NHC})]$ -Komplexe. Eine Begasung der cod-Verbindungen mit Kohlenmonoxid lieferte die entsprechenden  $[\text{IrCl}(\text{CO})_2(\text{NHC})]$ -Komplexe, die eine zusätzliche Infrarot-spektroskopische Untersuchung ermöglichten. Die erzielten Messergebnisse sind in der nachfolgenden Abbildung 3.1 zusammengefasst. In Abhängigkeit des

Substituenten resultiert sowohl für den gesättigten als auch für den ungesättigten NHC-Liganden eine deutliche Variation der Gesamtdonorstärke. Während der NHC-Ligand mit elektronenziehenden Resten ( $R = \text{SO}_2\text{Ar}$ ) bereits eine mit dem Tricyclohexylphosphan vergleichbare Donorkraft aufweist, führt eine elektronenschiebende Gruppe ( $R = \text{NEt}_2$ ) zu einer deutlich höheren Nucleophilie, erkennbar an einem niedrigeren TEP-Wert ( $\Delta = 7 \text{ cm}^{-1}$ ). Bezogen auf das Tricyclohexylphosphan beschreiben die Redoxpotentiale der NHC-Iridium-Komplexe denselben Trend. Einen sterischen Unterschied lieferte die Variation der para-Arylreste jedoch nicht.

gesättigt			ungesättigt		
$E_{1/2}$ [V]	TEP [ $\text{cm}^{-1}$ ]	R	R	TEP [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$E_{1/2}$ [V]
0,591	2050	NEt <sub>2</sub>	NEt <sub>2</sub>	2049	0,648
0,735	2052	Me	Me	2051	0,765
0,759	2052	H	H	2052	0,786
0,838	2055	Br	Br	2053	0,862
0,846	2056	SOAr	SOAr	2055	0,870
0,910	2057	SO <sub>2</sub> Ar	SO <sub>2</sub> Ar	2056	0,920

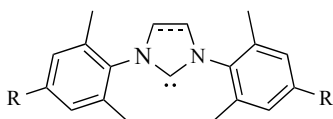


Abbildung 3.1: Substituenteneinfluss auf das Carbenzentrum nach Plenio.<sup>3</sup>

Auch die Arbeitsgruppe um Roesler<sup>[77]</sup> beschäftigte sich mit der Modifizierung der Stickstoffsubstituenten und bestätigte anhand einer Veröffentlichung ebenfalls den Einfluss auf die elektronischen Eigenschaften des Carbenzentrums. Zu diesem Zweck synthetisierten sie NHCs mit *N,N'*-Bis(fluoroaryl)-Substituenten, wobei die Anzahl der Fluoratome kontinuierlich von vier über sechs auf zehn erhöht wurde (Abbildung 3.2). Der elektronenziehende Effekt der elektronegativen Fluoratome wird anhand der jeweiligen  $[\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{NHC})]$ -Komplexe deutlich. Wie bereits in dem Kapitel 2.2.1 beschrieben wurde, besteht in einem Komplex zwischen der Donorstärke eines Liganden und der Carbonylstreckschwingung ein Zusammenhang. Ausgehend vom nicht-fluorierten NHC-Rhodiumkomplex ( $\text{Ar} = 2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$ ), der für die symmetrische und asymmetrische Carbonylstreckschwingungen einen Mittelwert von  $2035 \text{ cm}^{-1}$  aufweist, sorgen die vier Fluorsubstituenten bereits für eine erstaunliche Frequenzerhöhung auf  $2049 \text{ cm}^{-1}$ . Eine Zunahme der Fluoratome auf sechs ( $2050 \text{ cm}^{-1}$ ) bzw. auf zehn ( $2053 \text{ cm}^{-1}$ ) führt zwar zu einer dem Trend folgenden, jedoch nicht mehr so stark ausgeprägten Zunahme der Schwingungsfrequenzen. Auf eine Berechnung des TEP-Wertes wurde bewusst verzichtet, da die IR-spektroskopische Analyse nicht von den üblichen  $[\text{RhCl}(\text{CO})_2(\text{NHC})]$ -Komplexen erfolgte. Während ein Vergleich der Donorstärke mit anderen Liganden sich aus demselben Grund als schwierig erweist, bestätigt der Vergleich untereinander dennoch den außergewöhnlich starken Einfluss der Fluoratome auf die Gesamtdonorstärke des NHC-Liganden.

<sup>3</sup> Während Plenio für die Bestimmung der TEP-Werte die Phosphan-basierte Gleichung ( $\text{TEP} = 0,722 \times \nu_{\text{Av}}(\text{CO})\text{Ir} + 593 \text{ cm}^{-1}$ ) verwendete, wurden sie hier für einen besseren Vergleich mit der an NHCs angepassten Gleichung ( $\text{TEP} = 0,8475 \times \nu_{\text{Av}}(\text{CO})\text{Ir} + 336,2 \text{ cm}^{-1}$ ) berechnet.

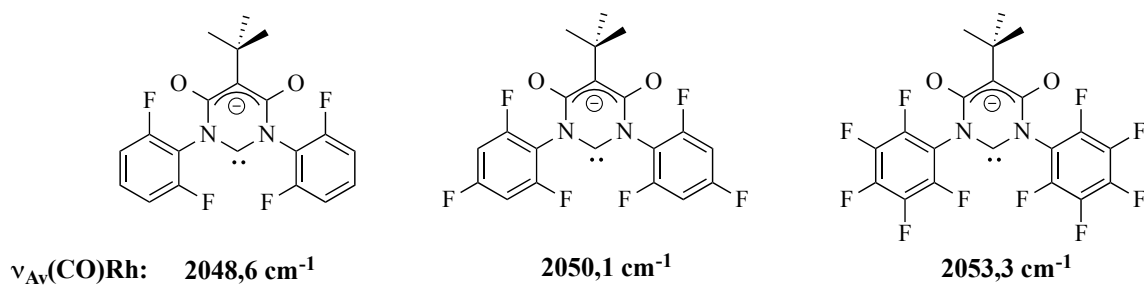


Abbildung 3.2: Substituenteneinfluss auf das Carbenzentrum nach Roesler.

Tetsuo Sato und seine Mitarbeiter nutzten für die Funktionalisierung der Stickstoffarylsubstituenten den negativen mesomeren Effekt der Nitrogruppe.<sup>[78]</sup> Ausgehend vom IMes mit einem TEP-Wert von 2050 cm<sup>-1</sup> führt der Einfluss eines Dinitrophenylsubstituenten (DNP) zu einer Erhöhung um acht Wellenzahlen auf 2058 cm<sup>-1</sup>. Die unterschiedliche Reaktivität des Carbenzentrums wird auch anhand der kürzeren C<sub>Carben</sub>-Rh-Bindung von 2,017(2) Å im Vergleich zum IMes mit 2,049(2) Å deutlich. Das zweifach DNP-substituierte NHC führt nochmals zu einer Abnahme der Gesamtdonorstärke, die an einer erneuten Erhöhung des TEP-Wertes auf 2063 cm<sup>-1</sup> und einer Zunahme des Akzeptorcharakters aufgrund einer gleichzeitig kürzeren C<sub>Carben</sub>-Rh-Bindung von 1,9993(18) Å zu erkennen ist.

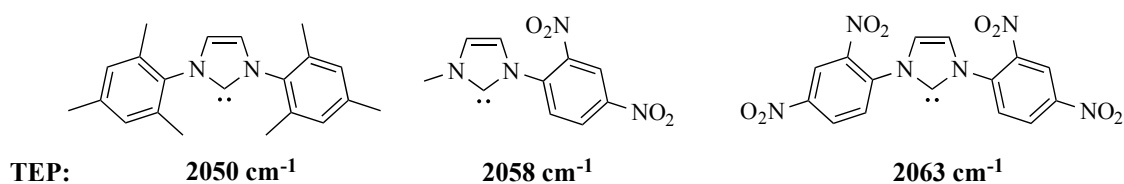


Abbildung 3.3: Substituenteneinfluss auf das Carbenzentrum nach Sato.

Obwohl die Stickstoffsubstituenten hauptsächlich für den sterischen Anspruch eines NHC-Liganden verantwortlich sind, sorgt der Einsatz von sowohl elektronenziehenden als auch von elektronenschiebenden Resten für einen zusätzlichen Einfluss auf die elektronischen Eigenschaften des NHCs. Diese Kombination eröffnet besonders für die homogene Katalyse, in der maßgeschneiderte Liganden von allerhöchster Priorität sind, völlig neue Perspektiven.

### 3.1.2 Amid-funktionalisierte NHCs

Auf die Substanzklasse der NHCs bezogen sind in der Literatur nur wenige Verbindungen mit einer exocyclischen Amidbindung bekannt. Der erste Eintrag reicht dennoch bis in das Jahr 1970 zurück, wohlgermerkt lediglich zwei Jahre nach der Isolierung der ersten heterocyclischen Carbenkomplexe durch Wanzlick und Öfele. Der von Günther Scherowsky<sup>[79]</sup> verfasste Artikel mit dem Titel „Deprotonierung von Diaryl- und Ditosyl-benzimidazolium-Salzen in Gegenwart von Elektronen-

reichen Olefinen“ lieferte grundlegende Erkenntnisse zur Reaktivität der *N*-heterocyclischen Carbene, fand allerdings vergleichsweise wenig Beachtung. *Scherowsky* postulierte erstmals, dass elektronenziehende Gruppen in direkter Nachbarschaft zu den Heteroatomen das nukleophile Verhalten des Carbenzentrums herabsetzen und dessen elektrophilen Charakter verstärken sollten. Die beiden Amid-funktionalisierten NHCs **3.1** und **3.2** lieferten aufgrund ihrer Reaktivität gegenüber elektronenreichen Olefinen wie 1,1'-bis(Thioethyl)ethen oder auch Diethoxyethen erste Anzeichen für eine erhöhte Elektrophilie des Carbenzentrums.

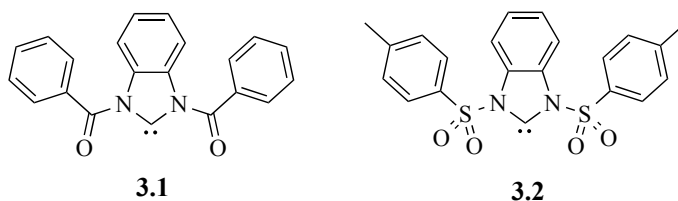
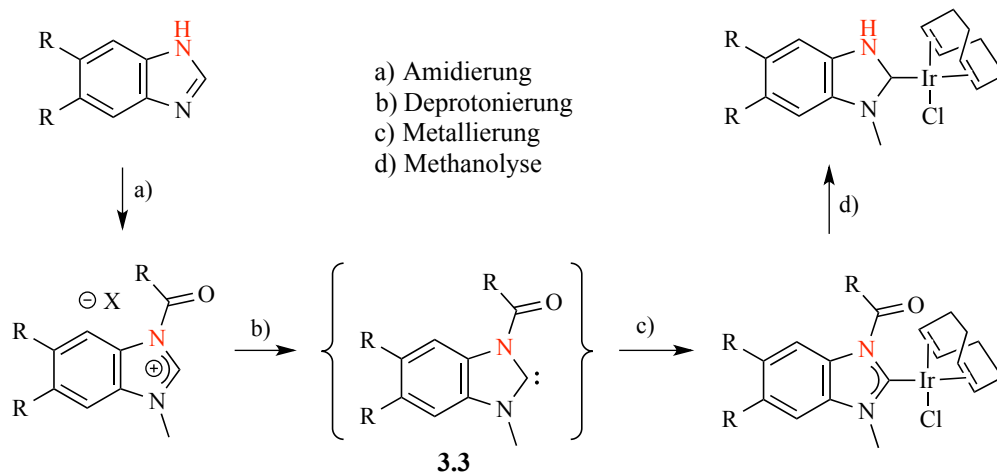


Abbildung 3.4: Exocyclische Diamid-funktionalisierte NHCs nach *Scherowsky*.

*Scherowskys* Hypothese führte auch 40 Jahre später zu bahnbrechenden Ergebnissen bezüglich der Reaktivität von NHCs. Beispielsweise überzeugte das negativ geladene *malo*NHC (vide infra, **3.15**) ebenfalls durch seine umfangreiche Reaktivität sowohl gegenüber organischen Elektrophilen wie Chlordiphenylphosphan, elementarem Schwefel oder Kohlenstoffdisulfid als auch mit einem erstaunlich elektrophilen Verhalten bei der Umsetzung mit Isocyaniden.<sup>[80]</sup> Das auch als ambiphil bekannte Verhalten eröffnete für die NHCs völlig neue Möglichkeiten und wurde bereits in Kapitel 2.3.2 behandelt.

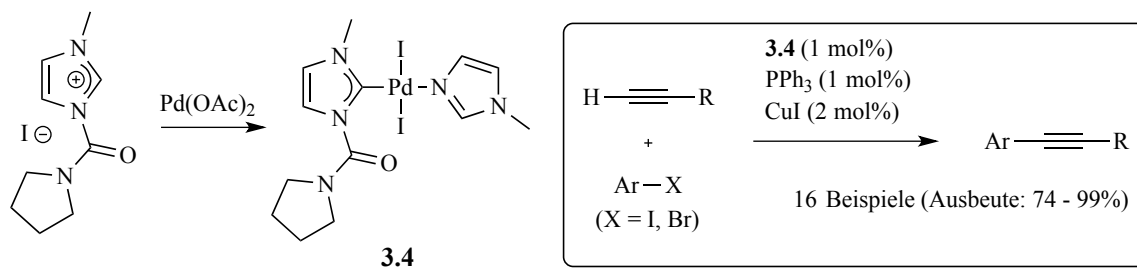
Die Hydrolyseempfindlichkeit einer exocyclischen Amidbindung wurde in einer Veröffentlichung von *Crabtree*<sup>[81]</sup> aus dem Jahr 2010 für die Synthese von protischen NHCs genutzt (Schema 3.1). Von einem Benzimidazolinderivat ( $R = \text{COOMe}$ ) ausgehend wurde die Amingruppe zunächst durch die Umsetzung mit Benzoesäureanhydrid in Form einer Amidbindung geschützt. Nach der Alkylierung des zweiten Stickstoffatoms mit Trimethyloxonium-tetrafluoroborat erfolgte die Deprotonierung des Benzimidazoliumsalses. Aufgrund der nukleophilen Empfindlichkeit der Amidgruppe wurde hierfür die sterisch anspruchsvolle Base Lithiumbis(trimethylsilyl)amid verwendet. Das resultierende NHC **3.3** reagiert in der Anwesenheit des Übergangsmetallkomplexes  $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cl}]_2$  zum entsprechenden NHC-Metallkomplex. Im letzten Schritt führte die Zugabe von Methanol zu einer Spaltung der Amidbindung unter gleichzeitiger Bildung des protischen NHC-Komplexes. Für eine Quantifizierung der Gesamtdonorstärke des NHC-Liganden **3.3** wurde der  $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cl}(\mathbf{3.3})]$ -Komplex durch die Umsetzung mit Kohlenmonoxid in den entsprechenden  $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{Cl}(\mathbf{3.3})]$ -Komplex überführt. Die IR-spektroskopische Untersuchung dieser Verbindung liefert zwei Carbonylstreckschwingungsbanden die umgerechnet einen TEP-Wert von  $2053 \text{ cm}^{-1}$  ergeben. Die Donorstärke des NHCs **3.3** ist aus diesem Grund mit nicht-funktionalisierten NHCs wie das SIMes ( $2052 \text{ cm}^{-1}$ ) zu vergleichen.





Schema 3.1: Synthesestrategie zur Darstellung protischer NHCs nach Crabtree.

Als wesentlich stabiler gegenüber thermischer und vor allem hydrolytischer Belastung erwies sich das in dem Palladiumkomplex **3.4** koordinierte Carbamoyl-substituierte NHC (Schema 3.2). Für die Synthese der Verbindung versetzten Batey<sup>[82]</sup> und seine Mitarbeiter zwei Äquivalente des entsprechenden Imidazoliumsalzes mit Palladium(II)acetat. Die bei der Deprotonierung entstehende Essigsäure reagiert mit dem Carbamoylimidazoliumsalz unter Bildung von *N*-Acetylpyrrolidin und *N*-Methylimidazol, das die vierte Koordinationsstelle des Palladiumkomplexes **3.4** besetzt. Die erhöhte Hydrolysestabilität der NHC-Amidbindung ist vermutlich auf das donierende Stickstoffatom des Pyrrolidinsubstituenten zurückzuführen. Das freie Elektronenpaar steht mit der Carbonylgruppe in einer Amidresonanz und verringert den elektrophilen Charakter der Harnstofffunktion. Diese Vermutung wird durch einen Vergleich der C-N-Bindungslängen bestätigt. Mit 1,34 Å ist die Bindung vom Carbonylkohlenstoffatom zum Pyrrolidinstickstoffatom deutlich kürzer als zu dem Stickstoffatom des NHCs (1,46 Å). Der Palladiumkomplex **3.4** etablierte sich bei der Sonogashira Kreuzkupplungsreaktion in der Anwesenheit von Triphenylphosphan als ein hervorragender Katalysator. Unter teilweise milden Bedingungen wurden 16 verschiedene Kupplungsreaktionen mit Ausbeuten zwischen 74 % und 99 % durchgeführt. Als stärkerer Donorligand substituiert das Triphenylphosphan den Methylimidazolliganden unter Bildung eines cis-Palladium(II)-Komplexes, der ebenfalls isoliert und charakterisiert wurde.


 Schema 3.2: Synthese des Palladiumkomplexes **3.4** und dessen katalytische Reaktionen.

Das als Carbimazol bekannte Thioharnstoffderivat **3.7** verfügt auch über eine exocyclische Amidbindung und ist zusammen mit dem Thiamazol **3.5** das am häufigsten verwendete Medikament (Thyreostatikum) zur Behandlung der als Hyperthyreose bekannten Überfunktion der Schilddrüse.<sup>[83]</sup> Die Überproduktion der Schilddrüsenhormone wird unterbunden, indem das Thyreostatikum die Bindung von Iod an das produzierende Enzym hemmt. Bei dem Carbimazol **3.7** handelt es sich um ein Prodrug<sup>4</sup> von **3.5**, dessen Wirkung erst durch eine hydrolytische Spaltung der Amidgruppe aktiviert wird. Aufgrund der erhöhten Nukleophilie gewann das Selenoharnstoffderivat **3.6** zunehmend an Bedeutung. Als problematisch erwies sich jedoch die Oxidationsanfälligkeit des Selenids **3.6**. Wie in der nachfolgenden Abbildung 3.5 dargestellt ist, existieren für eine Selenoharnstoffverbindung zwei mesomere Grenzstrukturen. In der Verbindung **3.6** dominiert die zwitterionische Grenzstruktur **b**, die unter Verlust der hemmenden Wirkung spontan zum Diselenid oxidiert. Im Gegensatz dazu überwiegt in dem Amid-funktionalisierten Selenoharnstoffderivat **3.8** die Grenzstruktur **a**, sodass die Oxidation zum Diselenid verhindert und die hemmende Wirkung im Prodrug erhalten bleibt. Die Zuordnung der Grenzstrukturen erfolgte mit Hilfe der Einkristallstrukturanalyse. In beiden Fällen führen die Amid-funktionalisierten Verbindungen zu einer kürzeren Carbenkohlenstoff-Chalkogen-Bindung (**3.7**: 165,5 pm; **3.8**: 182,1 pm) als die nicht-funktionalisierten Verbindungen (**3.5**: 168,5 pm; **3.6**: 184,8). Eine weitere Bestätigung liefert die <sup>77</sup>Se-NMR Spektroskopie der Selenoharnstoffderivate. Das abgeschirmtere Selenatom der zwitterionischen Verbindung **3.6** liefert ein hochfeldverschobeneres Signal (-5 ppm) als das entschirmtere Selenatom der Verbindung **3.8** mit Doppelbindungscharakter (195 ppm).

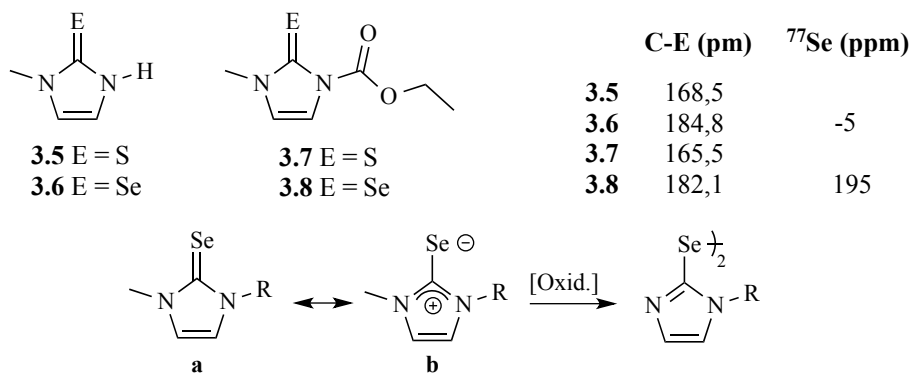


Abbildung 3.5: Häufig verwendete Thyreostatika zur Behandlung der Hyperthyreose.

Abschließend sind ebenfalls die im Jahr 1993 veröffentlichten Synthesen und kristallografischen Charakterisierungen von neuartigen NHC-Gold(I)-Komplexen zu erwähnen. Als NHC-Ligand wurden entweder Benzoyl-<sup>[84]</sup> oder Carbonsäureester-funktionalisierte<sup>[85]</sup> Imidazolylidene verwendet.

<sup>4</sup> Als Prodrug bezeichnet man einen inaktiven pharmakologischen Stoff, der erst durch Verstoffwechslung im Organismus in einen aktiven Wirkstoff überführt wird.

## 3.2 Das NHC-Rückgrat

Im Gegensatz zu den Stickstoffsubstituenten ist der Einfluss des Rückgertes auf den sterischen Anspruch eines NHC-Liganden bei einer gegebenen Ringgröße zu vernachlässigen. Wesentlich gravierender fällt dagegen der Einfluss auf die elektronischen Eigenschaften des Carbenzentrums aus, wie das nachfolgende Kapitel deutlich macht.

### 3.2.1 Reaktivitätseinfluss auf das Carbenzentrum

Der Arbeitskreis von *Bielawski*<sup>[35]</sup> veröffentlichte im Jahr 2007 einen auf das NHC-Rückgrat bezogenen Artikel, in dem die  $\pi$ -Rückbindungseigenschaften von NHCs sowohl spektroskopisch als auch kristallografisch untersucht wurden. Als NHC-Grundgerüst verwendeten sie das in der Abbildung 3.6 dargestellte 1,3-Dimethyl-4,5-disubstituierte-imidazol-2-yliden. Durch Variation der Reste an der 4,5-Position des Heterocyclus (R = H, Cl, NO<sub>2</sub>, CN) konnte der Elektronenzug auf das Carbenkohlenstoffatom kontinuierlich erhöht werden. Der Substituenteneinfluss auf die Carbonylstreckschwingung wurde bereits in Kapitel 2.2.1 behandelt und ist in der nachfolgenden Abbildung 3.6 nochmals zusammengefasst.

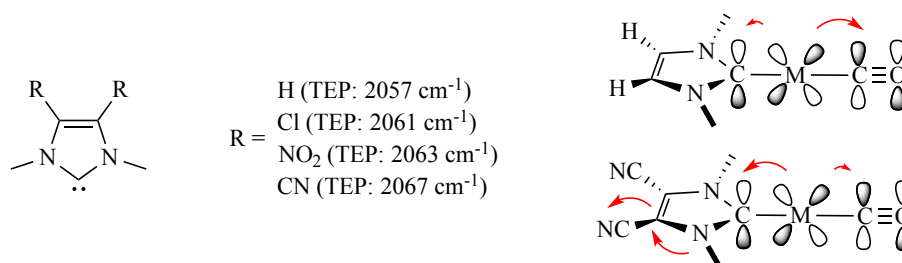


Abbildung 3.6: Substituenteneinfluss auf die Carbonylstreckschwingung in  $[M(CO)_2Cl(NHC)]$ -Komplexen.

Nach der Synthese der jeweiligen  $[Rh(CO)_2Cl(NHC)]$ -Komplexe erfolgte die IR-spektroskopische Untersuchung, wobei das nicht-funktionalisierte Imidazol-2-yliden (R = H) einen TEP-Wert von  $2057\text{ cm}^{-1}$  liefert. Der kontinuierlich zunehmende Elektronenzug der Substituenten in der 4,5-Position wirkt sich nicht nur auf das Carbenkohlenstoffatom aus, sondern führt weiterhin zu einer geringeren Metall-Carbonyl-Rückbindung. Im Umkehrschluss sorgt die schwächere Rückbindung für eine stärkere Carbonylbindung und dementsprechend für einen ebenfalls ansteigenden TEP-Wert. Mit  $2067\text{ cm}^{-1}$  zählt das Dicyano-funktionalisierte NHC zu den elektronenärmsten NHCs überhaupt. Die IR-spektroskopischen Ergebnisse wurden mittels einer Einkristall-Röntgenstrukturanalyse der vier entsprechenden  $[Rh(cod)Cl(NHC)]$ -Komplexe bestätigt. Eine Übersicht von ausgewählten Bindungslängen liefert die anschließende Abbildung 3.7.

	X=H	X=Cl	X=NO <sub>2</sub>	X=CN
C-Rh (pm):	202,3	202,1	200,5	200,6
C-N (pm):	135,2	136,0	136,0	136,9
Rh-Olef. (pm):	219,0	220,7	221,1	220,5

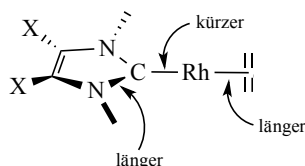


Abbildung 3.7: Substituenteneinfluss auf die Bindungslängen in  $[Rh(cod)Cl(NHC)]$ -Komplexen.

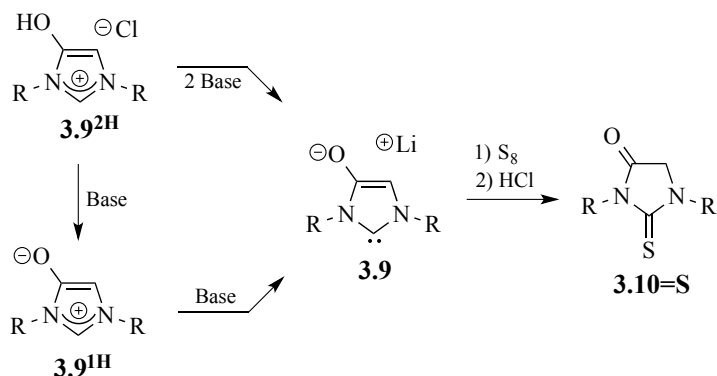
Ein Trend des Substituenteneinflusses wird bei einem Vergleich dieser Bindungslängen erkennbar. Durch den zunehmenden Elektronenzug der Substituenten in der 4,5-Position resultiert zunächst ein elektronenärmeres Carbenzentrum, das weiterhin für einen höheren  $\pi$ -Rückbindungsanteil vom Rhodiumatom zum Carbenliganden sorgt. Dies führt einerseits zu kürzeren Carben-Rhodium-Bindungen und andererseits, aufgrund der abnehmenden Elektronendichte am Rhodiumzentrum, zu längeren Olefin-Rhodium-Bindungen. Gleichzeitig führt die erhöhte Population des am Carbenkohlenstoffatom lokalisierten p-Orbitals zu längeren C-N-Bindungen.

### 3.2.2 Amid-funktionalisierte NHCs

Eine weitere Modifizierungsmöglichkeit des NHC-Rückgrates stellt eine endocyclische Amidbindung dar. Im Gegensatz zu den exocyclischen amidfunktionalisierten NHCs verfügt die endocyclische Variante über ein deutlich größeres Repertoire, basierend auf einem Imidazolidin-, Pyrimidin-, 1,3,5-Triazin- oder 1,3-Diazepin-Heterocyclus. Auf die Reaktivität des Carbenzentrums bezogen erwies sich die elektronenziehende Wirkung der Carbonylgruppe als besonders effektiv, weshalb die neutralen Amidocarbene zu den elektronenärmsten NHCs gehören.

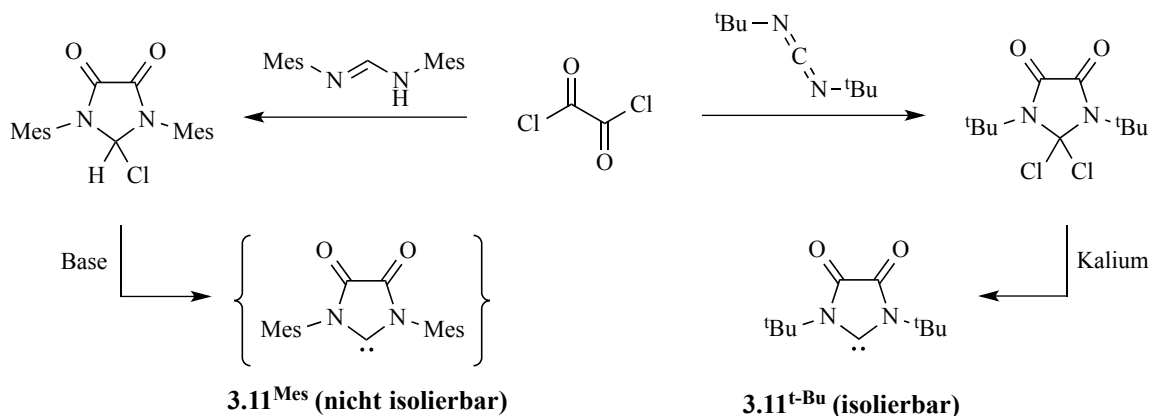
Wesentliche Beiträge zur Chemie der Monoamidocarbene **3.9** und **3.10** lieferten die Arbeitskreise von *César*<sup>[86,87]</sup> und *Glorius*<sup>[88]</sup> mit jedoch zwei unterschiedlichen Ansätzen. *César* verwendete für die Darstellung des 4-Hydroxyimidazoliumchlorids **3.9**<sup>2H</sup> die Kondensationsreaktion zwischen Dimesitylformamidin und Chloracetylchlorid. Das resultierende Imidazoliumsalz wird durch eine einfache Deprotonierung in das neutrale Betain **3.9**<sup>1H</sup> und durch eine zweifache Deprotonierung in das anionische NHC **3.9** überführt (Schema 3.3). *Glorius* dagegen nutze die Kondensation zwischen Mesitylformamidin mit Methylbromacetat für die direkte Darstellung des Betains **3.9**<sup>1H</sup>. Die Deprotonierung des Betains liefert ebenfalls das anionische NHC **3.9**. Nach erfolgter Koordination des NHC-Liganden an beispielsweise Schwefel führt eine Protonierung des Rückgrates mit HCl bzw. NH<sub>4</sub>Cl zu einer Keto-Enol-Umlagerung unter der Bildung des neutralen Thioharnstoffderivates **3.10**=S. Verglichen mit dem Imidazolidin-2-yliden SIPr (TEP: 2052 cm<sup>-1</sup>), führt die zusätzliche Carbonylgruppe im NHC **3.10** (TEP: 2058 cm<sup>-1</sup>) bereits zu einer deutlichen Abnahme der Gesamtdonorstärke unter gleichzeitiger Zunahme des  $\pi$ -akzeptierenden Anteils<sup>[36]</sup> (<sup>77</sup>Se( $\delta$ ): 181 ppm für SIPr und 294 ppm für **3.10**). Im Gegensatz dazu sorgt die negative Ladung im Rückgrat des NHCs

**3.9** für einen deutlich niedrigeren TEP-Wert von  $2044\text{ cm}^{-1}$  und damit verbunden für eine deutlich bessere Donorstärke.



Schema 3.3: Darstellungsmöglichkeiten des anionischen NHCs **3.9** und des 5-MACs **3.10**.

Über einen noch stärkeren Elektronenzug verfügt das in unserem Arbeitskreis synthetisierte zweifach Amid-funktionalisierte NHC **3.11<sup>Mes</sup>**.<sup>[89]</sup> Oxalylchlorid reagiert mit Dimesitylformamidin in Chloroform unter der Bildung eines neutralen Oxalamid-basierten Imidazols, das mittels Deprotonierung und gleichzeitiger Chlorideliminierung in das NHC **3.11<sup>Mes</sup>** überführt wird (Schema 3.4). Die elektrophilere Reaktivität des Carbenzentrums wird sowohl anhand des höheren TEP-Wertes von  $2068\text{ cm}^{-1}$  als auch des tieffeldverschobenen Signals im  $^{77}\text{Se}$ -NMR Spektrum bei einer chemischen Verschiebung von 856 ppm deutlich. Eine Isolierung des NHCs **3.11<sup>Mes</sup>** mittels Deprotonierung blieb allerdings erfolglos und lieferte stattdessen lediglich das Dimerisierungsprodukt. Als erfolgreich erwies sich dagegen ein alternativer Syntheseweg. Ebenfalls von Oxalylchlorid ausgehend synthetisierte der Arbeitskreis von *Bielski*<sup>[90]</sup> über eine Kondensationsreaktion mit *N,N'*-Di-*tert*-butylcarbodiimid zunächst das *N,N'*-Di-*tert*-butyl-2-dichloroimidazolidin-4,5-dion, das anschließend mit Kalium zum freien 5-DAC **3.11<sup>t-Bu</sup>** reduziert wurde.



Schema 3.4: Darstellungsmöglichkeiten des 5-DACs **3.11**.

Eine Vergrößerung der NHC-Ringgröße auf sechs Atome führt zu den in der Abbildung 3.8 zusammengefassten Pyrimidin-basierten NHCs, bei denen die Carbonylgruppe einen mit den fünf-gliedrigen Amido-NHCs vergleichbaren Einfluss auf das Carbenzentrum ausübt. Neben dem 5-DAC **3.11**<sup>Mes</sup> zählt auch das 6-DAC **3.12** zu den elektronenärmsten NHCs. Den für die Darstellung benötigten Vorläufer liefert die Kondensationsreaktion zwischen Dimesitylformamidin und Dimethylmalonylchlorid.<sup>[61]</sup> Im Gegensatz zum 5-DAC **3.11**<sup>Mes</sup> verfügt das Pyrimidin-basierte NHC **3.12** mit einem TEP-Wert von 2057 cm<sup>-1</sup> und einer chemischen Verschiebung von 847 ppm im <sup>77</sup>Se-NMR Spektrum zwar über eine vergleichbare  $\pi$ -Akzeptorstärke, allerdings gleichzeitig über einen deutlich stärkeren  $\sigma$ -Donorcharakter.

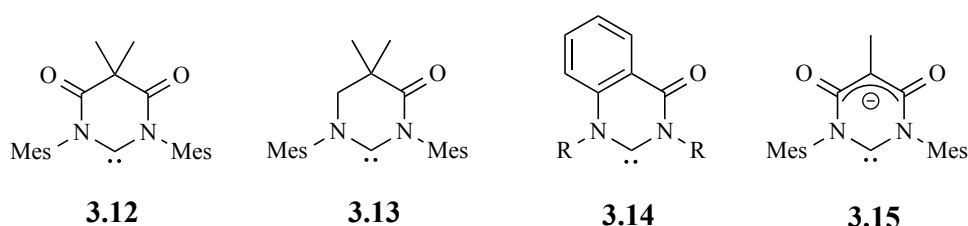


Abbildung 3.8: Pyrimidin-basierte und Amid-funktionalisierte N-heterocyclische Carbene.

Wie bereits die Darstellung des 6-DACs **3.12** gelang dem Arbeitskreis von *Bielawski* im Jahr 2012 auch die Synthese des entsprechenden Monoamidocarbens **3.13**.<sup>[91]</sup> Vom Mesitylformamidin ausgehend führt eine Cyclisierungsreaktion mit 3-Chlorpivaloylchlorid zunächst zum Pyrimidiniumsalz und eine anschließende Deprotonierung schließlich zum freien NHC **3.13**. Die gemischte Amino-Amido-Funktionalität des NHCs spiegelt sich in der sowohl nukleophilen Reaktivität gegenüber typischen organischen Elektrophilen wie beispielsweise Kohlenstoffdisulfid als auch der elektrophilen Reaktivität gegenüber nukleophilen Isonitrilen wider. Mit einem TEP-Wert von 2050 cm<sup>-1</sup> und einer chemischen Verschiebung von 472 ppm (<sup>77</sup>Se-NMR), ordnet sich das 6-MAC **3.13** bezüglich der Donor- und Akzeptorstärke erwartungsgemäß zwischen dem 6-DAC **3.12** (vide supra) und dem nicht-funktionalisierten *N,N'*-Diaryl-3,4,5,6-Tetrahydropyrimidin-2-yliden (TEP: 2044 cm<sup>-1</sup> (R = Dipp); <sup>77</sup>Se-NMR: 271 ppm (R = Mes)) ein.

Auch in unserem Arbeitskreis wurde die Reaktivität eines gemischten Amino-Amido NHCs in Form des benzenellierten 6-MACs **3.14** untersucht.<sup>[92]</sup> Die Synthese des Chinazolin-4-on-Grundgerüsts erfolgt über eine Kondensationsreaktion zwischen Anthranilsäure und Formamid. Nach der Quartärnisierung beider Stickstoffatome führt die Deprotonierung zum NHC **3.14**. Bezogen auf das nicht-funktionalisierte Chinazolin-basierte NHC (TEP: 2055 cm<sup>-1</sup>) sorgt die Carbonylgruppe im 6-MAC **3.14** (TEP: 2061 cm<sup>-1</sup>) tendenziell für einen ähnlichen Einfluss auf die Donorstärke des Carbenzentrums wie in dem 6-MAC **3.13**.

Der Einfluss des NHC-Rückgrates auf die Reaktivität des Carbenzentrums wird besonders bei dem anionischen 6-DAC **3.15** deutlich. Im Vergleich zum neutralen 6-DAC **3.12** sorgt eine einfache Rückgratmodifizierung für dramatische Konsequenzen der Donoreigenschaften.<sup>[93]</sup> Die Darstellung des betainischen Vorläufers erfolgt über eine Peptidknüpfungsreaktion zwischen Mesitylformamidin und Methylmalonsäure in Anwesenheit von Dicyclohexylcarbodiimid<sup>5</sup> (DCC).<sup>[94]</sup> Das Betain verfügt über eine positive Ladung im Formamidiniumfragment und eine koexistente negative Ladung im Methylmalonatrückgrat. Durch die Deprotonierung des Betains resultiert das anionische NHC **3.15**, das aufgrund der negativen Ladung über eine außerordentliche Donorstärke verfügt (TEP: 2043 cm<sup>-1</sup>).

Neben den zuvor erwähnten Variationen des Pyrimidin-basierten NHC-Rückgrates stellt ein zusätzliches Donoratom im Heterocyclus eine alternative Modifizierungsmöglichkeit dar. Die daraus resultierenden 1,3,5-Triazin-basierten NHCs sind in der Abbildung 3.9 dargestellt. Während die Synthese des gemischten Amino-Amido NHCs **3.16** in unserem Arbeitskreis erfolgte,<sup>[95]</sup> gelang der Arbeitsgruppe um *César* bereits ein Jahr zuvor die Darstellung der beiden NHCs **3.17<sup>H</sup>** und **3.17**.<sup>[96]</sup> Als stärkster Donorligand der drei Triazin-basierten NHCs erwies sich erwartungsgemäß das anionische 6-DAC **3.17** (TEP: 2049 cm<sup>-1</sup>), wohingegen sich das 6-MAC **3.16** (TEP: 2058 cm<sup>-1</sup>) nicht wesentlich von dem neutralen 6-DAC **3.17<sup>H</sup>** (TEP: 2057 cm<sup>-1</sup>) unterscheidet. Die beiden Diamido-carbene **3.17<sup>H</sup>** und **3.17** können mittels Deprotonierung (NEt<sub>3</sub>) bzw. Protonierung (HCl) ineinander überführt werden. Das anionische NHC **3.17** verfügt als ambidenter Ligand neben dem nukleophilen Carbenzentrum ein zusätzliches donierendes Stickstoffatom im Rückgrat. Eine Koordination von Übergangsmetallen ist somit auf beiden Seiten möglich.

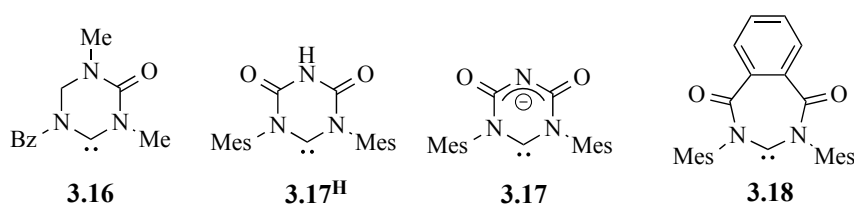


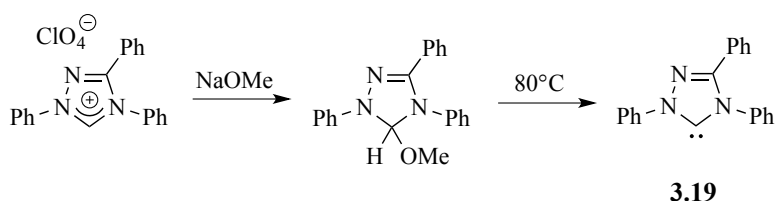
Abbildung 3.9: 1,3,5-Triazin- bzw. 1,3-Diazepin-basierte und Amid-funktionalisierte N-heterocyclische Carbene.

Eine erneute Ringvergrößerung um ein weiteres Atom führt zu den Diazepin-basierten NHCs (Abbildung 3.9). Bezogen auf die Amid-funktionalisierung gelang der Arbeitsgruppe von *Bielawski* die Darstellung des 7-DACs **3.18**.<sup>[97]</sup> Den entsprechenden Vorläufer liefert die Umsetzung von Dimesitylformamidin und Phthalsäuredichlorid in Anwesenheit von Triethylamin. Das frei isolierbare NHC **3.18** verfügt mit 122,6° über den bisher stumpfsten literaturbekannten N-C-N-Winkel und weist als neutraler Ligand mit einem TEP-Wert von 2048 cm<sup>-1</sup> eine vergleichsweise hohe Donorstärke auf.

<sup>5</sup> DCC wird für die Synthese von organischen Amiden verwendet und aktiviert die Carboxygruppe durch Addition an die C=N-Bindung.

### 3.2.3 Triazol-basierte NHCs

Während die meisten NHCs auf einem Imidazol- bzw. Imidazolidin-Heterocyclus basieren, sind mittlerweile auch zahlreiche Triazolylidene bekannt, auf die in diesem Unterkapitel eingegangen wird. Der erste Vertreter wurde im Jahr 1995 von der Arbeitsgruppe um *Enders* dargestellt.<sup>[98]</sup> Die Umsetzung des in dem Schema 3.5 abgebildeten Triazoliumperchlorats mit Natriummethanolat führt allerdings nicht zu der Deptonierung des aziden Formamidiniumprotons sondern stattdessen zu einer nukleophilen Addition des Methanolatanions. Erst eine anschließende Erwärmung auf 80 °C initiierte die Eliminierung von Methanol unter gleichzeitiger Bildung des freien NHCs **3.19**, das sowohl in die O-H- bzw. N-H-Bindung von Alkoholen bzw. Morpholin insertiert als auch mit Sauerstoff bzw. Schwefel zum Harnstoff- bzw. Thioharnstoffderivat reagiert.

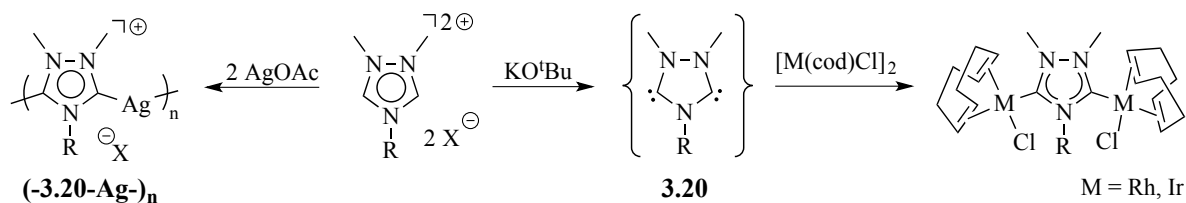


Schema 3.5: Darstellung des ersten Triazol-5-ylidens **3.19** nach *Enders*.

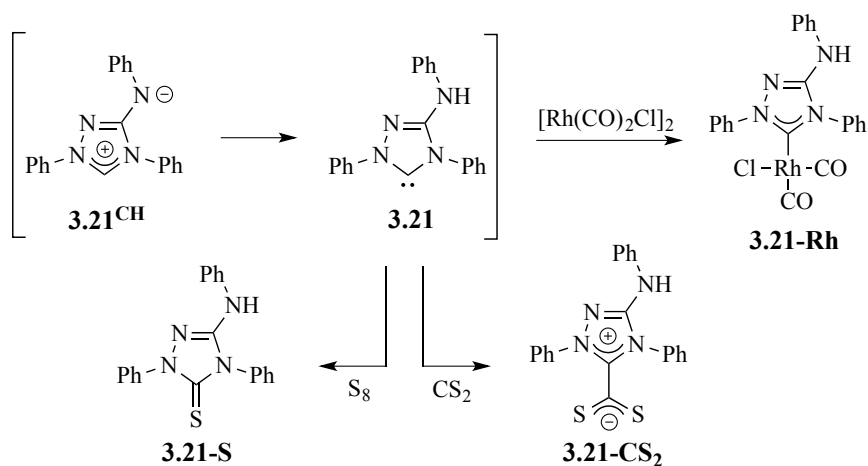
Aufgrund des dritten Stickstoffatoms ermöglicht der Triazol-Heterocyclus die Formation von zwei Carbenzentren. Mit dieser Tatsache befassten sich die Arbeitskreise von *Bertrand* und *Peris* unter Verwendung des diylidischen NHCs **3.20**. *Bertrand* und seine Mitarbeiter versetzten das in dem Schema 3.6 abgebildete dikationische Triazoliumsalz mit zwei Äquivalenten Silberacetat.<sup>[99]</sup> Dabei erhielten sie das metallorganische Polymer **(-3.20-Ag-)<sub>n</sub>** in Form eines weißen lichtempfindlichen Feststoffes, dessen Konstitution anhand der Röntgenkristallstrukturanalyse bestätigt wurde. Die Heterocyclen sind koplanar und alternierend angeordnet, woraus eine lineare „zick-zack“-Struktur resultiert.

Im Gegensatz dazu nutzte *Peris* das Triazol-3,5-diylyden **3.20** für die Darstellung von binuklearen Komplexen.<sup>[100]</sup> Bei der homobinuklearen Variante wurde das dikationische Triazoliumsalz in einem Schritt mit zwei Äquivalenten Kalium-*tert*-butanolat in der Anwesenheit von einem Übergangsmetallkomplex des Typs  $[M(\text{cod})\text{Cl}]_2$  ( $M = \text{Rh}, \text{Ir}$ ) deprotoniert. Die im Vergleich zum Dikation deutlich niedrigere Azidität des monokationischen Triazoliumsalzes ermöglichte außerdem die Darstellung von entsprechenden heterobinuklearen Komplexen in zwei separaten Syntheseschritten. Während die erste Deprotonierung in Anwesenheit des  $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]$ -Dimers erfolgte, führte die Zugabe des  $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cl}]$ -Dimers nach der zweiten Deprotonierung zum gemischten Rh-Ir-Komplex. Diese Methode wurde mittlerweile auf weitere Übergangsmetalle wie Ruthenium<sup>[101]</sup> und Palladium<sup>[102]</sup> übertragen.



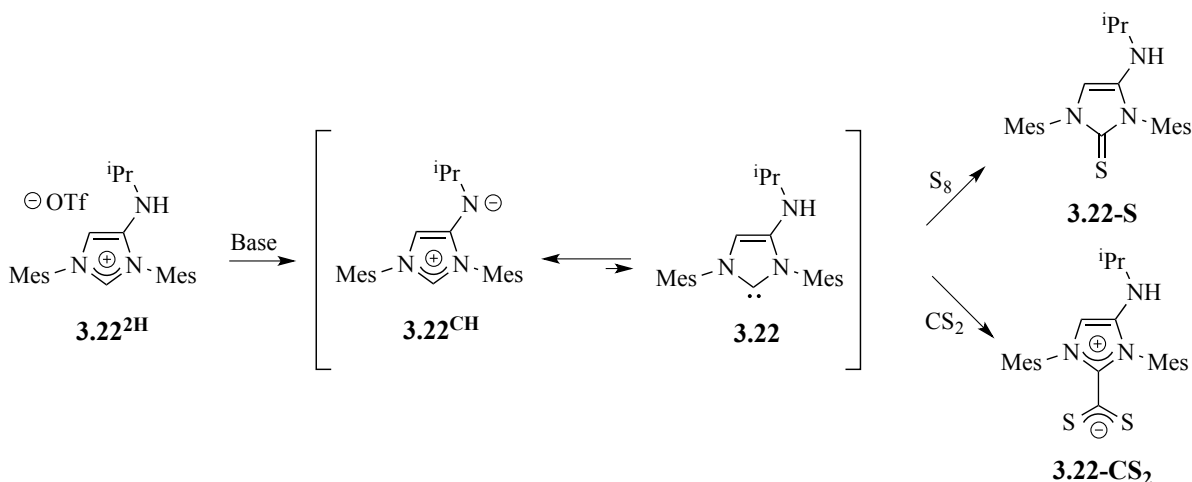

 Schema 3.6: Reaktivität des ersten Triazol-3,5-diyliidens **3.20**.

Das auch als „Reagenz nach Busch“ bekannte Nitron basiert ebenfalls auf einem Triazol-Heterocyclus und wird bereits seit mehreren Jahrzehnten für den Nachweis von Nitrat-Ionen verwendet. Der Arbeitskreis von *Siemeling* nutzte diese zwitterionische Verbindung für die Synthese von Triazol-basierten NHCs.<sup>[50]</sup> Dabei stellten sie heraus, dass neben der konventionellen Struktur des Nitrons **3.21<sup>CH</sup>** noch eine weitere tautomere NHC-Struktur **3.21** existiert (Schema 3.7). In Anwesenheit von elementarem Schwefel reagiert das Nitron bereits bei Raumtemperatur zu dem Thioharnstoffderivat **3.21-S**. Dabei wird keine zusätzliche Base benötigt, da das Formamidiniumproton bereits durch die Amidfunktionalität im Rückgrat deprotoniert wird. Die nukleophile Reaktivität des tautomeren NHCs wird ebenfalls anhand der Reaktion mit Kohlenstoffdisulfid zum Dithiocarboxylat **3.21-CS<sub>2</sub>** deutlich. Auch die Umsetzung mit dem  $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]$ -Dimer initiierte bereits bei Raumtemperatur die tautomere Umlagerung unter Bildung des Rhodiumkomplexes **3.21-Rh**, der für die Quantifizierung der NHC-Donorstärke verwendet wurde. Mit einem TEP-Wert von  $2057 \text{ cm}^{-1}$  verfügt das NHC **3.21** einen mit dem Triazol-5-yliden **3.19** (TEP:  $2057 \text{ cm}^{-1}$ ) vergleichbaren Donorcharakter.


 Schema 3.7: Reaktivität des Nitrons gegenüber Schwefel, Kohlenstoffdisulfid und  $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ .

Das Imidazol-basierte Analogon zum Nitron wurde von *César et al.*<sup>[51]</sup> im Jahr 2012 erstmals veröffentlicht und wird sowohl aufgrund des ähnlichen Strukturmodifs als auch der vergleichbaren Reaktivität ebenfalls in diesem Unterkapitel behandelt. Eine Kondensationsreaktion von Dimethylformamidin mit 2-Chlor-*N*-isopropylacetamid und eine anschließende Cyclisierung mittels Trifluor-

methansulfonsäureanhydrid und 2,6-Lutidin liefert das Imidazoliumsalz **3.22<sup>2H</sup>**. Die anschließende Deprotonierung erfolgt an der exocyclischen sekundären Amingruppe unter Bildung der zwitterionischen Verbindung **3.22<sup>CH</sup>**, die jedoch mit dem tautomeren NHC **3.22** im Gleichgewicht steht (Schema 3.8). Durch die Zugabe von elementarem Schwefel bzw. Kohlenstoffdisulfid wird das Gleichgewicht auf die Seite des NHCs **3.22** verschoben, da dieses direkt zu dem Thioharnstoffderivat **3.22-S** bzw. dem Dithiocarboxylat **3.22-CS<sub>2</sub>** weiter reagiert. Mit einem TEP-Wert von 2048 cm<sup>-1</sup> wird die, im Vergleich zum Nitron-basierten NHC **3.21** (TEP: 2057 cm<sup>-1</sup>), wesentlich ausgeprägtere Donorstärke des NHCs **3.22** deutlich. Der gravierende Unterschied ist vermutlich auf das zusätzliche elektronegativere Stickstoffatom im NHC-Rückgrat zurückzuführen.



Schema 3.8: Reaktivität des 4-(isopropylamino)imidazol-2-ylidens gegenüber Schwefel und Kohlenstoffdisulfid.

Die Arbeitsgruppe von *Sato* und *Oi*<sup>[103]</sup> kombinierte für die Synthese von neuartigen, funktionalisierten Triazol-3-ylidenen den Einfluss der von ihnen bereits zuvor am Imidazol-2-yliden<sup>[78]</sup> verwendeten Dinitrophenylgruppe (DNP) mit einer gleichzeitigen Rückgratmodifizierung. Der Einfluss des DNP-Substituenten wird bei dem nicht-funktionalisierten Triazol-3-yliden **3.23** mit einem, zu den zuvor erwähnten Triazol-basierten NHCs vergleichsweise hohen TEP-Wert von 2064 cm<sup>-1</sup> deutlich. Ausgehend vom 5-Cyano- bzw. 5-Nitro-1,2,4-Triazol führen die elektronenziehenden Substituenten in der 5-Position der NHCs **3.24** (TEP: 2068 cm<sup>-1</sup>) und **3.25** (TEP: 2069 cm<sup>-1</sup>) zu einer zusätzlichen Abnahme der Gesamtdonorstärke. Ebenfalls zu erwähnen sind die von *Lasaletta*<sup>[104]</sup> und *Schottenberger*<sup>[105]</sup> synthetisierten und untersuchten *N*-Amino-triazol-3-ylidene des Typs **3.26**.

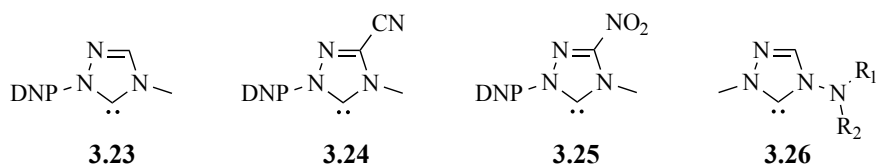


Abbildung 3.10: Weitere Triazol-3-ylidene nach Sato, Lasaletta und Schottenberger.

### 3.3 Ir(III)-Cyclometallierungsreaktionen

Eine intramolekulare C-H-Bindungsaktivierung ist für die Synthese von cyclometallierten Komplexen von entscheidender Bedeutung. Von einem Übergangsmetallkomplex ausgehend, führt die mit der Bindungsaktivierung einhergehende oxidative Addition sowohl zu einer zweifachen Erhöhung der Oxidationsstufe als auch der Koordinationszahl des Metallzentrums. Für die resultierenden Chelatkomplexe etablierten sich neben zahlreichen (N^N)- und (N^C)-Liganden, wie zum Beispiel das 2,2'-Bipyridin oder das 2-Phenylpyridin, auch einige NHCs als (C^C)-Liganden. Die im Anschluss präsentierten Veröffentlichungen liefern einen kleinen Überblick dieser Cyclometallierungsreaktionen am Beispiel der Übergangsmetalle Iridium und Ruthenium.

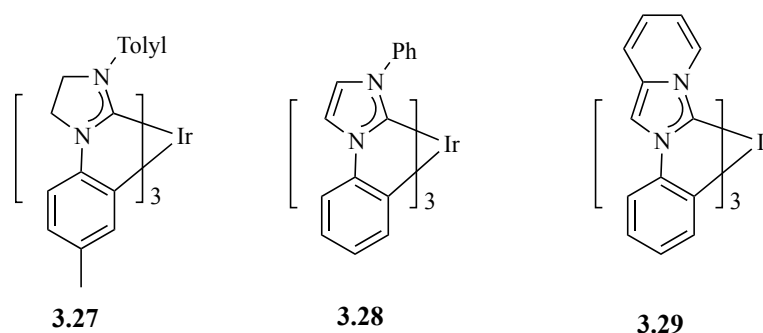
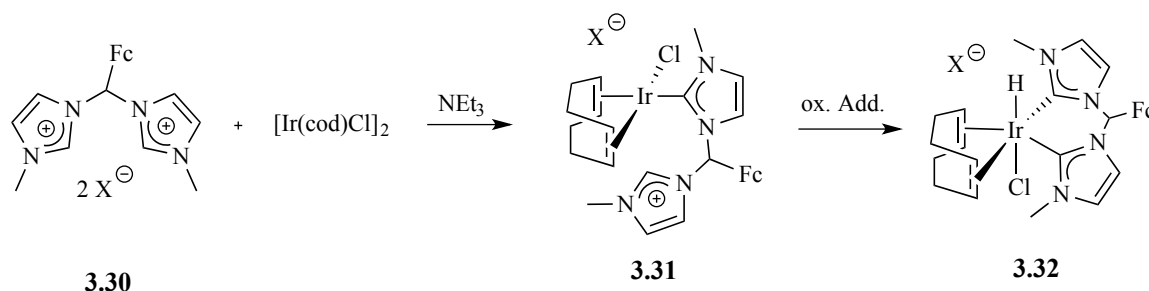


Abbildung 3.11: Zusammenstellung unterschiedlicher [(C^C)<sub>3</sub>Ir]-Komplexe.

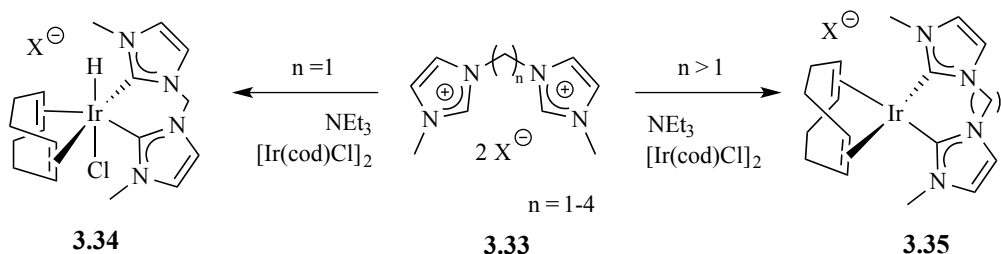
Bereits im Jahr 1982 gelang der Arbeitsgruppe von *Lappert*<sup>[106]</sup> die Synthese des Iridium(III)-Komplexes **3.27** mit drei (C^C)-chelatisierten NHC-Liganden. Die Darstellung erfolgte dabei über eine Umsetzung des [Ir(cod)Cl]-Dimers mit dem elektronenreichen Dimerisierungsprodukt des NHCs. Diese heute auch als „Lappert-Methode“ bekannte Synthesestrategie basiert auf der Aktivierung einer C-C-Doppelbindung. *Thompson* und Mitarbeiter gingen für die Darstellung des [Ir(C^C)<sub>3</sub>]-Komplexes **3.28** vom Imidazoliumsalz aus.<sup>[107]</sup> Die Umsetzung mit Silber(I)oxid und Iridium(III)chlorid lieferte allerdings lediglich ein aus dem mer- und fac-Isomer bestehendes Produktgemisch in geringen Ausbeuten. Das als Hauptprodukt entstehende [(C^C)<sub>2</sub>IrCl]-Dimer wurde durch eine anschließende Zugabe von weiterem Azoliumsalz und Silberoxid gespalten, führte allerdings wie zuvor lediglich zu einem Isomerengemisch. Der Arbeitskreis von *Mashima*<sup>[108]</sup> verwendete ebenfalls das [Ir(cod)Cl]<sub>2</sub> als Übergangsmetallquelle. Ihnen gelang die Darstellung des [Ir(C^C)<sub>3</sub>]-Komplexes **3.29** sowohl über eine stufenweise als auch einer Eintopfsynthese. Bei der Letzteren versetzten sie das Ir(I)-Dimer direkt mit sechs Äquivalenten des Imidazoliumsalzes und einem Überschuss Silber(I)oxid. Alternativ führte die Umsetzung des Ir(I)-Vorläufers mit lediglich vier Äquivalenten des NHC-Vorläufers und einem Überschuss an Natriummethanolat zunächst zum [(C^C)<sub>2</sub>IrCl]-Dimer, das im Anschluss mit weiterem Imidazoliumsalz und Silber(I)oxid in das gewünschte Produkt überführt wurde.

Während in den bisher vorgestellten Arbeiten NHC-Arylliganden für die Cyclometallierungsreaktion verwendet wurden, gingen *Peris*<sup>[109]</sup> und seine Mitarbeiter bei der Darstellung des ersten, literaturbekannten NHC-Ir-Hydridkomplexes **3.32** von dem Bisimidazoliumsalz **3.30** aus (Schema 3.9). In Anwesenheit von Triethylamin reagiert das Dikation mit  $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cl}]_2$  zunächst zu dem monokationischen, klassischen Ir(I)-NHC-Komplex **3.31**, der sich anschließend aufgrund einer oxidativen Addition der zweiten Formamidinium-C-H-Bindung in den Ir(III)-Komplex **3.32** umwandelt. Eine vollständige Isolierung der Ir(I)-Spezies **3.31** blieb aufgrund der schnellen oxidativen Addition zu **3.32** erfolglos. Ein Reaktionsabbruch nach 10 Minuten führte bereits zu einem Produktgemisch von 70:30.



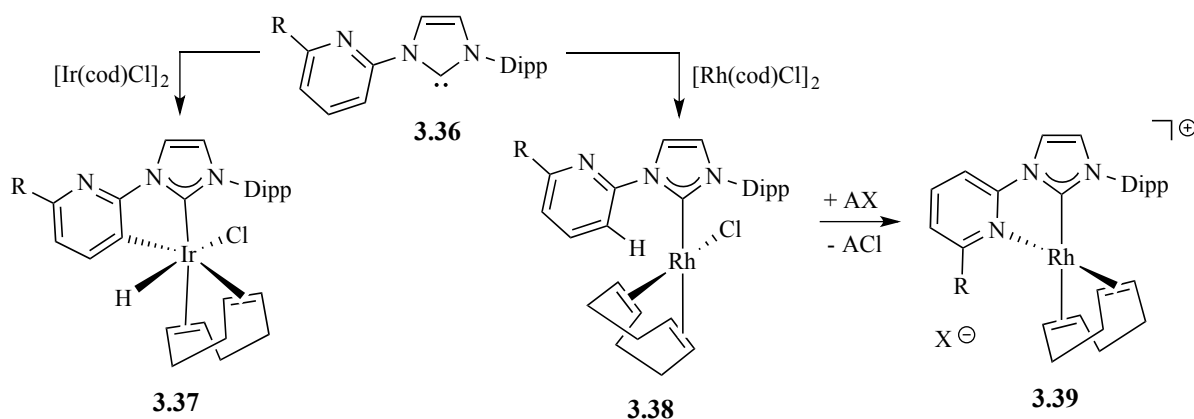
Schema 3.9: Synthese des ersten NHC-Ir-Hydridkomplexes **3.32**.

Ein Zusammenhang zwischen der Verbrückungslänge in Bis-NHC-Liganden und der Reaktivität wurde ebenfalls durch die Arbeitsgruppe von *Peris* untersucht (Schema 3.10).<sup>[110]</sup> Dafür wurden Bisimidazoliumsalze **3.33** mit Alkylkettenlängen von eins bis vier synthetisiert. Es stellte sich heraus, dass lediglich das methylenverbrückte Bis-Imidazoliumsalz ( $n = 1$ ) einen Ir(III)-Komplex (**3.34**) bildet. Bei längeren Alkylketten zwischen den Heterocyclen ( $n = 2-4$ ) erfolgt dagegen eine reduktive Eliminierung von HCl unter der Bildung von Ir(I)-Verbindungen des Typs **3.35**. Ausführliche theoretische und experimentelle Untersuchungen führten letztendlich zu der Schlussfolgerung, dass die Bildung der Ir(I)-Spezies für längere Alkylketten kinetisch bevorzugt ist, während die kürzere Kette zu einem thermodynamisch günstigeren Ir(III)-Komplex führt.



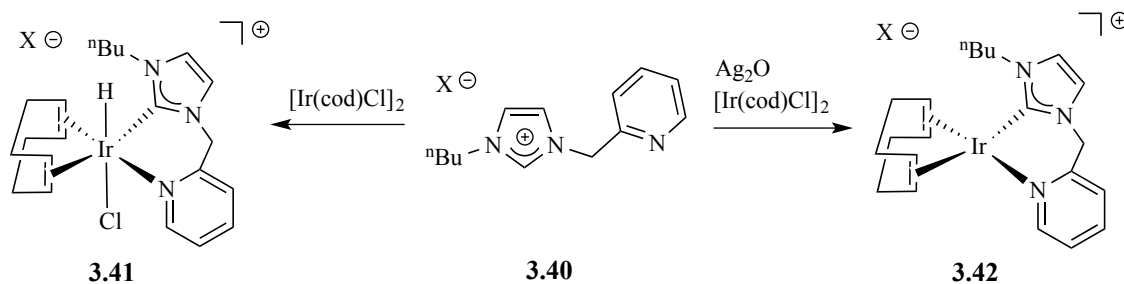
Schema 3.10: Oxidative Addition verschiedener Bisimidazoliumsalze an Iridium.

Das in dem Arbeitskreis von *Danopoulos*<sup>[111]</sup> synthetisierte Pyridin-funktionalisierte Imidazol-2-yliden **3.36**, chelatisiert in Abhängigkeit des Übergangsmetalls entweder als (C<sup>^</sup>C)- oder als (C<sup>^</sup>N)-Ligand (Schema 3.11). Bei der Umsetzung mit  $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cl}]_2$  wird das Dimer durch die Koordination des NHCs gespalten und aufgrund einer Addition der im Pyridinsubstituenten ortho-ständigen C-H-Bindung zum Ir(III)-Komplex **3.37** oxidiert. Die Umsetzung mit dem  $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]$ -Dimer führt dagegen lediglich zum NHC-Rh(I)-Komplex **3.38**. Anhand des NMR-Spektrums und der zugehörigen Kristallstruktur konnte zwischen dem ortho-positionierten Proton des Pyridinsubstituenten und dem Rhodiumatom eine Wechselwirkung beobachtet werden. Eine Aktivierung im Sinne einer oxidativen Addition blieb allerdings, trotz Variation der Reaktionsbedingungen, erfolglos. Die Abstraktion des Chloridliganden im Rhodiumkomplex **3.38** mit Hilfe eines Kalignostderivates initiierte die Koordination des Pyridin-Stickstoffatoms unter Bildung des ionischen, quadratisch-planaren Rhodiumkomplexes **3.39**.



Schema 3.11: Pyridin-funktionalisiertes Imidazol-2-yliden **3.36** als (C<sup>^</sup>C)- bzw. (C<sup>^</sup>N)-Chelatligand.

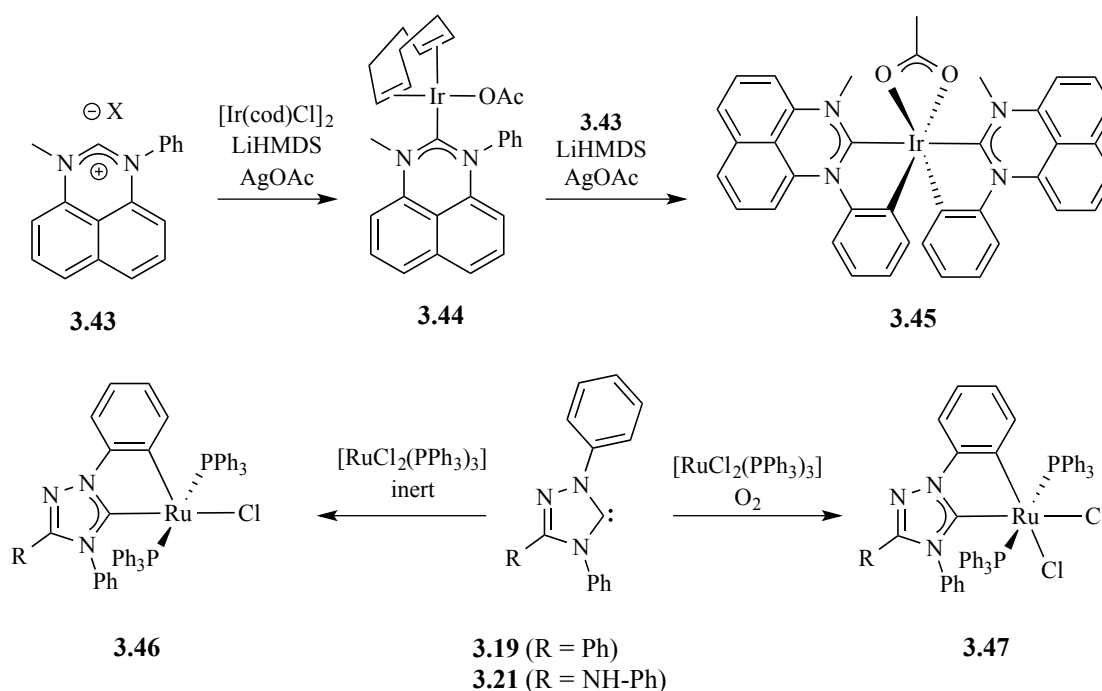
Die koordinierende Eigenschaft von Donoratomen, wie beispielsweise im 2-Phenylpyridin, erwies sich für die anschließende C-H-Bindungsaktivierung als besonders vorteilhaft. Auch der Arbeitskreis von *Peris*<sup>[112]</sup> verwendete diese Strategie für die Darstellung cyclometallierter Komplexe anhand des Pyridin-funktionalisierten Imidazoliumsals **3.40** (Schema 3.12). Die Umsetzung mit  $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cl}]_2$  führt zu einer oxidativen Addition der Formamidinium-C-H-Bindung und liefert den Ir(III)-Komplex **3.41**, wohingegen die Umsetzung in Anwesenheit einer Base ( $\text{Ag}_2\text{O}$ ) zu der Ir(I)-Verbindung **3.42** führt.



Schema 3.12: Pyridin-funktionalisiertes Imidazol-2-yliden **3.40** als (C<sup>^</sup>N)-Chelatligand.

Von dem Perimidiniumsalz **3.43** ausgehend, untersuchte der Arbeitskreis von *Mashima*<sup>[113]</sup> die Reaktivität bezogen auf eine C-H-Bindungsaktivierung an Iridium (Schema 3.13 - oben). Mittels Deprotonierung und in Anwesenheit des [Ir(cod)Cl]-Dimers wurde zunächst der [(cod)IrCl(NHC)]-Komplex isoliert, der sich allerdings auch bei höheren Temperaturen als stabil erwies. Um eine oxidative Addition zu begünstigen wurde der entsprechende Acetatkomplex **3.44** synthetisiert. Eine Maßnahme, die jedoch lediglich zu einem Stabilitätsverlust führt, wie die nicht-definierbare Zersetzung des Komplexes **3.44** bei einer Temperaturerhöhung verdeutlicht. Zielführend war letztendlich die Umsetzung des Acetatkomplexes **3.44** mit einem weiteren Äquivalent Perimidiniumsalz, zusätzlicher Base und einem Überschuss Silber(I)acetat. Der resultierende Ir(III)-Komplex **3.45** setzt sich aus zwei, trans-orientierten (C^C)-chelatisierten NHC-Liganden und einem (O^O)-Acetatliganden zusammen. Während der säulenchromatografischen Reinigung des Komplexes **3.45** führte eine Zersetzungsreaktion zur Bildung des Nebenproduktes [(C^C)<sub>2</sub>IrCl]<sub>2</sub>.

Einige auf das Triazol-2-yliden bezogene Cyclometallierungsreaktionen wurden von dem Arbeitskreis *Siemeling*<sup>[114]</sup> an dem Übergangsmetall Ruthenium durchgeführt (Schema 3.13 - unten). Sowohl das Enders-Carben **3.19** als auch das Nitron-Carben **3.21** verfügen gegenüber [RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] eine vergleichbare Reaktivität. Unter inerten Bedingungen bildet sich in beiden Fällen ein quadratisch-pyramidalen Ru(II)-Komplex, mit einem (C^C)-chelatisierten NHC-Liganden. Nach einer oxidativen Addition der im Phenylsubstituenten ortho-ständigen C-H-Bindung führt eine anschließende reduktive Eliminierung von HCl zum Produktkomplex **3.46**. Eine Reaktionsdurchführung in der Anwesenheit von Sauerstoff führt dagegen zu dem oxidierten und verzerrt oktaedrischen Ru(III)-Komplex **3.47** mit ebenfalls einem (C^C)-chelatisierten NHC-Liganden.



Schema 3.13: Cyclometallierungsreaktionen mit einem Pyrimidin-basierten NHC (oben) und mit Triazolylidenen (unten).

### 3.4 Motivation

Wie bereits in dem ersten Kapitel erwähnt wurde, beschäftigt sich die vorliegende Arbeit mit Amid-funktionalisierten *N*-heterocyclischen Carbenen. Dabei liegt der Fokus sowohl auf der Synthese als auch auf der Reaktivität neuartiger NHC-Liganden und wird in dem nachfolgenden Kapitel in drei separaten Teilen behandelt:

Der erste Ergebnissteil (Kapitel 4.1) befasst sich mit der exocyclischen Variante einer NHC-Amidbindung. Die in dem Kapitel 3.1.1 vorgestellten Arbeiten von *Plenio*, *Roesler* und *Sato* bestätigten bereits einen nicht zu vernachlässigenden Einfluss der Stickstoffsubstituenten auf die Reaktivität des Carbenzentrums. Dabei wurde der Einfluss jedoch lediglich anhand von funktionellen Gruppen in ortho-, meta- und/oder para-Position der *N*-Phenylreste untersucht. Im Gegensatz dazu sollte eine direkt an das Stickstoffatom gebundene elektronenziehende Amidbindung über einen deutlich stärkeren Elektronenzug verfügen, wie es beispielsweise auch bei zahlreichen endocyclisch Amid-funktionalisierten NHCs der Fall ist (Kapitel 3.2.2). Bei den wenigen literaturbekannten NHCs mit einer exocyclischen Amidbindung (Kapitel 3.1.2) standen die elektronischen Eigenschaften bisher nicht im Interessenfokus. Für einen besseren Einblick in eben diese Thematik sorgen die Ergebnisse des nachfolgenden ersten Unterkapitels anhand der in der Abbildung 3.12 dargestellten allgemeinen NHCs **A** und **B**.

Der zweite Ergebnissteil (Kapitel 4.2) behandelt dagegen die Amidmodifizierung des NHC-Rückgrates. Neben Arbeiten aus unserem Arbeitskreis liefern auch zahlreiche weitere Publikationen einen mittlerweile umfangreichen Einblick in die Reaktivität dieser Substanzklasse (Kapitel 3.2.2). Während die literaturbekannten Amid-funktionalisierten NHCs alle auf einem Imidazolidin-, Pyrimidin-, 1,3,5-Triazin- oder 1,3-Diazepin-Heterocyclus basieren, wurde das 1,2,4-Triazol bisher völlig außer Acht gelassen. Des Weiteren basieren alle bisher bekannten Mono- und Diamidocarbene ausschließlich auf einer Carbonsäureamidbindung. Zusammengefasst beschäftigt sich das zweite Unterkapitel zunächst mit der Darstellung und der Reaktivität neuartiger Triazolonylidene des Typs **C**. Anschließend erfolgen in der Analogie zu den anfänglich verwendeten Sulfonsäureamid-funktionalisierten NHCs **B** Darstellungsversuche einer entsprechenden endocyclischen Variante **D**.

Im dritten und letzten Ergebnissteil (Kapitel 4.3) wird die Reaktivität der Triazolon-basierten NHCs des Typs **C** bezüglich einer Cyclometallierungsreaktion an Iridium untersucht.

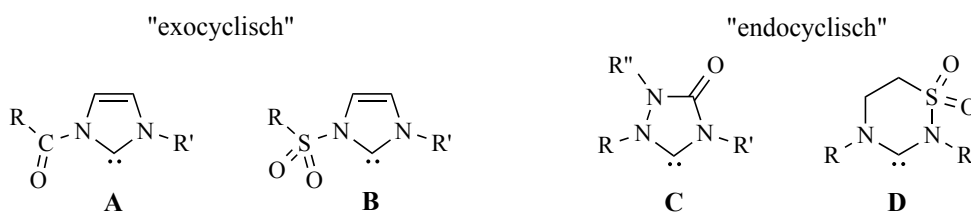


Abbildung 3.12: Struktur motive der in dieser Arbeit verwendeten Amid-funktionalisierungen.

# Kapitel 4: Diskussion der Ergebnisse

Die erzielten Ergebnisse werden in den beiden nachfolgenden Unterkapiteln 4.1 und 4.2 bezüglich der in der Motivation erwähnten Amidbindungsmöglichkeiten in NHCs diskutiert. Die in dem abschließenden dritten Unterkapitel behandelten Cyclometallierungsreaktionen an Iridium stellen ein aktuelles und für zukünftige Arbeiten durchaus vielversprechendes Thema dar. Alle im Rahmen dieser Arbeit dargestellten und isolierten Verbindungen sind mit „**4.X**“ gekennzeichnet und mit  $X = 0, 1, 2, \dots$  fortlaufend durchnummeriert. Die „*in situ*“ erzeugten NHC-Liganden sind unabhängig davon separat mit „**C.X**“, und die dazugehörigen, protonierten NHC-Vorläufer mit „**C.X<sup>H</sup>**“ markiert und ebenfalls durchnummeriert. Alle literaturbekannten Verbindungen, die in den vorherigen Kapiteln nicht erwähnt wurden, sind mit „**L.X**“ kenntlich gemacht und nummeriert.

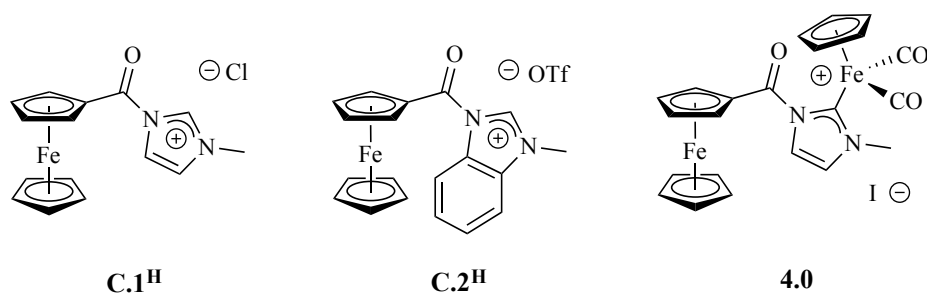
## 4.1 NHCs mit exocyclischer Amidbindung

Auf Amid-funktionalisierte NHCs bezogen, beschäftigten sich die meisten Arbeitskreise hauptsächlich mit der Synthese und der Reaktivität von rückgratmodifizierten Amidocarbenen. Die Untersuchung der elektronenziehenden Wirkung einer exocyclischen Amidbindung erfolgt in diesem Unterkapitel sowohl anhand einer Carbon- als auch einer Sulfonsäureamidbindung. Darüber hinaus wird der Einfluss des Amidsubstituenten auf den Elektronenzug untersucht. Die ersten Ergebnisse zu dieser Thematik wurden bereits im Rahmen der Diplomarbeit mit dem Thema „*Das N-Ferrocenylcarboxyimidazolium-Kation als Vorläufer für N-heterocyclische Carbene*“ generiert.<sup>[115]</sup> Mit einer kurzen Zusammenfassung der dort erzielten Resultate werden Ergebnisse dieser Arbeit eingeleitet.

### 4.1.1 Ferrocencarbonsäureamid-basierte NHCs

Die in dem Schema 4.1 dargestellten NHC-Vorläufer **C.1<sup>H</sup>** und **C.2<sup>H</sup>** wurden bereits während der Diplomarbeit isoliert und vollständig charakterisiert. In beiden Fällen wurde das Ferrocenmonocarbonylsäurechlorid, das aus der Reaktion zwischen Ferrocenmonocarbonylsäure und Oxalylchlorid resultiert, verwendet. Die direkte Umsetzung mit *N*-Methylimidazol lieferte das Imidazoliumsalz **C.1<sup>H</sup>** in Form eines roten Feststoffes. Für das Benzimidazoliumsalz **C.2<sup>H</sup>** wurde das Säurechlorid im ersten Schritt mit Benzimidazol und Triethylamin zum neutralen Benzimidazolderivat versetzt. Eine anschließende Alkylierung mit Methyltrifluormethansulfonat führte letztendlich zu dem kationischen NHC-Vorläufer.





Schema 4.1: Im Rahmen der Diplomarbeit isolierte Verbindungen.<sup>[115]</sup>

Die bereits von Crabtree<sup>[81]</sup> erwähnte und von ihm für die Darstellung eines protischen NHCs verwendete Labilität einer solchen exocyclischen Amidbindung gegenüber Nucleophilen wurde anhand des Imidazoliumsalzes **C.1<sup>H</sup>** untersucht und bestätigt. In Anwesenheit eines Nucleophils wie beispielsweise Wasser oder Methanol erfolgte bereits in kürzester Zeit eine vollständige Amidspaltung. Eine deutlich langsamere Zersetzung von **C.1<sup>H</sup>** wurde allerdings auch in nicht-nukleophilen Lösungsmitteln wie Dichlormethan beobachtet und ist vermutlich auf die Nucleophilie des Gegenions zurückzuführen. Als deutlich stabiler erwies sich dagegen das Benzimidazoliumsalz **C.2<sup>H</sup>** mit einem Triflatanion. Eine Diffusion von *n*-Hexan in eine Dichlormethanlösung des NHC-Vorläufers lieferte rautenförmige Einkristalle, die eine Röntgenkristallstrukturanalyse ermöglichten. Die entsprechende kationische Molekülstruktur **C.2<sup>H+</sup>** ist in der folgenden Abbildung 4.1 dargestellt.

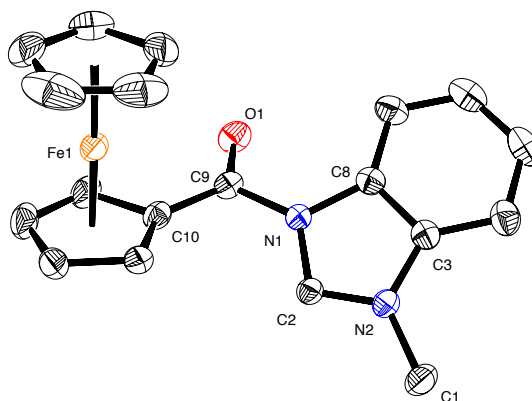
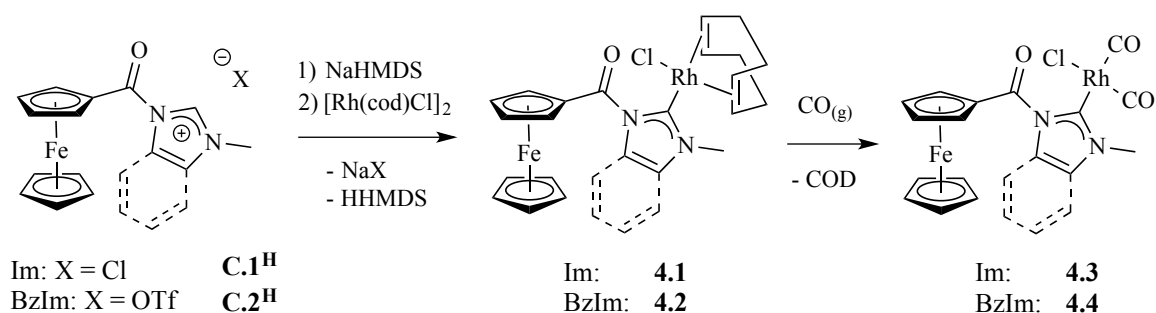


Abbildung 4.1: Molekülstruktur des Benzimidazolium-Kations **C.2<sup>H+</sup>** im Festkörper. Die Protonen und das Gegenion sind aus Gründen der Übersicht nicht abgebildet. Schwingungselipsoide für 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

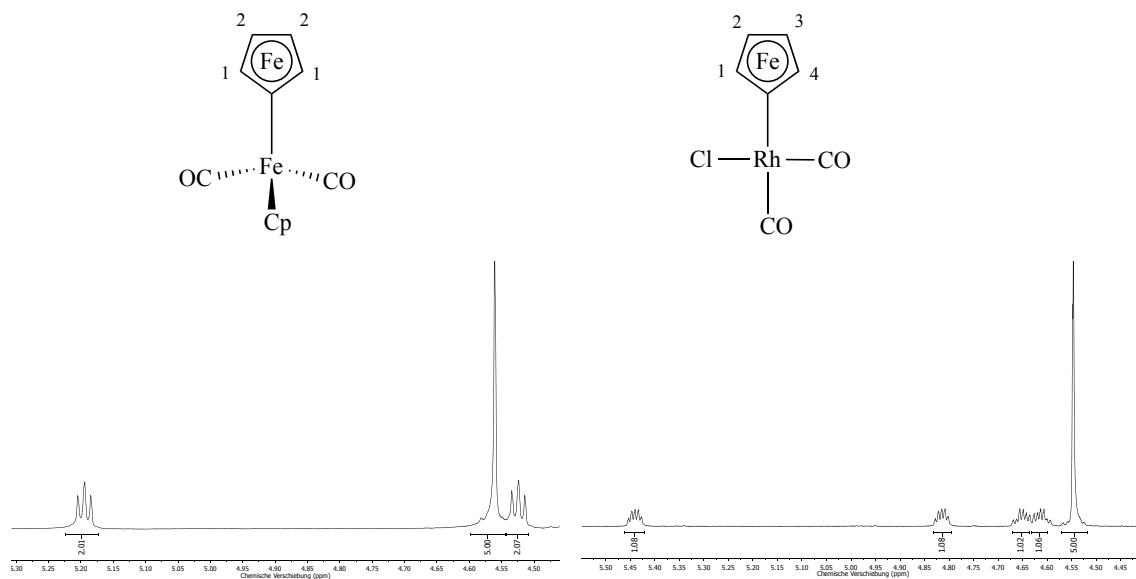
Die planare Carbonsäureamidbindung (O1, C9, N1, C10) ist weder mit dem substituierten Cyclopentadienyling des Ferrocens, noch mit dem Benzimidazolfragment komplanar. Der Torsionswinkel beträgt 14,1(3)° bzw. 26,8(3)°. Alle Deprotonierungsversuche mit Basen wie Kalium-*tert*-butanolat, Natriumhydrid oder Triethylamin in der Anwesenheit von unterschiedlichen Stabilisierungsreagenzien

blieben - vermutlich aufgrund der labilen Amidbindung - erfolglos. Auch Umsetzungen mit Silber(I)-oxid oder Palladium(II)acetat führten lediglich zu einer Amidspaltung. Zielführend war letztendlich die Deprotonierung mit der sterisch sehr anspruchsvollen Base Natriumbis(trimethylsilyl)amid. In der Anwesenheit eines Eisen(II)-Komplexes reagierte das „*in situ*“ erzeugte NHC zur Verbindung **4.0**. Die IR-Spektroskopie lieferte bereits erste Erkenntnisse über den elektronenziehenden Einfluss der exocyclischen Carbonylgruppe auf das Carbenzentrum. Mit zwei starken Banden bei  $2051\text{ cm}^{-1}$  und  $2004\text{ cm}^{-1}$  sorgt der NHC-Ligand **C.1** in dem Komplex **4.0**, verglichen mit lediglich alkylierten NHC-Liganden wie beispielsweise das Dimethylimidazolyliden ( $2048\text{ cm}^{-1}$  und  $2001\text{ cm}^{-1}$ )<sup>[116]</sup>, für CO-Streckschwingungen mit höheren Wellenzahlen. Die Erhöhung ist dabei auf eine schwächere Gesamtdonorstärke des NHC-Liganden zurückzuführen. Dieses Ergebnis sollte zu Beginn der Dissertation mit Hilfe des TEP-Wertes, einer etablierten Methode zur Bestimmung der Ligandendonorstärke (siehe Kapitel 2.2.1), bestätigt werden. Wie das Schema 4.2 verdeutlicht, wurden dafür das Imidazoliumsalz **C.1<sup>H</sup>** und das Benzimidazoliumsalz **C.2<sup>H</sup>** in der Anwesenheit des  $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]$ -Dimers mit NaHMDS deprotoniert. Eine säulenchromatografische Reinigung der Reaktionsansätze lieferte letztendlich die Rhodiumkomplexe **4.1** und **4.2** als orange-rote Feststoffe.



Schema 4.2: Darstellung von Ferrocencarbonamid-basierten NHC-Rhodiumverbindungen.

Im Gegensatz zu dem Eisenkomplex **4.0** weisen alle vier Rhodiumverbindungen eine geringere Molekülsymmetrie auf. Anhand der NMR-Spektroskopie wird dieser Symmetrieverlust durch die Signalanzahl für den substituierten Cyclopentadienyling des Ferrocens deutlich. Für einen Vergleich ist in dem Schema 4.3 das  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum des Eisenkomplexes **4.0** und das der Rhodiumverbindung **4.3** gegenübergestellt. Aufgrund der vorhandenen Spiegelebene verfügt der Signalsatz des Eisenkomplexes im  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum für den substituierten Cyclopentadienyling lediglich zwei Signale. Die Spiegelebene umfasst dabei sowohl beide Eisenatome als auch die planare Amidbindung, die aus Gründen der Übersicht in dem Schema nicht dargestellt ist. Die quadratisch planare Koordination des Rhodiumatoms, in Kombination mit der cis-Anordnung des chelatisierenden Cyclooctadien- bzw. der beiden Carbonylliganden, führt dagegen zu einem Verlust der Spiegelebene und damit zu einer Signalerhöhung des substituierten Cyclopentadienylinges auf vier.



Schema 4.3: Symmetrieunterschied zwischen Verbindung **4.0** (links) und **4.3** (rechts) in den zugehörigen  $^1\text{H}$ -NMR Spektren.

Eine langsame Diffusion von *n*-Hexan in eine Dichlormethanolösung von **4.2** lieferte Einkristalle, die für eine Röntgenkristallstrukturanalyse geeignet waren. Die resultierende Molekülstruktur ist in der Abbildung 4.2 dargestellt. Deutlich zu erkennen ist die typische, quadratisch-planare Anordnung der Liganden um das Rhodiumatom mit dem dazu orthogonal koordinierten NHC-Liganden. Der bereits zuvor erwähnte Einfluss der elektronenziehenden Carbonylgruppe auf das Carbenzentrum wird nachfolgend anhand der Rhodium-Carbenbindungslänge diskutiert.

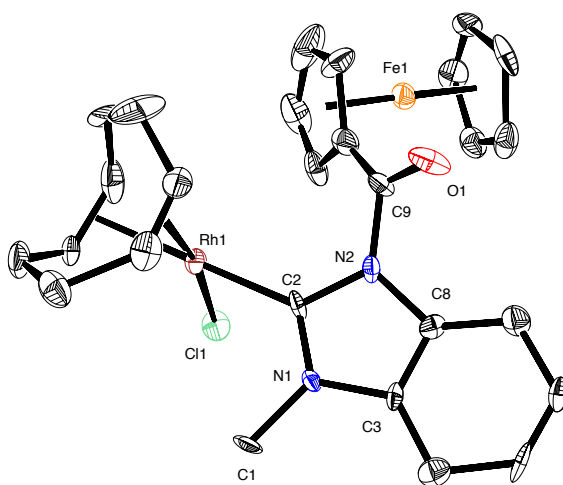


Abbildung 4.2: Molekülstruktur der Rhodiumverbindung **4.2** im Festkörper. Die Protonen sind aus Gründen der Übersicht nicht abgebildet. Schwingungselipsoide für 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Eine kurze Metall-NHC-Bindung lässt nach einer Veröffentlichung von Bielawski<sup>[35]</sup> auf einen stärkeren  $\pi$ -Rückbindungsanteil zu dem NHC-Liganden schließen, was im Umkehrschluss auf ein elektronenärmeres Carbenzentrum durch die elektronenziehende Carbonylgruppe hindeutet. Mit einer Länge von 200,6(3) pm sorgt der NHC-Ligand **C.2** in dem Rhodiumkomplex **4.2** für eine mit ebenfalls elektronenarmen NHCs wie beispielsweise das 4,5-Dicyano- (200,6(6) pm) oder das 4-Nitroimidazolyliiden (200,5(3) pm) vergleichbare kurze Bindung.<sup>[35]</sup> Wie bereits bei dem NHC-Vorläufer **C.2<sup>H</sup>** ist die Amidbindung (O1, C9, N2, C10) auch im Festkörper des Rhodiumkomplexes **4.2** weder mit dem Cyclopentadienylring noch mit dem Benzimidazolheterocyclus komplanar.

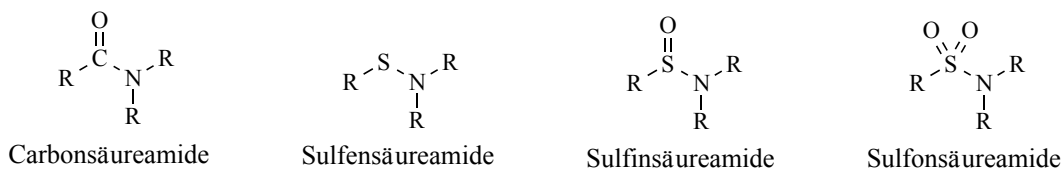
Das Einleiten von Kohlenmonoxid in eine Dichlormethanolösung der Verbindung **4.1** bzw. **4.2** führte innerhalb weniger Minuten zu einem quantitativen Ligandenaustausch. Dabei wird das chelatisierende Cyclooctadien durch zwei Carbonylliganden substituiert. Die Reaktionskontrolle erfolgte NMR-spektroskopisch. Neben einem neuen Signalsatz des Carbonylkomplexes **4.3** bzw. **4.4** deuten zwei weitere, breite Signale des freien Cyclooctadiens auf eine erfolgreiche Reaktion hin. In dem  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum liefern die beiden Carbonylliganden, neben dem Dublett des Carbenkohlenstoffatoms ( $^1J_{\text{CRh}} = 55$  Hz), zwei weitere charakteristische Dubletts im Bereich zwischen 180 ppm und 190 ppm mit Kopplungskonstanten von 44 Hz bzw. 75 Hz.

Die IR-spektroskopische Untersuchung der Carbonylkomplexe **4.3** und **4.4** liefert jeweils drei charakteristische Banden. Die erste breite Bande im Bereich um die  $1700\text{ cm}^{-1}$  wird der exocyclischen Amidbindung zugeordnet. Für die Berechnung des TEP-Wertes mit Hilfe der entsprechenden Regressionsgleichung sind jedoch lediglich die an das Rhodium koordinierten Carbonylliganden von Interesse. Diese führen aufgrund der symmetrischen und asymmetrischen Streckschwingung zu zwei weiteren scharfen Banden in einem Bereich von  $2000\text{ cm}^{-1}$  bis  $2090\text{ cm}^{-1}$ . Die genaue Lage der Banden hängt dabei, wie bereits auch die Rhodium-Carben-Bindungslänge, von der Gesamtdonorstärke des koordinierten NHC-Liganden ab. Der Benzimidazol-basierte NHC-Ligand **C.2** weist mit  $2056\text{ cm}^{-1}$  einen höheren TEP-Wert auf als das Imidazol-basierte Pendant **C.1** mit  $2054\text{ cm}^{-1}$ . Beide TEP-Werte sind dennoch höher als von lediglich alkylierten bzw. arylierten NHC-Liganden (I<sup>Pr</sup>:  $2052\text{ cm}^{-1}$ , IMes:  $2050\text{ cm}^{-1}$ ) und somit eher mit elektronenärmeren NHCs wie beispielsweise dem 4,5-Dichlorimidazolyliiden ( $2055\text{ cm}^{-1}$ ) zu vergleichen.

Trotz einer nukleophilen Anfälligkeit der Amidbindung, die sich insbesondere an den mittelmäßigen Ausbeuten widerspiegelt, bestätigten die IR-spektroskopischen Untersuchungen des Eisenkomplexes **4.0** und der Rhodiumverbindungen **4.3** und **4.4** zwar einen vergleichsweise geringen, dennoch eindeutigen und übereinstimmenden Trend. Mit einer kurzen Rhodium-NHC-Bindung bestätigte auch die Kristallstrukturanalyse des Rhodiumkomplexes **4.2** den elektronenziehenden Einfluss der exocyclischen Amidbindung. Als wesentlich stabiler und gleichzeitig elektronenziehender sollten sich dagegen die in dem nächsten Unterkapitel beschriebenen Sulfonsäureamide erweisen.

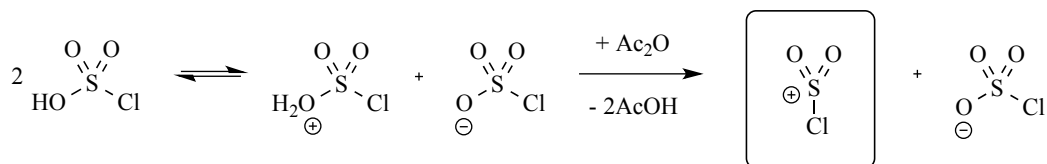
#### 4.1.2 Ferrocensulfonsäureamid-basierte NHCs

Im Gegensatz zum Kohlenstoff existieren vom Schwefel drei verschiedene Amide, die sich bezüglich der Oxidationszahl (OZ) unterscheiden. Von den Sulfensäureamiden (OZ: 0) ausgehend führt eine Oxidation zunächst zu den Sulfinensäureamiden (OZ: +II) und weiterhin zu den Sulfonsäureamiden (OZ: +IV) (siehe Schema 4.4). In der vorliegenden Arbeit wird lediglich die Sulfonsäure-basierte Amidbindung behandelt. Zu den wichtigsten Vertretern dieser Substanzklasse zählen die Sulfanilamide<sup>[117]</sup>, die als Arzneistoffe bereits seit mehreren Jahrzehnten praktische Anwendung finden. Eine historische Verwendung finden Sulfonsäureamide in der Hinsberg-Trennung, einer Methode zur Trennung primärer, sekundärer und tertiärer Amine.<sup>[118]</sup> Mit Ausnahme des von Scherowsky im Jahr 1970 dargestellten Ditosylbenzimidazolylidens **3.2** sind in der Literatur keine weiteren Sulfonsäureamid-funktionalisierten NHCs bekannt.



Schema 4.4: Allgemeine Strukturen eines Carbon-, Sulfen-, Sulfin- und Sulfonsäureamids.

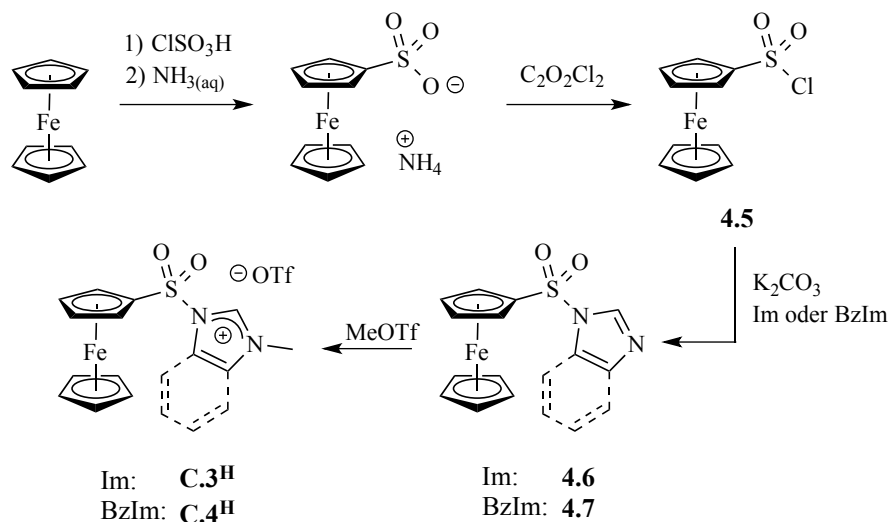
In dem Schema 4.6 ist die Syntheseroute für das Imidazoliumsalz **C.3<sup>H</sup>** und das Benzimidazoliumsalz **C.4<sup>H</sup>** dargestellt. Wie bereits bei den Carbonsäureamid-basierten NHCs wurde Ferrocen als Ausgangsverbindung verwendet. Die literaturbekannte Sulfonierung des Ferrocens erfolgt anhand einer elektrophilen aromatischen Substitutionsreaktion ( $S_{\text{E}}\text{Ar}$ ).<sup>[119]</sup> Bei der Umsetzung mit Chlorsulfonsäure wird aufgrund einer sehr hohen Acidität ( $\text{pK}_{\text{s}}$ : -10,43) keine zusätzliche Lewis-Säure benötigt.<sup>[120]</sup> Die Bildung des für die  $S_{\text{E}}\text{Ar}$  benötigten Elektrophils wird bei der Autoprotolyse durch das bei der Reaktion als Lösungsmittel verwendete Essigsäureanhydrid gefördert (Schema 4.5).



Schema 4.5: Autoprotolyse der Chlorsulfonsäure und Darstellung des für die  $S_{\text{E}}\text{Ar}$  benötigten Elektrophils.

Das nach einer wässrigen und ammoniakalischen Aufarbeitung resultierende Ammoniumferrocenylsulfonat wurde im nächsten Reaktionsschritt in das entsprechende Säurechlorid **4.5** überführt. Dabei erfolgte die Reaktion nicht wie in der Literatur beschrieben mit Phosphortrichlorid<sup>[119]</sup> bei 70 °C,

sondern stattdessen mit Oxalylchlorid bei Raumtemperatur. Die auf diesem Weg erzielte höhere Ausbeute ist vermutlich auf die mildere Reaktionstemperatur zurückzuführen. Für die Darstellung der neutralen Sulfonamide **4.6** und **4.7** wurde das Säurechlorid **4.5** in der Anwesenheit von Kaliumcarbonat mit Imidazol bzw. Benzimidazol versetzt.<sup>[121]</sup> Die Quartärisierung zu dem Imidazoliumsalz **C.3<sup>H</sup>** bzw. Benzimidazoliumsalz **C.4<sup>H</sup>** erfolgte durch das starke Alkylierungsmittel Methyltrifluormethansulfonat. Eine direkte Umsetzung des Säurechlorids **4.5** mit *N*-Methylimidazol zu dem Imidazoliumsalz **C.3<sup>H</sup>** mit einem Chloridgegenion blieb dagegen erfolglos.<sup>6</sup>



Schema 4.6: Syntheseroute für die Darstellung der Azoliumsalze **C.3<sup>H</sup>** und **C.4<sup>H</sup>**.

Auf die Reaktivität gegenüber nukleophilen Verbindungen bezogen, erwiesen sich die Sulfonsäureamid-basierten Azoliumsalze **C.3<sup>H</sup>** und **C.4<sup>H</sup>** im Vergleich zu den Carbonsäureamidbindung der NHC-Vorläufer **C.1<sup>H</sup>** und **C.2<sup>H</sup>** als deutlich stabiler. Die jeweiligen <sup>1</sup>H-NMR Spektren blieben trotz der Anwesenheit von Wasser oder Methanol auch nach mehreren Stunden unverändert. Ein Zersetzungsprodukt als Folge einer nukleophilen Amidspaltung wurde nicht beobachtet. Die nachfolgende Abbildung 4.3 zeigt die Molekülstruktur des Benzimidazolium-Kations **C.4<sup>H+</sup>**, wobei es sich um die erste strukturell charakterisierte Sulfonamidiniumverbindung handelt. Der für die Röntgenkristallstrukturanalyse benötigte Einkristall resultierte aus einer Lösungsmitteldiffusion (*n*-Hexan Dichlormethan). Das Methylbenzimidazolfragment ist mit dem substituierten Cyclopentadienyling des Ferrocens erwartungsgemäß über eine tetraedrische Sulfonylgruppe verbunden. Der Bindungswinkel (N1-S1-C9) weicht mit 103,3(2)° nur geringfügig vom idealen Tetraeder ab. Bei einem Vergleich des Benzimidazolium-Kations **C.4<sup>H+</sup>** mit einem literaturbekannten neutralen Benzimidazolderivat<sup>[122]</sup> des Typs **4.7** werden strukturelle Unterschiede deutlich. Die Quartärisierung zum Azoliumsalz führt zu

<sup>6</sup> Einige der Benzimidazol-basierten Verbindungen auf Basis der Ferrocensulfonsäure wurden im Rahmen einer betreuten Bachelorarbeit von Philipp Rech generiert.<sup>[168]</sup> Für sein Engagement möchte ich mich an dieser Stelle nochmals bedanken.

einer Delokalisierung der beiden freien Stickstoffelektronenpaare und wird anhand der Stickstoff-Kohlenstoff-Bindungslängen N1-C2 und N2-C2 bestätigt. Während in dem neutralen Sulfonamid deutlich zwischen Einfach- (141 pm) und Doppelbindung (129 pm) unterschieden werden kann, liefert die kationische Verbindung  $C.4^{H+}$  nahezu identische Bindungslängen (134 pm und 131 pm). Die erwähnte Delokalisierung führt im kationischen Sulfonamid  $C.4^{H+}$  außerdem zu einer geringeren Wechselwirkung mit der exocyclischen Sulfonylgruppe und somit zu einer vergleichsweise längeren Schwefel-Stickstoff-Bindung (S1-N1).

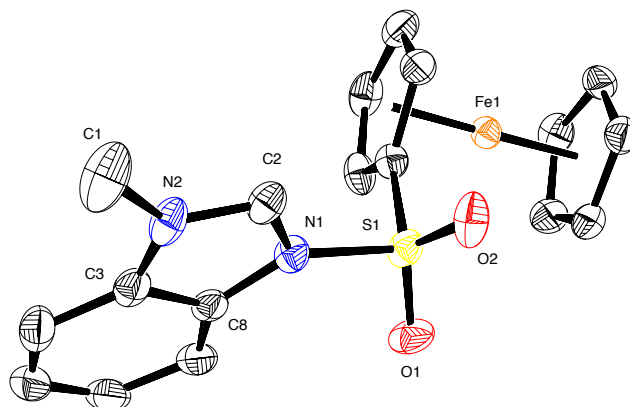
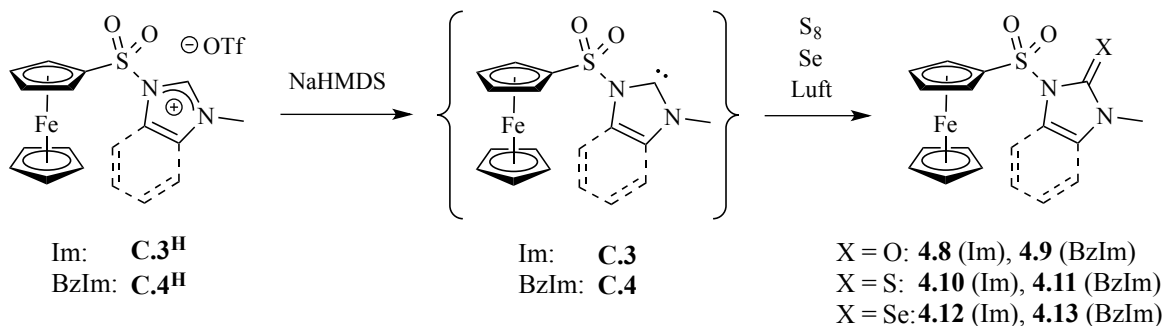


Abbildung 4.3: Molekülstruktur des Benzimidazolium-Kations  $C.4^{H+}$  im Festkörper. Die Protonen und das Gegenion sind aus Gründen der Übersicht nicht abgebildet. Schwingungselipsoide für 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Nach der erfolgreichen Darstellung und Charakterisierung der beiden Azoliumsalze  $C.3^H$  und  $C.4^H$  stellte die Deprotonierung zu den entsprechenden NHC-Liganden das nächste Ziel dar. Die höhere Stabilität der Sulfonamidbindung lieferte bereits im Vorfeld einen vielversprechenden Vorteil gegenüber den Carbonsäureamid-basierten Azoliumsalzen. Ein Vorteil, der sich neben einer vielseitigen Reaktivität auch in vergleichsweise sehr guten Produktausbeuten widerspiegelt. Die ersten Deprotonierungsversuche wurden ebenfalls mit der sterisch sehr anspruchsvollen Base NaHMDS durchgeführt (Schema 4.7).



Schema 4.7: Darstellung der Harnstoff-, Thioharnstoff- und Selenoharnstoffderivate.

Während alle Isolierungsversuche der freien Carbene **C.3** und **C.4** erfolglos blieben, wurde dessen Existenz zumindest in Lösung durch geeignete Stabilisierungsreaktionen nachgewiesen. Die „*in situ*“ erzeugten NHCs reagierten in der Anwesenheit eines Chalkogens (Sauerstoff, Schwefel oder Selen) zu den entsprechenden Harnstoff- (**4.8** und **4.9**), Thioharnstoff- (**4.10** und **4.11**) oder Selenoharnstoffderivaten (**4.12** und **4.13**). Die Synthese der beiden Harnstoffverbindungen **4.8** und **4.9** erfolgte zunächst unerwartet, da beide Reaktionsansätze ursprünglich Versuche zur Isolierung der freien Carbene bzw. der Dimerisierungsprodukte darstellten. Mangelhafte Inertbedingungen führten dann allerdings stattdessen zu den jeweiligen Harnstoffderivaten. Als Sauerstoffquelle diente dabei der atmosphärische Sauerstoff. Weitere NHC-Harnstoffverbindungen wurden beispielsweise durch *Bielawski et al.*<sup>[123]</sup> bei der Umsetzung eines ferrocensubstituierten Tetraazafulvalens mit Sauerstoff oder durch *Enders et al.*<sup>[98]</sup> bei der Reaktion zwischen dem Triazolyliden **3.19** und Sauerstoff beschrieben. Alle Harnstoffverbindungen **4.8** bis **4.13** wurden NMR-spektroskopisch, massenspektrometrisch und elementaranalytisch charakterisiert. Zusätzlich konnte das Harnstoffderivat **4.9** und das Thioharnstoffderivat **4.11** röntgendiffraktometrisch vermessen werden. Die dazugehörigen Molekülstrukturen sind in der Abbildung 4.4 dargestellt. Beide Kristallstrukturen weisen eine nahezu identische Konstitution zu der des NHC-Vorläufers **C.4<sup>H</sup>** auf. Nichtsdestotrotz werden gewisse Unterschiede deutlich: Die erneut lokalisierten freien Stickstoffelektronenpaare in Verbindung **4.9** bzw. **4.11** führen einerseits zu einer Verlängerung der Stickstoff-Kohlenstoffbindungen (C2-N um 4 und 6 pm) und andererseits zu kürzeren Schwefel-Stickstoffbindungen (S1-N2 um 3 pm), was wiederum auf eine erhöhte Amidresonanz zurückzuführen ist. Alle weiteren Bindungslängen des Benzimidazolfragments bleiben dagegen unverändert. Die Carbenkohlenstoff-Schwefelbindungslänge (C2-S2) von 164,2(3) pm entspricht in etwa dem Durchschnittswert bereits literaturbekannter Thioharnstoffverbindungen ( $168 \pm 2$  pm).<sup>[124]</sup>

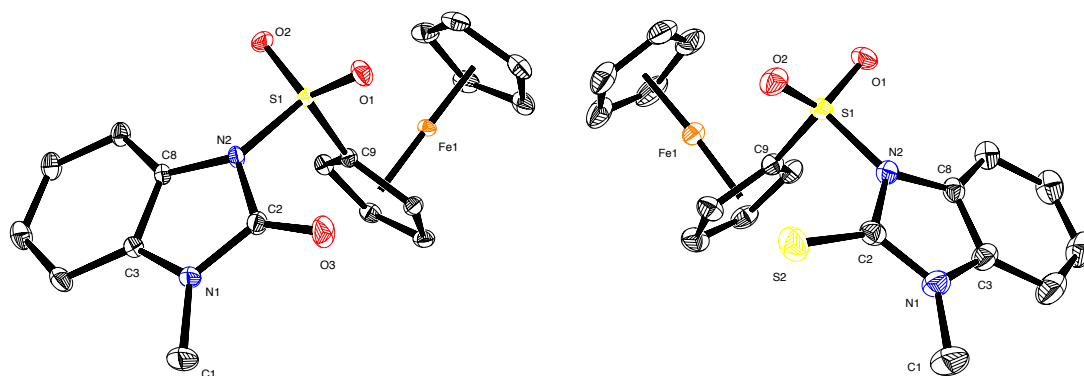
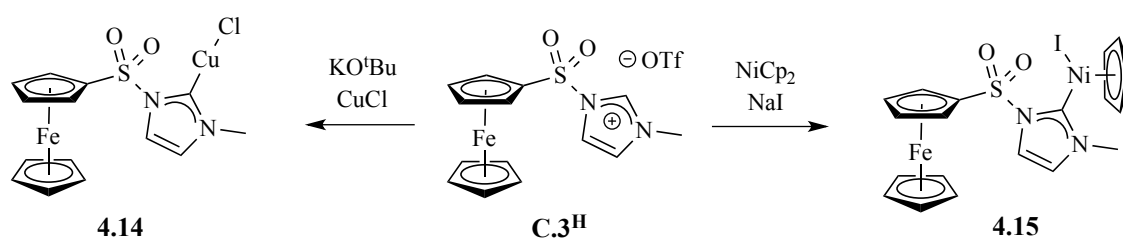


Abbildung 4.4: Molekülstruktur der Harnstoffverbindung **4.9** (links) und der Thioharnstoffverbindung **4.11** (rechts) im Festkörper. Die Protonen sind aus Gründen der Übersicht nicht abgebildet. Schwingungselipsoide für 50 % (**4.9**) bzw 25 % (**4.11**) Aufenthaltswahrscheinlichkeit.



Nach den ersten Deprotonierungsreaktionen erfolgte eine Reaktivitätsuntersuchung des NHCs **C.3** gegenüber Übergangsmetallkomplexen. Zu diesem Zweck wurde das Imidazoliumsalz **C.3<sup>H</sup>** sowohl in der Anwesenheit von Kupfer(I)chlorid bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  als auch in der Gegenwart von Natriumiodid und Nickelocen bei  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$  deprotoniert (Schema 4.8). Während bei der Darstellung des Kupferkomplexes **4.14** eine Deprotonierung des Imidazoliumsalzes mit Kalium-*tert*-butanolat erfolgte, war bei der Umsetzung zur Nickelverbindung **4.15** die Zugabe einer Base nicht notwendig. Ein Cyclopentadienyl-ligand des Nickelocens wirkt bereits als Base und wird selbst zu Cyclopentadien protoniert.<sup>[125]</sup> Das zugefügte Natriumiodid dient dabei als eine Halogenidquelle für die koordinative Absättigung des Nickel(II)atoms zu dem 18-Valenzelektronenkomplex **4.15**.



Schema 4.8: Darstellung des Kupfer(I)- **4.14** und Nickel(II)-Komplexes **4.15**.

Sowohl die Struktur des Kupfer(I)-Komplexes **4.14** als auch die der Nickelverbindung **4.15** konnten mit Hilfe der Röntgenkristallstrukturanalyse bestätigt werden. Die entsprechenden Molekülstrukturen sind in der Abbildung 4.5 dargestellt.

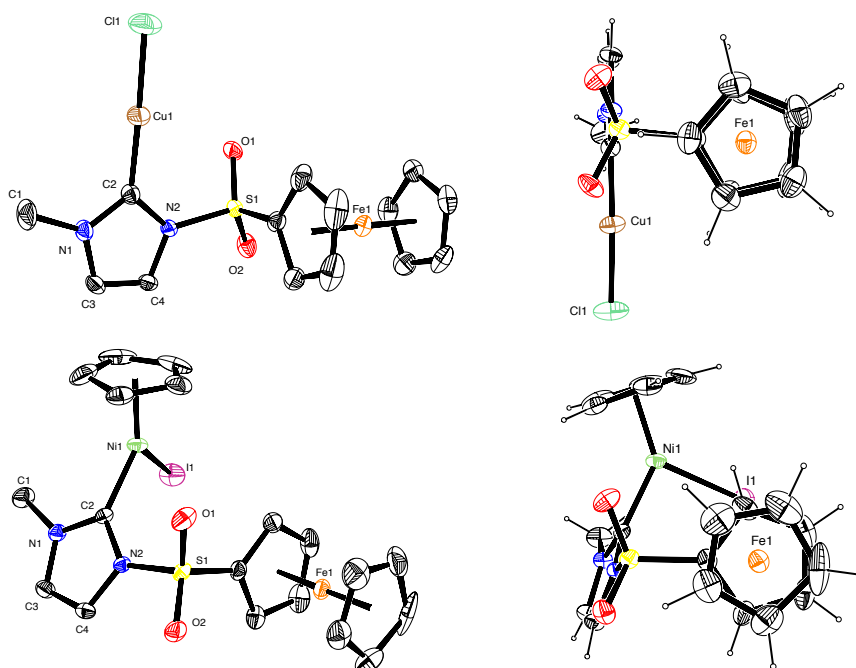
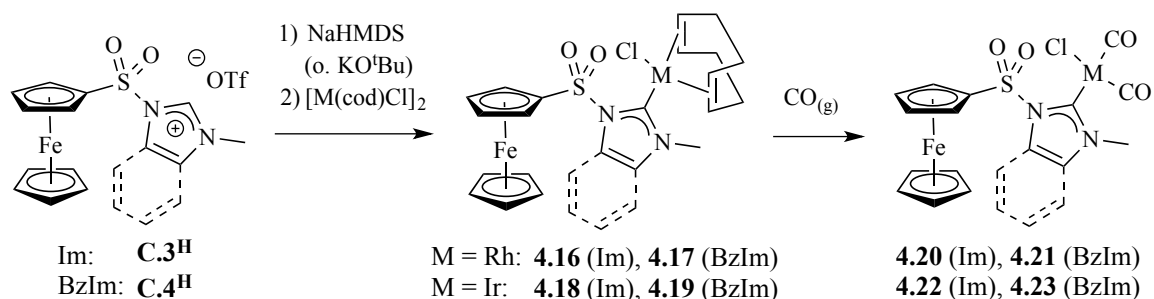


Abbildung 4.5: Molekülstruktur der Kupferverbindung **4.14** (oben) und der Nickelverbindung **4.15** (unten) im Festkörper. Schwingungselipsoide für 25% (**4.14**) und 30% (**4.15**) Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Erwartungsgemäß wird das Nickelatom von drei Liganden trigonal-planar und das Kupferatom von zwei Liganden linear umgeben. Sowohl die Länge der NHC-Nickelbindung (Ni1-C2) mit 188,4(3) pm als auch die der NHC-Kupferbindung (Cu1-C2) mit 186,4(4) pm stimmen mit bereits literaturbekannten Verbindungen des Typs [(NHC)NiCpHal] bzw. [(NHC)CuHal] überein.<sup>[125]</sup> Bei einem Vergleich der beiden Strukturen fällt die unterschiedliche Ausrichtung der beiden Cyclopentadienylringe des Ferrocens im Festkörper auf (Abbildung 4.5). Im Gegensatz zu der ekliptischen Konformation in der Kupferverbindung **4.14** weist der Ferrocenylrest in dem Nickelkomplex **4.15** eine nahezu gestaffelte Konformation auf. Der durchschnittliche Torsionswinkel weicht dabei lediglich um 7° von einer idealen Staffelung (36°) ab. Grundsätzlich wird die ekliptische Konformation gegenüber der gestaffelten bevorzugt. Der energetische Unterschied beträgt in der Gasphase in etwa 4 kJ/mol.<sup>[126]</sup> Eine Ausnahme erfolgt jedoch bei der Anwesenheit von sterisch anspruchsvollen Substituenten, wodurch eine gestaffelte Konformation bevorzugt werden kann.

Zur Quantifizierung der NHC-Donorstärke erfolgte die Deprotonierung der beiden Azoliumsalze **C.3<sup>H</sup>** und **C.4<sup>H</sup>** in der Anwesenheit eines [M(cod)Cl]-Dimers (M = Rh, Ir). Alle vier Reaktionsprodukte **4.16** - **4.19** wurden säulenchromatografisch mit Kieselgel als stationäre Phase von vorhandenen Verunreinigungen getrennt. Die Eluierung erfolgte dabei jeweils mit einem Diethylether-Dichlormethan-Gemisch von 1:1 und lieferte die Rhodium- (**4.16** und **4.17**) bzw. Iridiumverbindungen (**4.18** und **4.19**) als gelb-orange Feststoffe mit Ausbeuten zwischen 77% und 86% (Schema 4.9).



Schema 4.9: Darstellung der Rhodium- und Iridium-Komplexe **4.16** bis **4.23**.

Neben der vollständigen Charakterisierung aller vier Verbindungen konnten die beiden Rhodiumkomplexe **4.16** und **4.17** zusätzlich mit Hilfe einer Kristallstrukturanalyse identifiziert werden. Die Diffusion von *n*-Hexan in eine gesättigte Dichlormethanlösung der entsprechenden Verbindung lieferte die benötigten Einkristalle. Beide Molekülstrukturen sind in der Abbildung 4.6 dargestellt. Obwohl die Kristallqualität der Verbindung **4.16** für eine Diskussion der wichtigsten Bindungslängen und Bindungswinkel nicht ausreicht liefert die entsprechende Molekülstruktur dennoch den gewünschten Konstitutionsbeweis. Als qualitativ besser erwiesen sich hingegen die Kristalle des Benzimidazolanalogs **4.17**. Auf die Rhodium-Kohlenstoffbindung bezogen, ist der NHC-Ligand **C.4** in dem Rhodiumkomplex **4.17** aufgrund einer Bindungslänge von 202,3(1) pm mit elektronen-

ärmeren NHCs wie das 4-Oxoimidazolidinylden **3.10** (202,0(3) pm) oder das 4,5-Dichloroimidazolylden (202,1(2) pm) zu vergleichen. Ein elektronenreicherer NHC-Ligand, wie beispielsweise das IMes, verfügt im Gegensatz über eine längere Rhodium-Kohlenstoffbindung von 204,9(2) pm.

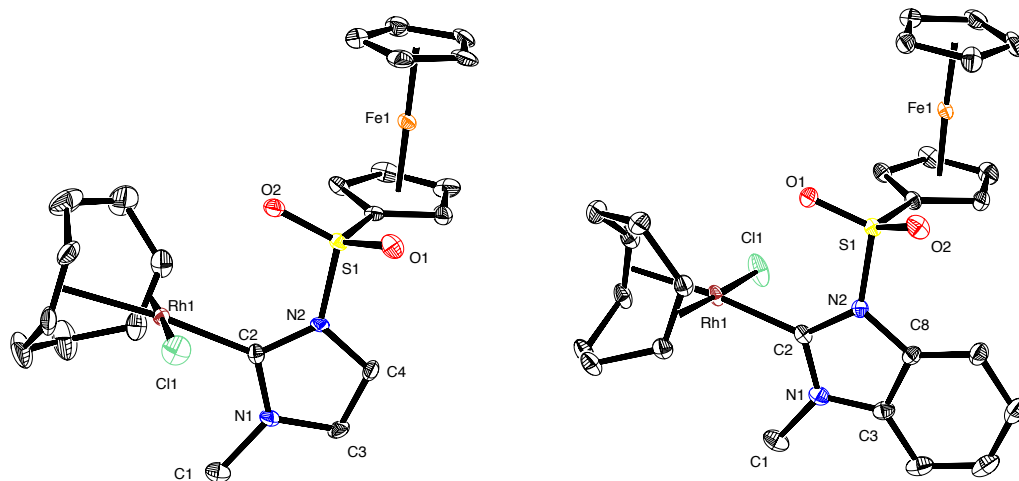


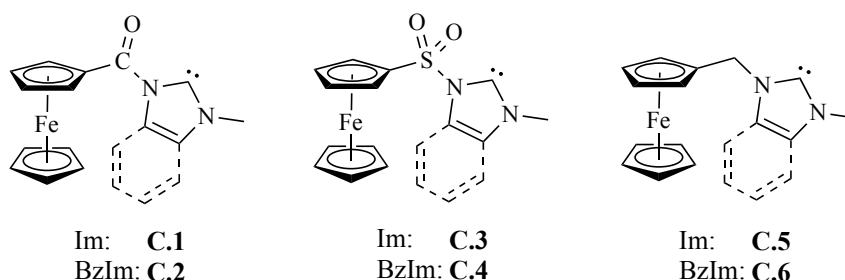
Abbildung 4.6: Molekülstruktur der Rhodiumverbindung **4.16** (links) und **4.17** (rechts) im Festkörper. Die Protonen sind aus Gründen der Übersicht nicht abgebildet. Schwingungselipsoide für 25% (**4.16**) und 40% (**4.17**) Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Eine anschließende Umsetzung mit Kohlenmonoxid überführte die Cycloheptatrienylkomplexe **4.16** bis **4.19** quantitativ in die entsprechenden Dicarboxylkomplexe **4.20** bis **4.23**, wobei die Reaktionskontrolle NMR-spektroskopisch erfolgte. Die mittels IR-Spektroskopie bestimmten Schwingungsfrequenzen der Carbonylliganden ermöglichen, anhand der in Kapitel 2.2.1 erwähnten Regressionsgleichungen (1) und (2), eine Berechnung des elektronischen Parameters nach Tollman (TEP). Für alle vier Carbonylkomplexe ergibt die Umrechnung einen Wert von  $2056 \text{ cm}^{-1}$ . Die beiden Carbene **C.3** und **C.4** verfügen daher über eine mit elektronenärmeren NHC-Liganden (4,5-Dichloroimidazolylden:  $2055 \text{ cm}^{-1}$ ; 6-DAC **3.12**:  $2057 \text{ cm}^{-1}$ ) vergleichbare Gesamtdonorstärke. Während die Koordination eines NHC-Liganden sowohl an Rhodium als auch an Iridium aufgrund der unterschiedlichen Regressionsgleichungen üblicherweise einen einheitlichen TEP-Wert liefert, ist die identische Gesamtdonorstärke der NHC-Liganden **C.3** und **C.4** zunächst ungewöhnlich. Wie bereits bei den NHC-Liganden **C.1** und **C.2** sollte auch bei den Sulfonsäureamid-basierten NHCs das delokalisierte  $\pi$ -System des Benzimidazolyldens **C.4** für einen höheren TEP-Wert sorgen.

Im Gegensatz zu den Carbonsäureamid-basierten NHCs **C.1** und **C.2** erwiesen sich die Analoga der Sulfonsäure als deutlich stabiler. Neben diversen Harnstoffderivaten wurden außerdem Übergangsmetallkomplexe von Nickel, Kupfer, Rhodium und Iridium isoliert. Ein Struktur- und Reaktivitätsvergleich der NHCs **C.1** bis **C.4** erfolgt in dem nachfolgenden Unterkapitel.

### 4.1.3 Einfluss der exocyclischen Amidbindung auf das Carbenzentrum

Um den elektronenziehenden Effekt der Carbon- bzw. Sulfonsäureamidbindung in den NHC-Liganden **C.1** bis **C.4** besser einzuordnen, wurden die beiden literaturbekannten NHCs **C.5** und **C.6** für den nachfolgenden Vergleich als nicht-funktionalisierte Pendants verwendet (Schema 4.10). Vor der Gegenüberstellung struktureller und elektronischer Eigenschaften wird zunächst auf die Darstellung der dafür benötigten Verbindungen eingegangen, beginnend mit der Synthese der NHC-Vorläufer **C.5<sup>H</sup>** und **C.6<sup>H</sup>**.

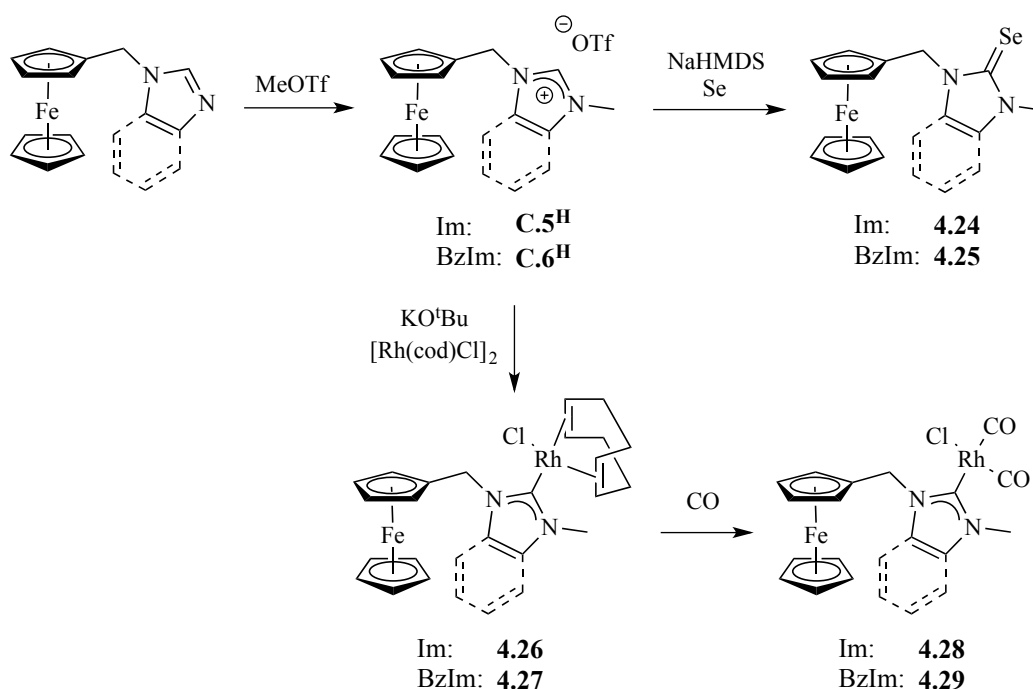


Schema 4.10: Übersicht der zu vergleichenden NHC-Liganden.

Während NHCs lange Zeit zu den rein organischen Verbindungen zählten, erschloss der Arbeitskreis von *Bildstein*<sup>[127]</sup> im Jahr 1998 mit der Darstellung der ersten ferrocenylsubstituierten *N*-heterocyclischen Carbene **C.5** und **C.6** eine völlig neue Verbindungsklasse, die in den darauffolgenden Jahren stetigen Zuwachs erhielt.<sup>[128]</sup> Die Reaktivität der beiden NHC-Liganden wurde gegenüber Schwefel und Übergangsmetallkomplexen von Wolfram, Palladium und Quecksilber untersucht. Selenoharnstoffderivate und Rhodiumkomplexe des Typs [(NHC)Rh(CO)<sub>2</sub>Cl], die eine Quantifizierung der Donor- und Akzeptorstärke von NHC-Liganden ermöglichen, wurden dagegen nicht dargestellt. Die entsprechenden Synthesen erfolgten im Rahmen dieser Arbeit, sind in dem Schema 4.11 zusammengefasst und werden nachfolgend erläutert:

Für die Synthese der beiden Azoliumsalse **C.5<sup>H</sup>** und **C.6<sup>H</sup>** wurde das entsprechende neutrale Imidazol- bzw. Benzimidazolderivat in Diethylether mit Methyltrifluormethansulfonat umgesetzt. Im Gegensatz zu der literaturbekannten Alkylierung mit Methyljodid erwies sich das auf diesem Weg resultierende Triflatanion in späteren Reaktionen als vorteilhaft. Die Deprotonierung beider NHC-Vorläufer **C.5<sup>H</sup>** und **C.6<sup>H</sup>** erfolgte mit NaHMDS in der Anwesenheit von elementarem Selen und führte zu den Selenoharnstoffverbindungen **4.24** und **4.25**. Die <sup>77</sup>Se-NMR Spektren liefern für beide Verbindungen jeweils ein scharfes Sigulett. Aufgrund einer chemischen Verschiebung von 22 ppm (**4.24**) und 86 ppm (**4.25**) verfügt das Imidazolyliden **C.5** und das Benzimidazolyliden **C.6** über eine  $\pi$ -Akzeptorstärke, die mit lediglich alkylierten bzw. arylierten NHCs vergleichbar ist (IMes:  $\delta(^{77}\text{Se}) = 22$  ppm und BzI<sup>1</sup>Pr:  $\delta(^{77}\text{Se}) = 67$  ppm).

Eine Deprotonierung der NHC-Vorläufer **C.5<sup>H</sup>** und **C.6<sup>H</sup>** mit Kalium-*tert*-butanolat und in der Anwesenheit des Chloro-(1,5-Cyclooctadien)-Rhodium(I)-Dimers führte zu den Rhodiumkomplexen **4.26** und **4.27**, die sich durch das anschließende Einleiten von Kohlenmonoxid in die jeweiligen Dicarbonylkomplexe **4.28** und **4.29** überführen ließen. Der gegenüber dem Iodid anion bereits zuvor erwähnte Vorteil des nicht-koordinierenden Triflatanions kommt an dieser Stelle zur Geltung. Die Darstellung des für einen einheitlichen Vergleich der Ligandendonorstärke nicht brauchbaren [(NHC)Rh(cod)I]-Komplexes konnte auf diesem Wege verhindert werden. Auch die mit Hilfe der IR-Spektroskopie berechneten TEP-Werte für **C.5** (2052 cm<sup>-1</sup>) und **C.6** (2055 cm<sup>-1</sup>) liegen in der Größenordnung des IMes (2050 cm<sup>-1</sup>) bzw. des BzI<sup>Pr</sup> (2054 cm<sup>-1</sup>).



Schema 4.11: Darstellung der nicht-funktionalisierten Verbindungen **4.24** bis **4.29**.

Obwohl der elektronenziehende Effekt der Ferrocenylamidbindung vergleichsweise gering ausfällt, ist bei einem Vergleich der NHC-Liganden **C.1** bis **C.6** dennoch ein eindeutiger Trend erkennbar. Die für die Gegenüberstellung verwendeten Daten sind in der Tabelle 4.1 zusammengefasst. Ein Vergleich der TEP-Werte bestätigt besonders bei den Imidazol-basierten NHC-Liganden (**C.1**, **C.3** und **C.5**) den Einfluss der exocyclischen Amidbindung. Von dem nicht-funktionalisierten NHC **C.5** mit einem TEP-Wert von 2052 cm<sup>-1</sup> ausgehend, führt die elektronenziehende Carbonylgruppe im NHC **C.1** zu einer Erhöhung des TEP-Wertes um zwei Wellenzahlen (2054 cm<sup>-1</sup>) und die elektronenziehende Sulfonylgruppe im NHC **C.3** sogar zu einer Erhöhung um vier Wellenzahlen (2056 cm<sup>-1</sup>). Einen geringer ausgeprägten, allerdings dennoch dem Trend folgenden Unterschied zeigen dagegen die Benzimidazol-basierten NHC-Liganden **C.2**, **C.4** und **C.6**.

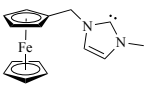
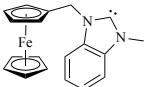
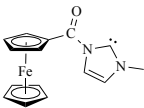
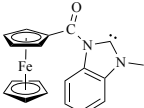
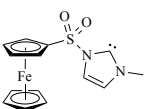
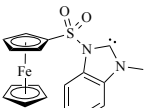
	NHC	TEP [cm <sup>-1</sup> ] <sup>(a)</sup>	$\delta^{13}\text{C}$ [ppm] <sup>(b)</sup>	$\delta^{77}\text{Se}$ [ppm] <sup>(c)</sup>	Rh-C [pm] <sup>(d)</sup>	% <i>V<sub>Bur</sub></i> <sup>(e)</sup>
C.5		2052	182	22	-	-
C.6		2055	196	86	201,0(2)	26,4
C.1		2054	187	-	-	-
C.2		2056	197	-	200,6(3)	32,8
C.3		2056	190	162	-	-
C.4		2056	203	-	202,4(1)	29,8

Tabelle 4.1: (a) Berechnet aus dem [(NHC)Rh(CO)<sub>2</sub>Cl]-Komplex. (b) Carben-Kohlenstoffsignalverschiebung im [(NHC)Rh(cod)Cl]-Komplex. (c) Selenverschiebung im Selenoharnstoffderivat. (d) Rhodium-Carbenbindungslänge im [(NHC)Rh(cod)Cl]-Komplex. (e) *d* = 2,10 Å, *R* = 3,5 Å, radii scaled by 1,17

Der aus den TEP-Werten resultierende Zusammenhang lässt sich auch auf die chemische Verschiebung des Carbenkohlenstoffatoms in den entsprechenden [(NHC)Rh(cod)Cl]-Komplexen übertragen. Von den nicht-funktionalisierten NHCs (C.5:  $\delta^{13}\text{C}$  = 182 ppm und C.6:  $\delta^{13}\text{C}$  = 196 ppm) ausgehend, führt die elektronenziehende Wirkung der exocyclischen Amidbindung zu einer Abnahme der Elektronendichte am gebundenen Stickstoffatom und ist somit für eine schlechtere Stickstoff-Carbenkohlenstoff  $\pi$ -Überlappung verantwortlich. Die schlechtere Überlappung führt letztendlich zu einer stärkeren Entschirmung des Carbenkohlenstoffatoms und einer damit einhergehenden Signalverschiebung ins tiefere Feld (C.1:  $\delta^{13}\text{C}$  = 187 ppm und C.3:  $\delta^{13}\text{C}$  = 190 ppm; C.2:  $\delta^{13}\text{C}$  = 197 ppm und C.4:  $\delta^{13}\text{C}$  = 203 ppm). Im Vergleich zu den Imidazol-basierten NHCs (C.1, C.3 und C.5) führen die anellierte Ringsysteme (C.2, C.4 und C.6) aufgrund des delokalisierten  $\pi$ -Systems erwartungsgemäß zu einer Tieffeldverschiebung des Carbenkohlenstoffsignals um ca. 10 ppm.

Eine Aussage bezüglich der reinen  $\pi$ -Akzeptorstärke eines NHC-Liganden liefert die <sup>77</sup>Se-NMR Spektroskopie der entsprechenden Selenoharnstoffverbindung.<sup>[36]</sup> Grundsätzlich führt eine erhöhte  $\pi$ -Acidität zu einer stärkeren Entschirmung des Selenatoms und damit zu einer Verschiebung des Selen Signals ins tiefere Feld. Verglichen mit den nicht-funktionalisierten Selenoharnstoffderivaten C.5 (22 ppm) und C.6 (86 ppm) weist der NHC-Liganden C.3 mit einer chemischen Verschiebung von

162 ppm ein deutlich tieffeldverschobenes Signal auf. Die erhöhte  $\pi$ -Acidität ist ebenfalls auf die elektronenziehende Wirkung der Sulfonamidbindung zurückzuführen, wie es auch bei bereits literaturbekannten NHC-Liganden beobachtet wurde (siehe Abbildung 4.10).

Für einen strukturellen Vergleich der drei Benzimidazol-basierten NHCs, wurde neben den Rhodiumverbindungen **4.2** und **4.17** auch das nicht-funktionalisierte Analogon **4.27** röntgendiffraktometrisch vermessen. Die entsprechenden Molekülstrukturen sind in der Abbildung 4.7 gegenübergestellt. In allen drei Strukturen ist die typische orthogonale Koordination des NHC-Liganden an das quadratisch-planar umgebende Rhodiumatom zu erkennen. Ein Vergleich der Rhodium-Carbenkohlenstoff-Bindungslängen liefert, wie zuvor die TEP-Werte der drei Benzimidazol-basierten NHC-Liganden, einen vergleichsweise geringen Unterschied. Das nicht-funktionalisierte NHC **C.6** mit 201,0(2) pm und das Carbonsäureamid-basierte NHC **C.2** mit 200,6(3) pm liefern eine ähnliche Bindungslänge, die erstaunlicherweise beide kürzer als die des Sulfonsäureamid-basierten NHC-Liganden **C.4** mit 202,4(1) pm sind. Generell verfügen jedoch alle drei NHC-Liganden über eine kürzere Bindungslänge als beispielsweise das nicht-funktionalisierte IMes mit 204,9(2) pm.<sup>[129]</sup>

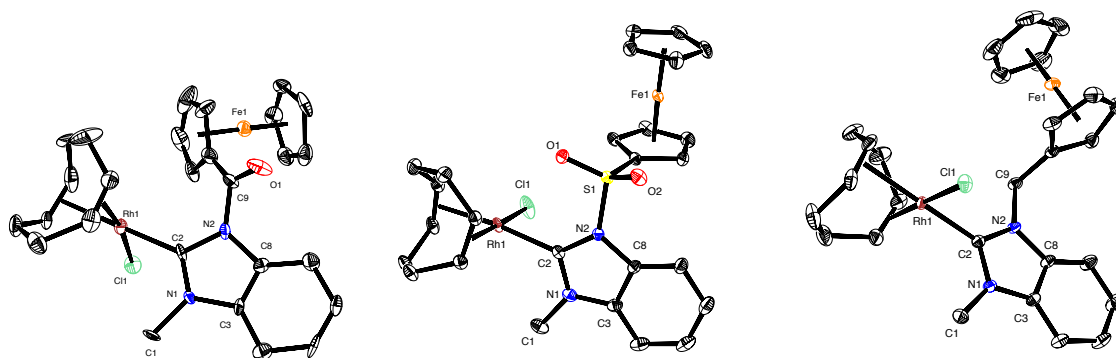


Abbildung 4.7: Molekülstrukturen der Rhodiumverbindungen **4.2**, **4.17** und **4.27** im Festkörper.

Der sterische Anspruch eines NHC-Liganden wird mit der Methode des verdeckten Volumens ( $\%V_{\text{bur}}$ ) quantifiziert (Kapitel 2.2.2). Hierbei ist jedoch zu beachten, dass die Berechnung keine freien Bindungsrotationen berücksichtigt, sondern lediglich auf einer einzigen Bindungsausrichtung im Festkörper bzw. der berechneten Geometrie basiert. Die für das Programm SambVca<sup>[44]</sup> benötigten Atomkoordinaten wurden aus den entsprechenden kristallographischen Daten der  $[\text{Rh}(\text{NHC})(\text{cod})\text{Cl}]$ -Komplexe **4.2**, **4.17** und **4.27** entnommen. Von allen drei NHC-Liganden verdeckt das nicht-funktionalisierte Carben **C.6** mit 26,4% erwartungsgemäß das geringste Volumen und kann mit rein alkylierten Benzimidazol-derivaten wie das BzIme (25,1%)<sup>7</sup> oder das BzIEt (26,4%)<sup>7</sup> verglichen

<sup>7</sup>  $\%V_{\text{bur}}$  von  $[(\text{NHC})\text{Ir}(\text{CO})_2\text{Cl}]$ -Komplexen, dessen Geometrien anhand von DFT-Rechnungen optimiert wurden.<sup>[44]</sup> Das Volumen wurde anschließend mit folgenden Parametern berechnet:  $d = 2,10 \text{ \AA}$ ,  $R = 3,5 \text{ \AA}$ , Radien skaliert auf 1,17.

werden. Der Ferrocenylrest hat dabei aufgrund des relativ großen Torsionswinkels zwischen dem Heterocyclus und dem Ferrocenmethylsubstituenten (Abbildung 4.8) von  $103^\circ$  keinen Einfluss auf das verdeckte Volumen. Als deutlich sterisch anspruchsvoller zeichnen sich dagegen die beiden amidfunktionalisierten NHC-Liganden aus. Der Sulfonsäureamid-basierte NHC-Ligand **C.4** ordnet sich mit einem verdeckten Volumen von 29.8% bereits bei den arylierten Benzimidazolylienen BzIPh (30,2%)<sup>7</sup> und BzITolyl (30,2%)<sup>7</sup> ein. Die deutliche Zunahme des verdeckten Volumens kann aufgrund des ebenfalls großen Torsionswinkels von  $98^\circ$  hauptsächlich durch die sterisch sehr anspruchsvolle Sulfonylgruppe erklärt werden. Ein noch größeres Volumen wird von dem NHC-Liganden **C.2** (32,8%) verdeckt, das mit den NHCs BzIMes (31,2%)<sup>7</sup> und BzIDipp (31,9%)<sup>7</sup> zu vergleichen ist. Die erneute Volumenzunahme ist dabei sowohl auf die Carbonylgruppe als auch auf den wesentlich kleineren Torsionswinkel von  $56^\circ$  zurückzuführen. Die resultierende Annäherung des Ferrocenylrestes an das Metallzentrum und der damit einhergehende Einfluss auf das verdeckte Volumen ist in der Abbildung 4.8 dargestellt. Als Vergleichswerte dienen die räumlichen Abstände zwischen dem Rhodiumatom und dem quartären Kohlenstoffatom des substituierten Cyclopentadienylinges. Mit 4,551 Å und 4,258 Å weisen die beiden NHC-Liganden **C.4** und **C.6** mit den größeren Torsionswinkeln einen größeren Abstand auf als das NHC **C.2** mit dem kleineren Torsionswinkel (3,358 Å).

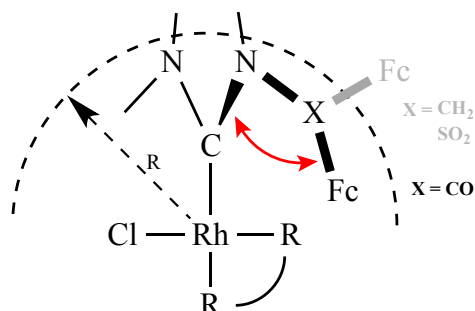
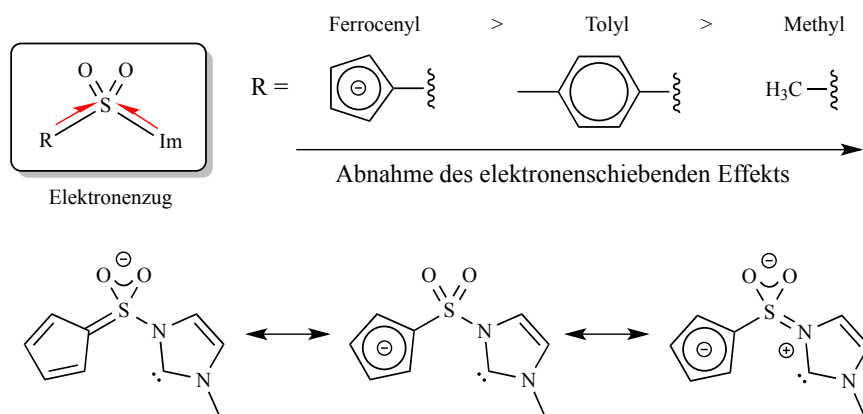


Abbildung 4.8: Einfluss des Torsionswinkels in Verbindung **4.2**, **4.17** und **4.27** auf das verdeckte Volumen.

#### 4.1.4 Substituenteneinfluss auf die Amidbindung

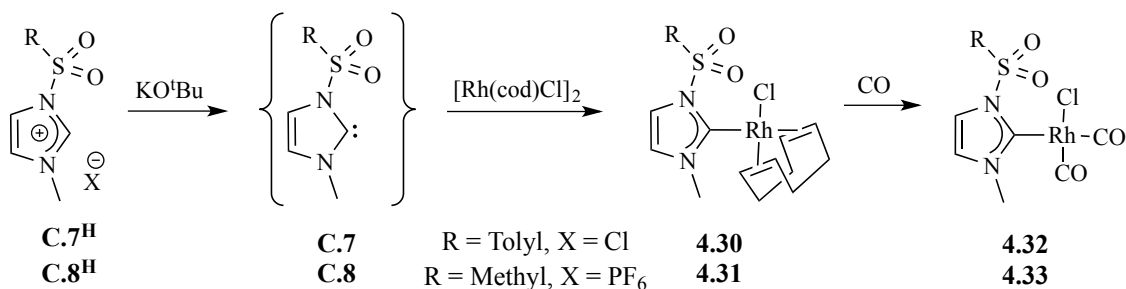
Der elektronenziehende Effekt einer exocyclischen Carbonyl- bzw. Sulfonylgruppe wurde durch alle bisherigen Ergebnisse zwar bestätigt, erwies sich jedoch gegenüber der Zugkraft einer endocyclischen Carbonylgruppe als vergleichsweise gering. Während sich der Elektronenzug einer endocyclischen Amidbindung ausschließlich auf den Heterocyclus beschränkt, wirkt die elektronenziehende Kraft einer exocyclischen Carbonyl- bzw. Sulfonylgruppe in gleichem Maße auf den Heterocyclus als auch auf einen weiteren Substituenten R, wie das nachfolgende Schema 4.12 (oben) verdeutlicht. Durch Variation des Substituenten wird nachfolgend dessen Einfluss auf die Amidbindung untersucht. Generell sollte ein weniger elektronenschiebender Substituent R den Elektronenzug der Sulfonylgruppe auf den Heterocyclus erhöhen.





Schema 4.12: Elektronenziehender Einfluss (oben) und mesomere Grenzstrukturen (unten) der Sulfonylgruppe.

Die NHC-Liganden **C.1** bis **C.4** verfügen mit dem formal negativ geladenen Cyclopentadienylring des Ferrocens über einen Substituenten mit besonders hoher Elektronendichte. Der elektronenschiebende Einfluss wird in dem Schema 4.12 (unten) anhand der drei mesomeren Grenzstrukturen deutlich. Einen geringer ausgeprägten elektronenschiebenden Effekt sollte dagegen ein Tolylylrest aufweisen, da dieser einerseits neutral ist und andererseits sich die delokalisierten  $\pi$ -Elektronen über ein größeres Ringsystem erstrecken. Die daraus resultierende geringere Nucleophilie wird unter anderem auch an der langsameren elektrophilen aromatischen Substitution an Benzol gegenüber Ferrocen deutlich.<sup>[130]</sup> Im Gegensatz zu den aromatischen Substituenten verfügt ein Methylrest über keinen positiven mesomeren, sondern lediglich über einen positiven induktiven und somit weniger elektronenschiebenden Effekt. Die Darstellung der beiden Imidazoliumsalze und der entsprechenden Rhodiumverbindungen sind in dem Schema 4.13 zusammengefasst. Bei der Umsetzung von *para*-Toluolsulfonsäurechlorid bzw. Methansulfonylchlorid mit Methylimidazol erfolgte eine nucleophile Substitution, wodurch das Tosylimidazoliumchlorid **C.7<sup>H</sup>** bzw. das Methansulfonylimidazoliumhexafluorophosphat **C.8<sup>H</sup>** (nach einem anschließenden Anionenaustausch) resultierte. Die beiden Imidazoliumsalze wurden anschließend mit der Base Kalium-*tert*-butanolat und in Anwesenheit des Chloro(1,5-Cyclooctadien)-Rhodium(I)-Dimers deprotoniert. Nach einer säulenchromatographischen Reinigung der Reaktionsansätze wurden die Rhodiumverbindungen **4.30** und **4.31** isoliert und vollständig charakterisiert. Ein Vergleich der chemischen Verschiebungen der Carbenkohlenstoffatome sowohl untereinander, als auch mit der Rhodiumverbindung **4.16** ( $R = \text{Fc}$ ) liefert keinem Unterschied. Alle Signale liegen in einem Bereich zwischen 190 und 192 ppm. In Dichlormethan gelöst ließen sich die Cyclooctadienkomplexe durch das Einleiten von Kohlenmonoxid quantitativ in die entsprechenden Carbonylkomplexe **4.32** und **4.33** überführen. Anhand der IR-Spektroskopie und der anschließenden Umrechnung der Schwingungsfrequenzen kann dem NHC-Ligand **C.7** ein TEP-Wert von  $2057 \text{ cm}^{-1}$  und dem NHC-Liganden **C.8** ein TEP-Wert von  $2061 \text{ cm}^{-1}$  zugeordnet werden, was den Einfluss des Substituenten auf das Carbenzentrum bestätigt.



Schema 4.13: Darstellung der Imidazoliumsalze **C.7<sup>H</sup>** und **C.8<sup>H</sup>** und der Rhodiumverbindungen **4.30** bis **4.33**.

Unmittelbar nach der Veröffentlichung dieser Ergebnisse<sup>[131]</sup> präsentierte der Arbeitskreis von *Sato* zwei Artikel, die ebenfalls den elektronenziehenden Einfluss einer exocyclischen Sulfonylgruppe auf das Carbenzentrum thematisierte. In einer der beiden Arbeiten wurde dafür ebenfalls der NHC-Ligand **C.7** verwendet.<sup>[132]</sup> Die dabei erzielten Ergebnisse stimmen jedoch mit den eigenen, zuvor erwähnten Resultaten überein. Zusätzlich erfolgte eine Kristallstrukturanalyse des Rhodiumkomplexes **4.30**. Die daraus erhaltene Rhodium-Carbenkohlenstoffbindungslänge von 201,0(2) pm ist erwartungsgemäß kürzer als die des Ferrocenyl-substituierten Benzimidazolanalogs **4.17** (202,4(1) pm) und bestätigt ebenfalls den stärkeren Elektronenzug der Tosylgruppe. Im Rahmen der zweiten Veröffentlichung wurde von *Sato et al.* ein Nitrophenyl-substituierter NHC-Ligand **L.1** dargestellt und ebenfalls bezüglich der Donoreigenschaften untersucht.<sup>[133]</sup> Der zusätzliche elektronenziehende Effekt der ortho-ständigen Nitrogruppe verringert die Elektronendichte des aromatischen Substituenten und führt letztendlich, verglichen mit dem Tolylyl-substituierten NHC-Liganden **C.7**, zu einer Erhöhung des TEP-Wertes auf 2059 cm<sup>-1</sup>. In der nachfolgenden Abbildung 4.9 sind alle in diesem Unterkapitel erwähnten NHC-Liganden zusammengefasst. Neben dem generellen Elektronenzug der Sulfonylgruppe auf das Carbenzentrum wird die Abhängigkeit des zusätzlichen Substituenten deutlich. Die Substituentenwahl ermöglicht dabei eine unterschiedliche Absättigung der elektronenziehenden Sulfonylgruppe, erkennbar an einem TEP-Wertgradienten von 5 cm<sup>-1</sup>. Die Gesamtdonorstärke des Carbenzentrums nimmt dabei von links nach rechts kontinuierlich ab.

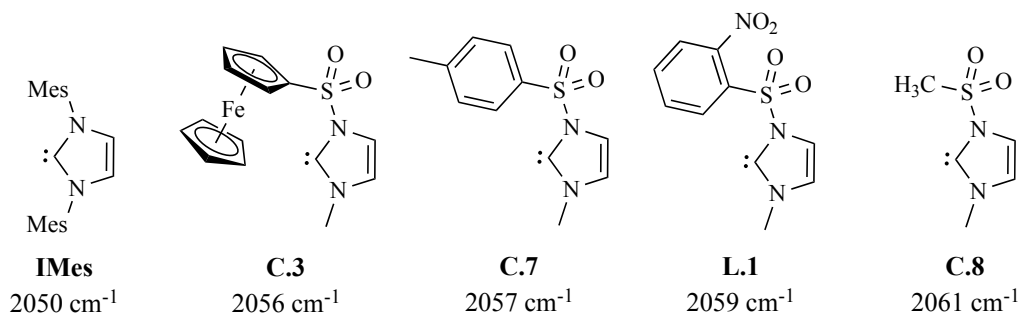


Abbildung 4.9: Einfluss des Sulfonylsubstituenten auf den TEP-Wert im Vergleich zum **IMes**.

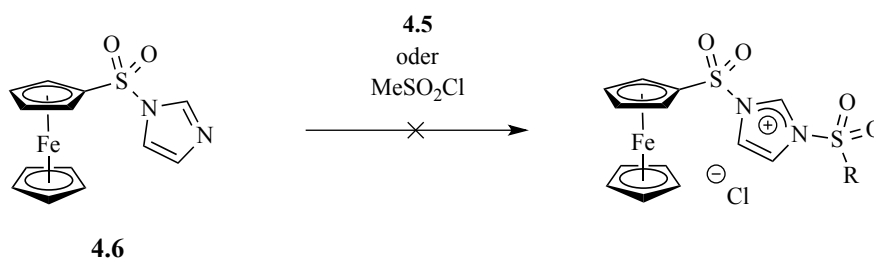
#### 4.1.5 Disulfonsäureamid-basiertes NHC nach Scherowsky

Wie die Zusammenstellung von ausgewählten NHC-Liganden in der Abbildung 4.10 verdeutlicht, fällt der Einfluss der zweiten endocyclischen Amidbindung auf das Carbenzentrum deutlich gravierender aus als der Einfluss der ersten. Die chemischen Verschiebungen der entsprechenden Selenoharnstoffverbindungen bestätigen eine besonders ausgeprägte Zunahme des  $\pi$ -Akzeptorcharakters, der sich ebenfalls auf einen erhöhten TEP-Wert auswirkt. Als Konsequenz des Elektronenzuges zählen die beiden Diamidocarbone zu den elektronenärmsten NHCs überhaupt (Kapitel 3.2.2). In Analogie dazu soll anschließend der Einfluss einer zweiten exocyclischen Amidgruppe auf das Carbenzentrum untersucht werden. Aufgrund der bereits im Vorfeld erwähnten Stabilitätsunterschiede wurde der Fokus lediglich auf das Disulfonamid gelegt.

TEP [cm <sup>-1</sup> ]:	2052	2058	2068
<sup>77</sup> Se [ppm]:	116	294	856
TEP [cm <sup>-1</sup> ]:	2044	2050	2057
<sup>77</sup> Se [ppm]:	271	472	847

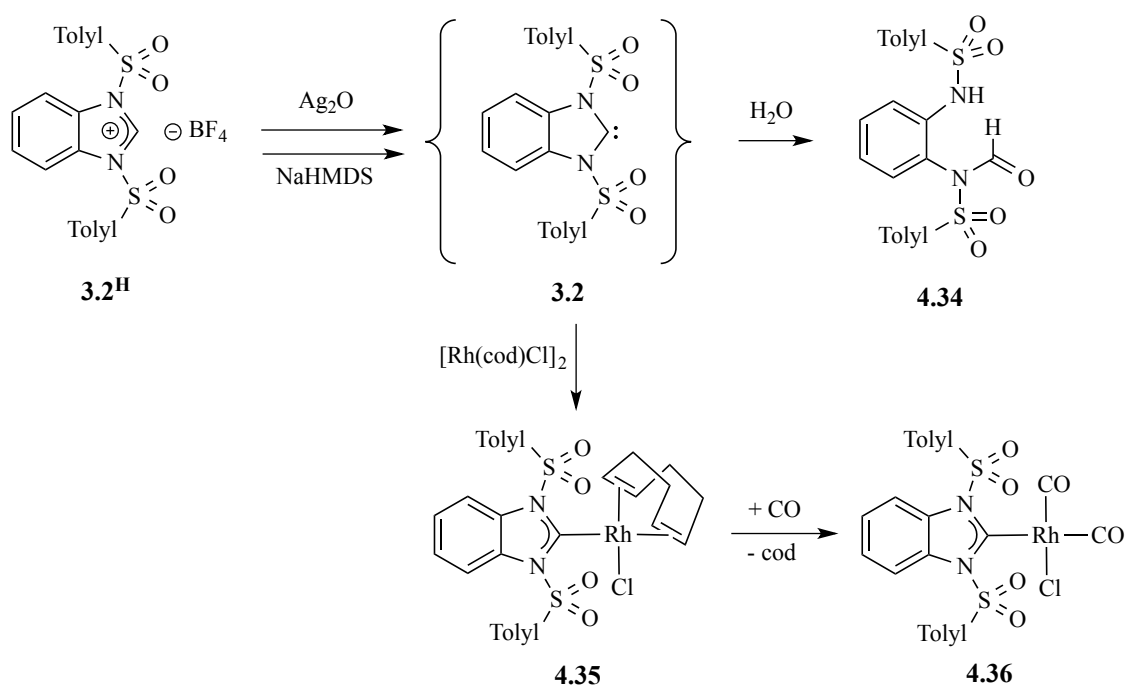
Abbildung 4.10: Zusammenstellung ausgewählter Diamino-, Monoamido- und Diamidocarbone.

Anfängliche Darstellungsversuche blieben zunächst allesamt erfolglos. Die Umsetzung des neutralen Imidazolderivats **4.6** sowohl mit Ferrocensulfonylchlorid **4.5** als auch mit Methansulfonylchlorid führte trotz Variation der Reaktionsbedingungen nicht zu den gewünschten Produkten (Schema 4.14). Eine Ursache könnte die, durch die elektronenziehende Sulfonylgruppe verursachte, reduzierte Nucleophilie des Imidazolderivats **4.6** sein.



Schema 4.14: Erfolgreiche Darstellungsversuche eines Disulfonimidazoliumchlorids.

Letztendlich wurde für die Darstellung eines geeigneten NHC-Vorläufers die bereits in Kapitel 3.1.2 vorgestellte Literaturvorschrift von *Scherowsky* aus dem Jahr 1970 verwendet.<sup>[79]</sup> Von *o*-Phenyldiamin ausgehend führte eine Kondensationsreaktion mit *p*-Toluolsulfonsäurechlorid zunächst zu dem *N,N'*-Ditosyl-*o*-phenyldiamin. Eine Ringschlussreaktion mit Orthoameisensäuretriethylester lieferte das neutrale 1,3-Ditosyl-2-ethoxybenzimidazol, das durch die Zugabe von Bortrifluoriddiethyletherat in das Benzimidazoliumsalz **3.2<sup>H</sup>** überführt wurde. Bei der Umsetzung mit der Lewis-Säure spielte die Reaktionstemperatur eine entscheidende Rolle. Eine Zugabe bei -30 °C lieferte das gewünschte Benzimidazoliumsalz **3.2<sup>H</sup>** in Form eines farblosen Feststoffs, der unter Stickstoff gelagert über eine ausreichende Stabilität verfügte. Erfolgte die Zugabe hingegen bei Raumtemperatur, führte eine zusätzliche Tosylamidspaltung zu der Bildung des neutralen *N*-Tosylbenzimidazols. Das Benzimidazoliumsalz **3.2<sup>H</sup>** wurde mittels NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie charakterisiert.



Schema 4.15: Erfolgreiche Darstellung eines exocyclischen Diamidocarbens, ausgehend vom Benzimidazoliumsalz **3.2<sup>H</sup>**.

Während die Umsetzung mit Silber(I)oxid nicht zu dem gewünschten NHC-Silberkomplex führte, bestätigte das Produkt dennoch die von *Scherowsky* beschriebene Existenz des NHC-Liganden **3.2**. Die Deprotonierung des Benzimidazoliumsalzes **3.2<sup>H</sup>** erfolgte zunächst erwartungsgemäß durch das Silberoxid. Der *in situ* generierte NHC-Ligand **3.2** koordinierte anschließend allerdings nicht an das Silberatom, sondern reagierte stattdessen mit dem während der Deprotonierung entstandenem Wasser zum Hydrolyseprodukt **4.34** (Schema 4.15). Die ringöffnende Hydrolyse des NHC-Liganden **3.2** wurde sowohl mit Hilfe der <sup>1</sup>H-NMR Spektroskopie als auch durch die in der nachfolgenden Abbildung 4.11 dargestellten Molekülstruktur bestätigt.

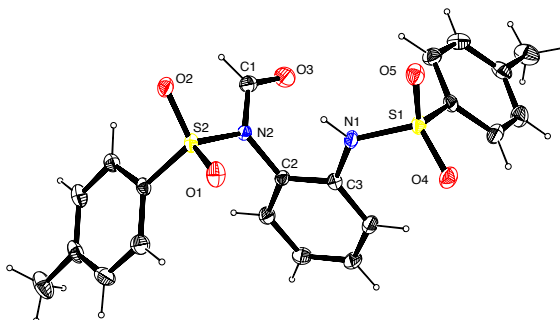


Abbildung 4.11: Molekülstruktur des Hydrolyseproduktes **4.34** im Festkörper. Schwingungselipsoide für 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Die Deprotonierung des Benzimidazoliumsalzes **3.2<sup>H</sup>** mit der sterisch anspruchsvollen Base NaHMDS bei  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$  führte ebenfalls zu der *in situ*-Darstellung des NHC-Liganden **3.2**, der in der Anwesenheit des  $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]$ -Dimers zum Rhodiumkomplex **4.35** abreagiert. Nach einer säulenchromatografischen Reinigung erfolgte eine vollständige Charakterisierung des kaminroten Produktkomplexes. Die aus der NMR Spektroskopie resultierende Signanzahl steht mit der  $C_s$ -Molekülsymmetrie im Einklang. Das  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum liefert für das Carbenkohlenstoffatom bei einer chemischen Verschiebung von 213,3 ppm ein Dublett mit einer Kopplungskonstante von 50 Hz. Mit dem monotosylierten Imidazolylden **C.7** verglichen, dessen Carbenkohlenstoffatom in dem Rhodiumkomplex **4.30** bei 191,1 ppm detektiert wurde, sorgt die zusätzliche Sulfonamidbindung in der Rhodiumverbindung **4.35** für eine Signalverschiebung um 22 ppm ins tiefere Feld. Eine langsame Diffusion von *n*-Hexan in eine Dichlormethanolösung der Verbindung **4.35** lieferte Einkristalle, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Obwohl die Kristallqualität nicht für eine anschließende Bindungslängendiskussion ausreichte, liefert die in der Abbildung 4.12 dargestellte Molekülstruktur dennoch den gewünschten Konstitutionsbeweis.

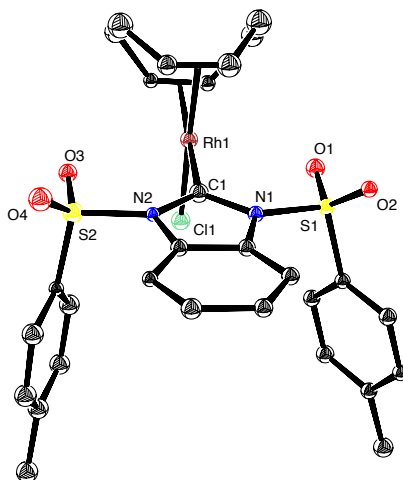


Abbildung 4.12: Molekülstruktur des Rhodiumkomplexes **4.35** im Festkörper. Die Protonen sind aus Gründen der Übersicht nicht abgebildet.

Neben der quadratisch-planaren Ligandenanordnung um das Rhodiumatom ist auch die dazu orthogonale Koordination des NHCs **3.2** zu erkennen. Besonders auffällig ist dabei die symmetrische Ausrichtung der beiden Tosylsubstituenten, die neben dem elektronenziehenden Einfluss außerdem eine bessere sterische Abschirmung des Carbenzentrums gewährleisten sollten. Diese Vermutung wird durch die Berechnung des verdeckten Volumens bestätigt. Während der Monosulfonamid-basierte NHC-Ligand **C.4** bereits ein Volumen von 29,8% abdeckt, verfügt das ditosylierte NHC **3.2** mit einem verdeckten Volumen von 35,9% bereits über einen sterischen Anspruch, der annähernd mit dem BzItBu (38,9)<sup>[44]</sup> vergleichbar ist. Aufgrund der schlechten Kristallqualität ist dieser Vergleich jedoch mit Vorsicht zu genießen. Das Einleiten von Kohlenmonoxid in eine Dichlormethanolösung des Rhodiumkomplexes **4.35** führte erstaunlicherweise zunächst zu keinem Ligandenaustausch. Während der Begasungsdauer von zehn Minuten wurde keine Farbänderung der roten Reaktionslösung beobachtet. Auch das anschließend gemessene IR-Spektrum zeigte keine Carbonylstreckschwingungsbanden. Als zielführend erwies sich dagegen das Rühren der Lösung für 30 Minuten in einer Kohlenmonoxidatmosphäre, währenddessen ein Farbumschlag von rot nach gelb erfolgte. Sowohl die Signalanzahl als auch das Integralverhältnis im <sup>1</sup>H-NMR Spektrum bestätigen die Existenz des Dicarboxylkomplexes **4.36**. Die anschließend mittels IR-Spektroskopie ermittelten Carbonylstreckschwingungsbanden des Begasungsproduktes bei 2009 cm<sup>-1</sup> und 2083 cm<sup>-1</sup> führen umgerechnet zu einem TEP-Wert von 2057 cm<sup>-1</sup>. Aufgrund einer bereits von Scherowsky beobachteten Hydrolyseempfindlichkeit der Tosylamidbindung<sup>[79]</sup> ist jedoch fraglich, ob der TEP-Wert eindeutig dem NHC-Liganden **3.2** zugeordnet werden kann. Alternativ könnte eine Hydrolyse der Amidbindung zu einem monotosylierten NHC-Liganden führen, zumal der bestimmte TEP-Wert mit dem des monotosylierten NHCs **C.7** (2057 cm<sup>-1</sup>) übereinstimmt.

## 4.2 NHCs mit endocyclischer Amidbindung

Bei den endocyclischen Amidocarbenen handelt es sich um eine mittlerweile intensiv erforschte Substanzklasse, die sich nicht nur strukturell sondern auch bezüglich der Reaktivität stark von den herkömmlichen Aminocarbenen unterscheidet. Durch den elektronenziehenden Einfluss der Carbonylgruppe auf das Carbenzentrum resultiert in einigen Fällen eine sowohl nukleophile als auch elektrophile Reaktivität (siehe Kapitel 2.3.2). Zahlreiche Veröffentlichungen sorgten in den letzten Jahren für ein besseres Verständnis dieser Verbindungsklasse. Einen kleinen Beitrag dazu liefern auch die in diesem Unterkapitel präsentierten Ergebnisse, die auf den in der Abbildung 4.13 dargestellten Ausgangsverbindungen basieren. Auf die kommerziell erhältlichen und verhältnismäßig günstigen Ausgangsverbindungen 4-Phenylsemicarbazid und 1,5-Diphenylcarbazid bezogen, behandeln die ersten beiden Abschnitte (4.2.1 und 4.2.2) die Synthese und Reaktivität von neuartigen Triazolon-basierten NHCs.

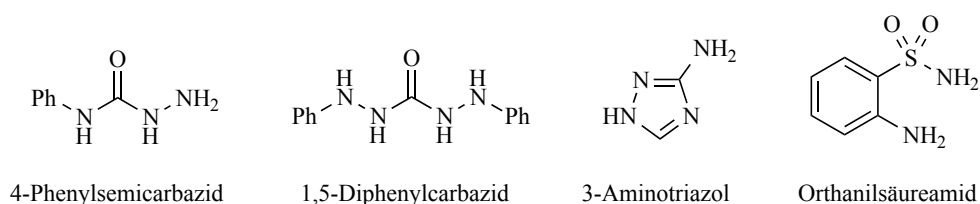
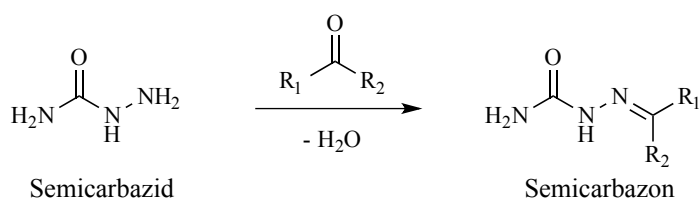


Abbildung 4.13: Verwendete Ausgangsverbindungen für die Darstellung neuartiger Amid-funktionalisierter NHCs.

Über ein ähnliches Strukturmotiv wie das Nitron-NHC **3.21** verfügt das anschließend beschriebene 3-Aminotriazolyliiden (4.2.3). Der letzte Teil des Unterkapitels (4.2.4) widmet sich schließlich der Darstellung des ersten endocyclischen Sulfonamid-basierten NHCs auf Basis der Orthanilsäure

#### 4.2.1 Das Semicarbazid-basierte Triazol-3-on-5-yliden

Der *N*-Aminoharnstoff, häufig auch als Semicarbazid bezeichnet, kann durch die Umsetzung von Hydrazinhydrat mit Harnstoff dargestellt werden, wobei Ammoniak als Nebenprodukt entsteht.<sup>[134]</sup> Anwendung findet es beispielsweise in der Synthese antibakterieller Nitrofurane (Furazolidon, Nitrofurale, Nitrofurantoin)<sup>[135]</sup> oder auch als Nachweisreagenz für Ketone bzw. Aldehyde. Das Semicarbazid kondensiert dabei unter Wasserabspaltung zum Semicarbazon, das wiederum aufgrund eines charakteristischen Schmelzpunktes eindeutig identifiziert werden kann (Schema 4.16).



Schema 4.16: Kondensationsreaktion eines Semicarbazids zu einem Semicarbazon.

Durch die Umsetzung des 4-Phenylsemicarbazids mit Formamidinacetat in DMF bei 150 °C erfolgte eine Ringschlussreaktion zum neutralen Triazolonderivat.<sup>[136]</sup> Im nächsten Reaktionsschritt wurde in der Anwesenheit von Kaliumcarbonat zunächst mit Methyljodid das Amidrückgrat<sup>[137]</sup> und daraufhin mit Trimethyloxoniumtetrafluoroborat zum Triazoloniumsalz **C.9<sup>H</sup>** alkyliert. Das entsprechende <sup>1</sup>H-NMR Spektrum liefert erwartungsgemäß vier Signale und ist in der Abbildung 4.14 zusammen mit dem Syntheseweg dargestellt. Tieffeldverschobener als die überlagerten Multipletts des Phenylsubstituenten ist lediglich das Formamidiniumproton mit einer chemischen Verschiebung von 9,07 ppm (in CD<sub>3</sub>CN). Die beiden Methylgruppensignale können aufgrund einer Kopplung zum C2-Proton voneinander unterschieden und somit eindeutig zugeordnet werden. Mit einer <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> Kopplungskonstante von 0,9 Hz spaltet die Methylgruppe des Formamidiniumfragments zum Dublett auf und

wird mit einer chemischen Verschiebung von 3,94 ppm durch die delokalisierte positive Ladung des Formamidiniumfragments stärker entschirmt als das Singulett der Rückgratmethylgruppe mit einer Verschiebung von 3,59 ppm. Im Umkehrschluss spaltet auch das Signal des C2-Protons aufgrund der Kopplung zur Methylgruppe in ein Quartett mit einer  $^4J_{\text{HH}}$  Kopplungskonstante von ebenfalls 0,9 Hz auf. Neben der NMR-Spektroskopie und der Massenspektrometrie bestätigt vor allem die übereinstimmende Elementaranalyse die Existenz und Reinheit der Verbindung **C.9<sup>H</sup>**.

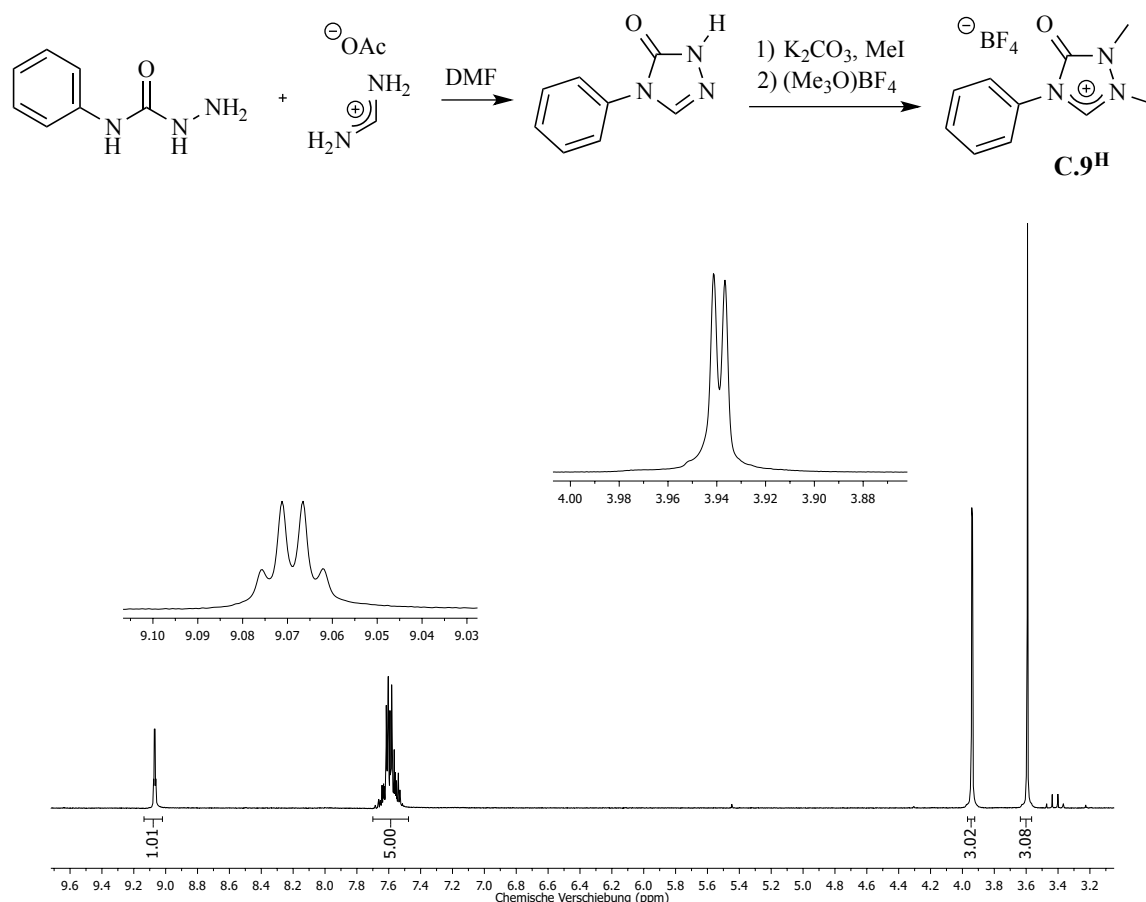


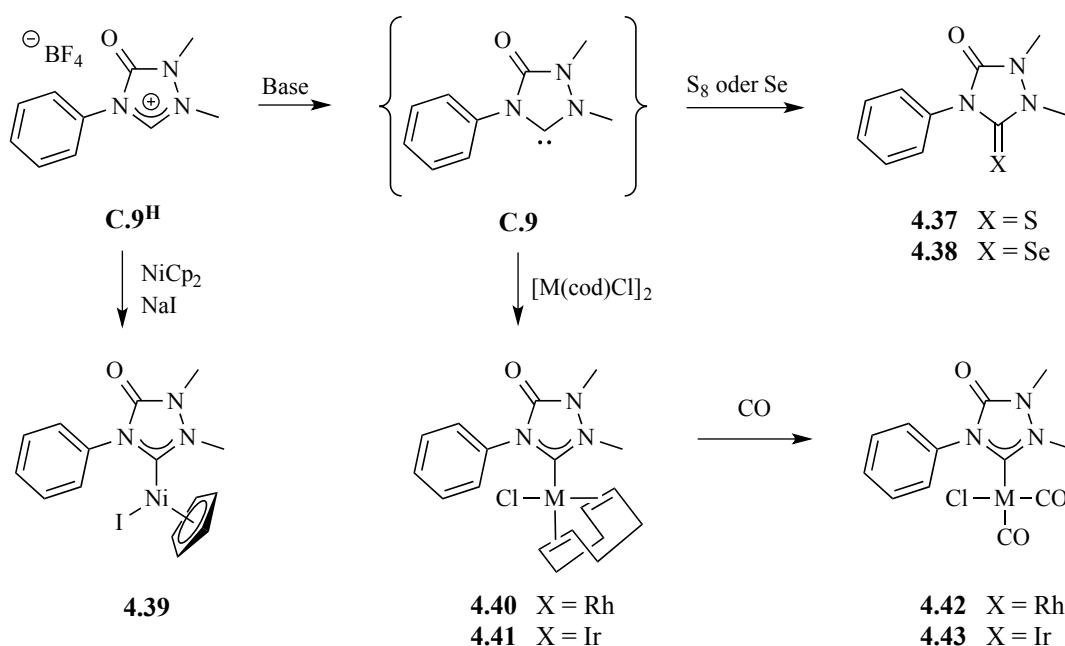
Abbildung 4.14: Darstellung des Triazoliumsalzes **C.9<sup>H</sup>** und das dazugehörige  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum.

Erste Deprotonierungsversuche lieferten das Thioharnstoff- **4.37** und das Selenoharnstoffderivat **4.38** in guten Ausbeuten. Die Deprotonierung des Triazoliumsalzes **C.9<sup>H</sup>** erfolgte in beiden Fällen mit der Base Kalium-*tert*-butanolat und in der Anwesenheit von elementarem Schwefel oder Selen. Beide Verbindungen bestätigen die Existenz des *in situ* erzeugten NHC-Liganden **C.9** (Schema 4.17). Die Schwefelverbindung **4.37** wurde zuvor bereits im Jahr 1978 über eine Kondensationsreaktion zwischen 3-Sila-1,2,4-triazol-5-thion und Phosgen dargestellt. Die hier vorgestellte Syntheseroute über den NHC-Liganden beschreibt eine alternative und vor allem „Phosgen-freie“ Darstellungsmethode. Mit einer chemischen Verschiebung von 137 ppm liefert das  $^{77}\text{Se-NMR}$  Spektrum des Selenoharnstoffderivates **4.38** ein vergleichsweise hochfeldverschobenes Signal. Die  $\pi$ -Akzeptor-



eigenschaft des NHC-Liganden **C.9** ist somit verhältnismäßig gering und kann mit nicht-funktionalisierten Fünfring-NHCs wie beispielsweise das SIPr mit einer chemischen Verschiebung von 181 ppm verglichen werden. Im Gegensatz zu dem Dimesitylimidazolidin-4-on-2-yliden **3.10** ( $\delta = 294$  ppm) weist das Triazolonyliden **C.9** eine deutlich geringere  $\pi$ -Akzeptorstärke auf, wofür vermutlich das zusätzliche Stickstoffatom im Rückgrat verantwortlich ist. Während die Carbonylgruppe im Imidazolidin-basierten NHC **3.10** lediglich einen Elektronenzug auf das ans Carbenzentrum gebundene Stickstoffatom ausübt, wird die elektronenziehende Kraft im NHC **C.9** durch zwei Stickstoffatome abgesättigt und der Einfluss auf das Carbenzentrum somit reduziert.

Die Umsetzung des Triazoloniumsalzes **C.9<sup>H</sup>** mit Nickelocen und Natriumiodid lieferte den 18-Valenzelektronen-Nickelkomplex **4.39**. Dabei erfolgte die Deprotonierung durch einen Cyclopentadienylliganden des Nickelocens. Bei dem während der Reaktion *in situ* erzeugten NiCp-Kation handelt es sich um ein sehr reaktives Elektrophil, das ebenfalls für die Darstellung diverser „Halbsandwichkomplexe“ oder auch „Tripeldeckersandwichkomplexe“ verwendet wird.<sup>[138,139]</sup>



Schema 4.17: Darstellung und Reaktivität des Triazolonylidens **C.9**

Die Molekülstrukturen des Thioharnstoffderivates **4.37** und des Nickelkomplexes **4.39** wurden beide mittels Röntgenkristallstrukturanalyse bestätigt und sind in der nachfolgenden Abbildung 4.15 dargestellt. Der Heterocyclus ist in beiden Fällen nahezu planar und bildet mit dem Phenylsubstituenten einen Torsionswinkel von  $67^\circ$  aus. Erwartungsgemäß ist die Kohlenstoff-Sauerstoffbindung in dem gemischten Harnstoff-Thioharnstoffderivat **4.37** mit 121,4(2) pm deutlich kürzer als die Kohlenstoff-Schwefelbindung mit 165,8(2) pm. Die Molekülstruktur des Halbsandwichkomplexes **4.39** bestätigt eine trigonal-planare Koordination des Nickelatoms, wobei sich die Größen der drei

resultierenden Winkel stark unterscheiden. Mit  $96^\circ$  ist der Winkel zwischen dem Iodid und dem NHC-Liganden deutlich kleiner als die anderen beiden Winkel zwischen dem Cyclopentadienylliganden und dem NHC bzw. dem Iodid-Liganden mit jeweils  $132^\circ$ . Der Nickel-Carbenkohlenstoffatomabstand beträgt  $185,4(2)$  pm und befindet sich in der Größenordnung bereits literaturbekannter Nickelkomplexe des Typs  $[(\text{NHC})\text{NiCp}(\text{Hal})]$ .<sup>[125]</sup>

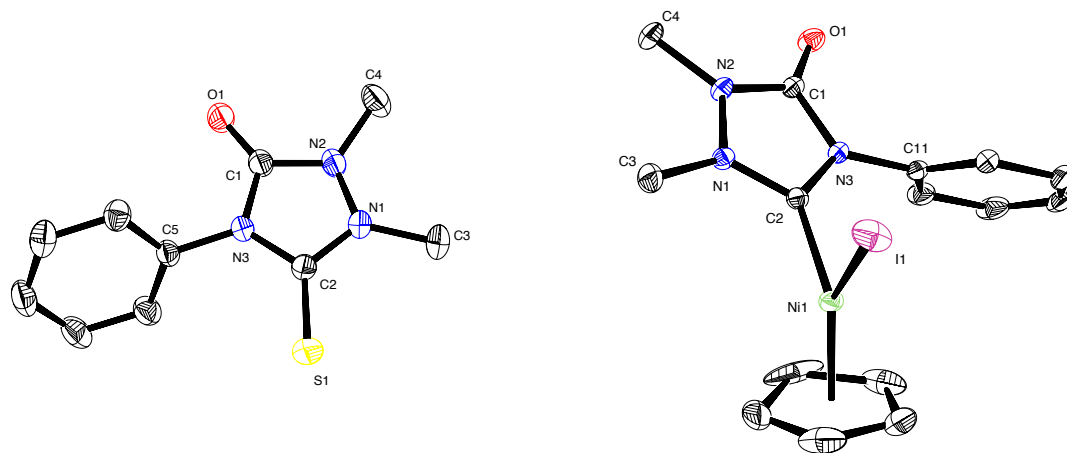


Abbildung 4.15: Molekülstruktur des Thioharnstoffderivates **4.37** (links) und des Nickelkomplexes **4.39** (rechts) im Festkörper. Die Protonen sind aus Gründen der Übersicht nicht abgebildet. Schwingungselipsoide für 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Eine Quantifizierung der Gesamtdonorstärke des NHC-Liganden **C.9** ermöglichte die anschließende Bestimmung des TEP-Wertes. Die dafür benötigten COD-Komplexe **4.40** und **4.41** wurden aus dem Triazoloniumsalz **C.9<sup>H</sup>** dargestellt. Die Deprotonierung erfolgte ebenfalls mit Kalium-*tert*-butanolat und in der Anwesenheit des Rhodium- bzw. Iridium-Dimers  $[\text{M}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ . Nach einer säulenchromatografischen Reinigung bestätigte eine vollständige Charakterisierung die Existenz der beiden Übergangsmetallkomplexe. Das Einleiten von Kohlenmonoxid in eine Dichlormethanolösung des Cyclooctadienkomplexes **4.40** bzw. **4.41** führte zu einem quantitativen Ligandenaustausch unter der Bildung des Dicarboxylkomplexes **4.42** bzw. **4.43**, die sowohl im Feststoff als auch in gelöster Form über eine hohe Stabilität verfügen. Neben den Iridiumkomplexen **4.41** und **4.43** wurde auch der Rhodiumkomplex **4.42** röntgendiffraktometrisch charakterisiert. Die zugehörigen Molekülstrukturen sind in der Abbildung 4.16 gegenübergestellt und bestätigen alle die Konstitution der jeweiligen Verbindungen. Darüber hinaus werden typische, strukturelle Unterschiede und Gemeinsamkeiten deutlich: In allen drei Molekülstrukturen ist die leicht verzerrte, quadratisch-planare Koordination der Liganden an das Übergangsmetallatom und der dazu annähernd orthogonal koordinierte NHC-Ligand zu erkennen. Alle drei Torsionswinkel liegen in einem Bereich von  $80^\circ$  bis  $86^\circ$  und stimmen mit Festkörperstrukturen von bereits literaturbekannten Verbindungen des Typs  $[(\text{NHC})\text{Ir}(\text{cod})\text{Cl}]$  überein.<sup>[42,140]</sup> Die unterschiedlichen Bindungseigenschaften des NHCs und des Iodidliganden wirken sich in dem

Iridiumkomplex **4.41** ebenfalls auf die Bindungslängen des Cyclooctadienliganden aus. Als ein deutlich stärkerer Donorligand sorgt das Chlorid mit durchschnittlich 214 pm für eine kürzere, transpositionierte Ir-COD-Bindung als der NHC-Ligand mit durchschnittlich 219 pm. Auch die beiden COD-Doppelbindungen unterscheiden sich aufgrund des unterschiedlichen Ligandeneinflusses in ihrer Länge. Mit 142,3(4) pm ist die C11-C12-Doppelbindung deutlich länger als die C15-C16-Doppelbindung mit 138,8(4) pm. Die Carbenkohlenstoff-Iridiumbindungen des COD-Komplexes **4.41** mit 202,8(3) pm und des CO-Komplexes **4.43** mit 206,5(1) pm liegen beide im durchschnittlichen Bereich von 201 pm bis 208 pm.<sup>[140,141,142,41]</sup> Der deutliche Längenunterschied von ungefähr 4 pm kommt ebenfalls durch die unterschiedlichen trans-koodinierten Liganden zustande. Als stärkerer  $\pi$ -Akzeptor führt der Carbonylligand zu einem elektronenärmeren Iridiumatom als das Cyclooctadien. Daraus resultiert eine schwächere NHC-Rückbindung und als Konsequenz eine längere Bindung. Der isostrukturelle Rhodiumkomplex **4.42** verfügt im Vergleich zu der Iridiumverbindung **4.43** keine erwähnenswerten Unterschiede. In beiden Molekülstrukturen weicht der zum NHC trans-positionierte Carbonylligand jedoch geringfügig von der idealen quadratisch-planaren Koordination ab (C2-M1-C12: 173° für M = Rh und Ir).

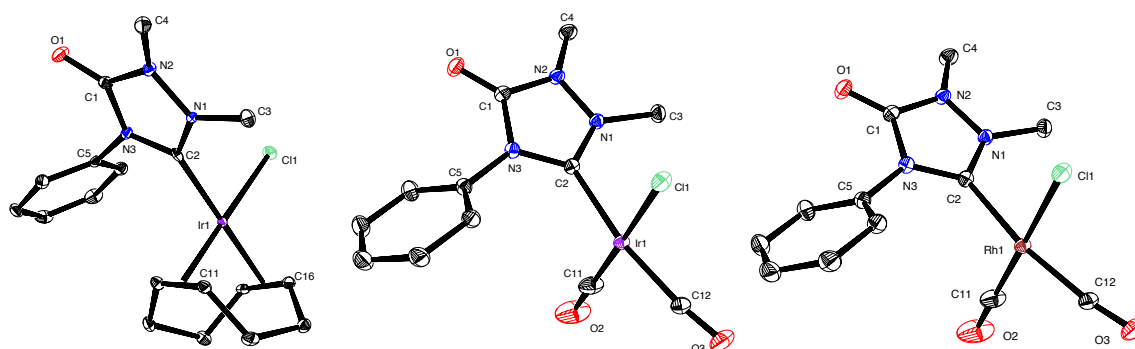


Abbildung 4.16: Molekülstrukturen des Iridium-COD-Komplexes **4.41** (links), des Iridium-CO-Komplexes **4.43** (mitte) und des Rhodium-CO-Komplexes **4.42** (rechts) im Festkörper. Die Protonen sind aus Gründen der Übersicht nicht abgebildet. Schwingungselipsoide für 35 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Die IR-Spektroskopie des Rhodium- **4.42** und des Iridiumkomplexes **4.43** liefert jeweils drei charakteristische Schwingungsbanden. Eine breite Bande für die Carbonylstreckschwingung des Amid-Rückgrats (**4.43**: 1749  $\text{cm}^{-1}$ ; **4.42**: 1746  $\text{cm}^{-1}$ ) und jeweils zwei stärkere Banden für die symmetrische und asymmetrische Streckschwingung der an das Übergangsmetall koordinierten Carbonylliganden (**4.43**: 2076  $\text{cm}^{-1}$  und 1994  $\text{cm}^{-1}$ ; **4.42**: 2089  $\text{cm}^{-1}$  und 2011  $\text{cm}^{-1}$ ). Umgerechnet ist dem NHC **C.9** ein TEP-Wert von 2060  $\text{cm}^{-1}$  zuzuordnen und die Gesamtdonorstärke dadurch mit der von elektronenärmeren NHCs zu vergleichen. Deutliche Unterschiede werden dagegen bei einer separaten Betrachtung der Donor- und Akzeptorbeiträge erkennbar. Der Einfluss eines zusätzlichen Stickstoffatoms im NHC-Rückgrat auf die Reaktivität des Carbenzentrums wird anhand der

Gegenüberstellung ausgewählter NHC-Liganden in der nachfolgenden Tabelle 4.2 deutlich. Aufgrund eines höheren TEP-Wertes verfügt der NHC-Ligand **C.9** ( $2060\text{ cm}^{-1}$ ) über eine geringere Gesamtdonorstärke als das Imidazolidin-basierte NHC **3.10** ( $2058\text{ cm}^{-1}$ ) oder bereits literaturbekannte Triazolylidene wie das Enderscarben **3.19** oder das Nitron-NHC **3.21** (mit jeweils  $2057\text{ cm}^{-1}$ ). Im Vergleich zu dem NHC-Liganden **3.10** ( $\delta(^{77}\text{Se}) = 294\text{ ppm}$ ) lässt die geringere  $\pi$ -Akzeptorstärke des NHCs **C.9** ( $\delta(^{77}\text{Se}) = 137\text{ ppm}$ ) auf einen ebenfalls geringer ausgeprägten  $\sigma$ -Donorcharakter schließen. Einen vergleichbaren Unterschied liefern die beiden NHC-Liganden **L.2** und **L.3**. Von dem Pyrimidin-basierten Carben **L.3** ausgehend führt das zusätzliche Stickstoffatom im Rückgrat des NHCs **L.2** zu einer Abnahme der Gesamtdonorstärke (erkennbar an dem höheren TEP-Wert) und einer gleichzeitigen Abnahme des  $\pi$ -Akzeptorcharakters (erkennbar an dem hochfeldverschobenen Signal).

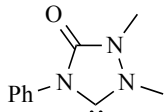
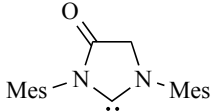
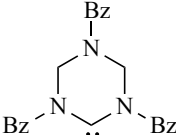
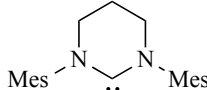
				
	<b>C.9</b>	<b>3.10</b>	<b>L.2</b>	<b>L.3</b>
TEP [ $\text{cm}^{-1}$ ]	2060	2058	2052	2044
$^{77}\text{Se}$ [ppm]	137	294	196	271

Tabelle 4.2: Einfluss eines zusätzlichen Heteroatoms auf die IR- und  $^{77}\text{Se}$ -NMR Spektroskopie.

#### 4.2.2 Diphenylcarbазid als Ausgangsverbindung für vielseitige Triazolylidene

Wie in der Abbildung 4.17 dargestellt, werden Verbindungen mit der allgemeinen Summenformel  $\text{RHN-NH-(C=O)-NH-NHR}$  als Carbazide bezeichnet. Das Carbodihydrazid ( $\text{R}=\text{H}$ ) stellt dabei den einfachsten Vertreter dar und wird beispielsweise bei der Umsetzung von Harnstoff mit Hydrazin gewonnen. Bereits seit Anfang des 20. Jahrhunderts findet das Diphenylcarbазid ( $\text{R}=\text{Ph}$ ) Anwendung in der qualitativen Analyse.<sup>[143]</sup> Nach Vorarbeiten von Brandt<sup>[144]</sup>, Barnebey und Wilson<sup>[145]</sup> konnte schließlich Crossley<sup>[146]</sup> die Verwendung von Diphenylcarbазid als Indikator bei der Titration von Eisen mit Dichromat optimieren.<sup>8</sup>

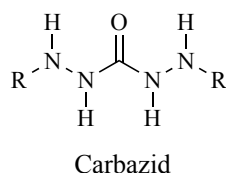
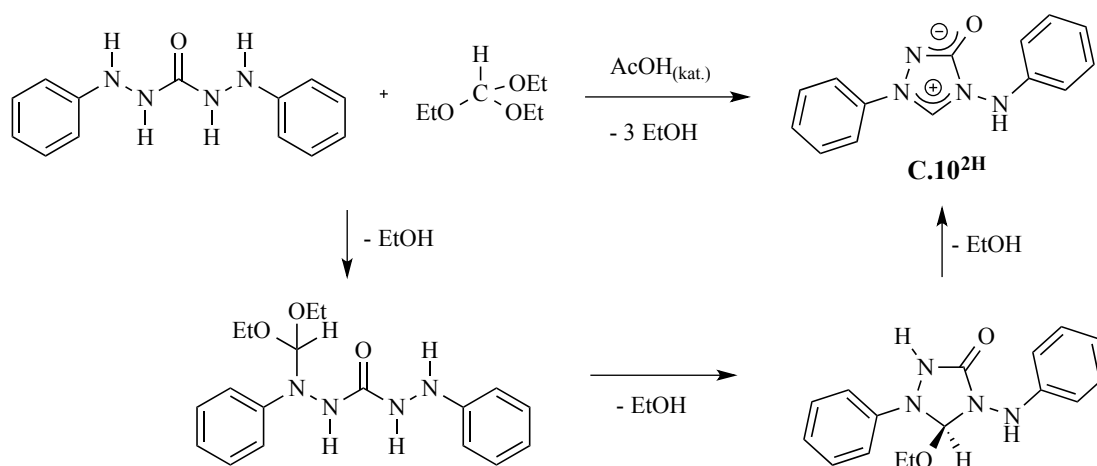


Abbildung 4.17: Allgemeine Struktur eines Carbазids

<sup>8</sup> An dieser Stelle möchte ich mich nochmals bei Janina Diekmann für das Engagement und die hervorragende Literaturrecherche im Rahmen ihrer Bachelorarbeit bedanken,<sup>[169]</sup> in der einige der in diesem Unterkapitel diskutierten Verbindungen synthetisiert wurden.

Die Umsetzung des 1,5-Diphenylcarbazids mit Orthoameisensäuretriethylester in Anwesenheit einer katalytischen Menge Essigsäure führte zu einer Ringschlussreaktion unter Eliminierung von Ethanol. Der vermutete Reaktionsmechanismus ist in dem nachfolgenden Schema 4.18 dargestellt und kann mit der sauren Hydrolyse eines Orthoesters verglichen werden.<sup>[147]</sup> Im ersten Reaktionsschritt wird der Orthoester durch die Essigsäure protoniert und daraufhin Ethanol eliminiert. Die resultierende kationische Zwischenstufe wird anschließend durch eine der beiden im Diphenylcarbazid  $\beta$ -ständigen Amingruppen nukleophil angegriffen. Die Deprotonierung des Aminprotons führt letztendlich zur Regenerierung der Essigsäure und zur Bildung des Halbaminalethers (Schema 4.18 unten links). Der im nächsten Schritt erfolgte intramolekulare, nukleophile Angriff der  $\alpha$ -ständigen Amingruppe führt unter einer erneuten essigsäurekatalysierten Eliminierung von Ethanol zum neutralen Triazolonderivat (Schema 4.18 unten rechts). Die Bildung des fünfgliedrigen Ringes wird dabei bevorzugt, da ein Angriff der zweiten  $\beta$ -ständigen Amingruppe zu einem antiaromatischen Sechsring führen würde. Neben der erzeugten Aromatizität sorgt insbesondere die während der Reaktion zunehmende Entropie für die benötigte Reaktionstriebskraft. Im letzten Schritt führt eine erneute Eliminierung von Ethanol zur Bildung des Betains **C.10<sup>2H</sup>**. Die im Formamidiniumfragment delokalisierte positive Ladung wird dabei durch eine koexistente negative delokalisierte Ladung im Amidrückgrat neutralisiert, wodurch die Verbindung **C.10<sup>2H</sup>** auch als „inneres Salz“ bezeichnet werden kann. Die anfängliche farblose Suspension des 1,5-Diphenylcarbazids in Orthoameisensäuretriethylester geht mit zunehmendem Reaktionsfortschritt und steigender Reaktionstemperatur allmählich in eine klare tiefrote Lösung über. Durch das destillative Entfernen des während der Reaktion entstehenden Ethanols wird das Reaktionsgleichgewicht zugunsten des Produktes verschoben, das letztendlich in Form eines farblosen Feststoffes aus der Reaktionslösung ausfällt. Bei dem Betain **C.10<sup>2H</sup>** handelt es sich um eine luftstabile Verbindung, die in den meisten gängigen organischen Lösungsmitteln schlecht bis unlöslich ist. Eine für die NMR-Spektroskopie ausreichende Löslichkeit ist lediglich in Dimethylsulfoxid gegeben.



Schema 4.18: Vermuteter Ringschlussmechanismus zur Darstellung des Betains **C.10<sup>2H</sup>**.

Neben den sechs aromatischen Signalen der beiden Phenylsubstituenten weist das  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum der Verbindung **C.10<sup>2H</sup>** zwei weitere scharfe Singulets bei 9,31 ppm und 10,17 ppm auf. Mittels zweidimensionaler NMR-Spektroskopie konnte das tieffeldverschobenere Signal dem Formamidiniumproton C2-H und das Signal bei 9,31 ppm dem sekundären Aminproton N4-H zugeordnet werden. Neben einer vollständigen Charakterisierung bestätigte letztendlich eine Einkristallstrukturanalyse die endgültige Konstitution der Verbindung **C.10<sup>2H</sup>**. Die entsprechende Molekülstruktur ist in der nachfolgenden Abbildung 4.18 dargestellt.

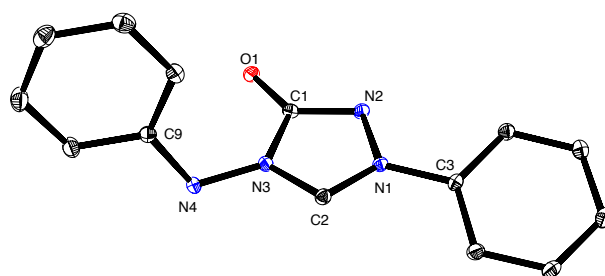


Abbildung 4.18: Molekülstruktur des Betains **C.10<sup>2H</sup>** im Festkörper. Die Protonen sind aus Gründen der Übersicht nicht abgebildet. Schwingungselipsoide für 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Der vergleichsweise geringe Unterschied zwischen den Bindungslängen  $\text{N}_1\text{-C}_2$  mit 131,7(1) pm und  $\text{N}_3\text{-C}_2$  mit 133,9(1) pm bestätigt die delokalisierte positive Ladung im Formamidiniumfragment. Die längere C-N-Bindung ist vermutlich auf eine Wechselwirkung des Stickstoffatoms mit der elektronenziehenden Carbonylgruppe im Rückgrat zurückzuführen. Der Ladungsausgleich erfolgt durch eine intramolekulare delokalisierte negative Ladung im Amidrückgrat. Die Diskussion weiterer Bindungslängen und Bindungswinkel erfolgt erst zu einem späteren Zeitpunkt.

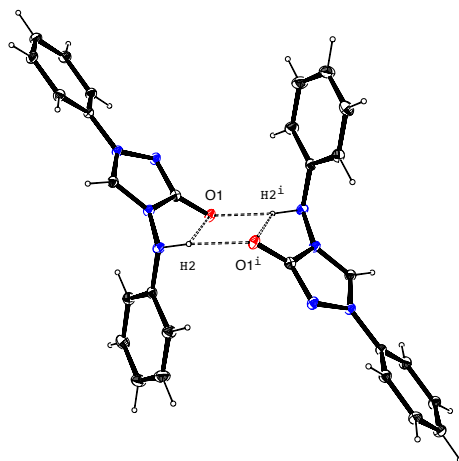
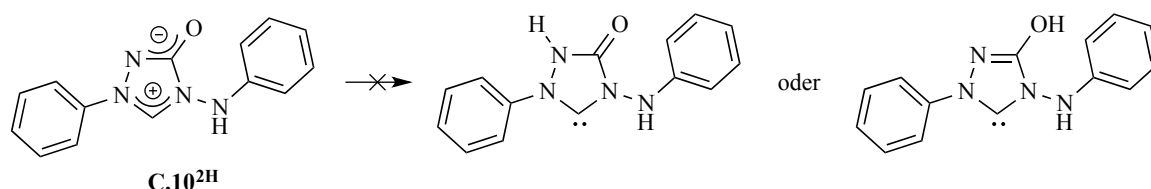


Abbildung 4.19: Intermolekulare Wasserstoffbrücken im Festkörper des Betains **C.10<sup>2H</sup>**.

Die Abbildung 4.19 stellt zwei miteinander in Wechselwirkung stehende Molekülstrukturen des Betains **C.10<sup>2H</sup>** im Festkörper dar. Hervorgehoben und deutlich zu erkennen sind dabei die intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Sauerstoffatomen der Alkoholatgruppen und den sekundären Aminprotonen. Mit einer Länge von 190,2 pm liegen die Abstände  $O_1-H_2^i$  und  $O_1^i-H_2$  in der Größenordnung von Wasserstoffbrücken des Typs  $NH\cdots O^-$  (188,7 pm).<sup>[148]</sup> Die intramolekularen Abstände  $O_1-H_2$  und  $O_1^i-H_2^i$  sind dagegen mit 288 pm deutlich größer und dadurch für Wechselwirkungen vernachlässigbar. Die Wasserstoffbrücken weisen einen N-H-O Bindungswinkel von jeweils 173,1° auf. Ein Ladungsausgleich durch Protonenwanderung, wie beispielsweise beim Nitron **3.21<sup>CH</sup>** oder auch beim Imidazol-basierten Analogon **3.22<sup>CH</sup>**, wurde für das Betain **C.10<sup>2H</sup>** nicht beobachtet. Trotz Variation der Reaktionsbedingungen konnte die Existenz der in dem Schema 4.19 aufgeführten isomeren NHC-Grenzstrukturen nicht nachgewiesen werden.



Schema 4.19: Theoretische, isomere Grenzstrukturen des Betains **C.10<sup>2H</sup>**.

Nach der erfolgreichen Isolierung und Charakterisierung des Betains **C.10<sup>2H</sup>** wurde anschließend zunächst dessen Eigenschaft als Vorläufer für die Darstellung eines anionischen NHCs untersucht (Schema 4.20). Die Deprotonierung des neutralen Betains **C.10<sup>2H</sup>** erfolgte mit der Base Natriumbis(trimethylsilyl)amid bei -80 °C. Das *in situ* generierte anionische NHC **C.10<sup>NH</sup>** wurde nach der Zugabe von elementarem Selen in Form des Selenoharnstoffderivates **4.44** mit einer Ausbeute von 68 % isoliert. Neben den Signalen der aromatischen Protonen zeigt das <sup>1</sup>H-NMR Spektrum lediglich ein weiteres Singulett bei einer chemischen Verschiebung von 8,31 ppm, das dem Aminproton zuzuordnen ist. Sowohl die Massenspektrometrie als auch die Elementaranalyse bestätigen die Existenz der Selenoharnstoffverbindung **4.44**. Die <sup>77</sup>Se-NMR Spektroskopie liefert erwartungsgemäß ein scharfes Singulett bei einer chemischen Verschiebung von 91 ppm. Aufgrund der delokalisierten negativen Ladung verfügt das NHC **C.10<sup>NH</sup>** über einen vergleichsweise geringen  $\pi$ -Akzeptorcharakter, was anhand des relativ hochfeldverschobenen Signals deutlich wird. Während das Dimethylimidazolidin-4,5-dion-2-yliden **3.11<sup>Mes</sup>** mit  $\delta(^{77}\text{Se}) = 856$  ppm zu den stärksten NHC- $\pi$ -Akzeptoren zählt, kann das anionische NHC **C.10<sup>NH</sup>** mit deutlich elektronenreicheren Vertretern wie das IPr mit  $\delta(^{77}\text{Se}) = 87$  ppm verglichen werden.<sup>[36,89]</sup>

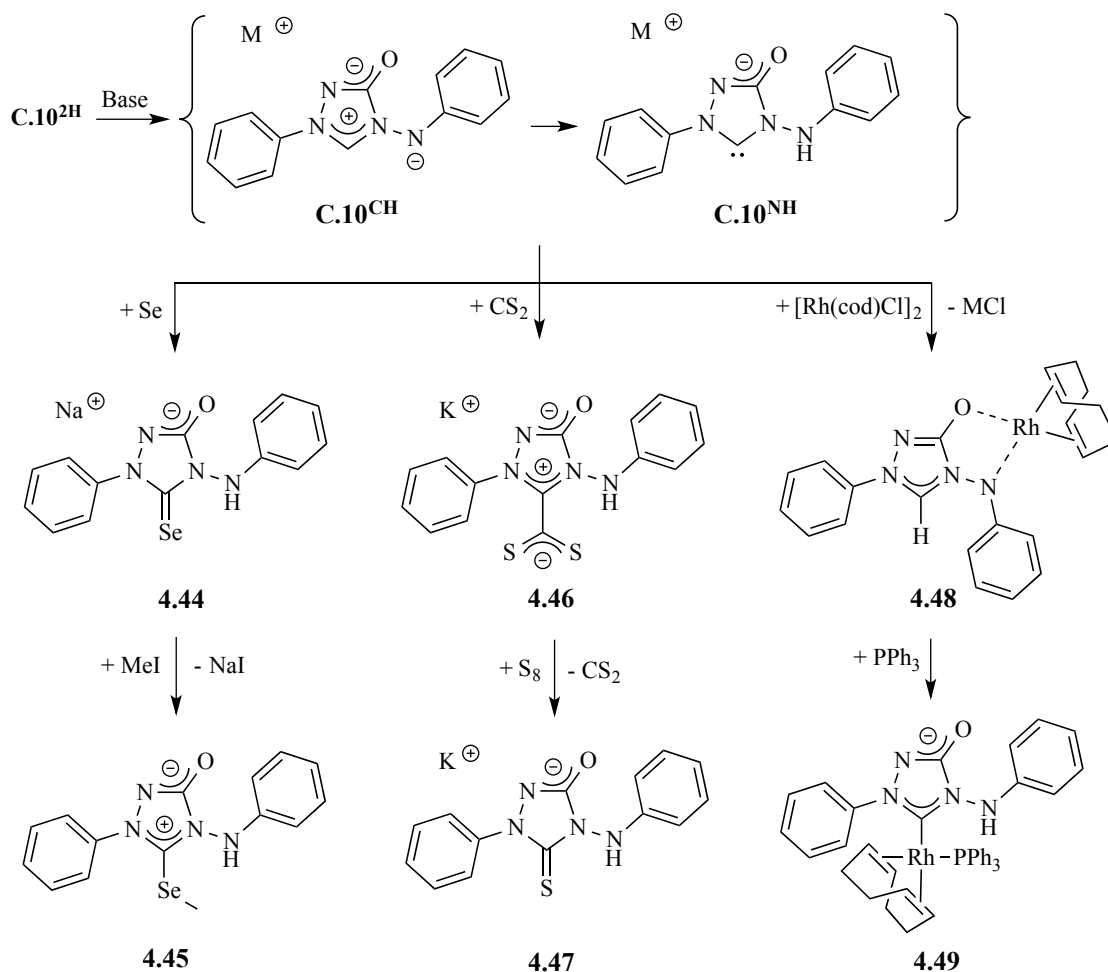
Eine Postfunktionalisierung des Amidrückgrates ist trotz der delokalisierten negativen Ladung nicht gelungen. Die Umsetzung des Selenoharnstoffderivates **4.44** mit Methyljodid führte stattdessen unter Eliminierung von Natriumiodid zu dem betainischen Selenoether **4.45**. Im <sup>1</sup>H-NMR Spektrum

bestätigt neben den aromatischen Signalen und dem Singulett bei 9,25 ppm für das Aminproton insbesondere das zusätzliche Singulett der Methylgruppe bei 2,26 ppm die erfolgreiche Umsetzung. Sowohl die vergleichsweise hochfeldverschobene Lage des Signals als auch die deutlich erkennbaren Selenatelliten mit einer  ${}^2J_{\text{HSe}}$  Kopplungskonstante von 12 Hz sprechen für eine Alkylierung des Selenatoms. Der durch die eingeführte Methylgruppe resultierende Ladungsausgleich führt in der  ${}^{77}\text{Se}$ -NMR Spektroskopie zu einer deutlichen Signalverschiebung von ursprünglichen 91 ppm des Selenoharnstoffderivats **4.44** auf 181 ppm für den Selenoether **4.45**. Die dafür verantwortliche stärkere Entschirmung des Selenatoms wird durch eine mesomere Grenzstruktur deutlich, bei der die positive Ladung am Selenatom lokalisiert ist.

Auch die Umsetzung des Betains **C.10<sup>2H</sup>** mit Kalium-*tert*-butanolat führte zu einer Deprotonierung. In Anwesenheit von Kohlenstoffdisulfid stabilisiert sich das *in situ* generierte Carben unter Bildung des Dithiocarboxylates **4.46**. Wie bereits die betainische Verbindung **C.10<sup>2H</sup>** verfügt auch das Dithiocarboxylat **4.46** lediglich in Dimethylsulfoxid über eine für die NMR-Spektroskopie ausreichende Löslichkeit. Das Aminproton liefert im  ${}^1\text{H}$ -NMR Spektrum ein Singulett bei einer chemischen Verschiebung von 10,41 ppm. Die im Vergleich zu dem Selenoharnstoffderivat **4.44** ( $\text{NHPh}$  bei 8,31 ppm) deutliche Tieffeldverschiebung wird durch eine stärkere Entschirmung verursacht, die vermutlich auf eine Wechselwirkung des Aminprotons mit der Dithiocarboxylatgruppe zurückzuführen ist. Mit einem charakteristischen Signal bei einer chemischen Verschiebung von 217,2 ppm bestätigt die  ${}^{13}\text{C}\{{}^1\text{H}\}$ -NMR Spektroskopie die Existenz des Dithiocarboxylates **4.46**. Durch einen Vergleich mit bereits literaturbekannten Verbindungen des Typs  $\text{NHC-CS}_2$  (**3.21-CS<sub>2</sub>**<sup>[50]</sup> bei 219,9 ppm bzw. **3.15-CS<sub>2</sub>**<sup>[149]</sup> bei 227,6 ppm) kann das Signal dem Kohlenstoffatom der Dithiocarboxylatgruppe zugeordnet werden. Das ESI-Massenspektrum liefert mit den  $m/z$ -Verhältnissen von 327 und 251 sowohl den Molekülpeak des Dithiocarboxylats **4.46** als auch den des freien Carbens **C.10<sup>NH</sup>**, was bereits auf eine schwache C-C-Bindung (Carben-CS<sub>2</sub>) schließen lässt.

Weitere Untersuchungen bestätigten die Bindungsstabilität zwischen dem NHC und der CS<sub>2</sub>-Gruppe, wodurch das Dithiocarboxylat **4.46** auch als „maskiertes Carben“ bezeichnet werden kann. Die Umsetzung mit elementarem Schwefel in THF beispielsweise führte mit einer Ausbeute von 76 % zum Thioharnstoffderivat **4.47**. Dabei wurde das NHC **C.10<sup>NH</sup>** nicht mittels Deprotonierung, sondern stattdessen durch die thermische Abspaltung des Kohlenstoffdisulfids erzeugt. Das regenerierte freie Carben reagierte anschließend mit dem Schwefel zu der Thioharnstoffverbindung. Im  ${}^1\text{H}$ -NMR Spektrum liefert das Aminproton, wie bereits auch in dem Selenoharnstoffderivat **4.44** ( $\text{NH-Ph}$  bei 8,31 ppm), ein breites Singulett bei einer chemischen Verschiebung von 8,26 ppm. Beide Signale sind im Vergleich zu dem Aminproton des Dithiocarboxylats **4.46** deutlich hochfeldverschobener. Auch das  ${}^{13}\text{C}\{{}^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum liefert für das Thioharnstoffderivat **4.47** alle erwarteten Signale und bestätigt somit dessen Existenz. Das am stärksten entschirmte Signal wurde bei einer chemischen Verschiebung von 161 ppm detektiert und dem Carbenkohlenstoffatom zugeordnet.





Schema 4.20: Reaktivität des anionischen NHC-Liganden **C.10<sup>NH</sup>** bzw. des *N,O*-Chelatliganden **C.10<sup>CH</sup>**.

Während die  $\pi$ -akzeptierende Eigenschaft des anionischen NHC-Liganden **C.10<sup>NH</sup>** bereits mittels  $^{77}Se$ -NMR Spektroskopie untersucht und als schwach befunden wurde, sollte nachfolgend die Gesamtdonorstärke bestimmt werden. Die Deprotonierung des Betains **C.10<sup>2H</sup>** erfolgte dafür ebenfalls mit Kalium-*tert*-butanolat und in der Anwesenheit des  $[Rh(cod)Cl]$ -Dimers. Unter der Eliminierung von Kaliumchlorid wurde der Rhodiumkomplex **4.48** isoliert und vollständig charakterisiert. Der anionische Triazoliligand koordiniert jedoch nicht als Carben **C.10<sup>NH</sup>** an das Rhodiumatom, wie es beispielsweise auch bei dem anionischen *malo*NHC **3.15**<sup>[150]</sup> der Fall ist, sondern stattdessen in Form des *N,O*-Chelatliganden **C.10<sup>CH</sup>**. Die Koordinationsart des Liganden konnte mittels NMR-Spektroskopie bestätigt werden: Das  $^1H$ -NMR Spektrum liefert neben den aromatischen Signalen und den Signalen des Cyclooctadienliganden lediglich ein weiteres scharfes Singulett bei einer chemischen Verschiebung von 8,68 ppm. Dieses Signal wurde mit Hilfe der zweidimensionalen NMR-Spektroskopie dem Formamidiniumproton zugeordnet, das in dem Protonen-gekoppelten  $^{13}C$ -NMR Spektrum wiederum zu einer Aufspaltung des entsprechenden Formamidiniumkohlenstoffsignals führt. Das resultierende Dublett verfügt über eine typische  $^1J_{CH}$  Kopplungskonstante von 218 Hz. Bei dem Rhodiumkomplex **4.48** handelt es sich um einen gelben Feststoff, der gelöst eine geringe

Stabilität aufweist. Die chelatisierende Koordination des harten Stickstoff- und Sauerstoffatoms wird bei der Bildung des quadratisch-planaren 16-Valenzelektronenkomplexes offensichtlich gegenüber der Koordination des weichen Carbenkohlenstoffatoms bevorzugt. Diese Tatsache lässt vermuten, dass eine Deprotonierung des Betains **C.10<sup>2H</sup>** zunächst ausschließlich an der sekundären Amingruppe erfolgt. Eine anschließende Protonenwanderung überführt schließlich den Chelatliganden **C.10<sup>CH</sup>** in das NHC **C.10<sup>NH</sup>**. Eine solche Umlagerungsreaktion wurde beispielsweise auch für das Nitron **3.21<sup>CH</sup>** oder das Imidazolanalogen **3.22<sup>CH</sup>** beschrieben (Kapitel 3.2.3). In der Anwesenheit des [Rh(cod)Cl]-Dimers wird die reaktive Zwischenstufe **C.10<sup>CH</sup>** dagegen als Chelatligand stabilisiert und die Umlagerung zum NHC **C.10<sup>NH</sup>** zunächst verhindert.

Die Umsetzung der Rhodiumverbindung **4.48** mit Triphenylphosphan bei Raumtemperatur lieferte den Rhodium-Phosphankomplex **4.49** mit einer Ausbeute von 63 %. Die  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektroskopie bestätigt anhand eines Dubletts bei einer chemischen Verschiebung von 24 ppm und einer  $^1J_{\text{PRh}}$  Kopplungskonstante von 157 Hz die erfolgreiche Koordination des Triphenylphosphans an das Rhodiumatom. Durch den damit einhergehenden Koordinationsverlust des Chelatliganden **C.10<sup>CH</sup>** lagert dieser wie bereits zuvor erwähnt zu dem NHC **C.10<sup>NH</sup>** um, das anschließend über das Carbenkohlenstoffatom an das Rhodium koordiniert. Das zugehörige  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum ist in der nachfolgenden Abbildung 4.20 dargestellt. Neben den Signalen der insgesamt 25 aromatischen Protonen und dem Signal des Aminprotons bei einer chemischen Verschiebung von 6,26 ppm sind auch die Signale des Cyclooctadienliganden deutlich zu erkennen. Die Anzahl der olefinischen Protonensignale bestätigt eine durch die Koordination des Triphenylphosphans resultierende geringere Molekülsymmetrie.

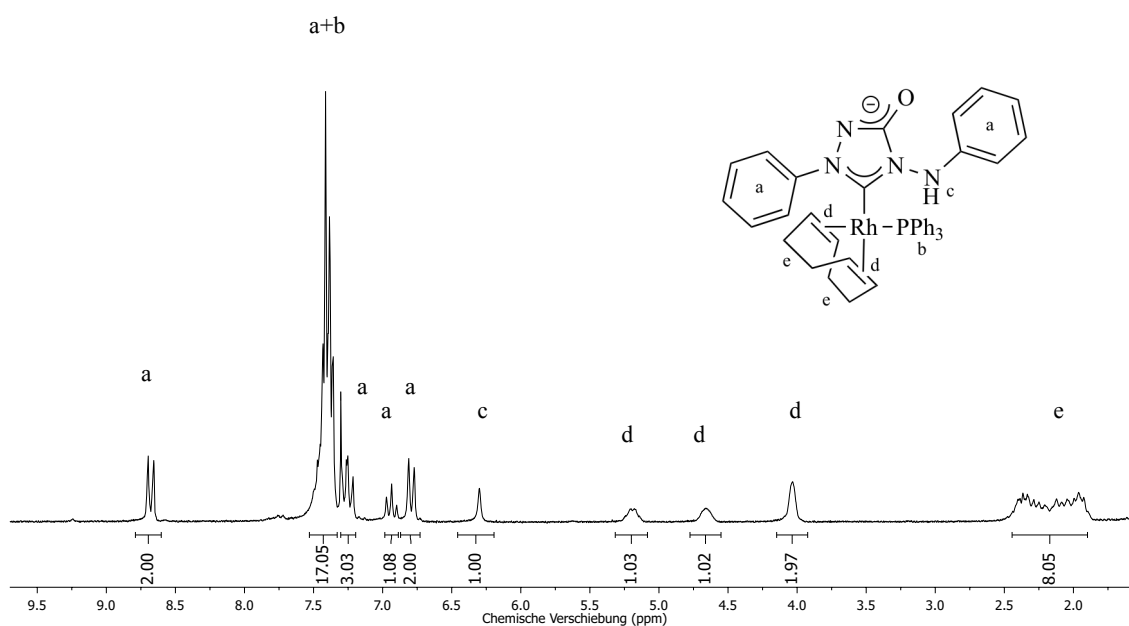


Abbildung 4.20:  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum des Rhodiumkomplexes **4.49**.

das

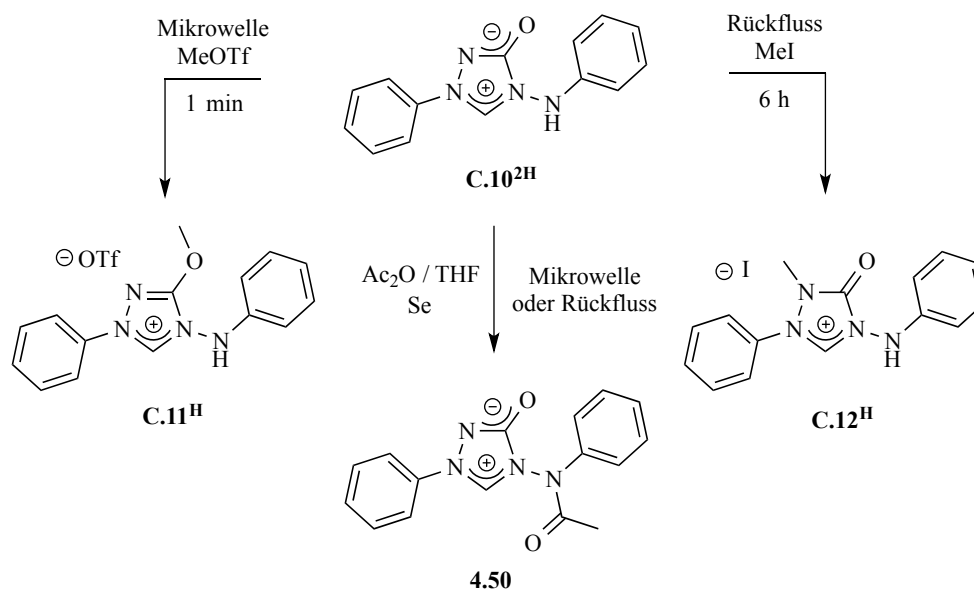
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum. Aufgrund einer Kopplung zum Rhodiumatom mit einer  $^1J_{\text{CRh}}$  Kopplungskonstante von 48 Hz in Kombination mit einer gleichzeitigen Kopplung zum Phosphoratom mit einer  $^2J_{\text{CP}}$  Kopplungskonstante von 12 Hz spaltet das Carbenkohlenstoffatomsignal bei einer chemischen Verschiebung von 176,9 ppm zu einem Dublett vom Dublett auf.

Auch bei der Zugabe von Tetrabutylammoniumchlorid zu einer Dichlormethanlösung des Rhodiumkomplexes **4.48** initiierte die Umlagerungsreaktion durch die Koordination des Chloridanions an das Rhodiumatom. Der dadurch entstehende Komplex  $[(\text{C.10}^{\text{NH}})\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}][\text{NBu}_4]^+$  wurde zwar nicht isoliert, dennoch NMR-Spektroskopisch untersucht. Mit einem Dublett bei einer chemischen Verschiebung von 179,7 ppm und einer  $^1J_{\text{CRh}}$  Kopplungskonstante von 47 Hz bestätigt erneut das  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum die erfolgreiche Umlagerung zum NHC-Liganden **C.10<sup>NH</sup>**. Auch die olefinischen Kohlenstoffatome des cod-Liganden liefern die typischen vier Dubletts, mit  $^1J_{\text{CRh}}$  Kopplungskonstanten von 7 Hz bzw. 14 Hz.

Erfolgte die Umsetzung des Rhodiumkomplexes **4.48** mit einem Überschuss Tetrabutylammoniumchlorid unter gleichzeitigem Einleiten von Kohlenmonoxid, resultierte der entsprechende Carbonylkomplex  $[(\text{C.10}^{\text{NH}})\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}][\text{NBu}_4]^+$ . Die IR-Spektroskopie liefert für die Carbonylstreckschwingungen zwei scharfe Banden bei  $2075\text{ cm}^{-1}$  und  $1999\text{ cm}^{-1}$ , die für den anionischen NHC-Liganden **C.10<sup>NH</sup>** umgerechnet einen TEP-Wert von  $2050\text{ cm}^{-1}$  ergeben. Im Gegensatz zu anderen anionischen NHCs wie das Imidazol-2-yliden-4-olat **3.9** (TEP =  $2044\text{ cm}^{-1}$ )<sup>[151]</sup> oder das Pyrimidinbasierte *malo*NHC **3.15** (TEP =  $2043\text{ cm}^{-1}$ )<sup>[152]</sup> verfügt das 1,2,4-Triazol-5-yliden-3-olat **C.10<sup>NH</sup>** über eine geringere Gesamtdonorstärke. In Kombination mit einer gleichzeitig geringen  $\pi$ -Akzeptorstärke resultiert ein vergleichsweise schwacher  $\sigma$ -Donorcharakter.

Nach den erfolgreichen Deprotonierungsreaktionen zu dem anionischen NHC **C.10<sup>NH</sup>** wurde die Aufmerksamkeit auf die Rückgratmodifizierung des Betains **C.10<sup>2H</sup>** gerichtet, um die Zugänglichkeit entsprechender neutraler NHC-Liganden zu untersuchen. In Anbetracht der delokalisierten negativen Ladung im Rückgrat des Betains **C.10<sup>2H</sup>** kommt neben einer Alkylierung des Stickstoffatoms auch eine Alkylierung des Sauerstoffatoms infrage. Eine selektive Funktionalisierung beider Atome wurde durch eine geeignete Wahl des Alkylierungsmittels und der Reaktionsbedingungen gewährleistet. Eine Umsetzung der betainischen Verbindung **C.10<sup>2H</sup>** mit dem schwachen Alkylierungsreagenz Methliodid in DMF bei  $140\text{ }^\circ\text{C}$  führte ausschließlich zur Alkylierung des Stickstoffatoms und lieferte das entsprechende Carbonsäureamid-funktionalisierte Triazoloniumsalz **C.12<sup>H</sup>** mit Iodid als Gegenion. Im Gegensatz dazu erfolgte bei der Umsetzung mit dem starken Alkylierungsmittel Methyltrifluormethansulfonat in der Mikrowelle eine selektive Alkylierung des Sauerstoffatoms zu dem Iminoetherfunktionalisierten Triazoliumsalz **C.11<sup>H</sup>** mit Triflat als Gegenion. Einen wesentlichen Vorteil der Mikrowellensynthese stellt die vergleichsweise kurze Reaktionszeit dar. Während der Reaktionsansatz unter Rückflussbedingungen mehrere Stunden benötigte, erfolgte die Umsetzung in der Mikrowelle innerhalb einer Minute. Eine Silylierung des Sauerstoffatoms mittels Trimethylsilylchlorid blieb

dagegen erfolglos. Trotz Variation der Reaktionsbedingungen wurde in allen Ansätzen lediglich das Edukt zurückgewonnen. Eine Acetylierung des Betains **C.10<sup>2H</sup>** mit Essigsäureanhydrid führte sowohl mittels Mikrowellensynthese als auch unter Rückflussbedingungen in DMF nicht zu einer Funktionalisierung des Amidrückgrates, sondern stattdessen zu einer Substitution des sekundären Aminprotons zu der ebenfalls betainischen Verbindung **4.50**. Bei beiden Reaktionsbedingungen war die Anwesenheit von elementarem Selen für eine erfolgreiche Umsetzung notwendig. Welchen Einfluss das Selen auf den Reaktionsmechanismus hat, konnte bisher nicht geklärt werden.



Schema 4.21: Funktionalisierung des Betains **C.10<sup>2H</sup>** zum Triazoliumsalz **C.11<sup>H</sup>**, **C.12<sup>H</sup>** und zum Betain **4.50**.

Die <sup>1</sup>H-NMR Spektren der beiden isomeren Triazoliumsalze **C.11<sup>H</sup>** und **C.12<sup>H</sup>** weisen die gleiche Signalanzahl auf, die sich allerdings in der chemischen Verschiebung unterscheiden. Grundsätzlich sind die Signale des Triazoliumsalzes **C.11<sup>H</sup>** tieffeldverschobener als die des N-methylierten Triazoliumsalzes **C.12<sup>H</sup>**. Einen besonders großen Unterschied weisen die Signale der Methylgruppen aufgrund der unterschiedlichen Heteroatombindung auf. Während die Methoxygruppe bei einer chemischen Verschiebung von 4,27 ppm detektiert wird, liefert die Amidmethylgruppe ein Signal bei 3,39 ppm. Beide Triazoliumsalze wurden mittels NMR-Spektroskopie, Massenspektrometrie und Elementaranalyse vollständig charakterisiert. In der nachfolgenden Abbildung 4.21 sind die IR-Spektren der Triazoliumsalze **C.11<sup>H</sup>** (rot) und **C.12<sup>H</sup>** (blau) dargestellt, wobei in dem Bereich von 800 cm<sup>-1</sup> bis 1900 cm<sup>-1</sup> deutliche Unterschiede und Gemeinsamkeiten erkennbar werden: Das Triazoliumsalz **C.12<sup>H</sup>** liefert bei 1760 cm<sup>-1</sup> eine charakteristische Bande, die der Amidcarbonylstreckschwingung zugeordnet werden kann. Diese Bande ist in dem IR-Spektrum der Triazoliumverbindung **C.11<sup>H</sup>** nicht vorhanden, da die Alkylierung des Sauerstoffatoms zu einem Verlust der Amidfunktionalität führt. Bei ca. 1240 cm<sup>-1</sup> resultiert stattdessen eine starke Bande für die C-O-

Schwingung der Methoxygruppe. Im Gegensatz zum Iodid führt das Triflat-Gegenion im Triazoliumsalz **C.11<sup>H</sup>** aufgrund der Sulfoxidschwingung zu einer weiteren charakteristischen Bande bei  $1030\text{ cm}^{-1}$ . Zwischen  $1410\text{ cm}^{-1}$  und  $1640\text{ cm}^{-1}$  sind außerdem für beide Triazoliumsalze die mittelstarken Banden der aromatischen C=C-Schwingungen der Phenylgruppen zu erkennen.

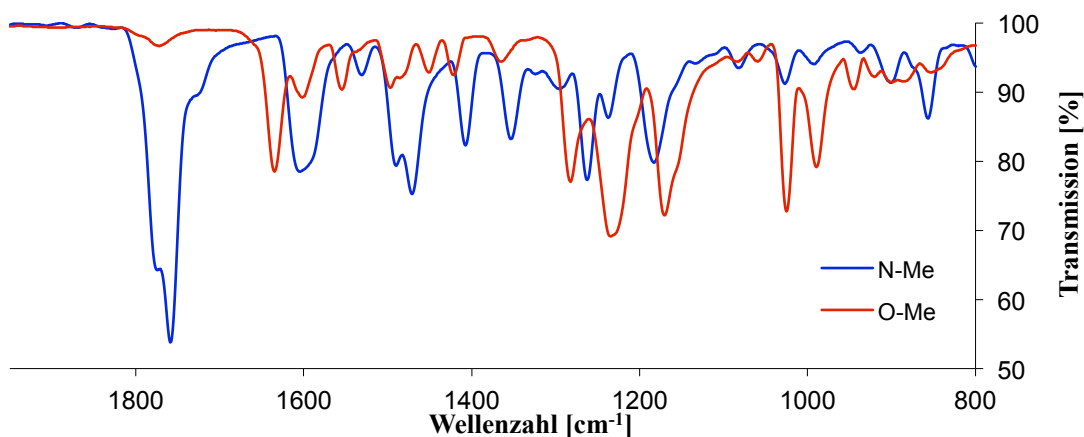


Abbildung 4.21: IR-Spektren der Triazoliumsalze **C.11<sup>H</sup>** (rot) und **C.12<sup>H</sup>** (blau).

Einen endgültigen Konstitutionsbeweis lieferte letztendlich die Einkristallstrukturanalyse. Mittels Lösungsmitteldiffusion wurde sowohl das Triazoliumsalz **C.12<sup>H</sup>** und das Betain **4.50** mit Diethylether aus einer Acetonitrillösung als auch das Triazoliumsalz **C.11<sup>H</sup>** mit *n*-Hexan aus einer Dichlormethanlösung kristallisiert. Die entsprechenden Molekülstrukturen sind in der nachfolgenden Abbildung 4.22 gegenübergestellt.

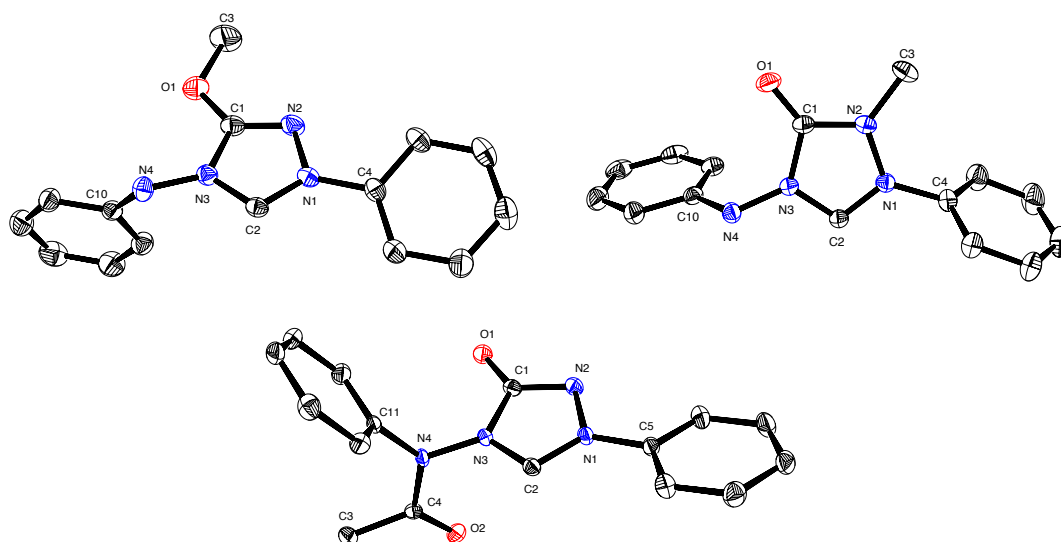
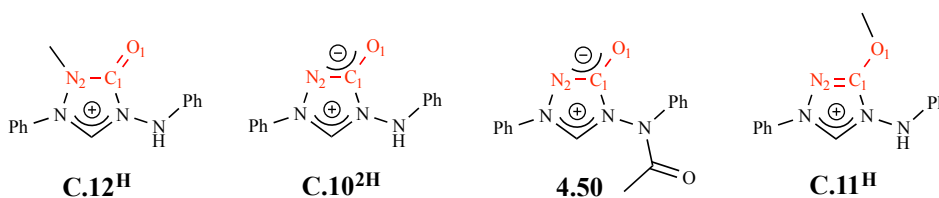


Abbildung 4.22: Molekülstruktur des Triazoliumsalzes **C.11<sup>H</sup>** (oben-links), **C.12<sup>H</sup>** (oben-rechts) und des Betains **4.50** (unten) im Festkörper. Die Protonen und Gegenionen sind aus Gründen der Übersicht nicht abgebildet. Schwingungselipsoide für 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Bei einem strukturellen Vergleich der drei Verbindungen **C.11<sup>H</sup>**, **C.12<sup>H</sup>** und **4.50** mit der Struktur des Betains **C.10<sup>2H</sup>** werden für das N<sub>2</sub>-C<sub>1</sub>-O<sub>1</sub>-Rückgrat deutliche Unterschiede erkennbar. Die dazugehörigen Bindungslängen und Bindungswinkel sind in der nachfolgenden Tabelle 4.3 zusammengefasst. Ein Vergleich des Betainrückgrates in **C.10<sup>2H</sup>** mit dem acetylierten Betainrückgrat in **4.50** liefert keinen erkennbaren Unterschied. Die Alkylierung des Stickstoffatoms dagegen führt zu einer kürzeren O<sub>1</sub>-C<sub>1</sub>-Bindung und einer längeren N<sub>2</sub>-C<sub>1</sub>-Bindung. Mit einer Länge von 120,4 pm entspricht die O<sub>1</sub>-C<sub>1</sub>-Bindung im Triazoloniumsalz **C.12<sup>H</sup>** einer typischen CO-Doppelbindung (120 pm). Im Umkehrschluss führt eine Alkylierung des Sauerstoffatoms in **C.11<sup>H</sup>** zu einer längeren O<sub>1</sub>-C<sub>1</sub>-Bindung und einer kürzeren N<sub>2</sub>-C<sub>1</sub>-Bindung, die wiederum mit einer Länge von 129,5 pm einer CN-Doppelbindung (130 pm) entspricht. Im Gegensatz zu den Bindungslängen bleibt der N<sub>2</sub>-C<sub>1</sub>-O<sub>1</sub>-Bindungswinkel in allen vier Strukturen mit nahezu 129° unverändert. Zusammenfassend bestätigt der Bindungslängenvergleich die delokalisierte, negative Ladung im N<sub>2</sub>-C<sub>1</sub>-O<sub>1</sub>-Rückgrat der betainischen Verbindungen **C.10<sup>2H</sup>** und **4.50**.



O <sub>1</sub> -C <sub>1</sub> [pm]	120,4(3)	124,4(1)	123,9(2)	131,7(3)
N <sub>2</sub> -C <sub>1</sub> [pm]	136,2(3)	134,5(1)	134,0(2)	129,5(4)
N <sub>2</sub> -C <sub>1</sub> -O <sub>1</sub> [°]	129,7(2)	129,4(1)	128,8(1)	129,2(2)

Tabelle 4.3: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Triazoliumverbindungen **C.10<sup>2H</sup>**, **C.11<sup>H</sup>**, **C.12<sup>H</sup>** und **4.50**.

Ein weiterer Unterschied wird bei einem Stabilitätsvergleich der in Dimethylsulfoxid gelösten Triazoliumsalze **C.11<sup>H</sup>** und **C.12<sup>H</sup>** erkennbar. Während das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des N-alkylierten Salzes **C.12<sup>H</sup>** auch nach mehreren Tagen unverändert bleibt, ist in dem Spektrum der O-alkylierten Verbindung **C.11<sup>H</sup>** bereits nach wenigen Stunden die Bildung eines zweiten Signalsatzes zu erkennen. In der nachfolgenden Abbildung 4.23 ist die zeitliche Zersetzung anhand von mehreren <sup>1</sup>H-NMR Spektren dargestellt. Das direkt gemessene <sup>1</sup>H-NMR Spektrum des Triazoliumsalzes **C.11<sup>H</sup>** ist an oberster Stelle abgebildet. Zu erkennen sind neben dem Singulett des C<sub>2</sub>-Protons bei 11,10 ppm und dem Singulett des Aminprotons bei 10,02 ppm auch die Signale der aromatischen Protonen. Das Signal der Methylgruppe ist aus Gründen der Übersicht nicht abgebildet. Die nachfolgenden sechs, zeitlich versetzt gemessenen NMR-Spektren bestätigen die langsame, allerdings kontinuierliche Zersetzung des Triazoliumsalzes **C.11<sup>H</sup>**. Der resultierende zweite Signalsatz ist dem betainischen

Vorläufer **C.10<sup>2H</sup>** zuzuordnen, wie ein Vergleich mit dem im untersten Teil der Abbildung dargestellten <sup>1</sup>H-NMR Spektrum des reinen Betains bestätigt. Sowohl die Signale des C<sub>2</sub>-Protons bei 10,17 ppm und des Aminprotons bei 9,31 ppm als auch die Signale der aromatischen Protonen stimmen mit denen des Zersetzungsproduktes überein. In Dichlormethan gelöst weist das Triazoliumsalz **C.11<sup>H</sup>** hingegen eine deutlich höhere Stabilität auf. Auch nach mehreren Tagen ist in dem zugehörigen <sup>1</sup>H-NMR Spektrum keine Zersetzung zu beobachten, sodass im Umkehrschluss die zuvor erwähnte geringere Stabilität in Dimethylsulfoxid auf eine Alkylierung des Lösungsmittels durch das Triazoliumsalz **C.11<sup>H</sup>** zurückzuführen ist. Das Trimethylsulfoxoniumtriflat liefert ein Singulet bei einer chemischen Verschiebung von 3,98 ppm. Erstaunlicherweise erfolgt trotz der delokalisierten negativen Ladung im Rückgrat des Betains **C.10<sup>2H</sup>** keine Umsetzung zu dem N-alkylierten Triazoliumsalz **C.12<sup>H</sup>** mit Trifluormethansulfonat als Gegenion.

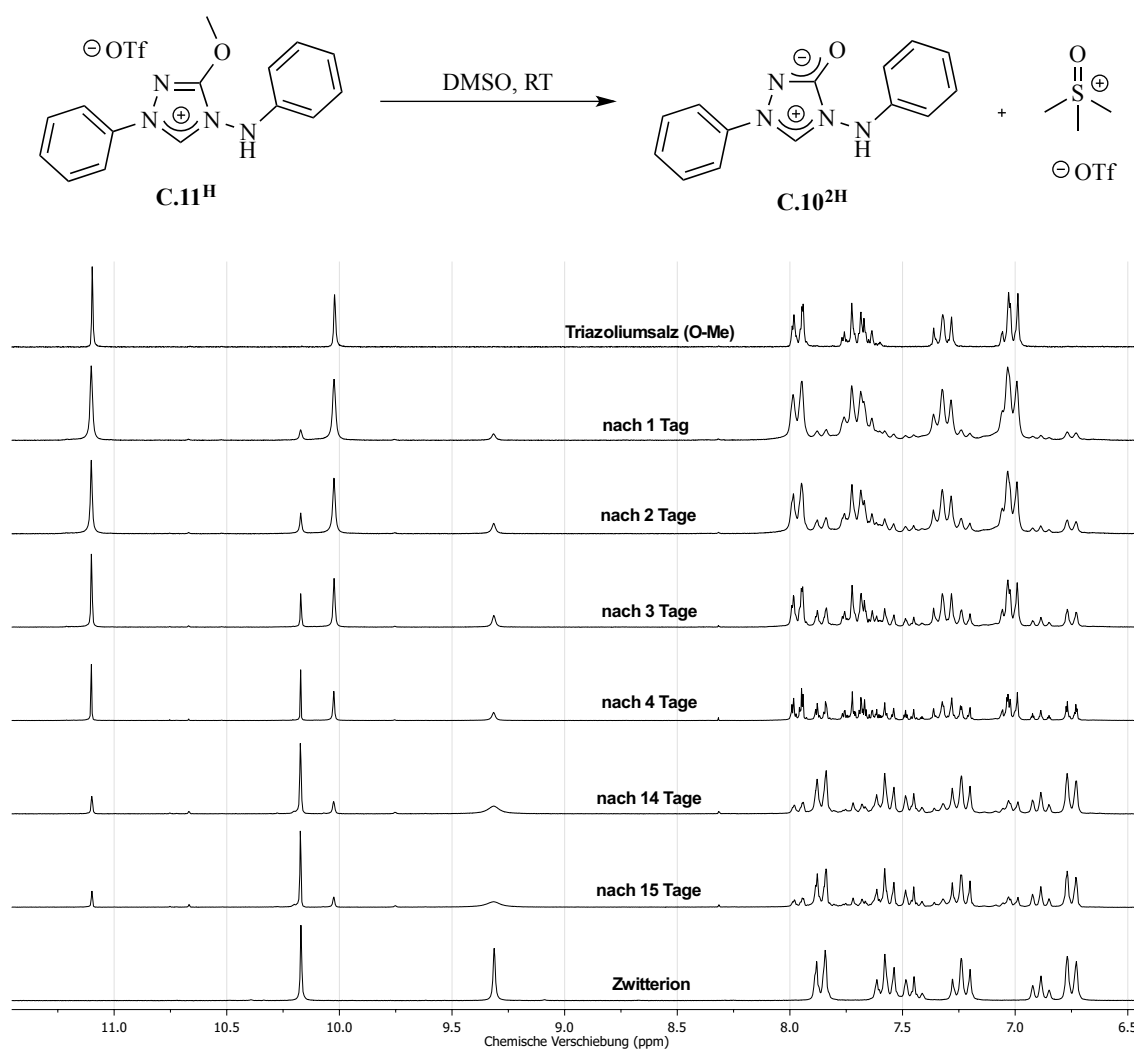
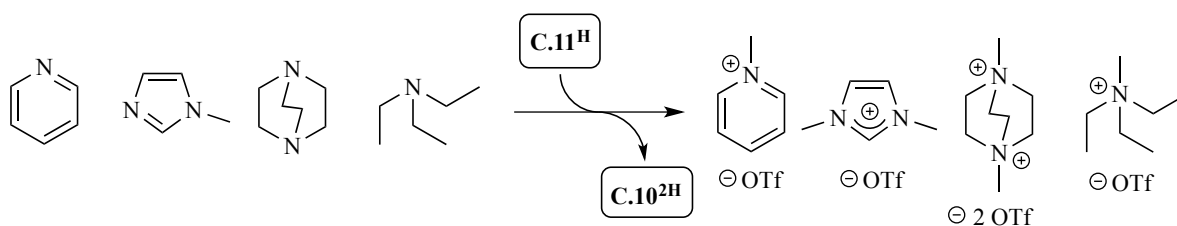


Abbildung 4.23: NMR-spektroskopische Verfolgung der Zersetzung des Triazoliumsalzes **C.11<sup>H</sup>**.

In Anbetracht der äußerst labilen Methyl-Sauerstoff-Bindung kann das Triazoliumsalz **C.11<sup>H</sup>** auch als ein Alkylierungsreagenz angesehen werden. Um die Alkylierungsfähigkeit zu bestätigen, wurde eine Lösung des Triazoliumsalzes **C.11<sup>H</sup>** mit unterschiedlichen Nucleophilen versetzt. Wie das nachfolgende Schema 4.22 verdeutlicht, erfolgte innerhalb weniger Minuten eine vollständige Alkylierung des Triethylamins ( $pK_B$ : 3,2), des Diazabicyclo[2.2.2]octans ( $pK_{B1}$ : 5,2;  $pK_{B2}$ : 9,8), des Imidazols ( $pK_B$ : 7,0) und des Pyridins ( $pK_B$ : 8,9). Die resultierenden Triflatsalze wurden sowohl NMR-spektroskopisch als auch massenspektrometrisch identifiziert. Das Betain **C.10<sup>2H</sup>** wurde in allen Reaktionsansätzen als Nebenprodukt nachgewiesen.

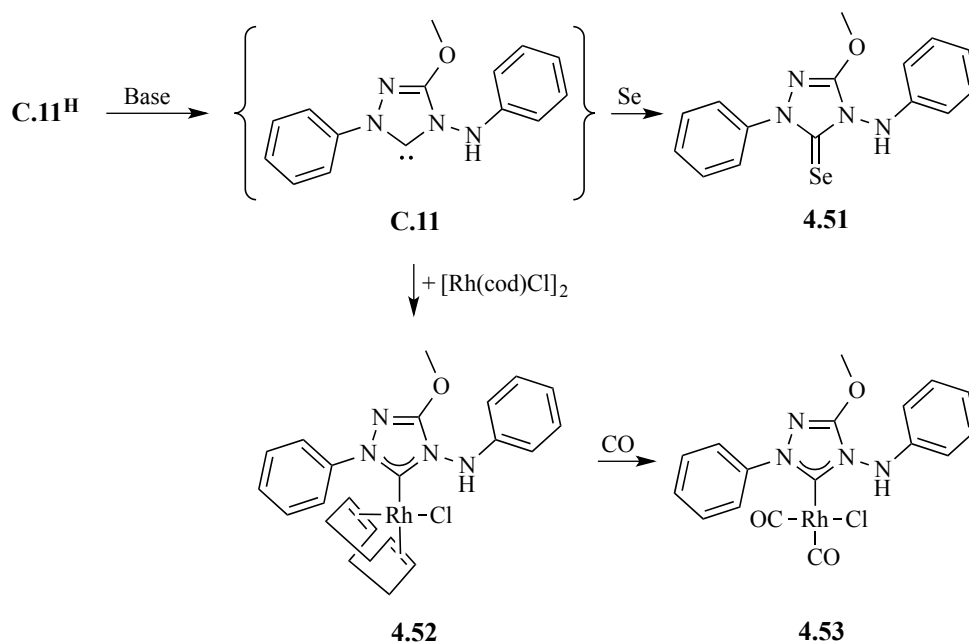


Schema 4.22: Alkylierung ausgewählter nukleophiler Verbindungen mit dem Triazoliumsalz **C.11<sup>H</sup>**.

Die Donoreigenschaften der beiden aus den Triazoliumsalzen **C.11<sup>H</sup>** und **C.12<sup>H</sup>** resultierenden neutralen NHC-Liganden **C.11** und **C.12** sollten aufgrund der unterschiedlichen Funktionalisierung sowohl untereinander als auch im Vergleich zu dem anionischen NHC-Liganden **C.10<sup>NH</sup>** deutliche Unterschiede aufweisen. Eine Quantifizierung des  $\sigma$ -Donor und  $\pi$ -Akzeptorcharakters erfolgte standardmäßig anhand der IR-Spektroskopie entsprechender [(NHC)Rh(CO)<sub>2</sub>Cl]-Komplexe und der <sup>77</sup>Se-NMR Spektroskopie des jeweiligen Selenoharnstoffderivates.

Bei der Umsetzung des Triazoliumsalzes **C.11<sup>H</sup>** mit der starken Base Natrium-bis(trimethylsilyl)amid erfolgte keine Alkylierung des durch die Trimethylsilylgruppen sterisch stark abgeschirmten Stickstoffatoms, sondern stattdessen eine Deprotonierung des aziden Formamidiniumprotons (Schema 4.23). Das *in situ* erzeugte NHC **C.11** reagierte in der Anwesenheit von elementarem Selen zu dem neutralen Selenoharnstoffderivat **4.51** und mit dem [Rh(cod)Cl]-Dimer zu dem Rhodiumkomplex **4.52**. Beide Verbindungen verfügten im Gegensatz zum Triazoliumsalz **C.11<sup>H</sup>** über eine deutlich höhere Stabilität. Auch nach mehreren Tagen in Lösung war keine Zersetzung bzw. Abspaltung der Methylgruppe zu beobachten. Das <sup>77</sup>Se-NMR Spektrum des Selenoharnstoffderivates **4.51** liefert ein scharfes Singulett bei einer chemischen Verschiebung von 119 ppm. Die  $\pi$ -akzeptierende Eigenschaft des Iminoether-funktionalisierten NHCs **C.11** ist erwartungsgemäß stärker als die des anionischen NHCs **C.10<sup>NH</sup>** ( $\delta(^{77}\text{Se}) = 91$  ppm) und im Umkehrschluss schwächer als die des neutralen Carbonsäureamid-funktionalisierten NHCs **C.9** ( $\delta(^{77}\text{Se}) = 137$  ppm). Im Gegensatz zu anderen literaturbekannten NHCs sind die im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Triazolylidene jedoch allesamt vergleichsweise schwache  $\pi$ -Akzeptorliganden.



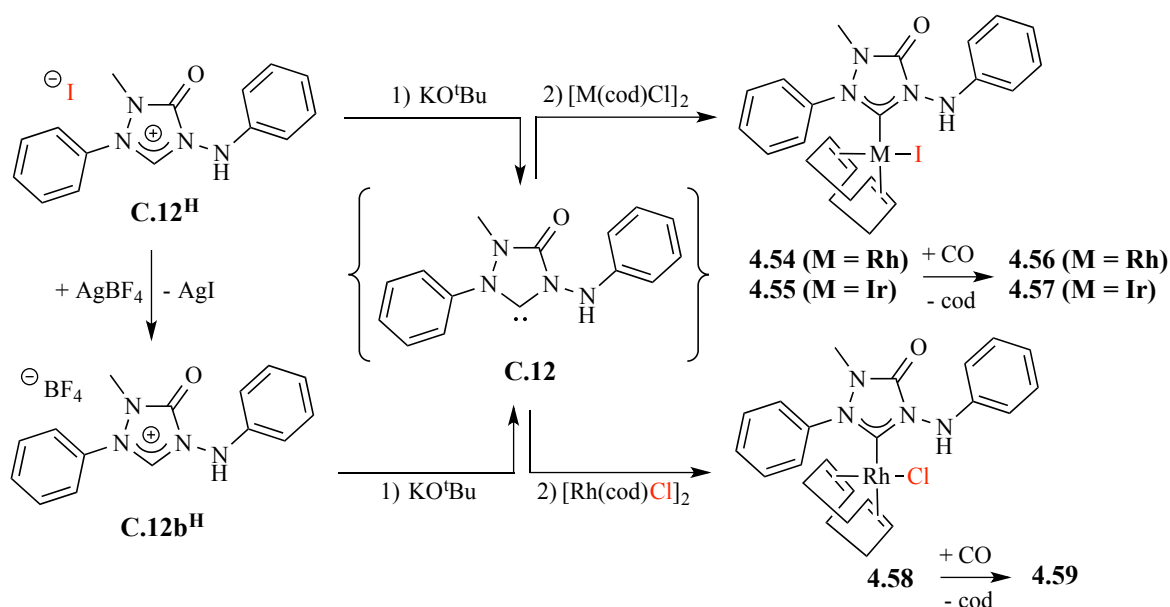


Schema 4.23: Synthese und Reaktivität des neutralen, Iminoether-funktionalisierten NHC-Liganden **C.11**.

Das Einleiten von Kohlenmonoxid in eine Dichlormethanolösung des Rhodiumkomplexes **4.52** führte zu einer vollständigen Substitution des Cyclooctadiens durch zwei Carbonylliganden. Die Existenz des Rhodium-Dicarbonylkomplexes **4.53** wurde NMR-spektroskopisch und massenspektrometrisch bestätigt. Auch die IR-Spektroskopie liefert zwei charakteristische Carbonylstreckschwingungsbanden, die umgerechnet für den NHC-Liganden **C.11** einen TEP-Wert von  $2058 \text{ cm}^{-1}$  ergeben. Der Ladungsverlust vom anionischen NHC **C.10<sup>NH</sup>** (TEP =  $2050 \text{ cm}^{-1}$ ) zum neutralen NHC **C.11** macht sich in einer Zunahme des TEP-Wertes um  $8 \text{ cm}^{-1}$  und somit einer Abnahme der Gesamtdonorstärke bemerkbar.

Bei der Alkylierung des Stickstoffatoms dagegen bleibt die Amidfunktionalität des NHC-Rückgrates erhalten und sollte im entsprechenden NHC-Liganden **C.12** einen stärkeren elektronenziehenden Einfluss auf das Carbenzentrum ausüben als das Iminoether-funktionalisierte Rückgrat im NHC **C.11**. Die Deprotonierung des Triazoloniumsalzes **C.12<sup>H</sup>** mit Kalium-*tert*-butanolat und in der Anwesenheit des  $[\text{M}(\text{cod})\text{Cl}]$ -Dimers (M = Rh oder Ir) führte zu den entsprechenden Übergangsmetallkomplexen **4.54** und **4.55**, die durch das Einleiten von Kohlenmonoxid ebenfalls in die entsprechenden Dicarbonylkomplexe **4.56** und **4.57** überführt wurden. Die IR-Spektroskopie einer Dichlormethanolösung des Rhodiumkomplexes **4.56** liefert zwei scharfe Carbonylstreckschwingungsbanden bei  $2083 \text{ cm}^{-1}$  und  $2015 \text{ cm}^{-1}$ . Eine Quantifizierung der Gesamtdonorstärke anhand des TEP-Wertes war zunächst aufgrund des Iodidliganden nicht möglich. Vorherige Arbeiten, unter anderem auch aus unserem Arbeitskreis<sup>[153]</sup>, bestätigten bereits den Einfluss des Halogenidliganden auf die Bandenlage der Carbonylstreckschwingungen. In einem Übergangsmetallkomplex des Typs  $[(\text{NHC})\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Hal}]$  führt Iodid als stärkerer Donorligand grundsätzlich zu niedrigeren Wellenzahlen als ein Chloridligand. Um

einen einheitlichen Vergleich mit anderen NHC-Liganden zu gewährleisten, wurde der NHC-Vorläufer **C.12<sup>H</sup>** vor der Deprotonierung zunächst einem Anionenaustausch unterzogen. Das resultierende Tetrafluorboratsalz **C.12b<sup>H</sup>** stellte bei der anschließenden Deprotonierung in der Anwesenheit des [Rh(cod)Cl]-Dimers die Koordination des Chloridliganden sicher. Auch der Rhodiumkomplex **4.58** wurde mit Kohlenmonoxid in den entsprechenden Dicarboxylkomplex **4.59** überführt. Die IR-spektroskopische Untersuchung einer Dichlormethanolösung des Komplexes **4.59** liefert ebenfalls zwei Carbonylstreckschwingungsbanden bei  $2092\text{ cm}^{-1}$  und  $2015\text{ cm}^{-1}$ . Mit einem umgerechneten TEP-Wert von  $2063\text{ cm}^{-1}$  verfügt der NHC-Ligand **C.12** im Vergleich zu dem anionischen NHC **C.10<sup>NH</sup>** ( $2050\text{ cm}^{-1}$ ) und dem neutralen Iminoether-funktionalisierten NHC **C.11** ( $2058\text{ cm}^{-1}$ ) über das elektronenärmste Carbenzentrum und im Umkehrschluss über die geringste Gesamtdonorstärke.



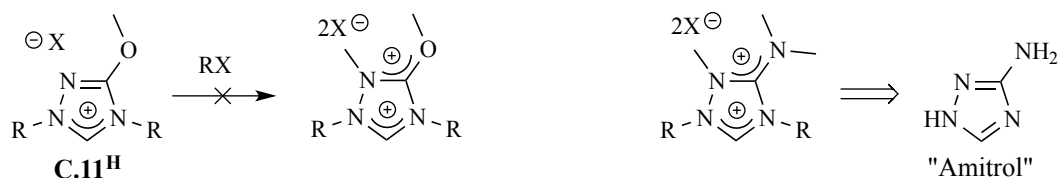
Schema 4.24: Synthese und Reaktivität des neutralen Carbonsäureamid-funktionalisierten NHC-Liganden **C.12**.

Grundsätzlich verfügen die Triazolylidene **C.10<sup>NH</sup>**, **C.11** und **C.12**, wie bereits das Semicarbazid-basierte NHC **C.9**, neben einem vergleichsweise geringen  $\pi$ -Akzeptorcharakter aufgrund eines hohen TEP-Wertes ebenfalls über eine geringe  $\sigma$ -Donorstärke. Nichtsdestotrotz kann die Donorstärke des anionischen NHCs **C.10<sup>NH</sup>** durch einfache Modifizierung des Rückgrates variiert werden, erkennbar an einer TEP-Wertdifferenz von insgesamt  $13\text{ cm}^{-1}$ .

Eine zweifache Rückgratalkylierung der betainischen Verbindung **C.10<sup>2H</sup>** bzw. eine nachträgliche Alkylierung des Rückgratstickstoffatoms in dem Triazoliumsalz **C.11<sup>H</sup>** zum dikationischen NHC-Vorläufer blieb trotz unterschiedlicher Reaktionsbedingungen erfolglos. Dafür verantwortlich ist vermutlich die bereits im monokation **C.11<sup>H</sup>** beobachtete labile Sauerstoff-Methylbindung, die in dem resultierenden Dikation eine zusätzliche Destabilisierung erfahren würde.

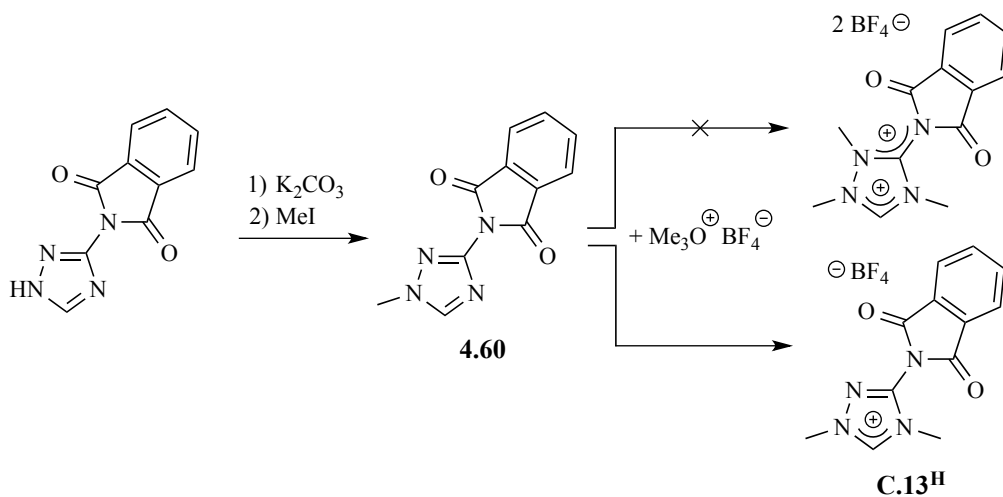
### 4.2.3 Amitrol-basiertes Triazolyliden

Für die Darstellung einer alternativen Verbindung zu dem Triazoliumsalz **C.11<sup>H</sup>**, dessen Alkylierung zum dikationischen NHC-Vorläufer erfolglos blieb, erwies sich das 3-Amino-1,2,4-triazol<sup>[154]</sup> (Amitrol) zunächst als eine geeignete Ausgangsverbindung (Schema 4.25).



Schema 4.25: Syntheseweg zur Darstellung des 3-Amino-1,2,4-triazols.

Um Probleme bei einer letztendlichen Deprotonierung zu vermeiden, wurde die azide Amingruppe des Amitrols zunächst durch die Umsetzung mit Phthalsäureanhydrid geschützt<sup>[155]</sup> (Schema 4.26). Das resultierende Phthalimidderivat wurde in der Anwesenheit von Kaliumcarbonat mit Methyljodid zum neutralen Triazol **4.60** alkyliert. Eine anschließende zweifache Alkylierung zum dikationischen Triazoliumsalz blieb allerdings wie bereits bei dem Betain **C.10<sup>NH</sup>** oder auch dem Triazoliumsalz **C.11<sup>H</sup>** erfolglos. Bei allen Reaktionsansätzen wurde ausschließlich das monokationische Triazoliumsalz **C.13<sup>H</sup>** isoliert.



Schema 4.26: Darstellung des monokationischen, Amitrol-basierten Triazoliumsalzes **C.13<sup>H</sup>**.

Eine vollständige Charakterisierung bestätigte die erfolgreiche Darstellung des neutralen Triazolderivates **4.60** und des Triazoliumsalzes **C.13<sup>H</sup>**. Die Konstitution des NHC-Vorläufers **C.13<sup>H</sup>** wurde zusätzlich mittels Röntgendiffraktometrie charakterisiert. Die zugehörige Molekülstruktur ist in der nachfolgenden Abbildung 4.24 dargestellt.

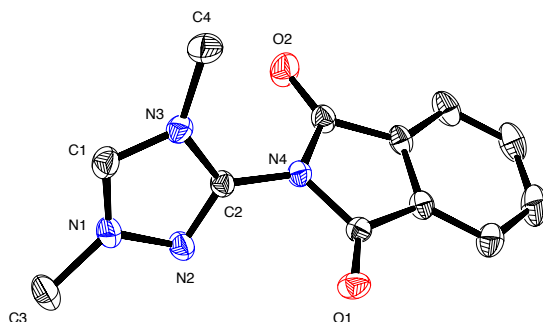
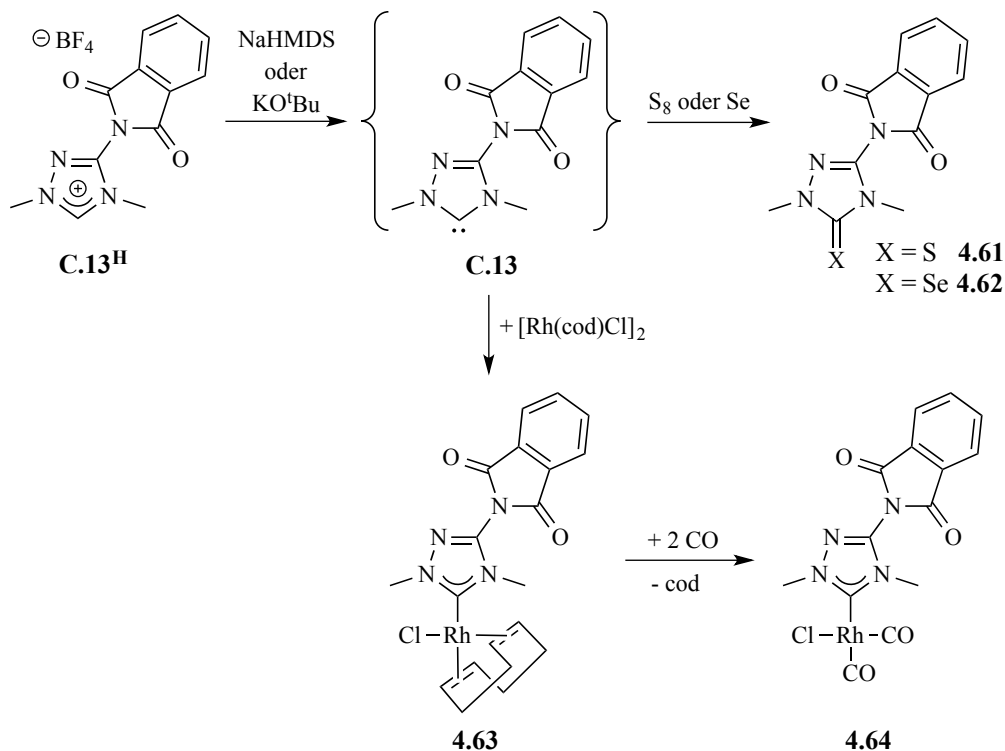


Abbildung 4.24: Molekülstruktur des Triazoliumsalses **C.13<sup>H</sup>** im Festkörper. Die Protonen und das Gegenion sind aus Gründen der Übersicht nicht abgebildet. Schwingungselipsoide für 25 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Die delokalisierte positive Ladung im Formamidiniumfragment wird durch die beiden vergleichsweise kurzen Bindungslängen C1-N1 mit 129,9(6) pm und C1-N3 mit 134,5(5) pm deutlich. Auch die C2-N2-Bindung im Triazolrückgrat weist mit einer Länge von 130,5(5) pm einen Doppelbindungscharakter auf. Mit 142,3(4) pm und 142,0(4) pm fallen die Stickstoff-Kohlenstoff-Amidbindungen dagegen deutlich länger aus, was im Umkehrschluss für eine geringe Amidresonanz spricht. Beide Heterocyclen weichen nur geringfügig von einer idealen Planarität ab und sind zueinander um 79° verdreht. Trotz erfolgloser Darstellung des dikationischen Triazoliumsalses wurde versucht das monokationische Triazoliumsals **C.13<sup>H</sup>** in den entsprechenden NHC-Liganden zu überführen.



Schema 4.27: Synthese und Reaktivität des Amitrol-basierten Triazolylidens **C.13**.

Wie das vorherige Schema 4.27 verdeutlicht, erfolgte die Deprotonierung mit den Basen NaHMDS oder Kalium-*tert*-butanolat. Der *in situ* erzeugte NHC-Liganden **C.13** reagierte in der Anwesenheit von Schwefel, Selen oder dem [Rh(cod)Cl]-Dimer zum Thioharnstoffderivat **4.61**, Selenoharnstoffderivat **4.62** oder Rhodiumkomplex **4.63**. Das Einleiten von Kohlenmonoxid in eine Dichlormethanolösung der Rhodiumverbindung **4.63** überführte diesen vollständig in den Dicarboxylkomplex **4.64**.

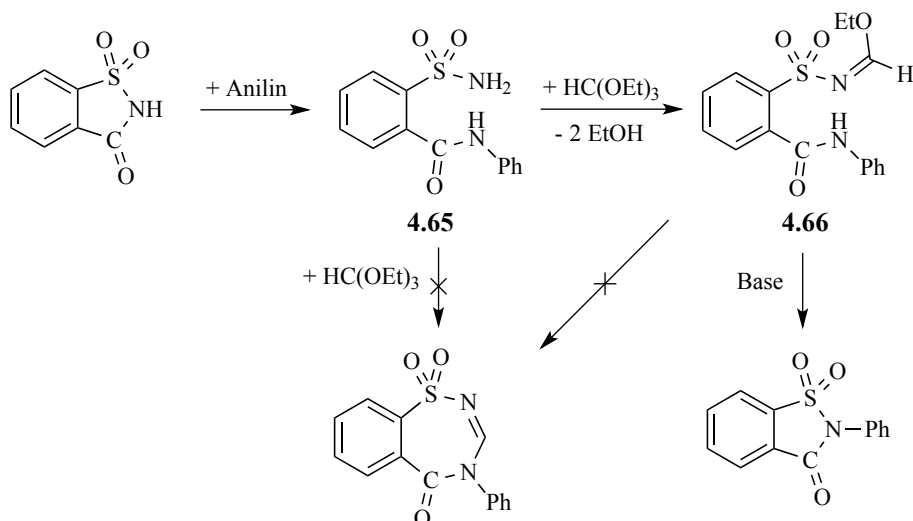
Nach der gelungenen Darstellung des NHC-Liganden **C.13** erfolgte die Quantifizierung der  $\sigma$ -Donor- und  $\pi$ -Akzeptorstärke. Das Selenoharnstoffderivat **4.62** liefert in der  $^{77}\text{Se}$ -NMR Spektroskopie ein scharfes Singulett bei einer chemischen Verschiebung von 51 ppm (in  $\text{CDCl}_3$ ). Demzufolge ist dem NHC-Liganden **C.13** ein sehr geringer  $\pi$ -Akzeptorcharakter zuzuordnen. Von den bisher vermessenen NHCs verfügt lediglich das IMes (35 ppm), das 1,3,4,5-Tetramethylimidazolyliiden (3 ppm) und das *N,N'*-Di(isopropyl)imidazolyliiden (-3 ppm) über eine noch geringere  $\pi$ -Akzeptorstärke.

Die IR-Spektroskopie des Dicarboxylkomplexes **4.64** liefert für die symmetrische und asymmetrische Carbonylsteckschwingung zwei charakteristische Banden bei  $2089\text{ cm}^{-1}$  und  $2008\text{ cm}^{-1}$ . Umgerechnet resultiert für das NHC **C.13** ein TEP-Wert von  $2059\text{ cm}^{-1}$ . Trotz eines sehr geringen  $\pi$ -Akzeptorcharakters verfügt das Triazolyliden **C.13**, wie auch bereits alle zuvor erwähnten Triazol-basierten NHCs, über eine erstaunlich geringe Gesamtdonorstärke. Diese beiden Beobachtungen lassen auf einen ebenfalls geringen  $\sigma$ -Donorcharakter schließen. In einer Veröffentlichung aus unserem Arbeitskreis<sup>[39]</sup> erfolgte die Quantifizierung der  $\sigma$ -Donorstärke sowohl mit der  $^1J_{\text{CSe}}$  Kopplungskonstante der Selenoharnstoffverbindung als auch mit der  $^1J_{\text{CH}}$  Kopplungskonstante des entsprechenden NHC-Vorläufers. Dabei variierten die Kopplungskonstanten der vermessenen NHC-Vorläufer zwischen 200 Hz und 229 Hz, wobei gilt: Je stärker der  $\sigma$ -Donorcharakter, desto niedriger die Kopplungskonstante. Die im  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum des Triazoliumsalzes **C.13**<sup>H</sup> bestimmte  $^1J_{\text{CH}}$  Kopplungskonstante der Formamidinium-CH-Bindung von 230 Hz bestätigt den geringen  $\sigma$ -Donorcharakter.

#### 4.2.4 Orthanilsäure und Saccharin als Ausgangsverbindungen für NHCs

Alle bisherigen endocyclischen Amid-funktionalisierten NHCs basieren auf einer Carbonsäureamidbindung, wie auch die zahlreichen Beispiele in dem Unterkapitel 3.2.2 belegen. Die Synthese und Reaktivität eines entsprechenden Sulfonsäureamid-basierten NHCs wird in diesem Kapitel behandelt. Vom Phthalimid ausgehend führt die formale Substitution einer Carbonylgruppe durch eine Sulfonyleinheit zu dem auch als Saccharin bekanntem Benzoessäuresulfimid. Als synthetischer Süßstoff findet es als Lebensmittelzusatzstoff Anwendung und trägt dort die Bezeichnung E 954.

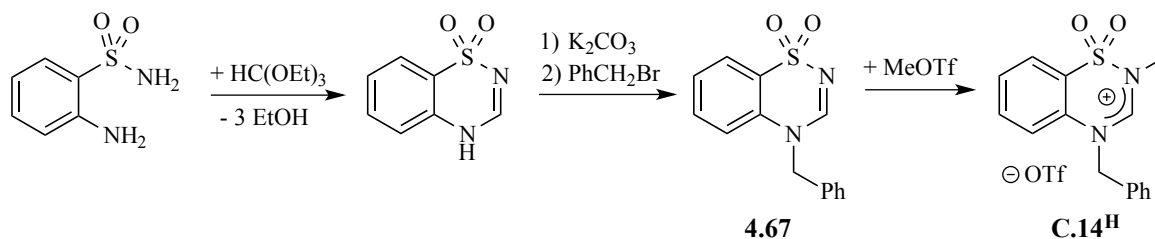
Bei der Umsetzung von Saccharin mit Anilin in Xylol erfolgte eine ringöffnende Reaktion zum Diamid **4.65** (Schema 4.28).<sup>[156]</sup> Die anschließende Umsetzung des Diamids **4.65** mit Orthoameisensäuretriethylester führte jedoch nicht zu dem heterocyclischen Produkt, sondern stattdessen zu dem offenen Imin **4.66** unter der Eliminierung von lediglich zwei Äquivalenten Ethanol.



Schema 4.28: Darstellungsversuche eines NHCs ausgehend von Saccharin.

Bei dem Imin **4.66** handelt es sich um einen luftstabilen, leicht sublimierbaren, weißen Feststoff. Die Konstitution wurde mittels zweidimensionaler NMR-Spektroskopie bestätigt. Eine anschließende Ringschlussreaktion durch eine erneute Ethanolabspaltung blieb allerdings erfolglos. Auch die Zugabe einer Base führte nicht zum gewünschten Produkt. Die Deprotonierung des sekundären Amins führte zwar zu einem nukleophilen Angriff, der allerdings nicht am Iminkohlenstoffatom zu der Ausbildung des siebengliedrigen Heterocycluses erfolgte, sondern stattdessen an der Sulfonylgruppe zu dem fünf-gliedrigen Phenylsaccharin.

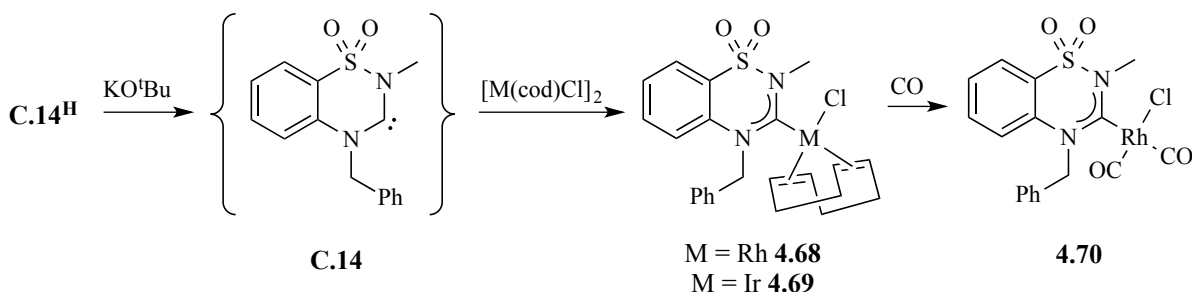
Für die Synthese eines Amid-basierten NHCs mit einer endocyclischen Sulfonylgruppe erwies sich die Orthanilsäure (2-Aminobenzolsulfonsäure) als eine geeignete Alternative zum Saccharin. Zusammen mit der isomeren Metanilsäure (3-Aminobenzolsulfonsäure) und der Sulfanilsäure (4-Aminobenzolsulfonsäure) findet sie, wie auch die analoge Anthranilsäure, bei der Darstellung von Azofarbstoffen Anwendung. In dem nachfolgenden Schema 4.29 ist der Syntheseweg des Benzothiadiaziniumsalzes **C.14<sup>H</sup>** dargestellt. Von dem Orthanilsäureamid ausgehend führte die Umsetzung mit Orthoameisensäuretriethylester zu einer Ringschlussreaktion unter der gleichzeitigen Eliminierung von drei Äquivalenten Ethanol.<sup>[157]</sup> Das dabei resultierende neutrale Benzothiadiazin-1,1-dioxid wurde anschließend in der Anwesenheit von Kaliumcarbonat mit Benzylbromid benzyliert.



Schema 4.29: Darstellung des Orthanilsäure-basierten NHC-Vorläufers **C.14<sup>H</sup>**.

Die Substitution des sekundären Aminprotons durch einen Benzylrest lieferte das ebenfalls neutrale Benzothiadiazin-4-benzyl-1,1-dioxid **4.67**. Im letzten Reaktionsschritt erfolgte die Quartärnisierung zum Benzothiadiaziniumsalz **C.14<sup>H</sup>**. Dafür wurde eine Suspension des neutralen Derivates und Methyltrifluormethansulfonat für drei Minuten in der Mikrowelle bei einer Temperatur von 100 °C bestrahlt. Nach erfolgter Aufarbeitung wurde der NHC-Vorläufer **C.14<sup>H</sup>** in Form eines farblosen Feststoffes isoliert und anschließend NMR-spektroskopisch, massenspektrometrisch und elementaranalytisch charakterisiert. Während der Benzothiadiazinheterocyclus in der Familie der *N*-heterocyclischen Carbene bisher noch völlig unbekannt ist, findet er insbesondere in der Pharmakologie als harntreibender Wirkstoff (Thiaziddiuretika) eine Anwendung. Als Beispiel sei an dieser Stelle das Hydrochlorothiazid genannt, das auch unter den Markennamen Disalunil<sup>®</sup> oder Esidrix<sup>®</sup> bekannt ist und ebenfalls auf einem Benzothiadiazin-1,1-dioxid-Heterocyclus basiert.

Die ersten Deprotonierungsversuche des Benzothiadiaziniumsalzes **C.14<sup>H</sup>** erfolgten mit der sterisch anspruchsvollen Base NaHMDS und in der Anwesenheit von elementarem Schwefel oder Selen. In keinem der beiden Reaktionsansätze konnte allerdings das entsprechende Harnstoffderivat isoliert werden. Auch die Massenspektrometrie lieferte keinen Existenzhinweis. Deutlich erfolgreicher verlief dagegen die Deprotonierung des NHC-Vorläufers **C.14<sup>H</sup>** mit Kalium-*tert*-butanolat (Schema 4.30). Das *in situ* erzeugte NHC **C.14** reagierte mit dem [M(cod)Cl]-Dimer (M = Rh oder Ir) zum Übergangsmetallkomplex **4.68** bzw. **4.69**.



Schema 4.30: Synthese und Reaktivität des Benzothiadiazin-basierten NHCs **C.14**.

Beide Reaktionsansätze wiesen starke Verunreinigungen auf und mussten zunächst säulenchromatografisch gereinigt werden. Während die Identifizierung der Nebenprodukte erfolglos blieb, wurde zumindest der Rhodiumkomplex **4.68** mit einer Ausbeute von 20 % als gelber Feststoff isoliert und anschließend vollständig charakterisiert. Die Aufreinigung des entsprechenden Iridiumkomplexes **4.69** ergab eine deutlich geringere Ausbeute, dessen Menge lediglich für die <sup>1</sup>H-NMR Spektroskopie und die Massenspektrometrie ausreichte. Zusätzlich wurde die Konstitution der beiden Übergangsmetallkomplexe **4.68** und **4.69** röntgendiffraktometrisch bestätigt. Die beiden dazugehörigen Molekülstrukturen sind in der nachfolgenden Abbildung 4.25 gegenübergestellt.

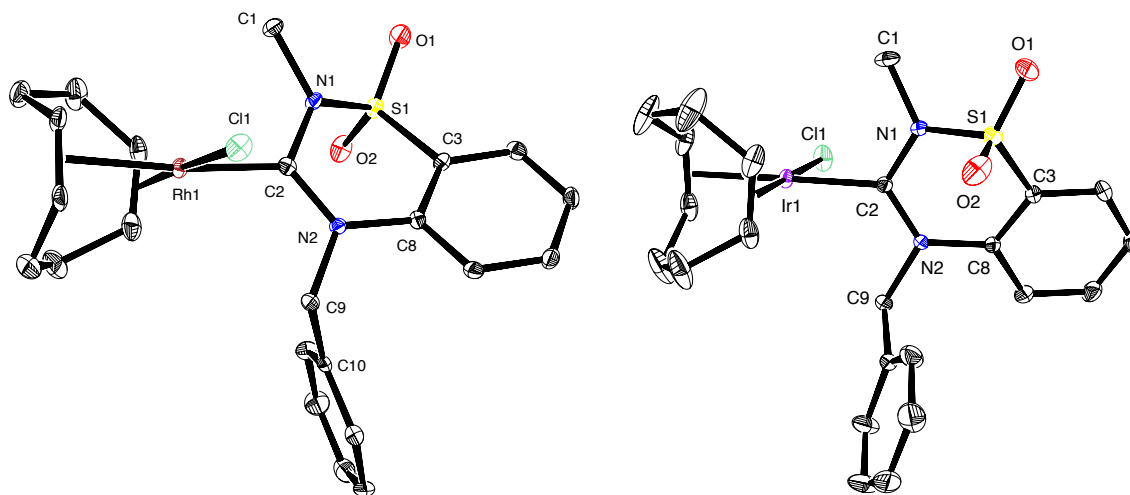


Abbildung 4.25: Molekülstruktur des Rhodium- **4.68** (links) und Iridiumkomplexes **4.69** (rechts). Die Protonen sind aus Gründen der Übersicht nicht abgebildet. Schwingungselipsoide für 35 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Beide Verbindungen kristallisieren in einer vergleichbaren Konstitution. Neben der leicht verzerrten, quadratisch-planaren Ligandenanordnung um das Rhodium(I)atom ist auch die zu dieser Ebene orthogonale Koordination des NHC-Ligand **C.14** zu erkennen. Die Carbenkohlenstoff-Übergangsmetallbindungen sind mit einer Länge von 199,2(3) pm (**4.68**) und 201,3(2) pm (**4.69**) im Gegensatz zu bereits literaturbekannten Verbindungen des Typs [(NHC)M(cod)Cl] (M = Rh: 200 - 205 pm und M = Ir: 201 - 210 pm) vergleichsweise kurz. Dem NHC-Liganden **C.14** kann somit im Umkehrschluss ein elektronenarmes Carbenzentrum zugeordnet werden. Auch die Bindungslängen von den Übergangsmetallatomen zu den Cyclooctadienliganden werden durch das NHC und das Chlorid unterschiedlich stark beeinflusst. Deutlich länger als die Bindungen in trans-Position zum Chloridliganden (**4.68**: 213,0(3) pm und 211,7(3) pm; **4.69**: 210,7(2) pm und 210,4(2) pm) fallen die zum NHC **C.14** trans-positionierten Bindungen aus (**4.68**: 222,8(3) pm und 222,5(3) pm; **4.69**: 218,4(2) pm und 219,7(2) pm). Dieser Bindungslängeneffekt ist auf die unterschiedliche Donorstärke der beiden Liganden zurückzuführen. Ein Vergleich zwischen der endocyclischen Sulfonamidbindung im Rhodiumkomplex **4.68** und der exocyclischen Variante in der Rhodiumverbindung **4.17** liefert einen entscheidenden Unterschied: Aufgrund einer deutlich kürzeren Schwefel-Stickstoffbindung von 166,2(2) pm übt die Sulfonylgruppe im NHC **C.14** einen deutlich stärkeren Elektronenzug auf das Stickstoffatom aus als im NHC-Liganden **C.4** mit einer S-N-Bindungslänge von 170,2(1) pm.

Der Dicarbonylkomplex **4.70** resultierte aus der Umsetzung einer Dichlormethanolösung des Rhodiumkomplexes **4.68** mit Kohlenmonoxid. Die Reaktionskontrolle erfolgte NMR-spektroskopisch. Neben einer vollständigen Charakterisierung führte eine Lösungsmitteldiffusion von *n*-Hexan in eine Chloroformlösung der Rhodiumverbindung **C.70** zu Einkristallen, die für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignet waren. Die entsprechende Molekülstruktur ist in der anschließenden Abbildung 4.26 dargestellt.



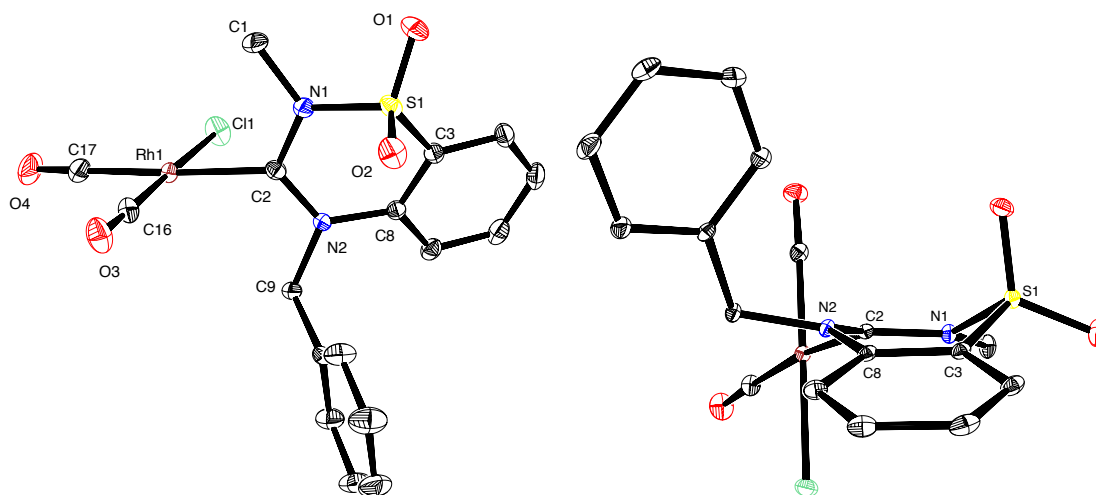


Abbildung 4.26: Molekülstruktur der Rhodiumverbindung **4.70** im Festkörper. Die Protonen sind aus Gründen der Übersicht nicht abgebildet. Schwingungselipsoide für 35 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Wie bereits die beiden Cyclooctadienkomplexe **4.68** und **4.69** verfügt auch der Dicarboxylkomplex **4.70** über ein verzerrt quadratisch-planar koordiniertes Rhodiumatom. Desweiteren führt der stärkere  $\pi$ -Akzeptorcharakter des Carbonylliganden mit 207,1(2) pm zu einer längeren Rhodium-Carbenkohlenstoffatombindung als das Cyclooctadien im Rhodiumkomplex **4.68** (199,2(3) pm). Im Umkehrschluss sorgt das NHC **C.14** als schwächerer Donorligand mit 190,9(2) pm (C17-O4) für eine längere Rhodium-Carbonylbindung als das Chlorid mit 185,1(2) pm (C16-O3). Anders als beim Anthranilsäure-basierten NHC **3.14**, wo der Pyrimidinheterocyclus im Festkörper nahezu vollständig planar ist, weist der Thiadiazinheterocyclus im NHC **C.14** eine Wannenkonformation auf, wie anhand der rechten Molekülstrukturdarstellung in der Abbildung 4.26 deutlich wird.

Der elektronische Einfluss der Sulfonylgruppe auf das Carbenkohlenstoffatom und die Reaktivität des NHC-Liganden **C.14** wird nachfolgend mit dem Anthranilsäure-basierten NHC **3.14** und dem Hydrochinazolin-basierten NHC **L.4** verglichen. Alle relevanten Daten sind in der Tabelle 4.4 zusammengefasst. Die Reaktivitäten der beiden für den Vergleich herangezogenen NHC-Liganden **3.14** und **L.4** wurden bereits in einer Veröffentlichung aus unserem Arbeitskreis behandelt.<sup>[92]</sup> Von dem nicht-funktionalisierten Chinazolinderivat **L.4** mit einem TEP-Wert von 2055  $\text{cm}^{-1}$  ausgehend führt die elektronenziehende Carbonylgruppe in dem Anthranilsäure-basierten NHC **3.14** zu einer Erhöhung des TEP-Wertes um 6  $\text{cm}^{-1}$  auf 2061  $\text{cm}^{-1}$ . Die IR-spektroskopische Messung einer Dichlormethanolösung des Dicarboxylkomplexes **4.70** liefert zwei charakteristische Carbonylstreckschwingungsbanden bei 2092  $\text{cm}^{-1}$  und 2015  $\text{cm}^{-1}$ . Umgerechnet resultiert für den NHC-Liganden **C.14** ein um nochmals 2  $\text{cm}^{-1}$  erhöhter TEP-Wert von 2063  $\text{cm}^{-1}$ . Die mit dem höheren TEP-Wert einhergehende geringere Gesamtdonorstärke ist auf ein elektronenärmeres Carbenzentrum zurückzuführen, das sich ebenfalls in der chemischen Verschiebung des Carbenkohlenstoffatomsignals widerspiegelt. In dem  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum des jeweiligen [(NHC)Rh(CO)<sub>2</sub>Cl]-Komplexes liefert das Carbenkohlen-

stoffatom im NHC-Liganden **L.4** ein Signal bei einer chemischen Verschiebung von 208 ppm. Die elektronenziehende Carbonyl- bzw. Sulfonylgruppe in den NHCs **3.14** bzw. **C.14** führen dagegen zu einem tieffeldverschobenen Signal bei jeweils 213 ppm.

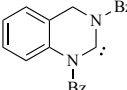
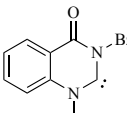
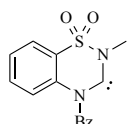
	NHC	TEP [cm <sup>-1</sup> ] <sup>(a)</sup>	$\delta^{13}\text{C}$ [ppm] <sup>(b)</sup>	$^1J_{\text{CH}}$ [Hz] <sup>(c)</sup>	Rh-C [pm] <sup>(d)</sup>
<b>L.4</b> <sup>[92]</sup>		2055	208	203	205,5(3) <sup>[158]</sup>
<b>3.14</b> <sup>[92]</sup>		2061	213	211	202,6(4)
<b>C.14</b>		2063	213	212	199,2(3)

Tabelle 4.4: (a) Aus dem [(NHC)Rh(CO)<sub>2</sub>Cl]-Komplex berechnet. (b) Chemische Verschiebung des Carbenkohlenstoffatoms im [(NHC)Rh(CO)<sub>2</sub>Cl]-Komplex. (c) Kopplungskonstante der <sup>13</sup>C-Satelliten im <sup>1</sup>H-NMR Spektrum des NHC-Vorläufersalzes. (d) Rhodium-Carbenkohlenstoffatombindungslänge im [(NHC)Rh(cod)Cl]-Komplex.

Wie bereits zuvor erwähnt wurde, ermöglicht die  $^1J_{\text{CH}}$  Kopplungskonstante der NHC-Vorläuferverbindungen eine Quantifizierung der  $\sigma$ -Donorstärke des entsprechenden NHC-Liganden. Aufgrund einer vergleichsweise geringen Konstante von 203 Hz für das benzanellierte Pyrimidiniumsalz **L.4**<sup>H</sup> kann dem NHC **L.4** ein starker  $\sigma$ -Donorcharakter zugeordnet werden, der nahezu mit dem des 3,4,5,6-Tetrahydropyrimidin-2-ylidens (200 Hz)<sup>[39]</sup> übereinstimmt. Die beiden funktionalisierten NHC-Vorläufer **3.14**<sup>H</sup> und **C.14**<sup>H</sup> deuten zwar mit 211 Hz und 212 Hz auf eine geringere  $\sigma$ -Donorstärke der zugehörigen NHCs **3.14** und **C.14** hin, die allerdings im Gegensatz zu anderen NHC-Liganden<sup>[39]</sup> (200 - 230 Hz) immer noch vergleichsweise stark ausgeprägt ist. Eine Quantifizierung der  $\pi$ -Akzeptorstärke des NHCs **C.14** anhand der <sup>77</sup>Se-NMR Spektroskopie blieb aufgrund der nicht erfolgreichen Isolierung des entsprechenden Selenoharnstoffderivates aus. Die aus dem hohen TEP-Wert resultierende geringe Gesamtdonorstärke lässt jedoch in Kombination mit dem starken  $\sigma$ -Donorcharakter auf einen ebenfalls starken  $\pi$ -Akzeptorcharakter schließen. Eine Vermutung, die durch den anschließenden Bindungslängenvergleich bestätigt wird.

In den meisten [(NHC)Rh(cod)Cl]-Komplexen weist die Rhodium-Carbenkohlenstoffbindung eine Länge zwischen 200 und 205 pm auf.<sup>[35,93,97]</sup> Besonders elektronenarme NHCs können zu einer deutlich kürzeren Bindung führen. Der entsprechende Rhodiumkomplex des Oxalamid-basierten NHCs **3.11**<sup>Mes</sup> beispielsweise verfügt mit 194,2(3) pm über die kürzeste literaturbekannte Rhodium-Carbenkohlenstoffbindungslänge überhaupt. Weitere elektronenarme Vertreter wie der 5-Nitro-1,2,4-Triazol-basierte NHC-Ligand **3.25** mit 198,9(2) pm<sup>[103]</sup> oder das kationische, Cp\*Ru-funktionalisierte

Benzimidazolyriden mit  $199,8(10)$  pm<sup>[159]</sup> weisen ebenfalls Bindungslängen unterhalb von 200 pm auf. Ein eindeutiger Trend wird auch bei einem Bindungslängenvergleich der drei in der Tabelle 4.4 gegenübergestellten NHC-Liganden deutlich. Mit  $205,5(3)$  pm ist die längste der drei Rhodium-NHC-Bindungen erwartungsgemäß dem nicht-funktionalisierten NHC-Liganden **L.4** zuzuordnen. Eine deutlich kürzere Bindung resultiert bereits für das Anthranilsäure-basierte NHC **3.14** mit  $202,6(4)$  pm. Im Vergleich zu der Carbonylgruppe verfügt die Sulfonylgruppe im entsprechenden Orthansäure-basierten NHC **C.14** über einen noch stärkeren elektronenziehenden Einfluss auf das Carbenzentrum, wie die nochmals deutlich kürzere Rhodium-NHC-Bindung von  $199,2(3)$  pm im Rhodiumkomplex **4.68** bestätigt.

### 4.3 Triazolonyriden als Chelatligand in Iridium(III)-Komplexen

Eine kleine Zusammenstellung von literaturbekannten, NHC-basierten Ir(III)-Cyclometallierungsreaktionen lieferte bereits das Unterkapitel 3.3. Die cyclometallisierenden NHC-Liganden koordinierten dabei entweder über beide Carbenzentren eines Bis-NHC-Liganden oder über ein Carbenzentrum und einen Stickstoff-gebundenen Arylsubstituenten (in Form eines Carbanionliganden) an das Übergangsmetallatom. Die dafür benötigte C-H-Bindungsaktivierung ist in der Regel auf eine oxidative Addition zurückzuführen. Von allen im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Triazol-basierten NHC-Liganden erwies sich lediglich das Triazolonyriden **C.9** für die Synthese von cyclometallierten Iridium(III)-komplexen geeignet.<sup>9</sup> Im Gegensatz zu dem NHC-Liganden **3.36**, der nach der Koordination an das Iridiumatom bereits bei Raumtemperatur eine oxidative Addition zum Iridium(III)komplex **3.37** eingeht, ist der entsprechende [(**C.9**)Ir(cod)Cl]-Komplex **4.41** unter vergleichbaren Bedingungen stabil. Eine räumliche Annäherung einer der beiden ortho-Arylprotonen an das zentrale Übergangsmetallatom im Festkörper, wie es beispielsweise im [(**3.36**)Rh(cod)Cl]-Komplex **3.38** der Fall ist, wurde weder in den Molekülstrukturen der Iridiumkomplexe **4.41** und **4.43** noch in der des Rhodiumkomplexes **4.42** beobachtet. Wird die Reaktionstemperatur einer Toluolsuspension des Iridiumkomplexes **4.41** allerdings auf  $110$  °C erhöht reicht die Aktivierungsenergie für eine intramolekulare CH-Bindungsaktivierung aus. Die gelbe Eduktsuspension geht zunächst in eine klare gelbe Lösung über, bevor das Produkt als hellgelber Feststoff ausfällt. Eine vollständige Charakterisierung des Produktkomplexes widerlegte jedoch die vermeintliche Existenz des in dem Schema 4.31 dargestellten Hydridkomplexes und bestätigte stattdessen das gemischte Ir(I)-Ir(III)-Dimer **4.71**. Die <sup>1</sup>H-NMR Spektren des Eduktes **4.41** und des Produktes **4.71** sind auf der nächsten Seite gegenübergestellt.

<sup>9</sup> Die meisten der in diesem Unterkapitel erzielten Ergebnisse wurden in Zusammenarbeit mit Patrick Konietzny im Rahmen seiner Bachelorarbeit generiert.<sup>[170]</sup> Für die Hilfe und zahlreichen Diskussionen möchte ich mich nochmals bedanken.

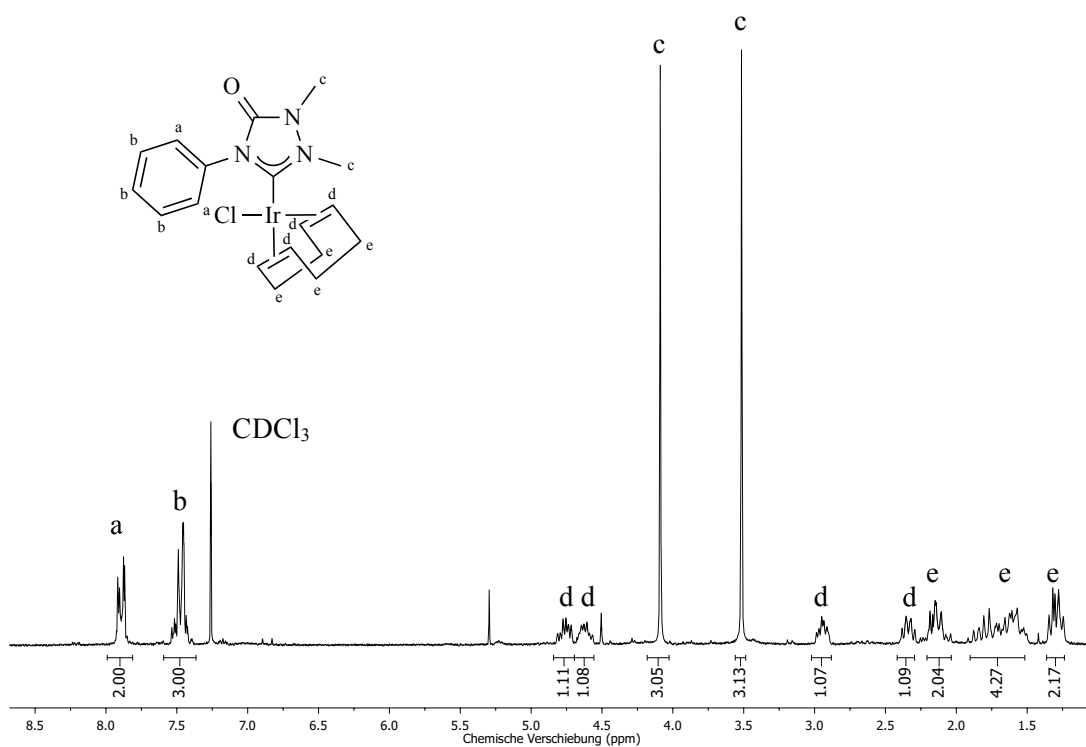


Abbildung 4.27:  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum des Iridium(I)-Komplexes 4.41.

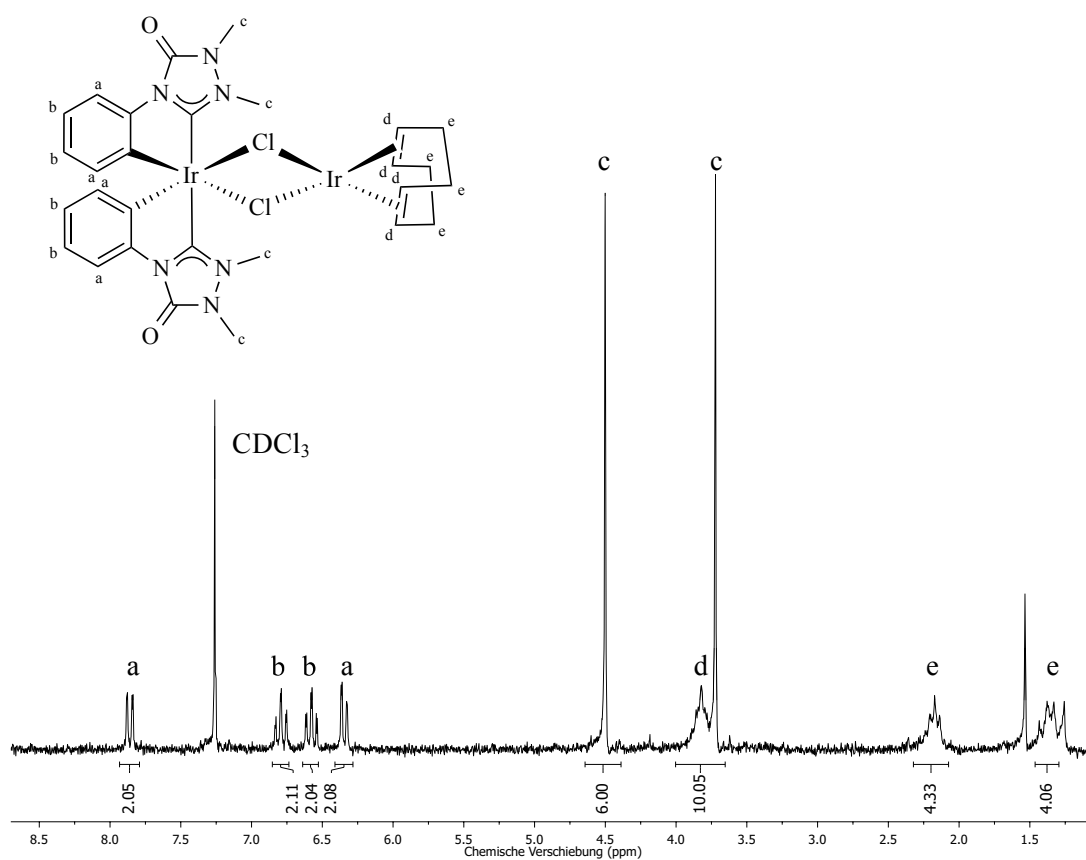
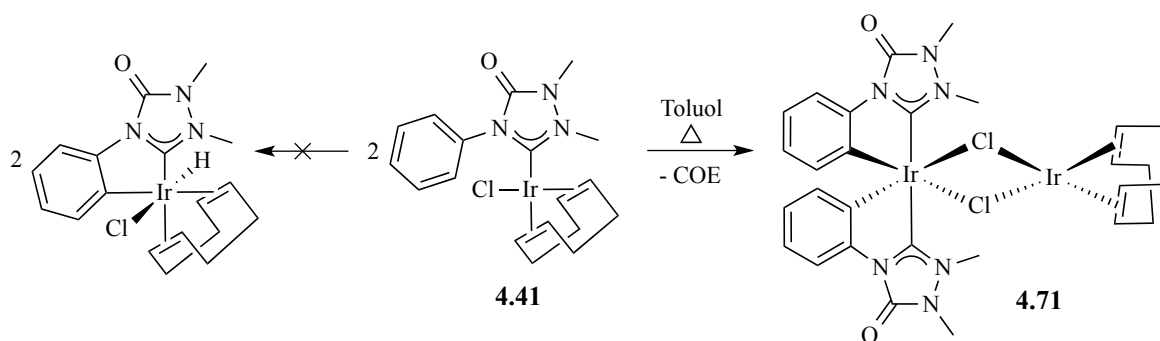


Abbildung 4.28:  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum des Iridium(I)-Iridium(III)-Dimers 4.71.



Schema 4.31: Darstellung des gemischten Ir(I)-Ir(III)-Dimers 4.71.

Im  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum des Iridium(I)komplexes **4.41** ist das am meisten tieffeldverschobene Signal bei einer chemischen Verschiebung von 7,90 ppm und mit einem Integral von zwei den beiden ortho-positionierten Arylprotonen zuzuordnen. Die restlichen drei aromatischen Protonen liefern zwei weitere Signale, die sich allerdings beide bei einer chemischen Verschiebung von 7,48 ppm überlagern. Der Iridiumkomplex **4.41** weist aufgrund des unsymmetrischen NHC-Liganden **C.9** die Punktgruppe  $C_1$  auf. Die sieben Signale des Cyclooctadienliganden im  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum spiegeln die geringe Molekülsymmetrie wider. Deutlich symmetrischer fällt dagegen das  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum des gemischten Ir(I)-Ir(III)-Dimers **4.71** aus. Aufgrund der Punktgruppe  $C_2$  liefern beide Chelatliganden (**C.9** $\wedge$ **Ph**) lediglich einen Signalsatz. Durch die Cyclometallierungsreaktion ist eine Rotation des Phenylsubstituenten nicht mehr möglich, wodurch für die vier Arylprotonen auch insgesamt vier Signale resultieren. Das am stärksten entschirmte Signal bei  $\delta = 7,86$  ppm ist vermutlich nach wie vor dem ortho-Arylproton zuzuordnen. Mit Kopplungskonstanten von  $^3J_{\text{HH}} = 7,8$  Hz und  $^4J_{\text{HH}} = 1,4$  Hz spaltet das Signal zum Dublett eines Dubletts auf. Über dasselbe Kopplungsmuster verfügt auch das meta-Arylproton in direkter Nachbarschaft zu dem koordinierten carbanionischen Kohlenstoffatom mit einer chemischen Verschiebung von 6,35 ppm. Die restlichen beiden Arylprotonen spalten bei  $\delta = 6,79$  ppm und 6,58 ppm als Multiplett auf, dessen Muster an ein Dublett eines Triplets erinnert. Auch der Cyclooctadienligand liefert aufgrund der erhöhten Symmetrie nur noch drei Signale mit jeweils einem Integral von vier. Die Signallagen weichen dabei nur geringfügig von denen des [Ir(cod)Cl]-Dimers ab. In einem für Hydridliganden typischen Bereich von -60 ppm bis 0 ppm wurde kein Signal detektiert, sodass die Existenz des Hydridkomplexes als mögliches Nebenprodukt bei den gegebenen Reaktionsbedingungen ausgeschlossen werden kann. Dennoch lässt die Konstitution des Ir(I)-Ir(III)-Dimers **4.71** vermuten, dass der Hydridkomplex während der C-H-Bindungsaktivierung als Zwischenstufe entsteht. Trotz eines nicht aufgeklärten Reaktionsmechanismus wird dennoch klar, dass während der Reaktion eine NHC-Ligandenübertragung von einem Iridiumatom auf ein anderes erfolgt. GC-MS-Untersuchungen der Reaktionslösung bestätigten außerdem die Existenz des Nebenproduktes Cycloocten, das während der Reaktion aus dem eliminierten Cyclooctadien und dem ebenfalls formal eliminierten Wasserstoff resultiert. Eine Lösungsmitteldiffusion zwischen *n*-Hexan

und einer Dichlormethanlösung des Dimers **4.71** lieferte Einkristalle, die für eine röntgendiffraktometrische Messung geeignet waren. Die daraus erhaltene Molekülstruktur lieferte einen endgültigen Konstitutionsbeweis und ist in der nachfolgenden Abbildung 4.29 dargestellt. Deutlich zu erkennen ist die verzerrt oktaedrische Umgebung des Iridium(III)atoms (18 Valenzelektronen), das wiederum über zwei verbrückte Chloridliganden mit dem quadratisch-planar umgebenen Iridium(I)atom (16 Valenzelektronen) verbunden ist. Die beiden Carbenzentren der Chelatliganden **C.9<sup>Ph</sup>** sind zueinander trans-orientiert, wobei der C2a-Ir1-C2b-Bindungswinkel  $168,9(4)^\circ$  beträgt und mit bereits literaturbekannten NHC-Iridium(III)-Dimerverbindungen übereinstimmt.<sup>[108]</sup> Während der Phenylsubstituent im Iridiumkomplex **4.41** um  $64^\circ$  von der Planarität des Heterocycluses abweicht, ist er im Dimer **4.71** aufgrund der zusätzlichen Koordination an das Iridiumatom nahezu komplanar.

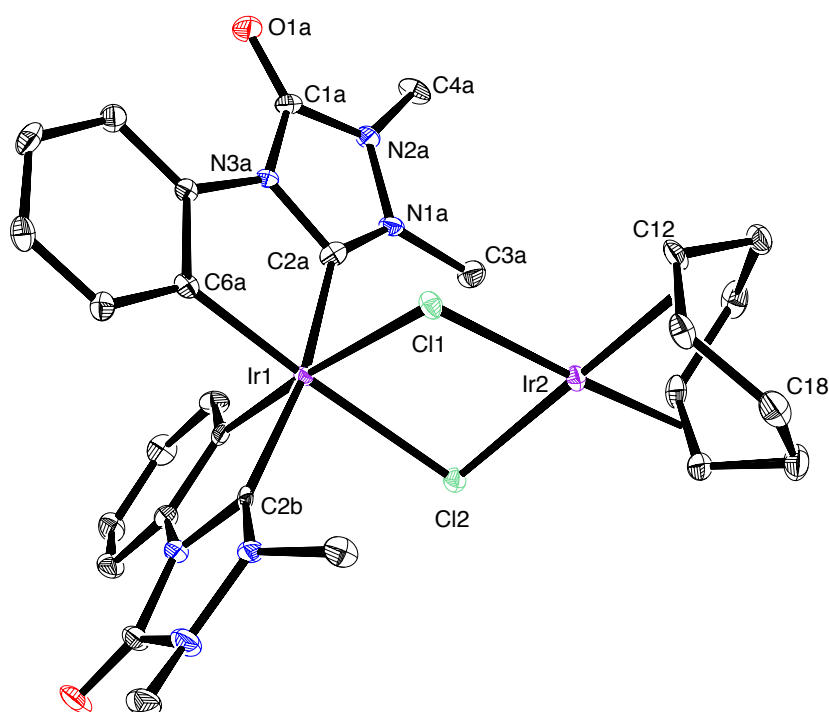
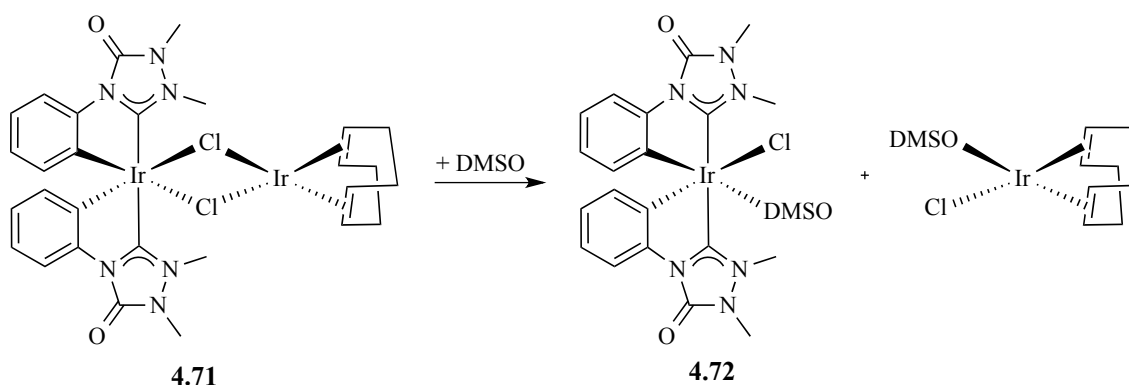


Abbildung 4.29: Molekülstruktur des gemischten Ir(I)-Ir(III)-Dimers **4.71** im Festkörper. Die Protonen sind aus Gründen der Übersicht nicht abgebildet. Schwingungselipsoide für 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Die NHC-Iridiumbindungen in der Dimerverbindung **4.71** liefern mit 205,3(1) pm (C2a-Ir1) und 202,6(1) pm (C2b-Ir1) keinen gravierenden Unterschied zu der entsprechenden Bindungslänge des Eduktkomplexes **4.41** mit 202,8(3) pm (C2-Ir1). Auch die Phenyl-Iridiumbindungen liegen mit 202,9(1) pm (C6a-Ir1) und 202,7(1) pm (C6b-Ir1) in derselben Größenordnung. Deutliche Längenunterschiede kommen dagegen bei einem Vergleich der vier Iridium-Chloridbindungen zum Vorschein. Als stärkere Donoren führen die anionischen Chelatliganden (**C.9<sup>Ph</sup>**) zu längeren Bindungen (Ir1-Cl1: 254,0 pm; Ir1-Cl2: 253,7 pm) als der neutrale Cyclooctadienligand (Ir2-Cl1: 239,0 pm; Ir2-Cl2: 240,2 pm).

Der analoge Rhodiumkomplex **4.40** wurde anschließend denselben Reaktionsbedingungen ausgesetzt. Das resultierende  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum liefert neben den Eduktsignalen einen weiteren Signalsatz, der aufgrund der Signalverschiebungen und Aufspaltungen durchaus dem gemischten Rh(I)-Rh(III)-Dimer zuzuordnen ist. Eine Isolierung dieser Verbindung blieb allerdings erfolglos. Auch eine Verlängerung der Reaktionszeit führte nicht zu einer Umsatzerhöhung. Die Substitution des Cyclooctadienliganden durch zwei Carbonylmoleküle lieferte den Dicarboxylkomplex **4.43**, für den trotz einer Temperaturerhöhung keine Cyclometallierungsreaktion beobachtet wurde. Für diesen Verlust verantwortlich könnte entweder der fehlende und möglicherweise notwendige olefinische Ligand sein oder die aufgrund der elektronenziehenden Carbonylliganden für eine oxidative Addition nicht mehr ausreichende Elektronendichte am Iridiumatom.

Das gemischte Iridiumdimer **4.71** erwies sich gegenüber nukleophilen Verbindungen als besonders empfindlich. Während nicht-kordinierende Lösungsmittel wie Chloroform eine für mehrere Tage ausreichende Stabilität gewährleisteten, erfolgte in kordinierenden Lösungsmitteln wie Dimethylsulfoxid bereits nach wenigen Minuten eine vollständige Dimerspaltung. Die zugehörige Reaktionsgleichung ist in dem nachfolgenden Schema 4.32 dargestellt.



Schema 4.32: Reaktivität des gemischten Ir(I)-Ir(III)-Dimers gegenüber DMSO.

Bei dem Iridium(III)-DMSO-Komplex **4.72** handelt es sich um einen farblosen Feststoff. Der gleichzeitig entstehende Iridium(I)-DMSO-Komplex wurde dagegen nicht isoliert und während der Aufarbeitung verworfen. In der nachfolgenden Abbildung 4.30 ist das  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum des DMSO-Komplexes **4.72** in  $\text{DMSO-d}_6$  dargestellt. Der koordinierte DMSO-Ligand wird dabei sofort durch ein deuteriertes Molekül substituiert und liefert aus diesem Grund als nicht-kordinierter Ligand lediglich ein Singulett bei einer chemischen Verschiebung von 2,54 ppm und einem Integral von sechs. In deuteriertem Chloroform dagegen liefert der koordinierte DMSO-Ligand erwartungsgemäß zwei Signale mit jeweils einem Integral von drei. Der DMSO-Ligand sorgt in dem Iridiumkomplex **4.72** mit der Punktgruppe  $C_1$  für einen Symmetrieverlust, der sich im NMR-Spektrum bemerkbar macht.

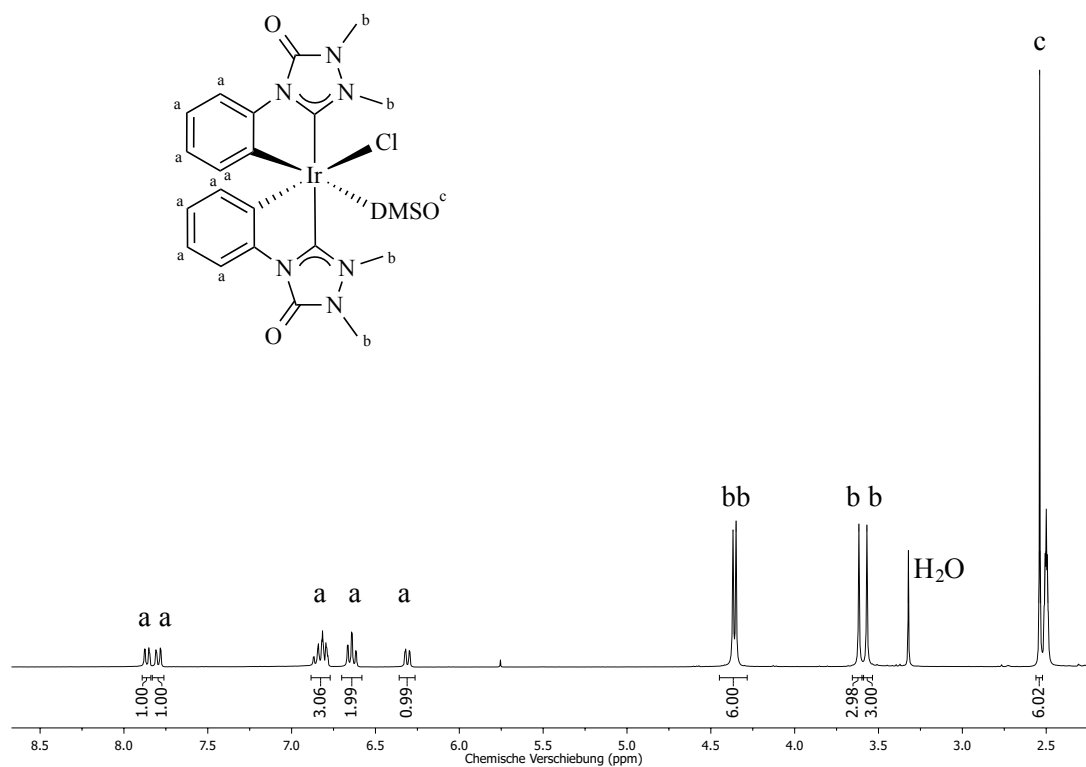


Abbildung 4.30:  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum des DMSO-Iridium(III)-Komplexes 4.72.

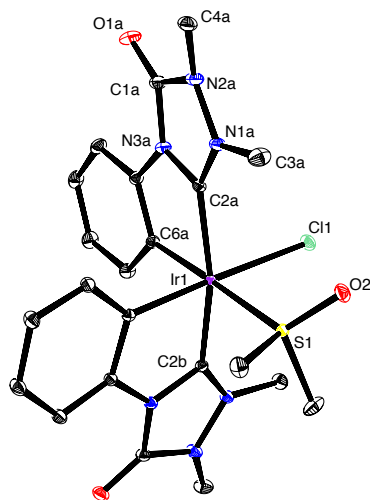


Abbildung 4.31: Molekülstruktur des DMSO-Komplexes 4.72 im Festkörper. Die Protonen und ebenfalls kristallisierten DMSO-Moleküle sind aus Gründen der Übersicht nicht abgebildet. Schwingungselipsoide für 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit

Die beiden trans-koordinierten Chelatliganden ( $\text{C.9}^{\text{Ph}}$ ) sind aufgrund der geringeren Symmetrie nicht mehr äquivalent und liefern in dem abgebildeten NMR-Spektrum (Abbildung 4.30) zwei separate Signalsätze. Während sich fünf der insgesamt acht Arylprotonensignale überlagern, sind alle vier unterschiedlichen Methylsignale deutlich zu erkennen. Mit einer chemischen Verschiebung von



7,86 ppm und 7,80 ppm weisen erneut die Signale der beiden ortho-ständigen Arylprotonen die stärkste Tieffeldverschiebung auf. Eine Lösungsmitteldiffusion zwischen Diethylether und einer DMSO-Lösung des Dimers **4.71** lieferte die für die Einkristallstrukturanalyse benötigten Einkristalle des DMSO-Komplexes **4.72**. Die zugehörige Molekülstruktur ist in der Abbildung 4.31 dargestellt. Neben der erneuten verzerrt-oktaedrischen Koordination der Liganden um das Iridium(III)atom ist ebenfalls die tetraedrische Koordination des DMSO-Moleküls über das freie Elektronenpaar am Schwefelatom zu erkennen. Im Vergleich zur Molekülstruktur des Dimers **4.71** wurden allerdings keine nennenswerten Änderungen der Bindungslängen und Bindungswinkel festgestellt.

Die durch das DMSO hervorgerufene spontane Spaltungsreaktion lässt auf eine mögliche Darstellung von Iridium(III)komplexen des Typs  $[(C.9^{\wedge}Ph)_2Ir(N^{\wedge}N)]^+X^-$  bzw.  $[(C.9^{\wedge}Ph)_2Ir(C^{\wedge}N)]$  schließen. Bei einer Umsetzung des Iridiumdimers **4.71** mit beispielsweise 2,2'-Bipyridin oder 2-Phenylpyridin wäre allerdings aufgrund des Iridium(I)fragmentes lediglich eine maximale Ausbeute von 50 % möglich. Als eine deutlich effizientere Ausgangsverbindung würde sich dagegen das reine Iridium(III)-Dimer  $[(C.9^{\wedge}Ph)_2IrCl]_2$  erweisen, für dessen Konfiguration insgesamt 21 unterschiedliche Isomere existieren. Die nachfolgende Tabelle 4.5 liefert einen Überblick aller Kombinationsmöglichkeiten.

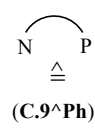
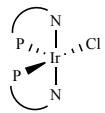
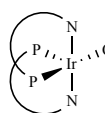
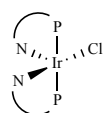
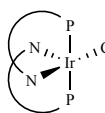

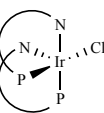
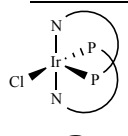
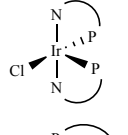
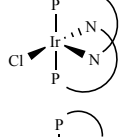
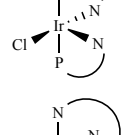
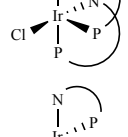
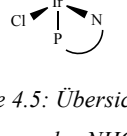
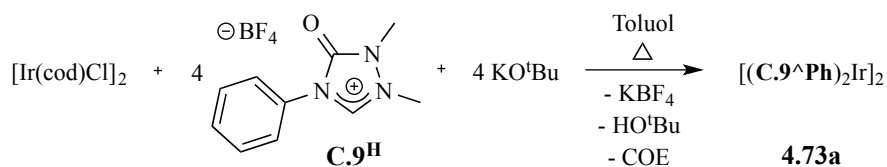
 (C.9 <sup>∧</sup> Ph)	 1Δ	 1Λ	 2Δ	 2Λ	 3Δ	 3Λ
 1Δ	1	2	3	4	5	6
 1Λ	2	7	8	9	10	11
 2Δ	3	8	12	13	14	15
 2Λ	4	9	13	16	17	18
 3Δ	5	10	14	17	19	20
 3Λ	6	11	15	18	20	21

Tabelle 4.5: Übersicht aller mit dem Triazolone-Liganden (C.9<sup>∧</sup>Ph) theoretisch möglicher Ir(III)-Dimerverbindungen, wobei das NHC mit einem N und der Phenylligand mit einem P abgekürzt ist. Enantiomerenpaare sind durch Pfeile kenntlich gemacht. Zugehörige Punktgruppen: D<sub>2</sub> (rot), C<sub>2h</sub> (blau), C<sub>2</sub> (grün), C<sub>1</sub> (schwarz) und C<sub>s</sub> (pink).

Die Reduzierung auf das Monomerfragment  $[(C.9^{\wedge}Ph)_2IrCl]$  liefert für die beiden Chelatliganden sechs unterschiedliche Koordinationsmöglichkeiten, wodurch insgesamt 36 Dimerkombinationen zustande kommen. Da allerdings 15 Kombinationen zu identischen Dimerverbindungen führen, wird die Anzahl letztendlich auf die in der Tabelle 4.5 dargestellten und durchnummerierten 21 Isomere reduziert. Enantiomere Dimerverbindungen sind zusätzlich mit einem Pfeil gekennzeichnet. Von den 21 Dimerverbindungen weisen vier die Punktgruppe  $D_2$  (rot), zwei die Punktgruppe  $C_{2h}$ , sechs die Punktgruppe  $C_2$  (grün), acht die Punktgruppe  $C_1$  und ein Isomer die Punktgruppe  $C_s$  auf.

Für die Darstellung der Iridiumverbindung **4.73a** wurde das  $[Ir(cod)Cl]$ -Dimer zusammen mit vier Äquivalenten des Triazoloniumsalzes **C.9<sup>H</sup>** und einem leichten Überschuss Kalium-*tert*-butanolat in Toluol bei 110 °C gerührt (Schema 4.33). Nach der Aufarbeitung des Reaktionsansatzes wurde das Produkt in Form eines beigeen Feststoffs isoliert. Die im Gegensatz zu dem gemischten Iridiumdimer **4.71** erhöhte Symmetrie des Iridium(III)dimers **4.73a** spiegelt sich in den zugehörigen NMR Spektren wieder, die für alle vier Chelatliganden (**C.9<sup>H</sup>**) einen einzigen Signalsatz liefern. Bei einem Vergleich mit den in der Tabelle 4.5 aufgezählten Verbindungen kommen für das Dimer somit lediglich die Isomere mit der Punktgruppe  $D_2$  (Isomer 1, 7, 12 und 16) oder die mit der Punktgruppe  $C_{2h}$  (Isomer 2 und 13) in Frage.



Schema 4.33: Darstellung des Ir(III)-Dimers **4.73a**.

Eine endgültige Zuordnung und Konstitutionsbestätigung gelang schließlich anhand der Röntgenkristallstrukturanalyse. Den dafür benötigten Einkristall lieferte das langsame Verdampfen einer gesättigten Chloroformlösung des Dimers **4.73a**. Die in der Abbildung 4.32 dargestellte Molekülstruktur bestätigt die *trans*-Orientierung von jeweils zwei der vier NHC-Liganden. Aufgrund der drei zueinander orthogonal stehenden C2-Drehachsen ist der Verbindung **4.73a** die Punktgruppe  $D_2$  zuzuordnen. Ob nun ausschließlich das zur Molekülstruktur gehörige Isomer 7 entstanden ist oder ob ein Enantiomeregemisch aus den beiden Isomeren 1 und 7 vorliegt ist dagegen unklar.

Die Iridium-Kohlenstoffbindungsängen der vier Chelatliganden liegen in einem Bereich zwischen 201,7 pm und 203,4 pm. Die verzerrt-oktaedrische Koordination wird anhand des C2a-Ir1-C2b-Winkels von 167,32(6) ° und des C2c-Ir2-C2d-Winkels von 168,54(6) ° deutlich. Auch die zueinander *cis*-orientierten Arylliganden weichen mit 94,61(6) ° (C6a-Ir1-C6b) und 94,82(6) ° (C6c-Ir2-C6d) geringfügig von einer idealen oktaedrischen Anordnung ab. Die vier Bindungsängen der Chloridbrücken liegen in einem typischen Bereich zwischen 248,8 pm und 252,0 pm.

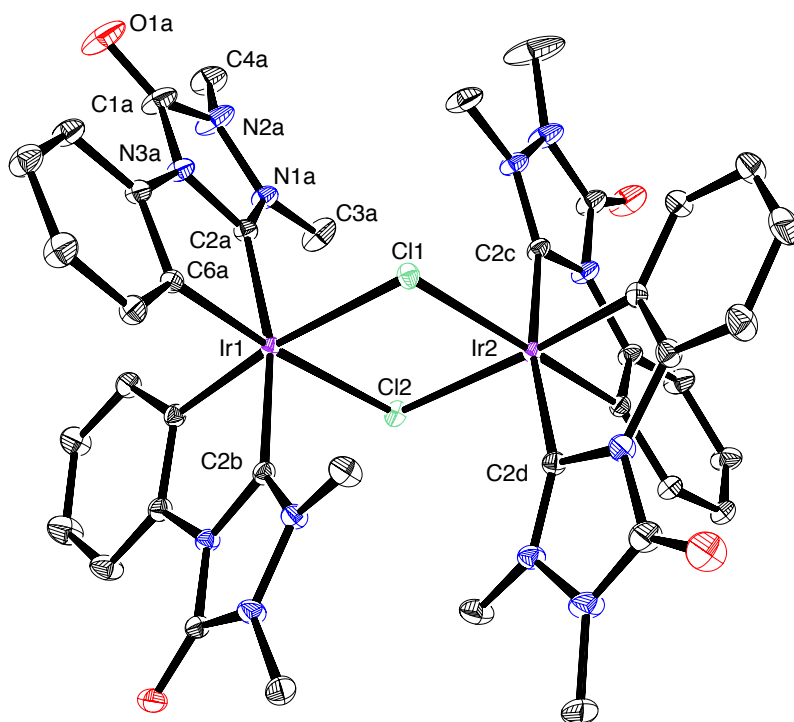
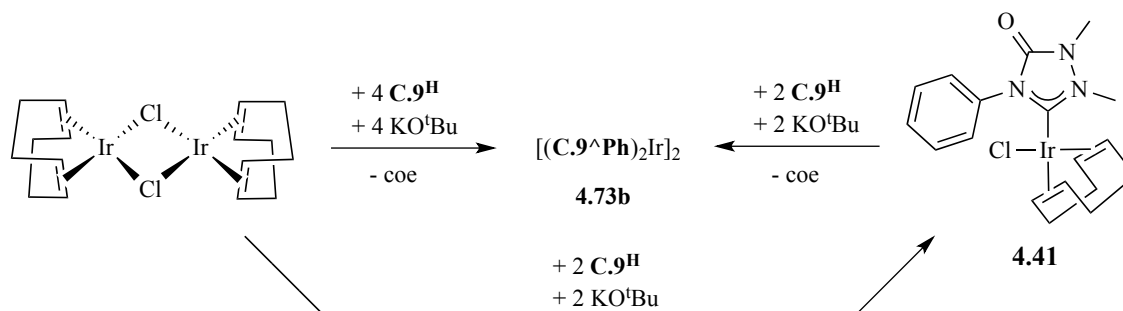


Abbildung 4.32: Molekülstruktur des Iridium(III)-Dimers **4.73a** im Festkörper. Die Protonen und ebenfalls kristallisierten Chloroformmoleküle sind aus Gründen der Übersicht nicht abgebildet. Schwingungselipsoide für 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit

Bemerkenswerterweise verfügt das während der Reaktion verwendete Lösungsmittel über einen entscheidenden Einfluss auf den Reaktionsmechanismus und die damit verbundene Produktbildung. Während eine Umsetzung in dem nicht-koordinierenden Lösungsmittel Toluol zu der Bildung des Iridium(III)dimers **4.73a** führt, wurde mit dem polareren Lösungsmittel 2-Ethoxyethanol stattdessen ein anderes Isomer **4.73b** isoliert.

Die unterschiedliche Produktbildung kann eventuell auf eine während der Reaktion erfolgte Koordination des Lösungsmittels an das Übergangsmetallatom zurückgeführt werden. Aufgrund der temporär besetzten Koordinationsstelle wird die Bildung eines anderen Isomers bevorzugt.

Die Synthese des Iridium(III)-Dimers **4.73b** erfolgte mit zwei unterschiedlichen Reaktionsansätzen. Einerseits wurde der Iridium(I)komplex **4.41** mit einem weiteren Äquivalent des Triazoloniumsalzes **C.9<sup>H</sup>** und der Base Kalium-*tert*-butanolat versetzt. Die Reaktion erfolgte in 2-Ethoxyethanol bei einer Temperatur von 135 °C für 16 Stunden. Als eine ebenfalls geeignete Ausgangsverbindung erwies sich für die Darstellung des Iridium(III)-dimers **4.73b** andererseits auch das bereits bei der Synthese des Iridiumkomplexes **4.41** verwendete Iridium(I)-dimer. Dabei erfolgte die Umsetzung allerdings mit vier Äquivalenten des Triazoloniumsalzes **C.9<sup>H</sup>**. Die verwendete Base und die Reaktionsbedingungen blieben dagegen unverändert. Beide Reaktionsansätze lieferten nach der Aufarbeitung ein identisches <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum, das in der nachfolgenden Abbildung 4.33 dargestellt ist.



Schema 4.34: Synthesemethoden zur Darstellung des Iridium(III)dimers **4.73b**.

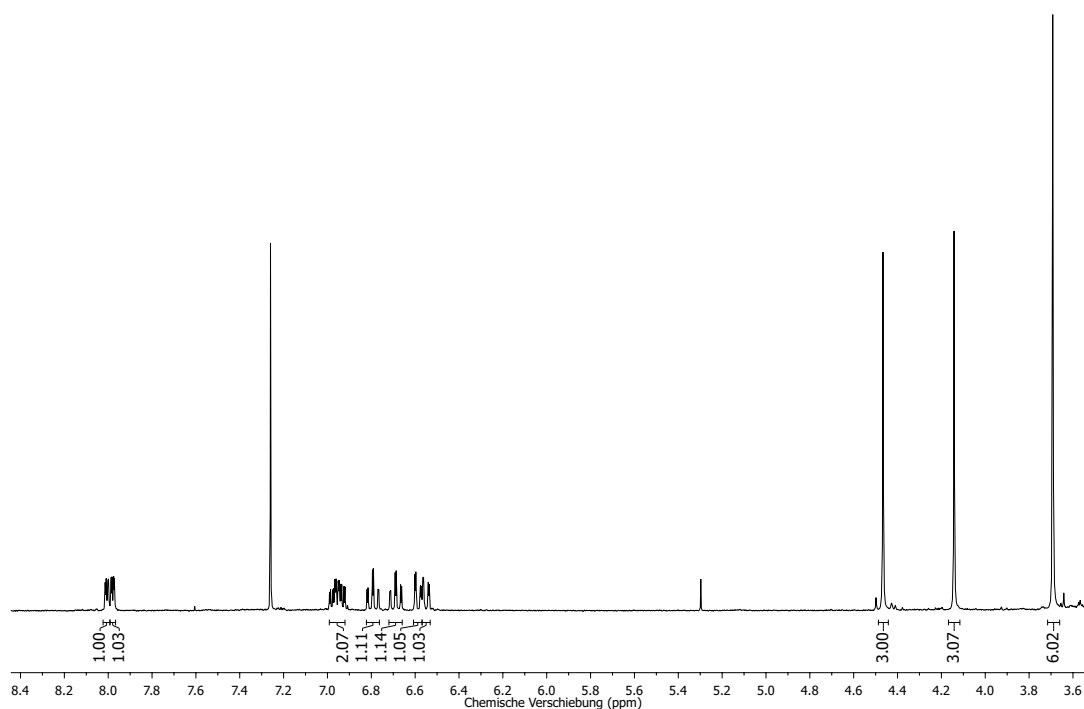


Abbildung 4.33:  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum des Iridium(III)dimers **4.73b**.

Im Gegensatz zu dem  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum des Iridium(III)dimers **4.73a**, das für alle vier Chelatliganden (**C.9<sup>H</sup>**) aufgrund der zugehörigen Punktgruppe  $D_2$  lediglich einen Signalsatz liefert, sind in dem entsprechenden  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum der Dimerverbindung **4.73b** zwei Signalsätze vorhanden die allerdings ein und derselben Verbindung zugeordnet werden können. Während das Aufspaltungsmuster der Signale mit denen des Dimers **4.73a** übereinstimmt, unterscheiden sich die chemischen Verschiebungen deutlich. Die Überlagerung von zwei Methylsignalen bei  $\delta = 3,69$  ppm wird durch das entsprechende  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum bestätigt, das für alle Methylgruppen insgesamt vier separate Signale liefert. Aufgrund des vorliegenden NMR Spektrums kommen für das Dimer **4.73b** von allen theoretisch möglichen Dimerverbindungen nur die mit der Punktgruppe  $C_2$  (Isomer 3, 4, 8, 9, 19 und 21) oder das Isomer 20 mit der Punktgruppe  $C_s$  in Frage. Eine genaue Zuordnung mit Hilfe der entsprechenden Röntgenkristallstrukturanalyse steht jedoch noch aus.

# Kapitel 5: Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit behandelt die Substanzklasse der *N*-heterocyclischen Carbene. Konkret thematisiert sie die Synthese und Reaktivität von neuartigen NHCs basierend auf dem Strukturmotiv einer Amidbindung. Unter Berücksichtigung der Konstitution eines NHCs existieren dafür lediglich zwei Möglichkeiten: Einerseits die exocyclische Variante, in der die Amidbindung ein Teil des Stickstoffsubstituenten ist, und andererseits die endocyclische Variante mit der Amidbindung als Bestandteil des Heterocyclus. Beide Bindungsmodi wurden anhand einer Carbon- und einer Sulfonsäureamidbindung separat voneinander untersucht.

Im ersten Ergebnisteil (Kapitel 4.1) wurde die Aufmerksamkeit der exocyclischen Amidbindung gewidmet. Neben einer sterischen Abschirmung des reaktiven Carbenzentrums, bestätigten bereits zahlreiche Arbeiten einen ebenfalls beachtlichen elektronischen Einfluss der Stickstoffsubstituenten auf die Reaktivität des Carbens. In diesem Zusammenhang wurden bisher lediglich die ortho-, meta- und para-Positionen der Arylsubstituenten variiert. Eine ausführliche Studie über den Einfluss einer direkt an das Stickstoffatom gebundenen, elektronenziehenden Amidfunktionalität erfolgte erstmals in dieser Arbeit. Die dafür verwendeten NHC-Liganden sind in der Abbildung 5.1 dargestellt. Sowohl in dem Carbonsäureamid-basierten NHC **C.1** als auch in dem Sulfonsäureanalogon **C.3** sind die einzigartigen sterischen Eigenschaften des Ferrocenylrestes mit der elektronenziehenden Kraft der Carbonyl- bzw. Sulfonylgruppe vereint. Als Vergleichsverbindung diente das bereits literaturbekannte und nicht-funktionalisierte NHC **C.5**.

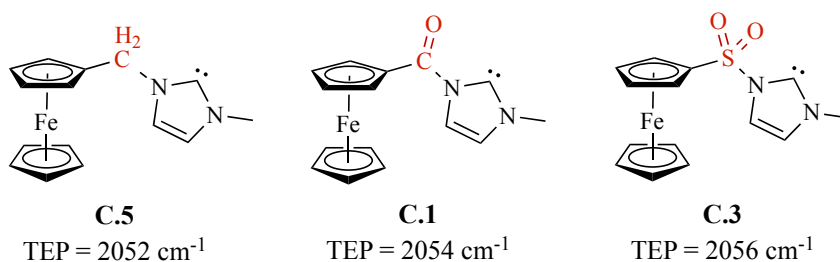


Abbildung 5.1: Einfluss der Amidbindung auf die Gesamtdonorstärke des NHC-Liganden.

Wegen einer starken Hydrolyseempfindlichkeit der Carbonsäureamidbindung erfolgten die meisten Synthesen mit dem Sulfonsäureamid-basierten NHC **C.3**. Neben dem Harnstoff- (**4.8**), Thioharnstoff- (**4.10**) und Selenoharnstoffderivat (**4.12**) wurden auch Übergangsmetallkomplexe des NHC-Liganden **C.3** mit Kupfer (**4.14**), Nickel (**4.15**), Rhodium (**4.16** und **4.20**) und Iridium (**4.18** und **4.22**) isoliert

und charakterisiert. Ein Vergleich der Gesamtdonorstärke bestätigt den elektronenziehenden Einfluss der Amidbindungen. Vom nicht-funktionalisierten NHC **C.5** ausgehend ( $\text{TEP} = 2052 \text{ cm}^{-1}$ ) führt die Carbonylgruppe im NHC **C.1** mit  $2054 \text{ cm}^{-1}$  und die Sulfonylgruppe im NHC **C.3** mit  $2056 \text{ cm}^{-1}$  zu einer deutlichen Abnahme der Gesamtdonorstärke. Einen übereinstimmenden, jedoch vergleichsweise schwächer ausgeprägten Trend lieferten die entsprechenden Benzimidazolylidene **C.2**, **C.4** und **C.6**. Mit dem von Scherowsky im Jahr 1970 synthetisierten Ditosyl-Benzimidazolylidene zählen die beiden Carbene **C.3** und **C.4** zu den bisher einzigen literaturbekannten Sulfonsäureamid-basierten NHCs.

Aufgrund der negativen Ladung handelt es sich bei dem Cyclopentadienyling im NHC **C.3** um einen vergleichsweise elektronenreichen Substituenten, der den Elektronenzug der Sulfonylgruppe absättigt und diesen auf den Heterocyclus somit verringert. Dieser Substituenteneinfluss wurde anhand der in der Abbildung 5.2 dargestellten NHCs untersucht. Bereits der Toly substituent im NHC **C.7** sorgt mit einem TEP-Wert von  $2057 \text{ cm}^{-1}$  für eine geringere Gesamtdonorstärke. Trotz des +M-Effekts führt die geringere Elektronendichte des nun neutralen Substituenten zu einer abnehmenden Elektronenzugabsättigung der Sulfonylgruppe. Unmittelbar nach der Veröffentlichung dieser Ergebnisse erfolgten zwei Publikationen aus dem Arbeitskreis Sato und Oi, die sich ebenfalls mit dieser Thematik befassten. Während eine der beiden Arbeiten die Ergebnisse des NHC-Liganden **C.7** bestätigte, beschäftigte sich die andere mit der Synthese und Reaktivität des NHCs **L.1**. Durch den elektronenziehenden -M-Effekts der Nitrogruppe in ortho-Position wird die Elektronendichte des Phenylsubstituenten im Gegensatz zu dem +I-Effekt der para-ständigen Methylgruppe im NHC **C.7** nochmals verringert. Der zusätzliche Elektronenzug spiegelt sich in einem erneut höheren TEP-Wert von  $2059 \text{ cm}^{-1}$  wieder. Über die geringste Gesamtdonorstärke in der Reihe verfügt der NHC-Ligand **C.8** mit einem TEP-Wert von  $2061 \text{ cm}^{-1}$ . Mit lediglich einem +I-Effekt sättigt die Methylgruppe den Elektronenzug der Sulfonylgruppe am wenigsten ab.

Von dem nicht-funktionalisierten NHC **C.5** ausgehend sorgt der Elektronenzug der Sulfonylgruppe für eine Erhöhung des TEP-Wertes um vier Wellenzahlen. Des Weiteren kann die Gesamtdonorstärke über den Amidsubstituenten gesteuert werden, wodurch eine nochmalige Erhöhung um insgesamt vier Wellenzahlen möglich ist.

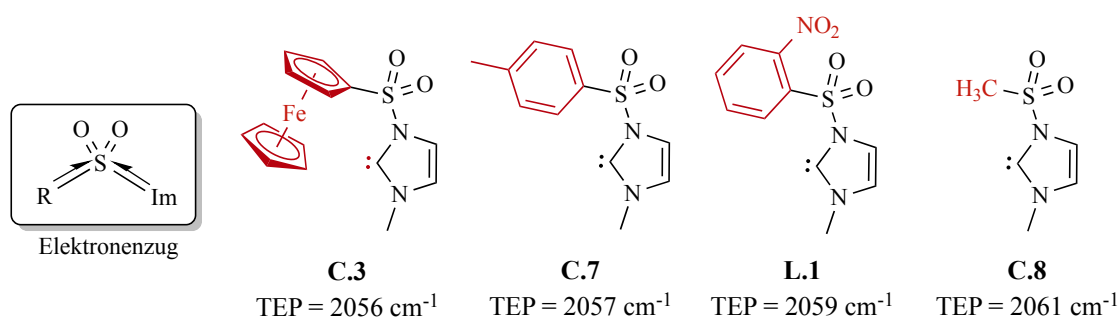


Abbildung 5.2: Einfluss des Amidsubstituenten auf die Gesamtdonorstärke des NHC-Liganden.

Im zweiten Ergebnisteil der Arbeit (Kapitel 4.2) lag der Fokus auf NHCs mit einer endocyclischen Amidbindung. Im Gegensatz zu der exocyclischen Variante sind in der Literatur bereits zahlreiche endocyclische Carbonsäureamid-basierte NHC-Liganden mit einem Imidazolidin-, Pyrimidin-, 1,3,5-Triazin- oder 1,3-Diazepinheterocyclus bekannt. Völlig unbeachtet blieb dagegen der Triazolheterocyclus, mit dem sich schließlich die vorliegende Arbeit ausführlich auseinandersetzt. Das 4-Phenylsemicarbazid erwies sich dabei als geeignete Ausgangsverbindung. Eine Cyclisierungsreaktion mit zwei anschließenden Alkylierungen lieferte das Triazoloniumsalz **C.9<sup>H</sup>**. Der mittels Deprotonierung *in situ* erzeugte NHC-Ligand **C.9** (siehe Abbildung 5.4) wurde durch die Zugabe von geeigneten Abfangreagenzien stabilisiert. Neben der Isolierung des Thioharnstoff- (**4.37**) und Selenoharnstoffderivates (**4.38**) gelang auch die Synthese unterschiedlicher Komplexverbindungen der Übergangsmetalle Nickel (**4.39**), Rhodium (**4.40** und **4.42**) und Iridium (**4.41** und **4.43**). Der Triazoloniumligand **C.9** zeichnete sich neben der umfangreichen Koordinationschemie auch durch eine hervorragende Kristallisierbarkeit aus. Acht der insgesamt elf Verbindungen wurden zusätzlich röntgendiffraktometrisch charakterisiert. Trotz eines schwachen  $\pi$ -Akzeptorcharakters ( $\delta(^{77}\text{Se}) = 137$  ppm) ist dem NHC-Liganden **C.9** mit einem TEP-Wert von  $2060\text{ cm}^{-1}$  dennoch eine vergleichsweise geringe Gesamtdonorstärke und im Umkehrschluss ein ebenfalls schwacher  $\sigma$ -Donorcharakter zuzuordnen.

Eine Cyclisierungsreaktion des 1,5-Diphenylcarbazids dagegen führte zu dem neutralen Betain **C.10<sup>2H</sup>**, das neben einer delokalisierten positiven Ladung im Formamidiniumfragment zusätzlich über eine delokalisierte negative Ladung im Amidrückgrat verfügt. Mit insgesamt vier reaktiven Zentren zeichnete sich das Betain **C.10<sup>2H</sup>** als ein vielseitiger NHC-Vorläufer aus. Die Deprotonierung des Betains erfolgte dabei vermutlich zunächst an der sekundären Amingruppe. Eine anschließende Protonenwanderung überführte schließlich das resultierende anionische Triazoliumsalz **C.10<sup>CH</sup>** in den NHC-Liganden **C.10<sup>NH</sup>**. Durch die Zugabe von elementarem Selen bzw. Kohlenstoffdisulfid stabilisierte sich das *in situ* erzeugte NHC zu dem Selenoharnstoffderivat **4.44** bzw. zu dem Dithiocarboxylat **4.46**. Aufgrund einer sehr schwachen NHC-CS<sub>2</sub>-Bindung kann das Dithiocarboxylat **4.46** ebenfalls als eine NHC-Vorläuferverbindung betrachtet werden. Eine thermische Behandlung in siedendem THF führte unter Abspaltung der CS<sub>2</sub>-Gruppe zunächst zu dem freien NHC **C.10<sup>NH</sup>**, das in der Gegenwart von elementarem Schwefel zu dem Thioharnstoffderivat **4.47** weiter reagierte. Eine Umsetzung mit Übergangsmetallkomplexen blieb mit dieser Methode erfolglos.

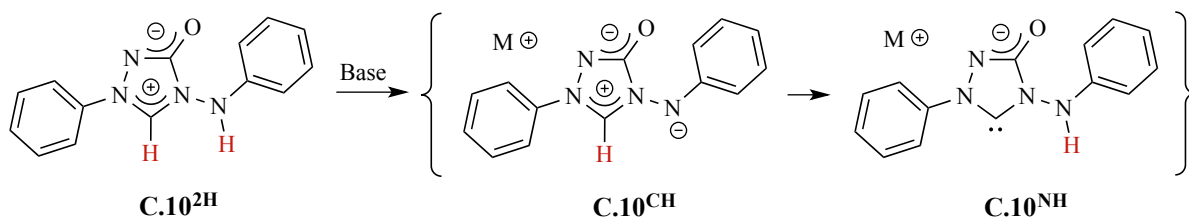


Abbildung 5.3: Vermutete Deprotonierung des Betains **C.10<sup>2H</sup>** zum anionischen NHC-Liganden **C.10<sup>NH</sup>**.

Bei einer Deprotonierung der betainischen Verbindung **C.10<sup>2H</sup>** in der Anwesenheit des [Rh(cod)Cl]-Dimers resultierte der Rhodiumkomplex **4.48**. Dabei koordinierte der Triazololigand jedoch nicht wie zunächst erwartet über das Carbenzentrum des NHCs **C.10<sup>NH</sup>** an das Rhodiumatom, sondern stattdessen als N,O-Chelatligand in Form der während der Deprotonierung vermuteten Zwischenstufe **C.10<sup>CH</sup>**. Erstaunlicherweise ging die Koordination eines zusätzlichen Liganden, wie zum Beispiel Triphenylphosphan oder das Chlorid eines Ammoniumsalzes, an das Rhodiumatom des 16-Valenzelektronenkomplexes **4.48** mit einer gleichzeitigen Umlagerungsreaktion des Chelatliganden **C.10<sup>CH</sup>** zum NHC-Liganden **C.10<sup>NH</sup>** einher. Eine Identifizierung der daraus resultierenden Rhodiumkomplexe des Typs [(NHC)Rh(cod)X] erfolgte anhand der im <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR Spektrum erkennbaren Kopplung des Carbenkohlenstoffatoms zum Rhodiumatom.

Nach der erfolgreichen Deprotonierung des Betains **C.10<sup>2H</sup>** zum anionischen NHC-Liganden **C.10<sup>NH</sup>** wurde das Augenmerk auf die Funktionalisierung des NHC-Rückgrates gerichtet. Aufgrund einer über die Amidbindung delokalisierten negativen Ladung war sowohl die Alkylierung des Sauerstoff- als auch des Stickstoffatoms möglich. Bei der Umsetzung in der Mikrowelle mit Methyltrifluormethansulfonat führte eine selektive Methylierung des Sauerstoffatoms zu dem Triazoliumsalz **C.11<sup>H</sup>**. Eine Methylierung des Stickstoffatoms zum Triazoloniumsalz **C.12<sup>H</sup>** erfolgte dagegen bei einer Reaktion des Betains **C.10<sup>2H</sup>** mit Methyljodid bei 70 °C. Nach einer vollständigen Charakterisierung der beiden NHC-Vorläufer wurde die Reaktivität der entsprechenden neutralen NHCs untersucht und mit den beiden NHC-Liganden **C.9** und **C.10<sup>NH</sup>** verglichen: Über die größte Gesamtdonorstärke verfügt erwartungsgemäß das anionische NHC **C.10<sup>NH</sup>** mit einem TEP-Wert von 2050 cm<sup>-1</sup>. Die Funktionalisierung des Sauerstoffatoms zum Iminoether-basierten NHC **C.11** führt dagegen zu einem Verlust der negativen Ladung. Eine damit verbundene Abnahme der Gesamtdonorstärke macht sich durch einen höheren TEP-Wert von 2058 cm<sup>-1</sup> bemerkbar. Mit einem TEP-Wert von 2063 cm<sup>-1</sup> ist dem Triazoloni-basierten NHC **C.12** die geringste Gesamtdonorstärke zuzuschreiben. Dafür verantwortlich ist die Methylierung des Stickstoffatoms, die neben dem Verlust der negativen Ladung zu einer zusätzlichen elektronenziehenden Carbonylgruppe im resultierenden Amidrückgrat führt.

Durch einfache Rückgratmodifizierungen des anionischen NHC-Liganden **C.10<sup>NH</sup>** konnten die elektronischen Eigenschaften des Carbenzentrums verändert werden. Der enorme Unterschied wird durch eine TEP-Wertvarianz von insgesamt 13 cm<sup>-1</sup> deutlich.

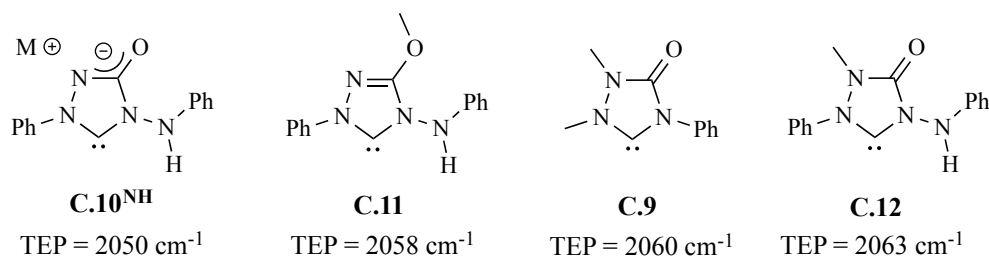


Abbildung 5.4: Zusammenstellung der in dieser Arbeit synthetisierten Triazolylidene.



Im Rahmen dieser Arbeit war außerdem die Synthese des ersten literaturbekannten Benzothiadiazin-basierten NHC-Liganden **C.14** erfolgreich. Das dafür benötigte Vorläufersalz **C.14<sup>H</sup>** wurde von Orthanilsäureamid ausgehend über drei Stufen dargestellt. Die Deprotonierung erfolgte mit der Base Kalium-*tert*-butanolat und in der Anwesenheit des [M(cod)Cl]-Dimers (M = Rh, Ir). Die Übergangsmetallkomplexe **4.68** und **4.69** wurden isoliert und vollständig charakterisiert. Die Einkristallstrukturanalysen beider Verbindungen bestätigten einen nicht-planaren Heterocyclus. Das Einleiten von Kohlenmonoxid in eine Dichlormethanlösung des Rhodiumkomplexes **4.68** führte zur Bildung des entsprechenden Dicarbonylkomplexes **4.70**. Mit einem umgerechneten TEP-Wert von  $2063\text{ cm}^{-1}$  zählt das Benzothiadiazin-basierte Carben **C.14** zu den elektronenärmsten literaturbekannten NHCs.

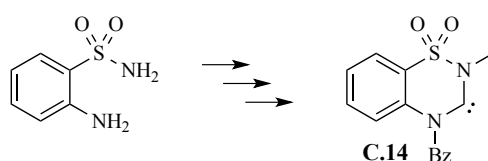


Abbildung 5.5: Darstellung des ersten Benzothiadiazin-basierten NHCs **C.14**.

In dem letzten Ergebnisteil der Arbeit (Kapitel 4.3) wurde die Reaktivität der zuvor dargestellten NHC-Liganden bezüglich einer Cyclometallierungsreaktion an Iridium untersucht. Dabei etablierte sich das NHC **C.9** als vielversprechende Ausgangsverbindung. Eine CH-Bindungsaktivierung der ortho-ständigen Protonenbindung des Phenylsubstituenten führte aufgrund einer oxidativen Addition mit einer anschließenden Eliminierung von Cycloocten zu den beiden cyclometallierten Dimerverbindungen **4.71** und **4.73**. Als entscheidend erwies sich bei der Synthese das Verhältnis zwischen dem NHC-Liganden **C.9** und der Anzahl der Iridiumatome. Während ein 1:1-Verhältnis zur Bildung der Verbindung **4.71** führte, bei der es sich um das erste literaturbekannte gemischte Ir(I)-Ir(III)-Dimer handelt, erfolgte die Darstellung des reinen Ir(III)-Dimers mit zwei Äquivalenten des NHCs **C.9** pro Iridiumatom. Für die Bindungsaktivierung war in beiden Fällen eine Reaktionstemperatur von  $110\text{ °C}$  nötig. Die Dimerverbindungen **4.71** und **4.73a** wurden außerdem durch Röntgenkristallstrukturanalysen charakterisiert.

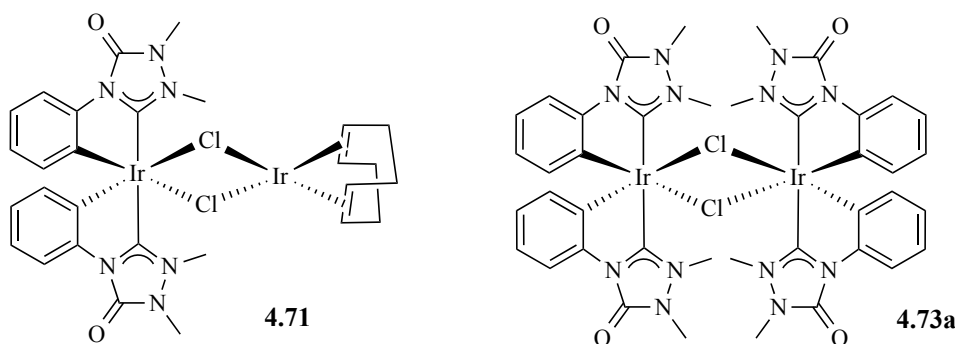
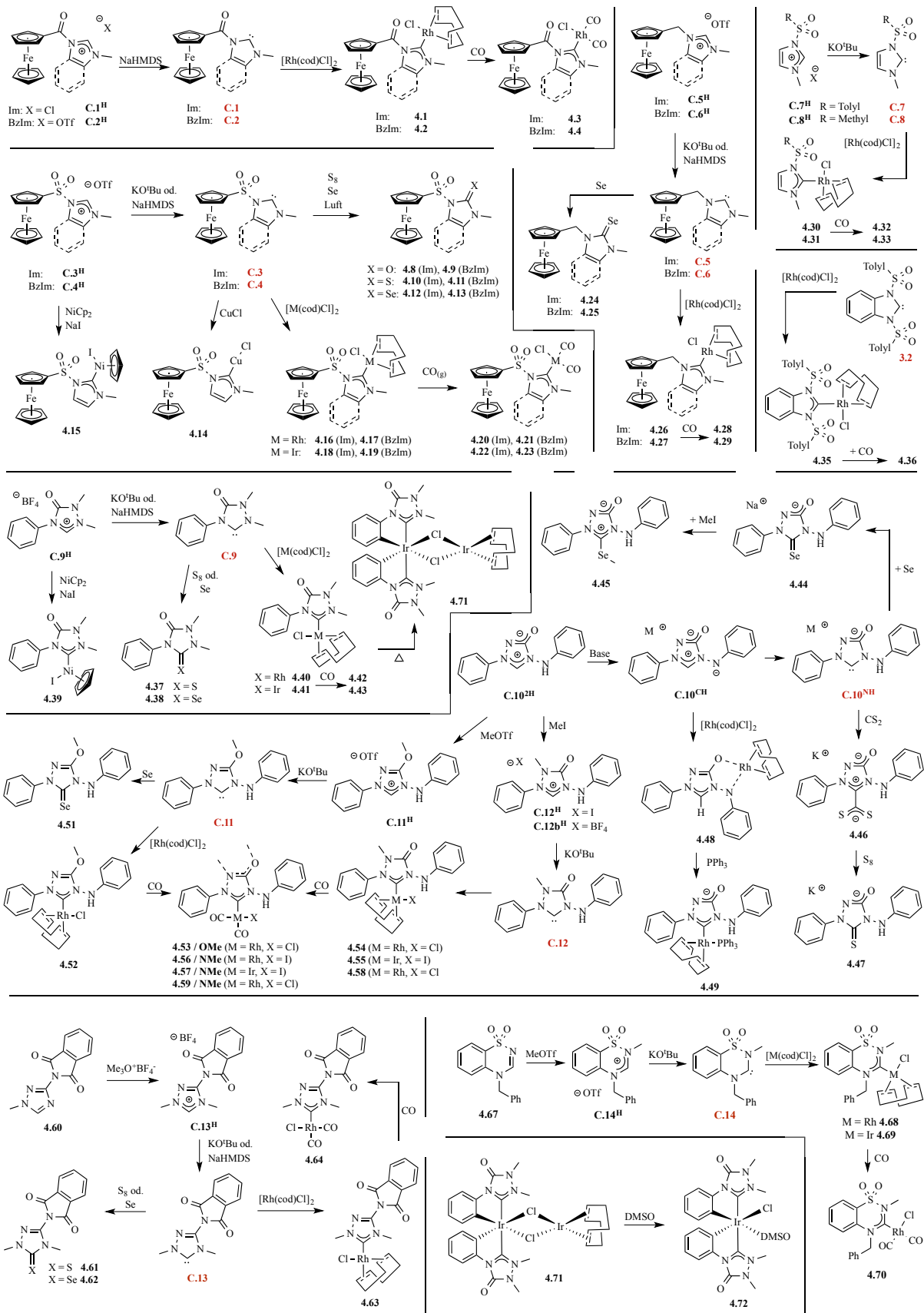


Abbildung 5.6: Gemischtes Ir(I)-Ir(III)-Dimer **4.71** und reines Ir(III)-Dimer **4.73a**.



## Kapitel 6: Summary

The present PhD thesis deals with a class of fascinating compounds: the *N*-heterocyclic carbenes. More precisely, it is focused on the synthesis and reactivity of new NHCs based on the amide structural motif. There are only two different possibilities to combine the NHC framework with an amide: On the one hand the exocyclic version with the amide as a part of the nitrogen substituent, and on the other hand the endocyclic one where the amide is a part of the backbone structure. Both cases were investigated with a carboxamide and a sulfonamide group.

In the first part of the work (chapter 4.1) focus was on the exocyclic amide functionality. Previous scientific work already revealed that beside a steric stabilization of the reactive carbene center the nitrogen substituents in NHCs also exert a significant electronic influence. However, in these publications the influence was only investigated by functionalisation in ortho, meta or para position of the aryl substituents. In contrast, the present work provides a detailed study about the effect of an electron withdrawing amide on the reactivity of the NHC. Thereby the amide is directly connected to the heterocyclic nitrogen atom, as is the case in the two NHCs **C.1** and **C.3** (Figure 6.1). Both ligands combine the unique steric property of the ferrocenyl substituent with the electron withdrawing effect of the carbonyl or sulfonyl group. The non-functionalised NHC **C.5** has been covered in the literature for a long time and was synthesized to serve as a comparison.

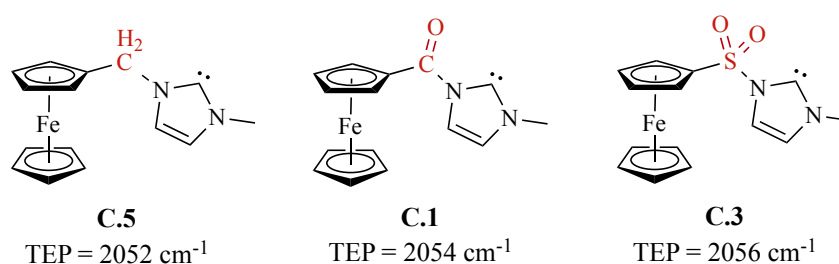


Figure 6.1: Influence of the electron withdrawing effect on the overall donor strength (TEP).

Due to a susceptibility of the carboxamide group against hydrolysis most of the following syntheses were performed with the sulfonamide based NHC **C.3**. The versatile reactivity led to the synthesis of different compounds. Beside the urea (**4.8**), thiourea (**4.10**) and selenourea derivative (**4.12**) also transition metal complexes with copper (**4.14**), nickel (**4.15**), rhodium (**4.16** and **4.20**) and iridium (**4.18** and **4.22**) were isolated and fully characterized by NMR spectroscopy, mass spectrometry and elemental analysis. The electron withdrawing effect of the amide group was confirmed by the Tolman

electronic parameter (TEP), a convenient scale to quantify the overall donor strength of a NHC ligand. With regard to the non-functionalised NHC **C.5** ( $\text{TEP} = 2052 \text{ cm}^{-1}$ ) a decreased overall donor strength was observed for the NHC ligands **C.1** ( $\text{TEP} = 2054 \text{ cm}^{-1}$ ) and **C.3** ( $\text{TEP} = 2056 \text{ cm}^{-1}$ ) due to the influence of the carbonyl and sulfonyl group. A comparable but certainly less pronounced trend was also confirmed for the benzimidazolylidenes **C.2**, **C.4** and **C.6**. With the exception of the ditosyl-benzimidazolylidene **3.2** reported by Scherowsky the two carbenes **C.3** and **C.4** are the first documented NHCs with a sulfonamide group in literature.

Due to a negative charge the cyclopentadienyl ring of the ferrocenyl substituent can be classified as an electron rich ligand. Conversely, the donating ability reduced the electron withdrawing effect of the sulfonyl group with the consequence of an electron richer heterocycle. This influence was investigated by variation of the substituents as can be seen in Figure 6.2. Already the NHC ligand **C.7** shows a slightly higher TEP value of  $2057 \text{ cm}^{-1}$ . The reduced overall donor strength can be explained by a less electron donating ability of the neutral tolyl substituent and consequently an increased electron withdrawing effect of the sulfonyl group. Immediately after the publication of these results the working group of Sato and Oi presented two publications which treated the same topic. While one of the two papers confirmed the results presented for the NHC ligand **C.7**, the other dealt with the synthesis and reactivity of the NHC **L.1**. In contrast to the electron pushing methyl group in the NHC **C.7** the electron withdrawing effect of the nitro group reduces the electron density in the phenyl substituent and furthermore the overall donor capacity of the NHC **L.1** leading to a higher TEP value of  $2059 \text{ cm}^{-1}$ . The weakest donor in the present compilation is the NHC **C.8** with a TEP value of  $2061 \text{ cm}^{-1}$ . In comparison to the other substituents the methyl group features the lowest donating effect on the electron withdrawing sulfonyl group.

The influence of an exocyclic sulfonyl group on the reactivity of the corresponding NHC proved to be significant. In comparison to the non-functionalised NHC **C.5** the additional sulfonyl group in carbene **C.3** leads to a TEP value shift of four wavenumbers. The donor capacity can also be influenced by the choice of the substituent and resulted in an additional difference of four wavenumbers.

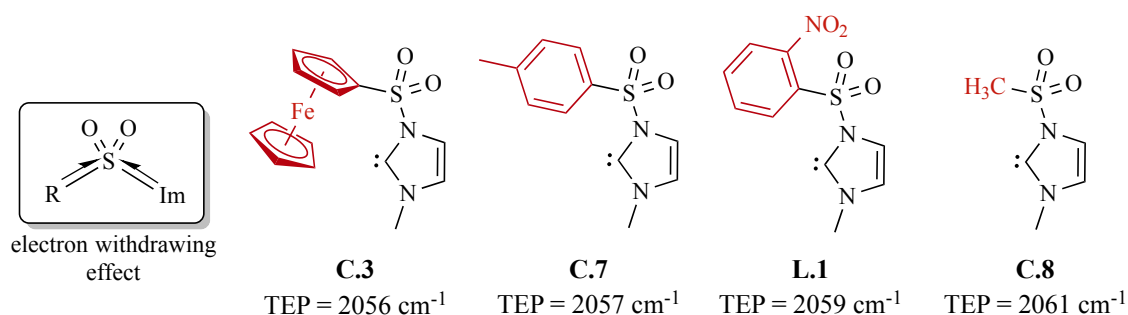


Figure 6.2: Influence of the substituent on the overall donor strength.

The second part of this work (chapter 4.2) dealt with the endocyclic amide modification of a NHC ligand. Beside a numerous number of documented NHCs with a corboxamide group based on the imidazoline, pyrimidine, 1,3,5-triazine and 1,3-diazepine heterocycle, the triazole core had been completely ignored. A comprehensive study with this heterocycle provides the present work. Therefore the 4-phenylsemicarbazide turned out to be a suitable starting material. Cyclisation and subsequent methylation led to the triazolonium salt **C.9<sup>H</sup>**. Deprotonation of the NHC precursor delivered *in situ* the corresponding NHC ligand **C.9**, which undergoes a stabilizing reaction in the present of suitable reagents. In this way both the urea (**4.37**) and thiourea derivative (**4.38**) as well as transition metal complexes of nickel (**4.39**), rhodium (**4.40** and **4.42**) and iridium (**4.41** and **4.43**) were isolated and fully characterised. Beside its versatile reactivity, the corresponding derivatives convinced with an excellent crystallizability. Eight out of eleven compounds based on the triazolonylidene **C.9** were additionally characterised by X-ray diffraction studies. Despite a weak  $\pi$ -acceptor character of the NHC ligand **C.9** ( $\delta(^{77}\text{Se}) = 137 \text{ ppm}$ ) the TEP value of  $2060 \text{ cm}^{-1}$  also confirmed a weak overall donor strength. In combination both properties resulted in a simultaneously weak  $\sigma$ -donor character.

A cyclisation reaction of 1,5-diphenylcarbazine with triethyl orthoformate delivered the neutral betaine **C.10<sup>2H</sup>**, where the delocalized positive charge in the formamidinium fragment is neutralized by a coexistent negative charge in the amide backbone. With four different reactive centers the betaine **C.10<sup>2H</sup>** stands out as a versatile NHC precursor. Deprotonation of the betaine occurred probably first at the secondary amine group, before a subsequent proton migration eventually converted the resulting triazolium anion **C.10<sup>CH</sup>** into the anionic NHC ligand **C.10<sup>NH</sup>**. The addition of elemental selenium or carbon disulfide to the *in situ* generated NHC initialized a stabilizing reaction leading to the selenourea derivative (**4.44**) or to the dithiocarboxylate (**4.46**). Due to a very weak NHC-CS<sub>2</sub> binding the dithiocarboxylate **4.46** can also be considered as a NHC precursor compound. The thermal treatment in boiling THF led to a loss of the CS<sub>2</sub> group under a simultaneous formation of the NHC **C.10<sup>NH</sup>**. In the presence of elemental sulfur the generated NHC reacted to the thiourea derivative **4.47**. Unfortunately a reaction with transition metal complexes was unsuccessful with this method.

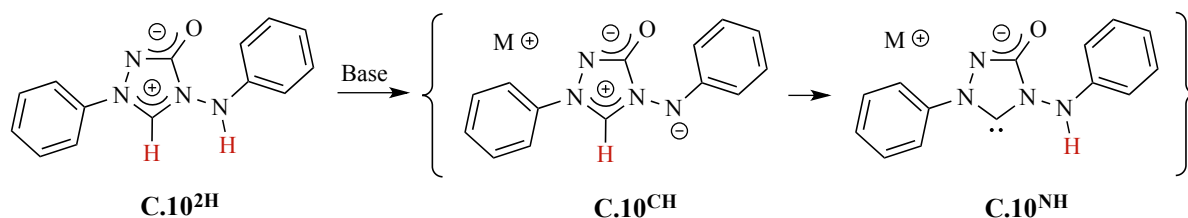


Figure 6.3: Presumed deprotonation of the betaine **C.10<sup>2H</sup>** to the anionic NHC ligand **C.10<sup>NH</sup>**.

Deprotonation of the betaine **C.10<sup>2H</sup>** in the presence of the [Rh(cod)Cl]-dimer afforded the neutral rhodium complex **4.48**. Otherwise than initially expected the triazol ligand is not coordinated via the carbene center of the NHC **C.10<sup>NH</sup>** but rather as a N,O-chelate ligand in form of the triazolium salt **C.10<sup>CH</sup>**. Amazingly, the coordination of an additional ligand, such as triphenylphosphine or the chloride of an ammonium salt, to the rhodium atom of the 16-valence electron complex **4.48** occurred with a simultaneous rearrangement reaction of the chelating ligand **C.10<sup>CH</sup>** to the NHC **C.10<sup>NH</sup>**. The characteristic coupling between the carbene carbon atom and the rhodium atom in the  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR spectrum serves as a proof of existence for both rhodium complexes of the type [(NHC)Rh(cod)X].

Following the successful deprotonation of the betaine **C.10<sup>2H</sup>** to the anionic NHC ligand **C.10<sup>NH</sup>** the attention was directed to the functionalization of the NHC backbone. Due to a delocalized negative charge in the backbone of the betaine **C.10<sup>2H</sup>**, both the alkylation of the oxygen and of the nitrogen atom was possible. The conversion of the betaine with methyl trifluoromethanesulfonate in the microwave led to the triazolium salt **C.11<sup>H</sup>** due to a selective methylation of the oxygen atom. On the other hand a methylation of the nitrogen atom to the triazolonium salt **C.12<sup>H</sup>** occurred in a reaction between the betaine and methyl iodide at 70 °C. Both NHC precursors were completely characterized. The reactivity of the corresponding NHC ligands **C.11** and **C.12** was investigated and compared with the two previously synthesized NHC ligands **C.9** and **C.10<sup>NH</sup>**. As expected, the anionic NHC **C.10<sup>NH</sup>** presents with a TEP value of 2050  $\text{cm}^{-1}$  the strongest donor ability of all four NHC ligands. The methylation of the oxygen atom to the imino ether based NHC **C.11** leads to a loss of the negative charge. An associated decrease of the overall donor strength manifested the higher TEP value of 2058  $\text{cm}^{-1}$ . The weakest donor in the series is the triazolone based NHC **C.12** with a TEP value of 2063  $\text{cm}^{-1}$ . Again, the loss of the negative charge as well as the electron withdrawing carbonyl group in the backbone resulting from the methylation of the nitrogen atom are responsible for the weak overall donor ability.

Conclusively, the electronic properties of the carbene center in the NHC ligand **C.10<sup>NH</sup>** could be changed by simple modifications of the anionic backbone structure. The enormous difference is evident from a TEP value variance of 13  $\text{cm}^{-1}$ .

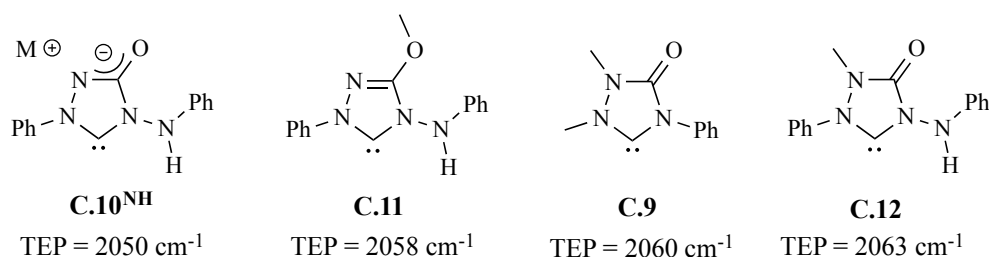


Figure 6.4: Compilation of the triazole based NHCs synthesized in the present work.

The present work also delivered the successful synthesis of the first known benzothiadiazine based NHC **C.14**, starting from 2-aminobenzenesulfonamide. A cyclisation reaction followed by two separate alkylations led to the isolation of the corresponding benzothiadiazinium salt **C.14<sup>H</sup>**. The deprotonation was carried out with potassium *tert*-butoxide and in the presence of the [M(cod)Cl]-dimer (M = Rh, Ir). Both transition metal complexes **4.68** and **4.69** have been isolated and fully characterized. The single crystal structure of these two compounds confirmed a non-planar heterocycle. Conversion of a dichloromethane solution of the rhodium complex **4.68** with carbon monoxide resulted in the formation of the corresponding dicarbonyl complex **4.70**. With a TEP value of  $2063\text{ cm}^{-1}$  the benzothiadiazinyliiden **C.14** is a very weak overall donor and one of the electron poorest NHCs in literature.

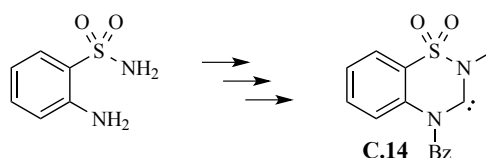


Figure 6.5: Synthesis of the first benzothiadiazine based NHC **C.14**.

In the last part of this work (chapter 4.3) the reactivity of the previously synthesized NHC ligands was examined for a cyclometalation reaction involving iridium. For this purpose the NHC **C.9** turned out to be a promising starting compound. The oxidative addition of the C-H bond in ortho position of the phenyl substituent led with a subsequent elimination of cyclooctene to the dimeric compounds **4.71** and **4.73a**. Which of these two dimers is formed essentially depends on the ratio between the NHC ligand **C.9** and the number of iridium atoms. With a 1:1 ratio the mixed Ir(I)-Ir(III)-dimer is formed. An iridium dimer with two different oxidation states has not been documented in the literature until now. In the presence of two equivalents of the NHC **C.9** per iridium atom, the formation of the iridium(III)-dimer is preferred. For the CH-bond activation in both cases a reaction temperature of  $110\text{ }^{\circ}\text{C}$  was necessary. The dimeric compounds **4.71** and **4.73a** were also characterized by X-ray crystal structure analysis.

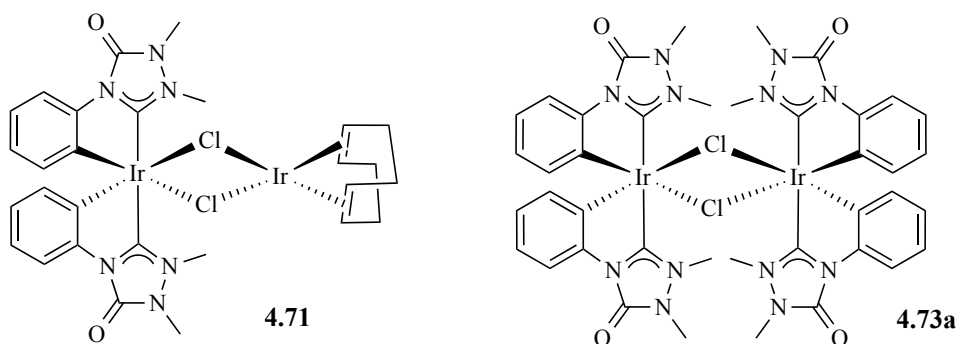


Figure 6.6: Mixed Ir(I)-Ir(III)-dimer **4.71** and the iridium(III)-dimer **4.73a**.





# Kapitel 7: Experimenteller Teil

## 7.1 Allgemeine Arbeitstechniken

Alle in diesem Kapitel aufgeführten Synthesen und Reinigungsschritte wurden unter Verwendung allgemeiner Schlenktechniken mit Stickstoff als Inertgas durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden vor dem Gebrauch mit geeigneten Trocknungsmitteln versetzt und anschließend absolutiert. Dafür wurde Diethylether und Tetrahydrofuran über Natrium/Benzophenon, Methylenchlorid über Calciumhydrid, *n*-Hexan und Toluol über Natrium destilliert. Acetonitril und Aceton wurden von einer Lösungsmitteltrocknungsanlage der Firma Braun getrocknet und verwendet. Alle weiteren verwendeten Lösungsmittel wurden rein erworben, entgast, mit entsprechenden Trocknungsmitteln versetzt und unter Stickstoff gelagert.

Das für die Säulenchromatografie verwendete Aluminium(III)oxid bzw. Siliciumdioxid (Kieselgel) wurde in einem Ofen bei 200 °C für 12 Stunden ausgeheizt, anschließend im Hochvakuum abgekühlt und unter Stickstoff gelagert. Das Aluminiumoxid wurde durch die Zugabe von fünf Massenprozent Wasser desaktiviert.

Alle verwendeten Glasgeräte wurden zur Reinigung mit einer Kaliumhydroxid/Isopropanollösung und daraufhin mit einer wässrigen Salzsäurelösung versetzt. Abschließend wurden die Glasgeräte mit destilliertem Wasser gespült und im Ofen bei 120 °C für mindestens 10 Stunden getrocknet.

## 7.2 Verwendete Analytik

Alle NMR-Spektren wurden auf einem Bruker Avance - DRX 200, einem Bruker Avance - DRX 500, einem Bruker Avance III - 300 oder einem Bruker Avance III - 600 der Firma Bruker aufgenommen. Alle  $^1\text{H}$ -, und  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektren wurden auf das Restsignal des nicht vollständig deuterierten Lösungsmittels referenziert. Die  $^{77}\text{Se}$ -NMR Spektren wurden dagegen auf einen extern zugefügten KSeCN-Standard in  $\text{D}_2\text{O}$  mit einer spezifischen Konzentration und einer entsprechenden chemischen Verschiebung referenziert ( $\delta = -316,5$  ppm für 4,0 mol/l bzw.  $\delta = -329,0$  ppm für 0,25 mol/l). Die Auswertung der NMR-Signale erfolgte immer nach folgendem Muster: chemische Verschiebung in ppm (Multiplizität, Kopplungskonstante in Hz, Integral, Zuordnung). Für die Multiplizitätsangabe wurden folgende Abkürzungen verwendet: s für Singulett, d für Dublett, t für Triplett, q für Quartett, sept für Septett, dd für Dublett eines Dubletts und m für Multiplett. Die Massenspektren wurden

entsprechend der benötigten Ionisierungsart auf einem UHR-QTOF maxis 4G (HR-ESI), einem GC/MS-System Finnigan Trace DSQ, einem MALDI-TOF Ultraflex oder einem Triple-Quadrupol-Massenspektrometer TSQ 7000 (EI-MS) aufgenommen. Die Röntgenkristallstrukturdaten wurden auf einem Bruker Apex Duo gesammelt, mit dem Programm shelXle verfeinert und die resultierenden Molekülstrukturen mit dem Programm ORTEP-3 dargestellt. Alle Elementaranalysen wurden im Institut für Pharmazeutische Chemie der Heinrich-Heine Universität Düsseldorf auf einem vario MICRO cube der Firma Elementar angefertigt. IR-spektroskopische Messungen erfolgten an einem Shimadzu IR Affinity-1 Spektrometer.

### 7.3 Verwendete Chemikalien

Folgende literaturbekannte Verbindungen wurden im Rahmen dieser Arbeit verwendet und mit der angegebenen Literaturvorschrift synthetisiert:

Chloro(1,5-cyclooctadien)rhodium(I)-Dimer<sup>[160]</sup>

Chloro(1,5-cyclooctadien)iridium(I)-Dimer<sup>[161]</sup>

Ferrocenmonocarbonsäure<sup>[162,163]</sup>

Ferrocenmonocarbonsäurechlorid<sup>[164]</sup>

Ferrocencarbonylbenzimidazol<sup>[165]</sup>

Ammoniumferrocensulfonat<sup>[166]</sup>

Ferrocensulfonylbenzimidazol<sup>[121]</sup>

(Ferrocenmethyl)imidazol<sup>[127]</sup>

(Ferrocenmethyl)benzimidazol<sup>[127]</sup>

1-(p-Toluolsulfonyl)-3-methylimidazoliumtriflat<sup>[167]</sup>

4-phenyl-2,4-dihydro-3*H*-1,2,4-triazol-3-one<sup>[136]</sup>

2-methyl-4-phenyl-2,4-dihydro-3*H*-1,2,4-triazol-3-one<sup>[137]</sup>

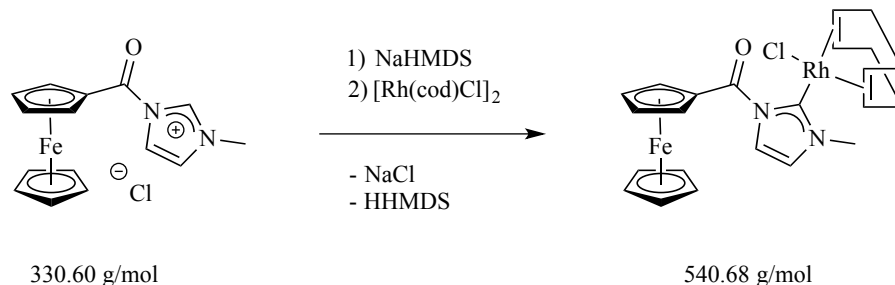
2-(4-phenyl-4*H*-1,2,4-triazol-3-yl)isoindoline-1,3-dione<sup>[155]</sup>

4*H*-Benzo[*e*][1,2,4]thiadiazine-1,1-dioxide<sup>[157]</sup>

Alle weiteren Chemikalien wurden dagegen entweder kommerziell erworben, oder standen dem Arbeitskreis bereits zur Verfügung. Die in dieser Arbeit erstmalig dargestellten Verbindungen wurden mit den nachfolgenden Reaktionsvorschriften synthetisiert und anschließend charakterisiert.

## 7.4 Synthesen und spektroskopische Daten

### 7.4.1 Synthese von $[(C.1)Rh(\eta^4-cod)Cl]$ (4.1)



Ein 100 ml Schlenkcolben wird mit 1-Ferrocencarbonyl-3-methyl-imidazolium-chlorid (135 mg, 0.41 mmol) und di- $\mu$ -Chlorido-bis[ $\eta^2, \eta^2$ -(cycloocta-1,5-diene)rhodium(I)] (101 mg, 0.21 mmol) befüllt. Der Kolben wird auf  $-80 \text{ }^\circ\text{C}$  gekühlt. Nach der Zugabe von 35 ml THF wird eine in 5 ml THF verdünnte Lösung Natrium-bis(trimethylsilyl)amid (210  $\mu\text{l}$ , 2 M in THF, 0.42 mmol) zugetropft. Die Suspension wird für 16 Stunden gerührt, während sich das Kältebad kontinuierlich auf Raumtemperatur erwärmt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt der Rückstand in Diethylether aufgenommen und über Kieselgur filtriert. Nach erneutem Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand mit *n*-Hexan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Das Produkt wird als orange-roter Feststoff isoliert. Die Reaktionsausbeute beträgt 41 % (101 mg, 0.21 mmol).

**$^1\text{H}$  NMR (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  7.50 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 1.9 \text{ Hz}$ , 1H, NCHCHN<sub>Im</sub>), 6.95 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 1.9 \text{ Hz}$ , 1H, NCHCHN<sub>Im</sub>), 6.05 (m, 1H, Cp<sub>subst.</sub>), 5.34 (m, 1H, Cp<sub>subst.</sub>), 4.91 - 4.73 (m, 2H Cp<sub>subst.</sub> + 2H COD<sub>olef.</sub>), 4.30 (s, 3H, N-CH<sub>3</sub>), 4.23 (s, 5H, Cp<sub>unsubst.</sub>), 3.09 (m, 1H, COD<sub>olef.</sub>), 2.58 - 2.31 (m, 1H COD<sub>aliph.</sub> + 1H COD<sub>olef.</sub>), 2.18 - 1.22 (m, 7H, COD<sub>aliph.</sub>) ppm.

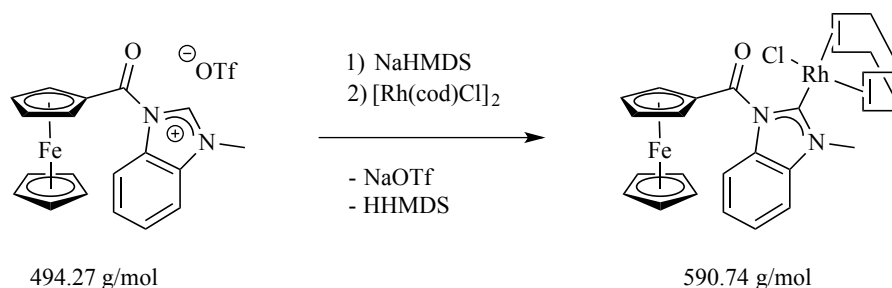
**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  187.1 (d,  $^1J_{\text{RhC}} = 51 \text{ Hz}$ , NCN<sub>Im</sub>), 173.6 (s, CO<sub>amide</sub>), 123.1 (s, NCHCHN<sub>Im</sub>), 120.3 (s, NCHCHN<sub>Im</sub>), 98.9 (d,  $^1J_{\text{RhC}} = 7 \text{ Hz}$ , COD<sub>olef.</sub>), 98.1 (d,  $^1J_{\text{RhC}} = 7 \text{ Hz}$ , COD<sub>olef.</sub>), 74.3 (s, Cp<sub>subst.</sub>), 74.0 (s, Cp<sub>subst.</sub>), 73.5 (s, Cp<sub>subst.</sub>), 73.1 (s, Cp<sub>subst.</sub>), 72.2 (s, Cp<sub>subst.</sub>), 71.0 (s, Cp<sub>unsubst.</sub>), 68.5 (d,  $^1J_{\text{RhC}} = 15 \text{ Hz}$ , COD<sub>olef.</sub>), 66.1 (d,  $^1J_{\text{RhC}} = 15 \text{ Hz}$ , COD<sub>olef.</sub>), 39.7 (s, N-CH<sub>3</sub>), 35.4 (s, COD<sub>aliph.</sub>), 30.2 (s, COD<sub>aliph.</sub>), 29.4 (s, COD<sub>aliph.</sub>), 27.2 (s, COD<sub>aliph.</sub>) ppm.

**MS (MALDI):**  $m/z$  505  $[\text{M}-\text{Cl}]^+$ .

**Elementaranalyse (CHN):**  $\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{FeON}_2\text{RhCl}$

Berechnet: C 51.09, H 4.85, N 5.18.

Gefunden: C 50.35, H 4.87, N 5.19.

7.4.2 Synthese von  $[(C.2)Rh(\eta^4\text{-cod})Cl]$  (4.2)

Das 1-Ferrocencarbonyl-3-methyl-benzimidazolium-trifluormethansulfonat (203 mg, 0.41 mmol) wird zusammen mit di- $\mu$ -Chlorido-bis $[\eta^2, \eta^2\text{-(cycloocta-1,5-diene)rhodium(I)}]$  (101 mg, 0.21 mmol) eingewogen. Nach der Zugabe von 35 ml THF, wird der Kolbeninhalt auf  $-80^\circ\text{C}$  gekühlt. Natriumbis(trimethylsilyl)amid (210  $\mu\text{l}$ , 2M in THF, 0.42 mmol) wird zunächst in 5 ml THF verdünnt und anschließend zu der gekühlten Suspension getropft. Der Reaktionsansatz wird für 14 Stunden gerührt. Im Anschluss wird das Produkt säulenchromatographisch gereinigt. Dabei wird Kieselgel als stationäre Phase verwendet und das Produkt mit Diethylether eluiert. Der Rhodiumkomplex wird als orange-roter Feststoff isoliert. Geeignete Kristalle für eine Einkristallstrukturanalyse liefert die Diffusion von *n*-Hexan in eine Dichlormethanlösung des Produktes. Die Reaktionsausbeute beträgt 19 % (45 mg, 0.08 mmol).

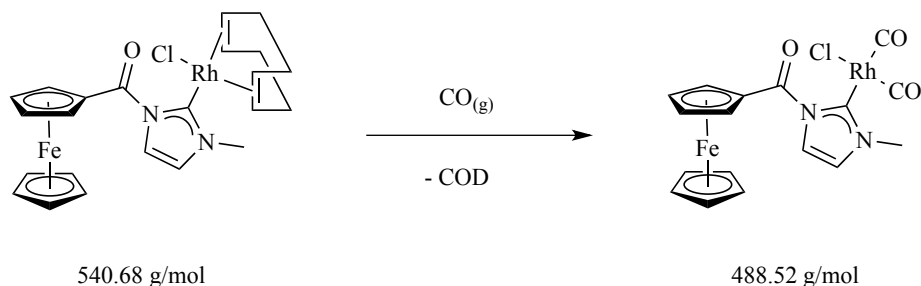
**$^1\text{H NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  7.89 (m, 1H, BenzIm<sub>arom.</sub>), 7.38 (m, 3H, BenzIm<sub>arom.</sub>), 5.97 (m, 1H, Cp<sub>subst.</sub>), 5.45 (m, 1H, Cp<sub>subst.</sub>), 5.00 - 4.83 (m, 1H Cp<sub>subst.</sub> + 2H COD<sub>olef.</sub>), 4.78 (m, 1H, Cp<sub>subst.</sub>), 4.50 (s, 3H, N-CH<sub>3</sub>), 4.28 (s, 5H, Cp<sub>unsubst.</sub>), 3.24 (m, 1H, COD<sub>olef.</sub>), 2.67 (m, 1H, COD<sub>olef.</sub>), 2.57 - 2.41 (m, 1H, COD<sub>aliph.</sub>), 2.15 - 1.94 (m, 2H, COD<sub>aliph.</sub>), 1.83 - 1.75 (m, 2H, COD<sub>aliph.</sub>), 1.71 - 1.36 (m, 3H, COD<sub>aliph.</sub>) ppm.

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  197.2 (d,  $^1J_{\text{RhC}} = 50 \text{ Hz}$ , NCN<sub>BenzIm</sub>), 174.6 (s, CO<sub>amide</sub>), 135.6 (s, BenzIm<sub>quart.</sub>), 134.1 (s, BenzIm<sub>quart.</sub>), 124.7 (s, BenzIm<sub>arom.</sub>), 124.2 (s, BenzIm<sub>arom.</sub>), 113.7 (s, BenzIm<sub>arom.</sub>), 110.1 (s, BenzIm<sub>arom.</sub>), 100.6 (d,  $^1J_{\text{RhC}} = 7 \text{ Hz}$ , COD<sub>olef.</sub>), 100.0 (d,  $^1J_{\text{RhC}} = 7 \text{ Hz}$ , COD<sub>olef.</sub>), 74.6 (s, Cp<sub>subst.</sub>), 74.4 (s, Cp<sub>subst.</sub>), 73.7 (s, Cp<sub>subst.</sub>), 73.0 (s, Cp<sub>subst.</sub>), 72.8 (s, Cp<sub>subst.</sub>), 70.8 (s, Cp<sub>unsubst.</sub>), 69.2 (d,  $^1J_{\text{RhC}} = 15 \text{ Hz}$ , COD<sub>olef.</sub>), 66.0 (d,  $^1J_{\text{RhC}} = 15 \text{ Hz}$ , COD<sub>olef.</sub>), 36.4 (s, N-CH<sub>3</sub>), 35.7 (s, COD<sub>aliph.</sub>), 30.1 (s, COD<sub>aliph.</sub>), 29.6 (s, COD<sub>aliph.</sub>), 26.9 (s, COD<sub>aliph.</sub>) ppm.

**HR-MS (ESI):**  $\text{C}_{27}\text{H}_{28}\text{FeON}_2\text{Rh}^+$

Berechnet:  $m/z$  555.0601

Gefunden:  $m/z$  555.0600

7.4.3 Synthese von [(C.1)Rh(CO)<sub>2</sub>Cl] (4.3)


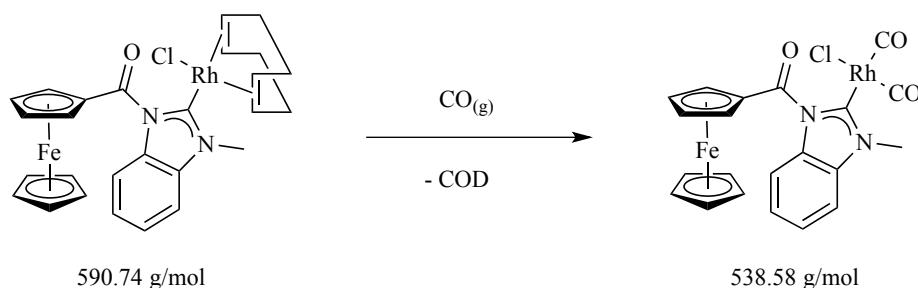
Eine Dichlormethanolösung von Chloro( $\eta^4$ -1,5-cyclooctadien)(1-ferrocencarbonyl-3-methyl-imidazol-2-yliden)-rhodium(I) wird bei Raumtemperatur gerührt, während Kohlenmonoxid eingeleitet wird. Nach 10 Minuten wird das Lösungsmittel entfernt, der resultierende rote Feststoff zunächst mit *n*-Hexan gewaschen und anschließend im Hochvakuum getrocknet. Die Reaktionsausbeute beträgt 99 % (Nachweis mittels NMR Spektroskopie).

**<sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  7.58 (m, 1H, NCHCHN<sub>Im</sub>), 7.06 (m, 1H, NCHCHN<sub>Im</sub>), 5.09 (m, 2H, Cp<sub>subst.</sub>), 4.72 (m, 2H, Cp<sub>subst.</sub>), 4.33 (s, 5H, Cp<sub>unsubst.</sub>), 4.09 (s, 3H, N-CH<sub>3</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  185.7 (d, <sup>1</sup>J<sub>RhC</sub> = 55 Hz, NCN<sub>Im</sub>), 182.4 (d, <sup>1</sup>J<sub>RhC</sub> = 75 Hz, CO<sub>trans</sub>), 178.5 (d, <sup>1</sup>J<sub>RhC</sub> = 44 Hz, CO<sub>cis</sub>), 171.7 (s, CO<sub>amide</sub>), 123.3 (s, NCHCHN<sub>Im</sub>), 121.1 (s, NCHCHN<sub>Im</sub>), 73.9 (s, Cp<sub>subst.</sub>), 72.6 (s, Cp<sub>subst.</sub>), 71.8 (s, Cp<sub>subst, quart.</sub>), 71.4 (s, Cp<sub>unsubst.</sub>), 40.2 (s, N-CH<sub>3</sub>) ppm.

**MS (MALDI):**  $m/z$  424.8 [M-CO-Cl]<sup>+</sup>.

**IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):**  $\nu$ [cm<sup>-1</sup>] = 2081 (CO<sub>Rh</sub>), 2003 (CO<sub>Rh</sub>), 1713 (CO<sub>amid</sub>).

7.4.4 Synthese von  $[(C.2)Rh(CO)_2Cl]$  (4.4)

Eine Dichlormethanlösung von Chloro( $\eta^4$ -1,5-cyclooctadien)(1-ferrocencarbonyl-3-methylbenzimidazol-2-yliden)-rhodium(I) wird bei Raumtemperatur gerührt, während Kohlenmonoxid eingeleitet wird. Nach 10 Minuten wird das Lösungsmittel entfernt, der resultierende rote Feststoff zunächst mit *n*-Hexan gewaschen und anschließend im Hochvakuum getrocknet. Die Reaktionsausbeute beträgt 99 % (Nachweis mittels NMR Spektroskopie).

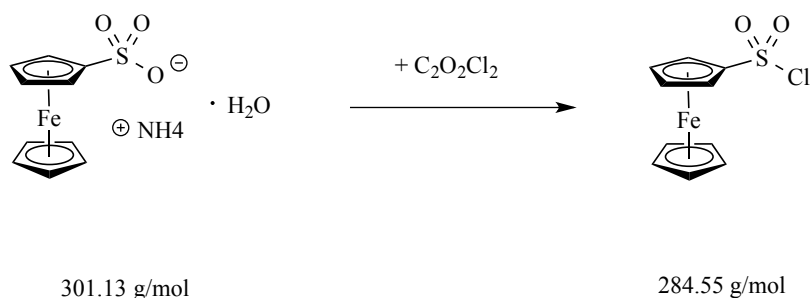
$^1\text{H NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.79 (m, 1H, BenzIm<sub>arom.</sub>), 7.47 (m, 3H, BenzIm<sub>arom.</sub>), 5.19 (m, 2H, Cp<sub>subst.</sub>), 4.77 (m, 2H, Cp<sub>subst.</sub>), 4.34 (s, 5H, Cp<sub>unsubst.</sub>), 4.29 (s, 3H, N-CH<sub>3</sub>) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  135.2 (s, BenzIm<sub>quart.</sub>), 129.0 (s, BenzIm<sub>quart.</sub>), 125.4 (s, BenzIm<sub>arom.</sub>), 125.2 (s, BenzIm<sub>arom.</sub>), 114.3 (s, BenzIm<sub>arom.</sub>), 111.1 (s, BenzIm<sub>arom.</sub>), 73.4 (s, Cp<sub>subst.</sub>), 73.1 (s, Cp<sub>subst.</sub>), 71.2 (s, Cp<sub>unsubst.</sub>), 37.0 (s, N-CH<sub>3</sub>) ppm.

MS (MALDI):  $m/z$  475.0  $[\text{M-CO-Cl}]^+$ .

IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\nu[\text{cm}^{-1}] = 2084 (\text{CO}_{\text{Rh}})$ ,  $2007 (\text{CO}_{\text{Rh}})$ .

## 7.4.5 Synthese von Ferrocensulfonylchlorid (4.5)



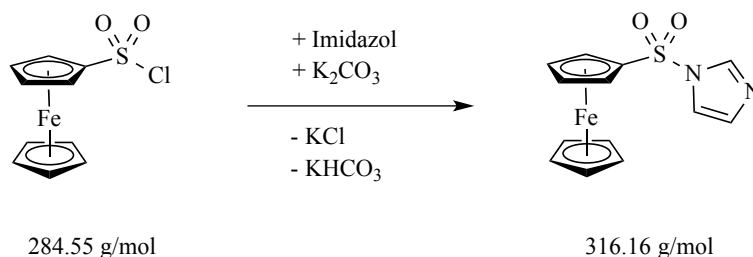
Zu einer eisgekühlten Suspension von Ammonium-ferrocensulfonatmonohydrat (705 mg, 2.34 mmol) in Dichlormethan wird Oxalylchlorid (0.4 ml, 4.70 mmol) zugetropft. Nach der Zugabe von wenigen Tropfen Dimethylformamid ist eine starke Gasentwicklung zu beobachten. Der Reaktionsansatz wird zunächst für 30 Minuten gerührt. Anschließend wird das Kältebad entfernt und für weitere 12 Stunden gerührt. Das Lösungsmittel wird im Hochvakuum entfernt und das Produkt mit *n*-Hexan extrahiert. Nach erneutem Entfernen des Lösungsmittels bleibt das Säurechlorid als rot-oranger Feststoff zurück. Die Reaktionsausbeute beträgt 90 % (600 mg, 2.11 mmol).

**<sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ 4.85 (m, 2H, Cp<sub>subst.</sub>), 4.60 (m, 2H, Cp<sub>subst.</sub>), 4.45 (s, 5H, Cp<sub>unsubst.</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ 94.2 (s, Cp<sub>subst.,quart.</sub>), 72.4 (s, Cp<sub>subst.</sub>), 72.0 (s, Cp<sub>unsubst.</sub>), 68.7 (s, Cp<sub>subst.</sub>) ppm.

**MS (GC-MS):** *m/z* 284 [M]<sup>+</sup>.

## 7.4.6 Synthese von Ferrocensulfonylimidazol (4.6)



In einem 100 ml Schlenkcolben wird Ferrocensulfonsäurechlorid (136 mg, 0.48 mmol), Imidazol (33 mg, 0.48 mmol) und Kaliumcarbonat (70 mg, 0.51 mmol) eingewogen und durch die Zugabe von 35 ml Acetonitril suspendiert. Der Reaktionsansatz wird für 15 Stunden bei 82 °C gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt und das Produkt mit Diethylether extrahiert. Entfernt man erneut das Lösungsmittel, bleibt das Imidazolderivat als gelber Feststoff zurück. Die Reaktionsausbeute beträgt 71 % (107 mg, 0.34 mmol).

$^1\text{H NMR}$  (200 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  8.19 (m, 1H, NCHN<sub>Im</sub>), 7.60 (m, 1H, NCHCHN<sub>Im</sub>), 7.06 (m, 1H, NCHCHN<sub>Im</sub>), 4.95 (m, 2H, Cp<sub>subst.</sub>), 4.67 (m, 2H, Cp<sub>subst.</sub>), 4.48 (s, 5H, Cp<sub>unsubst.</sub>) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (126 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  136.8 (s, NCHCHN<sub>Im</sub>), 130.7 (s, NCHN<sub>Im</sub>), 118.1 (s, NCHCHN<sub>Im</sub>), 84.5 (s, Cp<sub>subst., quart.</sub>), 72.4 (s, Cp<sub>subst.</sub>), 70.9 (s, Cp<sub>unsubst.</sub>), 69.0 (s, Cp<sub>subst.</sub>) ppm.

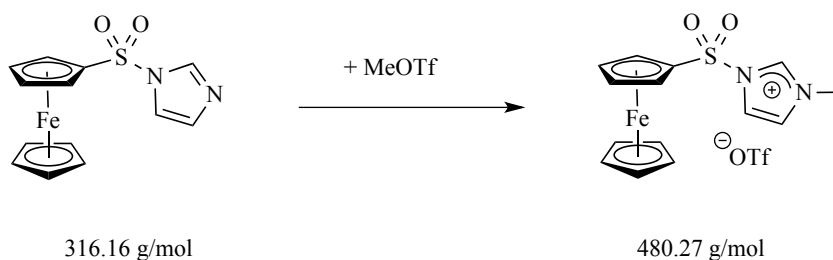
MS (GC-MS):  $m/z$  316 [M]<sup>+</sup>.

Elementaranalyse (CHN): C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>FeSO<sub>2</sub>N<sub>2</sub>

Berechnet: C 49.39, H 3.83, N 8.86.

Gefunden: C 49.35, H 4.04, N 8.73.



7.4.7 Synthese von 1-Ferrocensulfonyl-3-methyl-imidazolium-trifluormethansulfonat (C.3<sup>H</sup>)

*N*-Ferrocensulfonylimidazol (490 mg, 1.6 mmol) wird in einem 100 ml Schlenkkolben eingewogen und durch die Zugabe von 40 ml Dichlormethan gelöst. Nach der Zugabe von Methyltrifluormethansulfonat (200  $\mu$ l, 1.8 mmol) wird der Reaktionsansatz für vier Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösungsmittelmenge wird im Hochvakuum reduziert und das Produkt durch Zugabe von 40 ml *n*-Hexan vollständig ausgefällt. Der gelbe Feststoff wird abfiltriert, mit *n*-Hexan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Die Reaktionsausbeute beträgt 72 % (540 mg, 1.1 mmol).

<sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CD<sub>3</sub>CN):  $\delta$  8.93 (m, 1H, NCHN<sub>Im</sub>), 7.65 (m, 1H, NCHCHN<sub>Im</sub>), 7.39 (m, 1H, NCHCHN<sub>Im</sub>), 4.99 (m, 2H, Cp<sub>subst.</sub>), 4.82 (m, 2H, Cp<sub>subst.</sub>), 4.56 (s, 5H, Cp<sub>unsubst.</sub>), 3.81 (s, 3H, N-CH<sub>3</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (50 MHz, CD<sub>3</sub>CN):  $\delta$  137.6 (s, NCHN<sub>Im</sub>), 126.2 (s, NCHCHN<sub>Im</sub>), 120.5 (s, NCHCHN<sub>Im</sub>), 80.4 (s, Cp<sub>subst.,quart.</sub>), 75.5 (s, Cp<sub>subst.</sub>), 72.8 (s, Cp<sub>unsubst.</sub>), 71.4 (s, Cp<sub>subst.</sub>), 37.5 (s, N-CH<sub>3</sub>) ppm.

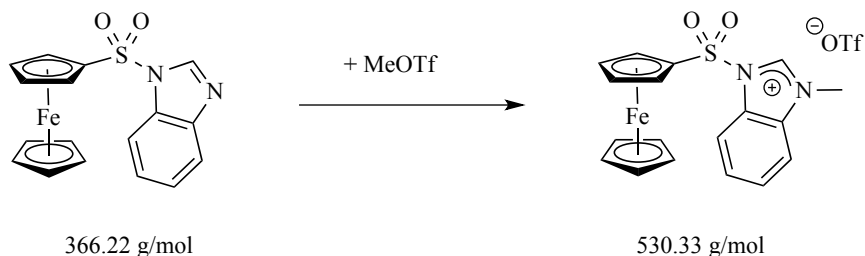
MS (MALDI):  $m/z$  331 [M]<sup>+</sup>.

Elementaranalyse (CHNS): C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>FeO<sub>5</sub>N<sub>2</sub>F<sub>3</sub>S<sub>2</sub>

Berechnet: C 37.51, H 3.15, N 5.83, S 13.35.

Gefunden: C 37.55, H 3.30, N 5.83, S 13.44.

#### 7.4.8 Synthese von 1-Ferrocensulfonyl-3-methyl-benzimidazolium-trifluormethansulfonat (C.4<sup>H</sup>)<sup>[168]</sup>



In einem Schlenkcolben wird *N*-Ferrocensulfonylbenzimidazol (286 mg, 0.78 mmol) eingewogen und durch die Zugabe von 20 ml Dichlormethan gelöst. Zu der rührenden, gelben Lösung wird Methyltrifluormethansulfonat (90  $\mu\text{l}$ , 0.82 mmol) zugetropft. Der Reaktionsansatz wird für vier Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird die Lösungsmittelmenge im Hochvakuum reduziert. Durch die Zugabe von 40 ml *n*-Hexan fällt das Produkt als gelber Feststoff aus. Dieser wird abfiltriert, mit *n*-Hexan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Die Reaktionsausbeute beträgt 82 % (337 mg, 0.64 mmol).

**<sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CD<sub>3</sub>CN):**  $\delta$  9.38 (m, 1H, BenzIm<sub>C2H</sub>), 8.07 (m, 1H, BenzIm<sub>arom.</sub>), 7.84 (m, 1H, BenzIm<sub>arom.</sub>), 7.76 (m, 2H, BenzIm<sub>arom.</sub>), 5.08 (m, 2H, Cp<sub>subst.</sub>), 4.78 (m, 2H, Cp<sub>subst.</sub>), 4.60 (s, 5H, Cp<sub>unsubst.</sub>), 4.04 (d, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 0.7 Hz, 3H, N-CH<sub>3</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (126 MHz, CD<sub>3</sub>CN):**  $\delta$  143.1 (s, NCHN<sub>BenzIm</sub>), 133.8 (s, BenzIm<sub>quart.</sub>), 129.9 (s, BenzIm<sub>arom.</sub>), 129.3 (s, BenzIm<sub>quart.</sub>), 129.1 (s, BenzIm<sub>arom.</sub>), 115.3 (s, BenzIm<sub>arom.</sub>), 115.2 (s, BenzIm<sub>arom.</sub>), 80.8 (s, Cp<sub>subst.,quart.</sub>), 75.6 (s, Cp<sub>subst.</sub>), 73.0 (s, Cp<sub>unsubst.</sub>), 71.6 (s, Cp<sub>subst.</sub>), 35.1 (s, N-CH<sub>3</sub>) ppm.

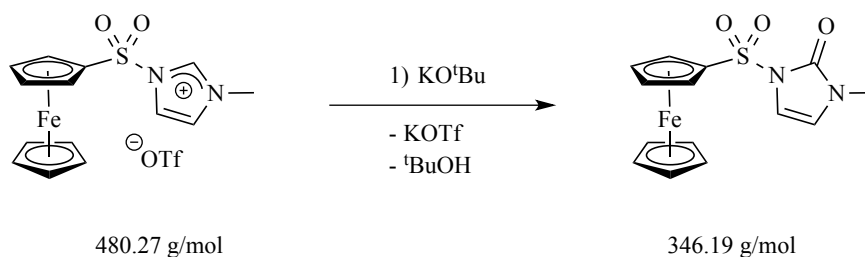
**MS (MALDI):**  $m/z$  381 [M]<sup>+</sup>.

**Elementaranalyse (CHN):** C<sub>19</sub>H<sub>17</sub>FeO<sub>5</sub>S<sub>2</sub>N<sub>2</sub>F<sub>3</sub>

Berechnet: C 43.03, H 3.23, N 5.28.

Gefunden: C 43.05, H 3.25, N 5.29.

## 7.4.9 Synthese von 1-Ferrocensulfonyl-3-methyl-2-oxoimidazol (4.8)



In einem 100 ml Schlenkcolben wird das 1-Ferrocensulfonyl-3-methyl-imidazolium-trifluormethansulfonat (51 mg, 0.11 mmol) zusammen mit Kalium-*tert*-butanolat (24 mg, 0.22 mmol) eingewogen. Der Kolben wird auf  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlt. Nach der Zugabe von 20 ml THF wird der Stopfen für zwei Minuten entfernt und die Suspension daraufhin zunächst für 30 Minuten und anschließend für weitere 10 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird im Hochvakuum entfernt der Rückstand in Dichlormethan aufgenommen und über Kieselgur filtriert. Das Filtrat wird im Hochvakuum auf ein Minimum reduziert und das Produkt durch die Zugabe von 40 ml *n*-Hexan vollständig ausgefällt. Die überstehende Lösung wird abdekantiert und das Produkt getrocknet. Die Reaktionsausbeute beträgt 86 % (32 mg, 0.09 mmol).

$^1\text{H NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  6.61 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 3.3\text{ Hz}$ , 1H, NCHCHN<sub>Im</sub>), 6.13 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 3.3\text{ Hz}$ , 1H, NCHCHN<sub>Im</sub>), 4.90 (m, 2H, Cp<sub>subst.</sub>), 4.47 (m, 2H, Cp<sub>subst.</sub>), 4.45 (s, 5H, Cp<sub>unsubst.</sub>), 3.12 (s, 3H, N-CH<sub>3</sub>) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  150.2 (s, NCN<sub>Im</sub>), 113.8 (s, NCHCHN<sub>Im</sub>), 107.8 (s, NCHCHN<sub>Im</sub>), 84.1 (s, Cp<sub>subst.,quart.</sub>), 71.9 (s, Cp<sub>subst.</sub>), 71.3 (s, Cp<sub>unsubst.</sub>), 70.2 (s, Cp<sub>subst.</sub>), 30.5 (s, N-CH<sub>3</sub>) ppm.

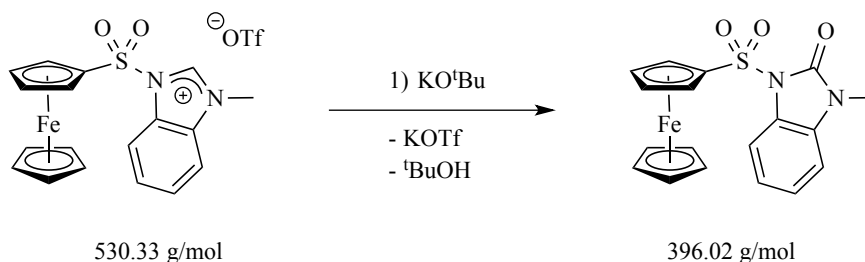
MS (EI):  $m/z$  346 [M]<sup>+</sup>.

Elementaranalyse (CHNS): C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>FeSO<sub>3</sub>N<sub>2</sub>

Berechnet: C 48.57, H 4.08, N 8.09, S 9.26.

Gefunden: C 48.34, H 4.11, N 7.95, S 9.16.

## 7.4.10 Synthese von 1-Ferrocensulfonyl-3-methyl-2-oxobenzimidazol (4.9)



Das 1-Ferrocensulfonyl-3-methyl-benzimidazolium-trifluormethansulfonat (100 mg, 0.19 mmol) wird in einem 100 ml Schlenkcolben eingewogen und mit 25 ml THF suspendiert. Der Reaktionsansatz wird auf  $-80\text{ }^\circ\text{C}$  gekühlt und in der Zwischenzeit Natriumbis(trimethylsilyl)amid (100  $\mu\text{l}$ , 0.20 mmol, 2M in THF) in 5 ml THF verdünnt. Die Amidlösung wird innerhalb von zehn Minuten zum Reaktionsansatz getropft. Der Stopfen wird daraufhin für 2 Minuten geöffnet und die Suspension anschließend für 10 Stunden gerührt, während sich das Kältebad allmählich auf Raumtemperatur erwärmt. Das Lösungsmittel wird im Hochvakuum entfernt, der Rückstand in Dichlormethan aufgenommen und über Kieselgur filtriert. Die Lösungsmittelmenge des Filtrates wird auf wenige ml reduziert und das Produkt durch die Zugabe von 40 ml *n*-Hexan vollständig ausgefällt. Der gelbe Feststoff wird abfiltriert und im Hochvakuum getrocknet. Die Reaktionsausbeute beträgt 71 % (53 mg, 0.13 mmol).

$^1\text{H NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.80 (m, 1H, BenzIm<sub>Arom.</sub>), 7.15 (m, 2H, Benzim<sub>Arom.</sub>), 6.91 (m, 1H, BenzIm<sub>Arom.</sub>), 4.93 (m, 2H, Cp<sub>Subst.</sub>), 4.49 (s, 5H, Cp<sub>Unsubst.</sub>), 4.45 (m, 2H, Cp<sub>Subst.</sub>), 3.29 (s, 3H, N-Me) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (76 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  151.0 (s, NCN<sub>BenzIm</sub>), 130.2 (s, BenzIm<sub>quart.</sub>), 126.2 (s, Benzim<sub>quart.</sub>), 124.0 (s, BenzIm), 122.6 (s, BenzIm). 113.0 (s, BenzIm), 108.0 (s, BenzIm), 84.9 (s, Cp<sub>subst,quart.</sub>), 71.8 (s, Cp<sub>subst.</sub>), 71.4 (s, Cp<sub>unsubst.</sub>), 70.1 (s, Cp<sub>subst.</sub>), 27.3 (s, N-Me) ppm.

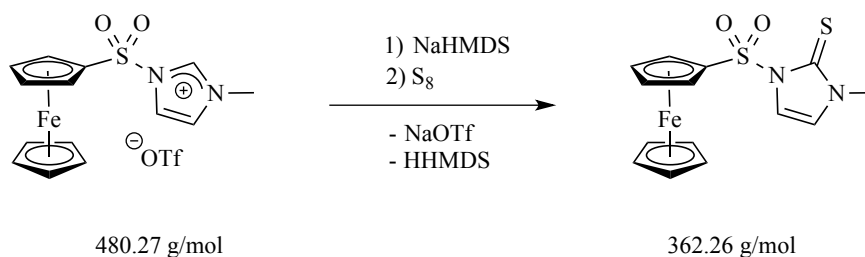
**MS (EI):**  $m/z$  396  $[\text{M}]^+$ .

**Elementaranalyse (CHNS):**  $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{FeSO}_3\text{N}_2$

Berechnet: C 54.56, H 4.07, N 7.07, S 8.09.

Gefunden: C 54.36, H 4.29, N 6.91, S 8.78.

## 7.4.11 Synthese von 1-Ferrocensulfonyl-3-methyl-2-thioimidazol (4.10)



Das 1-Ferrocensulfonyl-3-methyl-imidazolium-trifluormethansulfonat (100 mg, 0.21 mmol) wird zusammen mit elementarem Schwefel (11 mg, 0.34 mmol) eingewogen. Nach der Zugabe von 20 ml THF wird der Reaktionsansatz auf  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlt. In der Zwischenzeit wird Natriumbis(trimethylsilyl)amid (120  $\mu\text{l}$ , 2 M in THF, 0.24 mmol) in 5 ml THF verdünnt und anschließend zu der gekühlten Suspension zugetropft. Der Reaktionsansatz wird für 10 Stunden gerührt, während er sich allmählich auf Raumtemperatur erwärmt. Das Lösungsmittel wird entfernt, der Rückstand erneut in Dichlormethan suspendiert und über Kieselgur filtriert. Das Filtrat wird im Hochvakuum reduziert und das Produkt durch die Zugabe von 40 ml *n*-Hexan vollständig ausgefällt. Die überstehende Lösung wird abdekantiert und das gelbe Produkt im Hochvakuum getrocknet. Zur vollständigen Reinigung wird der Thioharnstoff in wenig Dichlormethan gelöst und durch langsame Diffusion von *n*-Hexan kristallisiert. Die Reaktionsausbeute beträgt 77 % (59 mg, 0.16 mmol).

**$^1\text{H}$  NMR (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  7.18 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 2.7$  Hz, 1H, NCHCHN<sub>Im</sub>), 6.59 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 2.7$  Hz, 1H, NCHCHN<sub>Im</sub>), 5.08 (m, 2H, Cp<sub>subst.</sub>), 4.52 (m, 2H, Cp<sub>subst.</sub>), 4.48 (s, 5H, Cp<sub>unsubst.</sub>), 3.46 (s, 3H, N-CH<sub>3</sub>) ppm.

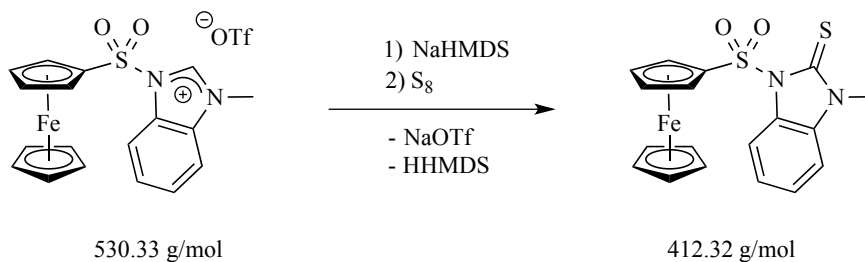
**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  118.4 (s, NCHCHN<sub>Im</sub>), 114.8 (s, NCHCHN<sub>Im</sub>), 72.2 (s, Cp<sub>subst.</sub>), 71.7 (s, Cp<sub>subst.</sub>), 71.5 (s, Cp<sub>unsubst.</sub>), 35.0 (s, N-CH<sub>3</sub>) ppm.

**MS (MALDI):**  $m/z$  363  $[\text{M}+\text{H}]^+$ .

**Elementaranalyse (CHN):** C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>FeS<sub>2</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>

Berechnet: C 46.42, H 3.90, N 7.73.

Gefunden: C 46.25, H 4.40, N 7.45.

7.4.12 Synthese von 1-Ferrocensulfonyl-3-methyl-2-thiobenzimidazol (4.11)<sup>[168]</sup>

Die Synthese und die Reinigung erfolgt in Analogie zu dem vorherigen Thioharnstoffderivat (7.4.10). Das 1-Ferrocensulfonyl-3-methyl-benzimidazolium-trifluormethansulfonat (202 mg, 0.38 mmol) wird in der Gegenwart von elementarem Schwefel (18 mg, 0.56 mmol) mit Natriumbis-(trimethylsilyl)amid (200  $\mu\text{l}$ , 2 M in THF, 0.40 mmol) deprotoniert. Das Produkt wird in möglichst wenig Dichlormethan gelöst und vorsichtig mit *n*-Hexan überschichtet. Durch langsame Diffusion der beiden Lösungsmittel werden Kristalle für die Einkristallstrukturanalyse erhalten. Die Reaktionsausbeute beträgt 50 % (78 mg, 0.19 mmol).

**$^1\text{H}$  NMR (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  8.04 (m, 1H, BenzIm<sub>arom.</sub>), 7.26 (m, 2H, BenzIm<sub>arom.</sub>), 7.05 (m, 1H, BenzIm<sub>arom.</sub>), 5.08 (s, 2H, Cp<sub>subst.</sub>), 4.51 (s, 5H, Cp<sub>unsubst.</sub>), 4.47 (m, 2H, Cp<sub>subst.</sub>), 3.63 (s, 3H, N-CH<sub>3</sub>) ppm.

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  169.4 (s, NCN<sub>BenzIm</sub>), 132.7 (s, BenzIm<sub>quart.</sub>), 130.1 (s, BenzIm<sub>quart.</sub>), 125.0 (s, BenzIm<sub>arom.</sub>), 124.2 (s, BenzIm<sub>arom.</sub>), 114.4 (s, BenzIm<sub>arom.</sub>), 109.0 (s, BenzIm<sub>arom.</sub>), 83.9 (s, Cp<sub>subst.,quart.</sub>), 72.0 (s, Cp<sub>subst.</sub>), 71.6 (s, Cp<sub>unsubst.</sub>), 71.3 (s, Cp<sub>subst.</sub>), 31.0 (s, N-CH<sub>3</sub>) ppm.

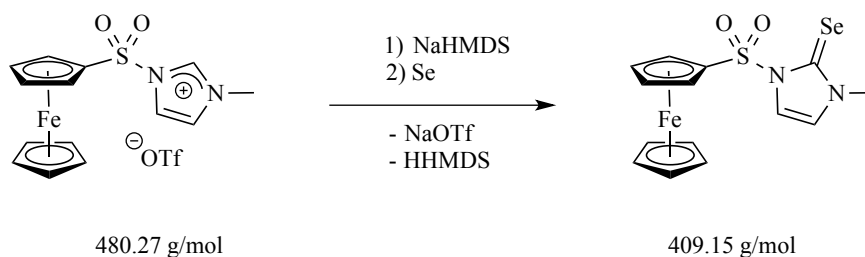
**MS (MALDI):**  $m/z$  413  $[\text{M}+\text{H}]^+$ .

**Elementaranalyse (CHNS):** C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>FeS<sub>2</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>

Berechnet: C 52.43, H 3.91, N 6.79, S 15.55.

Gefunden: C 52.16, H 3.98, N 6.60, S 15.29.

## 7.4.13 Synthese von 1-Ferrocensulfonyl-3-methyl-2-selenoimidazol (4.12)



Die Synthese und die Reinigung erfolgt in Analogie zu dem vorherigen Thioharnstoffderivat (siehe 7.4.10). Das 1-Ferrocensulfonyl-3-methyl-imidazolium-trifluormethansulfonat (152 mg, 0.32 mmol) wird in der Gegenwart von elementarem Selen (80 mg, 1.00 mmol) mit Natriumbis(trimethylsilyl)amid (170  $\mu\text{l}$ , 2 M in THF, 0.34 mmol) deprotoniert. Die Reaktionsausbeute beträgt 89 % (116 mg, 0.28 mmol).

$^1\text{H NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.39 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 2.6 \text{ Hz}$ , 1H, NCHCHN<sub>Im</sub>), 6.75 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 2.6 \text{ Hz}$ , 1H, NCHCHN<sub>Im</sub>), 5.16 (m, 2H, Cp<sub>subst.</sub>), 4.54 (m, 2H, Cp<sub>subst.</sub>), 4.49 (s, 5H, Cp<sub>unsubst.</sub>), 3.56 (s, 3H, N-CH<sub>3</sub>) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  158.3 (s, NCN<sub>Im</sub>), 120.1 (s, NCHCHN<sub>Im</sub>), 117.6 (s, NCHCHN<sub>Im</sub>), 81.7 (s, Cp<sub>subst., quart.</sub>), 72.3 (s, Cp<sub>subst.</sub>), 72.1 (s, Cp<sub>subst.</sub>), 71.7 (s, Cp<sub>unsubst.</sub>), 37.3 (s, N-CH<sub>3</sub>) ppm.

$^{77}\text{Se NMR}$  (115 MHz, Aceton- $\text{d}_6$ ):  $\delta$  162 (s, C=Se) ppm.

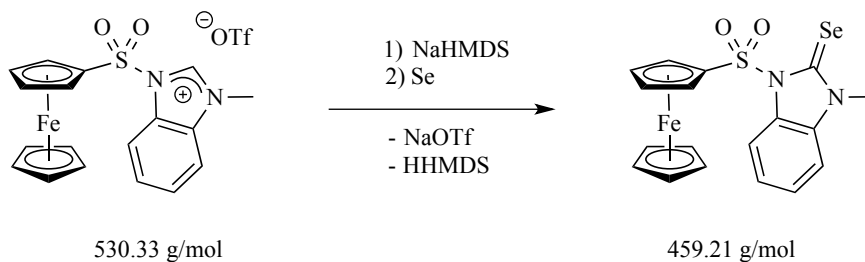
MS (EI):  $m/z$  410  $[\text{M}]^+$ .

Elementaranalyse (CHNS):  $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{FeSO}_2\text{N}_2\text{Se}$

Berechnet: C 41.10, H 3.45, N 6.85, S 7.84.

Gefunden: C 40.42, H 3.32, N 6.88, S 8.15.

## 7.4.14 Synthese von 1-Ferrocensulfonyl-3-methyl-2-selenobenzimidazol (4.13)



Die Synthese und die Reinigung erfolgt in Analogie zu dem vorherigen Thioharnstoffderivat (siehe 7.4.10). Das 1-Ferrocensulfonyl-3-methyl-benzimidazolium-trifluormethan-sulfonat (150 mg, 0.28 mmol) wird in der Gegenwart von elementarem Selen (80 mg, 1.00 mmol) mit Natriumbis(trimethylsilyl)amid (150  $\mu\text{l}$ , 2 M in THF, 0.30 mmol) deprotoniert. Die Reaktionsausbeute betragt 71 % (92 mg, 0.20 mmol).

$^1\text{H NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8.11 (m, 1H,  $\text{BenzIm}_{\text{arom.}}$ ), 7.29 (m, 2H,  $\text{BenzIm}_{\text{arom.}}$ ), 7.16 (m, 1H,  $\text{BenzIm}_{\text{arom.}}$ ), 5.15 (m, 2H,  $\text{Cp}_{\text{subst.}}$ ), 4.52 (s, 5H,  $\text{Cp}_{\text{unsubst.}}$ ), 4.48 (m, 2H,  $\text{Cp}_{\text{subst.}}$ ), 3.76 (s, 3H, N- $\text{CH}_3$ ) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  167.0 (s,  $\text{NCN}_{\text{BenzIm}}$ ), 133.7 (s,  $\text{BenzIm}_{\text{quart.}}$ ), 131.6 (s,  $\text{BenzIm}_{\text{quart.}}$ ), 125.3 (s,  $\text{BenzIm}_{\text{arom.}}$ ), 124.6 (s,  $\text{BenzIm}_{\text{arom.}}$ ), 114.8 (s,  $\text{BenzIm}_{\text{arom.}}$ ), 109.6 (s,  $\text{BenzIm}_{\text{arom.}}$ ), 83.6 (s,  $\text{Cp}_{\text{quart.}}$ ), 72.1 (s,  $\text{Cp}_{\text{subst.}}$ ), 71.7 (s,  $\text{Cp}_{\text{unsubst.}}$ ), 71.5 (s,  $\text{Cp}_{\text{subst.}}$ ), 33.3 (s, N- $\text{CH}_3$ ) ppm.

**MS (MALDI):**  $m/z$  460.9  $[\text{M}+\text{H}]^+$ .

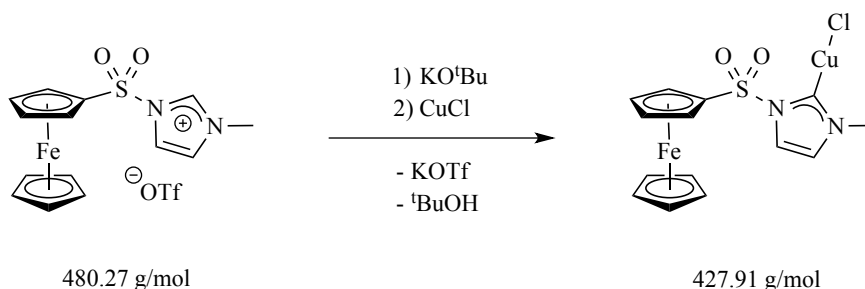
**Elementaranalyse (CHNS):**  $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{FeSO}_2\text{N}_2\text{Se}$

Berechnet: C 47.08, H 3.51, N 6.10, S 6.98.

Gefunden: C 47.28, H 3.64, N 5.99, S 7.16.



## 7.4.15 Synthese von [(C.3)CuCl] (4.14)



Eine Mischung von 1-Ferrocensulfonyl-3-methyl-imidazolium-trifluormethan-sulfonat (201 mg, 0.42 mmol), Kupfer(I)chlorid (80 mg, 0.81 mmol) und Kalium-*tert*-butanolat (52 mg, 0.46 mmol) wird in einem 100 ml Schlenkkolben eingewogen und auf  $-80 \text{ }^\circ\text{C}$  gekühlt. Nach der Zugabe von 35 ml THF wird der Reaktionsansatz für 10 Stunden gerührt. Das Lösungsmittel wird im Hochvakuum entfernt, der Rückstand in Dichlormethan aufgenommen und über Kieselgur filtriert. Das resultierende gelbe Filtrat wird durch entfernen des Lösungsmittels auf wenige ml reduziert und das Produkt durch die Zugabe von 30 ml *n*-Hexan vollständig ausgefällt. Die überstehende Lösung wird abdekantiert und das Produkt im Hochvakuum getrocknet. Für eine Kristallstrukturanalyse werden 10 mg des Kupferkomplexes in möglichst wenig Dichlormethan gelöst und vorsichtig mit Diethylether überschichtet. Durch langsame Diffusion der beiden Lösungsmittel werden geeignete Kristalle gewonnen. Die Reaktionsausbeute beträgt 75 % (134 mg, 0.31 mmol).

**$^1\text{H}$  NMR (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  7.44 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 2.0 \text{ Hz}$ , 2H, NCHCHN<sub>Im</sub>), 6.90 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 2.0 \text{ Hz}$ , 2H, NCHCHN<sub>Im</sub>), 5.01 (m, 4H, Cp<sub>subst.</sub>), 4.58 (m, 4H, Cp<sub>subst.</sub>), 4.50 (s, 10H, Cp<sub>unsubst.</sub>), 3.85 (s, 6H, N-CH<sub>3</sub>) ppm.

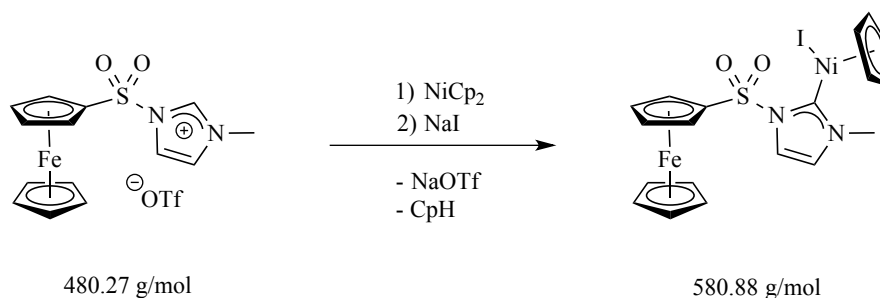
**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  179.3 (s, NCN<sub>Im</sub>), 122.1 (s, NCHCHN<sub>Im</sub>), 119.8 (s, NCHCHN<sub>Im</sub>), 83.3 (s, Cp<sub>subst.,quart.</sub>), 73.2 (s, Cp<sub>subst.</sub>), 71.8 (s, Cp<sub>unsubst.</sub>), 70.5 (s, Cp<sub>subst.</sub>), 39.6 (s, N-CH<sub>3</sub>) ppm.

**MS (MALDI):**  $m/z$  427,8  $[\text{M}]^+$ , 392,7  $[\text{M}-\text{Cl}]^+$ .

**Elementaranalyse (CHNS):** C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>FeSO<sub>2</sub>N<sub>2</sub>CuCl

Berechnet: C 39.18, H 3.29, N 6.53, S 7.47.

Gefunden: C 39.28, H 3.28, N 6.46, S 7.24.

7.4.16 Synthese von  $[(C.3)Ni(\eta^5-Cp)I]$  (4.15)

Nickelocen (80 mg, 0.43 mmol), Natriumiodid (138mg, 0.92 mmol), und 1-Ferrocensulfonyl-3-methyl-imidazolium-trifluormethan-sulfonat (206 mg, 0.43 mmol) werden zusammen in einem 100 ml Schlenk Kolben eingewogen. Nach der Zugabe von 30 ml THF wird die Reaktionslösung für 15 Stunden unter Rückfluss gerührt, währenddessen ein Farbumschlag von Grün nach Rot zu beobachten ist. Das Lösungsmittel wird im Hochvakuum entfernt und das Rohprodukt säulenchromatografisch, mit Kieselgel als stationäre Phase, gereinigt. Das Produkt wird mit Diethylether eluiert und nach Entfernen des Lösungsmittels als roter Feststoff isoliert. Der Nickelkomplex wird in möglichst wenig Chloroform gelöst und vorsichtig mit *n*-Hexan überschichtet. Durch langsame Diffusion der Lösungsmittel werden Kristalle gewonnen, die für eine Einkristallstrukturanalyse geeignet sind. Die Reaktionsausbeute beträgt 24 % (60 mg, 0.10 mmol).

$^1\text{H NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.44 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 2.2 \text{ Hz}$ , 1H, NCHCHN<sub>Im</sub>), 6.91 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 2.2 \text{ Hz}$ , 1H, NCHCHN<sub>Im</sub>), 5.84 (m, 1H, Cp<sub>subst.</sub>), 5.38 (s, 5H, Ni-Cp), 4.64 (m, 1H, Cp<sub>subst.</sub>), 4.58 (m, 1H, Cp<sub>subst.</sub>), 4.52 (s, 5H, Cp<sub>unsubst.</sub>), 4.52 (m, 1H, Cp<sub>subst.</sub>), 4.38 (s, 3H, N-CH<sub>3</sub>) ppm.

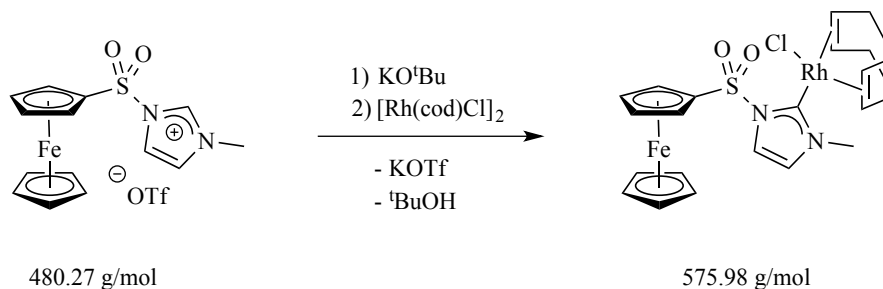
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  173.9 (s, NCN<sub>Im</sub>), 123.7 (s, NCHCHN<sub>Im</sub>), 122.8 (s, NCHCHN<sub>Im</sub>), 93.6 (s, Ni-Cp), 82.9 (s, Cp<sub>subst.,quart.</sub>), 75.0 (s, Cp<sub>subst.</sub>), 72.7 (s, Cp<sub>subst.</sub>), 72.4 (s, Cp<sub>subst.</sub>), 71.5 (s, Cp<sub>unsubst.</sub>), 69.5 (s, Cp<sub>subst.</sub>), 41.7 (s, N-CH<sub>3</sub>) ppm.

MS (MALDI):  $m/z$  453  $[\text{M-I}]^+$ .

Elementaranalyse (CHNS):  $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{FeSO}_2\text{N}_2\text{NiI}$

Berechnet: C 39.29, H 3.30, N 4.82, S 5.52.

Gefunden: C 39.20, H 3.19, N 4.68, S 5.75.

7.4.17 Synthese von  $[(C.3)Rh(\eta^4-cod)Cl]$  (4.16)

Das 1-Ferrocensulfonyl-3-methyl-imidazolium-trifluormethansulfonat (198 mg, 0.41 mmol) wird zusammen mit Kalium-*tert*-butanolat (52 mg, 0.46 mmol) und Chloro-(1,5-cyclo-octadien)rhodium(I)-dimer (101 mg, 0.21 mmol) in einem 100 ml Schlenkkolben eingewogen und auf  $-80^\circ\text{C}$  gekühlt. Nach der Zugabe von 30 ml THF wird der Reaktionsansatz für 14 Stunden gerührt, während sich das Kältebad kontinuierlich auf Raumtemperatur erwärmt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt und das Rohprodukt säulenchromatografisch mit Kieselgel als stationäre Phase gereinigt. Der Rhodiumkomplex wird mit einem Diethylether-Dichlormethan-Gemisch (1:1) eluiert. Die Reaktionsausbeute beträgt 77 % (183 mg, 0.32 mmol).

**$^1\text{H}$  NMR (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  7.34 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 2.2 \text{ Hz}$ , 1H, NCHCHN<sub>Im</sub>), 6.78 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 2.2 \text{ Hz}$ , 1H, NCHCHN<sub>Im</sub>), 5.62 (m, 1H, Cp<sub>subst.</sub>), 4.96 (m, 2H, COD<sub>olef.</sub>), 4.67 (m, 1H, Cp<sub>subst.</sub>), 4.57 (m, 1H, Cp<sub>subst.</sub>), 4.51 (m, 1H, Cp<sub>subst.</sub>), 4.51 (s, 5H, Cp<sub>unsubst.</sub>), 4.25 (s, 3H, N-CH<sub>3</sub>), 3.79 (m, 1H, COD<sub>olef.</sub>), 3.39 (m, 1H, COD<sub>olef.</sub>), 2.70 - 2.16 (m, 4H, COD<sub>aliph.</sub>), 2.14 - 1.76 (m, 4H, COD<sub>aliph.</sub>) ppm.

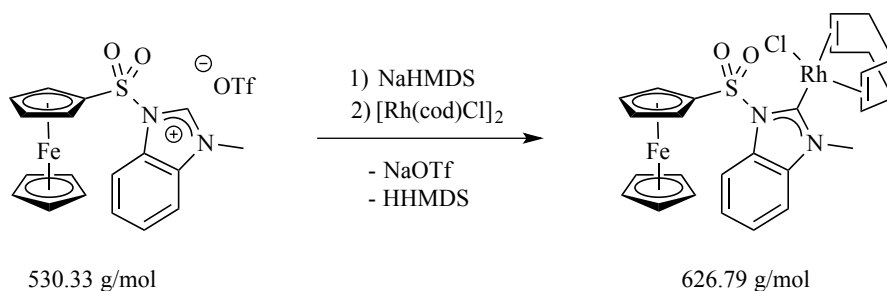
**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  122.4 (s, NCHCHN<sub>Im</sub>), 121.2 (s, NCHCHN<sub>Im</sub>), 98.3 (d,  $^1J_{\text{RhC}} = 8 \text{ Hz}$ , COD<sub>olef.</sub>), 97.4 (d,  $^1J_{\text{RhC}} = 7 \text{ Hz}$ , COD<sub>olef.</sub>), 83.8 (s, Cp<sub>subst.,quart.</sub>), 73.3 (s, Cp<sub>subst.</sub>), 72.8 (s, Cp<sub>subst.</sub>), 72.3 (s, Cp<sub>subst.</sub>), 71.5 (s, Cp<sub>unsubst.</sub>), 70.4 (d,  $^1J_{\text{RhC}} = 15 \text{ Hz}$ , COD<sub>olef.</sub>), 69.9 (d,  $^1J_{\text{RhC}} = 14 \text{ Hz}$ , COD<sub>olef.</sub>), 69.5 (s, Cp<sub>subst.</sub>), 39.8 (s, N-CH<sub>3</sub>), 34.0 (s, COD<sub>aliph.</sub>), 31.9 (s, COD<sub>aliph.</sub>), 29.7 (s, COD<sub>aliph.</sub>), 28.4 (s, COD<sub>aliph.</sub>) ppm.

**MS (MALDI):**  $m/z$  541  $[\text{M}-\text{Cl}]^+$ .

**Elementaranalyse (CHNS):**  $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{FeSO}_2\text{N}_2\text{RhCl}$

Berechnet: C 45.82, H 4.54, N 4.86, S 5.56.

Gefunden: C 45.57, H 4.49, N 4.70, S 5.50.

7.4.18 Synthese von  $[(C.4)Rh(\eta^4-cod)Cl]$  (4.17)

Die Synthese und die Reinigung erfolgt in Analogie zu dem vorherigen Rhodiumkomplex (siehe 7.4.17). Das 1-Ferrocensulfonyl-3-methyl-benzimidazolium-trifluormethan-sulfonat (212 mg, 0.40 mmol) wird in der Gegenwart von Chloro-(1,5-cyclooctadien)rhodium(I)-dimer (102 mg, 0.20 mmol) mit Natriumbis(trimethylsilyl)amid (210  $\mu$ l, 2 M in THF, 0.42 mmol) deprotoniert. Die Reaktionsausbeute beträgt 82 % (206 mg, 0.33 mmol).

$^1\text{H NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.82 (m, 1H, BenzIm<sub>arom.</sub>), 7.25 (m, 3H, BenzIm<sub>arom.</sub>), 5.57 (m, 1H, Cp<sub>subst.</sub>), 5.13 (m, 2H, COD<sub>olef.</sub>), 4.85 (m, 1H, Cp<sub>subst.</sub>), 4.54 (s, 5H, Cp<sub>unsubst.</sub>), 4.50 (s, 3H, N-CH<sub>3</sub>), 4.43 (m, 1H, Cp<sub>subst.</sub>), 4.38 (m, 1H, Cp<sub>subst.</sub>), 3.71 (m, 1H, COD<sub>olef.</sub>), 3.38 (m, 1H, COD<sub>olef.</sub>), 2.76 - 2.25 (m, 4H, COD<sub>aliph.</sub>), 2.16 - 1.80 (m, 4H, COD<sub>aliph.</sub>) ppm.

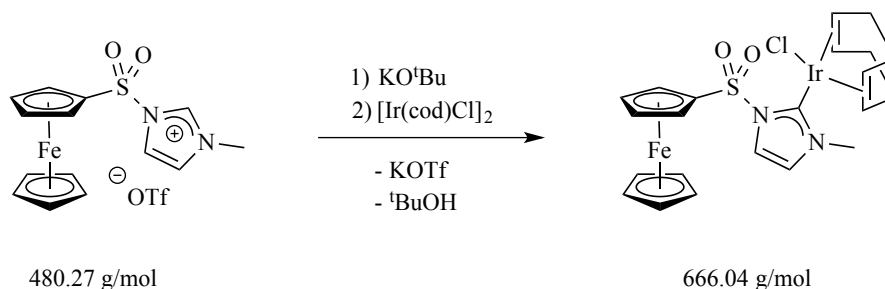
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  203.1 (d,  $^1J_{\text{RhC}} = 51 \text{ Hz}$ , BenzIm<sub>C2</sub>), 135.5 (s, BenzIm<sub>quart.</sub>), 132.9 (s, BenzIm<sub>quart.</sub>), 124.6 (s, BenzIm<sub>arom.</sub>), 123.8 (s, BenzIm<sub>arom.</sub>), 113.8 (s, BenzIm<sub>arom.</sub>), 109.9 (s, BenzIm<sub>arom.</sub>), 99.1 (d,  $^1J_{\text{RhC}} = 7 \text{ Hz}$ , COD<sub>olef.</sub>), 98.3 (d,  $^1J_{\text{RhC}} = 7 \text{ Hz}$ , COD<sub>olef.</sub>), 84.2 (s, Cp<sub>subst.,quart.</sub>), 72.8 (s, Cp<sub>subst.</sub>), 72.7 (s, Cp<sub>subst.</sub>), 71.8 (s, Cp<sub>subst.</sub>), 71.5 (s, Cp<sub>unsubst.</sub>), 70.8 (d,  $^1J_{\text{RhC}} = 14 \text{ Hz}$ , COD<sub>olef.</sub>), 70.4 (d,  $^1J_{\text{RhC}} = 15 \text{ Hz}$ , COD<sub>olef.</sub>), 70.0 (s, Cp<sub>subst.</sub>), 36.9 (s, N-CH<sub>3</sub>), 34.0 (s, COD<sub>aliph.</sub>), 31.8 (s, COD<sub>aliph.</sub>), 29.5 (s, COD<sub>aliph.</sub>), 28.8 (s, COD<sub>aliph.</sub>) ppm.

**MS (MALDI):**  $m/z$  591  $[\text{M}-\text{Cl}]^+$ .

**Elementaranalyse (CHNS):**  $\text{C}_{26}\text{H}_{28}\text{FeSO}_2\text{N}_2\text{RhCl}$

Berechnet: C 49.82, H 4.50, N 4.47, S 5.12.

Gefunden: C 49.56, H 4.51, N 4.37, S 5.29.

7.4.19 Synthese von [(C.3)Ir( $\eta^4$ -cod)Cl] (4.18)

Die Synthese und die Reinigung erfolgt in Analogie zu dem Rhodiumkomplex (siehe 7.4.17). Das 1-Ferrocensulfonyl-3-methyl-imidazolium-trifluormethansulfonat (144 mg, 0.30 mmol) wird in der Gegenwart von Chloro-(1,5-cyclooctadien)iridium(I)-dimer (100 mg, 0.15 mmol) mit Kalium-*tert*-butanolat (37 mg, 0.33 mmol) deprotoniert. Die Reaktionsausbeute beträgt 86 % (172 mg, 0.26 mmol).

**$^1\text{H}$  NMR (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  7.41 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 2.0$  Hz, 1H, NCHCHN<sub>Im</sub>), 6.78 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 2.0$  Hz, 1H, NCHCHN<sub>Im</sub>), 5.48 (m, 1H, Cp<sub>subst.</sub>), 4.66 (m, 1H, Cp<sub>subst.</sub>), 4.59 - 4.51 (m, 2H Cp<sub>subst.</sub> + 2H COD<sub>olef.</sub>), 4.48 (s, 5H, Cp<sub>unsubst.</sub>), 4.06 (s, 3H, N-CH<sub>3</sub>), 3.43 (m, 1H, COD<sub>olef.</sub>), 2.98 (m, 1H, COD<sub>olef.</sub>), 2.47 - 2.30 (m, 2H, COD<sub>aliph.</sub>), 2.25 - 2.08 (m, 2H, COD<sub>aliph.</sub>), 1.93 - 1.78 (m, 1H, COD<sub>aliph.</sub>), 1.76 - 1.49 (m, 3H, COD<sub>aliph.</sub>) ppm.

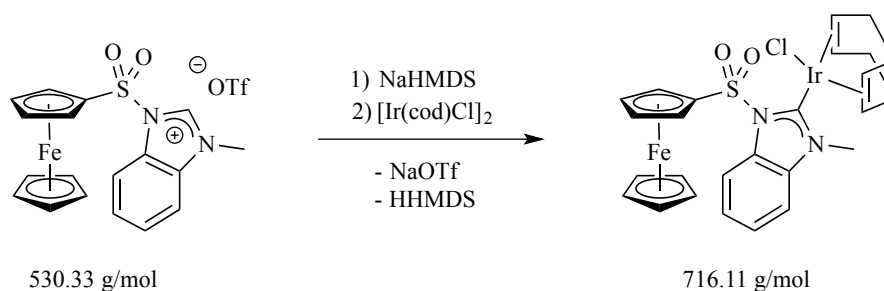
**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  185.9 (s, NCN<sub>Im</sub>), 121.8 (s, NCHCHN<sub>Im</sub>), 120.7 (s, NCHCHN<sub>Im</sub>), 85.0 (s, COD<sub>olef.</sub>), 84.2 (s, COD<sub>olef.</sub>), 83.6 (s, Cp<sub>subst.,quart.</sub>), 73.6 (s, Cp<sub>subst.</sub>), 72.9 (s, Cp<sub>subst.</sub>), 71.9 (s, Cp<sub>subst.</sub>), 71.4 (s, Cp<sub>unsubst.</sub>), 69.5 (s, Cp<sub>subst.</sub>), 53.9 (s, COD<sub>olef.</sub>), 53.6 (s, COD<sub>olef.</sub>), 39.4 (s, N-CH<sub>3</sub>), 34.4 (s, COD<sub>aliph.</sub>), 32.8 (s, COD<sub>aliph.</sub>), 30.0 (s, COD<sub>aliph.</sub>), 29.1 (s, COD<sub>aliph.</sub>) ppm.

**MS (MALDI):**  $m/z$  666 [M]<sup>+</sup>.

**Elementaranalyse (CHNS):** C<sub>22</sub>H<sub>26</sub>FeSO<sub>2</sub>N<sub>2</sub>IrCl

Berechnet: C 39.67, H 3.93, N 4.21, S 4.81.

Gefunden: C 39.51, H 3.95, N 4.09, S 4.84.

7.4.20 Synthese von  $[(C.4)Ir(\eta^4-cod)Cl]$  (4.19)<sup>[168]</sup>

Die Synthese und die Reinigung erfolgt in Analogie zu dem Rhodiumkomplex (siehe 7.4.17). Das 1-Ferrocensulfonyl-3-methyl-benzimidazolium-trifluormethansulfonat (161 mg, 0.30 mmol) wird in der Gegenwart von Chloro-(1,5-cyclooctadien)iridium(I)-dimer (100 mg, 0.15 mmol) mit Natriumbis(trimethylsilyl)amid (165  $\mu$ l, 2 M in THF, 0.33 mmol) deprotoniert. Die Reaktionsausbeute beträgt 84 % (180 mg, 0.25 mmol).

$^1\text{H NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.90 (m, 1H, BenzIm), 7.26 (m, 3H, BenzIm), 5.46 (m, 1H,  $\text{Cp}_{\text{subst.}}$ ), 4.83 (m, 1H,  $\text{Cp}_{\text{subst.}}$ ), 4.81 - 4.63 (m, 2H,  $\text{COD}_{\text{olef.}}$ ), 4.52 (s, 5H,  $\text{Cp}_{\text{unsubst.}}$ ), 4.43 (m, 1H,  $\text{Cp}_{\text{subst.}}$ ), 4.40 (m, 1H,  $\text{Cp}_{\text{subst.}}$ ), 4.34 (s, 3H, N-CH<sub>3</sub>), 3.40 (m, 1H,  $\text{COD}_{\text{olef.}}$ ), 2.89 (m, 1H,  $\text{COD}_{\text{olef.}}$ ), 2.54 - 2.39 (m, 2H,  $\text{COD}_{\text{aliph.}}$ ), 2.32 - 2.18 (m, 2H,  $\text{COD}_{\text{aliph.}}$ ), 1.91 - 1.76 (m, 2H,  $\text{COD}_{\text{aliph.}}$ ), 1.75 - 1.62 (m, 2H,  $\text{COD}_{\text{aliph.}}$ ) ppm.

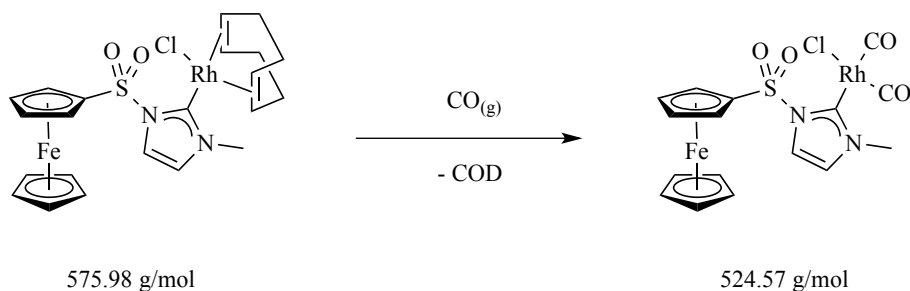
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  196.9 (s, BenzIm<sub>C2</sub>), 135.6 (s, BenzIm<sub>quart.</sub>), 133.0 (s, BenzIm<sub>quart.</sub>), 124.7 (s, BenzIm<sub>arom.</sub>), 123.9 (s, BenzIm<sub>arom.</sub>), 114.2 (s, BenzIm<sub>arom.</sub>), 109.9 (s, BenzIm<sub>arom.</sub>), 86.4 (s,  $\text{COD}_{\text{olef.}}$ ), 84.7 (s,  $\text{COD}_{\text{olef.}}$ ), 84.5 (s,  $\text{Cp}_{\text{subst.,quart.}}$ ), 72.6 (s,  $\text{Cp}_{\text{subst.}}$ ), 72.5 (s,  $\text{Cp}_{\text{subst.}}$ ), 71.9 (s,  $\text{Cp}_{\text{subst.}}$ ), 71.6 (s,  $\text{Cp}_{\text{unsubst.}}$ ), 69.9 (s,  $\text{Cp}_{\text{subst.}}$ ), 55.3 (s,  $\text{COD}_{\text{olef.}}$ ), 54.0 (s,  $\text{COD}_{\text{olef.}}$ ), 36.6 (s, N-CH<sub>3</sub>), 33.9 (s,  $\text{COD}_{\text{aliph.}}$ ), 33.1 (s,  $\text{COD}_{\text{aliph.}}$ ), 29.9 (s,  $\text{COD}_{\text{aliph.}}$ ), 29.3 (s,  $\text{COD}_{\text{aliph.}}$ ) ppm.

**MS (MALDI):**  $m/z$  716  $[\text{M}]^+$ .

**Elementaranalyse (CHN):**  $\text{C}_{26}\text{H}_{28}\text{FeSO}_2\text{N}_2\text{IrCl}$

Berechnet: C 43.61, H 3.94, N 3.91.

Gefunden: C 43.61, H 3.94, N 3.73.

7.4.21 Synthese von [(C.3)Rh(CO)<sub>2</sub>Cl] (4.20)

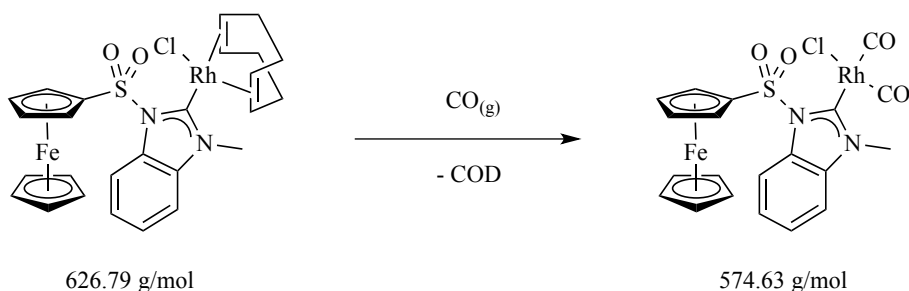
Der Rhodium-COD-Komplex wird in Dichlormethan gelöst und bei Raumtemperatur gerührt, während Kohlenmonoxid eingeleitet wird. Nach 10 Minuten wird das Lösungsmittel entfernt, der resultierende gelbe Feststoff zunächst mit *n*-Hexan gewaschen und anschließend im Hochvakuum getrocknet. Die Reaktionsausbeute beträgt 99 % (Nachweis mittels NMR Spektroskopie).

**<sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ 7.53 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 2.1 Hz, 1H, NCHCHN<sub>Im</sub>), 6.93 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 2.1 Hz, 1H, NCHCHN<sub>Im</sub>), 5.39 (m, 1H, Cp<sub>subst.</sub>), 4.74 (m, 1H, Cp<sub>subst.</sub>), 4.62 (m, 1H, Cp<sub>subst.</sub>), 4.56 (m, 1H, Cp<sub>subst.</sub>), 4.51 (m, 5H, Cp<sub>unsubst.</sub>), 3.99 (s, 3H, N-CH<sub>3</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ 185.9 (d, <sup>1</sup>J<sub>RhC</sub> = 56 Hz, NCN<sub>Im</sub>), 182.6 (d, <sup>1</sup>J<sub>RhC</sub> = 74 Hz, CO<sub>trans</sub>), 179.8 (d, <sup>1</sup>J<sub>RhC</sub> = 44 Hz, CO<sub>cis</sub>), 123.1 (s, NCHCHN<sub>Im</sub>), 121.3 (s, NCHCHN<sub>Im</sub>), 82.7 (s, Cp<sub>subst.,quart.</sub>), 73.2 (s, Cp<sub>subst.</sub>), 72.9 (s, Cp<sub>subst.</sub>), 72.7 (s, Cp<sub>subst.</sub>), 71.7 (s, Cp<sub>unsubst.</sub>), 69.9 (s, Cp<sub>subst.</sub>), 40.3 (s, N-CH<sub>3</sub>) ppm.

**MS (MALDI):** *m/z* 489 [M-Cl]<sup>+</sup>.

**IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):** ν[cm<sup>-1</sup>] = 2083 (CO<sub>Rh</sub>), 2007 (CO<sub>Rh</sub>).

7.4.22 Synthese von  $[(C.4)Rh(CO)_2Cl]$  (4.21)

Der Rhodium-COD-Komplex wird in Dichlormethan gelöst und bei Raumtemperatur gerührt, während Kohlenmonoxid eingeleitet wird. Nach 10 Minuten wird das Lösungsmittel entfernt, der resultierende gelbe Feststoff zunächst mit *n*-Hexan gewaschen und anschließend im Hochvakuum getrocknet. Die Reaktionsausbeute beträgt 99 % (Nachweis mittels NMR Spektroskopie).

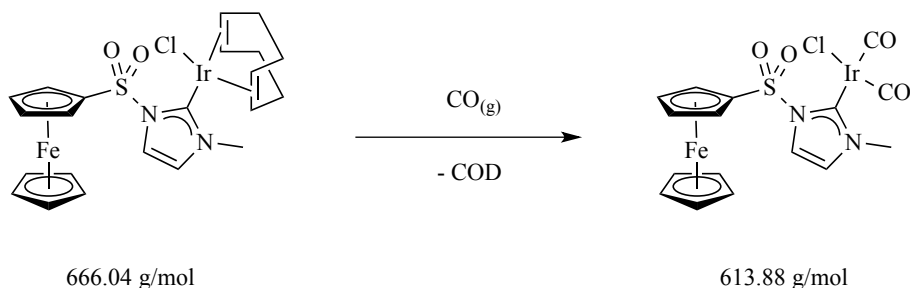
$^1\text{H NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8.02 (m, 1H, BenzIm<sub>arom.</sub>), 7.40 (m, 3H, BenzIm<sub>arom.</sub>), 5.37 (m, 1H, Cp<sub>subst.</sub>), 4.88 (m, 1H, Cp<sub>subst.</sub>), 4.54 (s, 5H, Cp<sub>unsubst.</sub>), 4.53 (m, 1H, Cp<sub>subst.</sub>), 4.49 (m, 1H, Cp<sub>subst.</sub>), 4.24 (s, 3H, N-CH<sub>3</sub>) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  190.2 (d,  $^1J_{\text{RhC}} = 44 \text{ Hz}$ , CO<sub>cis</sub>), 186.1 (d,  $^1J_{\text{RhC}} = 56 \text{ Hz}$ , NCN<sub>BenzIm</sub>), 182.7 (d,  $^1J_{\text{RhC}} = 75 \text{ Hz}$ , CO<sub>trans</sub>), 135.0 (s, BenzIm<sub>quart.</sub>), 132.6 (s, BenzIm<sub>quart.</sub>), 125.5 (s, BenzIm<sub>arom.</sub>), 125.4 (s, BenzIm<sub>arom.</sub>), 114.6 (s, BenzIm<sub>arom.</sub>), 111.0 (s, BenzIm<sub>arom.</sub>), 83.4 (s, Cp<sub>quart.</sub>), 72.9 (s, Cp<sub>subst.</sub>), 72.6 (s, Cp<sub>subst.</sub>), 72.3 (s, Cp<sub>subst.</sub>), 71.7 (s, Cp<sub>unsubst.</sub>), 70.0 (s, Cp<sub>subst.</sub>), 37.5 (s, N-CH<sub>3</sub>) ppm.

**MS (MALDI):**  $m/z$  548.0  $[\text{M}-\text{CO}]^+$ .

**IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):**  $\nu[\text{cm}^{-1}] = 2083$  (CO<sub>Rh</sub>), 2007 (CO<sub>Rh</sub>).



7.4.23 Synthese von [(C.3)Ir(CO)<sub>2</sub>Cl] (4.22)


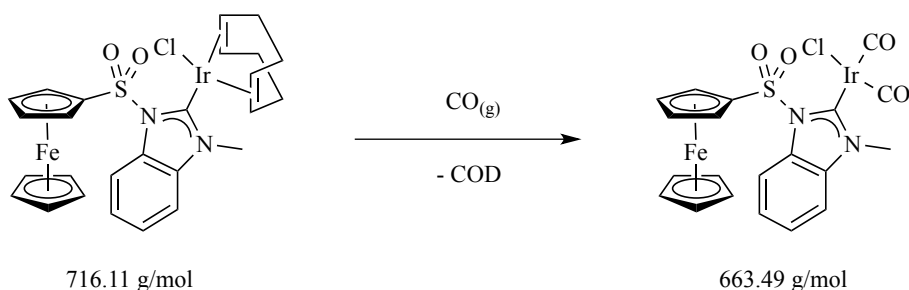
Der Iridium-COD-Komplex wird in Dichlormethan gelöst und bei Raumtemperatur gerührt, während Kohlenmonoxid eingeleitet wird. Nach 10 Minuten wird das Lösungsmittel entfernt, der resultierende gelbe Feststoff zunächst mit *n*-Hexan gewaschen und anschließend im Hochvakuum getrocknet. Die Reaktionsausbeute beträgt 99 % (Nachweis mittels NMR Spektroskopie).

**<sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ 7.57 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 2.1 Hz, 1H, NCHCHN<sub>Im</sub>), 6.93 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 2.1 Hz, 1H, NCHCHN<sub>Im</sub>), 5.40 (m, 1H, Cp<sub>subst.</sub>), 4.77 (m, 1H, Cp<sub>subst.</sub>), 4.61 (m, 1H, Cp<sub>subst.</sub>), 4.57 (m, 1H, Cp<sub>subst.</sub>), 4.51 (m, 5H, Cp<sub>unsubst.</sub>), 3.96 (s, 3H, N-CH<sub>3</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ 180.6 (s, NCN<sub>Im</sub>), 177.4 (s, Ir-CO), 167.8 (s, Ir-CO), 122.7 (s, NCHCHN<sub>Im</sub>), 121.1 (s, NCHCHN<sub>Im</sub>), 82.4 (s, Cp<sub>subst.,quart.</sub>), 73.5 (s, Cp<sub>subst.</sub>), 73.2 (s, Cp<sub>subst.</sub>), 72.6 (s, Cp<sub>subst.</sub>), 71.7 (s, Cp<sub>unsubst.</sub>), 70.1 (s, Cp<sub>subst.</sub>), 40.3 (s, N-CH<sub>3</sub>) ppm.

**MS (MALDI):** *m/z* 615 [M+H]<sup>+</sup>.

**IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):** ν[cm<sup>-1</sup>] = 2070 (CO<sub>Rh</sub>), 1990 (CO<sub>Rh</sub>).

7.4.24 Synthese von  $[(C.4)Ir(CO)_2Cl]$  (4.23)<sup>[168]</sup>

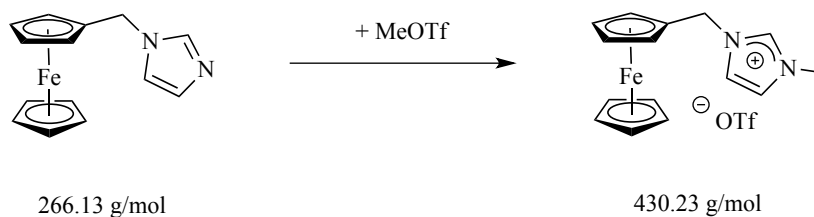
Der Iridium-COD-Komplex wird in Dichlormethan gelöst und bei Raumtemperatur gerührt, während Kohlenmonoxid eingeleitet wird. Nach 10 Minuten wird das Lösungsmittel entfernt, der resultierende gelbe Feststoff zunächst mit *n*-Hexan gewaschen und anschließend im Hochvakuum getrocknet. Die Reaktionsausbeute beträgt 99 % (Nachweis mittels NMR Spektroskopie).

$^1\text{H NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8.11 (m, 1H, BenzIm), 7.43 (m, 3H, BenzIm), 5.33 (m, 1H,  $\text{Cp}_{\text{subst.}}$ ), 4.89 (m, 1H,  $\text{Cp}_{\text{subst.}}$ ), 4.54 (s, 5H,  $\text{Cp}_{\text{unsubst.}}$ ), 4.53 - 4.48 (m, 2H,  $\text{Cp}_{\text{subst.}}$ ), 4.21 (s, 3H, N- $\text{CH}_3$ ) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  186.1 (s, BenzIm $_{\text{C}2}$ ), 180.4 (s, Ir-CO), 168.0 (s, Ir-CO), 134.7 (s, BenzIm $_{\text{quart.}}$ ), 132.5 (s, BenzIm $_{\text{quart.}}$ ), 125.8 (s, BenzIm $_{\text{arom.}}$ ), 125.7 (s, BenzIm $_{\text{arom.}}$ ), 115.1 (s, BenzIm $_{\text{arom.}}$ ), 111.2 (s, BenzIm $_{\text{arom.}}$ ), 83.5 (s,  $\text{Cp}_{\text{subst.,quart.}}$ ), 72.8 (s,  $\text{Cp}_{\text{subst.}}$ ), 72.7 (s,  $\text{Cp}_{\text{subst.}}$ ), 72.5 (s,  $\text{Cp}_{\text{subst.}}$ ), 71.8 (s,  $\text{Cp}_{\text{unsubst.}}$ ), 70.0 (s,  $\text{Cp}_{\text{subst.}}$ ), 37.5 (s, N- $\text{CH}_3$ ) ppm.

MS (MALDI):  $m/z$  629  $[\text{M}-\text{Cl}]^+$ .

IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\nu[\text{cm}^{-1}] = 2068 (\text{CO}_{\text{Rh}})$ ,  $1991 (\text{CO}_{\text{Rh}})$ .

7.4.25 Synthese von 1-Ferrocenmethyl-3-methyl-imidazolium-trifluormethansulfonat ( $C.5^H$ )

Die Synthese des 1-Ferrocenmethylen-3-methyl-imidazoliumsalses erfolgt nach einer bekannten und leicht modifizierten Synthesevorschrift.<sup>[127]</sup> Dabei wird das 1-Ferrocenmethylenimidazol (300 mg, 1.13 mmol) in einem 100 ml Schlenkcolben eingewogen und durch die Zugabe von 30 ml Diethylether gelöst. Nach der Zugabe von Methyltrifluormethansulfonat (170  $\mu\text{l}$ , 1.55 mmol) zu der gelben, klaren Lösung wird der Reaktionsansatz für zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt, wobei das Produkt als gelber Feststoff ausfällt. Dieser wird abfiltriert, mit *n*-Hexan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Die Reaktionsausbeute beträgt 77 % (375 mg, 0.87 mmol).

**$^1\text{H}$  NMR (200 MHz, DMSO- $d_6$ ):**  $\delta$  9.07 (m, 1H, NCHN<sub>Im</sub>), 7.74 (m, 1H, NCHCHN<sub>Im</sub>), 7.65 (m, 1H, NCHCHN<sub>Im</sub>), 5.16 (s, 2H, -CH<sub>2</sub>-), 4.43 (m, 2H, Cp<sub>subst.</sub>), 4.26 (m, 2H, Cp<sub>subst.</sub>), 4.24 (s, 5H, Cp<sub>unsubst.</sub>), 3.82 (s, 3H, N-CH<sub>3</sub>) ppm.

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (76 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  136.1 (s, NCHN<sub>Im</sub>), 123.5 (s, NCHCHN<sub>Im</sub>), 121.9 (s, NCHCHN<sub>Im</sub>), 121.0 (q,  $^1J_{\text{FC}} = 320 \text{ Hz}$ , OTf), 78.9 (s, Cp<sub>subst.,quart.</sub>), 70.1 (s, Cp<sub>subst.</sub>), 69.7 (s, Cp<sub>subst.</sub>), 69.4 (s, Cp<sub>unsubst.</sub>), 50.0 (s, -CH<sub>2</sub>-), 36.5 (s, N-CH<sub>3</sub>) ppm.

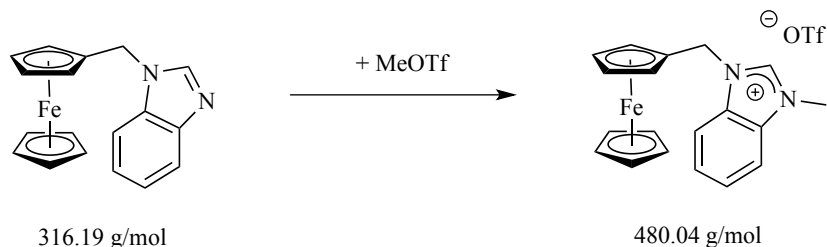
**MS (MALDI):**  $m/z$  280.9 [M]<sup>+</sup>.

**Elementaranalyse (CHNS):** C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>FeN<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>F<sub>3</sub>

Berechnet: C 44.67, H 3.98, N 6.51, S 7.45.

Gefunden: C 44.60, H 4.07, N 6.45, S 7.57.

#### 7.4.26 Synthese von 1-Ferrocenmethyl-3-methyl-benzimidazolium-trifluormethansulfonat (C.6<sup>H</sup>)



Die Synthese des 1-Ferrocenmethylen-3-methyl-benzimidazoliumsalses erfolgt nach einer bekannten, leicht modifizierten Synthesevorschrift.<sup>[127]</sup> Dabei wird das 1-Ferrocenmethylbenzimidazol (1 g, 3.2 mmol) in einem 100 ml Schlenkkolben eingewogen und mit 60 ml Diethylether gelöst. Nach der Zugabe von Methyltrifluormethansulfonat (400  $\mu$ l, 3.5 mmol) zu der gelben, klaren Lösung wird der Reaktionsansatz für zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt, wobei das Produkt als gelber Feststoff ausfällt. Dieser wird abfiltriert, mit *n*-Hexan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Die Reaktionsausbeute beträgt 94 % (1.4 g, 2.9 mmol).

**<sup>1</sup>H NMR (200 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>):**  $\delta$  9.63 (s, 1H, NCHN<sub>BenzIm</sub>), 8.18 (m, 1H, BenzIm<sub>Arom.</sub>), 7.97 (m, 1H, BenzIm<sub>Arom.</sub>), 7.69 (m, 2H, BenzIm<sub>Arom.</sub>), 5.51 (s, 2H, -CH<sub>2</sub>-), 4.55 (m, 2H, Cp<sub>subst.</sub>), 4.30 (s, 5H, Cp<sub>unsubst.</sub>), 4.25 (m, 2H, Cp<sub>subst.</sub>), 4.05 (s, 3H, N-Me) ppm.

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (76 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>):**  $\delta$  142.0 (s, NCN<sub>BenzIm</sub>), 131.8 (s, BenzIm<sub>quart.</sub>), 130.5 (s, BenzIm<sub>quart.</sub>), 126.5 (s, BenzIm), 126.4 (s, BenzIm), 120.8 (q, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 322 Hz, CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>), 113.7 (s, BenzIm), 113.6 (s, BenzIm), 79.9 (s, Cp<sub>subst,quart.</sub>), 69.5 (s, Cp<sub>subst.</sub>), 68.9 (s, Cp<sub>subst.</sub>), 68.8 (s, Cp<sub>unsubst.</sub>), 46.2 (s, -CH<sub>2</sub>-), 33.2 (s, N-Me) ppm.

**<sup>19</sup>F NMR (282 MHz, CD<sub>3</sub>CN):**  $\delta$  -79.3 (CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>) ppm.

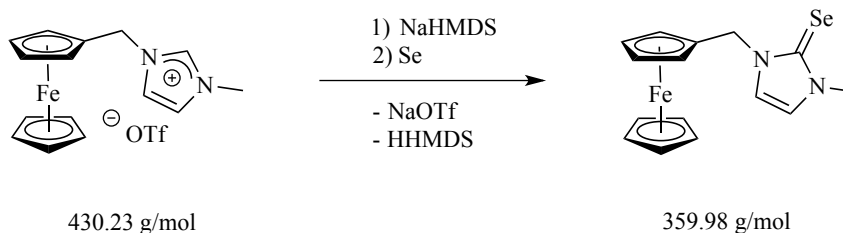
**MS (MALDI):** *m/z* 331 [M]<sup>+</sup>.

**Elementaranalyse (CHNS):** C<sub>20</sub>H<sub>19</sub>FeN<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>F<sub>3</sub>

Berechnet: C 50.02, H 3.99, N 5.83, S 6.68.

Gefunden: C 49.80, H 4.18, N 5.97, S 6.95.

## 7.4.27 Synthese von 1-Ferrocenmethyl-3-methyl-2-selenoimidazol (4.24)



Sowohl das 1-Ferrocenmethylen-3-methyl-imidazolium-trifluormethansulfonat (150 mg, 0.35 mmol) als auch elementares Selen (38 mg, 0.48 mmol) werden in einen 100 ml Schlenk Kolben eingewogen und auf  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlt. In der Zwischenzeit wird das Natriumbis(trimethylsilyl)amid (200  $\mu\text{l}$ , 2 M in THF, 0.4 mmol) mit 5 ml THF verdünnt und anschließend zu dem gekühlten Reaktionsansatz getropft. Die Suspension wird für 14 Stunden gerührt. Das Lösungsmittel wird im Hochvakuum entfernt, der Rückstand in Dichlormethan suspendiert und über Kieselgur filtriert. Die Filtratmenge wird im Hochvakuum auf wenige ml reduziert und das Produkt durch die Zugabe von *n*-Hexan vollständig ausgefällt. Die überstehende Lösung wird abdekantiert und der gelbe Feststoff getrocknet. Die Reaktionsausbeute beträgt 56 % (70 mg, 0.20 mmol).

$^1\text{H NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  6.74 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 2.3\text{ Hz}$ , 1H, NCHCHN<sub>Im</sub>), 6.66 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 2.3\text{ Hz}$ , 1H, NCHCHN<sub>Im</sub>), 5.03 (s, 2H, -CH<sub>2</sub>-), 4.34 (m, 2H, Cp<sub>subst.</sub>), 4.23 (s, 5H, Cp<sub>unsubst.</sub>), 4.19 (m, 2H, Cp<sub>subst.</sub>), 3.68 (s, 3H, N-CH<sub>3</sub>) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (151 MHz, Aceton- $\text{d}_6$ ):  $\delta$  157.3 (s, NCN<sub>Im</sub>), 120.7 (s, NCHCHN<sub>Im</sub>), 119.1 (s, NCHCHN<sub>Im</sub>), 83.9 (s, Cp<sub>subst., quart.</sub>), 70.3 (s, Cp<sub>subst.</sub>), 69.5 (s, Cp<sub>unsubst.</sub>), 69.2 (s, Cp<sub>subst.</sub>), 49.3 (s, -CH<sub>2</sub>-), 37.0 (s, N-CH<sub>3</sub>) ppm.

$^{77}\text{Se NMR}$  (115 MHz, Aceton- $\text{d}_6$ ):  $\delta$  22 (s, C=Se) ppm.

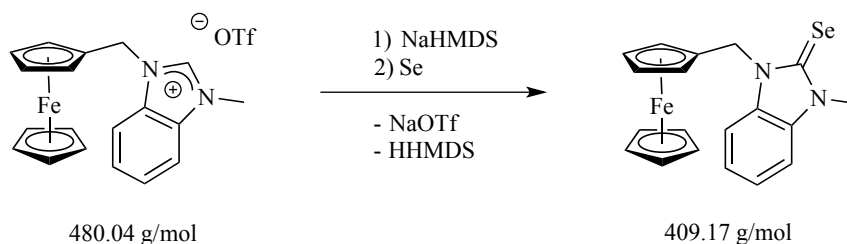
MS (EI):  $m/z$  360  $[\text{M}]^+$ .

Elementaranalyse (CHN): C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>FeN<sub>2</sub>Se

Berechnet: C 50.17, H 4.49, N 7.80.

Gefunden: C 50.00, H 4.51, N 7.61.

## 7.4.28 Synthese von 1-Ferrocenmethyl-3-methyl-2-selenobenzimidazol (4.25)



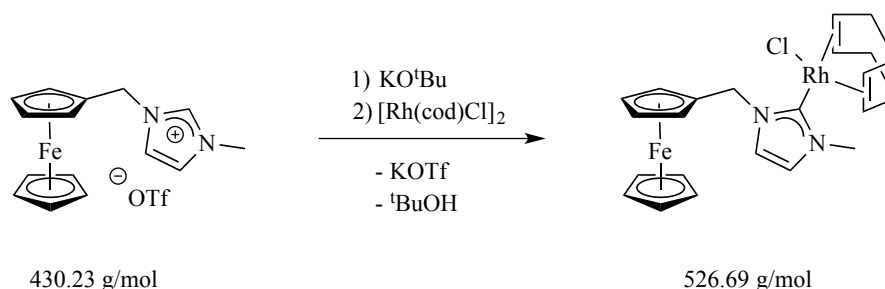
Ein 100 ml Schlenkkolben wird mit 1-Ferrocenmethyl-3-methyl-benzimidazolium-trifluormethansulfonat (150 mg, 0.31 mmol) und elementarem Selen (30 mg, 0.38 mmol) befüllt und durch die Zugabe von 20 ml THF suspendiert. In 5 ml verdünntes Natriumbis(trimethylsilyl)amid (200  $\mu$ l, 0.4 mmol, 2M in THF) wird innerhalb von zehn Minuten zu der auf  $-80^\circ\text{C}$  gekühlten Reaktionslösung getropft. Es wird für zehn Stunden weiter gerührt, in der Zwischenzeit sich das Kältebad auf Raumtemperatur erwärmt. Das Lösungsmittel wird daraufhin im Hochvakuum entfernt, der Rückstand in 30 ml Dichlormethan aufgenommen und über Kieselgur filtriert. Das erneute Entfernen des Lösungsmittels liefert das Produkt als gelben Feststoff. Die Reaktionsausbeute beträgt 70 % (89 mg, 0.22 mmol).

**$^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  7.04 (m, 3H,  $\text{BenzIm}_{\text{Arom}}$ ), 6.93 (m, 1H,  $\text{BenzIm}_{\text{Arom}}$ ), 4.82 (s, 2H,  $-\text{CH}_2-$ ), 4.33 (m, 2H,  $\text{Cp}_{\text{subst.}}$ ), 4.20 (s, 5H,  $\text{Cp}_{\text{unsubst.}}$ ), 4.10 (m, 2H,  $\text{Cp}_{\text{subst.}}$ ), 3.40 (s, 3H, N-Me) ppm.

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  154.3 (s,  $\text{NCN}_{\text{BenzIm}}$ ), 130.2 (s,  $\text{BenzIm}_{\text{quart.}}$ ), 129.3 (s,  $\text{BenzIm}_{\text{quart.}}$ ), 121.3 (s,  $\text{BenzIm}$ ), 121.3 (s,  $\text{BenzIm}$ ), 108.1 (s,  $\text{BenzIm}$ ), 107.6 (s,  $\text{BenzIm}$ ), 83.2 (s,  $\text{Cp}_{\text{subst,quart}}$ ), 69.3 (s,  $\text{Cp}_{\text{subst.}}$ ), 68.9 (s,  $\text{Cp}_{\text{unsubst.}}$ ), 68.5 (s,  $\text{Cp}_{\text{subst.}}$ ), 40.8 (s,  $-\text{CH}_2-$ ), 27.3 (s, N-Me) ppm.

**$^{77}\text{Se}$  (115 MHz, Aceton- $d_6$ ):**  $\delta$  86 (s, C=Se) ppm.

**MS (EI):**  $m/z$  410  $[\text{M}]^+$

7.4.29 Synthese von  $[(C.5)Rh(\eta^4-cod)Cl]$  (4.26)

In einem 100 ml Schlenkcolben wird 1-Ferrocenmetylen-3-methyl-imidazolium-trifluormethansulfonat (252 mg, 0.59 mmol), Kalium-*tert*-butanolat (68 mg, 0.61 mmol) und Chloro-(1,5-cyclooctadien)rhodium(I)dimer (150 mg, 0.31 mmol) eingewogen. Dieser wird anschließend auf  $-80^\circ\text{C}$  gekühlt. Nach der Zugabe von 35 ml THF wird der Reaktionsansatz für 15 Stunden gerührt, während sich das Kältebad kontinuierlich auf Raumtemperatur erwärmt. Das Lösungsmittel wird im Hochvakuum entfernt und der Rückstand mit Kieselgel als stationäre Phase säulenchromatografisch gereinigt. Das Produkt wird mit einem Diethylether-Dichlormethan-Gemisch (2:1) eluiert. Nach erneutem Entfernen des Lösungsmittels erhält man den Rhodiumkomplex als gelben Feststoff. Die Reaktionsausbeute beträgt 10 % (31 mg, 0.06 mmol).

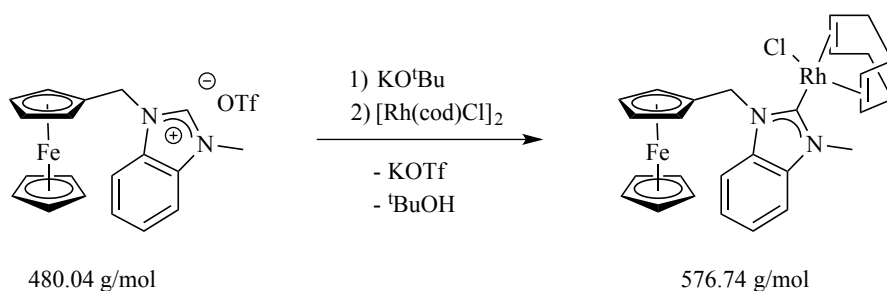
**$^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  6.71 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 2 \text{ Hz}$ , 1H, NCHCHN<sub>Im</sub>), 6.70 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 2 \text{ Hz}$ , 1H, NCHCHN<sub>Im</sub>), 5.64 (d,  $^2J_{\text{HH}} = 14 \text{ Hz}$ , 1H, Fc-CH<sub>2</sub>-), 5.45 (d,  $^2J_{\text{HH}} = 14 \text{ Hz}$ , 1H, Fc-CH<sub>2</sub>-), 5.12 (m, 1H, COD<sub>olef.</sub>), 5.02 (m, 1H, COD<sub>olef.</sub>), 4.48 (m, 1H, Cp<sub>subst.</sub>), 4.28 (m, 1H, Cp<sub>subst.</sub>), 4.26 (s, 5H, Cp<sub>unsubst.</sub>), 4.19 (m, 1H, Cp<sub>subst.</sub>), 4.18 (m, 1H, Cp<sub>subst.</sub>), 4.03 (s, 3H, N-CH<sub>3</sub>), 3.36 (m, 1H, COD<sub>olef.</sub>), 3.31 (m, 1H, COD<sub>olef.</sub>), 2.43 (m, 4H, COD<sub>aliph.</sub>), 2.00 (m, 4H, COD<sub>aliph.</sub>) ppm.

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  181.7 (d,  $^1J_{\text{RhC}} = 51 \text{ Hz}$ , NCN<sub>Im</sub>), 122.1 (s, NCHCHN<sub>Im</sub>), 119.9 (s, NCHCHN<sub>Im</sub>), 98.8 (d,  $^1J_{\text{RhC}} = 7 \text{ Hz}$ , COD<sub>olef.</sub>), 98.5 (d,  $^1J_{\text{RhC}} = 7 \text{ Hz}$ , COD<sub>olef.</sub>), 82.3 (s, Cp<sub>subst,quart.</sub>), 70.4 (s, Cp<sub>subst.</sub>), 69.2 (s, Cp<sub>subst.</sub>), 69.1 (s, Cp<sub>unsubst.</sub>), 69.0 (s, Cp<sub>subst.</sub>), 68.8 (s, Cp<sub>subst.</sub>), 68.3 (d,  $^1J_{\text{RhC}} = 14 \text{ Hz}$ , COD<sub>olef.</sub>), 67.6 (d,  $^1J_{\text{RhC}} = 15 \text{ Hz}$ , COD<sub>olef.</sub>), 50.5 (s, -CH<sub>2</sub>-), 37.9 (s, N-CH<sub>3</sub>), 33.6 (s, COD<sub>aliph.</sub>), 32.9 (s, COD<sub>aliph.</sub>), 29.7 (s, COD<sub>aliph.</sub>), 28.7 (s, COD<sub>aliph.</sub>) ppm.

**HR-MS (ESI):**  $\text{C}_{23}\text{H}_{28}\text{FeN}_2\text{Rh}^+$

Berechnet:  $m/z$  491.0651.

Gefunden:  $m/z$  491.0656.

7.4.30 Synthese von  $[(C.6)Rh(\eta^4-cod)Cl]$  (4.27)

Das 1-Ferrocenmethylen-3-methyl-imidazolium-trifluormethansulfonat (288 mg, 0.60 mmol) wird zusammen mit Kalium-*tert*-butanolat (71 mg, 0.63 mmol) und Chloro-(1,5-cyclooctadien)rhodium(I)-dimer (150 mg, 0.31 mmol) in einem 100 ml Schlenkkolben eingewogen und sekuriert. Der Reaktionsansatz wird auf  $-80^\circ\text{C}$  gekühlt und nach der Zugabe von 30 ml THF für 15 Stunden gerührt, während sich das Kältebad langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Das Lösungsmittel wird im Hochvakuum entfernt und der Rückstand mit Kieselgel als stationäre Phase säulenchromatografisch gereinigt. Das Produkt wird dabei mit einem Diethylether-Dichlormethan-Gemisch (2:1) eluiert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels erhält man das Produkt als gelben Feststoff. Die Reaktionsausbeute beträgt 54 % (187 mg, 0.32 mmol).

$^1\text{H NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.25 – 7.02 (m, 4H, BenzIm<sub>arom.</sub>), 6.25 (d,  $^2J_{\text{HH}} = 15 \text{ Hz}$ , 1H,  $-\text{CH}_2-$ ), 5.73 (d,  $^2J_{\text{HH}} = 15 \text{ Hz}$ , 1H,  $-\text{CH}_2-$ ), 5.32 (m, 1H, COD<sub>olef.</sub>), 5.16 (m, 1H, COD<sub>olef.</sub>), 4.79 (m, 1H, Cp<sub>subst.</sub>), 4.45 (m, 1H, Cp<sub>subst.</sub>), 4.32 (s, 5H, Cp<sub>unsubst.</sub>), 4.28 (s, 3H, N-CH<sub>3</sub>), 4.14 (m, 2H, Cp<sub>subst.</sub>), 3.47 (m, 1H, COD<sub>olef.</sub>), 3.32 (m, 1H, COD<sub>olef.</sub>), 2.69 - 2.32 (m, 4H, COD<sub>aliph.</sub>), 2.24 - 1.84 (m, 4H, COD<sub>aliph.</sub>) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (76 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  195.6 (d,  $^1J_{\text{RhC}} = 51 \text{ Hz}$ , NCN<sub>Im</sub>), 135.9 (s, BenzIm<sub>quart.</sub>), 134.4 (s, BenzIm<sub>quart.</sub>), 122.5 (s, BenzIm), 122.3 (s, BenzIm), 110.8 (s, BenzIm), 109.5 (s, BenzIm), 100.6 (d,  $^1J_{\text{RhC}} = 7 \text{ Hz}$ , COD<sub>olef.</sub>), 100.0 (d,  $^1J_{\text{RhC}} = 7 \text{ Hz}$ , COD<sub>olef.</sub>), 82.2 (s, Cp<sub>subst,quart.</sub>), 70.8 (s, Cp<sub>subst.</sub>), 69.8 (d,  $^1J_{\text{RhC}} = 14 \text{ Hz}$ , COD<sub>olef.</sub>), 69.7 (s, Cp<sub>subst.</sub>), 69.3 (s, Cp<sub>unsubst.</sub>), 69.2 (s, Cp<sub>subst.</sub>), 68.1 (s, Cp<sub>subst.</sub>), 67.9 (d,  $^1J_{\text{RhC}} = 14 \text{ Hz}$ , COD<sub>olef.</sub>), 49.4 (s,  $-\text{CH}_2-$ ), 34.8 (s, N-CH<sub>3</sub>), 34.2 (s, COD<sub>aliph.</sub>), 32.3 (s, COD<sub>aliph.</sub>), 30.2 (s, COD<sub>aliph.</sub>), 28.2 (s, COD<sub>aliph.</sub>) ppm.

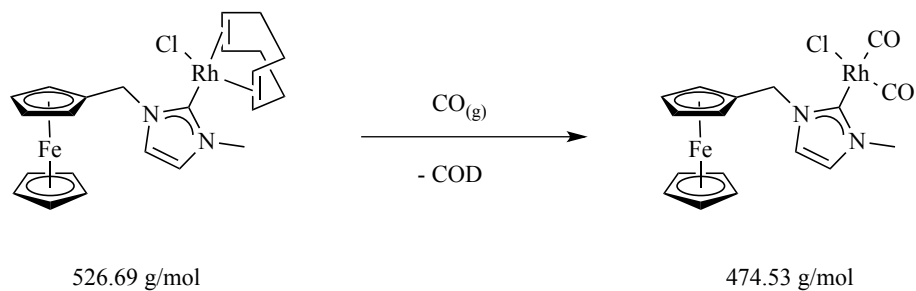
**MS (MALDI):**  $m/z$  576  $[\text{M}]^+$ .

**Elementaranalyse (CHNS):**  $\text{C}_{27}\text{H}_{30}\text{FeN}_2\text{RhCl}$

Berechnet: C 56.23, H 5.24, N 4.86.

Gefunden: C 56.05, H 5.32, N 4.91.



7.4.31 Synthese von [(C.5)Rh(CO)<sub>2</sub>Cl] (4.28)


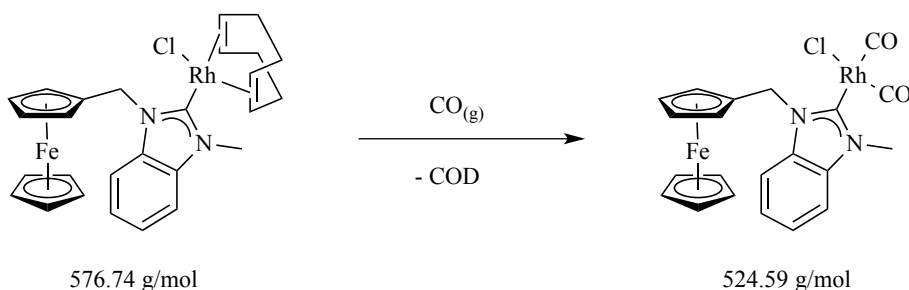
Der Rhodium-Komplex wird in Dichlormethan gelöst und bei Raumtemperatur gerührt, während Kohlenmonoxid eingeleitet wird. Nach 10 Minuten wird das Lösungsmittel entfernt und der resultierende gelbe Feststoff im Hochvakuum getrocknet. Die Reaktionsausbeute beträgt 99 % (Nachweis mittels NMR Spektroskopie).

**<sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ 6.85 (s, 2H, NCHCHN<sub>Im</sub>), 5.23 (m, 2H, Fc-CH<sub>2</sub>-), 4.36 (m, 2H, Cp<sub>subst.</sub>), 4.23 (s, 5H, Cp<sub>unsubst.</sub>), 4.20 (m, 2H, Cp<sub>subst.</sub>), 3.87 (s, 3H, N-CH<sub>3</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ 185.7 (d, <sup>1</sup>J<sub>RhC</sub> = 54 Hz, Rh-CO), 183.0 (d, <sup>1</sup>J<sub>RhC</sub> = 74 Hz, Rh-CO), 173.7 (d, <sup>1</sup>J<sub>RhC</sub> = 44 Hz, NCN<sub>Im</sub>), 122.8 (s, NCHCHN<sub>Im</sub>), 121.0 (s, NCHCHN<sub>Im</sub>), 81.6 (s, Cp<sub>subst.quart.</sub>), 69.6 (s, Cp<sub>subst.</sub>), 69.2 (s, Cp<sub>unsubst.</sub>), 69.0 (s, Cp<sub>subst.</sub>), 51.2 (s, Fc-CH<sub>2</sub>-), 38.6 (s, N-CH<sub>3</sub>) ppm.

**MS (MALDI):** *m/z* 411.0 [M-CO-Cl]<sup>+</sup>.

**IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):** ν[cm<sup>-1</sup>] = 2081 (CO<sub>Rh</sub>), 1999 (CO<sub>Rh</sub>).

7.4.32 Synthese von [(C.6)Rh(CO)<sub>2</sub>Cl] (4.29)

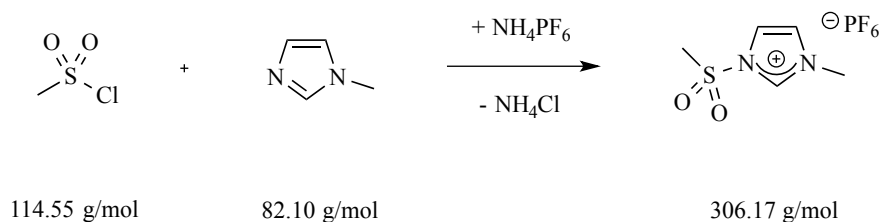
Der Rhodium-Komplex wird in Dichlormethan gelöst und bei Raumtemperatur gerührt, während Kohlenmonoxid eingeleitet wird. Nach 10 Minuten wird das Lösungsmittel entfernt und der resultierende gelbe Feststoff im Hochvakuum getrocknet. Die Reaktionsausbeute beträgt 99 % (Nachweis mittels NMR Spektroskopie).

**<sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ 7.35 (m, 5H, BenzIm<sub>Arom</sub>), 5.80 (d, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 15 Hz, 1H, -CH<sub>2</sub>-), 5.44 (d, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 15 Hz, 1H, -CH<sub>2</sub>-), 4.54 (m, 2H, Cp<sub>subst.</sub>), 4.28 (s, 5H, Cp<sub>unsubst.</sub>), 4.15 (m, 2H, Cp<sub>subst.</sub>), 4.11 (s, 3H, N-Me) ppm.

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ 185.6 (d, <sup>1</sup>J<sub>CRh</sub> = 54 Hz, Rh-CO), 185.1 (d, <sup>1</sup>J<sub>CRh</sub> = 44 Hz, NCN<sub>BenzIm</sub>), 182.7 (d, <sup>1</sup>J<sub>CRh</sub> = 74 Hz, Rh-CO), 135.4 (s, BenzIm<sub>quart</sub>), 134.1 (s, BenzIm<sub>quart</sub>), 123.8 (s, BenzIm), 123.7 (s, BenzIm), 111.6 (s, BenzIm), 110.6 (s, BenzIm), 81.7 (s, Cp<sub>subst,quart</sub>), 70.0 (s, Cp<sub>subst.</sub>), 69.3 (s, Cp<sub>unsubst.</sub>), 69.1 (s, Cp<sub>subst.</sub>), 69.0 (s, Cp<sub>subst.</sub>), 68.7 (s, Cp<sub>subst.</sub>), 49.2 (s, -CH<sub>2</sub>-), 35.5 (s, N-Me) ppm.

**MS (MALDI):** *m/z* 461 [M-CO-Cl]<sup>+</sup>.

**IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):** ν[cm<sup>-1</sup>] = 2084 (CO<sub>Rh</sub>), 2004 (CO<sub>Rh</sub>).

7.4.33 Synthese von 1-Methansulfonyl-3-methyl-imidazolium-hexafluorophosphat (C.8<sup>H</sup>)

Ein 100 ml Schlenkcolben wird mit 30 ml Diethylether befüllt. Über das Septum wird nacheinander 1-Methylimidazol (1 ml, 12.55 mmol) und Methansulfonylchlorid (1 ml, 12.92 mmol) zugetropft, wobei direkt ein weißer Niederschlag entsteht. Die Suspension wird für drei Stunden gerührt und anschließend abfiltriert. Der Feststoff wird erneut in 20 ml Wasser gelöst. Nach der Zugabe einer gesättigten Ammoniumhexafluorophosphatlösung fällt das gewünschte Produkt als weißer Feststoff aus. Dieser wird erneut abfiltriert, mit Diethylether gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Die Reaktionsausbeute beträgt 64 % (2.46 g, 8.04 mmol).

**<sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CD<sub>3</sub>CN):** δ 8.98 (s, 1H, NCHN<sub>Im</sub>), 7.77 (m, 1H, NCHCHN<sub>Im</sub>), 7.53 (m, 1H, NCHCHN<sub>Im</sub>), 3.92 (s, 3H, -CH<sub>3</sub>), 3.64 (s, 3H, -CH<sub>3</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (125 MHz, CD<sub>3</sub>CN):** δ 138.8 (s, NCHN), 126.7 (s, NCHCHN), 121.4 (s, NCHCHN), 44.1 (s, -CH<sub>3</sub>), 37.9 (s, -CH<sub>3</sub>) ppm.

**<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (200 MHz, CD<sub>3</sub>CN):** δ -143.4 (sept, PF<sub>6</sub>) ppm.

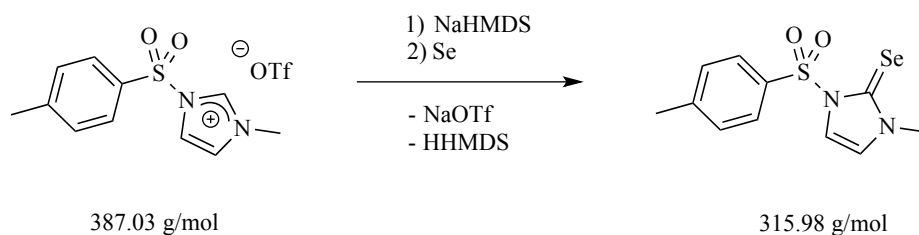
**MS (MALDI):** *m/z* 160.7 [M]<sup>+</sup>.

**Elementaranalyse (CHNS):** C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>SO<sub>2</sub>N<sub>2</sub>PF<sub>6</sub>

Berechnet: C 19.61, H 2.96, N 9.15, S 10.47.

Gefunden: C 19.68, H 2.97, N 9.10, S 10.77.

## 7.4.34 Synthese von 1-Tosyl-3-methyl-2-selenimidazol



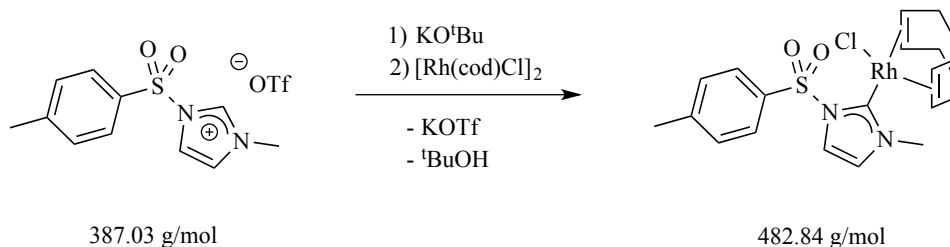
Die Synthese und Reinigung erfolgt in Analogie zu dem Selenoharnstoffderivat **4.25** (7.4.28). Das 1-Tosyl-3-methyl-imidazoliumtrifluormethansulfonat (200 mg, 0.52 mmol) wird in der Gegenwart von elementarem Selen (62 mg, 0.78 mmol) mit Natriumbis(trimethylsilyl)amid (400  $\mu\text{l}$ , 0.8 mmol, 2M in THF) deprotoniert. Die Reaktionsausbeute beträgt 45 % (87 mg, 0.23 mmol).

**$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  8.10 (m, 2H, Toly<sub>Arom.</sub>), 7.59 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 2.6$  Hz, 1H, NCHCHN<sub>Im.</sub>), 7.35 (m, 2H, Toly<sub>Arom.</sub>), 6.84 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 2.6$  Hz, 1H, NCHCHN<sub>Im.</sub>), 3.55 (s, 3H, N-Me), 2.43 (s, 3H, Toly<sub>Me</sub>) ppm.

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (76 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  158.9 (s, NCN<sub>Im.</sub>), 146.8 (s, Toly<sub>quart.</sub>), 132.2 (s, Toly<sub>quart.</sub>), 130.3 (s, Toly<sub>Arom.</sub>), 129.6 (s, Toly<sub>Arom.</sub>), 120.8 (s, NCHCHN<sub>Im.</sub>), 117.7 (s, NCHCHN<sub>Im.</sub>), 37.4 (s, N-Me), 22.1 (s, Toly<sub>Me</sub>) ppm.

**$^{77}\text{Se}$  NMR (115 MHz, Aceton- $d_6$ ):**  $\delta$  169 (s, C=Se) ppm.

**MS (EI):**  $m/z$  316  $[\text{M}]^+$ .

7.4.35 Synthese von  $[(C.7)Rh(\eta^4-cod)Cl]$  (4.30)

Die Synthese erfolgt in Analogie zu dem Rhodiumkomplex (siehe 7.4.17). Das 1-Tosyl-3-methylimidazolium-chlorid (278 mg, 1.02 mmol) wird in der Gegenwart von Chloro-(1,5-cyclooctadien)-rhodium(I)-dimer (246 mg, 0.50 mmol) mit Kalium-*tert*-butanolat (188 mg, 1.68 mmol) deprotoniert. Das Rohprodukt wird mit Kieselgel als stationäre Phase säulenchromatografisch gereinigt. Eluiert wird der Rhodiumkomplex mit THF. Die Reaktionsausbeute beträgt 56 % (275 mg, 0.57 mmol).

**$^1\text{H NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  8.20 (m, 2H,  $\text{ToS}_{\text{arom.}}$ ), 7.44 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 2.2 \text{ Hz}$ , 1H,  $\text{NCHCHN}_{\text{Im}}$ ), 7.35 (m, 2H,  $\text{ToS}_{\text{arom.}}$ ), 6.83 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 2.2 \text{ Hz}$ , 1H,  $\text{NCHCHN}_{\text{Im}}$ ), 4.96 (m, 2H,  $\text{COD}_{\text{olef.}}$ ), 4.26 (s, 3H,  $-\text{CH}_3$ ), 3.85 (m, 1H,  $\text{COD}_{\text{olef.}}$ ), 3.44 (m, 1H,  $\text{COD}_{\text{olef.}}$ ), 2.77 - 2.42 (m, 4H,  $\text{COD}_{\text{aliph.}}$ ), 2.41 (s, 3H,  $-\text{CH}_3$ ), 2.36 - 1.94 (m, 4H,  $\text{COD}_{\text{aliph.}}$ ) ppm.

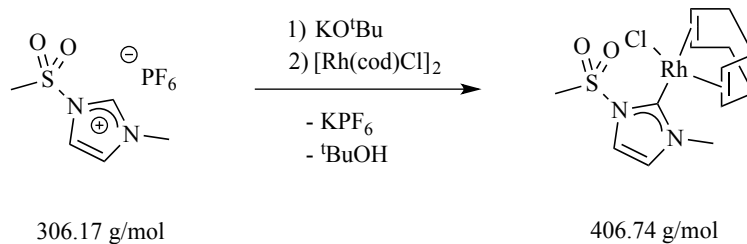
**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  191.1 (d,  $^1J_{\text{RhC}} = 51 \text{ Hz}$ ,  $\text{NCN}_{\text{Im}}$ ), 146.8 (s,  $\text{ToS}_{\text{arom. quart.}}$ ), 134.0 (s,  $\text{ToS}_{\text{arom. quart.}}$ ), 130.2 (s,  $\text{ToS}_{\text{arom.}}$ ), 129.7 (s,  $\text{ToS}_{\text{arom.}}$ ), 122.9 (s,  $\text{NCHCHN}_{\text{Im}}$ ), 121.5 (s,  $\text{NCHCHN}_{\text{Im}}$ ), 98.5 (d,  $^1J_{\text{RhC}} = 8 \text{ Hz}$ ,  $\text{COD}_{\text{olef.}}$ ), 98.1 (d,  $^1J_{\text{RhC}} = 7 \text{ Hz}$ ,  $\text{COD}_{\text{olef.}}$ ), 70.7 (d,  $^1J_{\text{RhC}} = 15 \text{ Hz}$ ,  $\text{COD}_{\text{olef.}}$ ), 70.1 (d,  $^1J_{\text{RhC}} = 14 \text{ Hz}$ ,  $\text{COD}_{\text{olef.}}$ ), 39.9 (s,  $-\text{CH}_3$ ), 34.3 (s,  $\text{COD}_{\text{aliph.}}$ ), 31.7 (s,  $\text{COD}_{\text{aliph.}}$ ), 29.9 (s,  $\text{COD}_{\text{aliph.}}$ ), 28.2 (s,  $\text{COD}_{\text{aliph.}}$ ), 22.1 (s,  $-\text{CH}_3$ ) ppm.

**MS (MALDI):**  $m/z$  482  $[\text{M}]^+$ .

**HR-MS (ESI):**  $\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{SO}_2\text{N}_2\text{Rh}^+$

Berechnet:  $m/z$  447.0608.

Gefunden:  $m/z$  447.0609.

7.4.36 Synthese von  $[(C.8)Rh(\eta^4-cod)Cl]$  (4.31)

Die Synthese erfolgt in Analogie zu dem Rhodiumkomplex (siehe 7.4.17). Das 1-Methansulfonyl-3-methyl-imidazolium-hexafluorophosphat (126 mg, 0.41 mmol) wird in der Gegenwart von Chloro-(1,5-cyclooctadien)rhodium(I)-dimer (100 mg, 0.20 mmol) mit Kalium-*tert*-butanolat (67 mg, 0.60 mmol) deprotoniert. Das Rohprodukt wird mit Kieselgel als stationäre Phase säulenchromatografisch gereinigt. Eluiert wird der Rhodiumkomplex mit THF. Die Reaktionsausbeute beträgt 29 % (48 mg, 0.12 mmol).

$^1\text{H NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.47 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 2.2$  Hz, 1H,  $\text{NCHCHN}_{\text{Im}}$ ), 6.91 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 2.2$  Hz, 1H,  $\text{NCHCHN}_{\text{Im}}$ ), 5.03 (m, 2H,  $\text{COD}_{\text{olef.}}$ ), 4.34 (s, 3H,  $-\text{CH}_3$ ), 3.87 (s, 3H,  $-\text{CH}_3$ ), 3.87 (m, 1H,  $\text{COD}_{\text{olef.}}$ ), 3.45 (m, 1H,  $\text{COD}_{\text{olef.}}$ ), 2.53 - 2.34 (m, 4H,  $\text{COD}_{\text{aliph.}}$ ), 2.06 - 1.88 (m, 4H,  $\text{COD}_{\text{aliph.}}$ ) ppm.

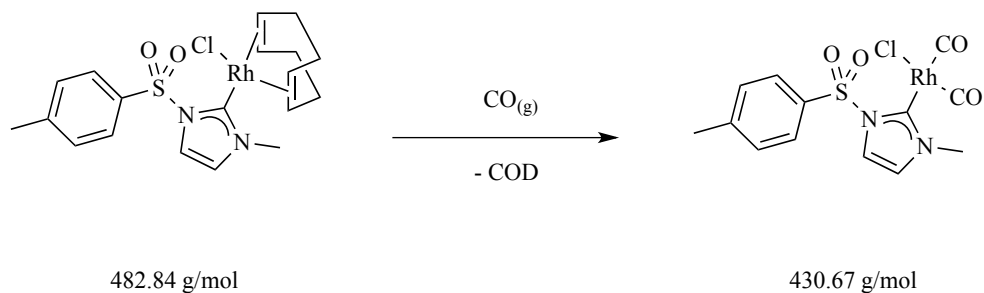
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  191.2 (d,  $^1J_{\text{RhC}} = 51$  Hz,  $\text{NCN}_{\text{Im}}$ ), 122.6 (s,  $\text{NCHCHN}_{\text{Im}}$ ), 121.7 (s,  $\text{NCHCHN}_{\text{Im}}$ ), 99.2 (d,  $^1J_{\text{RhC}} = 7$  Hz,  $\text{COD}_{\text{olef.}}$ ), 98.9 (d,  $^1J_{\text{RhC}} = 7$  Hz,  $\text{COD}_{\text{olef.}}$ ), 72.0 (d,  $^1J_{\text{RhC}} = 14$  Hz,  $\text{COD}_{\text{olef.}}$ ), 70.9 (d,  $^1J_{\text{RhC}} = 14$  Hz,  $\text{COD}_{\text{olef.}}$ ), 44.8 (s,  $-\text{CH}_3$ ), 39.9 (s,  $-\text{CH}_3$ ), 33.2 (s,  $\text{COD}_{\text{aliph.}}$ ), 32.3 (s,  $\text{COD}_{\text{aliph.}}$ ), 29.2 (s,  $\text{COD}_{\text{aliph.}}$ ), 29.0 (s,  $\text{COD}_{\text{aliph.}}$ ) ppm.

MS (MALDI):  $m/z$  370.8  $[\text{M}-\text{Cl}]^+$ .

Elementaranalyse (CHNS):  $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{SO}_2\text{N}_2\text{RhCl}$

Berechnet: C 38.39, H 4.96, N 6.89, S 7.88.

Gefunden: C 37.40, H 4.86, N 6.57, S 7.90.

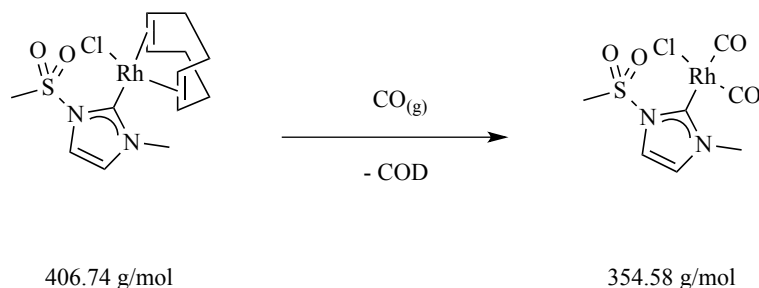
7.4.37 Synthese von [(C.7)Rh(CO)<sub>2</sub>Cl] (4.32)

Der Rhodium-COD-Komplex wird in Dichlormethan gelöst und bei Raumtemperatur gerührt, während Kohlenmonoxid eingeleitet wird. Nach 10 Minuten wird das Lösungsmittel entfernt, der resultierende gelbe Feststoff zunächst mit *n*-Hexan gewaschen und anschließend im Hochvakuum getrocknet. Die Reaktionsausbeute beträgt 99 % (Nachweis mittels NMR Spektroskopie).

**<sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ 8.10 (m, 2H, Tos<sub>arom.</sub>), 7.67 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 2.2 Hz, 1H, NCHCHN<sub>Im.</sub>), 7.37 (m, 2H, Tos<sub>arom.</sub>), 7.00 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 2.2 Hz, 1H, NCHCHN<sub>Im.</sub>), 3.99 (s, 3H, -CH<sub>3</sub>), 2.43 (s, 3H, -CH<sub>3</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ 147.6 (s, Tos<sub>arom,quart</sub>), 133.3 (s, Tos<sub>arom,quart</sub>), 130.4 (s, Tos<sub>arom.</sub>), 129.7 (s, Tos<sub>arom.</sub>), 123.6 (s, NCHCHN<sub>Im.</sub>), 121.6 (s, NCHCHN<sub>Im.</sub>), 40.4 (s, -CH<sub>3</sub>), 22.1 (s, -CH<sub>3</sub>) ppm.

**IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):** ν[cm<sup>-1</sup>] = 2084 (CO<sub>Rh</sub>), 2009 (CO<sub>Rh</sub>).

7.4.38 Synthese von [(C.8)Rh(CO)<sub>2</sub>Cl] (4.33)

Der Rhodium-COD-Komplex wird in Dichlormethan gelöst und bei Raumtemperatur gerührt, während Kohlenmonoxid eingeleitet wird. Nach 10 Minuten wird das Lösungsmittel entfernt, der resultierende gelbe Feststoff zunächst mit *n*-Hexan gewaschen und anschließend im Hochvakuum getrocknet. Die Reaktionsausbeute beträgt 99 % (Nachweis mittels NMR Spektroskopie).

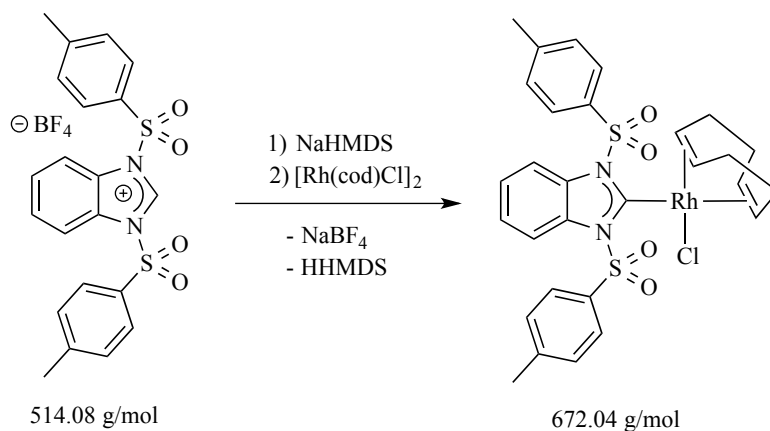
**<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ 7.61 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 2.1 Hz, 1H, NCHCHN<sub>Im</sub>), 7.06 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 2.1 Hz, 1H, NCHCHN<sub>Im</sub>), 4.10 (s, 3H, -CH<sub>3</sub>), 3.76 (s, 3H, -CH<sub>3</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ 185.1 (d, <sup>1</sup>J<sub>RhC</sub> = 56 Hz, NCN<sub>Im</sub>), 181.8 (d, <sup>1</sup>J<sub>RhC</sub> = 74 Hz, CO<sub>trans</sub>), 181.0 (d, <sup>1</sup>J<sub>RhC</sub> = 44 Hz, CO<sub>cis</sub>), 123.5 (s, NCHCHN<sub>Im</sub>), 121.7 (s, NCHCHN<sub>Im</sub>), 45.1 (s, -CH<sub>3</sub>), 40.4 (s, -CH<sub>3</sub>) ppm.

**MS (MALDI):** *m/z* 290.6 [M-CO-Cl]<sup>+</sup>.

**IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):** ν[cm<sup>-1</sup>] = 2088 (CO<sub>Rh</sub>), 2013 (CO<sub>Rh</sub>).



7.4.39 Synthese von  $[(3.2)\text{Rh}(\eta^4\text{-cod})\text{Cl}]$  (4.35)


Das 1,3-Ditosylbenzimidazoliumtetrafluoroborat (411 mg, 0.8 mmol) wird in einem 100 ml Schlenkcolben zusammen mit dem Chloro-(1,5-cyclooctadien)rhodium(I)-dimer (200 mg, 0.4 mmol) eingewogen. Nach der Zugabe von 30 ml THF wird der Reaktionsansatz auf  $-80\text{ }^\circ\text{C}$  gekühlt. Die Zugabe des Natriumbis(trimethyl)amids (450  $\mu\text{l}$ , 0.9 mmol, 2M in THF) in 5 ml THF verdünnt erfolgt in einem Schuss. Während sich das Kältebad kontinuierlich auf Raumtemperatur erwärmt wird der Reaktionsansatz für 15 Stunden gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Hochvakuum wird das Rohprodukt säulenchromatografisch mit Kieselgel als stationäre Phase gereinigt. Die Elution des Produktes erfolgt mit Dichlormethan. Nach erneutem Entfernen des Lösungsmittels resultiert das Produkt als kaminroter Feststoff. Die Reaktionsausbeute beträgt 22 % (116 mg, 0.17 mmol)

**$^1\text{H}$  NMR (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  8.45 (m, 4H, TolyI<sub>Arom.</sub>), 7.66 (m, 2H, BenzIm<sub>Arom.</sub>), 7.29 (m, 4H, TolyI<sub>Arom.</sub>), 7.18 (m, 2H, BenzIm<sub>Arom.</sub>), 5.27 (m, 2H, COD<sub>olef.</sub>), 3.57 (m, 2H, COD<sub>olef.</sub>), 2.63 (m, 4H, COD<sub>aliph.</sub>), 2.33 (s, 6H, TolyI<sub>Me</sub>), 2.01 (m, 4H, COD<sub>aliph.</sub>) ppm.

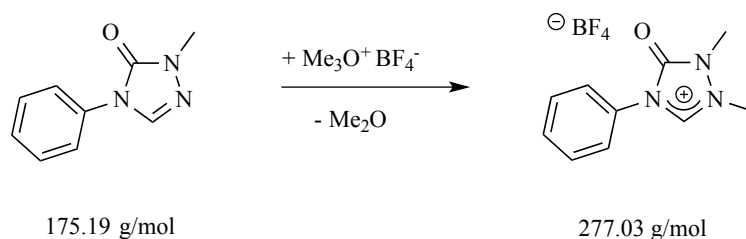
**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (76 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  213.2 (d,  $^1J_{\text{CRh}} = 50$  Hz,  $\text{NCN}_{\text{BenzIm}}$ ), 146.5 (s, TolyI<sub>quart.</sub>), 133.6 (s, TolyI<sub>quart.</sub>), 132.6 (s, BenzIm<sub>quart.</sub>), 130.3 (s, TolyI<sub>Arom.</sub>), 129.9 (s, TolyI<sub>Arom.</sub>), 125.3 (s, BenzIm<sub>Arom.</sub>), 113.7 (s, BenzIm<sub>Arom.</sub>), 99.5 (d,  $^1J_{\text{CRh}} = 7$  Hz, COD<sub>olef.</sub>), 72.8 (d,  $^1J_{\text{CRh}} = 14$  Hz, COD<sub>olef.</sub>), 32.7 (s, COD<sub>aliph.</sub>), 29.0 (s, COD<sub>aliph.</sub>), 22.0 (s, TolyI<sub>Me</sub>) ppm.

**MS (MALDI):**  $m/z$  672  $[\text{M}]^+$ .

**Elementaranalyse (CHNS):**  $\text{C}_{29}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{S}_2\text{O}_4\text{RhCl}$

Berechnet: C 51.75, H 4.49, N 4.16, S 9.53.

Gefunden: C 51.48, H 4.59, N 3.97, S 9.32.

7.4.40 Synthese von 1,2-Dimethyl-3-oxo-4-phenyl-1,2,4-triazolium-tetrafluoroborat (C.9<sup>H</sup>)

2-Methyl-4-phenyl-3-oxo-1,2,4-triazol (3 g, 17.1 mmol) wird gemeinsam mit Trimethyloxoniumtetrafluoroborat (2.64 g, 17.9 mmol) in einem 100 ml Schlenkkolben eingewogen. Nach der Zugabe von 30 ml Acetonitril wird der Reaktionsansatz für 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird die Lösungsmittelmenge im Hochvakuum reduziert und das Produkt durch die Zugabe von 60 ml *n*-Hexan vollständig ausgefällt. Der schwach gelbe Feststoff wird abfiltriert, mit reichlich Diethylether gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Die Reaktionsausbeute beträgt 87 % (4.15 g, 15 mmol).

**<sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CD<sub>3</sub>CN):** δ 9.07 (q, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 0.94 Hz, 1H, NCHN), 7.69 – 7.50 (m, 5H, Ph-H), 3.94 (d, 0.94 Hz, 3H, CHN-Me), 3.59 (s, 3H, OCN-Me) ppm.

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (126 MHz, CD<sub>3</sub>CN):** δ 149.2 (s, C=O), 139.3 (s, NCHN), 132.4 (s, Ph-C), 131.7 (s, Ph-C), 131.4 (s, Ph-C), 125.4 (s, Ph-C), 37.5 (s, N-Me), 31.0 (s, N-Me) ppm.

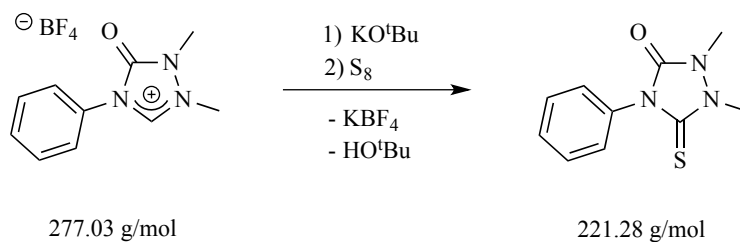
**MS (MALDI):** *m/z* 189.6 [M]<sup>+</sup>.

**Elementaranalyse (CHNS):** C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>N<sub>3</sub>OBF<sub>4</sub>

Berechnet: C 43.36, H 4.37, N 15.17.

Gefunden: C 43.11, H 4.24, N 15.05.

## 7.4.41 Synthese von 1,2-Dimethyl-3-oxo-4-phenyl-5-thio-1,2,4-triazol (4.37)



Das 1,2-Dimethyl-3-oxo-4-phenyl-1,2,4-triazolium-tetrafluoroborat (200 mg, 0.72 mmol) wird zusammen mit elementarem Schwefel (26 mg, 0.81 mmol) und Kalium-*tert*-butanolat eingewogen. Der Reaktionsansatz wird auf -80 °C gekühlt und nach der Zugabe von 30 ml THF für 12 Stunden gerührt. Das Lösungsmittel wird im Hochvakuum entfernt und der Rückstand in Dichlormethan aufgenommen. Die Suspension wird über Kieselgur filtriert. Die Filtratmenge wird im Hochvakuum reduziert und das Produkt durch die Zugabe von 60 ml *n*-Hexan vollständig ausgefällt. Der gelbe Feststoff wird abfiltriert, mit *n*-Hexan gewaschen und anschließend getrocknet. Durch Diffusion von *n*-Hexan in eine THF-Lösung des Thioharnstoffderivates werden Kristalle gewonnen, die für eine Einkristallstrukturanalyse geeignet sind. Die Reaktionsausbeute beträgt 70 % (112 mg, 0.51 mmol).

<sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.56 – 7.37 (m, 5H, Ph-H), 3.72 (s, 3H, N-Me), 3.44 (s, 3H, N-Me) ppm.

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 170.1 (s, C=O), 152.4 (s, NCN), 133.0 (s, Ph-C), 129.5 (s, Ph-C), 129.4 (s, Ph-C), 128.0 (s, Ph-C), 33.9 (s, N-Me), 32.1 (s, N-Me) ppm.

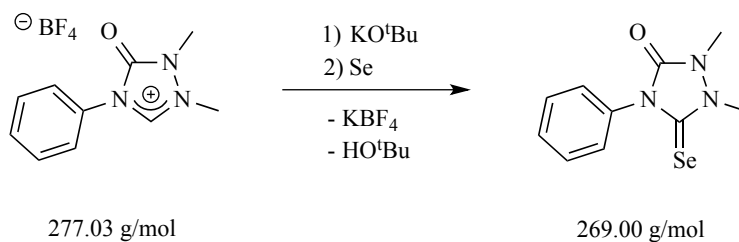
MS (GC-MS): *m/z* 221 [M].

Elementaranalyse (CHNS): C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>OS

Berechnet: C 54.28, H 5.01, N 18.99, S 14.49.

Gefunden: C 54.22, H 5.11, N 19.06, S 14.30.

## 7.4.42 Synthese von 1,2-Dimethyl-3-oxo-4-phenyl-5-seleno-1,2,4-triazol (4.38)



Die Synthese und die Reinigung der Verbindung erfolgt in Analogie zu dem Thioharnstoffderivat (siehe 7.4.41). In der Gegenwart von elementarem Selen (32 mg, 0.41 mmol) wird das 1,2-Dimethyl-3-oxo-4-phenyl-1,2,4-triazolium-tetrafluoroborat (100 mg, 0.36 mmol) mit Kalium-*tert*-butanolat (45 mg, 0.40 mmol) deprotoniert. Das Produkt wird als farbloser Feststoff isoliert. Die Reaktionsausbeute beträgt 46 % (45 mg, 0.17 mmol).

<sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.58 – 7.38 (m, 5H, Ph-H), 3.88 (s, 3H, N-Me), 3.51 (s, 3H, N-Me) ppm.

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (76 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 166.5 (s, C=O), 151.9 (s, NCN), 133.8 (s, Ph-C), 129.8 (s, Ph-C), 129.5 (s, Ph-C), 128.3 (s, Ph-C), 35.2 (s, N-Me), 31.9 (s, N-Me) ppm.

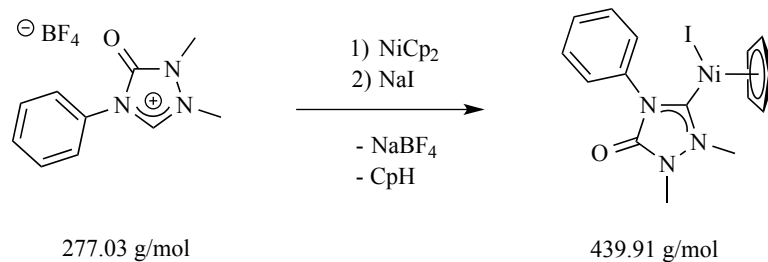
<sup>77</sup>Se NMR (115 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>): δ 137 (s, C=Se) ppm.

MS (EI): *m/z* 269 [M]<sup>+</sup>.

Elementaranalyse (CHN): C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>OSe

Berechnet: C 44.79, H 4.13, N 15.67.

Gefunden: C 44.92, H 4.09, N 15.67.

7.4.43 Synthese von [(C.9)Ni( $\eta^5$ -Cp)I] (4.39)

Eine Mischung aus Nickelocen (138 mg, 0.73 mmol), 1,2-Dimethyl-3-oxo-4-phenyl-1,2,4-triazolium-tetrafluoroborat (202 mg, 0.73 mmol) und Natriumiodid (253 mg, 1.69 mmol) wird nach der Zugabe von 35 ml THF für vier Stunden bei 66 °C gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt, der Rückstand in Dichlormethan aufgenommen und über Kieselgur filtriert. Die Filtratmenge wird auf wenige ml reduziert und das Produkt durch die Zugabe von 40 ml *n*-Hexan vollständig ausgefällt. Die überstehende Lösung wird abdekantiert und der rote Feststoff im Hochvakuum getrocknet. Die Reaktionsausbeute beträgt 51 % (162 mg, 0.37 mmol).

**<sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  7.92 – 7.83 (m, 2H, Ph-H), 7.65 – 7.51 (m, 3H, Ph-H), 4.92 (s, 5H, Ni-Cp), 4.32 (s, 3H, N-Me), 3.53 (s, 3H, N-Me) ppm.

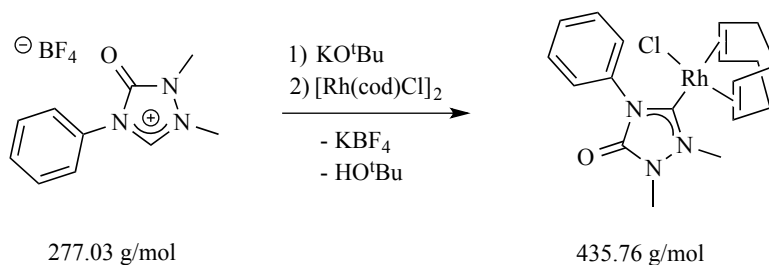
**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  179.5 (s, NCN), 151.7 (s, C=O), 135.9 (s, Ph-C), 129.4 (s, Ph-C), 129.3 (s, Ph-C), 127.9 (s, Ph-C), 92.8 (s, Ni-Cp), 39.3 (s, N-Me), 30.8 (s, N-Me) ppm.

**MS (MALDI):**  $m/z$  439.0 [M]<sup>+</sup>.

**HR-MS (ESI):** C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>N<sub>3</sub>NiO<sup>+</sup>

Berechnet:  $m/z$  312.0641.

Gefunden:  $m/z$  312.0640.

7.4.44 Synthese von  $[(C.9)Rh(\eta^4-cod)Cl]$  (4.40)

Ein 100 ml Schlenkkolben wird mit 1,2-Dimethyl-3-oxo-4-phenyl-1,2,4-triazolium-tetrafluoroborat (114 mg, 0.41 mmol), Kalium-*tert*-butanolat (53 mg, 0.47 mmol) und Chloro-(1,5-cyclooctadien)-rhodium(I)-dimer (100 mg, 0.20 mmol) befüllt. Der Reaktionsansatz wird zunächst auf  $-80^\circ\text{C}$  gekühlt und nach der Zugabe von 30 ml THF für 15 Stunden gerührt. Das Lösungsmittel wird im Hochvakuum entfernt und das Rohprodukt mit Aluminiumoxid als stationäre Phase säulenchromatografisch gereinigt, wobei der Rhodiumkomplex mit Dichlormethan eluiert wird. Nach erneutem Entfernen des Lösungsmittels bleibt das Produkt als gelber Feststoff übrig. Die Reaktionsausbeute beträgt 50 % (85 mg, 0.20 mmol).

**$^1\text{H}$  NMR (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  8.10 – 8.03 (m, 2H, Ph-H), 7.61 – 7.41 (m, 3H, Ph-H), 5.20 – 5.07 (m, 1H, COD<sub>olef.</sub>), 5.06 – 4.93 (m, 1H, COD<sub>olef.</sub>), 4.21 (s, 3H, N-Me), 3.48 (s, 3H, N-Me), 3.42 – 3.31 (m, 1H, COD<sub>olef.</sub>), 2.71 – 2.58 (m, 1H, COD<sub>olef.</sub>), 2.45 – 2.18 (m, 2H, COD<sub>aliph.</sub>), 2.11 – 1.72 (m, 4H, COD<sub>aliph.</sub>), 1.59 – 1.40 (m, 2H, COD<sub>aliph.</sub>) ppm.

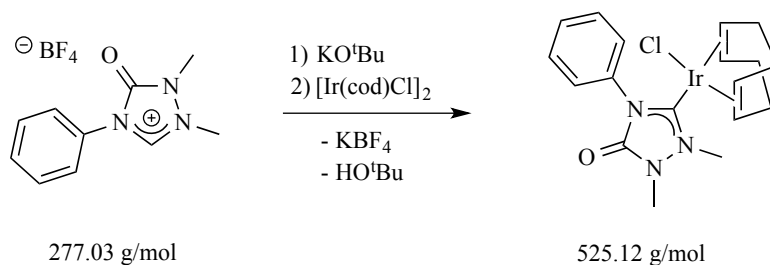
**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  189.4 (d,  $^1J_{\text{RhC}} = 51 \text{ Hz}$ , NCN), 151.5 (s, C=O), 135.5 (s, Ph-C), 129.0 (s, Ph-C), 128.7 (s, Ph-C), 126.7 (s, Ph-C), 100.4 (d,  $^1J_{\text{RhC}} = 7 \text{ Hz}$ , COD<sub>olef.</sub>), 100.2 (d,  $^1J_{\text{RhC}} = 7 \text{ Hz}$ , COD<sub>olef.</sub>), 69.6 (d,  $^1J_{\text{RhC}} = 14 \text{ Hz}$ , COD<sub>olef.</sub>), 69.4 (d,  $^1J_{\text{RhC}} = 14 \text{ Hz}$ , COD<sub>olef.</sub>), 37.3 (s, N-Me), 33.6 (s, COD<sub>aliph.</sub>), 31.7 (s, COD<sub>aliph.</sub>), 30.4 (s, N-Me), 29.0 (s, COD<sub>aliph.</sub>), 28.5 (s, COD<sub>aliph.</sub>) ppm.

**MS (MALDI):**  $m/z$  399.9  $[\text{M}-\text{Cl}]^+$ .

**Elementaranalyse (CHN):**  $\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{ORhCl}$

Berechnet: C 49.61, H 5.32, N 9.64.

Gefunden: C 49.75, H 5.43, N 9.67.

7.4.45 Synthese von  $[(C.9)Ir(\eta^4-cod)Cl]$  (4.41)

Die Synthese erfolgt in Analogie zu der des entsprechenden Rhodiumkomplexes (siehe 7.4.44). Das 1,2-Dimethyl-3-oxo-4-phenyl-1,2,4-triazolium-tetrafluorborat (164 mg, 0.59 mmol) wird in der Gegenwart von Chloro-(1,5-cyclooctadien)iridium(I)-dimer (199 mg, 0.3 mmol) mit Kalium-*tert*-butanolat (68 mg, 0.61 mmol) deprotoniert. Für die Reinigung wird das Rohprodukt in Dichlormethan aufgenommen und über Kieselgur filtriert. Die Filtratmenge wird im Hochvakuum reduziert und das Produkt durch die Zugabe von *n*-Hexan vollständig ausgefällt. Die überstehende Lösung wird abdekantiert und der resultierende gelbe Feststoff im Hochvakuum getrocknet. Der Iridium-Carbenkomplex wird in wenig Dichlormethan gelöst und vorsichtig mit *n*-Hexan überschichtet. Durch langsame Diffusion der Lösungsmittel werden geeignete Kristalle für eine Einkristallstrukturanalyse gewonnen. Die Reaktionsausbeute beträgt 57 % (177 mg, 0.34 mmol).

**<sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  7.93 – 7.86 (m, 2H, Ph-H), 7.54 – 7.41 (m, 3H, Ph-H), 4.82 – 4.70 (m, 1H, COD<sub>olef.</sub>), 4.68 – 4.56 (m, 1H, COD<sub>olef.</sub>), 4.09 (s, 3H, N-Me), 3.52 (s, 3H, N-Me), 2.99 – 2.89 (m, 1H, COD<sub>olef.</sub>), 2.39 – 2.28 (m, 1H, COD<sub>olef.</sub>), 2.23 – 2.05 (m, 2H, COD<sub>aliph.</sub>), 1.87 – 1.49 (m, 4H, COD<sub>aliph.</sub>), 1.36 – 1.23 (m, 2H, COD<sub>aliph.</sub>) ppm.

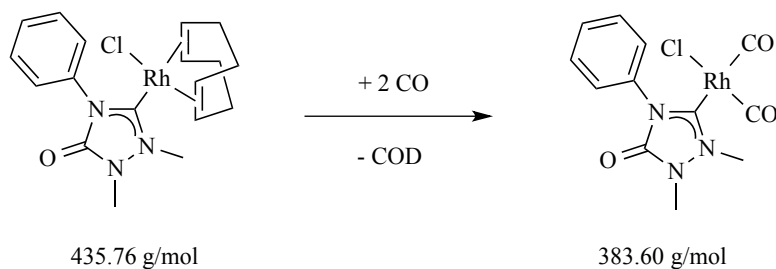
**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  185.2 (s, NCN), 151.8 (s, C=O), 135.1 (s, Ph-C), 128.8 (s, Ph-C), 128.7 (s, Ph-C), 127.1 (s, Ph-C), 88.0 (s, COD<sub>olef.</sub>), 87.5 (s, COD<sub>olef.</sub>), 53.3 (s, COD<sub>olef.</sub>), 53.2 (s, COD<sub>olef.</sub>), 36.8 (s, N-Me), 34.0 (s, COD<sub>aliph.</sub>), 32.6 (s, COD<sub>aliph.</sub>), 30.5 (s, N-Me), 29.4 (s, COD<sub>aliph.</sub>), 29.2 (s, COD<sub>aliph.</sub>) ppm.

**MS (MALDI):**  $m/z$  525.1 [M]<sup>+</sup>.

**Elementaranalyse (CHN):** C<sub>18</sub>H<sub>23</sub>N<sub>3</sub>OIrCl

Berechnet: C 41.17, H 4.42, N 8.00.

Gefunden: C 40.95, H 4.25, N 7.84.

7.4.46 Synthese von  $[(C.9)Rh(CO)_2Cl]$  (4.42)

Der Rhodium-COD-Komplex wird in Dichlormethan gelöst und bei Raumtemperatur gerührt. Es wird für zehn Minuten Kohlenmonoxid eingeleitet. Das Lösungsmittel wird anschließend im Hochvakuum entfernt. Für eine Einkristallstrukturanalyse wird der Rhodiumcarbonylkomplex in möglichst wenig Chloroform gelöst und mit *n*-Hexan überschichtet. Durch langsame Diffusion der Lösungsmittel werden geeignete Kristalle gewonnen. Die Reaktionsausbeute beträgt 99 % (Nachweis mittels NMR Spektroskopie).

**$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  7.69 – 7.62 (m, 2H, Ph-H), 7.55 – 7.46 (m, 3H, Ph-H), 4.04 (s, 3H, N-Me), 3.56 (s, 3H, N-Me) ppm.

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  184.7 (d,  $^1J_{\text{RhC}} = 56 \text{ Hz}$ ,  $\text{CO}_{\text{cis}}$ ), 181.3 (d,  $^1J_{\text{RhC}} = 73 \text{ Hz}$ ,  $\text{CO}_{\text{trans}}$ ), 179.9 (d,  $^1J_{\text{RhC}} = 45 \text{ Hz}$ , NCN), 150.8 (s, C=O), 134.6 (s, Ph-C), 129.6 (s, Ph-C), 129.5 (s, Ph-C), 127.0 (s, Ph-C), 38.0 (s, N-Me), 30.4 (N-Me) ppm.

**MS (MALDI):**  $m/z$  348.0  $[\text{M}-\text{Cl}]^+$ .

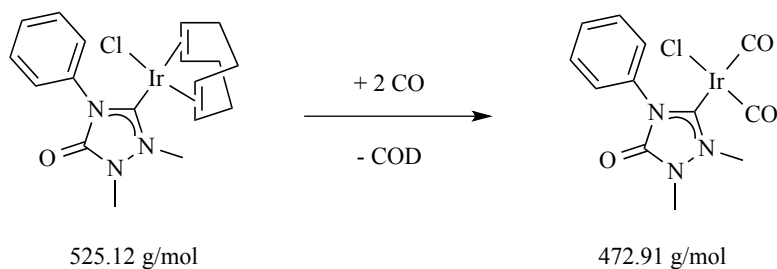
**IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):**  $\nu[\text{cm}^{-1}] = 2089 (\text{CO}_{\text{Rh}})$ , 2011 ( $\text{CO}_{\text{Rh}}$ ), 1746 ( $\text{CO}_{\text{Amid}}$ ).

**Elementaranalyse (CHN):**  $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_3\text{RhCl}$

Berechnet: C 37.57, H 2.89, N 10.95.

Gefunden: C 37.28, H 2.89, N 10.68.



7.4.47 Synthese von [(C.9)Ir(CO)<sub>2</sub>Cl] (4.43)

Der Iridium-COD-Komplex wird in Dichlormethan gelöst und bei Raumtemperatur gerührt. Es wird für zehn Minuten Kohlenmonoxid eingeleitet. Das Lösungsmittel wird anschließend im Hochvakuum entfernt. Der Iridiumcarbonylkomplex wird in wenig Chloroform gelöst und vorsichtig mit *n*-Hexan überschichtet. Durch langsame Diffusion der Lösungsmittel werden geeignete Kristalle für eine Einkristallstrukturanalyse gewonnen. Die Reaktionsausbeute beträgt 99 % (Nachweis mittels NMR Spektroskopie).

**<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ 7.57 – 7.49 (m, 2H, Ph-H), 7.47 – 7.42 (m, 3H, Ph-H), 3.97 (s, 3H, N-Me), 3.54 (s, 3H, N-Me) ppm.

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ 179.72 (s, Ir-CO), 177.5 (s, Ir-CO), 166.8 (s, NCN), 150.9 (s, C=O), 134.2 (s, Ph-C), 129.8 (s, Ph-C), 129.5 (s, Ph-C), 127.5 (s, Ph-C), 37.7 (s, N-Me), 30.4 (s, N-Me) ppm.

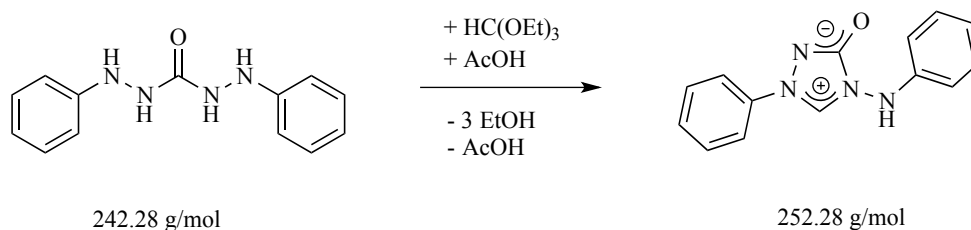
**MS (MALDI):** *m/z* 438.2 [M-Cl]<sup>+</sup>.

**IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):**  $\nu[\text{cm}^{-1}] = 2076 (\text{CO}_{\text{Ir}}), 1994 (\text{CO}_{\text{Ir}}), 1749 (\text{CO}_{\text{Amid}}).$

**Elementaranalyse (CHN):** C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>IrCl

Berechnet: C 30.48, H 2.34, N 8.89.

Gefunden: C 30.26, H 2.24, N 8.79.

7.4.48 Synthese von 1-Phenyl-4-phenylamino-1,2,4-triazolium-3-olat ( $C_{14}H_{12}N_4O$ )

In einem 250 ml Schlenkcolben wird 1,5-Diphenylcarbazonid (5 g, 20.6 mmol) eingewogen. Nach der Zugabe von 40 ml Orthoameisensäuretriethylester und 100  $\mu$ l Eisessig wird die farblose Suspension für drei Stunden bei 146 °C gerührt und das während der Reaktion entstehende Ethanol abdestilliert. Nachdem die Suspension in eine klare orange Lösung übergeht, fällt ein farbloser Feststoff aus. Dieser wird abfiltriert und mit reichlich Diethylether gewaschen. Die für die Röntgendiffraktometrie benötigten Einkristalle wurden mittels Lösungsmitteldiffusion (DMSO/Diethylether) gewonnen. Die Reaktionsausbeute beträgt 71 % (3.7 g, 14.7 mmol).

**$^1\text{H}$  NMR (200 MHz, DMSO- $d_6$ ):**  $\delta$  10.17 (s, 1H, NCHN), 9.31 (s, 1H, NH-Ph), 7.91 – 7.79 (m, 2H, Ph- $H_{\text{ortho}}$ ), 7.63 – 7.53 (m, 2H, Ph- $H_{\text{meta}}$ ), 7.50 – 7.40 (m, 1H, Ph- $H_{\text{para}}$ ), 7.30 – 7.18 (m, 2H, NHPH- $H_{\text{meta}}$ ), 6.94 – 6.84 (m, 1H, NHPH- $H_{\text{para}}$ ), 6.80 – 6.70 (m, 2H, NHPH- $H_{\text{ortho}}$ ) ppm.

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (126 MHz, DMSO- $d_6$ ):**  $\delta$  157.4 (s, C-O $^-$ ), 146.7 (s, NHPH-C $_{\text{quart}}$ ), 136.5 (s, NCHN), 135.9 (s, Ph-C $_{\text{quart}}$ ), 129.6 (s, Ph-C $_{\text{meta}}$ ), 129.1 (s, NHPH-C $_{\text{meta}}$ ), 128.4 (s, Ph-C $_{\text{para}}$ ), 120.8 (s, NHPH-C $_{\text{para}}$ ), 118.9 (s, Ph-C $_{\text{ortho}}$ ), 113.2 (s, NHPH-C $_{\text{ortho}}$ ) ppm.

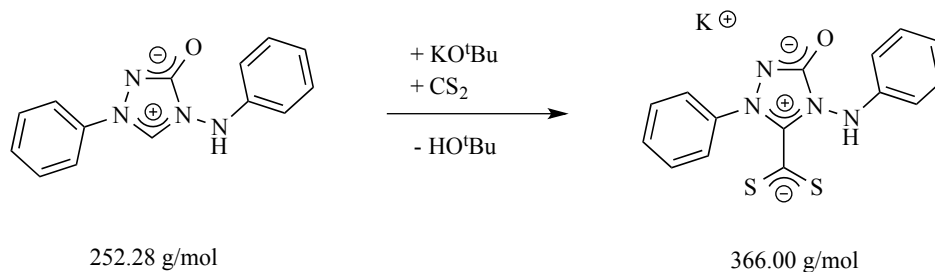
**MS (MALDI):**  $m/z$  252.7  $[\text{M}]^+$ .

**Elementaranalyse (CHN):**  $C_{14}H_{12}N_4O$

Berechnet: C 66.65, H 4.79, N 22.21.

Gefunden: C 66.43, H 4.54, N 22.29.

**7.4.49 Synthese von Kalium[1-Phenyl-4-phenylamino-1,2,4-triazolium-3-olat-5-thiocarboxylat] (4.46)<sup>[169]</sup>**



Das 1-Phenyl-4-phenylamino-1,2,4-triazolium-3-olat (102 mg, 0.40 mmol) wird zusammen mit Kalium-*tert*-butanolat (46 mg, 0.41 mmol) in einem 100 ml Schlenkkolben eingewogen und auf  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlt. Nach der Zugabe von 20 ml THF wird der Reaktionsansatz für zehn Minuten und nach der anschließenden Zugabe von Kohlenstoffdisulfid (50  $\mu\text{l}$ , 0.83 mmol) für weitere sechs Stunden gerührt. Der entstandene beige Feststoff wird abfiltriert und zunächst mit reichlich THF und anschließend mit *n*-Hexan gewaschen. Die Reaktionsausbeute beträgt 68 % (100 mg, 0.27 mmol).

**$^1\text{H}$  NMR (200 MHz, DMSO- $d_6$ ):**  $\delta$  10.41 (s, 1H, NH-Ph), 7.83 – 7.75 (m, 2H, Ph-H), 7.66 – 7.52 (m, 4H, Ph-H), 7.46 – 7.39 (m, 1H, Ph-H), 7.37 – 7.27 (m, 2H, Ph-H), 7.26 – 7.17 (m, 1H, Ph-H) ppm.

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (125 MHz, DMSO- $d_6$ ):**  $\delta$  217.2 (s,  $\text{CS}_2^-$ ), 156.6 (s, NCN), 145.5 (s,  $\text{CO}^-$ ), 136.4 (s, Ph-C), 136.2 (s, Ph-C), 129 (s, Ph-C), 129.6 (s, Ph-C), 128.7 (s, Ph-C), 128.1 (s, Ph-C), 126.6 (s, Ph-C), 118.4 (s, Ph-C) ppm.

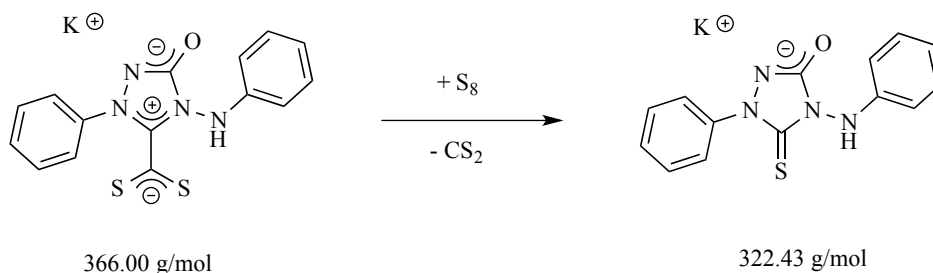
**MS (ESI):**  $m/z$  327  $[\text{M}]^-$ .

**HR-MS (ESI):**  $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{N}_4\text{OS}_2^-$

Berechnet:  $m/z$  327.0380.

Gefunden:  $m/z$  327.0376.

## 7.4.50 Synthese von Kalium[1-Phenyl-4-phenylamino-1,2,4-triazolium-5-thio-3-olat] (4.47)



In einem 100 ml Schlenkcolben wird das Kalium[1-Phenyl-4-phenylamino-1,2,4-triazolium-3-olat-5-thiocarboxylat] (200 mg, 0.55 mmol) zusammen mit elementarem Schwefel (32 mg, 1 mmol) eingewogen. Nach der Zugabe von 25 ml THF, wird der Reaktionsansatz für drei Stunden bei 66 °C gerührt. Das Lösungsmittel wird anschließend im Hochvakuum entfernt, der Rückstand in 40 ml Dichlormethan aufgenommen und über Kieselgur filtriert. Anschließend wird die Filtratmenge im Hochvakuum auf wenige ml reduziert und das Produkt durch die Zugabe von 40 ml *n*-Hexan vollständig ausgefällt. Nach erneuter Filtration wird der Feststoff im Hochvakuum getrocknet. Die Reaktionsausbeute beträgt 76 % (134 mg, 0.42 mmol).

**$^1\text{H}$  NMR (200 MHz, DMSO- $d_6$ ):**  $\delta$  8.30 (m, 2H, Ph-H), 8.26 (s, 1H,  $\text{NH}$ -Ph), 7.37 (m, 2H, Ph-H), 7.14 (m, 3H, Ph-H), 6.71 (m, 1H, Ph-H), 6.59 (m, 2H, Ph-H) ppm.

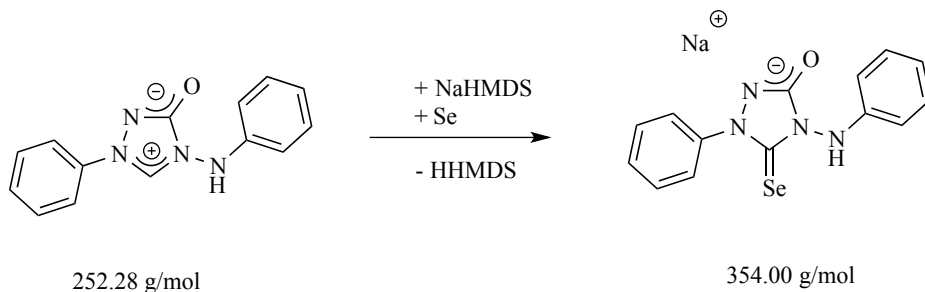
**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (76 MHz, DMSO- $d_6$ ):**  $\delta$  161.2 (s, NCN), 157.2 (s, C-O $^-$ ), 148.0 (s, Ph-C), 140.3 (s, Ph-C), 128.4 (s, Ph-C), 127.7 (s, Ph-C), 124.5 (s, Ph-C), 122.1 (s, Ph-C), 118.5 (s, Ph-C), 112.6 (s, Ph-C) ppm.

**HR-MS (ESI):**  $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}_4\text{OS}^-$

Berechnet:  $m/z$  383.0659.

Gefunden:  $m/z$  383.0657.

**7.4.51 Synthese von Natrium[1-Phenyl-4-phenylamino-1,2,4-triazolium-5-seleno-3-olat]**  
(4.44)<sup>[169]</sup>



In einem 100 ml Schlenkcolben wird das 1-Phenyl-4-phenylamino-1,2,4-triazolium-3-olat (199 mg, 0,79 mmol) zusammen mit elementarem Selen eingewogen und sekuriert. Nach der Zugabe von 35 ml THF wird der Reaktionsansatz auf  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlt. Nach 25 Minuten wird Natriumbis(trimethylsilyl)amid (0,5 ml, 1 mmol, 2 M in TH) verdünnt in 5 ml THF zugegeben. Der Reaktionsansatz wird für 17 Stunden gerührt, in denen sich das Kältebad langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Im Anschluss wird über Kieselgur filtriert und das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt. Der Rückstand wird erneut in 5 ml Methylenchlorid gelöst und das Produkt durch die Zugabe von 60 ml *n*-Hexan vollständig ausgefällt. Der Feststoff wird abfiltriert, mit *n*-Hexan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Die Reaktionsausbeute beträgt 68 % (189 mg, 0,54 mmol).

**$^1\text{H}$  NMR (200 MHz, DMSO- $d_6$ ):**  $\delta$  8.31 (s, 1H, NH-Ph), 8.24 (m, 2H, Ph-H), 7.40 (m, 2H, Ph-H), 7.23 (m, 1H, Ph-H), 7.13 (m, 2H, Ph-H), 6.73 (m, 1H, Ph-H), 6.67 (m, 2H, Ph-H) ppm.

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (50 MHz, DMSO- $d_6$ ):**  $\delta$  158.5 (s, NCN), 154.2 (s, C-O $^-$ ), 147.8 (s, Ph-S<sub>quart.</sub>), 140.6 (s, Ph-C<sub>quart.</sub>), 128.4 (s, Ph-C), 127.8 (s, Ph-C), 125.5 (s, Ph-C), 123.4 (s, Ph-C), 118.8 (s, Ph-C), 113.0 (s, Ph-C) ppm.

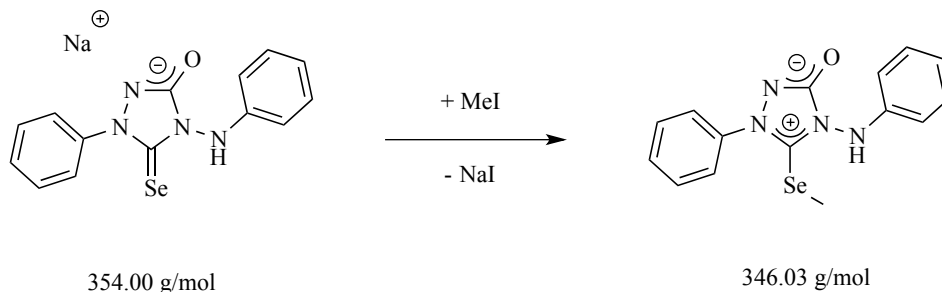
**$^{77}\text{Se}$ -NMR (115 MHz, Aceton- $d_6$ ):**  $\delta$  91 (s, C=Se) ppm.

**MS (ESI):**  $m/z$  330.8 [M] $^-$ .

**Elementaranalyse (CHN):** C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>N<sub>4</sub>OSeNa

Berechnet: C 47.61, H 3.14, N 15.86.

Gefunden: C 47.21, H 3.54, N 16.46.

**7.4.52 Synthese von 5-(Methylselanyl)-1-phenyl-4-phenylamino-1,2,4-triazolium-3-olat]**  
**(4.45)<sup>[169]</sup>**


Das Natrium[1-Phenyl-4-phenylamino-1,2,4-triazolium-5-seleno-3-olat] (113 mg, 0.33 mmol) wird in einen 100 ml Schlenkkolben eingewogen und mit 20 ml Dichlormethan gelöst. Nach der Zugabe von Methyljodid (80  $\mu\text{l}$ , 1.29 mmol) wird der Reaktionsansatz für fünf Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das während der Reaktion entstehende Natriumiodid wird über Kieselgur filtriert und das Filtrat im Hochvakuum auf wenige ml reduziert. Durch die Zugabe von 40 ml *n*-Hexan wird das Produkt vollständig ausgefällt. Nach erneuter Filtration wird es im Hochvakuum getrocknet. Die Reaktionsausbeute beträgt 56 % (61 mg, 0.18 mmol).

**<sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  9.25 (s, 1H, NH-Ph), 7.75 – 7.68 (m, 2H, Ph-H), 7.63 – 7.54 (m, 3H, Ph-H), 7.28 – 7.18 (m, 2H, Ph-H), 6.92 – 6.83 (m, 1H, Ph-H), 6.80 – 6.72 (m, 2H, Ph-H), 2.26 (s, 3H, Se-Me) ppm.

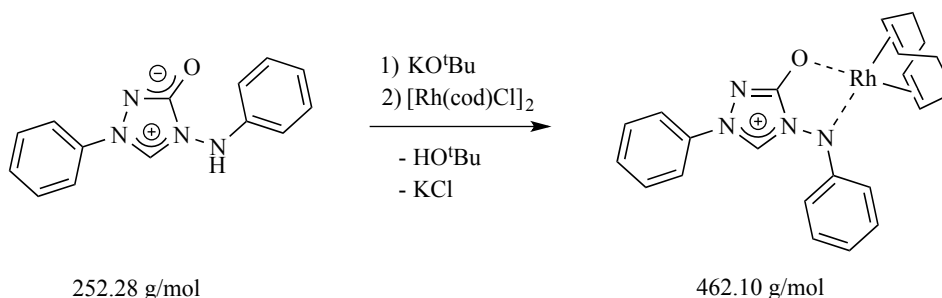
**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (75 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>):**  $\delta$  158.1 (s, C-O<sup>-</sup>), 146.4 s, NHPH-C<sub>quart</sub>), 137.6 (s, NCN), 137.3 (s, Ph-C<sub>quart</sub>), 129.6 (s, Ph-C<sub>para</sub>), 129.1 (s, Ph-C<sub>meta</sub>), 129.0 (s, NHPH-C<sub>meta</sub>), 125.7 (s, Ph-C<sub>ortho</sub>), 120.4 (s, NHPH-C<sub>para</sub>), 113.0 (s, NHPH-C<sub>ortho</sub>), 9.7 (s, Se-Me) ppm.

**<sup>77</sup>Se NMR (115 MHz, Aceton-*d*<sub>6</sub>):**  $\delta$  181 (s, C-Se-Me) ppm.

**HR-MS (ESI):** C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>N<sub>4</sub>OSe<sup>+</sup>

Berechnet: *m/z* 347.0406.

Gefunden: *m/z* 347.0410.

7.4.53 Synthese von  $[(C_{10}^{CH})Rh(\eta^4-cod)]$  (4.48)

Eine Mischung aus 1-Phenyl-4-phenylamino-1,2,4-triazolium-3-olat (201 mg, 0.8 mmol), Kalium-*tert*-butanolat (91 mg, 0.81 mmol) und Chloro-(1,5-cyclooctadien)rhodium(I)-dimer (200 mg, 0.4 mmol) wird in einen 100 ml Schlenkcolben eingewogen und auf  $-80 \text{ }^\circ\text{C}$  gekühlt. Nach der Zugabe von 25 ml THF wird der Reaktionsansatz für 15 Stunden gerührt, während das Kältebad allmählich Raumtemperatur erreicht. Das Lösungsmittel wird im Hochvakuum entfernt, der Rückstand mit Dichlormethan suspendiert und über Kieselgur filtriert. Die Filtratmenge wird auf wenige ml reduziert und das Produkt durch die Zugabe von *n*-Hexan vollständig ausgefällt. Nach erneutem filtrieren wird der gelbe Feststoff dreimal mit 20 ml *n*-Hexan gewaschen und anschließend im Hochvakuum getrocknet. Die Reaktionsausbeute beträgt 64 % (237 mg, 0.51 mmol).

$^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  8.68 (s, 1H, NCHN), 7.53 – 7.38 (m, 4H, Ph-H), 7.36 – 7.21 (m, 3H, Ph-H), 6.98 – 6.84 (m, 3H, Ph-H), 4.26 – 4.08 (m, 2H,  $\text{COD}_{\text{olef.}}$ ), 3.62 – 3.45 (m, 2H,  $\text{COD}_{\text{olef.}}$ ), 2.48 – 2.29 (m, 4H,  $\text{COD}_{\text{aliph.}}$ ), 1.83 – 1.65 (m, 4H,  $\text{COD}_{\text{aliph.}}$ ) ppm.

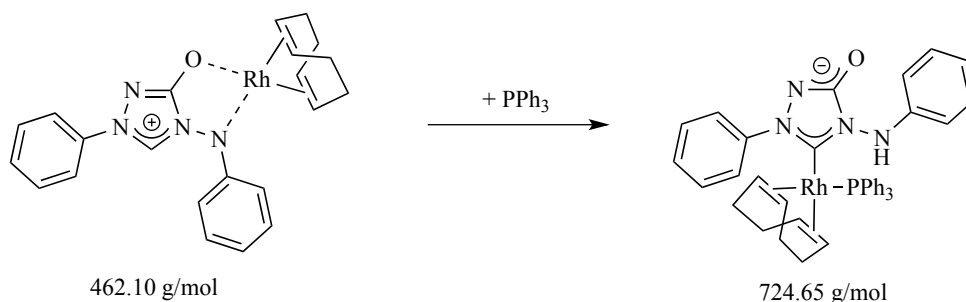
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (75 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  165.1 (s, C-O<sup>-</sup>), 152.7 (d,  $^2J_{\text{CRh}} = 2 \text{ Hz}$ , N-N<sup>-</sup>-Ph<sub>quart.</sub>), 137.6 (s, N-Ph<sub>quart.</sub>), 130.2 (s, Ph-C), 130.1 (s, Ph-C), 128.2 (s, Ph-C), 124.1 (s, NCHN), 122.3 (s, Ph-C), 120.7 (s, Ph-C), 118.8 (s, Ph-C), 77.0 (d,  $^1J_{\text{CRh}} = 13 \text{ Hz}$ ,  $\text{COD}_{\text{olef.}}$ ), 74.5 (d,  $^1J_{\text{CRh}} = 15 \text{ Hz}$ ,  $\text{COD}_{\text{olef.}}$ ), 31.6 (s,  $\text{COD}_{\text{aliph.}}$ ), 30.2 (s,  $\text{COD}_{\text{aliph.}}$ ) ppm.

MS (EI):  $m/z$  462  $[\text{M}]^+$ .

Elementaranalyse (CHN):  $\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{N}_4\text{ORh}$

Berechnet: C 57.15, H 5.01, N 12.12.

Gefunden: C 57.10, H 5.05, N 11.93.

7.4.54 Synthese von  $[(C.10^{NH})Rh(\eta^4-cod)PPh_3]$  (4.49)

Der Rhodiumkomplex (150 mg, 0.32 mmol) wird zusammen mit Triphenylphosphan (91 mg, 0.35 mmol) in einem 100 ml Schlenk Kolben eingewogen. Nach der Zugabe von 20 ml Dichlormethan wird der Reaktionsansatz für fünf Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird die Lösungsmittelmenge im Hochvakuum auf wenige ml reduziert und das Produkt durch die Zugabe von 40 ml *n*-Hexan vollständig ausgefällt. Der gelbe Feststoff wird abfiltriert, mit reichlich *n*-Hexan gewaschen und getrocknet. Die Reaktionsausbeute beträgt 63 % (146 mg, 0.20 mmol).

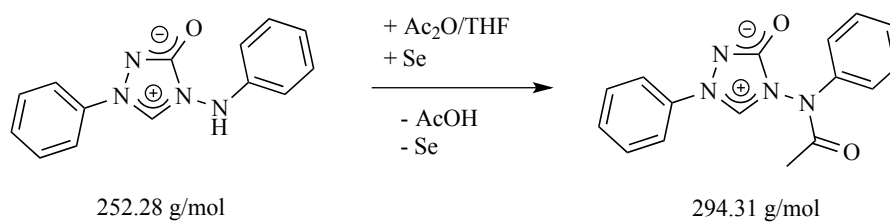
$^1H$  NMR (200 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  8.70 – 8.59 (m, 2H, Ph-H), 7.50 – 7.29 (m, 17H, Ph-H), 7.26 – 7.15 (m, 3H, Ph-H), 6.94 – 6.85 (m, 1H, Ph-H), 6.80 – 6.70 (m, 2H, Ph-H), 6.26 (bs, 1H,  $NH$ -Ph), 5.27 – 5.04 (m, 1H,  $COD_{olef}$ ), 4.74 – 4.51 (m, 1H,  $COD_{olef}$ ), 4.13 – 3.88 (m, 2H,  $COD_{olef}$ ), 2.42 – 1.86 (m, 8H,  $COD_{aliph}$ ) ppm.

$^{13}C\{^1H\}$  NMR (75 MHz,  $CD_2Cl_2$ ):  $\delta$  176.9 (dd,  $^1J_{CRh} = 48$  Hz,  $^2J_{CP} = 12$  Hz, NCN), 160.9 (s, C-O $^-$ ), 147.6 (s, Ph-C), 141.2 (s, Ph-C), 134.2 (d,  $^2J_{CP} = 12$  Hz,  $PPh_3$ -C $_{ortho}$ ), 132.2 (d,  $^1J_{CP} = 40$  Hz,  $PPh_3$ -C $_{quart}$ ), 130.9 (d,  $^4J_{CP} = 2$  Hz,  $PPh_3$ -C $_{para}$ ), 129.5 (s, Ph-C), 129.0 (d,  $^3J_{CP} = 9.7$  Hz,  $PPh_3$ -C $_{meta}$ ), 128.7 (s, Ph-C), 126.3 (s, Ph-C), 121.5 (s, Ph-C), 120.3 (s, Ph-C), 114.2 (s, Ph-C), 98.1 (m,  $COD_{olef}$ ), 93.4 (m,  $COD_{olef}$ ), 92.1 (m,  $COD_{olef}$ ), 90.6 (m,  $COD_{olef}$ ), 31.3 (s,  $COD_{aliph}$ ), 30.8 (s,  $COD_{aliph}$ ), 30.7 (s,  $COD_{aliph}$ ), 30.6 (s,  $COD_{aliph}$ ) ppm.

$^{31}P\{^1H\}$  NMR (121 MHz,  $CD_2Cl_2$ ):  $\delta$  23.98 (d,  $^1J_{PRh} = 159$  Hz,  $PPh_3$ ) ppm.

MS (MALDI):  $m/z$  724.5  $[M]^+$ .



7.4.55 Synthese von 1-Phenyl-4-(*N*-acetyl-*N*-phenyl)amino-1,2,4-triazolium-3-olat (4.50)<sup>[170]</sup>

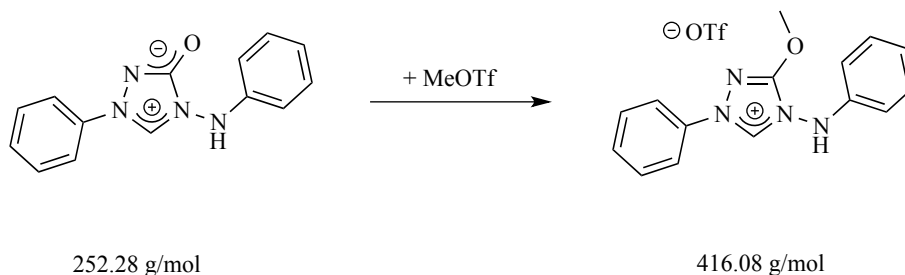
Das 1-Phenyl-4-phenylamino-1,2,4-triazolium-3-olat (101 mg, 0.4 mmol) wird zusammen mit elementarem Selen (38 mg, 0.49 mmol) in ein Mikrowellenröhrchen eingewogen. Nach der Zugabe von 5 ml THF und 1 ml Essigsäureanhydrid wird das Röhrchen druckfest verschlossen und in der Mikrowelle für eine Stunde bei einer Temperatur von 150 °C mit einer Leistung von 200 W bestrahlt. Die resultierende klare und leicht beige Lösung wird anschließend schnell über Kieselgur filtriert und der Filterkuchen mit 20 ml THF gewaschen. Die Lösungsmittelmenge wird im Hochvakuum auf ein Minimum reduziert und das Produkt durch die Zugabe von 60 ml *n*-Hexan vollständig ausgefällt. Das beige Produkt wird abfiltriert und im Hochvakuum getrocknet. Die Reaktionsausbeute beträgt 34 % (40 mg, 0.14 mmol).

**<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>):** δ 10.38 (s, 1H, NCHN), 7.92 – 7.31 (m, 10H, Ph-H), 2.15 (bs, 3H, Acetyl-CH<sub>3</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (76 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>):** δ 156.2 (s, Acetyl<sub>C=O</sub>), 140.0 (s, Ph-C), 136.1 (s, Ph-C), 134.6 (s, Ph-C), 129.7 (s, Ph-C), 129.0 (s, Ph-C), 128.0 (s, Ph-C), 125.5 (s, Ph-C), 119.2 (s, Ph-C), 21.5 (s, Acetyl<sub>Me</sub>) ppm.

**MS (EI):** *m/z* 294 [M]<sup>+</sup>.

**7.4.56** Synthese von 1-Phenyl-4-phenylamino-3-methoxy-1,2,4-triazolium-trifluormethansulfonat (*C.11<sup>H</sup>*)<sup>[169]</sup>



Das 1-Phenyl-4-phenylamino-1,2,4-triazolium-3-olat (304 mg, 1.21 mmol) wird in einem Mikrowellenröhrchen eingewogen und sekuriert. Nach der Zugabe eines Überschusses Trifluormethansulfonat (2 ml, 18.2 mmol) wird die Suspension für eine Minute in der Mikrowelle bei 100 °C mit einer Leistung von 200 W bestrahlt. Die resultierende, hellbraune, klare Lösung wird in einen 100 ml Schlenkkolben überführt und das Produkt durch die Zugabe von 20 ml Diethylether vollständig ausgefällt. Die erneute Suspension wird für eine Stunde stark gerührt, der hellgraue Feststoff anschließend abfiltriert und im Hochvakuum getrocknet. Die Reaktionsausbeute beträgt 67 % (339 mg, 0.81 mmol).

**<sup>1</sup>H NMR (200 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>):** δ 11.10 (s, 1H, NCHN), 10.02 (s, 1H, NH-Ph), 8.01 – 7.91 (m, 2H, Ph-H), 7.78 – 7.61 (m, 3H, Ph-H), 7.37 – 7.26 (m, 2H, Ph-H), 7.08 – 6.96 (m, 3H, Ph-H), 4.27 (s, 3H, O-Me) ppm.

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (75 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>):** δ 157.2 (s, C-OMe), 144.5 (s, NCHN), 142.6 (s, Ph-C), 135.1 (s, Ph-C), 130.4 (s, Ph-C), 130.0 (s, Ph-C), 129.4 (s, Ph-C), 122.4 (s, Ph-C), 120.2 (s, Ph-C), 113.7 (s, Ph-C), 60.9 (s, O-Me) ppm.

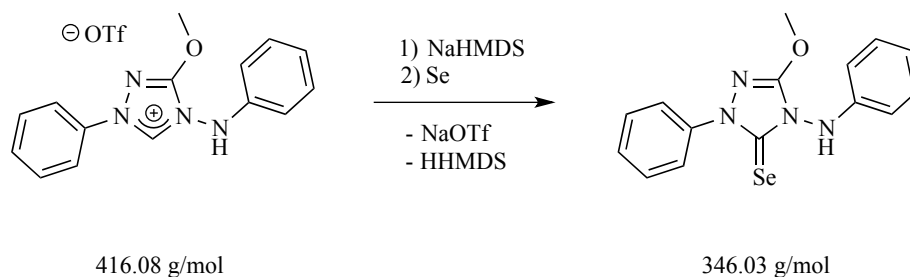
**MS (MALDI):** *m/z* 267.0 [M]<sup>+</sup>.

**Elementaranalyse (CHNS):** C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>F<sub>3</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>S

Berechnet: C 46.15, H 3.63, N 13.46, S 7.70.

Gefunden: C 46.17, H 3.93, N 13.45, S 8.00.

## 7.4.57 Synthese von 1-Phenyl-4-phenylamino-3-methoxy-5-seleno-1,2,4-triazol (4.51)



In einem 100 ml Schlenkcolben wird das 1-Phenyl-4-phenylamino-3-methoxy-1,2,4-triazolium-trifluormethansulfonat (239 mg, 0.57 mmol) zusammen mit elementarem Selen (79 mg, 1.00 mmol) eingewogen. Nach der Zugabe von 25 ml THF wird der Reaktionsansatz auf  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlt. In der Zwischenzeit wird Natriumbis(trimethylsilyl)amid (0.3 ml, 0.60 mmol, 2M in THF) in 5 ml THF verdünnt und anschließend in einem Zeitraum von 15 Minuten zu dem Reaktionsansatz getropft. Die Suspension wird für 16 Stunden gerührt, während sich das Kältebad langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Das Lösungsmittel wird im Hochvakuum entfernt und das Rohprodukt säulenchromatografisch mit Aluminiumoxid als stationäre Phase gereinigt. Das Produkt wird mit Diethylether eluiert und nach dem Entfernen des Lösungsmittels als brauner Feststoff isoliert. Die Reaktionsausbeute beträgt 62 % (122 mg, 0.35 mmol).

**$^1\text{H}$  NMR (200 MHz, DMSO- $d_6$ ):**  $\delta$  9.24 (s, 1H,  $\text{NH-Ph}$ ), 8.10 - 8.02 (m, 2H, Ph-H), 7.59 - 7.46 (m, 3H, Ph-H), 7.28 - 7.19 (m, 2H, Ph-H), 6.91 - 6.83 (m, 1H, Ph-H), 6.72 - 6.65 (m, 2H, Ph-H), 4.11 (s, 3H, O-Me) ppm.

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (75 MHz, DMSO- $d_6$ ):**  $\delta$  161.5 (s,  $\text{C-O-Me}$ ), 157.1 (s, NCN), 145.3 (s, Ph-C), 138.6 (s, Ph-C), 129.0 (s, Ph-C), 128.7 (s, Ph-C), 128.2 (s, Ph-C), 124.4 (s, Ph-C), 120.5 (s, Ph-C), 112.8 (s, Ph-C), 58.7 (s, O-Me) ppm.

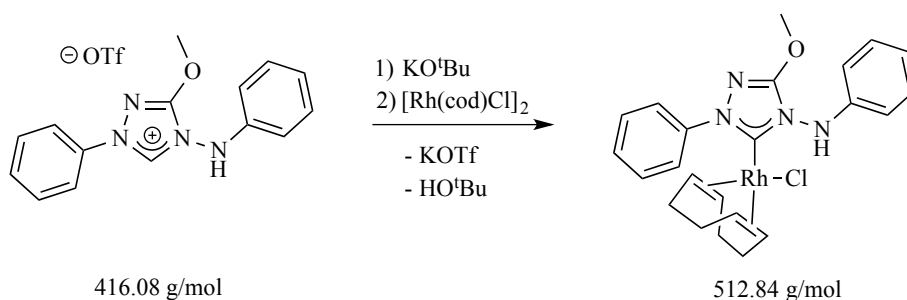
**$^{77}\text{Se}$  NMR (115 MHz, Aceton- $d_6$ ):**  $\delta$  119 (s; C=Se) ppm.

**MS (MALDI):**  $m/z$  347.1  $[\text{M}+\text{H}]^+$ .

**Elementaranalyse (CHN):**  $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{SeO}$

Berechnet: C 52.18, H 4.09, N 16.23.

Gefunden: C 52.27, H 4.32, N 16.11.

7.4.58 Synthese von  $[(C.11)Rh(\eta^4\text{-cod})Cl]$  (4.52)<sup>[169]</sup>

Das Chloro-(1,5-cyclooctadien)rhodium(I)-dimer (85 mg, 0.17 mmol), Kalium-*tert*-butanolat (43 mg, 0.38 mmol) und das 1-Phenyl-4-phenylamino-3-methoxy-1,2,4-triazolium-trifluormethansulfonat (144 mg, 0.35 mmol) werden zusammen in einem 100 ml Schlenkkolben eingewogen und auf -80 °C gekühlt. Nach der Zugabe von 20 ml THF wird der Reaktionsansatz für 20 Stunden gerührt, während das Kältebad allmählich Raumtemperatur erreicht. Das Lösungsmittel wird im Hochvakuum entfernt und der Rückstand mit Dichlormethan suspendiert. Nach der Filtration über Kieselgur wird das Lösungsmittel erneut entfernt und der gelbe Feststoff zweimal mit jeweils 20 ml *n*-Hexan gewaschen. Die Reaktionsausbeute beträgt 47 % (82 mg, 0.16 mmol).

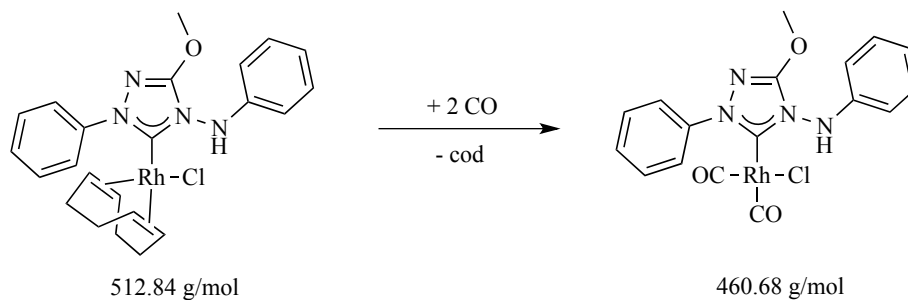
**<sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ 8.49 – 8.39 (m, 2H, Ph-H), 8.34 (bs, 1H, NH-Ph), 7.57 – 7.49 (m, 2H, Ph-H), 7.48 – 7.42 (m, 1H, Ph-H), 7.41 – 7.32 (m, 2H, Ph-H), 7.14 – 7.05 (m, 1H, Ph-H), 7.04 – 6.96 (m, 2H, Ph-H), 5.09 – 4.97 (m, 2H, COD<sub>olef.</sub>), 4.18 (s, 3H, O-Me), 2.87 – 2.76 (m, 1H, COD<sub>olef.</sub>), 2.68 – 2.57 (m, 1H, COD<sub>olef.</sub>), 1.81 – 1.06 (m, 8H, COD<sub>aliph.</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ 187.6 (d, <sup>1</sup>J<sub>RhC</sub> = 51 Hz, NCN), 159.6 (s, C-O-Me), 147.1 (s, Ph-C), 140.0 (s, Ph-C), 129.6 (s, Ph-C), 128.8 (s, Ph-C), 128.6 (s, Ph-C), 123.6 (s, Ph-C), 122.9 (s, Ph-C), 116.0 (s, Ph-C), 100.6 (d, <sup>1</sup>J<sub>RhC</sub> = 7 Hz, COD<sub>olef.</sub>), 98.6 (d, <sup>1</sup>J<sub>RhC</sub> = 7 Hz, COD<sub>olef.</sub>), 71.6 (d, <sup>1</sup>J<sub>RhC</sub> = 14 Hz, COD<sub>olef.</sub>), 70.6 (d, <sup>1</sup>J<sub>RhC</sub> = 14 Hz, COD<sub>olef.</sub>), 59.3 (s, O-Me), 32.2 (s, COD<sub>aliph.</sub>), 31.9 (s, COD<sub>aliph.</sub>), 28.9 (s, COD<sub>aliph.</sub>), 28.3 (s, COD<sub>aliph.</sub>) ppm.

**HR-MS (ESI):** C<sub>23</sub>H<sub>26</sub>N<sub>4</sub>ORh<sup>+</sup>

Berechnet: *m/z* 477.1156.

Gefunden: *m/z* 477.1153.

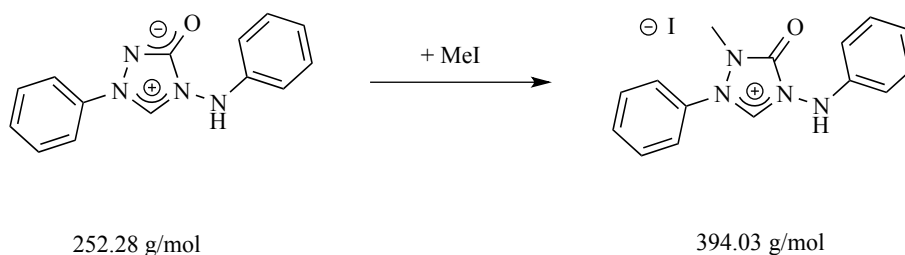
7.4.59 Synthese von [(C.11)Rh(CO)<sub>2</sub>Cl] (4.53)<sup>[169]</sup>

Der Rhodium-COD-Komplex wird in Dichlormethan gelöst und bei Raumtemperatur gerührt. Es wird für zehn Minuten Kohlenmonoxid eingeleitet. Das Lösungsmittel wird anschließend im Hochvakuum entfernt. Die Reaktionsausbeute beträgt 99 % (Nachweis mittels NMR Spektroskopie).

**<sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ 8.11 (m, 3H, Ph-H), 7.54 – 7.47 (m, 2H, Ph-H), 7.52 (bs, 1H, NH-Ph), 7.33 (m, 2H, Ph-H), 7.07 (m, 1H, Ph-H), 6.80 (m, 2H, Ph-H), 4.24 (s, 3H, O-Me) ppm.

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ 184.9 (d, <sup>1</sup>J<sub>RhC</sub> = 56 Hz, NCN oder Rh-CO), 179.5 (d, <sup>1</sup>J<sub>RhC</sub> = 44 Hz; NCN oder Rh-CO), 159.5 (s, CO-Me), 145.6 (s, Ph-C), 139.5 (s, Ph-C), 129.6 (s, Ph-C), 129.5 (s, Ph-C), 129.2 (s, Ph-C), 128.8 (s, Ph-C), 123.5 (s, Ph-C), 115.9 (s, Ph-C), 66.0 (s, O-Me) ppm.

**IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):** ν[cm<sup>-1</sup>] = 2089 (CO<sub>Rh</sub>), 2014 (CO<sub>Rh</sub>).

7.4.60 Synthese von 1-Phenyl-4-phenylamino-3-oxo-1,2,4-triazolium-iodid (C.12<sup>H</sup>)<sup>[169]</sup>

In einem 100 ml Schlenkcolben wird das 1-Phenyl-4-phenylamino-1,2,4-triazolium-3-olat (1.47 g, 5.8 mmol) eingewogen. Nach der Zugabe von 20 ml DMF und einem Überschuss Methyljodid (1.5 ml, 24.1 mmol) wird die Reaktionslösung für 23 Stunden bei 70 °C gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt, der Rückstand mit 5 ml Dichlormethan aufgeschlämmt und nach der Zugabe von 70 ml *n*-Hexan für weitere 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Der weiße Feststoff wird daraufhin abfiltriert, zunächst mit 10 ml Dichlormethan und anschließend mit 50 ml Diethylether gewaschen. Für die Einkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle werden mittels Lösungsmitteldiffusion (Acetonitril/Diethylether) gewonnen. Die Reaktionsausbeute beträgt 78 % (1.8 g, 4.6 mmol).

**<sup>1</sup>H NMR (200 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>):** δ 10.70 (s, 1H, NCHN), 9.74 (s, 1H, NH-Ph), 7.98 - 7.88 (m, 2H, Ph-H), 7.85 - 7.74 (m, 3H, Ph-H), 7.38 - 7.28 (m, 2H, Ph-H), 7.14 - 7.06 (m, 2H, Ph-H), 7.05 - 6.96 (m, 1H, Ph-H), 3.39 (s, 3H, N-Me) ppm.

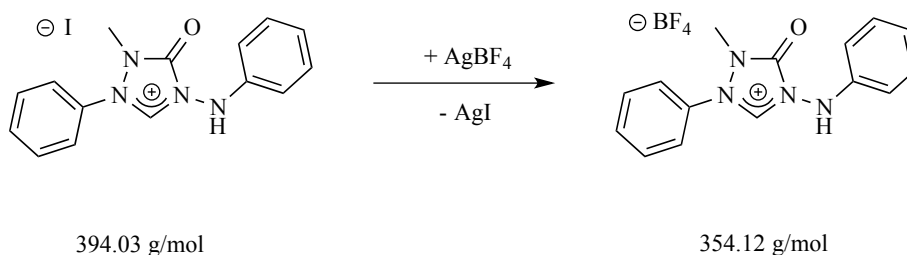
**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (75 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>):** δ 147.9 (s, C=O), 144.8 (s, NHPH-C<sub>quart</sub>), 143.6 (s, NCN), 132.8 (s, Ph-C<sub>quart</sub>), 130.3 (s, Ph-C<sub>meta</sub>), 129.8 (s, Ph-C<sub>para</sub>), 129.1 (s, NHPH-C<sub>meta</sub>), 127.3 (s, Ph-C<sub>ortho</sub>), 121.9 (s, NHPH-C<sub>para</sub>), 113.8 (s, NHPH-C<sub>ortho</sub>), 31.6 (s, N-Me) ppm.

**MS (MALDI):** *m/z* 267.1 [M]<sup>+</sup>.

**Elementaranalyse (CHN):** C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>N<sub>4</sub>OI

Berechnet: C 45.70, H 3.84, N 14.21.

Gefunden: C 45.58, H 3.81, N 14.06.

7.4.61 Synthese von 1-Phenyl-4-phenylamino-3-oxo-1,2,4-triazolium-tetrafluoroborat (*C.12b<sup>H</sup>*)

Für den Anionenaustausch wird 1-Phenyl-4-phenylamino-3-oxo-1,2,4-triazolium-iodid (200 mg, 0.51 mmol) zusammen mit Silbertetrafluoroborat (100 mg, 0.51 mmol) in einem mit Aluminiumfolie umschlossenen 100 ml Schlenk Kolben eingewogen. Nach der Zugabe von 20 ml Acetonitril wird der Reaktionsansatz für drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird die Suspension über Kieselgur filtriert, die Filtratmenge im Hochvakuum auf wenige ml reduziert und das Produkt durch die Zugabe von 40 ml Diethylether vollständig ausgefällt. Die Reaktionsausbeute beträgt 89 % (161 mg, 0.46 mmol).

**$^1\text{H}$  NMR (200 MHz, DMSO- $d_6$ ):**  $\delta$  10.66 (s, 1H, NCHN), 9.75 (s, 1H, NH-Ph), 7.94 – 7.85 (m, 2H, Ph-H), 7.83 – 7.75 (m, 3H, Ph-H), 7.39 – 7.27 (m, 2H, Ph-H), 7.11 – 6.95 (m, 3H, Ph-H), 3.38 (s, 3H, N-Me) ppm.

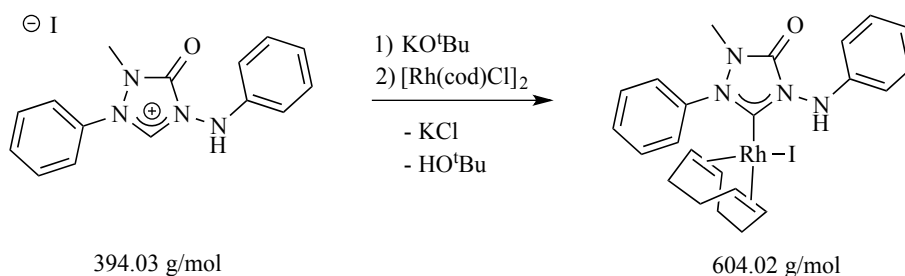
**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (75 MHz, DMSO- $d_6$ ):**  $\delta$  147.9 (s, C=O), 144.8 (s, Ph-C), 143.6 (s, NCN), 132.8 (s, Ph-C), 130.3 (s, Ph-C), 129.9 (s, Ph-C), 129.2 (s, Ph-C), 127.2 (s, Ph-C), 122.0 (s, Ph-C), 113.8 (s, Ph-C), 31.5 (s, N-Me) ppm.

**MS (MALDI):**  $m/z$  266.9  $[\text{M}]^+$ .

**Elementaranalyse (CHN):**  $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{N}_4\text{OBF}_4$

Berechnet: C 50.88, H 4.27, N 15.82.

Gefunden: C 50.72, H 4.50, N 16.09.

7.4.62 Synthese von  $[(C.12)Rh(\eta^4\text{-cod})I]$  (4.54)<sup>[169]</sup>

In einem 100 ml Schlenkkolben wird das 1-Phenyl-4-phenylamino-3-oxo-1,2,4-triazolium-iodid (168 mg, 0.43 mmol) gemeinsam mit Kalium-*tert*-butanolat (47 mg, 0.42 mmol) und dem Chloro-(1,5-cyclooctadien)-rhodium(I)-dimer (106 mg, 0.21 mmol) eingewogen und auf -80 °C gekühlt. Nach der Zugabe von 20 ml THF wird der Reaktionsansatz für sieben Stunden gerührt. Das Lösungsmittel wird im Hochvakuum entfernt und das Rohprodukt säulenchromatografisch über Kieselgel gereinigt. Das Produkt wird mit einem Diethylether-Dichlormethan-Gemisch von 1:1 eluiert. Das Lösungsmittel wird erneut entfernt, der gelbe Feststoff nochmals in 3 ml Dichlormethan gelöst und durch die Zugabe von 40 ml *N*-Hexan vollständig ausgefällt. Das Produkt wird abfiltriert und getrocknet. Die Reaktionsausbeute beträgt 51 % (133 mg, 0.22 mmol).

**<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ 7.95 (m, 2H, Ph-H), 7.64 - 7.58 (m, 3H, Ph-H), 7.55 (s, 1H, NH-Ph), 7.33 (m, 2H, Ph-H), 7.05 - 7.02 (m, 3H, Ph-H), 5.25 (m, 1H, COD<sub>olef.</sub>), 5.14 (m, 1H, COD<sub>olef.</sub>), 3.33 (s, 3H, N-Me), 2.95 (m, 1H, COD<sub>olef.</sub>), 2.75 (m, 1H, COD<sub>olef.</sub>), 1.93 - 1.81 (m, 2H, COD<sub>aliph.</sub>), 1.68 - 1.61 (m, 2H, COD<sub>aliph.</sub>), 1.38 - 1.26 (m, 2H, COD<sub>aliph.</sub>), 1.22 - 1.08 (m, 2H, COD<sub>aliph.</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ 196.4 (d, <sup>1</sup>J<sub>RhC</sub> = 49 Hz, NCN), 153.3 (s, C=O), 146.6 (s, Ph-C), 135.0 (s, Ph-C), 130.5 (s, Ph-C), 129.6 (s, Ph-C), 129.4 (s, Ph-C), 127.3 (s, Ph-C), 122.7 (s, Ph-C), 116.0 (s, Ph-C), 99.4 (d, <sup>1</sup>J<sub>RhC</sub> = 7 Hz, COD<sub>olef.</sub>), 98.4 (d, <sup>1</sup>J<sub>RhC</sub> = 7 Hz, COD<sub>olef.</sub>), 74.9 (d, <sup>1</sup>J<sub>RhC</sub> = 14 Hz, COD<sub>olef.</sub>), 74.5 (d, <sup>1</sup>J<sub>RhC</sub> = 14 Hz, COD<sub>olef.</sub>), 32.9 (s, N-Me), 31.8 (s, COD<sub>aliph.</sub>), 31.2 (s, COD<sub>aliph.</sub>), 29.0 (s, COD<sub>aliph.</sub>), 28.8 (s, COD<sub>aliph.</sub>) ppm.

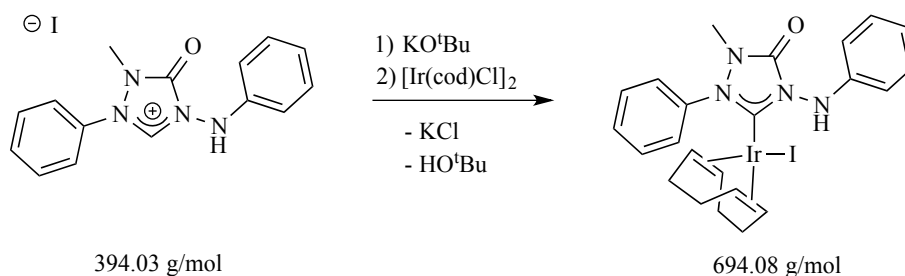
**MS (MALDI):** *m/z* 477.1 [M-I]<sup>+</sup>.

**Elementaranalyse (CHN):** C<sub>23</sub>H<sub>26</sub>N<sub>4</sub>ORhI

Berechnet: C 45.71, H 4.34, N 9.27.

Gefunden: C 45.67, H 4.23, N 9.12.



7.4.63 Synthese von [(C.12)Ir( $\eta^4$ -cod)I] (4.55)<sup>[169]</sup>

Die Synthese und die Reinigung der Verbindung erfolgt in Analogie zu dem Rhodiumkomplex (siehe 7.4.61). Das 1-Phenyl-4-phenylamino-3-oxo-1,2,4-triazolium-iodid (120 mg, 0.30 mmol) wird dabei in der Anwesenheit von dem Chloro-(1,5-cyclooctadien)-iridium(I)-dimer (100 mg, 0.15 mmol) mit der Base Kalium-*tert*-butanolat (34 mg, 0.30 mmol) deprotoniert. Die Reaktionsausbeute beträgt 27 % (56 mg, 0.08 mmol).

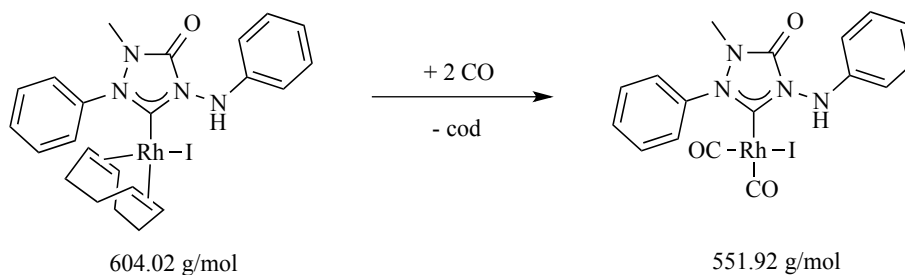
**<sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  7.87 - 7.82 (m, 2H, Ph-H), 7.56 (m, 2H, Ph-H), 7.54 (s, 1H, NH-Ph), 7.33 (m, 1H, Ph-H), 7.30 (m, 2H, Ph-H), 7.06 - 6.96 (m, 3H, Ph-H), 4.99 - 4.90 (m, 1H, COD<sub>olef.</sub>), 4.84 - 4.74 (m, 1H, COD<sub>olef.</sub>), 3.33 (s, 3H, N-Me), 2.41 - 2.26 (m, 2H, COD<sub>olef.</sub>), 1.87 - 0.81 (m, 8H, COD<sub>aliph.</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  191.2 (s, NCN), 153.5 (s, C=O), 146.4 (s, Ph-C), 134.8 (s, Ph-C), 130.2 (s, Ph-C), 129.4 (s, Ph-C), 129.3 (s, Ph-C), 127.5 (s, Ph-C), 122.8 (s, Ph-C), 116.1 (s, Ph-C), 88.0 (s, COD<sub>olef.</sub>), 86.8 (s, COD<sub>olef.</sub>), 58.7 (s, COD<sub>olef.</sub>), 58.3 (s, COD<sub>olef.</sub>), 33.0 (s, COD<sub>aliph.</sub>), 32.9 (s, N-Me), 31.5 (s, COD<sub>aliph.</sub>), 30.2 (s, COD<sub>aliph.</sub>), 28.9 (s, COD<sub>aliph.</sub>) ppm.

**HR-MS (ESI):** C<sub>23</sub>H<sub>26</sub>N<sub>4</sub>OIr<sup>+</sup>

Berechnet:  $m/z$  567.1731.

Gefunden:  $m/z$  567.1731.

7.4.64 Synthese von [(C.12)Rh(CO)<sub>2</sub>I] (4.56)<sup>[169]</sup>

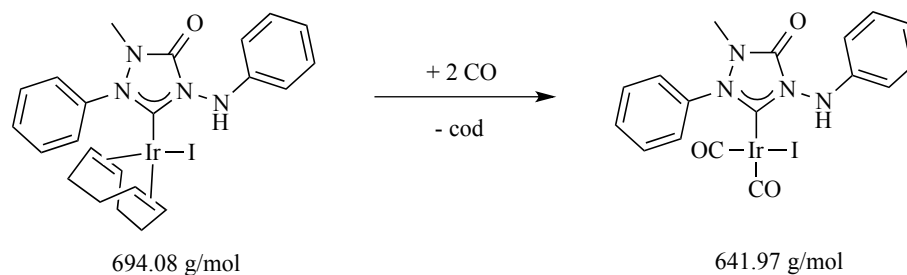
Der Rhodium-COD-Komplex wird in Dichlormethan gelöst und bei Raumtemperatur gerührt. Es wird für zehn Minuten Kohlenmonoxid eingeleitet. Das Lösungsmittel wird anschließend im Hochvakuum entfernt. Die Reaktionsausbeute beträgt 99 % (Nachweis mittels NMR Spektroskopie).

**<sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ 7.62 (m, 5H, Ph-H), 7.35 - 7.27 (m, 2H, Ph-H), 7.05 (s, 1H, NH-Ph), 7.08 - 7.00 (m, 1H, Ph-H), 6.90 - 6.85 (m, 2H, Ph-H), 3.37 (s, 3H, N-Me) ppm.

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ 151.4 (s, C=O), 145.1 (s, Ph-C), 134.4 (s, Ph-C), 131.7 (s, Ph-C), 130.4 (s, Ph-C), 129.5 (s, Ph-C), 127.7 (s, Ph-C), 123.4 (s, Ph-C), 116.1 (s, Ph-C), 32.3 (s, N-Me) ppm.

**MS (MALDI):** *m/z* 397.0 [M-I-CO]<sup>+</sup>, 369.0 [M-I-2CO]<sup>+</sup>.

**IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):**  $\nu[\text{cm}^{-1}] = 2083 (\text{CO}_{\text{Rh}}), 2015 (\text{CO}_{\text{Rh}}), 1760 (\text{CO}_{\text{Amid}}).$

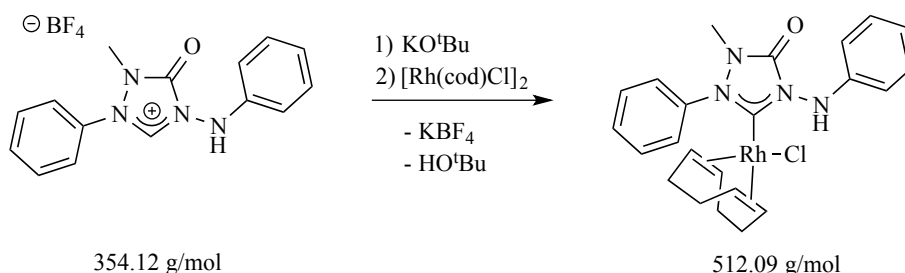
7.4.65 Synthese von [(C.12)Ir(CO)<sub>2</sub>I] (4.57)<sup>[169]</sup>

Der Iridium-COD-Komplex wird in Dichlormethan gelöst und bei Raumtemperatur gerührt. Es wird für zehn Minuten Kohlenmonoxid eingeleitet. Das Lösungsmittel wird anschließend im Hochvakuum entfernt. Die Reaktionsausbeute beträgt 99 % (Nachweis mittels NMR Spektroskopie).

**<sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ 7.66 - 7.58 (m, 5H, Ph-H), 7.36 - 7.28 (m, 2H, Ph-H), 7.09 - 7.01 (m, 1H, Ph-H), 6.95 (s, 1H, NH-Ph), 6.90 - 6.85 (m, 2H, Ph-H), 3.37 (s, 3H, N-Me) ppm.

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ 144.7 (s, C=O), 133.9 (s, Ph-C), 131.9 (s, Ph-C), 130.3 (s, Ph-C), 129.5 (s, Ph-C), 128.1 (s, Ph-C), 123.5 (s, Ph-C), 116.0 (s, Ph-C), 100.2 (s, Ph-C), 32.1 (s, N-Me) ppm.

**MS (MALDI):** *m/z* 397.0 [M-I]<sup>+</sup>.

7.4.66 Synthese von  $[(C.12)Rh(\eta^4\text{-cod})Cl]$  (4.58)<sup>[169]</sup>

Ein Gemisch aus dem Chloro-(1,5-cyclooctadien)-rhodium(I)-dimer (100 mg, 0.20 mmol), Kalium-*tert*-butanolat (45 mg, 0.40 mmol) und dem 1-Phenyl-4-phenylamino-3-oxo-1,2,4-triazolium-tetrafluorborat (142 mg, 0.40 mmol) wird in einem 100 ml Schlenk Kolben auf -80 °C gekühlt. Nach der Zugabe von 20 ml THF wird die Suspension für 18 Stunden gerührt. Das Kältebad erwärmt sich in der Zwischenzeit kontinuierlich auf Raumtemperatur. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Hochvakuum wird der Rückstand in Dichlormethan aufgenommen. Die Suspension wird über Kieselsäure filtriert, die Filtratmenge im Hochvakuum reduziert und das Produkt durch die Zugabe von 40 ml *n*-Hexan vollständig ausgefällt. Der gelbe Feststoff wird filtriert und getrocknet. Die Reaktionsausbeute beträgt 40 % (83 mg, 0.16 mmol).

**<sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ 7.96 – 7.86 (m, 2H, Ph-H), 7.83 (s, 1H, NH-Ph), 7.69 – 7.56 (m, 3H, Ph-H), 7.40 – 7.29 (m, 2H, Ph-H), 7.10 – 7.00 (m, 3H, Ph-H), 5.09 – 4.90 (m, 2H, COD<sub>olef.</sub>), 3.32 (s, 3H, N-Me), 2.89 – 2.77 (m, 1H, COD<sub>olef.</sub>), 2.48 – 2.36 (m, 1H, COD<sub>olef.</sub>), 2.04 – 1.84 (m, 2H, COD<sub>aliph.</sub>), 1.72 – 1.55 (m, 2H, COD<sub>aliph.</sub>), 1.50 – 1.14 (m, 4H, COD<sub>aliph.</sub>) ppm.

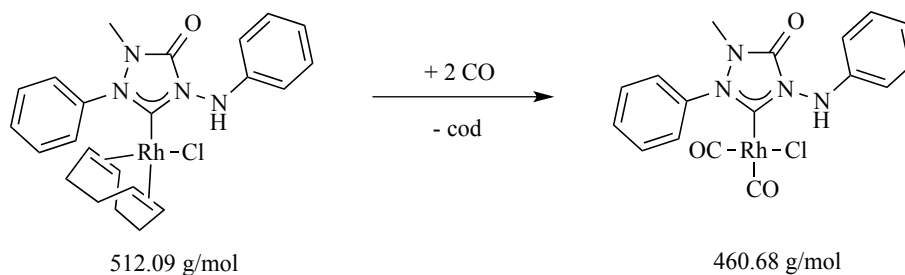
**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ 194.6 (d, <sup>1</sup>J<sub>RhC</sub> = 51 Hz, NCN), 153.2 (s, C=O), 147.3 (s, Ph-C), 135.0 (s, Ph-C), 130.7 (s, Ph-C), 129.8 (s, Ph-C), 129.5 (s, Ph-C), 127.5 (s, Ph-C), 122.7 (s, Ph-C), 116.1 (s, Ph-C), 101.6 (d, <sup>1</sup>J<sub>RhC</sub> = 7 Hz, COD<sub>olef.</sub>), 100.1 (d, <sup>1</sup>J<sub>RhC</sub> = 7 Hz, COD<sub>olef.</sub>), 71.4 (d, <sup>1</sup>J<sub>RhC</sub> = 14 Hz, COD<sub>olef.</sub>), 70.8 (d, <sup>1</sup>J<sub>RhC</sub> = 14 Hz, COD<sub>olef.</sub>), 32.8 (s, N-Me), 32.3 (s, COD<sub>aliph.</sub>), 31.9 (s, COD<sub>aliph.</sub>), 28.5 (s, COD<sub>aliph.</sub>), 28.2 (s, COD<sub>aliph.</sub>) ppm.

**MS (MALDI):** *m/z* 477.1 [M-Cl]<sup>+</sup>.

**Elementaranalyse (CHN):** C<sub>23</sub>H<sub>26</sub>N<sub>4</sub>ORhCl

Berechnet: C 53.87, H 5.11, N 10.92.

Gefunden: C 53.68, H 4.97, N 10.83.

7.4.67 Synthese von [(C.12)Rh(CO)<sub>2</sub>Cl] (4.59)<sup>[169]</sup>

Der Rhodium-COD-Komplex wird in Dichlormethan gelöst und bei Raumtemperatur gerührt. Es wird für zehn Minuten Kohlenmonoxid eingeleitet. Das Lösungsmittel wird anschließend im Hochvakuum entfernt. Die Reaktionsausbeute beträgt 99 % (Nachweis mittels NMR Spektroskopie).

**<sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ 7.65 (m, 5H, Ph-H), 7.55 (bs, 1H, NH-Ph), 7.36 – 7.29 (m, 2H, Ph-H), 7.09 – 7.01 (m, 1H, Ph-H), 6.94 – 6.89 (m, 2H, Ph-H), 3.37 (s, 3H, N-CH<sub>3</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ 151.5 (s, C=O), 145.6 (s, Ph-C), 134.3 (s, Ph-C), 131.8 (s, Ph-C), 130.4 (s, Ph-C), 129.5 (s, Ph-C), 127.9 (s, Ph-C), 123.3 (s, Ph-C), 116.1 (s, Ph-C), 32.4 ppm (s, N-CH<sub>3</sub>) ppm.

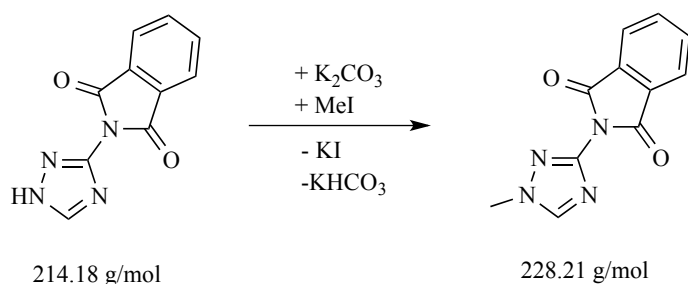
**MS (MALDI):** *m/z* 396.9 [M-CO-Cl]<sup>+</sup>.

**IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):**  $\nu[\text{cm}^{-1}] = 2092 (\text{CO}_{\text{Rh}}), 2015 (\text{CO}_{\text{Rh}}), 1761 (\text{CO}_{\text{Amid}}).$

**Elementaranalyse (CHN):** C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub>RhCl

Berechnet: C 44.32, H 3.06, N 12.16.

Gefunden: C 43.65, H 3.19, N 11.76.

7.4.68 Synthese von 1-Methyl-3-phthalimid-1,2,4-triazol (4.60)<sup>[169]</sup>

In einem 100 ml Schlenkcolben wird 3-Phthalimid-1,2,4-triazol (1.24 g, 5.8 mmol) zusammen mit Kaliumcarbonat (1.65 g, 11.9 mmol) eingewogen. Nach der Zugabe von Methyljodid (0.55 ml, 8.8 mmol) und 60 ml Acetonitril wird der Reaktionsansatz für 16 Stunden bei 82 °C gerührt. Im Anschluss wird das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt, der Rückstand in 80 ml Dichlormethan suspendiert und über Kieselgur filtriert. Die Filtratmenge wird im Hochvakuum auf wenige ml reduziert und das Produkt durch die Zugabe von 40 ml *n*-Hexan vollständig ausgefällt. Der hell-gelbe Feststoff wird abfiltriert und getrocknet. Die Reaktionsausbeute beträgt 75 % (1.21 g, 5.3 mmol).

**<sup>1</sup>H NMR (200 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>):** δ 8.66 (s, 1H, NCHN), 8.03 - 7.91 (m, 4H, Ph-H), 3.96 (s, 3H, N-Me) ppm.

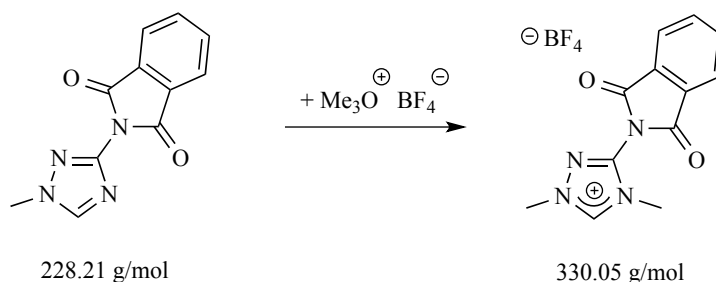
**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (126 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>):** δ 166.0 (s, C=O), 149.6 (s, NC<sub>quart</sub>N), 146.1 (s, NCN), 135.3 (s, Ph-C), 131.0 (s, Ph-C), 124.0 (s, Ph-C), 36.5 (s, N-Me) ppm.

**MS (EI):** *m/z* 228 [M]<sup>+</sup>.

**Elementaranalyse (CHN):** C<sub>11</sub>H<sub>8</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>

Berechnet: C 57.89, H 3.53, N 24.55.

Gefunden: C 57.72, H 3.53, N 24.43.

7.4.69 Synthese von 1,4-Dimethyl-3-phthalimid-1,2,4-triazolium-tetrafluoroborat ( $C_{13}H$ )<sup>[169]</sup>

Das 1-Methyl-3-phthalimid-1,2,4-triazol (602 mg, 2.6 mmol) wird zusammen mit Trimethyloxonium-tetrafluoroborat (435 mg, 2.9 mmol) in einem 100 ml Schlenk Kolben eingewogen. Nach der Zugabe von 40 ml Dichlorethan wird die Reaktionslösung für drei Stunden bei 84 °C gerührt. Die resultierende, schwach gelbe Lösung wird im Hochvakuum auf wenige ml reduziert und das Produkt durch die Zugabe von 80 ml Diethylether in Form eines weißen Feststoffes vollständig ausgefällt. Die überstehende Lösung wird abdekantiert und der Rückstand nochmals mit Dichlormethan und Diethylether umkristallisiert. Der weiße Feststoff wird abfiltriert und getrocknet. Die Reaktionsausbeute beträgt 63 % (545 mg, 1.6 mmol).

**$^1\text{H}$  NMR (200 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):**  $\delta$  9.43 (s, 1H, NCHN), 8.08 - 7.96 (m, 4H, Ph-H), 4.14 (s, 3H, N-Me), 3.85 (s, 3H, N-Me) ppm.

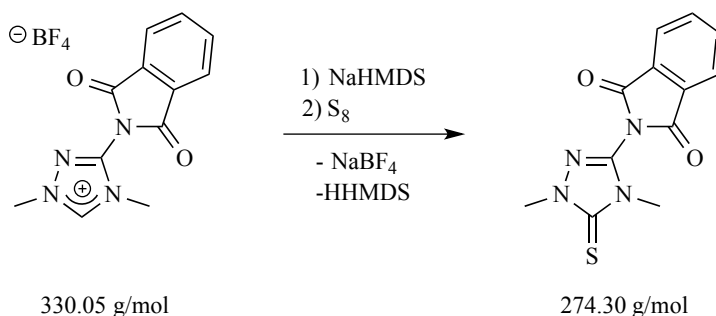
**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (126 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):**  $\delta$  165.1 (s, C=O), 145.8 (s,  $\text{NC}_{\text{quart}}\text{N}$ ), 143.9 (s, NCN), 137.0 (s, Ph-C), 132.4 (s, Ph-C), 125.7 (s, Ph-C), 40.7 (s, N-Me), 35.0 (s, N-Me) ppm.

**MS (MALDI):**  $m/z$  243.1  $[\text{M}]^+$ .

**Elementaranalyse (CHN):**  $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{N}_4\text{O}_2\text{BF}_4$

Berechnet: C 43.67, H 3.36, N 16.98.

Gefunden: C 43.53, H 3.35, N 16.88.

7.4.70 Synthese von 1,4-Dimethyl-3-phthalimid-5-thio-1,2,4-triazol (4.61)<sup>[169]</sup>

Ein Gemisch aus 1,4-Dimethyl-3-phthalimid-1,2,4-triazolium-tetrafluorborat (150 mg, 0.45 mmol) und elementarem Schwefel (19 mg, 0.59 mmol) wird in einen 100 ml Schlenk Kolben eingewogen und nach der Zugabe von 20 ml THF auf -80 °C gekühlt. In einem separaten Spitzkolben wird NaHMDS (0.27 ml, 0.54 mmol, 2 M in THF) in 4 ml THF verdünnt und anschließend innerhalb von 30 Minuten zu dem Reaktionsansatz getropft. Es wird für 18 Stunden gerührt, in denen sich das Kältebad allmählich auf Raumtemperatur erwärmt. Das Lösungsmittel der orangenen Lösung wird im Hochvakuum entfernt. Der Rückstand wird in 20 ml Dichlormethan aufgenommen und über Kieselgur filtriert. Die Filtratmenge wird im Hochvakuum auf wenige ml reduziert und das Produkt durch die Zugabe von 40 ml *n*-Hexan ausgefällt. Der hell-gelbe Feststoff wird abfiltriert, mit 40 ml *n*-Hexan gewaschen und getrocknet. Die Reaktionsausbeute beträgt 33 % (41 mg, 0.15 mmol).

<sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 8.05 - 7.88 (m, 4H, Ph-H), 3.88 (s, 3H, N-Me), 3.49 (s, 3H, N-Me) ppm.

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 202.0 (s, C=S), 164.8 (s, C=O), 135.8 (s, Ph-C), 131.4 (s, Ph-C), 125.1 (s, Ph-C), 37.1 (s, N-Me), 31.8 (s, N-Me) ppm.

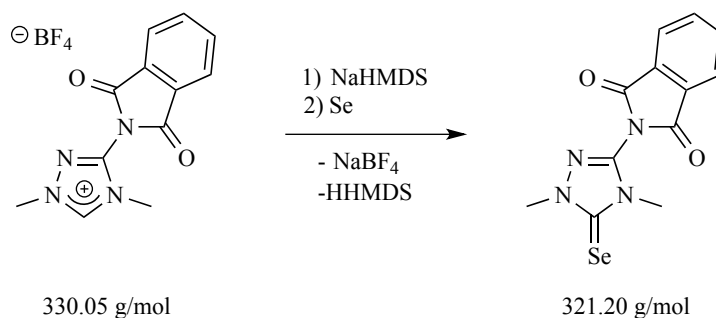
MS (EI): *m/z* 274 [M]<sup>+</sup>.

HR-MS (ESI): C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>S<sup>+</sup>

Berechnet: *m/z* 275.0597.

Gefunden: *m/z* 275.0597.



**7.4.71 Synthese von 1,4-Dimethyl-3-phthalimid-5-seleno-1,2,4-triazol (4.62)<sup>[169]</sup>**


Die Synthese und Reinigung der Verbindung erfolgt in Analogie zu der des entsprechenden Thioharnstoffderivates (siehe 7.4.69). In der Anwesenheit von Selen (51 mg, 0.78 mmol) wird das 1,4-Dimethyl-3-phthalimid-1,2,4-triazolium-tetrafluoroborat (200 mg, 0.61 mmol) mit NaHMDS (0.36 ml, 0.72 mmol, 2 M in THF) deprotoniert. Das Produkt wird als gelber Feststoff isoliert. Die Reaktionsausbeute beträgt 51 % (100 mg, 0.31 mmol).

**<sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  8.06 - 7.89 (m, 4H, Ph-H), 3.98 (s, 3H, N-Me), 3.59 (s, 3H, N-Me) ppm.

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (76 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  164.7 (s, C=O), 163.9 (s, NC<sub>quart</sub>N), 135.9 (s, Ph-C), 131.3 (s, Ph-C), 125.1 (s, Ph-C), 38.9 (s, N-Me), 33.7 (s, N-Me) ppm.

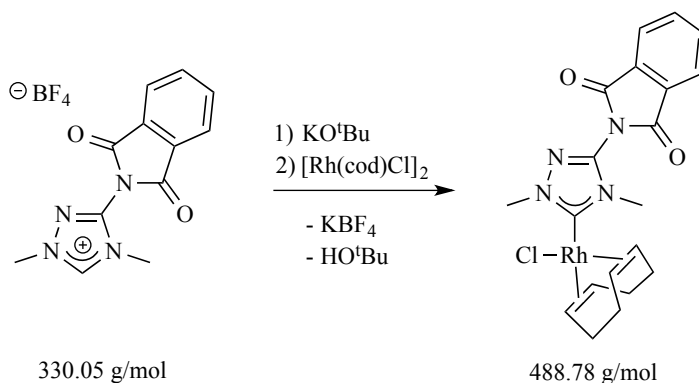
**<sup>77</sup>Se NMR (114 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  59 (s, C=Se) ppm.

**MS (EI):**  $m/z$  322 [M]<sup>+</sup>.

**Elementaranalyse (CHN):** C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>Se

Berechnet: C 44.87, H 3.14, N 17.44.

Gefunden: C 44.84, H 3.68, N 17.39.

7.4.72 Synthese von  $[(C.13)Rh(\eta^4\text{-cod})Cl]$  (4.63)<sup>[169]</sup>

In einem 100 ml Schlenkkolben wird das 1,4-Dimethyl-3-phthalimid-1,2,4-triazolium-tetrafluoroborat (136 mg, 0.41 mmol) zusammen mit Kalium-*tert*-butanolat (60 mg, 0.53 mmol) und dem Chloro-(1,5-cyclooctadien)-rhodium(I)-dimer (105 mg, 0.21 mmol) eingewogen und auf  $-80\text{ }^\circ\text{C}$  gekühlt. Nach der Zugabe von 25 ml THF wird die Suspension für drei Stunden gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt, der Rückstand in 10 ml Dichlormethan aufgenommen und über Kieselgur filtriert. Die Filtratmenge wird auf wenige ml reduziert und das Produkt durch die Zugabe von 50 ml *n*-Hexan vollständig ausgefällt. Die überstehende Lösung wird abdekantiert und der Rückstand nochmals mit 30 ml *n*-Hexan gewaschen. Der gelbe Feststoff wird abfiltriert und getrocknet. Die Reaktionsausbeute beträgt 63 % (128 mg, 0.26 mmol).

**$^1H$  NMR (200 MHz,  $CDCl_3$ ):**  $\delta$  8.04 - 7.86 (m, 4H, Ph-H), 5.14 (m, 2H,  $COD_{olef.}$ ), 4.30 (s, 3H, N-Me), 4.01 (s, 3H, N-Me), 3.40 (m, 2H,  $COD_{olef.}$ ), 2.44 (m, 4H,  $COD_{aliph.}$ ), 2.01 (m, 4H,  $COD_{aliph.}$ ) ppm.

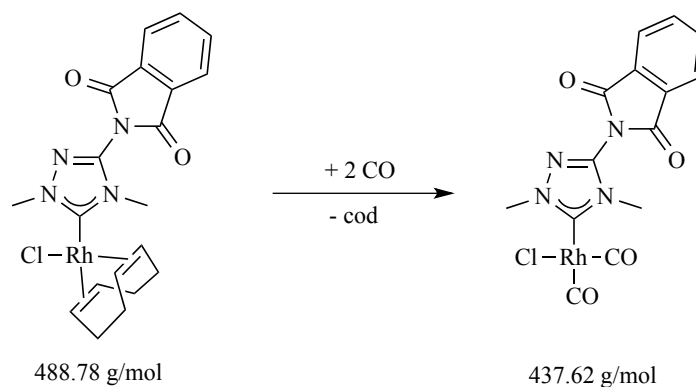
**$^{13}C\{^1H\}$  NMR (126 MHz,  $CDCl_3$ ):**  $\delta$  190.2 (d,  $^1J_{CRh} = 52$  Hz, CRh), 164.6 (s, C=O), 135.7 (s, Ph-C), 131.4 (s, Ph-C), 125.0 (s, Ph-C), 100.6 (d,  $^1J_{CRh} = 7$  Hz,  $COD_{olef.}$ ), 69.1 (d,  $^1J_{CRh} = 14$  Hz,  $COD_{olef.}$ ), 68.8 (d,  $^1J_{CRh} = 15$  Hz,  $COD_{olef.}$ ), 40.7 (s, N-Me), 34.5 (s, N-Me), 33.2 (s,  $COD_{aliph.}$ ), 33.0 (s,  $COD_{aliph.}$ ), 29.1 (s,  $COD_{aliph.}$ ), 28.9 (s,  $COD_{aliph.}$ ) ppm.

**MS (MALDI):**  $m/z$  453  $[M-Cl]^+$ .

**Elementaranalyse (CHN):**  $C_{20}H_{22}N_4O_2RhCl$

Berechnet: C 49.15, H 4.54, N 11.46.

Gefunden: C 48.39, H 4.67, N 10.97.

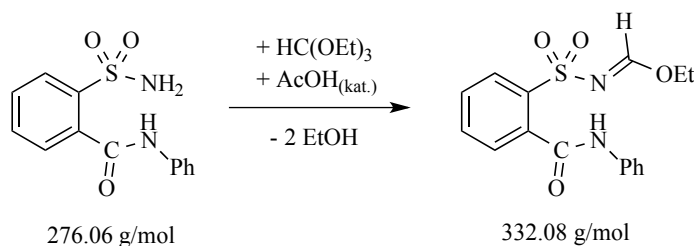
7.4.73 Synthese von  $[(C.13)Rh(CO)_2Cl]$  (4.64)<sup>[169]</sup>

Der Rhodium-COD-Komplex wird in Dichlormethan gelöst und bei Raumtemperatur gerührt. Es wird für zehn Minuten Kohlenmonoxid eingeleitet. Das Lösungsmittel wird anschließend im Hochvakuum entfernt. Die Reaktionsausbeute beträgt 99 % (Nachweis mittels NMR Spektroskopie).

$^1\text{H NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8.05 (m, 2H, Ph-H), 7.92 (m, 2H, Ph-H), 4.20 (s, 3H, N-Me), 3.88 (s, 3H, N-Me) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  164.5 (s, C=O), 135.9 (s, Ph-C), 131.3 (s, Ph-C), 125.2 (s, Ph-C), 41.6 (s, N-Me), 35.2 (s, N-Me) ppm.

IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\nu[\text{cm}^{-1}] = 2089 (\text{CO}_{\text{Rh}})$ ,  $2008 (\text{CO}_{\text{Rh}})$ .

7.4.74 Synthese von *N*-((2-(Phenylcarbamoyl)phenyl)sulfonyl)ethylformimidat (4.66)

Eine Suspension des *N*-Phenyl-2-sulfamoylbenzamids (500 mg, 1.81 mmol) in 15 ml Orthoameisensäuretriethylester und wenigen Tropfen Eisessig wird für vier Stunden bei 140 °C gerührt und das während der Reaktion entstehende Ethanol abdestilliert. Die Suspension geht mit zunehmendem Reaktionsfortschritt in eine klare Lösung über. Der Orthoester wird anschließend im Hochvakuum auf wenige ml reduziert und das Produkt durch die Zugabe von 40 ml Diethylether vollständig ausgefällt. Der weiße Feststoff wird abfiltriert, nochmals mit 30 ml Diethylether gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Die Reaktionsausbeute beträgt 86 % (517 mg, 1.56 mmol).

**<sup>1</sup>H NMR (200 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>):** δ 10.55 (s, 1H, N-H), 8.38 (s, 1H, Imin<sub>CH</sub>), 8.05 (m, 1H, Arom-H), 7.71 (m, 5H, Arom-H), 7.36 (m, 2H, Arom-H), 7.11 (m, 1H, Arom-H), 4.27 (q, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 7 Hz, 2H, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.22 (t, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 7 Hz, 2H, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (76 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>):** δ 169.3 (s, Imin-C), 165.6 (s, C=O), 139.0 (s, Arom-C), 136.4 (s, Arom-C), 136.3 (s, Arom-C), 133.6 (s, Arom-C), 130.1 (s, Arom-C), 129.0 (s, Arom-C), 128.8 (s, Arom-C), 128.7 (s, Arom-C), 123.8 (s, Arom-C), 119.7 (s, Arom-C), 66.1 (s, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 13.6 (s, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>) ppm.

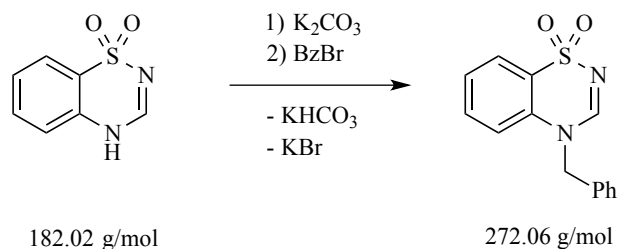
**MS (EI):** *m/z* 332 [M]<sup>+</sup>.

**Elementaranalyse (CHNS):** C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S

Berechnet: C 57.82, H 4.85, N 8.43, S 9.65.

Gefunden: C 58.05, H 4.82, N 8.34, S 9.56.

## 7.4.75 Synthese von 4-Benzyl-1,1-dioxo-benzo[e]-(1,2,4)thiadiazin (4.67)

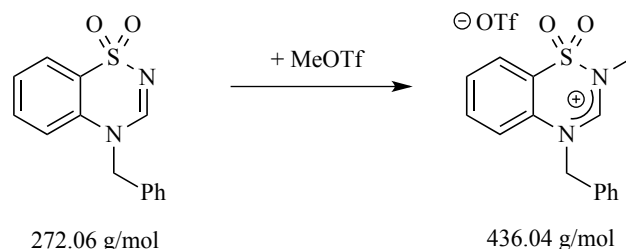


Ein 100 ml Schlenkkolben wird mit 4H-Benzo[e]-(1,2,4)thiadiazin-1,1-dioxid (2 g, 10.99 mmol) und Kaliumcarbonat (4 g, 29 mmol) befüllt. Nach der Zugabe von 60 ml Acetonitril und Benzylbromid (5 ml, 42 mmol) wird der Reaktionsansatz für drei Stunden bei 60 °C gerührt. Im Anschluss wird das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt und der Rückstand in 50 ml *n*-Hexan suspendiert. Der weiße Feststoff wird abfiltriert, der Filterkuchen mit reichlich Wasser gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Die Reaktionsausbeute beträgt 82 % (2.46 g, 9.04 mmol).

**<sup>1</sup>H NMR (200 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>):** δ 8.39 (s, 1H, NCHN), 7.92 (m, 1H, Arom-H), 7.66 (m, 1H, Arom-H), 7.49 (m, 1H, Arom-H), 7.35 (m, 6H, Arom-H + Benzyl<sub>Arom</sub>), 5.41 (s, 2H, -CH<sub>2</sub>-) ppm.

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (76 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>):** δ 151.8 (s, NCHN), 135.2 (s, Arom-C), 134.8 (s, Arom-C), 133.2 (s, Arom-C), 128.9 (s, Arom-C), 128.0 (s, Arom-C), 127.1 (s, Arom-C), 126.4 (s, Arom-C), 124.4 (s, Arom-C), 123.1 (s, Arom-C), 117.1 (s, Arom-C), 52.9 (s, -CH<sub>2</sub>-) ppm.

**MS (EI):** *m/z* 272 [M]<sup>+</sup>.

**7.4.76 Synthese von 4-Benzyl-2-methyl-1,1-dioxo-benzo[e]-(1,2,4)thiadiazinium-trifluormethansulfonat (C.14<sup>H</sup>)**


Das Benzo(1,2,4)-thiadiazin-1,1-dioxid (100 mg, 0.37 mmol) wird in einem Mikrowellenröhrchen eingewogen. Nach der Zugabe eines Überschusses Methyltrifluormethansulfonat (1.7 ml, 15.5 mmol) wird die Suspension in der Mikrowelle für drei Minuten bei einer Temperatur von 100 °C und einer Leistung von 200 W bestrahlt. Anschließend wird die klare Reaktionslösung in ein 100 ml Schlenkcolben überführt und das Produkt durch die Zugabe von 50 ml Diethylether vollständig ausgefällt. Der weiße Feststoff wird abfiltriert, nochmals mit Diethylether gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Die Reaktionsausbeute beträgt 79 % (126 mg, 0.29 mmol).

**<sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CD<sub>3</sub>CN):** δ 8.98 (s, 1H, NCHN), 8.23 – 8.16 (m, 1H, Ph-H<sub>Rückgrat</sub>), 7.98 – 7.72 (m, 3H, Ph-H<sub>Rückgrat</sub>), 7.44 (m, 5H, Ph-H<sub>Benzyl</sub>), 5.62 (s, 2H, -CH<sub>2</sub>-), 3.81 (s, 3H, N-Me) ppm.

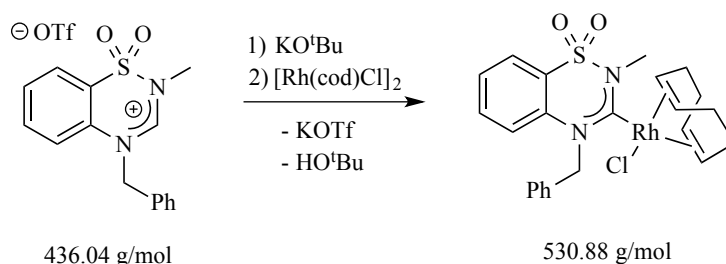
**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (76 MHz, CD<sub>3</sub>CN):** δ 156.9 (s, NCN), 137.3 (s, Ph-C), 134.3 (s, Ph-C), 132.8 (s, Ph-C), 132.1 (s, Ph-C), 130.4 (s, Ph-C), 130.3 (s, Ph-C), 128.5 (s, Ph-C), 125.2 (s, Ph-C), 124.7 (s, Ph-C), 121.2 (s, Ph-C), 58.7 (s, -CH<sub>2</sub>-), 36.2 (s, N-Me) ppm.

**MS (ESI):** *m/z* 305.1 [M+H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup>; 149.1 [OTf]<sup>-</sup>.

**Elementaranalyse (CHNS):** C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>S<sub>2</sub>F<sub>3</sub>

Berechnet: C 44.03, H 3.46, N 6.42, S 14.69.

Gefunden: C 43.75, H 3.34, N 6.24, S 14.87.

7.4.77 Synthese von [(C.14)Rh( $\eta^4$ -cod)Cl] (4.68)

In einem 100 ml Schlenkcolben wird das 4-Benzyl-2-methyl-1,1-dioxo-benzo[e]-(1,2,4)thiadiazinium-trifluormethansulfonat (261 mg, 0.6 mmol) zusammen mit Kalium-*tert*-butanolat (69 mg, 0.61 mmol) und dem Chloro-(1,5-cyclooctadien)-rhodium(I)-dimer (150 mg, 0.31 mmol) eingewogen und auf  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlt. Nach der Zugabe von 30 ml THF wird der Reaktionsansatz für 14 Stunden gerührt, während sich das Kältebad kontinuierlich auf Raumtemperatur erwärmt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt, der Rückstand in 30 ml Dichlormethan aufgenommen und über Kieselgur filtriert. Nach erneutem entfernen des Lösungsmittels wird das Rohprodukt säulenchromatografisch mit Kieselgel als stationäre Phase gereinigt. Der Produktkomplex wird dabei mit Dichlormethan eluiert. Die Lösungsmittelmenge der entsprechenden Fraktion wird auf wenige ml reduziert und das Produkt durch die Zugabe von 40 ml *n*-Hexan ausgefällt. Der gelbe Feststoff wird abfiltriert und getrocknet. Die Reaktionsausbeute beträgt 20 % (63 mg, 0.12 mmol).

**$^1\text{H}$  NMR (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  8.29 (d,  $^2J_{\text{HH}} = 17\text{ Hz}$ , 1H,  $-\text{CH}_2-$ ), 7.89 – 7.83 (m, 1H, Ph-H), 7.60 – 7.18 (m, 8H, Ph-H), 6.02 (d,  $^2J_{\text{HH}} = 17\text{ Hz}$ , 1H,  $-\text{CH}_2-$ ), 5.18 (m, 2H,  $\text{COD}_{\text{olef.}}$ ), 4.54 (s, 3H, N-Me), 3.63 (m, 1H,  $\text{COD}_{\text{olef.}}$ ), 3.47 (m, 1H,  $\text{COD}_{\text{olef.}}$ ), 2.66 – 1.79 (m, 8H,  $\text{COD}_{\text{aliph.}}$ ) ppm.

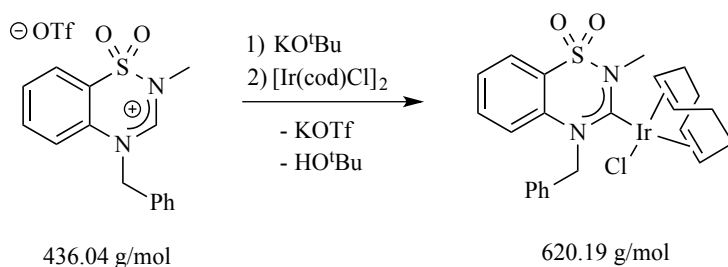
**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (76 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  136.4 (s, Ph-C), 135.2 (s, Ph-C), 134.2 (s, Ph-C), 129.5 (s, Ph-C), 128.0 (s, Ph-C), 126.9 (s, Ph-C), 125.9 (s, Ph-C), 124.7 (s, Ph-C), 122.8 (s, Ph-C), 118.4 (s, Ph-C), 102.1 (d,  $^1J_{\text{CRh}} = 6\text{ Hz}$ ,  $\text{COD}_{\text{olef.}}$ ), 101.7 (d,  $^1J_{\text{CRh}} = 6\text{ Hz}$ ,  $\text{COD}_{\text{olef.}}$ ), 73.0 ((d,  $^1J_{\text{CRh}} = 14\text{ Hz}$ ,  $\text{COD}_{\text{olef.}}$ ), 70.7 (d,  $^1J_{\text{CRh}} = 14\text{ Hz}$ ,  $\text{COD}_{\text{olef.}}$ ), 61.6 (s,  $-\text{CH}_2-$ ), 38.2 (s, N-Me), 32.8 (s,  $\text{COD}_{\text{aliph.}}$ ), 32.2 (s,  $\text{COD}_{\text{aliph.}}$ ), 28.9 (s,  $\text{COD}_{\text{aliph.}}$ ), 28.8 (s,  $\text{COD}_{\text{aliph.}}$ ) ppm.

**MS (EI):**  $m/z$  532  $[\text{M}+\text{H}]^+$ , 424  $[\text{M}-\text{cod}+\text{H}]^+$ .

**Elementaranalyse (CHNS):**  $\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2\text{SRhCl}$

Berechnet: C 52.04, H 4.56, N 5.28, S 6.04.

Gefunden: C 51.77, H 4.76, N 5.02, S 6.09.

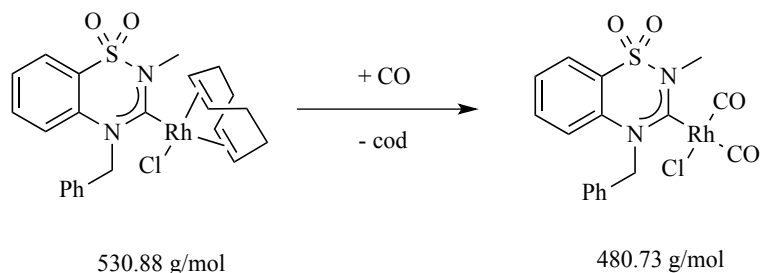
7.4.78 Synthese von  $[(C.14)Ir(\eta^4-cod)Cl]$  (4.69)

Die Synthese und die Reinigung der Verbindung erfolgt in Analogie zu dem Rhodiumkomplex (siehe 7.4.74). 4-Benzyl-2-methyl-1,1-dioxo-benzo[e]-(1,2,4)thiadiazinium-trifluormethansulfonat (131 mg, 0.30 mmol) wird mit Kalium-*tert*-butanolat (35 mg, 0.31 mmol) in der Anwesenheit von Chloro-(1,5-cyclooctadien)-iridium(I)-dimer (100 mg, 0.15 mmol) deprotoniert. Die Reaktionsausbeute konnte nicht eindeutig bestimmt werden. Die Menge reichte lediglich für ein  $^1H$ -NMR Spektrum und ein Massenspektrum. Eine Lösungsmitteldiffusion ( $CDCl_3/n$ -Hexan) lieferte Einkristalle die für eine Röntgenkristallstrukturanalyse geeignet waren.

$^1H$  NMR (200 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  7.90 (d,  $^2J_{HH} = 17$  Hz, 1H,  $-CH_2-$ ), 7.84 (m, 1H, Arom-H), 7.43 (m, 2H, Arom-H), 7.24 (m, 6H, Arom-H), 5.80 (d,  $^2J_{HH} = 17$  Hz, 1H,  $-CH_2-$ ), 4.85 (m, 2H,  $COD_{olef.}$ ), 4.31 (s, 3H, N-Me), 3.32 (m, 1H,  $COD_{olef.}$ ), 3.08 (m, 1H,  $COD_{olef.}$ ), 2.31 (m, 4H,  $COD_{aliph.}$ ), 1.89 (m, 4H,  $COD_{aliph.}$ ) ppm.

MS (MALDI):  $m/z$  620  $[M]^+$ .



7.4.79 Synthese von [(C.14)Rh(CO)<sub>2</sub>Cl] (4.70)

Der Rhodium-COD-Komplex wird in Dichlormethan gelöst und bei Raumtemperatur gerührt. Es wird für zehn Minuten Kohlenmonoxid eingeleitet. Das Lösungsmittel wird anschließend im Hochvakuum entfernt. Eine Lösungsmitteldiffusion von *n*-Hexan in eine Chloroformlösung des Iridiumdicarbonylkomplexes lieferte Einkristalle die für eine Röntgenkristallstrukturanalyse geeignet waren. Die Reaktionsausbeute beträgt 99 % (Nachweis mittels NMR Spektroskopie).

**<sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ 7.96 (m, 1H, Arom-H), 7.60 (m, 2H, Arom-H), 7.33 (m, 6H, Arom-H), 7.09 (d, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 17 Hz, 1H, -CH<sub>2</sub>-), 5.94 (d, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 17 Hz, 1H, -CH<sub>2</sub>-), 4.24 (s, 3H, N-Me) ppm.

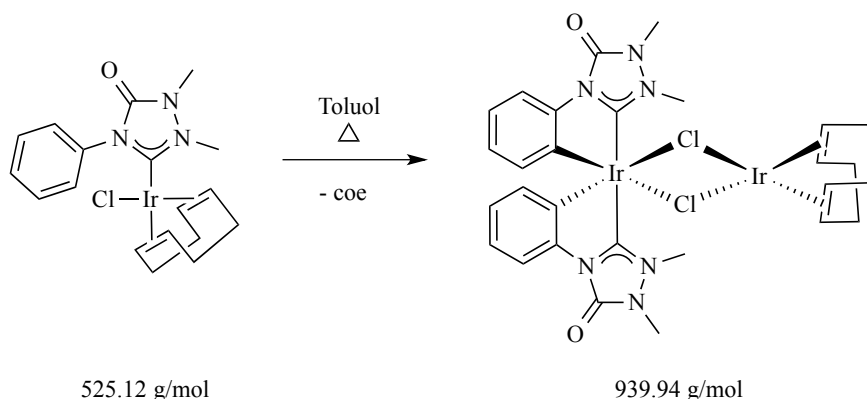
**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (76 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ 213.0 (d, <sup>1</sup>J<sub>CRh</sub> = 43 Hz, NCN), 185.0 (d, <sup>1</sup>J<sub>CRh</sub> = 55 Hz, Rh-CO), 181.1 (d, <sup>1</sup>J<sub>CRh</sub> = 75 Hz, Rh-CO), 136.5 (s, Arom-C), 134.7 (s, Arom-C), 133.6 (s, Arom-C), 128.9 (s, Arom-C), 128.7 (s, Arom-C), 128.2 (s, Arom-C), 126.4 (s, Arom-C), 124.4 (s, Arom-C), 123.5 (s, Arom-C), 118.9 (s, Arom-C), 62.2 (s, -CH<sub>2</sub>-), 38.7 (s, N-Me) ppm.

**MS (MALDI):** *m/z* 417.1 [M-CO-Cl]<sup>+</sup>.

**Elementaranalyse (CHNS):** C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>SRhCl

Berechnet: C 42.47, H 2.94, N 5.83, S 6.67.

Gefunden: C 42.60, H 3.01, N 5.79, S 6.76.

7.4.80 Synthese von  $[(C_9^{\wedge}Ph)_2Ir(\mu-Cl)_2Ir(\eta^4-cod)]$  (**4.71**)<sup>[170]</sup>


Der Iridium(I)-Komplex **4.41** (532 mg, 1.01 mmol) wird in einem 100 ml Schlenkkolben eingewogen und mit 50 ml Toluol suspendiert. Der Reaktionsansatz wird anschließend für 16 Stunden bei 110 °C gerührt. Die gelbe Suspension geht bei erhöhter Temperatur in eine klare, gelbe Lösung über bevor das Produkt erneut als gelber Feststoff ausfällt. Die resultierende Suspension wird im Hochvakuum auf wenige ml reduziert und das Produkt durch die Zugabe von 80 ml Diethylether restlich ausgefällt. Nach einer Filtration wird der Rückstand mit weiteren 30 ml Diethylether gewaschen und daraufhin im Hochvakuum getrocknet. Die Reaktionsausbeute beträgt 77 % (364 mg, 0.39 mmol).

**$^1H$  NMR (200 MHz,  $CDCl_3$ ):**  $\delta$  7.86 (dd,  $^3J_{HH} = 7.9$  Hz,  $^4J_{HH} = 1.4$  Hz, 2H, Phenyl- $H_{ortho}$ ), 6.79 (m, 2H, Phenyl-H), 6.58 (m, 2H, Phenyl-H), 6.35 (dd,  $^3J_{HH} = 7.8$  Hz,  $^4J_{HH} = 1.3$  Hz, 2H, Phenyl-H), 4.50 (s, 6H, N-Me), 3.82 (m, 4H,  $COD_{olef.}$ ), 3.72 (s, 6H, N-Me), 2.17 (m, 4H,  $COD_{aliph.}$ ), 1.38 (m, 4H,  $COD_{aliph.}$ ) ppm.

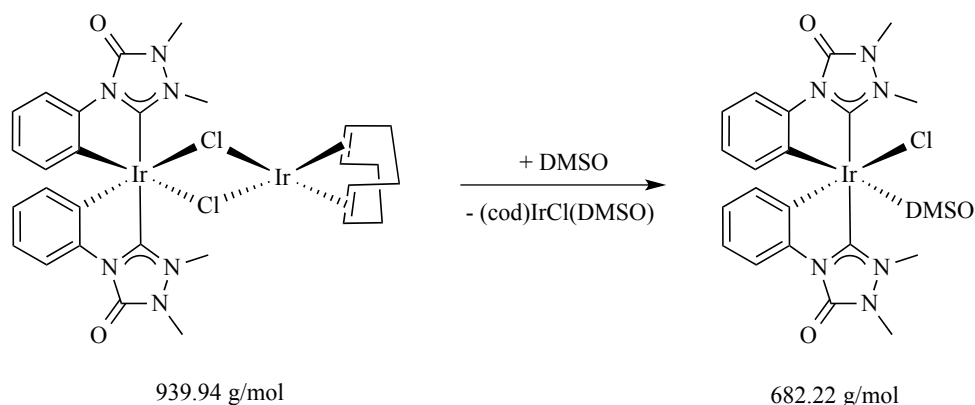
**$^{13}C\{^1H\}$  NMR (76 MHz,  $CDCl_3$ ):**  $\delta$  180.1 (s, NCN), 150.2 (s, C=O), 144.5 (s, Arom-C), 136.3 (s, Arom-C), 125.4 (s, Arom-C), 123.0 (s, Arom-C), 123.1 (s, Arom-C), 114.4 (s, Arom-C), 62.8 (s,  $COD_{olef.}$ ), 62.6 (s,  $COD_{olef.}$ ), 36.0 (s, N-Me), 31.9 (s,  $COD_{aliph.}$ ), 31.7 (s,  $COD_{aliph.}$ ), 30.1 (s, N-Me) ppm.

**MS (MALDI):**  $m/z$  940.1  $[M]^+$ , 604.1  $[(NHC^{\wedge}Ph)_2IrCl]^+$ .

**Elementaranalyse (CHN):**  $C_{28}H_{32}N_6O_2Ir_2Cl_2$

Berechnet: C 35.78, H 3.43, N 8.94.

Gefunden: C 35.57, H 3.39, N 8.69.

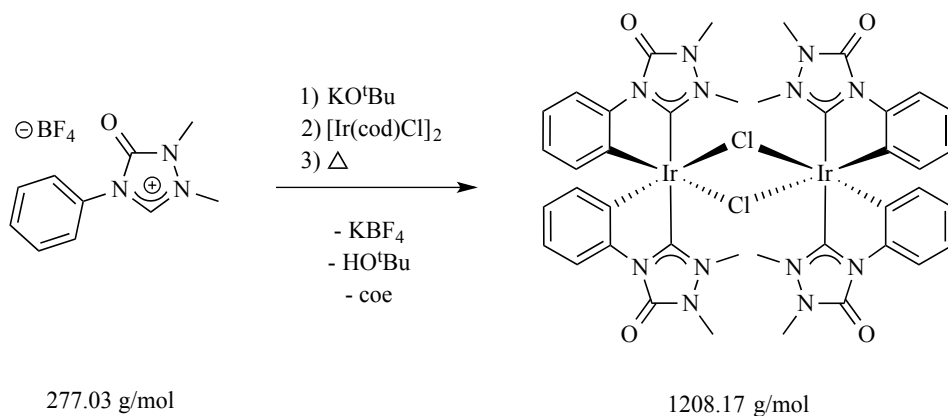
7.4.81 Synthese von  $[(C.9^{\wedge}Ph)_2Ir(DMSO)Cl] (4.72)^{[170]}$ 

Das gemischte Ir(I)-Ir(III)-Dimer **4.71** (364 mg, 0.39 mmol) wird in einem 10 ml Spitzkolben mit 2 ml DMSO versetzt. Die anfänglich gelbe Lösung wird für eine Stunde gerührt und geht allmählich in eine gelb-braune Lösung über. Im Anschluss werden 5 ml Methylenchlorid hinzugegeben und die Reaktionslösung langsam in einen stark rührenden Kolben mit Diethylether getropft. Der ausfallende weiße Feststoff wird abfiltriert, nochmals mit 40 ml Diethylether gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse lieferte die Lösungsmitteldiffusion zwischen Diethylether und einer DMSO-Lösung des Dimers. Die Reaktionsausbeute beträgt 80 % (212 mg, 0.31 mmol).

**$^1H$  NMR (300 MHz, DMSO- $d_6$ ):**  $\delta$  7.86 (dd,  $^3J_{HH} = 7.9$  Hz,  $^4J_{HH} = 1.4$  Hz, 1H, Arom- $H_{ortho}$ ), 7.79 (dd,  $^3J_{HH} = 7.8$  Hz,  $^4J_{HH} = 1.4$  Hz, 1H, Arom- $H_{ortho}$ ), 6.82 (m, 3H, Arom-H), 6.64 (m, 2H, Arom-H), 6.31 (dd,  $^3J_{HH} = 7.6$  Hz,  $^4J_{HH} = 1.1$  Hz, 1H, Arom.H), 4.37 (s, 3H, N-Me), 4.35 (s, 3H, N-Me), 3.62 (s, 3H, N-Me), 3.57 (s, 3H, N-Me), 2.54 (s, 6H, freies-DMSO) ppm.

**$^{13}C\{^1H\}$  NMR (76 MHz, DMSO- $d_6$ ):**  $\delta$  172.5 (s, NCN), 167.5 (s, NCN), 149.2 (s, C=O oder Arom-C), 149.1 (s, C=O oder Arom-C), 144.1 (s, C=O oder Arom-C), 144.0 (s, C=O oder Arom-C), 137.0 (s, Arom-C), 134.9 (s, Arom-C), 132.5 (s, Arom-C), 125.8 (s, Arom-C), 125.3 (s, Arom-C), 125.0 (s, Arom-C), 122.5 (s, Arom-C), 122.3 (s, Arom-C), 113.2 (s, Arom-C), 112.9 (s, Arom-C), 40.4 (s, freies-DMSO), 34.9 (s, N-Me), 34.5 (s, N-Me), 29.6 (s, N-Me), 29.5 (s, N-Me) ppm.

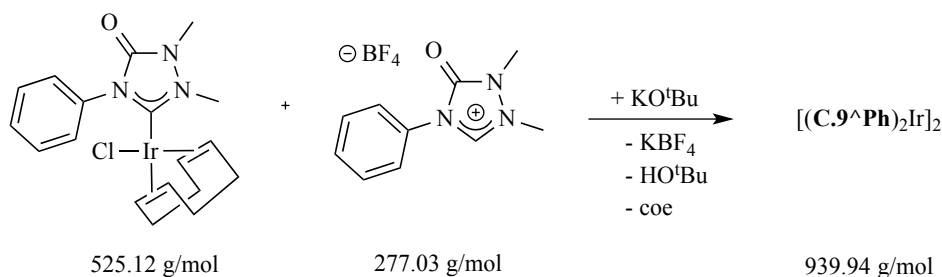
**MS (MALDI):**  $m/z$  604.1  $[M-DMSO]^+$ , 569.2  $[M-DMSO-Cl]^+$ .

7.4.82 Synthese von  $[(C.9^{\wedge}Ph)_2Ir(\mu-Cl)]_2$  (4.73a)

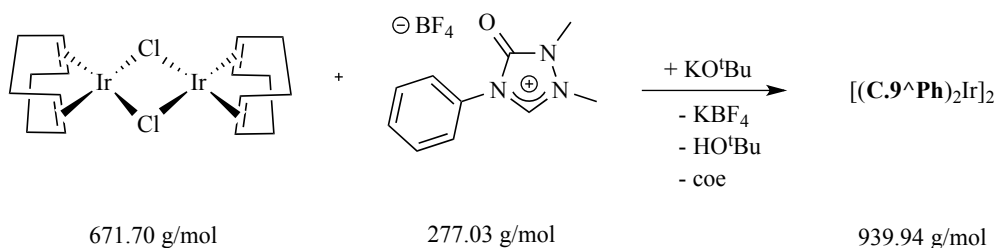
In einem 100 ml Schlenkkolben werden 1,2-Dimethyl-3-oxo-4-phenyl-1,2,4-triazolium-tetrafluoroborat (333 mg, 1.20 mmol), Kalium-*tert*-butanolat (136 mg, 1.21 mmol) und Chloro-(1,5-cyclooctadien)iridium(I)-dimer (200 mg, 0.30 mmol) eingewogen. Nach der Zugabe von 40 ml Toluol wird der Reaktionsansatz für 16 Stunden bei 110 °C gerührt. Das Lösungsmittel wird anschließend im Hochvakuum entfernt, der Rückstand in 30 ml Methylenchlorid aufgenommen und über Kieselgur filtriert. Die Filtratmenge wird auf wenige ml reduziert und das Produkt durch die Zugabe von 50 ml *n*-Hexan vollständig ausgefällt. Das beige Produkt wird abfiltriert und im Hochvakuum getrocknet.

**<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ 7.87 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.9 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.3 Hz, 4H, Arom-H<sub>ortho</sub>), 6.80 (m, 4H, Arom-H), 6.58 (m, 4H, Arom-H), 6.25 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.6 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.1 Hz, 4H, Arom-H<sub>ortho</sub>), 4.18 (s, 12H, N-Me), 3.72 (s, 12H, N-Me) ppm.

**MS (MALDI):** *m/z* 1209 (10%) [M]<sup>+</sup>, 604.3 (100%) [<sup>1</sup>/<sub>2</sub>M]<sup>+</sup>.

7.4.83 Synthese von  $[(C.9^{\wedge}Ph)_2Ir(\mu-Cl)]_2$  (**4.73b**)<sup>170</sup>
**Methode A:**


In einem 100 ml Schlenkcolben wird 1,2-Dimethyl-3-oxo-4-phenyl-1,2,4-triazolium-tetrafluoroborat (125 mg, 0.45 mmol), der Iridium(I)-Komplex **4.41** (230 mg, 0.44 mmol) und Kalium-*tert*-butanolat eingewogen. Nach der Zugabe von 50 ml 2-Ethoxyethanol wird der Reaktionsansatz für 16 Stunden bei 135 °C gerührt. Das Lösungsmittel wird daraufhin im Hochvakuum entfernt, der Rückstand in 20 ml Methylenchlorid suspendiert und über Kieselgur filtriert. Nach einem Nachwaschen mit erneut 20 ml Methylenchlorid wird die Filtratmenge im Hochvakuum auf wenige ml reduziert und das Produkt durch die Zugabe von 60 ml *n*-Hexan vollständig ausgefällt. Der Überstand wird abdekantiert, der Rückstand nochmals mit 30 ml *n*-Hexan gewaschen und anschließend im Hochvakuum getrocknet. Die Reaktionsausbeute beträgt 50 % (133 mg, 0.11 mmol).

**Methode B:**


Das Chloro-(1,5-cyclooctadien)-iridium(I)-dimer (208 mg, 0.31 mmol) wird zusammen mit Kalium-*tert*-butanolat (142 mg, 1.27 mmol) und 1,2-Dimethyl-3-oxo-4-phenyl-1,2,4-triazolium-tetrafluoroborat (343 mg, 1.24 mmol) in einem 100 ml Schlenkcolben eingewogen. Der Reaktionsansatz wird nach der Zugabe von 40 ml 2-Ethoxyethanol für 17 Stunden bei 135 °C gerührt. Das Lösungsmittel wird im Hochvakuum entfernt, der Rückstand in 30 ml Methylenchlorid aufgenommen und über Kieselgur filtriert. Die Filtratmenge wird im Hochvakuum auf 5 ml reduziert und das Produkt durch

die Zugabe von 50 ml Diethylether vollständig ausgefällt. Der beige Feststoff wird abfiltriert mit weiteren 20 ml Diethylether gewaschen und anschließend im Hochvakuum getrocknet. Die Reaktionsausbeute beträgt 37 % (136 mg, 0.11 mmol).

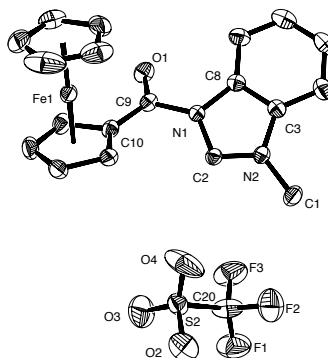
**$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  8.01 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 3.8$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.1$  Hz, 2H, Arom- $\text{H}_{\text{ortho}}$ ), 7.98 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 3.8$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.1$  Hz, 2H, Arom- $\text{H}_{\text{ortho}}$ ), 6.96 (m, 4H, Arom-H), 6.80 (m, 2H, Arom-H), 6.69 (m, 2H, Arom-H), 6.59 (m, 2H, Arom-H), 6.55 (m, 2H, Arom-H), 4.47 (s, 6H, N-Me), 4.14 (s, 6H, N-Me), 3.70 (s, 6H, N-Me), 3.69 (s, 6H, N-Me) ppm.

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  173.7 (s, NCN), 171.0 (s, NCN), 166.2 (s, C=O), 149.7 (s, C=O), 144.9 (s, Arom-C), 143.3 (s, Arom-C), 141.9 (s, Arom-C), 135.4 (s, Arom-C), 134.5 (s, Arom-C), 126.8 (s, Arom-C), 126.5 (s, Arom-C), 124.8 (s, Arom-C), 124.0 (s, Arom-C), 119.9 (s, Arom-C), 115.4 (s, Arom-C), 115.3 (s, Arom-C), 36.7 (s, N-Me), 35.8 (s, N-Me), 30.6 (s, N-Me), 29.9 (s, N-Me) ppm.

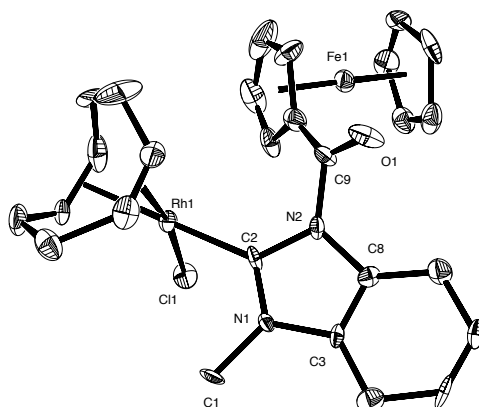
**MS (MALDI):**  $m/z$  1173.2 (5 %)  $[\text{M}-\text{Cl}]^+$ , 604.1 (60 %)  $[\frac{1}{2}\text{M}]^+$ , 569.3 (100 %)  $[(\frac{1}{2}\text{M})-\text{Cl}]^+$ .

## 7.5 Daten der Einkristallstrukturanalysen

### 7.5.1 1-Ferrocencarbonyl-3-methyl-benzimidazolium-trifluormethansulfonat ( $C.2^H$ )

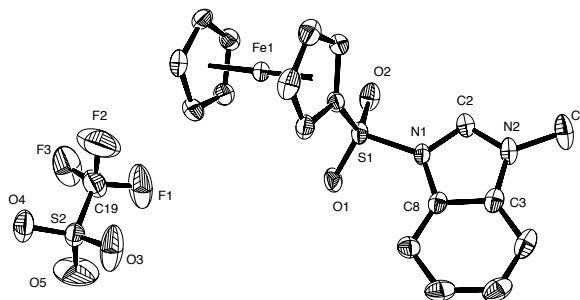


CCDC refcode	956504		
Empirische Formel	$C_{20}H_{17}FeN_2O_4F_3S$		
Molekulargewicht [g/mol]	494.28		
Temperatur [K]	291		
Kristallsystem	monoklin		
Raumgruppe	$C2/c$ (Nr. 15)		
Gitterparameter	a [Å] 19,1383(9)	$\alpha$ [°] 90	
	b [Å] 10,8205(4)	$\beta$ [°] 107,092(4)	
	c [Å] 21,0397(9)	$\gamma$ [°] 90	
Volumen der Elementarzelle [Å <sup>3</sup> ]	4164,6(3)		
Z	8		
Berechnete Dichte [g/ml]	1,577		
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0,881		
F (000)	2016		
Messbereich $\theta$ [°]	2,02 bis 29,53		
Indexgrenzen	$-22 < h < 21$ ; $-12 < k < 12$ ; $-25 < l < 25$		
Gemessene Reflexe	15177		
Beobachtete Reflexe ( $I > 2\sigma(I)$ )	3216		
Endgültiger R-Wert ( $I > 2\sigma(I)$ )	$R1 = 0,0787$	$wR2 = 0,2360$	
R-Wert (sämtliche Daten)	$R1 = 0,0862$	$wR2 = 0,2433$	
Max. /Min. Elektronendichte [eÅ <sup>-3</sup> ]	1,046 / -0,803		
Vollständigkeit [%]	99,9		
Reflexe/Einschränkungen/Parameter	3656 / 0 / 282		
Goodness-of-fit-on $F^2$	1,112		

7.5.2 [(C.2)Rh( $\eta^4$ -cod)Cl] (4.2)


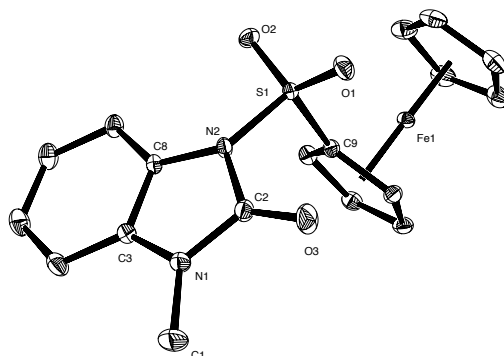
CCDC refcode	956508		
Summenformel	C <sub>27</sub> H <sub>28</sub> FeN <sub>2</sub> ORhCl		
Molekulargewicht [g/mol]	590,72		
Temperatur [K]	294		
Kristallsystem	triklin		
Raumgruppe	P-1 (Nr. 2)		
Gitterparameter	a [Å]	7,985(2)	$\alpha$ [°] 78,748(16)
	b [Å]	12,007(3)	$\beta$ [°] 74,080(15)
	c [Å]	13,635(4)	$\gamma$ [°] 71,003(15)
Volumen der Elementarzelle [Å <sup>3</sup> ]	1180,5(5)		
Z	2		
Berechnete Dichte [g/ml]	1,662		
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	1,450		
F (000)	600		
Messbereich $\theta$ [°]	2,25 bis 25,14		
Indexgrenzen	-9 < h < 9; -14 < k < 14; -16 < l < 16		
Gemessene Reflexe	10539		
Beobachtete Reflexe (I>2 $\sigma$ (I))	3901		
Endgültiger R-Wert (I>2 $\sigma$ (I))	R1 = 0,0260	wR2 = 0,0643	
R-Wert (sämtliche Daten)	R1 = 0,0284	wR2 = 0,0657	
Max. /Min. Elektronendichte [eÅ <sup>-3</sup> ]	0,413 / -0,387		
Vollständigkeit [%]	98,8		
Unabh. Refl./Einschränk./Parameter	4210 / 9 / 299		
Goodness-of-fit-on F <sup>2</sup>	1,093		



7.5.3 1-Ferrocensulfonyl-3-methyl-benzimidazolium-trifluormethansulfonat ( $C_{4H}$ )

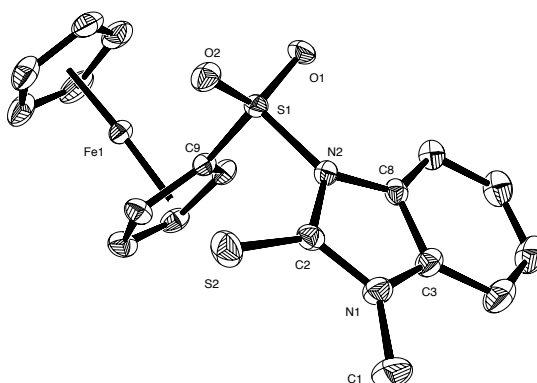
CCDC refcode	956505
Summenformel	$C_{19}H_{17}FeN_2O_5S_2F_3$
Molekulargewicht [g/mol]	530.34
Temperatur [K]	298
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$ (Nr. 14)
Gitterparameter	$a$ [Å] 10,820(2) $\alpha$ [°] 90 $b$ [Å] 16,524(3) $\beta$ [°] 101,138(12) $c$ [Å] 24,462(4) $\gamma$ [°] 90
Volumen der Elementarzelle [Å <sup>3</sup> ]	4291,2(13)
Z	8
Berechnete Dichte [g/ml]	1,642
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0,958
F (000)	2160
Messbereich $\theta$ [°]	1,50 bis 24,10
Indexgrenzen	$-12 < h < 10$ ; $-18 < k < 18$ ; $-27 < l < 27$
Gemessene Reflexe	22760
Beobachtete Reflexe ( $I > 2\sigma(I)$ )	4629
Endgültiger R-Wert ( $I > 2\sigma(I)$ )	$R1 = 0,0563$ $wR2 = 0,1498$
R-Wert (sämtliche Daten)	$R1 = 0,0863$ $wR2 = 0,1721$
Max. /Min. Elektronendichte [eÅ <sup>-3</sup> ]	1,283 / -0,652
Vollständigkeit [%]	98,9
Unabh. Refl./Einschränk./Parameter	6740 / 0 / 583
Goodness-of-fit-on $F^2$	1,035

## 7.5.4 1-Ferrocensulfonyl-3-methyl-2-oxobenzimidazol (4.9)



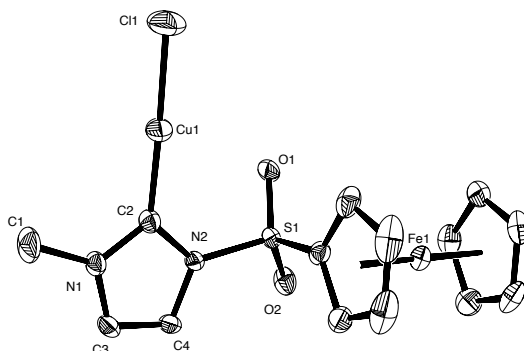
CCDC refcode	-			
Summenformel	$C_{18}H_{16}FeN_2O_3S$			
Molekulargewicht [g/mol]	396,24			
Temperatur [K]	140			
Kristallsystem	triklin			
Raumgruppe	P -1 (Nr. 2)			
Gitterparameter	a [Å]	8,4994(4)	$\alpha$ [°]	96,309(3)
	b [Å]	9,0988(5)	$\beta$ [°]	93,331(2)
	c [Å]	11,4828(6)	$\gamma$ [°]	112,451(3)
Volumen der Elementarzelle [Å <sup>3</sup> ]	810,88(7)			
Z	2			
Berechnete Dichte [g/ml]	1,623			
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	1,079			
F (000)	408			
Messbereich $\theta$ [°]	1,80 bis 43,00			
Indexgrenzen	$-16 < h < 16$ ; $-17 < k < 17$ ; $-22 < l < 22$			
Gemessene Reflexe	47883			
Beobachtete Reflexe ( $I > 2\sigma(I)$ )	10309			
Endgültiger R-Wert ( $I > 2\sigma(I)$ )	$R1 = 0,0269$	$wR2 = 0,0870$		
R-Wert (sämtliche Daten)	$R1 = 0,0376$	$wR2 = 0,1118$		
Max. /Min. Elektronendichte [eÅ <sup>-3</sup> ]	0,900 / -0,860			
Vollständigkeit [%]	99,5			
Unabh. Refl./Einschränk./Parameter	11966 / 0 / 227			
Goodness-of-fit-on $F^2$	1,237			

## 7.5.5 1-Ferrocensulfonyl-3-methyl-2-thiobenzimidazol (4.11)

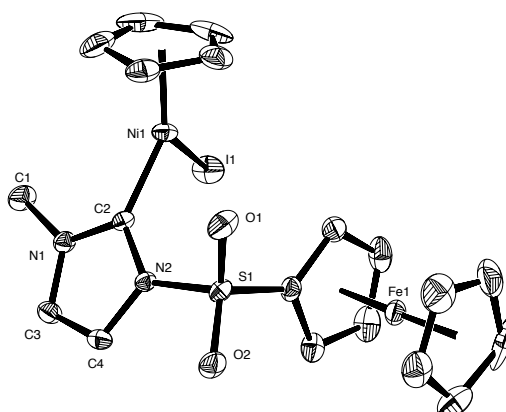


CCDC refcode	956506
Summenformel	$C_{18}H_{16}FeN_2O_2S_2$
Molekulargewicht [g/mol]	412.30
Temperatur [K]	298
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$ (Nr. 14)
Gitterparameter	$a$ [Å] 11,651(2) $\alpha$ [°] 90 $b$ [Å] 9,6386(10) $\beta$ [°] 99,442(10) $c$ [Å] 15,8158(18) $\gamma$ [°] 90
Volumen der Elementarzelle [Å <sup>3</sup> ]	1752,0(4)
Z	4
Berechnete Dichte [g/ml]	1,563
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	1,113
F (000)	848,0
Messbereich $\theta$ [°]	1,77 bis 25,29
Indexgrenzen	$-13 < h < 13$ ; $-11 < k < 11$ ; $-18 < l < 18$
Gemessene Reflexe	11973
Beobachtete Reflexe ( $I > 2\sigma(I)$ )	2605
Endgültiger R-Wert ( $I > 2\sigma(I)$ )	$R1 = 0,0345$ $wR2 = 0,0931$
R-Wert (sämtliche Daten)	$R1 = 0,0443$ $wR2 = 0,1180$
Max. /Min. Elektronendichte [eÅ <sup>-3</sup> ]	0,342 / -0,457
Vollständigkeit (%)	97
Unabh. Refl./Einschränk./Parameter	3080 / 0 / 227
Goodness-of-fit-on $F^2$	1,123

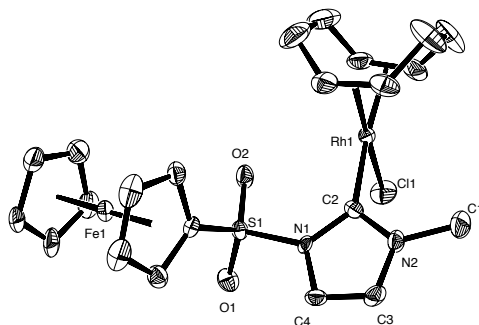
## 7.5.6 [(C.3)CuCl] (4.14)



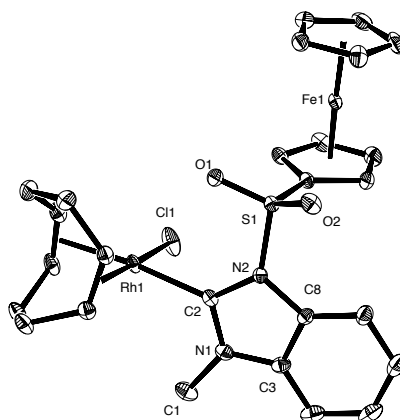
CCDC refcode	-		
Summenformel	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> FeN <sub>2</sub> O <sub>2</sub> SCuCl		
Molekulargewicht [g/mol]	429,17		
Temperatur [K]	298		
Kristallsystem	monoklin		
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /c (Nr. 14)		
Gitterparameter	a [Å]	α [°]	90
	b [Å]	β [°]	92,26(3)
	c [Å]	γ [°]	90
Volumen der Elementarzelle [Å <sup>3</sup> ]	1619,3(11)		
Z	4		
Berechnete Dichte [g/ml]	1,760		
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	2,508		
F (000)	864		
Messbereich θ [°]	1,59 bis 25,00		
Indexgrenzen	-15 < h < 13; -9 < k < 9; -19 < l < 19		
Gemessene Reflexe	9135		
Beobachtete Reflexe (I > 2σ(I))	2293		
Endgültiger R-Wert (I > 2σ(I))	R1 = 0,0385	wR2 = 0,0937	
R-Wert (sämtliche Daten)	R1 = 0,0504	wR2 = 0,0977	
Max. /Min. Dichte [eÅ <sup>3</sup> ]	0,315 / -0,465		
Vollständigkeit [%]	96		
Unabh. Refl./Einschränk./Parameter	2841 / 0 / 201		
Goodness-of-fit-on F <sup>2</sup>	1,074		

7.5.7 [(C.3)Ni( $\eta^5$ -Cp)I] (4.15)

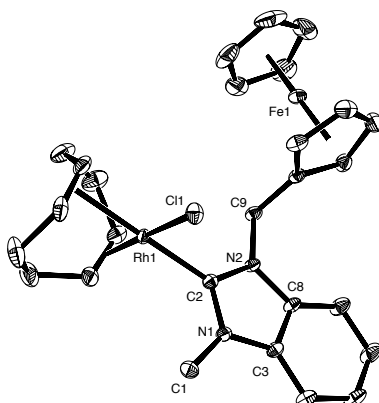
CCDC refcode	956507		
Summenformel	C <sub>19</sub> H <sub>19</sub> FeN <sub>2</sub> O <sub>2</sub> SNiI		
Molekulargewicht [g/mol]	580,88		
Temperatur [K]	298		
Kristallsystem	monoklin		
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /c (Nr. 14)		
Gitterparameter	a [Å]	7,5789(10)	$\alpha$ [°] 90
	b [Å]	12,7921(14)	$\beta$ [°] 94,629(8)
	c [Å]	21,063(3)	$\gamma$ [°] 90
Volumen der Elementarzelle [Å <sup>3</sup> ]	2035,4(4)		
Z	4		
Berechnete Dichte [g/ml]	1,896		
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	3,273		
F (000)	1144		
Messbereich $\theta$ [°]	1,86 bis 25,21		
Indexgrenzen	-9 < h < 8; -15 < k < 15; -24 < l < 25		
Gemessene Reflexe	11705		
Beobachtete Reflexe (I > 2 $\sigma$ (I))	3076		
Endgültiger R-Wert (I > 2 $\sigma$ (I))	R1 = 0,0297	wR2 = 0,0688	
R-Wert (sämtliche Daten)	R1 = 0,0375	wR2 = 0,0727	
Max. /Min. Dichte [eÅ <sup>3</sup> ]	1,023 / -0,831		
Vollständigkeit [%]	98,3		
Unabh. Refl./Einschränk./Parameter	3607 / 0 / 245		
Goodness-of-fit-on F <sup>2</sup>	1,022		

7.5.8  $[(C_3)Rh(\eta^4-cod)Cl]$  (4.16)


CCDC refcode	-												
Summenformel	$C_{22}H_{26}FeN_2O_2SRhCl$												
Molekulargewicht [g/mol]	576,72												
Temperatur [K]	298												
Kristallsystem	orthorhombisch												
Raumgruppe	Pbca (Nr. 61)												
Gitterparameter	<table border="0"> <tbody> <tr> <td>a [Å]</td> <td>11,464(3)</td> <td><math>\alpha</math> [°]</td> <td>90</td> </tr> <tr> <td>b [Å]</td> <td>13,944(4)</td> <td><math>\beta</math> [°]</td> <td>90</td> </tr> <tr> <td>c [Å]</td> <td>28,480(7)</td> <td><math>\gamma</math> [°]</td> <td>90</td> </tr> </tbody> </table>	a [Å]	11,464(3)	$\alpha$ [°]	90	b [Å]	13,944(4)	$\beta$ [°]	90	c [Å]	28,480(7)	$\gamma$ [°]	90
a [Å]	11,464(3)	$\alpha$ [°]	90										
b [Å]	13,944(4)	$\beta$ [°]	90										
c [Å]	28,480(7)	$\gamma$ [°]	90										
Volumen der Elementarzelle [Å <sup>3</sup> ]	4552(2)												
Z	8												
Berechnete Dichte [g/ml]	1,683												
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	1,593												
F (000)	2336												
Messbereich $\theta$ [°]	1,43 bis 25,00												
Indexgrenzen	$-13 < h < 13; -16 < k < 16; -33 < l < 33$												
Gemessene Reflexe	37620												
Beobachtete Reflexe ( $I > 2\sigma(I)$ )	3767												
Endgültiger R-Wert ( $I > 2\sigma(I)$ )	$R1 = 0,0781$ $wR2 = 0,2445$												
R-Wert (sämtliche Daten)	$R1 = 0,0802$ $wR2 = 0,2451$												
Max. /Min. Dichte [eÅ <sup>3</sup> ]	4,431 / -2,825												
Vollständigkeit [%]	>99,9												
Unabh. Refl./Einschränk./Parameter	4012 / 0 / 277												
Goodness-of-fit-on $F^2$	1,151												

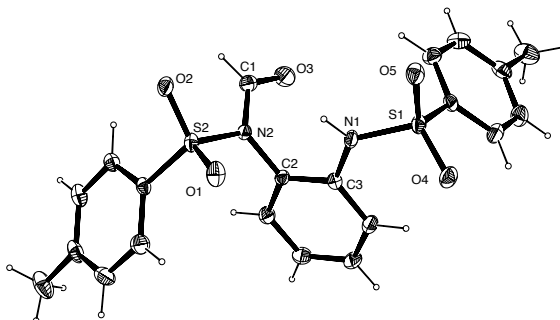
7.5.9 [(C.4)Rh( $\eta^4$ -cod)Cl] (4.17)

CCDC refcode	-		
Empirische Formel	C <sub>26</sub> H <sub>28</sub> FeN <sub>2</sub> O <sub>2</sub> SRhCl		
Molekulargewicht [g/mol]	626,77		
Temperatur [K]	140		
Kristallsystem	monoklin		
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /c (Nr. 14)		
Gitterparameter	a [Å]	10,9949(13)	$\alpha$ [°] 90
	b [Å]	11,8888(15)	$\beta$ [°] 105,402(6)
	c [Å]	19,102(2)	$\gamma$ [°] 90
Volumen der Elementarzelle [Å <sup>3</sup> ]	2407,2(5)		
Z	4		
Berechnete Dichte [g/ml]	1,729		
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	1,514		
F (000)	1272		
Messbereich $\theta$ [°]	1,92 bis 35,00		
Indexgrenzen	-17 < h < 17; -19 < k < 19; -30 < l < 30		
Gemessene Reflexe	87997		
Beobachtete Reflexe [I > 2 $\sigma$ (I)]	9146		
Endgültiger R-Wert (I > 2 $\sigma$ (I))	R1 = 0,0266	wR2 = 0,0659	
R-Wert (sämtliche Daten)	R1 = 0,0351	wR2 = 0,0689	
Max. /Min. Elektronendichte (eÅ <sup>-3</sup> )	1,048 / -0,645		
Vollständigkeit	99,9%		
Unabh. Refl./Einschränk./Parameter	10603 / 0 / 312		
Goodness-of-fit-on F <sup>2</sup>	1,046		

7.5.10 [(C.6)Rh( $\eta^4$ -cod)Cl] (4.27)

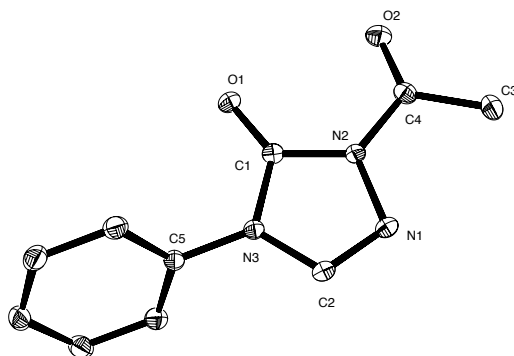
CCDC refcode	-
Summenformel	C <sub>27</sub> H <sub>30</sub> FeN <sub>2</sub> RhCl
Molekulargewicht [g/mol]	576,74
Temperatur [K]	140
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /c (Nr. 14)
Gitterparameter	a [Å] 8,0074(8)    α [°] 90 b [Å] 32,582(3)    β [°] 95,763(5) c [Å] 18,0129(19)    γ [°] 90
Volumen der Elementarzelle [Å <sup>3</sup> ]	4675,7(8)
Z	8
Berechnete Dichte [g/ml]	1,639
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	1,459
F (000)	2352
Messbereich θ [°]	1,25 bis 30,00
Indexgrenzen	-11 < h < 9; -45 < k < 45; -25 < l < 25
Gemessene Reflexe	115697
Beobachtete Reflexe (I > 2σ(I))	12002
Endgültiger R-Wert (I > 2σ(I))	R1 = 0,0334    wR2 = 0,0790
R-Wert (sämtliche Daten)	R1 = 0,0406    wR2 = 0,0829
Max. /Min. Elektronendichte [eÅ <sup>-3</sup> ]	2,893 / -1,134
Vollständigkeit [%]	>99,9
Unabh. Refl./Einschränk./Parameter	13627 / 0 / 587
Goodness-of-fit-on F <sup>2</sup>	1,095



7.5.11 *N*-(2-(tolylsulfonamido)phenyl)-*N*-(tolylsulfonyl)formamid (4.34)

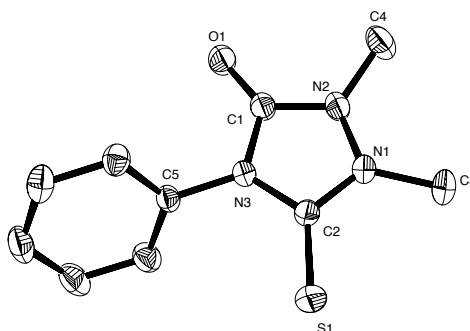
CCDC refcode	-
Summenformel	$C_{21}H_{20}N_2O_5S_2$
Molekulargewicht [g/mol]	444,51
Temperatur [K]	140
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P-1 (Nr. 2)
Gitterparameter	a [Å] 8,2654(13) $\alpha$ [°] 79,077(10) b [Å] 10,0882(19) $\beta$ [°] 89,306(9) c [Å] 12,689(2) $\gamma$ [°] 83,316(9)
Volumen der Elementarzelle [Å <sup>3</sup> ]	1031,7(3)
Z	2
Berechnete Dichte [g/ml]	1,431
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0,295
F (000)	464
Messbereich $\theta$ [°]	1,635 bis 24,998
Indexgrenzen	-9 < h < 9; -11 < k < 11; -15 < l < 15
Gemessene Reflexe	16653
Beobachtete Reflexe ( $I > 2\sigma(I)$ )	2987
Endgültiger R-Wert ( $I > 2\sigma(I)$ )	$R1 = 0,0339$ $wR2 = 0,0811$
R-Wert (sämtliche Daten)	$R1 = 0,0450$ $wR2 = 0,0856$
Max. /Min. Elektronendichte [eÅ <sup>-3</sup> ]	0,322 / -0,363
Vollständigkeit [%]	99,9
Unabh. Refl./Einschränk./Parameter	3624 / 0 / 273
Goodness-of-fit-on $F^2$	1,052

## 7.5.12 2-Acetyl-3-oxo-4-phenyl-1,2,4-triazol

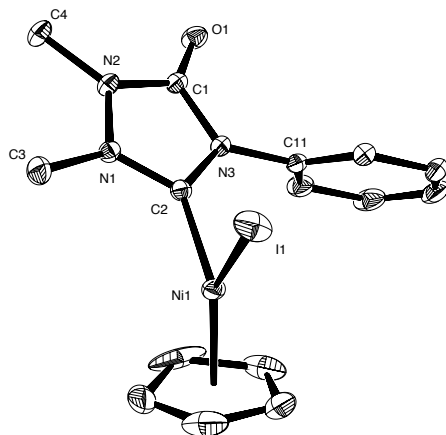


CCDC refcode	-
Summenformel	$C_{10}H_9N_3O_2$
Molekulargewicht [g/mol]	203,20
Temperatur [K]	140
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$ (Nr. 14)
Gitterparameter	$a$ [Å] 11,7327(11) $\alpha$ [°] 90 $b$ [Å] 12,7708(12) $\beta$ [°] 103,345(5) $c$ [Å] 6,2327(5) $\gamma$ [°] 90
Volumen der Elementarzelle [Å <sup>3</sup> ]	908,67(14)
Z	4
Berechnete Dichte [g/ml]	1,485
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0,108
F (000)	424
Messbereich $\theta$ [°]	1,78 bis 30,00
Indexgrenzen	$-16 < h < 16$ ; $-17 < k < 17$ ; $-8 < l < 8$
Gemessene Reflexe	27466
Beobachtete Reflexe ( $I > 2\sigma(I)$ )	2068
Endgültiger R-Wert ( $I > 2\sigma(I)$ )	$R1 = 0,0384$ $wR2 = 0,0957$
R-Wert (sämtliche Daten)	$R1 = 0,0556$ $wR2 = 0,1024$
Max. /Min. Elektronendichte [eÅ <sup>-3</sup> ]	0,271 / -0,254
Vollständigkeit [%]	>99,9
Unabh. Refl./Einschränk./Parameter	2653 / 0 / 137
Goodness-of-fit-on $F^2$	1,078

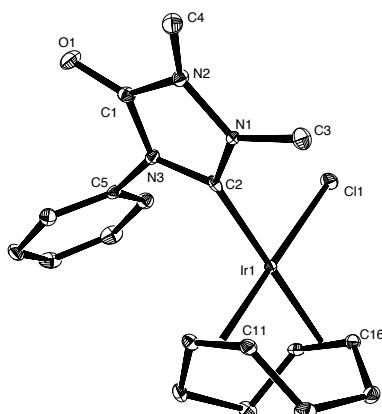
## 7.5.13 1,2-Dimethyl-3-oxo-4-phenyl-5-thio-1,2,4-triazol (4.37)



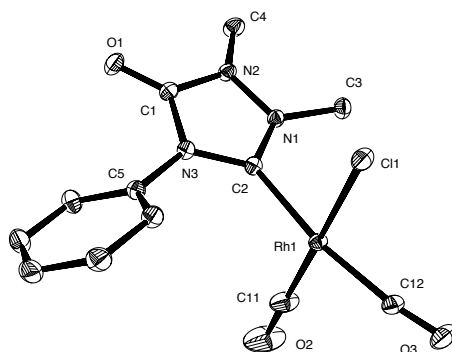
CCDC refcode	1411247		
Summenformel	C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> OS		
Molekulargewicht [g/mol]	221,28		
Temperatur [K]	298		
Kristallsystem	monoklin		
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /n (Nr. 11)		
Gitterparameter	a [Å]	7,397(2)	α [°] 90
	b [Å]	12,916(4)	β [°] 101,36(2)
	c [Å]	11,509(4)	γ [°] 90
Volumen der Elementarzelle [Å <sup>3</sup> ]	1078(6)		
Z	4		
Berechnete Dichte [g/ml]	1,363		
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0,276		
F (000)	464		
Messbereich θ [°]	2,40 bis 25,00		
Indexgrenzen	-8 < h < 8; -15 < k < 14; -13 < l < 13		
Gemessene Reflexe	6083		
Beobachtete Reflexe (I > 2σ(I))	1709		
Endgültiger R-Wert (I > 2σ(I))	RI = 0,0378	wR2 = 0,1036	
R-Wert (sämtliche Daten)	RI = 0,0418	wR2 = 0,1068	
Max. /Min. Elektronendichte [eÅ <sup>-3</sup> ]	0,224 / -0,264		
Vollständigkeit [%]	99,7		
Unabh. Refl./Einschränk./Parameter	1894 / 3 / 138		
Goodness-of-fit-on F <sup>2</sup>	1,122		

7.5.14 [(C.9)Ni( $\eta^5$ -Cp)I] (4.39)


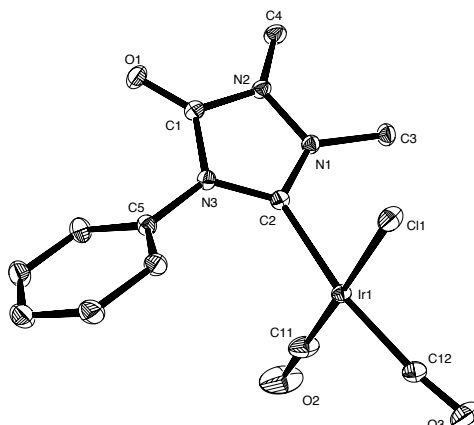
CCDC refcode	1411250		
Summenformel	C <sub>15</sub> H <sub>16</sub> N <sub>3</sub> ONiI		
Molekulargewicht [g/mol]	439,92		
Temperatur [K]	140		
Kristallsystem	monoklin		
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /c (Nr. 14)		
Gitterparameter	a [Å]	11,172(3)	$\alpha$ [°] 90
	b [Å]	7,1335(17)	$\beta$ [°] 97,543(14)
	c [Å]	20,163(5)	$\gamma$ [°] 90
Volumen der Elementarzelle [Å <sup>3</sup> ]	1592,9(7)		
Z	4		
Berechnete Dichte [g/ml]	1,834		
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	3,157		
F (000)	864		
Messbereich $\theta$ [°]	1,84 bis 35,00		
Indexgrenzen	-18 < h < 18; -9 < k < 11; -32 < l < 32		
Gemessene Reflexe	53333		
Beobachtete Reflexe (I > 2 $\sigma$ (I))	5333		
Endgültiger R-Wert (I > 2 $\sigma$ (I))	R1 = 0,0331	wR2 = 0,0764	
R-Wert (sämtliche Daten)	R1 = 0,0510	wR2 = 0,0823	
Max. /Min. Elektronendichte [eÅ <sup>-3</sup> ]	1,637 / -0,876		
Vollständigkeit [%]	>99,9		
Unabh. Refl./Einschränk./Parameter	7019 / 0 / 192		
Goodness-of-fit-on F <sup>2</sup>	1,046		

7.5.15 [(C.9)Ir( $\eta^4$ -cod)Cl] (4.41)

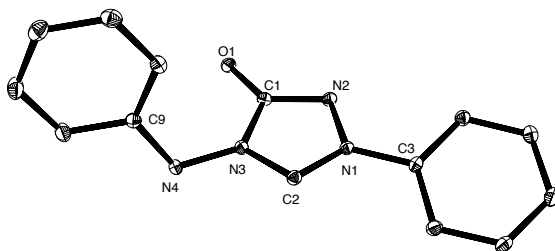
CCDC refcode	1411248
Summenformel	C <sub>18</sub> H <sub>23</sub> N <sub>3</sub> OIrCl
Molekulargewicht [g/mol]	525,04
Temperatur [K]	100
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P-1 (Nr. 2)
Gitterparameter	a [Å] 9,8056(16)    α [°] 99,006(3) b [Å] 12,468(2)    β [°] 99,432(3) c [Å] 14,755(2)    γ [°] 90,043(5)
Volumen der Elementarzelle [Å <sup>3</sup> ]	1756,9(5)
Z	4
Berechnete Dichte [g/ml]	1,985
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	7,761
F (000)	1016
Messbereich θ [°]	1,65 bis 27,50
Indexgrenzen	-12 < h < 12; -16 < k < 16; -19 < l < 19
Gemessene Reflexe	18723
Beobachtete Reflexe (I > 2σ(I))	7199
Endgültiger R-Wert (I > 2σ(I))	R1 = 0,0195    wR2 = 0,0606
R-Wert (sämtliche Daten)	R1 = 0,0223    wR2 = 0,0635
Max. /Min. Elektronendichte [eÅ <sup>-3</sup> ]	1,626 / -1,142
Vollständigkeit [%]	98,2
Unabh. Refl./Einschränk./Parameter	7924 / 0 / 437
Goodness-of-fit-on F <sup>2</sup>	1,004

7.5.16 [(C.9)Rh(CO)<sub>2</sub>Cl] (4.42)

CCDC refcode	1411540
Summenformel	C <sub>12</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> RhCl
Molekulargewicht [g/mol]	383,60
Temperatur [K]	140
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /c (Nr. 14)
Gitterparameter	a [Å] 13,6946(12)    α [°] 90 b [Å] 8,7597(7)    β [°] 111,129(4) c [Å] 12,5124(10)    γ [°] 90
Volumen der Elementarzelle [Å <sup>3</sup> ]	1400,1(2)
Z	4
Berechnete Dichte [g/ml]	1,820
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	1,420
F (000)	760
Messbereich θ [°]	1,59 bis 40,00
Indexgrenzen	-24 < h < 24; -15 < k < 15; -22 < l < 17
Gemessene Reflexe	74748
Beobachtete Reflexe (I > 2σ(I))	7697
Endgültiger R-Wert (I > 2σ(I))	R1 = 0,0222    wR2 = 0,0495
R-Wert (sämtliche Daten)	R1 = 0,0272    wR2 = 0,0513
Max. /Min. Elektronendichte [eÅ <sup>-3</sup> ]	1,594 / -0,483
Vollständigkeit [%]	>99,9
Unabh. Refl./Einschränk./Parameter	8677 / 0 / 183
Goodness-of-fit-on F <sup>2</sup>	0,961

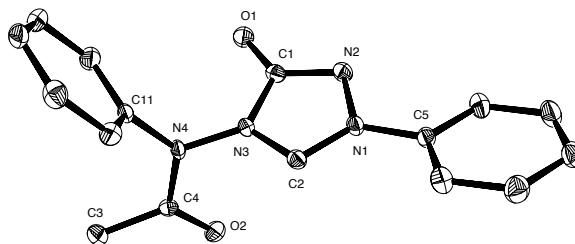
7.5.17 [(C.9)Ir(CO)<sub>2</sub>Cl] (4.43)

CCDC refcode	1411249		
Summenformel	C <sub>12</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> IrCl		
Molekulargewicht [g/mol]	472,89		
Temperatur [K]	140		
Kristallsystem	monoklin		
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /c (Nr. 14)		
Gitterparameter	a [Å]	13,563(3)	α [°] 90
	b [Å]	8,8549(17)	β [°] 110,826(9)
	c [Å]	12,511(3)	γ [°] 90
Volumen der Elementarzelle [Å <sup>3</sup> ]	1404,4(5)		
Z	4		
Berechnete Dichte [g/ml]	2,237		
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	9,707		
F (000)	888		
Messbereich θ [°]	2,81 bis 47,50		
Indexgrenzen	-28 < h < 28; -13 < k < 17; -20 < l < 25		
Gemessene Reflexe	73538		
Beobachtete Reflexe (I > 2σ(I))	10057		
Endgültiger R-Wert (I > 2σ(I))	R1 =	0,0249	wR2 = 0,0455
R-Wert (sämtliche Daten)	R1 =	0,0423	wR2 = 0,0483
Max./Min. Elektronendichte [eÅ <sup>-3</sup> ]	1,937 / -1,513		
Vollständigkeit [%]	99,3		
Unabh. Refl./Einschränk./Parameter	13028 / 0 / 183		
Goodness-of-fit-on F <sup>2</sup>	1,002		

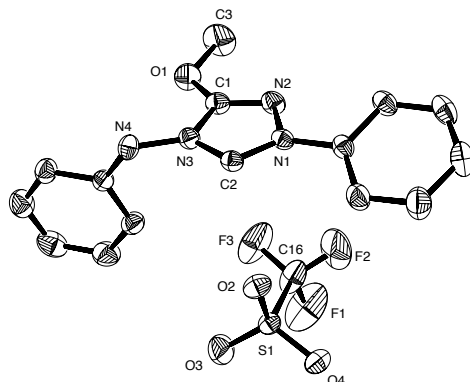
7.5.18 1-Phenyl-4-phenylamino-1,2,4-triazolium-3-olat ( $C_{14}H_{12}N_4O$ )

CCDC refcode	1411251
Summenformel	$C_{14}H_{12}N_4O$ , $(C_2H_6O_1S_1)$
Molekulargewicht [g/mol]	252,28
Temperatur [K]	140
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P-1 (Nr. 2)
Gitterparameter	a [Å] 8,7684(9) $\alpha$ [°] 114,193(6) b [Å] 10,3013(10) $\beta$ [°] 93,853(6) c [Å] 10,8018(11) $\gamma$ [°] 109,126(5)
Volumen der Elementarzelle [Å <sup>3</sup> ]	817,56(15)
Z	2
Berechnete Dichte [g/ml]	1,342
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0,213
F (000)	348
Messbereich $\theta$ [°]	2,13 bis 30,00
Indexgrenzen	-12 < h < 12; -14 < k < 14; -15 < l < 15
Gemessene Reflexe	20095
Beobachtete Reflexe ( $I > 2\sigma(I)$ )	3690
Endgültiger R-Wert ( $I > 2\sigma(I)$ )	$R1 = 0,0392$ $wR2 = 0,0944$
R-Wert (sämtliche Daten)	$R1 = 0,0563$ $wR2 = 0,1008$
Max. /Min. Elektronendichte [eÅ <sup>-3</sup> ]	0,350 / -0,367
Vollständigkeit [%]	99,9
Unabh. Refl./Einschränk./Parameter	4768 / 0 / 280
Goodness-of-fit-on $F^2$	1,089

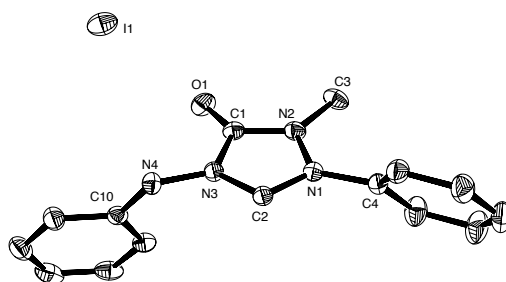


7.5.19 1-Phenyl-4-(*N*-acetyl-*N*-phenyl)amino-1,2,4-triazolium-3-olat (4.50)

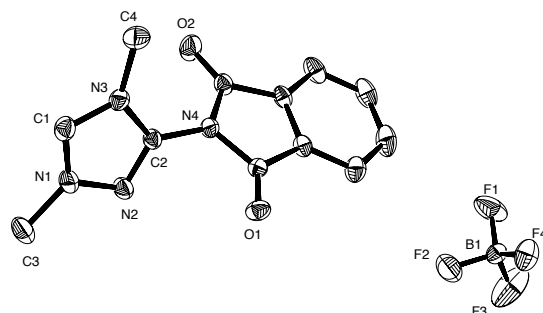
CCDC refcode	-			
Summenformel	$C_{16}H_{14}N_4O_2$			
Molekulargewicht [g/mol]	294,31			
Temperatur [K]	140			
Kristallsystem	triklin			
Raumgruppe	P-1 (Nr. 2)			
Gitterparameter	a [Å]	5,8743(7)	$\alpha$ [°]	90,012(8)
	b [Å]	8,7919(12)	$\beta$ [°]	91,273(7)
	c [Å]	14,0875(19)	$\gamma$ [°]	105,492(7)
Volumen der Elementarzelle [Å <sup>3</sup> ]	700,95(16)			
Z	2			
Berechnete Dichte [g/ml]	1,394			
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0,096			
F (000)	308			
Messbereich $\theta$ [°]	1,45 bis 27,50			
Indexgrenzen	$-7 < h < 7$ ; $-11 < k < 11$ ; $-18 < l < 18$			
Gemessene Reflexe	12732			
Beobachtete Reflexe ( $I > 2\sigma(I)$ )	2345			
Endgültiger R-Wert ( $I > 2\sigma(I)$ )	$R1 = 0,0419$	$wR2 = 0,0915$		
R-Wert (sämtliche Daten)	$R1 = 0,0668$	$wR2 = 0,0996$		
Max. /Min. Elektronendichte [eÅ <sup>-3</sup> ]	0,227 / -0,223			
Vollständigkeit [%]	99,8			
Unabh. Refl./Einschränk./Parameter	3220 / 0 / 200			
Goodness-of-fit-on $F^2$	1,030			

7.5.20 1-Phenyl-4-phenylamino-3-methoxy-1,2,4-triazolium-trifluormethan-sulfonat ( $C.11^H$ )


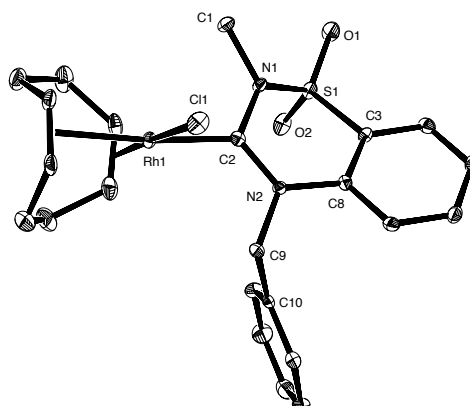
CCDC refcode	1411252
Summenformel	$C_{16}H_{15}N_4O_4SF_3$
Molekulargewicht [g/mol]	416,38
Temperatur [K]	298
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$C2/c$ (Nr. 15)
Gitterparameter	$a$ [Å] 17,037(3) $\alpha$ [°] 90 $b$ [Å] 9,4845(18) $\beta$ [°] 103,410(7) $c$ [Å] 24,471(4) $\gamma$ [°] 90
Volumen der Elementarzelle [Å <sup>3</sup> ]	3846,4(12)
Z	8
Berechnete Dichte [g/ml]	1,438
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0,226
F (000)	1712
Messbereich $\theta$ [°]	1,71 bis 27,64
Indexgrenzen	$-22 < h < 22$ ; $-12 < k < 12$ ; $-31 < l < 31$
Gemessene Reflexe	28842
Beobachtete Reflexe ( $I > 2\sigma(I)$ )	3151
Endgültiger R-Wert ( $I > 2\sigma(I)$ )	$R1 = 0,0624$ $wR2 = 0,1703$
R-Wert (sämtliche Daten)	$R1 = 0,0858$ $wR2 = 0,1876$
Max. /Min. Elektronendichte [eÅ <sup>-3</sup> ]	0,466 / -0,436
Vollständigkeit [%]	>99,9
Unabh. Refl./Einschränk./Parameter	4452 / 0 / 255
Goodness-of-fit-on $F^2$	1,071

7.5.21 1-Phenyl-4-phenylamino-3-oxo-1,2,4-triazolium-iodid (C.12<sup>H</sup>)

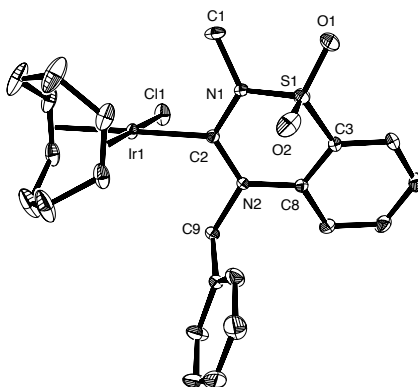
CCDC refcode	1411253
Summenformel	C <sub>15</sub> H <sub>15</sub> N <sub>4</sub> OI
Molekulargewicht [g/mol]	394,21
Temperatur [K]	298
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /c (Nr. 14)
Gitterparameter	a [Å] 12,8544(11)    α [°] 90 b [Å] 9,7628(8)    β [°] 110,862(2) c [Å] 14,1184(4)    γ [°] 90
Volumen der Elementarzelle [Å <sup>3</sup> ]	1655,6(2)
Z	4
Berechnete Dichte [g/ml]	1,582
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	1,938
F (000)	776
Messbereich θ [°]	1,70 bis 30,00
Indexgrenzen	-18 < h < 17; -12 < k < 13; -19 < l < 19
Gemessene Reflexe	21302
Beobachtete Reflexe (I > 2σ(I))	4165
Endgültiger R-Wert (I > 2σ(I))	R1 = 0,0320    wR2 = 0,0893
R-Wert (sämtliche Daten)	R1 = 0,0375    wR2 = 0,0921
Max. /Min. Elektronendichte [eÅ <sup>-3</sup> ]	0,466 / -0,436
Vollständigkeit [%]	>99,9
Unabh. Refl./Einschränk./Parameter	4825 / 0 / 195
Goodness-of-fit-on F <sup>2</sup>	1,111

7.5.22 1,4-Dimethyl-3-phthalimid-1,2,4-triazolium-tetrafluorborat ( $C.13^H$ )


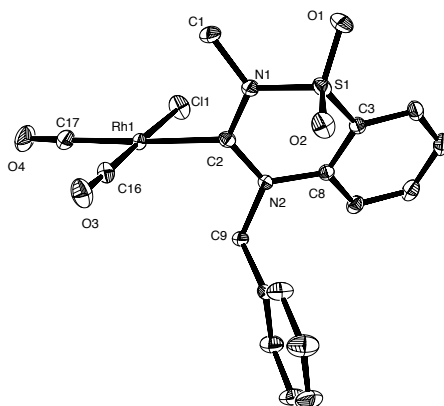
CCDC refcode	-		
Summenformel	$C_{12}H_{11}N_4O_2BF_4$		
Molekulargewicht [g/mol]	330,06		
Temperatur [K]	298		
Kristallsystem	orthorhombisch		
Raumgruppe	Fdd2 (Nr. 43)		
Gitterparameter	a [Å]	28,275(3)	$\alpha$ [°] 90
	b [Å]	29,510(3)	$\beta$ [°] 90
	c [Å]	7,0482(7)	$\gamma$ [°] 90
Volumen der Elementarzelle [Å <sup>3</sup> ]	5881,0(10)		
Z	16		
Berechnete Dichte [g/ml]	1,491		
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0,136		
F (000)	2688		
Messbereich $\theta$ [°]	2,00 bis 27,50		
Indexgrenzen	$-36 < h < 36$ ; $-38 < k < 32$ ; $-9 < l < 9$		
Gemessene Reflexe	31806		
Beobachtete Reflexe ( $I > 2\sigma(I)$ )	3149		
Endgültiger R-Wert ( $I > 2\sigma(I)$ )	$R1 = 0,0578$	$wR2 = 0,1803$	
R-Wert (sämtliche Daten)	$R1 = 0,0609$	$wR2 = 0,1838$	
Max. /Min. Elektronendichte [eÅ <sup>-3</sup> ]	0,595 / -0,402		
Vollständigkeit [%]	>99,9		
Unabh. Refl./Einschränk./Parameter	3372 / 1 / 210		
Goodness-of-fit-on $F^2$	1,110		

7.5.23 [(C.14)Rh( $\eta^4$ -cod)Cl] (4.68)

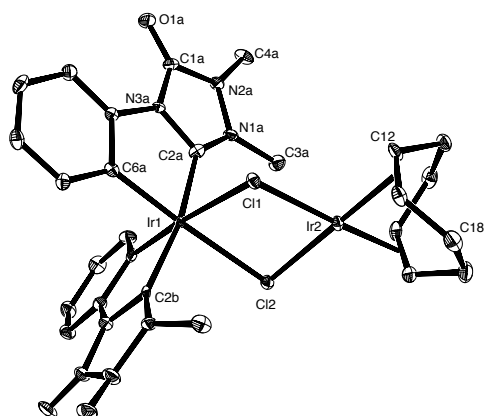
CCDC refcode	-		
Summenformel	C <sub>23</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> SRhCl		
Molekulargewicht [g/mol]	532,88		
Temperatur [K]	140		
Kristallsystem	monoklin		
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /c (Nr. 14)		
Gitterparameter	a [Å]	12,5181(8)	$\alpha$ [°] 90
	b [Å]	7,3033(4)	$\beta$ [°] 93,901(4)
	c [Å]	23,9081(18)	$\gamma$ [°] 90
Volumen der Elementarzelle [Å <sup>3</sup> ]	2180,7(2)		
Z	4		
Berechnete Dichte [g/ml]	1,623		
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	1,024		
F (000)	1088		
Messbereich $\theta$ [°]	1,63 bis 25,84		
Indexgrenzen	-15 < h < 15; -8 < k < 8; -29 < l < 29		
Gemessene Reflexe	35362		
Beobachtete Reflexe (I > 2 $\sigma$ (I))	3460		
Endgültiger R-Wert (I > 2 $\sigma$ (I))	R1 = 0,0288	wR2 = 0,0616	
R-Wert (sämtliche Daten)	R1 = 0,0416	wR2 = 0,0668	
Max./Min. Elektronendichte [eÅ <sup>-3</sup> ]	0,461 / -0,450		
Vollständigkeit [%]	>99,9		
Unabh. Refl./Einschränk./Parameter	4205 / 0 / 272		
Goodness-of-fit-on F <sup>2</sup>	1,046		

7.5.24  $[(C_{14})Ir(\eta^4-cod)Cl]$  (4.69)


CCDC refcode	-												
Summenformel	$C_{23}H_{26}N_2O_2SiIrCl$												
Molekulargewicht [g/mol]	622,17												
Temperatur [K]	140												
Kristallsystem	monoklin												
Raumgruppe	$P2_1/c$ (Nr. 14)												
Gitterparameter	<table border="0"> <tbody> <tr> <td>a [Å]</td> <td>17,6217(17)</td> <td><math>\alpha</math> [°]</td> <td>90</td> </tr> <tr> <td>b [Å]</td> <td>7,4053(7)</td> <td><math>\beta</math> [°]</td> <td>113,330(5)</td> </tr> <tr> <td>c [Å]</td> <td>19,0183(18)</td> <td><math>\gamma</math> [°]</td> <td>90</td> </tr> </tbody> </table>	a [Å]	17,6217(17)	$\alpha$ [°]	90	b [Å]	7,4053(7)	$\beta$ [°]	113,330(5)	c [Å]	19,0183(18)	$\gamma$ [°]	90
a [Å]	17,6217(17)	$\alpha$ [°]	90										
b [Å]	7,4053(7)	$\beta$ [°]	113,330(5)										
c [Å]	19,0183(18)	$\gamma$ [°]	90										
Volumen der Elementarzelle [Å <sup>3</sup> ]	2278,9(4)												
Z	4												
Berechnete Dichte [g/ml]	1,813												
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	6,090												
F (000)	1216												
Messbereich $\theta$ [°]	2,17 bis 35,00												
Indexgrenzen	$-28 < h < 28$ ; $-11 < k < 11$ ; $-30 < l < 30$												
Gemessene Reflexe	86468												
Beobachtete Reflexe ( $I > 2\sigma(I)$ )	8295												
Endgültiger R-Wert ( $I > 2\sigma(I)$ )	$R1 = 0,0236$ $wR2 = 0,0546$												
R-Wert (sämtliche Daten)	$R1 = 0,0343$ $wR2 = 0,0576$												
Max. /Min. Elektronendichte [eÅ <sup>-3</sup> ]	3,650 / -0,771												
Vollständigkeit [%]	>99,9												
Unabh. Refl./Einschränk./Parameter	10022 / 0 / 375												
Goodness-of-fit-on $F^2$	0,990												

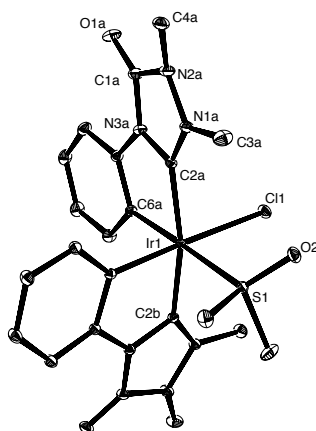
7.5.25 [(C.14)Rh(CO)<sub>2</sub>Cl] (4.70)

CCDC refcode	-		
Summenformel	C <sub>17</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> SRhCl		
Molekulargewicht [g/mol]	480,72		
Temperatur [K]	140		
Kristallsystem	triklin		
Raumgruppe	P -1 (Nr. 2)		
Gitterparameter	a [Å]	8,9640(5)	$\alpha$ [°] 109,996(3)
	b [Å]	10,1677(6)	$\beta$ [°] 101,882(3)
	c [Å]	11,4830(7)	$\gamma$ [°] 101,872(3)
Volumen der Elementarzelle [Å <sup>3</sup> ]	918,02(9)		
Z	2		
Berechnete Dichte [g/ml]	1,739		
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	1,214		
F (000)	480		
Messbereich $\theta$ [°]	1,98 bis 30,00		
Indexgrenzen	-12 < h < 12; -14 < k < 14; -16 < l < 16		
Gemessene Reflexe	23494		
Beobachtete Reflexe (I > 2 $\sigma$ (I))	4802		
Endgültiger R-Wert (I > 2 $\sigma$ (I))	R1 = 0,0261	wR2 = 0,0618	
R-Wert (sämtliche Daten)	R1 = 0,0322	wR2 = 0,0638	
Max. /Min. Elektronendichte [eÅ <sup>-3</sup> ]	0,697 / -0,373		
Vollständigkeit [%]	>99,9		
Unabh. Refl./Einschränk./Parameter	5361 / 0 / 244		
Goodness-of-fit-on F <sup>2</sup>	1,056		

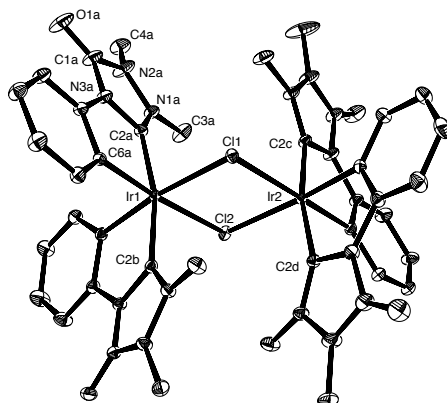
7.5.26  $[(C_9^{\wedge}Ph)_2Ir(\mu-Cl)_2Ir(\eta^4-cod)]$  (4.71)

CCDC refcode	-
Summenformel	$C_{28}H_{32}N_6O_2Ir_2Cl_2$
Molekulargewicht [g/mol]	939,89
Temperatur [K]	140
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$ (Nr. 14)
Gitterparameter	$a$ [Å] 7,6185(12) $\alpha$ [°] 90 $b$ [Å] 22,537(4) $\beta$ [°] 91,912(7) $c$ [Å] 17,724(3) $\gamma$ [°] 90
Volumen der Elementarzelle [Å <sup>3</sup> ]	3041,4(9)
Z	4
Berechnete Dichte [g/ml]	2,053
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	8,954
F (000)	1784
Messbereich $\theta$ [°]	1,81 bis 25,00
Indexgrenzen	$-9 < h < 9$ ; $-26 < k < 26$ ; $-21 < l < 21$
Gemessene Reflexe	44196
Beobachtete Reflexe ( $I > 2\sigma(I)$ )	4804
Endgültiger R-Wert ( $I > 2\sigma(I)$ )	$R1 = 0,0477$ $wR2 = 0,1390$
R-Wert (sämtliche Daten)	$R1 = 0,0531$ $wR2 = 0,1419$
Max. /Min. Elektronendichte [eÅ <sup>-3</sup> ]	10,832 / -0,892
Vollständigkeit [%]	99
Unabh. Refl./Einschränk./Parameter	5341 / 0 / 365
Goodness-of-fit-on $F^2$	1,209



7.5.27  $[(C_9^{\wedge}Ph)_2Ir(DMSO)Cl]$  (4.72)

CCDC refcode	-			
Summenformel	$C_{22}H_{26}N_6O_3SIrCl, 2 (C_2H_6OS)$			
Molekulargewicht [g/mol]	838,45			
Temperatur [K]	140			
Kristallsystem	triklin			
Raumgruppe	P-1 (Nr. 2)			
Gitterparameter	a [Å]	10,4093(7)	$\alpha$ [°]	86,690(3)
	b [Å]	10,6837(7)	$\beta$ [°]	84,652(3)
	c [Å]	15,5003(11)	$\gamma$ [°]	69,007(3)
Volumen der Elementarzelle [Å <sup>3</sup> ]	1601,81(19)			
Z	2			
Berechnete Dichte [g/ml]	1,738			
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	4,492			
F (000)	836			
Messbereich $\theta$ [°]	1,32 bis 34,99			
Indexgrenzen	$-16 < h < 14; -17 < k < 16; -25 < l < 25$			
Gemessene Reflexe	65414			
Beobachtete Reflexe ( $I > 2\sigma(I)$ )	13544			
Endgültiger R-Wert ( $I > 2\sigma(I)$ )	$R1 = 0,0138$	$wR2 = 0,0354$		
R-Wert (sämtliche Daten)	$R1 = 0,0150$	$wR2 = 0,0406$		
Max. /Min. Elektronendichte [eÅ <sup>-3</sup> ]	1,481 / -0,693			
Vollständigkeit [%]	99,9			
Unabh. Refl./Einschränk./Parameter	14082 / 0 / 531			
Goodness-of-fit-on $F^2$	1,163			

7.5.28  $[(C_9^{\wedge}Ph)_2Ir(\mu-Cl)]_2$  (4.73a)


CCDC refcode	-			
Summenformel	$C_{40}H_{40}N_{12}O_4Ir_2Cl_2, 3(CHCl_3)$			
Molekulargewicht [g/mol]	1566,24			
Temperatur [K]	140			
Kristallsystem	triklin			
Raumgruppe	P -1 (Nr. 2)			
Gitterparameter	a [Å]	12,2429(10)	$\alpha$ [°]	102,012(4)
	b [Å]	12,9782(11)	$\beta$ [°]	93,556(4)
	c [Å]	18,4756(16)	$\gamma$ [°]	108,078(4)
Volumen der Elementarzelle [Å <sup>3</sup> ]	2704,2(4)			
Z	2			
Berechnete Dichte [g/ml]	1,924			
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	5,513			
F (000)	1516			
Messbereich $\theta$ [°]	1,14 bis 40,00			
Indexgrenzen	-19 < h < 22; -23 < k < 23; -33 < l < 33			
Gemessene Reflexe	139091			
Beobachtete Reflexe (I > 2 $\sigma$ (I))	27746			
Endgültiger R-Wert (I > 2 $\sigma$ (I))	R1 = 0,0228		wR2 = 0,0584	
R-Wert (sämtliche Daten)	R1 = 0,0343		wR2 = 0,0688	
Max. /Min. Elektronendichte [eÅ <sup>-3</sup> ]	2,701 / -1,418			
Vollständigkeit [%]	99			
Unabh. Refl./Einschränk./Parameter	33489 / 0 / 660			
Goodness-of-fit-on F <sup>2</sup>	1,104			

# Literaturverzeichnis

- [1] S. Ting, *The United Nations on Science and Technology for Development, 18th, Geneva* **2015**, Oral Contribution.
- [2] G. G. Hasinger, *Gegenworte* **2005**, 15. Heft, 16-19.
- [3] M. Röper, *Chemie in unserer Zeit* **2006**, 40, 126-135.
- [4] R. F. Heck, [http://www.nobelprize.org/nobel\\_prizes/chemistry/laureates/2010/heck-lecture.html](http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2010/heck-lecture.html).
- [5] E. I. Negishi, *Angewandte Chemie - International Edition* **2011**, 50, 6738-6764.
- [6] A. Suzuki, *Angewandte Chemie - International Edition* **2011**, 50, 6723-6733.
- [7] J. B. Dumas, E. Peligot, *Annales de Chimie et de Physique* **1835**, 58, 5-74.
- [8] L. Tschugajeff, M. Shanawy-Grigorjewa, A. Posnjak, *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* **1925**, 148, 37-42.
- [9] A. I. Moncada, S. Manne, J. M. Tanski, L. M. Slaughter, *Organometallics* **2006**, 25, 491-505.
- [10] Y. a Wanniarachchi, L. M. Slaughter, *Chemical Communications* **2007**, 3294-3296.
- [11] J. R. Stork, M. M. Olmstead, A. L. Balch, *Inorganic Chemistry* **2004**, 43, 7508-7515.
- [12] J. R. Stork, M. M. Olmstead, J. C. Fettingner, A. L. Balch, *Inorganic Chemistry* **2006**, 45, 849-857.
- [13] A. Burke, A. L. Balch, J. H. Enemark, *Journal of the American Chemical Society* **1970**, 92, 2555-2557.
- [14] W. M. Butler, J. H. Enemark, J. Parks, A. L. Balch, *Inorganic Chemistry* **1973**, 12, 451-457.
- [15] E. O. Fischer, A. Maasböl, *Angewandte Chemie* **1964**, 76, 645.
- [16] H.-W. Wanzlick, H.-J. Schönherr, *Angewandte Chemie* **1968**, 80, 154.
- [17] K. Öfele, *Journal of Organometallic Chemistry* **1968**, 12, 42-43.

- [18] H.-W. Wanzlick, E. Schikora, *Angewandte Chemie* **1960**, 72, 494.
- [19] D. M. Lemal, R. A. Lovald, K. I. Kawano, *Journal of the American Chemical Society* **1964**, 86, 2518-2519.
- [20] A. Igau, H. Grutzmacher, A. Baceiredo, G. Bertrand, *Journal of the American Chemical Society* **1988**, 110, 6463-6466.
- [21] T. Kato, H. Gornitzka, A. Baceiredo, A. Savin, G. Bertrand, *Journal of the American Chemical Society* **2000**, 122, 998-999.
- [22] F. E. Hahn, L. Wittenbecher, R. Boese, D. Bläser, *Chemistry - A European Journal* **1999**, 5, 1931-1935.
- [23] F. E. Hahn, M. C. Jahnke, *Angewandte Chemie* **2008**, 120, 3166-3216.
- [24] W. A. Herrmann, C. Köcher, *Angewandte Chemie* **1997**, 109, 2256-2282.
- [25] A. J. Arduengo III, J. R. Goerlich, W. J. Marshall, *Liebigs Annalen* **1997**, 365-374.
- [26] V. Lavallo, Y. Canac, C. Präsang, B. Donnadiu, G. Bertrand, *Angewandte Chemie* **2005**, 117, 5851-5855.
- [27] P. L. Arnold, S. Pearson, *Coordination Chemistry Reviews* **2007**, 251, 596-609.
- [28] E. Aldeco-Perez, A. J. Rosenthal, B. Donnadiu, P. Parameswaran, G. Frenking, G. Bertrand, *Science* **2009**, 326, 556-559.
- [29] M. Denk, R. Lennon, R. Hayashi, R. West, A. V. Belyakov, H. P. Verne, A. Haaland, M. Wagner, N. Metzler, *Journal of the American Chemical Society* **1994**, 116, 2691-2692.
- [30] B. Gehrhus, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, J. Heinicke, R. Boese, D. Bläser, *Journal of Organometallic Chemistry* **1996**, 521, 211-220.
- [31] M. Driess, S. Yao, M. Brym, C. Van Wüllen, D. Lentz, *Journal of the American Chemical Society* **2006**, 128, 9628-9629.
- [32] V. W. A. Herrmann, M. Denk, J. Behrn, W. Scherer, F. Klingan, H. Bock, B. Solouki, *Angewandte Chemie* **1992**, 104, 1489-1492.

- [33] D. Martin, A. Baceiredo, H. Gornitzka, W. W. Schoeller, G. Bertrand, *Angewandte Chemie* **2005**, *117*, 1728-1731.
- [34] O. Back, M. Henry-Ellinger, C. D. Martin, D. Martin, G. Bertrand, *Angewandte Chemie* **2013**, *125*, 3011-3015.
- [35] D. M. Khramov, V. M. Lynch, C. W. Bielawski, *Organometallics* **2007**, *26*, 6042-6049.
- [36] A. Liske, K. Verlinden, H. Buhl, K. Shaper, C. Ganter, *Organometallics* **2013**, *32*, 5269-5272.
- [37] L. Mercs, G. Labat, A. Neels, A. Ehlers, M. Albrecht, *Organometallics* **2006**, *25*, 5648-5656.
- [38] G. B. Olivier Back, Martin Henry-Ellinger, Caleb D. Martin, David Martin, *Angewandte Chemie* **2013**, *125*, 3011-3015.
- [39] K. Verlinden, H. Buhl, W. Frank, C. Ganter, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2015**, 2416-2425.
- [40] A. R. Chianese, X. Li, M. C. Janzen, J. W. Faller, R. H. Crabtree, *Organometallics* **2003**, *22*, 1663-1667.
- [41] R. Kelly, H. Clavier, S. Giudice, N. M. Scott, E. D. Stevens, J. Bordner, I. Samardjiev, C. D. Hoff, L. Cavallo, S. P. Nolan, *Organometallics* **2008**, *27*, 202-210.
- [42] S. Wolf, H. Plenio, *Journal of Organometallic Chemistry* **2009**, *694*, 1487-1492.
- [43] H. V. Huynh, Y. Han, R. Jothibas, J. A. Yang, *Organometallics* **2009**, *28*, 5395-5404.
- [44] A. Poater, B. Cosenza, A. Correa, S. Giudice, F. Ragone, V. Scarano, L. Cavallo, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2009**, 1759-1766.
- [45] H. Clavier, S. P. Nolan, *Chemical Communications* **2010**, *46*, 841-861.
- [46] T. Dröge, F. Glorius, *Angewandte Chemie* **2010**, *122*, 7094-7107.
- [47] A. M. Magill, K. J. Cavell, B. F. Yates, *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126*, 8717-8724.
- [48] N. Kuhn, T. Kratz, *Synthesis* **1993**, 561-562.
- [49] H. M. J. Wang, I. J. B. Lin, *Organometallics* **1998**, *17*, 972-975.

- [50] C. Färber, M. Leibold, C. Bruhn, M. Maurer, U. Siemeling, *Chemical Communications* **2012**, *48*, 227-229.
- [51] V. César, J.-C. Tourneux, N. Vujkovic, R. Brousses, N. Lugan, G. Lavigne, *Chemical Communications* **2012**, *48*, 2349-2351.
- [52] D. S. McGuinness, B. F. Yates, K. J. Cavell, *Journal of the American Chemical Society* **2001**, *123*, 8317-8328.
- [53] A. Fürstner, G. Seidel, D. Kremzow, C. W. Lehmann, *Organometallics* **2003**, *22*, 907-909.
- [54] A. Prades, M. Poyatos, J. a. Mata, E. Peris, *Angewandte Chemie* **2011**, *123*, 7808-7811.
- [55] M. F. Lappert, *Journal of Organometallic Chemistry* **1988**, *358*, 185-213.
- [56] M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Accounts of Chemical Research* **2015**, *48*, 256-266.
- [57] V. Lavallo, Y. Canac, B. Donnadieu, W. W. Schoeller, G. Bertrand, *Angewandte Chemie - International Edition* **2006**, *45*, 3488-3491.
- [58] J. D. Masuda, W. W. Schoeller, B. Donnadieu, G. Bertrand, *Angewandte Chemie - International Edition* **2007**, *46*, 7052-7055.
- [59] G. D. Frey, V. Lavallo, B. Donnadieu, W. W. Schoeller, G. Bertrand, *Science* **2007**, *316*, 439-441.
- [60] G. D. Frey, J. D. Masuda, B. Donnadieu, G. Bertrand, *Angewandte Chemie - International Edition* **2010**, *49*, 9444-9447.
- [61] T. W. Hudnall, C. W. Bielawski, *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *373*, 16039-16041.
- [62] T. W. Hudnall, J. P. Moerdyk, C. W. Bielawski, *Chemical Communications* **2010**, *46*, 4288-4290.
- [63] D. M. Khranov, E. L. Rosen, V. M. Lynch, C. W. Bielawski, *Angewandte Chemie* **2008**, *120*, 2299-2302.
- [64] U. Siemeling, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2012**, 3523-3536.

- [65] E. Riedel, R. Alsfasser, C. Janiak, T. M. Klapötke, H.-J. Meyer, *Moderne Anorganische Chemie*, 3. Aufl., Walter de Gruyter, **2007**.
- [66] R. H. Grubbs, *Angewandte Chemie - International Edition* **2006**, *45*, 3760-3765.
- [67] Y. Chauvin, *Angewandte Chemie* **2006**, *118*, 3824-3831.
- [68] R. R. Schrock, *Angewandte Chemie - International Edition* **2006**, *45*, 3748-3759.
- [69] E. A. B. Kantchev, C. J. O'Brien, M. G. Organ, *Angewandte Chemie* **2007**, *46*, 2768-2813.
- [70] J. Nasielski, N. Hadei, G. Achonduh, E. A. B. Kantchev, C. J. O'Brien, A. Lough, M. G. Organ, *Chemistry - A European Journal* **2010**, *16*, 10844-10853.
- [71] N. Marion, S. P. Nolan, *Accounts of Chemical Research* **2008**, *41*, 1440-1449.
- [72] R. Breslow, *Journal of the American Chemical Society* **1958**, *80*, 3719-3726.
- [73] A. Berkessel, S. Elfert, V. R. Yatham, J.-M. Neudörfl, N. E. Schlörer, J. H. Teles, *Angewandte Chemie* **2012**, *124*, 12537-12541.
- [74] D. Enders, O. Niemeier, A. Henseler, *Chemical Reviews* **2007**, *107*, 5606-5655.
- [75] N. Marion, S. Díez-González, S. P. Nolan, *Angewandte Chemie - International Edition* **2007**, *46*, 2988-3000.
- [76] S. Leuthäuser, D. Schwarz, H. Plenio, *Chemistry - A European Journal* **2007**, *13*, 7195-7203.
- [77] M. G. Hobbs, C. J. Knapp, P. T. Welsh, J. Borau-Garcia, T. Ziegler, R. Roesler, *Chemistry - A European Journal* **2010**, *16*, 14520-14533.
- [78] T. Sato, Y. Hirose, D. Yoshioka, S. Oi, *Organometallics* **2012**, *31*, 6995-7003.
- [79] G. Scherowsky, *Justus Liebigs Annalen der Chemie* **1970**, *739*, 45-55.
- [80] V. César, S. Labat, K. Miqueu, J.-M. Sotiropoulos, R. Brousses, N. Lugan, G. Lavigne, *Chemistry - A European Journal* **2013**, *19*, 17113-17124.
- [81] G. E. Dobereiner, C. A. Chamberlin, N. D. Schley, R. H. Crabtree, *Organometallics* **2010**, *29*, 5728-5731.

- [82] R. A. Batey, M. Shen, A. J. Lough, *Organic Letters* **2002**, *4*, 1411-1414.
- [83] D. Das, G. Roy, G. Mugesh, *Journal of Medicinal Chemistry* **2008**, *51*, 7313-7317.
- [84] B. Bovio, A. Burini, B. R. Pietroni, *Journal of Organometallic Chemistry* **1993**, *452*, 287-291.
- [85] F. Bonati, A. Burini, B. Rosa Pietroni, B. Bovio, *Journal of Organometallic Chemistry* **1991**, *408*, 271-280.
- [86] L. Benhamou, V. César, H. Gornitzka, N. Lugan, G. Lavigne, *Chemical Communications* **2009**, 4720-4722.
- [87] L. Benhamou, N. Vujkovic, V. César, H. Gornitzka, N. Lugan, G. Lavigne, *Organometallics* **2010**, *29*, 2616-2630.
- [88] A. T. Biju, K. Hirano, R. Fröhlich, F. Glorius, *Chemistry - An Asian Journal* **2009**, *4*, 1786-1789.
- [89] M. Braun, W. Frank, G. J. Reiss, C. Ganter, *Organometallics* **2010**, *29*, 4418-4420.
- [90] J. P. Moerdyk, C. W. Bielawski, *Chemical Communications* **2014**, *50*, 4551-4553.
- [91] G. a. Blake, J. P. Moerdyk, C. W. Bielawski, *Organometallics* **2012**, *31*, 3373-3378.
- [92] A. Makhloufi, M. Wahl, W. Frank, C. Ganter, *Organometallics* **2013**, *32*, 854-861.
- [93] V. César, N. Lugan, G. Lavigne, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2010**, 361-365.
- [94] V. César, N. Lugan, G. Lavigne, *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 11286-11287.
- [95] A. Makhloufi, W. Frank, C. Ganter, *Organometallics* **2012**, *31*, 2001-2008.
- [96] N. Vujkovic, V. César, N. Lugan, G. Lavigne, *Chemistry - A European Journal* **2011**, *17*, 13151-13155.
- [97] T. W. Hudnall, A. G. Tennyson, C. W. Bielawski, *Organometallics* **2010**, *29*, 4569-4578.
- [98] D. Enders, K. Breuer, G. Raabe, J. Runsink, J. H. Teles, J. Melder, K. Ebel, S. Brode, *Angewandte Chemie* **1995**, *34*, 1021-1023.



- [99] O. Guerret, S. Solé, H. Gornitzka, M. Teichert, G. Trinquier, G. Bertrand, *Journal of the American Chemical Society* **1997**, *119*, 6668-6669.
- [100] E. Mas-Marzá, J. A. Mata, E. Peris, *Angewandte Chemie* **2007**, *119*, 3803-3805.
- [101] M. Viciano, M. Sanaú, E. Peris, *Organometallics* **2007**, *26*, 6050-6054.
- [102] A. Zanardi, J. a. Mata, E. Peris, *Organometallics* **2009**, *28*, 1480-1483.
- [103] T. Sato, Y. Hirose, D. Yoshioka, T. Shimojo, S. Oi, *Chemistry - A European Journal* **2013**, *19*, 15710-15718.
- [104] M. Alcarazo, R. Fernández, E. Álvarez, J. M. Lassaletta, *Journal of Organometallic Chemistry* **2005**, *690*, 5979-5988.
- [105] A. Schwärzler, G. Laus, V. Kahlenberg, K. Wurst, T. Gelbrich, C. Kreutz, H. Kopacka, G. Bonn, H. Schottenberger, *Zeitschrift für Naturforschung* **2009**, *64b*, 603-616.
- [106] E. S. S. A, B. Hitchcock, F. Lappert, *Journal of Organometallic Chemistry* **1982**, *239*, C26-C30.
- [107] T. Sajoto, P. I. Djurovich, A. Tamayo, M. Yousufuddin, R. Bau, M. E. Thompson, R. J. Holmes, S. R. Forrest, *Inorganic Chemistry* **2005**, *44*, 7992-8003.
- [108] C.-H. Chien, S. Fujita, S. Yamoto, T. Hara, T. Yamagata, M. Watanabe, K. Mashima, *Dalton Transactions* **2008**, 916-923.
- [109] M. Viciano, E. Mas-Marzá, M. Poyatos, M. Sanaú, R. H. Crabtree, E. Peris, *Angewandte Chemie - International Edition* **2005**, *44*, 444-447.
- [110] M. Viciano, M. Poyatos, M. Sana, A. Rossin, G. Ujaque, A. Lleds, M. Sanaú, E. Peris, *Organometallics* **2006**, *25*, 1120-1134.
- [111] A. a. Danopoulos, S. Winston, M. B. Hursthouse, *Dalton Transactions* **2002**, 3090-3091.
- [112] E. Mas-Marzá, M. Sanaú, E. Peris, *Inorganic Chemistry* **2005**, *44*, 9961-9967.
- [113] H. Tsurugi, S. Fujita, G. Choi, T. Yamagata, S. Ito, H. Miyasaka, K. Mashima, *Organometallics* **2010**, *29*, 4120-4129.

- [114] S. Hitzel, C. Fa, C. Bruhn, U. Siemeling, *Organometallics* **2014**, *33*, 425-428.
- [115] M. Jonek, *Diplomarbeit*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf **2012**.
- [116] L. Mercs, G. Labat, A. Neels, A. Ehlers, M. Albrecht, *Organometallics* **2006**, *25*, 5648-5656.
- [117] H. Otten, *Journal of Antimicrobial Chemotherapy* **1986**, *17*, 689-696.
- [118] O. Hinsberg, *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaftesellschaft* **1890**, *23*, 2962-2965.
- [119] M. Herberhold, O. Nuyken, T. Pöhlmann, *Journal of Organometallic Chemistry* **1995**, *501*, 13-22.
- [120] J. Clayden, N. Greeves, S. Warren, P. Wothers, *Organic Chemistry*, 2. Aufl., Oxford University Press, **2001**, 563.
- [121] A. L. Z. Bing Qin Yang, Peng Hui Yang, *Chinese Chemical Letters* **2003**, *14*, 901-903.
- [122] L.-Y. Wang, X.-Y. Li, B. Chen, Z. Shi, *Chinese Journal of Application Chemistry* **2005**, *22*, 586.
- [123] C. D. Verando Jr., V. M. Lynch, C. W. Bielawski, *Dalton Transactions* **2009**, 7253-7261.
- [124] G. Laus, V. Kahlenberg, K. Wurst, T. Müller, H. Kopacka, H. Schottenberger, *Zeitschrift für Naturforschung* **2013**, *68b*, 1239-1252.
- [125] R. A. Kelly III, N. M. Scott, S. Díez-González, E. D. Stevens, S. P. Nolan, *Organometallics* **2005**, *24*, 3442-3447.
- [126] D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, F. A. Armstrong, *Inorganic Chemistry*, 4. Aufl., Oxford University Press, **2006**, 553-555.
- [127] B. Bildstein, M. Malaun, H. Kopacka, K.-H. Ongania, K. Wurst, *Journal of Organometallic Chemistry* **1998**, *552*, 45-61.
- [128] B. Bildstein, *Journal of Organometallic Chemistry* **2001**, *617-618*, 28-38.
- [129] P. A. Evans, E. W. Baum, A. N. Fazal, M. Pink, *Chemical Communications* **2005**, 63-65.
- [130] P. L. Pauson, *Quarterly Reviews* **1955**, *9*, 391-414.

- [131] M. Jonek, A. Makhloufi, P. Rech, W. Frank, C. Ganter, *Journal of Organometallic Chemistry* **2014**, *750*, 140-149.
- [132] T. Sato, D. Yoshioka, Y. Hirose, S. Oi, *Chemistry Letters* **2014**, *43*, 325-327.
- [133] T. Sato, D. Yoshioka, Y. Hirose, S. Oi, *Journal of Organometallic Chemistry* **2014**, *753*, 20-26.
- [134] S. M. Mistry, P. C. Guha, *Journal of Indian Chemical Society* **1930**, *7*, 793-797.
- [135] M. Vass, K. Hruska, M. Franek, *Veterinari Medicina* **2008**, *53*, 469-500.
- [136] C. Sheng, X. Che, W. Wang, S. Wang, Y. Cao, Z. Miao, J. Yao, W. Zhang, *European Journal of Medicinal Chemistry* **2011**, *46*, 5276-5282.
- [137] G. Fairley, C. Hall, R. Greenwood, *Synlett* **2013**, *24*, 570-574.
- [138] A. Salzer, H. Werner, *Angewandte Chemie* **1972**, *19*, 949-950.
- [139] A. Salzer, T. L. Court, H. Werner, *Journal of Organometallic Chemistry* **1973**, *54*, 325-330.
- [140] S. Leuthäusser, D. Schwarz, H. Plenio, *Chemistry - A European Journal* **2007**, *13*, 7195-7203.
- [141] A. R. Chianese, A. Mo, D. Datta, *Organometallics* **2009**, *28*, 465-472.
- [142] I. Kownacki, M. Kubicki, K. Szubert, B. Marciniec, *Journal of Organometallic Chemistry* **2008**, *693*, 321-328.
- [143] S. Assay, L. S. Pyoc, *The Analyst* **1900**, *25*, 325-335.
- [144] L. Brandt, *The Analyst* **1914**, *39*, 91-96.
- [145] O. L. Barnebey, S. R. Wilson, *Journal of the American Chemical Society* **1974**, *22*, 57-65.
- [146] H. E. Crossley, *The Analyst* **1936**, *61*, 164.
- [147] R. Brückner, *Reaktionsmechanismen*, 3. Aufl., Spektrum Akademischer Verlag, **2004**, 375ff.
- [148] B. Pirard, G. Baudoux, F. Durant, *Acta Crystallographica* **1995**, *B51*, 103.

- [149] V. César, S. Labat, K. Miqueu, J. M. Sotiropoulos, R. Brousses, N. Lugan, G. Lavigne, *Chemistry - A European Journal* **2013**, *19*, 17113-17124.
- [150] V. César, N. Lugan, G. Lavigne, *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 11286-11287.
- [151] L. Benhamou, N. Vujkovic, V. César, H. Gornitzka, N. Lugan, G. Lavigne, *Organometallics* **2010**, *29*, 2616-2630.
- [152] V. César, N. Lugan, G. Lavigne, *Chemistry - A European Journal* **2010**, *16*, 11432-11442.
- [153] M. Braun, *Inaugural-Dissertation*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf **2012**.
- [154] G. Sjostedt, L. Gringas, *Organic Syntheses* **1946**, *26*, 11.
- [155] O. N. R. Fhid, S. E. A. Saad, T. H. Zeglam, A. Eswayah, T. Elmoug, E. Alnnas, Y. Haroon, A. A. Eldep, A. Ebzabez, *Journal of Life Sciences* **2014**, *8*, 373-377.
- [156] W. A. Siddiqui, S. Ahmad, H. L. Siddiqui, T. Hussain, M. Parvez, *Journal of Chemical Crystallography* **2010**, *40*, 116-121.
- [157] X. Chen, C. Zhu, F. Guo, X. Qiu, Y. Yang, S. Zhang, M. He, S. Parveen, C. Jing, Y. Li, B. Ma, *Journal of Medicinal Chemistry* **2010**, *53*, 8330-8344.
- [158] J. Zhang, X. Qin, J. Fu, X. Wang, X. Su, F. Hu, J. Jiao, M. Shi, *Organometallics* **2012**, *31*, 8275-8282.
- [159] B. Hildebrandt, W. Frank, C. Ganter, *Organometallics* **2011**, *30*, 3483-3486.
- [160] G. Giordano, R. H. Crabtree, R. M. Heintz, D. Forster, D. E. Morris, *Inorganic Synthesis* **1990**, *28*, 88-90.
- [161] J. Choudhury, S. Podder, S. Roy, *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 6162-6163.
- [162] P. C. Reeves, J. J. Mrowca, M. M. Borecki, W. A. Sheppard, *Organic Syntheses* **1988**, *6*, 625.
- [163] B. Breit, D. Breuninger, *Synthesis* **2005**, 2782-2786.

- [164] T. Kojima, D. Noguchi, T. Nakayama, Y. Inagaki, Y. Shiota, K. Yoshizawa, K. Ohkubo, S. Fukuzumi, *Inorganic Chemistry* **2008**, *47*, 886-895.
- [165] S. Quintal, J. Matos, I. Fonseca, V. Félix, M. G. B. Drew, N. Trindade, M. Meireles, M. J. Calhorda, *Inorganica Chimica Acta* **2008**, *361*, 1584-1596.
- [166] B. G. R. Knox, P. L. Pauson, *Journal of the Chemical Society* **1958**, 692-696.
- [167] J. F. O'Connell, H. Rapoport, *Journal of Organic Chemistry* **1992**, *57*, 4775-4777.
- [168] P. Rech, *Bachelorarbeit*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf **2012**.
- [169] J. Diekmann, *Bachelorarbeit*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf **2014**.
- [170] P. Konietzny, *Bachelorarbeit*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf **2015**.

## **Eidesstattliche Erklärung**

Hiermit erkläre ich eidesstattlich, dass ich die vorliegende Dissertation selbstständig und ohne unerlaubte Hilfsmittel erstellt habe. Alle Literaturzitate wurden korrekt und vollständig gekennzeichnet.

Markus Jonek

---

Ort, Datum

Unterschrift