



**ELEKTRONENARME N-HETEROCYCLISCHE CARBENE  
UND IHRE BINDUNGSEIGENSCHAFTEN IN  
ÜBERGANGSMETALLKOMPLEXEN**

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DES DOKTORGRADES

DER MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHEN FAKULTÄT

DER HEINRICH-HEINE-UNIVERSITÄT DÜSSELDORF

VORGELEGT VON

**MARKUS BRAUN**

AUS SCHWELM

DÜSSELDORF, MÄRZ 2012

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

Korreferent: Prof. Dr. T. J. J. Müller

Tag der mündlichen Prüfung: 14.05.2012

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von April 2009 bis März 2012 am Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie, Abteilung für Metallorganische Chemie, der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf im Arbeitskreis von Prof. Dr. Christian Ganter durchgeführt.

Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht:

PUBLIKATIONEN:

- M. Braun, W. Frank, G. J. Reiss, C. Ganter, *Organometallics* **2010**, 29, 4418-4420.
- M. Braun, W. Frank, C. Ganter, *J. Organomet. Chem.* **2011**, 696, 3580-3583.
- M. Braun, W. Frank, C. Ganter, *Organometallics* **2012**, 31, 1927-1934.

VORTRÄGE:

- M. Braun, C. Ganter, „*Electron Poor NHC-Ligands: A Five-Membered N,N'-Diamidocarbene*“, **2011**, 9<sup>th</sup> Ferrocene Colloquium, Chemnitz, Deutschland.

POSTER:

- M. Braun, C. Ganter, „*An N-Heterocyclic Carbene Ligand with an Oxalamide Backbone*“, **2010**, 15. Vortragstagung der Wöhler-Vereinigung, Freiburg, Deutschland.
- M. Braun, C. Ganter, „*Reactivity of an Oxalamide based N-Heterocyclic Carbene*“, **2012**, 10<sup>th</sup> Ferrocene Colloquium, Braunschweig, Deutschland.



*Für meine Eltern,  
denen ich alles zu verdanken habe*



## Danksagung

An erster Stelle möchte ich mich bei Prof. Dr. Christian Ganter für die Aufnahme in seinen Arbeitskreis, die interessante Themenstellung, die hilfreichen Diskussionen und das sehr angenehme Arbeitsklima herzlich bedanken.

Prof. Dr. T. J. J. Müller danke ich recht herzlich für die Übernahme des zweiten Gutachtens.

Björn Hildebrandt danke ich sehr für zahlreiche quantenmechanische Rechnungen, die er für den Arbeitskreis durchgeführt hat.

Meinen Arbeitskollegen Sebastian Appel, Hannes Buhl, Dr. Julia Faßbender, Markus Jonek, Phillip Koch, Abdelaziz Makhloufi, Kathrin Verlinden, Michaela Wahl und Dr. Holger Willms danke ich sowohl für die zahlreichen anregenden Diskussionen zu fachlichen und privaten Themen als auch für die tolle Arbeitsatmosphäre in den Laboratorien und Büros.

Bei Dagmar Biercher möchte ich mich für Synthesen zahlreicher Edukte und vieler sonstiger Hilfestellungen bedanken.

Den Mitarbeitern der Analyseabteilungen (Peter Behm, Ralf Bürgel und Dr. Peter Tommes) danke ich für die Aufnahme der Spektren und Durchführung der Analysen.

Prof. Dr. Walter Frank und Dr. Guido J. Reiß danke ich für die Bestimmung der Kristallstrukturen.

Allen Mitarbeitern des Instituts danke ich für die freundliche Atmosphäre.

Zum Schluss danke ich meinen Eltern, die mir dieses Studium ermöglicht und mich die ganzen Jahre über unterstützt und motiviert haben und meiner Freundin Daniela für ihre Geduld und ihr Verständnis während der letzten Wochen.

## Abkürzungsverzeichnis

Å	Angström ( $1 \text{ Å} = 1 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ )
Ad	Adamantyl
br	breit
CHN	Elementaranalyse
COD	1,5-Cyclooctadien
Cp	Cyclopentadienyl
CV	Cyclovoltammetrie
Cy	Cyclohexyl
d	Dublett (NMR)
DAC	Diamidocarben
dd	Dublett von Dublett (NMR)
DFT	Dichtefunktionaltheorie
Dipp	2,6-Diisopropylphenyl
DMSO	Dimethylsulfoxid
EDA	“energy decomposition analysis“
EI	Elektronenstoß-Ionisation
ESI	Elektrospray-Ionisation
Et	Ethyl
eV	Elektronenvolt
EWG	“electron withdrawing group“
FpI	Dicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)iodoeisen
h	Stunden
HOMO	“highest occupied molecular orbital“
HV	Hochvakuum
IMe	<i>N,N'</i> -Dimethylimidazolin-2-yliden
IMes	<i>N,N'</i> -Dimesitylimidazolin-2-yliden
<sup>i</sup> Pr	<i>iso</i> -Propyl
IR	Infrarot
<i>J</i>	Kopplungskonstante (NMR)
KO <sup>t</sup> Bu	Kalium- <i>tert.</i> -butanolat
L	Ligand
LDA	Lithiumdiisopropylamid
LM	Lösungsmittel

LUMO	“lowest unoccupied molecular orbital”
M	Metall
m	Multiplett (NMR)
M <sup>+</sup>	Molpeak
MAC	Monoamidocarbon
MALDI	“Matrix Assisted Laser Desorption Ionisation”
<i>m</i> CPBA	<i>meta</i> -Chlorperbenzoesäure
Me	Methylgruppe
Mes	Mesityl
min	Minute(n)
MO	Molekülorbital
MS	Massenspektrum
NaHMDS	Natrium-bis-(trimethylsilyl)-amid
NHC	N-heterocyclisches Carben
NMR	Kernmagnetische Resonanz
OTf	Trifluormethansulfonat (CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )
Ph	Phenyl
ppm	“parts per million“
PTC	Phasentransferkatalysator
q	Quartett (NMR)
R	beliebiger Rest
RT	Raumtemperatur
s	Singulett (NMR)
sept	Septett (NMR)
SIMes	<i>N,N'</i> -Dimesitylimidazolidin-2-yliden
t	Triplett (NMR)
<sup>t</sup> Bu	<i>tertiär</i> -Butyl
THF	Tetrahydrofuran
tht	Tetrahydrothiophen
TOF	“turnover frequency“
TON	“turnover number“
UV-vis	Ultraviolett-visible

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung und Zielsetzung</b> .....	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Allgemeiner Teil</b> .....	<b>6</b>
2.1	Historische Entwicklung der N-heterocyclischen Carbene.....	6
2.2	Elektronische Eigenschaften .....	10
2.2.1	Triplettcarbene.....	11
2.2.2	Singulettcarbene .....	12
2.2.3	Stabilisierung heterocyclischer Carbene.....	13
2.3	Vergleich von NHCs mit Fischer- und Schrock-Carbenen.....	15
2.4	Darstellungsmöglichkeiten von NHC-Metallkomplexen.....	16
2.5	Vergleich zwischen NHC-Liganden und Phosphan-Liganden .....	18
2.5.1	Bindungseigenschaften in Übergangsmetallkomplexen .....	19
2.5.2	Vergleich der sterischen Parameter .....	21
2.5.3	Quantifizierung der Bindungseigenschaften von NHC-und Phosphan-Liganden.....	22
2.6	Anwendung N-heterocyclischer Carbene in der Katalyse .....	25
2.6.1	NHC-Metallkomplexe in der homogenen Katalyse.....	25
2.6.2	NHC-Liganden in der Organokatalyse .....	26
<b>3</b>	<b>Stand der Forschung</b> .....	<b>27</b>
3.1	Theoretische und experimentelle Befunde zu den $\pi$ -Akzeptoreigenschaften in NHC-Metallkomplexen .....	27
3.2	Zur Chemie N-heterocyclischer Mono- und Diamidocarbene.....	34
3.2.1	Darstellung bekannter Mono- und Diamidocarbene.....	34
3.2.2	Elektronische Eigenschaften und Reaktivitäten .....	41
3.2.3	Katalytische Anwendungen .....	44
<b>4</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion</b> .....	<b>46</b>
4.1	Versuche zur Darstellung kationischer NHCs auf Basis von 1,3,5-Triazin.....	46
4.1.1	Triazin-Derivate und Alkylierungsversuche.....	47
4.1.2	Triazinyl-Palladiumkomplexe substituierter Cyanurchlorid-Derivate .....	49
4.2	Neue Liganden auf Basis des Imidazolidin-4,5-dions .....	54
4.2.1	Darstellung der Carbenvorläufer und ihre Reaktivität.....	56
4.2.2	Deprotonierungsversuche und Eigenschaften des Tetraamidoethylens <b>107</b> .....	60
4.2.3	Abfangreaktionen und Metallkomplexe des Diamidocarbens <b>106</b> .....	67
4.2.4	Untersuchungen zur Reaktivität des Diamidocarbens <b>106</b> .....	76
4.2.5	Elektronische Eigenschaften des Diamidocarbens <b>106</b> .....	80
4.3	Funktionalisierte Carbene des Imidazols .....	86
4.3.1	Synthese der Carbenvorläufer.....	87

4.3.2	Koordinationschemie funktionalisierter Imidazolin-2-ylidene.....	88
4.3.3	Elektronische Eigenschaften funktionalisierter Imidazolin-2-ylidene.....	95
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung.....</b>	<b>97</b>
<b>6</b>	<b>Summary.....</b>	<b>102</b>
<b>7</b>	<b>Experimenteller Teil .....</b>	<b>107</b>
7.1	Allgemeine Arbeitsweisen .....	107
7.2	Analytische Verfahren .....	107
7.3	Verwendete Chemikalien.....	109
7.4	Synthesen und spektroskopische Daten .....	110
7.4.1	Darstellung der Palladium-Komplexe unterschiedlich substituierter 1,3,5-Triazine....	110
7.4.1.1	Synthese von <i>trans</i> -(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> PdCl-(2,4-di- <i>tert.</i> -butyl)1,3,5-triazinyl ( <b>101c</b> ).....	110
7.4.1.2	Synthese von <i>trans</i> -(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> PdCl-(2,4-diphenyl)1,3,5-triazinyl ( <b>101b</b> ) .....	111
7.4.1.3	Synthese von <i>trans</i> -(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> PdCl-(2,4-dichloro)1,3,5-triazinyl ( <b>101a</b> ) .....	112
7.4.2	Darstellung neuer Verbindungen auf Basis von Imidazolidin-4,5-dion .....	113
7.4.2.1	Synthese von 2-Chlor-1,3-dimesitylimidazolidin-4,5-dion ( <b>103a</b> ).....	113
7.4.2.2	Synthese von 2-Chlor-1,3-diisopropylphenylimidazolidin-4,5-dion ( <b>103b</b> ) .....	114
7.4.2.3	Synthese von 2-Chlor-1,3-bis(1-adamantyl)imidazolidin-4,5-dion ( <b>103e</b> ).....	115
7.4.2.4	Synthese von 2-Chlor-1,3-bis(4-nitrophenyl)imidazolidin-4,5-dion ( <b>103d</b> ) .....	116
7.4.2.5	Synthese von 2-Chlor-1,3-bis(4-methoxyphenyl)imidazolidin-4,5-dion ( <b>103c</b> ) ..	117
7.4.2.6	Synthese von 2-Methoxy-1,3-dimesitylimidazolidin-4,5-dion ( <b>104a</b> ) .....	118
7.4.2.7	Synthese von 2-Methoxy-1,3-bis(1-adamantyl)imidazolidin-4,5-dion ( <b>104e</b> ) ....	119
7.4.2.8	Synthese von 2-Methoxy-1,3-bis(4-nitrophenyl)imidazolidin-4,5-dion ( <b>104d</b> ) ...	120
7.4.2.9	Synthese von 2-Hydroxy-1,3-dimesitylimidazolidin-4,5-dion ( <b>105</b> ).....	121
7.4.3	Darstellung neuer Verbindungen auf Basis des Imidazolidin-2-yliden-4,5-dion .....	122
7.4.3.1	Synthese von 1,3-Dimesitylimidazolidin-2-thion-4,5-dion ( <b>116</b> ).....	122
7.4.3.2	Synthese von 2-Seleno-1,3-dimesitylimidazolidin-4,5-dion ( <b>117</b> ).....	123
7.4.3.3	Synthese des Tetraamidoethylens ( <b>107</b> ) .....	124
7.4.3.4	Synthese des Ketenimins ( <b>120</b> ).....	125
7.4.3.5	Synthese des Cyclopropanierungsproduktes ( <b>122a</b> ).....	126
7.4.3.6	Synthese des Cyclopropanierungsproduktes ( <b>122b</b> ).....	128
7.4.3.7	Synthese von (106)-Rh(COD)Cl ( <b>109a</b> ) .....	129
7.4.3.8	Synthese von (106)-Rh(CO) <sub>2</sub> Cl ( <b>118a</b> ).....	131
7.4.3.9	Synthese von (106)-Ir(COD)Cl ( <b>109b</b> ).....	132
7.4.3.10	Synthese von (106)-Ir(CO) <sub>2</sub> Cl ( <b>118a</b> ).....	133
7.4.4	Darstellung Ester-funktionalisierter Imidazoliumsalze .....	134
7.4.4.1	Synthese von 4-Ethoxycarbonyl-1,3-dimethylimidazoliumiodid ( <b>132b</b> ) .....	134

7.4.4.2	Synthese von 4-Ethoxycarbonyl-1,3-dimethylimidazolium-PF <sub>6</sub> ( <b>140b</b> ) .....	135
7.4.4.3	Synthese von 4,5-Bis(ethoxycarbonyl)1,3-dimethylimidazolium-PF <sub>6</sub> ( <b>140a</b> ).....	136
7.4.5	Metallkomplexe Ester-funktionalisierter Imidazol-2-ylidene .....	137
7.4.5.1	Synthese von (128b)-Rh(COD)Cl ( <b>145-Cl</b> ).....	137
7.4.5.2	Synthese von (128b)-Rh(CO) <sub>2</sub> Cl ( <b>146-Cl</b> ) .....	139
7.4.5.3	Synthese von (128b)-Rh(COD)I ( <b>145-I</b> ).....	140
7.4.5.4	Synthese von (128b)-Rh(CO) <sub>2</sub> I ( <b>146-I</b> ) .....	141
7.4.5.5	Synthese von (128b)-CpNi-I ( <b>142b</b> ) .....	142
7.4.5.6	Synthese von (128a)-Rh(COD)Cl ( <b>135-Cl</b> ).....	143
7.4.5.7	Synthese von (128a)-Rh(CO) <sub>2</sub> Cl ( <b>136-Cl</b> ).....	144
7.4.5.8	Synthese von (128a)-Ir(COD)Cl ( <b>137-Cl</b> ).....	145
7.4.5.9	Synthese von (128a)-Ir(CO) <sub>2</sub> Cl ( <b>138-Cl</b> ).....	146
7.4.5.10	Synthese von (128a)-Rh(COD)I ( <b>135-I</b> ).....	147
7.4.5.11	Synthese von (128a)-Rh(CO) <sub>2</sub> I ( <b>136-I</b> ) .....	149
7.4.5.12	Synthese von (128a)-Ir(COD)I ( <b>137-I</b> ).....	150
7.4.5.13	Synthese von (128a)-Ir(CO) <sub>2</sub> I ( <b>138-I</b> ) .....	151
7.4.5.14	Synthese von (128a)-AgI ( <b>134</b> ).....	152
7.4.5.15	Synthese von (128a)-AuCl ( <b>143</b> ) .....	153
7.4.5.16	Synthese von (128a)-CpFe(CO) <sub>2</sub> I ( <b>141</b> ) .....	154
7.4.5.17	Synthese von (128a)-CpNi-I ( <b>142a</b> ) .....	155
7.4.6	Darstellung der Bis(NHC)Gold(I)-Komplexe substituierter Imidazol-2-ylidene.....	156
7.4.6.1	Synthese von (4,5-Dichloro-IMe) <sub>2</sub> Gold(I)iodid ( <b>144c</b> ).....	156
7.4.6.2	Synthese von (4,5-Dicyano-IMe) <sub>2</sub> Gold(I)iodid ( <b>144d</b> ) .....	157
7.4.6.3	Synthese von (128b) <sub>2</sub> Gold(I)iodid ( <b>144b</b> ) .....	158
7.4.6.4	Synthese von (128a) <sub>2</sub> Gold(I)iodid ( <b>144a</b> ).....	159
7.4.7	Darstellung sonstiger Verbindungen .....	160
7.4.7.1	Synthese von <i>N,N'</i> -Bis(1-adamantyl)formamidin ( <b>102e</b> ).....	160
7.4.7.2	Synthese von <i>N,N'</i> -Bis(4-methoxyphenyl)formamidin ( <b>102c</b> ).....	161
7.4.7.3	Synthese von <i>N,N'</i> -Dimesitylimidoxyldichlorid ( <b>145</b> ).....	162
7.4.7.4	Synthese von 4,5-Bis-ethoxycarbonyl-1,3-dimethylimidazolin-2-thion ( <b>133</b> ) .....	163
7.4.7.5	2- {[ <i>N,N'</i> -bis(2,4,6-trimethylphenyl)methan]sulfonyl}benzol-1-sulfonsäurechlorid ( <b>164</b> )	
7.5	Kristallstrukturdaten .....	166
<b>8</b>	<b>Literaturverzeichnis.....</b>	<b>175</b>
<b>9</b>	<b>Eidesstattliche Erklärung.....</b>	<b>186</b>

# 1 Einleitung und Zielsetzung

Nicht nur die Entwicklung neuer Verbindungen und die Erschließung neuer Substanzklassen in Bezug auf eine potentielle Anwendung in der chemischen Industrie oder der Pharmazie, sondern auch das Verstehen unserer chemischen Umwelt und die Antworten auf noch nicht geklärte naturwissenschaftliche Fragen stehen im Mittelpunkt des Chemikers und bilden sowohl die Grundlage als auch die Motivation der wissenschaftlichen Forschung. Die stetige Vergrößerung der Weltbevölkerung fordert abermals Wege für die Produktion von neuen effektiven und kostengünstigen Medikamenten. Ebenfalls ist die Erforschung von alternativen und erneuerbaren Energiequellen notwendig, um das stetige Schrumpfen der natürlichen Ressourcen Kohle und Erdöl, welche wichtige Ausgangssubstanzen für die Synthese unzähliger weiterer Verbindungen sind, zu verlangsamen und damit nachhaltig mit den vorhandenen natürlichen Ressourcen umzugehen.<sup>[1-4]</sup>

Ein Grundstein für die wirtschaftliche und umweltschonende Produktion neuer Substanzen wird durch die *green chemistry* gesetzt, welche eine Art von Chemie bezeichnet, die sich als Ziel gesetzt hat, die Umweltverschmutzung zu verringern, Energie zu sparen und möglichst umweltverträglich zu produzieren. Dabei formen 12 Stützen die Grundlage der *green chemistry*, welche auch als „Prinzipien der grünen Chemie“ bezeichnet werden, und von PAUL ANASTAS und der EPA<sup>1</sup> entwickelt worden sind.<sup>[5]</sup>

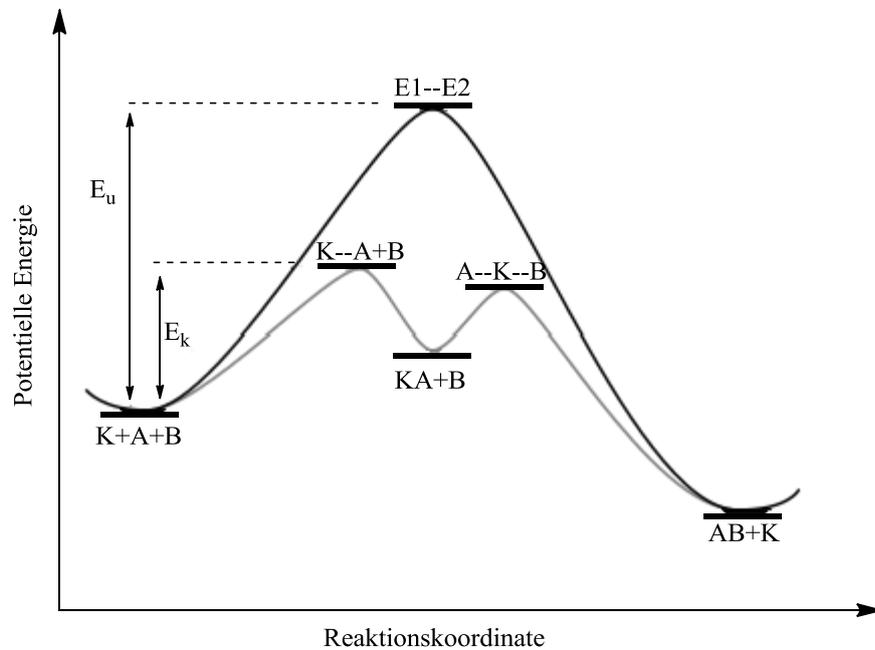
Sowohl im Labor als auch in der Industrie spielen Katalysatoren eine wichtige Rolle für die Synthese neuer Stoffe und schaffen daher die eigentliche Triebkraft der Erforschung von metallorganischen Verbindungen.<sup>[6]</sup> Die Übergangsmetallkatalyse wird demnach zum großen Teil durch die metallorganische Chemie determiniert. Ein Katalysator besitzt die Eigenschaft bei einer chemischen Reaktion einen alternativen Reaktionspfad zu eröffnen, welcher mit einer geringeren Aktivierungsenergie abläuft. Dadurch wird die Reaktionsgeschwindigkeit erhöht oder die Reaktion sogar erst ermöglicht. Dabei geht der Katalysator unverändert aus der Reaktion wieder hervor und kann erneut für weitere Umsetzungen verwendet werden. Da

---

<sup>1</sup> EPA bezeichnet die Environmental Protection Agency der USA.

<sup>2</sup> Quantenmechanische Rechnungen wurden mit dem *Funktional B3LYP* und dem *Basissatz 6-31G(d,p)*

ein Katalysator die Hin- und Rückreaktion gleichermaßen beschleunigt, wird die Kinetik einer chemischen Reaktion verändert, jedoch nimmt er keinen Einfluss auf die Thermodynamik. Abbildung 1.1 zeigt vereinfacht die Wirkungsweise eines Katalysators bei der Umsetzung zweier Edukte A und B zu einem Produkt P.

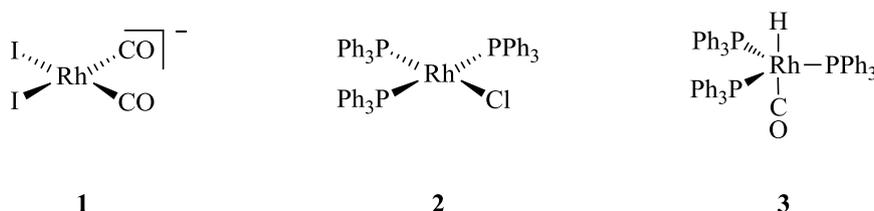


**Abb. 1.1:** Schematische Energieprofile einer katalysierten (graue Kurve) und einer unkatalysierten (schwarze Kurve) Reaktion

Heutzutage werden viele Chemikalien großtechnisch über die heterogene oder homogene Katalyse hergestellt. Für die heterogene Katalyse kann exemplarisch das Haber-Bosch-Verfahren, das Ostwaldverfahren und das Kontaktverfahren genannt werden, bei denen Ammoniak, Salpetersäure und Schwefelsäure an den heterogenen Katalysatoren Eisenoxid, Platin und Vanadium(V)oxid hergestellt werden.<sup>[7]</sup>

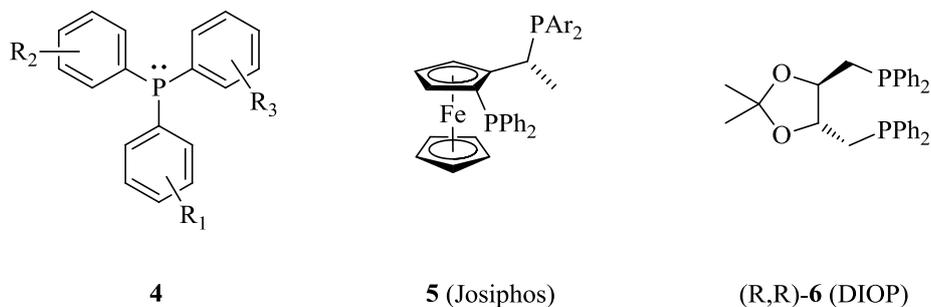
Im Gegensatz zu der heterogenen Katalyse begnügt sich die homogene Katalyse mit deutlich mildereren Reaktionsbedingungen, was sich positiv auf die Energiebilanz des jeweiligen Produktionsprozesses auswirkt und wodurch zusätzlich Energie und Ressourcen eingespart werden können. Ebenfalls werden häufig nur geringe Katalysatormengen benötigt. Dabei werden jedoch gewöhnlich maßgeschneiderte Katalysatoren mit exakten elektronischen und strukturellen Eigenschaften vorausgesetzt, um ein optimales Katalyseergebnis zu erzielen, bei der hohe TONs und TOFs bei milden Reaktionsbedingungen erreicht werden können. Als Beispiel für eine industriell wichtige großtechnische homogene Katalyse sei das

Monsanto-Verfahren genannt, bei dem Methanol mit Kohlenmonoxid an dem quadratisch-planaren Rhodiumkomplex **1** (Abb. 1.2) zu Essigsäure umgesetzt wird.<sup>[6]</sup> Weitere wichtige homogene Katalysatoren werden durch den Wilkinson-Katalysator **2** und den modifizierten Wilkinson-Katalysator **3** beschrieben, die für die Hydrierung und Hydroformylierung von Olefinen eingesetzt werden (Abb. 1.2).<sup>[6]</sup>



**Abb. 1.2:** Verschiedene homogene Katalysatoren auf Basis von Rh(I)

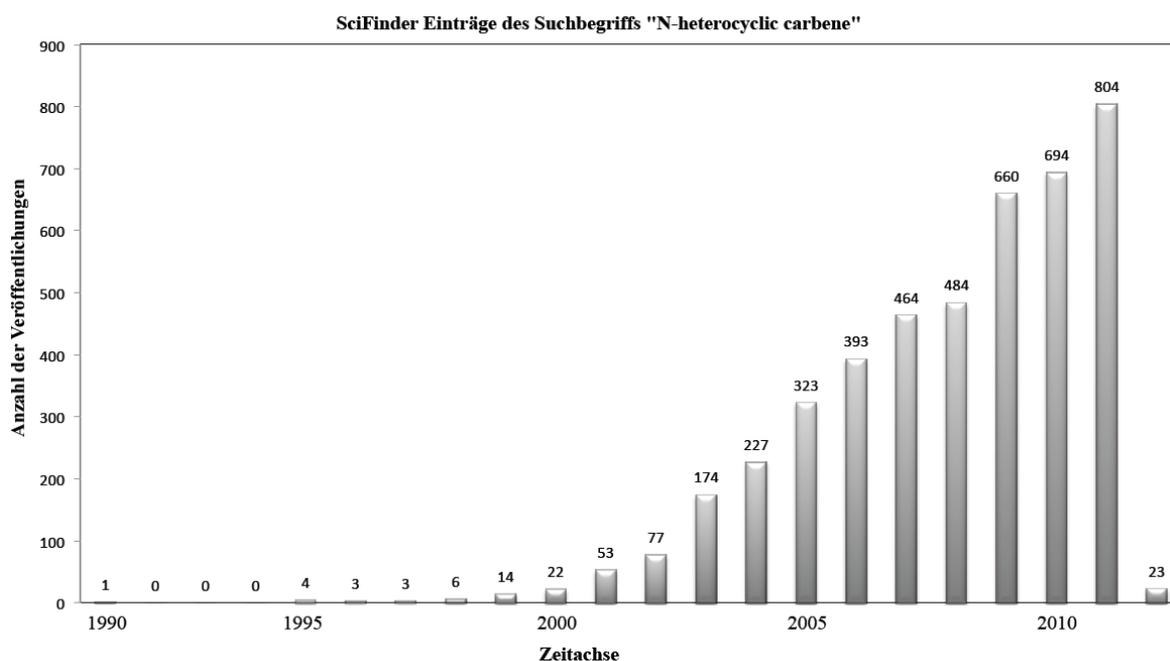
Phosphane (Abb. 1.3) haben eine herausragende Bedeutung als Liganden in der homogenen Katalyse, da sie eine Vielzahl von Katalysatoren stabilisieren können. Bei Phosphan-Liganden handelt es sich um Lewis-Basen, die mit Hilfe ihres freien Elektronenpaares an Übergangsmetalle koordinieren. Durch Modellierung ihrer elektronischen Eigenschaften und durch ihre strukturelle Vielfalt können die Eigenschaften des jeweiligen Katalysators genau eingestellt werden.



**Abb. 1.3:** Verschiedene achirale (**4**) und chirale Phosphane (**5,6**)

Herausragende Leistungen auf dem Gebiet der palladium-katalysierten Kreuzkupplungsreaktionen, bei denen Phosphane als Liganden eingesetzt werden, wurden von HECK, NEGISHI und SUZUKI erbracht, welche dafür 2010 mit dem Nobelpreis für Chemie gewürdigt wurden.<sup>[8]</sup>

Seit ihrer Isolierung durch ARDUENGO im Jahre 1991<sup>[9]</sup> sind N-heterocyclische Carbene (NHCs) bis heute Gegenstand aktueller und intensiver Forschung.<sup>[10-15]</sup> Sie zeichnen sich durch ihre besonderen Eigenschaften als Liganden aus, da sie sowohl mit frühen<sup>[16]</sup>, als auch mit späten<sup>[17-20]</sup> Übergangsmetallen, sowie mit den Metallen der Hauptgruppen<sup>[21-23]</sup> bereitwillig Komplexe bilden. Abb. 1.4 zeigt die Anzahl an Veröffentlichungen seit 1991, die den Suchbegriff „N-heterocyclic carbene“ enthalten und verdeutlicht das zunehmende Interesse an dieser außergewöhnlichen Liganden-Klasse.



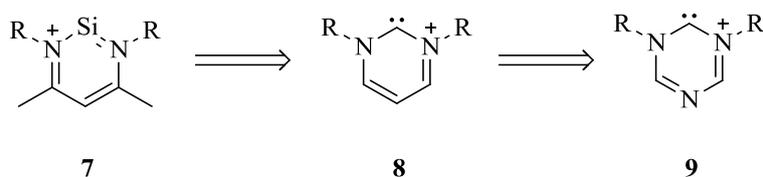
**Abb. 1.4:** Anzahl der SciFinder Einträge des Suchbegriffs „N-heterocyclic carbene“ (Stand: Januar 2012)

Bei NHCs handelt es sich um Lewis-Basen mit einer stark ausgeprägten  $\sigma$ -Donorstärke, die bis heute zu den stärksten, neutralen  $\sigma$ -Donormolekülen zählen (s. Kapitel 2.5). Sie stellen daher, ähnlich wie die Phosphan-Liganden auch, qualifizierte Liganden für Übergangsmetallkatalysatoren dar. Die breite Anwendungsvielfalt der Phosphan-Liganden wird seitdem auf die NHCs übertragen, welche sich ebenfalls als effektive Katalysatoren in der homogenen Katalyse und in der Organokatalyse etablieren konnten (s. Kapitel 2.6).<sup>[13, 24]</sup>

Im Gegensatz zu den Phosphan-Liganden, welche neben ihrer  $\sigma$ -Donorfähigkeit auch  $\pi$ -Akzeptoreigenschaften besitzen, wurde die  $\pi$ -Akzeptorfähigkeit für NHCs in der Vergangenheit als vernachlässigbar angesehen.<sup>[12, 20, 25-34]</sup> Die Modifikation ihrer elektronischen Eigenschaften und das Erzielen einer signifikanten  $\pi$ -Rückbindung in ihren Metallkomplexen ist seitdem Gegenstand aktueller und intensiver Forschung (s. Kapitel 3).

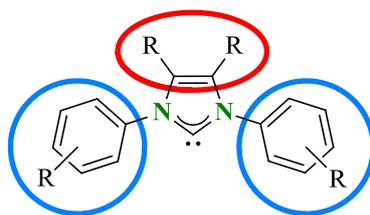
Experimentelle Befunde werden durch theoretische Rechnungen unterstützt, welche einen  $\pi$ -Rückbindungsanteil von bis zu 43% erwarten lassen.<sup>[35-36]</sup>

Ziel dieser Arbeit ist es, neue kationische oder elektronenarme NHCs zu synthetisieren und sie auf ihre Bindungseigenschaften in Hinblick auf einen  $\pi$ -Rückbindungsanteil in Übergangsmetallkomplexen zu untersuchen. Die Grundlagen wurden durch die richtungsweisenden Arbeiten von DRIESS geschaffen, der im Jahr 2006 die Synthese eines stabilen kationischen N-heterocyclischen Silylens **7** beschrieben hat.<sup>[37-38]</sup> Vorangegangene Arbeiten, welche im Arbeitskreis durchgeführt worden sind, haben sich mit der Synthese eines kationischen N-heterocyclischen Carbens **8** auf Basis des Pyrimidins beschäftigt.<sup>[39]</sup> In Analogie zu Verbindung **8** sollen kationische NHCs **9** auf Basis des Triazins synthetisiert werden, um anschließend eine Aussage über die Einflüsse der positiven Ladung in den Bindungseigenschaften der Übergangsmetallkomplexe treffen zu können (Abb. 1.5).



**Abb. 1.5:** Motivation zur Darstellung kationischer NHCs auf Basis des Pyrimidins und des Triazins

Ein weiterer Weg zur Erschließung neuer elektronenarmer NHCs soll sich an vorangegangene Arbeiten von zahlreichen Arbeitsgruppen anschließen, bei denen sowohl die Reste an den Stickstoffatomen des NHC (Abb. 1.6, blau markiert),<sup>[40]</sup> als auch das Rückgrat des Imidazols durch elektronenziehende Gruppen verändert wurde (Abb. 1.6, rot markiert).<sup>[41-42]</sup> Durch die Einführung von elektronenziehenden Gruppen soll das NHC dahingehend modifiziert werden, dass eine Stabilisierung des Carben-Kohlenstoffatoms durch einen erhöhten  $\pi$ -Rückbindungsanteil des Metalls ermöglicht wird (s. Kapitel 4.2.5 und Kapitel 4.3.3). Neben den induktiven Effekten der elektronenziehenden Gruppen soll auch eine Modifikation des Grundgerüsts in Betracht gezogen werden, um dadurch mesomere Effekte in das System einfließen lassen zu können.

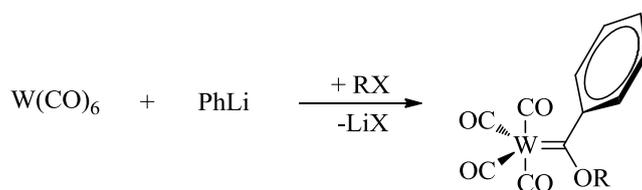


**Abb. 1.6:** Modifikationsmöglichkeiten Imidazol-basierter NHCs

## 2 Allgemeiner Teil

### 2.1 Historische Entwicklung der N-heterocyclischen Carbene

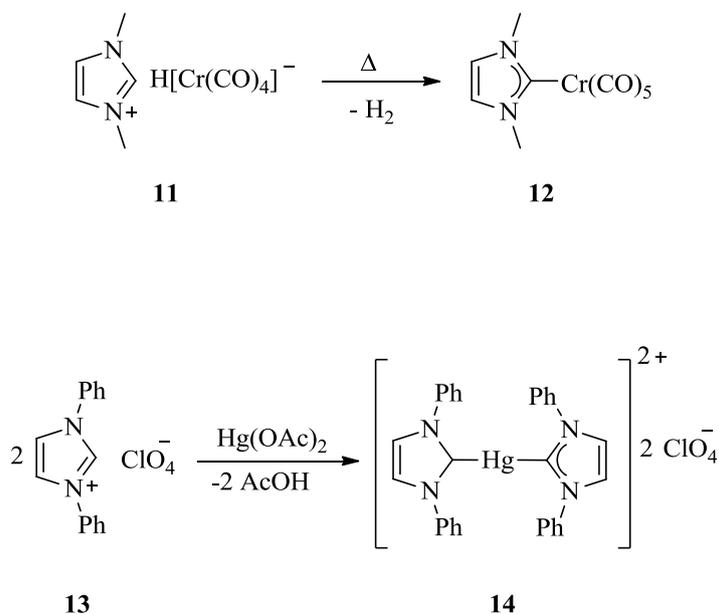
N-heterocyclische Carbene werden häufig mit dem Namen ARDUENGO verknüpft,<sup>[9]</sup> da seine Arbeiten Anfang der 90er Jahre maßgeblich dazu beigetragen haben, dass NHCs bis heute Gegenstand aktueller und intensiver Forschung sind. Seine Arbeiten konnten erfolgreich widerlegen, dass es sich bei Carbenen immer um reaktive, nicht isolierbare Zwischenstufen handeln muss. Im Gegenteil konnten sie sogar als freie Carbene in fester Form isoliert werden. Die Anfänge der Carbenchemie reichen jedoch bis in die 60er Jahre des letzten Jahrhunderts zurück. Bereits 1964 hat E.O. FISCHER das erste metallorganische Carben erfolgreich synthetisiert und isoliert.<sup>[43]</sup> Durch Umsetzung von Wolframhexacarbonyl mit Phyllithium und anschließender Reaktion mit einem Elektrophil ist es ihm gelungen die Verbindung **10** herzustellen, aus der sich später die Substanzklasse der Fischer-Carbene abgeleitet hat (s. Kapitel 2.3).



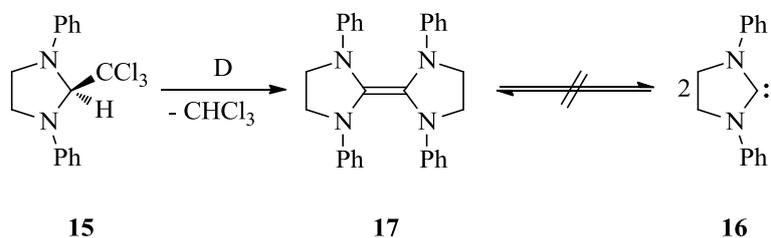
**10**

Wenige Jahre später publizierten fast zeitgleich ÖFELE und WANZLICK erste Carbenkomplexe auf Basis des Imidazols, wodurch das Zeitalter der N-heterocyclischen Carbene eingeleitet wurde. Ihnen blieb jedoch die Isolierung eines freien NHC vorenthalten. ÖFELE konnte dabei durch Erhitzen einer Lösung von **11** Wasserstoff eliminieren, woraufhin er den Chromkomplex **12** erhielt.<sup>[44]</sup> Es wurde vermutet, dass das delokalisierte  $\pi$ -System des Imidazolkerns maßgeblich für die Stabilisierung des intermediär auftretenden freien NHC verantwortlich ist.<sup>[45]</sup>

WANZLICK hingegen setzte das 1,3-Dimethylimidazolium-perchlorat **13** mit Quecksilber(II)-acetat um, wobei sich durch eine Säure-Base Reaktion des Imdiazoliumions mit dem Acetat das 1,3-Dimethylimidazolin-2-yliden bildete. Durch anschließende Koordination an Quecksilber(II) **14** konnte das *in situ* generierte Carben abgefangen werden.<sup>[46]</sup>

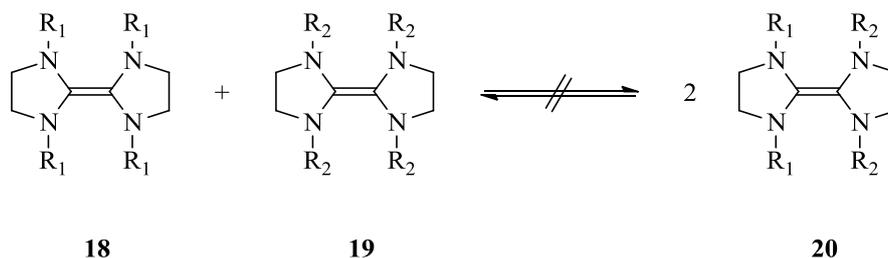


Ebenfalls hat WANZLICK schon 1960 gezeigt, dass Verbindung **15** beim Erwärmen einer  $\alpha$ -Eliminierung unterliegt, bei der Chloroform abgespalten und das NHC **16** gebildet wird, das aber nicht in monomerer Form stabil ist. Er postulierte, dass das NHC **16** mit seinem Dimer **17** im Gleichgewicht steht, was später auch als das „Wanzlick-Gleichgewicht“ bezeichnet wurde.<sup>[47]</sup>

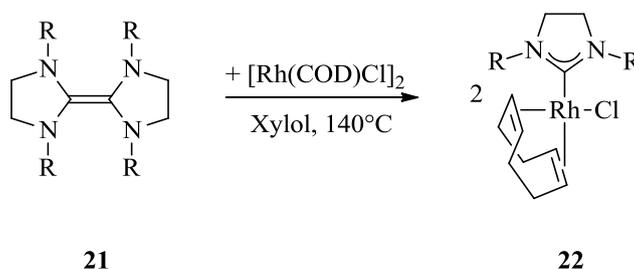


Später durchgeführte Kreuzmetatheseexperimente haben jedoch gezeigt, dass das „Wanzlick-Gleichgewicht“ vollständig auf der Seite des Carbendimers **17** liegt und demnach das Dimer **17** nicht mit seinem Monomer **16** im Gleichgewicht steht. LEMAL hat für diesen Beweis unterschiedlich substituierte Entetraamine **18** und **19** verwendet und sie gemäß der unten

dargestellten Austauschreaktion untersucht. Dabei hat er das gemischte Dimer **20** nicht auffinden können.<sup>[48]</sup>

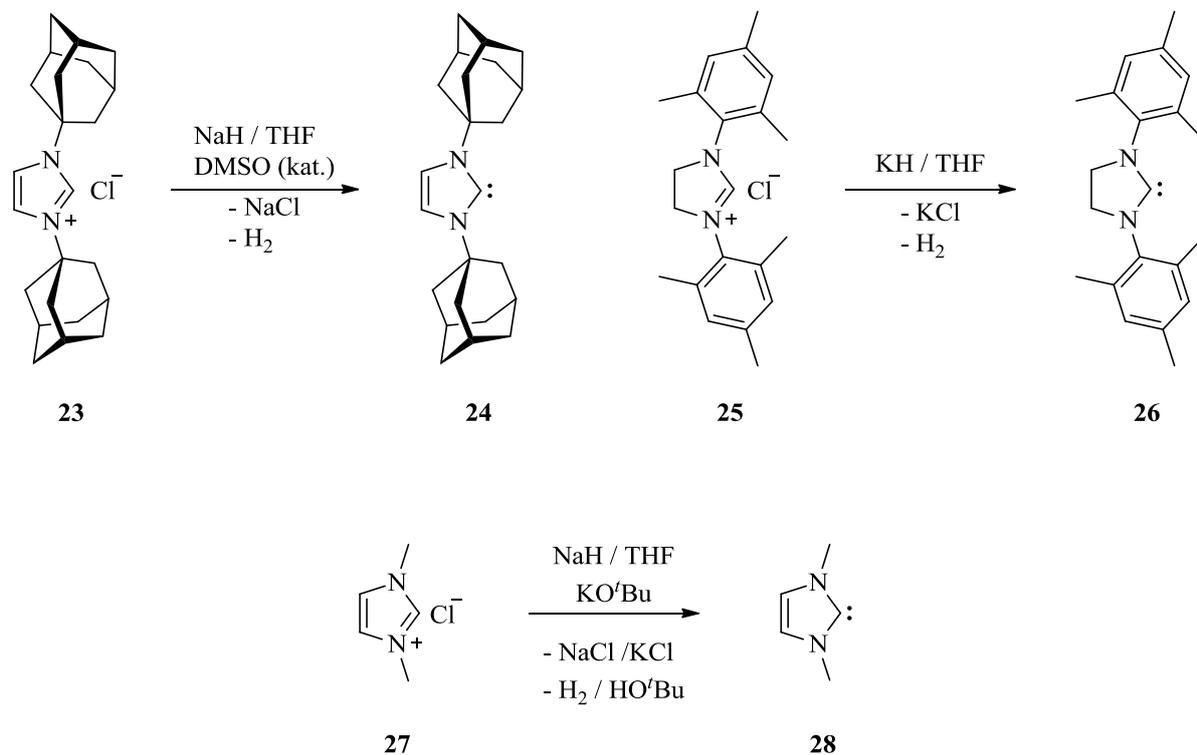


Zwischen den frühen 70er und den späten 80er Jahren hat sich die Arbeitsgruppe um LAPPERT intensiv mit der Koordinationschemie elektronenreicher Entetraamine des Typs **21** beschäftigt. Die Kernfrage bestand darin, ob sich die elektronenreiche Doppelbindung mit Hilfe verschiedener Übergangsmetallkomplexe spalten lässt, um dadurch Entetraamine als Quelle für diverse NHC-Übergangsmetallkomplexe nutzen zu können. Er zeigte, dass bei der Wahl eines geeigneten Übergangsmetallkomplexes eine große Anzahl unterschiedlicher d-Block Elemente in den verschiedensten Oxidationsstufen bereitwillig mit Entetraaminen unter Spaltung der Doppelbindung neue Komplexe bilden. Als Beispiel sei hier die Reaktion von **21** mit  $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$  genannt, woraus der Komplex **22** resultierte. Dabei hat LAPPERT nicht nur die Spaltung elektronenreicher Doppelbindungen untersucht, sondern auch eine weitreichende Folgechemie der jeweiligen NHC-Übergangsmetallkomplexe beschrieben.<sup>[49-50]</sup>



Wie anfangs erwähnt haben die bahnbrechenden Arbeiten von ARDUENGO endgültig die Ära der N-heterocyclischen Carbene eingeleitet. In einem eindrucksvollen Bericht im Jahre 1991 mit dem Titel „A Stable Crystalline Carbene“ beschreibt er die erfolgreiche Synthese und vollständige Strukturaufklärung mittels Einkristallstrukturanalyse des ersten frei isolierbaren NHC.<sup>[9]</sup> Hierzu wurde das 1,3-Diadamantylimidazoliumchlorid **23** mit Natriumhydrid unter Beihilfe einer katalytischen Menge DMSO deprotoniert. Eine besondere Eigenschaft spiegelt sich in der ausgeprägten thermischen Stabilität wider. Unter Ausschluss von Sauerstoff und Feuchtigkeit schmilzt **24** bei 240 °C ohne Zersetzung. Die voluminösen Adamantylreste

wurden dabei bewusst gewählt, um eine eventuelle spontane Dimerisierung zu unterbinden (s. Kapitel 2.2.2).



Kurze Zeit nach diesen herausragenden Leistungen war es erneut die Gruppe um ARDUENGO, welche zeigte, dass das aromatische  $\pi$ -System des Heteroaromaten nicht zwingend für eine Stabilisierung eines freien Carbens erforderlich ist,<sup>[51]</sup> und dass große aromatische Reste nicht unabdingbar sind, um Carbene in ihrer monomeren Form zu handhaben. Selbst das 1,3-Dimethylimidazolin-2-yliden **28** ist in monomerer Form über mehrere Tage bei tiefen Temperaturen stabil.<sup>[52]</sup>

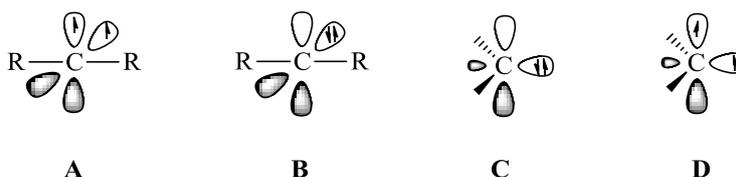
Neben den schon besprochenen NHCs wurden Anfang der 90er Jahre auch Carben-Analoga der höheren Homologen des Kohlenstoffs beschrieben. Der Arbeitsgruppe von HERMANN gelang die Synthese eines N-heterocyclischen Germylens<sup>[53]</sup>, gefolgt durch N-heterocyclische Silylene durch DENK, LAPPERT und später durch DRIESS.<sup>[37-38, 54-55]</sup> Im Jahr 1996 hat ALDER eindrucksvoll gezeigt, dass das Carben-Kohlenstoffatom nicht zwingend in einem heterocyclischen System eingebunden sein muss, und errichtete so ein Fundament für die Synthese weiterer zahlreicher acyclischer, stabiler NHCs.<sup>[56]</sup>

Die breite Masse an verschiedensten NHCs und ihrer Metallkomplexe werden seitdem in der Katalyse eingesetzt und auf ihre Eigenschaften und Effektivität hin untersucht. Die

Ergebnisse sind teilweise so herausragend, dass viele Systeme heute eine großindustrielle Anwendung genießen (s. Kapitel 2.6) und eine nennenswerte Konkurrenz zu den Phosphanen darstellen (s. Kapitel 2.5).

## 2.2 Elektronische Eigenschaften

Carbene beschreiben im Allgemeinen neutrale Moleküle mit einem divalenten Kohlenstoffatom, welches ein Elektronensextett besitzt. Die beiden nichtbindenden Elektronen können dabei entweder ungepaart in zwei verschiedenen Orbitalen vorliegen (Abb. 2.1, **A**, **D**), oder mit gepaarten Spin in einem Orbital (Abb. 2.1, **B**, **C**). Die lineare Form beruht dabei auf einem  $sp$ -hybridisiertem Carben-Kohlenstoffatom, wohingegen die gewinkelte Form durch ein  $sp^2$ -hybridisiertes Carben-Kohlenstoffatom zustande kommt.



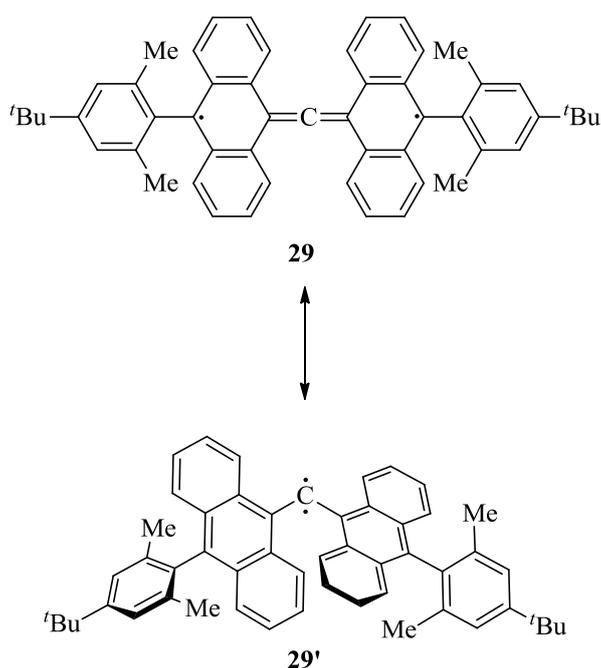
**Abb. 2.1:** Orbitalbesetzung bei Triplett- und Singulettcarbenen

In den meisten Fällen wird jedoch die gewinkelte Form einer höheren Bedeutung zugeschrieben. Bei dieser Geometrie können die beiden Elektronen durch den Singulett-Grundzustand beschrieben werden, bei dem sich die beiden Elektronen mit gepaartem Spin im  $sp^2$ -Hybridorbital befinden (Abb. 2.1, **C**), was zu einer  $\sigma$ -Geometrie führt. Gemäß der Hund'schen Regel sollte der Triplett-Grundzustand begünstigt sein (Abb. 2.1, **D**), bei dem ein Elektron im  $sp^2$ -Hybridorbital verbleibt und das andere Elektron ein  $p$ -Orbital, welches  $\pi$ -Symmetrie besitzt, populiert.

Heteroatome in direkter Nachbarschaft (Abb. 2.5, Kapitel 2.3.3) zum Carben-Kohlenstoffatom begünstigen den Singulett-Grundzustand, so dass es sich bei N-heterocyclischen Carbenen ausschließlich um Singulettcarbene handelt.<sup>[13]</sup>

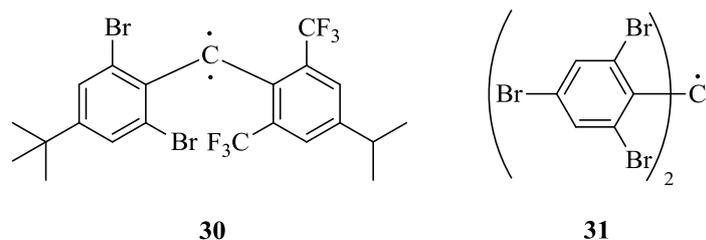
## 2.2.1 Triplettcarbene

In der Regel treten Triplettcarbene als reaktive Zwischenstufen auf, da sie durch ihren diradikalischen Charakter unter anderem sehr stark zu Dimerisierungsreaktionen neigen. Aufgrund ihrer hohen Reaktivität kann ihre Isolierung nur schwer bewerkstelligt werden. Durch die Verwendung von sterisch anspruchsvollen Resten wie in Verbindung **29** gezeigt, können solche Triplettcarbene unter Umständen für einige Zeit stabilisiert werden (Abb. 2.2).<sup>[57-58]</sup>



**Abb. 2.2:** Kinetische Stabilisierung eines Triplettcarbens durch Verwendung substituierter Anthracenylreste

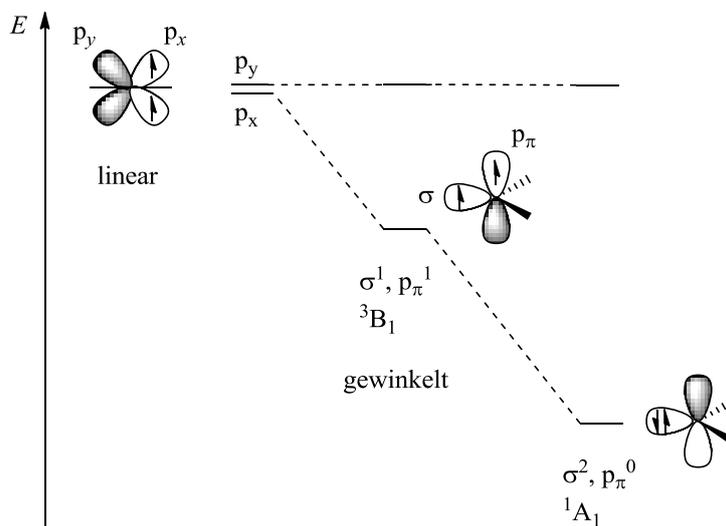
Neben der sterischen Abschirmung können auch elektronische Effekte die Lebensdauer von Triplettcarbenen erhöhen. KIRMSE hat an verschiedenen Derivaten des Triplett-Diphenylcarbens demonstriert, dass durch die Kombination von elektronenziehenden und elektronenschiebenden Gruppen eine deutliche Erhöhung der Langzeitstabilität erzielt werden kann.<sup>[59]</sup> Verbindung **30** zeigt dabei eine Halbwertszeit von neun Minuten, wohingegen für Verbindung **31** lediglich eine Halbwertszeit von einer Sekunde nachgewiesen wurde (Abb. 2.3).



**Abb. 2.3:** Stabilisierung des Triplett-Diphenylcarbens durch elektronenziehende und elektronenschiebende Gruppen

## 2.2.2 Singulettcarbene

Durch die Verwendung elektronenschiebender Heteroatome in direkter Nachbarschaft zum Carben-Kohlenstoffatom können stabile Singulett-Carbene erhalten werden, welche der allgemeinen Formel X-C-Y folgen. Die Substituenten X und Y spielen dabei eine entscheidende Rolle. Das Zusammenspiel von thermodynamischen und kinetischen Effekten wurde für NHCs eindrucksvoll von NOLAN und CAVALLO demonstriert.<sup>[60-61]</sup> Abb. 2.4 zeigt das Energieprofil der Grenzorbitale und die möglichen Elektronenkonfigurationen des Carben-Kohlenstoffatoms.



**Abb. 2.4:** Energieprofil der Grenzorbitale bei unterschiedlicher Elektronenkonfiguration

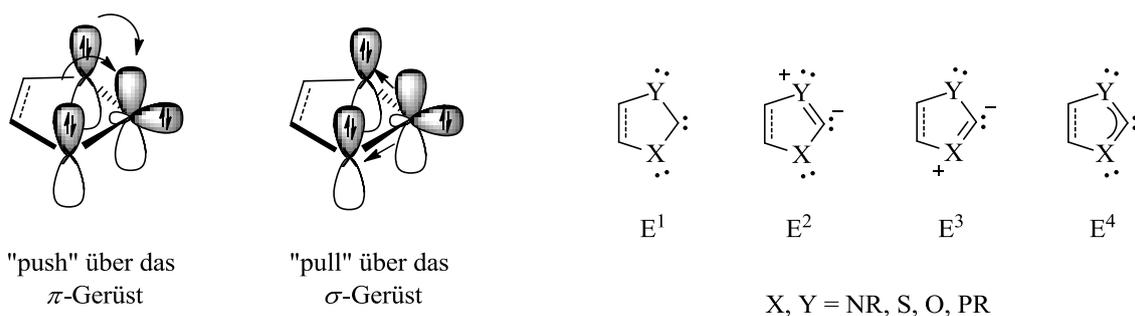
Wie bereits erwähnt ist die lineare Konfiguration als Extremfall anzusehen und in den meisten Fällen liegt eine gewinkelte Anordnung vor, bei der das Carben-Kohlenstoffatom  $sp^2$ -hybridisiert ist. Bei dem Wechsel von einem  $sp$ - zu einem  $sp^2$ -hybridisiertem Kohlenstoffatom

ändert sich die Lage des verbleibenden p-Orbitals praktisch nicht, wodurch zwei verschiedene Elektronenkonfigurationen in der gewinkelten Form denkbar wären. Auf der einen Seite können die beiden verbleibenden Elektronen die beiden Orbitale mit parallelem Spin besetzen, wodurch ein Triplett-Grundzustand ( $^3B_1$ ) erzielt wird. Auf der anderen Seite befinden sich im Singulett-Grundzustand die beiden Elektronen mit antiparallelem Spin im  $\sigma$ -Orbital ( $^1A_1$ ) und das  $\pi$ -Orbital verbleibt leer.

Im Gegensatz zu den Triplett-Carbenen, die einen diradikalischen Charakter aufweisen, zeigen Singulett-Carbene aufgrund des Singulett-Grundzustandes amphiphile Eigenschaften. Theoretische Rechnungen von HOFFMANN haben gezeigt, dass ein Energieunterschied von 2 eV zwischen dem  $\sigma$ -Orbital und dem  $\pi$ -Orbital notwendig ist, um einen stabilen Singulett-Grundzustand ( $^1A_1$ ) zu gewährleisten. Ist jedoch der Energieunterschied kleiner als 1.5 eV, so wird der Triplett-Grundzustand ( $^3B_1$ ) bevorzugt.<sup>[13, 62]</sup>

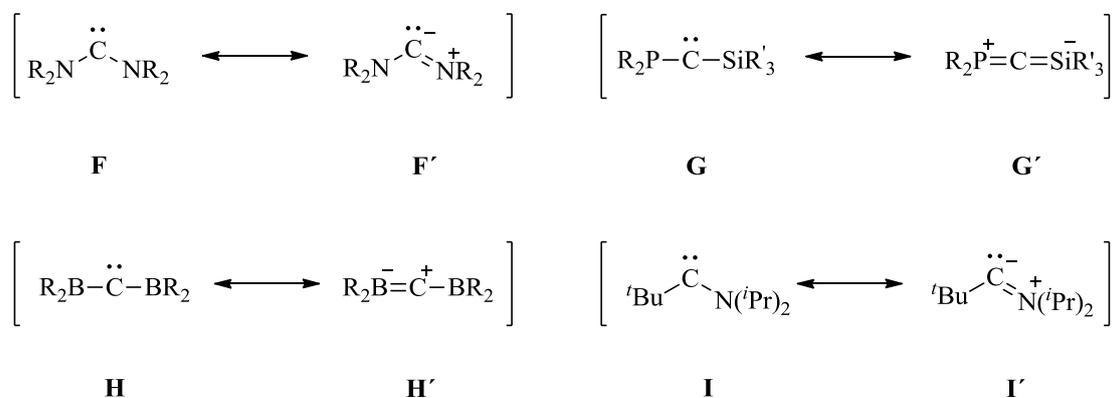
### 2.2.3 Stabilisierung heterocyclischer Carbene

Die Multiplizität des Grundzustandes wird durch die Substituenten X und Y bestimmt, die durch mesomere und induktive Effekte mit dem Carben-Kohlenstoffatom in Wechselwirkung treten. Dieser thermodynamische Effekt wird „push-pull Effekt“ genannt und ist maßgeblich verantwortlich für die Stabilität von NHCs und anderen Singulettcarbenen (Abb. 2.5). Im Falle der NHCs treten die freien Elektronenpaare der Stickstoffatome über das  $\pi$ -System mit dem unbesetzten  $p_\pi$ -Orbital in Wechselwirkung (+M-Effekt), wodurch der Elektronenmangel des  $p_\pi$ -Orbitals ausgeglichen wird, was eine Herabsetzung der Elektrophilie des Carbenzentrums zur Folge hat. Begleitend dazu sind die elektronegativeren Stickstoffatome in der Lage, über den negativen induktiven Effekt (-I-Effekt) das besetzte  $\sigma$ -Orbital energetisch abzusenken. Der daraus resultierende höhere HOMO–LUMO Abstand ist für die Stabilisierung des Singulett-Grundzustandes verantwortlich. Bedingt durch diese Orbitalwechselwirkung nehmen Singulettcarbene mit zwei  $\pi$ -Donor- $\sigma$ -Akzeptor-Substituenten eine gewinkelte Geometrie ein. Die Darstellung durch eine zwitterionische Struktur führt zu einer formalen negativen Ladung am Carben-Kohlenstoffatom (Abb. 2.6,  $F'$ ), wodurch die nukleophilen Eigenschaften von NHCs ersichtlich werden (Abb. 2.5,  $E^2$  bzw.  $E^3$ ).



**Abb. 2.5:** Konzept des Push-Pull Effektes und die Resonanzstrukturen heterocyclischer Fünfringcarbene

Durch die Verwendung eines  $\pi$ -Akzeptor- und eines  $\pi$ -Donor-Substituenten können ebenfalls stabile Singulettcarbene dargestellt werden, bei denen das Carben-Kohlenstoffatom linear umgeben ist. Als Beispiel seien hier die Phosphinosilylcarbene  $((R_2N)_2P-C-SiR_3)$  zu nennen, welche auf die Arbeiten von BERTRAND zurückgeführt werden können<sup>[63-64]</sup>. Aufgrund des „push-pull-Effektes“ liegen diese in einer Allenstruktur vor (Abb. 2.6, **G'**), bei der das Carben-Kohlenstoffatom keine formale Ladung trägt. Eine formal positive Ladung am Carben-Kohlenstoffatom wird bei der Verwendung von zwei  $\pi$ -Akzeptor- $\sigma$ -Donor-Substituenten beobachtet.



**Abb. 2.6:** Verschiedene mesomere Grenzformeln unterschiedlicher Singulettcarbene

Diese Art der Stabilisierung tritt unter anderem bei den Diborylcarbenen auf, bei denen das Carben-Kohlenstoffatom elektrophilen Charakter besitzt (Abb. 2.6, **H'**).<sup>[12]</sup> Singulettcarbene können auch durch die Verwendung von nur einem Substituenten stabilisiert werden. Dabei befindet sich neben dem Substituenten in weiterer Nachbarschaft zum Carben-Kohlenstoffatom ein weiteres Kohlenstoffatom, das nicht in Wechselwirkung mit den Orbitalen des Carben-Kohlenstoffatoms treten kann. Ein typisches Beispiel für derartige stabilisierte Singulett-Carbene bilden die Alkylamino- und die cyclischen Alkylaminocarbene

(Abb. 2.6, I') (CAACs), welche ebenfalls aus den Arbeiten von BERTRAND hervorgegangen sind.<sup>[63]</sup> Sie zeichnen sich durch ihre hohe Reaktivität aus und sind in der Lage kleine Moleküle wie Wasserstoff, Ammoniak oder Kohlenmonoxid zu aktivieren.<sup>[65-66]</sup>

Neben den oben aufgeführten Möglichkeiten, Singulettcarbene thermodynamisch zu stabilisieren, spielen kinetische Aspekte ebenfalls eine wichtige Rolle, da NHCs häufig (s. Kapitel 2.1) zur Dimerisierung neigen. Mit Hilfe von sterisch anspruchsvollen Substituenten an den Stickstoffatomen soll eine repulsive Wechselwirkung der Substituenten eine Dimerisierung unterdrücken. Die Tendenz zur Dimerisierung ist jedoch bei den gesättigten Imidazolidin-2-ylidenen, unter Bildung gesättigter Entetraamine (s. Kapitel 2.1), stärker ausgeprägt als bei den ungesättigten Imidazolin-2-ylidenen.

### 2.3 Vergleich von NHCs mit Fischer- und Schrock-Carbenen

Komplexe mit Carbenliganden wurden in der metallorganischen Chemie bisher in zwei Klassen unterteilt, die nach ihren Entdeckern als Fischer-<sup>[43]</sup> oder Schrock-Carbene<sup>[67]</sup> bezeichnet werden. Der Unterschied spiegelt sich in ihrer Reaktivität und dem jeweils verwendeten Übergangsmetall wider. Fischer-Carbene werden an Übergangsmetallen in niedrigen Oxidationsstufen generiert, an denen weitere  $\pi$ -Akzeptorliganden gebunden sind und das Carben-Kohlenstoffatom von einem  $\pi$ -Donorsubstituenten stabilisiert wird. Daraus resultiert, dass das Carben-Kohlenstoffatom partiell positiv geladen ist und daher elektrophilen Charakter besitzt. Im Gegensatz dazu werden Schrock-Carbene an frühen Übergangsmetallen in hohen Oxidationsstufen generiert. Am Metall sind weitere  $\pi$ -Donorsubstituenten gebunden, aber am Carben-Kohlenstoffatom befinden sich lediglich weitere Kohlenstoff-Substituenten. Demnach verhalten sich Schrock-Carbene am Carben-Kohlenstoffatom nukleophil. Die Tabelle 2.1 illustriert vergleichend die Unterschiede der beiden Klassen metallorganischer Carbene.

Ausgehend von den Eigenschaften der Fischer- und Schrock-Carbenkomplexen bilden NHC-Metallkomplexe eine neue Klasse der metallorganischen Carbenkomplexe und können keiner der beiden bestehenden Klassen eindeutig zugeordnet werden. Zwar werden NHCs ähnlich wie die Fischer-Carbene auch durch Heteroatome stabilisiert, allerdings zeigen freie Carbene

gemäß der möglichen mesomeren Grenzformeln  $E^2$  bzw.  $E^3$  (Abb. 2.5) einen nukleophilen Charakter. Ein weiterer entscheidender Unterschied liegt in der Art, wie das jeweilige Carben hergestellt wird.

**Tabelle 2.1:** Vergleichende Übersicht zu Fischer- und Schrock-Carbene[n]<sup>[68]</sup>

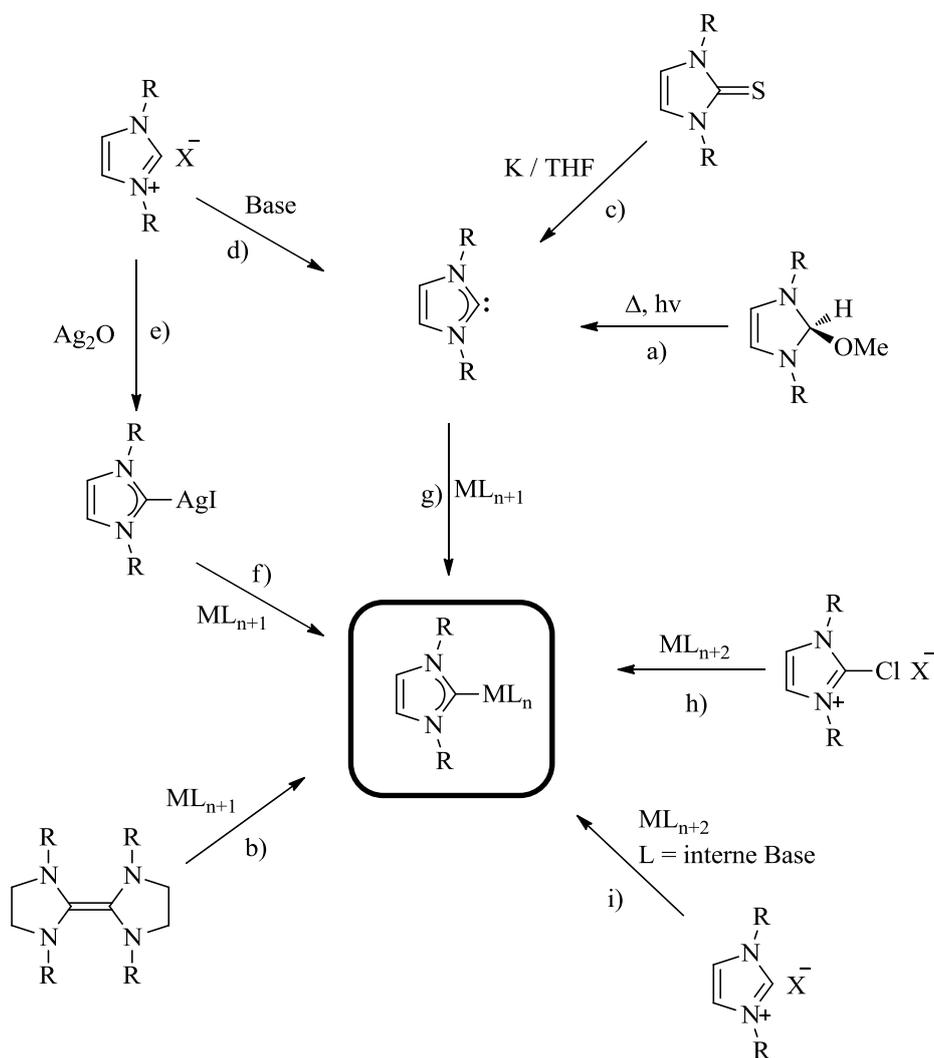
	Fischer-Carbene	Schrock-Carbene
Substituenten am Carben-C	meistens ein Heteroatom (O, N, S), aber auch Aryl $\pi$ -Donor-Substituent	C-Alkyl, H-Atom kein $\pi$ -Donorcharakter
Oxidationsstufe des Metalls	niedrig	hoch
weitere Metall-Liganden	$\pi$ -Akzeptorliganden, CO	unter anderem Cp
Metall-Carben-Rückbindung	schwach	stark
Reaktivität des Carben-C's	elektrophil	nukleophil
Beispiel	$(OC)_5W=C \begin{matrix} OMe \\ \diagup \\ Ph \end{matrix}$	$(C_5H_5)_2Ta \begin{matrix} Me \\ \diagup \\ =CH_2 \end{matrix}$

Sowohl Fischer-, als auch Schrock-Carbene werden direkt am Metall synthetisiert, wohingegen NHCs auch in freier Form dargestellt werden können. Ein Vergleich ist insofern schwierig, als dass metallgebundene NHC-Liganden keine ausgeprägten nukleophilen oder elektrophilen Eigenschaften aufweisen, da die  $M-C_{\text{Carben}}$  Bindung als besonders stabil angesehen wird. Im Gegensatz zu den Schrock-Carbene[n] wurde in NHCs ein  $\pi$ -Rückbindungsanteil vom Metall zum Carben-Kohlenstoffatom lange Zeit als vernachlässigbar angesehen (s. Kapitel 1).

## 2.4 Darstellungsmöglichkeiten von NHC-Metallkomplexen

In der Regel werden NHCs durch Deprotonierung aus ihren Imidazoliumsalzen mit Hilfe starker organischer Basen (z.B. NaH, KO<sup>t</sup>Bu, <sup>n/s/t</sup>BuLi, LDA, Li/Na/K-HMDS) generiert und anschließend durch Zugabe ausgewählter Metallkomplexe abgefangen (Abb. 2.7, d) und g)). Neben der von ÖFELE beschriebenen  $\alpha$ -Eliminierung von Chloroform aus Verbindung **15** hat ENDERS durch thermische  $\alpha$ -Eliminierung im Hochvakuum NHCs aus 2-Alkoxyimidazolinen erzeugt (Abb. 2.7, a)).<sup>[69]</sup>

Eine weitere elegante Methode um NHC-Übergangsmetallkomplexe zu erhalten, ist die Verwendung von Metallkomplexen, bei denen der Ligand bereits als interne Base fungiert. Bei diesen Liganden kann es sich um Acetat<sup>[70-71]</sup>, Alkoholat<sup>[72]</sup> oder Hydrid<sup>[25, 44]</sup> handeln (Abb. 2.7, i)). LIN hat über diesen Weg mit Hilfe von Silber(I)oxid die korrespondierenden NHC-Silberkomplexe dargestellt. Die Besonderheit dieser Methode wird darin begründet, dass das NHC anschließend auf weitere Metalle transmetalliert werden kann,<sup>[73-74]</sup> sehr gute Ausbeuten erzielt werden und die Reaktionsbedingungen mild gewählt werden können (Abb. 2.7, e) und f)).



**Abb. 2.7:** Unterschiedliche Darstellungsmöglichkeiten von NHC-Übergangsmetallkomplexen

Neben der von LAPPERT aufgezeigten Methode NHC-Übergangsmetallkomplexe aus elektronenreichen Entetraaminen zu erhalten (Abb. 2.7, b)), führt auch die von KUHN beschriebene Syntheseroute zu NHCs und ihren Metallkomplexen. Dabei wird von cyclischen Thioharnstoffderivaten ausgegangen, die mit Hilfe von flüssigem Kalium in siedendem THF

zu den entsprechenden NHCs reduziert werden (Abb. 2.7, c)).<sup>[75]</sup> Durch die Verwendung von 2-Chlorimidazoliumsalzen gelingt nach einer oxidierenden Addition an geeignete Übergangsmetallkomplexe ebenfalls die Darstellung unterschiedlicher NHC-Metallkomplexe. An dieser Stelle sei die Gruppe von FÜRSTNER erwähnt, welche zahlreiche Übergangsmetallkomplexe ausgehend von  $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$  und  $[\text{Ni}(\text{COD})_2]/\text{PPh}_3$  über diese Route herstellen konnten (Abb. 2.7, h)). Dabei wurden neben den bereits genannten 2-Chlorimidazoliumsalzen auch 2-Chloramidiniumsalze als Carbenvorläufer verwendet.<sup>[76-77]</sup> Eine eher exotische Methode zur Carbenerzeugung wurde 1996 von HERMANN beschrieben. Dort erörterten sie, dass Deprotonierungen in flüssigem Ammoniak um ein vielfaches schneller ablaufen und auch thermisch-labile Systeme auf diese Weise erstmals erfolgreich dargestellt wurden.<sup>[19]</sup>

Neben diesen zahlreichen Methoden NHC-Metallkomplexe darzustellen, gibt es ebenso viele Syntheserouten für die unterschiedlichsten Carbenvorläufer. An dieser Stelle soll auf einen Übersichtsartikel mit dem Titel „Synthetic Routes to N-Heterocyclic Carbene Precursors“ verwiesen werden, der im Jahre 2011 von CÉSAR in *Chemical Reviews* veröffentlicht worden ist.<sup>[15]</sup>

## 2.5 Vergleich zwischen NHC-Liganden und Phosphan-Liganden

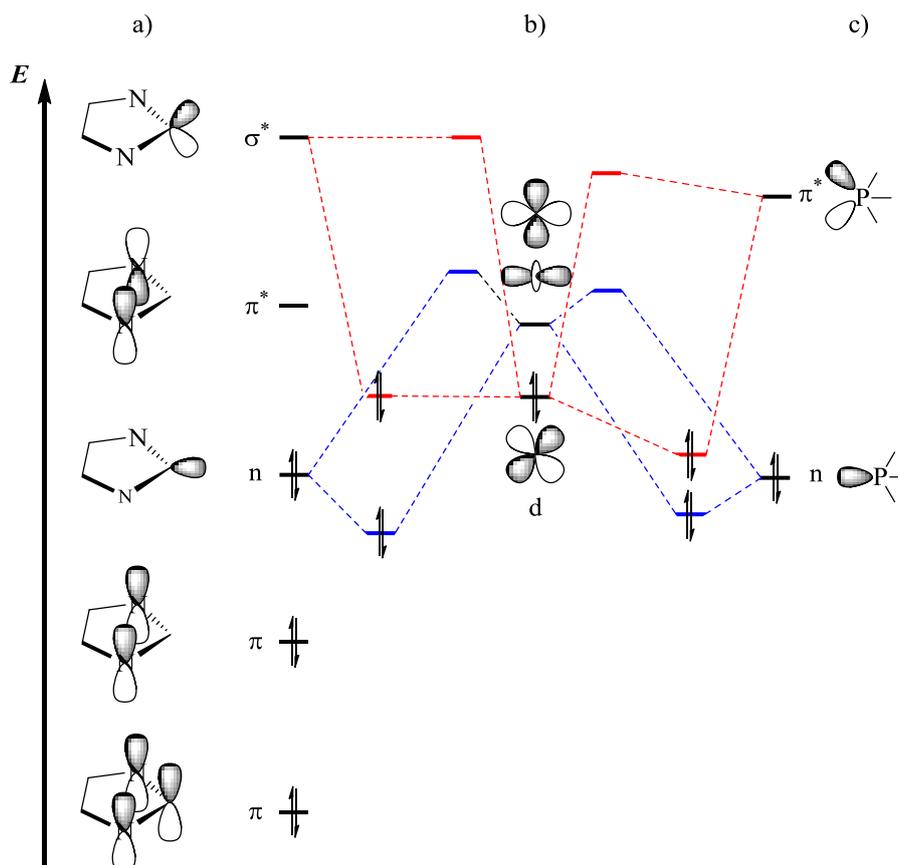
Seit ihrer Entdeckung wird stetig versucht, das breite Anwendungsfeld der Phosphane auf das der NHCs zu übertragen. Aufgrund ihres Elektronenreichtums und ihrer Eigenschaft als gute  $\sigma$ -Donoren mit Übergangsmetallen stabile Komplexe zu bilden, haben sich die NHCs heute als ernstzunehmende Konkurrenz für die tertiären Phosphane in der homogenen Katalyse etabliert. Beispielsweise zeigen viele NHCs stärker ausgeprägte  $\sigma$ -Donoreigenschaften als das basische Tris-*tert.*-Butylphosphan.<sup>[78]</sup> Ein wesentlicher Unterschied zwischen den beiden Liganden-Klassen wird darin begründet, dass die NHC-Metallkomplexe im Vergleich zu den jeweiligen verwendeten Phosphan-Metallkomplexen weniger empfindlich gegenüber Luftsauerstoff und Feuchtigkeit sind,<sup>[70, 79]</sup> und wie bereits eingangs erwähnt, zeigen NHCs eine große Toleranz gegenüber den unterschiedlichsten Metallen, woraus sich eine weitreichende strukturelle Vielfalt ableiten lässt. Phosphan-Metallkomplexe sind außerdem nicht überaus stabil gegenüber Ligandendissoziation, wodurch bei vielen Reaktionen ein

Überschuss an Ligand notwendig ist. Im Gegensatz dazu steht die stabile Metall-Ligand-Bindung der NHC-Metallkomplexe, die teilweise sogar dazu in der Lage ist, einen *trans*-ständigen Phosphan-Ligand zu stabilisieren.<sup>[80]</sup> Im Folgenden sollen sowohl die Gemeinsamkeiten als auch die Unterschiede von NHC- und Phosphan-Liganden bezüglich ihrer elektronischen und sterischen Eigenschaften beschrieben werden.

### 2.5.1 Bindungseigenschaften in Übergangsmetallkomplexen

Die Spannbreite der  $\sigma$ -Donorstärke bei den Phosphan-Metallkomplexen reicht von einer sehr starken Bindung im Falle des basischen Triscyclohexylphosphans bis hin zu einer schwachen Bindung im Falle der wenig Lewis-basischen Phosphite. Die schwache  $\sigma$ -Donorbindung bei Phosphortrifluorid wird durch einen erhöhten  $\pi$ -Rückbindungsanteil ausgeglichen. Abb. 2.8 zeigt eine vergleichende Darstellung der Grenzorbitale von NHCs und Phosphanen und ihre Wechselwirkung mit den d-Orbitalen eines Übergangsmetalls.

Ähnlich wie bei den Phosphanen, kann auch das HOMO der NHCs mit einem leeren d-Orbital des Metalls wechselwirken (blau markiert). Gemäß der MO-Theorie führt dies zu einer bindenden und einer antibindenden Wechselwirkung, wobei der Energiegewinn für die bindende Wechselwirkung sowohl für die NHCs als auch für die Phosphane ähnlich groß ist. Die Wechselwirkung wird auch als  $\sigma$ -Hinbindung vom jeweiligen Liganden zum Metall bezeichnet. Ein unterschiedliches Verhalten wird bei der rot markierten Wechselwirkung deutlich, bei der im Falle der Phosphane ein besetztes d-Orbital des Metalls mit dem leeren  $\pi^*$ -Orbital (in diesem Fall das LUMO) der Phosphane wechselwirken kann, was ebenfalls zu einem Energiegewinn führt. Dieses Zusammenspiel aus  $\sigma$ -Donor- und  $\pi$ -Akzeptorwechselwirkung beschreibt die Stabilität der Metall-Phosphan-Bindung. Abb. 2.8 zeigt deutlich, dass eine  $\pi$ -Rückbindung für die NHCs keinen Energiegewinn liefert. Aufgrund der Orbitalgeometrien steht das energetisch günstigere  $\pi^*$ -Orbital (in diesem Fall das LUMO) nicht für eine Rückbindung vom Metall zu Verfügung, weil dort die Orbitalkoeffizienten auf den Stickstoffatomen lokalisiert sind.



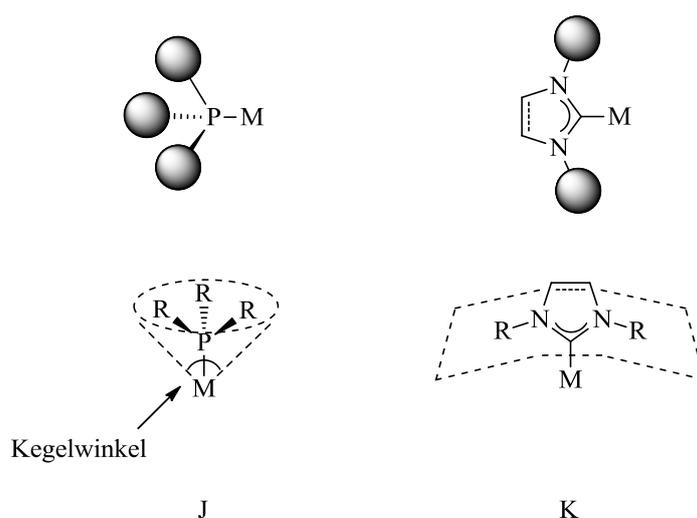
**Abb. 2.8:** Vergleichende Darstellung der Grenzorbitalwechselwirkung in NHCs (a) und tertiären Phosphanen (c) mit den d-Orbitalen eines Übergangsmetalls (b)<sup>[79]</sup>

Das  $\sigma^*$ -Orbital (in diesem Fall das LUMO+1) besitzt die notwendige Symmetrie für eine Orbitalüberlappung mit einem besetzten d-Orbital, gestattet jedoch aufgrund der energetisch ungünstigen Lage keine ausgeprägte Wechselwirkung und demnach auch keinen nennenswerten Energiegewinn. Somit lässt sich zusammenfassen, dass  $\pi$ -Wechselwirkungen in NHC-Metallkomplexen im Allgemeinen keinen nennenswerten Einfluss haben und die Stabilität der NHC-Metall-Bindung auf die  $\sigma$ -Donorstärke des jeweiligen NHC beruht. Trotz der fehlenden  $\pi$ -Rückbindung vom Metall zum NHC zeichnen sich die meisten NHCs, verglichen mit den elektronenreichsten Phosphanen, durch eine deutlich stabilere Metall-Ligand-Bindung aus. Dieses Phänomen konnte von NOLAN durch kalorimetrische Bestimmungen der Bindungsdissoziationsenergien belegt werden.<sup>[78]</sup>

## 2.5.2 Vergleich der sterischen Parameter

NHCs und Phosphane unterscheiden sich nicht nur in ihren elektronischen Eigenschaften, sondern auch in ihrer räumlichen Struktur. Daraus resultieren unterschiedliche Einflüsse ihrer Substituenten in der Koordinationssphäre des Metalls. Bei den Phosphanen zeigen die Substituenten kegelförmig vom Phosphoratom weg und die Basizität des Liganden kann durch die Wahl der Substituenten für das jeweilige Phosphan eingestellt werden. Daher nimmt die Wahl der Substituenten einen Einfluss auf die elektronischen und sterischen Eigenschaften, wodurch sich maßgeschneiderte Liganden darstellen lassen. Der Raumanpruch des Liganden wird durch den Tolman'schen Kegelwinkel ausgedrückt, welcher sich von  $180^\circ$  (Tris-*tert.*-butylphosphan), bis hin zu  $87^\circ$  (Triphenylphosphan) erstreckt.<sup>[81-82]</sup> In der Literatur werden auch Kegelwinkel jenseits der  $180^\circ$  beschrieben. Der Nachteil des Tolman'schen Kegelwinkels ist, dass dieses Konzept nur auf phosphanartige Liganden angewendet werden kann.

Bei den NHCs sind die Substituenten an den Stickstoffatomen zum Metall hin gerichtet und legen sich wie eine Art Schirm um das Metallzentrum, wodurch die Koordinationssphäre des Metalls beeinflusst wird. Hier spielen elektronische Veränderungen am Carben-Kohlenstoffatom durch die Variation des sterischen Anspruchs der jeweiligen Substituenten eine untergeordnete Rolle (Abb. 2.9).



**Abb. 2.9:** Geometrie und Gegenüberstellung des Raumanpruches von Phosphanen (J) und NHCs (K)

Um den Raumspruch verschiedener Liganden miteinander vergleichen zu können haben NOLAN und CAVALLO die Methode des „verdeckten Volumens“ ( $\% V_{\text{Bur}}$ ) entwickelt.<sup>[83-84]</sup> Bei dieser Methode wird der prozentuale Volumenanteil des jeweiligen Liganden berechnet, den dieser von einer um ein Metall gelegten Kugel einnimmt. Mit diesem Konzept können verschiedene Liganden-Klassen miteinander verglichen werden (Abb. 2.10). NOLAN zeigte mit diesem System, dass NHCs einen größeren Raumspruch aufweisen, als das voluminöse Tris-*tert.*-butylphosphan. Ebenfalls waren es NOLAN und CAVALLO, die einen Zusammenhang zwischen den Bindungsdissoziationsenergien und dem sterischen Anspruch der Liganden herstellen konnten. Sie haben außerdem zeigen können, dass die Reaktivität der NHCs maßgeblich vom sterischen Anspruch der Substituenten abhängt. Diese Ergebnisse wurden 2008 von CABEZA untermauert, der die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Reaktion von unterschiedlich substituierten Imidazolin-2-ylidenen mit  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$  untersucht hat.<sup>[60, 85]</sup>

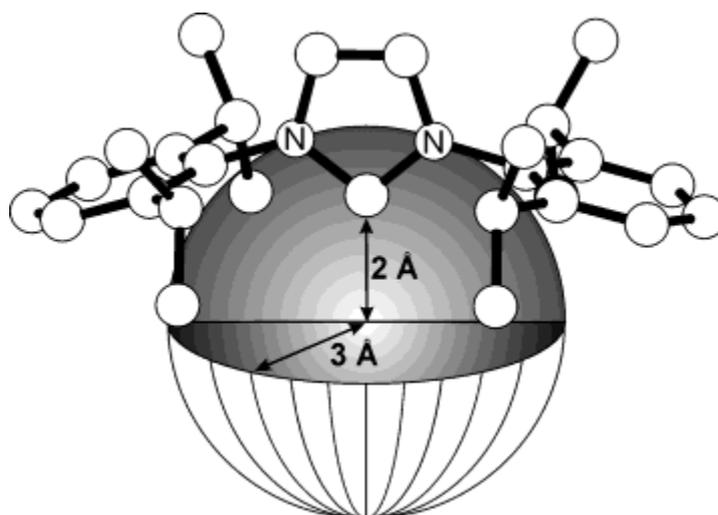
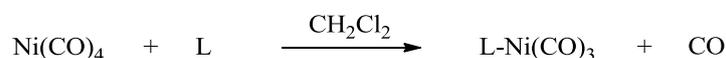


Abb. 2.10: Konzept des verdeckten Volumens  $\% V_{\text{Bur}}$  nach NOLAN und CAVALLO<sup>[84]</sup>

### 2.5.3 Quantifizierung der Bindungseigenschaften von NHC- und Phosphan-Liganden

Der TEP-Wert (Tolman Electronic Parameter) ist ein von TOLMAN entwickeltes und populär gemachtes Modell, welches sich aus den grundlegenden Arbeiten von STROHMEIER und MÜLLER<sup>[86]</sup> sowie BIGORGNE<sup>[87]</sup> ableiten lässt. Liganden lassen sich mit Hilfe dieses Parameters bezüglich ihrer  $\sigma$ -Donorfähigkeit in Übergangsmetallkomplexen quantifizieren. Diese Methode nutzt die Tatsache, dass die  $\sigma$ -Donorstärke eines Liganden sich nicht nur auf

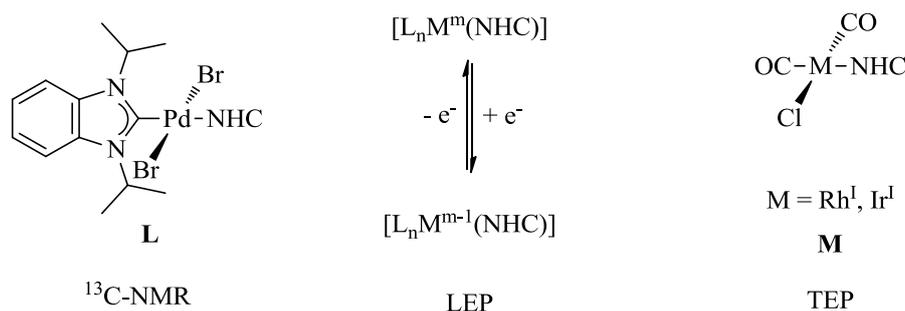
das Metallzentrum, sondern auch auf das  $\pi^*$ -Orbital eines metallkoordinierten CO-Liganden auswirkt. Dazu hat TOLMAN eine Reihe von Komplexen des Typs  $L-Ni(CO)_3$  hergestellt und IR-spektroskopisch untersucht. Dabei entspricht der TEP-Wert der asymmetrischen  $A_1$ -Streckschwingung ( $\nu_{CO}$ ), aus der sich das Maß der elektronendonierenden Fähigkeit des jeweiligen Liganden ableiten lässt. Jedoch hat TOLMAN schon damals darauf hingewiesen, dass eine Erhöhung des TEP-Wertes und der damit einhergehenden reduzierten Elektronendichte am Nickelatom, nicht eindeutig einer schwächeren  $\sigma$ -Donorstärke oder einer erhöhten  $\pi$ -Akzeptorfähigkeit des jeweiligen Liganden zuzuschreiben ist,<sup>[82]</sup> sondern sich als Resultat beider Faktoren gemeinsam ergibt. Tabelle 2.2 zeigt eine Auswahl typischer Phosphan-Liganden und ihrer TEP-Werte.



**Tabelle 2.2:** Frequenzen der  $A_1(\nu_{CO})$  Streckschwingung in  $L-Ni(CO)_3$  in  $CH_2Cl_2$

Ligand	$A_1(\nu_{CO}) [cm^{-1}]$
$P(tBu)_3$	2056.1
$PCy_3$	2056.4
$PPh_3$	2068.9
$P(OEt)_3$	2076.3
$P(OPh)_3$	2085.3
$PF_3$	2110.8

Dieses Konzept wird heute für die Untersuchung der  $\sigma$ -Donorstärke von NHC-Liganden verwendet. Jedoch geht man aufgrund einer erhöhten Toxizität und Instabilität nicht mehr von Nickelkomplexen aus, sondern verwendet für die elektronische Betrachtung der NHC-Liganden quadratisch-planare Komplexe des Typs  $L-M(CO)_2Cl$  (**M**) ( $M = Rh, Ir$ ) (Abb. 2.11). Durch ausgezeichnete Referenzstudien von NOLAN<sup>[88]</sup> und CRABTREE<sup>[89]</sup> können durch lineare Regression der  $\tilde{\nu}_{CO}$ -Werte die TEP-Werte berechnet werden. Zusätzlich hat PLENIO<sup>[40]</sup> einen Zusammenhang zwischen den  $\tilde{\nu}_{CO}$ -Werten der Rhodium- und Iridium-Komplexen hergestellt, woraus die Regressionsgleichungen für die Berechnung der TEP-Werte aus den  $L-M(CO)_2Cl$  ( $M = Rh, Ir$ ) resultieren (Tabelle 2.3). Dabei ist jedoch zu beachten, dass der TEP-Wert maßgeblich von dem Lösungsmittel abhängt in dem das jeweilige IR-Spektrum aufgenommen wurde (s. Kapitel 4.3.3).<sup>[14]</sup>



**Abb. 2.11:** Methoden zur Bestimmung der  $\sigma$ -Donorstärke von NHC-Liganden

Alternativ können TEP-Werte auch quantenmechanisch berechnet werden, wodurch Aussagen über Systeme getroffen werden können, welche experimentell noch nicht zugänglich sind.<sup>[90-91]</sup> Die Güte der quantenmechanischen Rechnungen wurden durch Vergleiche mit experimentellen Daten bekräftigt.

**Tabelle 2.3:** Regressionsgleichungen für die Bestimmung der TEP-Werte<sup>[14]</sup>

M zu M	Regressionsgleichung
Ir zu Ni	$\text{TEP} [\text{cm}^{-1}] = 0.8475 \tilde{\nu}_{\text{CO}}^{\text{av/Ir}} [\text{cm}^{-1}] + 336.2 [\text{cm}^{-1}]$
Rh zu Ni	$\text{TEP} [\text{cm}^{-1}] = 0.8001 \tilde{\nu}_{\text{CO}}^{\text{av/Rh}} [\text{cm}^{-1}] + 420.0 [\text{cm}^{-1}]$
Rh zu Ir	$\tilde{\nu}_{\text{CO}}^{\text{av/Ir}} [\text{cm}^{-1}] = 0.9441 \tilde{\nu}_{\text{CO}}^{\text{av/Rh}} [\text{cm}^{-1}] + 98.9 [\text{cm}^{-1}]$
Ir zu Rh	$\tilde{\nu}_{\text{CO}}^{\text{av/Rh}} [\text{cm}^{-1}] = 1.0356 \tilde{\nu}_{\text{CO}}^{\text{av/Ir}} [\text{cm}^{-1}] - 56.9 [\text{cm}^{-1}]$

Dieses theoretische Konzept wird seit jüngster Zeit dazu verwendet, eine Aussage über die  $\pi$ -Rückbindungsfähigkeiten von NHC-Liganden in Übergangsmetallkomplexen zu treffen. Darauf soll in Kapitel 3.1 näher eingegangen werden, da dies Bestandteil der vorliegenden Arbeit ist.

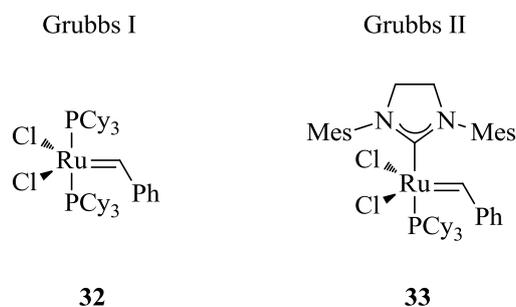
Eine weitere Methode zur Quantifizierung der  $\sigma$ -Donorstärke von NHC-Liganden kann mit Hilfe des elektronischen Parameters nach LEVER (LEP) durchgeführt werden (Abb. 2.11). Dabei werden die elektrochemischen  $E_0$ -Werte von Redoxpaaren unterschiedlicher  $\text{Ru}^{\text{III}}/\text{Ru}^{\text{II}}$ -Komplexe mit NHC-Liganden bestimmt, woraus später die LEP-Werte berechnet werden können. Diese Methode spielt jedoch eine weitgehend untergeordnete Rolle.<sup>[92-94]</sup>

Die vermutlich neueste Methode zur Bestimmung der  $\sigma$ -Donorstärke von NHC-Liganden wurde von HUYNH entwickelt und macht sich die Existenz von Komplexen des Typs L (Abb. 2.11) zunutze. Dabei dient die chemische Verschiebung des Carben-Kohlenstoffatoms eines Benzimidazolin-2-yliden-palladium(II)-Komplexes als Sonde für die Bestimmung der  $\sigma$ -Donorstärke eines weiteren, an das Palladium koordinierten, NHC-Liganden (Abb. 2.11). Bei dieser Methode mangelt es jedoch an der Anzahl an Literaturwerten, um eine vernünftige Korrelation aufstellen zu können.<sup>[95]</sup>

## 2.6 Anwendung N-heterocyclischer Carbene in der Katalyse

### 2.6.1 NHC-Metallkomplexe in der homogenen Katalyse

In Anbetracht der Stabilität eignen sich NHC-Metallkomplexe außerordentlich gut für die Anwendung als Katalysatoren in der homogenen Katalyse. Seit ihrem Einzug in die metallorganische Chemie werden verschiedene, bereits für Phosphan-Liganden etablierte und gut studierte Reaktionen, auf die NHC-Metallkomplexe übertragen. Zum einen sind hier die C-C Kupplungsreaktionen zu nennen,<sup>[79]</sup> bei denen die oxidierende Addition durch den Elektronenreichtum der Liganden begünstigt wird. Stellevertretend für die verschiedenen möglichen C-C Kupplungsreaktionen seien hier die Suzuki-,<sup>[71, 96-99]</sup> Heck-,<sup>[70, 100-101]</sup> und Sonogashirareaktion<sup>[102-104]</sup> genannt. Zum anderen finden NHC-Metallkomplexe aber auch Anwendung bei Hydrosilylierungsreaktionen,<sup>[105]</sup> Hydrierungen<sup>[106-107]</sup> oder werden für die Olefinmetathese<sup>[108-111]</sup> eingesetzt.



**Abb. 2.12:** Grubbs-Katalysatoren der ersten und zweiten Generation

Die Attraktivität der NHCs gegenüber den Phosphanen wird vor allem durch die industriell genutzten Grubbs-Katalysatoren deutlich. Im Grubbs-Katalysator der zweiten Generation **33** wurde ein PCy<sub>3</sub>-Ligand durch einen SIMes-Liganden ersetzt (Abb. 2.12). Beide Katalysatoren sind kommerziell erhältlich und genießen eine großtechnische industrielle Anwendung für die Ringöffnungspolymerisation (ROMP).<sup>[112-114]</sup>

## 2.6.2 NHC-Liganden in der Organokatalyse

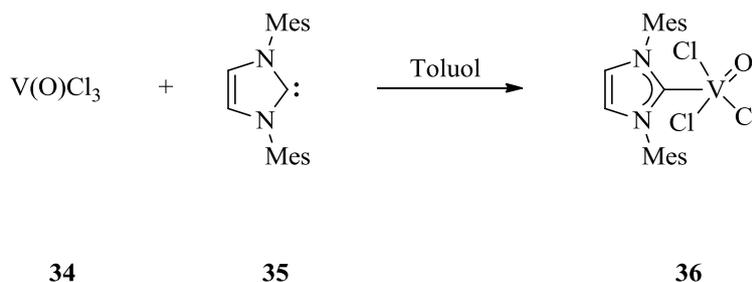
Neben der bereits erwähnten Anwendung der NHC-Metallkomplexe für die homogene Katalyse, wurden in den letzten Jahren NHCs auch vermehrt in der Organokatalyse eingesetzt. Als Beispiele seien hier die Benzoinkondensation<sup>[115]</sup> und die Stetter-Reaktion<sup>[116]</sup> erwähnt. Des Weiteren erstreckt sich das Feld der Organokatalyse von Umpolungsreaktionen,<sup>[117]</sup> über Racematspaltungen von Alkoholen,<sup>[118-119]</sup> bis hin zu Polymerisationsreaktionen.<sup>[11, 120-122]</sup> Ein recht junges Anwendungsgebiet für NHCs wird durch die Carben-katalysierten Dominoreaktionen erschlossen, die von ENDERS kürzlich in einem Übersichtsartikel dargestellt worden sind.<sup>[123]</sup>

### 3 Stand der Forschung

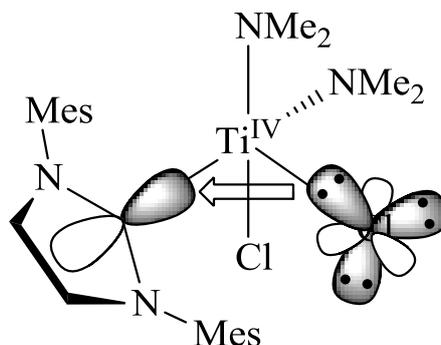
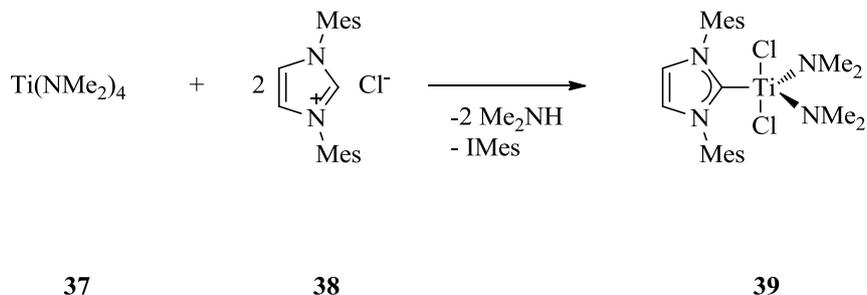
#### 3.1 Theoretische und experimentelle Befunde zu den $\pi$ -Akzeptoreigenschaften in NHC-Metallkomplexen

Wenngleich die Klasse der NHCs seit nunmehr 20 Jahren Gegenstand intensiver Forschung ist, wurde die Möglichkeit zu einer ausgeprägten  $\pi$ -Rückbindung zu NHCs in ihren Übergangsmetallkomplexen lange Zeit als vernachlässigbar angesehen und NHCs wurden zunächst als reine  $\sigma$ -Donormoleküle betrachtet. Mit Hilfe quantenmechanischer Rechnungen wurde später ein  $\pi$ -Rückbindungsanteil vorhergesagt, der an der Gesamtwechselwirkung einen untergeordneten Anteil einnimmt und bei einigen theoretischen Untersuchungen ist das Maß der  $\pi$ -Rückbindung von NHCs mit denen der Fischer-Carbene verglichen worden (s. Tabelle 2.1, Kapitel 2.3).<sup>[12, 20, 25-34, 124-128]</sup>

In der Vergangenheit wurde zunehmend von Anomalien berichtet, bei denen das jeweilige Carben ungewöhnliche Bindungseigenschaften zeigte.<sup>[78, 129]</sup> Diese stehen nicht mit einer fehlenden Tendenz zur Ausbildung einer signifikanten  $\pi$ -Rückbindung im Einklang. Bereits 1975 berichteten CLARKE und TAUBE über eine  $\pi$ -Rückbindung in einem Ruthenium(II)komplex eines C-gebundenen Xanthin-Liganden.<sup>[130]</sup> Einen weiteren Hinweis für die  $\pi$ -Bindungsfähigkeit von NHCs wurden durch die Arbeiten von ABERNETHY erbracht. Dazu koordinierte er das NHC **35** an ein Vanadium(V)-Fragment **34** und beobachtete eine Wechselwirkung eines *cis*-ständigen Chlorido-Liganden mit dem leeren  $p_{\pi}$ -Orbital des Carben-Kohlenstoffatoms.<sup>[131]</sup> Dies spiegelt sich in einem kurzen Abstand der *cis*-ständigen Chlorido-Liganden zum Carben-Kohlenstoffatom wider. (2.849 und 2.887 Å). Der Chlorido-Ligand wirkt als  $\pi$ -Donormolekül und kann durch eine intramolekulare Wechselwirkung den Elektronenmangel des Carben-Kohlenstoffatoms ausgleichen. Diese Art von Wechselwirkung wurde bereits 1996 von SCHLEYER durch DFT-Rechnungen vorhergesagt.<sup>[132]</sup>



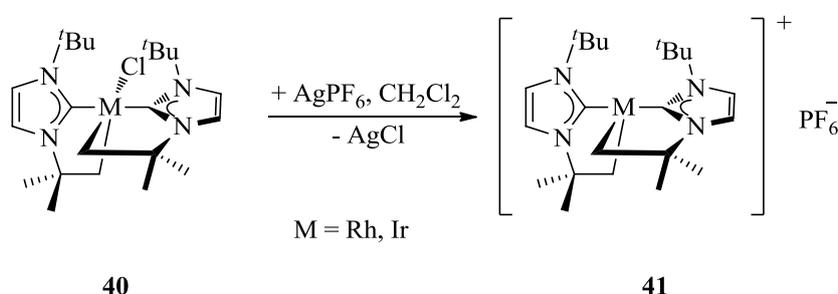
Dieses Phänomen wurde später erneut durch ABERNETHY beschrieben. Die Koordination des NHC **35** an ein Ti(IV)-Fragment lieferte den Komplex **39**, bei dem ebenfalls kurze C<sub>Carben</sub>-Cl Abstände in der Kristallstruktur gemessen wurden.<sup>[133]</sup> Abb. 3.1 zeigt eine mögliche Wechselwirkung eines besetzten Orbitals des Chlorido-Liganden mit dem leeren p<sub>π</sub>-Orbital des Carben-Kohlenstoffatoms.



**Abb. 3.1:** Stabilisierung des leeren p<sub>π</sub>-Orbitals durch Wechselwirkung mit den Orbitalen des *cis*-ständigen Chlor-Liganden in **39**

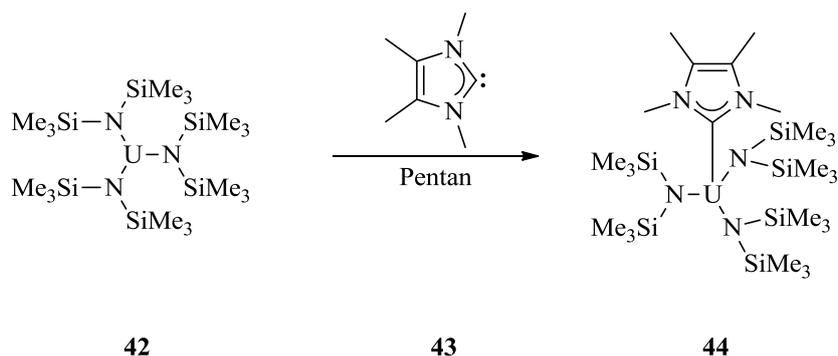
2008 hat die Arbeitsgruppe um ARNOLD über die Synthese von NHC-Metallkomplexen berichtet, bei denen d<sup>1</sup>-Systeme der frühen Übergangsmetalle verwendet worden sind. Die Überlegung bestand darin, eine π-Rückbindung vom Metall zum NHC-Ligand zu erzwingen, da d<sup>1</sup>-konfigurierte Metalle eine ausgeprägte Tendenz zeigen das verbleibende d-Elektron abzugeben, um so die Edelgaskonfiguration der nächst tiefer liegenden Schale einzunehmen. Es konnte nicht geklärt werden ob die Bindungsverkürzung aus einer signifikanten π-

Rückbindung resultiert oder elektrostatischer Natur ist.<sup>[134]</sup> Eine ungewöhnliche Stabilisierung des kationischen 14VE-Komplexes **41** durch einen NHC-Liganden geht auf die Arbeiten von NOLAN zurück. In diesem Beispiel wurden nach der Bildung des Komplexes weder eine agostische Wechselwirkungen noch die Bildung von Addukten des Komplexes **41** mit  $\sigma$ -Donormolekülen wie THF oder Aceton beobachtet. Orbitalanalysen zeigten, dass für diese ungewöhnliche Stabilisierungen der NHC-Ligand verantwortlich ist, indem er als  $\pi$ -Donorligand fungiert. Diese Analyse zeigt, dass NHC-Liganden elektronisch vielseitiger sind als zunächst angenommen, und die  $\pi$ -Orbitale stärker mit den d-Orbitalen des Metalls wechselwirken als zunächst angenommen. Dies widerspricht gänzlich der Vorstellung, dass NHC-Liganden eine  $\pi$ -Akzeptorfähigkeit besitzen sollen.<sup>[135-136]</sup>



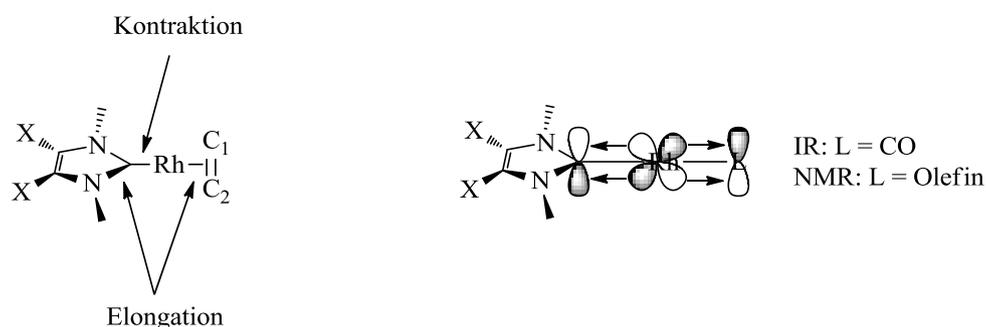
Aus Strukturparametern verschiedener NHC-Metallkomplexe hat HEINICKE einen Zusammenhang zwischen der Bindungslänge der M–C<sub>Carben</sub> Bindung und der Größe des  $\pi$ -Systems im Rückgrat der NHC-Liganden herstellen wollen. Je größer er das annelierte System im Liganden wählte, desto stärker wurde das Carben-Kohlenstoffatom destabilisiert, da die freien Elektronenpaare der Stickstoffatome verstärkt in das aromatische  $\pi$ -System einbezogen werden. Die Vermutung, dass das Carben-Kohlenstoffatom durch eine  $\pi$ -Rückbindung vom Metall stabilisiert wird, hat sich in den Rh–C<sub>Carben</sub> Bindungslängen jedoch nicht widerspiegelt.<sup>[137-138]</sup>

Obwohl eine weitreichende Chemie von NHC-Metallkomplexen der Lanthanoide beschrieben ist, gibt es nur wenige Beispiele für NHC-Metallkomplexe der Actinoide. Für die schweren f-Blockelemente sind unter anderem Komplexe von Uran in der Oxidationsstufe +III, +IV und +VI bekannt.<sup>[139-142]</sup> Experimentelle Beobachtungen und quantenmechanische Rechnungen von niedervalenten Uran-Komplexen des Typs **44** haben ergeben, dass eine Stabilisierung des elektronenreichen Urans durch eine  $\pi$ -Akzeptorfähigkeit des koordinierten NHC-Liganden erreicht wird.<sup>[143]</sup>



Nicht vernachlässigbare  $\pi$ -Akzeptorwechselwirkungen von NHC-Liganden mit den Münzmetallen wurden bereits 2001 postuliert.<sup>[144-145]</sup> Die Arbeitsgruppe von MEYER hat 2003 durch quantenmechanische Rechnungen die zuvor aufgestellte Hypothese bestätigt. Sie fanden heraus, dass der Rückbindungsanteil in NHC-Metallkomplexen der elften Gruppe einen Anteil von 15–30% einnimmt, der kaum als unerheblich angesehen werden kann.<sup>[146]</sup> Ähnliche Schlussfolgerungen wurden aus EDA-Analysen für NHC-Metallkomplexe der elften Gruppe geschlossen.<sup>[127]</sup> FÜRSTNER hat die Auswirkungen einer  $\pi$ -Rückbindung in NHC-Gold(I)komplexen in der Katalyse untersucht.<sup>[147]</sup>

BIELAWSKI, PLENIO und ALBRECHT waren unter den ersten, die sich dieser Fragestellung gezielt gewidmet haben. Sie wollten einen experimentellen Nachweis liefern, der einen  $\pi$ -Rückbindungsanteil in NHC-Metallkomplexen bestätigt. BIELAWSKI ging für seine Arbeiten vom *N,N'*-Dimethylimidazolin-2-yliden aus und ersetzte sukzessive die Substituenten in 4,5-Position durch elektronenziehende Gruppen.



**Abb. 3.2:** Erwartete Veränderung der Bindungslängen durch erhöhte  $\pi$ -Acidität der NHCs (links), Bewertung der  $\pi$ -Rückbindung in unterschiedlichen NHC-Metallkomplexen (rechts)

Mit Hilfe von NMR- und Einkristall-strukturanalysen konnte er einen Zusammenhang zwischen dem Maß der elektronenziehenden Wirkung der Substituenten in 4,5-Position und der  $\pi$ -Acidität herstellen (Abb. 3.2, Tabelle 3.1).<sup>[41]</sup>

**Tabelle 3.1:** Gefundene Bindungslängen und TEP-Werte der NHC-Liganden mit unterschiedlicher  $\pi$ -Acidität

	X = H	X = Cl	X = NO <sub>2</sub>	X = CN
C–Rh (pm) <sup>a</sup>	202.3	202.1	200.5	200.6
C–N (pm) <sup>a</sup>	135.2	136.0	136.0	136.9
Rh–C <sub>1</sub> (pm) <sup>a</sup>	217.5	219.5	219.6	220.4
Rh–C <sub>2</sub> (pm) <sup>a</sup>	220.4	221.8	222.6	220.5
TEP [cm <sup>-1</sup> ] <sup>b</sup>	2057	2061	2063	2066

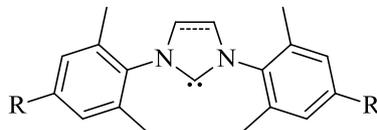
<sup>a)</sup> gemessen in NHC-Rh(COD)Cl; <sup>b)</sup> gemessen in CDCl<sub>3</sub> in NHC-Rh(CO)<sub>2</sub>Cl

Bei steigender  $\pi$ -Acidität wurde neben einer Verkürzung der M–C<sub>Carben</sub> Bindungslänge auch eine leichte Verlängerung der C–N-Bindungen und der C=C Doppelbindungen des COD-Liganden in Komplexen des Typs NHC-Rh(COD)Cl gefunden. IR-spektroskopische Untersuchungen der Dicarboxyl-Komplexe NHC-Rh(CO)<sub>2</sub>Cl stimmen mit den beobachteten Ergebnissen für die COD-Komplexe überein, dass aus einer Erhöhung der  $\pi$ -Acidität eine Vergrößerung des TEP-Wertes resultiert.

Mit diesen NHC-Liganden hat BIELAWSKI Rhodium-vermittelte Hydroborierungen und Palladium-vermittelte Heckreaktionen durchgeführt. Eine besondere Aufmerksamkeit wurde dabei dem Einfluss der elektronenziehenden Gruppen auf die Katalyse gewidmet. Er fand heraus, dass bei beiden katalytischen Anwendungen mit unterschiedlichen Substraten jene NHC-Liganden bessere Ergebnisse erzielten, bei denen die Substituenten in 4,5-Position über das  $\sigma$ -Gerüst (-I-Effekt, Cl, CF<sub>3</sub>, H in 4,5-Position) Elektronendichte vom Carben-Kohlenstoffatom abführen. Die Verwendung der NHC-Liganden mit einem -M-Effekt ( $\pi$ -Gerüst, CN, NO<sub>2</sub> in 4,5-Position) führte in beiden Katalysen zu schlechteren Ausbeuten.<sup>[148]</sup>

PLENIO ging bei seinen Untersuchungen zu  $\pi$ -Rückbindungseigenschaften in NHC-Metallkomplexen von einer ähnlichen Überlegung aus. Er hat nicht über die Substituenten in 4,5-Position die  $\pi$ -Acidität von NHC-Liganden erhöht, sondern modifizierte die elektronischen Eigenschaften der N-Arylsubstituenten (Abb. 3.3). Für die Komplexe des Typs NHC-Ir(CO)<sub>2</sub>Cl erhielt er den gleichen Trend wie BIELAWSKI für seine 4,5-distubstituierten

NHC-Liganden. Neben IR-spektroskopischen Untersuchungen hat PLENIO auch elektrochemische Untersuchungen durchgeführt, bei denen er herausfand, dass eine Erhöhung des TEP-Wertes mit einem höheren Potential für die Oxidation von Ir<sup>I</sup> zu Ir<sup>II</sup> korreliert (Tabelle 3.2).



R = NEt<sub>2</sub>, ME, H, Br, SOAr, SO<sub>2</sub>Ar

**Abb. 3.3:** Modifikation der N-Arylsubstituenten gesättigter und ungesättigter NHC-Liganden

Dies ließ die Vermutung zu, dass bei der Verwendung von stark elektronenziehenden Gruppen eine  $\pi$ -Rückbindung vom Metall zum Carben-Kohlenstoffatom ausgebildet wird, und durch die verminderte Elektronendichte am Metall eine Oxidation bei höherem Potential beobachtet werden kann.<sup>[40, 149]</sup>

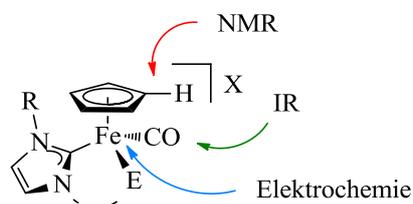
**Tabelle 3.2:** Vergleich der TEP-Werte mit den Redox-Potentialen für NHC-Metallkomplexe

R =	ungesättigt		gesättigt	
	TEP [cm <sup>-1</sup> ] <sup>a</sup>	$E_{1/2}$ [mV] <sup>b</sup>	TEP [cm <sup>-1</sup> ] <sup>a</sup>	$E_{1/2}$ [mV] <sup>b</sup>
NEt <sub>2</sub>	2052	648	2053	591
Me	2054	765	2055	735
H	2054	786	2055	759
Br	2055	862	2057	838
SOAr	2058	870	2058	846
SO <sub>2</sub> Ar	2059	920	2059	910
<sup>c</sup>	2059	948	-	-

<sup>a)</sup> gemessen in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> in NHC-Ir(CO)<sub>2</sub>Cl; <sup>b)</sup> gemessen in NHC-Ir(COD)Cl; <sup>c)</sup> TEP-Wert für Cy<sub>3</sub>P-Ir(CO)<sub>2</sub>Cl,  $E_{1/2}$  für Cy<sub>3</sub>P-Ir(COD)<sub>2</sub>Cl

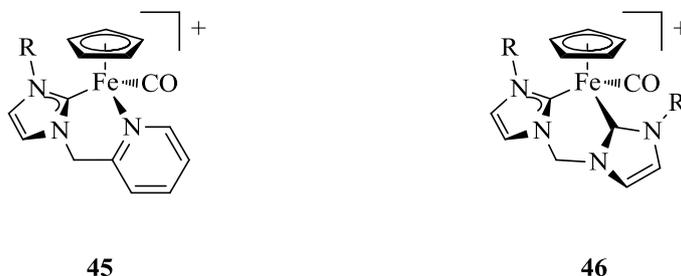
Einen gänzlich anderen Ansatz verfolgte ALBRECHT in seinen Arbeiten zur Evaluation von  $\pi$ -Rückbindungseigenschaften in NHC-Metallkomplexen.<sup>[150]</sup> Er verwendete NHC-Cyclopentadienyl-Eisen(II)-Halbsandwichkomplexe, die aus der Reaktion von FpI mit unterschiedlichen NHC-Liganden hervorgingen. Neben der NMR-Spektroskopie hat er auch auf IR-spektroskopische und elektrochemische Untersuchungen zurückgegriffen, um eine

Aussage über eine mögliche  $\pi$ -Rückbindung zwischen dem Eisen und dem Carben-Kohlenstoffatom treffen zu können (Abb. 3.4).



**Abb. 3.4:** Direkte und indirekte Sonden für eine  $\pi$ -Rückbindung in Fe(II)-NHC-Komplexen

Dazu ging ALBRECHT von den beiden kationischen Komplexen **45** und **46** aus, für die er im CV ein ähnliches Potential für die Oxidation von Fe<sup>II</sup> nach Fe<sup>III</sup> beobachtete. Aus den berechneten LEV-Parametern wurde ersichtlich, dass der NHC-Ligand ( $E_L = +0.29$ ) ein etwas besserer  $\sigma$ -Donorligand ist, als das Pyridin ( $E_L = +0.24$ ). Diese Beobachtung wollte er ferner mit den CO-Banden in den Komplexen **45** ( $\nu(\text{CO}) 1956 \text{ cm}^{-1}$ , R = Mes) und **46** ( $\nu(\text{CO}) 1966 \text{ cm}^{-1}$ , R = Mes) bestätigen. Dieses Ergebnis ist jedoch kritisch zu betrachten, da sich die Lage Banden um  $10 \text{ cm}^{-1}$  unterscheiden.



Aus den experimentellen Daten schloss ALBRECHT, dass die Ladungsdichte am Eisen in beiden Komplexen **45** und **46** annähernd gleich groß sein muss. Da der NHC-Ligand jedoch mehr Elektronendichte als das Pyridin an das Metallzentrum abgibt, muss der Ladungsausgleich über eine signifikante  $\pi$ -Rückbindung des Metalls zum NHC-Liganden stattfinden. Quantenmechanische Rechnungen (BP86/TZP-Niveau), die für eine Reihe von FeCp-Komplexen durchgeführt wurden, haben diese Beobachtungen unterstützt. Aus den EDA-Analysen ging hervor, dass der NHC-Ligand ein besserer  $\pi$ -Akzeptor ist als das Pyridin und ein  $\pi$ -Rückbindungsanteil von bis zu 28% in Komplexen des Typs  $[\text{FeCp}(\text{L})_3]^+$ , L = Pyridin, NHC) vorliegt.

Aktuelle theoretische Untersuchungen zeigen abermals, dass eine  $\pi$ -Rückbindung in NHC-Metallkomplexen nicht vernachlässigbar ist und einen Anteil von bis zu 43% ausmachen kann. Sogar in  $d^0$ -Systemen soll nach Rechnungen ein beträchtlicher  $\pi$ -Rückbindungsanteil vorliegen können.<sup>[36, 60, 151-152]</sup>

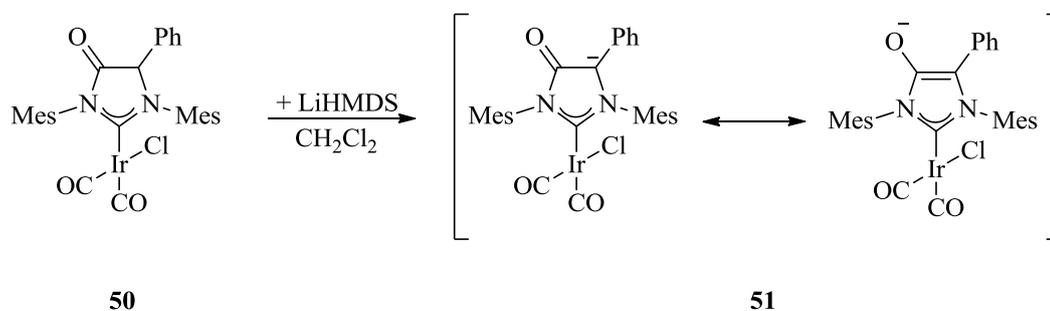
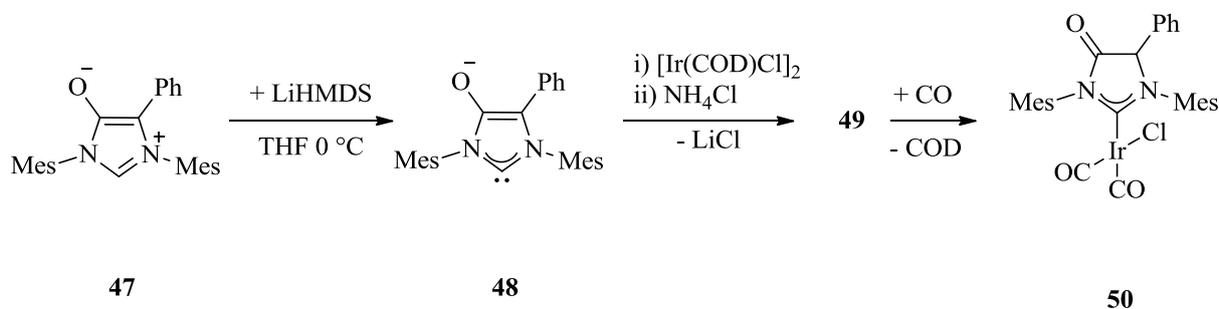
## 3.2 Zur Chemie N-heterocyclischer Mono- und Diamidocarbene

Die Chemie der Monoamido- (MAC) und Diamidocarbene (DAC) geht auf wenige Arbeitsgruppen zurück und wurde 2008 von CÉSAR erstmals beschrieben.<sup>[153]</sup> Diese gesonderte Kategorie der NHC-Liganden zeichnet sich durch ihre außerordentlichen Eigenschaften aus, die zum Teil deutlich von den Eigenschaften klassischer Imidazol-basierender NHC-Liganden abweichen. Dabei ist vor allem auf die Bindungseigenschaften in Übergangsmetallkomplexen und die Tendenz zu einer ausgeprägten  $\pi$ -Rückbindung hinzuweisen. Aus ihren besonderen elektronischen Eigenschaften lässt sich eine eigenwillige und neuartige Reaktivität ableiten, welche nicht mit der von Imidazol-basierenden NHC-Liganden verglichen werden kann. Dazu zählt beispielsweise die Aktivierung von kleinen Molekülen wie Ammoniak oder Wasserstoff, der in den vergangenen zwei Jahrzehnten eine erhebliche Aufmerksamkeit gewidmet worden ist.<sup>[154-158]</sup> Daneben sind Cyclopropanierungsreaktionen und Reaktionen mit Isonitrilen nicht für klassische NHCs beschrieben.<sup>[159-160]</sup> Diese Eigenschaften machen DACs zu einer interessanten Verbindungsklasse, der man auch in Zukunft Aufmerksamkeit schenken sollte. Im Folgenden soll kurz der Stand der Forschung von amido-basierten NHC-Liganden vorgestellt werden, da diese die Motivation und die Grundlage für einen großen Teil der vorliegenden Arbeiten lieferten.<sup>[159-160]</sup>

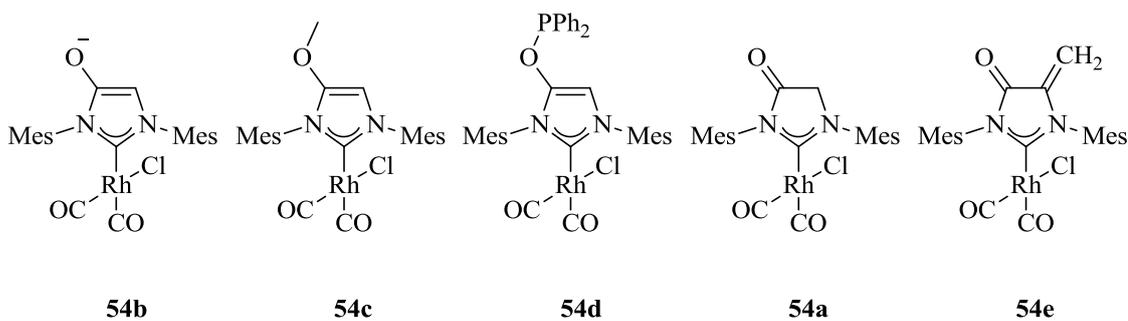
### 3.2.1 Darstellung bekannter Mono- und Diamidocarbene

Obwohl der Startschuss für amido-basierte NHC-Liganden bereits im Jahre 2008 fiel, soll zunächst auf die von GLORIUS und CÉSAR im Jahre 2009 dargestellten Monoamidocarbene eingegangen werden. Beide publizierten unabhängig voneinander zwei unterschiedliche Syntheserouten, nach denen sie die ersten fünfgliedrigen Monoamidocarbene isolieren und auf ihre Eigenschaften hin untersuchen konnten.

GLORIUS setzte dabei zunächst *N,N'*-Dimesitylformamidin mit  $\alpha$ -Bromphenyl-essigsäuremethylester um und erhielt nach Eliminierung von Methanol den zwitterionischen Carben-Vorläufer **47**, aus dem anschließend durch Deprotonierung mit LiHMDS der NHC-Ligand **48** *in situ* dargestellt wurde. Die darauffolgende Koordination an ein Ir(COD)Cl-Fragment und Umsetzung mit NH<sub>4</sub>Cl führte letztendlich zum COD-Komplex **49**, der durch Begasung mit Kohlenmonoxid in den Dicarboxyl-Komplex **50** überführt wurde. Durch anschließende IR-abhängige Titrationsen mit LiHMDS wurde die Ketoform **50** in das Enolat **51** überführt. Aus der Änderung der Banden für die Carbonylschwingungen ließen sich die TEP-Werte von **50** und **51** berechnen.<sup>[161]</sup>

TEP [cm<sup>-1</sup>] = 2058TEP [cm<sup>-1</sup>] = 2044

CÉSAR hingegen ging für seine Darstellung der ersten Monoamidocarbene von Verbindung **52** aus, die er durch Umsetzung von *N,N'*-Dimesitylformamidin mit Chloracetylchlorid erhielt. Analog zu GLORIUS wurde durch Deprotonierung, Koordination und anschließender Begasung mit Kohlenmonoxid der resultierende Dicarboxyl-Komplex **54a** bezüglich seiner elektronischen Eigenschaften untersucht.<sup>[162]</sup>

TEP [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2043

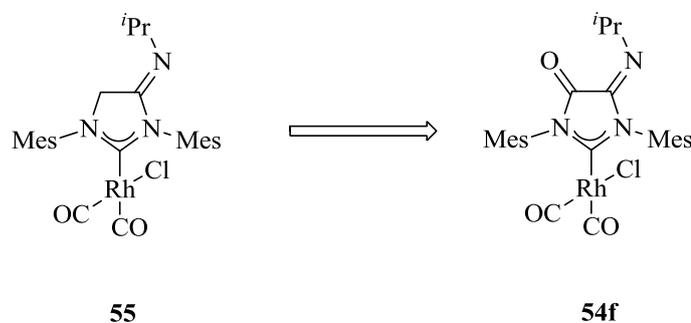
2049

2051

2058

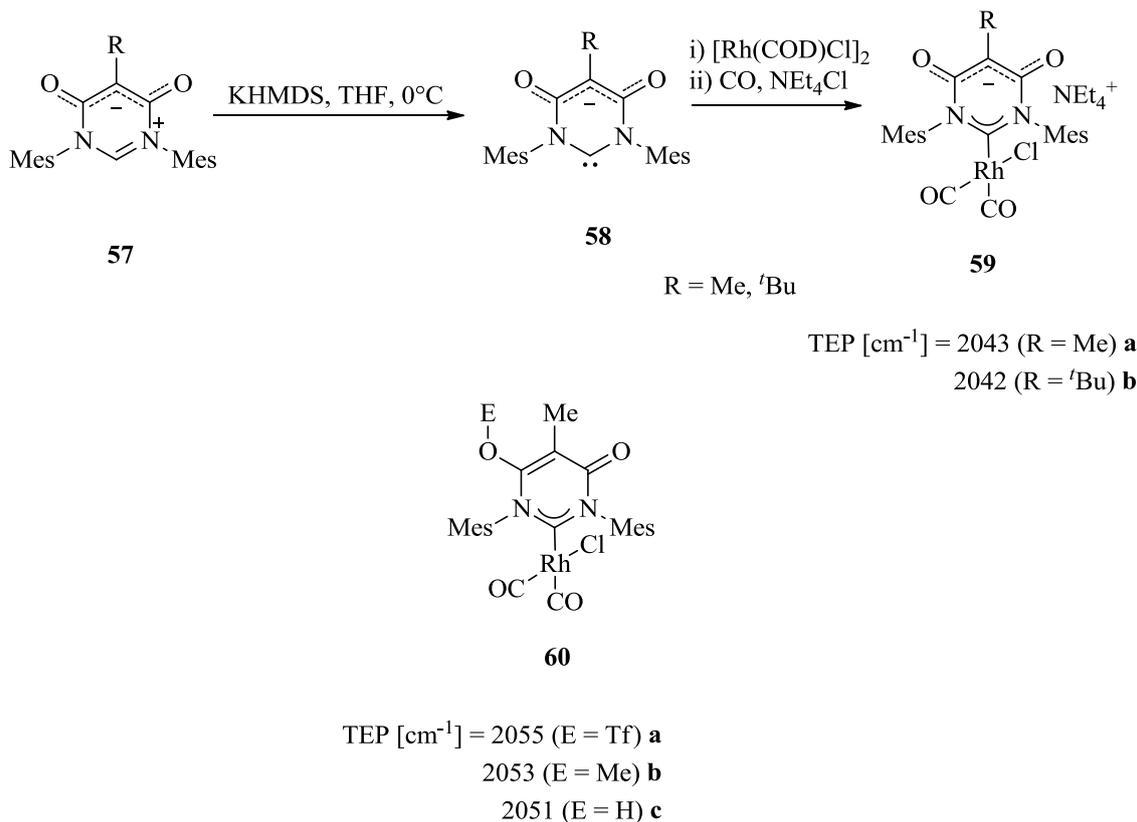
2059

Dabei beschränkte sich CÉSAR nicht nur auf Verbindung **54a**, sondern derivatisierte anschließend das Rückgrat des NHC-Liganden.<sup>[163]</sup> Sowohl GLORIUS als auch CÉSAR konnten mit ihren Systemen eindrucksvoll zeigen, welchen Einfluss die Einführung einer negativen Ladung und die Derivatisierung des Carben-Rückgrats auf den TEP-Wert (2043–2059  $\text{cm}^{-1}$ ) und somit auch auf die  $\sigma$ -Donorstärke des jeweiligen Liganden hat. In einer kürzlich erschienenen Publikation von CÉSAR wurde die Bedeutung einer Carbonylgruppe im Rückgrat eines NHC-Liganden abermals verdeutlicht. Aus der Einführung einer Carbonylgruppe resultiert in diesem Fall eine Veränderung des TEP Wertes um  $13\text{cm}^{-1}$  (**55**  $\rightarrow$  **54f**).<sup>[164]</sup>

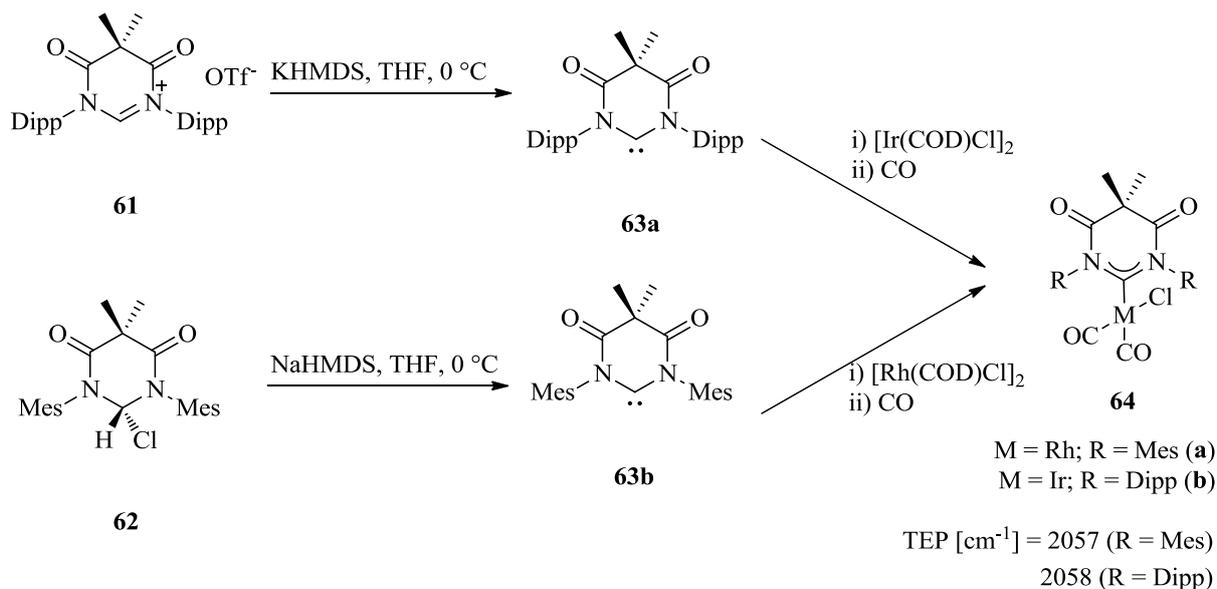
TEP [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2048

2061

Die Synthesen der ersten sechsgliedrigen Diamidocarbene gehen auf Arbeiten von CÉSAR und BIELAWSKI zurück. Dabei wurde 2008 zunächst von CÉSAR das anionische Diamidocarbon **58** publiziert, woraufhin kurze Zeit später die auf Malonsäuredichlorid basierenden, neutralen Diamidocarbene von CÉSAR (**63b**) und BIELAWSKI (**63a**) nahezu zeitgleich folgten. Wie im Falle des fünfgliedrigen Monoamidocarbonkomplexes **54a**, ließen sich auch für **59a** zahlreiche neutrale Derivate (**60a-c**) darstellen (TEP = 2051–2055 cm<sup>-1</sup>).<sup>[153, 163, 165-167]</sup>

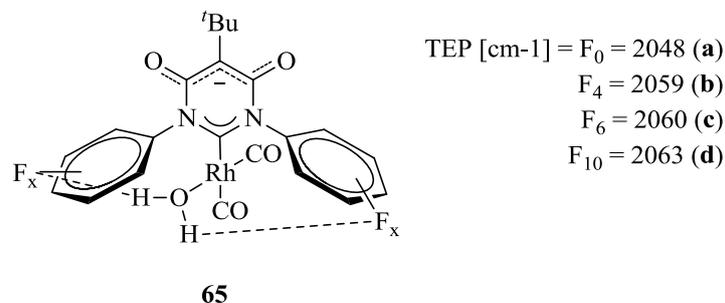


Eine Besonderheit weist die Verbindung **62** auf, bei der es sich um das erste literaturbekannte Beispiel handelt, bei dem formal durch die Deprotonierung ein HCl Molekül eliminiert wird. Wie sich später noch zeigen wird, stellt die Eliminierung keinen Einzelfall in die Chemie der Diamidocarbene dar, da das Chloratom nur sehr schwach am Kohlenstoffatom gebunden ist und durch stärkere Nukleophile sehr leicht substituiert werden kann.<sup>[166, 168]</sup> BIELAWSKI bestätigte diese Tendenz mit Hilfe einer Röntgenstrukturanalyse von Verbindung **62**.

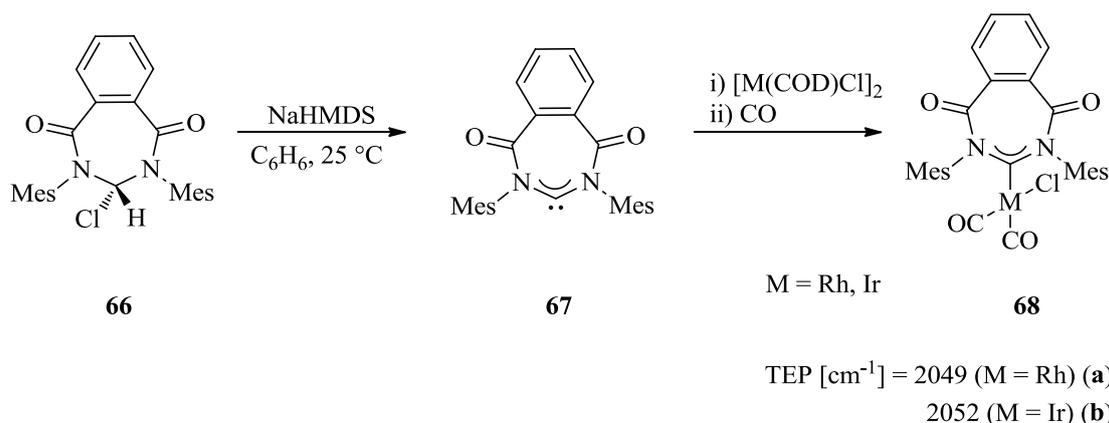


Dabei zeigte er, dass der C–Cl Abstand mit 188.8(2) pm etwas länger als in vergleichbaren Systemen ist, die auf einem  $\text{sp}^3$ -hybridisierten Kohlenstoffatom beruhen ( $\sim 176$  pm).<sup>[169]</sup>

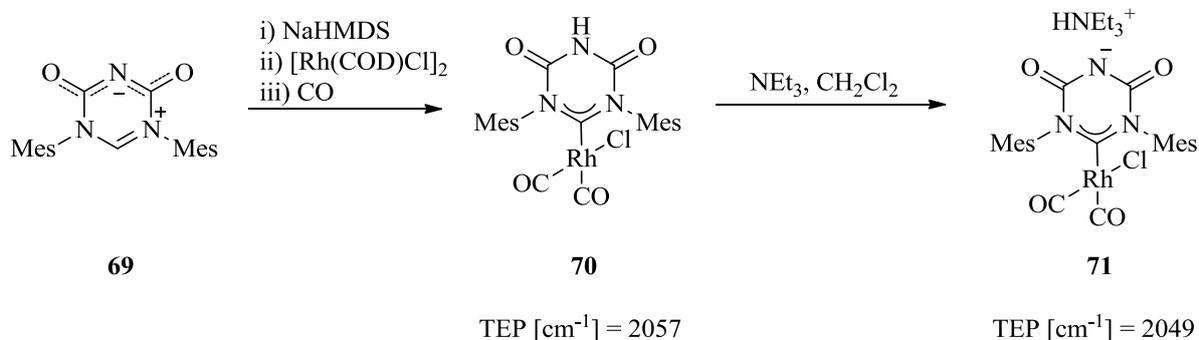
ROESLER beschäftigte sich ebenfalls mit anionischen Diamidocarbene-Komplexen des Typs **65**. Er konnte an einer Reihe unterschiedlich substituierter N-Arylgruppen zeigen, dass die Erhöhung des TEP-Wertes mit der elektronenziehenden Wirkung der N-Arylgruppen einhergeht. Dafür erhöhte er sukzessive die Anzahl der Fluoratome in einem Phenylrest. Entgegen der Annahme hatte eine Erhöhung der Anzahl der verwendeten Fluoratome einen geringeren Einfluss auf die Erhöhung des TEP-Wertes als zunächst erwartet. Vom 2,6-Difluorphenyl- (TEP = 2059  $\text{cm}^{-1}$ ) über 2,4,6-Trifluorphenyl- (TEP = 2060  $\text{cm}^{-1}$ ) bis hin zum Pentafluorphenyl-Rest (TEP = 2063  $\text{cm}^{-1}$ ) änderten sich die TEP-Werte nur geringfügig. Jedoch ist der Einfluss der ersten eingeführten Fluoratome markant (vom Phenyl- (TEP = 2048  $\text{cm}^{-1}$ ) bis hin zum 2,6-Difluorphenyl-Rest (TEP = 2059  $\text{cm}^{-1}$ ) und unterstreicht die elektronenziehende Wirkung der Fluoratome.<sup>[170]</sup>



2010 erweiterte die Arbeitsgruppe um BIELAWSKI die Klasse der Diamidocarbene um einen weiteren Vertreter. Neben den bereits bekannten fünf- und sechsgliedrigen Diamidocarbene berichtet er über die erfolgreiche Synthese eines siebengliedrigen Diamidocarbens **67**, welches sich von *ortho*-Phthalsäuredichlorid ableitet. Auch hier wurde formal ein HCl Molekül aus **66** eliminiert, um das freie Diamidocarbon **67** zu erhalten. Nach der anschließenden Komplexierung konnten die elektronischen Parameter von **67** in **68** bestimmt werden (TEP = 2049 cm<sup>-1</sup> (Rh), 2052 cm<sup>-1</sup> (Ir)).<sup>[171]</sup>

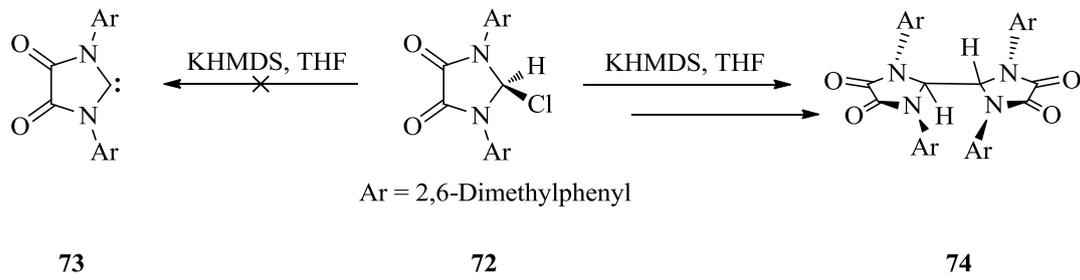


In einer kürzlich erschienenen Arbeit hat CÉSAR die Zahl der Diamidocarbene erweitert, indem er den Diamidocarbonkomplex **70** basierend auf dem 4,5-Dioxo-1,3,5-triazin, darstellte. Auch hier erhielten sie durch nachträgliche Deprotonierung von Komplex **70** (TEP = 2057 cm<sup>-1</sup>) den elektronenreicheren Komplex **71** (TEP = 2049 cm<sup>-1</sup>), bei dem eine erhöhte  $\sigma$ -Donorstärke zu beobachten war.<sup>[172]</sup>



ROESLER berichtete über erfolglose Synthesen eines fünfgliedrigen Diamidocarbens **73**, welches sich von Imidazolidin-4,5-dion ableiten lässt.<sup>[173]</sup> Bei durchgeführten Deprotonierungsreaktionen konnte er lediglich die Verbindung **74** in Spuren aus dem

Rohprodukt isolieren und mittels Einkristallstrukturanalyse untersuchen. Die Isolierung des freien Carbens gelang ihm jedoch nicht.



## 3.2.2 Elektronische Eigenschaften und Reaktivitäten

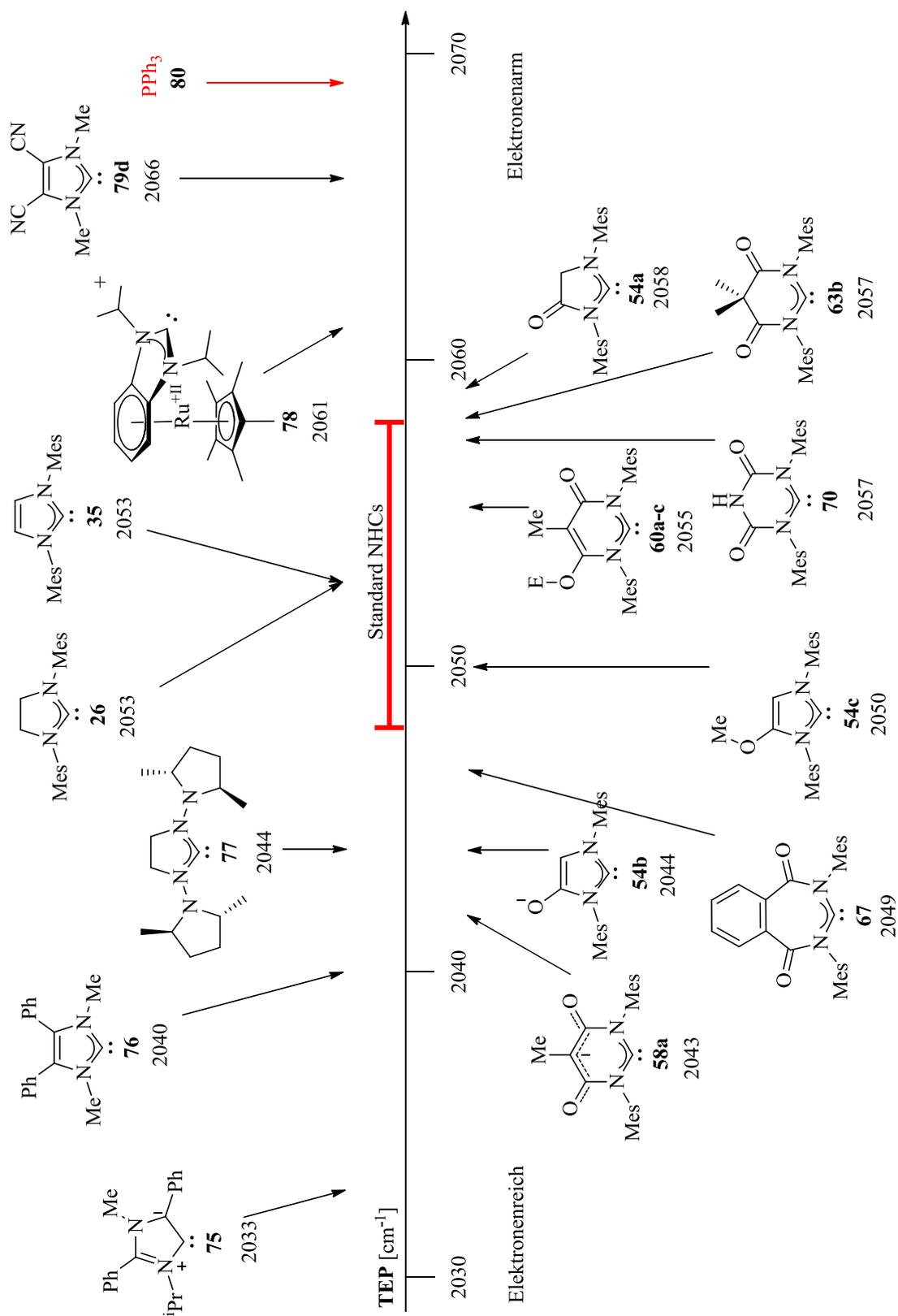
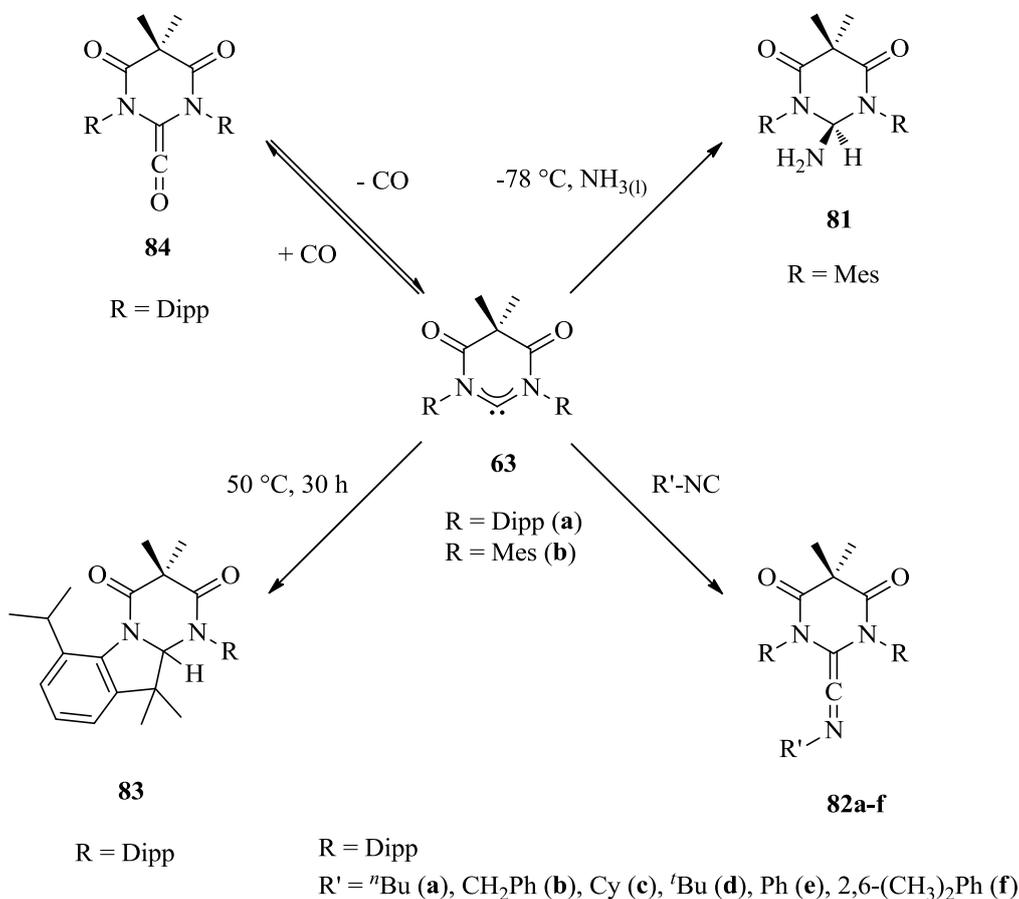


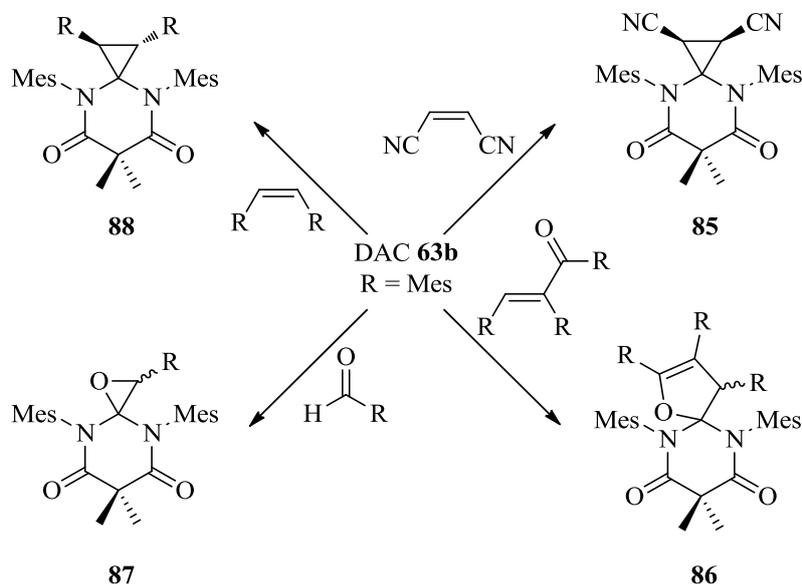
Abb. 3.5: Vergleich der TEP-Wert von amido-basierten NHC-Liganden mit klassischen NHC-Liganden

Die elektronischen Eigenschaften der Mono- und Diamidocarbone erstrecken sich über einen weiten Bereich. Sowohl durch die Verwendung eines geeigneten Grundgerüsts, als auch durch die Einführung einer negativen Ladung, können die elektronischen Eigenschaften des jeweiligen Liganden auch außerhalb der Spannweite liegen, die allgemein für „Standard NHC-Liganden“ gefunden wird (Abb. 3.5, rot markiert).<sup>[14]</sup> Jedoch erreichen auch diese Systeme keinen TEP-Wert, der annähernd in der Region des TEP-Wertes von Triphenylphosphan (**80**) anzusiedeln ist, welcher mit Recht als Vorreiter der Klasse der Phosphan-Liganden genannt werden darf (Abb. 3.5, rot markiert). Das von BIELAWSKI beschriebene NHC **79a** zeigt die Grenze der elektronenarmen NHC-Liganden auf, und beschreibt den höchsten literaturbekannten TEP-Wert eines NHC-Liganden.<sup>[41]</sup>

Neben ihren außergewöhnlichen Ligandeneigenschaften haben die Diamidocarbone das wissenschaftliche Interesse auch durch die Aktivierung kleiner Moleküle geweckt, was für klassische NHCs nicht beobachtet werden kann. BIELAWSKI gelang mit den Diamidocarbönen **63a-b** die Aktivierung von verschiedenen kleinen Molekülen, wie anhand der nachfolgenden Reaktionsgleichungen deutlich wird.



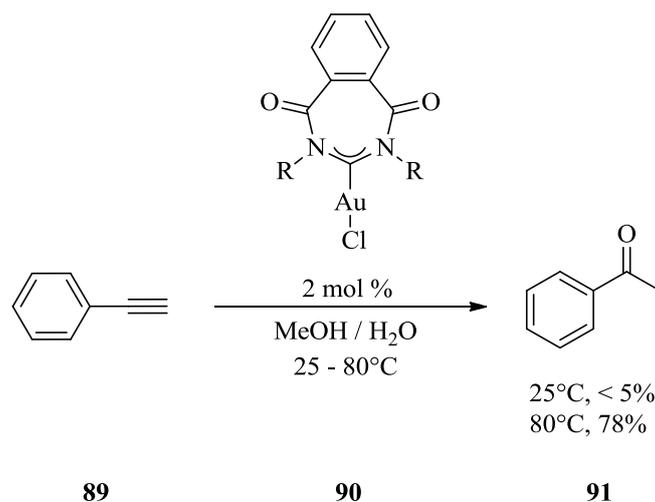
Dabei setzte er zum einen **63b** bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  mit flüssigem Ammoniak um, wodurch er die Verbindung **81** in nahezu quantitativer Ausbeute erhielt.<sup>[169]</sup> Neben der Aktivierung von Ammoniak wurde **63a** ebenfalls mit Kohlenmonoxid umgesetzt, woraus das Keten **84** resultierte, das mit dem freien Carben im reversiblen Gleichgewicht steht.<sup>[165]</sup> Außerdem gehen Ketenimine **82a-f** aus der Reaktion von **63a** mit Isonitrilen hervor, die aufgrund ihrer einzigartigen Struktur ein hohes Potential aufweisen und somit Anwendung als Bausteine in der organischen und metallorganischen Synthese finden.<sup>[174]</sup> Bei der Wahl geeigneter N-Arylsubstituenten können auch intramolekulare C–H Aktivierungen auftreten, wie im Falle der Verbindung **63a** dargestellt. In einem kürzlich veröffentlichten Bericht in *Nature Chemistry* erweiterte BIELAWSKI die Grenzen der Reaktivitäten des DACs **63b** eindrucksvoll. Darin beschreibt er vielfältige und reversible  $[2 + 1]$  Cycloadditionen von **63b** mit zahlreichen elektronenreichen und elektronenarmen Doppelbindungen. Bemerkenswert ist dabei die Abhängigkeit der Stereochemie von der Größe der verwendeten Reste bei 1,2-disubstituierten Olefinen (**85** und **88**). Reaktionen mit Michael-Systemen führten ebenfalls zur Ausbildung von Ringsystem der Art **86**. Außerdem gelingt die Aktivierung von Aldehyden mit **63b**, woraus Epoxide des Typs **87** in sehr guten Ausbeuten resultieren.<sup>[175]</sup>



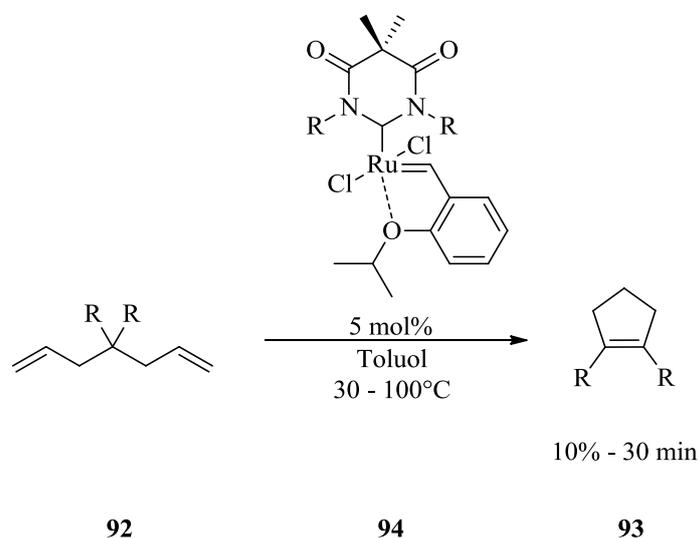
Neben diesen Aktivierungsreaktionen kleinerer Moleküle können DACs auch über klassische Abfangreaktionen isoliert werden, welche seit vielen Jahren in der Literatur etabliert sind. Dazu zählen vor allem Umsetzungen mit elementarem Schwefel.<sup>[166]</sup>

### 3.2.3 Katalytische Anwendungen

Bis heute sind noch nicht viele katalytische Anwendungen für Diamidocarbone bekannt. BIELAWSKI untersuchte mit Hilfe des Gold(I)komplexes **90** die Hydratisierung von Phenylacetylen (**89**) zu Acetophenon (**91**). Dabei erzielte er die besten Ergebnisse (78% Umsatz) bei einer Temperatur von 80 °C und einer Reaktionsdauer von 12 Stunden.<sup>[171]</sup>



Eine weitere katalytische Anwendung, die von BIELAWSKI durchgeführt wurde, ist die Ringschlussmetathese unterschiedlich substituierter Diolefine. Verglichen mit den Grubbs-Katalysatoren der ersten und zweiten Generationen, sowie den Grubbs-Hoveyda-Katalysatoren der ersten und zweiten Generationen, sind die Ausbeuten bei der katalytischen Umsetzung **92** zu **93** mit der Hilfe des Katalysators **94** gering ausgefallen.<sup>[176]</sup>

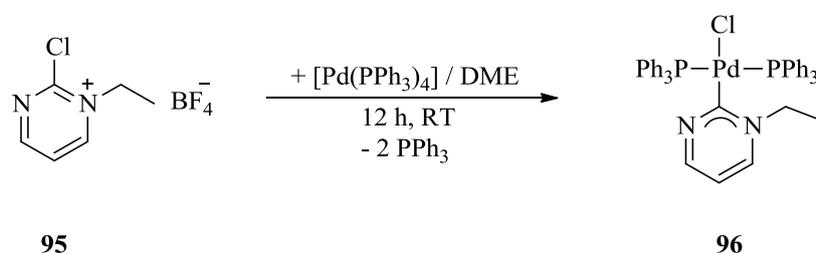




## 4 Ergebnisse und Diskussion

### 4.1 Versuche zur Darstellung kationischer NHCs auf Basis von 1,3,5-Triazin

Bei vorangegangenen Versuchen zur Darstellung kationischer NHCs auf Basis des Pyrimidins (**8**),<sup>[39]</sup> welche im Arbeitskreis durchgeführt worden sind, wurde 2-Chlorpyrimidin mit zwei äquivalenten Triethoxytetrafluorborat umgesetzt, woraus lediglich die monoalkylierte Verbindung **95** hervorgegangen ist, die anschließend in einer oxidierenden Addition mit  $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$  zum entsprechenden neutralen Carben-Palladium-Komplex **96** umgesetzt wurde. Dies führte zunächst zu einem Komplex, bei dem die beiden verbleibenden Phosphan-Liganden eine *cis*-ständige Konfiguration einnehmen, der sich nach einiger Zeit in die thermodynamisch günstigere *trans*-ständige Konfiguration **96** umwandelt hat.



Die gewonnenen Erfahrungswerte sollten genutzt werden, um kationische NHCs des 1,3,5-Triazins **9** darzustellen (Abb. 4.1). Die Hoffnung bestand darin, ein zweites Stickstoffatom alkylieren zu können.

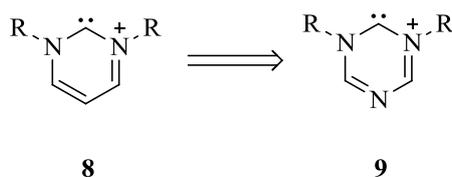


Abb. 4.1: Kationische NHCs des Pyrimidins (**8**) und Triazins (**9**)

Dies steht im Einklang mit der für das 1,3,5-Triazin angegebenen mesomeren Grenzformel, bei der die Stickstoffatome partiell negativ geladen sind (Abb. 4.2).<sup>[177]</sup>

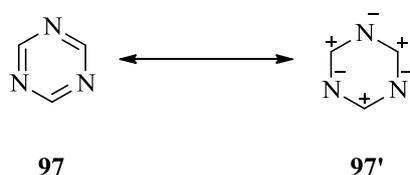
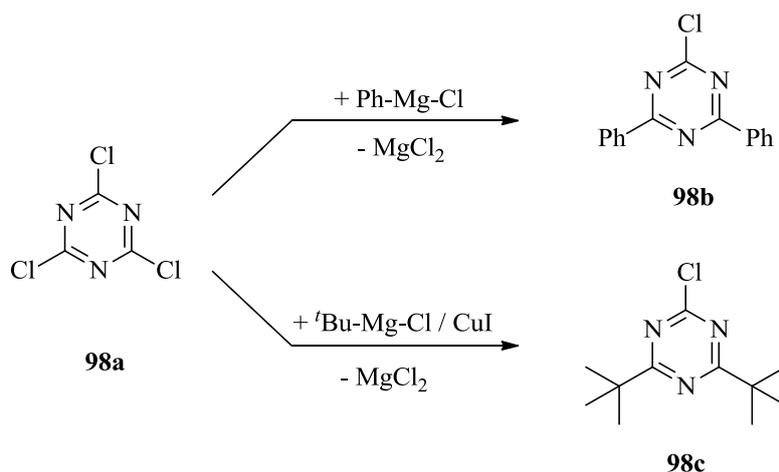


Abb. 4.2: Mesomere Grenzformeln von 1,3,5-Triazin (**97**)

#### 4.1.1 Triazin-Derivate und Alkylierungsversuche

Da sich die oxidierende Addition als nützliche Methode für die Darstellung von Carben-Palladiumkomplexen des Typs **96** etabliert hat, wurde für die Darstellung Triazin-basierender NHCs auf das weniger empfindliche und kostengünstigere Cyanurchlorid **98a** zurückgegriffen. Cyanurchlorid dient als Quelle für zahlreiche Triazin-basierende Derivate, da sich die drei gebundenen Chloride sehr leicht durch eine Vielzahl von Nucleophilen austauschen lassen. Durch die Temperaturkontrolle können selektiv einfach (0 °C), zweifach (25 °C) oder dreifach (65 °C) substituierte Verbindungen hergestellt werden.<sup>[178-180]</sup>

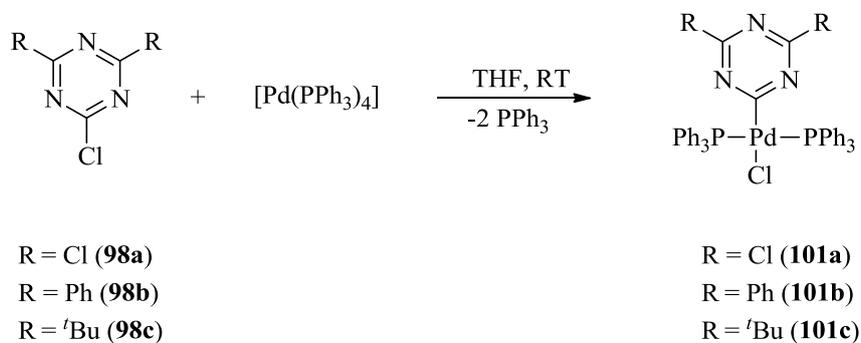


Dazu wurde zunächst **98a** mit zwei äquivalenten Phenylmagnesiumchlorid<sup>[181]</sup>, beziehungsweise mit zwei äquivalenten *tert.*-Butylmagnesiumchlorid<sup>[182]</sup> bei Raumtemperatur umgesetzt, woraus die Verbindungen **98b** und **98c** in guten Ausbeuten hervorgingen. Im Falle der Verbindung **98c** ist eine katalytische Menge von Kupfer(I)iodid für die Umsetzung nötig.



### 4.1.2 Triazinyl-Palladiumkomplexe substituierter Cyanurchlorid-Derivate

Es sind nur wenige Beispiele bekannt, bei denen Derivate des Triazins Teil einer metallorganischen Verbindung sind. Die nukleophile Substitution der C-gebundenen Halogenide des Triazins durch Carbonylmetallate wurde bereits in den 1960er Jahren von STONE beschrieben und später durch andere Arbeitsgruppen vertieft.<sup>[183-187]</sup> Neben der Synthese eines Mg-Triazinkomplexes durch KNOCHEL im Jahre 2010<sup>[188]</sup> gibt es nur zwei Beispiele, bei denen durch oxidierende Addition von Triazin-Derivaten metallorganische Verbindungen erhalten wurden.<sup>[189-190]</sup> Mit der Ausnahme einer theoretischen Studie gibt es bisher keine experimentellen Arbeiten zu Triazinyl-Palladiumkomplexen.<sup>[191]</sup> Daher lag nach den erfolglosen Alkylierungsversuchen die Frage nahe, ob über eine oxidierende Addition der unterschiedlich substituierten Cyanurchlorid-Derivate die ersten Triazinyl-Palladiumkomplexe dargestellt werden können. Dazu wurden die Verbindungen **98a-c** mit  $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$  in THF über Nacht bei Raumtemperatur zur Reaktion gebracht, wobei nach Entfernen des überschüssigen Triphenylphosphans die Komplexe **101a-c** als weiße bis blass gelbe Feststoffe in guten Ausbeuten isoliert wurden.<sup>[192]</sup>



Ein Singulett für alle drei Verbindungen im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum lässt auf eine schnelle oxidierende Addition schließen, bei der sich schon jeweils nach kurzer Zeit der thermodynamisch stabilere *trans*-Komplex bildet. Im Gegensatz zur Verbindung **96** konnte das *cis*-Isomer nicht im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum nachgewiesen werden. Dazu wurden NMR-spektroskopische Experimente durchgeführt, bei denen unmittelbar nach dem Zusammenführen der beiden Edukte ausschließlich das *trans*-Isomer im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum beobachtet werden konnte. Einen weiteren Beweis für die Bildung des *trans*-Isomers liefert das  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum. Das Signal des C2-Atoms der Triazinyl-Liganden ist aufgrund einer Kopplung ( $^2J_{\text{CP}} = 8.2 \text{ Hz}$  (**101b**),  $8.2 \text{ Hz}$  (**101c**),  $8.7 \text{ Hz}$  (**101a**)) zu

den beiden Phosphorkernen zu einem Triplet aufgespalten. Aus einer starken virtuellen Kopplung zwischen den beiden Phosphorkernen resultiert für die *ipso-ortho-* und *meta-*ständigen Kohlenstoffatome der Phenylreste eines Triphenylphosphanliganden ebenfalls eine Triplet-Struktur im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum (*ipso*:  $^{1/3}J_{\text{CP}} = 22.7 \text{ Hz}$  (**101b**),  $22.5 \text{ Hz}$  (**101c**),  $24.0 \text{ Hz}$  (**101a**); *ortho*:  $^{2/4}J_{\text{CP}} = 6.3 \text{ Hz}$  (**101b**),  $6.3 \text{ Hz}$  (**101c**),  $6.4 \text{ Hz}$  (**101a**); *meta*:  $^{3/5}J_{\text{CP}} = 5.2 \text{ Hz}$  (**101b**),  $5.1 \text{ Hz}$  (**101c**),  $5.2 \text{ Hz}$  (**101a**)). Die Auswirkung einer starken virtuellen PP-Kopplung für solche quadratisch-planaren Komplexe wurde bereits 1974 von NELSON und CARY beschrieben.<sup>[193]</sup>

Durch Diffusion von *n*-Hexan in eine gesättigte Lösung von **101a** bzw. **101b** in Dichlormethan bei Raumtemperatur wurden jeweils Kristalle für eine Einkristallstrukturanalyse erhalten. Abb. 4.3 zeigt die Kristallstruktur des *trans*-Komplexes **101b**. Die dazugehörigen ausgewählten Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 4.2 zusammengefasst. Die Kristallstruktur von **101b** zeigt das Palladiumatom in einer leicht verzerrten quadratisch-planaren Umgebung, mit Winkeln, die leicht von  $180^\circ$ , beziehungsweise  $90^\circ$  abweichen. Dabei bildet die Koordinationsebene des Palladiums mit der Ringebene des Triazinyl-Liganden einen Dieder-Winkel von  $74.5^\circ$ .

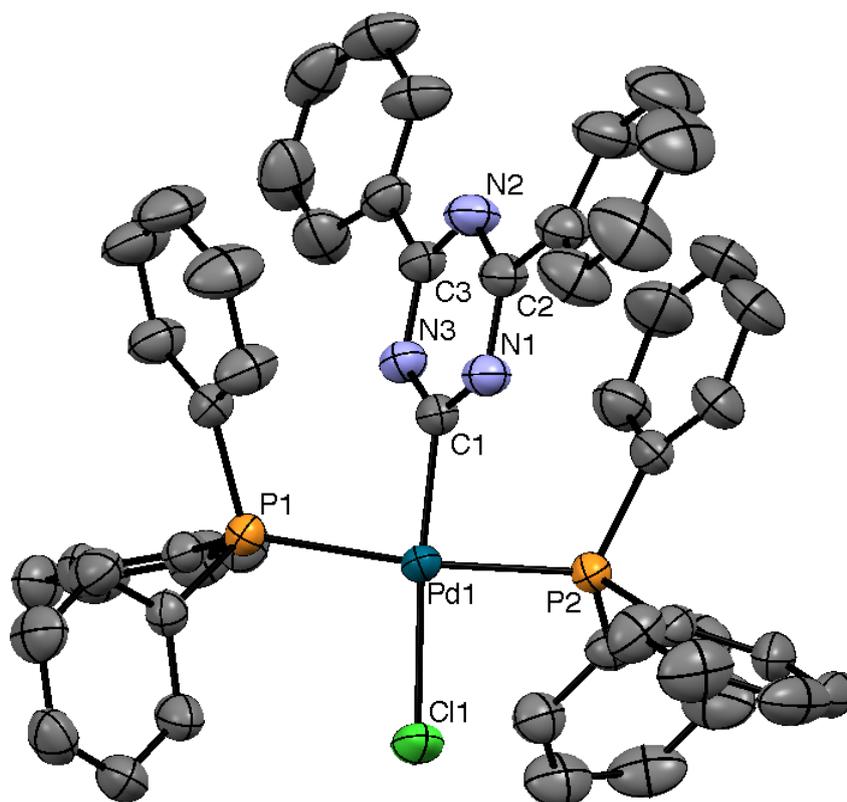


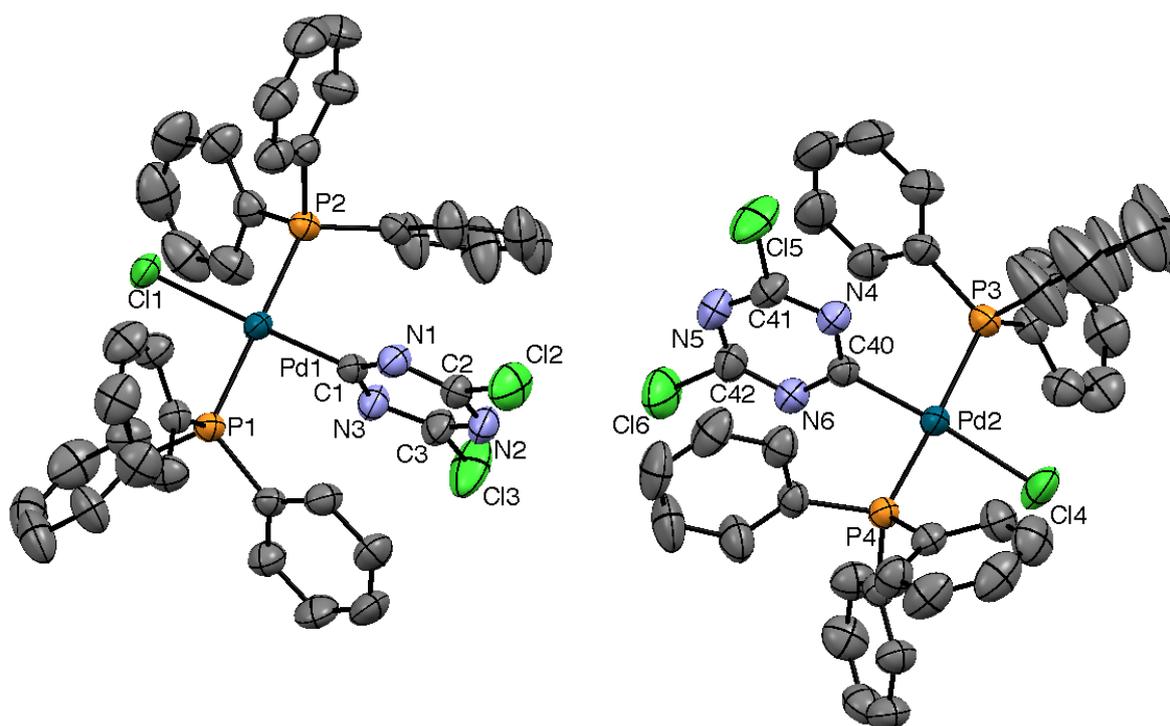
Abb. 4.3: Kristallstruktur des *trans*-Komplexes **101b**

**Tabelle 4.2:** Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] des *trans*-Komplexes **101b**

Pd1–C11	240.65(5)	C1–Pd1–C11	172.49(5)
Pd1–P1	236.44(5)	P1–Pd1–P2	167.366(16)
Pd1–P2	235.50(5)	C11–Pd1–P1	97.198(18)
Pd1–C1	198.52(16)	C1–Pd1–P2	90.569(18)
		C1–Pd1–P1	86.93(5)
		C11–Pd1–P2	90.569(18)

Obwohl die Pd1–P1/2 und Pd1–C11 Bindungslängen eine typische Größenordnung für Komplexe des Typs (PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>ClPd-Aryl annehmen, ist die Pd1–C1 Bindungslänge mit 198.52(16) pm etwas kürzer, verglichen mit anderen Verbindungen dieses Typs (s. Tabelle 4.4).

Im Gegensatz zur Kristallstruktur von **101b**, zeigt die Kristallstruktur der Dichloro-Verbindung **101a** zwei unabhängige Moleküle in der asymmetrischen Einheit der Elementarzelle (Abb. 4.4). Dabei befinden sich beide Palladiumatome auch in dieser Struktur in einer leicht verzerrten quadratisch-planaren Umgebung mit *trans*-Winkeln, die leicht von 180° abweichen. Die beiden unabhängigen Moleküle verfügen über nahezu identische Bindungslängen und –winkel (Tabelle 4.3).


**Abb. 4.4:** Kristallstruktur des *trans*-Komplexes **101a**

**Tabelle 4.3:** Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] beider Moleküle des *trans*-Komplexes **101a**

Pd1–C11	236.76(7)	C1–Pd1–C11	177.31(8)
Pd1–P1	233.78(7)	P1–Pd1–P2	177.55(3)
Pd1–P2	233.00(7)	C11–Pd1–P2	88.15(2)
Pd1–C1	196.30(2)	C1–Pd1–P2	89.41(7)
		C1–Pd1–P1	90.97(7)
		C11–Pd1–P1	91.41(2)
Pd2–C14	237.56(8)	C14–Pd2–C40	175.25(8)
Pd2–P3	235.69(7)	P3–Pd2–P4	173.64(3)
Pd2–P4	234.57(7)	C14–Pd2–P3	93.18(3)
Pd2–C40	197.30(2)	C14–Pd2–P4	89.91(3)
		C40–Pd2–P3	89.38(7)
		C40–Pd2–P4	87.94(7)

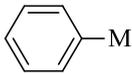
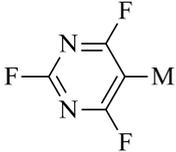
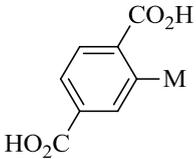
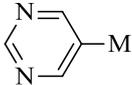
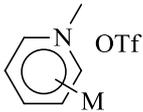
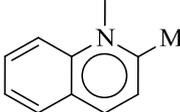
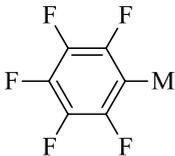
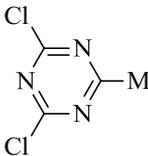
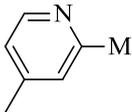
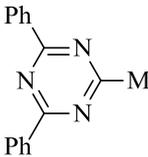
Der bemerkenswerteste Unterschied spiegelt sich in den unterschiedlichen Dieder-Winkeln zwischen der quadratisch-planaren Koordinationsebene des Palladiums und der Ebene, welche durch den annähernd planaren Triazinyl-Liganden aufgespannt wird wider. Hier weichen die Winkel (73.3 ° bzw. 86.5 °) um 12.3° voneinander ab.

Die Pd1–C1 Bindungslängen von **101a** mit 196.30(2) pm und 197.30(2) pm sind noch einmal geringfügig kürzer als die Pd1–C1 Bindungslänge von **101b** mit 198.52(16) pm. Dies ist auf die elektronenziehende Wirkung der Chloro-Substituenten des Triazinylrestes in **101a** zurückzuführen. Diese ersten strukturell charakterisierten Triazinyl-Palladiumkomplexe **101a** und **101b** zeigen etwas kürzere Pd–C Bindungslängen für Komplexe des Typs (PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>ClPd-Aryl, welche sogar kürzer sind als die Pd–C Bindungslängen verwandter N-Methylpyridinium Carben-Palladiumkomplexe, die von RAUBENHEIMER und HERMANN beschrieben wurden.<sup>[194-195]</sup> Tabelle 4.4 zeigt vergleichend die unterschiedlichen Pd–C Bindungslängen verschiedener Komplexe des Typs (PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>ClPd-Aryl.

Bei Umsetzung von Cyanurchlorid (**98a**) mit zwei oder drei äquivalenten [Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] konnten keine mehrkernigen Palladiumkomplexe isoliert werden. Neben der Bildung des Produktes **101a** wurden im <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR Spektrum zwar weitere Signale für andere Spezies

beobachtet, massenspektrometrische Untersuchungen lieferten jedoch keine Gewissheit, ob es sich dabei um die erwünschten zwei- oder dreikernigen Komplexe handelte.

**Tabelle 4.4:** Vergleich der Pd-C Bindungslängen unterschiedlicher Komplexe des Typs *trans*-(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>XPd-Aryl

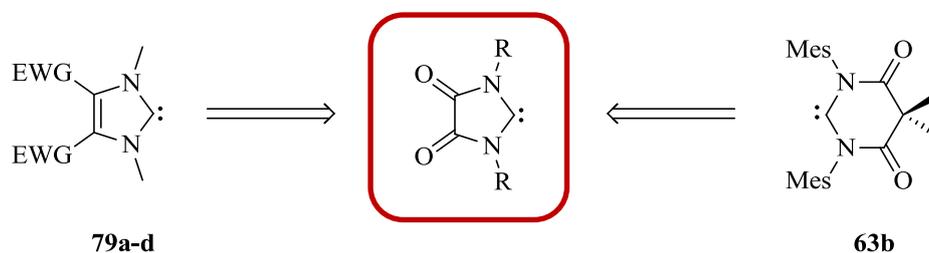
Nr.	Aryl	X	Pd-C [pm]	Nr.	Aryl	X	Pd-C [pm]
1 <sup>[196]</sup>		F	199.8(5)	6 <sup>[197]</sup>		Cl	200.32(14)
		Cl	201.6(3)				
		Br	199.5(6)				
		I	202.9(4)				
2 <sup>[198]</sup>		Cl	200.0(3)	7 <sup>[199]</sup>		Br	199.85(18)
3 <sup>[195]</sup>		Cl	2- 200.2(1)	8 <sup>[194]</sup>		Cl	198.5(11)
			3- 199.6(7)				
			4- 197.9(7)				
4 <sup>[200]</sup>		Cl	201.1(2)	9 <sup>[192]</sup>		Cl	196.30(2)
							197.30(2)
5 <sup>[201]</sup>		Cl	197.7(7)	10 <sup>[192]</sup>		Cl	198.52(16)

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die Reaktion unterschiedlich substituierter Derivate des Cyanurchlorids mit [Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] unter milden Bedingungen abläuft und in sehr guten Ausbeuten zu Komplexen des Typs *trans*-(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>ClPd-Triazinyl führt. Verglichen mit anderen Komplexen des Typs *trans*-(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>PdCl-Aryl zeigen die Komplexe **101a** und **101b** etwas kürzere Pd-C<sub>Aryl</sub> Bindungslängen.

## 4.2 Neue Liganden auf Basis des Imidazolidin-4,5-dions

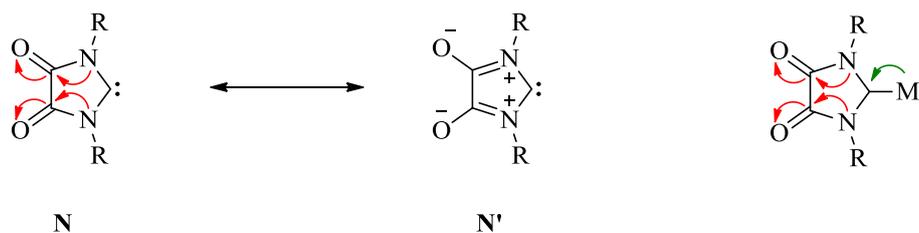
Nachdem PLENIO<sup>[40, 149]</sup> und BIELAWSKI<sup>[41]</sup> einprägsam gezeigt haben, wie sich elektronenziehende Gruppen im Rückgrat, oder als Teil der N-Arylsubstituenten, auf die elektronischen Eigenschaften eines NHC-Liganden auswirken, entfaltete sich im Arbeitskreis die Idee, einen neuen NHC-Liganden mit einem gänzlich modifizierten Rückgrat zu synthetisieren. Die elektronischen Eigenschaften sollten dahingehend verändert werden, dass im Gegensatz zu einigen bekannten Beispielen mesomere Effekte eine entscheidendere Rolle spielen sollten, und die elektronischen Eigenschaften nicht allein aus den induktiven Effekten der elektronenziehenden Gruppen resultieren.

CÉSARS Arbeiten zu fünf- und sechsgliedrigen Amidocarben<sup>[162, 166]</sup> führten letztendlich zu der Frage, ob ein fünfgliedriges Diamidocarben synthetisiert werden kann, das sich vom Imidazolidin-4,5-dion ableiten lässt. An bereits bekannten Diamidocarbenen konnte gezeigt werden, dass sie sich für die Untersuchungen von  $\sigma$ -Donor- $\pi$ -Akzeptor-Wechselwirkung eignen (Abb. 4.5).



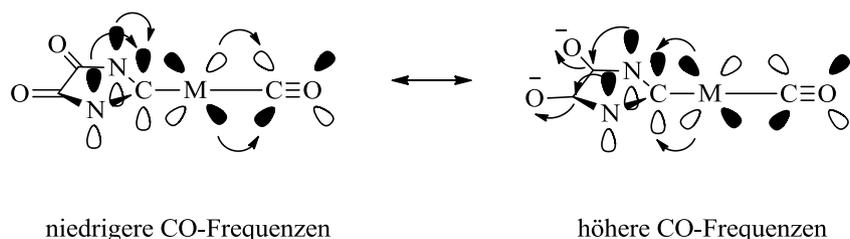
**Abb. 4.5:** Motivation zur Darstellung eines fünfgliedrigen Diamidocarbens

Die Wechselwirkung der freien Elektronenpaare der Stickstoffatome mit dem leeren  $p_\pi$ -Orbital des Carben-Kohlenstoffatoms spielt eine entscheidende Rolle für die Stabilisierung des Singulett-Grundzustandes. Abb. 4.6 zeigt die beiden möglichen Resonanzstrukturen, die sich aus der Amid-Resonanz ableiten lassen. Durch die Resonanzstruktur  $N^+$  wird deutlich, dass die freien Elektronenpaare der Stickstoffatome nicht nur mit dem Carben-Kohlenstoffatom in Wechselwirkung treten können, da sie auch in Resonanz mit den Carbonylgruppen des Rückgrats stehen.



**Abb. 4.6:** Einfluss der Amid-Resonanz auf die Stabilisierung des Carben-Kohlenstoffatoms

Dies hat zur Folge, dass eine  $\pi$ -Rückbindung des Metalls zum leeren  $p_{\pi}$ -Orbital des Carben-Kohlenstoffatoms eine höhere Bedeutung haben sollte. Eine solche Stabilisierung müsste zum einen an einer verkürzten  $M-C_{\text{Carben}}$  Bindungslänge und zum anderen an einer deutlichen Verschiebung der TEP-Werte eines  $NHC-M(CO)_2Cl$  Komplexes zu höheren Wellenzahlen deutlich werden, da der NHC-Ligand mit den Carbonyl-Liganden um eine  $\pi$ -Rückbindung konkurriert (Abb. 4.7).

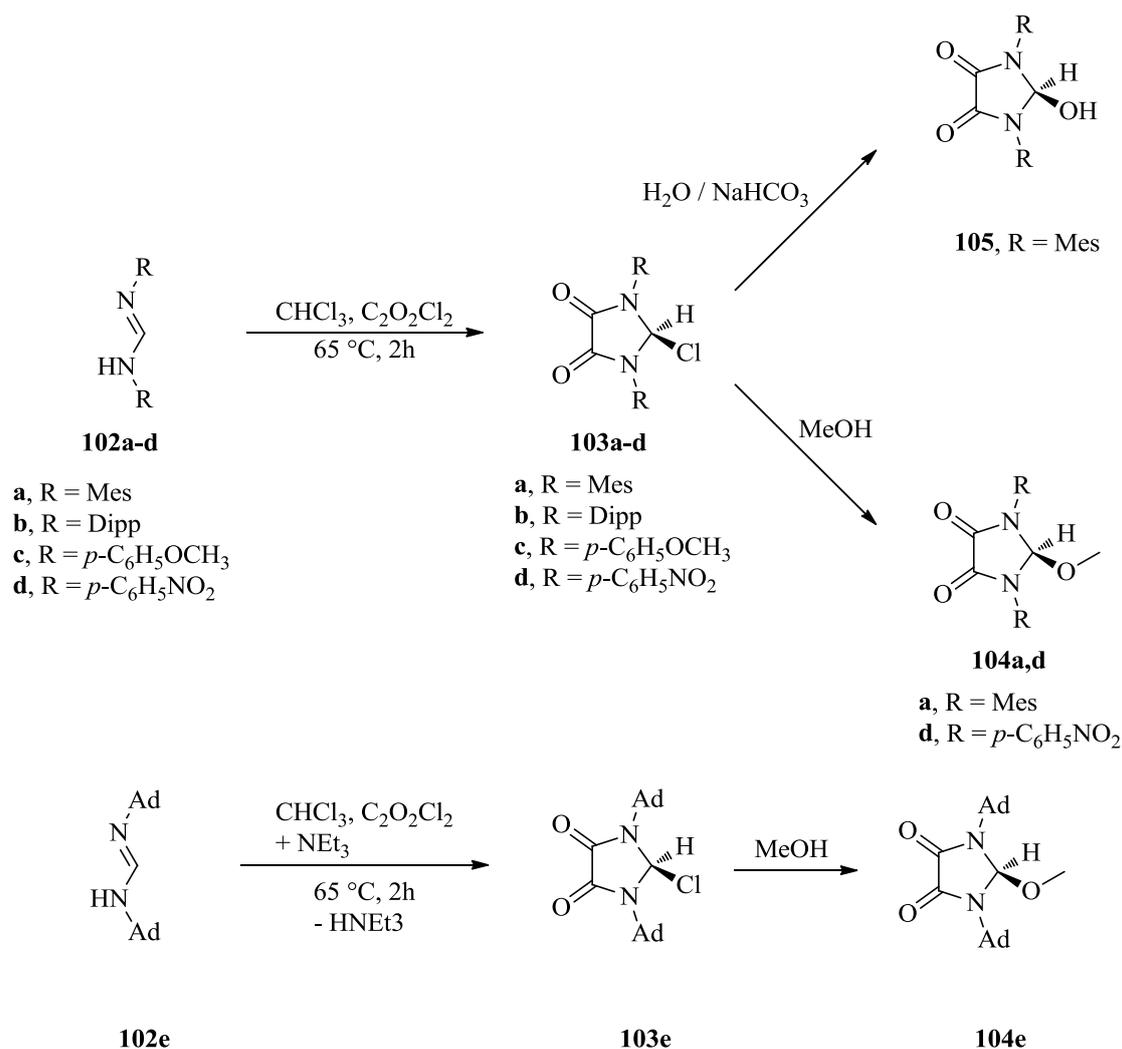


**Abb. 4.7:** Einfluss einer Metall-NHC  $\pi$ -Rückbindung auf dem TEP-Wert in  $NHC-M(CO)_2Cl$

Experimentelle Befunde sollten durch theoretische Rechnungen gestützt werden, da mit ihrer Hilfe viele Vorhersagen in Bezug auf die Stabilität und Reaktivität der Systeme getroffen werden können. Dabei spielen vor allem die Geometrie der Grenzorbitale des Liganden und der HOMO–LUMO Abstand eine entscheidende Rolle. Wie bereits in Kapitel 2.5.1 gezeigt, besitzen die Grenzorbitale von NHC-Liganden, die sich vom Imidazol ableiten lassen, nicht die geeignete Symmetrie und energetische Lage um mit dem Metall über eine nennenswerte  $\pi$ -Rückbindung in Wechselwirkung zu treten. Der Einfluss der Amid-Resonanz auf die Symmetrie und die energetische Lage der Grenzorbitale sollte untersucht werden, da der HOMO–LUMO Abstand maßgeblich für die Reaktivität des jeweiligen NHC-Liganden und seine Tendenz zur Dimerisierung verantwortlich ist. Ein kleiner HOMO–LUMO Abstand führt zu einer Destabilisierung des Singulett-Grundzustandes, wodurch dem Triplett-Grundzustand eine höhere Bedeutung zugesprochen werden muss.

### 4.2.1 Darstellung der Carbenvorläufer und ihre Reaktivität

Für die Synthese der Carbenvorläufer wurde auf ein Protokoll von RICHTER zurückgegriffen, in dem bereits 1986 die Synthese des 2-Chlor-1,3-diphenylimidazolidin-4,5-dions beschrieben wurde.<sup>[168]</sup> Durch die Umsetzung unterschiedlich substituierter *N,N'*-Diarylformamidine mit Oxalylchlorid in Chloroform wurden die Carbenvorläufer **103a-e** in sehr guten Ausbeuten isoliert. Die Carbenvorläufer **103a-e** kommen als Neutralverbindungen vor und nicht, wie bei klassischen Carbenvorläufern, als Ionenpaar. Das C2-Atom besitzt durch die elektronenziehenden Gruppen im Rückgrat elektrophilen Charakter, wodurch das Chlorid direkt am C2-Atom gebunden ist. Im Falle des Carbenvorläufers **103e** ist jedoch die Anwesenheit von einem Äquivalent Triethylamin nötig, um das bei der Reaktion entstehende HCl abzufangen.



Wird bei der Synthese kein Triethylamin zugesetzt, wird das *N,N'*-Diadamantylformamidin **102e** protoniert und die Ausbeute von **103e** auf 50% limitiert. Eine außergewöhnliche spektroskopische Eigenschaft ist im  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum der Verbindung **103a** zu beobachten. Dort zeigen sowohl die *ortho*-ständigen Methylgruppen, als auch die aromatischen Protonen der beiden Mesityl-Substituenten zwei Signale mit gleicher Intensität. Dies lässt auf eine eingeschränkte Rotation schließen, die zur Nicht-Äquivalenz der *ortho*-ständigen Methylgruppen eines Mesityl-Substituenten führt (Abb. 4.8). Hochtemperatur-NMR Untersuchungen bis 80 °C führten nicht zu einer Signalverbreiterung.

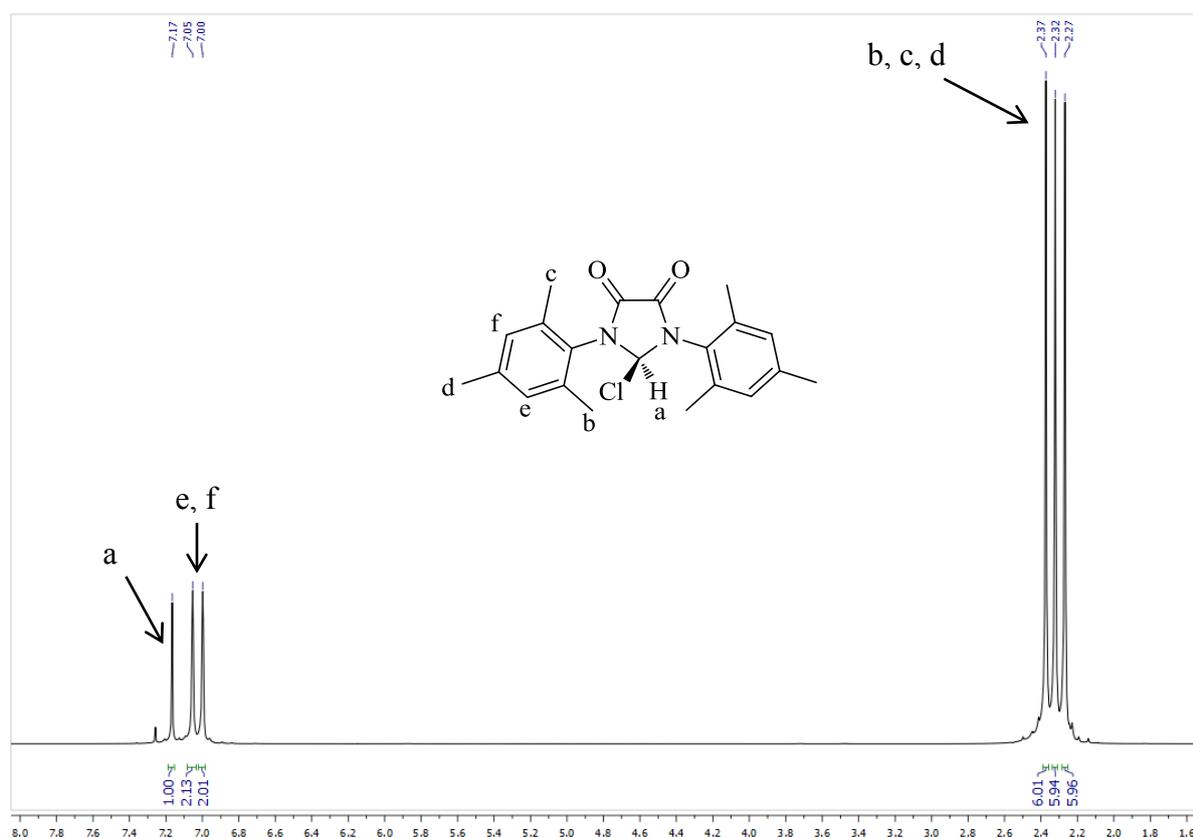
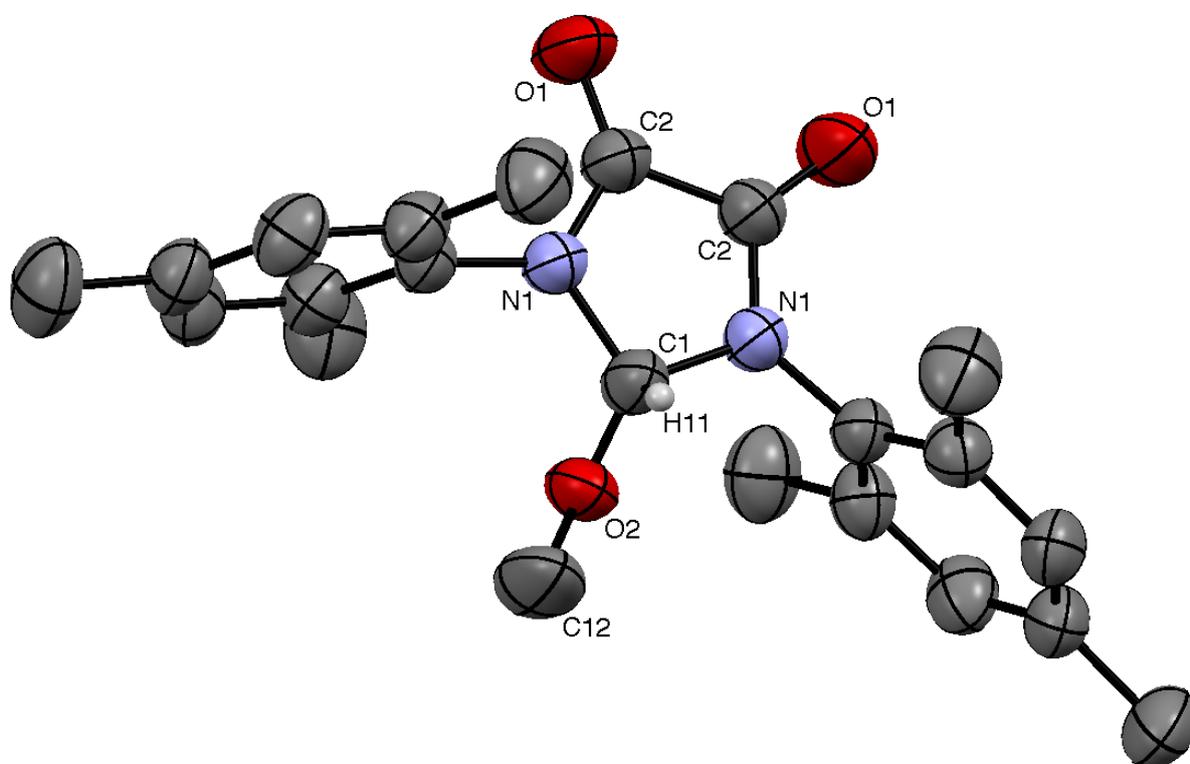


Abb. 4.8:  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ ) der Verbindung **103a**

Wie bereits bei der Verbindung **62** beschrieben, ist auch bei den Carbenvorläufern **103a-e** das Chlorid nur schwach am C2-Atom gebunden und kann sehr leicht durch stärkere Nukleophile, wie Methoxid oder Hydroxid ausgetauscht werden, woraus die Verbindungen **104a**, **104d**, **104e** und **105** resultieren. Bei dem adamantyl-substituierten Carbenvorläufer **103e** ist anzumerken, dass dieser lediglich in THF löslich ist, wohingegen die anderen Carbenvorläufer eine sehr gute Löslichkeit in gängigen organischen Lösungsmitteln zeigen. Wurde eine Chloroform-Suspension von **103e** mit Methanol versetzt, bildete sich spontan eine blass gelbe klare Lösung. Nach der Aufarbeitung konnte **104e** in nahezu quantitativer

Ausbeute isoliert werden, was wiederum eine sehr gute Löslichkeit in gängigen organischen Lösungsmitteln zeigt. Abb. 4.9 stellt die Kristallstruktur der Verbindung **104a** dar. Die benötigten Kristalle wurden durch langsame Diffusion von *n*-Hexan in eine gesättigte Lösung von **104a** in Dichlormethan bei Raumtemperatur erhalten. Dabei ist zu erwähnen, dass die Kristallstruktur von einer Fehlordnung betroffen ist. Diese resultiert daraus, dass das Molekül auf einer zweizähligen Drehachse liegt. Von den beiden fehlgeordneten Orientierungen der OMe-Gruppe ist in Abb. 4.9 nur eine dargestellt. Die dazu gehörenden ausgewählten Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 4.5 zusammengefasst.



**Abb. 4.9:** Kristallstruktur der Verbindung **104a**. Nur eine Orientierung der fehlgeordneten CHOMe-Gruppe ist dargestellt

**Tabelle 4.5:** Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] der Verbindung **104a**

C1–O2	127.2(3)	C1–O2–C12	118.0(5)
C12–O2	143.7(6)	N1–C1–N1	102.7(2)
C1–N1	145.0(2)	C1–N1–C2	112.78(16)
C2–O1	120.9(2)	O1–C2–C2	126.37(12)
C2–C2	153.3(4)		

Die gefundenen Bindungslängen und –winkel der Verbindung **104a** stimmen mit den strukturellen Daten des literaturbekannten *N,N'*-(2,6-Dimethylphenyl)-Imidazolidin-4,5-dions, oder denen des 2-Methoxy-2-methylimidazolidin-4,5-dions gut überein.<sup>[173, 202]</sup> Die N–CO Bindungslänge (133 pm) ist kürzer als die N–CHOMe Bindungslänge (140 pm), was auf die Amid-Resonanz zurückgeführt werden kann. Verglichen mit dem gesättigten 2-Methoxy-*N,N'*-Dimesitylimidazolidin, bei dem das Stickstoffatom pyramidal umgeben ist, kann die Geometrie des Stickstoffatoms in **104a** als trigonal-planar beschrieben werden. Die N–CHOMe Bindung (144 pm) ist außerdem kürzer als die N–CH<sub>2</sub> Bindung (146 pm).<sup>[203]</sup>

Zu einer interessanten Beobachtung gelangt man durch den Vergleich der <sup>1</sup>H-NMR Spektren der Verbindungen **103a** und **104a**. Die Verbindung **104a** zeigt im in deuteriertem Chloroform nur zwei Signale mit einem Intensitätsverhältnis von 2:1 für die Methylgruppen der *N*-Arylsubstituenten, wohingegen die aromatischen Protonen weiterhin zwei Signale liefern.

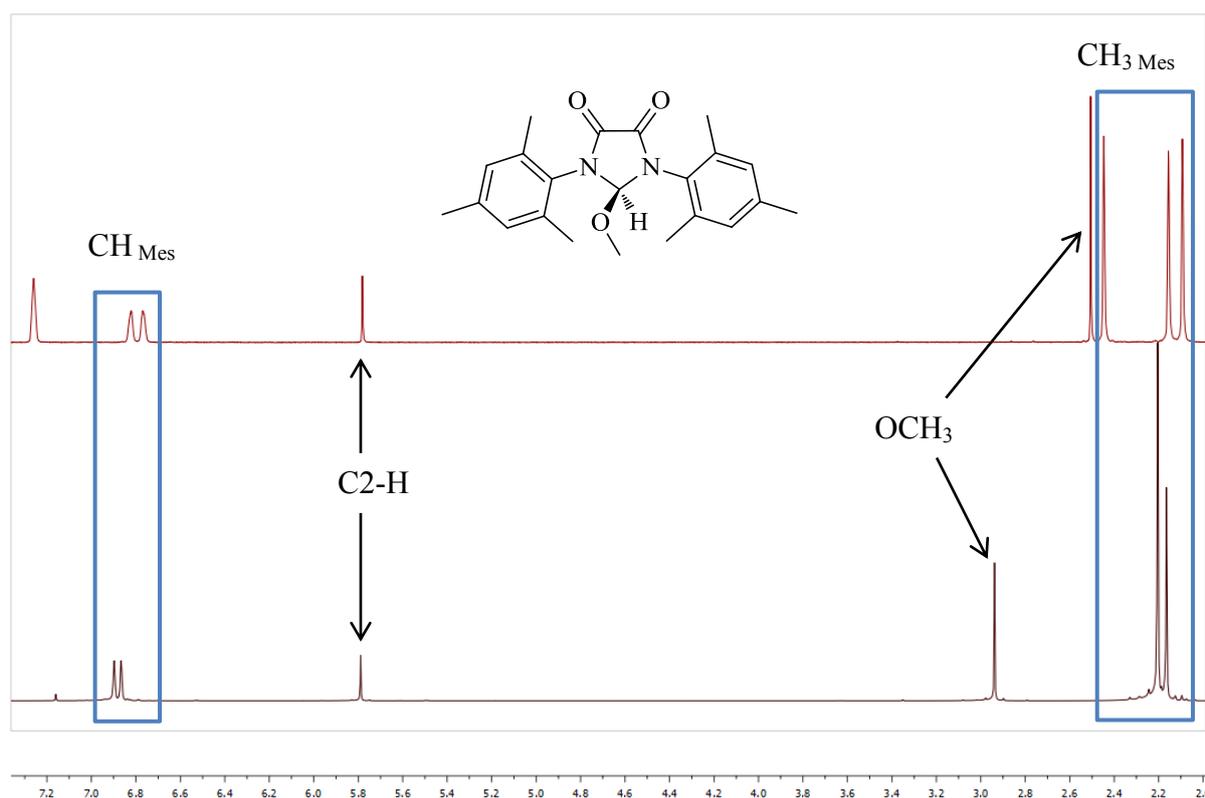


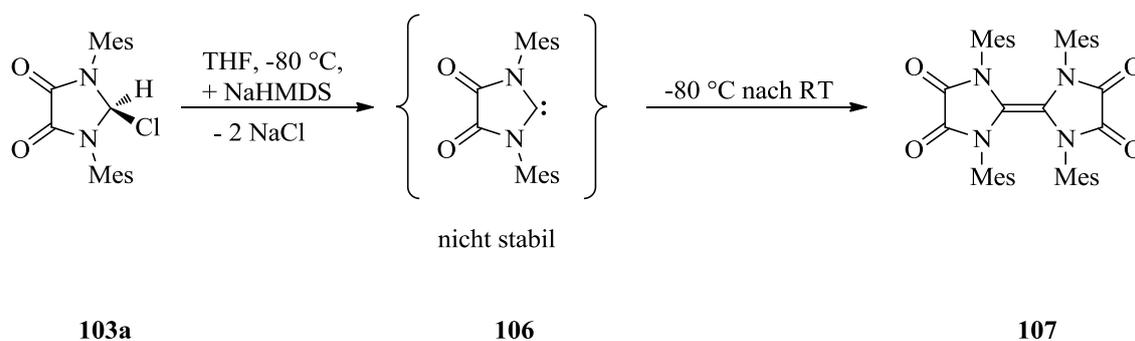
Abb. 4.10: Vergleichende <sup>1</sup>H-NMR Spektren von **104a** in  $CDCl_3$  (unten) und  $C_6D_6$  (oben)

Nimmt man jedoch von **104a** ein <sup>1</sup>H-NMR Spektrum in  $C_6D_6$  auf, beobachtet man drei Signale für die Methylgruppen mit einem Intensitätsverhältnis von 1:1:1. Dies kann auf eine zufällige Isochronie der *ortho*-ständigen Methylgruppen in deuteriertem Chloroform zurückgeführt werden (Abb. 4.10).

## 4.2.2 Deprotonierungsversuche und Eigenschaften des Tetraamidoethylens

### 107

Zunächst wurden Deprotonierungsversuche mit **103a** durchgeführt, um das Diamidocarben **106** in freier Form zu erhalten. Dazu wurde **103a** in THF gelöst, auf  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlt, und anschließend durch Zugabe von einem Äquivalent NaHMDS deprotoniert. Die dabei entstehende tiefrote klare Lösung wurde daraufhin langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Nach der Aufarbeitung konnte ein gelber fluoreszierender Feststoff erhalten werden, der im  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum als das freie Diamidocarben **106** identifiziert wurde. Ein MALDI-TOF Massenspektrum zeigte jedoch, dass das *in situ* generierte Diamidocarben **106** ( $m/z = 334.41$ ) zu seinem Dimer **107** ( $m/z = 668.82$ ) weiter reagiert.



Durch langsame Diffusion von *n*-Hexan in eine gesättigte Lösung von **107** in Dichlormethan bei Raumtemperatur wurden Kristalle für eine Einkristallstrukturanalyse gewonnen. Abb. 4.11 zeigt zwei Ansichten der Struktur von **107**, die mit einem Molekül Dichlormethan (der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt) in der Raumgruppe  $P2_1/c$  kristallisiert. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 4.6 zusammengefasst. Verbindung **107** ist das erste literaturbekannte und strukturell aufgeklärte Tetraamidoethylen, bei dem alle Atome der beiden heterocyclischen Ringe in erster Näherung  $\text{sp}^2$ -hybridisiert vorliegen und die größte Abweichung eines Atom von den besten Ebenen der beiden heterocyclischen Ringe  $3.6(2)\text{ pm}$  beträgt. Die Abweichung der Stickstoffatome von der Planarität ist sehr gering, was in den Winkelsummen um N1 ( $355.2^\circ$ ) und N3 ( $352.7^\circ$ ) zum Ausdruck kommt. In Di(imidazolidin-2-ylidene) sind die Stickstoffatome meist stärker pyramidalisiert, was sich in der Winkelsumme von  $330^\circ$  bis  $345^\circ$  widerspiegelt.<sup>[204-210]</sup> Die C1–C4 Bindungslänge von **107** liegt mit  $135.7(4)\text{ pm}$  im normalen Bereich, welcher für C=C Doppelbindungen angegeben wird. Der Torsionswinkel zwischen den beiden heterocyclischen Ringen beträgt  $19.2(2)^\circ$  und

ist damit signifikant größer, als für die bereits erwähnten Di(imidazolidin-2-ylidene) ( $0^\circ$  bis  $15^\circ$ ).<sup>[206]</sup> Eine Ausnahme bilden hier die von BIELAWSKI beschriebenen Olefine, die sich vom Benzimidazolin-2-yliden ableiten lassen. Dort werden Torsionswinkel von  $21^\circ$  bis  $27^\circ$  beobachtet.<sup>[211]</sup>

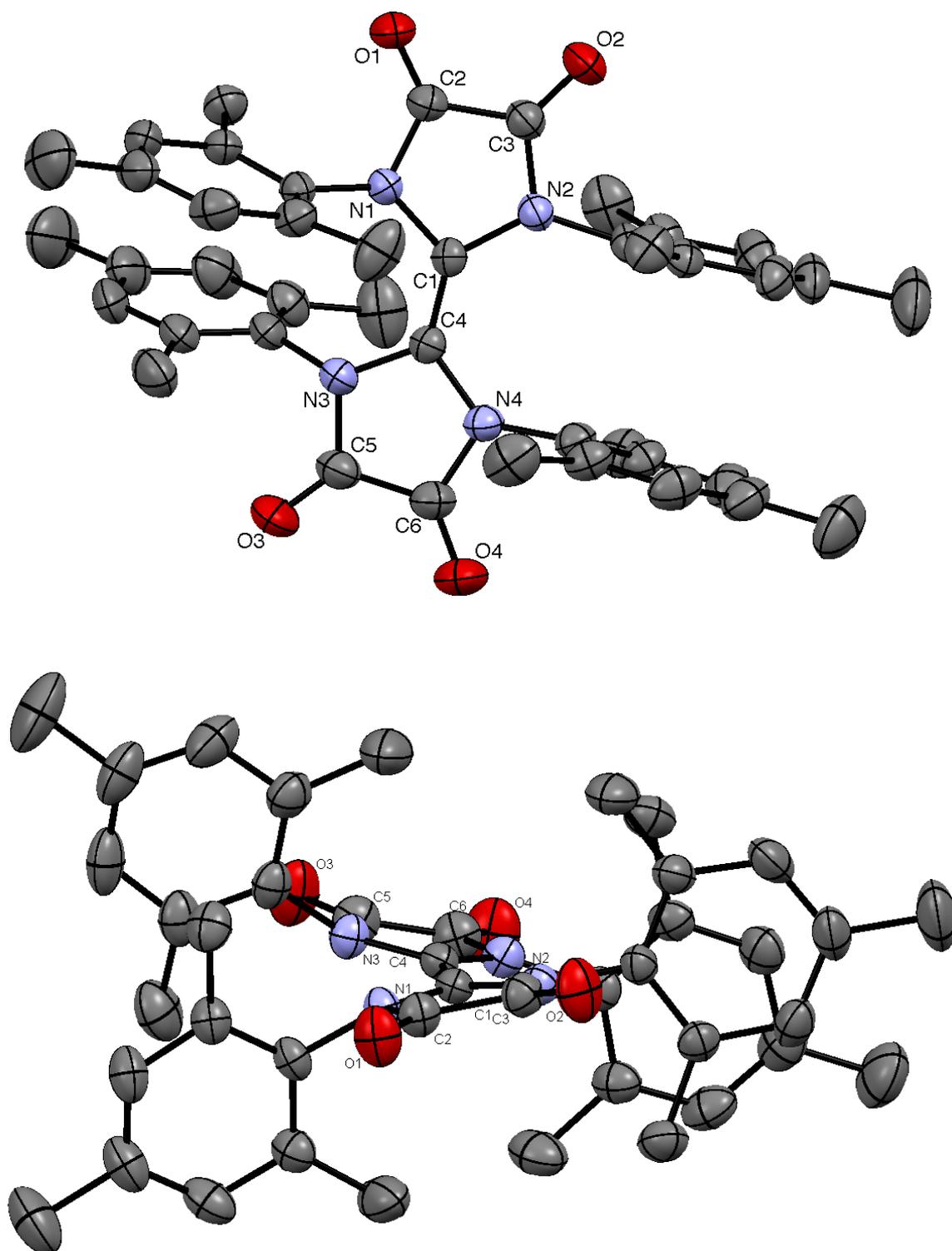
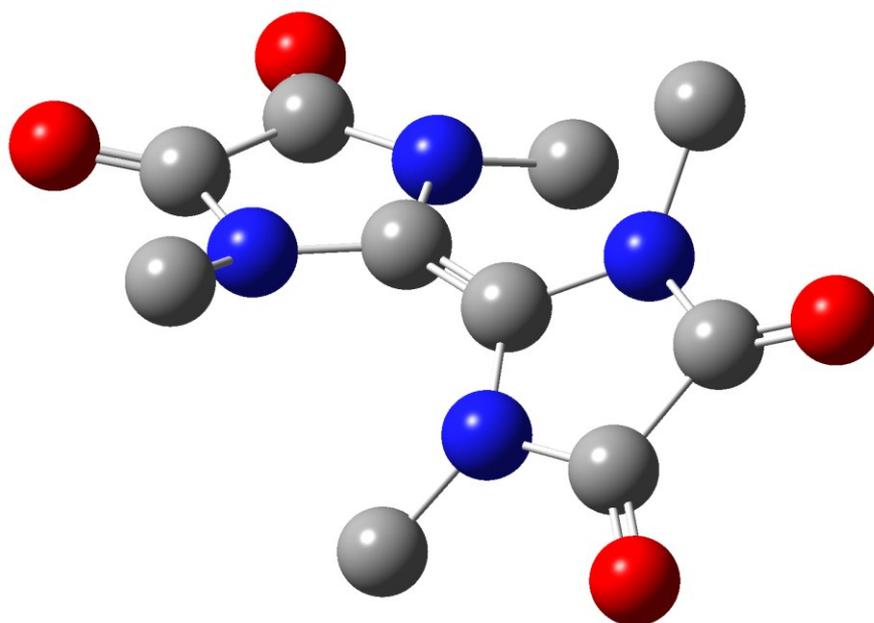


Abb. 4.11: Kristallstruktur der Verbindung 107

**Tabelle 4.6:** Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] der Verbindung **107**

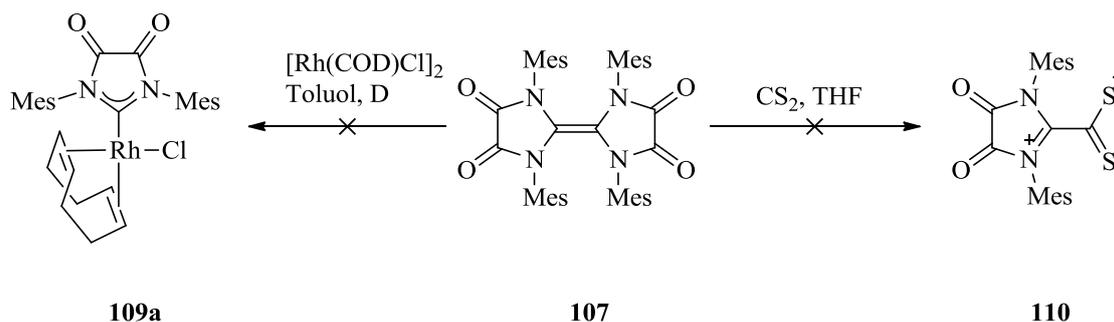
C1–C4	135.7(4)	N1–C1–N2	104.7(2)
C1–N1	142.9(3)	N3–C4–N4	105.0(2)
C1–N2	143.1(3)		
C2–N1	138.6(3)		
C3–N2	138.0(4)		
C2–O1	120.8(3)		
C3–O2	120.6(3)		

Sowohl für die CO Bindung (120.7 pm), als auch für die OC–CO Bindung (148.2 pm) sind die Bindungslängen in den beiden heterocyclischen Ringen annähernd identisch. Dabei ist hervorzuheben, dass die kürzere C–N Bindung (138.4 pm) aufgrund der Amid-Resonanz zur CO Gruppe lokalisiert ist und die längere C–N Bindung (142.8 pm) befindet sich in direkter Nachbarschaft zum olefinischen Kohlenstoffatom. Die Mesityl-Substituenten zeigen dabei eine paarweise annähernd parallele Orientierung mit einem Abstand von 3.36 Å bis 3.46 Å und liegen damit im Bereich für  $\pi$ - $\pi$ -stacking.

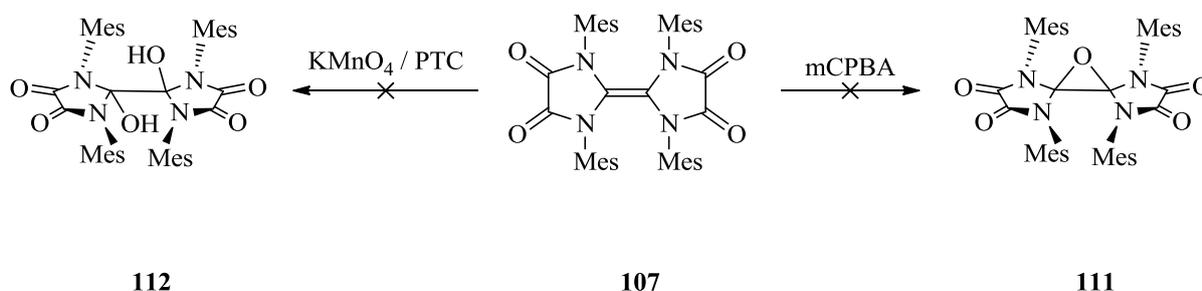

**Abb. 4.12:** Berechnete Struktur des Tetraamidoethylens **108**

Quantenmechanische Rechnungen<sup>2</sup>, welche im Arbeitskreis durchgeführt wurden, ließen vermuten, dass die Größe der N-Arylsubstituenten einen Einfluss auf den Torsionswinkel zwischen den beiden heterocyclischen Ringen nimmt. Die parallele Ausrichtung der Mesitylgruppen in **107** könnte eine weitere Erhöhung des Torsionswinkels unterbinden. Im Gegensatz zum Tetraamidoethylen **107** ( $19.2(2)^\circ$ ) wurde für das methylysubstituierte Tetraamidoethylen **108** ein Torsionswinkel von  $28.74^\circ$  berechnet (Abb. 4.12).

Neben der Luft- und Wasserstabilität zeigt das Tetraamidoethylen **107** eine ausgeprägte chemische Resistenz gegenüber den unterschiedlichsten Reagenzien. **107** reagiert weder mit  $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ , noch mit Kohlenstoffdisulfid, woraus sich der korrespondierende NHC-Rhodiumkomplex **109a** oder das NHC-Dithiocarboxylat **110** ableiten lassen würde. Diese Art von C=C Spaltungsreaktionen wurden in der Vergangenheit von LAPPERT, DELAUDE und REGITZ für elektronenreiche Entetraamine beschrieben.<sup>[49, 212-214]</sup>



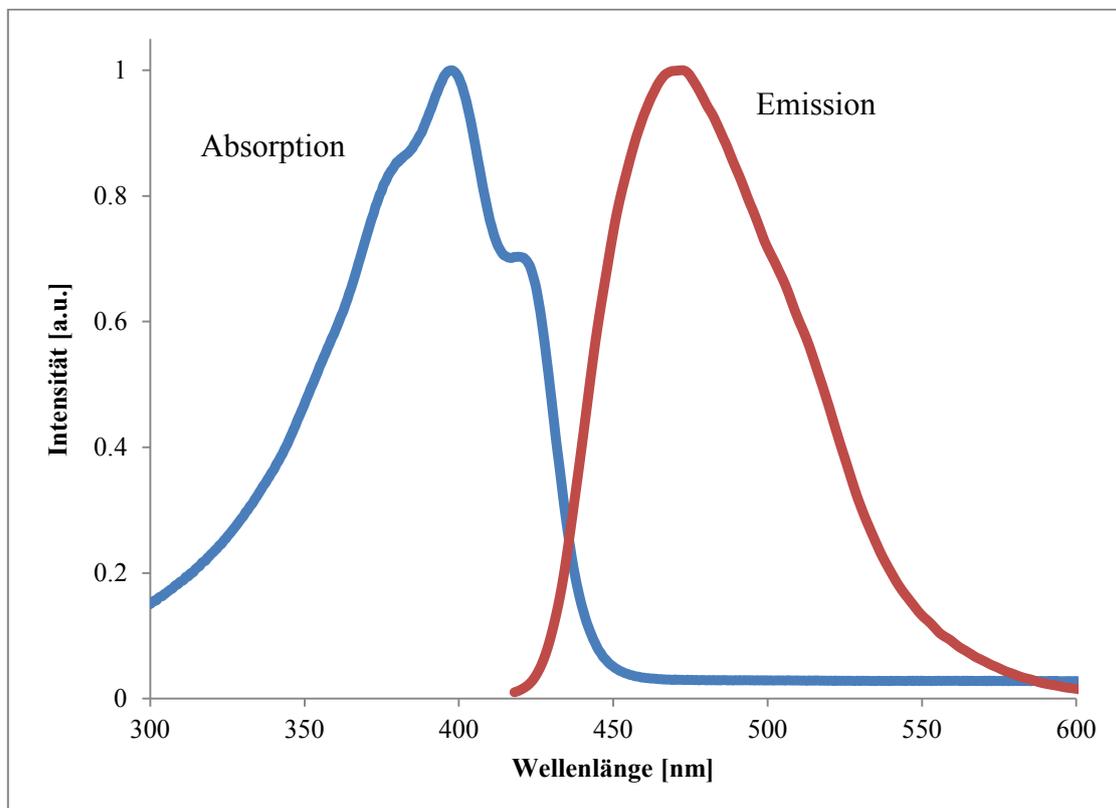
Überraschenderweise widersetzt sich das Olefin **107** jeglicher Reaktion mit anderen starken organischen oder anorganischen Reagenzien. So wurde bei der Umsetzung mit *m*CPBA oder Kaliumpermanganat weder das Epoxid **111**, noch das Diol **112** beobachtet. Aus beiden Reaktionen ging das Olefin **107** in nahezu quantitativer Ausbeute hervor.



<sup>2</sup> Quantenmechanische Rechnungen wurden mit dem *Funktional* B3LYP und dem *Basissatz* 6-31G(d,p) durchgeführt.

Die Gruppe von BECKERT hat eine Photodeoxygenierungsreaktion mit Hilfe von Singulett-Sauerstoff ( $^1\text{O}_2$ ) entwickelt, bei der 1,4,5,8-Tetraazafulvalene unter Spaltung der C=C Doppelbindung zu Imidazol-2-onen reagieren. Im Falle von **107** führte diese Reaktion jedoch nicht zur Bildung von *N,N'*-Dimesitylimidazolidin-2,4,5-trion.<sup>[215]</sup>

Eine weitere interessante Eigenschaft von **107** ist die ausgeprägte gelbe Fluoreszenz. Dazu wurden UV-vis- und fluoreszenzspektroskopische Messungen für **107** in Dichlormethan bei Raumtemperatur durchgeführt (Abb. 4.13). Das Absorptionsmaximum befindet sich im UV-vis Spektrum bei 398 nm ( $25126\text{ cm}^{-1}$ ) mit einem molaren Extinktionskoeffizienten von  $\varepsilon = 27000\text{ l/mol}\cdot\text{cm}$ . Die Fluoreszenz erscheint bei einem Maximum von 473 nm, woraus ein Stokes-Shift von 75 nm ( $3984\text{ cm}^{-1}$ ) resultiert.

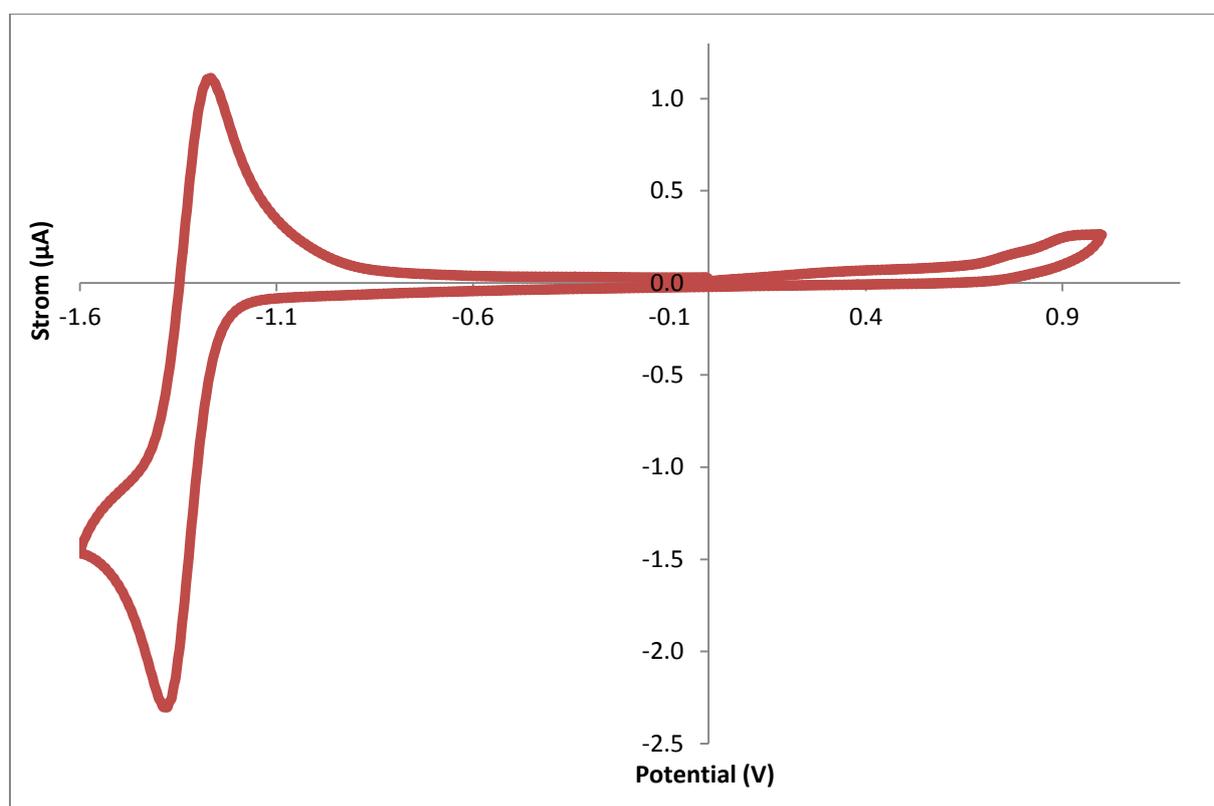


**Abb. 4.13:** UV-vis- (blau) und Fluoreszenzspektrum (rot) von **107** ( $6.1 \cdot 10^{-2}\text{ mg/ml}$ ) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei Raumtemperatur

Auch hier stimmen die experimentellen Daten für die Absorption ( $25126\text{ cm}^{-1}$ ) mit den Ergebnissen von quantenmechanischen Rechnungen überein, welche für **107** ein HOMO-LUMO Abstand von 3.238 eV ( $26116\text{ cm}^{-1}$ ) vorhergesagt haben.<sup>[216]</sup>

Verglichen mit dem 1,4,5,8-Tetraazafulvalen von CHEN, bei dem die Absorption bei 330 nm mit einem molaren Extinktionskoeffizienten von  $\epsilon = 8000 \text{ l/mol}\cdot\text{cm}$  liegt,<sup>[217]</sup> ist die Absorption im Falle von **107** deutlich zum sichtbaren Bereich des Spektrums verschoben. BIELAWSKI hingegen beschreibt eine Reihe unterschiedlich substituierter Dibenzotetraazafulvalene, bei denen die Absorptionsmaxima mit einem jeweiligen molaren Extinktionskoeffizient von  $\epsilon = 8000$  bis  $10.000 \text{ l/mol}\cdot\text{cm}$  im Bereich von 400 nm bis 464 nm zu finden sind.<sup>[211]</sup>

Neben den photochemischen Eigenschaften wurde **107** auch auf seine elektrochemischen Eigenschaften mittels Cyclovoltammetrie untersucht. Das CV (Abb. 4.14) zeigt einen reversiblen Redoxschritt bei einem äußerst negativem Potential von  $E_{1/2} = -1325 \text{ mV}$ . Oberhalb von 1000 mV wurde kein weiterer Redoxschritt beobachtet.



**Abb. 4.14:** Gemessenes CV von **107** in einer trockenen, 0.1 molaren  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung von  $n\text{Bu}_4\text{PF}_6$ ; Abtastrate:  $100\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ; CV referenziert auf  $\text{Fc}^+/\text{Fc}$

Dieser Redoxschritt wird einer reversiblen Reduktion der Carbonylgruppen von **107** zugeordnet, was aus einem Vergleich mit den elektrochemischen Parametern eines chinon-annelierten NHC-Liganden resultiert. Dort fand BIELAWSKI sowohl für die Carbonylgruppe

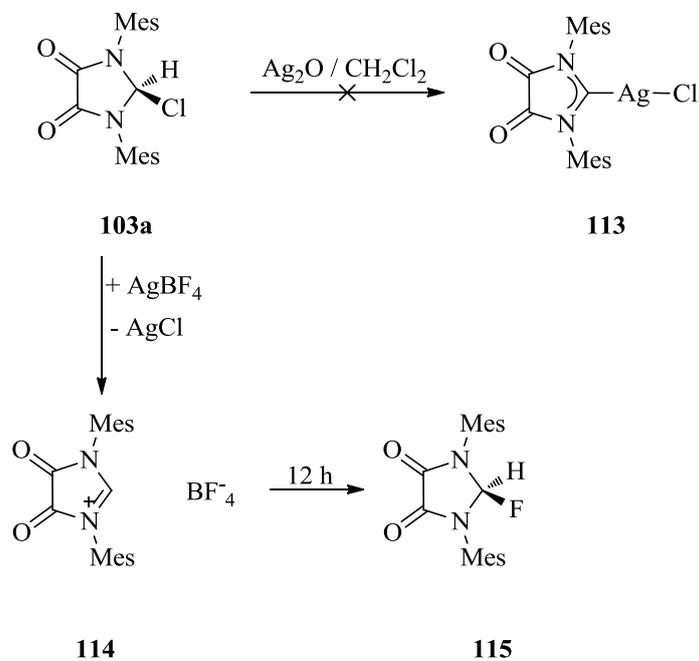
des NHC-Liganden ( $E_{1/2} = -660$  mV) als auch für das Metall im NHC-Metallkomplex ( $E_{1/2} = 950$  mV) einen reversiblen Redoxschritt im CV.<sup>[42, 218]</sup>

In Anbetracht der Tatsache, dass das Carben **106** nicht in seiner monomeren Form stabil ist, sollten neben sterisch anspruchsvolleren N-Arylsubstituenten, auch elektronenreichere N-Arylsubstituenten verwendet werden, um eine Dimerisierung des Carbens zu unterbinden. Dazu wurden die anderen synthetisierten Carbenvorläufer **103b-e** unter den gleichen Reaktionsbedingungen wie der mesitylsubstituierte Carbenvorläufer **103a** einer Deprotonierung unterzogen. In allen Fällen konnte weder das jeweilige freie Carben, noch sein Dimerisierungsprodukt identifiziert werden. Eine mögliche C-H Aktivierung des Dipp-substituierten Derivats **103b**, wie für das sechsgliedrige Diamidocarben **83** von BIELAWSKI beschrieben, fand hier ebenfalls nicht statt. Lediglich ein MALDI-TOF Massenspektrum nach der Deprotonierung von **103c** ließ die Bildung des Dimers vermuten. Aufgenommene <sup>1</sup>H-NMR Spektren konnten die Existenz nicht bestätigen und auch eine säulenchromatographische Reinigung des Rohproduktes schlug fehl.

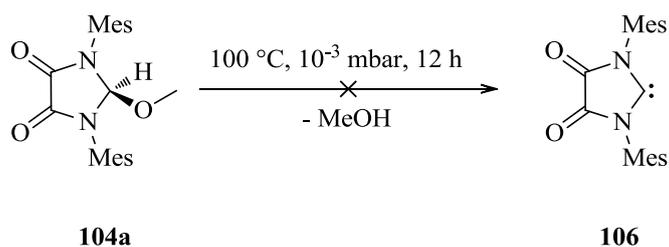
Im Falle des Carbenvorläufers **103e**, der sich von *N,N'*-Diadamantylformamidin ableitet, entstand unmittelbar nach Basenzugabe eine weiße Suspension. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde ein weißer Feststoff isoliert, der jedoch in sämtlichen organischen Lösungsmitteln unlöslich war. Ein EI-Massenspektrum erbrachte keinen Hinweis auf das mögliche Reaktionsprodukt. Die Verwendung weiterer Basen wie <sup>t</sup>BuLi, <sup>i</sup>BuLi, KO<sup>t</sup>Bu oder LDA führte bei den Deprotonierungsversuchen nicht zu der Bildung der gewünschten freien Carbene oder ihrer Dimerisierungsprodukte.

Da das Chloratom nur sehr schwach an das C2-Atom gebunden ist und es sehr leicht durch stärkere Nucleophile ausgetauscht werden kann, galt es, den Carbenvorläufer **103a** mit Silber(I)oxid zu deprotonieren, um so den Silber-Carben-Komplex **113** zu erschließen. Jedoch wurde in diesem Fall keine Reaktion beobachtet. Wurde der Carbenvorläufer **103a** allerdings mit AgBF<sub>4</sub> oder AgSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub> umgesetzt, so entstand spontan eine gelbe klare Lösung und schwer lösliches Silber(I)chlorid fiel aus. Das dabei *in situ* generierte Imidazolidiniumion **114** konnte durch anschließende Zugabe von Silber(I)oxid nicht deprotoniert werden. Das über dieselbe Route gebildete Imidazolidiniumion **114** hat ROESLER NMR-spektroskopisch untersucht. Für das C2-H gab er eine chemische Verschiebung von 10.58 ppm im <sup>1</sup>H-NMR Spektrum an. Die Elektrophilie des *in situ* generierten Imidazolidiniumions **114** ist so stark

ausgeprägt, dass es in der Lage, ist einen Fluorid-Liganden vom Hexafluorophosphat zu abstrahieren. Dies wurde sowohl durch eine  $^2J_{\text{HF}}$ -Kopplung ( $^2J_{\text{HF}} = 79.2 \text{ Hz}$ ) im  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum, als auch durch die Existenz von  $\text{PF}_5$  und  $\text{PF}_3$  im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum nachgewiesen (**115**).<sup>[173]</sup>



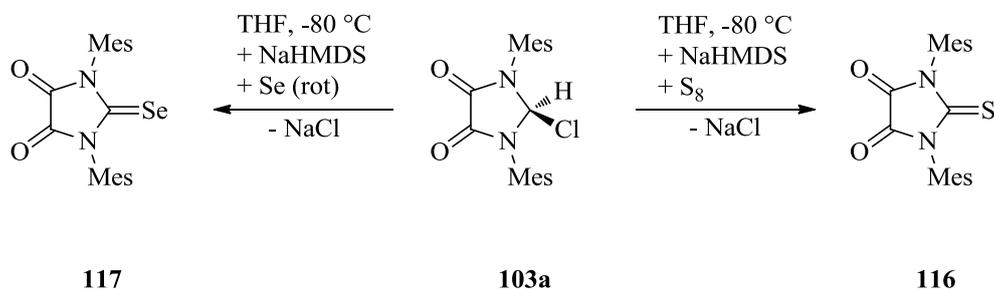
Auch die von ENDERS beschriebene  $\alpha$ -Eliminierung von Methanol führte im Fall von **104a** weder zur Bildung des gewünschten Carbens **106** noch des Carbendimers **107**.



### 4.2.3 Abfangreaktionen und Metallkomplexe des Diamidocarbens 106

Die Bildung des Tetraamidoethylens **107** hat gezeigt, dass sich das freie Carben **106** *in situ* gebildet haben muss, jedoch in seiner monomeren Form nicht stabil ist. Daher sollten anschließende Abfangreaktionen die Existenz des freien Carbens **106** belegen. Da sich Deprotonierungsreaktionen für den mesitylsubstituierten Carbenvorläufer **103a** als erfolgreich

herausgestellt haben, wurden zunächst für diesen verschiedene Abfangreaktionen durchgeführt. Dazu hat sich in der Vergangenheit vor allem elementarer Schwefel als zuverlässiges Abfangreagenz für NHCs etabliert.



Der Carbenvorläufer **103a** wurde zunächst nach der oben aufgeführten Methode deprotoniert und die resultierende rote THF Lösung für 15 Minuten bei  $-80\text{ }^\circ\text{C}$  gerührt. Im Anschluss daran wurde elementarer Schwefel hinzu gegeben und die Reaktionsmischung langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Sowohl im  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum als auch im EI-Massenspektrum konnte das Olefin **107** als Nebenprodukt identifiziert werden, das durch säulenchromatographische Reinigung vom Produkt abgetrennt wurde. Da zahlreiche Kristallisationsversuche von **116** scheiterten, wurde das *in situ* generierte Carben **106** zusätzlich mit rotem Selen zur Reaktion gebracht, woraus die Verbindung **117** hervorging. Auch hier wurde nach der Deprotonierung mit NaHMDS zunächst 15 Minuten gerührt, bevor das Selen hinzugegeben wurde. Durch säulenchromatographische Reinigung konnte in diesem Fall das Carbendimer **107** nicht vollständig vom Reaktionsprodukt **117** getrennt werden. Durch langsame Diffusionskristallisation (*n*-Hexan/Dichlormethan) gelang es schließlich, die beiden Reaktionsprodukte nebeneinander zu kristallisieren. Dabei bildet das Abfangprodukt **117** tief violette Kristalle, wohingegen das Carbendimer **107** an den gelben Kristallen zu erkennen war. Die Struktur von **117** ist in Abb. 4.15 dargestellt und ausgewählte kristallographische Parameter sind in Tabelle 4.7 zusammengefasst.

Im Gegensatz zu den Thioharnstoff-Derivaten der NHC-Liganden gibt es in der Literatur nur wenige Beispiele für die höheren Homologen Selen und Tellur.<sup>[219-222]</sup> Interessanterweise zeigt die Verbindung **117** annähernd gleiche geometrische Parameter wie das bereits beschriebene *N,N'*-Diethylimidazolidin-2-selenon-4,5-dion.<sup>[223]</sup>



Bemerkenswerterweise konnte im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum der beiden Komplexe **109a** und **109b** eine Tieffeldverschiebung für die Carben-Kohlenstoffatome beobachtet werden (M = Rh;  $\delta = 248$  ppm –  $^1J_{\text{RhC}} = 54.6$  Hz, M = Ir;  $\delta = 225$  ppm). Im Vergleich dazu zeigen klassische NHC-Liganden des Imidazols eine chemische Verschiebung von 180–200 ppm.<sup>[41]</sup> Aus einer langsamen Diffusion bei Raumtemperatur von *n*-Hexan in eine gesättigte Lösung von **109a** und **109b** in Dichlormethan, gingen Kristalle für eine Einkristallstrukturanalyse hervor. Abb. 4.16 zeigt die Kristallstruktur von **109a**, wobei ausgewählten Bindungslängen und –winkel in Tabelle 4.8 zusammengefasst sind. Die vergleichenden Daten für **109b** werden in Abb. 4.17 und Tabelle 4.9 dargestellt. Die Kristallstrukturen zeigen fast identische geometrische Parameter auf, bei denen sich das Metall in einer leicht verzerrten quadratisch-planaren Koordinationsgeometrie wiederfindet. Hervorzuheben sind hier die außergewöhnlich kurzen M–C<sub>Carben</sub> Bindungslängen von 194.2(3) pm (**109a**) beziehungsweise 193.1(9) pm (**109b**). Verglichen mit den klassischen NHC-Liganden des Imidazols, oder den bereits genannten Mono- und Diamidocarbenen, zeigt das Diamidocarben **106** eine deutliche Verkürzung der M–C<sub>Carben</sub> Bindungslänge (M = Ir: 201–208 pm; M = Rh: 200–205 pm).<sup>[40-41, 88, 149, 153, 166, 170-171, 224-226]</sup> Es liegt nahe, dass diese Bindungsverkürzung aus einer signifikanten  $\pi$ -Rückbindung vom Metall zum Liganden resultiert.

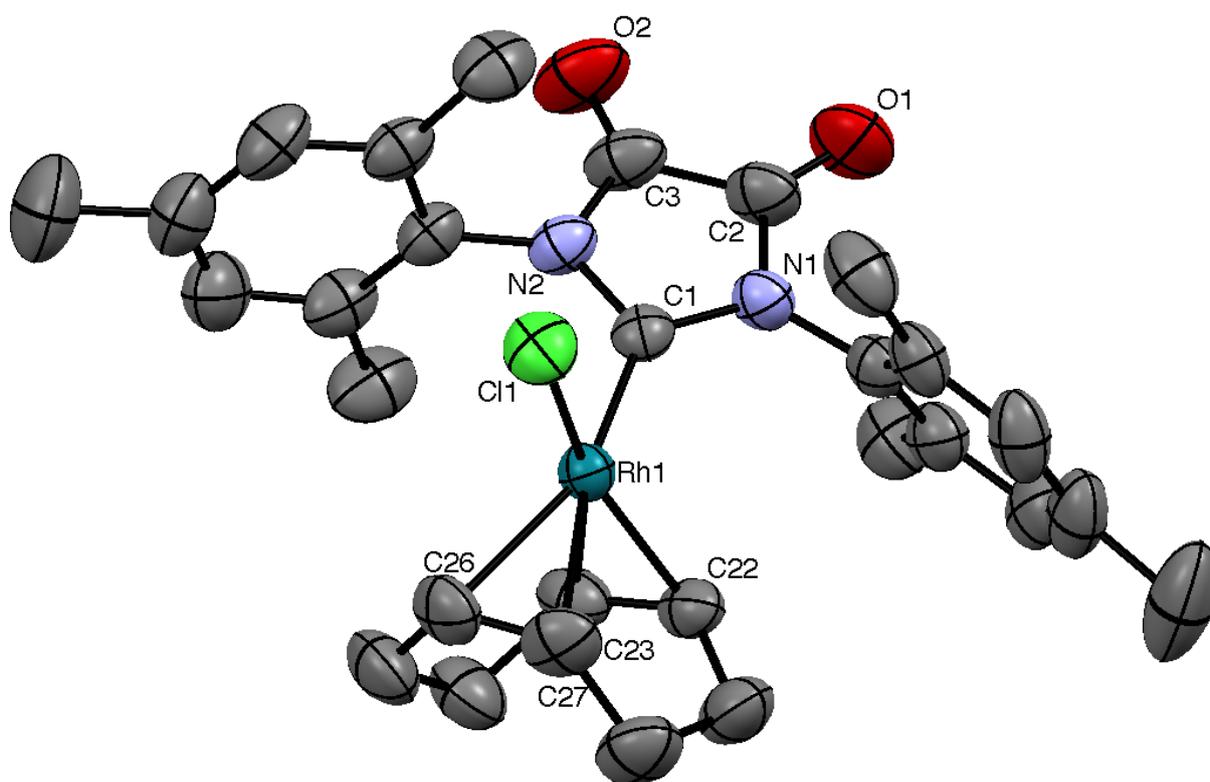
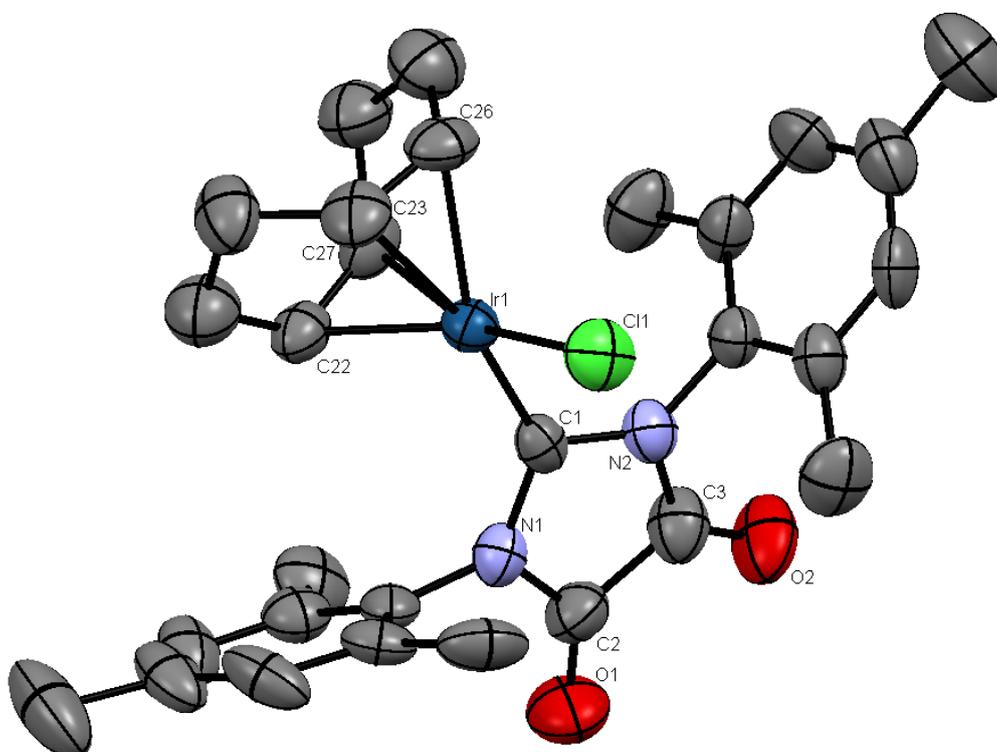


Abb. 4.16: Kristallstruktur des Rhodiumkomplexes **109a**

**Tabelle 4.8:** Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] des Rhodiumkomplexes **109a**

Rh1–Cl1	236.93(9)	N1–C1–N2	105.9(2)
Rh1–C1	194.2(3)	C1–Rh1–Cl1	94.69(9)
Rh1–C22	213.3(3)		
Rh1–C23	214.7(3)		
Rh1–C26	225.5(3)		
Rh1–C27	228.6(3)		

Die Bindungslängen vom Metall zu den Kohlenstoffatomen der COD-Liganden, welche sich in *trans*-Position zum Diamidocarbon **106** befinden, sind dabei länger (M = Ir: 228.0(9) und 225.6(8) pm; M = Rh: 225.5(3) und 228.6(3) pm) als für andere NHC-Metallkomplexe beschrieben (217–219 pm).<sup>[88]</sup> Dies lässt auf eine reduzierte Elektronendichte des Metalls durch den koordinierten NHC-Liganden **106** schließen. Im Gegensatz dazu sind die M–C<sub>COD</sub> Bindungslängen in *trans*-Position zum Chlorid länger als üblicherweise gefunden (M = Ir: 215.1(9) und 218.2(9) pm; M = Rh: 213.3(3) und 214.7(3) pm). Im Falle des Iridium-Komplexes **109b** werden die C=C Bindungslängen des COD-Liganden außerdem stark von den *trans*-ständigen Liganden beeinflusst.


**Abb. 4.17:** Kristallstruktur des Iridiumkomplexes **109b**

**Tabelle 4.9:** Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] des Iridiumkomplexes **109b**

Ir1–Cl1	235.9(2)	N1–C1–N2	105.1(7)
Ir1–C1	193.1(9)	C1–Ir1–Cl1	95.8(2)
Ir1–C22	215.1(9)		
Ir1–C23	218.2(9)		
Ir1–C26	225.6(8)		
Ir1–C27	228.0(9)		

Die C=C Doppelbindung, welche sich *trans* zum NHC-Liganden befindet, ist dabei sehr kurz (M = Ir: 136.3(15) pm; M = Rh: 136.7(5) pm) und die C=C Doppelbindung in *trans*-Position zum Chlorid relativ lang (M = Ir: 141.1(13) pm; M = Rh: 137.9(5) pm). Für den Rhodium-Komplex **109a** ist diese Tendenz weniger stark ausgeprägt. Verglichen mit den N–C<sub>Olefin</sub> Bindungslängen des Tetraamidoethylens **107** (142.9(3) pm, 143.1(3) pm, 142.7(3) pm, 142.3(3) pm), zeigen die beiden Metallkomplexe **109a** und **109b** eine kürzere N–C<sub>Carben</sub> Bindungslänge (M = Ir: 138.3(11) pm und 140.6(11) pm ;M = Rh: 139.2(4) pm und 139.3(4) pm), was auf die Stabilisierung des p<sub>π</sub>-Orbitals des Carben-Kohlenstoffatoms durch die freien Elektronenpaare der Stickstoffatome zurückzuführen ist.

Durch Begasung mit Kohlenmonoxid wurde der COD-Ligand leicht durch zwei CO-Liganden ausgetauscht, wodurch im Anschluss die Möglichkeit bestand, die elektronischen Parameter des Diamidocarbens **106** in den Dicarboxyl-Komplexen **118a** und **118b** durch IR-spektroskopische Messungen zu bestimmen. Die Umwandlung der COD-Komplexe in die korrespondierenden Dicarboxyl-Komplexe kann mit Hilfe der <sup>1</sup>H-NMR Spektroskopie sehr gut verfolgt werden. Wie der Carbenvorläufer **103a** auch, zeigen die Methylgruppen der Mesitylreste im COD-Komplex **109a** im <sup>1</sup>H-NMR Spektrum drei Signale mit dem Intensitätsverhältnis 1:1:1, wohingegen für die Dicarboxyl-Komplexe nur zwei Signale mit einem Intensitätsverhältnis von zwei zu eins beobachtet werden (Abb. 4.18). Dies steht im Einklang mit Erkenntnissen, die in der Vergangenheit von CAVALLO und FALLIS erlangt worden sind. Sie haben gezeigt, dass die Rotationbarriere der M–C<sub>Carben</sub> Bindung bei Komplexen des Typs (NHC)M(COD)Cl deutlich höher ist als für Komplexe des Typs (NHC)M(CO)<sub>2</sub>Cl.<sup>[89, 227]</sup>

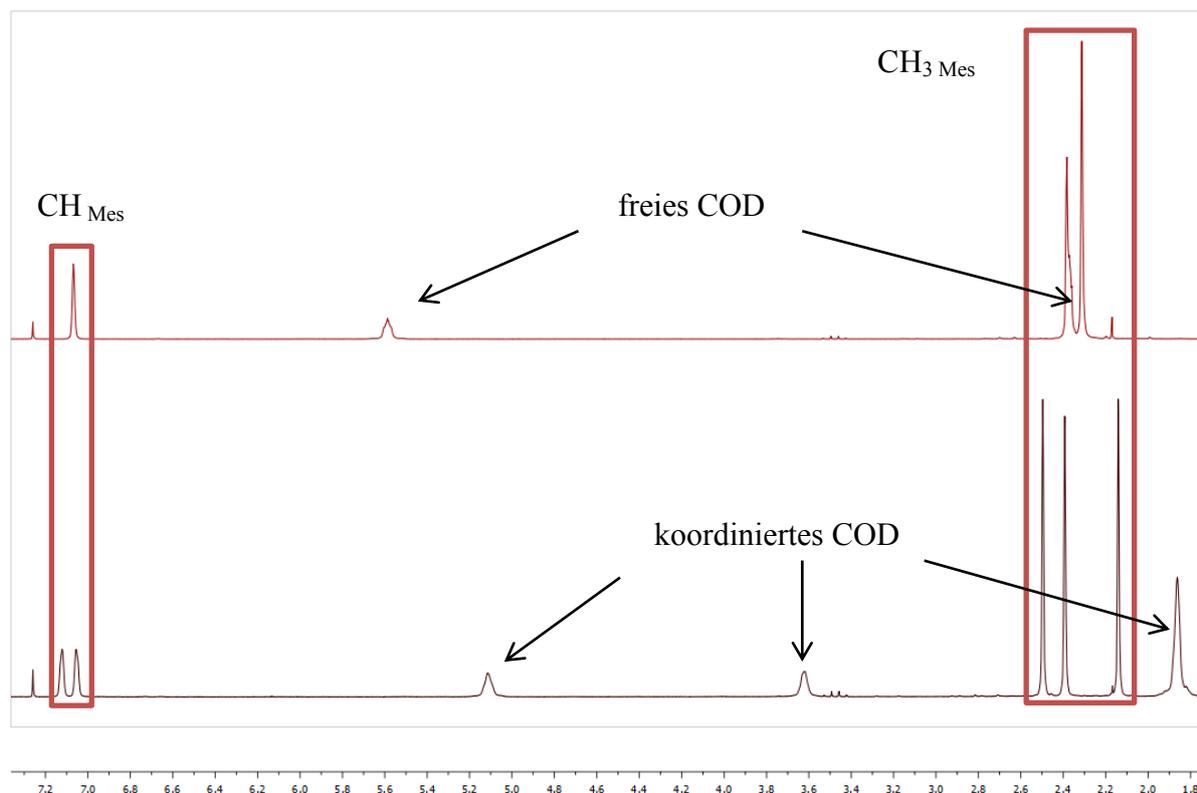
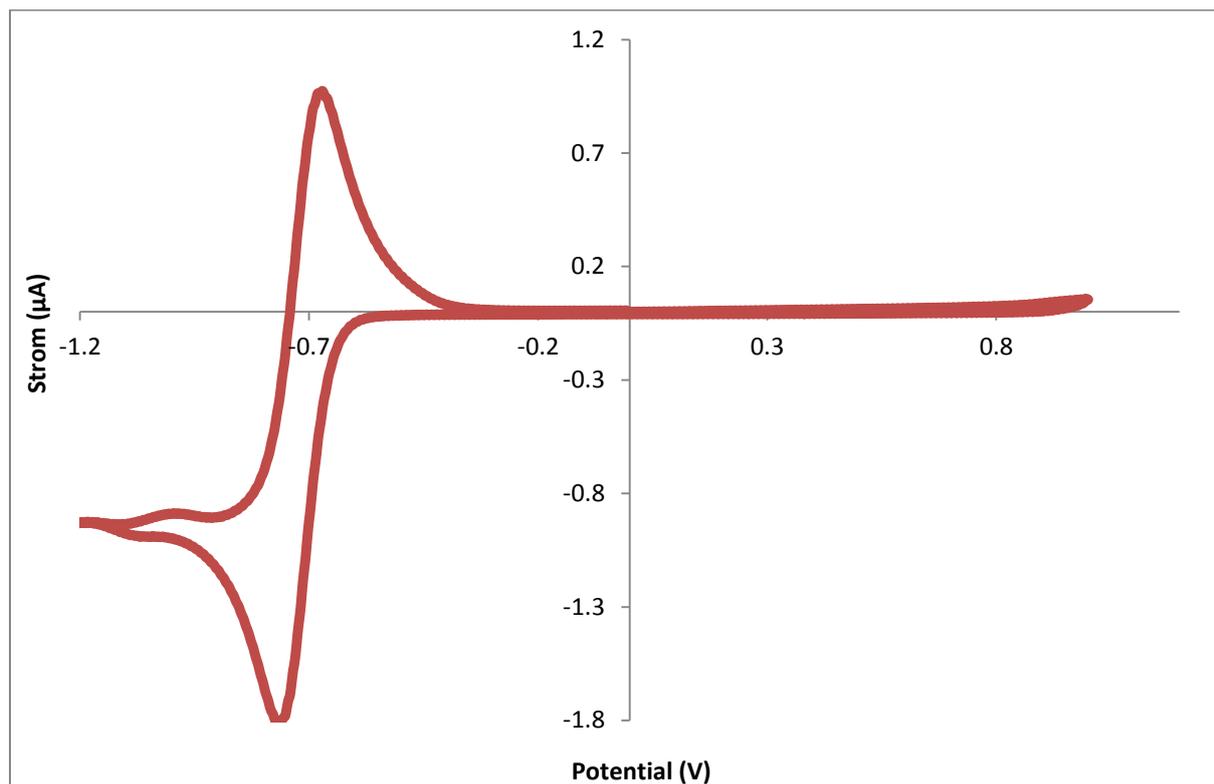


Abb. 4.18: Aufgenommene  $^1\text{H}$ -NMR Spektren ( $\text{CDCl}_3$ ) der Verbindung **109a** (unten) und **118a** (oben)

In den  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektren der Dicarboxyl-Komplexe **118a** und **118b** liegen die Signale der Carben-Kohlenstoffatome bei 242 ppm ( $\text{M} = \text{Rh}$ ,  $^1J_{\text{RhC}} = 45.6$  Hz) und 230 ppm ( $\text{M} = \text{Ir}$ ), während die amid-basierten Carbonylgruppen jeweils ein Signal bei rund 150 ppm zeigen. Die Resonanzen der metallgebundenen Carbonyl-Liganden erscheinen im Bereich von 160 bis 185 ppm ( $\text{M} = \text{Rh}$ : 181 ppm,  $^1J_{\text{RhC}} = 78.2$  Hz, 184 ppm,  $^1J_{\text{RhC}} = 52.8$  Hz;  $\text{M} = \text{Ir}$ : 167 und 179 ppm) und liegen damit im typischen Bereich für Komplexe des Typs  $\text{NHC-M}(\text{CO})_2\text{Cl}$  ( $\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$ ).

Für den Rhodium-Komplex **109a** wurden zusätzlich cyclovoltammetrische Messungen durchgeführt, bei denen ein reversibler Redoxschritt bei einem Potential von  $E_{1/2} = -718$  mV beobachtet wurde (Abb. 4.19). Verglichen mit dem Tetraamidoethylen **107** ( $E_{1/2} = -1325$  mV) kann die Carbonylgruppe des NHC-Liganden **106** im Rhodium-Komplex **109a** leichter reduziert werden. Diese Beobachtung kann dahingehend erklärt werden, dass die Amidresonanz im Rhodium-Komplex **109a** schwächer ausgeprägt ist, da die freien Elektronenpaare der Stickstoffatome das leere  $p_\pi$ -Orbital des Carben-Kohlenstoffatoms stabilisieren müssen. Daraus resultiert eine geringere Elektronendichte an den Carbonylgruppen des Diamidocarbens **106** im Rhodium-Komplex **109a**, wodurch die

Reduktion schon bei kleinerem negativem Potential abläuft. Oberhalb von 1000 mV war kein Redoxschritt zu beobachten. Eine Begründung dafür könnte durch die reduzierte Elektronendichte am Metall gegeben werden, was auf einen signifikanten  $\pi$ -Rückbindungsanteil zum Diamidocarben **106** schließen lässt. Für die Rhodium-Komplexe klassischer NHC-Liganden sind im allgemeinen reversible Redoxschritte für das Metall im Bereich von 600–900 mV typisch.<sup>[40]</sup>

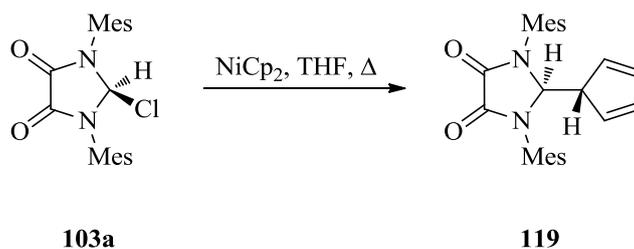


**Abb. 4.19:** Gemessenes CV des Rhodiumkomplexes **109a** in einer trockenen, 0.1 molaren  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung von  $n\text{Bu}_4\text{PF}_6$ ; Abtastrate:  $100\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ; CV referenziert auf  $\text{Fc}^+/\text{Fc}$

In den IR-Spektren zeigen sich zwei starke Banden für die metallgebundenen Carbonyl-Liganden bei  $2003$  und  $2089\text{ cm}^{-1}$  für **118a** ( $\tilde{\nu}_{\text{CO}} = 2046\text{ cm}^{-1}$ ) und bei  $2017$  und  $2103\text{ cm}^{-1}$  für **118b** ( $\tilde{\nu}_{\text{CO}} = 2060\text{ cm}^{-1}$ ). Die Amidgruppen des Diamidocarbens **106** werden durch eine schwächere Bande zwischen  $1790$  und  $1800\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{M} = \text{Rh}$ ,  $1795\text{ cm}^{-1}$ ;  $\text{M} = \text{Ir}$ ,  $1791\text{ cm}^{-1}$ ) charakterisiert. Aus den  $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ -Werten wurde im Anschluss mit Hilfe der in Tabelle 2.1 (s. Kapitel 2.5.3) angegebenen Formeln der TEP-Wert für **106** berechnet ( $\text{TEP} = 2068\text{ cm}^{-1}$ ). Die beobachteten experimentellen Befunde, spektroskopischen Daten und die  $\text{M}-\text{C}_{\text{Carben}}$  Bindungslängen werden zusammen mit quantenchemischen Rechnungen, welche im Arbeitskreis für **106** durchgeführt wurden, in Kapitel 4.2.5 ausführlich diskutiert.

Im Falle der übrigen Carbenvorläufer **103b-e** führten Deprotonierungsversuche und anschließende Komplexierungen nicht zu den gewünschten NHC-Metallkomplexen. Die dabei gebildeten Spezies konnten weder mit Hilfe der NMR Spektroskopie noch der Massenspektrometrie identifiziert werden. Nach den erfolgreichen Darstellungen der Rhodium- und Iridium-Komplexe des Diamidocarbens **106**, lag die Frage nahe, ob die Koordinationschemie auch auf weitere Metallfragmente ausgeweitet werden kann. An die schon beschriebenen erfolglosen Versuche zur Darstellung eines NHC-Silberkomplexes **113**, haben sich zahlreiche weitere erfolglose Komplexierungsversuche angeschlossen. In jedem Fall ging aus den Reaktionen mit unterschiedlichen Metallfragmenten (FpI, Fp(THF)BF<sub>4</sub> [(C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)PdCl]<sub>2</sub>, (PhCN)<sub>2</sub>PdCl<sub>2</sub>, Cp\*Ru(CH<sub>3</sub>CN)<sub>3</sub>, [Cp\*RuCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>, Pd(OAc)<sub>2</sub>, CpMn(CO)<sub>3</sub> Mo(CO)<sub>5</sub>THF, (tht)AuCl) entweder das Olefin **107** hervor, oder die gebildeten Spezies konnten nicht charakterisiert werden.

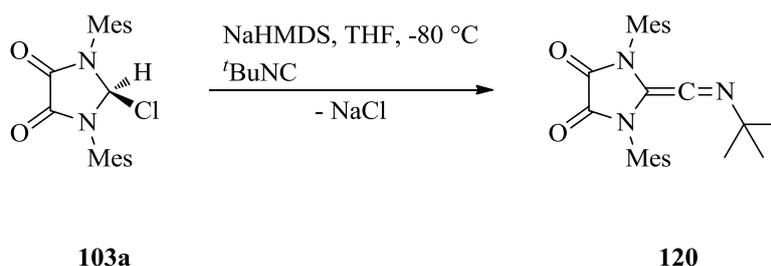
Eine bemerkenswerte Reaktion macht sich die Basizität eines Cp-Liganden im Nickelocen zunutze. Mit dieser Methode sind in der Vergangenheit in zahlreichen Arbeitsgruppen Metallkomplexe des Typs NHC-CpNi-X (X = Cl<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>) aus der Reaktion von Nickelocen mit den entsprechenden Imidazoliumsalzen hervorgegangen.<sup>[228-230]</sup> Im Falle des Carbenvorläufers **103a** hat sich jedoch die Verbindung **119** gebildet, welche im <sup>1</sup>H-NMR Spektrum und EI-Massenspektrum nachgewiesen werden konnte. Eine vollständige Charakterisierung von **119** blieb jedoch aus.



#### 4.2.4 Untersuchungen zur Reaktivität des Diamidocarbens **106**

Die Ergebnisse der Komplexierungs- und Abfangreaktionen aus Kapitel 4.2.3 haben gezeigt, dass das Carben **106** sehr reaktiv ist, da der Dimerisierung unter Ausbildung des Tetraamidoethylens **107** schon bei tiefen Temperaturen eine nennenswerte Bedeutung zuzuschreiben ist. Diese ausgeprägte Reaktivität unterscheidet sich deutlich von den klassischen NHC-Liganden des Imidazols. Außerdem zeigt **106** eine hochgradig höhere Reaktivität, verglichen mit den bereits beschriebenen sechs- und siebengliedrigen Diamidocarbenen **63b** und **67** (s. Kapitel 3.2.3), die in ihrer monomeren Form isoliert und mittels Einkristallstrukturanalyse charakterisiert wurden. Die bereits bekannten Reaktionen zur Untersuchung der Reaktivität sollten auf das Diamidocarben **106** übertragen werden. Dazu zählen vor allem die Reaktionen mit Isonitrilen und Olefinen, bei denen sich Ketenimine und Cyclopropanierungsprodukte bilden können. Diese Art von Reaktionen zeigen die extraordinären Eigenschaften der Diamidocarbene auf, welche neben BIELAWSKI bislang lediglich von BETRAND und SIEMELING für ihre elektronenarmen Alkylaminocarbene und Ferrocen-basierten NHC-Liganden beschrieben wurden.<sup>[65, 231-232]</sup> Ebenfalls haben sich die Diamidocarbene als nützliche Reagenzien für die Aktivierung von kleinen Molekülen etabliert. Daher lag es nahe, das *in situ* generierte Diamidocarben **106** mit kleinen Molekülen, wie H<sub>2</sub> oder CO zur Reaktion zu bringen.

Eine erstaunliche Beobachtung ging aus der Reaktion von **106** mit *tert.*-Butylisonitril hervor. Wenn das *tert.*-Butylisonitril vor der Deprotonierung vorgelegt wird, läuft die Reaktion in nahezu quantitativer Ausbeute ab, bei der nur Spuren des Dimerisierungsproduktes **107** vorliegen. Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung wurde die Verbindung **120** als hellgelber Feststoff isoliert und sowohl spektroskopisch als auch mittels Elementaranalyse charakterisiert.



Durch langsame Diffusionskristallisation von *n*-Hexan in eine gesättigte Lösung von **120** in THF wurden Kristalle für eine Einkristallstrukturanalyse gezogen. Da die Kristalle jedoch eine schlechte Qualität besaßen, konnte die Struktur zwar gelöst, aber nicht zufriedenstellend verfeinert werden. Der Konstitutionsbeweis für die erfolgreiche Synthese von **120** ist durch die Strukturanalyse jedoch sichergestellt (Abb. 4.20).

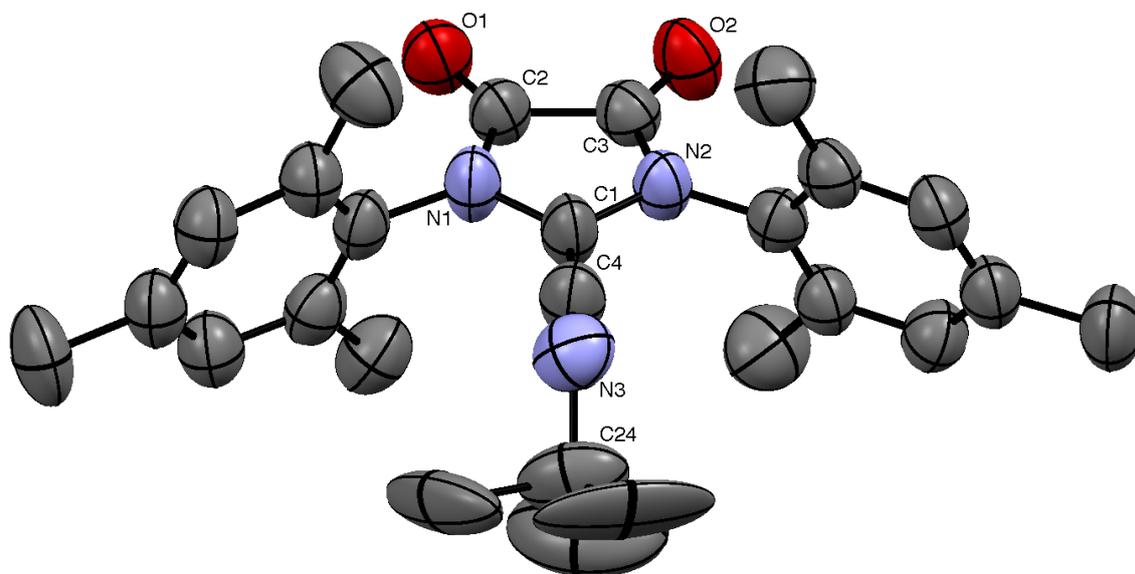
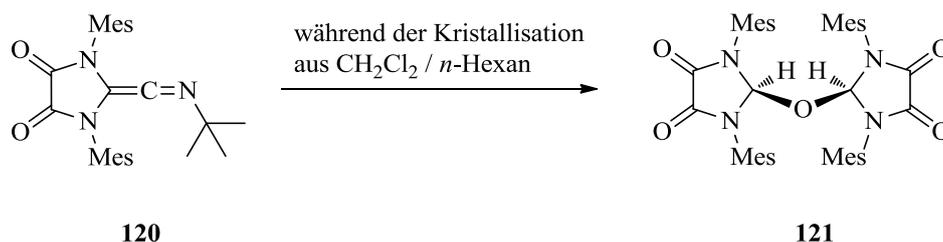


Abb. 4.20: Kristallstruktur der Verbindung **120**

Es war nicht möglich Kristalle von einer höherwertigeren Qualität durch die Variation der verwendeten Lösungsmittel und unterschiedlicher Kristallisationsmethoden zu erhalten. Jedoch konnte in einem Fall das Abbauprodukt **121** durch eine Einkristallstrukturanalyse charakterisiert werden, welches mit einem Molekül Dichlormethan in der Raumgruppe  $P2_12_12_1$  kristallisiert. Formell könnte die Verbindung **121** aus der Reaktion des freien Diamidocarbens **106** mit einem halben äquivalenten Wasser resultieren. Dazu wurde das *in situ* generierte Diamidoarben **106** mit Wasser zur Reaktion gebracht, wobei der Ether **121** jedoch nicht erhalten wurde. Neben vielen, nicht identifizierbaren Nebenprodukten, wurde das Olefin **107** nachgewiesen.



$^1\text{H-NMR}$  spektroskopische Untersuchungen haben deutlich die Wasserstabilität des Ketenimins **120** demonstriert, wo über mehrere Wochen keine Zersetzung von **120** oder die Bildung von **121** beobachtet wurde. Abb. 4.21 zeigt die Kristallstruktur von **121** zusammen mit ausgewählten kristallographischen Parametern in Tabelle 4.10.

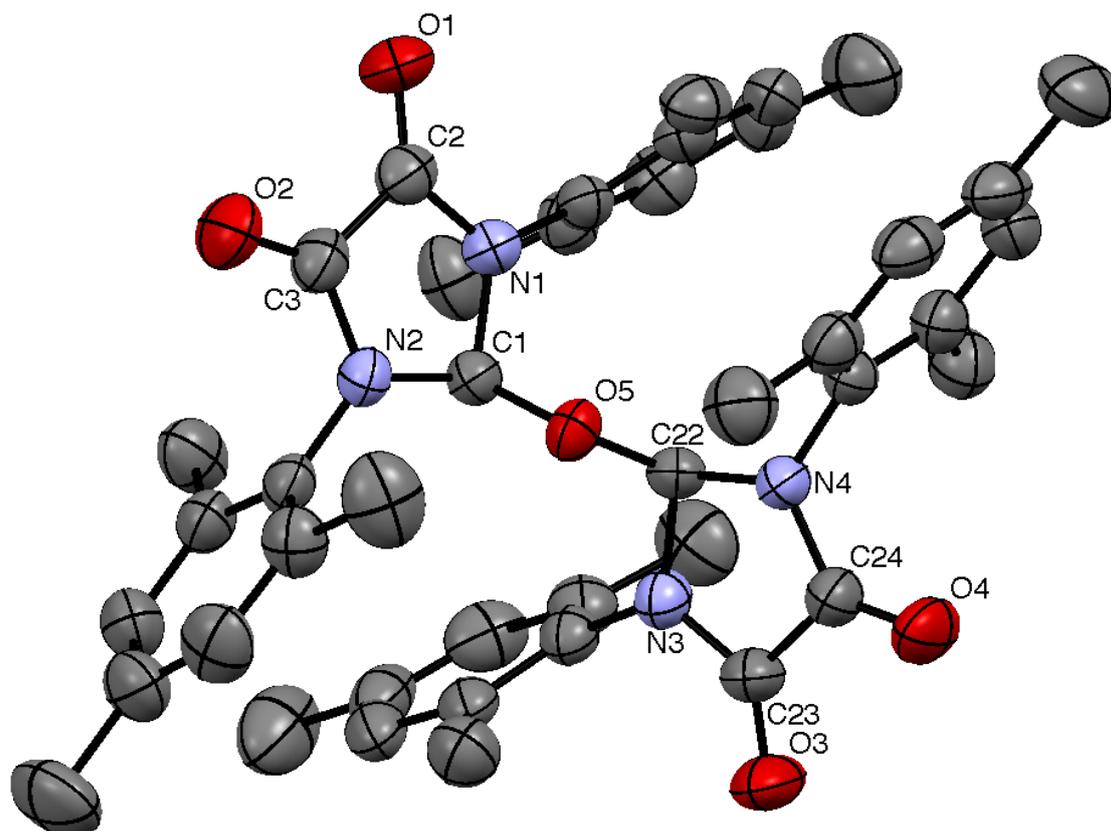


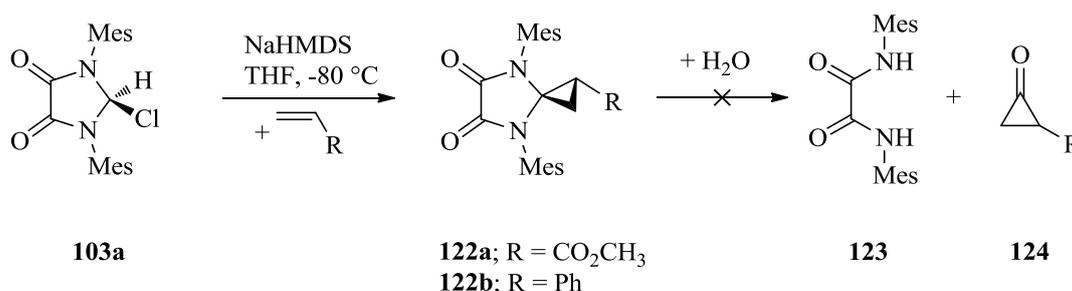
Abb. 4.21: Kristallstruktur des Abbauproduktes **121**. Das Solvensmolekül ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) ist nicht dargestellt

Tabelle 4.10: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] der Verbindung **121**

C1–O5	142.2(4)	C1–O5–C22	116.2(3)
C22–O5	141.6(4)	O4–C1–N2	108.2(3)
C1–N2	145.5(4)	N1–C1–O5	113.7(3)
C3–O2	120.2(4)	O5–C22–N3	114.2(3)
C2–C3	152.2(6)	O5–C22–N4	109.3(3)
C22–N3	145.9(5)		
N3–C23	135.5(5)		
C23–O3	120.5(5)		
C23–C24	152.9(6)		

Die Strukturparameter der beiden Imidazolidin-4,5-dion Einheiten des Abbauproduktes **121** zeigen eine sehr gute Übereinstimmung mit den Daten, die für die Kristallstruktur des Methoxids **104a** gefunden wurden (s. Tabelle 4.5, Kapitel 4.2.1). Um eine repulsive Wechselwirkung der sterisch anspruchsvollen Mesitylgruppen zu vermeiden, sind die beiden Ringebenen der Heterocyclen um  $74.5^\circ$  zueinander verdreht.

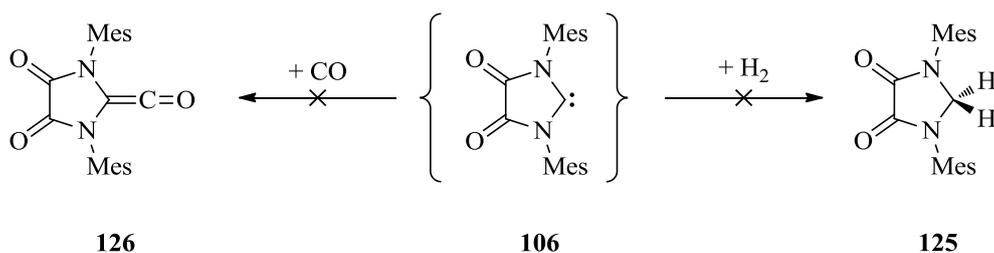
Im Anschluss wurde die Reaktivität des Diamidocarbens **106** in Cyclopropanierungsreaktionen untersucht. Dazu wurde sowohl auf elektronenärmere (Acrylsäuremethylester) als auch auf elektronenreichere Olefine (Styrol) zurückgegriffen, welche mit dem *in situ* generierten Diamidocarben **106** bei tiefen Temperaturen zur Reaktion gebracht wurden. Um eine mögliche Dimerisierungsreaktion zum Tetraamidoethylen **107** zu vermeiden, wurden beide Olefin-Substrate in der jeweiligen Reaktion im Überschuss vorgelegt. In beiden Fällen bildeten sich die Cyclopropanierungsprodukte **122a** und **122b**. Bemerkenswert ist jedoch, dass das elektronenarme Diamidocarben **106** bereitwilliger mit dem elektronenärmeren Olefin unter Ausbildung der Verbindung **122a** reagiert. Dabei wurde das Dimerisierungsprodukt **107** nur in Spuren identifiziert und **122a** wurde durch säulenchromatographische Aufarbeitung analysenrein isoliert. Bei der Verwendung von Styrol als Reaktionspartner gelang die Reinigung mittels Säulenchromatographie nicht, und das Produkt **122b** konnte nicht vom Dimer **107** getrennt werden.



Aus einer Diffusionskristallisation von **122a** aus *n*-Hexan / Dichlormethan gingen farblose Kristalle hervor, welche mittels Röntgenstrukturanalyse untersucht wurden. Bei diesen Kristallen handelte es sich jedoch um das von POŁOŃSKI im Jahre 2007 beschriebene Oxalamid **123**, was durch anschließende <sup>1</sup>H-NMR- und EI Massenspektren der Kristallisationslösung bestätigt wurde.<sup>[233]</sup> Die Bildung dieses Abbauproduktes konnte leider nicht geklärt werden. Eine Vermutung war, dass eine mögliche Reaktion des Cyclopropanierungsproduktes **122a** mit Wasser während des Kristallisationsprozesses zu dem Oxalamid **123** und einer möglichen Spezies **124** geführt hat. Angeschlossene

Stabilitätsuntersuchungen haben die Vermutung nicht bestätigen können, da nach Zugabe von Wasser zu einer NMR Probe von **122a** auch nach mehreren Wochen kein Abbauprodukt gefunden wurde.

Im Unterschied zu dem Diamidocarben **63b** von BIELAWSKI und den Alkylaminocarbenen von BERTRAND wurde für das Diamidocarben **106** keine Reaktion mit Wasserstoff oder Kohlenmonoxid gefunden. Dazu wurde der Carbenvorläufer **103a** in einer Wasserstoff- oder Kohlenmonoxidatmosphäre deprotoniert und sehr langsam auf Raumtemperatur erwärmt. In Gegenwart von  $\text{H}_2$  reagierte das *in situ* generierte Diamidocarben **106** in sehr guten Ausbeuten zum Tetraamidoethylen **107** weiter. Die Existenz des Imidazolidin-4,5-dions **125** konnte weder im  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum noch im EI Massenspektrum bestätigt werden. Bei der Reaktion mit Kohlenmonoxid waren die aufgenommenen Spektren nicht interpretierbar, wodurch eine Aussage über eine mögliche Bildung von **126** unmöglich war.

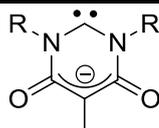
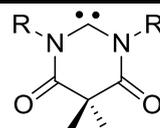
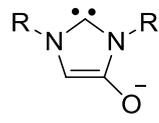
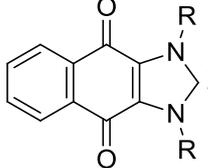
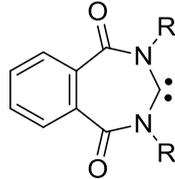
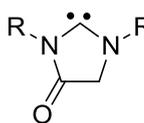
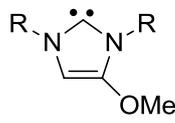
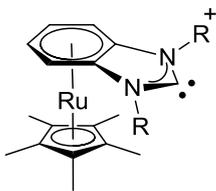
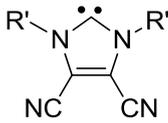
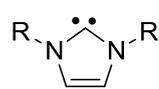
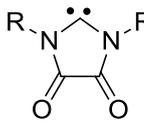


#### 4.2.5 Elektronische Eigenschaften des Diamidocarbens **106**

Aus den experimentellen Beobachtungen kann eine Aussage über die elektronischen Eigenschaften des Diamidocarbens **106** getroffen werden. Der Ligand zeichnet sich durch den höchsten für NHC-Liganden gefundenen TEP-Wert aus ( $\text{TEP} = 2068 \text{ cm}^{-1}$ ), welcher nur geringfügig vom TEP-Wert des Triphenylphosphans (**80**) ( $\text{TEP} = 2069 \text{ cm}^{-1}$ ) abweicht. Der TEP-Wert ist für **106** noch höher, als für das bis dahin elektronenärmste dicyanosubstituierte Imidazolin-2-yliden (**79d**) beschrieben (Tabelle 4.11, Nr. 11). Hier ist jedoch anzumerken, dass die TEP-Werte bei unterschiedlichen Bedingungen (Lösungsmittel) bestimmt wurden. Aus diesem Grunde lässt sich mit dem TEP-Wert allein keine verlässliche Aussage über die Bindungseigenschaften von **106** in seinen Metallkomplexen treffen. Die Bestimmung des TEP-Wertes ist eine sehr empfindliche Methode und kann durch viele Parameter beeinflusst werden. In den Komplexen des Typs **106-M(COD)Cl** (**109a-b**) zeigen sich deutlich kürzere

Bindung zwischen dem Metall und dem Carben-Kohlenstoffatom ( $\text{Ir} = 193.1(9) \text{ pm}$ ;  $\text{Rh} = 194.2(3) \text{ pm}$ ). Aus dem Zusammenspiel zwischen den hohen TEP-Werten und der kurzen  $\text{M}-\text{C}_{\text{Carben}}$  Bindungslänge kann geschlossen werden, dass beim Diamidocarbens **106** die Bindungswechselwirkung zwischen dem Metall und dem Carben-Kohlenstoffatom am sinnvollsten durch eine Kombination von  $\sigma$ -Hinbindung und  $\pi$ -Rückbindung ausgedrückt wird. Verglichen mit den Bindungslängen anderer elektronenarmer NHC-Metallkomplexe, sind die Bindungslängen für **109a** und **109b** signifikant kürzer. Tabelle 4.11 stellt vergleichend den Einfluss unterschiedlicher Ladungen und Ringgrößen von NHC-Liganden auf den TEP-Wert dar.

**Tabelle 4.11:** Vergleich unterschiedlicher NHC-Liganden hinsichtlich ihrer Metall-Carben Bindungslänge und ihrer TEP-Werte

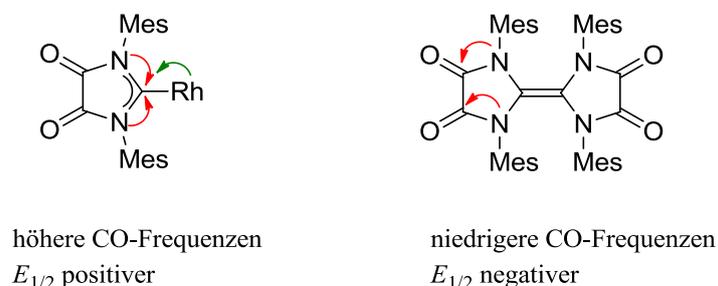
Nr.	Ligand	Rh-C(NHC) <sup>a</sup>	TEP <sup>b</sup>	Nr.	Ligand	Rh-C(NHC) <sup>a</sup>	TEP <sup>b</sup>
1		203.6(2)	2043 <sup>c</sup>	7		201.07(19)	2057 <sup>c</sup>
2		-	2044 <sup>c</sup>	8		203.2(8)	2057 <sup>d</sup>
3		205.1(6)	2049 <sup>f</sup>	9		202.0(3)	2058 <sup>e</sup>
4		204.4(4)	2050 <sup>c</sup>	10		199.8(10)	2061 <sup>c</sup>
5		-	2053 <sup>c</sup>	11		200.6(6)	2066 <sup>c</sup>
6		204.94(16)	2053 <sup>c</sup>	12		194.2(3)	2068 <sup>c</sup>

<sup>a</sup> Rh-C(NHC) Abstand in pm in (NHC)Rh(COD)Cl; <sup>b</sup> TEP in  $\text{cm}^{-1}$ , berechnet aus den  $\tilde{\nu}(\text{CO})$ -Werten in (NHC)Rh(CO)<sub>2</sub>Cl; R = Mes, R' = Me; IR-Spektren gemessen in: <sup>c</sup> CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, <sup>d</sup> CHCl<sub>3</sub>, <sup>e</sup> CDCl<sub>3</sub>, <sup>f</sup> KBr

Es wird deutlich, dass es keinen nennenswerten Unterschied im TEP-Wert zwischen den gesättigten und ungesättigten Imidazol-2-ylidenen gibt (Nr. 5 und Nr. 6). Negativ geladene NHC-Liganden besitzen eine erhöhte  $\sigma$ -Donorfähigkeit, woraus relativ niedrige TEP-Werte resultieren (Nr. 1 und Nr. 2). Durch Transformation in den neutralen Vertreter kann die  $\sigma$ -Donorfähigkeit jedoch reduziert werden (Nr. 2  $\rightarrow$  Nr. 4), was sich in einer Erhöhung des TEP-Wertes widerspiegelt. Durch diese Methode ist es möglich, maßgeschneiderte Liganden mit einer definierten  $\sigma$ -Donorstärke darzustellen. Die Einführung einer Ketogruppe führt zu einer gravierenden Veränderung der elektronischen Natur des NHC-Liganden. Aus der Ketogruppe im Rückgrat des NHCs resultiert eine Erhöhung des TEP-Wertes um  $5\text{ cm}^{-1}$ , wohingegen eine zweite Ketogruppe (**106**) den TEP-Wert nochmals um  $10\text{ cm}^{-1}$  ansteigen lässt (Nr. 5  $\rightarrow$  Nr. 9  $\rightarrow$  Nr. 12). Diese Beobachtung steht im Einklang mit einem verringerten „Push-Effekt“ der nicht-bindenden Elektronenpaare der Stickstoffatome, die aufgrund der Amidresonanz in Wechselwirkung mit den Ketogruppen des Rückgrats treten. Desgleichen sind sterische Effekte bei der Bestimmung der TEP-Werte nicht zu ignorieren. Aus Tabelle 4.11 wird der Einfluss der Ringgröße von NHC-Liganden auf ihre TEP-Werte verdeutlicht. Das siebengliedrige Diamidocarben, welches sich vom *ortho*-Phthalsäuredichlorid ableitet, zeigt mit  $2049\text{ cm}^{-1}$  einen deutlich niedrigeren TEP-Wert als das sechsgliedrige Diamidocarben (TEP =  $2057\text{ cm}^{-1}$ ). Wird die Ringgröße um ein weiteres Atom verringert, so steigt der TEP-Wert von um weitere  $11\text{ cm}^{-1}$  (Nr. 3  $\rightarrow$  Nr. 7  $\rightarrow$  Nr. 12). Durch die Vergrößerung des Ringes werden die N-Arylsubstituenten in die Koordinationssphäre des Metalls gedrückt, was zu sterischen Wechselwirkungen mit dem Metallzentrum und zu einer Verlängerung der M–C<sub>Carben</sub> Bindungslänge führen sollte. Wie die Einführung einer negativen Ladung nimmt auch die Einführung einer positiven Ladung einen deutlichen Einfluss auf die elektronischen Eigenschaften (Nr. 10). Dazu wurde im Arbeitskreis ein metallocen-basierter NHC-Ligand **78** entwickelt und auf seine elektronischen Eigenschaften hin untersucht.<sup>[234]</sup> Die Einführung des kationischen Cp\**Ru*-Fragments führt zu einer Verringerung der  $\sigma$ -Donorstärke des Liganden im Vergleich zum Benzimidazolin-2-yliden System. Eine kürzere M–C<sub>Carben</sub> Bindungslänge ( $199.8(10)\text{ pm}$ ) steht im Einklang mit einem erhöhten  $\pi$ -Rückbindungsanteil. Die Einführung einer positiven Ladung fällt jedoch weniger stark ins Gewicht, verglichen mit den mesomeren Effekten im Grundgerüst des Diamidocarbens **106** (Nr. 12).

Der Einfluss der Amidresonanz auf die Stabilisierung des Carben-Kohlenstoffatoms wird ferner durch IR-spektroskopische Untersuchungen und cyclovoltammetrische Messungen

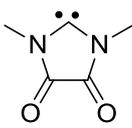
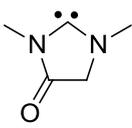
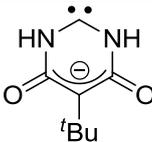
belegt. Die Lage der CO-Banden im IR-Spektrum steht im Einklang mit dem Einfluss der Amidresonanz. Aufgrund der Stabilisierung des Carben-Kohlenstoffatoms durch die nichtbindenden Elektronenpaare der Stickstoffatome ist die Amidresonanz in dem Rhodium-Komplex **109a** schwächer ausgeprägt als im Dimerisierungsprodukt **107**. Dies steht im Einklang mit den gefundenen Banden der Carbonylschwingung im Rückgrat des Liganden (**109a** =  $1771\text{ cm}^{-1}$ ; **107** =  $1733\text{ cm}^{-1}$ ). Das CV von **109a** lässt bestenfalls vermuten, dass aufgrund einer ausgeprägten  $\pi$ -Rückbindung vom Metall zum Carben die Elektronendichte am Metall soweit verringert ist, dass keine Oxidation von  $\text{Rh}^{\text{I}}$  nach  $\text{Rh}^{\text{II}}$  beobachtet werden kann. Die Tragweite der Amidresonanz spiegelt sich insbesondere in den Reduktionspotentialen von **107** ( $E_{1/2} = -1325\text{ mV}$ ) und **109a** ( $E_{1/2} = -718\text{ mV}$ ) wider (Abb. 4.22).



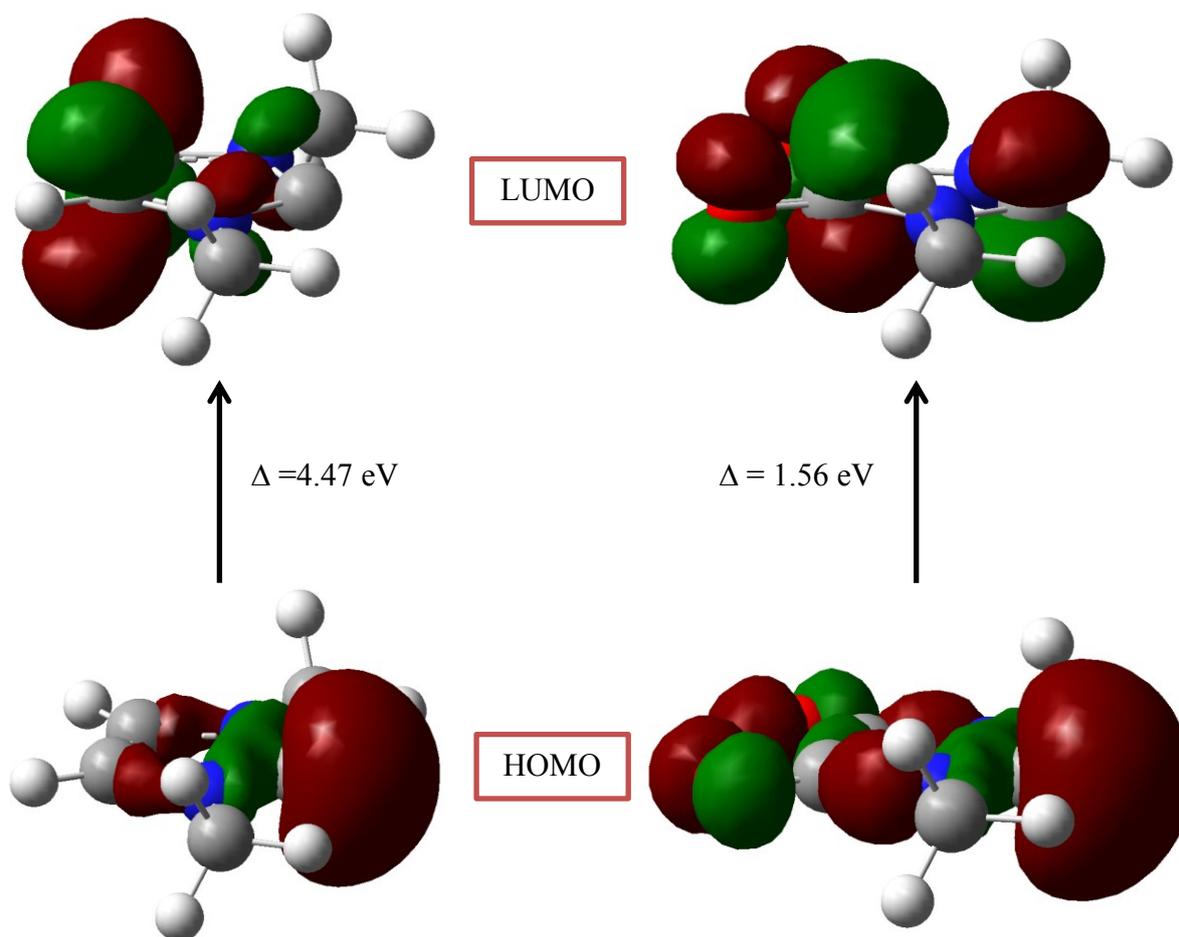
**Abb. 4.22:** Einfluss der Amidresonanz auf die Lage der CO-Streckschwingung und die  $E_{1/2}$ -Werte im CV

Die ausgeprägte Tendenz zur Dimerisierung und die außergewöhnliche Reaktivität des Diamidocarbens **106** werden durch quantenmechanische Rechnungen, welche im Arbeitskreis durchgeführt wurden, bestätigt. Für das Diamidocarben **106** wurde ein HOMO–LUMO Abstand von  $1.56\text{ eV}$  berechnet, der damit deutlich unter den geforderten  $2\text{ eV}$  liegt, die für einen stabilen Singulett-Grundzustand nötig sind. In erster Näherung kann die Energie des HOMO–LUMO Abstandes mit der Singulett-Triplett-Energiedifferenz gleichgesetzt werden, welche ein Maß für die Reaktivität eines Carbens ist.<sup>[231]</sup> Daher ist es nicht erstaunlich, dass das *in situ* generierte Diamidocarben **106** schon bei tiefen Temperaturen bereitwillig eine Dimerisierung eingeht, und eine Isolierung in monomerer Form nicht bewerkstelligt werden konnte. Tabelle 4.12 veranschaulicht diese Beobachtung durch eine Gegenüberstellung unterschiedlicher NHC-Liganden und ihrer HOMO–LUMO Abstände. Vor allem aus dem Vergleich der LUMO Energien von **106** und dem IMe **28** wird deutlich, dass im Falle von **106** das LUMO viel niedriger, und damit näher in der energetischen Lage der metallzentrierten d-Orbitale liegt (vgl. Abb. 2.4).

**Tabelle 4.12:** Vergleich der HOMO–LUMO Abstände unterschiedlicher NHC-Liganden

Ligand				
$\Delta_{\text{HOMO-LUMO}}$ (eV)	1.56	3.29	3.75	4.86
HOMO (eV)	-5.67	-5.20	-0.80	-4.83
LUMO (eV)	-4.11	-1.92	+2.95	+0.04 (Lumo+1)

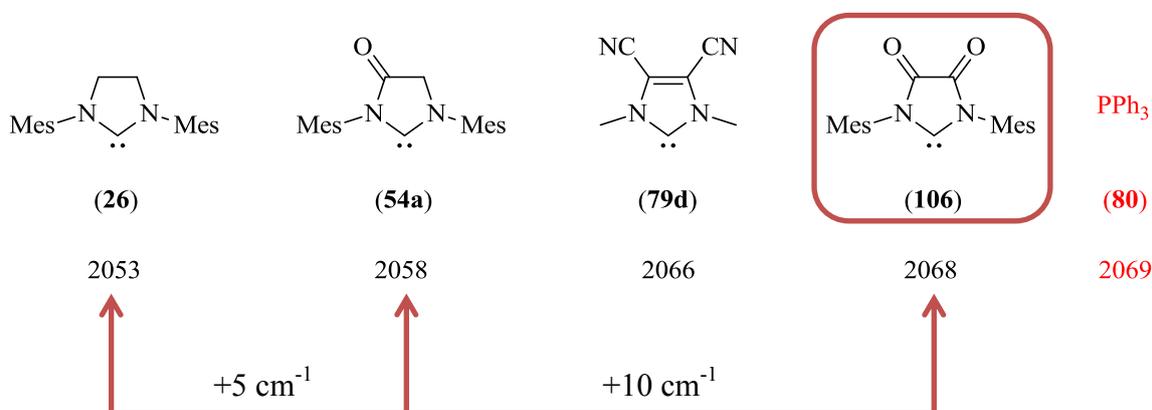
Wie bereits in Kapitel 2.5.1 illustriert, ist neben der energetischen Lage ebenso die Geometrie des LUMO Orbitals von entscheidender Bedeutung, um mit dem Metall eine  $\pi$ -Rückbindung auszubilden.


**Abb. 4.23:** Vergleich der HOMO und LUMO Orbitale des IMe **28** (links) und des *N,N'*-Dimethylimidazolidin-2-yliden-4,5-dion **127** (rechts)

Die Abb. 4.23 stellt vergleichend die Geometrie der HOMO- und LUMO-Orbitale von IMe **28** (links) und dem *N,N'*-Dimethylimidazolidin-2-yliden-4,5-dion **127** (rechts) gegenüber.<sup>3</sup>

Bei beiden Systemen hat das HOMO-Orbital den größten Koeffizienten auf dem Carben-Kohlenstoffatom. Der Unterschied spiegelt sich jedoch sowohl in der energetischen Lage, als auch in der Geometrie der LUMO-Orbitale wider. Im Imidazol-basierten System besitzt das LUMO-Orbital einen kleinen Koeffizienten am Carben-Kohlenstoffatom, wohingegen das LUMO-Orbital des Imidazolodin-2-yliden-4,5-dions einen nennenswerten Koeffizienten auf dem Carben-Kohlenstoffatom besitzt. Gepaart mit der energetischen Lage des LUMO-Orbitals, kann in diesem Fall eine  $\pi$ -Rückbindung vom Metall zum Carben-Kohlenstoffatom ausgebildet werden.

Die Synthese des Diamidocarbens **106** hat gezeigt, dass  $\pi$ -Rückbindungseigenschaften in NHC-Metallkomplexen allgemein nicht als vernachlässigbar angesehen werden dürfen. Durch geeignete Modifikationen des Grundgerüsts eines NHC-Liganden kann ein signifikanter  $\pi$ -Rückbindungsanteil erzielt werden. Die elektronischen Eigenschaften können insofern variiert werden, dass der TEP-Wert sich im Bereich des Triphenylphosphans (**80**) ansiedelt. (Abb. 4.24).

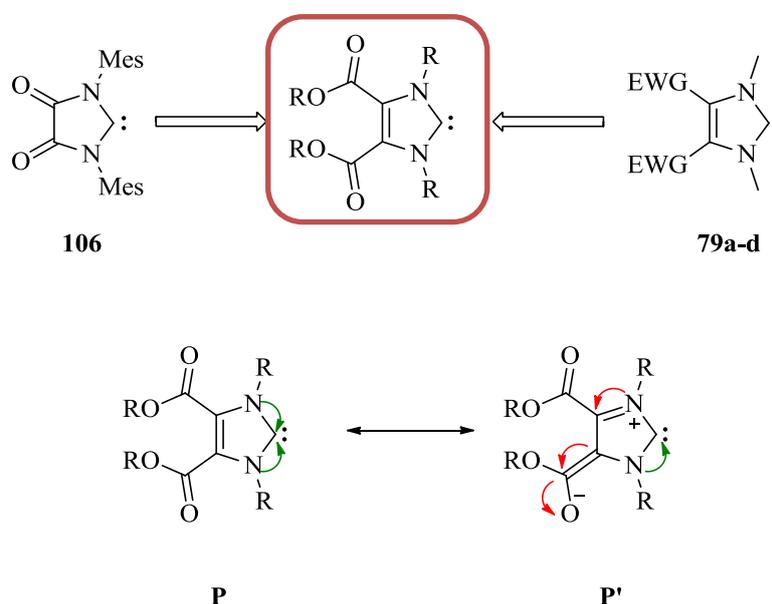


**Abb. 4.24:** Abschließender Vergleich der TEP-Werte in Abhängigkeit der Anzahl von Ketogruppen im Rückgrat der NHC-Liganden

<sup>3</sup> Quantenmechanische Rechnungen wurden mit dem *Funktional* **BP86** und dem *Basissatz* **def-2-TZVP** durchgeführt.

### 4.3 Funktionalisierte Carbene des Imidazols

Die Chemie des Imidazolidin-2-yliden-4,5-dions **106** hat den Einfluss von Ketogruppen in Zusammenhang mit den elektronischen Eigenschaften von NHCs sehr gut demonstriert. In Übereinstimmung mit den Arbeiten zu den 4,5-disubstituierten Imidazolin-2-ylidenen (**79a-d**)<sup>[41]</sup> von BIELAWSKI kam die Idee auf, funktionalisierte Carbene auf Basis des Imidazols zu synthetisieren, bei denen Ketogruppen Teil der Substituenten sind, die sich in 4-, beziehungsweise 4,5-Position des Imidazols befinden. Dabei sollen die Ketogruppen über mesomere Effekte mit den nichtbindenden Elektronenpaaren der Stickstoffatome in Wechselwirkung treten können, um eine Stabilisierung des Carben-Kohlenstoffatoms zu verringern. Dazu wurde auf mono- und disubstituierte Imidazole zurückgegriffen, welche Ester-Funktionalitäten im Rückgrat des Grundgerüsts gebunden haben. Für diese vinylogenen Systeme sind mesomere Grenzformeln möglich, bei denen die Ketogruppen mit dem Carben-Kohlenstoffatom um den +M-Effekt der Stickstoffatome konkurrieren (**P'**) (Abb. 4.25).



**Abb. 4.25:** Motivation zur Synthese funktionalisierter NHCs auf Basis des Imidazols (oben), Einfluss der Mesomerie auf die Stabilisierung des Carben-Kohlenstoffatoms (unten)

In Analogie zu den fünfgliedrigen Mono- und Diamidocarbenen soll auch hier der Einfluss von ein oder zwei Ester-Funktionalitäten (**128a-b**) auf die elektronischen Eigenschaften des Liganden in Metallkomplexen des Typs **128a/b**-M(CO)<sub>2</sub>Cl untersucht werden (Abb. 4.26).

Die Gruppe um SAWAMURA hat bereits im Jahre 2006 über die Synthese Ester-funktionalisierter NHC-Palladiumkomplexe berichtet.<sup>[235]</sup>

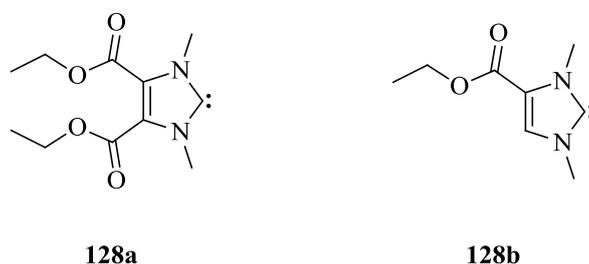
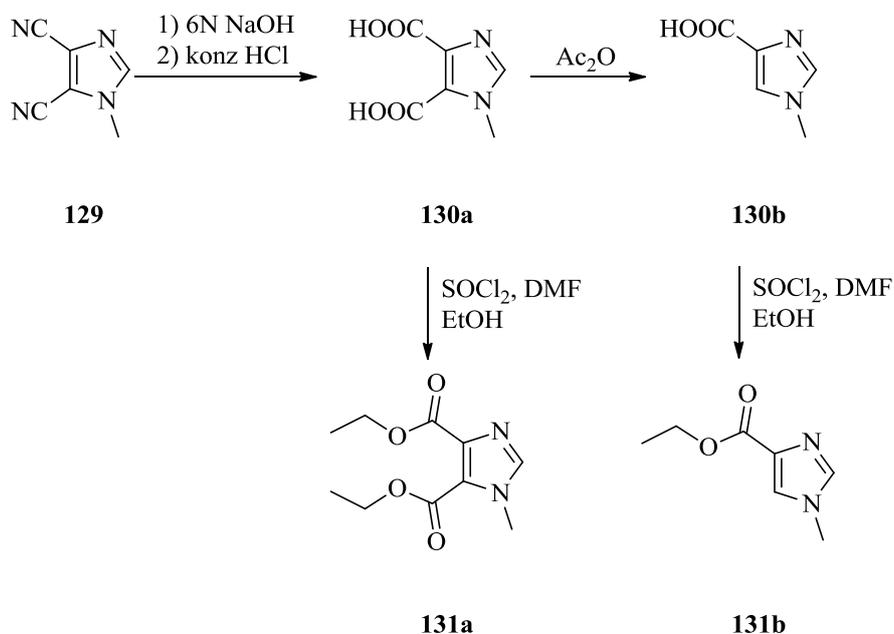


Abb. 4.26: Angestrebte mono- und difunktionalisierte NHC-Liganden des Imidazols

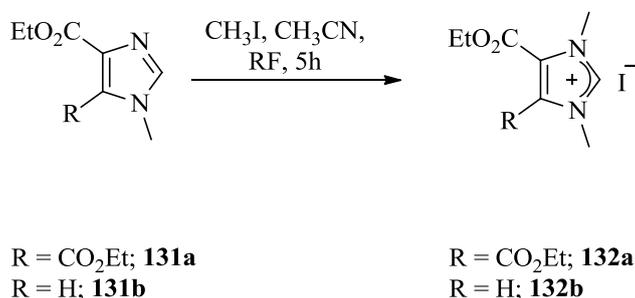
### 4.3.1 Synthese der Carbenvorläufer

Für die Synthese der Ester-funktionalisierten NHCs wurde auf 1-Methylimidazol-4,5-dicarbonsäure (**130a**) zurückgegriffen, welche zunächst durch basische Hydrolyse von 1-Methyl-4,5-dicyanoimidazol (**129**) hergestellt wurde und anschließend durch Veresterung in das 4,5-Diethoxycarbonyl-1-methylimidazol (**131a**) überführt wurde.<sup>[236-237]</sup>



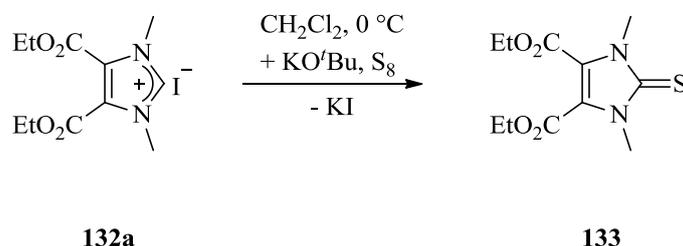
Aus der Reaktion von **130a** mit Essigsäureanhydrid ging die 1-Methylimidazol-4-carbonsäure (**130b**) hervor, welche im Anschluss ebenfalls durch Veresterung zum 4-Ethoxycarbonyl-1-methylimidazol (**131b**) umgesetzt wurde. Eine darauffolgende Alkylierung mit Methyljodid

in Acetonitril führte letztendlich zu der Bildung der Carbenvorläufer **132a** und **132b** in sehr guten Ausbeuten.<sup>[235]</sup>

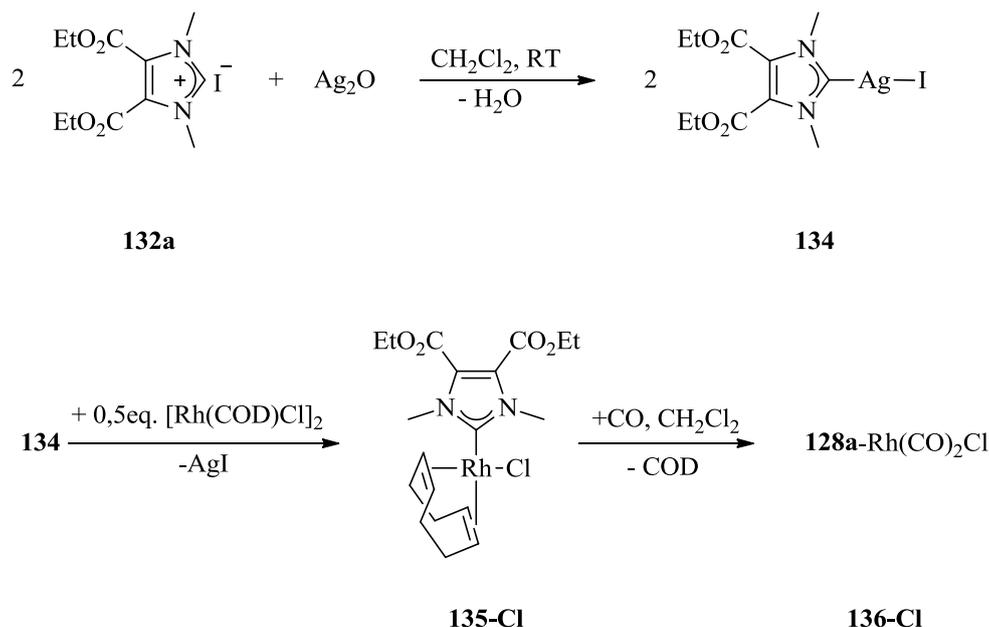


### 4.3.2 Koordinationschemie funktionalisierter Imidazolin-2-ylidene

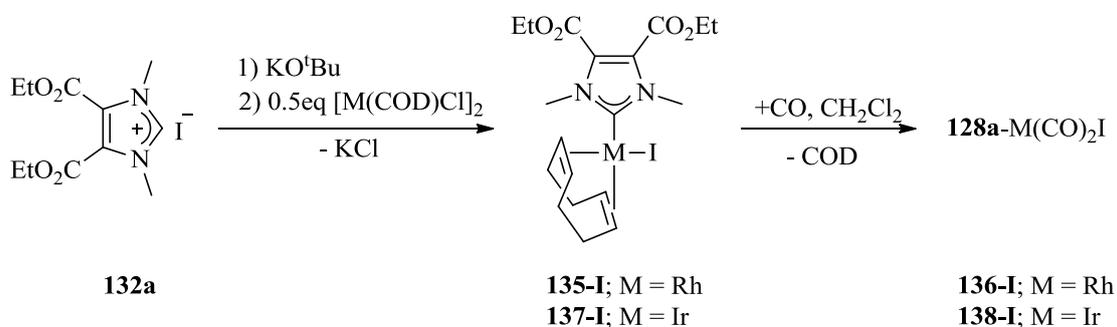
Vor der Koordination an verschiedene Metallfragmente wurde das Imidazoliumsalz **132a** mit KO<sup>t</sup>Bu in Dichlormethan bei 0 °C deprotoniert und anschließend durch Zugabe von elementarem Schwefel abgefangen. <sup>1</sup>H-NMR und <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR Spektren bestätigen die Bildung des Thioharnstoffes **133**. Jedoch schlug eine säulenchromatographische Reinigung des Rohproduktes fehl, da sowohl bei der Verwendung von Aluminiumoxid, als auch bei der Verwendung von Kieselgel als Säulenmaterial eine Zersetzung des Produktes beobachtet wurde. Da die Synthese lediglich als Nachweis diente, dass die gewählten Reaktionsbedingungen zu einer Bildung des freien Carbens **128a** führen, wurde der Zersetzung keine weitere Aufmerksamkeit gewidmet.



Im Anschluss daran stand zunächst die Synthese der Rhodium- und Iridium-Komplexe im Vordergrund, um die elektronischen Eigenschaften der funktionalisierten Carben **128a** und **128b** zu bestimmen. Dazu wurde der Carbenvorläufer zunächst mit Silber(I)oxid zur Reaktion gebracht und nach vollständiger Charakterisierung des Ag(I)-Komplexes (**134**) wurde das Carben **128a** auf ein Rh(COD)Cl-Fragment transmetalliert.

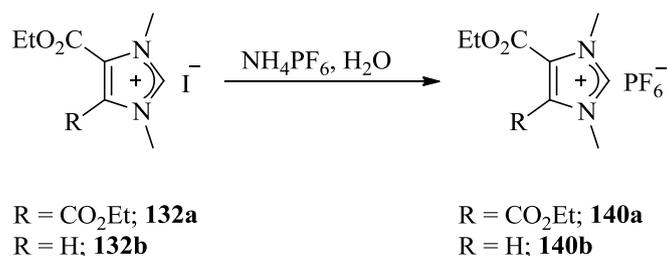


Die Darstellung des Iridium-Komplexes **137-I** wurde über den Syntheseweg des *in situ* generierten Carbens **128a** durchgeführt. In diesem Fall wurde das Carben **128a** zunächst an ein Ir(COD)Cl-Fragment koordiniert und durch anschließende Begasung in den Dicarboxyl-Komplex **138-I** überführt.



Aufgenommene <sup>1</sup>H-NMR und <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR Spektren konnten die Bildung der jeweiligen Komplexe bestätigen, bei denen die chemische Verschiebung des Carben-Kohlenstoffatoms im Bereich von 170–190 ppm liegt. Auffallend ist, dass aus den unterschiedlichen Synthesewegen unterschiedliche Produkte resultieren. Bei der Transmetallierung wird der Rhodium-Komplex **135-Cl** gebildet bei dem ein Chlorid am Metallzentrum verbleibt, da das Iodid als schwerlösliches Silber(I)iodid während der Reaktion ausfällt ( $L_{\text{AgCl}} = 1,7 \cdot 10^{-10} \text{ mol}^2/\text{l}^2$ ;  $L_{\text{AgI}} = 8,5 \cdot 10^{-17} \text{ mol}^2/\text{l}^2$ ). Werden die jeweiligen Metallkomplexe über den Syntheseweg des *in situ* generierten Carbens **128a** dargestellt, so wird bei beiden Metallen das Chlorid durch das wesentlich weichere Iodid substituiert. Die aus den IR-Daten der Carbonyl-

Komplexe berechneten TEP-Werte legten die Vermutung nahe, dass das koordinierte Halogenid einen Einfluss auf den TEP-Wert nimmt. Für die Iodid-substituierten Komplexe **136-I** und **138-I** wurde ein TEP-Wert von  $2055\text{ cm}^{-1}$  berechnet, wohingegen der TEP-Wert von **136-Cl** und **138-Cl**  $3\text{ cm}^{-1}$  größer war ( $\text{TEP} = 2058\text{ cm}^{-1}$ ). Um die Abhängigkeit des TEP-Wertes vom jeweiligen koordinierten Halogenid systematisch zu untersuchen, wurde ein Anionenaustausch durchgeführt.



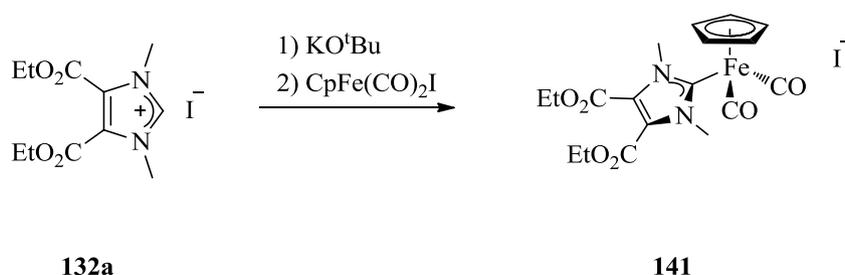
Mit den Imidazoliumsalzen **140a** und **140b** war es möglich, NHC-Metallkomplexe zu synthetisieren, bei denen die Kombination von Metall, Ligand und Halogenid (Chlorid und Iodid) gezielt gewählt werden konnte. Um die eingangs erwähnte Lösungsmitteleabhängigkeit des TEP-Wertes zu bestätigen, wurden die Begasungen mit Kohlenmonoxid sowohl in Dichlormethan als auch im NMR-Maßstab in deuteriertem Chloroform durchgeführt. Die ermittelten Daten sind in Tabelle 4.13 zusammengefasst und bestätigen, dass der TEP-Wert vom koordinierten Halogenid und verwendeten Lösungsmittel abhängt.

**Tabelle 4.13:** Übersicht der TEP-Werte für Komplexe des Typs  $\text{X-M}(\text{CO})_2\text{Hal}$  mit unterschiedlichen koordinierten Halogeniden und der Verwendung unterschiedlicher Lösungsmittel

NHC	M	Hal	TEP		M	Hal	TEP	
			$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	$\text{CDCl}_3$			$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	$\text{CDCl}_3$
<b>128a</b>	Rh	Cl	2058	2060	Ir	Cl	2058	2060
<b>128a</b>	Rh	I	2055	2057	Ir	I	2055	2057
<b>128b</b>	Rh	Cl	2057	2059				
<b>128b</b>	Rh	I	2054	2056				

Eine Substitution des koordinierten Chlorids durch das wesentlich weichere Iodid führt zu einer erhöhten Ladungsdichte am Metall, wodurch die Rückbindung zu den Carbonyl-Liganden begünstigt wird (TEP-Wert verringert sich um  $3 \text{ cm}^{-1}$ ).

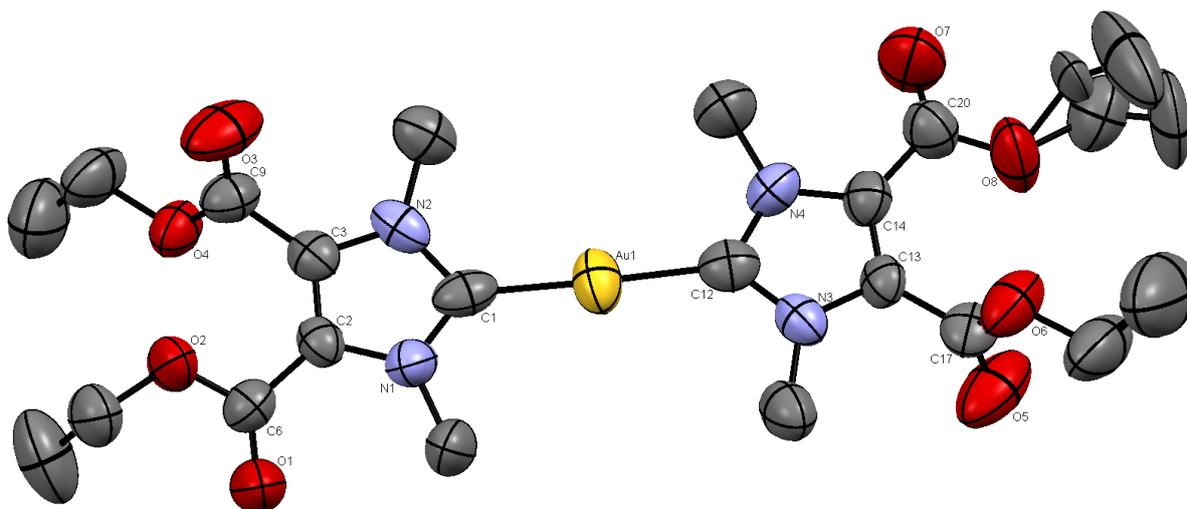
Nach der Darstellung der Rhodium- und Iridium-Komplexe sollte die Koordinationschemie der funktionalisierten Carbene **128a** und **128b** auf weitere Metallfragmente ausgeweitet werden. So entstand aus dem difunktionalisiertem Carben **128a** nach Umsetzung mit FpI der kationische NHC-Eisenkomplex **141**, der als gelber Feststoff in guten Ausbeuten isoliert werden konnte. Im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum zeigt das Carben-Kohlenstoffatom eine chemische Verschiebung von 176 ppm und liegt damit im normalen Bereich für Komplexe des Typs NHC-CpFe(CO)<sub>2</sub>I. Die Punktgruppe C<sub>s</sub> steht im Einklang mit einem Signal bei 210 ppm für die metallgebundenen Carbonylgruppen.



Komplexe des Typs **141** gehen vor allem auf Arbeiten von ALBRECHT aus dem Jahre 2006 zurück, der anhand der Lage der CO-Banden im IR-Spektrum Rückschlüsse auf eine mögliche  $\pi$ -Rückbindung zog (s. Kapitel 3.1).<sup>[150]</sup> Tabelle 4.14 macht eine Gegenüberstellung der CO-Banden unterschiedlicher Komplexe des Typs NHC-CpFe(CO)<sub>2</sub>I und vergleicht diese mit den CO-Banden von FpI. Es ist zu erkennen, dass sich die Rückbindung vom Metall zu den Carbonyl-Liganden signifikant verringert, sobald das weiche elektronenreiche Iodid durch einen NHC-Liganden substituiert wird. Dies steht im Einklang mit der kationischen Ladung, welche durch die Substitution im Komplex verbleibt. Das Fe<sup>II</sup> gibt nicht mehr so bereitwillig Elektronendichte an die antibindenden  $\pi^*$ -Orbitale der Carbonyl-Liganden ab. Die Veränderung der IR-Banden bei der Verwendung elektronisch verschiedener NHC-Liganden fällt jedoch gering aus, so dass eine sinnvolle Diskussion über die Bindungseigenschaften mit diesem Modell nicht geführt werden kann.







**Abb. 4.27:** Kristallstruktur des Gold(I)komplexes **144a** (Das Anion  $\Gamma$  ist der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt)

**Tabelle 4.15:** Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] des Gold(I)komplexes **144a**

Au1–C1	197.1(10)	C1–Au1–C12	177.5(4)
Au1–C12	197.7(10)	N1–C1–N2	101.3(8)
C9–O3	117.3(10)	C2–C3–C9	129.6(8)
C6–O1	120.0(9)	O3–C9–O4	127.0(9)
C17–O5	117.6(10)	N3–C12–N4	100.1(8)
C20–O7	119.6(9)	C13–C14–C20	130.2(9)
C1–N2	139.8(10)	C23–Au2–C23	180.0(1)
C1–N1	135.6(10)	N5–C23–N6	100.3(9)
C12–N4	137.9(9)	C25–C24–C28	131.1(10)
C12–N3	136.3(10)		
Au2–C23	192.4(11)		
C28–O9	117.5(11)		
C31–O12	117.6(11)		
C23–N5	137.6(11)		
C23–N6	139.3(11)		

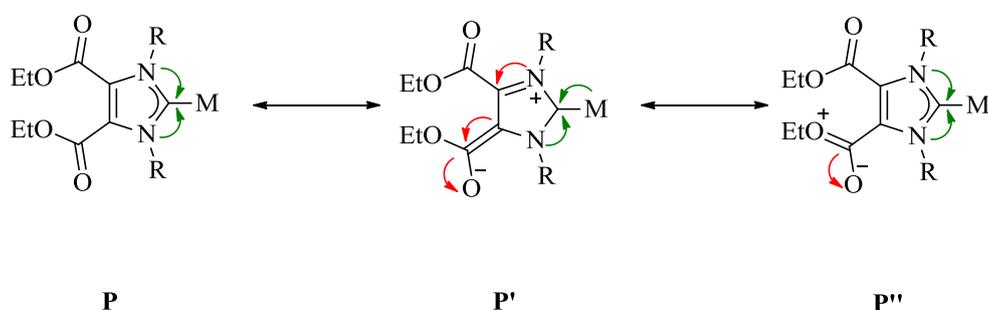
Der Au–C<sub>Carben</sub> Abstand beträgt 192.4(11) pm und ist damit circa 5 pm kürzer als im zweiten dargestellten Molekül in der Elementarzelle (197.1(10) pm und 197.7(10) pm). In erster Näherung befinden sich die sp<sup>2</sup>-hybridisierten Atome der heterocyclischen Ringe in einer Ebene und die Stickstoffatome sind annähernd trigonal-planar koordiniert. Im Gegensatz dazu

besitzt das untere Molekül kein Inversionszentrum und die beiden heterocyclischen Ringe bilden miteinander einen Winkel von  $3.8^\circ$ . Bei beiden Molekülen liegen die Bindungslängen der N–C Bindungen zwischen 135 und 140 pm und folgen dabei nicht den erwarteten Bindungsverkürzungen und -verlängerungen, welche aufgrund der Resonanz des vinylogenen Systems zu erwarten wären. Verglichen mit anderen Komplexen des Typs  $(\text{NHC})_2\text{AuX}$  sind die Au–C<sub>Carben</sub> Bindungslängen von **144a** etwas kürzer. Im Allgemeinen werden für Komplexe des Typs  $(\text{NHC})_2\text{AuX}$  Bindungslängen im Bereich von 199-205 pm angegeben.<sup>[239-246]</sup>

### 4.3.3 Elektronische Eigenschaften funktionalisierter Imidazolin-2-ylidene

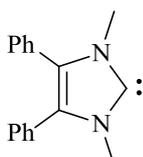
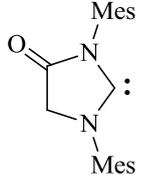
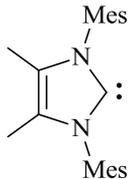
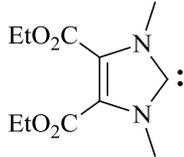
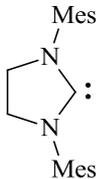
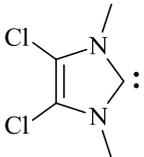
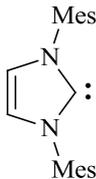
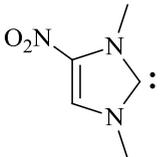
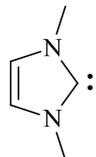
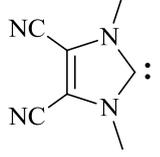
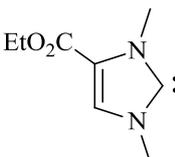
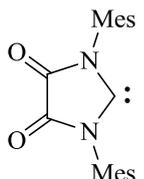
Die Tabelle 4.16 zeigt eine Einordnung der funktionalisierten Carbene **128a** (Nr. 6) und **128b** (Nr. 8) in eine Reihe weiterer Imidazolin-2-ylidene und Imidazolidin-2-ylidene, die elektronenziehende und elektronenschiebende Gruppen in ihrem Rückgrat gebunden haben.

Aus den dargestellten spektroskopischen Daten wird deutlich, dass sich die Einführung einer zweiten Ester-Gruppe weniger stark auf die Veränderung des TEP-Wertes auswirkt als zunächst vermutet. Der TEP-Wert vergrößert sich im difunktionalisierten Carben **128a** lediglich um eine Wellenzahl ( $\text{TEP} = 2057 \text{ cm}^{-1} \rightarrow \text{TEP} = 2058 \text{ cm}^{-1}$ ). Das lässt vermuten, dass die mesomere Grenzformel **P'** von geringerer Bedeutung ist. Durch den +M-Effekt der benachbarten Ethoxygruppen wird die elektronenziehende Wirkung der Carbonylgruppen verringert (**P''**) (Abb. 4.28), so dass die freien Elektronenpaare der Stickstoffatome stärker zum Carben-Kohlenstoffatom lokalisiert sind.



**Abb. 4.28:** Einfluss des vinylogenen Systems auf die Stabilisierung des Carben-Kohlenstoffatoms

**Tabelle 4.16:** Vergleich der TEP-Werte unterschiedlicher NHC-Liganden

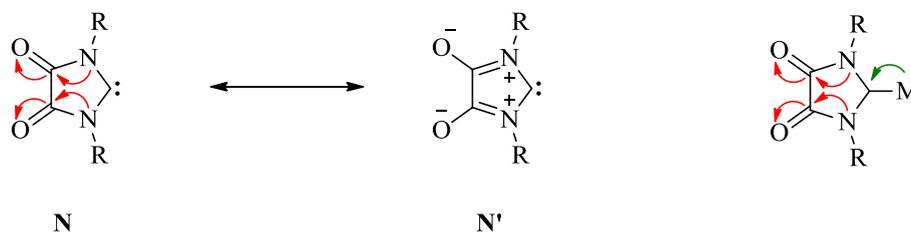
Nr.	NHC	TEP <sup>a</sup>	Nr.	NHC	TEP <sup>a</sup>
1 <sup>[247]</sup>		2040 <sup>c</sup>	7 <sup>[163]</sup>		2058
2 <sup>[248]</sup>		2048 <sup>b</sup>	8		2058 <sup>b</sup> 2060 <sup>c</sup>
3 <sup>[40]</sup>		2053 <sup>b</sup>	9 <sup>[41]</sup>		2061 <sup>c</sup>
4 <sup>[40]</sup>		2053 <sup>b</sup>	10 <sup>[41]</sup>		2063 <sup>c</sup>
5 <sup>[41]</sup>		2057 <sup>c</sup>	11 <sup>[41]</sup>		2066 <sup>c</sup>
6		2057 <sup>b</sup> 2059 <sup>c</sup>	12 <sup>[159]</sup>		2068 <sup>b</sup>

<sup>a</sup> TEP in cm<sup>-1</sup> berechnet aus  $\tilde{\nu}(\text{CO})$  in (NHC)Rh(CO)<sub>2</sub>Cl; IR-Spektren gemessen in: <sup>b</sup> CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, <sup>c</sup> CDCl<sub>3</sub>

Verglichen mit dem Imidazolin-2-yliden **79d** (Nr. 11, TEP = 2066 cm<sup>-1</sup>), bei dem sich die Mesomerie über zwei Bindungen erstreckt, umfasst die Mesomerie im Falle der vinylogenen Systeme drei Doppelbindungen. Aus einem Vergleich des dichlorosubstituierten Carbens **79b** (Nr. 9, TEP = 2063 cm<sup>-1</sup>) mit dem dicyanosubstituierten Carben **79d** (Nr. 11, TEP = 2066 cm<sup>-1</sup>) wird ersichtlich, dass der -M-Effekt und -I-Effekt der Cyanogruppen einen stärkeren Einfluss auf den TEP-Wert nimmt als der -I-Effekt und +M-Effekt der substituierten Chlor-Substituenten im Rückgrat des NHC.

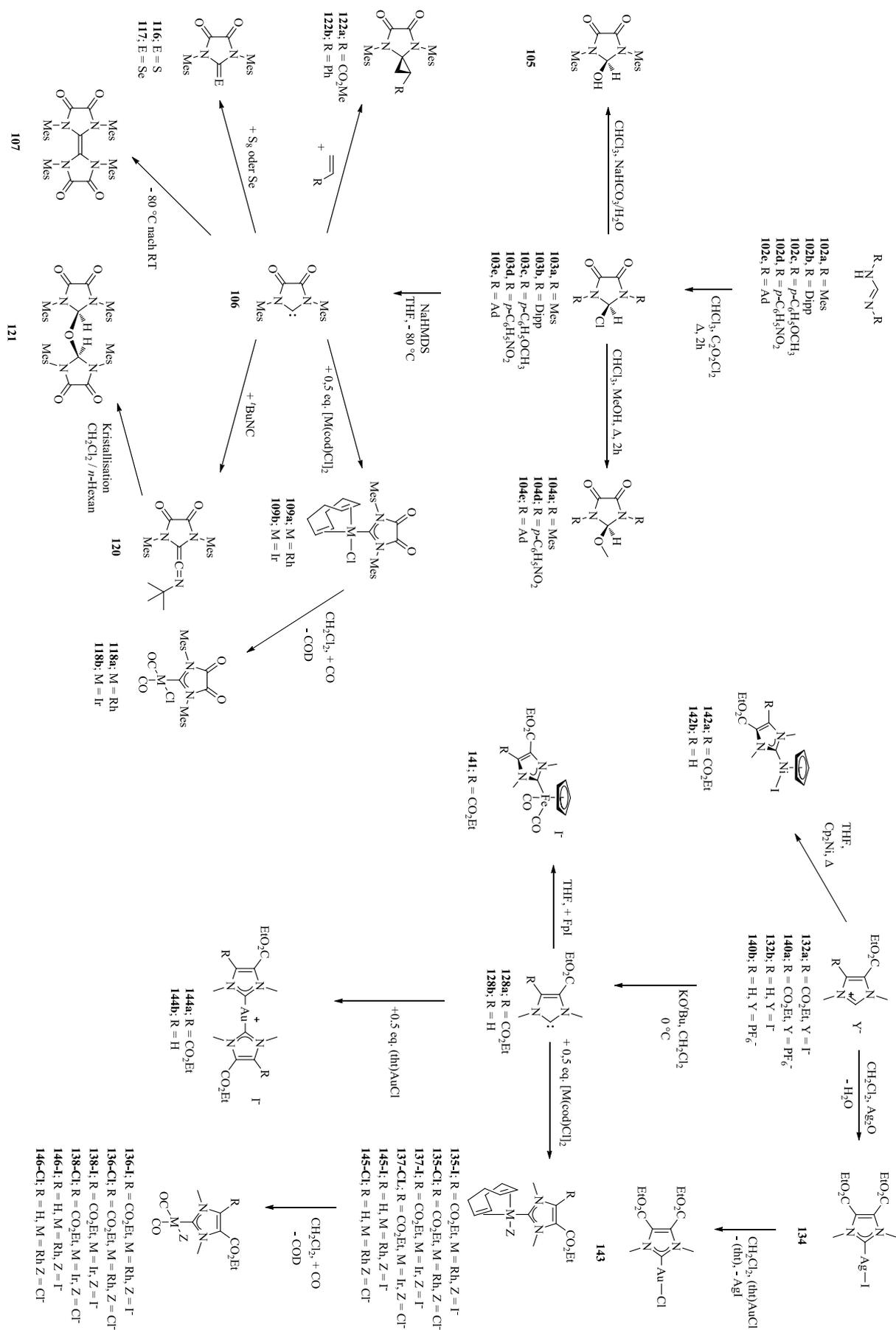


Diaminocarbenen, und zu einer erhöhten Reaktivität sowie einer signifikanten  $\pi$ -Rückbindung in Carben-Metallkomplexen führt.



**Abb. 5.1:** Einfluss der Amid-Resonanz auf die Stabilisierung des Carben-Kohlenstoffatoms

Die Synthese der Carbenvorläufer **103a-e** erfolgte über die Reaktion unterschiedlich substituierter Formamidine **102a-e** mit Oxalylchlorid. Eine Besonderheit der Carbenvorläufer **103a-e** ist, dass sie nicht als Ionenpaar sondern als Neutralverbindung vorliegen, bei denen das Chlorid am C2-Atom gebunden ist. Dies veranschaulicht die Elektrophilie des C2-Atoms als Resultat der elektronenziehenden Wirkung der Carbonylgruppen. Das Chlorid ist jedoch nur schwach am C2-Atom gebunden und kann sehr leicht durch stärkere Nucleophile ausgetauscht werden, woraus die Verbindungen **104a**, **104d**, **104e** und **105** resultieren. Erstaunlicherweise führten Deprotonierungsversuche nur bei dem mesitylsubstituierten Carbenvorläufer **103a** zur Bildung des Diamidocarbens **106**, das seiner monomeren Form nicht stabil, sondern zum ersten literaturbekannten und strukturell aufgeklärten Tetraamidoethylen **107** dimerisiert. Das Olefin **107** zeichnet sich durch seine gelbe Fluoreszenz und seine ausgeprägte chemische Resistenz gegenüber den unterschiedlichsten Reagenzien aus. Die hohe Tendenz zur Dimerisierung ist im Einklang mit dem HOMO–LUMO Abstand in **106** (1.56 eV), der in erster Näherung ein Maß für die Reaktivität eines NHC darstellt. Die Existenz des *in situ* generierten Diamidocarbens **106** wurde durch geeignete Abfangreaktionen bestätigt. Dazu wurde **106** sowohl mit Schwefel, als auch mit elementarem Selen zur Reaktion gebracht, woraus das Thion **116** und das Selenon **117** in guten Ausbeuten hervorgingen. Die Bildung von **117** wurde zusätzlich durch eine Einkristallstrukturanalyse bestätigt. Die Koordination von **106** an ein M(COD)Cl-Fragment (M = Rh, Ir) führte zur Bildung der COD-Komplexe **109a** und **109b**, die durch Begasung mit Kohlenmonoxid in die Dicarbonyl-Komplexe **118a** und **118b** überführt wurden. Aus den Kristallstrukturparametern der COD-Komplexe **109a** und **109b** ist ersichtlich, dass die M–C<sub>Carben</sub> Bindungslänge (M = Rh: 194.2(3) pm; M = Ir: 193.1(9) pm) deutlich kürzer ist, als gewöhnlich für COD-Komplexe mit Diaminocarben-Liganden gefunden (M = Rh: 200-205 pm; M = Ir: 201-208 pm).



Diese Beobachtung wird auf eine Stabilisierung des Carben-Kohlenstoffatoms durch die Ausbildung einer  $\pi$ -Rückbindung vom Metall zum Diamidocarben **106** zurückgeführt. Die Ausbildung einer signifikanten  $\pi$ -Rückbindung wurde ferner durch IR-spektroskopische Untersuchungen der Dicarbonyl-Komplexe **118a** und **118b** belegt. Aus den Carbonylschwingungen der koordinierten CO-Liganden wurde ein TEP-Wert für das Diamidocarben **106** von  $2068\text{ cm}^{-1}$  berechnet, der damit noch geringfügig höher ist, als derjenige für das bis dahin elektronenärmste NHC **79d**. Das Diamidocarben **106** ist somit das elektronenärmste NHC, das sich in der Größenordnung des TEP-Wertes von Triphenylphosphan (**80**) ansiedelt (Abb. 5.2).

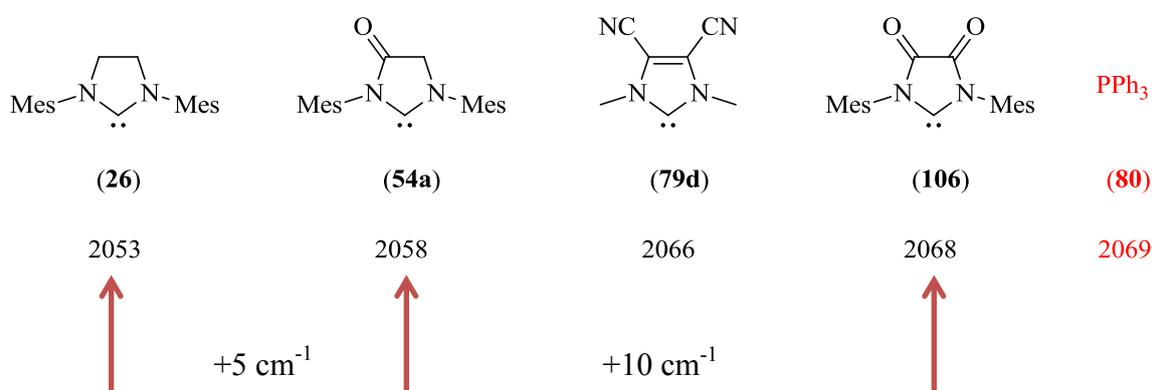
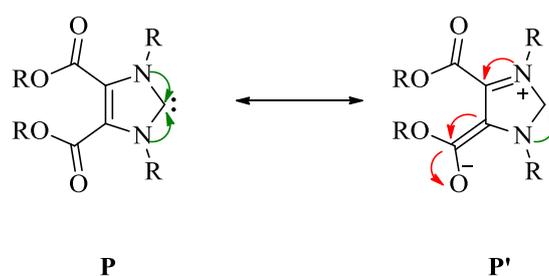


Abb. 5.2: Vergleich der TEP-Werte in Abhängigkeit der Anzahl von Ketogruppen im Rückgrat der NHC-Liganden

Die außergewöhnlichen Eigenschaften des Diamidocarbens **106** wurden durch unterschiedliche Untersuchungen zur Reaktivität bestätigt. Im Gegensatz zu klassischen NHCs reagiert das Diamidocarben **106** in sehr guten Ausbeuten mit *tert.*-Butylnitril unter Bildung des Ketenimins **120**. In Übereinstimmung mit den Beobachtungen für andere Diamidocarbone führt die Reaktion von **106** sowohl mit elektronenreichen, als auch mit elektronenarmen Olefinen zur Ausbildung der Cyclopropanierungsprodukte **122a** und **122b**. Eine bemerkenswerte Erkenntnis dabei ist, dass das elektronenarme Diamidocarben **106** bereitwilliger mit dem elektronenarmen Olefin reagiert. Entgegen der Annahme schlug eine Aktivierung von Wasserstoff oder Kohlenmonoxid durch **106** fehl. Quantenmechanische Rechnungen, die für das Diamidocarben **106** durchgeführt wurden, zeigen neben dem kleinen HOMO–LUMO Abstand außerdem, dass das LUMO-Orbital einen nennenswerten Koeffizienten auf dem Carben-Kohlenstoffatom besitzt, und dem Diamidocarben **106** so eine ausgeprägte  $\pi$ -Akzeptorfähigkeit verleiht.

In einem weiteren Ansatz zur Darstellung von elektronenarmen N-heterocyclischen Carbenen wurde auf vinyloge Systeme zurückgegriffen, die Ester-funktionalitäten in 4,5-Position des Imidazols tragen. In Analogie zum Diamidocarbon **106** sollten die freien Elektronenpaare der Stickstoffatome über das vinyloge System im Rückgrat des NHC mit den Carbonylgruppen in Mesomerie treten können (Abb. 5.3).



**Abb. 5.3:** Einfluss des vinylogen Systems auf die Stabilisierung des Carben-Kohlenstoffatoms

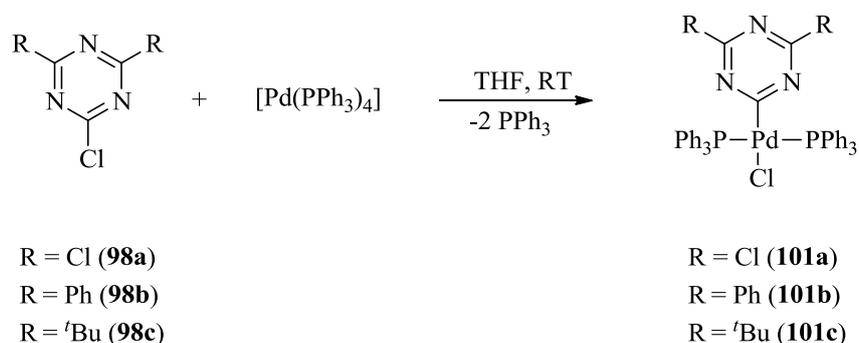
Dies sollte erneut zu einer reduzierten Stabilisierung des Carben-Kohlenstoffatoms und damit zu einer  $\pi$ -Rückbindung in den Metallkomplexen führen. Neben einer weit gefächerten Koordinationschemie der Ester-funktionalisierten Carbene **128a** und **128b**, bei der der Silber(I)komplex **134**, der Eisen(II)komplex **141**, die Nickel(II)komplexe **142a-b** und die Gold(I)komplexe **143** und **144a-b** dargestellt wurden, gelang die Untersuchung der elektronischen Eigenschaften mit den Komplexen des Typs **128a**-M(CO)<sub>2</sub>X (**136-Cl**, **136-I**, **138-Cl**, **138-I**) (M = Rh, Ir; X = Cl, I) und **128b**-M(CO)<sub>2</sub>X (**146-Cl**, **146-I**) (M = Rh; X = Cl, I). Neben der Abhängigkeit des TEP-Wertes vom jeweiligen Halogenid wurde auch eine Abhängigkeit vom verwendeten Lösungsmittel festgestellt. Verglichen mit dem Diamidocarbon **106**, nimmt das vinyloge System keinen nennenswerten Einfluss auf die elektronischen Eigenschaften am Carben-Kohlenstoffatom, so dass die TEP-Werte im üblichen Bereich für neutrale Diaminocarbone liegen (**128b**: TEP-Wert = 2057 cm<sup>-1</sup>; **128a**: TEP-Wert = 2058 cm<sup>-1</sup>).

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die beiden Carbonylgruppen zu einem stark ausgeprägten  $\pi$ -Akzeptorcharakter des Diamidocarbons **106** in seinen Metallkomplexen führen. Ein wichtiges Indiz ist hierbei der kurze M-C<sub>Carben</sub> Bindungsabstand in den Komplexen **109a** und **109b**, der in Verbindung mit dem hohen TEP-Wert nur auf den ausgeprägten  $\pi$ -Akzeptoranteil in der M-C<sub>Carben</sub> Bindung zurückgeführt werden kann. Dies wird durch theoretische Untersuchungen genauso bestätigt, wie durch die hohe Reaktivität des Carbens **106** bezüglich Dimerisierung und Reaktion mit Olefinen und Isonitrilen.

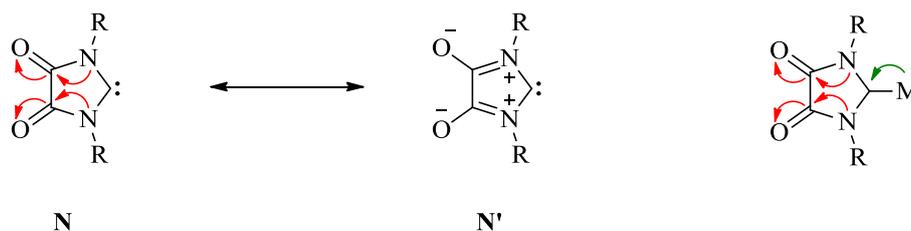
## 6 Summary

The present thesis deals with the synthesis of new electron-deficient N-heterocyclic carbenes and their binding properties in transition metal complexes. Particular interest was given to the formation of a significant  $\pi$ -back-bonding interaction. In addition to assessing the electronic properties of the new electron-deficient carbenes, their reactivity towards small molecules was also examined.

The first part deals with the synthetic approach to N-heterocyclic carbenes based on the 1,3,5-triazine. Reaction of 2-chlorotriazines **98a-c** with  $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$  leads to the formation of the first triazinyl-palladium complexes **101a-c**, which could be isolated in good yield after workup and were fully characterized by spectroscopic methods including single crystal Xray analysis. NMR spectroscopic investigations showed that the reaction proceeded rapidly with the formation of *trans*-complexes, whereas the intermediate formation of a *cis*-isomer could not be observed. Compared to other complexes of the type *trans*- $(\text{PPh}_3)_2\text{PdCl-aryl}$ , the complexes **101a** and **101b** show slightly shorter Pd–C<sub>aryl</sub> bond lengths.

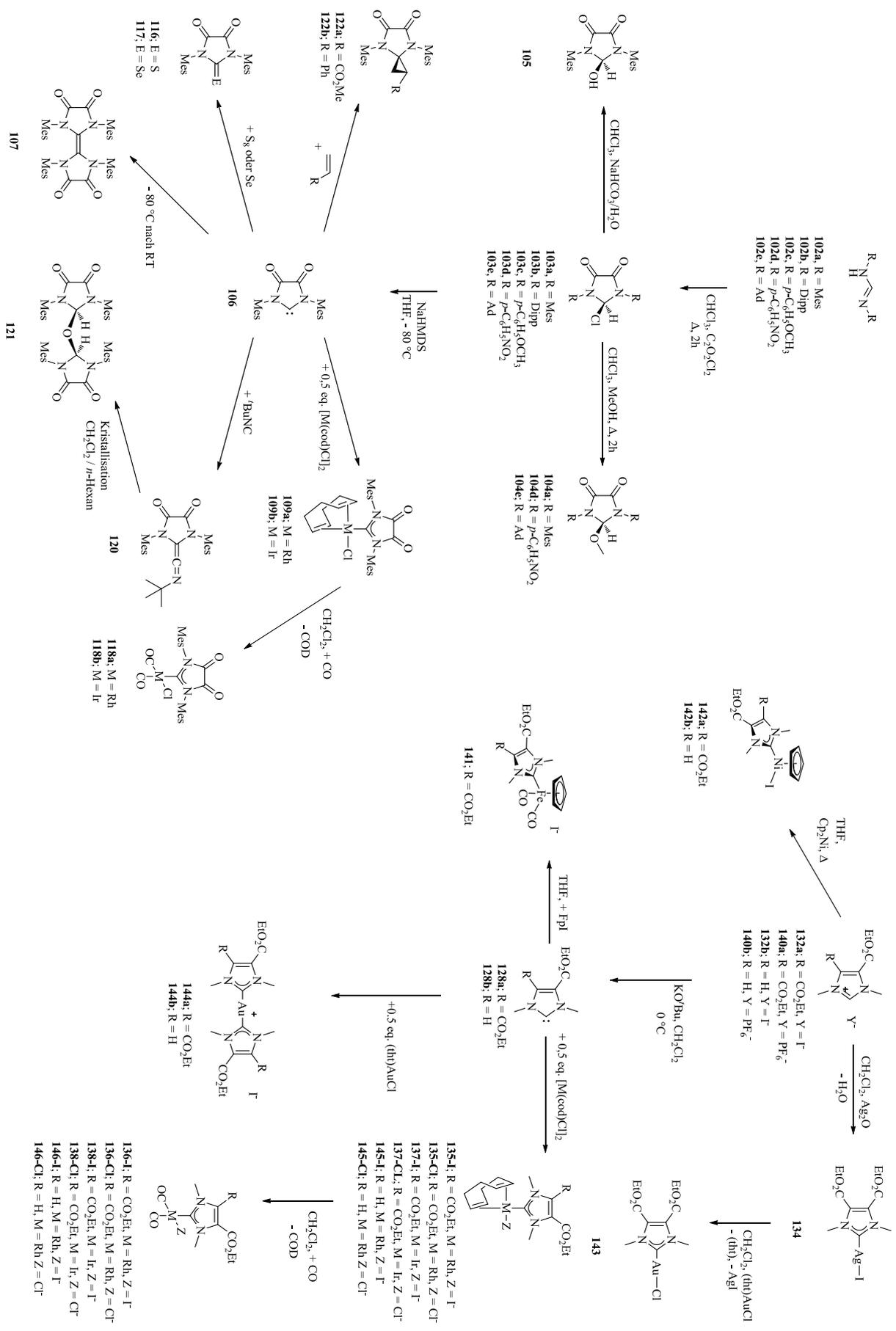


The major part of this work deals with the synthesis and reactivity of the five-membered diamidocarbene **106**. Due to the amide resonance the lone pairs of the nitrogen atoms not only interact with the carbene carbon atom, but also with the carbonyl groups of the carbene backbone (Figure 6.1). The stabilization of the carbene carbon atom by the nitrogen atoms is therefore less efficient than in comparable diamiocarbenes, resulting in an increased reactivity as well as a significant  $\pi$ -back-bonding interaction in the transition metal complexes.

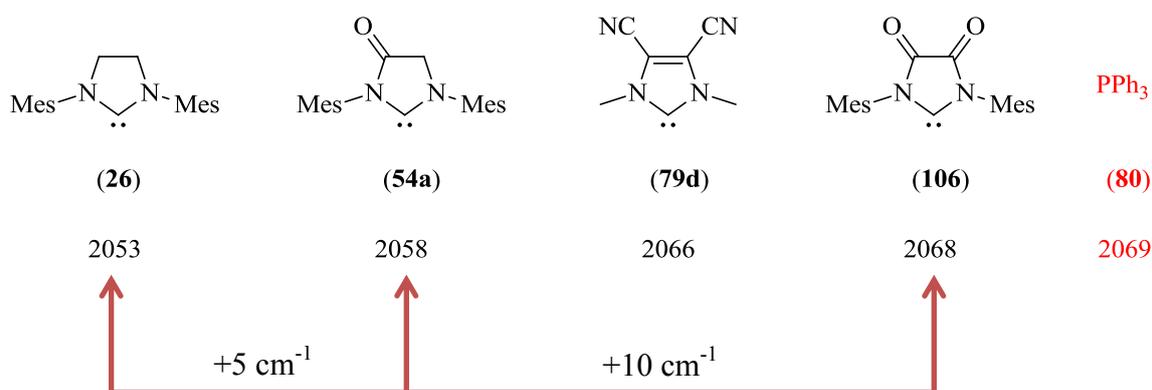


**Figure 6.1:** Influence of the amide resonance on carbene stabilization

The carbene precursors **103a-e** were synthesized by the reaction of differently substituted formamidines **102a-e** with oxalyl chloride. Interestingly, the carbene precursors **103a-e** are not present as ion pairs but as neutral compounds, where the chloride is bonded to the C2 atom. This illustrates the electrophilicity of the C2 atom as a result of the electron-withdrawing effect of the carbonyl groups. The chloride is weakly bonded and can easily be replaced by stronger nucleophiles, leading to the compounds **104a**, **104d**, **104e** and **105**. Only the carbene precursor **103a** leads to the formation of the diamidocarbene **106** after deprotonation. However, the diamidocarbene **106** is not stable as a monomeric species but dimerizes to the first structurally characterized tetraamidoethylene **107**. The olefin **107** is characterized by its yellow fluorescence and its excellent chemical resistance to a variety of reagents. The pronounced tendency to dimerize is consistent with the HOMO–LUMO gap calculated for **106** (1.56 eV), which correlates in a first approximation to the reactivity of NHCs. The existence of the *in situ* generated diamidocarbene **106** was confirmed by appropriate trapping reactions. For this purpose the diamidocarbene **106** was trapped by adding sulfur or elemental selenium, which lead to the formation of the thione **116** and die selenone **117** in good yield. The formation of **117** was also confirmed by single crystal X-ray diffraction analysis. The propensity of the diamidocarbene **106** to act as a ligand toward transition metal fragments was evaluated as well. Treatment of **106** with a  $M(\text{COD})\text{Cl}$ -fragment ( $M = \text{Rh}, \text{Ir}$ ) leads to the formation of the corresponding COD-complexes **108a** and **108b**, which can be converted into the dicarbonyl-complexes **118a** and **118b** by a clean exchange of the COD-ligand by carbon monoxide. The crystal structure parameters of the COD-complexes **108a** and **108b** reveal significantly shorter  $M\text{-C}_{\text{carbene}}$  bond lengths ( $M = \text{Rh}$ : 194.2 (3) pm,  $M = \text{Ir}$ : 193.1 (9) pm) compared to COD-complexes with diaminocarbene ligands ( $M = \text{Rh}$ : 200-205 pm,  $M = \text{Ir}$ : 201-208 pm). This observation is attributed to a stabilization of the carbene carbon atom by forming a  $\pi$ -back donation from the metal to diamidocarbene **106**. The formation of a significant  $\pi$ -back-bonding interaction was also confirmed by IR spectroscopic studies of the dicarbonyl-complexes **118a** and **118b**.



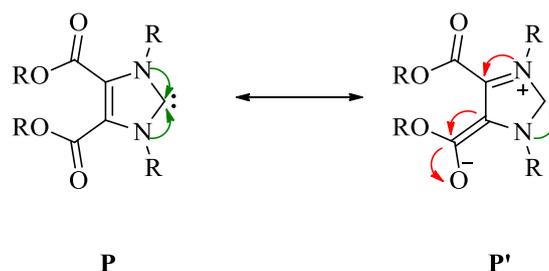
Based on the two strong CO stretching vibrations a Tolman electronic parameter (TEP) value of  $2068\text{ cm}^{-1}$  was calculated for the diamidocarbene **106**, which is thus slightly higher than for the previously reported NHC **79d**. Thus, the diamidocarbene **106** constitutes the least donating NHC known so far, with its TEP value being close to that of triphenylphosphine (Figure 6.3).



**Figure 6.2:** Comparison of the TEP values as a function of the number of keto groups in the backbone of the NHC ligand

The exceptional properties of the diamidocarbene **106** were confirmed by additional studies on its reactivity. In contrast to diaminocarbenes, the diamidocarbene **106** reacts with *tert.*-butylisocyanide in excellent yield leading to the formation of the ketenimine **120**. In accordance with the observations for other diamidocarbenes the reaction of **106** with both electron-rich and electron-deficient olefins leads to the formation of the cyclopropanation products **122a** and **122b**. Interestingly, the electron-poor diamidocarbene **106** reacts preferentially with the electron-deficient olefin. However, the activation of hydrogen or carbon monoxide failed in the case of diamidocarbene **106**. Quantum chemical calculations revealed a small HOMO–LUMO gap (1.56 eV) for **106** and a significant coefficient of the LUMO-orbital located at the carbene carbon atom, which reflects the considerable  $\pi$ -acceptor character.

A further approach to electron-deficient N-heterocyclic carbenes refers to a vinylogous system that bears ester groups in the 4,5-position of the imidazole-core. In accordance with the diamidocarbene **106**, the lone pairs of the nitrogen atoms should be able to interact *via* the vinylogous system with the carbonyl groups in the backbone of the NHC (Figure 6.3). This should again lead to a reduced stabilization of the carbene carbon atom and allow  $\pi$ -back-bonding interaction in transition metal complexes.



**Figure 6.3:** Influence of the vinylogous system on carbene stabilization

However, compared to the diamidocarbene **106**, the vinylogous system has no significant influence on the electronic properties of the carbene carbon atom. Therefore, the electronic properties of **128a** and **128b** were estimated in their dicarbonyl-complexes of the type **128a**-M(CO)<sub>2</sub>X (**136-Cl**, **136-I**, **138-Cl**, **138-I**) (M = Rh, Ir; X = Cl<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>) and **128b**-M(CO)<sub>2</sub>X (**146-Cl**, **146-I**) (M = Rh; X = Cl<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>), leading to TEP values, which are in the range for neutral diaminocarbenes (**128b**: TEP value = 2057 cm<sup>-1</sup>; **128a**: TEP value = 2058 cm<sup>-1</sup>). In this study a dependence of the TEP value on the respective halide as well the solvent was noted as well. In addition, the coordination chemistry of the Ester-functionalized carbenes **128a** and **128b** were expanded to several transition metal fragments, whereupon the silver(I)complex **134**, the iron(II)complex **141**, the nickel(II)complexes **142a-b** and the gold(I)complexes **143** and **144a-b** have been illustrated.

In summary, the two carbonyl groups lead to a pronounced  $\pi$ -acceptor character of the diamidocarbene **106** in its metal complexes. An important indication is given by the short M–C<sub>carbene</sub> distances in the complexes **108a** and **108b**, which correlates with the high TEP value because of a significant  $\pi$ -back-bonding interaction between the carbene and the metal. This is confirmed by theoretical studies as well as the high reactivity of the diamidocarbene **106** with respect to dimerization and reaction with olefins and isocyanides.

## 7 Experimenteller Teil

### 7.1 Allgemeine Arbeitsweisen

Alle Arbeiten (wenn nicht anders erwähnt) wurden unter trockener Stickstoffatmosphäre in mehrfach sekurierten Glasgeräten durchgeführt. Schlenktechnik fand auch bei der folgenden Aufarbeitung Anwendung.

Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach gängigen Verfahren getrocknet. *n*-Hexan wurde über Natrium, Dichlormethan über Calciumhydrid, Diethylether und Tetrahydrofuran über Natrium/Benzophenon destilliert. Alle anderen Lösungsmittel wurden analytisch rein erworben, mehrfach entgast und wie die bereits erwähnten Lösungsmittel unter Stickstoff aufbewahrt. Lösungsmittel und flüssige Edukte wurden mit Kunststoffspritzen und Stahlkanülen im Stickstoffgegenstrom umgefüllt. Aluminiumoxid (50 – 200 micron) für die Säulenchromatographie (pH neutral) wurde bei 200 °C ausgeheizt im Hochvakuum abgekühlt, durch Zugabe von 5 Gew.-% Wasser deaktiviert und unter Stickstoff gelagert. Kieselgel (0,04 – 0,063 mm) für die Säulenchromatographie wurde bei 200 °C ausgeheizt, im Hochvakuum abgekühlt und unter Stickstoff gelagert.

### 7.2 Analytische Verfahren

$^1\text{H}$ -,  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - und  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren wurden auf einem DRX 200, DRX 500 oder einem Bruker Avance III - 300 der Firma Bruker aufgenommen. Bei  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren diente das Restprotonensignal der deuterierten Lösungsmittel als interner Standard ( $\delta = \text{ppm}$ :  $\text{CDCl}_3$ : 7.26;  $\text{C}_6\text{D}_6$ : 7.16; THF- $d_8$ : 1.72/3.58;  $\text{CD}_3\text{CN}$ : 1.94;  $(\text{CD}_3)\text{CO}$ : 2.05;  $(\text{CD}_3)\text{SO}$ : 2.50;  $\text{D}_2\text{O}$ : 4.79).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren wurden gegen das Lösungsmittel als Standard gemessen ( $\delta = \text{ppm}$ :  $\text{CDCl}_3$ : 77.16;  $\text{C}_6\text{D}_6$ : 128.06; THF- $d_8$ : 25.31/67.21;  $\text{CD}_3\text{CN}$ : 1.32;  $(\text{CD}_3)\text{CO}$ : 29.84;  $(\text{CD}_3)\text{SO}$ : 39.52). Bei  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren wurde 85%ige  $\text{H}_3\text{PO}_4$  als externer Standard

genutzt. Chemische Verschiebungen ( $\delta$ ) sind in ppm, Kopplungskonstanten ( $J$ ) in Form ihrer Beiträge angegeben. Alle Spektren wurden bei einer Temperatur von 296 K aufgenommen.

Die Messung von EI-Massenspektren erfolgte auf einem *Thermo* Finnigan Trace DSQ. MALDI-Spektren wurden auf einem Bruker Ultraflex I TOF aufgenommen und die ESI-Spektren auf einem Finnigen LCQ Deca.

IR-Spektren (ATR und in Lösung) wurden auf einem IRAffinity-1 Spektrometer der Firma Shimadzu aufgenommen.

UV-vis-Spektren wurden auf einem Hewlett Packard 84252 diode array Spektrometer aufgenommen. Die Fluoreszenzmessungen erfolgten auf einem Perkin-Elmer LS55 Spektrometer.

Cyclovoltametriemessungen wurden auf einem Metrohm  $\mu$ -Aulolab Type III durchgeführt, bei denen eine Ag/AgCl Elektrode benutzt wurde. Als Leitsalz wurde eine 0.1M *n*-Bu<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> haltige Dichlormethanolösung verwendet.

Elementaranalysen wurden im Institut für Pharmazeutische Chemie der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf mittels eines Elementaranalysators 2400 Serie II CHN der Firma Perkin-Elmer vorgenommen.

Die Kristallstrukturbestimmungen wurden im Arbeitskreis von Prof. Dr. W. Frank im Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie II durchgeführt. Es wurde ein Diffraktometer der Firma Stoe & Cie GmbH verwendet.

### 7.3 Verwendete Chemikalien

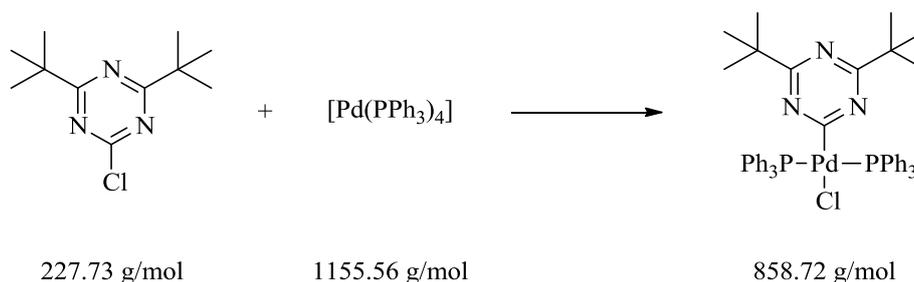
- a) *N,N'*-bis(2,4,6-trimethylphenyl)formamidin nach Grubbs<sup>[249]</sup>
- b) *N,N'*-bis(2,6-di-*iso*-propylphenyl)formamidin nach Gubbs<sup>[249]</sup>
- c) *N,N'*-Bis(4-nitrophenyl)formamidin nach Kafarski<sup>[250]</sup>
- d) [Rh(COD)Cl]<sub>2</sub> nach Crabtree<sup>[251]</sup>
- e) [Ir(COD)Cl]<sub>2</sub> nach Crabtree<sup>[251]</sup>
- f) [Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] nach Coulson<sup>[252]</sup>
- g) (tbt)AuCl nach Uson<sup>[253]</sup>
- h) CpFe(CO)<sub>2</sub>I nach Bisnette<sup>[254]</sup>
- i) 1-Methylimidazol-4-carbonsäure nach O`Connell<sup>[236]</sup>
- j) 1-Methylimidazol-4,5-dicarbonsäurechlorid nach Rasmussen<sup>[255]</sup>
- k) 4-Ethoxycarbonyl-1-methylimidazol nach Hay et al.<sup>[237]</sup>
- l) 4,5-Bis-ethoxycarbonyl-1,3-dimethylimidazoliumiodid nach Sawamura<sup>[235]</sup>
- m) 4,5-Dichloro-1,3-dimethylimidazoliumiodid nach Khramov et al.<sup>[41]</sup>
- n) 4,5-Dicyano-1,3-dimethylimidazoliumiodid nach Khramov et al.<sup>[41]</sup>
- o) 2,4-Di-*tert*-butyl-6-chloro-1,3,5-triazin nach Hintermann<sup>[182]</sup>
- p) 2,4-Diphenyl-6-chloro-1,3,5-triazin nach Wagner<sup>[181]</sup>

Die restlichen verwendeten Chemikalien wurden kommerziell erworben oder standen im Arbeitskreis zu Verfügung.

## 7.4 Synthesen und spektroskopische Daten

### 7.4.1 Darstellung der Palladium-Komplexe unterschiedlich substituierter 1,3,5-Triazine

#### 7.4.1.1 Synthese von *trans*-(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>PdCl-(2,4-di-*tert*-butyl)1,3,5-triazinyl (101c)



In einem 100 ml Schlenkkolben werden 500 mg (0.433 mmol) Tetrakis(triphenylphosphan)palladium(0) und 104 mg (0.457 mmol) 2,4-Di-*tert*-butyl-6-chloro-1,3,5-triazin in etwa 30 ml THF gelöst und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird im Hochvakuum entfernt und der entstehende gelbe Feststoff über Nacht in etwa 40 ml Hexan suspendiert und gerührt. Der weiße Feststoff wird über eine G3 Fritte filtriert, mit etwas Hexan gewaschen und anschließend im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 279 mg (0.349 mmol), entsprechend 75%.

**<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz in CDCl<sub>3</sub>):** δ = 0.86 (s, 18H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 7.17-7.20 (m, 12H, -PPh<sub>3</sub>), 7.25-7.26 (m, 6H, -PPh<sub>3</sub>), 7.54-7.58 (m, 12H, -PPh<sub>3</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (126 MHz in CDCl<sub>3</sub>):** δ = 28.61 (s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 38.26 (s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 128.00 (t, <sup>3/5</sup>J<sub>CP</sub> = 5.1 Hz, C<sub>meta</sub>-Ph), 129.85 (s, C<sub>para</sub>-Ph), 131.47 (t, <sup>1/3</sup>J<sub>CP</sub> Hz = 22.5 Hz, C<sub>ipso</sub>-Ph), 134.56 (t, <sup>2/4</sup>J<sub>CP</sub> = 6.3 Hz, C<sub>ortho</sub>-Ph), 179.12 (s, C<sub>meta</sub>-Triazinyl), 207.10 (t, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 8.2 Hz, C<sub>ipso</sub>-Pd) ppm.

**<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (81 MHz in CDCl<sub>3</sub>):** δ = 19.62 (s) ppm.

**MS (MALDI):**  $m/z$  (Fragment, Intensität) = 822.2 ( $[M-Cl]^+$ , 60%), 560.1 ( $[M-Cl-PPh_3]^+$ , 100%).

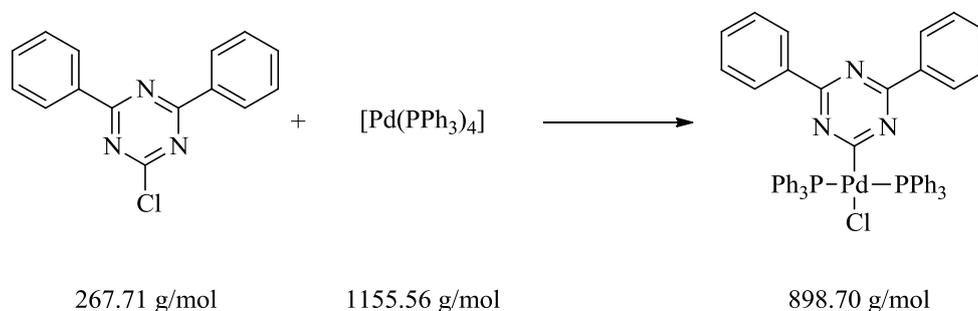
**Elementaranalyse:**

$C_{47}H_{48}ClN_3P_2Pd$

berechnet: 65.74 C, 5.63 H, 4.89 N

gefunden: 65.85 C, 5.52 H, 4.65 N

#### 7.4.1.2 Synthese von *trans*-(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>PdCl-(2,4-diphenyl)1,3,5-triazinyl (101b)



In einem 100 ml Schlenkkolben werden 500 mg (0.433 mmol) Tetrakis(triphenylphosphan)palladium(0) und 118 mg (0.440 mmol) 2,4-Diphenyl-6-chloro-1,3,5-triazin in etwa 30 ml THF gelöst und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird im Hochvakuum entfernt und der entstehende gelbe Feststoff über Nacht in etwa 40 ml Hexan suspendiert und gerührt. Der weiße Feststoff wird über eine G3 Fritte filtriert, mit etwas Hexan gewaschen und anschließend im Hochvakuum getrocknet. Durch Diffusion von *n*-Hexan in eine Dichlormethanlösung des Produktes können Kristalle für eine Kristallstrukturanalyse erhalten werden.

Ausbeute: 331 mg (0.368 mmol), entsprechend 85%.

**<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz in CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 7.13-7.46 (m, 30H, -PPh<sub>3</sub>), 7.68-8.11 (m, 10H, Ph Triazinyl) ppm.

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (126 MHz in CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 127.93 (t, <sup>3/5</sup>J<sub>CP</sub> = 5.2 Hz, C<sub>meta</sub>, PPh<sub>3</sub>), 127.99 (s, C<sub>ortho</sub> Ph), 128.49 (s, C<sub>meta</sub> Ph), 130.79 (t, <sup>1/3</sup>J<sub>CP</sub> = 22.7 Hz, C<sub>ipso</sub> PPh<sub>3</sub>), 131.14 (s, C<sub>para</sub>

PPh<sub>3</sub>), 134.61 (t, <sup>2/4</sup>J<sub>CP</sub> = 6.3 Hz, C<sub>ortho</sub> PPh<sub>3</sub>), 136.47 (s, C<sub>ipso</sub> Ph), 165.15 (s, C-Ph), 206.88 (t, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 8.2 Hz, C<sub>ipso</sub> C-Pd) ppm.

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (81 MHz in CDCl<sub>3</sub>): δ = 19.87 (s) ppm.

MS (MALDI): m/z (Fragment, Intensität) = 862.2 ([M-Cl]<sup>+</sup>, 20%), 600.03 ([M-Cl-PPh<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 50%).

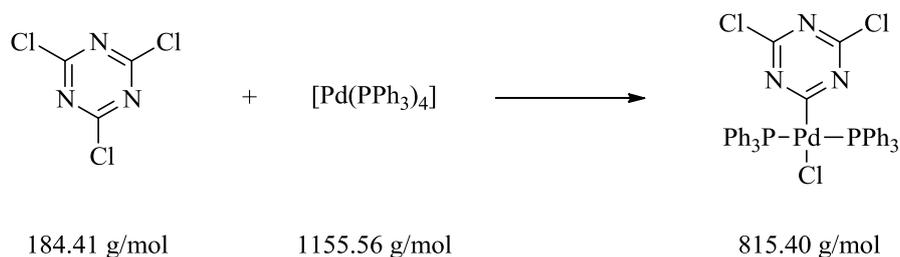
**Elementaranalyse:**

C<sub>51</sub>H<sub>40</sub>ClN<sub>3</sub>P<sub>2</sub>Pd

berechnet: 68.16 C, 4.49 H, 4.68 N

gefunden: 68.09 C, 4.44 H, 4.48 N

**7.4.1.3 Synthese von *trans*-(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>PdCl-(2,4-dichloro)1,3,5-triazinyl (101a)**



In einem 100 ml Schlenkkolben werden 500 mg (0.433 mmol) Tetrakis(triphenylphosphan)palladium(0) und 80 mg (0.435 mmol) 2,4,6-Trichloro-1,3,5-triazin in etwa 30 ml THF gelöst und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird im Hochvakuum entfernt und der entstehende gelbe Feststoff über Nacht in etwa 40 ml Hexan suspendiert und gerührt. Der weiße Feststoff wird über eine G3 Fritte filtriert, mit etwas Hexan gewaschen und anschließend im Hochvakuum getrocknet. Durch Diffusion von *n*-Hexan in eine Dichlormethanolösung des Produktes können Kristalle für eine Kristallstrukturanalyse erhalten werden.

Ausbeute: 335 mg (0.411 mmol), entsprechend 95%.

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz in CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.34-7.37 (m, 12H, -PPh<sub>3</sub>), 7.40-7.43 (m, 6H, -PPh<sub>3</sub>), 7.68-7.72 (m, 12H, -PPh<sub>3</sub>) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz in  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 128.28$  (t,  $^3J_{\text{CP}} = 5.2$  Hz, C<sub>meta</sub>-Ph), 129.79 (t,  $^1J_{\text{CP}}$  Hz = 24.0 Hz, C<sub>ipso</sub>-Ph), 130.69 (s, C<sub>para</sub>-Ph), 134.47 (t,  $^2/4J_{\text{CP}} = 6.4$  Hz, C<sub>ortho</sub>-Ph), 164.52 (s, C<sub>meta</sub>-Triazinyl), 211.75 (t,  $2J_{\text{CP}} = 8.7$  Hz, C<sub>ipso</sub> C-Pd) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (81 MHz in  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 20.81$  (s) ppm.

MS (MALDI): m/z (Fragment, Intensität) = 779.9 ( $[\text{M}-\text{Cl}]^+$ , 45%), 517.8 ( $[\text{M}-\text{Cl}-\text{PPh}_3]^+$ , 25%).

Elementaranalyse:

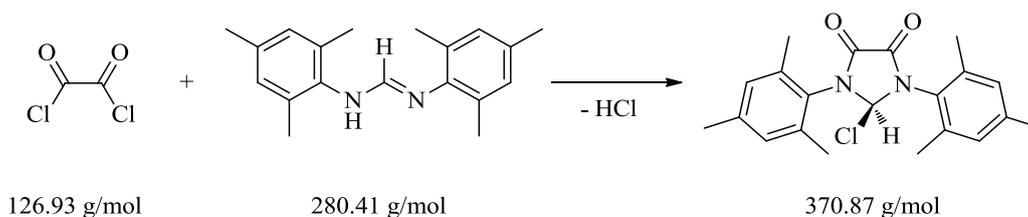
$\text{C}_{39}\text{H}_{30}\text{Cl}_3\text{N}_3\text{P}_2\text{Pd}$

berechnet: 57.45 C, 3.71 H, 5.15 N

gefunden: 57.52 C, 3.78 H, 4.86 N

## 7.4.2 Darstellung neuer Verbindungen auf Basis von Imidazolidin-4,5-dion

### 7.4.2.1 Synthese von 2-Chlor-1,3-dimesitylimidazolidin-4,5-dion (103a)



In einem 250 ml Schlenkkolben werden 0.97 g (7.66 mmol) Oxalylchlorid in 20 ml Chloroform gelöst und auf 0°C gekühlt. Dazu werden 2 g (7.13 mmol) *N,N'*-2,4,6-trimethylphenylformamidin, gelöst in 20 ml Chloroform, gegeben. Die entstehende farblose Lösung wird zwei Stunden zum Rückfluss erhitzt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt, wobei ein weißer Feststoff zurück bleibt. Das Rohprodukt wird in wenig Dichlormethan gelöst und durch Zugabe von Hexan ausgefällt, filtriert und danach im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 2.6 g (7.01 mmol), entsprechend 98%.

**$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz in  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta = 2.27$  (s, 6H,  $\text{CH}_3$  Mes), 2.32 (s, 6H,  $\text{CH}_3$  Mes), 2.38 (s, 6H,  $\text{CH}_3$  Mes), 7.00 (s, 2H,  $\text{CH}$  Mes), 7.07 (s, 2H,  $\text{CH}$  Mes), 7.17 (s, 1H, C2-H) ppm.

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz in  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta = 17.78$  (s,  $\underline{\text{C}}\text{H}_3$  Mes), 18.82, (s,  $\underline{\text{C}}\text{H}_3$  Mes), 20.85 (s,  $\underline{\text{C}}\text{H}_3$  Mes), 84.07 (s,  $\underline{\text{N}}\underline{\text{C}}\underline{\text{N}}$ ), 127.29 (s,  $\underline{\text{C}}$  Mes), 129.64 (s,  $\underline{\text{C}}\text{H}$  Mes), 130.10 (s,  $\underline{\text{C}}\text{H}$  Mes), 134.22 (s,  $\underline{\text{C}}\text{C}\text{H}_3$  Mes), 137.49 (s,  $\underline{\text{C}}\text{C}\text{H}_3$  Mes), 139.93 (s,  $\underline{\text{C}}\text{C}\text{H}_3$  Mes), 155.19 (s,  $\underline{\text{C}}\text{O}$ ) ppm.

**MS (ED):** m/z (Fragment, Intensität) = 370 ( $\text{M}^+$ , 3%), 335 ( $[\text{M}-\text{Cl}]^+$ , 52%), 146 ( $[\text{M}-\text{C}_2\text{O}_2\text{NC}_8\text{H}_{11}-\text{Cl}]^+$ , 100%).

**IR (ATR an ZnSe):**  $\nu[\text{cm}^{-1}] = 1755$  (C=O).

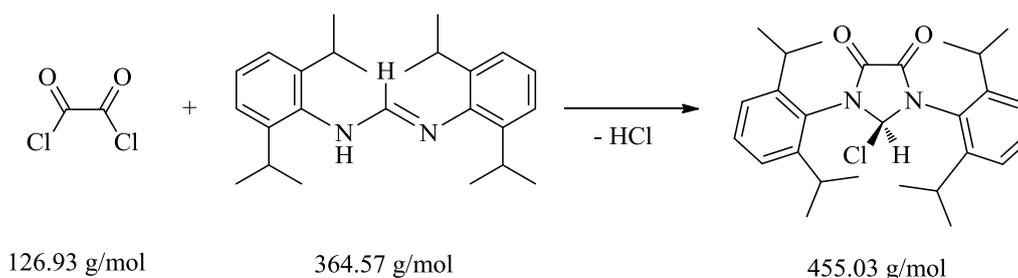
**Elementaranalyse:**

$\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{ClN}_2\text{O}_2$

berechnet: 68.01 C, 6.25 H, 7.55 N

gefunden: 67.83 C, 6.27 H, 7.43 N

#### 7.4.2.2 Synthese von 2-Chlor-1,3-diisopropylphenylimidazolidin-4,5-dion (103b)



In einem 250 ml Schlenkkolben werden 1.49 g (11.74 mmol) Oxalylchlorid in 40 ml Chloroform gelöst und auf  $0^\circ\text{C}$  gekühlt. Dazu werden 4 g (10.97 mmol) Diisopropylphenylformamidin, gelöst in 40 ml Chloroform, gegeben. Die entstehende farblose Lösung wird zwei Stunden zum Rückfluss erhitzt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt, wobei ein weißer Feststoff zurück bleibt. Das Rohprodukt wird in wenig Dichlormethan gelöst und durch Zugabe von Hexan ausgefällt, filtriert und im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 4.89 g (10.75 mmol), entsprechend 98%.

**$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz in  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta = 1.24$  (d, 6H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz,  $\text{CH}_3\text{-iPr}$ ),  $1.29$  (d, 6H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz,  $\text{CH}_3\text{-iPr}$ ),  $1.32$  (d, 6H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz,  $\text{CH}_3\text{-iPr}$ ),  $1.34$  (d, 6H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz,  $\text{CH}_3\text{-iPr}$ ),  $2.80$  (sept, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz,  $\text{H}_{\text{iPr}}$ ),  $3.10$  (sept, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz,  $\text{H}_{\text{iPr}}$ ),  $6.93$  (s, 1H, C2-H),  $7.38\text{-}7.28$  (m, 4H, CH Ring),  $7.50$  (t, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.8$  Hz, CH Ring) ppm.

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (126 MHz in  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta = 23.40$  (s,  $\text{CH}_3\text{ iPr}$ ),  $24.13$  (s,  $\text{CH}_3\text{ iPr}$ ),  $24.99$  (s,  $\text{CH}_3\text{ iPr}$ ),  $25.10$  (s,  $\text{CH}_3\text{ iPr}$ ),  $29.53$  (s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{ iPr}$ ),  $29.57$  (s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{ iPr}$ ),  $86.44$  (s,  $\text{NCN}$ ),  $124.32$  (s,  $\text{CH Ring}$ ),  $125.37$  (s,  $\text{CH Ring}$ ),  $126.87$  (s,  $\text{C Ring}$ ),  $130.89$  (s,  $\text{CH Ring}$ ),  $145.71$  (s,  $\text{CC}(\text{CH}_3)_2\text{ Ring}$ ),  $148.91$  (s,  $\text{CC}(\text{CH}_3)_2\text{ Ring}$ ),  $156.45$  (s,  $\text{CO}$ ) ppm.

**MS (EI):**  $m/z$  (Fragment, Intensität) =  $455$  ( $\text{M}^+$ , 3%),  $420$  ( $[\text{M}-\text{Cl}]^+$ , 28%).

**IR (ATR an ZnSe):**  $\nu[\text{cm}^{-1}] = 1758$  (C=O).

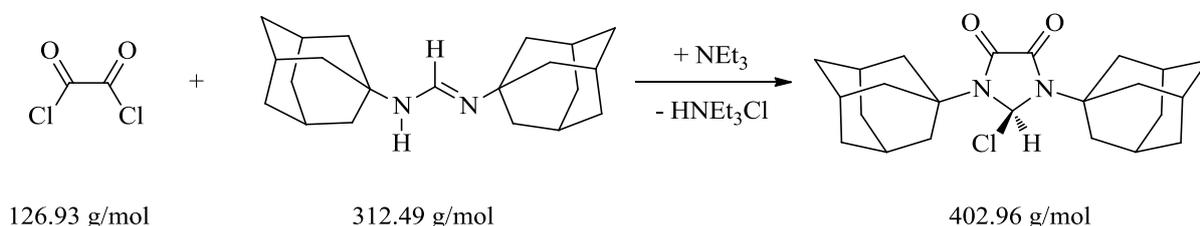
**Elementaranalyse:**

$\text{C}_{27}\text{H}_{35}\text{ClN}_2\text{O}_2$

berechnet: 71.27 C, 7.75 H, 6.16 N

gefunden: 71.50 C, 8.40 H, 5.78 N

#### 7.4.2.3 Synthese von 2-Chlor-1,3-bis(1-adamantyl)imidazolidin-4,5-dion (103e)



In einem 100 ml Schlenkkolben werden 1.48 g (3.674 mmol) *N,N'*-Diadamantylformamidin in 40 ml Chloroform gelöst. Dazu werden 510  $\mu\text{l}$  Triethylamin gegeben und die Lösung wird anschließend auf  $0^\circ\text{C}$  gekühlt. In einem zweiten Schlenkkolben werden 340  $\mu\text{l}$  Oxalylchlorid in etwa 40 ml Chloroform verdünnt und ebenfalls auf  $0^\circ\text{C}$  gekühlt. Anschließend wird die *N,N'*-Diadamantylformamidinlösung langsam zur Oxalylchloridlösung getropft. Die nun blass

gelbe Lösung wird zwei Stunden zum Rückfluss erhitzt. Danach wird das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt und das Rohprodukt in 20 ml THF suspendiert. Das ausfallende Triethylammoniumchlorid wird über Celite filtriert und das Lösungsmittel der gelben klaren Lösung wird im Hochvakuum entfernt. Das Rohprodukt kann durch erneutes Lösen in THF und anschließendes Fällen mit Hexan gereinigt werden.

Ausbeute: 1.32 g (3.28 mmol), entsprechend 80%.

**$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz in THF- $d_8$ ):**  $\delta = 1.70\text{-}1.76$  (m, 12H,  $\text{CH}_2$ ), 2.10 (s, 6H, CH), 2.24-2.32 (m, 12H,  $\text{CH}_2$ ), 6.10 (s, 1H, C2-H) ppm.

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz in THF- $d_8$ ):**  $\delta = 30.57$  (s,  $\underline{\text{C}}\text{H}_2$  Adamantyl), 37.01 (s,  $\underline{\text{C}}\text{H}_2$  Adamantyl), 39.93 (s,  $\underline{\text{C}}\text{H}$  Adamantyl), 56.65 (s,  $\underline{\text{C}}$  Adamantyl), 85.66 (s,  $\text{N}\underline{\text{C}}\text{N}$ ), 158.05 (s,  $\underline{\text{C}}=\text{O}$ ) ppm.

**MS (MALDI):**  $m/z$  (Fragment, Intensität) = 367.1 ( $[\text{M}-\text{Cl}]^+$ , 100%).

**IR (ATR an ZnSe):**  $\nu[\text{cm}^{-1}] = 1735.04$  (C=O).

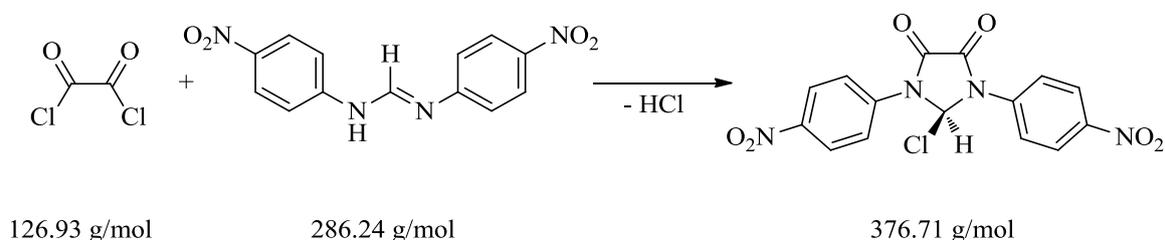
**Elementaranalyse:**

$\text{C}_{23}\text{H}_{31}\text{N}_2\text{ClO}_2$

berechnet: 68.56 C, 7.75 H, 6.95 N

gefunden: 70.40 C, 8.95 H, 7.14 N

#### 7.4.2.4 Synthese von 2-Chlor-1,3-bis(4-nitrophenyl)imidazolidin-4,5-dion (103d)



In einem 100 ml Schlenkkolben werden 500 mg (1.75 mmol) *N,N'*-bis(4-nitrophenyl)formamidin in 40 ml THF gelöst. 101  $\mu\text{l}$  (1.81 mmol) Oxalylchlorid werden in etwa 10 ml THF verdünnt und anschließend zu der Formamidinlösung gegeben. Die zunächst

gelbe trübe Suspension geht nach etwa einer Minute in eine klare gelbe Lösung über, und wird weitere 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt und es bleibt ein gelber Feststoff über.

Ausbeute: 652 mg (1.73 mmol), entsprechend 99%.

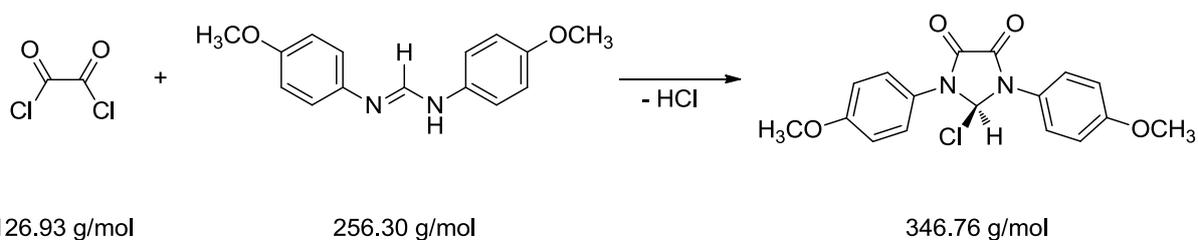
**$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz in THF- $d_8$ ):**  $\delta$  = 8.39 (m, 2H, N-Aryl), 8.36 (m, 2H, N-Aryl), 8.28 (m, 2H, N-Aryl), 8.24 (m, 2H, N-Aryl), 7.32 (s, 1H, C2-H) ppm.

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz in THF- $d_8$ ):**  $\delta$  = 87.93 (s,  $\text{N}\overline{\text{C}}\text{N}$ ), 121.75 (s,  $\text{C}_{\text{ortho}}$ ) 125.63 (s,  $\text{C}_{\text{meta}}$ ), 142.07 (s,  $\text{C-NO}_2$ ), 146.14 (s,  $\text{C}_{\text{ipso}}$ ), 155.91 (s,  $\text{C=O}$ ) ppm.

**MS (EI):**  $m/z$  (Fragment, Intensität) = 376 ( $\text{M}^+$ , 6%), 341 ( $[\text{M}-\text{Cl}]^+$ , 73%).

**IR (ATR an ZnSe):**  $\nu[\text{cm}^{-1}]$  = 1743 (C=O).

#### 7.4.2.5 Synthese von 2-Chlor-1,3-bis(4-methoxyphenyl)imidazolidin-4,5-dion (103c)



In einem 100 ml Schlenkkolben wird 1 g (3.90 mmol) *N,N'*-bis(4-methoxyphenyl)formamidin in 20 ml THF gelöst. Dazu werden 316  $\mu\text{l}$  (4.19 mmol) Oxalylchlorid gegeben und die entstehende rot bis braune Lösung 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird im Hochvakuum entfernt und das Rohprodukt in *n*-Hexan suspendiert, filtriert und mit *n*-Hexan nachgewaschen. Nach anschließendem Trocknen im Hochvakuum bleibt ein hell violetter Feststoff über.

Ausbeute: 1.22 g (3.52 mmol), entsprechend 90%.

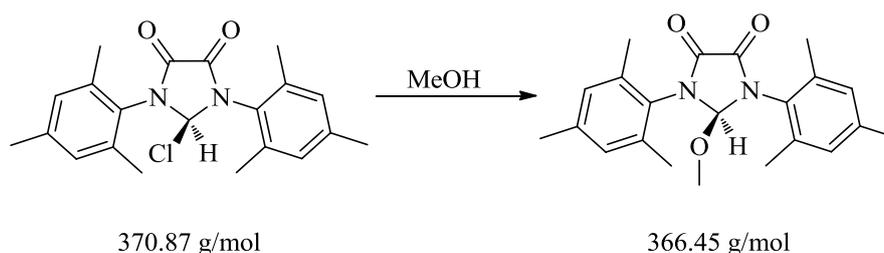
**$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz in  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta = 3.84$  (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 7.00 (d, 4H,  $^3J_{\text{HH}} = 9.1$  Hz,  $\text{CH}_{\text{ortho}}$  Aryl), 7.41 (s, 1H, C2-H), 7.48 (d, 4H,  $^3J_{\text{HH}} = 8.8$  Hz,  $\text{CH}_{\text{meta}}$  Aryl) ppm.

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz in  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta = 55.53$  (s,  $\text{OCH}_3$ ), 83.16 (s,  $\text{NCN}$ ), 114.88 (s,  $\text{C}_{\text{ortho}}$  Aryl), 125.30 ( $\text{C}_{\text{meta}}$  Aryl), 125.73 (s,  $\text{COCH}_3$ ), 155.23 (s,  $\text{C}_{\text{ipso}}$  Aryl), 159.45 (s,  $\text{C=O}$ ) ppm.

**MS (EI):** m/z (Fragment, Intensität) = 346 ( $\text{M}^+$ , 5%), 311 ( $[\text{M}-\text{Cl}]^+$ , 53%).

**IR (ATR an ZnSe):**  $\nu[\text{cm}^{-1}] = 1740$  (C=O).

#### 7.4.2.6 Synthese von 2-Methoxy-1,3-dimesitylimidazolidin-4,5-dion (104a)



In einem 100 ml Schlenkcolben werden 1.00 g (2.70 mmol) 2-Chlor-1,3-bis(2,4,6-trimethylphenyl)imidazolidin-4,5-dion in 25 ml Dichlormethan gelöst. Danach werden 5 ml Methanol hinzugegeben und die Lösung für eine Stunde zum Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel wird im Hochvakuum entfernt und das entstehende Rohprodukt mit Hexan (2\*5ml) gewaschen und anschließend erneut im Vakuum getrocknet. Es bleibt ein weißes Pulver über. Durch Diffusion von Hexan in eine Dichlormethanlösung des Produktes können Kristalle für eine Kristallstrukturanalyse erhalten werden.

Ausbeute: 979 mg (2.67 mmol), entsprechend 99%.

**$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz in  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta = 2.26$  (s, 6H  $\text{CH}_3_{\text{Mes}}$ ), 2.30 (s, 12H,  $\text{CH}_3_{\text{Mes}}$ ), 3.04 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 5.89 (s, 1H, C2-H), 6.97 (s, 2H  $\text{CH}_{\text{Mes}}$ ), 7.00 (s, 2H,  $\text{CH}_{\text{Mes}}$ ) ppm.

**$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz in  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):**  $\delta = 2.09$  (s, 6H,  $\text{CH}_3_{\text{Mes}}$ ), 2.16 (s, 6H,  $\text{CH}_3_{\text{Mes}}$ ), 2.45 (s, 6H,  $\text{CH}_3_{\text{Mes}}$ ), 2.51 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 5.78 (s, 1H, C2-H), 6.77 (s, 2H,  $\text{CH}_{\text{Mes}}$ ), 6.82 (s, 2H,  $\text{CH}_{\text{Mes}}$ ) ppm.

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (50 MHz in  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta = 17.63$  (s,  $\underline{\text{C}}\text{H}_3_{\text{Mes}}$ ), 18.36 (s,  $\underline{\text{C}}\text{H}_3_{\text{Mes}}$ ), 58.70 (s,  $\text{O}\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ), 96.27 (s,  $\text{N}\underline{\text{C}}\text{N}$ ), 128.50 (s,  $\underline{\text{C}}_{\text{Mes}}$ ), 129.42 (s,  $\underline{\text{C}}\text{H}_{\text{Mes}}$ ), 129.87 (s,  $\underline{\text{C}}\text{H}_{\text{Mes}}$ ), 134.62 (s,  $\underline{\text{C}}\text{C}\text{H}_3_{\text{Mes}}$ ), 138.11 (s,  $\underline{\text{C}}\text{C}\text{H}_3_{\text{Mes}}$ ), 139.54 (s,  $\underline{\text{C}}\text{C}\text{H}_3_{\text{Mes}}$ ), 156.24 (s,  $\underline{\text{C}}\text{O}$ ) ppm.

**MS (EI):**  $m/z$  (Fragment, Intensität) = 366 ( $\text{M}^+$ , 22%), 177 ( $[\text{M}-\text{C}_2\text{O}_2\text{NMes}]^+$ , 100%).

**IR (ATR an ZnSe):**  $\nu[\text{cm}^{-1}] = 1740$  (C=O).

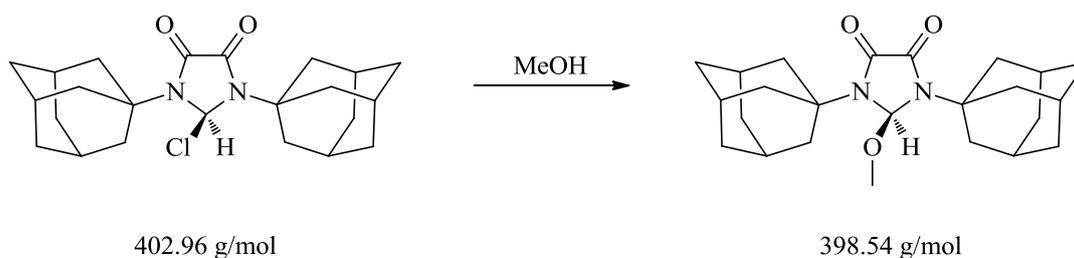
**Elementaranalyse:**

$\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_3$

berechnet: 72.11 C, 7.15 H, 7.64 N

gefunden: 71.89 C, 6.93 H, 7.50 N

**7.4.2.7 Synthese von 2-Methoxy-1,3-bis(1-adamantyl)imidazolidin-4,5-dion (104e)**



In einem 100 ml Schlenkkolben werden 100 mg (0.29 mmol) 2-Chlor-1,3-bis(1-adamantyl)imidazolidin-4,5-dion in etwa 30 ml suspendiert. Zu der gelben Suspension werden bei Raumtemperatur etwa 5 ml Methanol hinzu gegeben, bei der sich die Suspension spontan auflöst. Die klare farblose Lösung wird danach für 30 Minuten zum Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen und Entfernen des Lösungsmittels wird das Rohprodukt in wenig Dichlormethan gelöst und durch Zugabe von Hexan gefällt. Der weiße ausfallende Feststoff wird abfiltriert und im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 98 mg (0.26 mmol), entsprechend 99%.

**$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz in  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta = 1.67\text{-}1.74$  (m, 12H,  $\text{CH}_2$ ), 2.13 (s, 6H, CH), 2.21 (s, 12H,  $\text{CH}_2$ ), 3.01 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 6.10 (s, 1H, C2-H) ppm.

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (126 MHz in  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta = 29.42$  (s,  $\underline{\text{C}}\text{H}_2$  Adamantyl), 36.03 (s,  $\underline{\text{C}}\text{H}_2$  Adamantyl), 39.07 (s,  $\underline{\text{C}}\text{H}$  Adamantyl), 46.23 (s,  $\underline{\text{O}}\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ), 57.42 (s,  $\underline{\text{C}}$  Adamantyl), 87.51 (s,  $\underline{\text{N}}\underline{\text{C}}\underline{\text{N}}$ ), 158.31 (s,  $\underline{\text{C}}=\underline{\text{O}}$ ) ppm.

**MS (MALDI):** m/z (Fragment, Intensität) = 398 ( $\text{M}^+$ , 100%).

**IR (ATR an ZnSe):**  $\nu[\text{cm}^{-1}] = 1725.40$  (C=O).

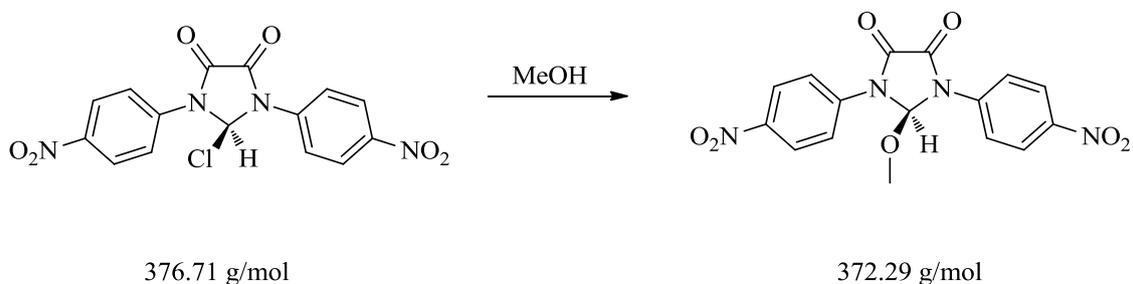
**Elementaranalyse:**

$\text{C}_{24}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_3$

berechnet: 72.33 C, 8.60 H, 7.03 N

gefunden: 70.82 C, 8.24 H, 6.84 N

#### 7.4.2.8 Synthese von 2-Methoxy-1,3-bis(4-nitrophenyl)imidazolidin-4,5-dion (104d)



In einem 100 ml Schlenkkolben werden 106 mg (0.281 mmol) 2-Chlor-1,3-bis(4-nitrophenyl)imidazolidin-4,5-dion in 30 ml Chloroform suspendiert. Es werden 5 ml Methanol hinzu gegeben, wobei eine klare, farblose Lösung entsteht. Es wird für 30 Minuten zum Rückfluss erhitzt und nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt, wobei ein weißer Feststoff zurück bleibt.

Ausbeute: 104 mg (0.278 mmol), entsprechend 99%.

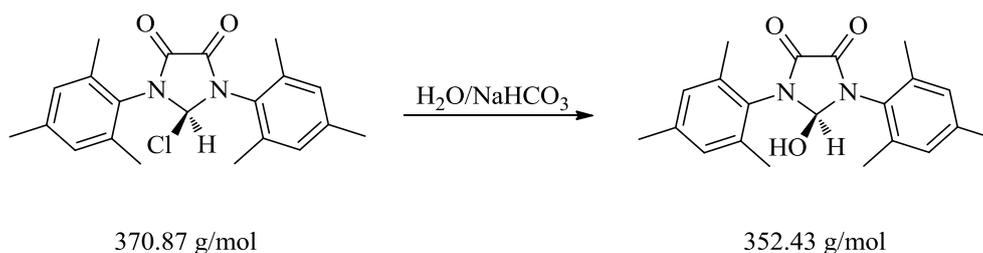
**$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz in  $\text{DMSO-d}_6$ ):**  $\delta = 2.98$  (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 7.74 (s, 1H, C2-H), 8.11 (m, 2H, N-Aryl), 8.16 (m, 2H, N-Aryl), 8.42 (m, 2H, N-Aryl), 8.46 (m, 2H, N-Aryl) ppm.

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz in  $\text{DMSO-d}_6$ ):**  $\delta = 30.69$  (s,  $\text{OCH}_3$ ) 89.08 (s,  $\text{NCN}$ ), 121.48 (s,  $\text{C}_{ortho}$ ) 124.48 (s,  $\text{C}_{meta}$ ), 139.78 (s,  $\text{C-NO}_2$ ), 144.93 (s,  $\text{C}_{ipso}$ ), 155.93 (s,  $\text{C=O}$ ) ppm.

**MS (EI):**  $m/z$  (Fragment, Intensität) = 372 ( $\text{M}^+$ , 79%).

**IR (ATR an ZnSe):**  $\nu[\text{cm}^{-1}] = 1735$  (C=O).

#### 7.4.2.9 Synthese von 2-Hydroxy-1,3-dimesitylimidazolidin-4,5-dion (105)



In einem 100 ml Schlenkcolben werden 50 mg (0.135 mmol) 2-Chlor-1,3-bis(2,4,6-trimethylphenyl)imidazolidin-4,5-dion in 5 ml Chloroform gelöst. Es wird 5 ml einer gesättigten, wässrigen Natriumhydrogencarbonatlösung hinzu gegeben und für 60 Minuten kräftig gerührt. Danach werden die Phasen getrennt und die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels bleibt ein weiß gefärbter Feststoff über.

Ausbeute: 47 mg (0.133 mmol), entsprechend 99%.

**$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz in  $\text{DMSO-d}_6$ ):**  $\delta = 2.21$  (s, 12H  $\text{CH}_3_{\text{Mes}}$ ), 2.28 (s, 6H,  $\text{CH}_3_{\text{Mes}}$ ), 4.13 (s, br, 1H, OH), 6.34 (s, 1H, C2-H), 7.04 (s, 4H  $\text{CH}_{\text{Mes}}$ ) ppm.

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz in  $\text{DMSO-d}_6$ ):**  $\delta = 17.48$  (s,  $\text{CH}_3_{\text{Mes}}$ ), 18.15, (s,  $\text{CH}_3_{\text{Mes}}$ ), 20.58 (s,  $\text{CH}_3_{\text{Mes}}$ ), 87.32 (s,  $\text{NCN}$ ), 128.87 (s,  $\text{C}_{\text{Mes}}$ ), 129.06 (s,  $\text{CH}_{\text{Mes}}$ ), 135.51 (s,  $\text{CH}_{\text{Mes}}$ ), 137.71 (s,  $\text{CCH}_3_{\text{Mes}}$ ), 138.56 (s,  $\text{CCH}_3_{\text{Mes}}$ ), 139.93 (s,  $\text{CCH}_3_{\text{Mes}}$ ), 156.18 (s,  $\text{CO}$ ) ppm.

**MS (EI):** m/z (Fragment, Intensität) = 352 ( $M^+$ , 10%), 335 ( $[M-H_2O]^+$ , 65%).

**Elementaranalyse:**

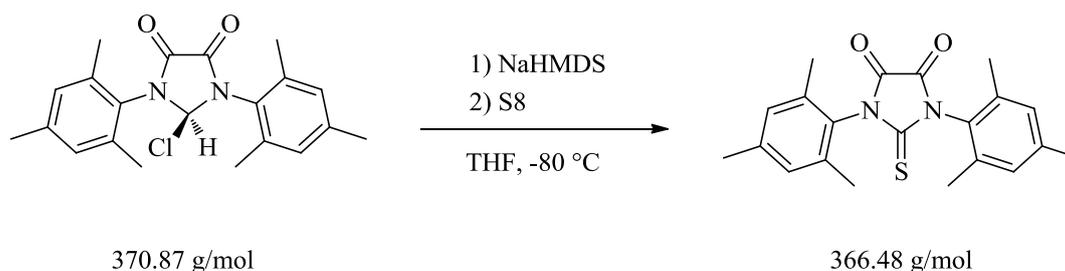
$C_{21}H_{24}N_2O_3$

berechnet: 71.57 C, 6.86 H, 7.95 N

gefunden: 71.41 C, 6.99 H, 7.77 N

### 7.4.3 Darstellung neuer Verbindungen auf Basis des Imidazolidin-2-yliden-4,5-dion

#### 7.4.3.1 Synthese von 1,3-Dimesitylimidazolidin-2-thion-4,5-dion (116)



In einem 100 ml Schlenkkolben werden 500 mg (1.348 mmol) 2-Chlor-1,3-bis(2,4,6-trimethylphenyl)imidazolidin-4,5-dion in 15 ml THF gelöst und auf  $-80 \text{ }^\circ\text{C}$  gekühlt. In einem zweiten Schlenkkolben werden 750  $\mu\text{l}$  (1.483 mmol) Natriumbis(trimethylsilyl)amid in 2.5 ml THF verdünnt. Anschließend wird die Base langsam zur Reaktionslösung getropft wobei sich eine tiefrote klare Lösung bildet. Nach 15 Minuten bei  $-80 \text{ }^\circ\text{C}$  werden 65 mg (0.253 mmol) Schwefel als Feststoff hinzugegeben und anschließend auf Raumtemperatur erwärmen gelassen. Es wird zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird das Rohprodukt auf Kieselgel aufgezogen und säulenchromatographisch gereinigt. Die Elution des Produktes erfolgt mit Dichlormethan.

Ausbeute: 321 mg (0.88 mmol), entsprechend 65%.

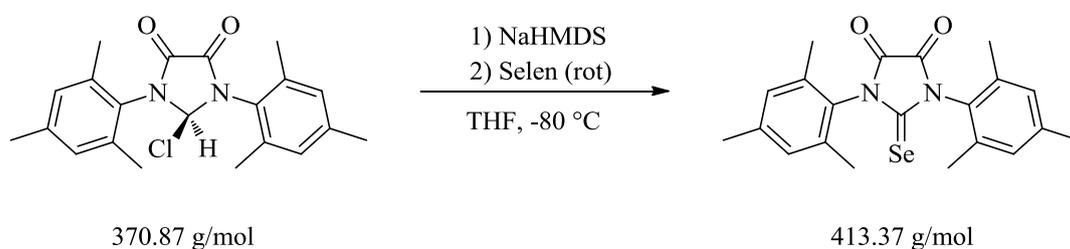
**$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz in  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta = 2.17$  (s, 12H,  $\text{CH}_3_{\text{Mes}}$ ), 2.35 (s, 6H,  $\text{CH}_3_{\text{Mes}}$ ), 7.04 (s, 4H,  $\text{CH}_{\text{Mes}}$ ) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz in  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 17.65$  (s,  $\underline{\text{C}}\text{H}_3_{\text{Mes}}$ ),  $21.21$  (s,  $\underline{\text{C}}\text{H}_3_{\text{Mes}}$ ),  $127.27$  (s,  $\underline{\text{C}}_{\text{Mes}}$ ),  $129.57$  (s,  $\underline{\text{C}}\text{H}_{\text{Mes}}$ ),  $135.70$  (s,  $\underline{\text{C}}\text{CH}_3_{\text{Mes}}$ ),  $140.53$  (s,  $\underline{\text{C}}\text{CH}_3_{\text{Mes}}$ ),  $154.67$  (s,  $\underline{\text{C}}\text{O}$ ),  $177.96$  (s,  $\underline{\text{C}}\text{S}$ ) ppm.

MS (EI):  $m/z$  (Fragment, Intensität) = 366 ( $\text{M}^+$ , 100%).

IR (ATR an ZnSe):  $\nu[\text{cm}^{-1}] = 1766$  (C=O), 1192 (C=S).

#### 7.4.3.2 Synthese von 2-Seleno-1,3-dimesitylimidazolidin-4,5-dion (117)



In einem 100 ml Schlenkkolben werden 500 mg (1.348 mmol) 2-Chlor-1,3-bis(2,4,6-trimethylphenyl)imidazolidin-4,5-dion in 15 ml THF gelöst und auf  $-80^\circ\text{C}$  gekühlt. In einem zweiten Schlenkkolben werden 750  $\mu\text{l}$  (1.483 mmol) Natriumbis(trimethylsilyl)amid in 2.5 ml THF verdünnt. Anschließend wird die Base langsam zur Reaktionslösung getropft wobei sich eine tiefrote klare Lösung bildet. Nach 15 Minuten bei  $-80^\circ\text{C}$  werden 300 mg (3.80 mmol) Selen als Feststoff hinzugegeben und anschließend auf Raumtemperatur erwärmen gelassen. Es wird zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird das Rohprodukt in Dichlormethan aufgenommen und über Celite filtriert und durch Zugabe von *n*-Hexan ausgefällt. Das Produkt wird abfiltriert, mit *n*-Hexan nachgewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Es bleibt ein gelb bis beiges Pulver über. Durch Diffusion von *n*-Hexan in eine Dichlormethanlösung des Produktes können Kristalle für eine Kristallstrukturanalyse erhalten werden.

Ausbeute: 446 mg (1.079 mmol), entsprechend 80%.

$^1\text{H}$ -NMR (200 MHz in  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.18$  (s, 12H,  $\text{CH}_3_{\text{Mes}}$ ),  $2.36$  (s, 6H,  $\text{CH}_3_{\text{Mes}}$ ),  $7.04$  (s, 4H,  $\text{CH}_{\text{Mes}}$ ) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz in  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 17.75$  (s,  $\underline{\text{C}}\text{H}_3$  Mes), 19.43 (s,  $\underline{\text{C}}\text{H}_3$  Mes), 128.32 (s,  $\underline{\text{C}}$  Mes), 129.61 (s,  $\underline{\text{C}}\text{H}$  Mes), 135.71 (s,  $\underline{\text{C}}\text{C}\text{H}_3$  Mes), 140.61 (s,  $\underline{\text{C}}\text{C}\text{H}_3$  Mes), 154.60 (s,  $\underline{\text{C}}\text{O}$ ), 182.09 (s,  $\underline{\text{C}}\text{Se}$ ) ppm.

MS (EI):  $m/z$  (Fragment, Intensität) = 414 ( $\text{M}^+$ , 10%).

IR (ATR an ZnSe):  $\nu[\text{cm}^{-1}] = 1763$  (C=O).

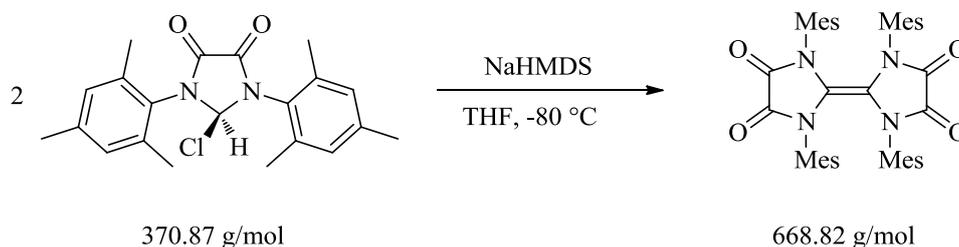
Elementaranalyse:

$\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2\text{Se}$

berechnet: 61.02 C, 5.36 H, 6.78 N

gefunden: 60.96 C, 5.49 H, 6.81 N

#### 7.4.3.3 Synthese des Tetraamidoethylens (107)



In einem 100 ml Schlenkkolben werden 500 mg (1.348 mmol) 2-Chlor-1,3-bis(2,4,6-trimethylphenyl)imidazolidin-4,5-dion in 15 ml THF gelöst und auf  $-80\text{ }^\circ\text{C}$  gekühlt. In einem zweiten Schlenkkolben werden 750  $\mu\text{l}$  (1.483 mmol) Natriumbis(trimethylsilyl)amid in 2.5 ml THF verdünnt. Anschließend wird die Base langsam zur Reaktionslösung getropft wobei sich eine tiefrote klare Lösung bildet. Nach 15 Minuten bei  $-80\text{ }^\circ\text{C}$  wird das Kältebad entfernt und die Reaktionslösung wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Es wird weitere 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Die nun leicht trübe rotbraune Lösung wird über Celite filtriert und das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt. Es bleibt ein beige gefärbter Feststoff über. Das Rohprodukt wird in Diethylether suspendiert und danach über eine G3 Fritte filtriert. Durch Diffusion von *n*-Hexan in eine Dichlormethanolösung des Produktes können Kristalle für eine Kristallstrukturanalyse erhalten werden.

Ausbeute: 320 mg (0.48 mmol), entsprechend 70%.

**$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz in  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta = 1.98$  (s, 12H,  $\text{CH}_3$  Mes), 2.3 (s, 6H,  $\text{CH}_3$  Mes), 6.65 (s, 4H,  $\text{CH}_{\text{Mes}}$ ) ppm.

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz in  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta = 19.45$  (s,  $\underline{\text{C}}\text{H}_3$  Mes), 21.10 (s,  $\underline{\text{C}}\text{H}_3$  Mes), 115.75 (s,  $\underline{\text{C}}=\underline{\text{C}}$ ), 130.06 (s,  $\underline{\text{C}}\text{H}_{\text{Mes}}$ ), 132.00 (s,  $\underline{\text{C}}\text{N}$ ), 135.23 (s,  $\underline{\text{C}}\text{CH}_3$  Mes), 138.88 (s,  $\underline{\text{C}}\text{CH}_3$  Mes), 153.89 (s,  $\underline{\text{C}}\text{O}$ ) ppm.

**MS (MALDI):** m/z (Fragment, Intensität) = 669 ( $\text{M}^+$ , 100%).

**IR (ATR an ZnSe):**  $\nu[\text{cm}^{-1}] = 1733$  (C=O).

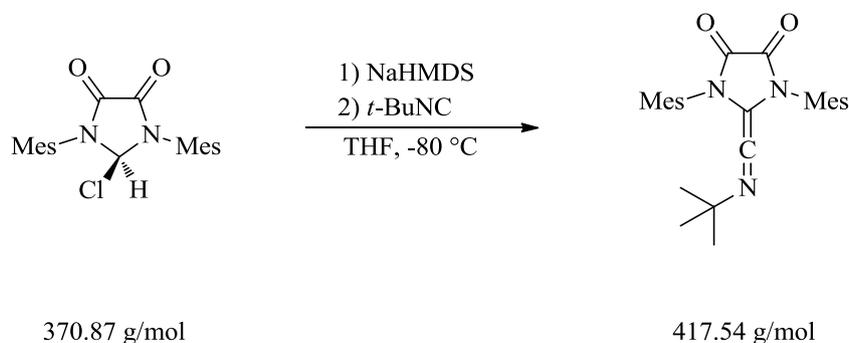
**Elementaranalyse:**

$\text{C}_{42}\text{H}_{44}\text{N}_4\text{O}_4 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$

berechnet: 68.52 C, 6.15 H, 7.43 N

gefunden: 67.92 C, 6.34 H, 7.31 N

#### 7.4.3.4 Synthese des Ketenimins (120)



In einem 100 ml Schlenkkolben werden 500 mg (1.348 mmol) 2-Chlor-1,3-bis(2,4,6-trimethylphenyl)imidazolidin-4,5-dion in 15 ml THF gelöst und auf  $-80^\circ\text{C}$  gekühlt. In einem zweiten Schlenkkolben werden 750  $\mu\text{l}$  (1.483 mmol) Natriumbis(trimethylsilyl)amid in 2.5 ml THF verdünnt. Anschließend wird die Base langsam zur Reaktionslösung getropft wobei sich eine tiefrote klare Lösung bildet. Nach 15 Minuten bei  $-80^\circ\text{C}$  werden 112 mg (1.348 mmol) *t*-Butylisocyanid hinzu getropft, wobei sich die Lösung gelblich färbt. Es wird weitere 15 Minuten bei  $-80^\circ\text{C}$  gerührt und anschließend langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Nach entfernen des Lösungsmittels wird das Rohprodukt in Hexan suspendiert, filtriert und im

Hochvakuum getrocknet. Es bleibt ein hell gelb gefärbter Feststoff über. Durch Diffusion von *n*-Hexan in eine Dichlormethanolösung des Produktes können Kristalle für eine Kristallstrukturanalyse erhalten werden.

Ausbeute: 450 mg (1.08 mmol), entsprechend 80%.

**$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz in  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta = 0.83$  (s, 9H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 2.24 (s, 12H,  $\text{CH}_3_{\text{Mes}}$ ), 2.29 (s, 6H,  $\text{CH}_3_{\text{Mes}}$ ), 6.95 (s, 4H,  $\text{CH}_{\text{Mes}}$ ) ppm.

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz in  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta = 17.62$  (s,  $\underline{\text{C}}\text{H}_3_{\text{Mes}}$ ), 21.08 (s,  $\underline{\text{C}}\text{H}_3_{\text{Mes}}$ ), 29.11 (s,  $\underline{\text{C}}\text{H}_3_{\text{tert-Bu}}$ ), 63.05 (s,  $\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$ ), 107.65 (s,  $\underline{\text{N}}\underline{\text{C}}\underline{\text{N}}$ ), 128.08 (s,  $\underline{\text{C}}_{\text{Mes}}$ ), 129.31 (s,  $\underline{\text{C}}\text{H}_{\text{Mes}}$ ), 135.70 (s,  $\underline{\text{C}}_{\text{Mes}}$ ), 139.97 (s,  $\underline{\text{C}}_{\text{Mes}}$ ), 152.54 (s,  $\underline{\text{C}}=\text{O}$ ), 185.45 (s,  $\underline{\text{C}}\text{N}\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$ ) ppm.

**MS (ESI):**  $m/z$  (Fragment, Intensität) = 440.5 ( $[\text{M}+\text{Na}]^+$ , 100%), 384.58 ( $[\text{M}+\text{Na}-\text{C}(\text{CH}_3)_3]^+$ , 15%).

**IR (ATR an ZnSe):**  $\nu[\text{cm}^{-1}] = 2025.34$  ( $\text{C}=\text{C}=\text{N}$ ), 1729.26 ( $\text{C}=\text{O}$ ).

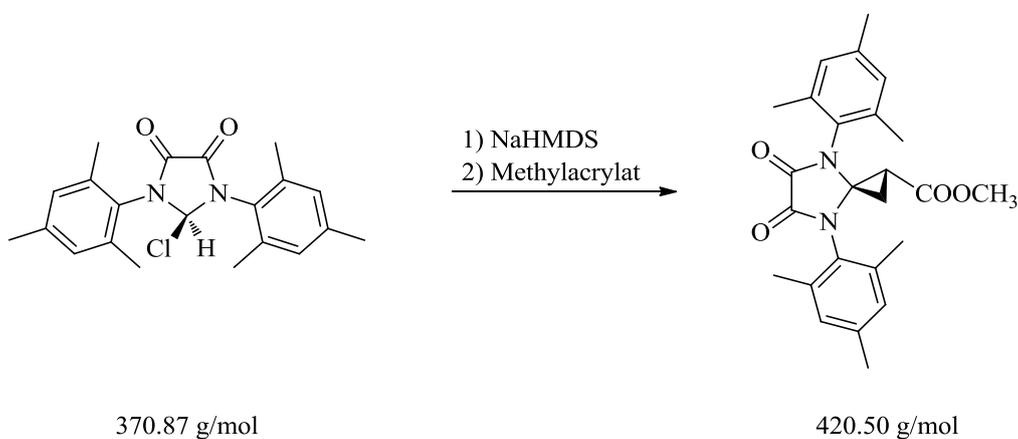
**Elementaranalyse:**

$\text{C}_{26}\text{H}_{31}\text{N}_3\text{O}_2$

berechnet: 74.79 C, 7.48 H, 10.06 N

gefunden: 73.93 C, 7.34 H, 09.85 N

#### 7.4.3.5 Synthese des Cyclopropanierungsproduktes (122a)



In einem 100 ml Schlenkkolben werden 505 mg (1.36 mmol) 2-Chlor-1,3-bis(2,4,6-trimethylphenyl)imidazolidin-4,5-dion in 20 ml THF gelöst. Dazu werden 300  $\mu$ l (3.31 mmol) Acrylsäuremethylester gegeben und die Lösung auf  $-80$  °C gekühlt. In einem zweiten Schlenkkolben werden 750  $\mu$ l (1.483 mmol) Natriumbis(trimethylsilyl)amid in 2.5 ml THF verdünnt. Anschließend wird die Base langsam zur Reaktionslösung getropft wobei eine hell orangene klare Lösung entsteht. Nach 15 Minuten bei  $-80$  °C wird das Kältebad entfernt und die Reaktionslösung wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Es wird für weitere 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt und nach Abziehen des Lösungsmittels im Hochvakuum bleibt ein hell orange gefärbter Feststoff über. Das Rohprodukt wird auf Kieselgel aufgezogen und säulenchromatographisch gereinigt. Die Elution des Produktes erfolgt mit reinem Diethylether. Es bleibt ein dunkel weiß gefärbter Feststoff über.

Ausbeute: 397 mg (0.947 mmol), entsprechend 70%.

**$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz in  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  = 1.44 (dd, 1H,  $^3J_{\text{HH trans}} = 10.4$  Hz,  $^3J_{\text{HH cis}} = 7.6$  Hz,  $\text{CHCOOMe}$ ), 1.93 (dd, 2H,  $^2J_{\text{HH geminal}} = 9.1$  Hz,  $^3J_{\text{HH cis}} = 7.6$  Hz,  $\text{CH}_2$ ), 1.93 (dd, 2H,  $^2J_{\text{HH geminal}} = 9.1$  Hz,  $^3J_{\text{HH trans}} = 10.4$  Hz,  $\text{CH}_2$ ), 2.12 (s, 3H,  $\text{CH}_3_{\text{Mes}}$ ), 2.23 (s, 3H,  $\text{CH}_3_{\text{Mes}}$ ), 2.26 (s, 3H,  $\text{CH}_3_{\text{Mes}}$ ), 2.30 (s, 3H,  $\text{CH}_3_{\text{Mes}}$ ), 2.31 (s, 3H,  $\text{CH}_3_{\text{Mes}}$ ), 2.34 (s, 3H,  $\text{CH}_3_{\text{Mes}}$ ), 3.44 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 6.92 - 7.03 (s, 4H,  $\text{CH}_{\text{Mes}}$ ) ppm.

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (50 MHz in  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  = 10.07 (s,  $\underline{\text{C}}\text{H}_2$ ), 17.87 (s,  $\underline{\text{C}}\text{H}_3_{\text{Mes}}$ ), 18.07 (s,  $\underline{\text{C}}\text{H}_3_{\text{Mes}}$ ), 18.31 (s,  $\underline{\text{C}}\text{H}_3_{\text{Mes}}$ ), 20.94 (s,  $\underline{\text{C}}\text{H}_3_{\text{Mes}}$ ), 21.07 (s,  $\underline{\text{C}}\text{H}_3_{\text{Mes}}$ ), 21.13 (s,  $\underline{\text{C}}\text{H}_3_{\text{Mes}}$ ), 21.58 (s,  $\underline{\text{C}}\text{HCOOCH}_3$ ), 22.00 (s,  $\underline{\text{C}}\text{H}_3_{\text{Mes}}$ ), 52.56 (s,  $\text{O}\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ), 63.59 (s,  $\text{N}\underline{\text{C}}\text{N}$ ), 125.75 (s,  $\underline{\text{C}}_{\text{ipso Mes}}$ ), 127.76 (s,  $\underline{\text{C}}_{\text{ipso Mes}}$ ), 129.32 (s,  $\underline{\text{C}}\text{H}_{\text{Mes}}$ ), 129.84 (s,  $\underline{\text{C}}\text{H}_{\text{Mes}}$ ), 130.03 (s,  $\underline{\text{C}}\text{H}_{\text{Mes}}$ ), 130.24 (s,  $\underline{\text{C}}\text{H}_{\text{Mes}}$ ), 135.27 (s,  $\underline{\text{C}}\text{CH}_3_{\text{Mes}}$ ), 136.83 (s,  $\underline{\text{C}}\text{CH}_3_{\text{Mes}}$ ), 137.29 (s,  $\underline{\text{C}}\text{CH}_3_{\text{Mes}}$ ), 137.61 (s,  $\underline{\text{C}}\text{CH}_3_{\text{Mes}}$ ), 139.80 (s,  $\underline{\text{C}}\text{CH}_3_{\text{Mes}}$ ), 140.52 (s,  $\underline{\text{C}}\text{CH}_3_{\text{Mes}}$ ), 156.63 (s,  $\underline{\text{C}}=\text{O}$ ), 157.81 (s,  $\underline{\text{C}}=\text{O}$ ), 166.73 (s,  $\text{O}\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ) ppm.

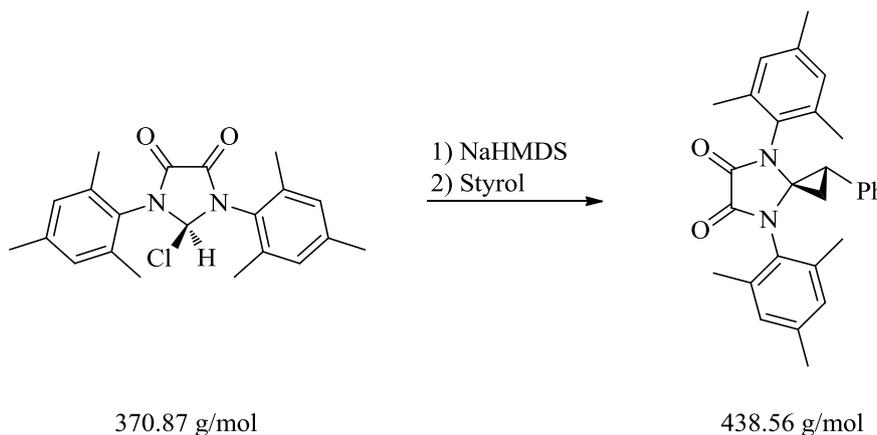
**MS (MALDI):** m/z (Fragment, Intensität) = 421 ( $\text{M}^+$ , 100%). 334 ( $[\text{M}-\text{CH}_2\text{CHCOOCH}_3]^+$ , 20%).

**IR ( $\text{CDCl}_3$ ):**  $\nu[\text{cm}^{-1}] = 1749$  (C=O).

**Elementaranalyse:**C<sub>15</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

berechnet: 71.74 C, 6.71 H, 6.66 N

gefunden: 71.21 C, 6.56 H, 6.58 N

**7.4.3.6 Synthese des Cyclopropanierungsproduktes (122b)**

In einem 100 ml Schlenkkolben werden 500 mg (1.348 mmol) 2-Chlor-1,3-bis(2,4,6-trimethylphenyl)imidazolidin-4,5-dion in 20 ml THF gelöst. Dazu werden 1.5 ml (13.11 mmol) Styrol gegeben und die Lösung auf -80 °C gekühlt. In einem zweiten Schlenkkolben werden 750 µl (1.483 mmol) Natriumbis(trimethylsilyl)amid in 2.5 ml THF verdünnt. Anschließend wird die Base langsam zur Reaktionslösung getropft wobei eine gelbe klare Lösung entsteht. Nach 15 Minuten bei -80 °C wird das Kältebad entfernt und die Reaktionslösung wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Es wird weitere 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt und nach Abziehen des Lösungsmittels im Hochvakuum bleibt ein orange gefärbter Feststoff über. Das Rohprodukt wird auf Kieselgel aufgezogen und säulenchromatographisch gereinigt. Die Elution des Produktes erfolgt mit Diethylether. Es bleibt ein gelber Feststoff über.

Ausbeute: 266 mg (0.606 mmol), entsprechend 45%.

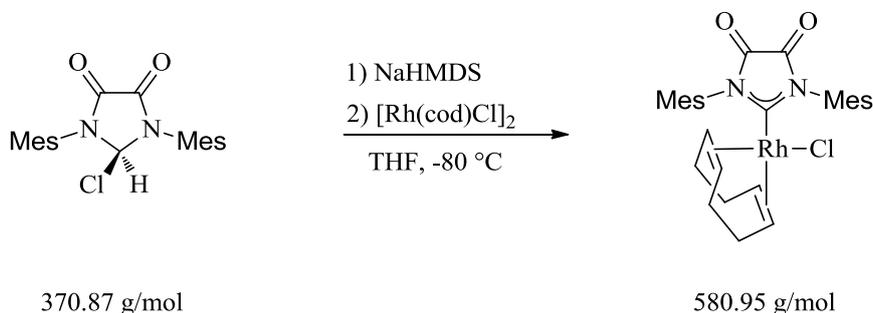
**<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz in CDCl<sub>3</sub>):** δ = 1.29 (s, 3H, CH<sub>3</sub> Mes), 1.55 (dd, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HH trans</sub> = 11.7 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH cis</sub> = 7.8 Hz, CH-Ph), 1.93 (dd, 2H, <sup>2</sup>J<sub>HH geminal</sub> = 9.7 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH cis</sub> = 7.8 Hz, CH<sub>2</sub>), 2.24 (s, 3H, CH<sub>3</sub> Mes), 2.29 (s, 3H, CH<sub>3</sub> Mes), 2.30 (s, 3H, CH<sub>3</sub> Mes), 2.33 (s, 3H, CH<sub>3</sub> Mes), 2.48 (s, 3H,

CH<sub>3</sub> Mes), 2.37 (dd, 2H, <sup>2</sup>J<sub>HH geminal</sub> = 9.7 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH trans</sub> = 11.7 Hz, CH<sub>2</sub>), 6.44 - 6.64 (m, 4H, CH<sub>Mes</sub>), 6.94 - 7.13 (m, 5H, Ph) ppm.

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (126 MHz in CDCl<sub>3</sub>): δ = 8.90 (s, CH<sub>2</sub>), 17.24 (s, CH-Ph), 18.29 (s, CH<sub>3</sub> Mes), 18.47(s, CH<sub>3</sub> Mes), 18.55 (s, CH<sub>3</sub> Mes), 20.96 (s, CH<sub>3</sub> Mes), 21.10 (s, CH<sub>3</sub> Mes), 63.63 (s, NCN), 126.38 (s, C<sub>ipso</sub> Ph), 126.96 (s, CH Ph), 127.99 (s, CH Ph), 128.17 (s, C<sub>ipso</sub> Mes), 128.41 (s, C<sub>ipso</sub> Mes), 129.14 (s, CH<sub>Mes</sub>), 129.39 (s, CH<sub>Mes</sub>), 130.00 (s, CH<sub>Mes</sub>), 130.08 (s, CH<sub>Mes</sub>), 131.59 (s, CH Ph), 134.90 (s, CCH<sub>3</sub> Mes), 136.89 (s, CCH<sub>3</sub> Mes), 136.98 (s, CCH<sub>3</sub> Mes), 139.14 (s, CCH<sub>3</sub> Mes), 134.41 (s, CCH<sub>3</sub> Mes), 140.24 (s, CCH<sub>3</sub> Mes), 156.92 (s, C=O), 157.84 (s, C=O) ppm.

MS (MALDI): m/z (Fragment, Intensität) = 439 (M<sup>+</sup>, 100%).

#### 7.4.3.7 Synthese von (106)-Rh(COD)Cl (109a)



In einem 100 ml Schlenkkolben werden 500 mg (1.348 mmol) 2-Chlor-1,3-bis(2,4,6-trimethylphenyl)imidazolidin-4,5-dion in 15 ml THF gelöst und auf -80 °C gekühlt. In einem zweiten Schlenkkolben werden 750 µl (1.483 mmol) Natriumbis(trimethylsilyl)amid in 2.5 ml THF verdünnt. Anschließend wird die Base langsam zur Reaktionslösung getropft wobei sich eine tiefrote klare Lösung bildet. Nach 15 Minuten bei -80 °C werden 332 mg [Rh(COD)Cl]<sub>2</sub> gelöst in 15 ml THF, hinzugegeben. Die so entstehende tiefrote bis braune Lösung wird weitere 30 Minuten bei -80 °C gerührt. Anschließend wird das Kältebad entfernt, auf Raumtemperatur erwärmen gelassen, und weitere 60 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Hochvakuum bleibt ein rötlich bis braun gefärbter Feststoff über. Das Rohprodukt wird auf Kieselgel aufgezogen und säulenchromatographisch gereinigt. Die Elution des Produktes erfolgt zunächst mit einem Gemisch aus Hexan und

Diethylether im Verhältnis 3:1 und anschließend mit reinem Diethylether. Es bleibt ein dunkelrot bis braun gefärbter Feststoff über. Durch Diffusion von *n*-Hexan in eine Dichlormethanolösung des Produktes können Kristalle für eine Kristallstrukturanalyse erhalten werden.

Ausbeute: 485 mg (0.836 mmol), entsprechend 62%.

**$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz in  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta = 1.86$  (s, 8H,  $\text{CH}_s\text{COD}$ ), 2.14 (s, H,  $\text{CH}_3\text{Mes}$ ), 2.40 (s, 6H,  $\text{CH}_3\text{Mes}$ ), 2.50 (s, 6H,  $\text{CH}_3\text{Mes}$ ), 3.62 (s, 2H,  $\text{CH}_{\text{COD}}$ ), 5.12 (s, 2H,  $\text{CH}_{\text{COD}}$ ), 7.10 (s, 2H,  $\text{CH}_{\text{Mes}}$ ), 7.12 (s, 2H,  $\text{CH}_{\text{Mes}}$ ) ppm.

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz in  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta = 18.65$  (s,  $\underline{\text{C}}\text{H}_3\text{Mes}$ ), 19.92 (s,  $\underline{\text{C}}\text{H}_3\text{Mes}$ ), 21.18 (s,  $\underline{\text{C}}\text{H}_3\text{Mes}$ ), 27.77 (s,  $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{COD}$ ), 32.47 (s,  $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{COD}$ ), 72.84 (d,  $\underline{\text{C}}\text{H}_{\text{COD}}$ ,  $^1J_{\text{RhC}} = 13.5$  Hz), 111.057 (d,  $\underline{\text{C}}\text{H}_{\text{COD}}$ ,  $^1J_{\text{RhC}} = 4.6$  Hz), 128.62 (s,  $\underline{\text{C}}\text{H}_{\text{Mes}}$ ), 130.42 (s,  $\underline{\text{C}}\text{H}_{\text{Mes}}$ ), 130.76 (s,  $\underline{\text{C}}_{\text{Mes}}$ ), 134.63 (s,  $\underline{\text{C}}_{\text{Mes}}$ ), 138.07 (s,  $\underline{\text{C}}_{\text{Mes}}$ ), 140.23 (s,  $\underline{\text{C}}_{\text{Mes}}$ ), 151.77 (d,  $\underline{\text{C}}\text{O}$ ,  $^3J_{\text{RhC}} = 1.2$  Hz), 247.69 (d,  $\underline{\text{C}}_{\text{Carben}}$ ,  $^1J_{\text{RhC}} = 54.6$  Hz) ppm.

**MS (ESI):**  $m/z$  (Fragment, Intensität) = 580 ( $\text{M}^+$ , 35%), 545 ( $[\text{M}^+ - \text{Cl}]^+$ , 100%)

**MS (MALDI):**  $m/z$  (Fragment, Intensität) = 545 ( $[\text{M} - \text{Cl}]^+$ , 100%)

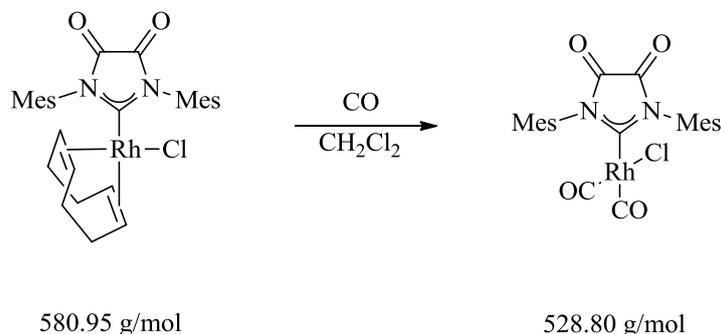
**IR (ATR an ZnSe):**  $\nu[\text{cm}^{-1}] = 1771$  (C=O).

**Elementaranalyse:**

$\text{C}_{29}\text{H}_{34}\text{ClN}_2\text{O}_2\text{Rh}$

berechnet: 59.96 C, 5.90 H, 4.82 N

gefunden: 60.09 C, 6.12 H, 4.67 N

7.4.3.8 Synthese von (106)-Rh(CO)<sub>2</sub>Cl (118a)

50 mg (0.086 mmol) Chloro-( $\eta^4$ -cycloocta-1,5-dien)-(1,3-dimesitylimidazolidin-4,5-dion-2-yliden)rhodium(I) werden in 5 ml Dichlormethan gelöst, und bei Raumtemperatur wird für 15 Minuten Kohlenmonoxid durch die Lösung geleitet. Dabei tritt eine Aufhellung der roten Farbe ein. Danach wird das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt und der Rückstand wird mit Hexan (3\*5 ml) gewaschen und erneut im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 45 mg (0.085 mmol), entsprechend 99%.

**<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 2.31 (s, 12H, CH<sub>3</sub> Mes), 2.39 (s, 6H, CH<sub>3</sub> Mes), 7.07 (s, 4H, CH<sub>Mes</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (126 MHz CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 18.87 (s, CH<sub>3</sub> Mes), 21.26 (s, CH<sub>3</sub> Mes), 129.58 (s, CCH<sub>3</sub> Mes), 130.00 (s, CH Mes), 135.41 (s, CN), 141.08 (s, CCH<sub>3</sub> Mes), 151.59 (s, CO<sub>backbone</sub>), 181.40 (d, CO, <sup>1</sup>J<sub>RhC</sub> = 78.2 Hz), 183.54 (d, CO, <sup>1</sup>J<sub>RhC</sub> = 52.8 Hz), 241.79 (d, C<sub>carbene</sub>, <sup>1</sup>J<sub>RhC</sub> = 45.6 Hz) ppm.

**MS (ESI):** m/z (%) = 551 ([M+Na]<sup>+</sup>, 100%), 523 ([M+Na-CO]<sup>+</sup>, 91%), 495 ([M+Na-2CO]<sup>+</sup>, 38%).

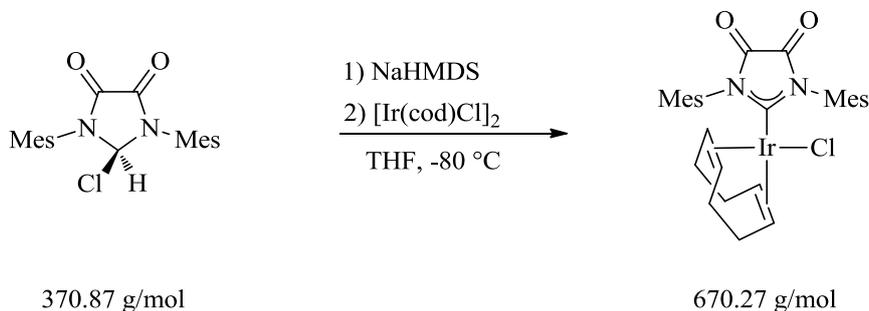
**IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):**  $\nu$ [cm<sup>-1</sup>] = 2103 (C=O<sub>Rh</sub>), 2017 (C=O<sub>Rh</sub>), 1795 (C=O<sub>Amid</sub>).

**Elementaranalyse:**C<sub>23</sub>H<sub>22</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>4</sub>Rh

berechnet: 52.04 C, 4.56 H, 5.28 N

gefunden: 51.07 C, 4.44 H, 5.18 N

## 7.4.3.9 Synthese von (106)-Ir(COD)Cl (109b)



In einem 100 ml Schlenkkolben werden 500 mg (1.348 mmol) 2-Chlor-1,3-bis(2,4,6-trimethylphenyl)imidazolidin-4,5-dion in 15 ml THF gelöst und auf  $-80\text{ }^\circ\text{C}$  gekühlt. In einem zweiten Schlenkkolben werden 750  $\mu\text{l}$  (1.483 mmol) Natriumbis(trimethylsilyl)amid in 2.5 ml THF verdünnt. Anschließend wird die Base langsam zur Reaktionslösung getropft wobei sich eine tiefrote klare Lösung bildet. Nach 15 Minuten bei  $-80\text{ }^\circ\text{C}$  werden 332 mg  $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ , gelöst in 15 ml THF, hinzugegeben. Die so entstehende tiefrote bis braune Lösung wird weitere 30 Minuten bei  $-80\text{ }^\circ\text{C}$  gerührt. Anschließend wird das Kältebad entfernt, auf Raumtemperatur erwärmen gelassen, und weitere 60 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Hochvakuum bleibt ein rötlich bis braun gefärbter Feststoff über. Das Rohprodukt wird auf Kieselgel aufgezogen und säulenchromatographisch gereinigt. Die Elution des Produktes erfolgt zunächst mit einem Gemisch aus Hexan und Diethylether im Verhältnis 3:1 und anschließend mit reinem Diethylether. Es bleibt ein dunkelrot bis braun gefärbter Feststoff über. Durch Diffusion von *n*-Hexan in eine Dichlormethanolösung des Produktes können Kristalle für eine Kristallstrukturanalyse erhalten werden.

Ausbeute: 533 mg (0.795 mmol), entsprechend 59%.

**$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz in  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta = 1.79$  (s, 8H,  $\text{CH}_s$  COD), 2.16 (s, H,  $\text{CH}_3$  Mes), 2.37 (s, 6H,  $\text{CH}_3$  Mes), 2.44 (s, 6H,  $\text{CH}_3$  Mes), 3.32 (s, 2H, CH COD), 5.01 (s, 2H, CH COD), 7.03 (s, 2H, CH Mes), 7.08 (s, 2H, CH Mes) ppm.

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz in  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta = 18.70$  (s,  $\underline{\text{C}}\text{H}_3$  Mes), 19.80 (s,  $\underline{\text{C}}\text{H}_3$  Mes), 21.20 (s,  $\underline{\text{C}}\text{H}_3$  Mes), 28.15 (s,  $\underline{\text{C}}\text{H}_2$  COD), 33.42 (s,  $\underline{\text{C}}\text{H}_2$  COD), 57.80 (s,  $\underline{\text{C}}\text{H}$  COD), 102.43 (s,  $\underline{\text{C}}\text{H}$  COD), 128.60 (s,

$\underline{C}H_{Mes}$ ), 130.23 (s,  $\underline{C}H_{Mes}$ ), 130.67 (s,  $\underline{C}_{Mes}$ ), 134.79 (s,  $\underline{C}_{Mes}$ ), 137.65 (s,  $\underline{C}_{Mes}$ ), 140.03 (s,  $\underline{C}_{Mes}$ ), 153.96 (s,  $\underline{C}O$ ), 224.87 (s,  $\underline{C}_{Carben}$ ) ppm.

**MS (MALDI):** m/z (Fragment, Intensität) = 670 ( $M^+$ , 35%), 635 ( $[M-Cl]^+$ , 100%).

**IR (ATR an ZnSe):**  $\nu[cm^{-1}] = 1756 (C=O)$ .

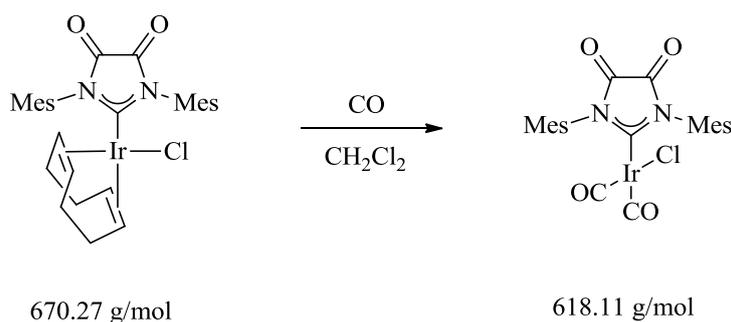
**Elementaranalyse:**

$C_{29}H_{34}ClN_2O_2Ir$

berechnet: 51.97 C, 5.11 H, 4.18 N

gefunden: 54.46 C, 5.59 H, 4.43 N

#### 7.4.3.10 Synthese von (106)-Ir(CO)<sub>2</sub>Cl (118a)



50 mg (0.075 mmol) Chloro-( $\eta^4$ -cycloocta-1,5-dien)-(1,3-dimesitylimidazolidin-4,5-dion-2-yliden)iridium(I) werden in 5 ml Dichlormethan gelöst, und bei Raumtemperatur wird für 15 Minuten Kohlenmonoxid durch die Lösung geleitet. Dabei tritt eine Aufhellung der roten Farbe ein. Danach wird das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt und der Rückstand wird mit Hexan (3\*5 ml) gewaschen und erneut im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 46 mg (0.074 mmol), entsprechend 99%.

**$^1H$ -NMR (500 MHz in  $CDCl_3$ ):**  $\delta = 2.30$  (s, 12H,  $CH_3_{Mes}$ ), 2.38 (s, 6H,  $CH_3_{Mes}$ ), 7.06 (s, 4H,  $CH_{Mes}$ ) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz in  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 18.85$  (s,  $\underline{\text{C}}\text{H}_3$  Mes), 21.28 (s,  $\underline{\text{C}}\text{H}_3$  Mes), 128.68 (s,  $\underline{\text{C}}\text{CH}_3$  Mes), 129.26 (s,  $\underline{\text{C}}\text{N}$ ), 129.26 (s,  $\underline{\text{C}}\text{H}$  Mes), 141.15 (s,  $\underline{\text{C}}\text{CH}_3$  Mes), 152.68 (s,  $\underline{\text{C}}\text{O}_{\text{backbone}}$ ), 229.78 (s,  $\text{C}_{\text{Carben}}$ ) ppm.

MS (ESI):  $m/z$  (%) = 641 ( $[\text{M}+\text{Na}]^+$ , 100%), 613 ( $[\text{M}+\text{Na}-\text{CO}]^+$ , 85%), 585 ( $[\text{M}+\text{Na}-2\text{CO}]^+$ , 47%).

IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\nu[\text{cm}^{-1}] = 2089$  ( $\text{C}=\text{O}_{\text{Ir}}$ ), 2003 ( $\text{C}=\text{O}_{\text{Ir}}$ ), 1791 ( $\text{C}=\text{O}_{\text{Amid}}$ ).

Elementaranalyse:

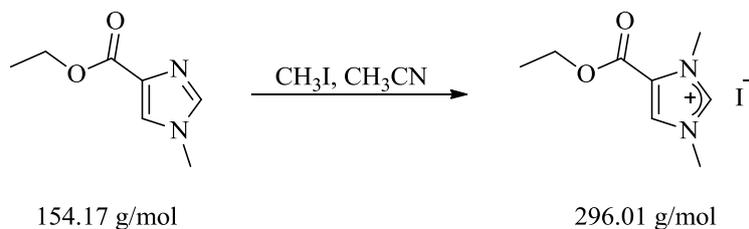
$\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{ClN}_2\text{O}_4\text{Ir}$

berechnet: 44.69 C, 3.59 H, 4.53 N

gefunden: 47.80 C, 4.39 H, 4.67 N

## 7.4.4 Darstellung Ester-funktionalisierter Imidazoliumsalze

### 7.4.4.1 Synthese von 4-Ethoxycarbonyl-1,3-dimethylimidazoliumiodid (132b)



In einem 100 ml Schlenk Kolben werden 730 mg (4.735 mmol) 4-Ethoxycarbonyl-1-methylimidazol in etwa 20 ml Acetonitril gelöst. Dazu werden langsam 3.35 g (23.675 mmol) Methyljodid gegeben und die Lösung wird für 5 Stunden zum Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt und der Rückstand in wenig Acetonitril aufgenommen. Durch Zugabe von Hexan wird das Produkt ausgefällt, filtriert und dreimal mit je 5 ml Hexan nachgewaschen und danach im Hochvakuum getrocknet. Es bleibt ein beige gefärbter Feststoff über.

Ausbeute: 1.33 g (4.50 mmol), entsprechend 75%.

**$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz in  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta = 1.36$  (t, 3H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.2$  Hz,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 4.17 (s, 3H,  $\text{NCH}_3$ ), 4.20 (s, 3H,  $\text{NCH}_3$ ), 4.38 (q, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.2$  Hz,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 7.97 (d, 1H,  $^4J_{\text{HH}} = 1.7$  Hz,  $\text{C}=\text{CH}$ ), 10.33 (d, 1H,  $^4J_{\text{HH}} = 1.7$  Hz,  $\text{C}_2\text{-H}$ ) ppm.

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (50 MHz in  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta = 14.05$  (s,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 36.91 (s,  $\text{NCH}_3$ ), 37.87 (s,  $\text{NCH}_3$ ), 62.66 (s,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 124.46 (s,  $\text{C}=\text{CH}$ ), 128.47 (s,  $\text{C}=\text{CH}$ ), 140.92 (s,  $\text{NCN}$ ), 157.06 (s,  $\text{C}=\text{O}$ ) ppm.

**MS (EI):**  $m/z$  (Fragment, Intensität) = 169 ( $\text{M}^+$ , 9%), 156 ( $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$ , 100%), 143 ( $[\text{M}-\text{CH}_3-\text{CH}_3]^+$ , 12%).

**IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):**  $\nu[\text{cm}^{-1}] = 1732$  ( $\text{C}=\text{O}$ ).

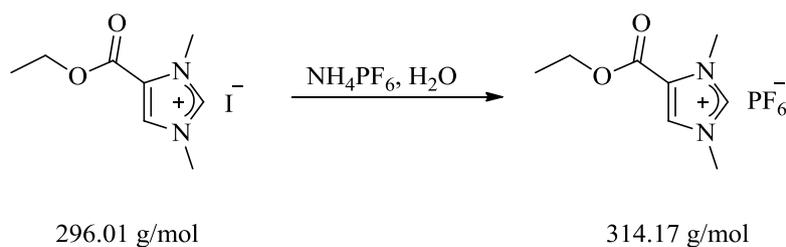
**Elementaranalyse:**

$\text{C}_8\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_2\text{I}$

berechnet: 32.45 C, 4.43 H, 9.46 N

gefunden: 32.41 C, 4.60 H, 9.35 N

#### 7.4.4.2 Synthese von 4-Ethoxycarbonyl-1,3-dimethylimidazolium- $\text{PF}_6$ (140b)



In einem 100 ml Schlenkkolben werden 374 mg (1.263 mmol) 4-Ethoxycarbonyl-1,3-dimethylimidazoliumiodid in 5 ml Wasser gelöst. Dazu wird eine Lösung von 1.2 g (7.578 mmol) Ammoniumhexafluorophosphat in 15 ml Wasser gegeben und der ausfallende, weiße Feststoff filtriert und über Nacht im Hochvakuum getrocknet wird.

Ausbeute: 329 mg (1.05 mmol), entsprechend 83%.

**$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz in  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):**  $\delta = 1.35$  (t, 3H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.2$  Hz,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 3.84 (s, 3H,  $\text{NCH}_3$ ), 4.00 (s, 3H,  $\text{NCH}_3$ ), 4.38 (q, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.2$  Hz,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 7.93 (d,  $^4J_{\text{HH}} = 1.8$  Hz,  $\text{C}=\text{CH}$ ), 8.48 (s, br, 1H, C2-H) ppm.

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (50 MHz in  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):**  $\delta = 14.29$  (s,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 37.22 (s,  $\text{NCH}_3$ ), 37.38 (s,  $\text{NCH}_3$ ), 63.39 (s,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 129.80 (s,  $\text{C}=\text{CH}$ ), 135.38 (s,  $\text{C}=\text{CH}$ ), 142.59 (s,  $\text{NCN}$ ), 158.33 (s,  $\text{C}=\text{O}$ ) ppm.

**$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (81 MHz in  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):**  $\delta = -143.39$  (s) ppm.

**MS (EI):**  $m/z$  (Fragment, Intensität) = 169 ( $\text{M}^+$ , 39%), 154 ( $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$ , 100%), 139 ( $[\text{M}-\text{CH}_3-\text{CH}_3]^+$ , 22%).

**IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):**  $\nu[\text{cm}^{-1}] = 1732$  ( $\text{C}=\text{O}$ ).

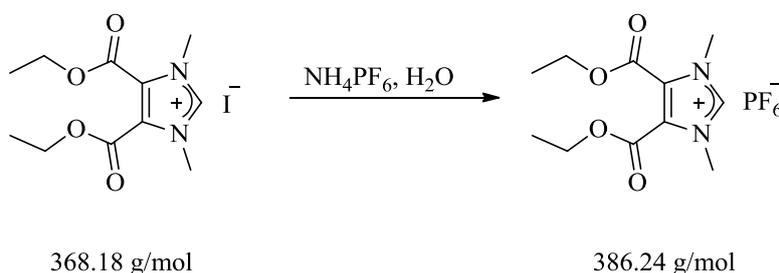
**Elementaranalyse:**

$\text{C}_8\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_2\text{PF}_6$

berechnet: 30.58 C, 4.17 H, 8.92 N

gefunden: 30.49 C, 4.25 H, 8.74 N

**7.4.4.3 Synthese von 4,5-Bis(ethoxycarbonyl)1,3-dimethylimidazolium- $\text{PF}_6$  (140a)**



In einem 100 ml Schlenkcolben werden werden 230 mg (0.624 mmol) 4,5-Bis(ethoxycarbonyl)1,3-dimethylimidazoliumiodid in 5 ml Wasser gelöst. Dazu wird eine Lösung von 508 mg (3.12 mmol) Ammoniumhexafluorophosphat in 15 ml Wasser gegeben und der ausfallende, weiße Feststoff filtriert und über Nacht im Hochvakuum getrocknet wird.



In einem 100 ml Schlenkkolben werden 100 mg (0.318 mmol) 4-Ethoxycarbonyl-1,3-dimethylimidazoliumhexafluorophosphat, 47 mg (0.414 mmol) Kalium-*tert*-butanolat und 79 mg (0.159 mmol) [Rh(COD)Cl]<sub>2</sub> eingewogen und sekuriert. Anschließend werden 20 ml Dichlormethan hinzugegeben und 5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Suspension wird über Celite filtriert und danach das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch an Kiesegel gereinigt, wobei das Produkt mit Diethylether eluiert wird. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Hochvakuum bleibt ein gelber Feststoff über.

Ausbeute: 112 mg (0.270 mmol), entsprechend 85%.

**<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz in CDCl<sub>3</sub>):** δ = 1.31 (t, 3H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.2 Hz, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.95 (m, br, 2H, CH<sub>2</sub>COD), 1.97 (m, br, 2H, CH<sub>2</sub>COD), 2.41 (m, br, 4H, CH<sub>2</sub>COD), 3.30 (m, br, 2H, C<sub>H</sub>COD), 4.12 (s, 3H, NCH<sub>3</sub>), 4.27 (s, 3H, NCH<sub>3</sub>), 4.36 (q, 2H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.2 Hz, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 5.06 (m, br, 2H, C<sub>H</sub>COD), 7.47 (s, 1H, C=CH) ppm.

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (125 MHz in CDCl<sub>3</sub>):** δ = 14.22 (s, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 28.77 (s, CH<sub>2</sub>COD), 28.87 (s, CH<sub>2</sub>COD), 32.76 (s, CH<sub>2</sub>COD), 32.97 (s, CH<sub>2</sub>COD), 37.77 (s, NCH<sub>3</sub>), 38.30 (s, NCH<sub>3</sub>), 60.92 (s, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 68.01 (d, CH<sub>COD</sub>, <sup>1</sup>J<sub>RhC</sub> = 14.6 Hz), 68.23 (d, CH<sub>COD</sub>, <sup>1</sup>J<sub>RhC</sub> = 14.3 Hz), 99.41 (d, CH<sub>COD</sub>, <sup>1</sup>J<sub>RhC</sub> = 3.7 Hz), 99.48 (d, CH<sub>COD</sub>, <sup>1</sup>J<sub>RhC</sub> = 3.5 Hz), 124.96 (s, C=CH), 128.75 (s, C=CH), 158.69 (s, C=O), 189.34 (d, NCN, <sup>1</sup>J<sub>RhC</sub> = 51.5 Hz) ppm.

**MS (ESI):** m/z (%) = 379 ([M-Cl]<sup>+</sup>, 100%).

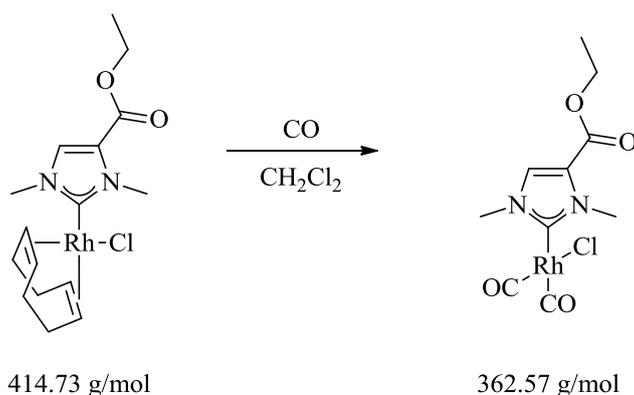
**IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):** ν[cm<sup>-1</sup>] = 1732 (C=O).

**Elementaranalyse:**

C<sub>16</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>RhCl

berechnet: 46.34 C, 5.83 H, 6.75 N

gefunden: 45.46 C, 6.05 H, 6.69 N

7.4.5.2 Synthese von (128b)-Rh(CO)<sub>2</sub>Cl (146-Cl)

In einem 25 ml Schlenkkolben werden 50 mg (0.120 mmol) Chloro-( $\eta^4$ -cycloocta-1,5-dien)-(4-ethoxycarbonyl-1,3-dimethylimidazolin-2-yliden)rhodium(I) in etwa 25 ml Dichlormethan gelöst. Bei Raumtemperatur wird für etwa fünf Minuten mit einer Stahlkanüle Kohlenmonoxid in die Lösung eingeleitet, wobei die Farbe der Lösung von orange nach gelb wechselt. Danach wird das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt und der gelbe ölige Rückstand in deuteriertem Chloroform aufgenommen.

**<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz in CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 1.34 (t, 3H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.1 Hz, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.95 (s, 3H, NCH<sub>3</sub>), 4.20 (s, 3H, NCH<sub>3</sub>), 4.33 (q, 2H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.1 Hz, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 7.61 (s, 1H, C=CH) ppm.

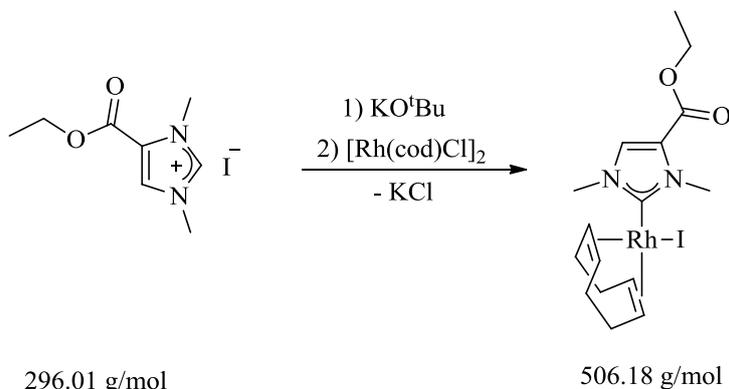
**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (50 MHz in CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 13.22 (s, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 37.33 (s, NCH<sub>3</sub>), 37.98 (s, NCH<sub>3</sub>), 69.42 (s, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 127.66 (s, C=CH), 128.23 (s, C=CH), 157.37 (s, C=O), 179.42 (d, <sup>1</sup>J<sub>RhC</sub> = 44.4 Hz, NCN), 181.17 (d, <sup>1</sup>J<sub>RhC</sub> = 74 Hz, Rh-CO), 184.07 (d, <sup>1</sup>J<sub>RhC</sub> = 55 Hz, Rh-CO) ppm.

**MS (ESI):** m/z (%) = 385 ([M+Na]<sup>+</sup>, 100%), 358 ([M+Na-CO]<sup>+</sup>, 56%), 330 ([M+Na-2CO]<sup>+</sup>, 13%).

**IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):**  $\nu$ [cm<sup>-1</sup>] = 2085 (C=O<sub>Rh</sub>), 2004 (C=O<sub>Rh</sub>), 1732 (C=O<sub>Ester</sub>).

**IR (CDCl<sub>3</sub>):**  $\nu$ [cm<sup>-1</sup>] = 2089 (C=O<sub>Rh</sub>), 2007 (C=O<sub>Rh</sub>), 1733 (C=O<sub>Ester</sub>).

## 7.4.5.3 Synthese von (128b)-Rh(COD)I (145-I)



In einem 100 ml Schlenkkolben werden 100 mg (0.338 mmol) 4-Ethoxycarbonyl-1,3-dimethylimidazoliumiodid, 46 mg (0.405 mmol) Kalium-*tert*-butanolat und 83 mg (0.169 mmol) [Rh(COD)Cl]<sub>2</sub> eingewogen und sekuriert. Anschließend werden 20 ml Dichlormethan hinzugegeben und 5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Suspension wird über Celite filtriert und danach das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch an Kiesegel gereinigt, wobei das Produkt mit Diethylether eluiert wird. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Hochvakuum bleibt ein gelber Feststoff über.

Ausbeute: 135 mg (0.267 mmol), entsprechend 78%.

**<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz in CDCl<sub>3</sub>):** δ = 1.32 (t, 3H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.2 Hz, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.82 (m, br, 2H, CH<sub>2</sub> COD), 1.99 (m, br, 2H, CH<sub>2</sub> COD), 2.33 (m, br, 4H, CH<sub>2</sub> COD), 3.48 (m, br, 2H, C<sub>H</sub> COD), 4.02 (s, 3H, NCH<sub>3</sub>), 4.27 (s, 3H, NCH<sub>3</sub>), 4.29 (q, 2H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.2 Hz, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 5.25 (m, br, 2H, C<sub>H</sub> COD), 7.5 (s, 1H, C=CH) ppm.

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (125 MHz in CDCl<sub>3</sub>):** δ = 14.27 (s, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 29.45 (s, CH<sub>2</sub> COD), 29.55 (s, CH<sub>2</sub> COD), 32.16 (s, CH<sub>2</sub> COD), 32.37 (s, CH<sub>2</sub> COD), 37.78 (s, NCH<sub>3</sub>), 38.47 (s, NCH<sub>3</sub>), 60.93 (s, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 71.38 (d, CH COD, <sup>1</sup>J<sub>RhC</sub> = 13.9 Hz), 71.43 (d, CH COD, <sup>1</sup>J<sub>RhC</sub> = 14.0 Hz), 97.28 (d, CH COD, <sup>1</sup>J<sub>RhC</sub> = 6.5 Hz), 97.36 (d, CH COD, <sup>1</sup>J<sub>RhC</sub> = 6.6 Hz), 125.21 (s, C=CH), 128.98 (s, C=CH), 158.72 (s, C=O), 189.36 (d, NCN, <sup>1</sup>J<sub>RhC</sub> = 49.5 Hz) ppm.

**MS (ESI):** m/z (%) = 379 ([M-I]<sup>+</sup>, 100%).

IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\nu[\text{cm}^{-1}] = 1732$  (C=O).

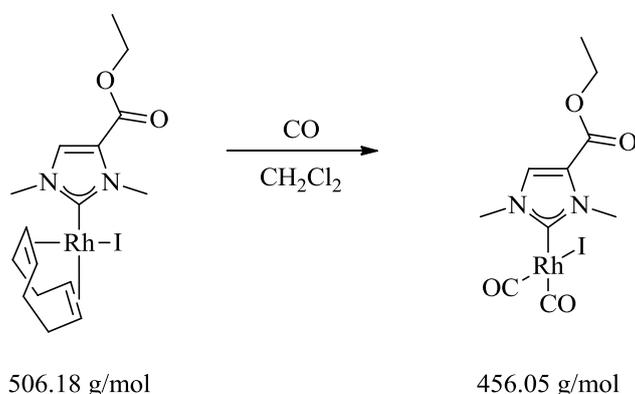
Elementaranalyse:

C<sub>16</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>RhI

berechnet: 37.96 C, 4.78 H, 5.53 N

gefunden: 37.79 C, 5.08 H, 5.31 N

#### 7.4.5.4 Synthese von (128b)-Rh(CO)<sub>2</sub>I (146-I)



In einem 25 ml Schlenk Kolben werden 50 mg (0.099 mmol) Iodo-( $\eta^4$ -cycloocta-1,5-dien)-(4-ethoxycarbonyl-1,3-dimethylimidazolin-2-ylidene)rhodium(I) in etwa 25 ml Dichlormethan gelöst. Bei Raumtemperatur wird für etwas fünf Minuten mit einer Stahlkanüle Kohlenmonoxid in die Lösung eingeleitet, bei der die Farbe der Lösung von orange nach gelb wechselt. Danach wird das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt und der gelbe ölige Rückstand in deuteriertem Chloroform aufgenommen.

**<sup>1</sup>H-NMR (200 MHz in CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta = 1.36$  (t, 3H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.1$  Hz, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.85 (s, 3H, NCH<sub>3</sub>), 4.10 (s, 3H, NCH<sub>3</sub>), 4.33 (q, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.1$  Hz, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 7.64 (s, 1H, C=CH) ppm.

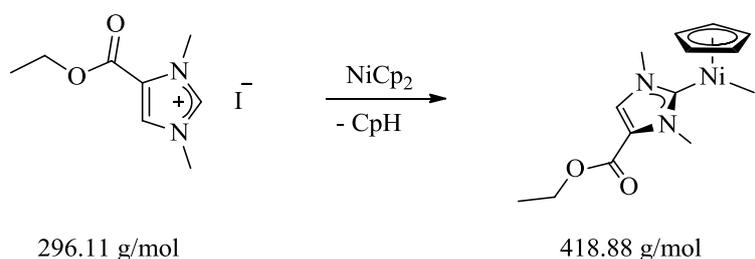
**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (50 MHz in CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta = 14.24$  (s, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 38.29 (s, NCH<sub>3</sub>), 39.13 (s, NCH<sub>3</sub>), 61.40 (s, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 128.66 (s, C=CH), 129.43 (s, C=CH), 158.40 (s, C=O), 179.14 (d,  $^1J_{\text{RhC}} = 42.5$  Hz, NCN), 187.10 (d,  $^1J_{\text{RhC}} = 54$  Hz, Rh-CO) ppm.

**MS (ESI):**  $m/z$  (%) = 479 ([M+Na]<sup>+</sup>, 100%), 451 ([M+Na-CO]<sup>+</sup>, 43%), 423 ([M+Na-2CO]<sup>+</sup>, 17%).

**IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):**  $\nu[\text{cm}^{-1}] = 2077 (\text{C}=\text{O}_{\text{Rh}}), 2005 (\text{C}=\text{O}_{\text{Rh}}), 1733 (\text{C}=\text{O}_{\text{Ester}}).$

**IR (CDCl<sub>3</sub>):**  $\nu[\text{cm}^{-1}] = 2081 (\text{C}=\text{O}_{\text{Rh}}), 2007 (\text{C}=\text{O}_{\text{Rh}}), 1733 (\text{C}=\text{O}_{\text{Ester}}).$

#### 7.4.5.5 Synthese von (128b)-CpNi-I (142b)



In einem 250 ml Schlenkkolben werden 200 mg (0.675 mmol) 4-Ethoxycarbonyl-1,3-dimethylimidazoliumiodid und 121 mg (0.642 mmol) Nickelocen in etwa 40 ml THF über Nacht zum Rückfluss erhitzt. Die dunkelrot gefärbte Lösung wird auf Raumtemperatur abgekühlt und über Celite filtriert und anschließend das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt. Die Elution des Produktes erfolgt mit Diethylether. Nach Entfernen des Lösungsmittels bleibt ein rot gefärbter Feststoff über.

Ausbeute: 99 mg (0.236 mmol), entsprechend 37%.

**<sup>1</sup>H-NMR (200 MHz in CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta = 1.32$  (t, 3H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.2$  Hz, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 4.21 (s, 3H, NCH<sub>3</sub>), 4.29 (q, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.1$  Hz, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 4.46 (s, 3H, NCH<sub>3</sub>), 5.35 (s, 5H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 7.58 (s, C=CH) ppm.

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (50 MHz in CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta = 114.25$  (s, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 39.42 (s, NCH<sub>3</sub>), 39.93 (s, NCH<sub>3</sub>), 61.07 (s, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 91.85 (s, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 126.60 (s, C=CH), 129.89 (s, C=CH), 158.38 (s, C=O), 174.42 (s, NCN) ppm.

**MS (MALDI):** m/z (Fragment, Intensität) = 418 (M<sup>+</sup>, 80%), 291 ([M-I]<sup>+</sup>, 63%).

IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\nu[\text{cm}^{-1}] = 1723$  (C=O).

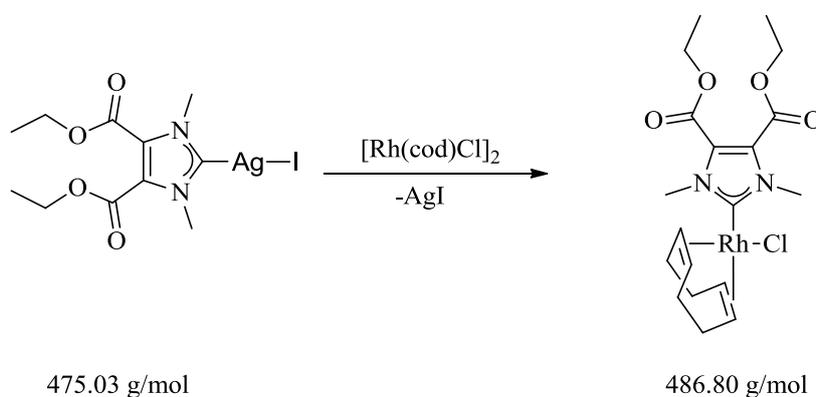
Elementaranalyse:

C<sub>16</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>RhI

berechnet: 37.28 C, 4.09 H, 6.69 N

gefunden: 37.52 C, 4.17 H, 6.49 N

#### 7.4.5.6 Synthese von (128a)-Rh(COD)Cl (135-Cl)



In einem 100 ml Schlenkkolben werden 231 mg (0.468 mmol) (4,5-Bis-ethoxycarbonyl-1,3-dimethylimidazolin-2-yliden)silber(I)iodid in 5 ml Dichlormethan gelöst. In einem zweiten Schlenkkolben werden 119.88 mg (0.24 mmol) [Rh(COD)Cl]<sub>2</sub> eingewogen und in 10 ml Dichlormethan gelöst. Bei Raumtemperatur wird das [Rh(COD)Cl]<sub>2</sub> zur Silbercarbenlösung gegeben. Dabei entsteht sofort ein weißer Niederschlag und die Reaktionslösung ist gelb gefärbt. Es wird für weitere zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend über Celite filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Hochvakuum bleibt ein gelber, leicht öliger Feststoff über.

Ausbeute: 257.1 mg (0.445 mmol), entsprechend 95%.

<sup>1</sup>H-NMR (200 MHz in CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 1.35$  (t, 6H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.1 Hz, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.95-2.01 (m, br, 4H, CH<sub>2</sub> COD), 2.38-2.46 (m, br, 4H, CH<sub>2</sub> COD), 3.27-3.31 (m, br, 2H, CH COD), 4.27 (s, 6H, NCH<sub>3</sub>), 4.34 (q, 4H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.1 Hz, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 5.10 (s, br, 2H, C<sub>H</sub> COD) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (50 MHz in  $\text{CDCl}_3$ ): 13.87 (s,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 28.69 (s,  $\text{CH}_2\text{COD}$ ), 32.69 (s,  $\text{CH}_2\text{COD}$ ), 37.52 (s,  $\text{NCH}_3$ ), 62.08 (s,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 68.47 (d,  $\text{CH}_{\text{COD}}$ ,  $^1J_{\text{RhC}} = 14.3$  Hz), 99.68 (d,  $\text{CH}_{\text{COD}}$ ,  $^1J_{\text{RhC}} = 6.5$  Hz), 127.82 (s,  $\text{C}=\text{C}$ ), 158.70 (s,  $\text{C}=\text{O}$ ), 189.51 (d,  $\text{NCN}$ ,  $^1J_{\text{RhC}} = 51.6$  Hz) ppm.

MS (MALDI):  $m/z$  (Fragment, Intensität) = 451 ( $[\text{M}-\text{Cl}]^+$ ).

IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\nu[\text{cm}^{-1}] = 1724$  ( $\text{C}=\text{O}_{\text{Ester}}$ ).

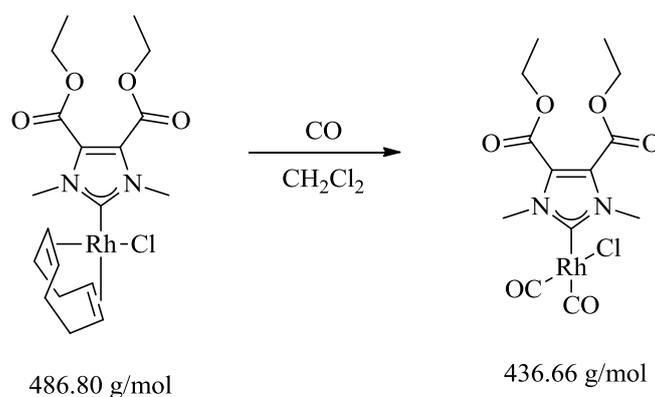
Elementaranalyse:

$\text{C}_{19}\text{H}_{28}\text{RhClN}_2\text{O}_4$

berechnet: 46.88 C, 5.80 H, 5.75 N

gefunden: 46.30 C, 5.44 H, 5.83 N

#### 7.4.5.7 Synthese von (128a)-Rh(CO)<sub>2</sub>Cl (136-Cl)



In einem 25 ml Schlenk Kolben werden 50 mg (0.086 mmol) Chloro-( $\eta^4$ -cycloocta-1,5-dien)-(4,5-bis-ethoxycarbonyl-1,3-dimethylimidazolin-2-yliden)rhodium(I) in etwa 25 ml Dichlormethan gelöst. Bei Raumtemperatur wird für etwas fünf Minuten mit einer Stahlkanüle Kohlenmonoxid in die Lösung eingeleitet, bei der die Farbe der Lösung von gelb nach hell gelb wechselt. Danach wird das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt und der gelbe ölige Rückstand in deuteriertem Chloroform aufgenommen.

Ausbeute: 45 mg (0.085 mmol), entsprechend 99%.

**$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz in  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta = 1.37$  (t, 6H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.2$  Hz,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 4.09 (s, 6H,  $\text{NCH}_3$ ), 4.39 (q, 4H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.2$  Hz,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ) ppm.

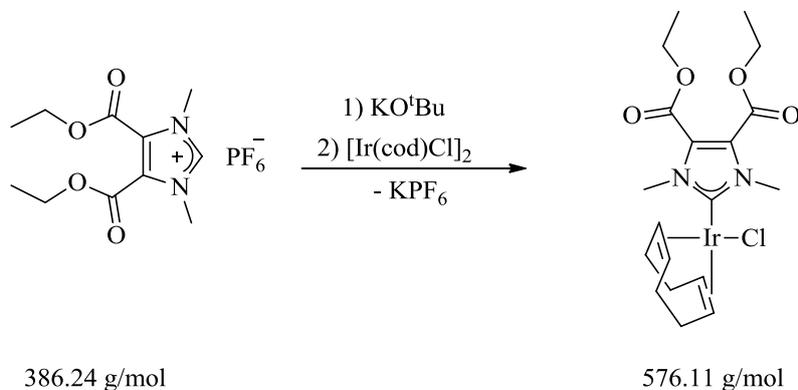
**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (50 MHz in  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta = 13.99$  (s,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 38.28 (s,  $\text{NCH}_3$ ), 62.62 (s,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 128,68 (s,  $\text{C}=\text{C}$ ), 158.43 (s,  $\text{C}=\text{O}$ ), 180.81 (d,  $^1J_{\text{RhC}} = 44.7$  Hz,  $\text{NCN}$ ), 181.93 (d,  $^1J_{\text{RhC}} = 72.5$  Hz,  $\text{Rh-CO}$ ), 184.82 (d,  $^1J_{\text{RhC}} = 54.5$  Hz,  $\text{Rh-CO}$ ) ppm.

**MS (ESI):**  $m/z$  (%) = 460 ( $[\text{M}-\text{Na}]^+$ , 100%), 432 ( $[\text{M}-\text{Na}-\text{CO}]^+$ , 73%), 404 ( $[\text{M}-\text{Na}-2\text{CO}]^+$ , 23%).

**IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):**  $\nu[\text{cm}^{-1}] = 2087$  ( $\text{C}=\text{O}_{\text{Rh}}$ ), 2006 ( $\text{C}=\text{O}_{\text{Rh}}$ ), 1726 ( $\text{C}=\text{O}_{\text{Ester}}$ ).

**IR ( $\text{CDCl}_3$ ):**  $\nu[\text{cm}^{-1}] = 2091$  ( $\text{C}=\text{O}_{\text{Rh}}$ ), 2010 ( $\text{C}=\text{O}_{\text{Rh}}$ ), 1727 ( $\text{C}=\text{O}_{\text{Ester}}$ ).

#### 7.4.5.8 Synthese von (128a)-Ir(COD)Cl (137-Cl)



In einem 100 ml Schlenkkolben werden 134 mg (0.347 mmol) 4,5-Bis(ethoxycarbonyl)-1,3-dimethylimidazoliumhexafluorophosphat und 50.5 g (0.449 mmol) Kalium-*tert*-butanolat in etwa 10 ml THF suspendiert und 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden 116 mg (0.173 mmol)  $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ , gelöst in 10 ml THF, hinzugegeben und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die so entstehende orangene Suspension wird über Celite filtriert und danach das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt, wobei die Elution des Produktes mit

Diethylether erfolgt. Nach Entfernen des Lösungsmittels bleibt ein orange gefärbter Feststoff über.

Ausbeute: 147 mg (0.255 mmol), entsprechend 74%.

**$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz in  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta = 1.33$  (t, 6H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.2$  Hz,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 1.61-1.66 (m, br, 2H,  $\text{CH}_2_{\text{COD}}$ ), 1.76-1.81 (m, br, 2H,  $\text{CH}_2_{\text{COD}}$ ), 2.18-2.27 (m, br, 4H,  $\text{CH}_{\text{COD}}$ ), 2.87-2.91 (m, br,  $\text{CH}_{\text{COD}}$ ), 4.12 (s, 6H,  $\text{NCH}_3$ ), 4.34 (q, 4H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.2$  Hz,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 4.67-4.69 (s, br, 2H,  $\text{C}_{\text{H COD}}$ ) ppm.

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125 MHz in  $\text{CDCl}_3$ ):** 13.96 (s,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 29.41 (s,  $\text{CH}_2_{\text{COD}}$ ), 33.39 (s,  $\text{CH}_2_{\text{COD}}$ ), 37.31 (s,  $\text{NCH}_3$ ), 52.08 (s,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 62.20 (s,  $\text{CH}_{\text{COD}}$ ), 86.47 (s,  $\text{CH}_{\text{COD}}$ ), 127.66 (s,  $\text{C}=\text{C}$ ), 158.89 (s,  $\text{C}=\text{O}$ ), 185.86 (s,  $\text{NCN}$ ) ppm.

**MS (ESI):**  $m/z$  (%) = 576 ( $[\text{M}+\text{Na}]^+$ , 100%), 541 ( $[\text{M}+\text{Na}-\text{Cl}]^+$ , 58%).

**IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):**  $\nu[\text{cm}^{-1}] = 1728$  ( $\text{C}=\text{O}_{\text{Ester}}$ )

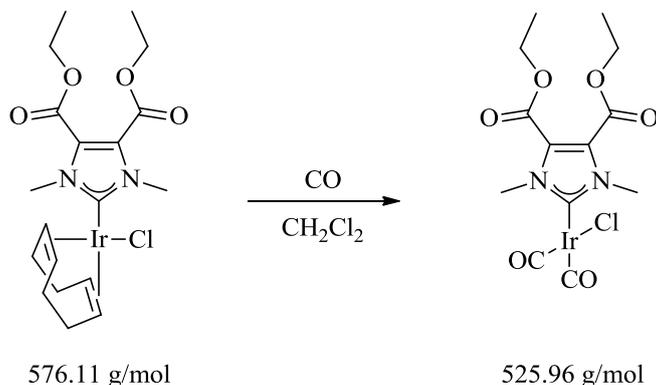
**Elementaranalyse:**

$\text{C}_{19}\text{H}_{28}\text{IrClN}_2\text{O}_4$

berechnet: 39.61 C, 4.90 H, 4.86 N

gefunden: 39.48 C, 4.83 H, 4.71 N

#### 7.4.5.9 Synthese von (128a)-Ir(CO)<sub>2</sub>Cl (138-Cl)



In einem 25 ml Schlenk Kolben werden 50 mg (0.086 mmol) Chloro-( $\eta^4$ -cycloocta-1,5-dien)-(4,5-bis-ethoxycarbonyl-1,3-dimethylimidazolin-2-ylidene)iridium(I) in etwa 25 ml Dichlormethan gelöst. Bei Raumtemperatur wird für etwas fünf Minuten mit einer Stahlkanüle Kohlenmonoxid in die Lösung eingeleitet, bei der die Farbe der Lösung von orange nach gelb wechselt. Danach wird das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt und der gelbe ölige Rückstand in deuteriertem Chloroform aufgenommen.

**$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz in  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta = 1.36$  (t, 6H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.2$  Hz,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 4.06 (s, 6H,  $\text{NCH}_3$ ), 4.39 (q, 4H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.2$  Hz,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ) ppm.

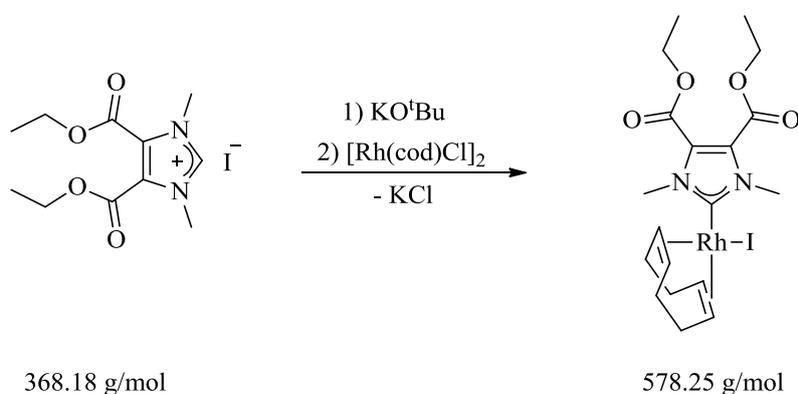
**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125 MHz in  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta = 13.94$  (s,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 38.22 (s,  $\text{NCH}_3$ ), 62.69 (s,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 128,62 (s,  $\text{C}=\text{C}$ ), 158.29 (s,  $\text{C}=\text{O}$ ), 178.56 (s,  $\text{NCN}$ ), 180.37 (s,  $\text{Ir-CO}$ ), 181.95 (s,  $\text{Ir-CO}$ ) ppm.

**MS (ESI):**  $m/z$  (%) = 549 ( $[\text{M}+\text{Na}]^+$ , 100%), 521 ( $[\text{M}+\text{Na}-\text{CO}]^+$ , 48%), 493 ( $[\text{M}+\text{Na}-2\text{CO}]^+$ , 17%).

**IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):**  $\nu[\text{cm}^{-1}] = 2074$  ( $\text{C}=\text{O}_{\text{Ir}}$ ), 1990 ( $\text{C}=\text{O}_{\text{Ir}}$ ), 1732 ( $\text{C}=\text{O}_{\text{Ester}}$ ).

**IR ( $\text{CDCl}_3$ ):**  $\nu[\text{cm}^{-1}] = 2077$  ( $\text{C}=\text{O}_{\text{Ir}}$ ), 1992 ( $\text{C}=\text{O}_{\text{Ir}}$ ), 1728 ( $\text{C}=\text{O}_{\text{Ester}}$ ).

#### 7.4.5.10 Synthese von (128a)-Rh(COD)I (135-I)



In einem 100 ml Schlenkkolben werden 200 mg (0.542 mmol) 4,5-Bis-ethoxycarbonyl-1,3-dimethylimidazoliumiodid und 73.15 g (0.652 mmol) Kalium-*tert*-butanolat in etwa 10 ml THF suspendiert und 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden 134 mg (0.272 mmol)  $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ , gelöst in 10 ml THF, hinzugegeben und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die so entstehende orangene Suspension wird über Celite filtriert und danach das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt, wobei die Elution des Produktes mit Diethylether erfolgt. Nach Entfernen des Lösungsmittels bleibt ein orange gefärbter Feststoff über.

Ausbeute: 282 mg (0.487 mmol), entsprechend 90%.

**$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz in  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta = 1.34$  (t, 6H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.1$  Hz,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 1.79-1.86 (m, br, 4H,  $\text{CH}_2_{\text{COD}}$ ), 1.97-2.02 (m, br, 4H,  $\text{CH}_2_{\text{COD}}$ ), 2.30-2.38 (m, br, 2H,  $\text{CH}_{\text{COD}}$ ), 3.41-3.46 (m, br,  $\text{CH}_{\text{COD}}$ ), 4.16 (s, 6H,  $\text{NCH}_3$ ), 4.34 (q, 4H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.1$  Hz,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 5.27-5.28 (s, br, 2H,  $\text{C}_{\text{H COD}}$ ) ppm.

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (50 MHz in  $\text{CDCl}_3$ ):** 13.98 (s,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 29.48 (s,  $\text{CH}_2_{\text{COD}}$ ), 32.18 (s,  $\text{CH}_2_{\text{COD}}$ ), 37.70 (s,  $\text{NCH}_3$ ), 62.19 (s,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 71.92 (d,  $\text{CH}_{\text{COD}}$ ,  $^1J_{\text{RhC}} = 13.8$  Hz), 97.67 (d,  $\text{CH}_{\text{COD}}$ ,  $^1J_{\text{RhC}} = 6.9$  Hz), 128.14 (s,  $\text{C}=\text{C}$ ), 158.87 (s,  $\text{C}=\text{O}$ ), 189.90 (d,  $^1J_{\text{RhC}} = 49.8$  Hz,  $\text{NCN}$ ) ppm.

**MS (ESI):**  $m/z$  (%) = 601 ( $[\text{M}+\text{Na}]^+$ , 100%), 474 ( $[\text{M}+\text{Na}-\text{I}]^+$ , 54%).

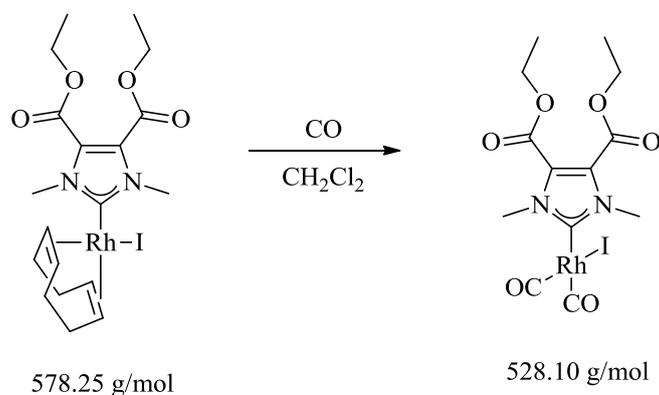
**IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):**  $\nu[\text{cm}^{-1}] = 1723$  ( $\text{C}=\text{O}_{\text{Ester}}$ )

**Elementaranalyse:**

$\text{C}_{19}\text{H}_{28}\text{RhIN}_2\text{O}_4$

berechnet: 39.47 C, 4.88 H, 4.84 N

gefunden: 39.53 C, 5.01 H, 4.72 N

7.4.5.11 Synthese von (128a)-Rh(CO)<sub>2</sub>I (136-I)

In einem 25 ml Schlenkkolben werden 50 mg (0.086 mmol) Iodo-( $\eta^4$ -cycloocta-1,5-dien)-(4,5-bis-ethoxycarbonyl-1,3-dimethylimidazolin-2-yliden)rhodium(I) in etwa 25 ml Dichlormethan gelöst. Bei Raumtemperatur wird für etwas fünf Minuten mit einer Stahlkanüle Kohlenmonoxid in die Lösung eingeleitet, bei der die Farbe der Lösung von gelb nach hell gelb wechselt. Danach wird das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt und der gelbe ölige Rückstand in deuteriertem Chloroform aufgenommen.

**<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz in CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 1.38 (t, 6H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.2 Hz, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.97 (s, 6H, NCH<sub>3</sub>), 4.39 (q, 4H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.2 Hz, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) ppm.

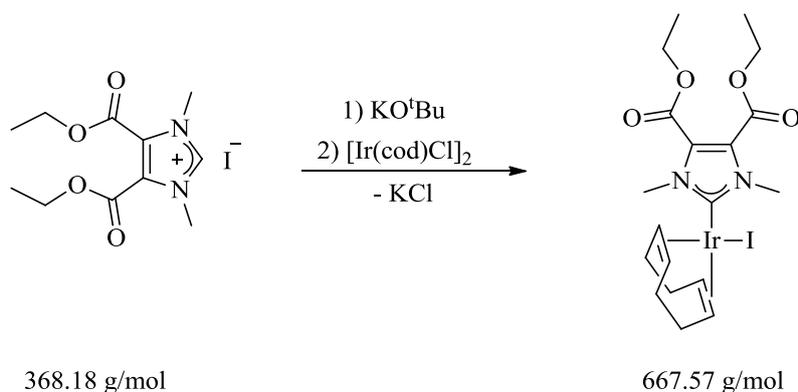
**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (125 MHz in CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 14.40 (s, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 38.72 (s, NCH<sub>3</sub>), 63.02 (s, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 129.07 (s, C=C), 158.87 (s, C=O), 182.00 (d, <sup>1</sup>J<sub>RhC</sub> = 42.5 Hz, NCN), 183.73 (d, <sup>1</sup>J<sub>RhC</sub> = 71.6 Hz), Rh-CO), 187.21 (d, <sup>1</sup>J<sub>RhC</sub> = 52.5 Hz, Rh-CO) ppm.

**MS (ESI):** m/z (%) = 551 ([M+Na]<sup>+</sup>, 100%), 523 ([M+Na-CO]<sup>+</sup>, 56%), 495 ([M+Na-2CO]<sup>+</sup>, 9%).

**IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):**  $\nu$ [cm<sup>-1</sup>] = 2079 (C=O<sub>Rh</sub>), 2007 (C=O<sub>Rh</sub>), 1726 (C=O<sub>Ester</sub>).

**IR (CDCl<sub>3</sub>):**  $\nu$ [cm<sup>-1</sup>] = 2082 (C=O<sub>Rh</sub>), 2009 (C=O<sub>Rh</sub>), 1725 (C=O<sub>Ester</sub>).

## 7.4.5.12 Synthese von (128a)-Ir(COD)I (137-I)



In einem 100 ml Schlenkkolben werden 200 mg (0.542 mmol) 4,5-Bis-ethoxycarbonyl-1,3-dimethylimidazoliumiodid und 73.15 g (0.652 mmol) Kalium-*tert*-butanolat in etwa 10 ml THF suspendiert und 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden 182.44 mg (0.272 mmol)  $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ , gelöst in 10 ml THF, hinzugegeben und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die so entstehende orangene Suspension wird über Celite filtriert und danach das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt, wobei die Elution des Produktes mit Diethylether erfolgt. Nach Entfernen des Lösungsmittels bleibt ein orange gefärbter Feststoff über.

Ausbeute: 300 mg (0.450 mmol), entsprechend 83%.

**$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz in  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta = 1.37$  (t, 6H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.2$  Hz,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 1.74-1.81 (m, br, 4H,  $\text{CH}_2$  COD), 2.02-2.29 (m, br, 4H,  $\text{CH}_2$  COD), 2.88-2.98 (m, br, 2H,  $\text{CH}$  COD), 4.203 (s, 6H,  $\text{NCH}_3$ ), 4.35 (q, 4H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.2$  Hz,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 4.82-4.89 (s, br, 2H,  $\text{C}_\text{H}$  COD) ppm.

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (50 MHz in  $\text{CDCl}_3$ ):** 14.01 (s,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 30.25 (s,  $\text{CH}_2$  COD), 32.78 (s,  $\text{CH}_2$  COD), 37.21 (s,  $\text{NCH}_3$ ), 55.20 (s,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 62.25 (s,  $\text{CH}$  COD), 84.61 (s,  $\text{CH}$  COD), 127.92 (s,  $\text{C}=\text{C}$ ), 158.797 (s,  $\text{C}=\text{O}$ ), 186.13 (s,  $\text{NCN}$ ) ppm.

**MS (ESI):**  $m/z$  (%) = 690 ( $[\text{M}+\text{Na}]^+$ , 100%), 563 ( $[\text{M}+\text{Na}-\text{I}]^+$ , 69%).

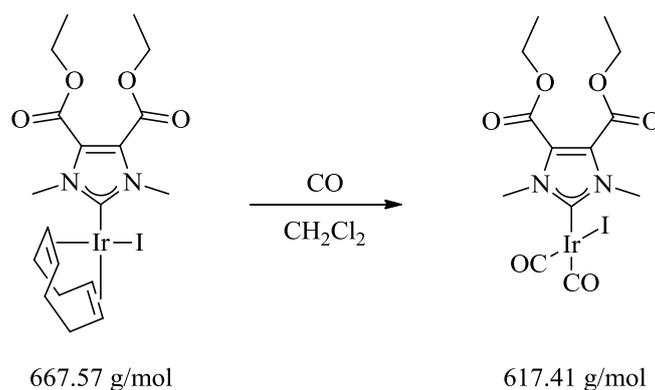
**IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):**  $\nu[\text{cm}^{-1}] = 1723$  ( $\text{C}=\text{O}$  Ester).

## Elementaranalyse:



berechnet: 34.18 C, 4.23 H, 4.20 N

gefunden: 34.58 C, 4.98 H, 4.13 N

7.4.5.13 Synthese von (128a)-Ir(CO)<sub>2</sub>I (138-I)

In einem 25 ml Schlenkkolben werden 50 mg (0.086 mmol) Iodo-( $\eta^4$ -cycloocta-1,5-dien)-(4,5-bis-ethoxycarbonyl-1,3-dimethylimidazolin-2-yliden)iridium(I) in etwa 25 ml Dichlormethan gelöst. Bei Raumtemperatur wird für etwas fünf Minuten mit einer Stahlkanüle Kohlenmonoxid in die Lösung eingeleitet, bei der die Farbe der Lösung von orange nach gelb wechselt. Danach wird das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt und der gelbe ölige Rückstand in deuteriertem Chloroform aufgenommen.

**<sup>1</sup>H-NMR (200 MHz in CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 1.38 (t, 6H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.1 Hz, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.96 (s, 6H, NCH<sub>3</sub>), 4.40 (q, 4H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.1 Hz, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) ppm.

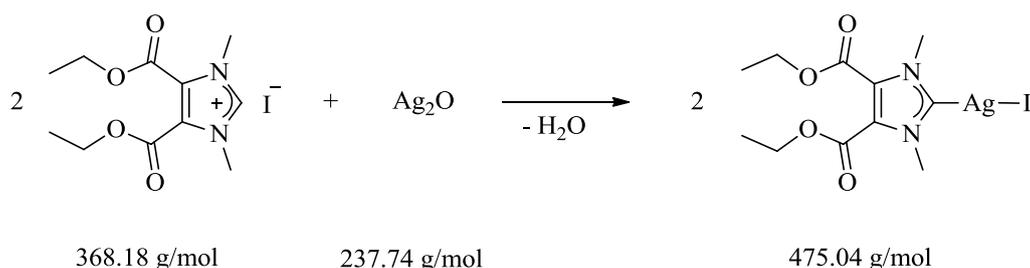
**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (50 MHz in CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 14.00 (s, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 38.18 (s, NCH<sub>3</sub>), 62.71 (s, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 128.62 (s, C=C), 158.36 (s, C=O), 176.34 (s, NCN), 179.57 (s, Ir-CO), 182.38 (s, Ir-CO) ppm.

**MS (ESI):** m/z (%) = 640 ([M+Na]<sup>+</sup>, 100%), 612 ([M+Na-CO]<sup>+</sup>, 54%), 584 ([M+Na<sub>2</sub>CO]<sup>+</sup>, 13%).

**IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):**  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 2068 (C=O<sub>Ir</sub>), 1990 (C=O<sub>Ir</sub>), 1728 (C=O<sub>Ester</sub>).

**IR (CDCl<sub>3</sub>):**  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 2071 (C=O<sub>Ir</sub>), 1992 (C=O<sub>Ir</sub>), 1727 (C=O<sub>Ester</sub>).

#### 7.4.5.14 Synthese von (128a)-AgI (134)



In einem 100 ml Schlenkcolben werden 200 mg (0.543 mmol) 4,5-Bis-ethoxycarbonyl-1,3-dimethylimidazoliumiodid und 63 mg (0.272 mmol) Silber(I)oxid in 20 ml Dichlormethan suspendiert und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die so entstehende klare Lösung würde über Celite filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wird erneut in wenig Dichlormethan gelöst und durch Zugabe von Hexan gefällt. Der weiße Feststoff wird filtriert und dreimal mit je 5ml Hexan gewaschen und anschließend im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 228.5 mg (0.481 mmol), entsprechend 89%.

**<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz in CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 1.35 (t, 6H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.1 Hz, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 4.05 (s, 6H, NCH<sub>3</sub>), 4.36 (q, 4H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.1 Hz, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (126 MHz in CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 13.98 (s, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 38.76 (s, NCH<sub>3</sub>), 62.30 (s, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 127.72 (s, C=C), 159.60 (s, C=O), 191.77 (s, NCN) ppm.

**MS (EI):** m/z (Fragment, Intensität) = 475 (M<sup>+</sup>, 6%), 240 ([M-AgI]<sup>+</sup>, 100%).

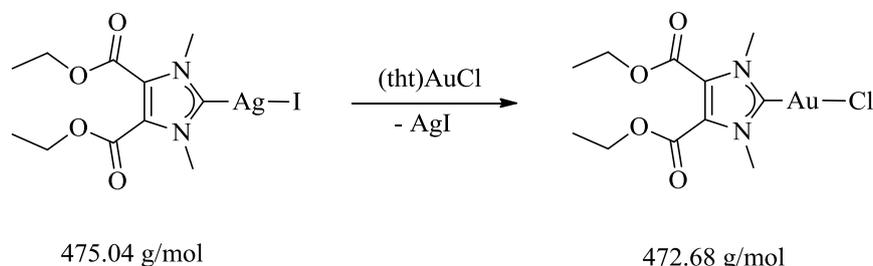
#### Elementaranalyse:

C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>AgIN<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

berechnet: 27.81 C, 3.39 H, 5.90 N

gefunden: 27.61 C, 3.61 H, 5.72 N

## 7.4.5.15 Synthese von (128a)-AuCl (143)



In einem 100 ml Schlenkkolben werden 100 mg (0.211 mmol) (4,5-Bis-ethoxycarbonyl-1,3-dimethylimidazolin-2-yliden)silber(I)iodid in 5 ml Dichlormethan gelöst. Dazu wird eine Lösung von 67.5 mg (0.211 mmol) (tth)AuCl in 5 ml Dichlormethan gegeben. Es entsteht spontan eine Suspension, welche noch 2 Stunden gerührt wird. Anschließend wird das ausgefallene Silberiodid über Celite filtriert und das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt. Das Rohprodukt wird erneut in wenig Dichlormethan gelöst und durch Zugabe von Hexan gefällt, filtriert und dreimal mit je 5 ml Hexan gewaschen und danach im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 99 mg (0.209 mmol), entsprechend 99%.

**$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz in  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  = 1.38 (t, 6H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.0$  Hz,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 3.99 (s, 6H,  $\text{NCH}_3$ ), 4.40 (q, 4H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.0$  Hz,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ) ppm.

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (50 MHz in  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  = 13.98 (s,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 38.11 (s,  $\text{NCH}_3$ ), 62.90 (s,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 127.26 (s,  $\text{C}=\text{C}$ ), 158.26 (s,  $\text{C}=\text{O}$ ), 176.70 (s,  $\text{NCN}$ ) ppm.

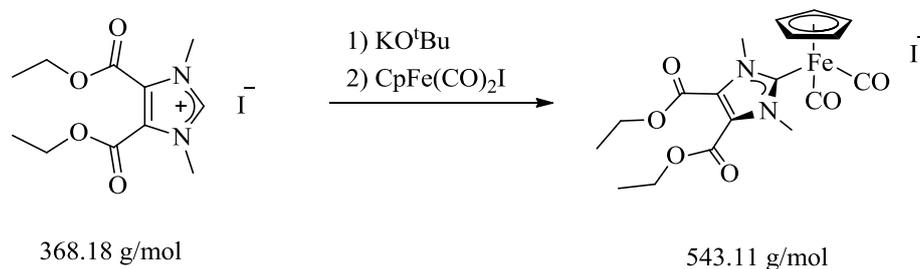
**MS (EI):**  $m/z$  (Fragment, Intensität) = 472 ( $\text{M}^+$ , 65%), 437 ( $[\text{M}-\text{Cl}]^+$ , 95%).

**Elementaranalyse:**

$\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{AuClN}_2\text{O}_4$

berechnet: 27.95 C, 3.41 H, 5.93 N

gefunden: 27.82 C, 3.53 H, 5.83 N

7.4.5.16 Synthese von (128a)-CpFe(CO)<sub>2</sub>I (141)

In einem 250 ml Schlenkkolben werden 200 mg (0.54 mmol) 4,5-Bis-ethoxycarbonyl-1,3-dimethylimidazoliumiodid und 73 mg (0.65 mmol) Kalium-*tert*-butanolat in 10 ml THF suspendiert und für 60 Minuten bei Raumtemperatur rühren gelassen. In einem zweiten Kolben werden 148.6 mg (0.489 mmol) Dicarboxyl-( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)eisen(II)iodid in 40 ml Toluol gelöst und anschließend langsam zu der Carbenlösung gegeben. Es wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Danach wird das Volumen auf circa die Hälfte reduziert und die Suspension über Celite filtriert und mit etwas Toluol gewaschen. Das Produkt wird dann mit Hilfe von Dichlormethan von dem Celite in einen Kolben gespült, im Vakuum eingengt und danach durch Zugabe von Diethylether gefällt. Das Produkt wird abfiltriert, mit Diethylether gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Es bleibt ein gelb gefärbter Feststoff über.

Ausbeute: 140.8 mg (0.26 mmol), entsprechend 48%.

**<sup>1</sup>H-NMR (200 MHz in CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 1.38 (t, 6H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.1 Hz, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 4.10 (s, 6H, NCH<sub>3</sub>), 4.40 (q, 4H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.1 Hz, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 5.65 (s, 5H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (50 MHz in CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 13.97 (s, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 40.16 (s, NCH<sub>3</sub>), 63.09 (s, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 87.81 (s, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 131.22 (s, C=C), 158.07 (s, C=O<sub>Ester</sub>), 175.97 (s, NCN), 210.23 (Fe-CO) ppm.

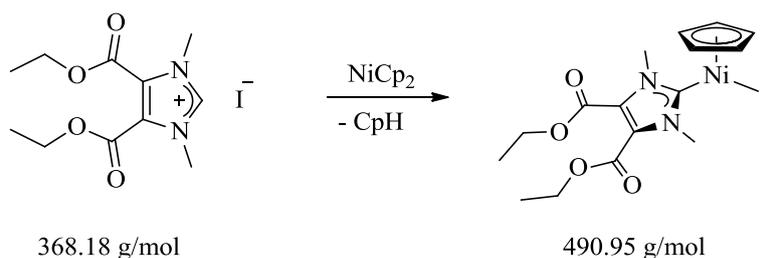
**MS (MALDI):** m/z (Fragment, Intensität) = 417 (M<sup>+</sup>, 10%), 361 ([M-2CO]<sup>+</sup>, 15%).

**IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):**  $\nu$ [cm<sup>-1</sup>] = 2052 (C=O<sub>Fe</sub>), 2005 (C=O<sub>Fe</sub>), 1731 (C=O<sub>Ester</sub>).

**Elementaranalyse:** $C_{18}H_{20}FeN_2O_6I$ 

berechnet: 39.81 C, 3.71 H, 5.16 N

gefunden: 40.87 C, 4.31 H, 5.10 N

**7.4.5.17 Synthese von (128a)-CpNi-I (142a)**

In einem 250 ml Schlenkkolben werden 200 mg (0.54 mmol) 4,5-Bis(ethoxycarbonyl)-1,3-dimethylimidazoliumiodid und 97.5 mg (0.52 mmol) Nickelocen in etwa 30 ml THF über Nacht zum Rückfluss erhitzt. Die dunkelrot gefärbte Lösung wird auf Raumtemperatur abgekühlt und über Celite filtriert und anschließend das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt. Die Elution des Produktes erfolgt mit Diethylether. Nach Entfernen des Lösungsmittels bleibt ein rot gefärbter, öliger Feststoff über.

Ausbeute: 213 mg (0.44 mmol), entsprechend 89%.

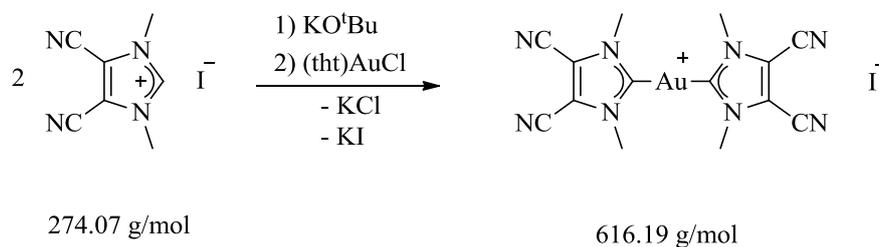
**$^1H$ -NMR (200 MHz in  $CDCl_3$ ):**  $\delta$  = 1.33 (t, 6H,  $^3J_{HH}$  = 7.1 Hz,  $OCH_2CH_3$ ), 4.34 (s, 6H,  $NCH_3$ ), 4.34 (q, 4H,  $^3J_{HH}$  = 7.1 Hz,  $OCH_2CH_3$ ), 5.34 (s, 5H,  $C_5H_5$ ) ppm.

**$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (50 MHz in  $CDCl_3$ ):**  $\delta$  = 13.94 (s,  $OCH_2CH_3$ ), 39.22 (s,  $NCH_3$ ), 62.30 (s,  $OCH_2CH_3$ ), 92.05 (s,  $C_5H_5$ ), 129.21 (s,  $C=C$ ), 158.63 (s,  $C=O$ ), 176.21 (s,  $NCN$ ) ppm.

**MS (MALDI):** m/z (Fragment, Intensität) = 490 ( $M^+$ , 84%), 363 ( $[M-I]^+$ , 65%).

**IR ( $CH_2Cl_2$ ):**  $\nu[cm^{-1}]$  = 1729 (C=O).



7.4.6.2 Synthese von (4,5-Dicyano-1Me)<sub>2</sub>Gold(I)iodid (144d)

In einem 100 ml Schlenkcolben werden 200 mg (0.730 mmol) 4-Dicyano-1,3-dimethylimidazoliumiodid, 117 mg (0.365 mmol) (tht)AuCl und 98 mg (0.876 mmol) Kalium-*tert*-butanolat bei 0 °C in 20 ml Dichlormethan gerührt und über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Die Suspension wird über Celite filtriert und das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt. Anschließend wird das Rohprodukt in wenig Dichlormethan gelöst und durch Zugabe von Hexan gefällt, filtriert und mit Hexan gewaschen. Nach dem Trocknen im Hochvakuum bleibt ein gelb gefärbter Feststoff über.

Ausbeute: 216 mg (0.351 mmol), entsprechend 96%.

<sup>1</sup>H-NMR (200 MHz in CDCl<sub>3</sub>): δ = 4.15 (s, 6H, NCH<sub>3</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (50 MHz in CDCl<sub>3</sub>): δ = 39.00 (s, NCH<sub>3</sub>), 106.05 (s, CN), 115.45 (s, C=C), 192.07 (s, NCN) ppm.

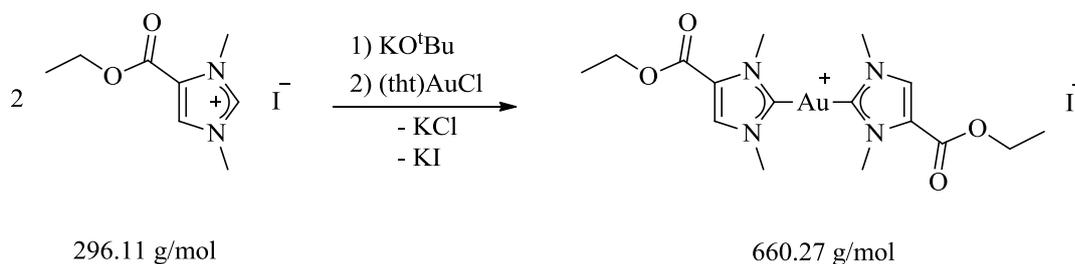
MS (MALDI): m/z (Fragment, Intensität) = 489 (M<sup>+</sup>).

Elementaranalyse:

C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>N<sub>8</sub>AuI\*0.5 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

berechnet: 26.44 C, 1.99 H, 17.01 N

gefunden: 26.94 C, 2.21 H, 17.04 N

7.4.6.3 Synthese von (128b)<sub>2</sub>Gold(I)iodid (144b)

In einem 100 ml Schlenkkolben werden 200 mg (0.675 mmol) 4-Ethoxycarbonyl-1,3-dimethylimidazoliumiodid, 108 mg (0.337 mmol) (tht)AuCl und 91 mg (0.810 mmol) Kalium-*tert*-butanolat bei 0 °C in 20 ml Dichlormethan gerührt und über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Die Suspension wird über Celite filtriert und das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt. Anschließend wird das Rohprodukt in wenig Dichlormethan gelöst und durch Zugabe von Hexan gefällt, filtriert und mit Hexan gewaschen. Nach dem Trocknen im Hochvakuum bleibt ein orange gefärbter Feststoff über.

Ausbeute: 210 mg (0.320 mmol), entsprechend 95%.

**<sup>1</sup>H-NMR (200 MHz in CDCl<sub>3</sub>):** δ = 1.36 (t, 6H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.1 Hz, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 4.09 (s, 12H, NCH<sub>3</sub>), 4.17 (s, 6H, NCH<sub>3</sub>), 4.34 (q, 4H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.1 Hz, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 7.73 (s, 2H, CH<sub>Imidazol</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (50 MHz in CDCl<sub>3</sub>):** δ = 14.19 (s, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 38.30 (s, NCH<sub>3</sub>), 39.70 (s, NCH<sub>3</sub>), 61.65 (s, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 124.43 (s, C=CH), 129.16 (s, C=CH), 158.56 (s, C=O), 188.80 (s, NCN) ppm.

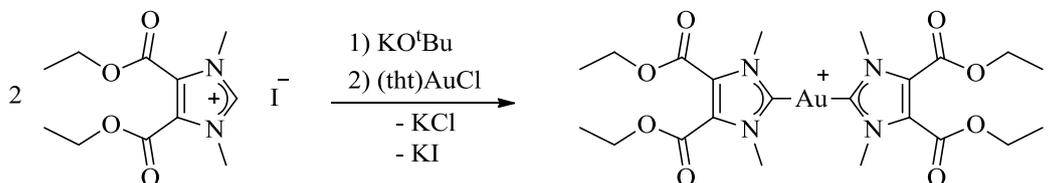
**MS (MALDI):** m/z (Fragment, Intensität) = 533 (M<sup>+</sup>).

**IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):** ν[cm<sup>-1</sup>] = 1732 (C=O).

**Elementaranalyse:**C<sub>16</sub>H<sub>24</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>AuI

berechnet: 29.11 C, 3.66 H, 8.49 N

gefunden: 29.02 C, 3.56 H, 8.36 N

7.4.6.4 Synthese von (128a)<sub>2</sub>Gold(I)iodid (144a)

In einem 100 ml Schlenkkolben werden 230 mg (0.624 mmol) 4,5-Bis(ethoxycarbonyl)-1,3-dimethylimidazoliumiodid, 100 mg (0.312 mmol) (tht)AuCl und 77 mg (0.686 mmol) Kalium-*tert*-butanolat bei 0 °C in 20 ml Dichlormethan gerührt und über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Die Suspension wird über Celite filtriert und das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt. Anschließend wird das Rohprodukt in wenig Dichlormethan gelöst und durch Zugabe von Hexan gefällt, filtriert und mit Hexan gewaschen. Nach dem Trocknen im Hochvakuum bleibt ein weiß gefärbter Feststoff über.

Ausbeute: 250 mg (0.311 mmol), entsprechend 99%.

**<sup>1</sup>H-NMR (200 MHz in CDCl<sub>3</sub>):** δ = 1.36 (t, 12H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.1 Hz, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 4.13 (s, 12H, NCH<sub>3</sub>), 4.38 (q, 8H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.1 Hz, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (50 MHz in CDCl<sub>3</sub>):** δ = 13.94 (s, OCH<sub>2</sub>CHCH<sub>3</sub>), 38.59 (s, NCH<sub>3</sub>), 62.72 (s, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 127.70 (s, C=C), 158.43 (s, C=O), 188.53 (s, NCN) ppm.

**MS (MALDI):** m/z (Fragment, Intensität) = 677 (M<sup>+</sup>, 79%), 605 ([M-COOCH<sub>2</sub>H<sub>5</sub>], 34%).

**IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):** ν[cm<sup>-1</sup>] = 1732 (C=O).

**Elementaranalyse:**

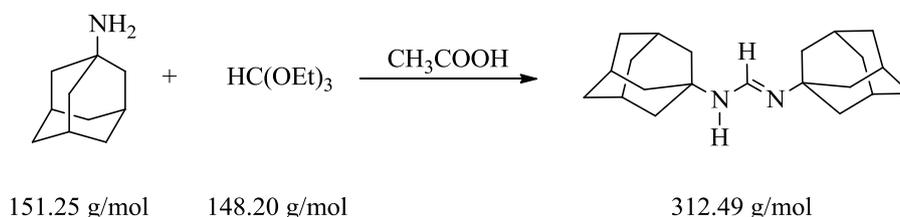
C<sub>22</sub>H<sub>32</sub>N<sub>4</sub>O<sub>8</sub>AuI

berechnet: 32.85 C, 4.01 H, 6.97 N

gefunden: 32.57 C, 4.06 H, 6.76 N

## 7.4.7 Darstellung sonstiger Verbindungen

### 7.4.7.1 Synthese von *N,N'*-Bis(1-adamantyl)formamidin (102e)



In einem 100 ml Schlenkkolben werden 1.88 g (12.43 mmol) 1-Adamantylamin in etwa 10 ml Triethylorthoformiat suspendiert. Dazu werden 710  $\mu\text{l}$  Essigsäure gegeben und die Suspension wird für etwa 4 Stunden zum Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur fällt ein weißer Feststoff aus. Durch Zugabe von 40 ml Hexan wird die Fällung vervollständigt und der Feststoff wird abfiltriert. Das Rohprodukt wird anschließend in Dichlormethan gelöst und mit 10 ml 2N NaOH ausgeschüttelt. Die wässrige Phase wird dreimal mit je 10 ml Dichlormethan gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet. Nach abfiltrieren des Natriumsulfats und entfernen des Lösungsmittels im Vakuum bleibt ein weißer Feststoff über.

Ausbeute: 1.17 g (3.73 mmol), entsprechend 60%.

**$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz in  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta = 1.64\text{-}1.70$  (m, 24H,  $\text{CH}_2$ ), 2.07 (s, 6H, CH), 7.60 (s, 1H, C2-H) ppm.

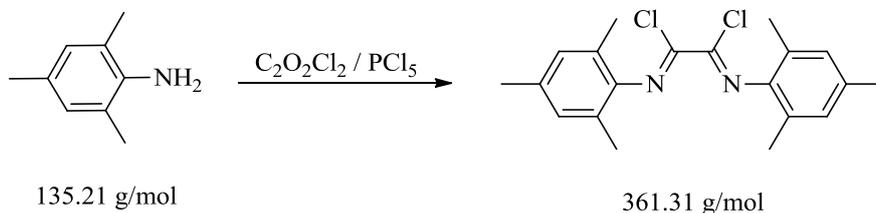
**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (126 MHz in  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta = 29.66$  (s,  $\underline{\text{C}}\text{H}_2$  Adamantyl), 36.43 (s,  $\underline{\text{C}}\text{H}$  Adamantyl), 44.50 (s,  $\underline{\text{C}}$  Adamantyl), 145.97 (s, NH- $\underline{\text{C}}\text{H}=\text{N}$ ) ppm.

**MS (EI):**  $m/z$  (Fragment, Intensität) = 312 ( $\text{M}^+$ , 90%).

**IR (ATR an ZnSe):**  $\nu[\text{cm}^{-1}] = 2898, 2844, 1653, 1089$ .

**Elementaranalyse:**  $\text{C}_{21}\text{H}_{32}\text{N}_2$



7.4.7.3 Synthese von *N,N'*-Dimesitylimidoyldichlorid (145)

In einem 250 ml Schlenkkolben werden 9.63 g (71.2 mmol) 2,4,6-Trimethylanilin in 60 ml Toluol gelöst und danach langsam 4.75 g (37.5 mmol) Oxalylchlorid hinzu gegeben und die entstehende Suspension wird für weitere 20 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Danach werden 15 g (72 mmol)  $\text{PCl}_5$  hinzu gegeben und so lange zum Rückfluss erhitzt, bis kein HCl mehr aus der Reaktionsapparatur entweicht. Danach wird das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt. Das Rohprodukt wird in Hexan suspendiert, filtriert und mit Hexan gewaschen. Nach dem Trocknen im Hochvakuum bleibt ein gelb gefärbter Feststoff über.

Ausbeute: 12.8 g (35.63 mmol), entsprechend 95%.

**$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz in  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta = 2.12$  (s, 12H,  $\text{CH}_3_{\text{Mes}}$ ), 2.32 (s, 6H,  $\text{CH}_3_{\text{Mes}}$ ), 6.94 (s, 4H,  $\text{CH}_{\text{Mes}}$ ) ppm.

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz in  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta = 17.66$  (s,  $\underline{\text{C}}\text{H}_3_{\text{Mes}}$ ), 20.84 (s,  $\underline{\text{C}}\text{H}_3_{\text{Mes}}$ ), 125.30 (s,  $\underline{\text{C}}\text{H}_{\text{Mes}}$ ), 126.68 (s,  $\underline{\text{C}}\text{H}_{\text{Mes}}$ ), 134.75 (s,  $\underline{\text{C}}_{\text{Mes}}$ ), 138.88 (s,  $\underline{\text{C}}=\text{N}$ ), 142.23 (s,  $\underline{\text{C}}_{\text{Mes}}$ ) ppm.

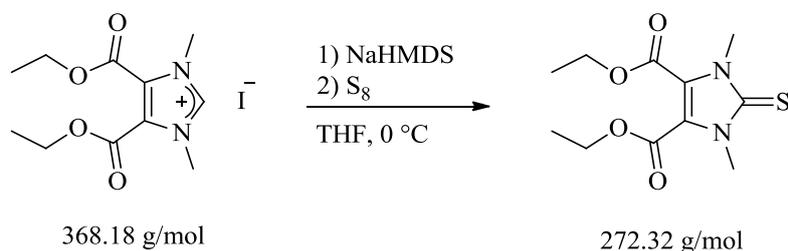
**MS (EI):**  $m/z$  (Fragment, Intensität) = 361 ( $\text{M}^+$ , 18%), 346 ( $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$ , 70%).

**Elementaranalyse:** $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{Cl}_2$ 

berechnet: 66.48 C, 6.14 H, 7.75 N

gefunden: 66.24 C, 6.25 H, 7.73 N

## 7.4.7.4 Synthese von 4,5-Bis-ethoxycarbonyl-1,3-dimethylimidazolin-2-thion (133)



In einem 100 ml Schlenkkolben werden 100 mg (0.272 mmol) 4,5-Bis-ethoxycarbonyl-1,3-dimethylimidazoliumiodid in 20 ml THF suspendiert und auf 0 °C gekühlt. In einem zweiten Schlenkkolben werden 145  $\mu\text{l}$  (0.285 mmol) Natriumbis(trimethylsilyl)amid in 2.5 ml THF verdünnt. Anschließend wird die Base langsam zur Reaktionslösung getropft wobei sich aus der Suspension eine gelbe klare Lösung bildet. Anschließend werden 100 mg (0.390 mmol) Schwefel hinzugegeben und das Eisbad wird entfernt. Es wird 60 Minuten bei Raumtemperatur gerührt, über Celite filtriert und das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt. Es bleibt ein gelb gefärbter Feststoff über.

Ausbeute: Die Ausbeute wurde nicht bestimmt, da sich das Rohprodukt bei säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel oder Aluminiumoxid zersetzt hat.

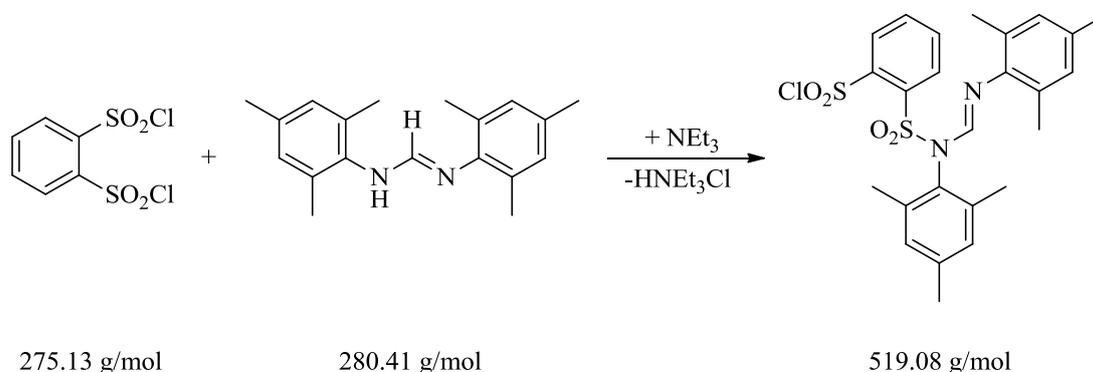
**$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz in THF- $d_8$ ):**  $\delta = 1.32$  (t, 6H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.1$  Hz,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 3.68 (s, 6H,  $\text{NCH}_3$ ), 4.433 (q, 4H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.1$  Hz,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ) ppm.

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz in THF- $d_8$ ):**  $\delta = 14.25$  (s,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 33.93 (s,  $\text{NCH}_3$ ), 62.68 (s,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 124.41 (s,  $\text{C}=\text{C}$ ), 159.5s (s,  $\text{C}=\text{O}$ ), 180.84 (s,  $\text{C}=\text{S}$ ) ppm.

**MS (EI):**  $m/z$  (Fragment, Intensität) = 272 ( $\text{M}^+$ , 95%).

**IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):**  $\nu[\text{cm}^{-1}] = 1728$  ( $\text{C}=\text{O}$ ), 1165 ( $\text{C}=\text{S}$ ).

7.4.7.5 2- $\{[N,N'$ -bis(2,4,6-trimethylphenyl)methan]sulfonyl}benzol-1-sulfonsäurechlorid (146)



In einem 100 ml Schlenkkolben werden 100 mg (0.363 mmol) Benzol-1,2-disulfonsäurechlorid in etwa 15 ml Chloroform gelöst und auf 0 °C gekühlt. In einem zweiten Schlenkkolben werden 102 mg (0.363 mmol) N,N'-bis(2,4,6-trimethylphenyl)formamidin und 51  $\mu\text{l}$  Triethylamin in etwa 15 ml Chloroform gelöst und auf 0 °C gekühlt. Danach wird das Säurechlorid langsam zur Formamidinlösung getropft und zwei Stunden bei 0 °C gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt und das Rohprodukt in etwa 5 ml THF suspendiert und über Celite filtriert. Nachdem das THF im Hochvakuum entfernt wurde, wird der Rückstand in wenig Dichlormethan aufgenommen und durch Zugabe von *n*-Hexan gefällt. Nach Filtration wird das Produkt mit wenig *n*-Hexan nachgewachsen und im Hochvakuum getrocknet. Es bleibt ein weißer Feststoff über.

Ausbeute: 186 mg (0.358 mmol), entsprechend 99%.

**$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz in  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta = 1.92$  (s, 6H,  $\text{CH}_3_{\text{Mes}}$ ), 2.04 (s, 6H,  $\text{CH}_3_{\text{Mes}}$ ), 2.22 (s, 3H,  $\text{CH}_3_{\text{Mes}}$ ), 2.27 (s, 3H,  $\text{CH}_3_{\text{Mes}}$ ), 6.78 (s, 2H,  $\text{CH}_{\text{Mes}}$ ), 6.88 (s, 2H,  $\text{CH}_{\text{Mes}}$ ), 7.72-7.77 (m, 1H, arom. H), 7.81-7.83 (m, 1H, arom. H), 7.85-7.91 (m, 1H, arom. H), 8.39-8.41 (m, 1H, arom. H), 8.53 (s, 1H, NCHN) ppm.

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz in  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta = 18.24, 18.68, 20.66, 21.11, 128.03, 128.26, 128.45, 129.96, 131.55, 132.49, 134.30, 135.32, 135.37, 136.82, 138.65, 139.59, 141.60, 145.42, 149.43$  ppm.

**MS (MALDI):** m/z (Fragment, Intensität) = 519 ( $M^+$ , 75%), 419 ( $[M-SO_2Cl]^+$ , 75%).

**Elementaranalyse:**

$C_{25}H_{27}N_2S_2O_4Cl$

berechnet: 57.85 C, 5.24 H, 5.40 N

gefunden: 57.55 C, 5.49 H, 5.31 N

## 7.5 Kristallstrukturdaten

### *Der Triazinyl-Palladiumkomplex 101a*

CCDC refcode	833625
Empirical formula	C <sub>39</sub> H <sub>30</sub> Cl <sub>3</sub> N <sub>3</sub> P <sub>2</sub> Pd
Formula weight	815.35
Temperature	291(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>C</i>
Unit cell dimensions	<i>a</i> = 26.1701(6) Å <i>α</i> = 90° <i>b</i> = 11.29530(10) Å <i>β</i> = 100.297(2)° <i>c</i> = 25.5013(6) Å <i>γ</i> = 90°
Volume	7416.8(3) Å <sup>3</sup>
Z	8
Density (calculated)	1.460 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.835 mm <sup>-1</sup>
F(000)	3296
Theta range for data collection	1.97 to 25.00°
Index ranges	-31 ≤ <i>h</i> ≤ 31, -13 ≤ <i>k</i> ≤ 11, -30 ≤ <i>l</i> ≤ 30
Reflections collected	54559
Independent reflections	13038 [ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0481]
Completeness to theta = 25.00°	99.8%
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	13038 / 0 / 865
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.094
Final R indices [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	<i>R</i> 1 = 0.0325, <i>wR</i> 2 = 0.0673
R indices (all data)	<i>R</i> 1 = 0.0359, <i>wR</i> 2 = 0.0685
Largest diff. peak and hole	0.404 and -0.390 e.Å <sup>-3</sup>

*Der Triazinyl-Palladiumkomplex 101b*

CCDC refcode	833624
Empirical formula	C <sub>51</sub> H <sub>40</sub> Cl N <sub>3</sub> P <sub>2</sub> Pd
Formula weight	898.65
Temperature	291(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	triclinic
Space group	<i>P</i> -1
Unit cell dimensions	$a = 9.3352(6)$ Å $\alpha = 97.069(8)^\circ$ $b = 11.2620(8)$ Å $\beta = 101.217(7)^\circ$ $c = 21.4646(14)$ Å $\gamma = 93.088^\circ$
Volume	2189.7(3) Å <sup>3</sup>
Z	2
Density (calculated)	1.363 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.596 mm <sup>-1</sup>
F(000)	920
Theta range for data collection	2.49 to 25.00°
Index ranges	-13 ≤ h ≤ 11, -13 ≤ k ≤ 13, -25 ≤ l ≤ 25
Reflections collected	28751
Independent reflections	7526 [R <sub>int</sub> = 0.0312]
Completeness to theta = 25.00°	97.6%
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	7529 / 0 / 523
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	0.978
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0241, wR2 = 0.0637
R indices (all data)	R1 = 0.0278, wR2 = 0.0647
Largest diff. peak and hole	0.572 and -0.202 e.Å <sup>-3</sup>

*Das Methoxidaddukt 104a*

CCDC refcode	855559
Empirical formula	C <sub>22</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Formula weight	366.45
Temperature	291(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	orthorhombic
Space group	<i>Pbcn</i>
Unit cell dimensions	$a = 15.3988(9)$ Å $\alpha = 90^\circ$ $b = 8.1980(4)$ Å $\beta = 90^\circ$ $c = 16.2972(10)$ Å $\gamma = 90^\circ$
Volume	2057.3(2) Å <sup>3</sup>
Z	4
Density (calculated)	1.183 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.079 mm <sup>-1</sup>
F(000)	784
Theta range for data collection	2.50 to 25.00°
Index ranges	-18 ≤ h ≤ 18, -9 ≤ k ≤ 9, -19 ≤ l ≤ 19
Reflections collected	7047
Independent reflections	1807 [R <sub>int</sub> = 0.0567]
Completeness to theta = 25.00°	99.7%
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	1807 / 0 / 136
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.067
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0482, wR2 = 0.1543
R indices (all data)	R1 = 0.0650, wR2 = 0.1610
Largest diff. peak and hole	0.148 and -0.155 e.Å <sup>-3</sup>

*Das Tetraamidoethylen 107*·CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

CCDC refcode	780386
Empirical formula	C <sub>43</sub> H <sub>46</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub>
Formula weight	753.74
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>
Unit cell dimensions	$a = 12.1086(3) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 29.7069(8) \text{ \AA}$ $\beta = 112.529(3)^\circ$ $c = 11.7746(3) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$
Volume	3912.21(17) Å <sup>3</sup>
Z	4
Density (calculated)	1.28 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.213 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1592
Theta range for data collection	5.10 to 25.00°
Index ranges	-14 ≤ h ≤ 14, -35 ≤ k ≤ 35, -13 ≤ l ≤ 13
Reflections collected	41679
Independent reflections	6824 [R <sub>int</sub> = 0.0457]
Completeness to theta = 25.00°	>99%
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	6824 / 0 / 478
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.11
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0651, wR2 = 0.1157
R indices (all data)	R1 = 0.1021, wR2 = 0.1231
Largest diff. peak and hole	0.676 and -0.731 e.Å <sup>-3</sup>

*Der Rhodiumkomplex 109a*

CCDC refcode	855562
Empirical formula	C <sub>29</sub> H <sub>34</sub> Cl Rh N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
Formula weight	580.94
Temperature	291(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>
Unit cell dimensions	<i>a</i> = 11.3659(7) Å <i>α</i> = 90° <i>b</i> = 15.1471(6) Å <i>β</i> = 98.205(7)° <i>c</i> = 15.9812(10) Å <i>γ</i> = 90°
Volume	2723(3) Å <sup>3</sup>
Z	4
Density (calculated)	1.417 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.753 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1200
Theta range for data collection	2.07 to 25.85°
Index ranges	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 13, -18 ≤ <i>k</i> ≤ 18, -19 ≤ <i>l</i> ≤ 19
Reflections collected	33034
Independent reflections	5262 [ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0403]
Completeness to theta = 25.85°	>99.9%
Refinement method	Full-matrix least-squares on <i>F</i> <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	5262 / 0 / 322
Goodness-of-fit on <i>F</i> <sup>2</sup>	1.002
Final <i>R</i> indices [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	<i>R</i> 1 = 0.0338, <i>wR</i> 2 = 0.0785
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> 1 = 0.0484, <i>wR</i> 2 = 0.0878
Largest diff. peak and hole	0.480 and -0.406 e.Å <sup>-3</sup>

*Der Iridiumkomplex 109b*

CCDC refcode	785111
Empirical formula	C <sub>29</sub> H <sub>34</sub> Cl Ir N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
Formula weight	670.25
Temperature	291(1) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>
Unit cell dimensions	$a = 11.379(2)$ Å $\alpha = 90^\circ$ $b = 15.204(2)$ Å $\beta = 98.18(3)^\circ$ $c = 15.915(4)$ Å $\gamma = 90^\circ$
Volume	2725.4(9) Å <sup>3</sup>
Z	4
Density (calculated)	1.633 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	5.025 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1328
Theta range for data collection	1.90 to 25.90°
Index ranges	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 13, -18 ≤ <i>k</i> ≤ 18, -19 ≤ <i>l</i> ≤ 19
Reflections collected	24828
Independent reflections	5321 [ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0928]
Completeness to theta = 26.09°	>98.3%
Refinement method	Full-matrix least-squares on <i>F</i> <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	5321 / 21 / 322
Goodness-of-fit on <i>F</i> <sup>2</sup>	1.046
Final <i>R</i> indices [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	<i>R</i> 1 = 0.0439, <i>wR</i> 2 = 0.0842
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> 1 = 0.0875, <i>wR</i> 2 = 0.0870
Largest diff. peak and hole	1.142 and -0.616 e.Å <sup>-3</sup>

*Das Selenaddukt 117*

CCDC refcode	855560
Empirical formula	C <sub>21</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Se
Formula weight	413.37
Temperature	291(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	orthorhombic
Space group	<i>Fdd2</i>
Unit cell dimensions	$a = 11.2248(5) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 32.4746(18) \text{ \AA}$ $\beta = 90^\circ$ $c = 11.1989(5) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$
Volume	4082.2(3) Å <sup>3</sup>
Z	8
Density (calculated)	1.345 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	1.856 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1696
Theta range for data collection	2.51 to 25.00°
Index ranges	-13 ≤ h ≤ 13, -38 ≤ k ≤ 38, -13 ≤ l ≤ 13
Reflections collected	12952
Independent reflections	1806 [R <sub>int</sub> = 0.0501]
Completeness to theta = 25.00°	99.9%
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	1806 / 1 / 122
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.067
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0482, wR2 = 0.1543
R indices (all data)	R1 = 0.0650, wR2 = 0.1610
Largest diff. peak and hole	0.148 and -0.155 e.Å <sup>-3</sup>

*Das Abbauprodukt* **121**·CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

CCDC refcode	855561
Empirical formula	C <sub>43</sub> H <sub>48</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>5</sub>
Formula weight	771.75
Temperature	291(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	orthorhombic
Space group	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>
Unit cell dimensions	<i>a</i> = 13.0623(4) Å <i>α</i> = 90° <i>b</i> = 16.4429(5) Å <i>β</i> = 90° <i>c</i> = 19.0786(7) Å <i>γ</i> = 90°
Volume	4097.7(2) Å <sup>3</sup>
Z	4
Density (calculated)	1.251 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.207 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1632
Theta range for data collection	1.99 to 25.00°
Index ranges	-15 ≤ <i>h</i> ≤ 15, -19 ≤ <i>k</i> ≤ 19, -22 ≤ <i>l</i> ≤ 22
Reflections collected	31131
Independent reflections	7203 [ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0941]
Completeness to theta = 25.00°	99.9%
Refinement method	Full-matrix least-squares on <i>F</i> <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	7203 / 0 / 499
Goodness-of-fit on <i>F</i> <sup>2</sup>	1.215
Final <i>R</i> indices [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	<i>R</i> 1 = 0.0691, <i>wR</i> 2 = 0.1297
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> 1 = 0.0779, <i>wR</i> 2 = 0.1328
Largest diff. peak and hole	0.170 and -0.449 e.Å <sup>-3</sup>

*Der Goldkomplex 144a*

CCDC refcode	
Empirical formula	$C_{22}H_{32}AuIN_4O_8$
Formula weight	804.39
Temperature	291(2) K
Wavelength	0.17073 Å
Crystal system	Triclinic
Space group	P -1
Unit cell dimensions	$a = 8.7536(6)$ Å $\alpha = 99.321(7)^\circ$ $b = 13.4965(8)$ Å $\beta = 90.002(8)^\circ$ $c = 18.9671$ Å $\gamma = 90.261(8)^\circ$
Volume	2211.2(2) Å <sup>3</sup>
Z	3
Density (calculated)	1.812 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	6.084 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1164
Theta range for data collection	2.02 to 25.00°
Index ranges	-10 ≤ h ≤ 10, -15 ≤ k ≤ 15, -22 ≤ l ≤ 22
Reflections collected	31947
Independent reflections	7655 [R <sub>int</sub> = 0.0576]
Completeness to theta = 25.00°	98.2%
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	7655 / 0 / 522
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.211
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0438, wR2 = 0.0693
R indices (all data)	R1 = 0.0854, wR2 = 0.0711
Largest diff. peak and hole	1.510 and -1.179 e.Å <sup>-3</sup>

## 8 Literaturverzeichnis

- [1] N. Armaroli, V. Belzani, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 52.
- [2] D. Wöhrle, O. R. Hild, *Chem. unserer Zeit* **2010**, *44*, 174.
- [3] H. Zobelein, *Chem. unserer Zeit* **1992**, *26*, 27.
- [4] L. Jaenicke, *Chem. unserer Zeit* **2010**, *44*, 6.
- [5] R. A. Sheldon, I. Arends, U. Hanefeld, *Green Chemistry and Catalysis*, Wiley-VCH, Weinheim, **2007**.
- [6] B. Cornils, W. A. Hermann, *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*, 2nd ed., Wiley-VCH, Weinheim, **2002**.
- [7] E. Riedel, *Anorganische Chemie, Vol. 6*, de Gruyter, Berlin, **2004**.
- [8] X.-F. Wu, P. Anbarasan, H. Neumann, M. Beller, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 9231.
- [9] A. J. Arduengo, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361.
- [10] S. Díez-González, N. Marion, S. P. Nolan, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3612.
- [11] D. Enders, O. Niemeier, A. Henseler, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 5606.
- [12] D. Bourissou, O. Guerret, F. P. Gabbaï, G. Bertrand, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 39.
- [13] F. E. Hahn, M. C. Jahnke, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3166.
- [14] T. Dröge, F. Glorius, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 7094.
- [15] L. Benhamou, E. Chardon, G. Lavigne, S. Bellemin-Laponnaz, V. César, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 2705.
- [16] W. A. Hermann, K. Öfele, M. Elison, F. E. Kühn, P. W. Roesky, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *480*, C7.
- [17] P. L. Arnold, F. G. N. Cloke, T. Geldbach, P. B. Hitchcock, *Organometallics* **1999**, *18*.
- [18] A. J. Arduengo, S. F. Gamper, P. J. Terreros, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4391.
- [19] W. A. Hermann, M. Elison, J. Fischer, C. Köcher, G. R. J. Artus, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 772.
- [20] W. A. Hermann, M. Elison, J. Fischer, C. Köcher, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 772.
- [21] N. Kuhn, A. Al-Sheikh, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 829.
- [22] H. Schumann, J. Gottfriedsen, M. Glanz, S. Dechert, J. Demtschuk, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 588.

- [23] W. A. Hermann, O. Runte, G. R. J. Artus, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *501*, C9.
- [24] W. A. Hermann, C. Köcher, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2256.
- [25] K. Öfele, C. G. Kreiter, *Chem. Ber.* **1972**, *105*, 529.
- [26] W. A. Hermann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1290.
- [27] K. Öfele, M. Z. Herberhold, *Z. Naturforsch.* **1973**, *28b*, 306.
- [28] C. Boehme, G. Frenking, *Organometallics* **1998**, *17*, 5801.
- [29] M.-T. Lee, C.-H. Hu, *Organometallics* **2003**, *23*, 976.
- [30] C. Heinemann, T. Müller, Y. Apeloig, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2023.
- [31] A. J. Arduengo, H. V. R. Dias, D. A. Dixon, R. L. Harlow, W. T. Klooster, T. F. Koetzle, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6812.
- [32] C. Boehme, G. Frenking, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2039.
- [33] J. C. Green, B. J. Herbert, *Dalton Trans.* **2005**, 1214.
- [34] J. C. Green, R. G. Scurr, P. L. Arnold, F. Geoffrey, N. Cloke, *Chem. Commun.* **1997**, 1963.
- [35] J. C. Green, B. J. Herber, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2005**, 1214.
- [36] M. Srebro, A. Michalak, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 5361.
- [37] M. Driess, S. Yao, M. Brym, C. v. Wüllen, D. Lentz, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *30*, 9628.
- [38] M. Driess, S. Yao, M. Brym, C. v. Wüllen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 6730.
- [39] B. Hildebrandt, G. Reiß, C. Ganter, *J. Organomet. Chem.* **2010**, *695*, 474.
- [40] S. Wolf, H. Plenio, *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 1487.
- [41] D. M. Khramov, V. M. Lynch, C. W. Bielawski, *Organometallics* **2007**, *26*, 6042.
- [42] M. D. Sanderson, J. W. Kamplain, C. W. Bielawski, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 16514.
- [43] E. O. Fischer, A. Maasböl, *Angew. Chem.* **1964**, *76*, 645.
- [44] K. Öfele, *J. Organomet. Chem.* **1968**, *12*, 42.
- [45] H. W. Schönherr, H.-W. Wanzlick, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1970**, *731*, 176.
- [46] H.-W. Wanzlick, J.-H. Schönherr, *Angew. Chem.* **1968**, *80*, 154.
- [47] H.-W. Wanzlick, E. Schikora, *Angew. Chem.* **1960**, *72*, 494.
- [48] D. M. Lemal, R. A. Lovald, K. I. Kawano, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 2518.
- [49] M. F. Lappert, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *358*, 185.
- [50] D. J. Cardin, B. Cetinkaya, E. Cetinkaya, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 514.

- [51] A. J. Arduengo, J. R. Goerlich, W. J. Marshall, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11027.
- [52] A. J. Arduengo, H. V. R. Dias, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5530.
- [53] W. A. Hermann, M. Denk, J. Behm, W. Scherer, F. R. Klingan, H. Bock, B. Solouki, M. Wagner, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1489.
- [54] M. Denk, R. Lennon, R. Hayashi, R. West, A. V. Belyakov, H. P. Verne, A. Haaland, M. Wagner, N. Metzler, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2691.
- [55] B. Gehrhus, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, J. Heinicke, R. Boese, D. Bläser, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *521*, 211.
- [56] R. W. Alder, P. R. Allen, M. Murray, A. G. Orpen, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1211.
- [57] E. Iwamoto, K. Hirai, H. Tomoika, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 14664.
- [58] H. Itakura, H. Tomioka, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 2995.
- [59] W. Kirmse, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 2165.
- [60] L. Cavallo, A. Correa, C. Costabile, H. Jacobsen, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 5407.
- [61] A. Poater, F. Ragone, S. Giudice, C. Costabile, R. Dorta, S. P. Nolan, L. Cavallo, *Organometallics* **2008**, *27*, 2679.
- [62] R. Hoffmann, G. D. Zeiss, G. W. V. Dine, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 1485.
- [63] Y. Canac, M. Soleilhavoup, S. Conejero, G. Bertrand, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 3857.
- [64] G. Bertrand, R. Reed, *Coord. Chem. Rev.* **1994**, *137*, 323.
- [65] G. D. Frey, V. Lavallo, B. Donnadiou, W. W. Schoeller, G. Bertrand, *Science* **2007**, *316*, 439.
- [66] R. W. Alder, P. R. Allen, M. Murray, A. G. Orpen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, *35*, 1121.
- [67] R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 6796.
- [68] E. Riedel, *Moderne Anorganische Chemie 2. Auflage*, de Gruyter, Berlin, **2003**.
- [69] D. Enders, K. Breuer, G. Raabe, J. Runsink, J. H. Teles, J.-P. Melder, K. Ebel, S. Brode, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1119.
- [70] W. A. Hermann, M. Elison, J. Fischer, C. Köcher, G. R. K. Artus, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2602.
- [71] W. A. Hermann, C.-P. Reisiger, M. Spiegler, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *557*, 93.
- [72] W. A. Hermann, C. Köcher, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *532*, 261.
- [73] H. M. J. Wang, I. J. B. Lin, *Organometallics* **1998**, *17*, 972.

- [74] I. J. B. Lin, C. S. Vasam, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 642.
- [75] N. Kuhn, T. Kratz, *Synthesis* **1993**, 561.
- [76] D. Kremzow, G. Seidel, C. W. Lehmann, A. Fürstner, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 1833.
- [77] A. Fürstner, G. Seidel, D. Kremzow, C. W. Lehmann, *Organometallics* **2003**, *22*, 907.
- [78] S. Díez-González, S. P. Nolan, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 874.
- [79] E. A. B. Kantchev, C. J. O'Brien, M. G. Organ, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2768.
- [80] L. Cavallo, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 8965.
- [81] C. A. Tolman, *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 313.
- [82] C. A. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 2953.
- [83] A. Poater, B. Cosenza, A. Correa, S. Giudice, F. Ragone, V. Scarano, L. Cavallo, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 1759.
- [84] A. C. Hillier, W. J. Sommer, B. S. Yong, J. L. Petersen, L. Cavallo, S. P. Nolan, *Organometallics* **2003**, *22*, 4322.
- [85] J. A. Cabeza, I. D. Río, D. Miguel, E. Pérez-Carreno, M. G. Sánchez-Vega, *Organometallics* **2008**, *27*, 211.
- [86] W. Strohmeier, F. J. Müller, *Chem. Ber.* **1967**, *100*, 2812.
- [87] G. Bouquet, A. Loutellier, M. Bigorgne, *J. Mol. Struct.* **1968**, *1*, 211.
- [88] R. A. 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.
- [89] A. R. Chianese, X. Li, M. C. Janzen, J. W. Faller, R. H. Crabtree, *Organometallics* **2003**, *22*, 1663.
- [90] D. G. Gusev, *Organometallics* **2009**, *28*, 763.
- [91] R. Tonner, G. Frenking, *Organometallics* **2009**, *28*, 3901.
- [92] A. B. P. Lever, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 1271.
- [93] A. B. P. Lever, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 1980.
- [94] L. Perrin, E. Clot, O. Eisenstein, J. Loch, R. H. Crabtree, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 5806.
- [95] H. V. Huynh, Y. Han, R. Jothibas, J. A. Yang, *Organometallics* **2009**, *28*, 5395.
- [96] V. P. W. Böhm, C. W. K. Gstöttmayr, T. Wesamp, W. A. Hermann, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *595*, 186.
- [97] C. W. K. Gstöttmayr, V. P. W. Böhm, E. Herdtweck, M. Grosche, W. A. Hermann, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1421.
- [98] G. Altenhoff, R. Goddard, C. W. Lehmann, F. Glorius, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 3818.

- [99] G. Altenhoff, R. Goddard, C. W. Lehmann, F. Glorius, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 15195.
- [100] D. S. McGuinness, K. J. Cavell, *Organometallics* **2000**, *19*, 741.
- [101] D. S. McGuinness, K. J. Cavell, B. W. Skelton, A. H. White, *Organometallics* **1999**, *18*, 1596.
- [102] A. C. Hillier, G. A. Grasa, M. S. Viciu, H. M. Lee, C. Yang, S. P. Nolan, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *653*, 69.
- [103] M. Eckhardt, G. C. Fu, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 13642.
- [104] C. L. Yang, S. P. Nolan, *Organometallics* **2002**, *91*, 1020.
- [105] J. Y. Zeng, M. H. Hsieh, H. M. Lee, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 5662.
- [106] W. Baratta, J. Schätz, E. Herdtweck, W. A. Hermann, P. Rigo, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 5570.
- [107] J. W. Sprengers, J. Wassenaar, N. D. Clement, K. J. Cavell, C. J. Elsevier, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 2062.
- [108] T. W. Funk, J. M. Berlin, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1840.
- [109] M. S. Sanford, M. Ulman, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 749.
- [110] J. Huang, E. D. Stevens, S. P. Nolan, J. L. Petersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 2674.
- [111] A. Fürstner, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3140.
- [112] M. Scholl, S. Ding, C. W. Lee, R. H. Grubbs, *Org. Lett.* **1999**, *1*, 953.
- [113] P. Schwab, R. H. Grubbs, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 100.
- [114] R. H. Grubbs, *Handbook of Metathesis*, Wiley-VCH, Weinheim, **2003**.
- [115] D. Enders, T. Balenstiefer, *Acc. Chem. Res.* **2004**, 534.
- [116] M. Christmann, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 2688.
- [117] D. Seebach, *Angew. Chem.* **1979**, *91*, 259.
- [118] Y. Suzuki, K. Yamauchi, K. Muramatsu, M. Sato, *Chem. Commun.* **2004**, 2770.
- [119] T. Kano, K. Sasaki, K. Maruoka, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 1347.
- [120] N. Marion, S. Díez-González, S. P. Nolan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2988.
- [121] E. F. Connor, G. W. Nyce, M. Myers, A. Mock, J. L. Hedrick, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 914.
- [122] G. W. Nyce, T. Glauser, E. F. Connor, A. Mock, R. W. Waymouth, J. L. Hedrick, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 3046.
- [123] A. Grossmann, D. Enders, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 320.
- [124] N. Fröhlich, U. Pidun, M. Stahl, G. Frenking, *Organometallics* **1997**, *16*, 442.

- [125] M.-T. Lee, C.-H. Hu, *Organometallics* **2004**, *23*, 976.
- [126] W. A. Hermann, C. Köcher, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *36*, 2162.
- [127] D. Nemcsok, K. Wichmann, G. Frenking, *Organometallics* **2004**, *23*, 3640.
- [128] X. Hu, I. Castro-Rodriguez, K. Olsen, K. Meyer, *Organometallics* **2004**, *23*, 755.
- [129] H. Jacobsen, A. Correa, A. Poater, C. Costabile, L. Cavallo, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 687.
- [130] M. J. Clarke, H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 1397.
- [131] C. D. Abernethy, G. M. Codd, M. D. Spicer, M. K. Taylor, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 1128.
- [132] J. Kapp, C. Schade, A. M. El-Nahasa, P. v. R. Schleyer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, *35*, 2236.
- [133] P. Shukla, J. A. Johnson, D. Vidovic, A. H. Cowley, C. D. Abernethy, *Chem. Commun.* **2004**, 360.
- [134] P. L. Arnold, S. Zlatogorsky, N. A. Jones, C. D. Carmichael, S. T. Liddle, A. J. Blake, C. Wilson, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 9042.
- [135] R. Dorta, E. D. Stevens, S. P. Nolan, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 5054.
- [136] N. M. Scott, R. Dorta, E. D. Stevens, A. Correa, L. Cavallo, S. P. Nolan, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 3516.
- [137] S. Saravanakumar, A. I. Oprea, M. K. Kindermann, P. G. Jones, J. Heinicke, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 3143.
- [138] S. Saravanakumar, M. K. Kindermann, J. Heinicke, M. Köckerling, *Chem. Commun.* **2006**, 640.
- [139] P. L. Arnold, S. A. Mungur, A. J. Blake, C. Wilson, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 5981.
- [140] P. L. Arnold, S. T. Liddle, *Chem. Commun.* **2006**, 3959.
- [141] P. L. Arnold, I. J. Casely, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3599.
- [142] W. J. Oldham, S. M. Oldham, B. L. Scott, K. D. Abney, W. H. Smith, D. A. Costa, *Chem. Commun.* **2001**.
- [143] H. Nakai, X. Hu, L. N. Zakharov, A. L. Rheingold, K. Meyer, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 855.
- [144] J. C. Garrison, R. S. Simons, W. G. Kofron, C. A. Tessier, W. J. Youngs, *Chem. Commun.* **2001**, 1780.
- [145] A. A. D. Tulloch, A. A. Danopoulos, S. Kleinhenz, M. E. Light, M. B. Hursthouse, G. Eastham, *Organometallics* **2001**, *20*, 2027.

- [146] X. Hu, Y. Tang, P. Gantzel, K. Meyer, *Organometallics* **2003**, *22*, 612.
- [147] M. Alcarazo, T. Stork, A. Anoop, W. Thiel, A. Fürstner, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 2596.
- [148] D. M. Khramov, E. L. Rosen, J. A. V. Er, P. D. Vu, V. M. Lynch, C. W. Bielawski, *Tetrahedron* **2008**, *64*, 6853.
- [149] S. Leuthäuser, D. Schwarz, H. Plenio, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 7195.
- [150] L. Mercks, G. Labat, A. Neels, A. Ehlers, M. Albrecht, *Organometallics* **2006**, *25*, 5648.
- [151] H. Jacobsen, A. Correa, C. Costabile, L. Cavallo, *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 4350.
- [152] U. Radius, F. M. Bickelhaupt, *Organometallics* **2008**, *27*, 3410.
- [153] V. César, N. Lugan, G. Lavigne, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *1230*, 11286.
- [154] D. M. Heinekey, A. Lledos, J. M. Lluch, *Chem. Soc. Rev.* **2004**, *33*, 175.
- [155] R. H. Crabtree, *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23*, 95.
- [156] G. J. Kubas, *Acc. Chem. Res.* **1988**, *21*, 120.
- [157] G. S. McGrade, G. Guilera, *Chem. Soc. Rev.* **2003**, *32*, 383.
- [158] U. Siemeling, *Aust. J. Chem.* **2011**, *64*, 1109.
- [159] M. Braun, W. Frank, G. J. Reiss, C. Ganter, *Organometallics* **2010**, *29*, 4418.
- [160] M. Braun, W. Frank, C. Ganter, *Organometallics* **2012**, *31*, 1927.
- [161] A. T. Biju, K. Hirano, R. Fröhlich, F. Glorius, *Chem. Asian J.* **2009**, *4*, 1786.
- [162] L. Benhamou, V. César, H. Gornitzka, N. Lugan, G. Lavigne, *Chem. Commun.* **2009**, 4720.
- [163] L. Benhamou, N. Vujkovic, V. César, H. Gornitzka, N. Lugan, G. Lavigne, *Organometallics* **2010**, *29*, 2616.
- [164] V. César, J.-C. Tourneux, N. Vujkovic, R. Brousses, N. Lugan, G. Lavigne, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 2349.
- [165] T. W. Hudnall, C. W. Bielawski, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 16039.
- [166] V. César, N. Lugan, G. Lavigne, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 361.
- [167] V. César, N. Lugan, G. Lavigne, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 11432.
- [168] E. A. Barsa, R. Richter, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 4483.
- [169] T. W. Hudnall, J. P. Moerdyk, C. W. Bielawski, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 4288.
- [170] M. G. Hobbs, C. J. Knapp, P. T. Welsh, J. Borau-Garcia, T. Ziegler, R. Roesler, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 14520.
- [171] T. W. Hudnall, A. G. Tennyson, C. W. Bielawski, *Organometallics* **2010**, *29*, 4569.

- [172] N. Vujkovic, V. César, N. Lugan, G. Lavigne, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 13151.
- [173] M. G. Hobbs, T. D. Forster, J. Borau-Garcia, C. J. Knapp, H. M. Tuononen, R. Roesler, *New. J. Chem.* **2010**, *34*, 1295.
- [174] T. W. Hudnall, E. J. Moorhead, D. G. Gusev, C. W. Bielawski, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 2763.
- [175] J. P. Moerdyk, C. W. Bielawski, *Nature Chem.* **2012**, *4*, 275.
- [176] J. P. Moerdyk, C. W. Bielawski, *Organometallics* **2011**, *30*, 2278.
- [177] C. Grundmann, *Angew. Chem.* **1963**, *74*, 393.
- [178] P. Gamez, J. Reedijk, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 29.
- [179] T. J. Mooiboek, P. Gamez, *Inorg. Chim. Acta* **2007**, *360*, 381.
- [180] P. d. Hoog, P. Gamez, I. Mutikainen, U. Turpeinen, J. Reedijk, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *34*, 5815.
- [181] H. Henneberger, M. Wagner, *Ciba-Geigy Corporation Ardsley N.Y.* **1995**, United States Patent: 5438138.
- [182] L. Hintermann, M. Wagner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 8246.
- [183] J. Cooke, M. Green, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc. (A)* **1968**, 173.
- [184] J. Dalton, I. Paul, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc. (A)* **1968**, 1212.
- [185] G. A. Artamkina, A. Y. Mil'chenko, I. P. Beletskaya, O. A. Reutov, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *311*, 199.
- [186] I. P. Beletskaya, G. A. Artamkina, A. Y. Mil'chenko, P. K. Saazonov, M. M. Shtern, *J. Phys. Org. Chem.* **1996**, *9*, 319.
- [187] G. Cometti, A. D. Vosel, F. Francalanci, R. Santi, S. P. A. Enichem, *Eur. Pat. Appl.* **1994**, EP 601662.
- [188] Z. Peng, B. A. Haag, P. Knochel, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 5398.
- [189] G. Zhu, K. Pang, G. Parkin, *Inorg. Chim. Acta* **2008**, *361*, 3221.
- [190] I. M. Piglosiewicz, S. Kraft, R. Beckhaus, D. Haase, W. Saak, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 938.
- [191] A. K. Guha, C. Das, A. K. Puhkan, *J. Organomet. Chem.* **2011**, *696*, 586.
- [192] M. Braun, W. Frank, C. Ganter, *J. Organomet. Chem.* **2011**, *696*, 3580.
- [193] D. A. Redfield, J. H. Nelson, L. W. Cary, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1974**, *10*, 727.
- [194] S. K. Schneider, P. Roembke, G. R. Julius, H. G. Raubenheimer, W. A. Hermann, *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *123*, 1862.
- [195] E. Stander-Grobler, O. Schuster, G. Heydenrych, S. Cronje, E. Tosh, M. Albrecht, G. Frenking, H. G. Raubenheimer, *Organometallics* **2010**, *29*, 5821.

- [196] J. P. Flemming, M. C. Pilon, O. Y. Borbulevitch, M. Y. Antipin, V. V. Grushin, *Inorg. Chim. Acta* **1998**, 280, 87.
- [197] A. Steffen, M. I. Sladek, T. Braun, B. Neumann, H.-G. Stammer, *Organometallics* **2005**, 24, 4057.
- [198] J. Vicente, J.-A. Abad, B. Rink, F.-S. Hernández, M. C. R. d. Arellano, *Organometallics* **1997**, 16, 5269.
- [199] G.-H. Lee, H.-F. Wang, *Acta Crystallogr.* **2010**, E66, m1345.
- [200] T. Kashiwabara, M. Tanaka, *Organometallics* **2006**, 25, 4648.
- [201] K.-H. Yih, G.-H. Lee, *J. Chin. Chem. Soc.* **2008**, 55, 109.
- [202] A. Ružička, J. Ottis, J. Jaloý, *Acta Crystallogr.* **2007**, E63, o4704.
- [203] S. Csihony, D. A. Culkin, A. C. Sentman, A. P. Dove, R. M. Waymouth, J. L. Hedrick, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 9079.
- [204] P. B. Hitchcock, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1979**, 1314.
- [205] E. Çetinkaya, P. B. Hitchcock, H. A. Jasmin, M. F. Lappert, K. Spyropoulos, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1992**, 561.
- [206] E. Çetinkaya, P. B. Hitchcock, H. Küçükbay, M. F. Lappert, S. Al-Juaid, *J. Organomet. Chem.* **1994**, 481, 89.
- [207] M. K. Denk, A. Thadani, K. Hatano, A. J. Lough, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, 36, 2607.
- [208] F. E. Hahn, L. Wittenbecher, R. Boese, D. Bläser, *Chem. Eur. J.* **1999**, 5, 1931.
- [209] F. E. Hahn, L. Wittenbecher, D. L. Van, R. Fröhlich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 541.
- [210] X. Luan, R. Mariz, M. Gatti, C. Costabile, A. Poater, L. Cavallo, A. Linden, R. Dorta, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 6848.
- [211] J. W. Kamplain, V. M. Lynch, C. W. Bielawski, *Org. Lett.* **2007**, 9, 5401.
- [212] L. Delaude, A. Demonceau, J. Wousters, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 1882.
- [213] L. Delaude, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 1681.
- [214] W. Krasuski, D. Nikolaus, M. Regitz, *Liebigs Ann. Chem.* **1982**, 1451.
- [215] C. Käßlinger, R. Beckert, W. Günther, H. Görls, *Liebigs Ann./Recl.* **1997**, 617.
- [216] B. Hildebrandt, *unveröffentlichte Arbeiten.*
- [217] T. A. Taton, P. Chen, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 1098.
- [218] E. V. Rosen, C. D. Varmado, A. G. Tennyson, D. M. Khramov, J. W. Kamplain, D. H. Sung, P. T. Cresswell, V. M. Lynch, C. W. Bielawski, *Organometallics* **2009**, 28, 6695.

- [219] N. Kuhn, G. Henkel, T. Z. Kratz, *Z. Naturforsch.* **1993**, *48b*, 973.
- [220] D. J. Williams, M. R. Fawcett-Brown, R. R. Raye, D. VanDerveer, T. P. Yong, R. L. Jones, K. L. Bergbauer, *Heteroat. Chem.* **1993**, *4*, 409.
- [221] A. Aydin, H. Soylu, H. Küçükbay, M. Akkurt, F. Ercan, *Z. Kristallogr.* **1999**, *214*, 295.
- [222] N. Kuhn, G. Henkel, T. Kratz, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 2047.
- [223] M. Arca, F. Demartin, F. A. Devillanova, F. Isaia, F. Lelj, V. Lippolis, G. Verani, *Can. J. Chem.* **2000**, *78*, 1147.
- [224] I. Kownacki, M. Kubicki, K. Szubert, B. J. Marciniak, *J. Organomet. Chem.* **2008**, *693*, 321.
- [225] A. R. Chianese, A. Mo, D. Datta, *Organometallics* **2009**, *28*, 465.
- [226] P. A. Evans, E. W. Baum, A. N. Fazal, M. Pink, *Chem. Commun.* **2005**, 202.
- [227] M. Iglesias, D. J. Beeststra, A. Stasch, P. N. Horton, M. B. Hursthouse, S. J. Coles, K. J. Cavell, A. Dervisi, I. A. Fallis, *Organometallics* **2007**, *26*, 4800.
- [228] C. D. Abernethy, A. H. Cowley, R. A. Jones, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *596*, 3.
- [229] R. A. Kelly, N. M. Scott, S. Díez-González, E. D. Stevens, S. P. Nolan, *Organometallics* **2005**, *24*, 3442.
- [230] W. Buchowicz, A. Koziół, L. B. Jerzykiewicz, T. Lis, S. Pasynkiewicz, A. Pęcherzewska, A. Pietrzykowski, *J. Mol. Catal.* **2006**, *257*, 118.
- [231] U. Siemeling, C. Färber, C. Bruhn, M. Leibold, D. Selent, W. Baumann, M. v. Hopffgarten, C. Goedecke, G. Frenking, *Chem. Sci.* **2010**, *1*, 697.
- [232] U. Siemeling, C. Färber, M. Leibold, C. Bruhn, P. Mücke, R. F. Winter, B. Sarkar, M. v. Hopffgarten, G. Frenking, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 4607.
- [233] B. Piotrkowska, M. Gdaniec, M. J. Milewska, T. Połośki, *CrystEngComm.* **2007**, *9*, 868.
- [234] B. Hildebrandt, W. Frank, C. Ganter, *Organometallics* **2011**, *30*, 3483.
- [235] K. Hara, Y. Kanamori, M. Sawamura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2006**, *79*, 1781.
- [236] J. F. O'Connell, J. Parquette, W. E. Yelle, W. Wang, H. Rapoport, *Synthesis* **1988**, *10*, 767.
- [237] M. P. Hay, W. R. Wilson, W. A. Denny, *Tetrahedron* **2000**, *56*, 645.
- [238] P. Buchgraber, L. Toupet, V. Guerchais, *Organometallics* **2003**, *22*, 5144.
- [239] V. J. Catalano, M. A. Malwitz, A. O. Etogo, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 5714.
- [240] L. Mohlmann, O. F. Wendt, M. T. Johnson, *Acta Crystallogr.* **2011**, *67*, m719.
- [241] A. Almassy, C. E. Nagy, A. C. Benyei, F. Joo, *Organometallics* **2010**, *29*, 2484.

- [242] S. Gaillard, J. Bosson, R. S. Ramon, P. Nun, A. M. Z. Slawin, S. P. Nolan, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 13729.
- [243] T. J. Siciliano, M. C. Deblock, K. M. Hindi, S. Durmus, M. J. Panzner, C. A. Tessier, W. J. Youngs, *J. Organomet. Chem.* **2011**, *696*, 1066.
- [244] P. C. Kunz, C. Wetzel, S. Kogel, M. U. Kassack, B. Spingler, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 35.
- [245] C. Hirtenlehner, C. Krims, J. Holbling, M. List, M. Zabel, M. Fleck, R. J. F. Berger, W. Schoefberger, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 9899.
- [246] G. Laus, K. Wurst, V. Kahlenberg, H. Kopacka, C. Kreutz, H. Schottenberger, *Z. Naturforsch.* **2010**, *65*, 776.
- [247] P. C. Kunz, *unveröffentlichte Arbeiten*.
- [248] C. A. Urbina-Blanco, X. Bantreil, H. Clavier, A. M. Z. Slawin, S. P. Nolan, *Beilstein J. Org. Chem.* **2010**, *6*, 1120.
- [249] K. M. Kuhn, R. H. Grubbs, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 2075.
- [250] E. Dabrowska, A. Burzynska, A. Mucha, E. Matczak-Jon, W. Sawka-Dobrowolska, L. Berlicki, P. Kafarski, *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 3806.
- [251] G. Giordiano, R. H. Crabtree, *Inorg. Synth.* **1990**, *28*, 88.
- [252] D. R. Coulson, *Inorg. Synth.* **1972**, *13*, 121.
- [253] R. Uson, A. Laguna, M. Laguna, *Inorg. Synth.* **1989**, *26*, 2077.
- [254] R. B. King, M. B. Bisnette, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 1267.
- [255] K. J. Bouck, P. G. Rasmussen, *Macromolecules* **1993**, *26*, 2077.

## 9 Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich eidesstattlich, dass ich die vorgelegte Dissertation selbst und ohne unerlaubte Hilfe angefertigt habe und dass ich diese in der jetzigen oder einer ähnlichen Form noch keiner anderen Fakultät eingereicht habe. Ich habe bislang keine erfolglosen Promotionsversuche unternommen.

MARKUS BRAUN

---

Ort, Datum

Unterschrift



