



**Beiträge zur Chemie funktionalisierter  
N-Heterocyclischer Carbene  
mit Chinazolin als Grundbaustein**

Inaugural-Dissertation

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

vorgelegt von

**Michaela Wahl**

aus Ratingen

*Düsseldorf, Oktober 2015*



aus dem Institut für Anorganische und Strukturchemie I  
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: 08.12.2015



Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von August 2012 bis Oktober 2015 am Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie I, Abteilung für Metallorganische Chemie, der Heinrich-Heine Universität Düsseldorf im Arbeitskreis von Prof. Dr. Christian Ganter angefertigt.



## **Eidesstattliche Erklärung**

Ich versichere an Eides statt, dass die Dissertation von mir selbstständig und ohne unzulässige fremde Hilfe unter der Beachtung der „Grundsätze zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis“ an der Heinrich-Heine Universität Düsseldorf erstellt worden ist.

Die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht. Die Dissertation wurde in der vorgelegten oder in ähnlicher Form noch bei keiner anderen Prüfungsbehörde eingereicht.

Es wurden keine früheren erfolglosen Promotionsversuche unternommen.

---

Ort, Datum

---

Unterschrift



*Für meine Familie*



## Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Christian Ganter für die herzliche Aufnahme in sein Team und das interessante Thema dieser Arbeit. Für das angenehme Arbeitsklima, für die stete Ansprechbarkeit und für die konstruktive Hilfe bei Problemen, sowie für die ausgezeichnete Begleitung während meiner Arbeit möchte ich ihm ebenfalls danken.

Des Weiteren danke ich Herrn Prof. Dr. Thomas. J.J. Müller ganz herzlich für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Herrn Prof. Dr. C. Janiak danke ich für die Aufnahme in das Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie I. Allen Institutsmitgliedern danke ich für die freundliche Atmosphäre und eine immer bestehende Hilfsbereitschaft.

Im Besonderen möchte ich mich bei allen **aktuellen** und ehemaligen Mitgliedern des Arbeitskreises für die tolle Arbeitsatmosphäre in den Laboratorien und Büros, für ihre stete Hilfsbereitschaft, für zahlreiche anregende Diskussionen zu fachlichen und privaten Themen, und für die unterhaltsamen gemeinsamen Aktivitäten außerhalb der Universität bedanken: **Sebastian Appel**, Sophia Boden, Dr. Markus Braun, Peter Brüggemann, **Hannes Buhl**, Janina Diekmann, Jan Engelhardt, Dr. Julia Faßbender, Philipp Held, Dr. Björn Hildebrandt, Torsten Hölzel, **Markus Jonek**, Michael Kissener, Patrick Konietzny, **Linda Kronenberg**, **Annika Liske**, Dr. Abdelaziz Makhloufi, Jennifer Nau, Philipp Rech, Kai Ries, Arne Rittich, Chantal Siemes, Marta Swiatek, **Kathrin Verlinden**, Lars Wallbaum.

Herrn Dr. Abdelaziz Makhloufi danke ich zusätzlich für zahlreiche Anregungen zu verschiedenen Experimenten und Herrn Sebastian Appel und Herrn Markus Jonek für ihre Unterstützung und Beratung bei den Einkristallstrukturanalysen.

Ein weiterer Dank gilt meinem Bachelorstudenten Herrn Michael Kissener für seine geleistete Arbeit innerhalb unseres gemeinsamen Projektes.

Zudem danke ich Frau M. Beuer und Herrn P. Behm für die Aufnahme unzähliger NMR-Spektren, Herrn R. Bürgel und Herrn Dr. P. Tommes für die Anfertigung zahlreicher Massenspektren, sowie Frau G. Zerta vom Institut für Pharmazeutische und Medizinische Chemie für die Durchführung der Elementaranalysen.

Mein größter Dank gilt meiner Familie, unserer verschworenen Gemeinschaft, für ihre immerwährende Unterstützung in allen Lebenslagen, insbesondere bei der Umsetzung meiner gesamten Ausbildung. Euer immerwährendes Vertrauen in mich ist große Stütze. Ist der Weg noch so steinig, unsere Familie ist ein eingespieltes Team, auf das man sich jederzeit verlassen kann und auf das ich stolz bin.



---

## Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b><i>Einleitung und Aufgabenstellung</i></b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b><i>Allgemeiner Teil</i></b>	<b>5</b>
<b>2.1</b>	<b>Carbene</b>	<b>5</b>
2.1.1	N-Heterocyclische Carbene	6
2.1.2	Fischer & Schrock Carbene	7
2.1.3	Carben-Analoga	9
<b>2.2</b>	<b>Elektronischer Charakter von NHCs</b>	<b>10</b>
<b>2.3</b>	<b>Darstellungsmöglichkeiten von N-Heterocyclischen Carbenen</b>	<b>11</b>
2.3.1	Synthesewege für geeignete NHC-Precursoren	11
2.3.2	Synthesewege zu N-Heterocyclischen Carbenen und ihren Metallkomplexen	13
<b>2.4</b>	<b>NHCs als Liganden</b>	<b>15</b>
2.4.1	Die NHC-Metall-Bindung	15
2.4.2	Sterische Eigenschaften von NHC-Übergangsmetallkomplexen	17
<b>2.5</b>	<b>Spektroskopische Untersuchungen von NHC-Übergangsmetallkomplexen zur Bestimmung der elektronischen Eigenschaften</b>	<b>18</b>
2.5.1	Tolman Elektronik Parameter	18
2.5.2	<sup>77</sup> Se-NMR-Spektroskopie	20
2.5.3	Weitere Untersuchungsmethoden	21
<b>3</b>	<b><i>Stand der Forschung</i></b>	<b>23</b>
<b>3.1</b>	<b>Damals und Heute – Die Entwicklung der N-Heterocyclische Carbene</b>	<b>23</b>
<b>3.2</b>	<b>Chinazolin als Grundstruktur für NHCs</b>	<b>27</b>
<b>3.3</b>	<b>Modifizierungen von Carben-Grundgerüsten</b>	<b>30</b>
3.3.1	Variation der Ringgröße & Abwandlung der Substituenten	31
3.3.2	Austausch der Heteroatome	32
3.3.3	Modifikation des Rückgrats & Änderung der Ladungsverhältnisse	33
<b>4</b>	<b><i>Ergebnisse und Diskussion</i></b>	<b>37</b>
<b>4.1</b>	<b>Wandelbare NHCs auf Basis von 4-Phenylchinazolin</b>	<b>37</b>
4.1.1	Syntheserouten zum Basismolekül 4-Phenylchinazolin	38
4.1.2	Darstellung und Charakterisierung des dikationischen Carbenvorläufers	40
4.1.3	NMR-Versuche zur Stabilität und Reaktivität des dikationischen Carben-Vorläufers	44
4.1.4	Elektrophile Eigenschaften an 4-Position – Design neuer monokationischer Carbenvorläufer	47

4.1.5	Deprotonierungsversuche von 1,3-Dimethyl-4-phenylchinazolin bistriflat _____	54
4.1.6	Deprotonierungsversuche der monokationischen Carbenvorläufer _____	61
4.1.6.1	Koordinationschemie von 4-Hydroxy-1,3-dimethyl-4-phenylchinazolin triflat _	61
4.1.6.2	Koordinationschemie von 4-Methoxy-1,3-dimethyl-4-phenylchinazolin triflat _	63
4.1.6.3	Untersuchung und Vergleich der elektronischen Eigenschaften von Verbindung 4.7 mit der Literatur _____	68
4.1.7	Schaltbare NHC-Derivate – Darstellung eines kationischen Schwefel-Adduktes __	70
<b>4.2</b>	<b>4-Chlorchinazolin als Grundbaustein für verschiedene Carben- Grundgerüste _____</b>	<b>72</b>
4.2.1	Darstellung und Charakterisierung von 4-Methoxychinazolin _____	73
4.2.2	Synthese und Charakterisierung von 4-Morpholinochinazolin _____	74
4.2.3	Darstellung und Charakterisierung von 4-Diethylaminochinazolin _____	75
<b>4.3</b>	<b>Neuartige Imin-Amin-basierte N-Heterocyclische Carbene _____</b>	<b>76</b>
4.3.1	Charakterisierung der Imin-Amin-basierten NHC-Liganden _____	78
4.3.2	Deprotonierungsversuche und Abfangreaktionen mit Elektrophilen _____	84
<b>4.4</b>	<b>NHCs auf Basis der 1-Methyl-3(chinazolin-4-yl)-imidazolium Salze _____</b>	<b>87</b>
4.4.1	Darstellung und Charakterisierung der 1-Methyl-3(chinazolin-4-yl)-imidazolium Salze _____	87
4.4.2	Hydrolyseempfindlichkeit der 1-Methyl-3(chinazolin-4-yl)-imidazolium Salze _____	90
4.4.3	Koordinationschemie des 1-Methyl-3(chinazolin-4-yl)-imidazolylidens _____	92
4.4.4	Untersuchung und Vergleich der elektronischen Eigenschaften auf Basis der <sup>77</sup> Se- NMR Spektroskopie _____	96
<b>4.5</b>	<b>Rückgrat-modifizierte NHC-Precursor auf Basis von Chinazolin-4(3H)-on 97</b>	
4.5.1	Pyrido-Pyrimidin Derivate als Baustein für dikationische NHCs _____	98
4.5.1.1	Darstellung und Charakterisierung des monokationischen 3,8-Dimethyl- pyrido[2,3-d]pyrimidin-4-on _____	98
4.5.1.2	Versuche zur Einführung einer zweiten kationischen Ladung _____	106
4.5.1.3	Deprotonierungsversuche von 3,8-Dimethyl-pyrido[2,3-d]pyrimidin-4-on __	107
4.5.2	Pyrimido-Pyrimidin Derivate als Grundgerüst für NHCs _____	108
4.5.2.1	Synthesepfanungen zur Darstellung des Carben-Grundgerüstes _____	109
4.5.2.2	Synthese und Charakterisierung des 7-Methoxy-1,3,6-trimethylpyrimido- [4,5-d]pyrimidin-2,4-dion triflat _____	113
4.5.2.3	Deprotonierungsversuche von 7-Methoxy-1,3,6-trimethylpyrimido [4,5-d] pyrimidin-2,4-dion triflat _____	114
<b>4.6</b>	<b>N,O-Heterocyclische Carbene auf Basis von Benzo-[d]1,3-oxazin-4-on und Benzoxazol _____</b>	<b>115</b>
4.6.1	Benzo-[d]1,3-oxazin-4-on basierter Carbenvorläufer _____	116
4.6.1.1	Darstellung und Charakterisierung des Carben Grundgerüsts _____	116

---

4.6.1.2	Darstellung und Charakterisierung des Carbenvorläufers _____	117
4.6.1.3	Deprotonierungs- und Dimerisierungsversuche des Carbenvorläufers ____	118
4.6.2	Benzoxazol basierte Carbenvorläufer _____	120
4.6.2.1	Darstellung und Charakterisierung der Carbenvorläufer _____	121
4.6.2.2	Koordinationschemie funktionalisierter Benzoxazol-2-ylidene _____	123
4.6.2.3	Weitere Reaktivitätsstudien funktionalisierter Benzoxazol-2-ylidene _____	132
4.6.2.4	Untersuchung und Vergleich der elektronischen Eigenschaften von substituierten Benzoxazol-Derivaten _____	134
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung _____</b>	<b>139</b>
<b>6</b>	<b>Summary _____</b>	<b>147</b>
<b>7</b>	<b>Experimenteller Teil _____</b>	<b>155</b>
<b>7.1</b>	<b>Allgemeine Arbeitstechniken _____</b>	<b>155</b>
<b>7.2</b>	<b>Analytik _____</b>	<b>155</b>
<b>7.3</b>	<b>Verwendete Chemikalien _____</b>	<b>156</b>
<b>7.4</b>	<b>Synthesen und spektroskopische Daten _____</b>	<b>157</b>
7.4.1	Darstellung Chinazolin-basierter Grundsysteme _____	157
7.4.1.1	Synthese von 4-Phenylchinazolin [4.1] _____	157
7.4.1.2	Synthese von 4-Chlorchinazolin [4.35] _____	159
7.4.1.3	Synthese von 4-Methoxychinazolin [4.36] _____	160
7.4.1.4	Synthese von 4-Diethylaminochinazolin [4.38] _____	161
7.4.1.5	Synthese von 4-Morpholinochinazolin [4.37] _____	162
7.4.1.6	Synthese von Benzo-[d]1,3-oxazin-4-on [4.76] _____	163
7.4.1.7	Synthese von Pyrido[2,3-d]pyrimidin-4(3H)-on [4.61] _____	164
7.4.1.8	Synthese von 3-Methylpyrido-[2,3-d]pyrimidin-4-on 8 [4.63] _____	165
7.4.1.9	Synthese von 1,3-Dimethylpyrimido[4,5-d]pyrimidin-2,4,7-trion [4.71] _____	166
7.4.2	NHCs auf Basis von 4-Phenylchinazolin _____	167
7.4.2.1	Synthese von 1,3-Dimethyl-4-phenylchinazolin bistriflat [4.3] _____	167
7.4.2.2	Synthese von 4-Hydroxy-1,3-dimethyl-4-phenylchinazolin triflat [4.8] _____	170
7.4.2.3	Synthese von 4-Methoxy-1,3-dimethyl-4-phenylchinazolin triflat [4.7] _____	171
7.4.2.4	Synthese von 4-Ethoxy-1,3-dimethyl-4-phenylchinazolin triflat [4.10] _____	172
7.4.2.5	1 Synthese von 4-Hydroxy-1,3-dimethyl-4-phenylchinazolin-2-thion [4.12] _	173
7.4.2.6	Synthese von 1,3-Dimethyl-4-phenylchinazolin-2-thion tetrafluoroborat [4.33] _____	174
7.4.2.7	Synthese von 4-Methoxy-1,3-dimethyl-4-phenylchinazolin-2-thion [4.25] __	175
7.4.2.8	Synthese von 4-Methoxy-1,3-dimethyl-4-phenylchinazolin-2-selenid [4.26] _	176
7.4.2.9	Synthese von Chloro-1,5-cyclooctadien-4-methoxy-1,3-dimethyl-4-phenylchinazolin-2-rhodium [4.27] _____	177

7.4.2.10	Synthese von Dicarbonylchloro-4-methoxy-1,3-dimethyl-4-phenylchinazolin-2-rhodium [4.31]	178
7.4.2.11	Synthese von Chloro-1,5-cyclooctadien-4-methoxy-1,3-dimethyl-4-phenylchinazolin-2-iridium [4.28]	180
7.4.2.12	Umsetzung von 1,3-Dimethyl-4-phenylchinazolin bistriflat mit Silberoxid	181
7.4.3	N,O-Heterocyclische Carbene auf Basis von Benzoxazol bzw. Benzoxazin	182
7.4.3.1	Synthese von 3-Methylbenzoxazol tetrafluoroborat [4.75-BF <sub>4</sub> ]	182
7.4.3.2	Synthese von 3-Methylbenzoxazol methylsulfat [4.75-SO <sub>4</sub> Me]	183
7.4.3.3	Synthese von 3-Methylbenzoxazol-2-thion [4.83]	184
7.4.3.4	Synthese von 3-Methylbenzoxazol-2-selenid [4.84]	185
7.4.3.5	Synthese von Chloro-1,5-cyclooctadien-3-methylbenzoxazol-2-rhodium [4.89]	186
7.4.3.6	Synthese von Dicarbonylchloro- 3-methylbenzoxazol-2-rhodium [4.89-CO]	187
7.4.3.7	Synthese von Chloro-1,5-cyclooctadien-3-methylbenzoxazol-2-iridium [4.90]	188
7.4.3.8	Synthese von Dicarbonylchloro-3-methylbenzoxazol-2-iridium [4.90-CO]	189
7.4.3.9	Synthese von 1-methyl-benzo[d][1,3]oxazin-4-on tetrafluoroborat [4.74]	190
7.4.4	NHCs auf Basis der 1-Methyl-3(chinazolin-4-yl)-imidazolium Salze	191
7.4.4.1	Synthese von 1-Methyl-3(chinazolin-4-yl)-imidazolium chlorid [4.47]	191
7.4.4.2	Synthese von 1-Methyl-3(chinazolin-4-yl)-imidazolium hexafluorophosphat [4.47-PF <sub>6</sub> ]	192
7.4.4.3	Synthese von 1-Methyl-3(chinazolin-4-yl)-imidazolium-2-thion [4.48]	193
7.4.4.4	Synthese von 1-Methyl-3(chinazolin-4-yl)-imidazolium-2-selenid [4.49]	194
7.4.4.5	Synthese von Chloro-1-Methyl-3(chinazolin-4-yl)-imidazolium-2-silber [4.52]	195
7.4.5	Darstellung von Imin-Amin basierten N-Heterocyclische Carbenen	196
7.4.5.1	Synthese von 1-Ethyl-4-methoxychinazolin tetrafluoroborat [4.41]	196
7.4.5.2	Synthese von 1-Ethyl-4-methoxychinazolin-2-thion [4.44]	197
7.4.5.3	Synthese von 1-Ethyl-4-morpholinochinazolin tetrafluoroborat [4.42]	198
7.4.5.4	Synthese von 1-Ethyl-4-diethylaminochinazolin tetrafluoroborat [4.43]	199
7.4.6	Rückgrat-modifizierte NHC-Precursor auf Basis von Chinazolin-4(3 <i>H</i> )-on	200
7.4.6.1	Synthese von 3,8-Dimethylpyrido[2,3-d]pyrimidin-4-on [4.64]	200
7.4.6.2	Synthese von 7-Methoxy-1,3-dimethylpyrimido[4,5-d]pyrimidin-2,4-dion [4.73]	201
7.4.6.3	Synthese von 7-Methoxy-1,3,6-trimethylpyrimido[4,5-d]pyrimidin-2,4-dion triflat [4.57a]	202
7.4.7	Sonstige Verbindungen – Synthese von Ethoxymethylenurethan [4.70]	203
<b>7.5</b>	<b>Kristallstrukturen</b>	<b>204</b>
7.5.1	Verbindung 4.8	204
7.5.2	Verbindung 4.12	205
7.5.3	Verbindung 4.26	206
7.5.4	Verbindung 4.41	207
7.5.5	Verbindung 4.42	208

---

7.5.6	Verbindung 4.47	209
7.5.7	Verbindung 4.64	210
7.5.8	Verbindung 4.57a	211
7.5.9	Verbindung 4.72	212
7.5.10	Verbindung 4.83	213
7.5.11	Verbindung 4.84	214
7.5.12	Verbindung 4.89	215
7.5.13	Verbindung 4.93	216
<b>8</b>	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>217</b>

## Abkürzungsverzeichnis

$\delta$	chemische Verschiebung
°C	Grad Celsius
Abb.	Abbildung
BF <sub>4</sub> <sup>-</sup>	Tetrafluoroborat-Anion
CD <sub>3</sub> CN	Acetonitril-d <sub>3</sub>
CDCl <sub>3</sub>	Chloroform-d <sub>3</sub>
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Methylenchlorid
CH <sub>3</sub> CN	Acetonitril
CHCl <sub>3</sub>	Chloroform
cm <sup>-1</sup>	Wellenzahlen
CO	Kohlenmonoxid (meistens als Carbonyl-Ligand)
COD	<i>1,7</i> -1,5-Cyclooctadien
Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Cäsiumcarbonat
Cy	Cyclohexan
d	Tag
D <sub>2</sub> O	deuteriertes Wasser
dd	Dublett von Dublett
Dipp	Diisopropylphenyl
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
EI	Elektronenstoß-Ionisation
eq	Äquivalente
ESI	Elektronenspray Ionisation
Et	Ethyl
EtOH	Ethanol
eV	Elektronenvolt (Energieeinheit)
h	Stunde(n)
HOMO	Höchstes besetztes Molekülorbital („ <u>h</u> ighest <u>o</u> ccupied <u>m</u> olecular <u>o</u> rbital“)
HV	Hochvakuum
Hz	Hertz
IR	Infrarot
Ir	Iridium
<i>J</i>	Kopplungskonstante (NMR)
K	Kelvin

---

K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Kaliumcarbonat
KO <sup>t</sup> Bu	Kalium- <i>tert.</i> -butanolat
L	Ligand
LUMO	Niedrigstes unbesetztes Molekülorbital („ <u>l</u> owest <u>u</u> noccupied <u>m</u> olecular <u>o</u> rbital“)
m	Multipllett (NMR)
M	Metall
MALDI	<u>M</u> atrix- <u>a</u> ssisted <u>l</u> aser <u>d</u> esorption/ <u>i</u> onization
Me	Methyl
MeO <sup>-</sup>	Methanolat-Anion
MeOH	Methanol
Mes	Mesityl
MHz	Megahertz
min	Minute
MO-Diagramm	Molekül-Orbital-Diagramm
MS	Massenspektrometrie
MW	Mikrowelle
NaH	Natriumhydrid
NaHMDS	Natrium-bis-(trimethylsilyl)-amid
NaOMe	Natriummethanolat
NHC	<u>N</u> - <u>H</u> eterocyclisches <u>C</u> arben
NMR	<u>N</u> uclear <u>M</u> agnetic <u>R</u> esonance
Nu <sup>-</sup>	Nucleophil
OTf	Trifluormethansulfonat (CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )
Ph	Phenyl
ppm	<u>p</u> arts <u>p</u> er <u>m</u> illion
q	Quartett (NMR)
R	beliebiger Rest
Rh	Rhodium
RT	Raumtemperatur
s	Singulett (NMR)
sept	Septett (NMR)
SO <sub>4</sub> Me <sup>-</sup>	Methylsulfat-Anion
t	Triplett (NMR)
<sup>t</sup> Bu	<i>tert.</i> -Butyl-Rest
THF	Tetrahydrofuran



## 1 Einleitung und Aufgabenstellung

„Chemie – unser Leben, unsere Zukunft“

Motto des „Internationalen Jahres der Chemie“ der Vereinten Nationen (2011)<sup>[1]</sup>

Chemie, die Lehre über das Verhalten von Elementen, Verbindungen und Stoffen, ist ein Schlüssel des Lebens. Viele Dinge, die in unserem Alltag ablaufen, stehen in einem chemischen Zusammenhang. Nicht nur das Leben ist ein chemischer Prozess, auch die meisten Produkte (Arzneimittel, Kraftstoffe, Lebensmittel, Kunst – und Werkstoffe oder Kosmetika), die verwendet werden, basieren auf chemischen Vorgängen.

Ob morgens im Bad, wenn wir uns für den Tag fertig machen, am Frühstückstisch, wenn wir uns stärken, auf dem Weg zur Arbeit, egal ob mit der Bahn, dem Auto, dem Rad oder zu Fuß, bei der Arbeit, abends beim Sport oder beim Schlafen, in jeder Sekunde unseres Lebens spielt Chemie eine Rolle.

So vielfältig wie das Leben, ist die Auswahl an Forschungsthemen innerhalb der Chemie. Bestehende Forschungsergebnisse sind dabei die Grundlage und teilweise auch Ideengeber für neue bzw. „alte“ Forschungsvorhaben, die vielleicht aus einer anderen Perspektive doch noch lösbar sind.

Der amerikanische Chemie Nobelpreisträger Linus Pauling sagte einmal „*Die beste Methode eine gute Idee zu bekommen, ist, viele Ideen zu haben!*“ Sich nicht nur auf einen einzigen Aspekt zu fixieren, ist der Schlüssel für eine erfolgreiche Forschungsarbeit.

Die Chemie der Carbene ist ein Beispiel dafür. Aufgrund ihrer außergewöhnlichen Elektronenkonfiguration sind Carbene eine interessante Verbindungsklasse innerhalb der Kohlenstoff-basierten Chemie. Es sind neutrale Verbindungen, wobei der Carbenkohlenstoff zweibindig ist und nur sechs Valenzelektronen hat. Durch den bestehenden Elektronenmangel am Kohlenstoff sind zwei Elektronen nicht bindend und Carbene gelten dementsprechend als hochreaktiv und kaum isolierbar.<sup>[2]</sup>

Bereits 1835 stellte *Dumas* erste Überlegungen darüber auf. Er sah Methanol als ein Addukt von Methylen und einem Äquivalent Wasser an. Mithilfe von wasserziehenden Substanzen wollte er Methylen, das einfachste denkbare Carben, erzeugen.<sup>[3]</sup> Mit dem heutigen chemischen Wissen, ist es vorhersehbar, dass das Vorhaben zum Scheitern verurteilt war.

Auch *Geuther* (1862)<sup>[4]</sup>, *Nef* (1897)<sup>[5]</sup> und *Scheibler* (1926)<sup>[6]</sup> forschten über die Synthese und die Handhabung von Carbenen. Sie sammelten weiter wichtige Anhaltspunkte zum Thema „stabile Carbene“, konnten aber leider keins isolieren. *Wanzlick*, ein Schüler von *Scheibler* legte 1960 den Grundstein für das erste freie Carben. Er zeigte, dass Verbindung **3.3** (s. Kap. 3.1) beim Erwärmen einer  $\alpha$ -Eliminierung unterliegt, bei der Chloroform abgespalten und das freie Carben erhalten wird, das aber sofort dimerisiert. Er postulierte ein Gleichgewicht zwischen Dimer und Carben. Spätere Untersuchungen zeigten, dass das Carben als Dimer vorliegt.<sup>[7]</sup>

Fast 30 Jahre später ermöglichte der Substituenteneinfluss auf das Carbenkohlenstoff *Bertrand et al.* die Synthese des ersten isolierbaren Carbens durch stabilisierende Effekte benachbarter Phosphor und Silicium-Gruppen.<sup>[8]</sup> Wenig später (1991) konnten *Arduengo et al.* ein „in Flaschen abfüllbares“ Carben, das durch einen stickstoffhaltigen Heterocyclo- lus stabilisiert wurde, isolieren.<sup>[9]</sup>

In Folge dessen gewann die Substanzklasse der *N*-Heterocyclischen Carbene (kurz: NHCs) an starkem Interesse. Durch die Wandelbarkeit ihrer elektronischen und sterischen Eigenschaften<sup>[10]</sup> sind sie derzeit die bestuntersuchten stabilen Carbene.<sup>[11]</sup> Ihre ausgeprägten  $\sigma$ -Donoreigenschaften machen sie zu nützlichen Liganden für die Katalyse.<sup>[12]–[14]</sup> So katalysieren beispielsweise Palladium(II)-Komplexe mit NHC-Liganden Heck-, Suzuki- und Sonogashira-Kreuz-Kupplungsreaktionen.<sup>[15]</sup>

In den letzten Jahren haben aber auch die zuvor vernachlässigbaren  $\pi$ -Rückbindungseigenschaften an Interesse gewonnen.<sup>[16]–[19]</sup>

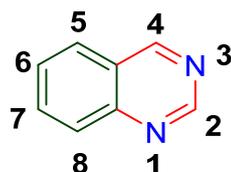
Die Vielfältigkeit an NHCs ist riesig. Neben den weitreichend erforschten Imidazolyli- den- und Imidazolinyli- den-basierten NHCs werden ständig modifizierte bzw. neue NHC-Systeme veröffentlicht.

Positiv geladene NHC-Verbindungen sind im Portfolio dieser Substanzklasse eher rar ge- sät. Neben einzelnen kationischen NHC-Übergangsmetallkomplexen mit Ruthenium<sup>[20]</sup>, Silber<sup>[21]</sup>, Iridium<sup>[21]</sup> und Gold<sup>[22]</sup> als Metallzentren, gibt es auch kationische Benzimidazol<sup>[23]</sup> bzw. Perimidin-basierte<sup>[24]</sup> NHCs. (vgl. Kap. 3.4). Dabei sind die Auswirkungen der positiven Ladung im Carben auf die Stabilität und die elektronischen Eigenschaften als Ligand von nennenswertem Interesse.

Die Arbeitsgruppe um *Ganter* versuchte, durch Diquarternisierung der beiden Stickstoff- atome von substituierten Pyrimidin-Derivaten, zweifach positiv geladene NHC-Precursor- en zu erhalten. Daraus sollten im Anschluss die entsprechenden Carbene synthesiert werden. Bei den substituierten Pyrimidin-Derivaten, die einen sterisch anspruchsvollen

Substituenten im Rückgrat haben, konnte entgegen der von *Curphey*<sup>[25]</sup> gezeigten Methode zur Diquarternisierung nur eine einfache Quarternisierung erreicht werden. Auch eine Deprotonierung des literaturbekannten 1,3-Diethyl-4,6-dimethylpyrimidiniumtetrafluoroborat<sup>[25]</sup> am Carbenkohlenstoff war nicht möglich.<sup>[26],[27]</sup>

Daraus folgte die Idee, das zuvor verwendete Pyrimidin-Grundgerüst durch einen aromatischen Benzolring zu erweitern. Dabei erhält man 5,6-Benzopyrimidin, das auch als Chinazolin bezeichnet wird (s. Abbildung 1.1).



1.1

Abbildung 1.1. Strukturbild von Chinazolin 1.1.

*Wedding* bezeichnete die Verbindung 1887 erstmals als Chinazolin, da es ein Isomer des Cinnolin und des Chinoxalin ist.<sup>[28]</sup> Mit 4-oxo-3,4-dihydrochinazolin-2-carbonitril wurde 1869 das erste „Chinazolin-Derivat“ von Gieß in der Literatur beschrieben.<sup>[29]</sup> Seit der Optimierung der Chinazolin Synthese 1895 durch *Bischler* und *Lang* ist die Anzahl an Derivaten von Verbindung **1.1** stetig gestiegen.<sup>[30]</sup>

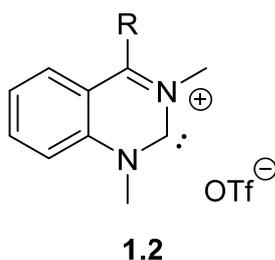
Bei Betrachtung der Reaktivität des Chinazolin-Grundsystems zeigt sich aufgrund des angeschlossenen Benzolringes bei der N<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>-Bindung im Pyrimidinring ein starker Doppelbindungscharakter. Dieser ermöglicht an 4-Position eine einfache Addition von Nucleophilen, wie zum Beispiel Halogeniden, Grignard- und Carbonylverbindungen oder Alkoxy-, Aryloxy-, Azido-, Alkylsulfoxy- und Amino-Substituenten. Daneben ist die 2-Position auch eine gute Angriffsstelle. Im Gegensatz dazu ist eine Substitution am Benzolring nur eingeschränkt bis kaum möglich.<sup>[31]</sup>

Ebenso besteht die Möglichkeit andere Chinazolin-Derivate über Ringschlussreaktionen verschiedenster Ausgangsstoffe herzustellen.<sup>[32],[33]</sup> Eine weitere Auswahl an Modifikationsmöglichkeiten ist in der Literatur zu finden.<sup>[31],[34]</sup>

Auch in der Natur ist Chinazolin ein verbreiteter Baustein. Er ist vor allem in den Chinazolin-Alkaloiden zu finden, die z.B. in den Pflanzenfamilien der Rutaceae, Acanthaceae oder der Areliceae vorkommen. Auch bei zahlreichen Arzneimitteln ist Chinazolin ein Grundbaustein, Beispiele dafür sind Bunazosin, Prazosin oder Ferazosin.<sup>[35],[36]</sup>

Durch seine vielfältigen Eigenschaften und seine herausragende Wandelbarkeit ist Chinazolin somit ein interessanter Baustein für *N*-Heterocyclische Carbene. *Zhang* und *Shi* (2012)<sup>[37]</sup>, sowie *Ganter et al.* (2013)<sup>[38]</sup> konnten dies in Ihren Arbeiten (vgl. Kap. 3.2) bereits erfolgreich zeigen.

Ziel der Arbeit ist zum einen die erfolgreiche Diquarternisierung der beiden Stickstoffatome bei Chinazolin-Derivaten **1.2** (s. Abbildung 1.2) in Analogie zu den bereits im Arbeitskreis *Ganter* gezeigten Versuchen an Pyrimidin-Verbindungen.<sup>[26],[27]</sup>

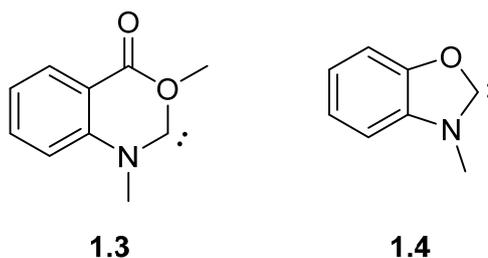


**Abbildung 1.2: Zielmolekül 1.2 auf Basis eines dikationischen Chinazolin-basierten Carben-Precursors.**

Dabei soll die Verwendung unterschiedlicher Substituenten an 4-Position des Chinazolin-Grundgerüsts eine zusätzliche Möglichkeit bieten, Einfluss auf die NCN-Einheit zu erhalten. Neben einer erfolgreichen Charakterisierung dieser Verbindungen, sollen die entsprechenden Carbene synthetisiert und untersucht werden.

Der Einfluss auf die elektronischen und sterischen Eigenschaften von NHC-Systemen kann durch die Umgebung der NCN-Einheit beeinflusst werden. Neben der Einführung einer kationischen Ladung, spielt die Ringgröße, die Heteroatome, das Rückgrat oder die Stickstoff-Substituenten einen maßgeblichen Einfluss auf das Carben-Zentrum (vgl. Kap. 3.3).

Daher soll im weiteren Verlauf der Arbeit auch ein Augenmerk auf Rückgrat-modifizierte NHCs gelegt werden. Zudem sollen die Eigenschaften zwischen einem fünf- und einem sechs-gliedrigen N,O-Carbensystem (**1.3** & **1.4**; s. Abbildung 1.3) untereinander, und im Hinblick auf deren verwandte NHC-Analoga, verglichen werden.



**Abbildung 1.3: Weitere Zielmoleküle (1.3 & 1.4) der vorliegenden Arbeit.**

## 2 Allgemeiner Teil

In diesem „allgemeinen“ Teil der Arbeit soll ein kurzer Einblick in die Substanzklasse der Carbene, im Besonderen der, der N-Heterocyclischen Carbene (NHCs) erfolgen. Dabei stehen ihre typischen elektronischen und sterischen Eigenschaften und ihre Reaktivitäten, sowie die grundlegenden Konzepte zur Synthese und Charakterisierung von NHCs im Vordergrund.

### 2.1 Carbene

Das erste Element der 14. Gruppe ist der Kohlenstoff, der in der Natur sowohl elementar (Diamant), als auch gebunden (Carbonate, organische Verbindungen oder Kohlenstoffdioxid) vorliegt. Er besitzt eine gleich große Affinität zu elektropositiven und elektronegativen Elementen und sein Spektrum an Oxidationsstufen reicht von  $-4$  bis  $+4$ .<sup>[39]</sup>

Vor allem in der organischen Chemie, wo der Kohlenstoff das Grundelement ist, liegt er in zahlreichen Substanzen vierbindig vor. Seine äußere Elektronenschale ist dabei mit acht Valenzelektronen vollbesetzt. Die daraus resultierende hohe Stabilität spiegelt sich in der Masse und Vielfalt stabiler organischer Verbindungen wieder.

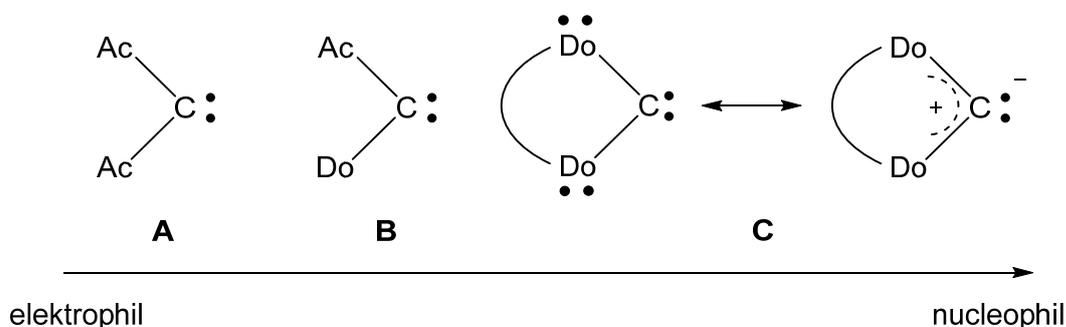
Sind diese Voraussetzungen nicht gegeben, sind die vorliegenden Verbindungen meist sehr instabil und hochreaktiv. Sie haben oft eine wichtige Rolle als Zwischenstufen von organischen Synthesen. Je nach Valenzelektronenanzahl und Bindigkeit unterscheidet man dabei zwischen Carbanionen, Radikalen, Carbonium-Ionen und Carbenen (s. Tabelle 2.1).<sup>[40]</sup>

**Tabelle 2.1: Einige Zwischenstufen organisch-chemischer Reaktionen.**<sup>[40]</sup>

		Zahl der kovalenten Bindungen	Zahl der Valenzelektronen
Carbanionen	$\begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \\ \text{C} :^- \end{array}$	3	8
Radikale	$\begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \\ \text{C} \cdot \end{array}$	3	7
Carbonium-Ionen	$\begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \\ \text{C}^+ \end{array}$	3	6
Carbene	$\begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \\ \text{C} : \end{array}$	2	6

Carbene haben dabei die außergewöhnlichste Elektronenkonfiguration. Sie sind zweibindig und haben nur sechs Valenzelektronen. Einerseits haben sie wie Carbonium-Ionen aufgrund der sechs Valenzelektronen eine „Elektronenlücke“. Andererseits besitzen die Carbene, ähnlich wie die Carbanionen, zwei nicht bindende Elektronen. Dadurch weisen Carbene sowohl nucleophilen (wie die Carbanionen), als auch elektrophilen (wie die Carbonium-Ionen) Charakter auf.<sup>[40]</sup>

Die Stärke des jeweiligen Einflusses hängt dabei stark von den Substituenten am Carben-Kohlenstoff ab. Solange die Substituenten Elektronenakzeptoren sind, überwiegt aufgrund des Elektronenmangels der elektrophile Charakter (**A**). Umgekehrt zwingen Elektronendonoren dem Carbenkohlenstoff nucleophilen Charakter auf (**C**). Dazwischen findet man ambiphile Carbene, die gleichzeitig eine Donor- und einen Akzeptorsubstituenten haben (**B**) (s. Abbildung 2.1).<sup>[41]</sup>



**Abbildung 2.1: Einfluss von Elektronenakzeptoren und – donoren am Carben-Kohlenstoff.**<sup>[41]</sup>

Die Einführung von starken Elektronendonoren schwächt somit den elektrophilen und stärkt gleichzeitig den nucleophilen Charakter der Carbene. Untersuchungen zeigten, dass die richtige Wahl der Substituenten es möglich macht, Carbene teilweise zu isolieren (erstmal durch *Arduengo* 1991)<sup>[42]</sup>, durch Übergangsmetalle zu stabilisieren oder an Schwefel bzw. Selen zu koordinieren.<sup>[43]</sup>

### 2.1.1 N-Heterocyclische Carbene

Bei der Wahl geeigneter Substituenten zeigten sich Aminogruppen als besonderes effiziente Donorsubstituenten und ermöglichten *Arduengo et. al*<sup>[9]</sup> 1991 die Synthese des ersten stabilen freien Diaminocarbenes.

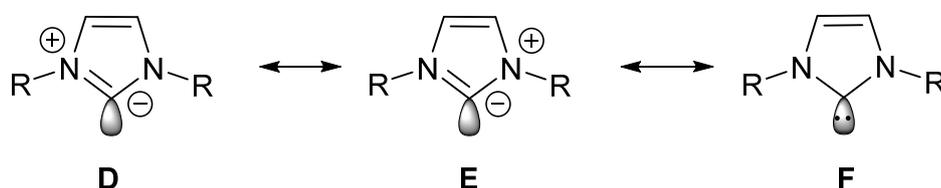
Es gehört zu der Substanzklasse der *N*-Heterocyclischen Carbene (NHCs). Ihr Carbenzentrum ist in der Regel Bestandteil eines fünfgliedrigen oder sechsgliedrigen Heterocyc-

lus und wird von zwei stabilisierenden Stickstoffatomen flankiert. NHCs sind zudem weiche, elektronenreiche 2-Elektronen- $\sigma$ -Donorliganden mit nur einem geringen Rückbindungsanteil (schwacher  $\pi$ -Akzeptorcharakter).<sup>[44]</sup> In Gegensatz dazu sind herkömmliche Carbene (vgl. 2.1.2 Fischer-/Schrock-Carbene) eher schwache  $\sigma$ -Donorliganden und haben dafür einen ausgeprägten  $\pi$ -Akzeptorcharakter.<sup>[15]</sup>

In den letzten Jahren wurde verstärkt der Einfluss der chemischen Umgebung des Carbenzentrums in NHC-Liganden im Hinblick auf die  $\pi$ -Rückbindungseigenschaften untersucht. Die Arbeitsgruppe um *Bielawski*<sup>[16]</sup> zeigte erstmals, dass die Einführung eines elektronenziehenden Substituenten im Rückgrat, den  $\pi$ -Rückbindungscharakter in einer NHC-Metallbindung signifikant erhöhen kann. Aufbauend auf diese Erkenntnisse haben die Arbeitsgruppen um *César*<sup>[17]</sup>, *Hudnall*<sup>[18]</sup> und *Ganter*<sup>[19],[23],[45],[46]</sup> weitere rückgratfunktionalisierte elektronenarme NHCs darstellen können.

Durch die zahlreichen Modifikationsmöglichkeiten sind NHCs in ihrem  $\sigma$ -Donor/  $\pi$ -Akzeptor Verhalten so variabel, dass sie den zwei großen Carben Bereichen (Fischer und Schrock, vgl. 2.1.2) nicht zugeordnet werden können und somit einen eigenständigen Bereich darstellen.

Die Stickstoff-Carben-Bindung im NHC hat sowohl einen kovalenten („-yl“), als auch einen ionischen Charakter („-id“), wodurch NHCs häufig auch als Ylide bezeichnet werden.<sup>[43]</sup>



**Abbildung 2.2: Mesomere Grenzstrukturen eines Imidazol-basierten NHCs.**

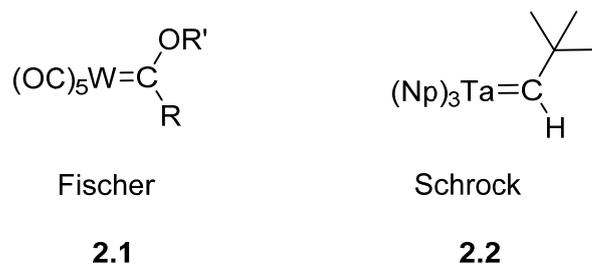
Die in Abbildung 2.2 gezeigten mesomeren Grenzstrukturen zeigen diese kovalenten (**F**) und ionischen (**D & E**) Anteile im NHC. Zusätzlich verdeutlichen die mesomeren Grenzstrukturen **D** und **E** den charakteristischen nucleophilen Charakter dieser Verbindungsklasse wieder.<sup>[43]</sup>

### 2.1.2 Fischer & Schrock Carbene

In der Literatur unterscheidet man neben *N*-Heterocyclischen Carbenen, vor allem zwischen Fischer- und Schrock-Carbenen. Es handelt sich dabei um zwei Grenzfallbetrachtungen, die die Zuordnung in puncto der Reaktivität der Carbengruppe, seiner Substituenten, der Oxidationsstufe des Metallatoms und der üblichen Liganden ermöglichen.

Das erste Fischer-Carben **2.1** wurde 1964 von *Fischer* und *Maasböl* beschreiben<sup>[47]</sup> (s. Abbildung 2.3).

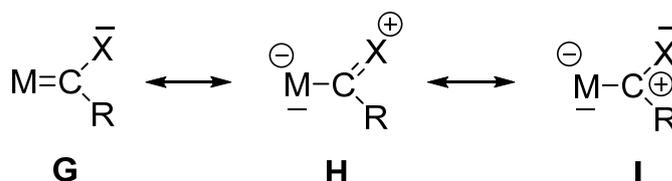
Eine elektrophile Umgebung am Carbenkohlenstoff ist dabei ein charakteristisches Merkmal für Fischer Carbene. Als Substituenten fungieren dabei ausschließlich  $\pi$ -Donorsubstituenten. Das sind in der Regel Heteroatome (N, O, S) oder gelegentlich Aryl-Substituenten. Mögliche  $\pi$ -Akzeptorliganden (CO) des Metalls wirken dabei unterstützend. Das koordinierende Metallatom hat eine niedrige Oxidationsstufe.<sup>[44]</sup>



**Abbildung 2.3: Erstes publiziertes Fischer-Carben 2.1 bzw. Schrock-Carben 2.2.**<sup>[47],[48]</sup>

Der räumliche Aufbau der Fischer-Carbene wurde anhand von Röntgenstrukturanalysen untersucht. Der Carbenkohlenstoff und die drei von ihm ausgehenden Bindungen liegen in einer Ebene, der Carbenkohlenstoff ist somit  $sp^2$ -hybridisiert.<sup>[49]</sup>

Abbildung 2.4 zeigt die drei möglichen mesomeren Grenzstrukturen von Fischer-Carbenen, insbesondere die Struktur **I** verdeutlicht anhand ihrer Ladungsverteilung den elektrophilen Charakter des Carben-Kohlenstoffes.



**Abbildung 2.4: Mesomere Grenzstrukturen von Fischer Carbene.**

In Gegensatz dazu haben Schrock- bzw. Alkyliden-Carbene einen ausgeprägten nucleophilen Charakter am Carbenkohlenstoff, der durch fehlende  $\pi$ -Donorsubstituenten gefördert wird. Bei dieser Substanzklasse flankieren hauptsächlich Wasserstoffatome oder C-Alkyl-Substituenten das Carben-Zentrum. Das Metallatom hat zudem eine höhere Oxidationsstufe.<sup>[44]</sup> Das erste Schrock-Carben **2.2** wurde 1974 von *Schrock*<sup>[48]</sup> publiziert (s. Abbildung 2.3).

Die mesomere Grenzstruktur **K** spiegelt im Vergleich zur Grenzstruktur **I** (s. Abbildung 2.4) den nucleophilen Charakter von Schrock-Carben wieder.

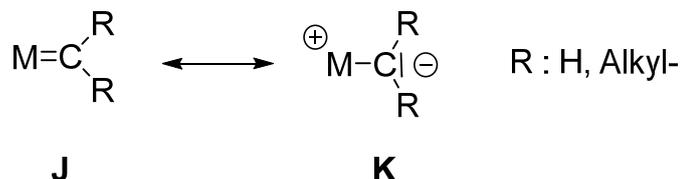


Abbildung 2.5: Mesomere Grenzstrukturen von Schrock-Carbenen.

### 2.1.3 Carben-Analoga

Neben den klassischen NHCs mit ihrer bekannten Stickstoff-Kohlenstoff-Stickstoff-Einheit, konnten in den letzten Jahren zahlreiche isovalente Verbindungen mit Hauptgruppenelementen als Carben-Zentren synthetisiert und charakterisiert werden (s. Abbildung 2.6).

Anionisch	Neutral	Kationisch
B	C	N
Al	Si	P
Ga	Ge	As
In	Sn	Sb
Tl	Pb	Bi

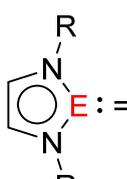


Abbildung 2.6: Übersicht von Hauptgruppenanaloga der NHCs; Mit den grau markierten Elementen existieren keine analogen Verbindungen.<sup>[50]</sup>

Die unter anderem mit Silizium<sup>[51]</sup>-, Germanium<sup>[52]</sup>-, Bor<sup>[53]</sup>-, Gallium<sup>[54]</sup>-, Phosphor<sup>[55],[56]</sup>-, Arsen<sup>[56]</sup>- und Stickstoff<sup>[50],[57]</sup>-Zentren hergestellten Verbindungen, sind sehr gute Liganden für Übergangsmetalle. Beispielsweise weisen die kationischen Liganden der 15. Gruppe gewöhnlicherweise eine starke Metall-Ligand  $\pi$ -Rückbindung (**M**) auf. Im Gegensatz dazu liegen bei den „klassischen“ NHCs meistens eine starke Ligand-Metall  $\sigma$ -Bindung (**L**) vor (s. Abbildung 2.7).

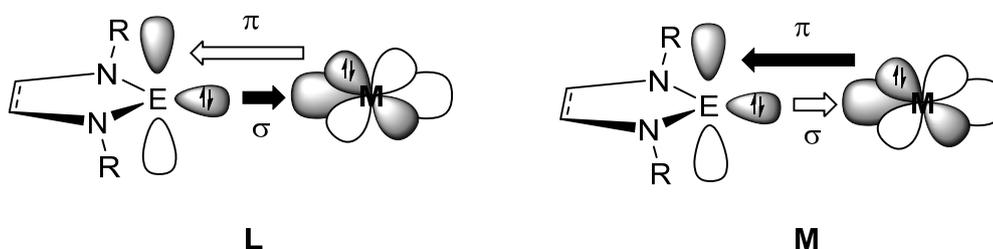
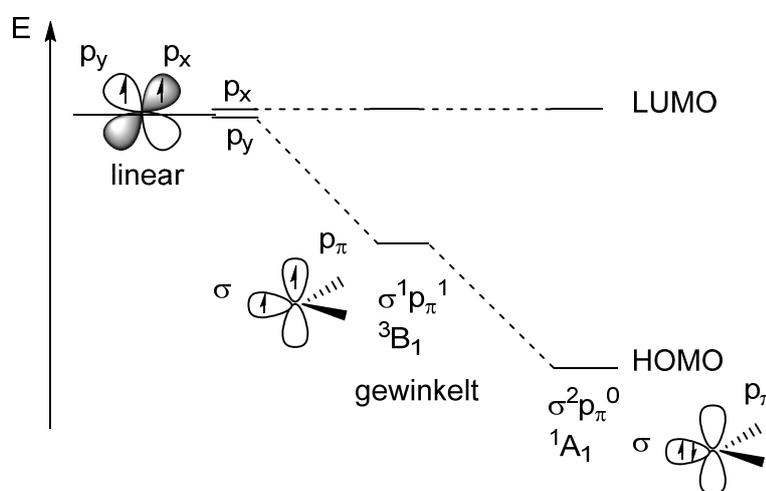


Abbildung 2.7: Schematische Darstellung der Bindungsverhältnisse in NHC-Übergangsmetall-Komplexen (**L**) und ihren analogen kationischen Komplexen (**M**).<sup>[50]</sup>

## 2.2 Elektronischer Charakter von NHCs

Aufgrund der außergewöhnlichen Elektronenkonfiguration, mit einem divalenten Carben-Kohlenstoff und einem Elektronensextett, können Carbene sowohl linear als auch gewinkelt vorliegen (s. Abbildung 2.8).

Die eher selten vorkommenden linearen Carbene sind  $sp$ -hybridisiert und besitzen zwei nicht bindende entartete  $p$ -Orbitale ( $p_x$ ,  $p_y$ ). Bei den gewinkelten Carbenen dagegen ist der Carbenkohlenstoff  $sp^2$ -hybridisiert und die Entartung der  $p$ -Orbitale wird aufgehoben. Die energetische Lage eines  $p$ -Orbitals bleibt dabei nahezu unverändert, während das neugebildete  $\sigma$ -Orbital partiellen  $s$ -Charakter erfährt und stabilisiert wird (s. Abbildung 2.8).<sup>[58]</sup>



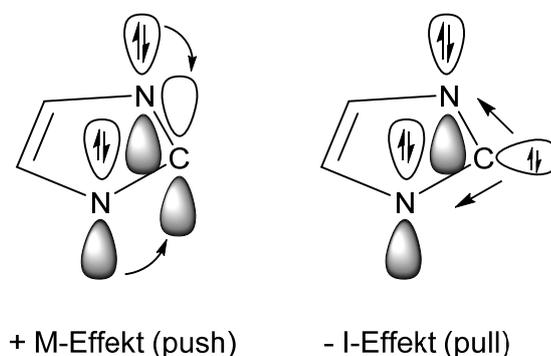
**Abbildung 2.8: Energetische Lage der Grenzorbitale und ihre möglichen Elektronenkonfigurationen.**<sup>[58]</sup>

Theoretisch gesehen sind in gewinkelten Carbenen vier Besetzungszustände der Orbitale denkbar. Aber nur zwei der vier Möglichkeiten sind energetisch gesehen realistisch. Einerseits können die beiden nichtbindenden Elektronen das leere  $\sigma$ -Orbital für einen Singulett-Zustand mit antiparallelem Spin besetzen. Im Gegenzug liegen beim Triplett-Zustand die beiden Elektronen ungepaart vor und besetzen das  $\sigma$ - und das  $p_\pi$ -Orbital mit parallelem Spin (s. Abbildung 2.8).<sup>[58]</sup>

Die Art des Carbens steht in direkter Abhängigkeit mit der energetischen Lage der  $\sigma$ - und  $p_\pi$ -Orbitale zueinander. Liegt eine große Energiedifferenz von 2 eV oder mehr vor, so sind Singulett-Carbene begünstigt. Ist der Energieunterschied kleiner als 1.5 eV, liegt eher ein Triplett-Carben vor.<sup>[59]</sup>

Substituenten können durch sterische und elektronische Effekte die Energiedifferenz und somit die Multiplizität des Carbens beeinflussen.<sup>[60]</sup>

*N*-Heterocyclische Carbene mit ihren flankierenden Stickstoffatomen gehören zur Spezies der gewinkelten Carbene. Vorzugsweise liegen sie als Singulett-Carbene vor. Ein entscheidender Grund dafür ist der sogenannte push-pull Effekt, bei dem die gefüllten  $p_{\pi}$ -Orbitale der Substituenten mit dem  $p_{\pi}$ -Orbital am Carbenkohlenstoffatom wechselwirken (s. Abbildung 2.9).



**Abbildung 2.9:** Darstellung des „push-pull“-Effektes am Beispiel eines NHCs.

Durch den elektroschiebenden positiven mesomeren Effekt der Substituenten wird Elektronendichte in das leere  $p_{\pi}$ -Orbital des Carbenkohlenstoffatoms geschoben. Es wird dabei energetisch angehoben („push-Effekt“). Gleichzeitig sorgt der negative induktive Effekt der elektronegativen Stickstoffatome für eine energetische Absenkung des  $\sigma$ -Orbitals am Carbenkohlenstoffatom („pull-Effekt“). Insgesamt kommt es zu einer Vergrößerung des HOMO-LUMO-Abstandes und somit zur Stabilisierung der Singulett-Carbene.<sup>[43]</sup>

## 2.3 Darstellungsmöglichkeiten von *N*-Heterocyclischen Carbenen

### 2.3.1 Synthesewege für geeignete NHC-Precursoren

Die größte Auswahl an untersuchten *N*-Heterocyclischen Carbenen basieren auf gesättigten bzw. ungesättigten fünfgliedrigen Heterocyclen. Vor allem die ungesättigten, substituierten Imidazolylidene sind die beliebtesten Fünfring-NHC-Grundgerüste. Aber auch sechs- bzw. siebengliedrige Heterocyclen, sowie Benzol-annelierte Heterocyclen finden Anwendung als Grundbausteine für NHCs.

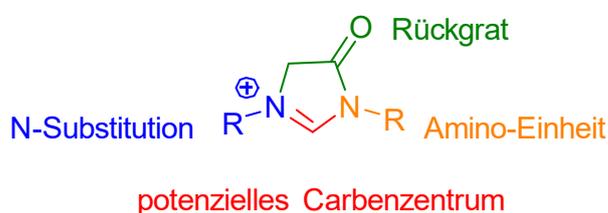
Die Literatur zeigt zahlreiche Möglichkeiten für die Synthese von diesen NHC-Precursoren. Weiterführende Informationen über die hier kurz besprochenen Varianten und andere Darstellungsmöglichkeiten für Carbenvorläufer sind im Übersichtsartikel von *César et al.*<sup>[61]</sup> ausführlich beschrieben.

In Anbetracht, dass sie in der Regel aus einer Gruppe von drei unterschiedlichen Bausteinen, dem potenziellen Carbenzentrum, der Amino-Einheit und dem Rückgrat, bestehen, können alle Elemente vorzugsweise über einen finalen Ringschluss verknüpft werden.<sup>[61]</sup>

Man unterscheidet dabei drei verschiedenen Ringschlussmethoden:<sup>[61]</sup>

- I. Ringschluss durch Einführung eines potenziellen Carbenzentrums
- II. Ringschluss durch Verknüpfung des Rückgrats mit der Stickstoff-Kohlenstoff-Stickstoff-Einheit
- III. Ringschluss durch Einführung der Amino-Einheit

Eine weitere Methode zur Darstellung von NHC-Precursoren ist die Substitution der zum potentiellen Carbenzentrum benachbarten Stickstoff-Atome.



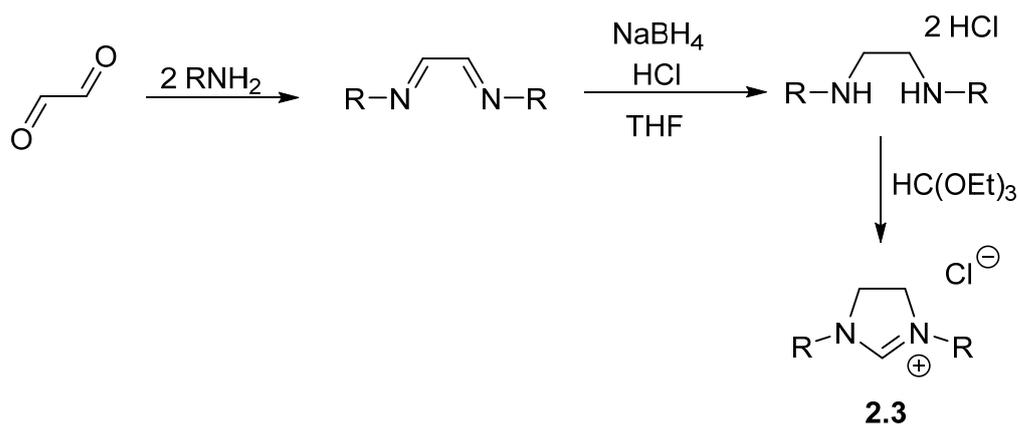
**Abbildung 2.10: Darstellung der einzelnen Abschnitte eines NHC-Precursors.**

Bei Variante I kann ein Ringschluss durch die Umsetzung von Diaminen oder Diiminen mit geeigneten C1-Bausteinen erreicht werden. Dabei eignen sich beispielsweise Trialkylorthoformiate oder Paraformaldehyd als hervorragende C1-Bausteine.

Trialkylorthoformiate können so in Anwesenheit einer Protonenquelle und eines 1,2-Diamins in sehr guten Ausbeuten zu Imidazolidiniumsalzen umgesetzt werden. Ammoniumsalze, wie zum Beispiel Ammoniumhexafluorophosphat oder auch Salzsäure, dienen dabei meistens als Protonenquelle. Ohne große Aufarbeitungsschritte können auf diesem Weg zahlreiche Verbindungen hergestellt werden, da das gebildete Salz in der Regel aus dem Reaktionsgemisch ausfällt.

Die verwendeten Diamine werden, wie in Abbildung 2.11 dargestellt, vorzugsweise durch Kondensation eines Alkyl- bzw. Arylamins mit Glyoxal hergestellt. Das als Zwischenstufe erhaltene Diimin muss anschließend noch reduziert werden. Als Reduktionsmittel können einfache Metallhydride verwendet werden.

Aus den Diiminen und Paraformaldehyd können dagegen in Anwesenheit von Salzsäure Imidazoliumsalze hergestellt werden. Aber eine Kondensation dieses C1-Bausteines mit Diaminen und anschließende Oxidationen führen wieder zu den ungesättigten Spezies.



**Abbildung 2.11: Dreistufige Syntheseroute zu Imidazoliumchlorid-Precursoren 2.3 nach Arduengo et al.<sup>[62]</sup>**

Für Variante II sind Formamidine oder Formamidinate die bevorzugten Ausgangsverbindungen. Sie entstehen vorzugsweise in guten Ausbeuten über eine Kondensationsreaktion von 1eq. Trialkylorthoformiat und 2eq. eines primären Amins. Über die Auswahl des Amins können zahlreiche symmetrische, unsymmetrische und cyclische Formamidine bzw. Formamidinate entstehen.

Die entstandenen Bausteine werden in weiteren Kondensationsreaktionen mit geeigneten Nucleophilen wie Glyoxal<sup>[63]</sup>, 1,3-Dibrompropan<sup>[64]</sup> oder Dichlorethan<sup>[65]</sup> zu den gesättigten und ungesättigten NHC-Vorläufern umgesetzt. Weiterhin ist es möglich, bei Verwendung von  $\sigma$ -Halogenketonen vielfältige Funktionalisierungen (z.B. eine Carbonylgruppe) bereits bei der Synthese einzubauen.<sup>[66]</sup>

Aus Alkyl- bzw. Aryl-Hydrazin-Derivaten können bei Variante III über Kondensationsreaktionen Triazoliumsalze erhalten werden.<sup>[67]</sup>

Neben den gezeigten ringschließenden Varianten, können zahlreiche NHC-Precursoren auch über eine Alkylierung der Stickstoffatome hergestellt werden. Die Auswahl an Alkylierungsreagenzien ist dabei riesig. Je nach Nucleophile des zu substituierenden Stickstoffatoms können Methyljodid, Trifluormethansulfonat, Trimethyloxonium tetrafluoroborat oder Dimethylsulfat, aber auch Ethyljodid, Isopropylbromid oder Benzylbromid eingesetzt werden.

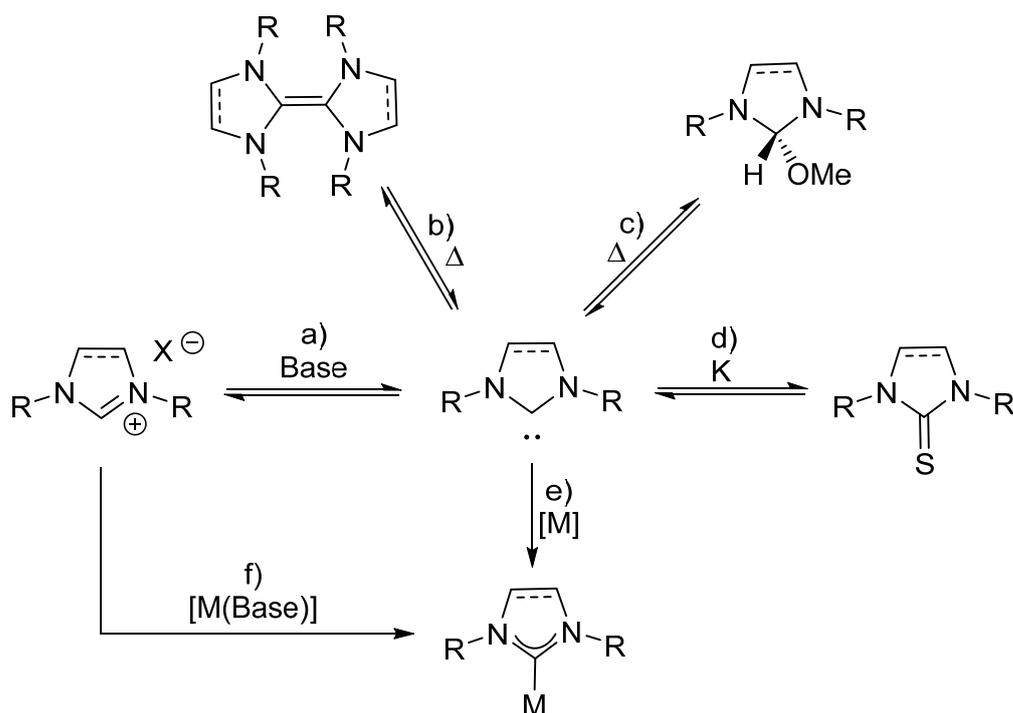
### 2.3.2 Synthesewege zu N-Heterocyclischen Carbenen und ihren Metallkomplexen

Zur Synthese von freien NHCs wird als häufigste Darstellungsmethode, die Deprotonierung von Azoliumsalzen genutzt (s. Abbildung 2.12; Route a)). Um eine nucleophile Addition der Base an den Carbenkohlenstoff zu unterdrücken, werden vorzugsweise sterisch

anspruchsvolle Basen wie Natrium-bis-(trimethylsilyl)-amid, Lithiumdiisopropylamid und Kalium-*tert.*-butanolat verwendet. Aber auch Basen wie Natriumhydrid eignen sich, da der bei der Reaktion entstehende Wasserstoff nicht mit dem Carben reagiert.

Alternativ können Carbene auch über Entschwefelung von Thioharnstoff-Derivaten in siedendem THF in Gegenwart von geschmolzenem Kalium generiert werden (s. Abbildung 2.12; Route d)).

Des Weiteren ist auch die thermolytische  $\alpha$ -Eliminierung leicht flüchtiger Abgangsgruppen ein Weg zum freien Carben. So können beispielsweise Methanol<sup>[68]</sup>, Chloroform<sup>[69]</sup> oder Pentafluorbenzol<sup>[70]</sup> eliminiert werden (s. Abbildung 2.12; Route c)).



**Abbildung 2.12: Synthesemöglichkeiten für NHCs und ihre Metallkomplexe.**

Für die Herstellung von Metall-NHC-Komplexen können verschiedene Synthesewege durchlaufen werden. Die einfachste Methode ist die Koordination des freien NHC an ein Metallfragment. Da bei zahlreichen NHCs nur eine Generierung *in situ* möglich ist, ist die am meisten verwendete Route, die Eintopfreaktion des NHC-Vorläufers mit einer externen Base und einem Metallfragment (s. Abbildung 2.12; Route a) & e)).

Als Alternative können basische Übergangsmetallsalze (z.B. Silber(I)oxid oder Metallacetate wie Pd(OAc)<sub>2</sub>) genutzt werden, wobei die eingesetzte Substanz sowohl als Base als auch als Koordinationspartner fungiert (s. Abbildung 2.12; Route f)).

Wahlweise ist auch eine Transmetallierung möglich. Anhand dieser Methode können verschiedenste Metall-NHC-Komplexe hergestellt werden, solange ein Zugang zum Silber-

NHC-Komplex möglich ist. Ausgehend von einem Silber-NHC-Komplex wird ein Übergangsmetall-Fragment unter Abspaltung eines Silbersalzes an den NHC-Liganden koordiniert.<sup>[71]</sup>

Carbene können ebenfalls durch thermische Spaltung elektronenreicher Entetraamine erhalten und anschließend an Metallfragmente koordiniert werden (s. Abbildung 2.12; Route b) & e)).<sup>[72]</sup>

## 2.4 NHCs als Liganden

*N*-Heterocyclische Carbene zeichnen sich durch die zuvor beschriebenen interessanten elektronischen Eigenschaften (vgl. Kap. 2.2) als hervorragende Liganden für einige Hauptgruppenelemente oder zahlreiche Übergangsmetalle aus. Sie bestehen in der Regel durch ihren enormen Elektronenreichtum und sind somit hervorragende  $\sigma$ -Donoren. Ihre Donorfähigkeit übertrifft sogar die von Phosphanen.<sup>[73]</sup> Durch ihre attraktiven Eigenschaften sind NHCs eine interessante Alternative gegenüber Phosphan-Liganden in der homogenen Katalyse.

### 2.4.1 Die NHC-Metall-Bindung

Die Donorfähigkeit der NHCs übertrifft sogar die von Phosphanen. Ihre starke Bindung zu Übergangsmetallen rührt vom push-pull-Effekt der benachbarten Stickstoffatome her.

Anhand des Dewar-Chatt-Duncanson Modell kann der elektronische Einfluss des Carbens auf das Metall näher beschrieben werden (s. Abbildung 2.13). Die beiden Elektronen im  $\sigma$ -Orbital des Carbenkohlenstoffs bauen die Hinbindung zum Metall auf. Dabei wird diese Bindung durch die Elektronenübertragung aus den p-Orbitalen der benachbarten Stickstoffatome stabilisiert. Gleichzeitig wird Elektronendichte aus dem gefüllten  $d_{\pi}$ -Orbital des Metalls in das leere  $p_{\pi}$ -Orbital des Carbenkohlenstoffs übertragen, wodurch sich die  $\pi$ -Rückbindung bildet. Zunächst wurde angenommen, dass NHCs reine  $\sigma$ -Donoren sind und der  $\pi$ -Rückbindungscharakter vernachlässigbar klein ist. Eingehende Untersuchungen in den letzten Jahren zeigten aber einen gesteigerten  $\pi$ -Rückbindungscharakter.<sup>[74]</sup>

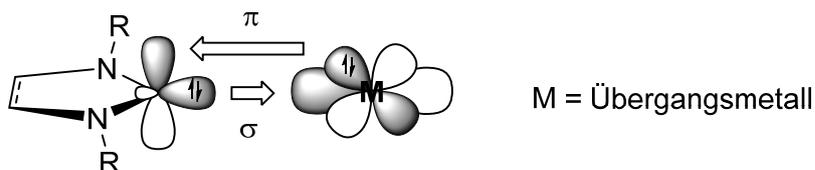
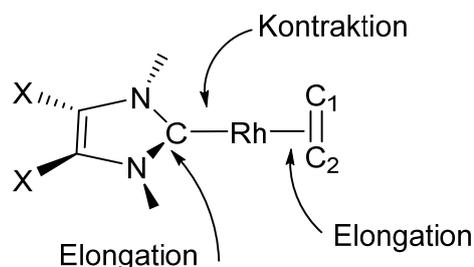


Abbildung 2.13:  $\sigma$ -Hin- und  $\pi$ -Rückbindung zwischen NHC und Metall nach dem Dewar-Chatt-Duncanson-Modell.<sup>[16]</sup>

Die Arbeitsgruppen um *Bielawski* und *Plenio* gehörten zu den ersten Forschergruppen, die sich dem Thema gezielt gewidmet haben. Sie stellten experimentelle Nachweise für einen moderaten  $\pi$ -Rückbindunganteil in Übergangsmetall-NHC-Komplexen vor.

So zeigten *Bielawski et al.*<sup>[16]</sup>, dass durch einen gezielten Austausch der Substituenten in 4,5-Position im N,N'-Dimethylimidazolin-2-yliden die  $\pi$ -Acidität des Carbens signifikant gesteigert werden kann. Über NMR- und Einkristallstrukturanalysen konnte so eine Verknüpfung des Elektronenzugs mit der  $\pi$ -Acidität erschlossen werden.

Bei steigender  $\pi$ -Acidität zeigt sich eine zunehmende Verkürzung der M-C<sub>Carben</sub>-Bindungslänge. Im Gegenzug verlängern sich die C-N-Bindungen, sowie die Rh-C<sub>1</sub>- und Rh-C<sub>2</sub>-Bindungen zum COD-Liganden. IR-spektroskopische Untersuchungen der dazugehörigen Dicarboxyl-Rh-NHC-Komplexe zeigen entsprechende Ergebnisse. Mit einer Erhöhung der  $\pi$ -Acidität, vergrößert sich auch der TEP-Wert (s. Kap. 2.5.1).<sup>[16]</sup> *Plenio et al.* konnte ähnliche Ergebnisse vorbringen.<sup>[75]</sup>



**Abbildung 2.14: Erwartete Veränderung der Bindungslängen durch erhöhte  $\pi$ -Acidität der NHCs<sup>[16]</sup>**

Weitere Untersuchungen zu diesem Thema sind im Übersichtartikel von *Nelson* und *Nolan* zusammengefasst.<sup>[10]</sup>

So zeigte beispielsweise auch die Arbeitsgruppe um *Ganter*<sup>[19],[24],[76],[77]</sup> bereits an verschiedenen Systemen sehr erfolgreich, dass der  $\pi$ -Akzeptorcharakter durch das Einführen von elektronenziehenden Gruppen oder einer positiven Ladung signifikant gesteigert werden kann.

Wie zu Anfang erwähnt ist im Allgemeinen die Donorfähigkeit der NHCs im Vergleich zu Phosphanen größer, dagegen ist der  $\pi$ -Akzeptorcharakter trotz möglicher Steigerung signifikant kleiner.

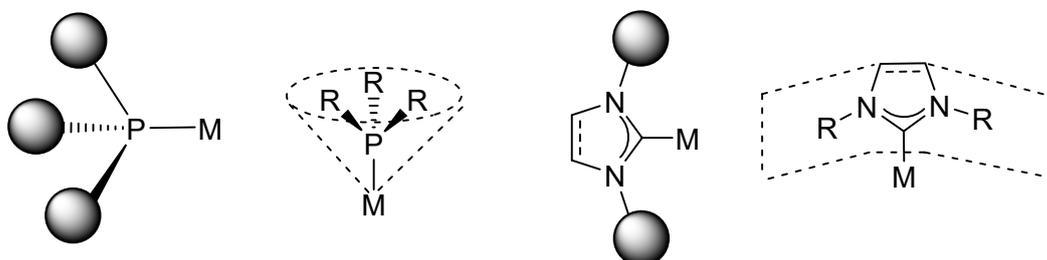
Die bindende Wechselwirkung ( $\sigma$ -Hinbindung) ist bei den NHCs und den Phosphanen ähnlich stark. Im Gegensatz dazu ist  $\pi$ -Rückbindung bei beiden Liganden sehr unterschiedlich. Bei den Phosphanen besteht eine energiebringende Wechselwirkung zwischen dem besetzten d-Orbital des Metalls und dem leeren  $\pi^*$ -Orbital des Phosphans. Im Gegensatz dazu liefert die  $\pi$ -Rückbindung der NHCs an sich keinen Energiegewinn, da die Orbitalgeometrien eine Wechselwirkung zwischen dem energetisch günstigeren  $\pi^*$ -

Orbital und einem d-Orbital nicht ermöglichen. Dagegen hat das  $\sigma^*$ -Orbital wiederum eine passende Orbitalgeometrie. Eine Wechselwirkung ist aber aufgrund der energetisch erhöhten Lage des  $\sigma^*$ -Orbital zum NHC nur eingeschränkt möglich.<sup>[44]</sup> Dennoch gibt es experimentelle und theoretische Untersuchungen, die einen erhöhten  $\pi$ -Akzeptorcharakter bereits bestätigen.<sup>[10],[78]</sup>

### 2.4.2 Sterische Eigenschaften von NHC-Übergangsmetallkomplexen

Neben den elektronischen Eigenschaften, darf auch der sterische Einfluss der NHC-Liganden nicht unbeachtet gelassen werden. Um den Raumanpruch von *N*-Heterocyclischen Carbenen in Metallkomplexen zu veranschaulichen entwickelten *Nolan*<sup>[79]</sup> und *Cavallo et al*<sup>[80]</sup> das Konzept des verdeckten Volumens. Der von *Tolman* entwickelte Tolman'sche Kegelwinkel<sup>[81]</sup> zur Bestimmung der räumlichen Struktur bei Phosphanen, konnte bei den NHCs nicht angewendet werden.

Die räumliche Struktur beider Substanzgruppen ist sehr unterschiedlich. NHCs sind sterisch anspruchsvoller als sperrige Phosphane. So zeigen die drei Substituenten des Phosphoratoms kegelförmig von ihm weg, im Gegensatz dazu zeigen die Substituenten der beiden Stickstoffatome in Richtung des Metallzentrums (vgl. Abbildung 2.15)



**Abbildung 2.15: Veranschaulichung des sterischen Anspruchs und der räumlichen Orientierung bei Phosphanen (links) und NHCs (rechts).**

Beim Tolman'schen Kegelwinkel kann der benötigte Raumanpruch für einfache Phosphorliganden hervorragend wiedergegeben werden. Im Gegensatz dazu ist eine Bestimmung des Raumanpruchs bei komplexen und strukturell anspruchsvollen Phosphanen nicht mehr eindeutig.<sup>[81]</sup>

Dafür ist das entwickelte Konzept des verdeckten Volumens sowohl bei NHCs als auch bei Phosphanen oder anderen Ligandklassen erfolgreich einsetzbar.

Beim verdeckten Volumen ( $\% V_{\text{Bur}}$ ) wird der zu untersuchende Komplex von einer Kugel mit definierten Radius umgeben, bei der das Metall den Mittelpunkt bildet (s. Abbildung 2.16). Das verdeckte Volumen ( $\% V_{\text{Bur}}$ ) selber beschreibt den Teil der Kugel, der vom Liganden eingenommen wird.<sup>[82]</sup> Je sterisch anspruchsvoller der Ligand ist, desto größer ist das Volumen.

Zur Bestimmung des Raumannspruchs ist die Art der Liganden an sich nebensächlich. Dennoch gilt zu beachten, dass das verdeckte Volumen von mehreren Parametern abhängt. Ein Vergleich verschiedener verdeckter Volumen ist nur bei Wahl derselben Parameter sinnvoll. Des Weiteren steht der sterische Anspruch eines NHCs beispielsweise auch in Abhängigkeit von der Art des betrachteten Metallkomplexes.<sup>[82]</sup>

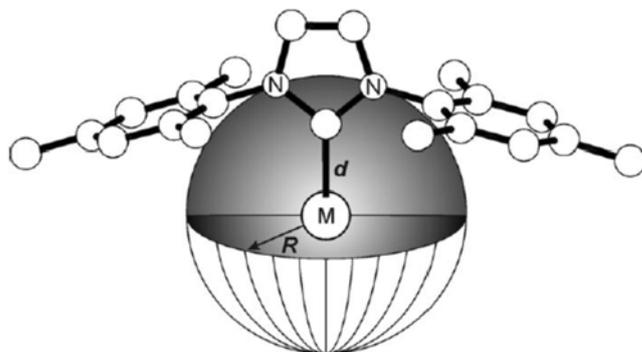


Abbildung 2.16: Graphische Darstellung des verdeckten Volumens ( $\% V_{Bur}$ ).<sup>[80]</sup>

## 2.5 Spektroskopische Untersuchungen von NHC-Übergangsmetallkomplexen zur Bestimmung der elektronischen Eigenschaften

Zur Quantifizierung der elektronischen Eigenschaften gibt es zahlreiche Möglichkeiten. Im folgenden Kapitel sollen einige von ihnen vorgestellt werden. Dabei stehen der Tolman Elektronik Parameter (TEP) und die  $^{77}\text{Se}$ -NMR-Spektroskopie im Vordergrund. Beide Methoden wurden im weiteren Verlauf der Arbeit zur Bestimmung der elektronischen Eigenschaften der neu entwickelten NHC-Systeme angewandt. Zudem ist zu beachten, dass es notwendig ist, mehrere Methoden anzuwenden, um das Gesamtpaket der elektronischen Eigenschaften zu erhalten.

Die gängigsten Methoden sind nochmal zusammenfassend in den beiden Publikationen von *Glorius et al*<sup>[82]</sup> und *Nolan et al*<sup>[10]</sup> vertreten.

### 2.5.1 Tolman Elektronik Parameter

Die Analyse der elektronischen Begebenheiten im NHC mit Hilfe des Tolman Elektronik Parameter (kurz: TEP-Wert) wird über IR-spektroskopische Untersuchungen von Dicarboxyl-NHC-Metallkomplexen ermöglicht.<sup>[81]</sup> Wie in Kapitel 2.4.1 beschrieben erhöht ein

starker  $\sigma$ -Donor die Elektronendichte am Metall. Im Fall der Dicarboxyl-NHC-Metallkomplexe leitet das nun elektronenreichere Metall Elektronendichte in die leeren  $\pi^*$ -Orbitale der Carbonylliganden, wodurch es zu einer Abschwächung der CO-Bindung kommt.

Das bedeutet, dass aufgrund des Elektronenschubes von starken  $\sigma$ -Donoren eine stärkere  $\pi$ -Rückbindung zu den  $\pi^*$ -Orbitalen der Carbonylliganden besteht, wodurch die CO-Streckschwingung im IR-Spektrum bei niedrigen Wellenzahlen auftritt. Umgekehrt bewirken schwache  $\sigma$ -Donoren eine Absorption bei höheren Wellenzahlen.<sup>[73],[82]</sup>

Der von *Tolman*<sup>[81]</sup> entwickelte Tolman Elektronik Parameter ermöglicht ausgehend von grundlegenden Arbeiten von *Strohmeier* und *Müller*<sup>[83]</sup> sowie *Bigorgne et al*<sup>[84]</sup> einer Gegenüberstellung verschiedener Liganden hinsichtlich ihrer elektronischen Eigenschaften. Dabei ging man zunächst von gut zugänglichen Nickel-tetracarboxyl-Komplexen des Typs L-Ni(CO)<sub>3</sub> **2.4** aus. Aufgrund der Toxizität und Instabilität der Komplexe wurden sie durch leichter handhabbarere quadratische planare [Ir(CO)<sub>2</sub>(NHC)]- und [Rh(CO)<sub>2</sub>(NHC)]-Komplexe **2.5** und **2.6** ersetzt. Die erhaltenen  $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ -Werte sind ebenso aussagekräftig wie die Ni-basierten TEP-Werte.<sup>[82]</sup>

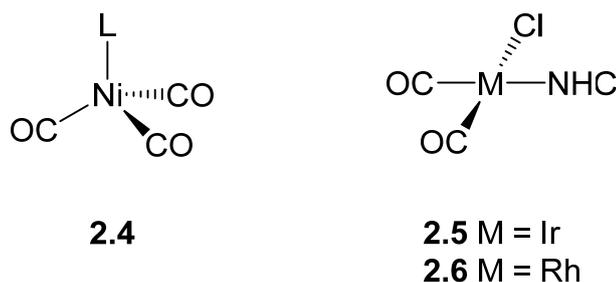


Abbildung 2.17: Eingesetzte CO-Komplexe zur Bestimmung des TEP-Wertes.<sup>[82]</sup>

Referenzstudien von *Nolan*<sup>[85]</sup> und *Crabtree*<sup>[86]</sup> ermöglichten die Erstellung einer Gleichung mit deren Hilfe aus den gemessenen CO-Schwingungen der Dicarboxyl-NHC-Ir-Komplexe **2.5** mittels linearer Regression ein TEP-Wert ermittelt werden kann. Die Arbeiten von *Plenio et al*<sup>[75]</sup> führten auf analoge Weise zur Korrelation der Daten für die entsprechenden Rh-Komplexe **2.6**. Ein Vergleich der erhaltenen Werte ist nur möglich, wenn alle IR-Messungen unter gleichen Bedingungen stattfinden. So sollte beispielsweise das gleiche Lösungsmittel (meistens CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) Anwendung finden.<sup>[82]</sup>

$$\begin{array}{ll} \text{I} & \text{Ir zu Ni: } \text{TEP} [\text{cm}^{-1}] = 0.8475 \tilde{\nu}_{\text{CO}}^{\text{av/Ir}} [\text{cm}^{-1}] + 336.2 [\text{cm}^{-1}] \\ \text{II} & \text{Rh zu Ni: } \text{TEP} [\text{cm}^{-1}] = 0.8001 \tilde{\nu}_{\text{CO}}^{\text{av/Rh}} [\text{cm}^{-1}] + 420.0 [\text{cm}^{-1}] \end{array}$$

Abbildung 2.18: Regressionsgleichungen für die Bestimmung der TEP-Werte.<sup>[82]</sup>

### 2.5.2 $^{77}\text{Se}$ -NMR-Spektroskopie

Zahlreiche Untersuchungen in den letzten Jahren haben einen nicht zu verachtenden  $\pi$ -Akzeptorcharakter bei *N*-Heterocyclischen Carben bestätigt. Die Arbeitsgruppe um *Bertrand*<sup>[87]</sup> entwickelte eine Methode um selektiv den reinen  $\pi$ -Akzeptorcharakter eines NHC zu ermitteln. Dazu verwendeten sie die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie. Sie untersuchten die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Verschiebungen der korrespondierenden Phenylphosphiniden-Carben-Addukte. Es zeigt sich eine Proportionalität zwischen dem  $\pi$ -Akzeptorcharakter des NHC und der Signallage des Phosphorkerns in der  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie. Je größer der  $\pi$ -Akzeptorcharakter des NHC, desto tieffeldverschobener ist das Signal im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum.

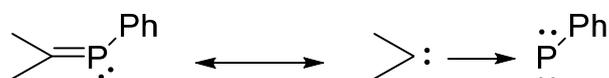


Abbildung 2.19: Grenzstrukturen der Phenylphosphiniden-Carben-Addukte.<sup>[87]</sup>

In Anlehnung an diese Methode, konnte die Arbeitsgruppe um *Ganter*<sup>[88]</sup> eine weitere NMR-spektroskopische Methode zur Quantifizierung des  $\pi$ -Akzeptorcharakters entwickeln. Dabei wird die chemische Verschiebung der Selen-Kerne verschiedener NHC-Selen-Addukte in der  $^{77}\text{Se}$ -NMR-Spektroskopie betrachtet.

Es wird deutlich, dass die chemische Verschiebung des Selen-Kerns im  $^{77}\text{Se}$ -NMR-Spektrum proportional zum  $\pi$ -Akzeptorcharakter des entsprechenden NHC ist. Korrelationsuntersuchungen zwischen den Ergebnissen der  $^{31}\text{P}$ -NMR und der  $^{77}\text{Se}$ -NMR-Spektroskopie bestätigen die Gültigkeit der Methode. Vorteil der Methode nach *Ganter et al* sind die besseren Darstellungsmöglichkeiten der NHC-Selen Addukte.<sup>[88],[89]</sup>

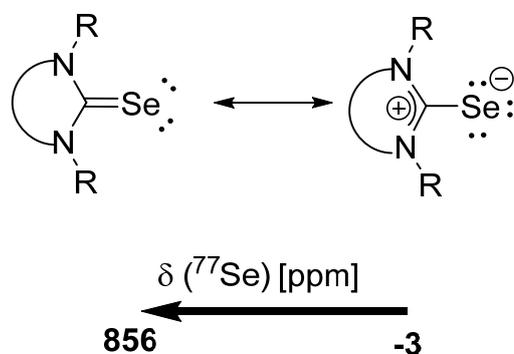


Abbildung 2.20: Grenzstrukturen der NHC-Selen-Addukte.

### 2.5.3 Weitere Untersuchungsmethoden

Neben den drei zuvor genannten Methoden, kann der elektronische Einfluss auch auf anderen Wegen bestimmt werden.

Eine davon entwickelte die Arbeitsgruppe um *Huynh*<sup>[90]</sup>. Sie nutzten die chemische Verschiebung des Carben-Kohlenstoffatoms eines Benzimidazolyldenpalladium(II)-Komplexes als Sonde zur Messung der Donorstärke eines zusätzlichen NHC-Liganden (vgl. Abbildung 2.21; **2.27**).

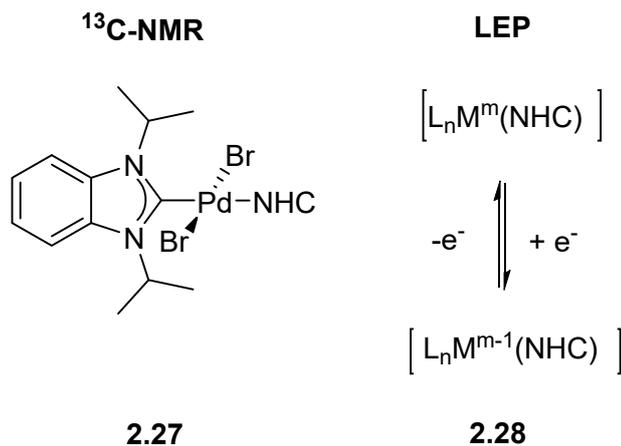


Abbildung 2.21: Weitere Methoden zur Bestimmung der Donorstärke von NHC-Liganden.<sup>[82]</sup>

Eine andere von *Lever et al.*<sup>[91],[92]</sup> entwickelte Methode greift auf vermessene elektrochemische  $E_0$ -Werte von Redoxpaaren einer Serie von  $\text{Ru}^{\text{III}}/\text{Ru}^{\text{II}}$ -Komplexen, die die zu analysierenden Liganden tragen, zurück. Die erhaltenen  $E_0$ -Werte können in die elektronischer Parameter nach Lever umgewandelt werden. Bisher wurde diese Methode nur wenig eingesetzt.<sup>[82]</sup>



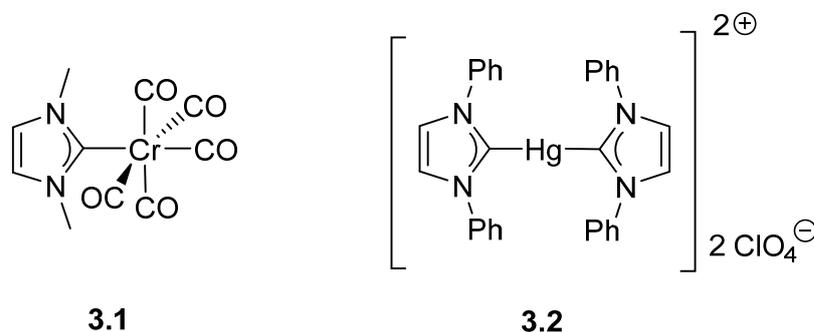
### 3 Stand der Forschung

So wie aus einem Baumsetzling nach fast einem Jahrzehnt ein stattlicher Baum wird, so ist das Forschungsfeld der *N*-Heterocyclischen Carbene seit dem ersten freien NHC zu einem vielseitigen und umfangreichen Bereich in der Chemie gewachsen.

Einige ausgewählte Aspekte aus diesem Forschungsbereich werden im folgenden Kapitel näher betrachtet. Neben einem kleinen geschichtlichen Abriss, wird dabei das Augenmerk auf Chinazolin-basierte NHCs und die Modifikationsmöglichkeiten von Carben-Grundgerüsten gerichtet.

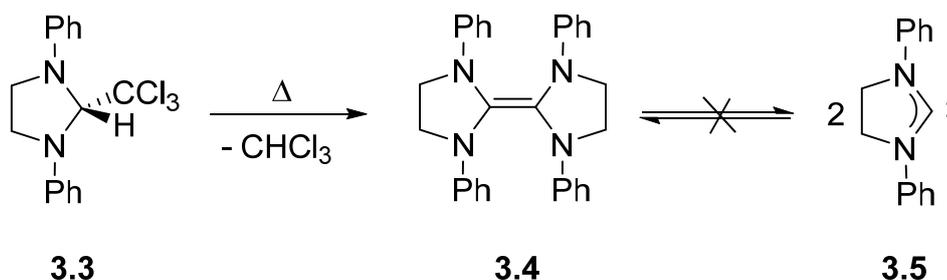
#### 3.1 Damals und Heute – Die Entwicklung der *N*-Heterocyclische Carbene

Den Grundstein für die Erfolgsgeschichte der *N*-Heterocyclischen Carbene legten *Wanzlick*<sup>[93]</sup> und *Öfele*<sup>[94]</sup> in den 60er Jahren. Sie publizierten die ersten Carben-Komplexe **3.1** und **3.2** auf Basis des Imidazolium Heterocyclus (s. Abbildung 3.1). Man nahm an, dass die Delokalisierung des  $\pi$ -Systems von Derivaten dieser Art zur Stabilisierung des intermediär auftretenden Carbens beiträgt.<sup>[58]</sup>



**Abbildung 3.1:** Die ersten Übergangsmetall-NHC-Komplexe.<sup>[93],[94]</sup>

Noch vor den in Abbildung 3.1 dargestellten Übergangsmetall-NHC-Komplexen berichtete *Wanzlick* 1960 über die  $\alpha$ -Eliminierung von Chloroform während des Erwärms von Verbindung **3.3**.<sup>[7]</sup>



**Abbildung 3.2:** Synthese des Dimeres **3.4** durch  $\alpha$ -Eliminierung von Chloroform aus Verbindung **3.3**.<sup>[58]</sup>

Das dabei entstehende Carben **3.4** dimerisiert aber sofort zu Verbindung **3.5** (s. Abbildung 3.2). Er vermutete, dass zwischen dem freien Carben **3.4** und dem Dimer **3.5** ein Gleichgewicht existiert.<sup>[7],[58]</sup> Spätere Kreuzmetathesenexperimente bewiesen aber, dass das Reaktionsprodukt ausschließlich das Dimer **3.5** ist.<sup>[95]</sup>

Studien zeigten Mitte der 60er Jahre, dass zum einen voluminöse Substituenten eine Dimerisierung der Carbene verhindern können, zum anderen dass Azoliumsalze in Anwesenheit einer Base unter H,D-Austausch reagieren. Daraus folgend versuchte *Wanzlick* über andere Methoden das gewünschte freie Carben zu erhalten. Er probierte daher durch eine Deprotonierung von Tetraphenylimidazoliumperchlorat **3.6** mit Kalium-*tert.*-butanolat das freie Carben **3.7** zu gewinnen. Die Entstehung des freien Carbens **3.7** konnte aber nur indirekt über die Produkte der Abfangreaktionen mit Wasser oder Quecksilberacetat nachgewiesen werden (s. Verbindung **3.2**; Abbildung 3.1).<sup>[58],[96]</sup>

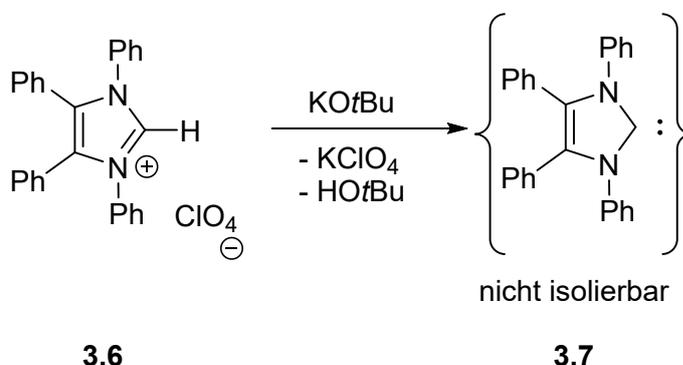


Abbildung 3.3: Versuch zur Synthese des Carbens **3.7** durch Deprotonierung.<sup>[58]</sup>

*Arduengo*, ein Industriechemiker von Du Pont arbeitete an der Entwicklung neuartiger vernetzender Systeme zur Herstellung wasserlöslicher Autolacke. Die Synthese der Trägersubstanz konnte nur mit Hilfe eines geeigneten Katalysators stattfinden. Idealerweise eigneten sich dafür Imidazol-2-thione. Deren Synthese war gar nicht so trivial. Für einen einfacheren Zugang wurde daher aus Imidazolium-Salzen *in situ* das dazugehörige Imidazol-2-yliden gebildet und mit Schwefel umgesetzt. Da Carbene als instabile, hochreaktive Verbindungen angesehen wurden, fanden die Reaktionen unter Inertgasbedingungen statt. Im industriellen Maßstab dagegen konnten diese Bedingungen nicht eingehalten werden, dennoch waren die Ergebnisse gleichbleibend gut.<sup>[3]</sup>

Mit diesem Wissen konnte *Arduengo* fast 30 Jahre nach *Wanzlicks* ersten Berichten das erste stabile freie Carben erhalten. Dafür nutzte er sterisch anspruchsvoll substituierte 1,3-Adamantyl-Imidazolium-Salze **3.8**, die mit Natriumhydrid und katalytischen Mengen DMSO zum freien Carben umgesetzt wurden. Analytische Untersuchungen und eine Kristallstruktur bestätigen das erste „in Flaschen abfüllbare Carben“ **3.9**.<sup>[9]</sup>

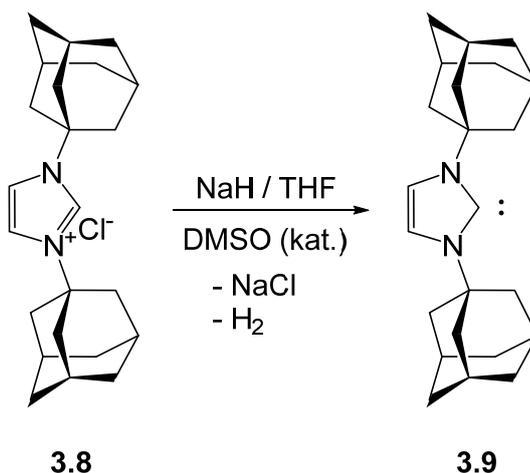


Abbildung 3.4: Synthese des ersten stabilen, freien NHCs 3.9.

Weiterführende Untersuchungen *Arduengos* zeigten, dass auch mit kleinen Substituenten an den Stickstoffatomen stabile Carbene zugänglich sind. Beispielsweise ist das 1,3,4,5-Dimethylimidazolidin-2-yliden **3.11** ein weißes kristallines Pulver, das thermisch stabil ist.<sup>[97]</sup>

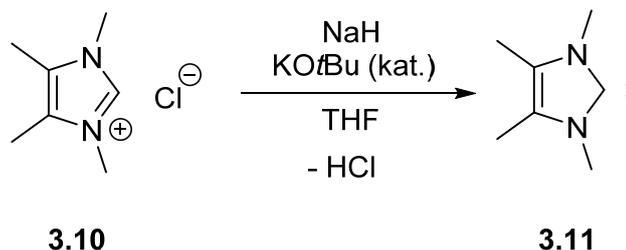


Abbildung 3.5: stabiles Imidazol-basiertes NHC 3.11 mit sterisch anspruchslosen Resten.<sup>[97]</sup>

Aber auch das aromatische  $\pi$ -System des Heteroaromaten, und das Ringsystem selber sind zur Stabilisierung des freien Carbens nicht zwingend notwendig. *Alder et al.* konnte 1996 das erste offene stabile acyclische Carben darstellen.<sup>[98]</sup>

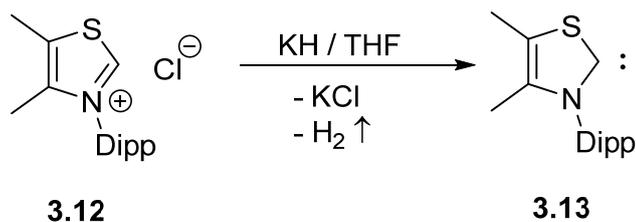


Abbildung 3.6: Erstes freies Thiazol-basiertes Carben 3.13.<sup>[99]</sup>

Alle bisher dargestellten Carben hatten ein gemeinsames Merkmal, zwei flankierende Stickstoffatome am Carbenzentrum. Doch die Natur zeigt ein Thiazol-Carben in Vitamin B<sub>1</sub>, das die oben genannte Notwendigkeit nicht braucht.

Mit den bestehenden Erfahrungen bei der Synthese von freien Carbenen konnte *Arduengo* 1997 somit das erste freie stabile Thiazol-Carben **3.13** synthetisieren.<sup>[99]</sup>

Verbindung **3.13** hat zudem bemerkenswerte Eigenschaften vorzuweisen. Es kann z.B. säurekatalysiert dimerisieren und anschließend wieder in zwei stabile Carbene gespalten werden.

Seit den Pionierarbeiten von *Wanzlick*<sup>[93]</sup> und *Öfele*<sup>[94]</sup> und den bedeutenden Arbeiten von *Arduengo et al.*<sup>[9], [97]</sup> hat die Chemie auf Basis der NHCs enorm an Vielseitigkeit und Tiefe gewonnen.

Neben der stetigen Weiterentwicklung der NHCs in Bezug auf deren Molekülstruktur und deren elektronischen Eigenschaften wurde 1992/93 eine bemerkenswerte Ähnlichkeit mit den elektronenreichen Organophosphanen PR<sub>3</sub> beobachtet. Sie haben als Liganden beide einen ausgeprägten  $\sigma$ -Donor-Charakter mit nur geringer Rückbindung.<sup>[15]</sup>

Ende 1994 beschrieben bereits mehrere Patente katalytische Prozesse in den NHC-basierte Katalysatoren Anwendung fanden. Die Zahl der Anwendungen wächst seitdem stetig.<sup>[15]</sup>

So finden NHC-basierte Katalysatoren bereits großindustrielle Anwendung. Im Grubbs-Katalysator der zweiten Generation **3.15** wurde ein PCy<sub>3</sub>-Ligand gegen einen NHC-Liganden ausgetauscht (s. Abbildung 3.7) Beide Katalysatoren sind kommerziell erhältlich und werden beispielsweise bei der Olefin Metathese angewendet. Dabei bewirkt der Grubbs-Katalysator der 2. Generation aufgrund einer ungefähr 10<sup>4</sup> fachen Affinität zu den Alken-Substraten eine deutlich höhere Reaktivität.<sup>[100]</sup>

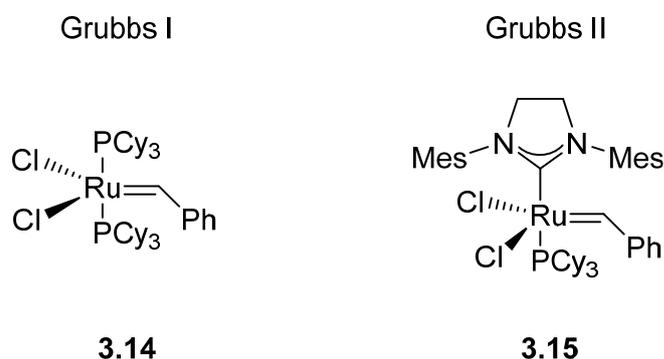


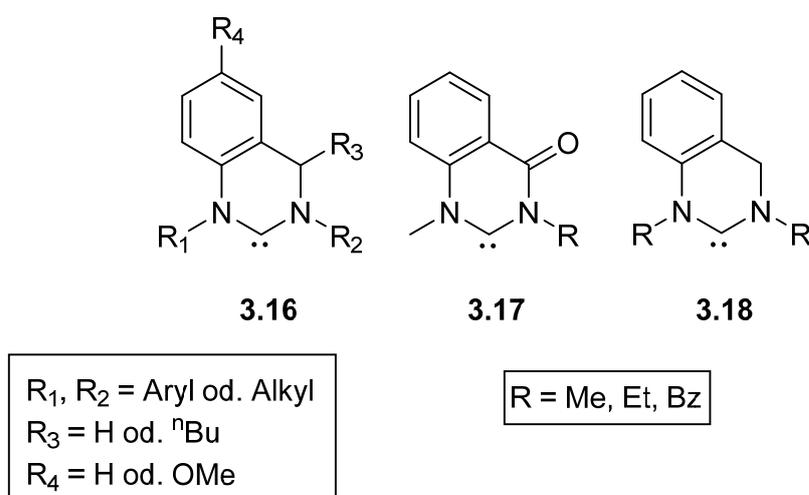
Abbildung 3.7: Grubbs-Katalysatoren der ersten und zweiten Generation.<sup>[100]</sup>

### 3.2 Chinazolin als Grundstruktur für NHCs

Wie schon der Titel der Dissertation verrät, liegt ein Augenmerk dieser Arbeit auf der Verwendung von Chinazolin-Derivaten als Baustein für NHCs.

Chinazolin setzt sich aus einem aromatischen Pyrimidin- und einem aromatischen Benzolring zusammen. Diese Verknüpfung führt zu einem stabilen und reaktionsfreudigen Grundsystem.

Diese Vorzüge setzten *Zhang* und *Shi* (2012)<sup>[37]</sup> und *Ganter et al.* (2013)<sup>[38]</sup> schon ein, um Chinazolin-basierte NHCs zu synthetisieren und charakterisieren (s. Abbildung 3.8).



**Abbildung 3.8:** literaturbekannte Chinazolin-basierte NHCs **3.16** – **3.18**.<sup>[37],[38]</sup>

*Zhang et al.*<sup>[37]</sup> konnten etliche N,N'-alkylierte 3,4-Dihydrochinazolium Salze (vgl. **3.16**) über verschiedene ringschließende Methoden herstellen. Dabei variierten sie die jeweiligen Reste R.

Die dazugehörigen Carbene **3.16** konnten durch Deprotonierung der NHC-Vorläufer mit KHMDS *in situ* generiert und anschließend mit unterschiedlichen Reaktionspartner umgesetzt werden. Sie erhielten neben dem NHC-CS<sub>2</sub>-Derivat **3.19** und dem Thioharnstoff **3.20**, eine Reihe von NHC-Rh-Komplexen **3.21** (s. Abbildung 3.9).

Zur Untersuchung der Donoreigenschaften dieser NHC-Spezies wurden stellvertretend einige der NHC-Rh-Komplexe **3.21** mit CO begast und anschließend IR-Spektren der erhaltenen NHC-Rh-CO-Komplexe aufgenommen. Die durchschnittlichen CO-Schwingungen der NHC-Rh-CO-Komplexe ( $\nu_{\text{av}} = 2028 - 2031 \text{ cm}^{-1}$ ) deuten an, dass das NHC **3.16** ein stärkerer Elektronendonator als normale fünfgliedrige NHCs ( $\nu_{\text{av}} = 2038 - 2041 \text{ cm}^{-1}$ ), schwächer als perimidin-ähnliche sechsgliedrige NHCs ( $\nu_{\text{av}} = 2023$ ) und ähnlich stark wie tetrahydropyrimidin-ähnliche sechsgliedrige NHCs ( $R = ^i\text{Pr}$ ;  $\nu_{\text{av}} = 2028 - 2031 \text{ cm}^{-1}$ ) ist.

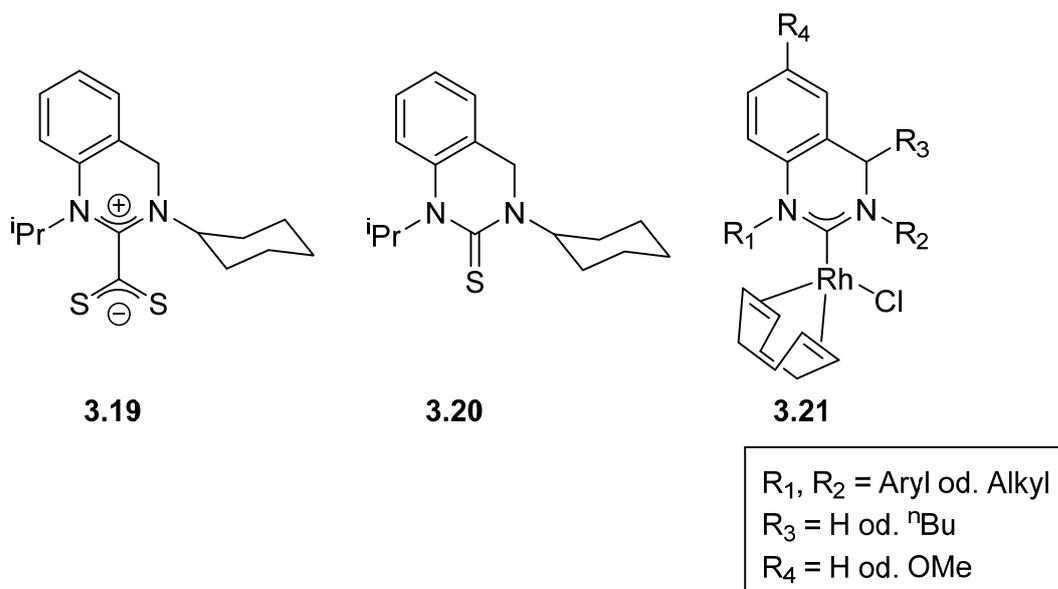


Abbildung 3.9: literaturbekannte Chinazolin-basierte NHC-Derivate nach Zhang *et al.*<sup>[37]</sup>

Ganter *et al.*<sup>[38]</sup> synthetisierten nahezu zeitgleich drei weitere 3,4-Dihydrochinazolin-basierte NHC-Vorläufer. Dazu wurde in einer einstufigen Kondensationsreaktion *o*-Aminobenzylamin und Triethylorthoformiat zu 3,4-Dihydrochinazolin umgesetzt.

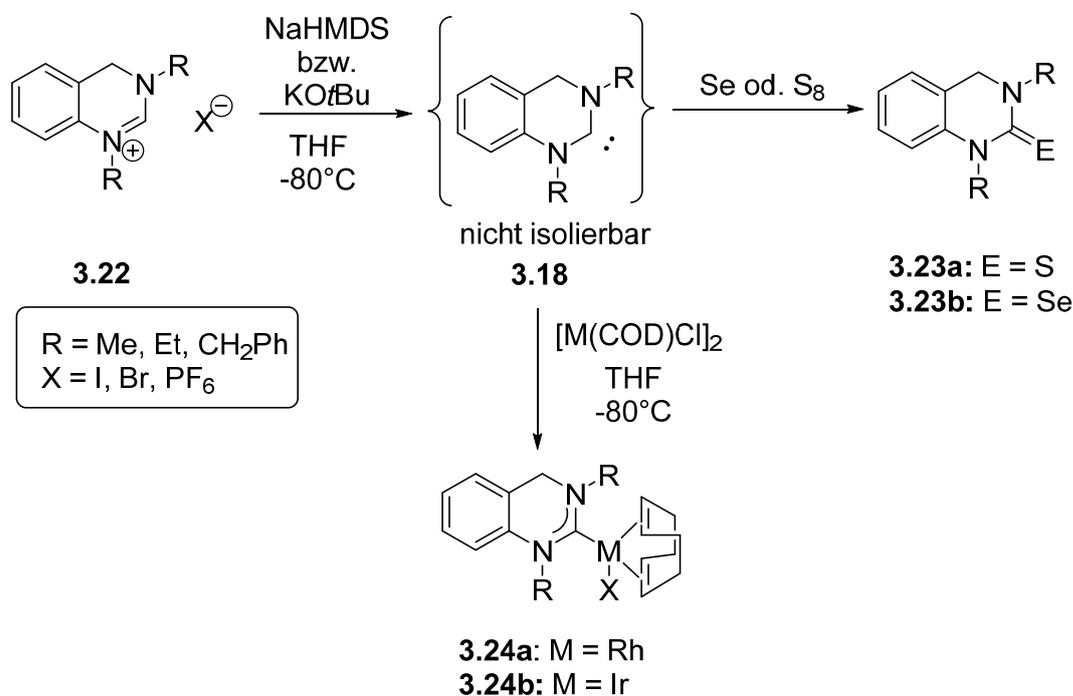
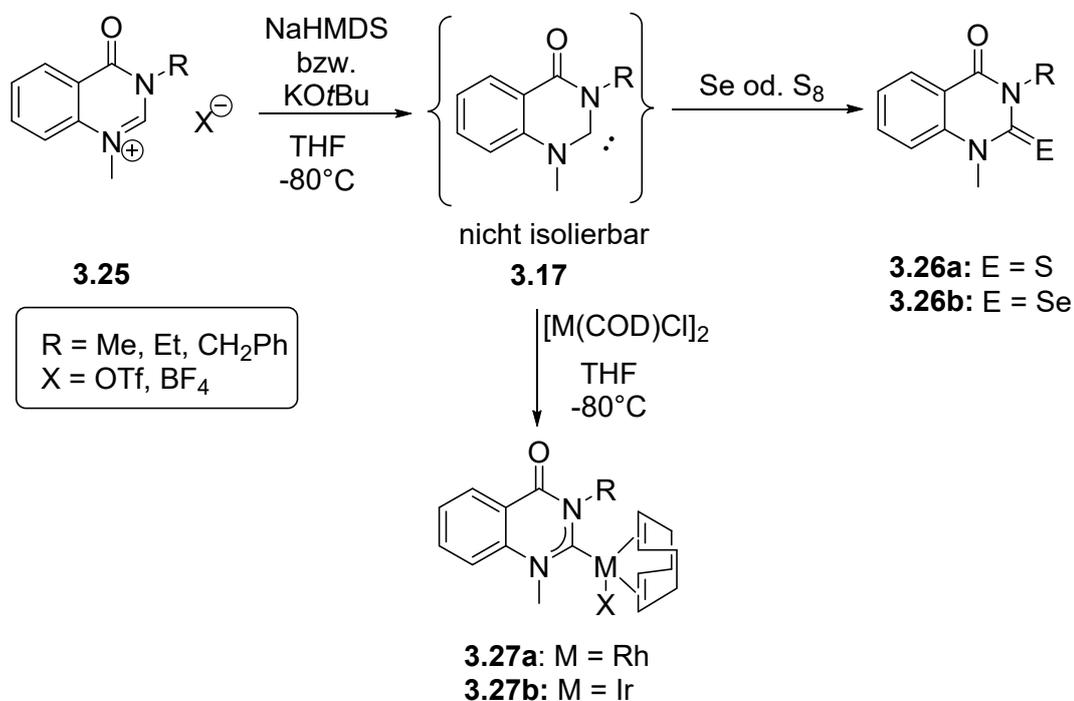


Abbildung 3.10: Synthese und Komplexierung eines Chinazolin-basierten Carbens nach Ganter.<sup>[38]</sup>

Anschließend wurde das Grundsystem in Gegenwart von Kalium-*tert.*-butanolat und Methyl- bzw. Ethyliodid oder Benzylbromid zu den jeweiligen NHC-Vorläufern **3.22** alkyliert. Eine Isolierung des freien Carbens **3.18** war nicht möglich, dafür konnte **3.18** *in situ* hergestellt und mit Hauptgruppenelementen (S, Se) abgefangen (**3.23a** und **3.23b**), sowie mit  $[M(COD)Cl]$ -Fragmenten ( $M = Rh, Ir$ ; **3.24a** und **3.24b**) koordiniert werden.

Neben den NHC-Vorläufern **3.22**, konnten auch neuartige amino-amido basierte NHC-Precursoren **3.25** hergestellt werden. In einer Kondensationsreaktion wurde aus Anthranilsäure und Formamid, Chinazolin-4(3*H*)-on hergestellt. Das Grundsystem wurde anschließend über eine zweistufige Alkylierung zu den N,N'-substituierten-Chinazolin-4-on-Derivaten **3.25**. Deprotonierungsversuche zeigten, dass das freie Carben **3.17** nur *in situ* generiert und mit Hauptgruppenelementen (S, Se) abgefangen (**3.26a** und **3.26b**), bzw. mit  $[M(COD)Cl]$ -Fragmenten ( $M = Rh, Ir$ ; **3.27a** und **3.27b**) koordiniert werden konnte.



**Abbildung 3.11: Synthese und Komplexierung eines Chinazolin-basierten Carbens nach Ganter.<sup>[38]</sup>**

Die Donoreigenschaften der beiden NHC-Systeme **3.17** und **3.18** wurden mithilfe des Tolman Elektronik Parameter (TEP) bestimmt. Dazu wurden die NHC-Übergangsmetallkomplexe **3.24** und **3.27** durch CO-Begasung in die jeweiligen NHC-Übergangsmetall-CO-Komplexen überführt und IR-spektroskopisch vermessen. Aus den erhaltenen IR-Daten konnten die TEP-Werte berechnet werden. Es zeigte sich, dass das Diamino-NHC **3.18** ein erhöhtes Donorverhalten (TEP: 2054 cm<sup>-1</sup>) im Vergleich zum Amino-amido-NHC **3.17** (TEP: 2060 cm<sup>-1</sup>) aufweist.

### 3.3 Modifizierungen von Carben-Grundgerüsten

*N*-Heterocyclische Carbene werden hier als heterocyclische Spezies mit einem Carben-Kohlenstoffatom und mindestens einem flankierenden Stickstoffatom beschrieben.

Diese eher unspezifischen Kriterien erlauben somit eine Vielzahl an verschiedenen NHC-Systemen, die zueinander unterschiedlicher sein können, als man vermuten würde.<sup>[100]</sup>

Die NHC-Systeme unterscheiden sich in der Ringgröße des Heterocyclus, in der Form des Rückgrats, in der Wahl der N-Substituenten, in der Ladungsverteilung oder sogar in den Heteroatomen der Carben-Einheit. Alle diese Variationen haben Einfluss auf die elektronischen und sterischen Eigenschaften der Carben-Einheit. Durch einen gezielten Einsatz dieser Auswahl können so maßgeschneiderte NHCs entstehen. In manchen Fällen ist eine Kombination mehrerer Modifikationsmöglichkeiten sogar von Vorteil.

Die Literatur beschreibt zahlreiche NHC-Systeme, die den oben genannten Variationsmöglichkeiten (vgl. auch Abbildung 3.12) zugeordnet werden können. Im Folgenden sollen exemplarisch einige bekannte NHC-Systeme unterschiedlicher Art vorgestellt werden.

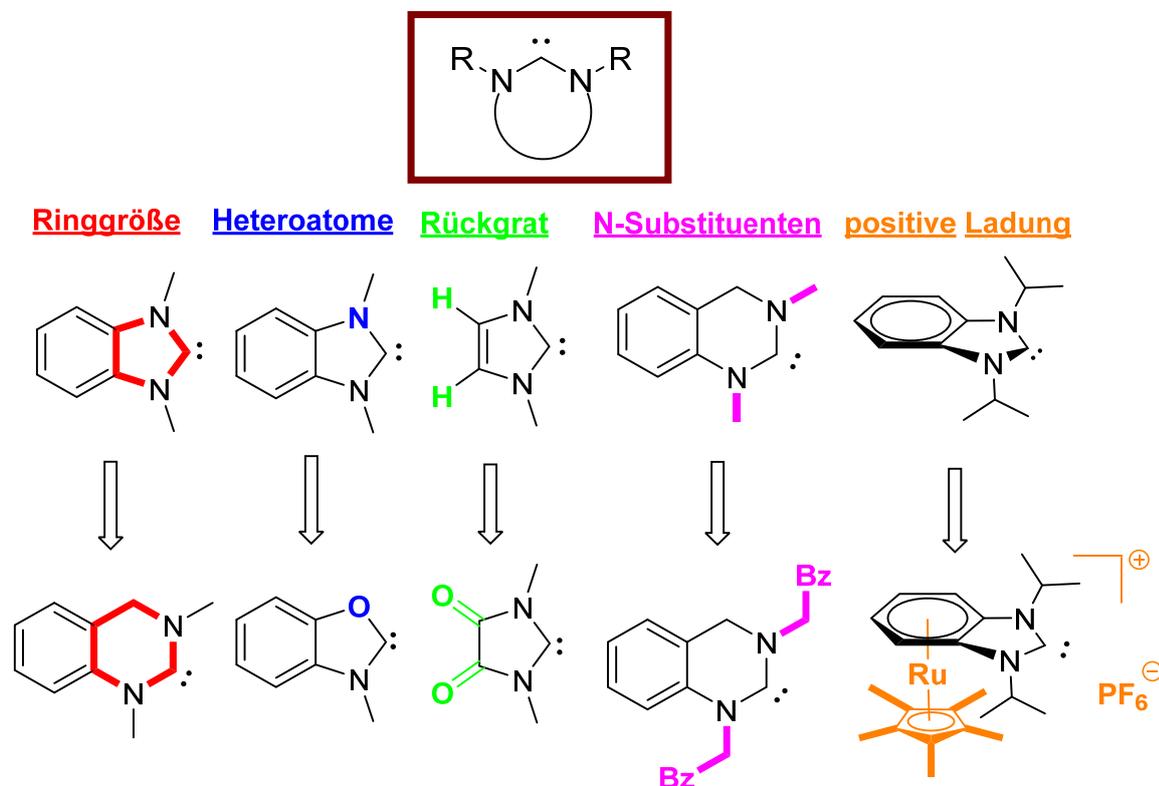


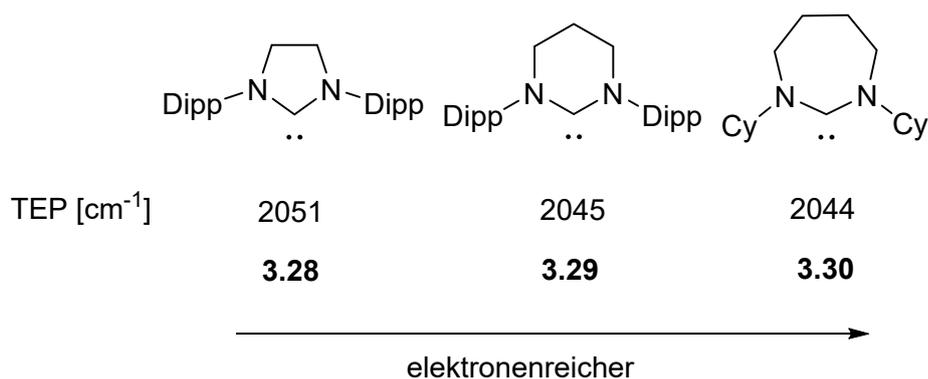
Abbildung 3.12: einige Modifikationsmöglichkeiten von Carben-Grundgerüsten.

### 3.3.1 Variation der Ringgröße & Abwandlung der Substituenten

Grundsätzlich begünstigt die cyclische Struktur zu nächst einmal den Singulett-Zustand des NHCs. Des Weiteren können auf die sterischen und elektronischen Eigenschaften Einfluss genommen werden.<sup>[100]</sup>

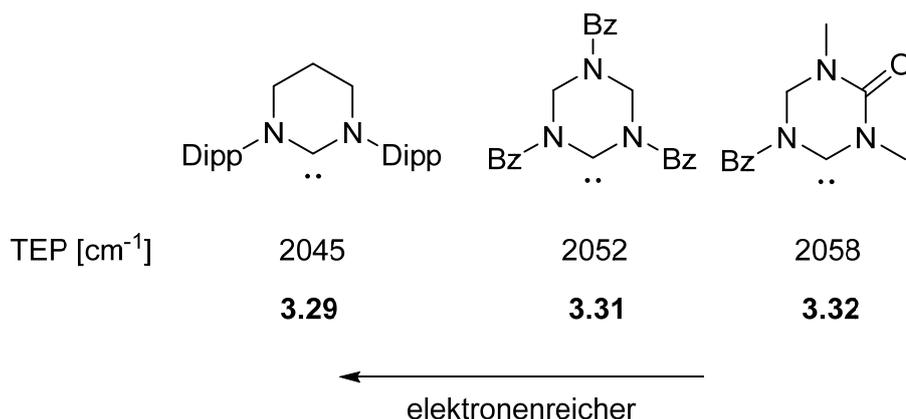
Die Mehrheit der NHCs beherbergt ihre Carben-Einheit in fünfgliedrigen Ringen. Vor allem die ungesättigten, substituierten Imidazolylidene, sowie ihre gesättigten Vertreter, die Imidazolidinylidene sind die beliebtesten Fünfring-NHC-Grundgerüste. Aber auch zahlreiche „ringvergrößerte“ NHCs sind in der Literatur zu finden. Sie basieren hauptsächlich auf sechs- bzw. siebengliedrige Heterocyclen.

Durch Veränderung der Ringgröße kann ein Einfluss auf den elektronischen Charakter des NHC beobachtet werden. So kann beispielsweise eine tendenzielle Vergrößerung des Elektronenreichtums von dem fünfgliedrigen NHC **3.28**, über das sechsgliedrige NHC **3.29** bis hin zum siebengliedrigen NHC **3.30** beobachtet werden (s. Abbildung 3.13).



**Abbildung 3.13: Vergleich von fünf-, sechs- und siebengliedrigen NHCs bezüglich ihres Elektronenreichtums.**<sup>[82],[100],[101]</sup>

Bei dieser Betrachtung ist ein direkter Vergleich der Auswirkungen auf den elektronischen Charakter aber nur unter Berücksichtigung weiterer Faktoren möglich. Nicht nur die Ringgröße allein ist ausschlaggebend. Die Änderung eines Ringatoms reicht aus, um den Elektronenreichtum stark zu erniedrigen (vgl. Abbildung 3.14). So erhöht sich der TEP-Wert beispielsweise um sieben Wellenzahlen beim Einbau eines substituierten Stickstoffatoms ins Ringsystem (vgl. **3.29** mit **3.31**). Es zeigt sich, dass der Einfluss der Ringgröße im Vergleich zu anderen Modifikationsmöglichkeiten nur eine geringe Ausprägung hat. Ein größerer Ring bedeutet aber auch zusätzliche Positionen, um Modifikationen, wie elektronenschiebende oder elektronenziehende Substituenten einzuführen oder um die Sterik zu verbessern.

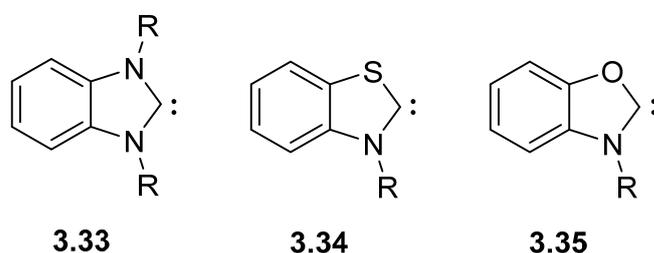


**Abbildung 3.14: Einfluss auf den Elektronenreichtum durch Austausch und Einführung eines Heteroatoms bzw. eines Substituenten.**<sup>[82],[102][18]</sup>

Der Einfluss der N-Substituenten auf die elektronischen und sterischen Eigenschaften von NHCs ist in der Literatur bereits ausführlich beschrieben. Typische Substituenten sind dabei vorwiegend Alkyl- und Aryl-Gruppen, aber auch substituierte Aryl-Gruppen, sowie Acyl- oder Sulfonyl-Gruppen haben Anwendung.<sup>[100],[103],[104]</sup>

### 3.3.2 Austausch der Heteroatome

Die namensgebenden *N*-Heterocyclischen Carbene mit zwei flankierenden Stickstoffatomen haben sehr aussagekräftige Verwandte in der Literatur. Diese Verwandtschaft bezieht sich auf den grundlegenden Bau der Carben-Einheit. Sie unterscheidet sich nur in der Form der flankierenden Heteroatome. Neben dem Stickstoff finden vor allem Schwefel- und Sauerstoffatome Verwendung (s. beispielhaft Abbildung 3.15)



**Abbildung 3.15: Austausch eines Heteroatoms am Grundsystem des Benzimidazolyliden 3.33.**

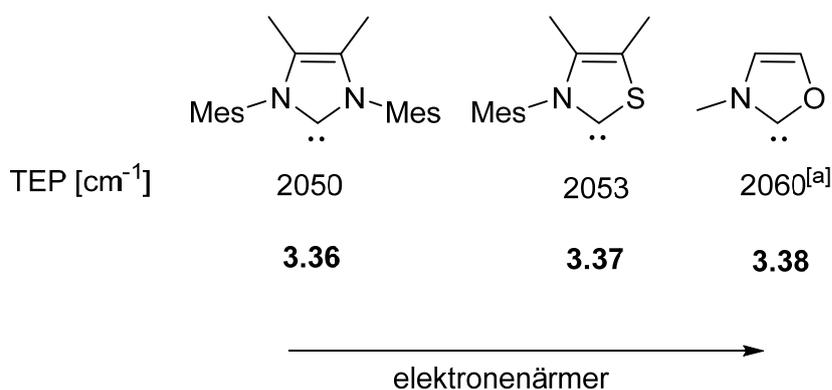
*Arduengo* 1997 publizierte als erster die Synthese des ersten freien stabilen Thiazol-Carbenen **3.13**.<sup>[99]</sup>

Mit der Zeit sind zahlreiche weitere Thiazol-basierte NHCs hinzugekommen. Sie zeigen beispielweise einen interessanten katalytischen Einfluss bei mehreren Benzoin-Kondensationen.<sup>[105]</sup>

Im Gegensatz dazu ist die Anzahl an präparativ hergestellten Oxazol-basierten NHC-Systemen sehr überschaubar. Eines der wenigen bekannten N,O-Heterocyclischen Carbene wurde 2010 von *Bellemin Laponnaz* entwickelt und hat ein Benzoxazol-Grundgerüst.<sup>[106]</sup>

5 Jahre zuvor konnte *Biffis et al* schon die Synthese von Palladium-bis-N,O-heterocyclischen Carben-Komplexen ausgehend von Oxazolium-Salzen und Palladiumacetat beschreiben.<sup>[107]</sup>

Die Variation eines Heteroatoms hat signifikante Auswirkungen auf den Elektronenreichtum des Carbenkohlenstoffatoms. So kann eine Abnahme des Elektronenreichtums von Imidazolyliden **3.36** über das Thiazolyliden **3.37** zum Oxazolyliden **3.38** beobachtet werden.



**Abbildung 3.16: Vergleich des Elektronenreichtums von NHCs mit unterschiedlichen Heteroatomen; [a] quantenchemisch berechnet.**<sup>[10],[108]</sup>

Anhand von quantenchemischen Berechnungen konnte ein abnehmender Stabilisierungseffekt für die einzelnen Heteroatome beobachtet werden. So nimmt die Stabilität von Stickstoff über Sauerstoff nach Schwefel ab.<sup>[109]</sup>

### 3.3.3 Modifikation des Rückgrats & Änderung der Ladungsverhältnisse

Mithilfe einer Rückgrat-Modifikation können maßgebende Veränderungen am elektronischen „Fingerabdruck“ des NHC vorgenommen werden. Durch elektronenschiebende bzw. elektronenziehende Substituenten im Rückgrat ist es möglich, eine elektronische Feinabstimmung durchzuführen. Daneben wirken sich elektronenreiche, annelierte, aromatische Ringsysteme (z.B. Benzol) positiv auf die Stabilität und das Verhalten der eingeführten

Gruppen aus. Des Weiteren ermöglicht die Änderung der Ladungsverhältnisse auch eine Einflussnahme auf die elektronischen Eigenschaften.

*Bielawski et al*<sup>[16]</sup> konnte nachweisen, dass die Einführung eines elektronenziehenden Substituenten im Rückgrat, den  $\pi$ -Rückbindungscharakter in einer NHC-Metallbindung signifikant erhöhen kann. Aufbauend auf diese Erkenntnisse haben die Arbeitsgruppen um *César*<sup>[17]</sup>, *Hudnall*<sup>[18]</sup> und *Ganter*<sup>[19],[23],[45],[46]</sup> weitere rückgratfunktionalisierte elektronenarme NHCs darstellen können. Eine Auswahl dieser modifizierten NHCs ist in Abbildung 3.17 dargestellt.

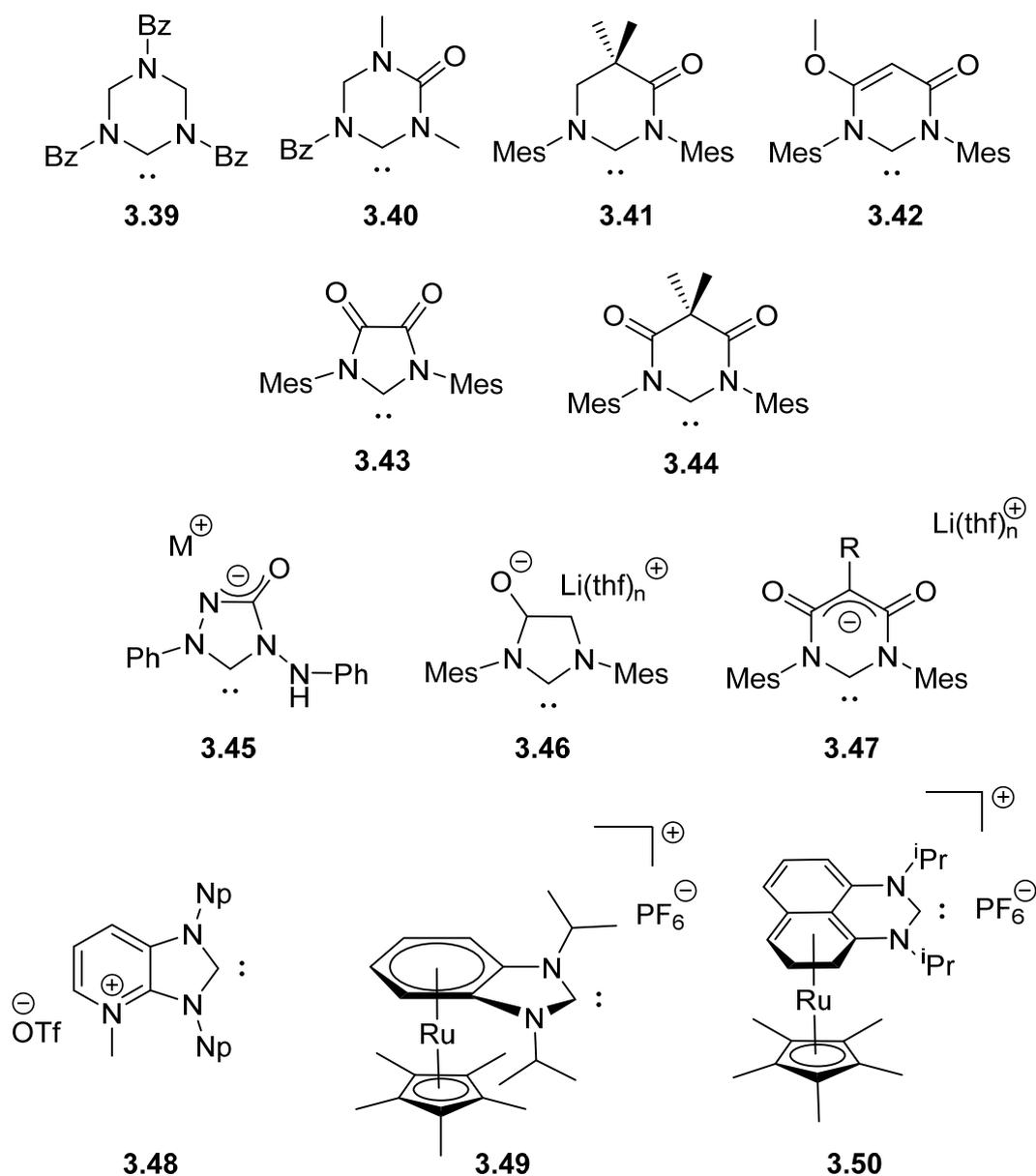


Abbildung 3.17: Auswahl an literaturbekannten NHCs mit einem modifizierten Rückgrat oder einer Ladungsänderung.<sup>[18],[19],[23],[24],[45],[66],[102][110][103]</sup>

Einige dieser Verbindungen haben durch ihre Rückgratmodifizierung auch gleichzeitig ihre Neutralität verloren (s. **3.49** und **3.50**). Durch die Einführung einer Ladung haben sie einen geringeren Elektronenreichtum als die entsprechenden neutralen Verbindungen.<sup>[23],[24]</sup>

Neben der vorwiegend vertretenden stark elektronenziehenden Carbonylgruppe haben sich weitere Heteroatome (s. Bsp.: **3.39** & **3.40**) und kleine Moleküle (X = Cl, CN, NO<sub>2</sub>, O) als gute Substituenten etabliert.<sup>[111]</sup>



## 4 Ergebnisse und Diskussion

Wie im einleitenden Teil der Arbeit beschrieben sind *N*-Heterocyclische Carbene Verbindungen mit abwechslungsreichen sterischen und elektronischen Eigenschaften, die durch strukturelle Begebenheiten rund um die Stickstoff- Carbenkohlenstoff-Einheit flexibel variiert werden können.

Chinazolin besitzt bereits den Stickstoff-flankierten Kohlenstoff in seinem Heterocyclus, aus dem mit Hilfe chemischer Modifikationen ein NHC entstehen kann. Des Weiteren soll der angeschlossene Benzolring, wie in der Zielsetzung bereits beschrieben, eine Diquarternisierung zum dikationischen Carben-Precursor erleichtern. Zusätzlich ist die riesige Auswahl an Modifikationsmöglichkeiten<sup>[31]</sup> ein weiterer Grund, Chinazolin als einen interessanten Baustein für *N*-Heterocyclische Carbene zu sehen. Erste verknüpfende Arbeiten dazu wurden bereits veröffentlicht (s. Kap. 3.2).

In diesem Kapitel werden nachfolgend die eigenen Ergebnisse präsentiert, diskutiert und gegebenenfalls mit ähnlichen bekannten *N*-Heterocyclischen Carben-Systemen verglichen.

### 4.1 Wandelbare NHCs auf Basis von 4-Phenylchinazolin

Untersuchungen und auch die Vielzahl an Chinazolin-Derivaten zeigen, dass gerade die 2- bzw. 4-Position im Chinazolin beliebte Stellen für Substitutionen sind. Nachfolgend wird ausschließlich die Substitution an 4-Position betrachtet, da die 2-Position für eine spätere Synthese zum Carben frei sein muss.

In diesem Abschnitt ist 4-Phenylchinazolin **4.1** das Basismolekül für die Synthese neuartiger NHC-Systeme. Die sterisch anspruchsvolle Phenyl-Gruppe ist reaktionsträge und schiebt zudem aufgrund ihres leichten positiven mesomeren Effekts zusätzlich Elektrodichte in den Pyrimidinring.

Aus dem Basismolekül **4.1** wird im nächsten Schritt durch eine doppelte Alkylierung der dikationische NHC-Precursor **4.3** (s. Kap. 4.1.2) hergestellt. Daraus können weitere monokationische NHC-Precursor (s. Kap. 4.1.4) synthetisiert werden. Gleichzeitig zeigen erste Untersuchungen, dass aus Verbindung **4.3** eine schaltbare NHC-Verbindung hergestellt werden kann (s. Abbildung 4.1).

Ein Teil der hier gezeigten Ergebnisse wurden im Rahmen der Bachelorarbeit von *Michael Kissener* entwickelt und dokumentiert.<sup>[112]</sup>

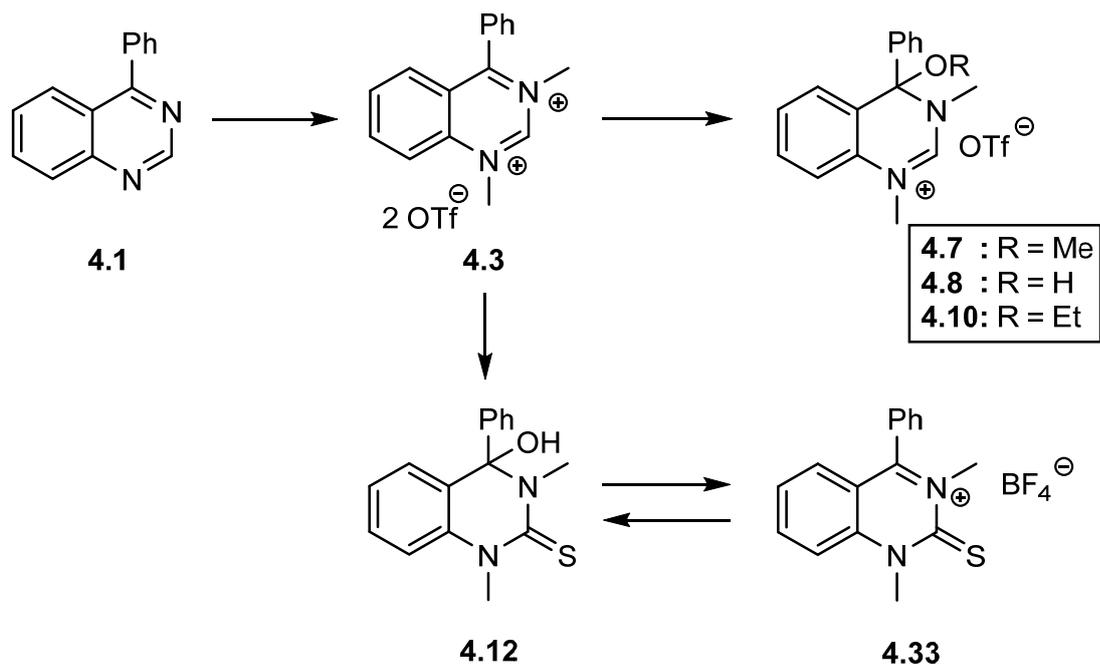


Abbildung 4.1: Verbindungsübersicht für Kap. 4.1.

#### 4.1.1 Syntheserouten zum Basismolekül 4-Phenylchinazolin

Das Basismolekül 4-Phenylchinazolin **4.1** kann über mehrere Wege hergestellt werden. Neben C-C-Knüpfungsreaktionen an 4-Position wird 4-Phenylchinazolin **4.1** in der Literatur hauptsächlich über Ringschlussreaktionen hergestellt (s. Abbildung 4.2).

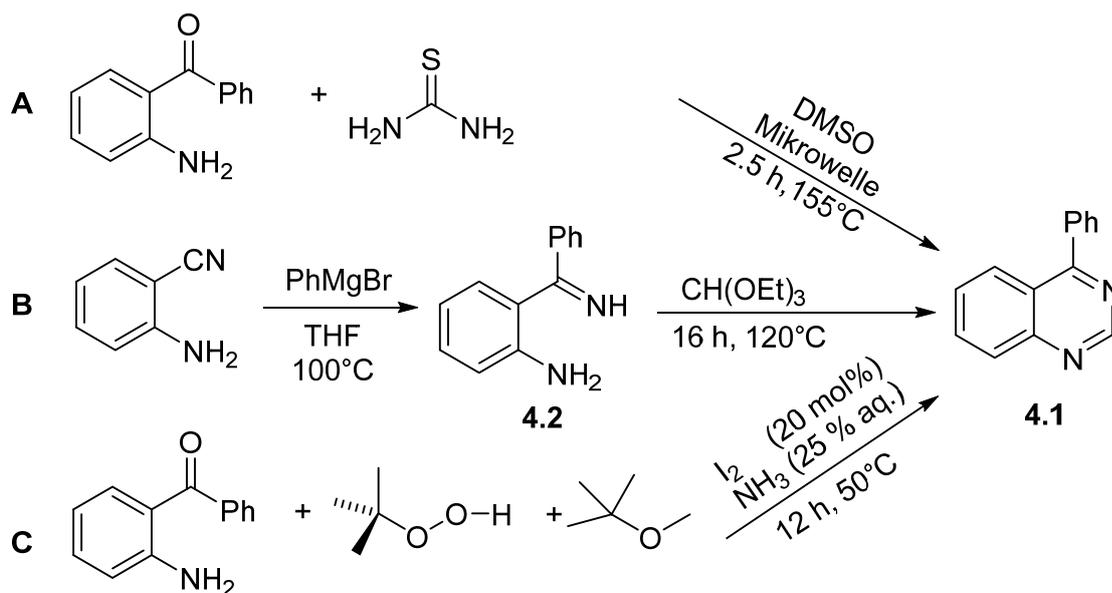


Abbildung 4.2: 3 Synthesemöglichkeiten von 4-Phenylchinazolin **4.1**.<sup>[113]–[116]</sup>

*Wang et al* zeigten 2012 in Ihrem Patent zum Beispiel die Umsetzung von 2-Aminobenzophenon mit Thioharnstoff zu **4.1** (Route **A**).<sup>[113]</sup> Sie untersuchten in ihrer 2014 erschienenen Veröffentlichung den dazugehörigen Hintergrund. Dabei zeigten sie, dass eine vollständige und effiziente Reaktion nur in Gegenwart von DMSO ablaufen kann. Theoretische Berechnungen haben gezeigt, dass Thioharnstoff bei einer Zersetzungstemperatur von ca. 170 °C in der Gasphase zu Dihydrogensulfid und einem Carbodiimid, bzw. zu Ammoniak und Thiocyanensäure zerfällt. Dabei ist das erste Produktpaar, durch eine geringere Aktivierungsenergie das kinetisch bevorzugte. Durch die Anwesenheit von polaren Lösungsmitteln, wie DMSO, ist es möglich die Zersetzung bei geringeren Temperaturen zu beobachten. Davon ausgehend postulierten *Wang et al*, dass das Carbodiimid die reaktive Spezies ist, die mit dem 2-Aminobenzophenon zu einem 4-Phenylchinazolin-2(1H)imin Intermediat reagiert. Das vorhandene Dihydrogensulfid oder die Reaktionsprodukte der Umsetzung von Dihydrogensulfid mit DMSO (z.B. Methanthiol od. Dimethylsulfid), fungieren anschließend als Reduktionsmittel, um Verbindung **4.1** zu erhalten.<sup>[114]</sup>

Für die Herstellung von Verbindung **4.1** wird die oben genannte Syntheseroute<sup>[113],[114]</sup> hinsichtlich der Reaktionsbedingungen leicht modifiziert. 2-Aminobenzophenon und Thioharnstoff werden in Gegenwart von DMSO für 2.5 h bei 155°C (max. 10 bar und 200 W) in der Mikrowelle bestrahlt. Anschließend wird das Reaktionsprodukt in Essigsäureethylester überführt, mit Wasser gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Für eine vollständige Reinigung wird es säulenchromatographisch über Silica mit einem Eluenten-Gemisch aus Essigsäureethylester und Hexan im Verhältnis 1:3 gereinigt. Man erhält ein feines gelbes Pulver mit einer Ausbeute von 80 % als Produkt (s. Abbildung 4.2).

Neben diesen Syntheseweg konnte mit Route **B** innerhalb dieser Arbeit eine weitere Herstellungsmethode erschlossen werden. Dazu wird nach literaturbekannter Synthese<sup>[115]</sup> über eine Grignard-Reaktion zunächst aus Phenylmagnesiumbromid und 2-Aminobenzonitril 2-(imino(phenyl)methyl)aminobenzen **4.2** hergestellt, das anschließend durch eine Kondensationsreaktion mit Triethylorthoformiat zu 4-Phenylchinazolin **4.1** umgesetzt wird (s. Abbildung 4.2). Dabei wurde die Reaktion 16 h bei 120°C erhitzt. Das Rohprodukt wurde ebenfalls säulenchromatographisch über Silica mit einem Eluenten-Gemisch aus Essigsäureethylester und Hexan im Verhältnis 1:2 gereinigt. Durch diesen Syntheseweg ließ sich **4.1** in 79 %iger Ausbeute erhalten.

In Abbildung 4.2 ist unter Route **C** eine weitere Synthesemethode für 4-Phenylchinazolin dargestellt. Die Arbeitsgruppe um *Wang* zeigte eine selektive Iod katalysierte intermolekulare oxidative Aminierung von C-H-Bindungen mit *ortho*-substituierten Anilin-Derivaten zu verschiedenen Chinazolin-Derivaten, darunter auch Verbindung **4.1**.

Für die Herstellung wurde in einer Eintopfsynthese Iod, tert.-Butylhydroperoxid, Ammoniak, 2-Methoxy-2-methylpropan und 2-Aminobenzophenon für 12 h bei 50°C umgesetzt.<sup>[116]</sup>

Die in der Literatur<sup>[116]</sup> vorgegebenen Ausbeuten von über 90 % konnten bei weitem nicht erreicht werden. Daher wurde Route **C** im weiteren Verlauf der Arbeit außer Acht gelassen.

Vergleicht man die Synthesewege miteinander, so ist Route **B** die bessere Wahl. Trotz längerer Reaktionszeiten, ist die Ansatzgröße im Gegensatz zu Route **A**, frei wählbar. Aufgrund der entstehenden Nebenprodukte wird Route **A** zudem von einem intensiven Geruch begleitet.

Das 4-Phenylchinazolin **4.1** wurde mittels <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektroskopie (in CDCl<sub>3</sub>) sowie EI-Massenspektroskopie charakterisiert. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum sind fünf charakteristische Signale zu finden. Das Singulett für das kohlenstoffgebundene Proton an C2-Position liegt bei einer chemischen Verschiebung von 9.34 ppm. Die restlichen vier Signale liegen charakteristisch für Aryl-Protonen im Bereich von 8.06 und 7.52 ppm. Das aufgenommene Massenspektrum (EI) zeigt den charakteristischen Molekülpeak [M]<sup>+</sup> bei *m/z* = 205. Alle erhaltenen Daten stimmen mit den Literaturdaten<sup>[114],[116]</sup> überein.

#### 4.1.2 Darstellung und Charakterisierung des dikationischen Carbenvorläufers

Ausgehend von den vorausgegangenen Versuchen der Arbeitsgruppe um *Ganter*<sup>[26],[27]</sup>, am Beispiel eines substituierten Pyrimidin-Derivates, wurde im Folgenden eine Diquarternisierung des 4-Phenylchinazolins **4.1** angestrebt.

Zur Darstellung des Carbens ist eine erfolgreiche Deprotonierung an C2-Position erforderlich. Je acider das Proton dabei ist, desto leichter kann es entfernt werden. Eine Alkylierung der beiden flankierenden Stickstoffatome durch geeignete Alkylierungsreagenzien, wie Methyljodid oder Methyltrifluormethansulfonat, soll die gewünschte Acidität ermöglichen.

Für die Modifizierung des 4-Phenylchinazolins **4.1** zum adäquaten Carben-Vorläufer müssen die Stickstoffatome mit geeigneten Substituenten besetzt werden. Der abgesättigte Heterocyclus von Verbindung **4.1** ermöglicht zudem bei einer Alkylierung beider Stickstoffatome die Synthese eines Dikations **4.3**.

Der dikationische NHC-Vorläufer 1,3-Dimethyl-4-phenylchinazolin bistriflat **4.3** konnte über zwei verschiedene Syntheserouten (s. Abbildung 4.3 und 4.4) erfolgreich hergestellt werden.

Rührt man Verbindung **4.1** 20 h bei 40°C ohne weiteres Lösungsmittel in Methyljodid, so erhält man ein Isomerengemisch aus Verbindung **4.4a** und **4.4b** im Verhältnis 3:1. Mit dem schwachen Alkylierungsreagenz Methyljodid kann unter den gegebenen Bedingungen somit keine doppelte Alkylierung erreicht werden.

Sowohl im  $^1\text{H}$ -, als auch im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR können zwei charakteristische Signalsätze für beide Verbindungen gefunden werden. Mit Hilfe eines CH-COSY können die beiden Signalsätze der jeweiligen Verbindung zugeordnet werden.

Für die Verbindung 3-Methyl-4-phenylchinazolin iodid **4.4a**, können folgende Signale im  $^1\text{H}$ -NMR gefunden werden. Das weit tieffeld verschobene Signal bei 9.74 ppm gehört dem C2-Proton der N-C-N-Einheit. Die Arylprotonen des Benzolringes im Heck und dem Phenylring an 4-Position zeigen 5 Multipletts im Bereich von 8.50 bis 7.50 ppm. Die eingeführte Methylgruppe am 3-Position liegt bei 4.52 ppm.

Sowohl das Signal für das Proton am Carben-Kohlenstoff als auch das Signal für die an 1-Position eingeführte Methylgruppe ist für die Verbindung **4.4b**, gegenüber den beiden entsprechenden Signalen für Verbindung **4.4a**, um ca. 0.25 ppm ins hohe Feld verschoben. Die Signale der Aryl-Protonen beider Verbindungen liegen sehr nah beieinander.

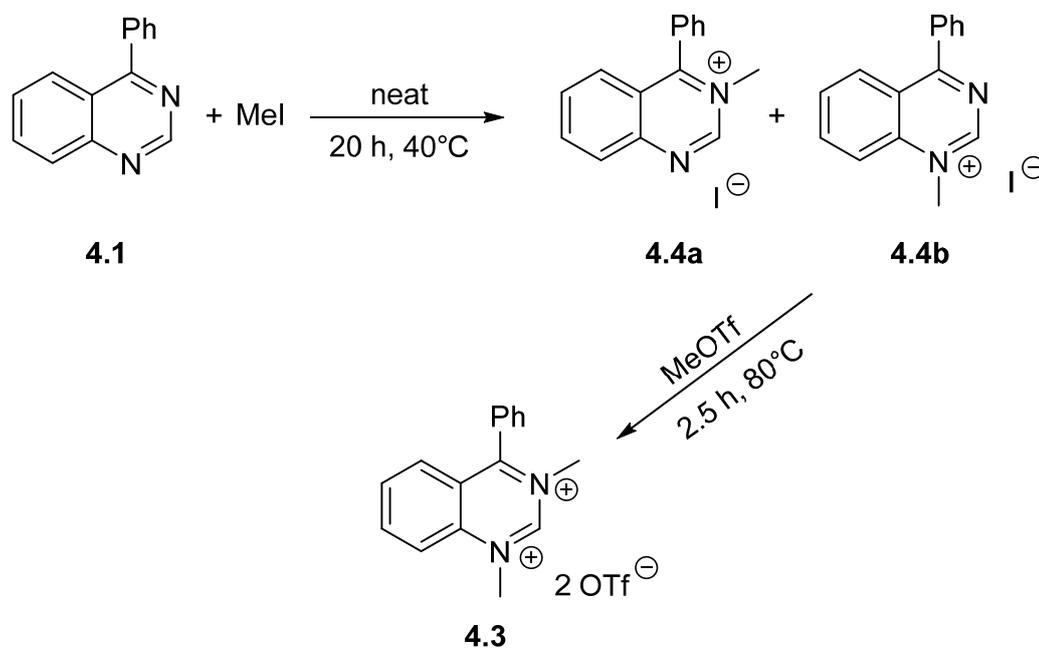
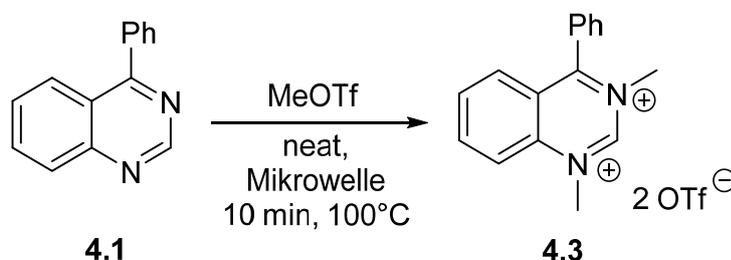


Abbildung 4.3: Zweistufige Synthese zum dikationischen Carbenvorläufer **4.3**.

Ausgehend von dem Isomerengemisch **4.4a** und **4.4b** kann durch eine weitere Alkylierung mit einem stärkeren Alkylierungsreagenz, wie Methyltrifluormethansulfonat, die gewünschte Verbindung **4.3** hergestellt werden.

Dazu wurde **4.4** ohne weiteres Lösungsmittel zunächst in Methyltrifluormethansulfonat 30 min bei RT gerührt. Währenddessen fiel ein gelber Feststoff aus. Um den Reaktionsumsatz zu vervollständigen, wurde die Reaktionsmischung weitere 2 h bei 80°C zum Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde der ausgefallene Feststoff zweimal mit wenig Diethylether gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Verbindung **4.3** konnte mit dieser Route in 89 %iger Ausbeute synthetisiert werden.

Neben der gezeigten zweistufigen Synthese in Abbildung **4.3** hat sich ein kompakterer und schnellerer Weg für die Herstellung von Verbindung **4.3** gefunden, der im Folgenden genauer beschrieben wird.



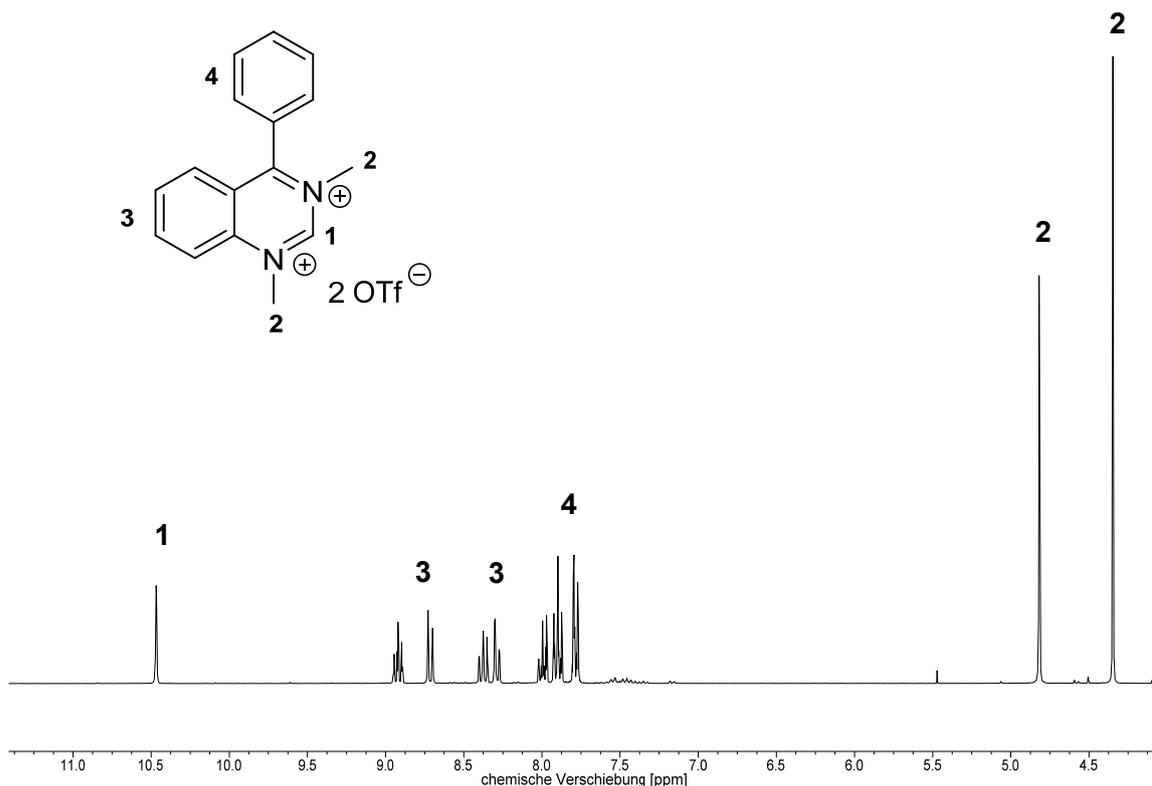
**Abbildung 4.4:** Einstufige Mikrowellensynthese zum dikationischen Carbenvorläufer **4.3**.

Durch die Umstellung der Reaktionsbedingungen kann Verbindung **4.3** in einer einstufigen Mikrowellensynthese (s. Abbildung 4.4) hergestellt werden. 4-Phenylchinazolin **4.1** wird mit Methyltrifluormethansulfonat bei 100°C für 10 min in der Mikrowelle (max. 10 bar, max. 200 W) bestrahlt. Das Methyltrifluormethansulfonat dient dabei als Alkylierungsreagenz und ist gleichzeitig das Lösungsmittel. Während der Reaktion fällt das Produkt aus. Der gelbe Feststoff wird in Diethylether suspendiert, danach gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Das gewünschte Produkt **4.3** erhält man mit einer Ausbeute von 90 %.

Im weiteren Verlauf der Arbeit wurde vorwiegend die zeitsparende Mikrowellensynthese für die Darstellung von **4.3** genutzt.

Durch die Einführung der beiden Methylgruppen und den daraus folgenden zwei positiven Ladungen an beiden Stickstoff-Atomen, haben sich die Signallagen der Verbindung **4.3** gegenüber dem Ausgangsprodukt **4.1** trotz unterschiedlicher Lösungsmittel (**4.1** aufgenommen in  $\text{CDCl}_3$ , **4.3** aufgenommen in  $\text{CD}_3\text{CN}$ ) im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum deutlich ins Tief-

feld verschoben. Lag das NCN-Proton in der neutralen Verbindung **4.1** bei einer chemischen Verschiebung von 9.34 ppm, so findet man es im dikationischen Vorläufer **4.3** bei 10.44 ppm. Die drei Signale (alle Multipletts) für die 4 Protonen des Benzolringes im Heck liegen in einem Bereich von 8.90 und 8.20 ppm. Die Protonen des Phenylringes zeigen ein großes Multiplett bei 7.87 ppm. Die beiden eingeführten Methylgruppen zeigen zwei Singulets mit jeweils einer Intensität von 3 bei 4.79 und 4.32 ppm. Exemplarisch ist ein Ausschnitt eines  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums der Verbindung **4.3** in Abbildung 4.5 dargestellt.



**Abbildung 4.5: Ausschnitt eines  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums der Verbindung **4.3**.**

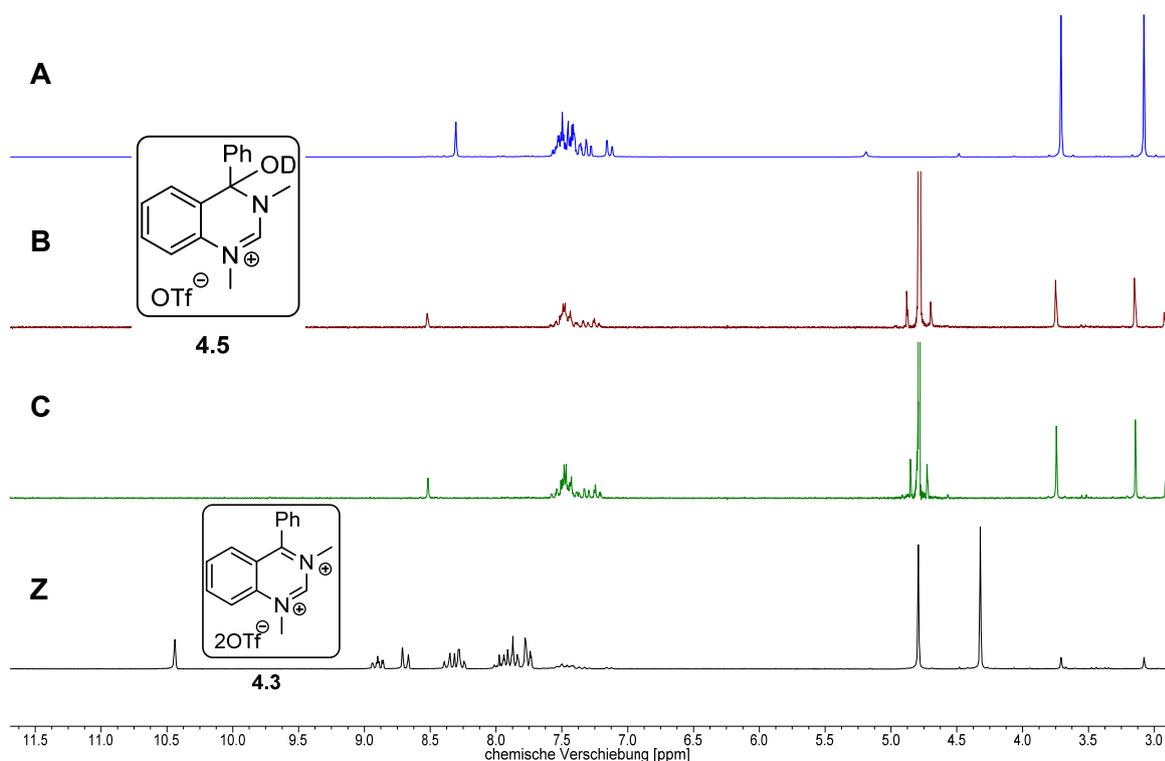
Der dikationische Carben-Vorläufer **4.3** ist nur mäßig luftstabil und zeigt bei einer erhöhten Luftfeuchtigkeit innerhalb kürzester Zeit Zersetzungsanzeichen. Des Weiteren sieht man im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der elementaranalysenreinen Verbindung (s. Abbildung 4.6) dennoch einen weiteren wesentlich intensivärmeren Signalsatz der um ca. 1.80 ppm ins hohe Feld verschoben ist. Daher wird im folgenden Abschnitt die Stabilität des Dikations näher untersucht.

### 4.1.3 NMR-Versuche zur Stabilität und Reaktivität des dikationischen Carben-Vorläufers

Neben der Stabilität wird in diesem Unterkapitel auch die Reaktivität des dikationischen Carben-Vorläufers **4.3** gegenüber kleinen Nucleophilen mit Hilfe von NMR-Versuchen untersucht.

Für jeden Ansatz wurden ca. 30 mg Substanz in ein NMR-Röhrchen eingewogen und in den entsprechenden deuterierten Lösungsmitteln gelöst. In manchen Fällen wurden zusätzlich einige  $\mu\text{l}$   $\text{D}_2\text{O}$  oder Methanol hinzugefügt. Von allen Proben wurden jeweils im direkten Anschluss an die Probenvorbereitung, sowie an zwei darauffolgenden Tagen  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren aufgenommen. Für eine vereinfachte Darstellung werden in den folgenden Abbildungen ausschließlich die Spektren nach „0 Stunden“ und „24 Stunden“ mit dem Spektrum des Ausgangsstoffes **4.3** verglichen.

Als Erstes wurde Verbindung **4.3** in deuterierten Wasser gelöst. Die beiden dazugehörigen  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren sind in Abbildung 4.6 in rot (**B**) und grün (**C**) dargestellt. Zusätzlich wurde Verbindung **4.3** in  $\text{CD}_3\text{CN}$  gelöst und mit einem Äquivalent  $\text{D}_2\text{O}$  versetzt (s.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum **A**).



**Abbildung 4.6:** Verbindung **4.3** in  $\text{D}_2\text{O}$  [**B** (rot) nach 0 Std.; **C** (grün) nach 24 Std.; **A** (blau) Verbindung **4.3** in  $\text{CD}_3\text{CN}$  mit 1 eq.  $\text{D}_2\text{O}$ ; **Z** (schwarz) Verbindung **4.3** in  $\text{CD}_3\text{CN}$ ].

Betrachtet man die drei  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren zueinander, beobachtet man trotz unterschiedlicher Lösungsmittel kaum eine Veränderung.

Dagegen ist im Vergleich von **A** mit dem  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **4.3 (Z)** eine ausgeprägte Hochfeldverschiebung um ca. 1.80 ppm zu sehen (s. Abbildung 4.6). Gleichzeitig sind die Signallagen und die Intensitätsverhältnisse der Signale zueinander unverändert geblieben, ebenso die Anzahl der Signale.

In Anwesenheit von  $\text{D}_2\text{O}$  bildet sich die neue Verbindung **4.5**, die mindestens 24 h in Lösung stabil ist. Ein vollständiger Reaktionsumsatz wird dabei sofort nach der Zugabe beobachtet. Die starke Hochfeldverschiebung weist auf den Verlust einer positiven Ladung hin, da das Signal des Protons der NCN-Einheit von Verbindung **4.5** im typischen Bereich von monokationischen Carben-Vorläufern liegt. Mit diesen Ergebnissen und dem Wissen über die ausgeprägte Reaktionsfähigkeit von Chinazolin-Derivaten an 4-Position, sowie eine gewisse Instabilität gegenüber Luft und Feuchtigkeit, ist ein Angriff der nucleophilen OD-Gruppe an 4-Position von **4.3** naheliegend.

Für weitere Untersuchungen wurde Verbindung **4.3** in deuterierten Methanol gelöst und NMR-spektroskopisch untersucht (s. Abbildung 4.7)

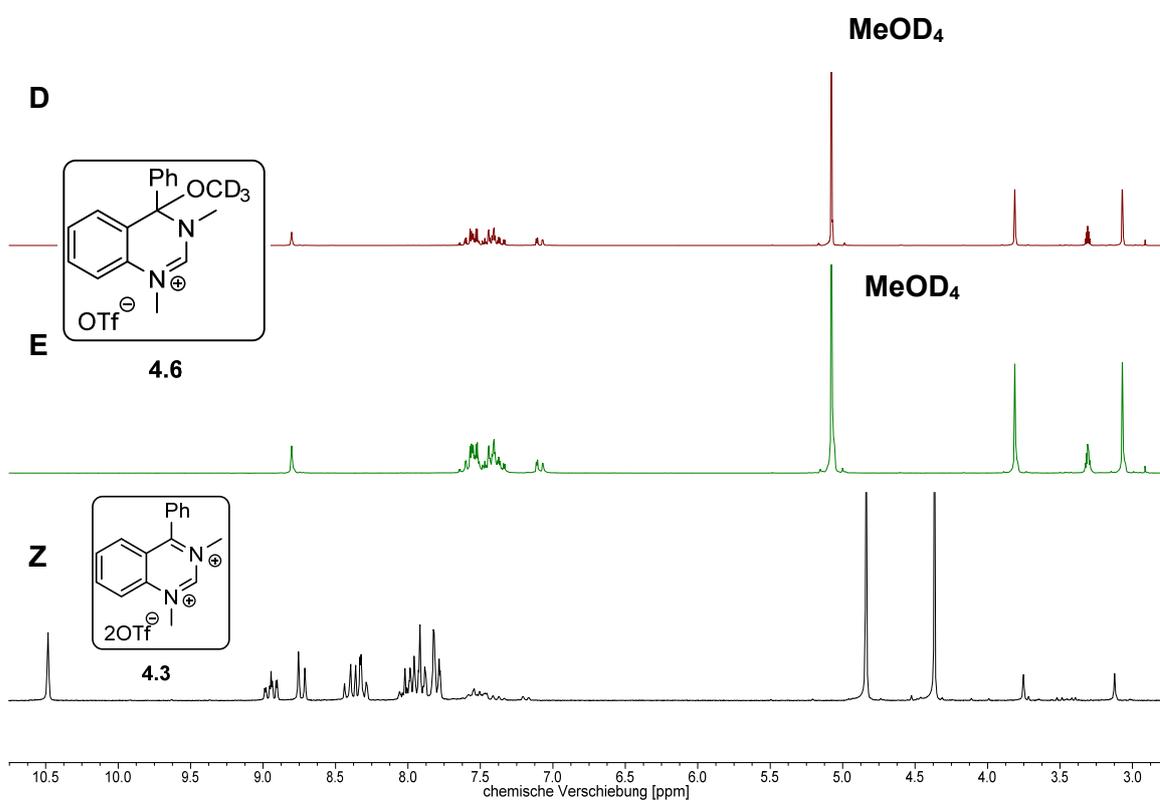
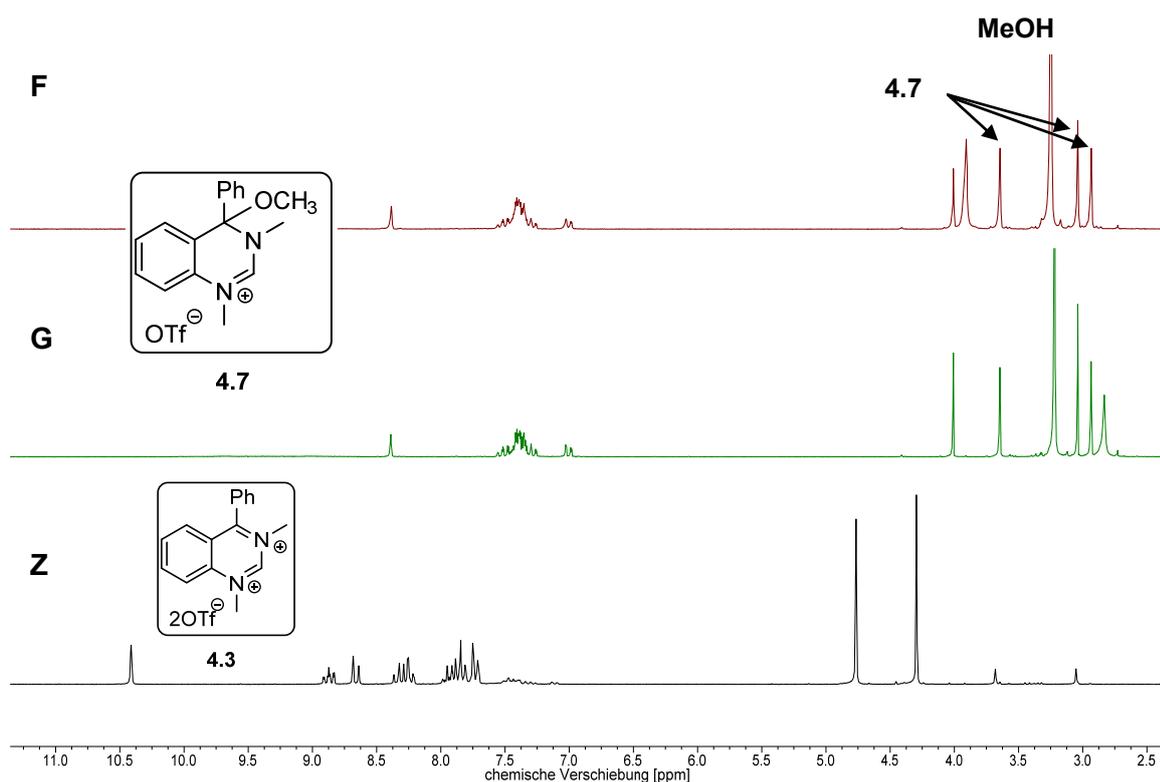


Abbildung 4.7: : Verbindung **4.3** in Methanol- $d_4$  [**D** (rot) nach 0 Std.; **E** (grün) nach 24 Std.; **Z** (schwarz) Verbindung **4.3** in  $\text{CD}_3\text{CN}$ ].

Die aufgenommenen  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren **D** (rot) und **E** (grün) zeigen im Vergleich zum  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des dikationischen Carben-Vorläufers **Z** trotz unterschiedlicher Lösungsmittel ebenfalls eine Hochfeldverschiebung um ca. 1.80 ppm.

Auch bei der Anwesenheit von Methanol- $d_4$  kommt es somit zu einem sofortigen elektrophilen Angriff einer nucleophilen Gruppe ( $-\text{OCD}_3$ ) an 4-Position des Chinazolin-Derivats **4.3** und der Wegfall der zweiten positiven Ladung. Das neugebildete Substrat **4.6** ist in Lösung mindestens 24 h stabil (vgl. **D** und **E**, s. Abbildung 4.7).

Die eingeführten deuterierten Nucleophile ( $-\text{OD}$ ,  $-\text{OCD}_3$ ) können aufgrund des Kernspins von 1 und unterschiedlicher Resonanzfrequenz der Deuterium-Kerne nicht im  $^1\text{H-NMR}$  detektiert werden. Daher wurde ein weiteres Experiment durchgeführt. Dazu wurde Verbindung **4.3** in  $\text{CD}_3\text{CN}$  gelöst und mit zwei Äquivalenten Methanol versetzt. Die hergestellte Probe wurde anschließend wieder NMR-spektroskopisch untersucht (s. Abbildung 4.8).



**Abbildung 4.8:** Verbindung **4.3** in  $\text{CD}_3\text{CN}$  mit 2 eq. Methanol- $d_4$  [**F** (rot) nach 0 Std., **G** (grün) nach 24 Std.; **Z** (schwarz) Verbindung **4.3** in  $\text{CD}_3\text{CN}$ ].

Wie bei den anderen beiden Experimenten kommt es zu einem sofortigen Umsatz zu Verbindung **4.7**, die mindestens 24 h in Lösung stabil ist. Neben der charakteristischen Hochfeldverschiebung, ist ein neues Signal bei 3.12 ppm zu sehen, dass der eingeführten OMe-Gruppe zugeordnet werden kann (vgl. **F** und **Z**, Abbildung 4.8).

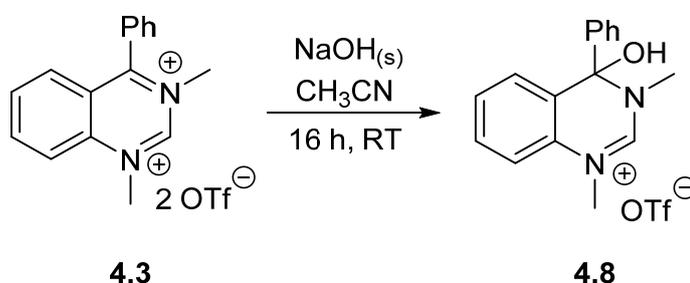
Der zum Ende hin in Abschnitt 4.1.2 beschriebene zusätzliche intensitätsarme Signalsatz der elementaranalysenreinen Verbindung **4.3** kann nach den vorausgegangenen NMR-Experimenten, einem monokationischen „Nebenprodukt“ zugeteilt werden.

Der sofortige Umsatz bei jedem Experiment und die Anwesenheit des zusätzlichen Signalsatzes lassen auf eine besondere Reaktivität gegenüber Nucleophilen an 4-Position schließen.

#### 4.1.4 Elektrophile Eigenschaften an 4-Position – Design neuer monokationischer Carbovorläufer

Die durchgeführten NMR-Experimente in Abschnitt 4.1.3 zeigen eine hohe Affinität der 4-Position von Verbindung **4.3** gegenüber Nucleophilen. Im Folgenden soll sich diese Eigenschaft zu Nutze gemacht werden, um neue monokationische NHC-Precursor auf Basis von 1,3-Dimethyl-4-phenylchinazolin bistriflat **4.3** herzustellen und zu charakterisieren.

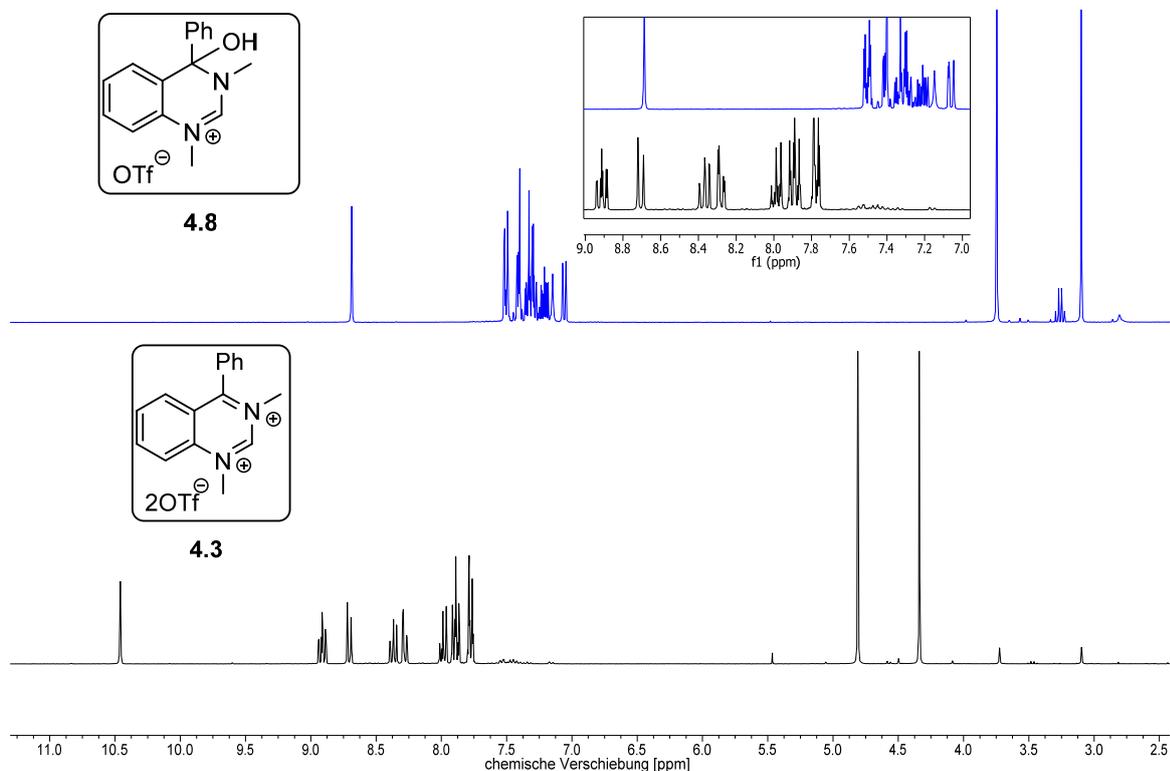
Mit Hilfe von festen Natriumhydroxid wurde eine OH-Einheit an 4-Position eingeführt. Dazu wurde Verbindung **4.3** 16 h bei RT mit Natriumhydroxid in Acetonitril gerührt (s. Abbildung 4.9). Nach einigen Reinigungsschritten konnte 4-Hydroxy-1,3-dimethyl-4-phenylchinazolin triflat **4.8** in sehr guten Ausbeuten erhalten werden.



**Abbildung 4.9:** Synthese von 4-Hydroxy-1,3-dimethyl-4-phenylchinazolin triflat (**4.8**).

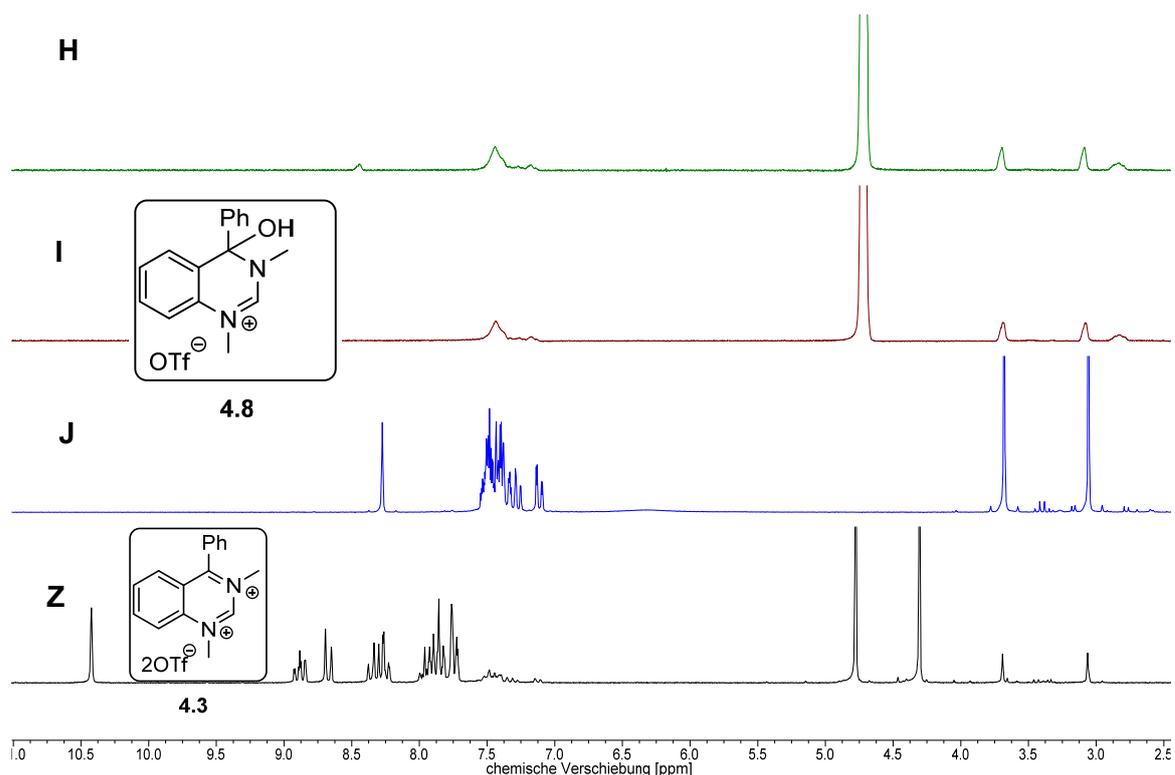
Der erhaltene hell-beige Feststoff wurde mit Hilfe von  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie, sowie ESI-Massenspektrometrie untersucht. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum liegt das Proton der NCN-Einheit bei einer chemischen Verschiebung von 8.83 ppm. Weiter hochfeldverschoben liegen die Signale der neun Aryl-Protonen. Die beiden Multipletts bei 7.64 und 7.54 ppm können den Aryl-Protonen des Benzolringes zugeordnet werden. Drei weitere Multipletts zwischen 7.45 und 7.20 ppm beschreiben die fünf Protonen des Phenylringes. Die eingeführte OH-Gruppe an 4-Position führt zu einem breiten Singulett bei 7.29 ppm. Für die beiden Methylgruppen sind die zwei Singuletts bei 3.88 und 3.24 ppm, mit jeweils einer Intensität von drei im Spektrum zu finden.

Stellt man die Lage der Signale für Verbindung **4.8** denen von **4.3** gegenüber, so ist die charakteristische Hochfeldverschiebung wieder zu beobachten (s. Abbildung 4.10). In der nachfolgenden Abbildung ist nochmal der graphische Vergleich des zusätzlichen Signal-satzes im  $^1\text{H-NMR}$  der Verbindung **4.3** mit den Signalen der Verbindung **4.8** dargestellt.



**Abbildung 4.10:**  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Verbindungen **4.8** (blau) und **4.3** (schwarz).

Um die Stabilität des monokationischen Komplexes **4.8** zu untersuchen, wurde eine geringe Menge in deuteriertem Wasser gelöst und über 24 Stunden hinweg NMR-spektroskopisch beobachtet. Trotz unterschiedlicher Lösungsmittel ( $\text{CD}_3\text{CN}$  und  $\text{D}_2\text{O}$ ) zeigen die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren keinerlei Veränderungen (s. Abbildung 4.11). Die Verbindung **4.8** ist demnach über einen Zeitraum von mindestens 24 Stunden hydrolysestabil.

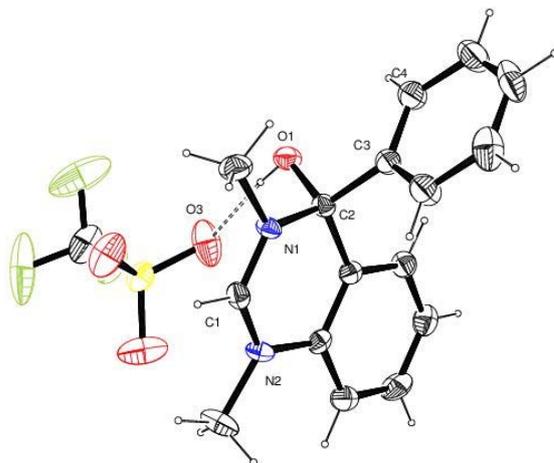


**Abbildung 4.11: Verbindung 4.8 in D<sub>2</sub>O [H (grün) nach 0 Std., I (rot) nach 24 Std.; J (blau) Verbindung 4.8 in CD<sub>3</sub>CN, Z (schwarz) Verbindung 4.3 in CD<sub>3</sub>CN].**

Von der in der Literatur unbekanntenen Verbindung **4.8** wurden mittels Lösungsmitteldiffusion von Diethylether in eine Acetonitrillösung Kristalle zur Einkristallstrukturanalyse hergestellt. Dabei war nicht Verbindung **4.8**, sondern **4.3** die Ausgangsverbindung für die Kristallzüchtung. Das eigentliche Ziel, die Züchtung von Kristallen des dikationischen Precursors **4.3**, konnte somit nicht erreicht werden. Abbildung 4.12 zeigt die Struktur des monokationischen Carben-Vorläufers **4.8**. In Tabelle 4.1 werden ausgewählte Bindungslängen und –winkel zusammengestellt. Bei der Betrachtung der gemessenen Daten ist zu beachten, dass das C1-Kohlenstoffatom in der Kristallstruktur, im gesamten Text als der Carbenkohlenstoff bezeichnet wird. Auf der häufig genannten 4-Position der Verbindung liegt in der Kristallstruktur das C2-Kohlenstoffatom.

Es ist zu erkennen, dass das Chinazolin-Grundgerüst nahezu planar in einer Ebene liegt. Die Bindungslängen C1-N1 und C1-N2 sind identisch. Im Vergleich, mit den entsprechenden Bindungslängen der Chinazolin-basierten NHC-Vorläufer der Verbindungen **3.16-V** und **3.25** der Arbeitsgruppen um *Zhang* und *Shi* (2012)<sup>[37]</sup> und *Ganter*. (2013)<sup>[38]</sup>, (vgl.Kap.3.2) liegen sie im selben Größenbereich.

Dabei ist die C1-N1-Bindungslänge im NHC-Vorläufer **3.16-V** signifikant (130.2(4) pm) kürzer als im NHC-Vorläufer **3.25** (132.1(4) pm) und in Verbindung **4.8** (131.7(4) pm). Umgekehrt ist die C1-N2-Bindungslänge der Verbindung **3.16-V** signifikant länger (133.1(4) pm), als die der beiden anderen Verbindungen (**4.8** (131.7(4) und **3.25** (129.7(4) ppm). Grund ist der elektronische Einfluss der Substituenten am C2-Kohlenstoff. Die Carbonyl-Einheit bei Verbindung **3.25** vergrößert die Bindungslänge C1-N1 um ca. 2 pm und verringert gleichzeitig die Bindungslänge C1-N2 um ca. 3 pm gegenüber der Verbindung mit einem H-Atom am C2-Kohlenstoff (**3.16-V**)).



**Abbildung 4.12: Molekülstruktur von Verbindung 4.8. Schwingungsellipsoide für 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.**

Durch die Einführung der Hydroxy-Gruppe liegt am C2-Kohlenstoffatom ein  $sp^3$ -Zentrum mit einem annähernden Tetraederwinkel von  $107.7(1)^\circ$  vor. Andere literaturbekannte Verbindungen<sup>[117]</sup> mit sehr ähnlich aufgebauten chiralen Kohlenstoff-Einheiten zeigen nahezu identische Bindungswinkel.

**Tabelle 4.1: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] in Verbindung 4.8.**

C1-N2	131.7(4)	C3-C2-O1	107.7(1)
C1-N1	132.1(4)	O1-C2-N1	108.1(1)
C2-O1	142.0(4)	N1-C1-N2	125.0(3)
C2-C3	156.3(5)	N1-C2-C3	108.2(3)
N2- <u>CH</u> <sub>3</sub>	147.5(4)	C1-N1- <u>CH</u> <sub>3</sub>	117.6(3)
N1- <u>CH</u> <sub>3</sub>	148.2(4)	C2-N1- <u>CH</u> <sub>3</sub>	118.6(2)
		C1-N2- <u>CH</u> <sub>3</sub>	119.3(3)

Gleichzeitig besteht eine Wasserstoffbrückenbindung zwischen der eingeführten Hydroxy-Gruppe und dem der Verbindung zugewandten Sauerstoff-Atom O3 des Triflat-Anions. Eine Bestimmung der gewünschten Struktur von Verbindung **4.3** war nicht zu erreichen.

Die Auswahl an kleinen Nucleophilen ist sehr vielfältig. So konnte neben dem 4-Hydroxy-1,3-dimethyl-4-phenylchinazolin triflat **4.8**, ein weiterer monokationischer Carben-Vorläufer **4.7** synthetisiert und charakterisiert werden. Dabei wurde mit Hilfe von Methanol eine OMe-Einheit an 4-Position eingeführt (s. Abbildung 4.13).

Für die Synthese wurde Verbindung **4.3** in Diethylether suspendiert und mit einem großen Überschuss an Methanol versetzt. Die entstandene Suspension wurde 16 h bei RT gerührt. Der gelbe Feststoff wurde anschließend mit Diethylether gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Man erhielt das Produkt in Ausbeuten zwischen 80 und 85 %.

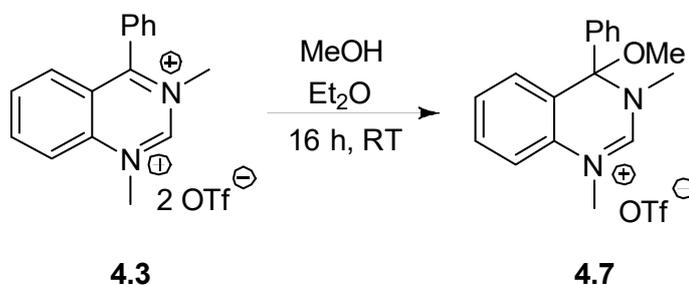


Abbildung 4.13: Syntheseroute von 4-Methoxy-1,3-dimethyl-4-phenylchinazolin triflat **4.7**.

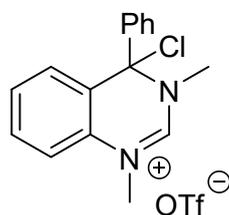
Verbindung **4.7** wurde mittels <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektroskopie, sowie durch ein MALDI-TOF-Massenspektrum charakterisiert.

Neben der charakteristischen Hochfeldverschiebung aller Signale gegenüber dem Signalsatz von Verbindung **4.3**, ist das Auftreten eines neuen Singulets mit dem Integral von 3 zu beachten. Es liegt bei einer chemischen Verschiebung von 3.12 ppm und beschreibt die Protonen der neu eingeführten Methoxygruppe an 4-Position. Die beiden Signale der Stickstoff-substituierenden Methylgruppen sind bei 3.73 und 3.01 ppm zu finden. Das Proton des Carbenkohlenstoffes liegt ähnlich, wie bei Verbindung **4.8**, bei 8.50 ppm. Die aromatischen Protonen der Verbindung zeigen 5 Multipletts zwischen 7.00 und 8.00 ppm.

Das aufgenommene MALDI-TOF-Massenspektrum zeigt ebenfalls den charakteristischen Molekülpeak mit einem Masse/Landungsverhältnis von 267.

Neben einer Hydroxy- und einer Methoxygruppe sollte auch die sehr gute Abgangsgruppe Cl<sup>-</sup> an 4-Position eingeführt werden. Analog zu der vorausgegangenen Reaktion wurde der dikationische Carben-Vorläufer **4.3** in Ether suspendiert und im Überschuss mit einer

Lösung HCl in Diethylether versetzt. Aus technischen Gründen wurde die Reaktionslösung 3 Tage lang bei RT gerührt. Der entstandene weiße Feststoff wurde mit Diethylether gewaschen und im HV getrocknet.



4.9

Abbildung 4.14: Wunschprodukt 4-Chloro-1,3-dimethyl-4-phenylchinazolin triflat 4.9.

Die Auswertung der analytischen Daten ( $^1\text{H}$ -NMR- und  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie, ESI-Massenspektrometrie, Elementaranalyse) ergaben aber, dass anstelle der Wunschverbindung 4.9, Substanz 4.10 in guten Ausbeuten erhalten werden konnte.

Für eine erfolgreiche Synthese von 4.9 ist die Verwendung von Salzsäure in Diethylether als Chlorid-Lieferant nicht optimal. Ether sind in der Regel zwar sehr stabile Moleküle und reagieren nicht mit Nucleophilen. Aber in Anwesenheit einer starken Säure, mit einem nucleophilen Gegenion (HCl, HBr oder HI), kommt es zu einer Etherspaltung.

Diethylether und Salzsäure reagieren somit zu Ethylchlorid und Ethanol. Das entstandene Ethanol reagiert anschließend mit dem dikationischen Carben-Vorläufer 4.3 zur Verbindung 4.10 (s. Abbildung 4.15).

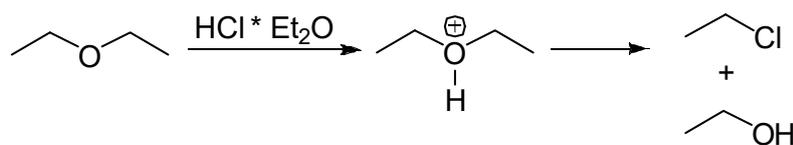
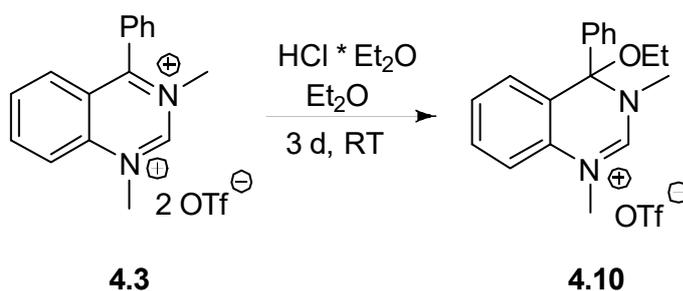


Abbildung 4.15: Eigentliche Synthese von 4.3 mit HCl in Diethylether zu 4.10.

Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindung **4.10** ist in Abbildung 4.16 dargestellt. Der Carbenkohlenstoff zeigt ein Singulettsignal bei 8.44 ppm. Die beiden Multipletts bei 7.54 und 7.36 ppm beschreiben die 4 Aryl-Protonen der Chinazolin-Einheit. Sowohl das Multiplett bei 7.44 ppm mit einem Integral von 4 als auch das Dublett von Dublett bei 7.10 ppm mit einem Integral von 1 beschreiben die Aryl-Protonen des Phenylringes. Das der Ethylgruppe am nächsten stehende Proton verursacht dabei das Dublett von Dublett. Die beiden Methylgruppen zeigen zwei Singulets bei einer chemischen Verschiebung von 3.71 und 3.02 ppm. Die beiden Protonen der  $\text{CH}_2$ -Einheit der Ethylgruppe sind aufgrund ihrer Nähe zum Stereozentrum diastereotop zueinander. Sie koppeln sowohl untereinander, als auch mit den Protonen der Methylgruppe. Jedes Protonensignal spaltet in Dublett von Quartett auf. Der Literatur<sup>[118]</sup> entsprechend beträgt die  $^1J_{\text{HH}}$ -Kopplungskonstante dabei 9.0 Hz, die der  $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplung 7.0 Hz. Die  $\text{CH}_3$ -Gruppe der Ethyl-Einheit zeigt ein Tripletts bei 1.24 ppm mit einer typischen Kopplungskonstante von 7.0 Hz.

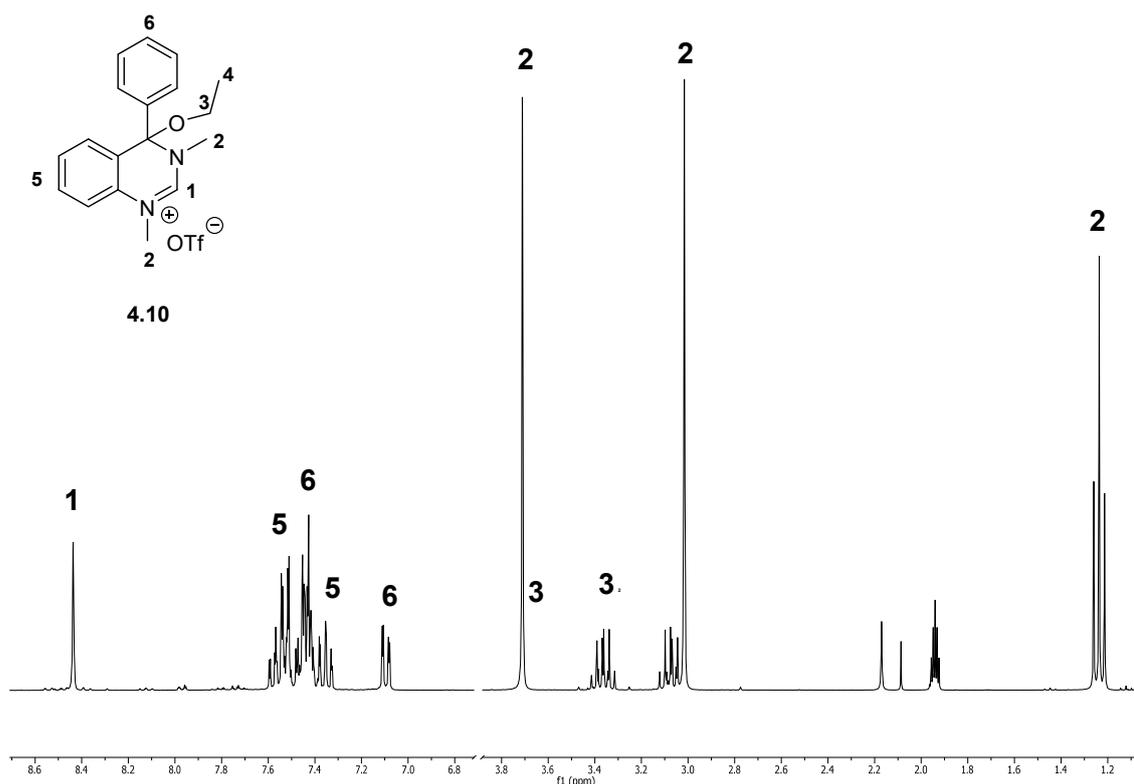
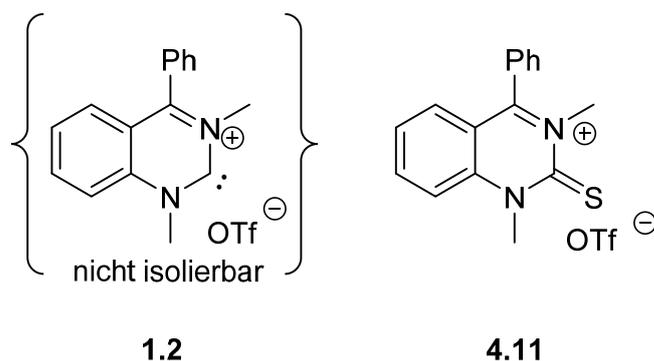


Abbildung 4.16:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindung **4.10** in  $\text{CD}_3\text{CN}$ .

Sterisch anspruchsvollere Nucleophile wie eine *tert*-Butyl-Gruppe zum Beispiel konnten bei gleichen Reaktionsbedingungen unter Verwendung von *tert*-Butanol nicht an 4-Position eingeführt werden.

#### 4.1.5 Deprotonierungsversuche von 1,3-Dimethyl-4-phenylchinazolin bistriflat

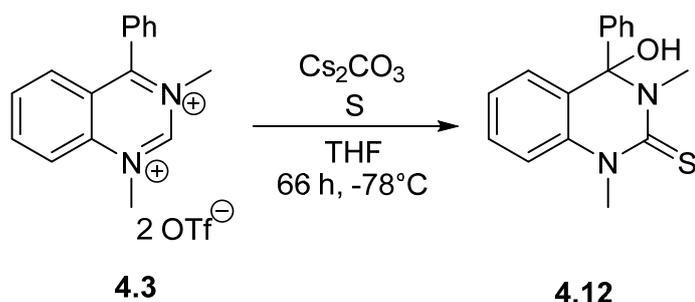
Für die Synthese des kationischen Carbens **1.2** wurde zunächst versucht, eine Deprotonierung des Carbenkohlenstoffes von Verbindung **4.3** durch Zugabe einer Base zu erreichen. Das *in situ* hergestellte Carben **1.2** sollte anschließend an Schwefel koordiniert werden. Trotz variierender Reaktionsbedingungen konnte keine erfolgreiche Deprotonierung mit Kalium-tert.-Butanolat (KOtBu), Natrium-bis(trimethylsilyl)amid (NaHMDS), Natriumhydrid (NaH) oder Lithiumcarbonat ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) erzielt werden. Dagegen zeigte sich Cäsiumcarbonat als eine vielversprechende Alternative.



**Abbildung 4.17: Struktur des kationischen Carbens **1.2** und die des Schwefeladdukts **4.11**.**

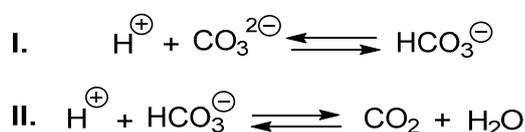
In der Kälte wurden Cäsiumcarbonat, der dikationische Carben-Vorläufer **4.3** und elementarer Schwefel in THF suspendiert und 66 h bei RT gerührt. Das Rohprodukt wurde gereinigt und im Hochvakuum getrocknet. Man konnte in 60 %iger Ausbeute einen hellgelben Feststoff erhalten.

Zunächst konnte angenommen werden, dass der Carben-Kohlenstoff erfolgreich deprotoniert und anschließend an Schwefel koordiniert wurde, gleichzeitig aber die zweite positive Ladung an 3-Position erhalten blieb. Sowohl das MALDI-TOF-Massenspektrum, als auch das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (s. Abbildung 4.20) und letztendlich auch die erhaltene Kristallstruktur (s. Abbildung 4.21) zeigten aber, dass die zweite positive Ladung durch Einführung einer nucleophilen Hydroxy-Gruppe an 4-Position verschwindet und anstelle von Verbindung **4.11**, 4-Hydroxy-1,3-dimethyl-4-phenylchinazolin-2-thion **4.12** gebildet wird (s. Abbildung 4.18).



**Abbildung 4.18: eigentliche Umsetzung von Verbindung 4.3 mit Cäsiumcarbonat.**

Trotz inerte Bedingungen und trocknen Lösungsmitteln, konnte Verbindung **4.12** reproduzierbar hergestellt werden. Möglicher Lieferant der nucleophilen Gruppe ist dabei das Cäsiumcarbonat. Das während der Reaktion gebildete Hydrogencarbonat reagiert mit weiteren Protonen zu Kohlenstoffdioxid und Wasser (s. Abbildung 4.19).



**Abbildung 4.19: Zersetzung von Dihydrogencarbonat in Lösung.**

Ausgehend von der zuvor beschriebenen Gleichgewichtsreaktion muss angenommen werden, dass während der Reaktion von **4.3** zu **4.12** folgender Mechanismus bevorzugt abläuft.

Die Base deprotoniert als erstes den Carbenkohlenstoff, wobei *in situ* das Carben **1.2** entsteht. Durch Koordination von **1.2** an elementaren Schwefel, bildet sich der kationische Schwefelkomplex **4.11**. Gleichzeitig reagieren die freien Protonen mit dem Carbonat-Anion zu Hydrogencarbonat und anschließend mit weiteren Protonen zu Kohlenstoffdioxid und Wasser. Durch den bereits zuvor gezeigten ausgeprägten elektrophilen Charakter in 4-Position, kommt es zu einem nucleophilen Angriff des „Wassers“ an 4-Position und zur Bildung von Verbindung **4.12**.

Das aufgenommene  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindung **4.12** (s. Abbildung 4.20) zeigt trotz unterschiedlicher Lösungsmittel ( $\text{CDCl}_3$  vs.  $\text{CD}_3\text{CN}$ ) eine deutliche Hochfeldverschiebung aller Signale gegenüber den Signallagen des Edukts **4.3**. Zudem ist das charakteristische Singulett für das Proton des Carbenkohlenstoffs im tiefen Feld nicht mehr zu sehen.

Dagegen tritt ein neues intensitätsarmes Singulett bei 3.91 ppm auf, dass der eingeführten OH-Gruppe zugeordnet werden kann (s. Abbildung 4.19). Die Aryl-Protonen der Phenylgruppe und des Benzolringes zeigen 5 Multipletts zwischen 7.40 und 6.90 ppm. Die beiden N,N'-substituierten Methyl-Gruppen zeigen zwei Singuletts bei einer chemischen Verschiebung von 3.80 und 3.21 ppm, mit jeweils einem Integral von 3.

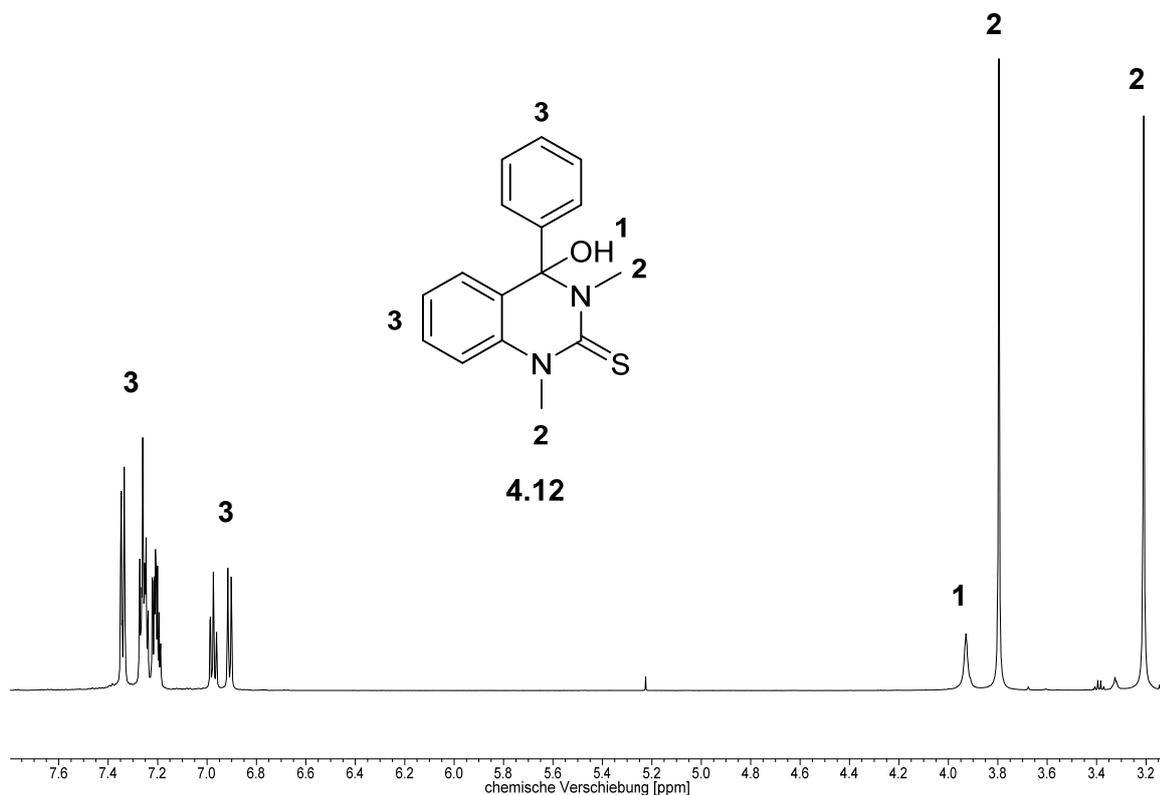


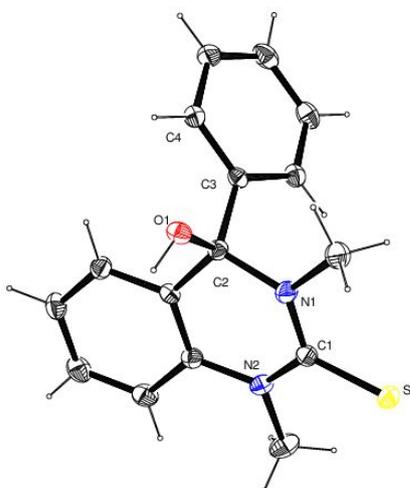
Abbildung 4.20:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindung **4.13** in  $\text{CDCl}_3$ .

Durch Lösungsmitteldiffusion von Diethylether in eine Lösung von Verbindung **4.12** in Dichlormethan konnten gelbe, blockartige Kristalle erhalten werden, die für eine Einkristallstrukturanalyse geeignet waren. Die Molekülstruktur von Verbindung **4.12** wird in Abbildung 4.21 graphisch dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und –winkel sind in Tabelle 4.2 zusammengefasst. Dabei ist zu beachten, dass das C1-Kohlenstoffatom in der Kristallstruktur, im gesamten Text als der Carbenkohlenstoff bezeichnet wird. Auf der häufig genannten 4-Position der Verbindung liegt in der Kristallstruktur das C2-Kohlenstoffatom.

Tabelle 4.2: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] in Verbindung 4.12.

C1-S1	169.82(13)	C3-C2-O1	107.22(10)
C1-N2	136.72(17)	O1-C2-N1	108.60(10)
C1-N1	134.78(17)	N1-C1-N2	118.82(11)
C2-N1	148.03(16)	N1-C2-C3	110.18(10)
C2-O1	141.18(15)	C1-N1- <u>C</u> H <sub>3</sub>	119.53(11)
C2-C3	153.00(17)	C2-N1- <u>C</u> H <sub>3</sub>	113.91(10)
N2- <u>C</u> H <sub>3</sub>	146.55(17)	C1-N2- <u>C</u> H <sub>3</sub>	120.69(11)
N1- <u>C</u> H <sub>3</sub>	147.29(17)	N1-C1-S1	119.89(10)
		N2-C1-S1	121.28(10)

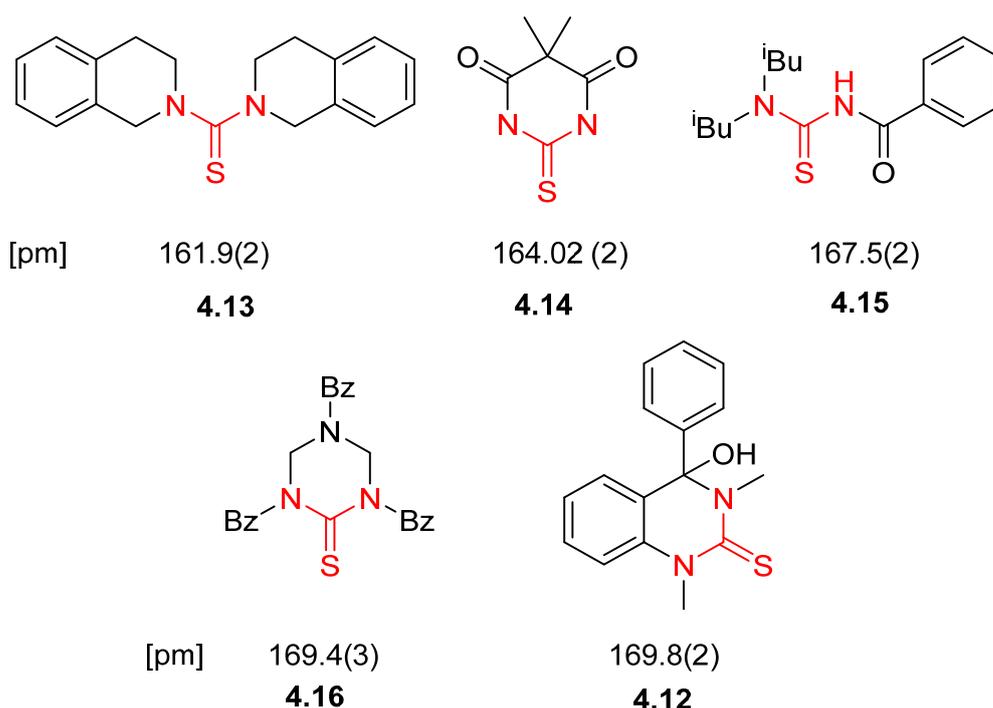
Das Chinazolin-Grundgerüst liegt nahezu planar in einer Ebene. Die Bindung C1-N1 ist gegenüber der C1-N2-Bindung um 2 pm verkürzt. Im Vergleich zu den Kristallstrukturdaten des dazugehörigen monokationischen Precursors **4.8**, zeigt sich aufgrund der neu geknüpften C1-S1-Bindung eine Verlängerung der der C1-N1- bzw. C1-N2- Bindungen um bis zu 5 pm.



**Abbildung 4.21: Molekülstruktur von Verbindung 4.12. Schwingungsellipsoide für 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.**

Es zeigt sich zudem, dass die Bindungslängen- und -winkel am chiralen C2-Kohlenstoff in den Verbindungen **4.8** und **4.12** ähnlich sind. Auch in der Schwefelverbindung **4.12** liegt am C2-Kohlenstoff ein sp<sup>3</sup>-Zentrum mit einem annähernden Tetraederwinkel von 107.22(10)° vor. Somit steht die Hydroxygruppe mit einem Torsionswinkel von rund 37.43° um die C9-C2-O1-H Achse und die Phenylgruppe mit einem Torsionswinkel von rund 37.51° um die N1-C2-C3-C8-Achse zu der Ebene des Chinazolin-Heterocyclus.

Die C1-S1-Bindung hat eine Länge von 169.82(13) pm und liegt koplanar zum Chinazolin-Grundgerüst. Im Vergleich mit Kohlenstoff-Schwefel-Bindungen unterschiedlicher Thioharnstoff-Derivate (s. Abbildung 4.22), weist dies auf einen schwach ausgeprägten Doppelbindungscharakter hin. Der allgemein hohe Elektronenreichtum und das Fehlen von elektroziehenden Gruppen (z.B. einer Carbonylgruppe) führen zu einem erhöhten Schwefel-Kohlenstoff-Abstand. Ähnliche Ergebnisse zeigen die Strukturdaten der Verbindung **4.16**<sup>[102]</sup>. Der Thioharnstoff **4.16** hat mit 169.4(3) pm eine ähnlich lange Kohlenstoff-Schwefel-Bindung wie die neu hergestellte Verbindung **4.12**.



**Abbildung 4.22: Literaturbekannte Thioharnstoff-Derivate und ihre C-S-Bindungslängen.**<sup>[102],[119]–[121]</sup>

Der Versuch auf diesem Weg analoge Verbindungen mit Selen oder einem [M(COD)Cl]-Fragment (M = Ir, Rh) herzustellen, waren nicht erfolgreich. Trotz veränderter Synthesevorschriften (z.B. längere Reaktionszeit) zeigten sowohl die aufgenommenen <sup>1</sup>H-NMR-Spektren bzw. MALDI-Massenspektren keine eindeutigen Produktsignale. Bei der Umsetzung mit Selen zeigt das gemessene <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum das charakteristische Singulett-Signal bei 9.07 ppm, das sich dem Proton des Carben-Kohlenstoffs des monokationischen Precursors **4.8** zuordnen lässt. Eine Deprotonierung am Carben-Kohlenstoff ist damit eher auszuschließen und somit auch eine anschließende Selen-Adduktbildung. Ein zusätzlich aufgenommenes MALDI-TOF-Massenspektrum bestätigt die vorausgegangene Annahme.

Bei den Komplextierungsversuchen mit [Rh(COD)Cl]- bzw. [Ir(COD)Cl]-Dimeren zeigten die erhaltenen  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren nur ein Wirrwarr an Signalen, die nicht zugeordnet werden konnten. Auch in den jeweiligen MALDI-TOF- Massenspektren konnten keine Molekülpeaks, bzw. Fragmente der gewünschten Verbindungen detektiert werden.

Da eine Deprotonierung über eine Base und ein anschließender Abfang mit einem Hauptgruppenelement oder einem [M(COD)Cl]-Fragment (M = Rh, Ir) nicht erfolgreich war, wurde versucht den dikationischen Precursor **4.3** mit Silber(I)oxid umsetzen. Dabei dient das Metallsalz als Base und gleichzeitig als Abfangreagenz.

Um den Silber-Komplex **4.17** zu erhalten (s. Abbildung 4.23) wurde 1,3-Dimethyl-4-phenylchinazolin bistriflat **4.3** mit Silber(I)oxid in Dichlormethan umgesetzt. Die Reaktionslösung wurde 24 h unter Lichtausschluss bei Raumtemperatur gerührt, anschließend über Celite filtriert und im Hochvakuum getrocknet. Es blieb ein gelblicher Feststoff zurück (95 % Ausbeute).

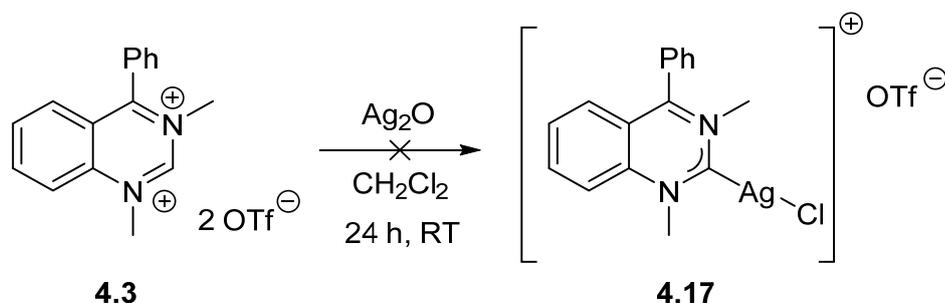
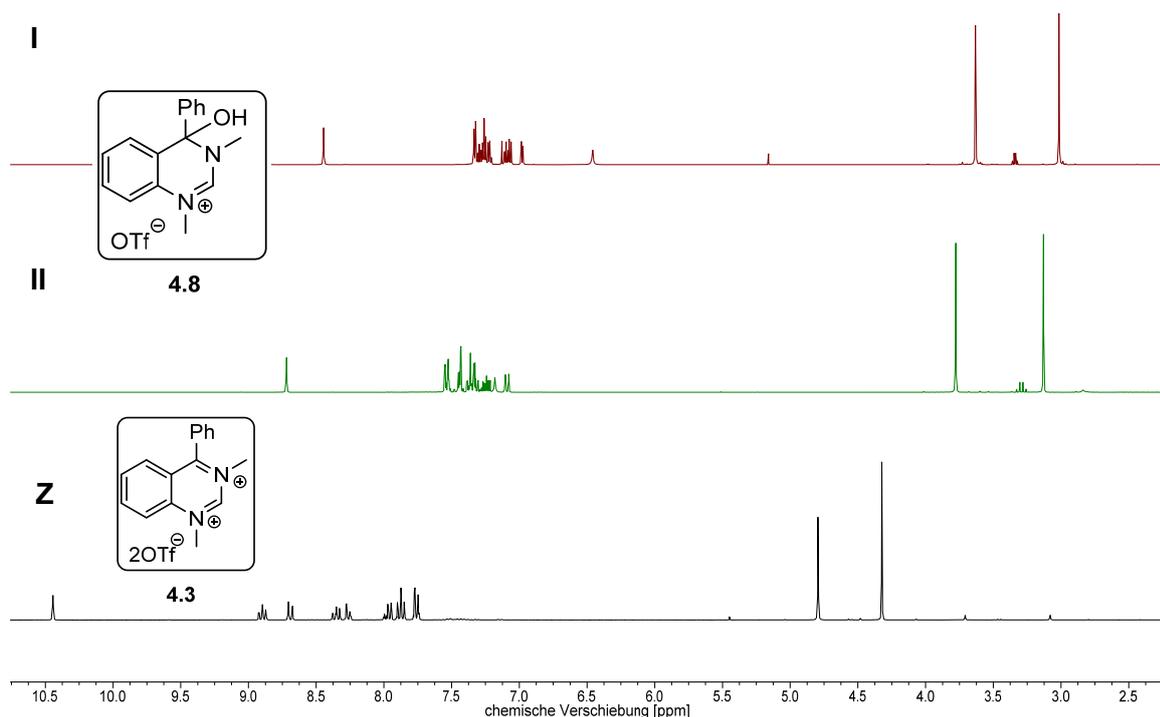


Abbildung 4.23: Theoretische Umsetzung von **4.3** mit Silber(I)oxid zu Verbindung **4.17**.

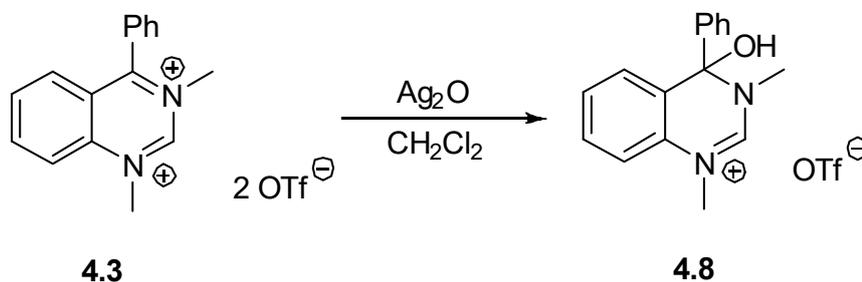
Während der Reaktion kann beobachtet werden, dass Verbindung **4.3** sich vollständig in Dichlormethan löst, ein schwarzer Feststoff dagegen bleibt ungelöst zurück. Da sich Verbindung **4.3** normalerweise in weniger polaren Lösungsmitteln wie Dichlormethan, Ether oder Hexan nur minimal bis gar nicht löst, lässt sich die Annahme stellen, dass eine Reaktion stattgefunden hat.

Im aufgenommenen  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (I, s. Abbildung 4.24) ist das typische Signal für das Carbenkohlenstoff-Proton im tiefen Feld zu sehen. Es liegt aber entgegen der Signallage vom dikationischen Precursor **4.3** um rund 2 ppm ins hohe Feld verschoben. Wenn man zusätzlich die allgemeinen Verschiebungen der Signale aufgrund unterschiedlich Lösungsmittel ( $\text{CDCl}_3$  vs.  $\text{CD}_3\text{CN}$ ) berücksichtigt, beobachtet man trotzdem eine eindeutige Verschiebung des kompletten Signalsatzes zum hohen Feld. Sie gleicht ungefähr den Signallagen des 4-Hydroxy-1,3-dimethyl-4-phenylchinazolin triflat **4.8**. In Abbildung 4.24 sind die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren des dikationischen Precursors **4.3**, des monokationischen Precursors **4.8** und des Reaktionsproduktes gegenübergestellt.



**Abbildung 4.24:** Verbindung 4.8 aus der Umsetzung von 4.3 mit  $\text{Ag}_2\text{O}$  in  $\text{CDCl}_3$  (I (rot)); Verbindung 4.8 in  $\text{CD}_3\text{CN}$  (II (grün)); Verbindung 4.3 in  $\text{CD}_3\text{CN}$  (Z (schwarz)).

Sowohl ein erhaltenes  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum, als auch ein ESI-Massenspektrum bestätigen die Annahme, dass es während der Umsetzung von 4.3 mit Silber(I)oxid zur Darstellung von Verbindung 4.8, anstelle des gewünschten Komplexes 4.17, kam. Die tatsächliche Reaktionsgleichung ist in Abbildung 4.25 dargestellt.



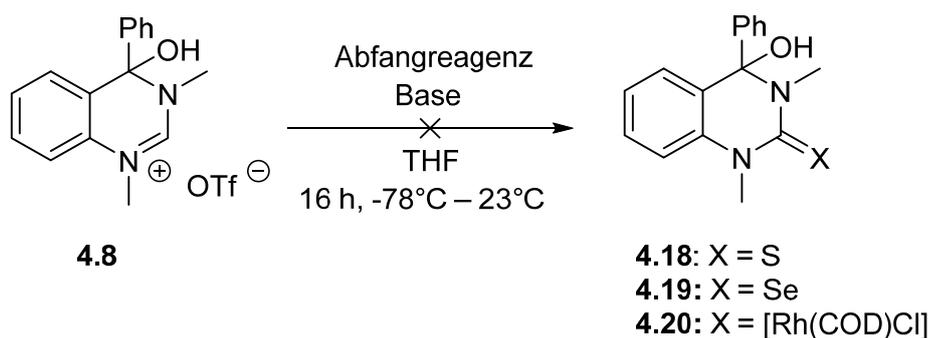
**Abbildung 4.25:** Synthese von 4.8 durch Umsetzung von 4.3 mit Silber(I)oxid.

#### 4.1.6 Deprotonierungsversuche der monokationischen Carbenvorläufer

Neben den Versuchen aus dem dikationischen Precursor **4.3** *in situ* das kationische Carben **4.11a** zu erhalten, wurden ebenfalls Deprotonierungsversuche an den beiden monokationischen Precursoren **4.7** und **4.8** durchgeführt.

##### 4.1.6.1 Koordinationschemie von 4-Hydroxy-1,3-dimethyl-4-phenylchinazolin triflat

Um das Proton am Carben-Kohlenstoff der monokationischen Verbindung **4.8** zu entfernen, wurden, in Analogie zu den bekannten Methoden (vgl. Kap. 2.3.2), verschiedene Basen mit Verbindung **4.8** umgesetzt. Trotz variierender Reaktionsbedingungen konnte keine erfolgreiche Deprotonierung mit Kalium-*tert.*-Butanolat (KOtBu), Natrium-bis(trimethylsilyl)amid (NaHMDS) oder Cäsiumcarbonat (Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) erzielt werden (s. Abbildung 4.26). Somit konnten keine der präferierten Verbindungen **4.18**, **4.19** und **4.20** erhalten werden.



Abfangreagenz: Schwefel, Selen, [Rh(COD)Cl]<sub>2</sub>

Base: NaHMDS, KOtBu, Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

**Abbildung 4.26:** Erfolgreiche Umsetzungen von Verbindung **4.8** zu den Verbindungen **4.18** – **4.20**.

Auch die gesammelten analytischen Daten geben keine genauere Auskunft über die Abläufe der Reaktionen. Die aufgenommenen <sup>1</sup>H-NMR-Spektren beispielsweise zeigen alle eine Vielzahl an Signalen, die teilweise stark überlagert sind. Eine Zuordnung ist nicht möglich. Es ist anzunehmen, dass es zu einer Konkurrenzreaktion kommt, bei der die eingesetzte Base das Proton der Hydroxygruppe an 4-Position angreift und es in Folge zu einer Alkoholat-Bildung kommt.

Um weitere Erkenntnisse zum Mechanismus zu erhalten, wurde die monokationische Verbindung **4.8** ausschließlich mit NaHMDS umgesetzt. Dazu wurde das Kation **4.8** in THF suspendiert und bei -78°C langsam mit einer Lösung von NaHMDS in THF versetzt. Die

Reaktionslösung wurde anschließend 35 min in der Kälte und 3 h bei Raumtemperatur gerührt und danach im Hochvakuum eingeeengt. Der erhaltene beige Feststoff wurde mit *n*-Hexan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Die aufgenommenen  $^1\text{H}$ -NMR- und  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren zeigen einen zusammengehörenden Signalsatz, der dem Edukt nicht entspricht.

In beiden Spektren ist, gegenüber dem der Verbindung **4.8**, der Wegfall einer Methylgruppe zu beobachten. Des Weiteren ist im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum nun ein breites Singulett bei 8.5 ppm zu sehen, das eher für ein funktionalisiertes Amin, als für ein protoniertes Carbenkohlenstoff-Atom spricht. Im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ist zudem ein neues Signal bei 199 ppm zu sehen, das auf eine entstandene Carbonylgruppe hindeutet.

Es ist somit anzunehmen, dass die Hydroxygruppe durch das NaHMDS zum Alkoholat-Anion **4.21** deprotoniert wird, das im Anschluss wiederum das Proton vom Carbenkohlenstoff-Atom angreift und deprotoniert. Das daraus entstandene Carben **4.22** hydrolysiert dann unter Ringöffnung zu Verbindung **4.23**. Eine weitere Deprotonierung der Hydroxygruppe und eine anschließende Abspaltung von Methylformamid führen zu 2-Methylamino-benzophenon **4.24**.

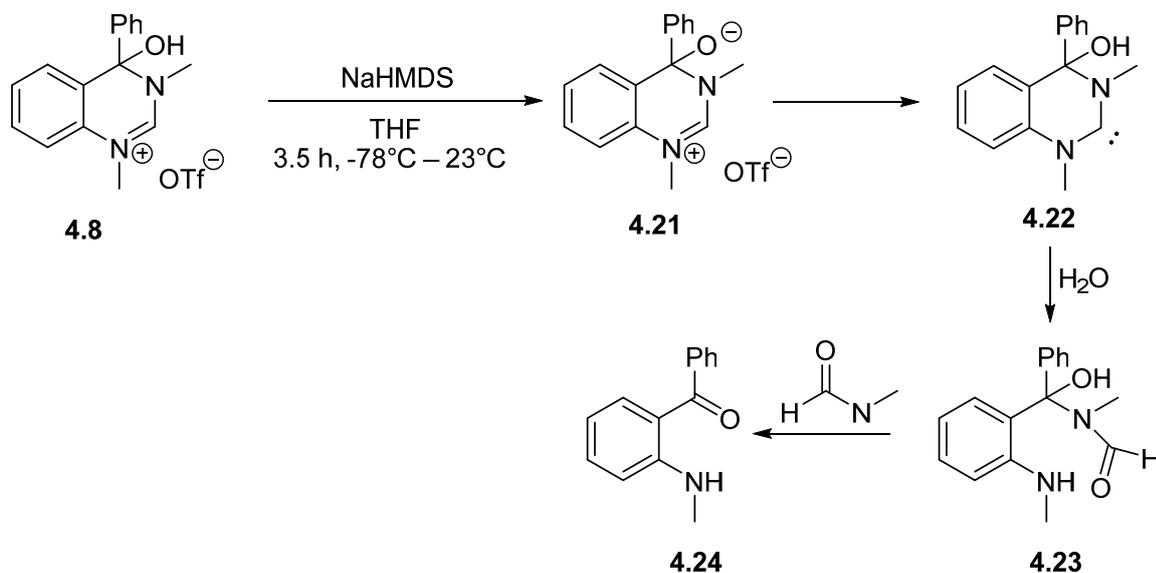


Abbildung 4.27: Möglicher Reaktionsmechanismus bei der Umsetzung von Verbindung **4.8** mit NaHMDS.

Die erhaltenen NMR-Daten des Reaktionsproduktes stimmen mit den Literaturdaten von 2-Methylamino-benzophenon **4.24** überein.<sup>[122]</sup>

#### 4.1.6.2 Koordinationschemie von 4-Methoxy-1,3-dimethyl-4-phenylchinazolin triflat

Eine Isolierung des freien Carbens **4.7a** war nicht möglich, dennoch zeigten Deprotonierungsversuche die Bildung des freien Carbens **4.7a** *in situ*. Die Existenz konnte durch Abfangreaktionen mit Hauptgruppenelemente und Komplezierungen an Übergangsmetalle nachgewiesen werden.

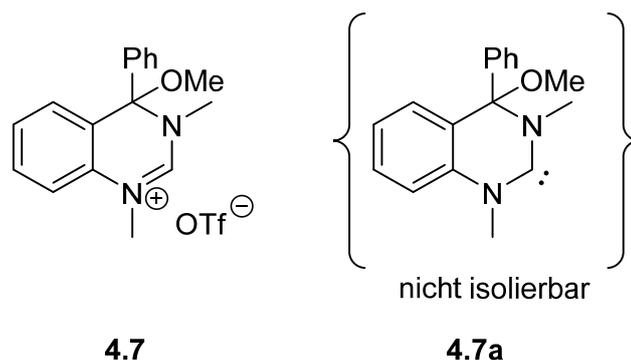


Abbildung 4.28: Struktur des monokationischen Carben-Vorläufer **4.7** und dem dazugehörigen Carben **4.7a**.

#### I. Abfangreaktionen von 4-Methoxy-1,3-dimethyl-4-phenylchinazolin triflat

Für die Schwefel- bzw. Selenverbindung **4.25** bzw. **4.26** wurde der monokationische Carben-Vorläufer **4.7** in THF suspendiert, auf  $-78^{\circ}\text{C}$  gekühlt und anschließend durch Zugabe einer Lösung von NaHMDS in THF deprotoniert. Im Anschluss wurde die Lösung 30 min in der Kälte und 16 h bei Raumtemperatur gerührt (s. Abbildung 4.29).

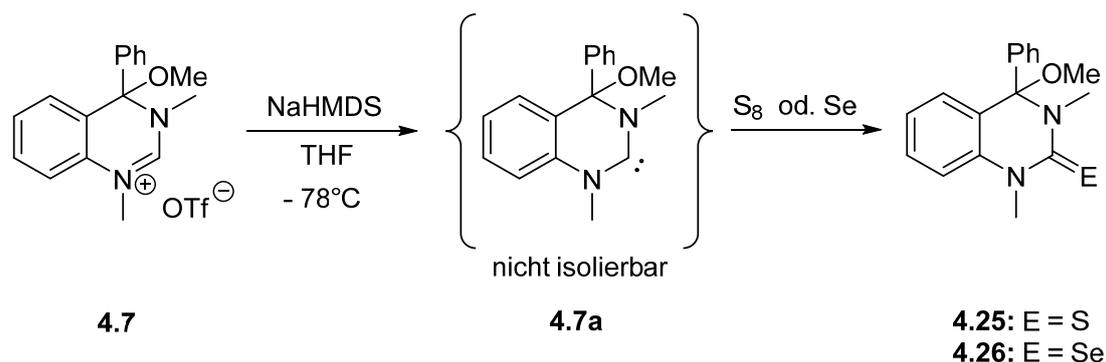


Abbildung 4.29: Deprotonierung und Abfangreaktion des monokationischen Carben-Vorläufers **4.7**.

Sowohl der hergestellte Thioharnstoff **4.25** als auch das synthetisierte Selen-Addukt **4.26** wurden säulenchromatographisch über Silica gereinigt. NMR-spektroskopische und massenspektrometrische Untersuchungen bestätigen bei beiden Synthesen einen Erfolg. Die Produkte konnten in Ausbeuten zwischen 70 und 90 % erhalten werden.

Die aufgenommenen  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren zeigen, dass die gewünschten Reaktionen erfolgreich verlaufen sind. Das Protonensignal des Carbenkohlenstoffatoms ist in beiden Fällen nicht mehr zu sehen. Gleichzeitig verschiebt sich das Signal im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum für das Carbenkohlenstoffatom von ca. 150 ppm in den Bereich um 180 ppm.

Massenspektrometrische Untersuchungen zeigen ebenfalls die charakteristischen Molekülpeaks der Verbindungen. Das dargestellte MALDI-TOF-Spektrum der Selen-Verbindung **4.26** zeigt das charakteristische Isotopenmuster für Selen (s. Abbildung 4.30)

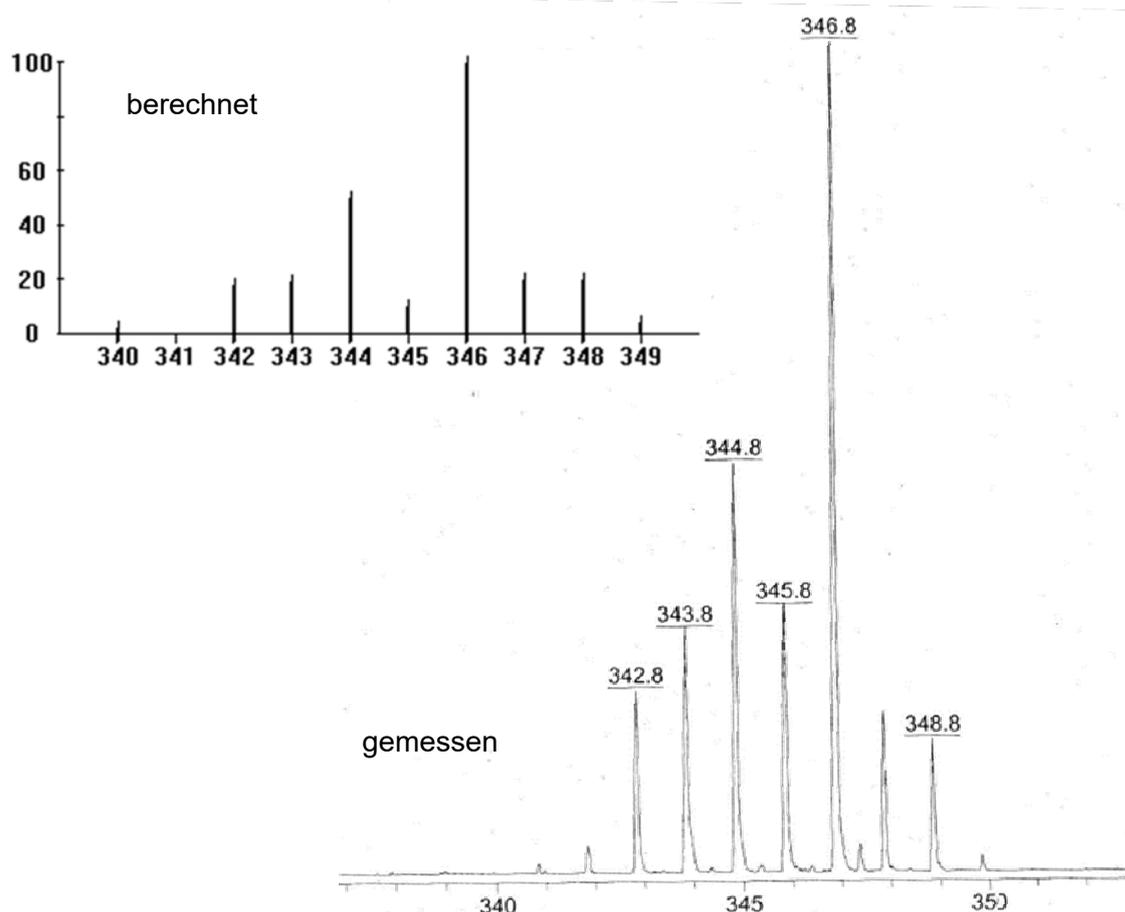
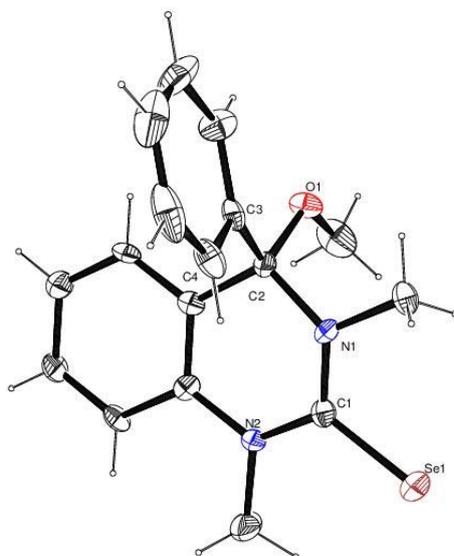


Abbildung 4.30: Darstellung des berechneten und gemessenen Isotopenmusters für Verbindung 4.26.

Derweil konnten mittels Lösungsmitteldiffusion von Diethylether in eine Dichlormethan-Lösung Kristalle zur Einkristallstrukturanalyse erhalten werden. Abbildung 4.31 zeigt die Molekülstruktur des Selen-Adduktes **4.26**. Ausgewählte Bindungslängen und –winkel sind in Tabelle 4.3 zusammengefasst. Bei der Betrachtung der gemessenen Daten ist zu beachten, dass das C1-Kohlenstoffatom in der Kristallstruktur, im gesamten Text als der Carbenkohlenstoff bezeichnet wird. Auf der häufig genannten 4-Position der Verbindung liegt in der Kristallstruktur das C2-Kohlenstoffatom.



**Abbildung 4.31: Molekülstruktur von Verbindung 4.26. Schwingungsellipsoide für 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.**

Analog zu den Molekülstrukturen der Verbindungen **4.8** und **4.12** liegt das Chinazolin-Grundgerüst nahezu planar in einer Ebene. Die C1-N1-Bindung ist um die 2 pm kleiner als die C1-N2-Bindung. Die gleiche Veränderung ist bei dem Schwefel-Addukt **4.12** zu beobachten. Durch die Koordination eines Hauptgruppenelementes an den Carben-Kohlenstoff kommt es, im Vergleich zum monokationischen Carben-Precursor **4.8**, zu einer Streckung der angrenzenden Kohlenstoff-Stickstoffbindungen um bis zu 5 pm.

Das klassische  $sp^3$ -Zentrum am C2-Kohlenstoff liegt auch im Selen-Produkt **4.26** vor. Dabei ist der dazugehörige C3-C2-O1 Bindungswinkel mit  $105.8(3)^\circ$  fast  $4^\circ$  kleiner als ein Tetraederwinkel. Dagegen zeigen die Molekülstrukturen der Hydroxy-Verbindungen **4.8** und **4.12** einen annähernden Tetraederwinkel von  $107^\circ$ . Der größere Raumanpruch der Methoxygruppe bewirkt am  $sp^3$ -Zentrum eine Verkleinerung des Bindungswinkels.

Die O1- $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ -Bindung der Methoxygruppe ist im Vergleich mit literaturbekannten Methoxy-Verbindungen<sup>[77]</sup> mit 143.1(5) pm ähnlich lang. Dagegen zeigt die C2-O1-Bindung gegenüber der Literatur eine Vergrößerung von bis zu 10 pm.

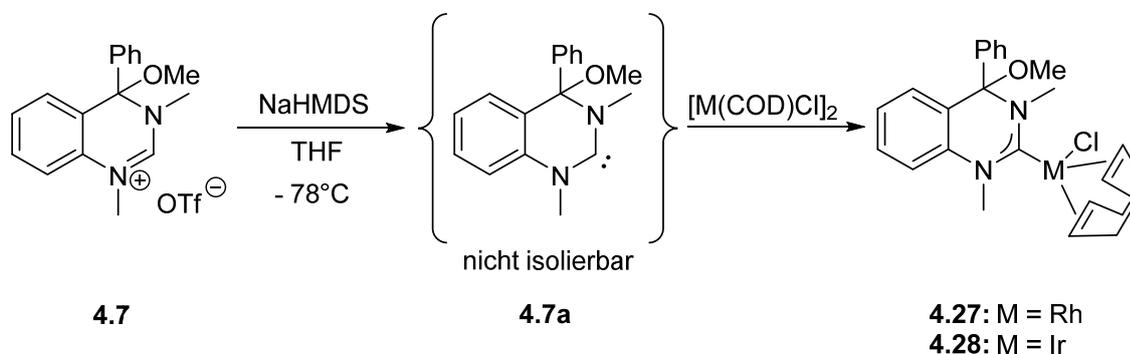
**Tabelle 4.3: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] in Verbindung 4.26.**

C1-Se1	185.1(4)	C3-C2-O1	105.8(3)
C1-N2	136.6(5)	O1-C2-N1	109.3(3)
C1-N1	134.2(6)	N1-C1-N2	127.1(4)
C2-N1	147.7(6)	N1-C2-C3	109.9(3)
C2-O1	141.7(5)	C1-N1- $\underline{\text{C}}\text{H}_3$	119.3(4)
C2-C3	152.6(6)	C2-N1- $\underline{\text{C}}\text{H}_3$	113.3(3)
N2- $\underline{\text{C}}\text{H}_3$	146.6(5)	C1-N2- $\underline{\text{C}}\text{H}_3$	117.0(4)
N1- $\underline{\text{C}}\text{H}_3$	147.3(5)	N1-C1-Se1	120.3(3)
O1- $\underline{\text{C}}\text{H}_3$	143.1(5)	N2-C1-Se1	120.9(3)

Die C1-Se1-Bindung liegt koplanar zum Chinazolin-Grundgerüst und fügt sich mit einer Länge von 185.1(4) pm in die Reihe literaturbekannter Selen-Carbenkohlenstoff-Bindungen ein. Dies gilt auch für die angrenzenden Stickstoff-Carbenkohlenstoff-Bindungen. Sie liegen in einem Bereich zwischen 134 und 137 pm.<sup>[89],[123]-[125]</sup>

## II. Metallkomplexe von 4-Methoxy-1,3-dimethyl-4-phenylchinazolin triflat

Neben den zuvor gezeigten Thioharnstoff **4.25** und der Selenon-Verbindung **4.26**, konnte das *in situ* generierte Carben **4.7a** durch Anwesenheit von  $[\text{M}(\text{COD})\text{Cl}]_2$  (M = Rh, Ir) zu den jeweiligen NHC-Metallkomplexen **4.27** und **4.28** umgesetzt werden (s. Abbildung 4.32).



**Abbildung 4.32: Deprotonierung und Komplexierung von  $[\text{M}(\text{COD})\text{Cl}]$ -Fragmenten (M = Rh, Ir) an den Carbenvorläufer 4.7.**

Zur Darstellung der Metallkomplexe **4.27** und **4.28** wurde der monokationische Precursor **4.7** mit NaHMDS deprotoniert und das *in situ* generierte Carben **4.7a** koordinierte an die vorgelegten [Rh(COD)Cl] bzw. [Ir(COD)Cl]-Fragmente. Die erhaltenen Rohprodukte wurden säulenchromatographisch über Kieselgel gereinigt. Man erhielt die Komplexe in Ausbeuten von bis zu 30 %.

Die Ausbeuten konnten trotz leicht veränderter Reaktionsbedingungen bzw. -zeiten nicht erhöht werden. Auch ein Wechsel des Säulenmaterials (Aluminiumoxid) führte zu keiner Verbesserung.

Sowohl das  $^1\text{H}$ -, als auch das  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des gereinigten Rh-NHC-Komplexes **4.27** zeigen einen doppelten Signalsatz. Das charakteristische weit tieffeldverschobene Signal für das acide Proton am Carbenkohlenstoff ist nicht mehr erkennbar.

Aufgrund des chiralen Stereozentrums an 4-Position hat der NHC-Ligand **4.7** die Punktgruppe  $C_1$ . Während der Koordination entstehen, aufgrund des Stereozentrums an 4-Position, somit zwei Isomere der Verbindung **4.27**, die aufgrund fehlender Symmetrieeoperationen nicht ineinander überführbar sind. Es liegen somit Diastereomere vor, die die Mehrzahl an Signale erklären.

Die beiden möglichen Diastereomere sind in Abbildung 4.33 dargestellt und liegen im Produkt in einem Verhältnis von 1:2 vor. Eine Zuordnung der beiden Signalsätze zu den einzelnen Isomeren ist mit den gegebenen NMR-Daten nicht möglich. Somit können auch keine Rückschlüsse, welches Diastereomer häufiger vorliegt, gezogen werden.

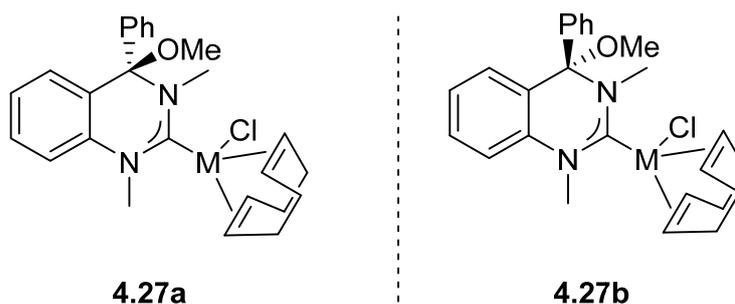


Abbildung 4.33: Diastereomere des Rh-NHC-Komplexes **4.27**.

Die einzelnen Signale der beiden Diastereomere **4.27a** und **4.27b** liegen sehr nah beieinander, so dass die Signale der Arylprotonen überlagern. Sie liegen bei einer chemischen Verschiebung zwischen 7.47 und 6.77 ppm. Den CH-Protonen des COD-Liganden können die drei breiten Singuletts bei 4.89, 3.40 und 3.18 ppm zugeordnet werden. Im Spektrum liegen die beiden Multipletts für die  $\text{CH}_2$ -Einheiten beider COD-Liganden (Verbindung

**4.27a** und **4.27b**) bei 2.32 und 1.87 ppm. Die beiden Signale für die Methylgruppen der Methoxy-Substituenten haben eine chemische Verschiebung von 4.57 und 4.56 ppm. Weiter hochfeldverschoben befinden sich die Singulett-Signale der Methylgruppen bei 3.78 und 2.96 ppm bzw. 3.74 und 2.88 ppm.

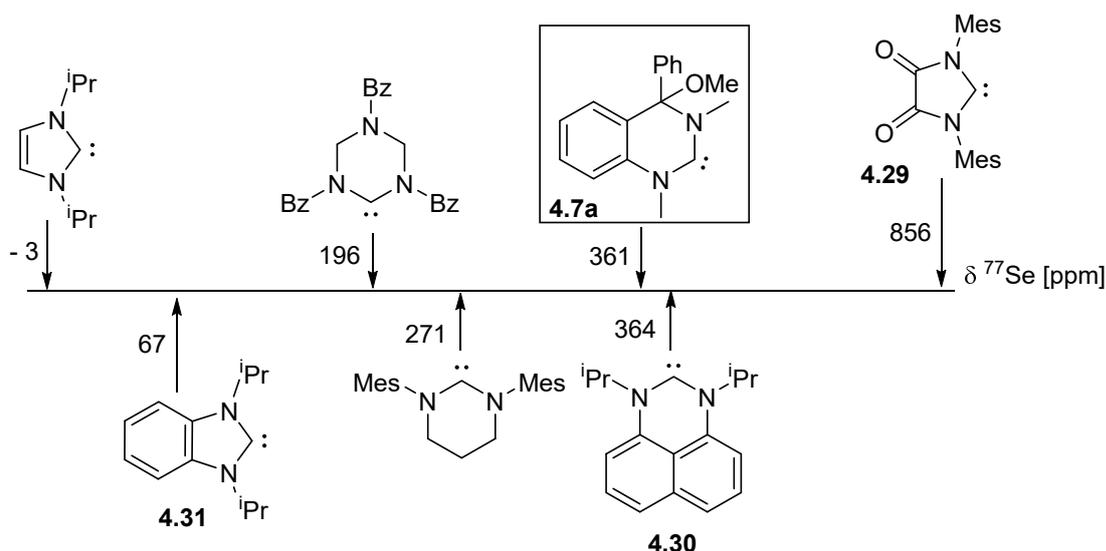
Im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt sich eine Verschiebung der Carbenkohlenstoff-Signale um ca. 50 ppm zum tieferen Feld. Des Weiteren sind deutliche  $^1J_{\text{RhC}}$ -Kopplungen der Carbenkohlenstoffatome mit den Rhodiumatomen in der Größenordnung von 50 Hz zu beobachten.

Die aufgenommenen NMR-Spektren des entsprechenden NHC-Ir-Komplexes **4.28** zeigen ebenso zwei Signalsätze für die gebildeten Diastereomere **4.28a** und **4.28b**. Das Verhältnis zueinander beträgt ebenfalls 1:2.

#### 4.1.6.3 Untersuchung und Vergleich der elektronischen Eigenschaften von Verbindung 4.7 mit der Literatur

Die elektronischen Eigenschaften des monokationischen Carben-Vorläufer **4.7** wurde mittels der  $^{77}\text{Se}$ -NMR-Spektroskopie und dem Tolman Elektronik Parameter (TEP) ermittelt.

Das aufgenommene  $^{77}\text{Se}$ -NMR-Spektrum des Selen-Derivates **4.26** zeigt ein Singulett-Signal bei einer chemischen Verschiebung von 361 ppm.

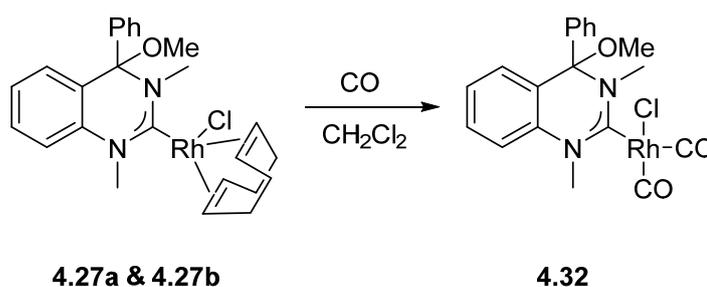


**Abbildung 4.34:** Vergleich der  $^{77}\text{Se}$ -NMR-Verschiebungen verschiedener Carben-Systeme (alle in Aceton- $\text{d}_6$  vermessen).<sup>[89]</sup>

Dabei ist das Signal der Verbindung gegenüber dem externen Standard KSeCN (- 329 ppm) weit tieffeldverschoben. Wie bereits in Kapitel 2.5.2 beschrieben, ist die chemische Verschiebung der Selen-Kerne in der  $^{77}\text{Se}$ -NMR-Spektroskopie proportional zum  $\pi$ -Akzeptorcharakter der jeweiligen Carben-Systeme. Die chemischen Verschiebungen literaturbekannter Verbindungen können sich dabei über einen Bereich von - 3 bis 856 ppm erstrecken.<sup>[88],[89],[126]</sup>

Der NHC-Ligand **4.7** befindet sich mit 361 ppm im Mittelfeld der Gesamtskala und kann somit den mäßigen  $\pi$ -Akzeptorliganden zugeordnet werden. In Abbildung 4.34 wurden ausgewählte Verbindungen gegenübergestellt.

Neben der  $^{77}\text{Se}$ -NMR-Spektroskopie wurde mithilfe des Dicarbonyl-NHC-Rh-Komplexes **4.32** (s. Abbildung 4.35) der Tolman Elektronik Parameter (TEP-Wert) bestimmt (vgl. Kap. 2.5.1). Anhand des TEP-Wertes kann eine Aussage über das  $\sigma$ -Donor- und das  $\pi$ -Akzeptorverhalten gemacht werden. Dazu wurde ein IR-Spektrum aufgenommen, das zwei charakteristische CO-Banden bei 2081 und 2002  $\text{cm}^{-1}$  zeigt.



**Abbildung 4.35: Synthese des Dicarbonyl-NHC-Rh-Komplexes 4.32.**

Aus den Berechnungen ergibt sich ein TEP-Wert von 2054  $\text{cm}^{-1}$ . Je kleiner der TEP-Wert, desto ausgeprägter ist das  $\sigma$ -Donor-Vorhalten der NHC-Liganden und desto elektronenreicher sind sie. Der NHC-Ligand **4.7** gehört mit 2054  $\text{cm}^{-1}$  zu den elektronenreichen NHCs und sein  $\sigma$ -Donor-Charakter kann als mittelmäßig beschrieben werden.

Der NHC-Ligand **4.7** ist somit ein mäßiger  $\sigma$ -Donor als auch ein mäßiger  $\pi$ -Akzeptor. Das Carben-System **4.30** ähnelt dem von **4.7** in seiner Struktur und in seinem elektronischen Verhalten. Beide Carbenzentren sind durch ihre angeschlossenen  $\pi$ -Systeme elektronenreich. Im Gegensatz dazu, ist beispielsweise das elektronenarme Diaminocarben **4.29** mit seinen zwei elektronenziehenden Carbonylgruppen ein schwacher  $\sigma$ -Donor (vgl. Abbildung 4.36) und ein ausgezeichneter  $\pi$ -Akzeptor (vgl. Abbildung 4.34).<sup>[19],[89]</sup>

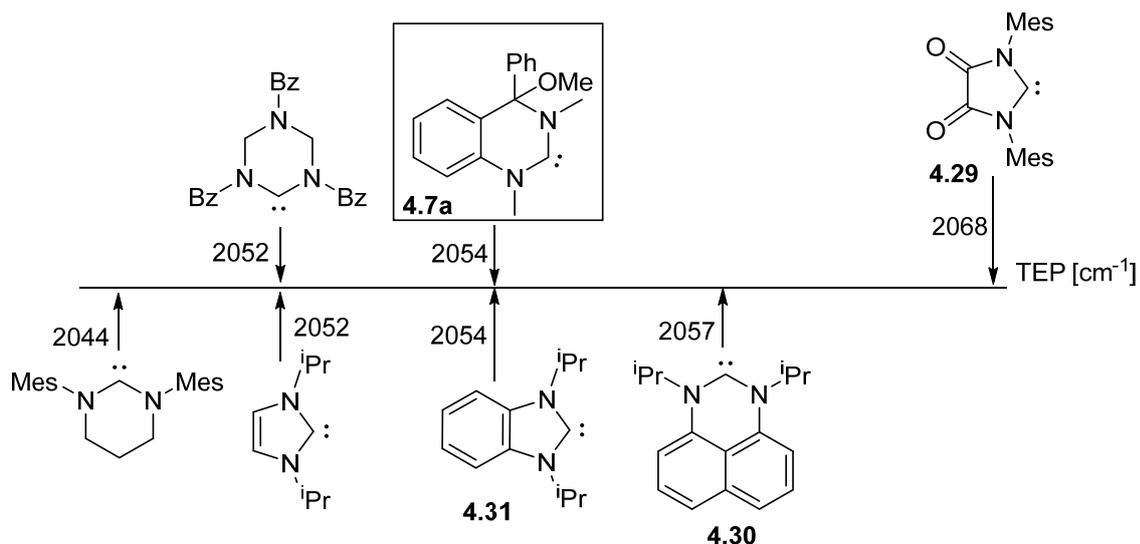


Abbildung 4.36: Vergleich der TEP-Werte verschiedener Carben Systeme.<sup>[89]</sup>

#### 4.1.7 Schaltbare NHC-Derivate – Darstellung eines kationischen Schwefel-Adduktes

Wie in Kapitel 4.1.5 beschrieben, konnte der dikationische Carben-Vorläufer **4.3** mit Cäsiumcarbonat und Schwefel zum 4-Hydroxy-1,3-dimethyl-4-phenylchinazolin-2-thion **4.12** umgesetzt werden.

Um eine kationische Ladung in den nunmehr neutralen Komplex einzuführen, wurde durch Zugabe einer Säure versucht, die nachträglich eingeführte Hydroxygruppe an 4-Position wieder zu entfernen.

Das Schwefel-Addukt **4.12** wurde dazu in Diethylether suspendiert, mit einem Überschuss Tetrafluorborsäure Etherat versetzt und eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Das Produkt fällt dabei nahezu quantitativ als oranger Feststoff aus.

Die aufgenommenen Analytik-Daten ( $^1\text{H}$ -,  $^{19}\text{F}$  und  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie, sowie ESI-Massenspektrometrie) bestätigen, dass das gewünschte kationische Schwefel-Addukt **4.33** synthetisiert wurde.

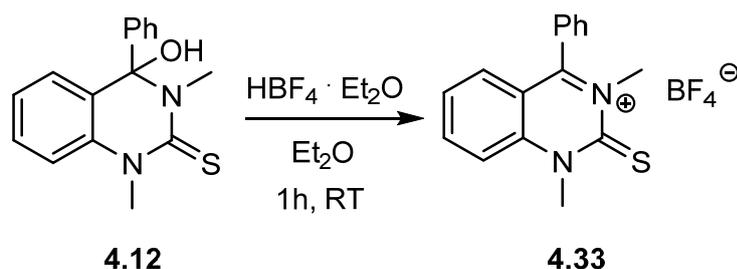
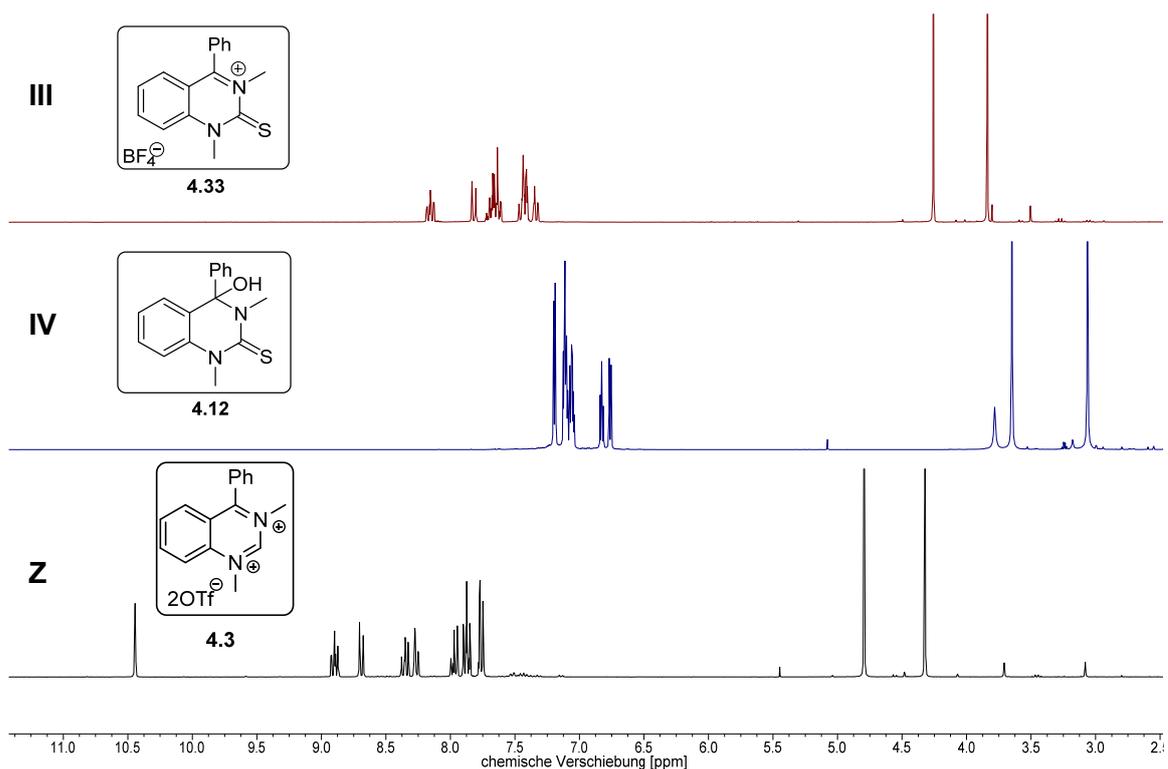


Abbildung 4.37: Synthese von 1,3-Dimethyl-4-phenylchinazolin-2-thion  $\text{BF}_4$  **4.33**.

In Abbildung 4.38 wurden die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Verbindungen **4.3**, **4.12** und **4.33** zum Vergleich gegenübergestellt. Man kann beobachten, dass der Signalsatz in Spektrum **III** gegenüber dem aus Spektrum **IV** um ca. 0.6 ppm ins tiefe Feld verschoben ist. Auch unter Berücksichtigung der unterschiedlichen deuterierten Lösungsmittel (**III**,  $\text{CD}_3\text{CN}$  vs. **IV**,  $\text{CDCl}_3$ ) der Spektren **III** und **IV**, ist die Verschiebung ein Hinweis auf eine veränderte Ladungsverteilung. Zudem ist das Signal der Hydroxygruppe im Bereich von 3.91 ppm in Produktspektrum **III** nicht mehr erkennbar. Die Schwefel-Kohlenstoff-Bindung wurde dagegen nicht angegriffen, da ein charakteristisches Carbenkohlenstoff-Protonen-Signal im tiefen Feld nicht zu finden ist.

Zusätzlich wurde ein  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum von Verbindung **4.33** aufgenommen. Es zeigt zwei nah beieinander liegende Signale bei -151 ppm mit einem Verhältnis von eins zu vier. Dies entspricht der Isotopenverteilung von Bor ( $^{11}\text{B}$  80 %,  $^{10}\text{B}$  20 %). Die Signale liegen im erwarteten Bereich für Tetrafluorborat-Anionen.<sup>[127]</sup>



**Abbildung 4.38:** Verbindung **4.33** in  $\text{CD}_3\text{CN}$  (**III** (rot)); Verbindung **4.12** in  $\text{CDCl}_3$  (**IV** (blau)); Verbindung **4.3** in  $\text{CD}_3\text{CN}$  (**Z** (schwarz)).

Das erstellte ESI-Massenspektrum des kationischen Schwefel-Adduktes **4.33** zeigt einen Molekülpeak  $[\text{M}]^+$  bei  $m/z = 267$  und somit eine Verringerung der Masse um ein OH-Fragment ( $m/z = 17$ ) gegenüber dem ESI-Massenspektrum des neutralen Schwefel-Adduktes **4.12** ( $[\text{M}+\text{H}]^+$ :  $m/z = 285$ ).

Durch Zugabe einer Base wurde im Anschluss eine mögliche Rückreaktion zum neutralen Schwefel-Addukt **4.12** untersucht (s. Abbildung 4.39).

Dazu wurde eine Lösung aus Natriumhydroxid-Pellets und dem kationischen Schwefel-Addukt **4.33** 70 h bei Raumtemperatur gerührt. Der resultierende hellgelbe Feststoff wurde gereinigt und im Hochvakuum getrocknet. Die dazugehörigen  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren korrelieren mit den Spektren der Erstsynthese von **4.12**.

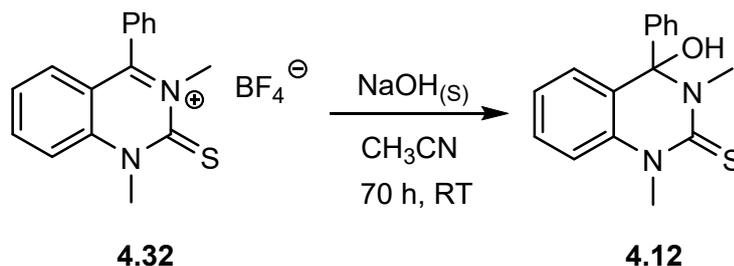


Abbildung 4.39: Rückreaktion zum neutralen Schwefel-Addukt **4.12**.

Es konnte somit gezeigt werden, dass die eingeführte nucleophile Gruppe zu Gunsten einer positiven Ladung entfernt, aber umgekehrt auch wieder eingeführt werden konnte, ohne dass die Carbenkohlenstoff-Schwefel-Bindung beeinträchtigt wurde.

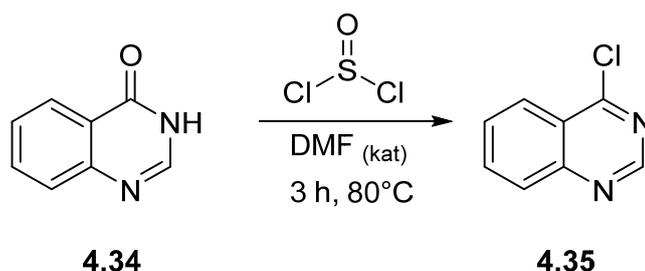
Die gezeigten Ergebnisse deuten somit darauf hin, dass 1,3-Dimethyl-4-phenylchinazolin bistriflat **4.3** und seine Derivate potenzielle NHC-Liganden für schaltbare Carbene sind.

## 4.2 4-Chlorchinazolin als Grundbaustein für verschiedene Carben-Grundgerüste

Wie bereits in Kapitel 4.1 beschrieben, zeichnet sich die 4-Position als ausgezeichnetes Werkzeug für die Gestaltung unterschiedlicher NHC-Liganden aus.

Neben den gezeigten Ringschlussreaktionen zur Synthese von 4-Phenylchinazolin, können unterschiedliche funktionelle Gruppen auch durch Substitution eingeführt werden. 4-Chlorchinazolin **4.35** mit seiner leicht austauschbaren Halogengruppe ist dafür eine hervorragende Ausgangssubstanz.

4-Chlorchinazolin **4.35** wurde nach bekannter Literatur<sup>[128]</sup> durch Umsetzung von Chinazolin-4(3*H*)-on **4.34** mit Thionylchlorid und katalytischen Mengen Dimethylformamid synthetisiert.



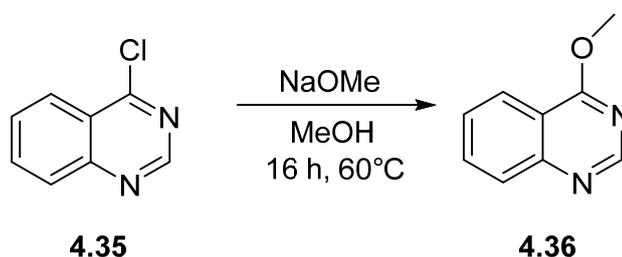
**Abbildung 4.40: Synthese von 4-Chlorchinazolin **4.35** durch Umsetzung von Chinazolin-4(3H)-on **4.34** mit Thionylchlorid.**

Das 4-Chlorchinazolin **4.35** wurde mittels  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie, sowie EI-Massenspektrometrie charakterisiert. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigt ein tieffeldverschobenes Singulett bei 8.95 ppm für das gebundene Proton am Kohlenstoff der NCN-Einheit. Die vier Multipletts im Bereich von 8.13 und 7.62 ppm beschreiben die Protonen des aromatischen Ringsystems. Der charakteristische Molekülpeak  $[\text{M}]^+$  bei  $m/z = 164$  ist im dazugehörigen EI-Massenspektrum zu finden. Die Ergebnisse der C,H,N-Analyse stimmen mit den berechneten Werten überein.

Die reine Verbindung **4.35** konnte mit Natriummethanolat, Morpholin und 4-Diethylamin zu den entsprechenden Chinazolin-Derivaten 4-Methoxychinazolin **4.36**, 4-Morpholinochinazolin **4.37** und 4-Diethylaminochinazolin **4.38** umgesetzt werden.

#### 4.2.1 Darstellung und Charakterisierung von 4-Methoxychinazolin

Durch eine nucleophile Substitution, kann an 4-Position des 4-Chlorchinazolins **4.35** das Chlorid gegen eine Methoxygruppe ausgetauscht werden. Man erhält 4-Methoxychinazolin **4.36**.



**Abbildung 4.41: Synthese von 4-Methoxychinazolin **4.36**.**

Für die Synthese von Verbindung **4.36** wurde zunächst elementares Natrium mit Methanol zu Natriummethanolat umgesetzt. Die frisch zubereitete Lösung wurde anschließend mit einer Suspension von 4-Chlorchinazolin in Methanol versetzt. Die Reaktionslösung wurde 16 h bei  $60^\circ\text{C}$  erhitzt. Bei der Aufreinigung wurde das überschüssige Natriummethanolat

vom Reaktionsprodukt abgetrennt. Das elementaranalysenreine Produkt konnte in 46%iger Ausbeute erhalten werden. Der gelb-ölige Feststoff weist eine hervorragende Löslichkeit sowohl in unpolaren als auch polaren Lösungsmitteln auf.

Das aufgenommene  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigt sechs charakteristische Signale für die Zielverbindung **4.36**. Das Proton der NCN-Einheit bewirkt ein tieffeldverschobenes Signal bei 8.81 ppm. Die vier Aryl-Protonen des Benzolringes geben vier Multipletts zwischen 8.15 und 7.56 ppm. Das Singulett der neu eingeführten Methoxygruppe liegt bei 4.17 ppm. Aufgrund des benachbarten Sauerstoffatoms kommt es zu einer Entschirmung der Methylprotonen und somit zu einer Verschiebung ins tiefe Feld.

Das gleiche Phänomen kann man im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum beobachten. Das Signal des Kohlenstoffatoms an 4-Position liegt bei 167 ppm. Das gleiche Kohlenstoffatom ist dagegen im Spektrum des 4-Chlorchinazolins **4.35** um 5 ppm weiter hochfeldverschoben. Der Kohlenstoff der Methoxygruppe bewirkt ein charakteristisches Signal bei 54 ppm. Das GC-MS-Massenspektrum zeigt den zugehörigen Molekülpeak bei  $m/z = 160$ .

#### 4.2.2 Synthese und Charakterisierung von 4-Morpholinochinazolin

Neben einer Methoxygruppe, konnte das Chloratom auch gegen eine Morpholino-Gruppe ausgetauscht werden.

Für die Darstellung des 4-Morpholinochinazolins **4.37** (s. Abbildung 4.42) wurde eine Lösung von 4-Chlorchinazolin **4.35**, Kaliumcarbonat und Morpholin in Acetonitril für 16 h bei 75 °C zum Rückfluss erhitzt. Man erhielt nach Reinigung des Rohproduktes das gewünschte Produkt **4.37** elementaranalysenrein als gelben Feststoff (Ausbeute: 94 %).

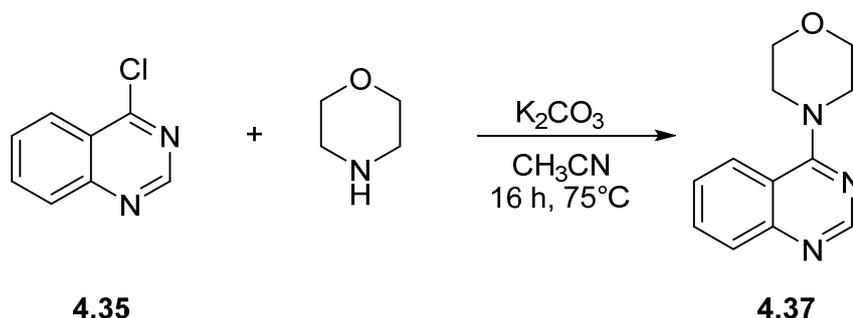


Abbildung 4.42: Darstellung von 4-Morpholinochinazolin **4.37**.

Die analytische Untersuchung mittels  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie, EI-Massenspektrometrie und C,H,N-Analyse bestätigen eine erfolgreiche Synthese der Verbindung **4.37**. Die Ergebnisse stimmen mit der Literatur überein.<sup>[129]</sup>

Das gemessene  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigt, der Verbindung **4.37** entsprechend, 6 Signale unterschiedlicher Multiplizität. Das Proton der NCN-Einheit befindet sich bei 8.74 ppm. Die Aryl-Protonen des aromatischen Ringes zeigen 4 Multipletts zwischen 7.87 und 7.44 ppm. Zu den restlichen acht Protonen des Morpholinringes lassen sich die beiden Multipletts bei 3.87 und 3.75 ppm zuordnen. Die vier chemisch äquivalenten Protonen der beiden um das Sauerstoffatom flankierenden  $\text{CH}_2$ -Einheiten führen dabei zu dem Multiplett bei 3.87 ppm. Dagegen liegt das Signal der beiden stickstoffnahen  $\text{CH}_2$ -Einheiten leicht hochfeldverschoben bei 3.75 ppm. Der unterschiedliche Einfluss der jeweils benachbarten Heteroatome ist dabei ausschlaggebend.

Das Kohlenstoffatom an 4-Position zeigt im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ein Signal bei 164 ppm. Diese leichte Tieffeldverschiebung gegenüber der Signallage des gleichen Kohlenstoffatoms für Verbindung **4.35** bestätigt die Substitution mit der Morpholin-Einheit. Das Spektrum zeigt neun weitere Signale für die restlichen Kohlenstoffatome. Die fehlenden Methylenbrücken in der Nähe des Sauerstoffkerns liegen 16 ppm weiter tieffeld verschoben, als die Stickstoff-benachbarten. Beide Signale sind bei 66 und 50 ppm zu sehen. Auch das EI-Massenspektrum zeigt den charakteristischen Molekülpeak bei  $m/z = 215$ .

#### 4.2.3 Darstellung und Charakterisierung von 4-Diethylaminochinazolin

Als dritter Substituent, für die vakante 4-Position in Chinazolin-Grundgerüst wurde Diethylamin gewählt. Wie bei den vorher gezeigten (vgl. 4.2.1 und 4.2.2) Synthesen wurde das Halogenatom über eine nucleophile Substitution ausgetauscht.

Für die Darstellung des 4-Diethylaminochinazolins **4.38** wurde 4-Chlorchinazolin **4.35** mit Kaliumcarbonat in Acetonitril suspendiert und anschließend mit 1.1 Äquivalenten Diethylamin versetzt. Die Reaktionslösung wurde fast 9 h bei einer Badtemperatur von  $100^\circ\text{C}$  zum Rückfluss erhitzt. Das Rohprodukt wurde gereinigt und man erhielt in 92 %iger Ausbeute einen klebrigen braunen Feststoff.

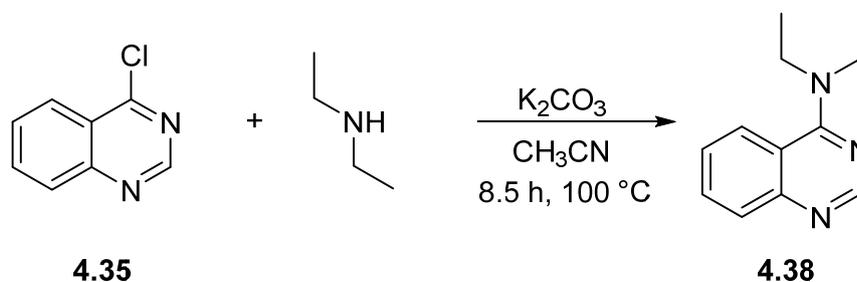


Abbildung 4.43: Synthese von 4-Diethylaminochinazolin **4.38**.

Die Ergebnisse der spektroskopischen und –metrischen Untersuchungen stimmen mit der Literatur überein.<sup>[130]</sup>

Das erhaltene <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zeigt 6 Protonensignale mit unterschiedlichen Multiplizitäten und Integralen. Das Proton am Kohlenstoff der NCN-Einheit zeigt sich im tiefen Feld bei 8.61 ppm. Für die vier aromatischen Protonen sieht man drei Multipletts im Bereich von 7.84 und 7.34 ppm. Das Protonensignal der Methylenbrücken spaltet wegen der Kopplung zu den Protonen der CH<sub>3</sub>-Gruppe zu einem Quartett auf. Die Kopplungskonstante von 6.8 Hz liegt dabei im typischen Bereich für eine <sup>3</sup>J-Kopplung. Umgekehrt spaltet das Signal der CH<sub>3</sub>-Gruppen zu einem Triplet mit einer Kopplungskonstante von ebenfalls 6.8 Hz auf.

Im <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum lassen sich 10 Signale beobachten. Der Kohlenstoffkern an 4-Position bewirkt das am weitesten links liegende Signal bei 162 ppm. Alle anderen Kohlenstoffe in Chinazolinring zeigen Signale zwischen 154 und 116 ppm. Sowohl das Signal der Methylenbrücken, als das der Methylgruppen liegen charakteristisch bei 45 und 13 ppm. Auch im aufgenommenen EI-Massenspektrum konnte der Molekülpeak der Verbindung **4.38** bei m/z von 201 detektiert werden.

### 4.3 Neuartige Imin-Amin-basierte N-Heterocyclische Carbene

Die Arbeitsgruppe um *Curphey* zeigte bereits 1972, dass eine Diquarternisierung von 4,6-Dimethylpyrimidin **4.39** möglich war.<sup>[25]</sup> Analog zum dikationischen NHC-Vorläufer **4.40** sollten im Arbeitskreis um *Ganter* substituierte Pyrimidin-Derivate, die einen sterisch anspruchsvollen Substituenten im Rückgrat (Ph, <sup>t</sup>Bu) haben diquarternisiert werden. Das Ziel konnte nicht erreicht werden. Zudem konnte eine Deprotonierung des Carben-Kohlenstoffes in **4.40** nicht erzielt werden.<sup>[26],[27]</sup>

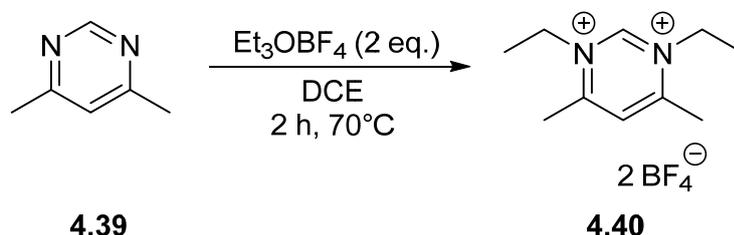
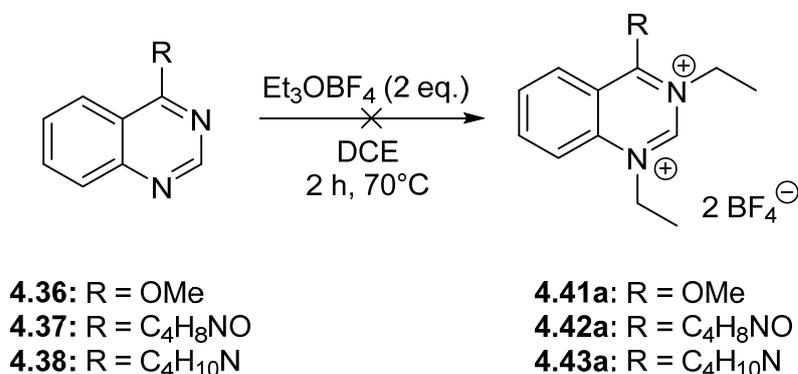


Abbildung 4.44: Literaturbekannte Synthese von 1,3-Diethyl-4,6-dimethylpyrimidiniumtetrafluoroborat **4.40** nach *Curphey*.<sup>[25]</sup>

In dieser Arbeit sollte nach der Methode von *Curphey* (vgl. Abbildung 4.44) eine Diquarternisierung an den in Kapitel 4.2 dargestellten Verbindungen **4.36**, **4.37** und **4.38** durchgeführt werden. Der an die Pyrimidin-Einheit angeschlossene Benzolring soll durch seinen Elektronenreichtum dieses Vorhaben unterstützen.

Zur Synthese der dikationischen NHC-Vorläufer **4.40a**, **4.41a** und **4.42a** wurden die Chinazolin-Derivate **4.35**, **4.36** und **4.37** jeweils in Dichlorethan gelöst und mit einer Lösung von Triethyloxonium tetrafluoroborat (Ethylmeerweinsalz) in Dichlorethan versetzt. Die Reaktionslösung wurde danach 2 h bei 70 °C erhitzt, dabei begann ein feiner, weißer Feststoff auszufallen. Das Lösungsmittel wurde abdekantiert, der Feststoff mit wenig Dichlorethan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Ausbeuten zwischen 29 und 89 % konnten dabei erreicht werden. Bei der nachfolgenden Charakterisierung der Verbindungen wurden keinerlei Hinweise auf eine doppelte Alkylierung gefunden.



**Abbildung 4.45:** Theoretische Darstellung der dikationischen NHC-Liganden **4.41a-4.43a** nach der Methode von *Curphey*.<sup>[25]</sup>

Dagegen bestätigte die durchgeführte Analytik (NMR-Spektroskopie, Massenspektrometrie etc.) die Synthese monokationischer Vorläufer. Die Charakterisierung der einzelnen Salze **4.41**, **4.42** und **4.43** (s. Abbildung 4.46) werden im nachfolgenden Abschnitt 4.3.1 detaillierter betrachtet.

Auch eine Änderung der Reaktionsbedingungen führte bei allen drei Verbindungen zu keinem Erfolg. So brachte die Umsetzung des NHC-Vorläufers **4.37** in einer siedenden Methyljodid-Lösung ausschließlich eine einfache Alkylierung an 1-Position. Dagegen wurde bei der Mikrowellensynthese von **4.37** mit einem Trimethyloxoniumtetrafluoroborat/Methyltrifluormethansulfonat Gemisch<sup>[46]</sup> ein Produktgemisch beobachtet. Eine Zuordnung der Signale ist dabei nicht möglich.

Die Einführung eines zweiten Alkyl-Substituenten an die monokationischen NHC-Vorläufer **4.41**, **4.42** und **4.43** konnte ebenfalls nicht erreicht werden.

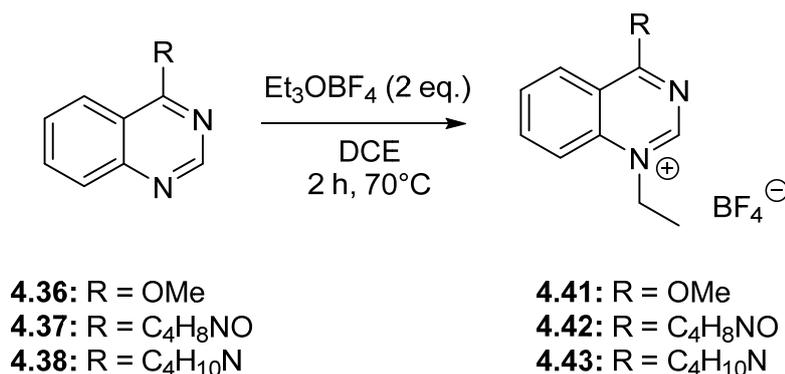


Abbildung 4.46: Darstellung der Imin-Amin-basierten NHC-Liganden 4.41-4.43.

Die erhaltenen NHC-Vorläufer **4.41**, **4.42** und **4.43** zeichnen sich dabei über eine neuartige NCN-Einheit aus. Der Carbenkohlenstoff wird in diesen Fällen sowohl von einer Amino-, als auch von einer Imin-Gruppe flankiert. Zahlreiche bekannte NHC-Liganden haben vorwiegend zwei flankierende Amino-Gruppen (vgl. **4.44**), zwei umschließende Amido-Gruppen (vgl. **4.46**) oder eine Amin- und eine Amido-Gruppe (vgl. **4.45**) um den Carbenkohlenstoff liegen (s. Abbildung 4.47).<sup>[19],[38],[58]</sup>

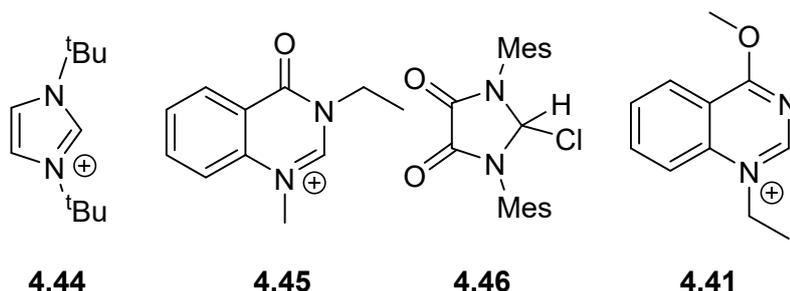


Abbildung 4.47: Beispiele für unterschiedliche NCN-Einheiten in NHC-Liganden. Das Gegenion ist aus Gründen der Übersichtbarkeit nicht abgebildet.<sup>[19],[38],[58]</sup>

Ausgehend von dieser Konstellation besteht somit die Möglichkeit neuartige Imin-Amin-basierte NHCs herzustellen. Dabei reicht eine Alkylierung eines Stickstoffes aus, um die Acidität des Carbenkohlenstoffes für eine Deprotonierung zu erreichen.

#### 4.3.1 Charakterisierung der Imin-Amin-basierten NHC-Liganden

Für die Charakterisierung der drei nachfolgenden NHC-Vorläufer **4.41**, **4.42** und **4.43** (s. Abbildung 4.48) wurden sowohl NMR-spektroskopische, als auch massenspektrometrische Untersuchungen durchgeführt. Von den Verbindungen **4.41** und **4.42** konnten zudem Kristallstrukturen erhalten werden.

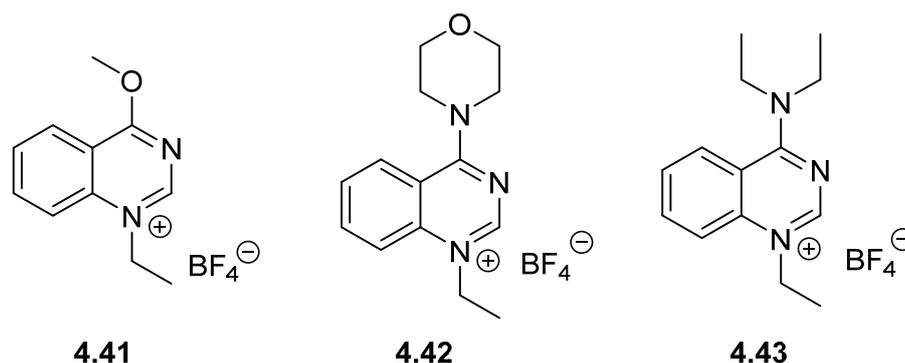


Abbildung 4.48: Übersicht der Imin-Amin-basierten NHC-Liganden 4.41 – 4.43.

### I. Charakterisierung von 1-Ethyl-4-methoxychinazolin tetrafluorborat

Der NHC-Ligand **4.41** konnte als mäßig luftstabiles und hydrolyseempfindliches weißes Salz erhalten werden, das sehr gut in polaren, aber nur schlecht bis gar nicht in unpolaren Lösungsmitteln löslich ist.

In Abbildung 4.49 ist exemplarisch das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindung **4.41** dargestellt. Das Proton am Carbenkohlenstoff (**1**) zeigt das am weitesten tieffeldverschobene Signal bei 9.20 ppm.

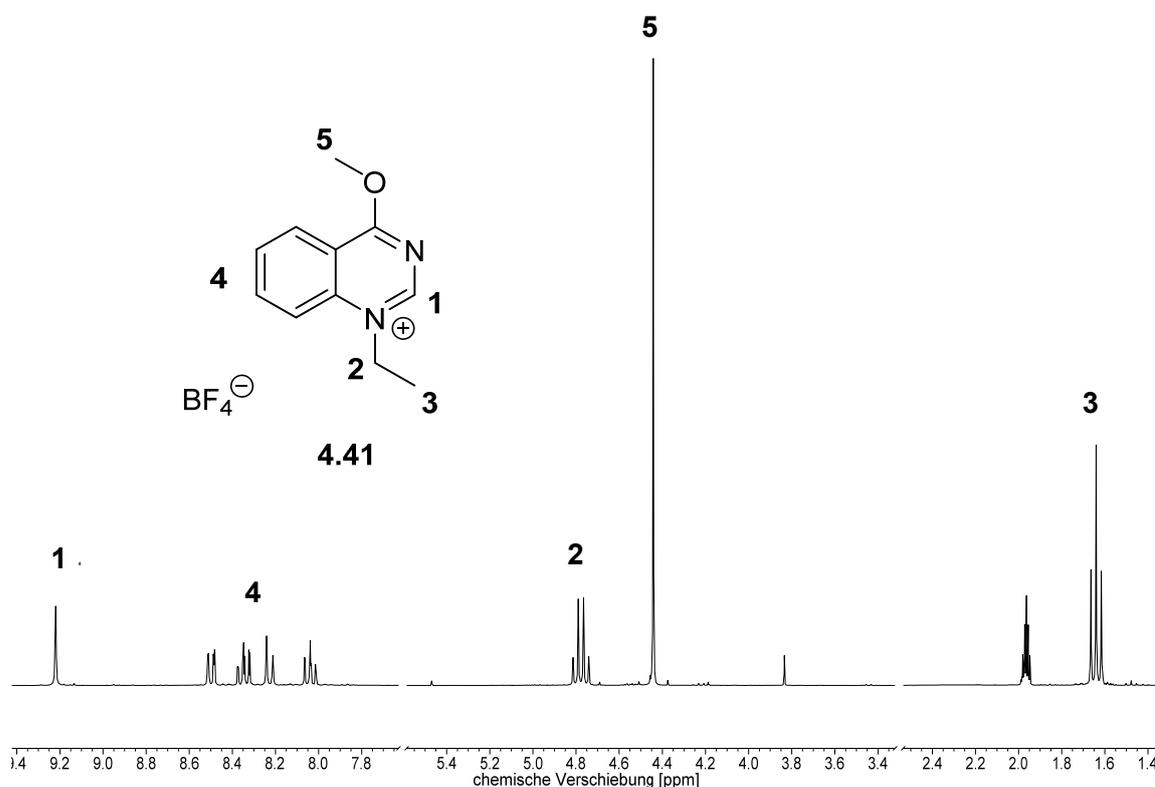


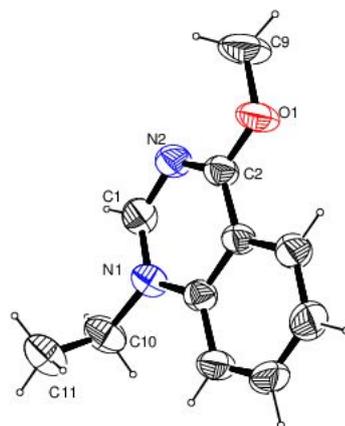
Abbildung 4.49: Ausschnitt eines  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums von Verbindung **4.41** in  $\text{CD}_3\text{CN}$ .

Die vier Aryl-Protonen (4) des Benzolringes zeigen vier Multipletts in einem Bereich von 8.47 und 8.02 ppm. Der Methylgruppe des Methoxy-Substituenten (5) kann das Singulett bei 4.42 ppm zugeordnet werden. Die Ethylgruppe an 1-Position kann durch zwei Signale beschrieben werden. Die Methylen-Einheit zeigt ein Quartett bei 4.75 ppm mit einer Kopplungskonstante von 7.5 Hz für die  $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplung. Gleichzeitig spaltet das Signal für die Methylgruppe aufgrund der Kopplung zu den Protonen der  $\text{CH}_2$ -Einheit in ein Triplett bei 1.62 ppm auf. Die dazugehörige Kopplungskonstante beträgt 7.5 Hz.

Im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum liegen neben den Signalen für die sechs Aryl-Kohlenstoffatome (zw. 140 und 117 ppm) weitere fünf Signale vor. Sie können wie folgt zugeordnet werden: Das Kohlenstoff an 4-Position zeigt, aufgrund des Einflusses der Methoxygruppe, ein Signal bei 172 ppm. Durch die Alkylierung an 1-Position verschiebt es sich, gegenüber dem Signal des Kohlenstoffatoms an 4-Position im 4-Methoxychinazolin **4.36**, um fast 4 ppm ins tiefe Feld. Das Carbenkohlenstoffatom dagegen zeigt keine nennenswerte Verschiebung gegenüber dem dazugehörigen Eduktsignal und liegt bei 155 ppm. Die Ethylgruppe zeigt zwei Signale bei 50 ppm für die Methyleneinheit und bei 15 ppm für die Methylgruppe. Das letzte Signal bei 58 ppm kann der Methoxygruppe zugeordnet werden.

Das hochaufgelöste ESI-Massenspektrum vervollständigt die Charakterisierung von Verbindung **4.41**. Es zeigt den charakteristischen Molekülpeak  $[\text{M}]^+$  für  $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}$  bei 189.10224. Der berechnete Wert liegt bei 189.10279.

Durch Lösungsmitteldiffusion von Diethylether in eine Acetonitril-Lösung konnten zudem Kristalle zur Einkristallstrukturanalyse erhalten werden. Die Molekülstruktur des monokationischen Imin-Amin-Liganden **4.41** wird in Abbildung 4.50 dargestellt.



**Abbildung 4.50:** Molekülstruktur von Verbindung **4.41**. Das Gegenion ist aus Gründen der Übersichtbarkeit nicht abgebildet. Schwingungsellipsoide für 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Ausgewählte Bindungslängen und –winkel sind in Tabelle 4.4 zusammengefasst. Bei der Betrachtung der gemessenen Daten ist zu beachten, dass das C1-Kohlenstoffatom in der Kristallstruktur, im gesamten Text als der Carbenkohlenstoff bezeichnet wird. Auf der häufig genannten 4-Position der Verbindung liegt in der Kristallstruktur das C2-Kohlenstoffatom.

**Tabelle 4.4: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] in Verbindung 4.41.**

C1-N2	132.8(4)	O1-C2-N2	120.2(2)
C1-N1	131.7(4)	N1-C1-N2	125.7(3)
C2-O1	131.7(3)	N1- <u>C</u> H <sub>2</sub> - <u>C</u> H <sub>3</sub>	111.1(3)
N1- <u>C</u> H <sub>2</sub>	148.4(4)	O1- C2- <u>C</u> H <sub>3</sub>	118.1(2)
O1- <u>C</u> H <sub>3</sub>	144.4(4)	C1-N1- <u>C</u> H <sub>2</sub>	118.4(2)
<u>C</u> H <sub>2</sub> - <u>C</u> H <sub>3</sub>	150.3(5)		

Sowohl das Chinazolin-Grundgerüst als auch die Methoxygruppe liegen planar zueinander in einer Ebene. Dagegen steht die Ethylgruppe in einem annähernden Tetraederwinkel von 111.1(3) ° zu dem Chinazolin-Grundgerüst.

Die C1-N1- und C1-N2-Bindungen sind ähnlich lang. Im Vergleich mit denselben Bindungen im 4-Phenylchinazolin **4.1**<sup>[114]</sup> zeigt sich eine deutliche Verkürzung der C1-N2-Bindung um 3 pm, was auf den Einfluss (+M-Effekt) der Methoxygruppe zurückzuführen ist. Sowohl die O1-CH<sub>3</sub>-Bindung der Methoxygruppe, als auch die C2-O1-Bindung sind im Vergleich mit literaturbekannten Methoxy-Verbindungen<sup>[77]</sup> mit 144.4(4) pm bzw. 131.7(3) pm ähnlich lang. Auch die Bindungslängen der Ethylgruppe zeigen keine nennenswerten Abweichungen gegenüber der Literatur.<sup>[131],[132]</sup>

Durch die Alkylierung des Stickstoffatoms verringert sich der N1-C1-N2-Bindungswinkel gegenüber dem Winkel des 4-Phenylchinazolins **4.1**<sup>[114]</sup> um 3 °. Dieselben Veränderungen können auch beim 4-Hydroxy-1,3-dimethyl-4-phenylchinazolin triflat **4.8** beobachtet werden.

## II. Charakterisierung von 1-Ethy-4-morpholinochinazolin tetrafluoroborat

Der Carben-Vorläufer **4.42** ist ein weißer, mäßig luftstabiler und hydrolyseempfindlicher Feststoff. Er besitzt eine hervorragende Löslichkeit in polaren Lösungsmitteln, löst sich aber nur schlecht bis gar nicht in unpolaren Lösungsmitteln.

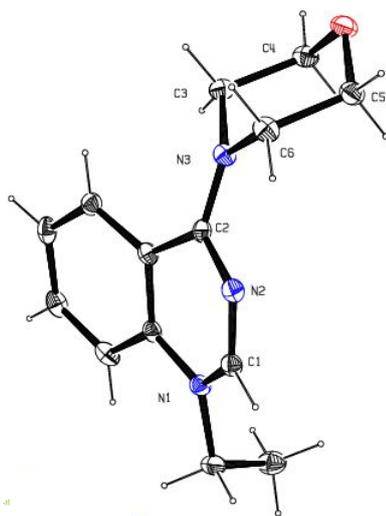
Das dazugehörige <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zeigt das charakteristische Signal für das Proton am Carbenkohlenstoff im tiefen Feld bei 8.59 ppm. Die vier Aryl-Protonen bewirken vier Multipletts zwischen 8.16 und 7.74 ppm. Für die Ethylgruppe können ein Quartett (CH<sub>2</sub>)

bei 4.44 ppm und ein Triplet (CH<sub>3</sub>) bei 1.52 ppm mit jeweils einer Kopplungskonstante von 7.2 Hz beobachtet werden. Die vier CH<sub>2</sub>-Einheiten der eingeführten Morpholin-Gruppe können den beiden Multipletts mit einem Integral von jeweils 4 zugeordnet werden. Dabei zeigen die beiden chemisch äquivalenten CH<sub>2</sub>-Einheiten in Nachbarschaft zum Sauerstoffatom eine erhöhte Tieffeldverschiebung (4.23 ppm) gegenüber den Stickstoff benachbarten CH<sub>2</sub>-Einheiten (3.81 ppm).

Die erhaltenen Signallagen im <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum zeigen keine Auffälligkeiten gegenüber den <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Daten der Verbindung **4.41**. Für die vier Kohlenstoffatome des Morpholinringes erhält man jeweils für die beiden gegenüber liegenden Kohlenstoffatome ein Signal bei einer chemischen Verschiebung von 67 bzw. 51 ppm.

Ein zusätzliches ESI Massenspektrum mit einem Molekülpeak [M]<sup>+</sup> bei m/z von 244 und eine C,H,N-Analyse vervollständigen die Charakterisierung des NHC-Liganden **4.42**.

Zur Untersuchung der strukturellen Eigenschaften konnten auch von diesem monokationischen Imin-Amin-Vorläufer **4.42** Kristalle durch Lösungsmitteldiffusion (Diethylether/Acetonitril) erhalten werden. Abbildung 4.51 veranschaulicht die Molekülstruktur von Verbindung **4.42**.



**Abbildung 4.51:** Molekülstruktur von Verbindung **4.42**. Das Gegenion ist aus Gründen der Überschaubarkeit nicht abgebildet. Schwingungsellipsoide für 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 4.5 zusammengefasst. Bei der Betrachtung der gemessenen Daten ist zu beachten, dass das C1-Kohlenstoffatom in der

Kristallstruktur, im gesamten Text als der Carbenkohlenstoff bezeichnet wird. Auf der häufig genannten 4-Position der Verbindung liegt in der Kristallstruktur das C2-Kohlenstoffatom.

**Tabelle 4.5: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] in Verbindung 4.42.**

C1-N1	133.8(5)	N1-C1-N2	125.6(3)
C1-N2	131.0(5)	C1-N1- <u>C</u> H <sub>2</sub>	121.9(3)
N2-C2	135.4(5)	N1- <u>C</u> H <sub>2</sub> - <u>C</u> H <sub>3</sub>	111.7(3)
N3-C2	132.6(5)	C2-N2-C1	117.9(3)
N1- <u>C</u> H <sub>2</sub>	147.8(5)	C2-N3-C6	121.5(3)
<u>C</u> H <sub>2</sub> - <u>C</u> H <sub>3</sub>	152.1(6)	C2-N3-C3	125.8(3)
N3-C3	147.1(5)	O1-C4-C5	109.2(3)
N3-C6	147.3(5)		
O1-C4	143.1(5)		
O1-C5	142.4(5)		
C3-C4	152.0(5)		
C5-C6	151.3(5)		

Entgegen den Kristallstrukturen der Verbindungen **4.8**, **4.12**, **4.26** und **4.41** liegt der Pyrimidinring des Chinazolin-Grundgerüsts nicht planar mit dem Benzolring in einer Ebene. Der Ring zeigt minimal in entgegengesetzter Raumrichtung zu den beiden Substituenten an N1 und C2. Die am Stickstoff substituierte Ethylgruppe steht in einem annähernden Tetraederwinkel von 111.7(3) ° auf dem Chinazolin-Grundgerüst. Die Morpholin-Gruppe liegt leicht angewinkelt zum Chinazolin-Grundgerüst in der gleichen Raumrichtung.

Die Atome des Morpholinringes beschreiben eine Sesselkonformation, wobei die Bindungslängen keine signifikanten Abweichungen gegenüber der Literatur zeigen.<sup>[133]</sup> Dies gilt auch für die Bindungslängen der Ethylgruppe.<sup>[131],[132]</sup>

Die C1-N1-Bindung ist 2 pm länger als die C1-N2-Bindung. Im Vergleich mit denselben Bindungen im 4-Phenylchinazolin **4.1**<sup>[114]</sup> zeigt sich, wie bei Verbindung **4.41**, eine deutliche Verkürzung der C1-N1-Bindung um 3 pm, was für einen Einfluss der Substituenten am C2-Kohlenstoff und am N1-Stickstoff im Allgemeinen spricht.

Die N-Alkyl-Einheit bewirkt eine Verringerung des N1-C1-N2-Bindungswinkel gegenüber dem Winkel des 4-Phenylchinazolins **4.1**<sup>[114]</sup> um 3 °. Dieselben Veränderungen können auch beim anderen monokationischen NHC-Vorläufer **4.41**, sowie beim 4-Hydroxy-1,3-dimethyl-4-phenylchinazolin triflat **4.8** beobachtet werden.

### III. Charakterisierung von 1-Ethyl-4-diethylaminochinazolin tetrafluoroborat

Man erhielt den NHC-Liganden **4.43** als ein weiß-gelbes Pulver, das an Luft mäßig stabil ist und mit der Zeit hydrolysiert. Es ist sehr gut in polaren, aber nur schlecht bis gar nicht in unpolaren Lösungsmitteln löslich.

Im aufgenommenen  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum sind neben dem Signal für das Carbenkohlenstoff-Proton bei 8.90 ppm und den Signalen für die Arylprotonen bei 8.26 und 8.02 ppm, noch vier weitere Signale für die Alkylgruppen zusehen. Die Protonensignale der Ethylgruppe an 1-Position zeigen die typische Aufspaltung in ein Quartett (4.59 ppm) und ein Triplett (1.58 ppm). Dagegen erhält man für die Ethylgruppen der Diethylamin-Gruppe nur zwei breite Singulets bei 4.02 und 1.44 ppm.

Die erfolgreiche Synthese der Verbindung **4.43** zeigen zwei zusätzlichen Signale bei 50 und 11 ppm für die zwei Kohlenstoffatome der neu eingeführten N-Alkylgruppe im erhaltenen  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum.

Das hochaufgelöste ESI-Massenspektrum vervollständigt die Charakterisierung von Verbindung **4.43**. Es zeigt den charakteristischen Molekülpeak  $[\text{M}]^+$  für  $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{N}_3$  bei 230.1652. Der berechnete Wert liegt bei 230.1652.

#### 4.3.2 Deprotonierungsversuche und Abfangreaktionen mit Elektrophilen

Für erste Deprotonierungsversuche an den Imin-Amin-basierten NHC-Vorläufern wurde exemplarisch 1-Ethyl-4-Methoxychinazolin tetrafluoroborat **4.41** ausgewählt.

Eine Isolierung des freien Carbens **4.41a** war nicht möglich. Aber eine Bildung des freien Carbens **4.41a** *in situ* konnte durch Abfangreaktionen mit Schwefel nachgewiesen werden (s. Abbildung 4.52).

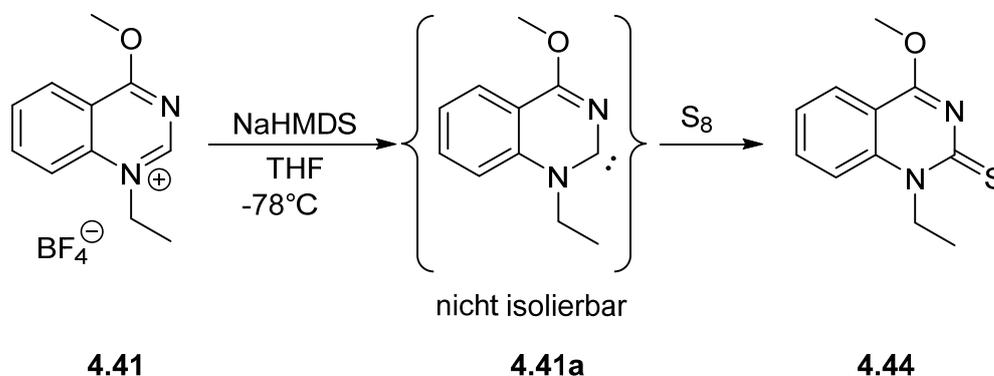


Abbildung 4.52: Synthese zum Thioharnstoff **4.44**.

Für den Schwefelabfang wurde der Carbenvorläufer **4.41**, sowie Schwefel in THF suspendiert, auf  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlt. Durch Zugabe einer Lösung NaHMDS (1 Äquivalent) in THF das Carben **4.41a** generiert. Im Anschluss daran wurde die Reaktionsmischung langsam auf Raumtemperatur erwärmt und weitere 16 h gerührt. Das erhaltene Schwefel-Addukt **4.44** wurde säulenchromatographisch über Aluminiumoxid gereinigt. Man erhielt einen gelben Feststoff in 70%iger Ausbeute.

NMR-spektroskopische und massenspektrometrische Untersuchungen bestätigen eine erfolgreiche Synthese.

Das aufgenommene GC-MS-Massenspektrum zeigt einen charakteristischen Molekülpeak bei  $m/z$  von 220 für die gewünschte Schwefel-Verbindung **4.44**.

Des Weiteren zeigen  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopische Untersuchungen, dass die gewünschte Reaktion erfolgreich verlaufen ist. Das Protonensignal am Carbenkohlenstoff ist nicht mehr zu sehen (s. Abbildung 4.54, Spektrum **A**). Gleichzeitig verschiebt sich das Signal im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum für den Carben-Kohlenstoff von 155 ppm ins tiefe Feld bei 183 ppm.

Anstelle einer C,H,N-Analyse wird für Verbindung **4.44** ein hochauflösendes ESI-Massenspektrum erstellt. Der erhaltene Molekülpeak  $[\text{M}+\text{H}]^+$  bei 221.0749 ( $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{OS}$ ) stimmt mit dem berechneten Wert (221.0743) überein.

Nach der erfolgreichen Synthese des Schwefel-Adduktes **4.44**, sollte unter gleichen Bedingungen die Selenon-Verbindung **4.45** synthetisiert werden (s. Abbildung 4.53).

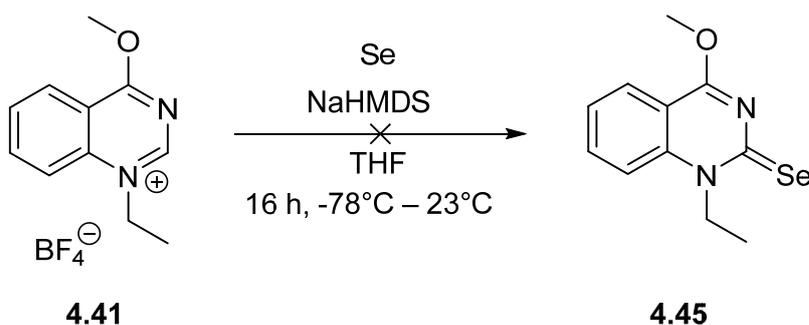
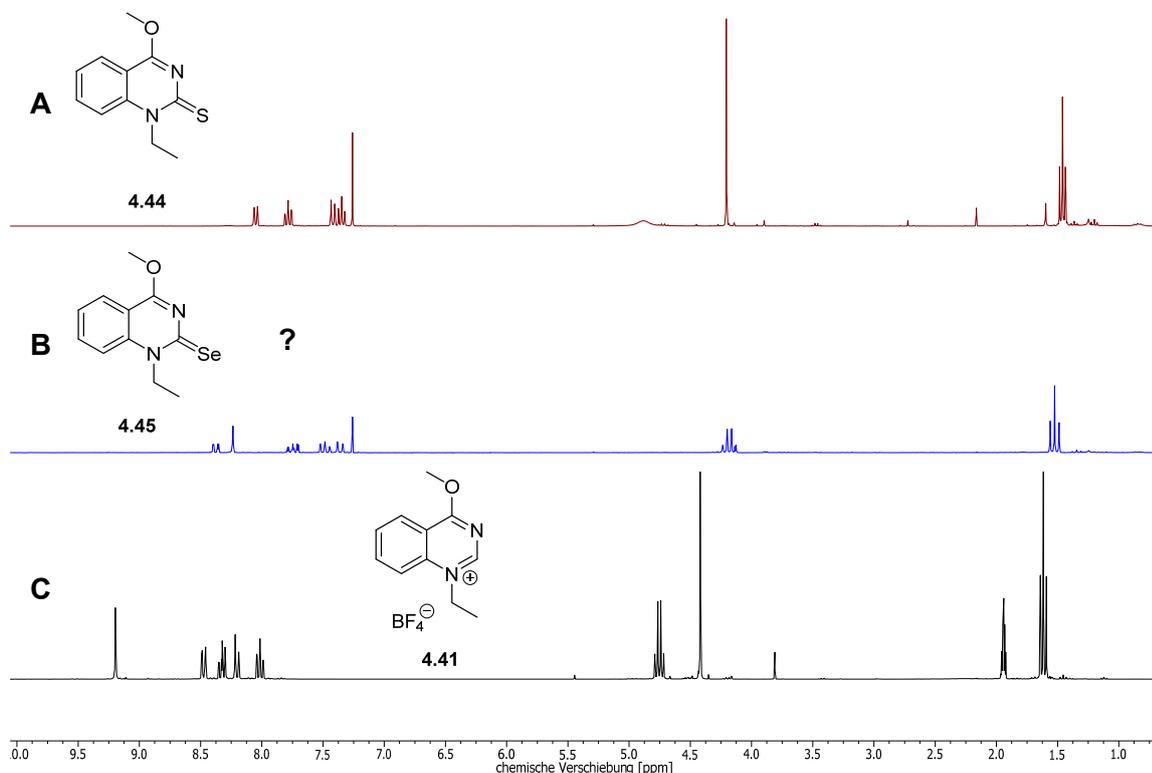


Abbildung 4.53: Fehlgeschlagene Syntheseroute zur Selenon Verbindung **4.45**.

Analytische Untersuchungen zeigten aber, dass das gewünschte Selenon-Addukt **4.45** nicht hergestellt werden konnte.

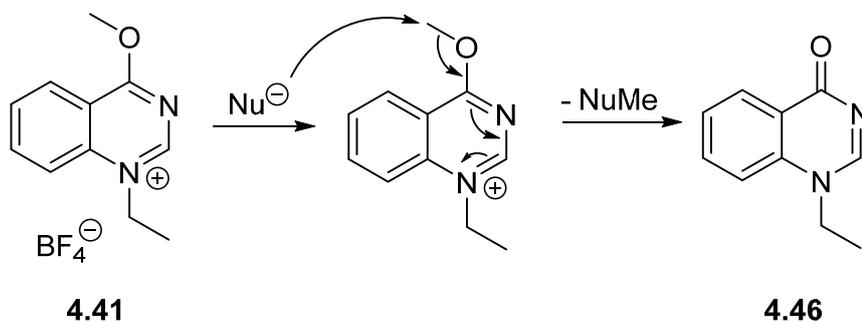
Eine Gegenüberstellung der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Verbindungen **4.41** und **4.44** mit dem Reaktionsprodukt zeigen die Synthese einer nicht definierten Verbindung (s. Abbildung 4.54).

In Spektrum **B** fehlt zum einen das Protonensignal vom Carbenkohlenstoff bei ca. 9.00 ppm, zum anderen das Signal für die Methoxygruppe bei 4.42 ppm. Auch die aromatischen Signale zeigen ein verändertes Aufspaltungsmuster. Des Weiteren zeigt sich ein neues Singulett bei einer chemischen Verschiebung von 8.24 ppm.



**Abbildung 4.54:** Verbindung 4.45 in CDCl<sub>3</sub> (A (rot)); unbekannte Verbindung in CDCl<sub>3</sub> (B (blau)); Verbindung 4.41 in CD<sub>3</sub>CN (C (schwarz)).

Das aufgenommene <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum des Reaktionsproduktes zeigt ebenfalls den Verlust der Methoxygruppe. Zudem zeigt es kein charakteristisches Signal für ein an Selen gebundenes Kohlenstoffatom im tiefen Feld. Das erhaltene ESI-Massenspektrum zeigt einen Molekülpeak bei [M]<sup>+</sup> von m/z bei 175.



**Abbildung 4.55:** Möglicher Reaktionsverlauf zur Umsetzung von Verbindung 4.41 mit Selen und NaHMDS.

Aus den gegebenen Ergebnissen können folgende Annahmen über die Reaktion an sich und das entstandene Reaktionsprodukt gemacht werden. Der NHC-Vorläufer **4.41** fungiert bei dieser Reaktion als kationisches Methylierungsreagenz. Er reagiert dabei mit einem nicht näher definierten Nucleophil unter Abgabe der Methylgruppe zur neutralen Chinazolin-Verbindung **4.46** (s. Abbildung 4.55).

#### 4.4 NHCs auf Basis der 1-Methyl-3(chinazolin-4-yl)-imidazolium Salze

Der Einfluss der N-Substituenten auf die elektronischen und sterischen Eigenschaften von NHCs ist in der Literatur bereits ausführlich beschrieben. Typische Substituenten sind dabei vorwiegend Alkyl- und Aryl-Gruppen, aber auch substituierte Aryl-Gruppen, sowie Acyl- oder Sulfonyl-Gruppen haben Anwendung.<sup>[100],[103]</sup>

Neben der Verwendung verschiedener Chinazolin-Verbindungen als Carben-Grundsysteme (vgl. Kap. 4.1 und Kap. 4.3), konnten in dieser Arbeit auch neue Imidazolium-basierte NHC-Vorläufer **4.47** und **4.47-PF<sub>6</sub>** synthetisiert werden, bei denen Chinazolin als sterisch anspruchsvoller Substituent fungiert. Die Verbindungen **4.47** und **4.47-PF<sub>6</sub>** verfügen somit über unfunctionalisierte NCN-Einheiten, die für eine Bildung eines weiteren Carben-Zentrums in Anbetracht gezogen werden könnten.

##### 4.4.1 Darstellung und Charakterisierung der 1-Methyl-3(chinazolin-4-yl)-imidazolium Salze

In Anlehnung an die dargestellten Syntheserouten in Kap. 4.2 wurde für die Herstellung des 1-Methyl-3(chinazolin-4-yl)-imidazolium chlorid **4.47** 4-Chlorchinazolin **4.35** mit Methylimidazol und Kaliumcarbonat in Acetonitril umgesetzt. Das Produkt fällt während der Reaktion als weißer Feststoff aus. Verbindung **4.47** kann in Ausbeuten um die 70 % erhalten werden. Ohne Zugabe der Base ist dagegen der Reaktionsumsatz sehr gering. Man kann daher eine katalytische Wirkung der Base annehmen, die aber nicht näher untersucht wurde.

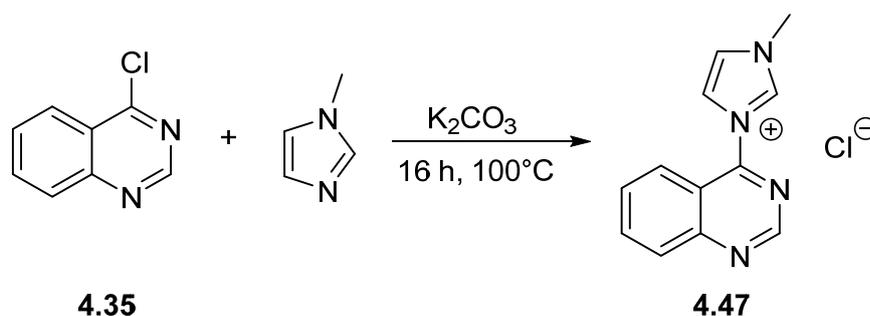
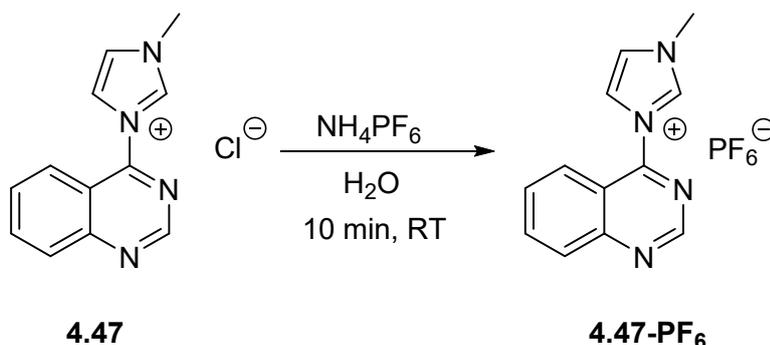


Abbildung 4.56: Synthese von 1-Methyl-3(chinazolin-4-yl)imidazolium chlorid **4.47**.

Durch einen Austausch der Chlorid-Anionen gegen Hexafluorophosphat-Anionen konnte das  $\text{PF}_6$ -Salz **4.47-PF<sub>6</sub>** erhalten werden. Das Halogenid-Salz **4.47** löst sich hervorragend in Wasser, durch Zugabe von Ammoniumhexafluorophosphat bildet sich sofort ein weißer Niederschlag, das  $\text{PF}_6$ -Salz **4.47-PF<sub>6</sub>** (s. Abbildung 4.57). Die Ausbeute ist nahezu quantitativ (97 %). Verbindung **4.47-PF<sub>6</sub>** ist äußerst wasserstabil und zeigt zudem eine bessere Löslichkeit in THF in Vergleich zum Halogenid-Salz **4.47**.

NMR-spektroskopische und massenspektrometrische Untersuchungen ( $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR, ESI) bestätigten die erfolgreiche Synthese beider Verbindungen. Die Lage der Protonen bzw. der Kohlenstoffatome in den jeweiligen  $^1\text{H}$ - bzw.  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren werden durch die Gegenionen kaum beeinflusst. Daher werden die Signallagen am Beispiel des  $\text{PF}_6$ -Salzes **4.47-PF<sub>6</sub>** analysiert. Das aufgenommene  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigt zwei tieffeldverschobene Signale bei 9.95 und 9.42 ppm. Sie gehören zu den Protonen der NCN-Einheiten im Chinazolin und Imidazol. Aufgrund der Alkylierung beider Stickstoffatome im Imidazolring ist das entsprechende Proton acider und bewirkt eine größere Tieffeldverschiebung. Die Signale der Aryl-Protonen des Chinazolinringes liegen bei einer chemischen Verschiebung zwischen 8.41 und 8.26 ppm. Für die Protonen der CH-Einheit im Imidazolring sieht man nur zwei Multipletts bei 8.06 und 7.97 ppm mit einem Integral von jeweils eins. Das charakteristische Signal der Methylgruppe liegt bei 4.07 ppm. Die Signallagen zeigen keine besonderen Auffälligkeiten im Vergleich zu anderen literaturbekannten Imidazolium-Salzen.<sup>[134]</sup>



**Abbildung 4.57:** Anionenaustausch zum NHC-Liganden **4.47-PF<sub>6</sub>**.

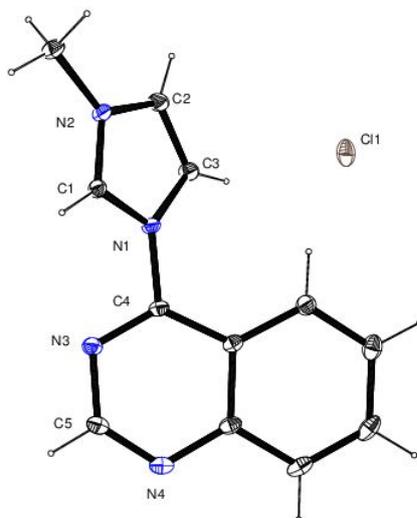
Das  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt drei nah beieinanderliegende Signale im Bereich von 150 ppm, für das Kohlenstoffatom in 4-Position des Chinazolinringes, dem der NCN-Einheit im Imidazolring, und dem der NCN-Einheit im Chinazolinring. Die beiden Singulets für die CH-Kohlenstoffatome liegen bei 125 und 124 ppm. Für die Methylgruppe befindet sich im Spektrum noch ein Signal im hohen Feld bei 37 ppm.

Das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des  $\text{PF}_6$ -Salzes **4.47-PF<sub>6</sub>** bestätigt den erfolgreichen Anionenaustausch. Das Phosphorsignal spaltet zu einem charakteristischen Septett bei -144.9 ppm auf, da das Phosphoratom mit den sechs angrenzenden Fluoratomen über eine  $^1J_{\text{PF}}$ -Kopplung (hier:  $^1J_{\text{PF}} = 711$  Hz) koppelt.

Für weitere Untersuchungen konnten Kristalle des Chlorid-Salzes **4.47** durch Diffusion von Diethylether in eine Acetonitril-Lösung erhalten werden. Die Molekülstruktur der Verbindung **4.47** ist in Abbildung 4.58 dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 4.6 zusammengefasst.

Bei der Betrachtung der gemessenen Daten ist zu beachten, dass die Nummerierung der Atome in dieser Kristallstruktur gegenüber den anderen Strukturen dieser Arbeit anders gewählt ist. Der Imidazolring wird in diesem Fall gegenüber dem Chinazolinring präferiert.

Die stickstoffsubstituierte Methylgruppe liegt planar zum Imidazolring in einer Ebene. Der Imidazolring selbst steht mit einem Torsionswinkel von  $39.46^\circ$  um die C3-N1-C4-N3-Achse zum Chinazolinring.



**Abbildung 4.58:** Molekülstruktur von Verbindung **4.47**. Schwingungsellipsoide für 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Die C1-N1- und C1-N2-Bindungen sind ähnlich lang. Im Vergleich mit denselben Bindungen im 1,3-Dimethylimidazolium perchlorat<sup>[135]</sup>, zeigt sich eine Verlängerung der C1-N1-Bindung um 2 pm, was auf den Einfluss des Chinazolin-Liganden zurückzuführen ist.

Auch die N1-C3-Bindung zeigt gegenüber der Literaturverbindung<sup>[135]</sup> eine leichte Vergrößerung. Die C2-C3- und die N2-C2-Bindungen dagegen zeigen keine nennenswerten Abweichungen.

**Tabelle 4.6: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] in Verbindung 4.47.**

N1-C1	134.48(15)	N1-C1-N2	107.74(10)
N2-C1	131.65(15)	C1-N1-CH <sub>3</sub>	124.72(10)
N1-C4	142.73(14)	C1-N2-C3	108.83(9)
C2-C3	134.50(17)	N3-C5-C4	115.66(11)
N2-CH <sub>3</sub>	146.28(16)	C4-N1-C3	128.45(10)
C4-N3	130.90(15)	C1-N1-C3	108.83(9)
N3-C5	136.22(15)	N3-C5-N4	126.87(17)
C5-N4	130.59(17)		

Der N1-C1-N2-Bindungswinkel mit 107.74(10) ° ist im Vergleich zum gleichen Bindungswinkel im 1,3-Dimethyimidazolium perchlorat<sup>[135]</sup> nahezu gleich. Die Bindungsknüpfung des 1-Methylimidazol mit dem Chinazolin-Grundgerüst bewirkt keine bedeutenden Änderungen der C4-N3-, C5-N3- oder der C5-N4-Bindungslängen des Chinazolin-Liganden. Die N1-C4-Bindungslänge ist mit 142.73(14) pm ca. 2 pm kürzer als die vergleichbare N-C-Bindung im 1,3-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)imidazolium chlorid Hydrat<sup>[136]</sup>. Die Verkürzung lässt sich auf den +M-Effekt und den -I-Effekt des eingeführten N-Heterocyclischen Liganden zurückzuführen.

Für eine vollständige Charakterisierung der Imidazolium Salze **4.47** und **4.47-PF<sub>6</sub>** konnte jeweils eine erfolgreiche C,H,N-Analyse erhalten werden.

#### 4.4.2 Hydrolyseempfindlichkeit der 1-Methyl-3(chinazolin-4-yl)-imidazolium Salze

Neben der Synthese und Charakterisierung der beiden NHC-Vorläufer **4.47** und **4.47-PF<sub>6</sub>**, sollte auch das Verhalten beider Salze gegenüber Wasser näher betrachtet werden.

Das PF<sub>6</sub>-Salz **4.47-PF<sub>6</sub>** ist unlöslich in Wasser. Es fällt bereits bei seiner Synthese im wässrigen Medium aus. Zudem wurde das PF<sub>6</sub>-Salz **4.47-PF<sub>6</sub>** über mehrere Tage hinweg in Wasser gerührt. Die aufgenommenen NMR- und Massespektren (<sup>1</sup>H und <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}) zeigen keinerlei Veränderungen bezogen auf die Eduktspektren.

Ein unverzüglich nach der Vorbereitung aufgenommenes  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des Chlorid-Salzes **4.47** in deuteriertem Wasser, zeigte ausschließlich einen HD-Austausch des Carbenkohlenstoff-Protons im Imidazolring. Die restlichen Signale können den Protonen des Chlorid-Salzes **4.47** zugeordnet werden. Bei einer Vermessung der gleichen NMR-Probe nach mehreren Tagen konnten eine Vielzahl neue Signale, beobachtet werden.

Für eine genauere Untersuchung wurde Verbindung **4.47** über drei Tage in Wasser gerührt und anschließend NMR-spektroskopisch untersucht. Die dazugehörigen  $^1\text{H}$ -NMR und  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren zeigen neben dem Signalsatz für das Edukt **4.47**, zwei weitere Signalsätze. Mit Hilfe eines CH-COSY können die einzelnen Signale den drei Signalsätzen zugeordnet werden. Das Edukt **4.47** und die zwei weiteren Produkte liegen in einem Verhältnis von 1:3:3 vor.

Eine mögliche Hydrolyse kann theoretisch an zwei Positionen in Verbindung **4.47** stattfinden. Zum einen kann das Nucleophil ( $\text{OH}^-$ ) mit dem Kohlenstoffatom der NCN-Einheit im Imidazolring unter Ringöffnung zur Aldehyd-Verbindung reagieren (vgl. Verbindung **4.93**). Im anderen Fall greift das Nucleophil an die 4-Position des Chinazolinringes an. Man erhält neben Methylimidazol noch Chinazolin-4(3*H*)on **4.34** als Produkt dieser Reaktion.

Im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum lässt sich kein tieffeldverschobenes Signal für eine Aldehyd-Gruppe finden, zudem passen die nicht zugeordneten Protonensignale nicht zur einer möglichen Aldehydverbindung. Dagegen zeigt ein Vergleich der NMR-Spektren des Produkt-Gemisches mit den NMR-Spektren von Methylimidazol und Chinazolin-4(3*H*)on **4.34** eine vollständige Übereinstimmung. Aus den erhaltenen Beobachtungen kann somit angenommen werden, dass ausschließlich letztere Reaktion abläuft (s. Abbildung 4.59)

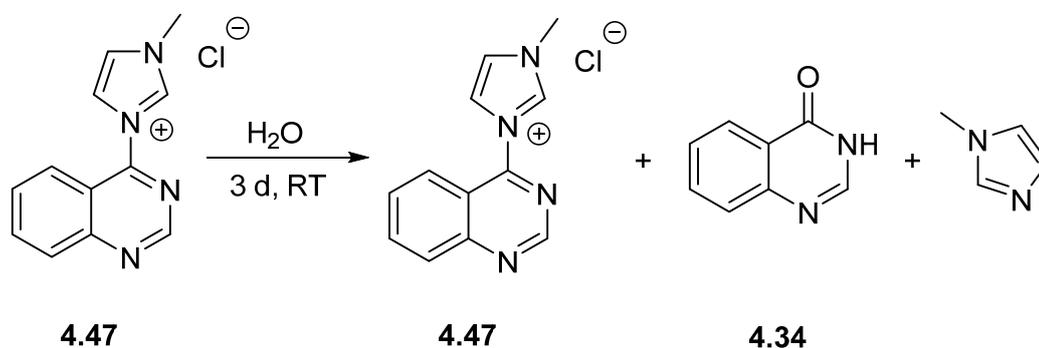


Abbildung 4.59: Hydrolyse des NHC-Vorläufers **4.47**.

Die durchgeführten NMR-Experimente in Abschnitt 4.1.3 zeigten beispielsweise bereits eine hohe Affinität der 4-Position von Chinazolin-Derivaten gegenüber Nucleophilen. Die Reaktivität dieser Position ist demnach auch bei Reaktion von Verbindung **4.47** mit Wasser entscheidend.

#### 4.4.3 Koordinationschemie des 1-Methyl-3(chinazolin-4-yl)-imidazolylidens

Erste Deprotonierungsversuche zeigten, dass das freie Carben **4.47a** nicht isoliert werden konnte, eine Bildung des freien Carbens **4.47a** *in situ* aber möglich war. Die Existenz konnte durch Abfangreaktionen mit Hauptgruppenelementen und durch Komplezierungen an Übergangsmetalle nachgewiesen werden.

##### I. Abfangreaktionen des 1-Methyl-3(chinazolin-4-yl)-imidazolylidens

Zur Synthese der Thio- und Selenoharnstoff-Derivate **4.48** und **4.49** wurde das Carben **4.47a** *in situ* durch Deprotonierung der Carben-Vorläufer **4.47** bzw. **4.47-PF<sub>6</sub>** mit NaHMDS bei  $-78^{\circ}\text{C}$  hergestellt und anschließend mit Schwefel bzw. Selen umgesetzt. Die Reaktionslösungen wurden 10 – 20 min in der Kälte und anschließend 16 h bei Raumtemperatur gerührt (s. Abbildung 4.60).

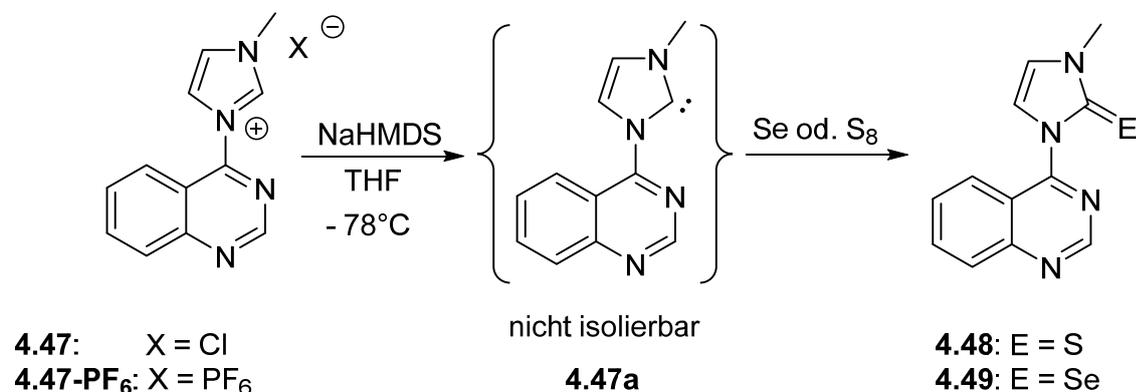


Abbildung 4.60: Deprotonierung und Abfangreaktion des monokationischen Carben-Vorläufers **4.47** bzw. **4.47-PF<sub>6</sub>**.

Die Rohprodukte der Harnstoff-Derivate wurden säulenchromatographisch über Aluminiumoxid bzw. Silica gereinigt. Der Thioharnstoff **4.48** konnte dabei in 90 %iger Ausbeute und der Selenoharnstoff **4.49** in 70 %iger Ausbeute erhalten werden.

Die erfolgreiche Synthese beider Verbindungen wurde durch analytische Untersuchungen (NMR-Spektroskopie, Massenspektrometrie, C,H,N-Analyse) nachgewiesen.

Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum der Thioharnstoff-Verbindung **4.48** ist exemplarisch in Abbildung 4.61 dargestellt.

In beiden  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren ist das Fehlen des Protonensignals der NCN-Einheit im Imidazol zu beobachten. Das Proton der NCN-Einheit im Chinazolin-Liganden (1) dagegen ist weiterhin bei einer chemischen Verschiebung von rund 9.00 ppm als Singulett zu sehen. Die beiden CH-Protonen (3) zeigen aufgrund ihrer Kopplung zueinander zwei Dubletts im Bereich von 7.20 und 6.90 ppm mit  $^3J_{\text{HH}}$  Kopplungskonstanten im Größenbereich von 2.5 Hz. Für die Methylgruppe (4) liegt ein Singulett im Bereich von 3.70 ppm vor.

Das Signal für das Carbenkohlenstoffatom verschiebt sich im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum leicht ins tiefere Feld. Die massenspektrometrischen Untersuchungen zeigen ebenfalls die charakteristischen Molekülpeaks der Verbindungen. Die C,H,N-Analyse bzw. als Alternative die hochaufgelöste Masse vervollständigen die Charakterisierung der Verbindungen **4.48** und **4.49**.

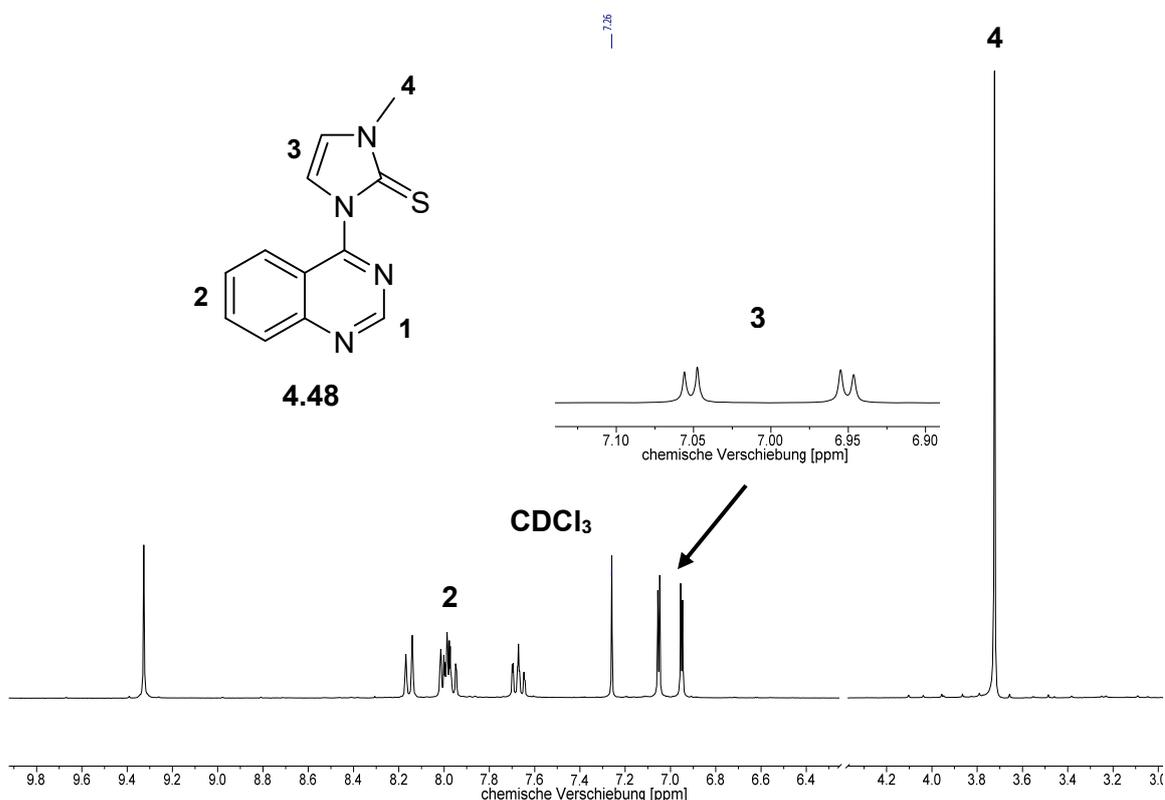


Abbildung 4.61: Ausschnitt eines  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums von Verbindung **4.48** in  $\text{CDCl}_3$ .

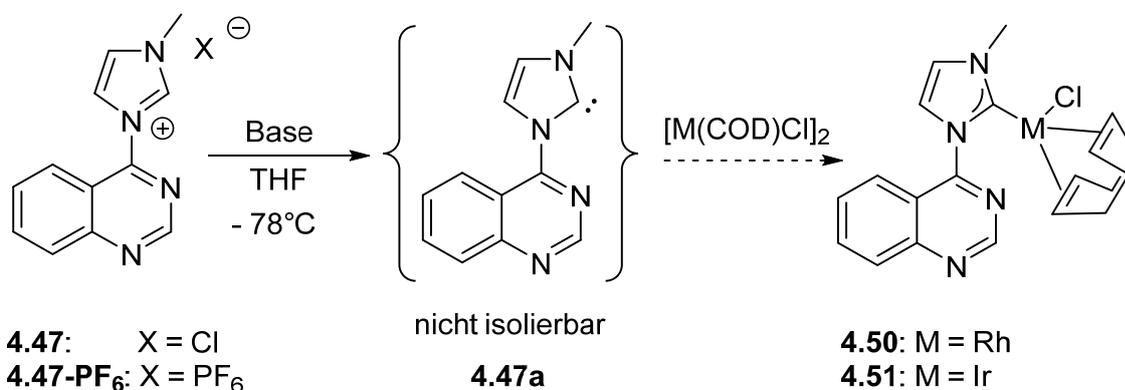
## II. Metallkomplexe des 1-Methyl-3(chinazolin-4-yl)-imidazolylidens

In Folge der erfolgreichen Synthese der Thio- bzw. Selenoharnstoffe **4.48** und **4.49** wurde auch eine Umsetzung des *in situ* erhaltenen Carbens **4.47a** mit  $[\text{M}(\text{COD})\text{Cl}]$ -Fragmenten angestrebt ( $\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$ ).

Dazu wurden die NHC-Vorläufer **4.47** bzw. **4.47-PF<sub>6</sub>** zunächst mit dem [M(COD)Cl]-Dimer (M = Rh, Ir) in THF suspendiert, auf -78 °C heruntergekühlt und mit einer Lösung NaHMDS in THF versetzt. Die Suspension wurde anschließend noch 30 min in der Kälte und weitere 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Die aufgenommenen <sup>1</sup>H-NMR-Spektren zeigten aber nur eine Vielzahl an Signalen, die den gewünschten Produkten **4.50** und **4.51** nicht zugeordnet werden konnten.

Auch die Verwendung von Natriumhydrid als Base ermöglichte keine vollständige Umsetzung zu den Übergangsmetall-NHC-Komplexen **4.50** und **4.51**. In den dazugehörigen <sup>1</sup>H-NMR-Spektren kann nur ein Signalwald beobachtet werden, dagegen zeigen die MALDI-TOF-Spektren die jeweiligen Molekülpeaks.

Kalium-*tert.*-Butanolat brachte als alternativer Basenersatz auch keinen Erfolg.



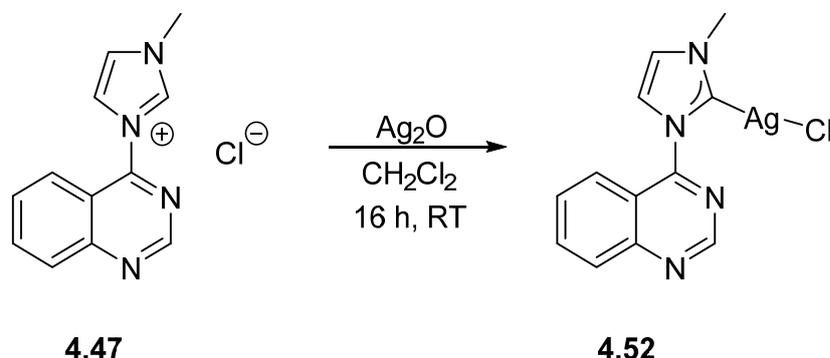
Base: NaHMDS, KOtBu, NaH

**Abbildung 4.62:** Erfolgreiche Synthese der Übergangsmetall-NHC-Komplexe **4.50** und **4.51** durch Deprotonierung.

Eine Alternative zu der in Abbildung 4.62 dargestellten Syntheseroute ist eine Transmetallierung. Oftmals wird dabei ausgehend von einem Silberkomplex ein Übergangsmetall-Fragment unter Abspaltung eines Silbersalzes an den NHC-Liganden koordiniert. Für eine Transmetallierung wurde der Chlorid-Vorläufer **4.47** mit Silberoxid in Dichlormethan umgesetzt (s. Abbildung 4.63). Dabei fungiert das Silbersalz sowohl als Base, als auch als Koordinationspartner. Die Reaktionslösung wurde dazu für 16 h bei Raumtemperatur in einem abgedunkelten Kolben gerührt. Der Silber-NHC-Komplex **4.52** konnte als weiß-gelber Feststoff in 85 %iger Ausbeute erhalten werden.

Die aufgenommenen NMR-Daten zeigen den Verlust des Carbenkohlenstoff-Protons und die Bildung einer Silber-Kohlenstoff-Bindung an dieser Position, weil im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum das Proton der NCN-Einheit im Imidazolring im tiefen Feld nicht mehr zu sehen ist und

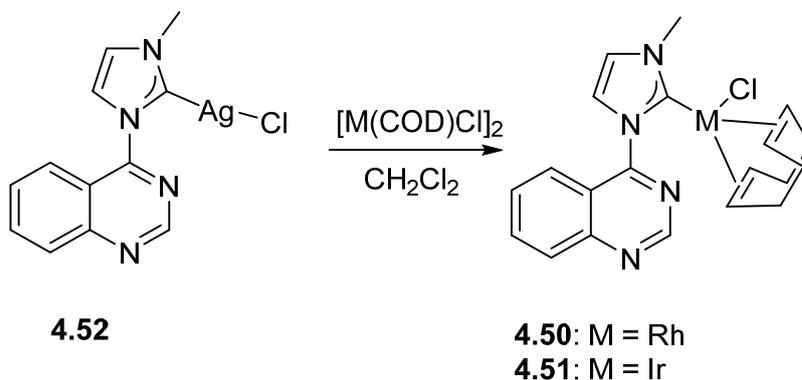
gleichzeitig sich im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ein neues Signal bei 184 ppm für das Carbenkohlenstoff-Atom zeigt. Die charakteristische  $^1J_{\text{AgC}}$  Silber-Kohlenstoff-Kopplung konnte nicht beobachtet werden.



**Abbildung 4.63: Herstellung des Silber-NHC-Komplexes 4.52.**

Auch im ESI- bzw. im EI-Massenspektrum können ausschließlich Molekülfragmente der Verbindung **4.52** betrachtet werden. Dagegen stimmen bei der C,H,N-Analyse die berechneten Werte des Komplexes **4.52** mit den gemessenen Werten überein.

Für die Transmetallierung wurde der Silber-Komplex **4.52** in Dichlormethan gelöst und eine Lösung von Chloro(1,5-cyclooctadien)rhodium bzw. Chloro(1,5-cyclooctadien)iridium Dimer in Dichlormethan langsam dazu getropft. Bereits während der Zugabe verfärbt sich die Reaktionslösung von gelb nach braun und ein feiner Feststoff fiel aus. In den daraufhin aufgenommenen  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren können nur Spuren des jeweiligen NHC-Übergangsmetallkomplexes beobachtet werden, dafür aber mehrere nicht näher definierte Nebenprodukte. Die jeweiligen MALDI-TOF-Massenspektren zeigen die Molekülpeaks der Komplexe **4.50** und **4.51**.



**Abbildung 4.64: Synthese der -NHC-Übergangsmetall-Komplexe 4.50 und 4.51 durch Transmetallierung.**

Aus den erhaltenen Ergebnissen kann demnach angenommen werden, dass sich die gewünschten Übergangsmetall-NHC-Komplexe **4.50** und **4.51** zwar über beide Synthesewege in geringen Mengen bilden, aber ablaufende Nebenreaktionen dominieren.

#### 4.4.4 Untersuchung und Vergleich der elektronischen Eigenschaften auf Basis der $^{77}\text{Se}$ -NMR Spektroskopie

Auch für das in Kap. 4.4 beschriebene NHC-System **4.47** konnten erste Erkenntnisse über die elektronischen Eigenschaften gesammelt werden. Dabei war es nur möglich auf die Messungen der  $^{77}\text{Se}$ -NMR-Spektroskopie zurückzugreifen, da die NHC-Übergangsmetall-Komplexe **4.50** und **4.51** nicht in reiner Form erhalten werden konnten.

Für den  $^{77}\text{Se}$ -Kern des Selenoharnstoffs **4.49** ist im  $^{77}\text{Se}$ -NMR-Spektrum ein Singulett bei 77 ppm zu sehen. Das Signal der Verbindung **4.49** ist gegenüber dem externen Standard KSeCN (- 329 ppm) weit tieffeldverschoben.

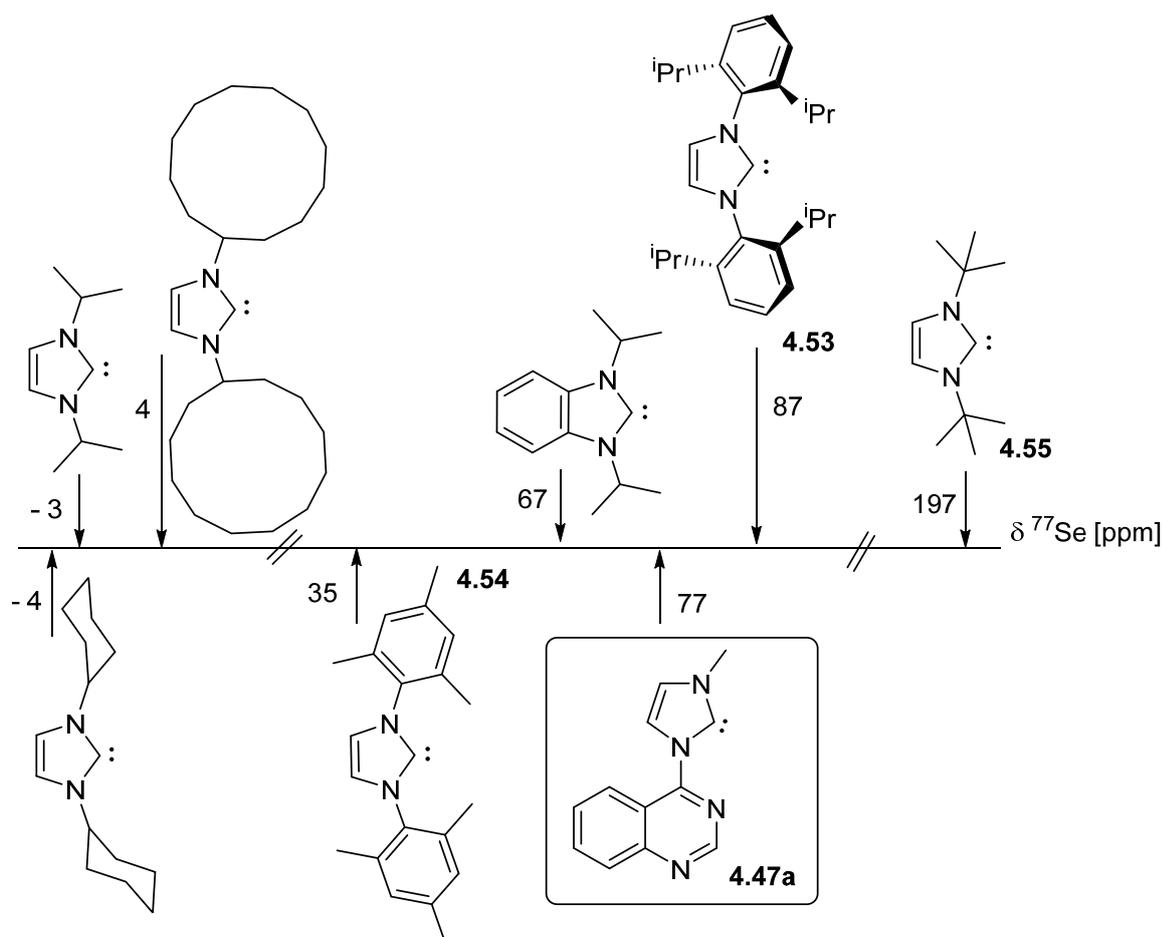


Abbildung 4.65: Vergleich der  $^{77}\text{Se}$ -NMR-Verschiebungen verschiedener Carben-Systeme (alle in Aceton- $d_6$  vermessen).<sup>[89],[126]</sup>

Eingehende Untersuchungen (vgl. Kap. 2.5.2) ergaben, dass die chemische Verschiebung der Selen-Kerne in der  $^{77}\text{Se}$ -NMR-Spektroskopie proportional zum  $\pi$ -Akzeptorcharakter der jeweiligen Carben-Systems ist. Die  $^{77}\text{Se}$ -NMR-Verschiebungen erstrecken sich über einen Bereich von - 3 bis 856 ppm.<sup>[88],[89],[126]</sup>

Der Selenoharnstoff **4.49** liegt mit einer chemischen Verschiebung von 77 ppm für den  $^{77}\text{Se}$ -Kern auf der linken Seite der Gesamtskala. Somit ist das sterisch anspruchsvoll substituierte Carben **4.47a** nur ein schwacher  $\pi$ -Akzeptorligand. Abbildung 4.65 zeigt ausgewählte sterisch anspruchsvolle NHC-Systeme, die nach ihrem  $\pi$ -Akzeptorverhalten sortiert wurden.

Das NHC **4.47a** zeigt ein ähnliches  $\pi$ -Akzeptorverhalten wie das beidseitig sterisch anspruchsvoll substituierte NHC **4.53**. Dagegen beobachtet man für das 1,3-Dimesitylimidazolyliden **4.54** nur eine  $^{77}\text{Se}$ -NMR-Verschiebung von 35 ppm. Damit weicht der  $\pi$ -Akzeptorcharakter der Verbindung **4.54** trotz vergleichbarer Aryl-Substituenten stark von den gezeigten NHC-Systemen **4.47a** und **4.53** ab.

Ein möglicher Einfluss auf das  $\pi$ -Akzeptorverhalten des Carbens **4.47a** durch die beiden Heteroatome im Chinazolin-Liganden ist nicht ersichtlich.

Das NHC **4.55** mit seinen wesentlich sterisch anspruchsloseren tert.-Butyl-Resten ermöglicht zum Beispiel einen größeren  $\pi$ -Akzeptorcharakter, als alle anderen gezeigten Imidazolylidene (s. Abbildung 4.65).

Aus diesen Beobachtungen lässt sich erschließen, dass nur bedingt ein Zusammenhang zwischen den Stickstoff-Substituenten und dem  $\pi$ -Akzeptorverhalten besteht.

#### 4.5 Rückgrat-modifizierte NHC-Precursor auf Basis von Chinazolin-4(3H)-on

Zahlreiche Veröffentlichungen der letzten Jahre beschreiben den Einfluss von Substituenten im Rückgrat von NHCs. Diese Form der Modifizierung ermöglicht eine Feineinstellung der elektronischen Eigenschaften.<sup>[82],[100]</sup> Vor allem der Einsatz von Heteroatomen führt zu einer nachhaltigen Veränderung der elektronischen Struktur (vgl. Kap. 3.3.3).

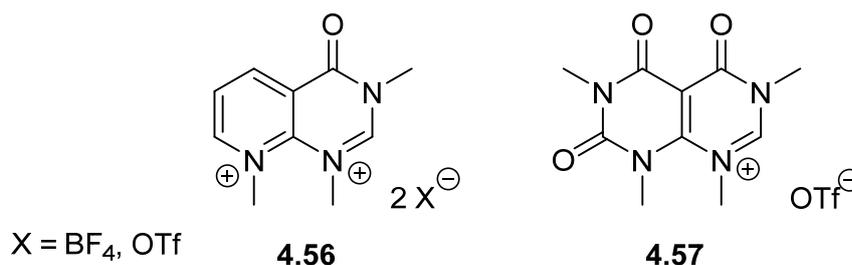
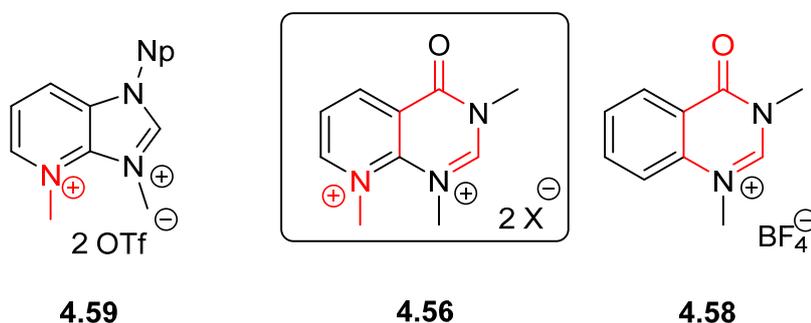


Abbildung 4.66: Wunschverbindungen **4.56** und **4.57**.

In dieser Arbeit sollten die beiden Rückgrat-modifizierte NHC-Vorläufer **4.56** und **4.57** (vgl. Abbildung 4.66) erstmals synthetisiert und charakterisiert werden. Beide Systeme haben als Grundmotiv Chinazolin und eine Carbonyl-Gruppe an 4-Position sitzen. Es besteht eine große Ähnlichkeit mit dem bereits bestehenden NHC-System **4.58**.<sup>[38]</sup>

#### 4.5.1 Pyrido-Pyrimidin Derivate als Baustein für dikationische NHCs

Zielverbindung **4.56** ist ein N,N,N- substituierter Pyridin anellierter Pyrimidinring, der zweifach positiv geladen ist. Die beiden ähnlich aufgebauten, literaturbekannten NHC-Vorläufer **4.59**<sup>[45]</sup> und **4.58**<sup>[38]</sup> dienen dabei als Vorbilder.



**Abbildung 4.67:** Zielverbindung **4.56** und zwei verwandte literaturbekannte NHCs **4.58** und **4.59**.<sup>[38],[45]</sup>

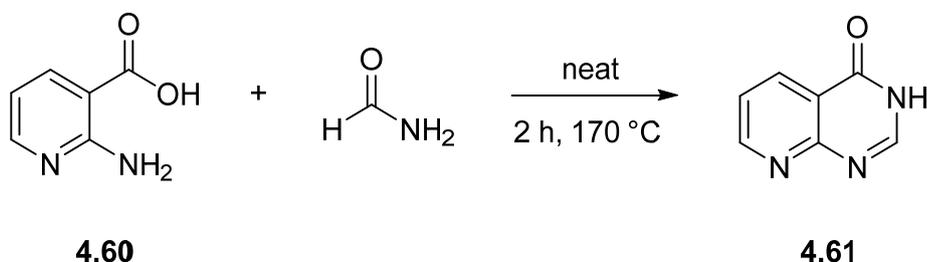
Die Arbeitsgruppe um *Ganter* zeigte 2013 einen neuen NHC-Vorläufer **4.59**, dessen Elektronenarmut auf die Kombination von Mesomerie- und Ladungs-Effekte zurückzuführen ist.<sup>[45]</sup> Im gleichen Jahr konnte die Arbeitsgruppe ebenfalls einen neuen amino-amido-basierten NHC-Precursor **4.58** herstellen und untersuchen.<sup>[38]</sup>

Beide NHC-Systeme haben bereits für sich allein einen sehr ausgefallenen elektronischen Charakter. Durch Verknüpfung ihrer „Effekte“ (Mesomerie, einer kationische Ladung und einer Amido-Amino-Einheit) sollte in dieser Arbeit ein dikationischer, mesomeriestabiler sechsgliedriger amino-amido-basierter NHC-Vorläufer **4.56** hergestellt und charakterisiert werden.

##### 4.5.1.1 Darstellung und Charakterisierung des monokationischen 3,8-Dimethylpyrido[2,3-d]pyrimidin-4-on

Für eine Synthese der Wunschverbindung **4.56** wurde zunächst Pyrido[2,3-d]pyrimidin-4(3H)-on **4.60** nach bekannter Literatur<sup>[137]</sup> synthetisiert und charakterisiert.

Abbildung 4.68 veranschaulicht die Kondensationsreaktion ausgehend von 2-Aminopyridin-3-carbonsäure **4.60** und Formamid zu Verbindung **4.61**. Die Edukte werden ohne ein zusätzliches Lösungsmittel für 2 h bei 170 °C zum Rückfluss erhitzt. Bei der Zugabe von Wasser fällt im Anschluss das Produkt als weißer Feststoff aus. Das gereinigte Produkt **4.61** konnte über diese Syntheseroute in 70 %iger Ausbeute erhalten werden.



**Abbildung 4.68:** Ringschlussreaktion zu Pyrido[2,3-d]pyrimidin-4(3H)-on **4.61**.<sup>[137]</sup>

Pyrido[2,3-d]pyrimidin-4(3H)-on **4.61** wurde mittels  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie, sowie EI-Massenspektrometrie und einer C,H,N-analytischen Untersuchung charakterisiert. Für das Produkt **4.61** sind im aufgenommenen  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (DMSO- $d_6$ ) 5 Signale zu sehen. Das breite Singulett bei 12.56 ppm beschreibt dabei das NH-Proton. Dagegen liegen die restlichen aromatischen Signale weiter hochfeldverschoben. Die drei Protonen des Pyridinringes bewirken jeweils ein Dublett von Dublett. Das am weitesten tieffeld verschobene der drei Signale (8.94 ppm) gehört zu dem direkt zum Stickstoff benachbarten Proton. Bei einer chemischen Verschiebung von 8.49 und 7.53 ppm befinden sich die beiden anderen Signale. Die Kopplungskonstanten der  $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplungen liegen zwischen 5 und 8 Hz, die der  $^4J_{\text{HH}}$ -Kopplungen bei rund 2 Hz. Das Proton der NCN-Einheit zeigt ein Signal bei 8.32 ppm.

Im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum können wie erwartet sieben Signale beobachtet werden. Das charakteristische Carbonyl-Kohlenstoff-Signal ist im tiefen Feld bei 161 ppm zu sehen. Des Weiteren werden die Stickstoff benachbarten Kohlenstoffkerne entschirmt und deren Signale ins tiefe Feld verschoben.

Auf dem Weg zur Wunschverbindung **4.56** sollte in Analogie zum NHC-System **4.58** die Stickstoffe der Verbindung **4.61** schrittweise alkyliert werden. Dazu wurde das Grundsystem **4.61** mit einem Äquivalent Base (Kaliumhydroxid) und 1.1 Äquivalenten Methyljodid im Acetonitril umgesetzt. Man erhielt nach einigen Reinigungsschritten ein weißes Pulver (s. Abbildung 4.69) in guten Ausbeuten.

Das erhaltene  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigt nicht nur die gewünschten Produktsignale für **4.62a**, sondern auch einen weiteren Signalsatz für das erhaltene „Nebenprodukt“ **4.62b**.

Durch die vorhandene Mesomerie in Verbindung **4.61** ist eine Alkylierung an den Stickstoffen in 3- und 8-Position (Pyridin-N) möglich. In der Literatur konnten sowohl theoretische<sup>[138]</sup> und als auch praktische (via. NMR-Spektroskopie)<sup>[139]</sup> Untersuchungen beschrieben werden, die eine bevorzugte Alkylierung am Pyridin-Stickstoff erwarten.<sup>[140]</sup> Eine Trennung der beiden Produkte **4.62a** und **4.62b** war nicht möglich.

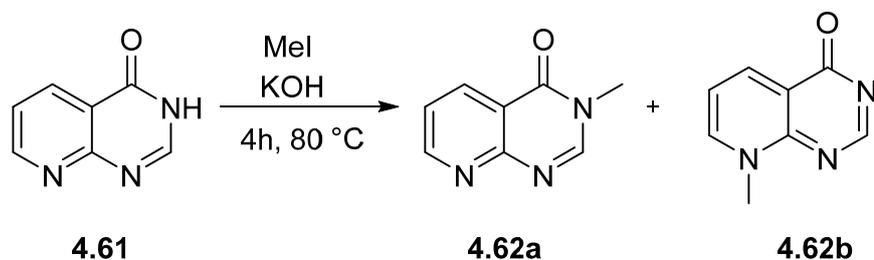


Abbildung 4.69: Syntheseroute N-alkylierter Pyrido[2,3-d]pyrimidin-4(3H)-on-Derivate.

Um diese Problematik zu umgehen, wurden für weitere Alkylierungsreaktionen das 3-Methyl-pyrido[2,3]pyrimidin-4-on **4.63** verwendet. **4.63** konnte über eine ringschließende Kondensationsreaktion von 2-Aminopyridin-3-carbonsäure **4.60** und Methylformamid hergestellt werden (vgl. Abbildung 4.70). Entgegen der Literatur<sup>[141]</sup>, wurde das während der Reaktion gebildete Wasser über eine Destillationsbrücke entfernt. Beim Abkühlen der Reaktionslösung setzte sich ein beiger Feststoffkuchen ab, der im Anschluss mit wenig kaltem Ethanol und *n*-Hexan behandelt wurde. Das Grundsystem **4.63** konnte über diese Syntheseroute in rund 70 %iger Ausbeute erhalten werden.

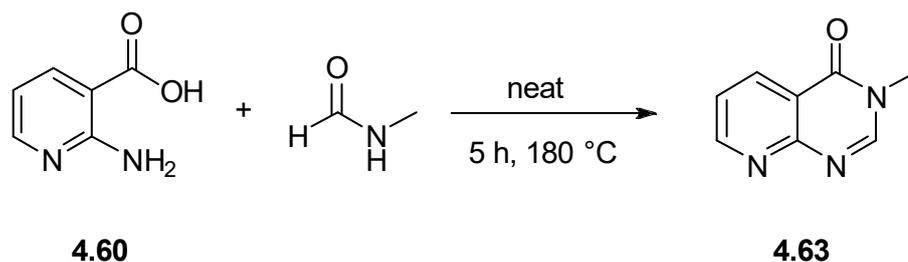


Abbildung 4.70: Ringschlussreaktion zu 3-Methyl-pyrido[2,3]pyrimidin-4-on **4.63**.

Eine vollständige Charakterisierung der Verbindung konnte durch NMR-spektroskopische (<sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR) und massenspektrometrische Untersuchungen, sowie eine C,H,N-Analyse durchgeführt werden.

Im erhaltenen <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum lässt sich im Vergleich zum Spektrum des unmethylierten Systems **4.61** ein Singulett bei 3.55 ppm für die Protonen der Methylgruppe beobachten. Das stark tieffeldverschobene Protonensignal der NH-Gruppe ist im Gegensatz dazu

nicht mehr zu sehen. Auch im aufgenommenen  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ist die hinzugekommene Methylgruppe mit einem Signal bei 34 ppm zu sehen.

Die Lage der anderen Signale ähnelt in beiden NMR-Spektren denen, des unmethylierten Heterocyclus **4.61**.

Verbindung **4.63** besitzt gegenüber dem Heterocyclus **4.61** eine verbesserte Löslichkeit, es löst sich beispielsweise hervorragend in polaren Lösungsmittel wie Acetonitril, Chloroform oder Dichlormethan. Zudem ist es luftstabil.

Durch den bereits methylierten Stickstoff an 3-Position, konnte sich verstärkt auf die Alkylierung der beiden anderen Stickstoffatome konzentriert werden.

Dazu wurde Verbindung **4.63** mit unterschiedlichen Alkylierungsreagenzien (Trimethyloxonium tetrafluoroborat [ $\text{Me}_3\text{OBF}_4$ ], Methyltrifluoromethansulfonat [ $\text{MeOTf}$ ], Dimethylsulfat [ $\text{Me}_2\text{SO}_4$ ] oder einer Trimethyloxonium tetrafluoroborat/ Methyltrifluoromethansulfonat Mischung [ $\text{Me}_3\text{OBF}_4/\text{MeOTf}$ ]) bei unterschiedlichen Reaktionsbedingungen umgesetzt. Die einzelnen Ansätze wurden in Tabelle 4.7 kurz zusammengefasst.

Bei allen Methoden (vgl. Tabelle 4.7) wurden die Reaktionsprodukte mit Hilfe der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie analysiert.

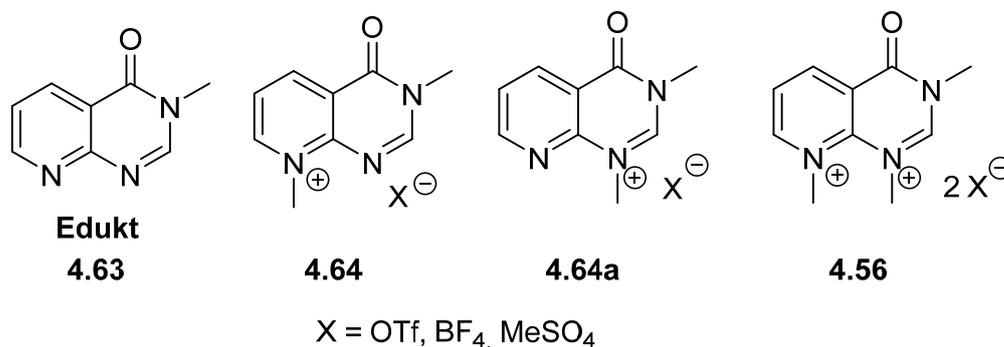
Einzig bei den Methoden 8 und 9 konnten Spuren des gewünschten dikationischen NHC-Precursors **4.56** im  $^1\text{H}$ -NMR beobachtet werden. Bei beiden Ansätzen wurde als Alkylierungsreagenz ein Trimethyloxonium tetrafluoroborat/ Methyltrifluoromethansulfonat Gemisch im Verhältnis 1:10 in einer Mikrowellensynthese mit dem Grundsystem **4.63** umgesetzt. Diese Kombination führte in der Literatur bereits zu adäquaten Ergebnissen.<sup>[46]</sup> Trotz recht hoher Temperaturen (100 – 130°C), den Vorzügen der Mikrowellensynthese und zwei starken Alkylierungsreagenzien war eine Substitution beider freien Stickstoffatome nicht möglich.

Unter weniger harschen Bedingungen wurde in den Methoden 1, 2 und 4 probiert, das 3-Methyl-pyrido[2,3]pyrimidin-4-on **4.63** bei Raumtemperatur mit Trimethyloxonium tetrafluoroborat bzw. Methyltrifluoromethansulfonat zu alkylieren. In allen drei Fällen wurde ausschließlich ein Produktgemisch der kationischen Verbindungen **4.64** und **4.64a** in unterschiedlichen Verhältnissen erhalten

Auch die Zufuhr von Reaktionsenergie durch klassisches Erhitzen im Kolben (Methoden 3 und 5), sowie ein stetiger Wechsel der Lösungsmittel bei den einzelnen Methoden, bewirkt immerzu nur das Produktgemisch der Salze **4.64** und **4.64a**.

Auch bei der Verwendung von Dimethylsulfat, als ein alternatives Alkylierungsreagenz (s. Methode 3) konnte sich keine Änderung des Ergebnisses einstellen.

Tabelle 4.7: verschiedene Synthesewege zum N,N,N-substituierten NHC-Vorläufer 4.56.



Methode (Nr.)	Alkylierungsreagenz	Reaktionsbedingungen	Ergebnis
1	Me <sub>3</sub> OBF <sub>4</sub>	rühren (CH <sub>3</sub> CN), 66 h, RT	Produktgemisch aus <b>4.64</b> und <b>4.64a</b>
2	MeOTf	rühren (Et <sub>2</sub> O), 16 h, RT	Produktgemisch aus <b>4.64</b> und <b>4.64a</b>
3	Me <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	zum Rückfluss (DMF), 16 h, 100°C	Produktgemisch aus <b>4.64</b> und <b>4.64a</b>
4	MeOTf	rühren (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ), 16 h, RT	Produktgemisch aus <b>4.64</b> und <b>4.64a</b> (5:1)
5	Me <sub>3</sub> OBF <sub>4</sub>	zum Rückfluss (Dichlor-ethan), 2 h, 80°C	Produktgemisch aus <b>4.64</b> und <b>4.64a</b>
6	MeOTf	Mikrowelle (neat), 10 min, 100°C (max. 200 W, 10 bar)	Produktgemisch aus <b>4.64</b> und <b>4.64a</b>
7	MeOTf	Mikrowelle (neat), 2 x 10 min, 150°C (max. 200 W, 10 bar)	Produktgemisch aus <b>4.64</b> und <b>4.64a</b>
8	Me <sub>3</sub> OBF <sub>4</sub> / MeOTf	Mikrowelle (neat), 4 x 3 min, 100°C (max. 200 W, 10 bar)	Produkt-/ Eduktgemisch <b>4.56/ 4.64</b>
9	Me <sub>3</sub> OBF <sub>4</sub> / MeOTf	Mikrowelle (neat), 25 min, 130°C (max. 200 W, 10 bar)	Produktgemisch aus <b>4.64</b> , <b>4.64a</b> und <b>4.56</b>
10	MeOTf	Mikrowelle (neat), 1 h, 130°C (max. 200 W, 10 bar)	ausschließlich Produkt <b>4.64</b>

Eine Trennung der erhaltenen Produktgemische wurde aufgrund der nahezu identischen chemischen Eigenschaften der Verbindungen **4.64** und **4.64a** nicht erzielt.

Während bei Methode 7, der Mikrowellensynthese von **4.63** mit Trifluormethansulfonat (neat) bei 100°C (20 min) nur das bekannte Produktgemisch **4.64** und **4.64a** erhalten werden konnte, zeigte bei Methode 10 eine Erhöhung der Temperatur und der Zeit bei ansonsten gleichbleibenden Bedingungen eine exklusive Umsetzung zu Verbindung **4.64** (s. Abbildung 4.71).

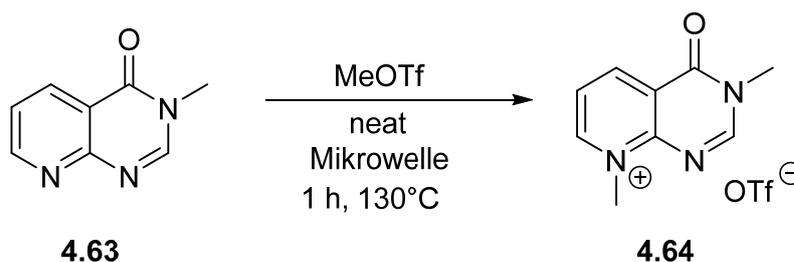
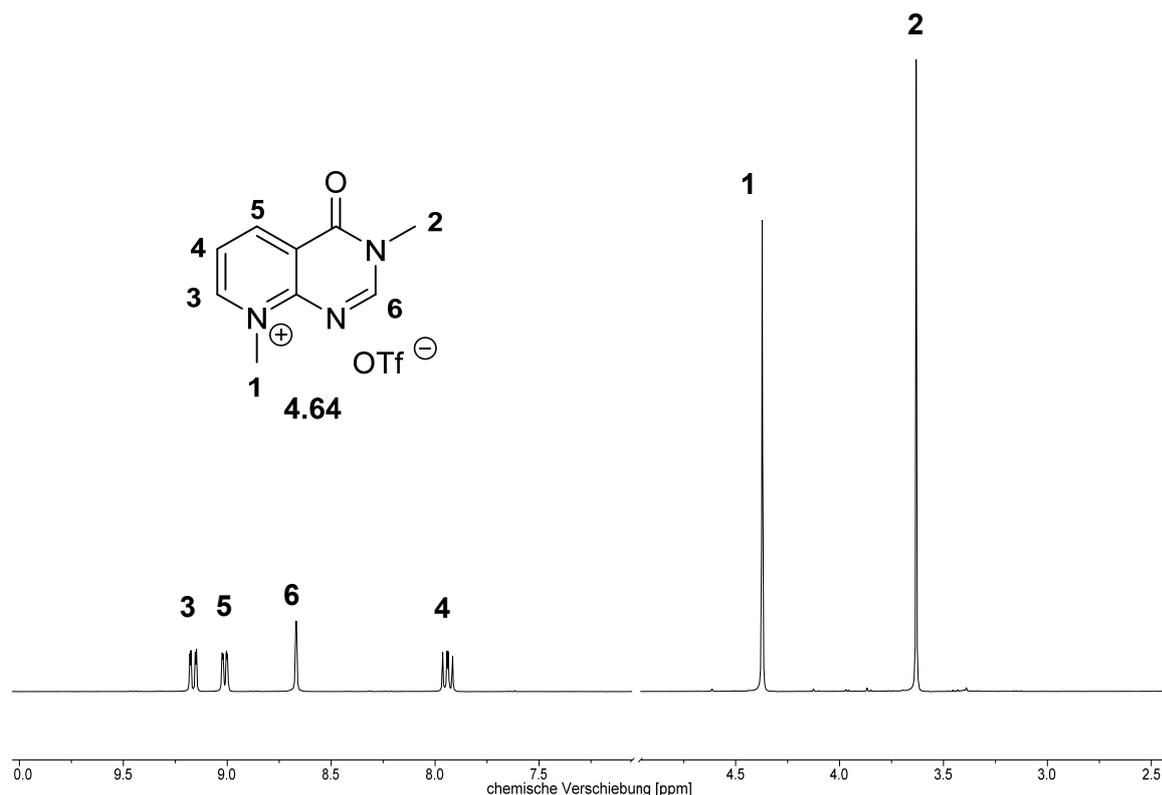


Abbildung 4.71: Syntheseroute 10 zum monokationischen NHC-Precursor **4.64**.

Verbindung **4.64** konnte mithilfe von Methode 10 reproduzierbar in guten Ausbeuten synthetisiert werden. Zur Charakterisierung der neuen Substanz **4.64** wurden  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren, sowie ein ESI-Massenspektrum und eine C,H,N-Analyse aufgenommen.

Abbildung 4.72 stellt das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von Verbindung **4.64** dar. Dem Molekül **4.64** entsprechend können fünf Signale beobachtet werden. Die Methylgruppe am Pyridin-Stickstoff bewirkt ein Singulett bei 4.35 ppm, das gegenüber dem Signal der anderen Methylgruppe (3.61 ppm) um 0.74 ppm zum tiefen Feld verschoben ist. Durch den negative mesomeren Effekt des Pyridin-Stickstoffes und der dort sitzenden positiven Ladung sind die Wasserstoffkerne der Methylgruppe stärker entschirmt, als die Wasserstoffkerne der anderen Methylgruppe. Auch das zum Pyridin-Stickstoff benachbarte Wasserstoffatom wird stark entschirmt. Das dazugehörige Dublett von Dublett liegt daher bei einer chemischen Verschiebung von 9.14 ppm. Auch die beiden anderen Protonensignale des Pyridinringes spalten durch Kopplungen zueinander in Dubletts von Dubletts auf. Die Kopplungskonstanten der  $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplungen liegen zwischen 6 und 8 Hz, die der  $^4J_{\text{HH}}$ -Kopplungen bei rund 5 Hz. Das Protonensignal der NCN-Einheit verschiebt sich (8.64 ppm) um ca. 0.30 ppm im Vergleich zum Edukt **4.63** zum tieferen Feld.

Das aufgenommene ESI-Massenspektrum zeigt zudem den charakteristischen Molekülpeak bei  $m/z$  von 176.2.



**Abbildung 4.72:** Auszug des  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums der kationischen Verbindung **4.64** (in  $\text{CD}_3\text{CN}$ ).

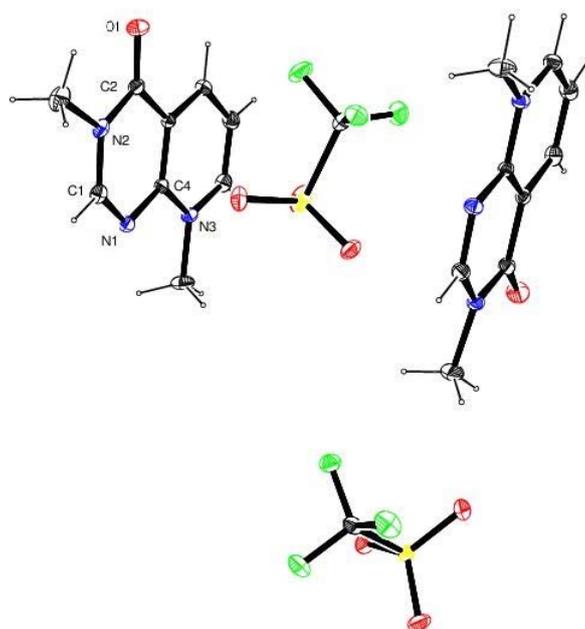
Hinzukommend konnten Kristalle des Monokations **4.64** durch Diffusion von Diethylether in eine Acetonitril-Lösung erhalten werden. Die Molekülstruktur der Verbindung **4.64** wird in Abbildung 4.73 gezeigt. In Tabelle 4.8 sind ausgewählte Bindungslängen und -winkel zusammengestellt. Bei der Betrachtung der gemessenen Daten ist zu beachten, dass das C1-Kohlenstoffatom in der Kristallstruktur, im gesamten Text als der Carbenkohlenstoff bezeichnet wird. Auf der häufig genannten 4-Position der Verbindung liegt in der Kristallstruktur das C2-Kohlenstoffatom.

**Tabelle 4.8:** Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] in Verbindung **4.64**

C1-N2	135.44(17)	N1-C1-N2	126.78(12)
C1-N1	130.07(16)	C2-N2- $\underline{\text{CH}}_3$	118.72(11)
C2-N2	139.55(17)	C2-N2-C1	121.27(10)
C2-O1	121.91(16)	C2-N2-O1	121.66(12)
C4-N1	135.96(15)	C4-N3-C5	120.81(11)
C4-N3	136.79(14)	C4-N1-C1	115.31(11)
C5-N3	134.49(16)		
N2- $\underline{\text{C}}\text{H}_3$	146.79(16)		
N3- $\underline{\text{C}}\text{H}_3$	147.42(16)		

Die asymmetrische Einheit der Kristallstruktur **4.64** setzt sich aus zwei unabhängigen 3,8-Dimethyl-pyrido[2,3]pyrimidin-4-on Molekülen und deren Triflat-Anionen zusammen. Die beiden Moleküle liegen um  $90^\circ$  zueinander verdreht in der asymmetrischen Einheit vor.

Das Chinazolin-Grundgerüst, die beiden Methylgruppen und die Carbonylgruppe liegen alle koplanar in einer Ebene. Die C1-N1-Bindung (130.07(16) pm) ist um die 5 pm kleiner als die C1-N2-Bindung (135.44(17) pm). Die C2-N2-Bindung ist mit 139.55(17) pm nahezu gleich mit der entsprechenden Bindung in Verbindung **4.58**. Dagegen zeigt sich beim Vergleich der Bindungslängen von **4.58** und **4.64** eine deutliche Verkürzung (4 pm) der C4-N1-Bindung in der Molekülstruktur **4.64**, was auf die kationische N-Me-Einheit (Pyridin-Einheit) im Benzolring zurückzuführen ist.



**Abbildung 4.73: Molekülstruktur der Verbindung 4.64; Schwingungsellipsoide für 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.**

Die Bindungslängen der CNC-Einheit im Pyridinring für die Verbindungen **4.64** und **4.59**<sup>[142]</sup> liegen im gleichen Größenbereich. Dagegen ist der C4-N3-C5-Bindungswinkel in Verbindung **4.64** mit  $120.81(11)^\circ$  fast  $4^\circ$  größer als der gleiche Winkel im reinen Pyridin<sup>[143]</sup> bzw. in Verbindung **4.59**<sup>[142]</sup>.

In der Molekülstruktur der Verbindung **4.64** ist zudem eine Aufweitung des N1-C1-N2-Bindungswinkels ( $126.78(12)^\circ$ ) um  $2^\circ$ , verglichen mit dem gleichen Bindungswinkel in der Molekülstruktur von **4.58**<sup>[38]</sup>, zu beobachten. Es ist ebenfalls eine gleichwertige Auf-

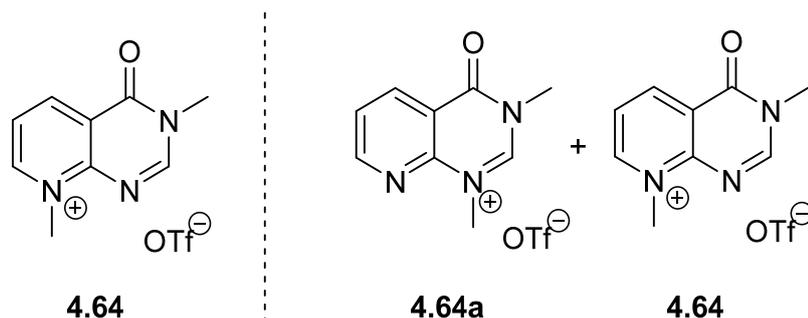
weitung des N1-C1-N2-Bindungswinkels in **4.59**, gegenüber des gleichen Bindungswinkels in einem Benzimidazolium-Kation<sup>[144]</sup> zu finden. In beiden Fällen ist die Nachbarschaft zum positiv geladenen Pyridinring entscheidend.

#### 4.5.1.2 Versuche zur Einführung einer zweiten kationischen Ladung

Aus den in Kapitel 4.5.1.1 gezeigten Ergebnissen, zur Darstellung des Wunsch-NHC-Precursors **4.56**, kann entnommen werden, dass eine doppelte Substitution beider Stickstoffatome in Verbindung **4.63** ohne weiteres nicht möglich ist. Dagegen kann Verbindung **4.64** in reiner Form und guten Ausbeuten erhalten werden.

Ausgehend von der reinen Verbindung **4.64**, oder aber von dem Produktgemisch **4.64** und **4.64a** wurden weitere Alkylierungsreaktionen zur dikationischen Verbindung **4.56** unternommen.

Tabelle 4.9: verschiedene Synthesewege zum N,N,N-substituierten NHC-Vorläufer **4.56**.



Methode (Nr.)	Edukt	Alkylierungsreagenz	Reaktionsbedingungen	Ergebnis
11	<b>4.64</b>	Me <sub>3</sub> OBF <sub>4</sub>	Mikrowelle (Schmelze), 15 min, 150°C (max. 200 W, 10 bar)	kein Umsatz
12	<b>4.64</b> + <b>4.64a</b>	Me <sub>3</sub> OBF <sub>4</sub> / MeOTf	Mikrowelle (neat), 3 x 5 min, 130°C (max. 200 W, 10 bar)	kein Umsatz
13	<b>4.64</b> + <b>4.64a</b>	MeOTf	Mikrowelle (neat), 5 min, 200°C (max. 200 W, 10 bar)	kein Umsatz

Dazu wurden beide Ausgangsverbindungen in verschiedenen Mikrowellensynthesen mit Trimethyloxonium tetrafluorborat oder Methyltrifluoromethansulfonat bzw. einer Mischung von beidem umgesetzt. Die jeweils Kombinationen sind in Tabelle 4.9 kurz zusammengefasst. Zur Reaktionskontrolle wurden  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der jeweiligen Reaktionsprodukte aufgenommen.

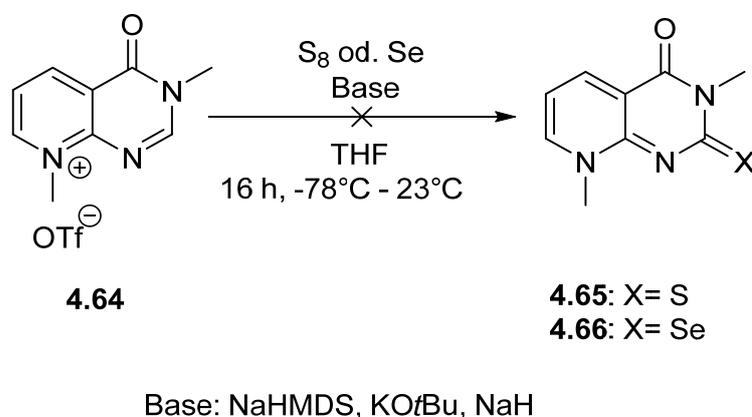
Bei allen drei Methoden konnten keinerlei Spuren des Produktes **4.56** in den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren beobachtet werden. Gleichzeitig zeigt sich aber, dass die eingesetzten Verbindungen **4.64** und **4.64a** trotz der sehr harschen Bedingungen größtenteils thermisch stabil sind.

#### 4.5.1.3 Deprotonierungsversuche von 3,8-Dimethyl-pyrido[2,3-d]pyrimidin-4-on

Obwohl eine doppelte Alkylierung von **4.64** zum dikationischen NHC-Precursor **4.56** und auch die Synthese der Verbindung **4.64a** in Reinform nicht möglich war, wurden trotzdem erste Deprotonierungsversuche mit **4.64** unternommen.

Das Proton der NCN-Einheit dürfte aufgrund der fehlenden Methylgruppe an 1-Position weniger acide, als zum Beispiel das gleiche Proton in Verbindung **4.58** sein, dennoch sollte die bestehende Mesomerie in der Verbindung eine Deprotonierung an NCN-Einheit unterstützen.

Um das Proton der NCN-Einheit zu entfernen, wurde Verbindung **4.64** in THF suspendiert und mit verschiedenen Basen (Kalium-*tert.*-Butanolat (KOtBu), Natrium-bis(trimethylsilyl)amid (NaHMDS) oder Natriumhydrid (NaH)) bei tiefen Temperaturen ( $-78\text{ }^\circ\text{C}$ ) umgesetzt. Durch Zugabe eines Abfangreagenz (Schwefel bzw. Selen), sollte das *in situ* hergestelltes Carben nachgewiesen werden (s. Abbildung 4.74)



**Abbildung 4.74:** Erfolgreiche Umsetzungen von Verbindung **4.64** zu den Verbindungen **4.65** & **4.66**.

In den aufgenommenen  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren und den ESI-Massenspektren konnten keinerlei Anzeichen für die gewünschten Produkte **4.65** und **4.66** beobachtet werden. Dagegen deuten die analytischen Daten auf eine teilweise Hydrolyse von Verbindung **4.64** hin. Dabei ist anzunehmen, dass nicht die NCN-Einheit von einer Hydroxygruppe angegriffen wird, sondern die  $\alpha$ -Position des Pyridin-Ringes, die aufgrund der positiven Ladung am Stickstoffatom eine höhere Acidität gegenüber der NCN-Einheit hat.

#### 4.5.2 Pyrimido-Pyrimidin Derivate als Grundgerüst für NHCs

Im ersten Teil dieses Kapitels wurden Strukturelemente aus verschiedenen literaturbekanntem Verbindungen zu einem neuen Chinazolin-basierten System verknüpft. Auch in diesem Abschnitt fungieren zwei literaturbekannte NHCs als Ideengeber für den neuen NHC-Precursor **4.57**.

So ist das Rückgrat des Coffein-basierten NHC-Liganden **4.67**<sup>[145]</sup>, neben der 1,3-Dimethyl-pyrimidin-4-on-Einheit des Chinazolin-4-on-basierten NHC-Vorläufer **4.58**<sup>[38]</sup> ein Bestandteil von **4.57**. Alle drei Verbindungen sind in Abbildung 4.75 graphisch dargestellt.

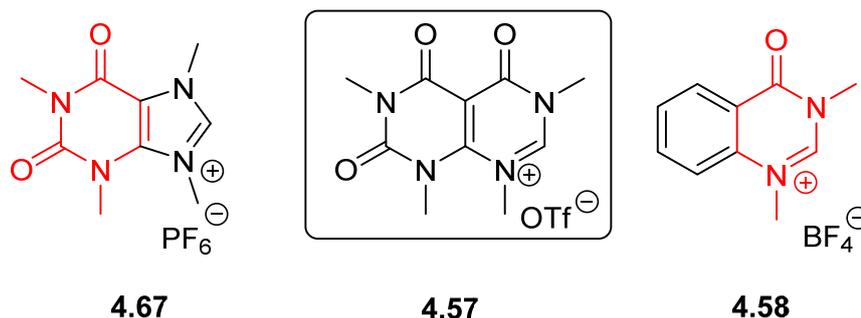


Abbildung 4.75: Zielverbindung **4.57** und zwei verwandte literaturbekannte NHCs **4.58** und **4.67**.<sup>[38],[145]</sup>

Die Geschichte des NHC-Vorläufers **4.67** begann Ende der 70er Jahre mit den ersten Untersuchungen von *Taube*<sup>[146]</sup> und *Beck*<sup>[147]</sup>, die *Herrmann*<sup>[145]</sup> 2004 weiterverfolgte und so erste Aussagen über den Donorcharakter von **4.67** erhielt. Anhand der CO-Schwingungen der dazugehörigen CO-NHC-Rh-Komplexe kann dem Carben-System ein mäßiger  $\sigma$ -Donorcharakter zugeordnet werden.<sup>[145]</sup>

Durch die bestehende Amido-Amino-Einheit kann dem NHC-System **4.58** ein schwacher  $\sigma$ -Donorcharakter und eine Elektronenarmut bescheinigt werden.

So sollte die vorgesehene Kombination den  $\sigma$ -Donorcharakter von **4.57** weiter minimieren und gleichzeitig die Elektronenarmut erhöhen, gegebenenfalls auch den  $\pi$ -Akzeptorcharakter beeinflussen.

Auf der Suche nach einem passenden Grundgerüst für die Synthese von Verbindung **4.57**, zeigte sich die literaturbekannte Verbindung **4.68** als perfekte Ausgangsverbindung.

#### 4.5.2.1 Synthesepanungen zur Darstellung des Carben-Grundgerütes

*Gompper* beschrieb 1963 die Synthese von 4-Pyrimidone **4.68** aus 1,3-Dimethyl-4-amino-uracil **4.69** und Ethoxymethylenurethan **4.70**<sup>[148]</sup>. Dazu setzte er beide Edukte bei 100 – 120°C miteinander um.<sup>[149]</sup>

Entsprechend der gegebenen Informationen wurde eine Synthesevorschrift für **4.68** verfasst. Dabei wurde 1,3-Dimethyl-4-amino-uracil **4.69** und Ethoxymethylenurethan **4.70** im DMF für 3.5 h bei 120°C zu Rückfluss erhitzt. Die zu Anfang erhaltene Suspension löste sich auf. Dafür fiel aus der klaren Lösung kurze Zeit später wieder ein weißer Feststoff aus, der im Anschluss abfiltriert und mit Methanol gewaschen wurde.

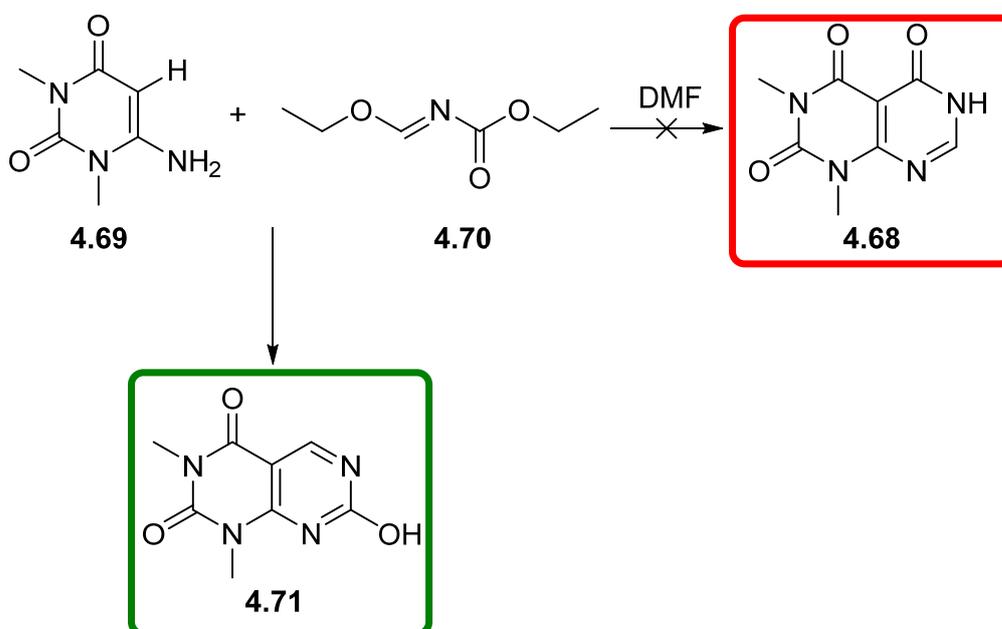
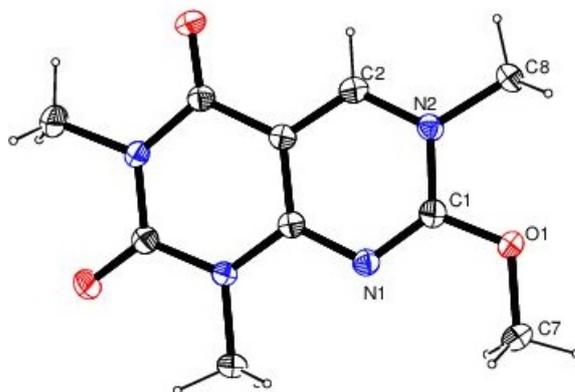


Abbildung 4.76: Darstellung des 1,3-Dimethylpyrimido[4,5-d]pyrimidin-2,4,7-trion **4.71**.

Das aufgenommene <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum für Verbindung **4.68** zeigt 4 Singulettts. Das Proton der sekundären Amin-Gruppe zeigt eine typische Tieffeldverschiebung von 12.48 ppm. Das Proton der NCN-Einheit liegt dagegen weiter hochfeldverschoben bei 8.58 ppm. Die beiden Methylgruppen der Verbindung bewirken zwei Signale bei einer chemischen Verschiebung von 3.36 und 3.20 ppm. Auch das zusätzlich aufgenommene <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum, das EI-Massenspektrum und die C,H,N-Analyse bestätigen eine erfolgreiche Synthese.

Nach einer zweistufigen Alkylierung mit Dimethylsulfat und Trifluormethansulfonat deuten alle analytischen Untersuchungen auf eine erfolgreiche Synthese des Wunschproduktes **4.57** hin. Von dem „Wunschprodukt **4.57**“ konnten im Anschluss durch Lösungsmitteldiffusion farblose Kristalle erhalten werden. Die dazugehörige Kristallstruktur (s. Abbildung 4.77) widerlegt aber die zuvor genannten Ergebnisse.



**Abbildung 4.77:** Molekülstruktur der Verbindung **4.57a**. Das Gegenion ist aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Schwingungsellipsoide für 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Ausgewählte Bindungslängen und –winkel der Molekülstruktur **4.57a** sind in Tabelle 4.10 zusammengestellt.

Sowohl der Stickstoff-Heterocyclus, als auch die drei Methylgruppen und die Methoxygruppe liegen alle koplanar in einer Ebene.

Die Bindungslängen und –winkel der Pyrimidin-2,4-dion-Einheit liegen im gleichen Größenbereich wie die Bindungslängen und –winkel eines analogen Rückgrat-basierten Coffein-Moleküls.<sup>[150]</sup> Sowohl die O1-CH<sub>3</sub>-Bindung der Methoxygruppe, als auch die C1-O1-Bindung sind im Vergleich mit literaturbekannten Methoxy-Verbindungen<sup>[77]</sup> mit 146.7(2) pm bzw. 131.6(2) pm ähnlich lang.

**Tabelle 4.10:** Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] in Verbindung **4.57a**.

C1-N1	130.8(2)	N1-C1-N2	124.90(14)
C1-N2	136.4(2)	C1-O1- <u>C</u> H <sub>3</sub>	115.68(13)
C2-N2	134.7(2)	C1-N2-C2	118.04(13)
C1-O1	131.6(2)	N2-C2-C8	121.23(13)
N2- <u>C</u> H <sub>3</sub>	148.1(2)		
O1- <u>C</u> H <sub>3</sub>	146.7(2)		

Dagegen ist die C1-N1-Bindung fast 6 pm und die C2-N2 fast 4 pm kürzer als die angrenzende C1-N2-Bindung. Die verkürzte C1-N1- bzw. C2-N2-Bindung zeigt den ausgeprägten Doppelbindungscharakter, gegenüber der C1-N2-Einfachbindung.

Sowohl die O1-CH<sub>3</sub>-Bindung der Methoxygruppe, als auch die C1-O1-Bindung sind im Vergleich mit literaturbekannten Methoxy-Verbindungen<sup>[77]</sup> mit 146.7(2) pm bzw. 131.6(2) pm ähnlich lang. Dagegen ist die C1-N1-Bindung fast 6 pm und die C2-N2 fast 4 pm kürzer als die angrenzende C1-N2-Bindung. Die verkürzte C1-N1- bzw. C2-N2-Bindung zeigt den ausgeprägten Doppelbindungscharakter, gegenüber der C1-N2-Einfachbindung.

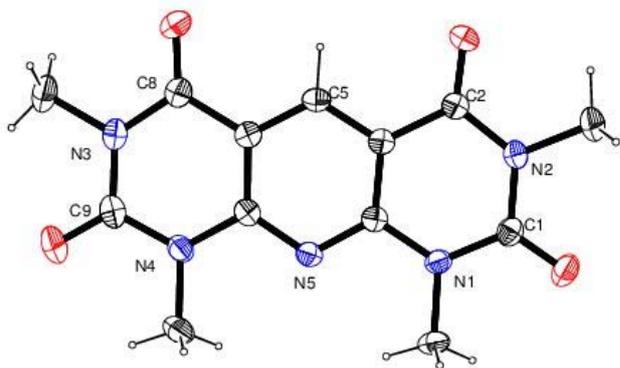
Die Methoxygruppe vergrößert den N1-C1-N2-Bindungswinkel gegenüber dem unsubstituierten N2-C2-C8-Bindungswinkel um mehr als 3 °. Der Bindungswinkel C1-O1-CH<sub>3</sub> der Methoxygruppe zum Heterocyclus ist mit 115.68(13) ° ca. 2 pm kleiner als bei literaturbekannten Methoxy-Verbindungen<sup>[77]</sup> bzw. dem hier vorgestellten 1-Ethyl-4-Methoxychinazolin tetrafluoroborat **4.40**.

Anhand der besprochenen Struktur ist erkennbar, dass anstelle der „Wunschverbindung **4.57**“, das Konstitutionsisomer **4.57a** synthetisiert wurde. Somit ist auch bewiesen, dass das 4-Pyrimidone **4.68**, wie oben beschrieben nicht hergestellt wurde. Dagegen entstand bei der in Abbildung 4.77 dargestellten Reaktion die Verbindung **4.71**. Da es sich um ein Konstitutionsisomer der Verbindung **4.68** handelt, sind die analytischen Daten (1H-NMR, <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR, Masse, C,H,N-Analyse) gleich.

Die von *Gompper* beschriebene Synthese konnte somit nicht reproduziert werden. Hingegen wurde in diesem Zusammenhang das Konstitutionsisomer **4.71** erstmals über diese Route erhalten. Weiterführende Untersuchungen, insbesondere hinsichtlich der ablaufenden Reaktionsmechanismen, wurden im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt.

In diesem Kontext wurden durch langsames Verdampfen einer Dimethylsulfoxid-Lösung von **4.71** farblose Kristalle zur Einkristallstrukturanalyse erhalten. Dabei war nicht Verbindung **4.71**, sondern **4.72** die Ausgangssubstanz für die Kristallzüchtung (s. Abbildung 4.79). Das eigentliche Ziel, die Züchtung von Kristallen der Verbindung **4.71**, konnte nicht erreicht werden.

In der Literatur wird eine erfolgreiche Synthese des 1,3-Dimethyl-4-amino-uracil **4.69** mit dem verwendeten Lösungsmittel Dimethylformamid zum 1,3,7,9-tetramethylpyrido[2,3-d:6,5-d']dipyrimidin-2,4,6,8-(1H,3H,7H,9H) tetraon **4.72** über mehrere Stufen beschrieben<sup>[151]</sup>. Daher ist anzunehmen, dass Verbindung **4.72** in einer ablaufenden Nebenreaktion in minimalen Mengen entsteht, deren Produktsignale im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum aber im Hintergrundrauschen untergehen.



**Abbildung 4.78: Molekülstruktur der Verbindung 4.72; Schwingungsellipsoide für 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.**

Die in Abbildung 4.78 dargestellte Struktur der Verbindung **4.72** ist in der Literatur nicht bekannt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel ist in Tabelle 4.11 zusammengefasst.

**Tabelle 4.11: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] in Verbindung 4.72.**

C1-N1	138.96(19)	C1-N1-C4	122.69(12)
C1-N2	139.3(2)	C1-N2-C2	125.11(11)
C2-N2	138.54(19)	C1-N2-O1	121.30(13)
C1-O1	121.95(17)	N1-C1-N2	117.11(12)
C2-O2	120.72(18)	C4-N5-C7	116.95(13)
N1-CH <sub>3</sub>	146.73(18)		
N2-CH <sub>3</sub>	146.99(18)		
C4-N5	133.56(18)		
C7-N5	133.77(19)		

Das gesamte Molekül **4.72** liegt in einer Ebene. Die Bindungslängen und -winkel der beiden äußeren Ringe sind identisch. Die Bindungslängen der vier Amido-Einheiten (z.B. C1-N1; 138.96(19) pm) sind allesamt um 5 pm länger als die Bindungslängen der Amino-Einheit (C4-N5; 133.56(18) pm). Der Einfluss der eingesetzten Stickstoffatome und ihre benachbarten Carbonylgruppen wirkt sich auch auf die Bindungswinkel der beiden substituierten Pyrimidin-Ringe aus.

#### 4.5.2.2 Synthese und Charakterisierung des 7-Methoxy-1,3,6-trimethylpyrimido-[4,5-d]pyrimidin-2,4-dion triflat

Für die erste Alkylierung wurde in Anlehnung einer literaturbekannten Syntheseroute<sup>[152]</sup> Verbindung **4.71** in Wasser suspendiert und mit einer wässrigen Natriumhydrogencarbonat-Lösung versetzt. Bei 65 °C wurde im Anschluss ein Überschuss an Dimethylsulfat zur Reaktionsmischung gegeben, die weitere 90 min bei dieser Temperatur erhitzt wurde. Man erhielt nach einigen Reinigungsschritten einen weißen Feststoff in 75 %iger Ausbeute, der sehr gut löslich in Chloroform bzw. Dichlormethan ist.

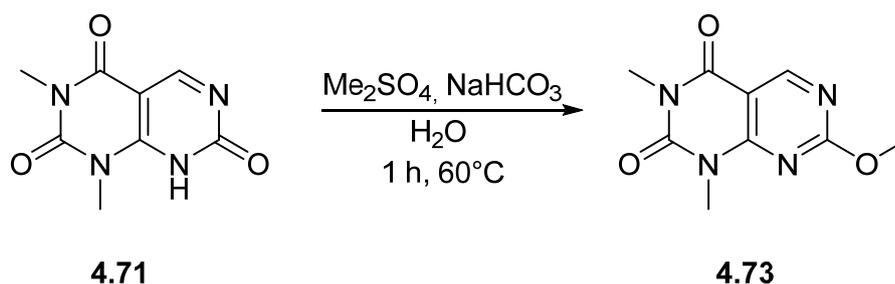


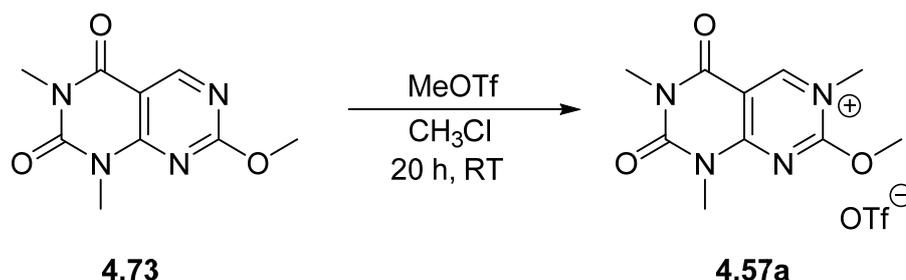
Abbildung 4.79: Erste Alkylierung der Verbindung **4.71** mit Dimethylsulfat.

Das erhaltene <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zeigt für Verbindung **4.73** 4 Signale. Das Singulett im tiefen Feld (8.57 ppm) zeigt das Proton des zum N2-benachbarten Kohlenstoff (C2). Die Methylgruppe der neu gewonnenen Methoxygruppe bewirkt das Singulett bei 3.67 ppm. Die beiden anderen Methylgruppen der Verbindung **4.73** liegen minimal weiter hochfeld verschoben, da die Entschirmung der Wasserstoffkerne durch die Stickstoffatome geringer ausfällt.

Auch im <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum können die entsprechenden Produktsignale der Verbindung **4.73** beobachtet werden. Neben den drei Signalen für die aromatischen Kohlenstoffkerne bei 152, 151 und 97 ppm, finden sich noch drei Signale im hohen Feld für die Methylgruppen bei 40, 30 und 28 ppm und drei Signale bei hohen ppm für die sauerstoffgebundenen Kohlenstoffe.

Des Weiteren vervollständigen ein EI-Massenspektrum und eine C,H,N-Analyse die Charakterisierung der Verbindung **4.73**.

Im zweiten Schritt wurde Verbindung **4.73** in Chloroform gelöst und mit einem leichten Überschuss an Methyltrifluoromethansulfonat versetzt. Die Reaktionslösung wurde 20 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei ein feiner weißer Feststoff ausfiel. Das Produkt wurde abfiltriert, mit wenig Chloroform und Diethylether gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Verbindung **4.57a** konnte in 60 %iger Ausbeute erhalten werden (s. Abbildung 4.76).



**Abbildung 4.80: Zweite Alkylierung zur kationischen Verbindung 4.57a.**

Durch die eingeführte positive Ladung aufgrund der Methylierung des N2-Stickstoffatoms wird der benachbarte Wasserstoffkern stark entschirmt, wodurch das dazugehörige Singulett im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum weit tieffeldverschoben bei 9.04 ppm zu beobachten ist. Auch das Signal der Methoxygruppe verschiebt sich deshalb um ca. 0.8 ppm weiter ins tiefe Feld (4.36 ppm). Die beiden Methylgruppen der Amido-Einheiten zeigen zwei Signale bei einer chemischen Verschiebung von 3.63 und 3.34 ppm. Für die neu eingeführte Methylgruppe kann ein Signal bei 3.89 ppm beobachtet werden.

Der Einfluss der positiven Ladung kann auch im dazugehörigen  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR betrachtet werden. Insbesondere das Kohlenstoffatom der Methoxygruppe zeigt eine Tieffeldverschiebung von fast 20 ppm gegenüber dem gleichen Signal in Verbindung **4.73**. Die hinzugekommene Methylgruppe bewirkt ein Signal bei einer chemischen Verschiebung von 41 ppm.

Das aufgenommene ESI-Massenspektrum zeigt den charakteristischen Molekülpeak  $[\text{M}]^+$  bei  $m/z = 237$ . Auch die erhaltenen Werte der C,H,N-Analyse passen hervorragend zu den berechneten Werten.

#### 4.5.2.3 Deprotonierungsversuche von 7-Methoxy-1,3,6-trimethylpyrimido[4,5-d]pyrimidin-2,4-dion triflat

Der zu Beginn des Kapitels 4.5.2 vorgestellte NHC-Vorläufer **4.57** konnte nachweislich über die in dieser Arbeit vorgestellte Syntheseroute nicht hergestellt werden. Anstelle dessen wurde das Konstitutionsisomer **4.57a** erhalten. Es besitzt einen außergewöhnlichen „Carbenkohlenstoff“, der von einem substituierten Stickstoffatom und einem Kohlenstoffatom flankiert wird. Um einen Eindruck über die Acidität des angeschlossenen Protons zu erhalten, wurde einige Deprotonierungsversuche an dem Derivat **4.57a** durchgeführt.

Dazu wurde versucht Verbindung **4.57a** in der Kälte ( $-78\text{ }^\circ\text{C}$ ) mit unterschiedlichen Basen, wie Kalium-*tert.*-Butanolat ( $\text{KOtBu}$ ), Natrium-bis(trimethylsilyl)amid ( $\text{NaHMDS}$ ) oder Cäsi-

umcarbonat ( $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ ) zu deprotonieren. Das *in situ* generierte Carben, sollte anschließend mit den Hauptgruppenelementen Schwefel bzw. Selen zu den jeweiligen Thio- bzw. Selenoharnstoffen reagieren.

Sowohl veränderte Reaktionszeiten, respektive unterschiedliche Zugabemethoden führten zu keinen erfolgsversprechenden Ergebnissen. So ist anzunehmen, dass die Acidität des Protons nicht ausreichend ist oder eine andere nicht näher definierte Reaktion abläuft.

#### 4.6 N,O-Heterocyclische Carbene auf Basis von Benzo-[d]1,3-oxazin-4-on und Benzoxazol

Neben den klassischen N-Heterocyclischen Carbenen mit zwei flankierenden Stickstoffatomen zeigt die Literatur auch Beispiele für NHCs mit anderen Heteroatomen, vorzugsweise Sauerstoff oder Schwefel. So publizierte *Arduengo* 1997 die Synthese des ersten freien stabilen Thiazol-Carben **3.13**.<sup>[99]</sup> Für die N,O-Heterocyclischen Carben-Systeme konnten sowohl theoretische<sup>[109]</sup> als auch praktische Untersuchungen<sup>[106]</sup> interessante Eigenschaften hervorbringen.

Das Grundmotiv des Chinazolins, ein ständiger Begleiter dieser Arbeit, wird in diesem Kapitel durch den Austausch eines Stickstoffatoms gegen ein Sauerstoffatom modifiziert (s. **4.74**). Der Einfluss unterschiedlicher Heteroatome auf den Carbenkohlenstoff sollte durch einen Vergleich der beiden NHC-Systeme **4.58** und **4.75** erfolgen.

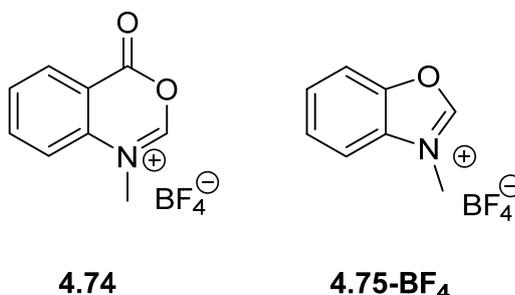


Abbildung 4.81: Zwei N,O-Heterocyclische Carben-Precursoren **4.74** und **4.75-BF<sub>4</sub>**.

Gleichzeitig sollten die Auswirkungen der Ringgröße bei N,O-Heterocyclischen Carbenen mithilfe einer Gegenüberstellung des Benzo-[d]1,3-oxazin-4-on- basierten NHC-Vorläufers **4.74** und der Benzoxazol-basierten NHC-Precursor **4.75** untersucht werden (s. Abbildung 4.81).

#### 4.6.1 Benzo-[d]1,3-oxazin-4-on basierter Carbenvorläufer

Durch den Austausch eines einzelnen Heteroatomes gelangt man von dem Chinazolin-4(3H)-on **4.34** zum Benzo-[d]1,3-oxazin-4-on **4.76**.

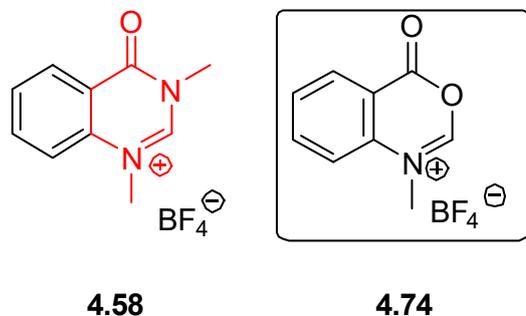


Abbildung 4.82: Zielverbindung **4.74** und ein verwandtes literaturbekanntes NHC **4.58**.<sup>[38]</sup>

Durch einen zweistufigen Alkylierungsprozess konnte eine ausreichende Acidität am Carbenkohlenstoff in Verbindung **4.58** erreicht werden.<sup>[38]</sup>

Demgegenüber sollte beim NHC-Vorläufer **4.74** eine einzelne Alkylierung des Stickstoffatoms und die Anwesenheit des flankierenden Sauerstoffatoms für ein acides Proton ausreichend sein.

##### 4.6.1.1 Darstellung und Charakterisierung des Carben Grundgerüsts

Benzo-[d]1,3-oxazin-4-on **4.76** konnte über eine ringschließende Kondensationsreaktion von Anthranilsäure und Trimethylorthoformiat in guten Ausbeuten (89 %) synthetisiert werden (s. Abbildung 4.83). Im Gegensatz zur Literatur<sup>[153]</sup> wurde die Reaktionsmischung in einem Ölbad erhitzt. Das entstandene Methanol wurde über eine Destillationsbrücke aus dem Reaktionsgemisch entfernt. Beim Einengen der Reaktionsmischung fiel ein beiger Feststoff aus, der nur mäßig luft- und feuchtigkeitsstabil ist.

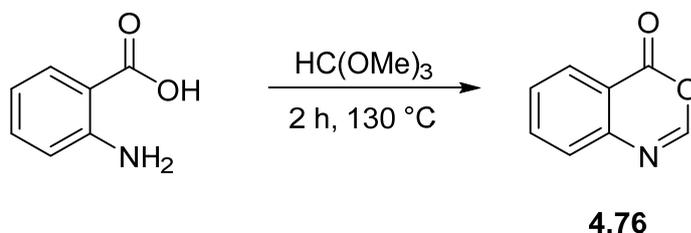


Abbildung 4.83: Ringschlussreaktion zum Benzo-[d]1,3-oxazin-4-on **4.76**.

Im dazugehörigen <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum können vier Signale für die Protonen der Verbindung **4.76** beobachtet werden. Neben den drei Multipletts für die Arylprotonen im Bereich

von 8.08 und 7.61 ppm, liegt das Signal für das Proton der NCO-Einheit minimal tieffeldverschoben bei 8.17 ppm. Das gleiche Proton in der Vergleichsverbindung **4.34** zeigt trotz unterschiedlicher Heteroatome nahezu die gleiche chemische Verschiebung.

Die gesammelten NMR-Daten ( $^1\text{H}$ -NMR und  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR) stimmen mit den Literaturdaten überein.<sup>[154]</sup> Für eine vollständige Charakterisierung wurden zusätzlich noch ein EI-Massenspektrum aufgenommen und eine C,H,N-Analyse durchgeführt.

#### 4.6.1.2 Darstellung und Charakterisierung des Carbovorläufers

An das Stickstoffatom des Benzo-[d]1,3-oxazin-4-on **4.76** konnte mithilfe von starken Alkylierungsreagenzien wie Trimethyloxonium tetrafluoroborat eine Methylgruppe substituiert werden (s. Abbildung 4.85). Das erhaltene Kation **4.74** ist ein weißer und stark hygroskopischer Feststoff, der sich sehr gut in polaren Lösungsmitteln löst.

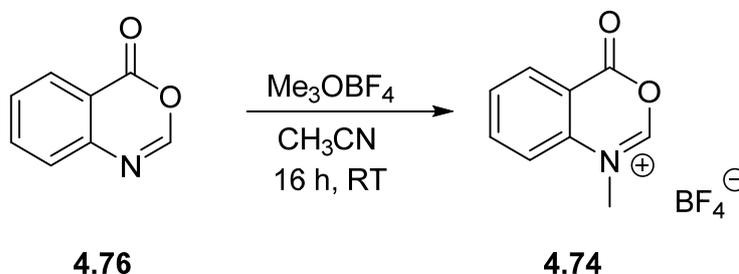


Abbildung 4.84: Alkylierung zur kationischen Verbindung **4.76**.

Eine Alkylierung von **4.76** in 50 %iger Ausbeute war bereits bei milden Reaktionsbedingungen (16 h rühren bei Raumtemperatur) möglich.

Die Verbindung konnte vollständig durch NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie charakterisiert werden. Stellvertretend für dieses System ist das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des Kations **4.74** in Abbildung 4.85 dargestellt. Dort können vier Produktsignale unterschiedlicher Multiplizität beobachtet werden. Die neu eingeführte Methylgruppe zeigt eine Singulett im hohen Feld bei 4.09 ppm. Durch deren Anwesenheit konnte ein acides Proton an der NCO-Einheit erhalten werden. Acide Protonen liegen in der Regel bei einer großen chemischen Verschiebung im tiefen Feld vor. Das acide Proton in Verbindung **4.74** liegt bei 9.18 ppm und somit auf der Skala 1.00 ppm weiter nach links verschoben als bei Verbindung **4.76**.

Im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum können ebenfalls alle charakteristischen Signale für die Verbindung **4.74** entdeckt werden. Neben den Signalen für die aromatischen Ringprotonen zwischen 140 und 116 ppm, ist das Signal des Kohlenstoffatoms der Carbonylgruppe bei

162 ppm zu sehen. Das Kohlenstoffatom der NCO-Einheit liegt um 10 ppm weiter hochfeldverschoben vor. Es ist trotz benachbartem Sauerstoff- und Stickstoffatom, sowie einer positiven Ladung weniger entschirmt, als der Carbonylkohlenstoff.



**Abbildung 4.85:**  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 1-methyl-benzo[d][1,3]oxazin-4-on tetrafluoroborat **4.74** in  $\text{CDCl}_3$ .

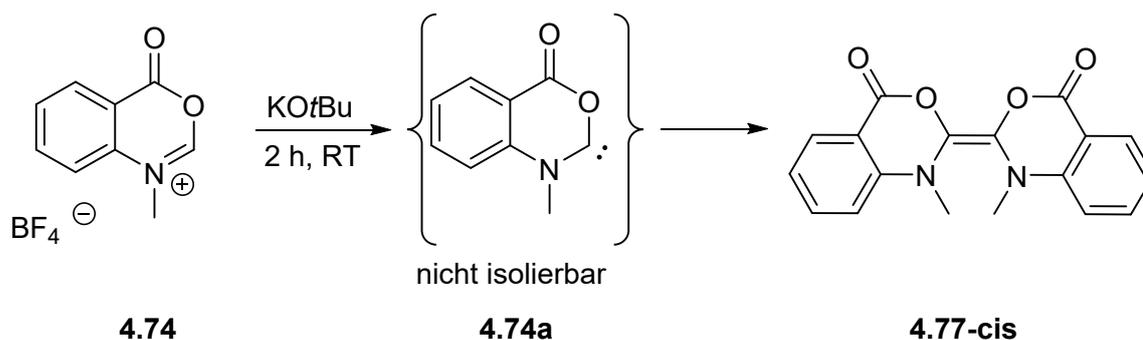
Anstelle einer C,H,N-Analyse wurde zur weiteren Bestätigung eine hochauflösende Masse aufgenommen, bei dem der charakteristische Molekülpeak bei  $m/z$  von 162.0550 beobachtet werden konnte.

#### 4.6.1.3 Deprotonierungs- und Dimerisierungsversuche des Carbenvorläufers

Nach der erfolgreichen Synthese des Carbenvorläufers **4.74** wurde versucht, das freie Carben **4.74a** zu generieren. Dementsprechend wurde der Carbenvorläufer mit Kalium-*tert.*-butanolat in THF gelöst und bei Raumtemperatur für 2 h gerührt. Bei einer dünn-schichtchromatographischen Untersuchung konnten drei verschiedene Reaktionsprodukte beobachtet werden. Die einzelnen Produkte wurden säulenchromatographisch mithilfe der Flash-Chromatographie getrennt (Silica; Ethylacetat - *n*-Hexan). Aus den NMR-spektroskopischen Untersuchungen der drei Fraktionen ergaben sich folgende Ergebnisse:

In einer der drei Fraktionen konnten Spuren des Dimers **4.77-cis** und **4.77-trans** gefunden werden. Somit kann angenommen werden, dass freie Carben **4.74a** ausschließlich *in situ* gebildet werden kann.

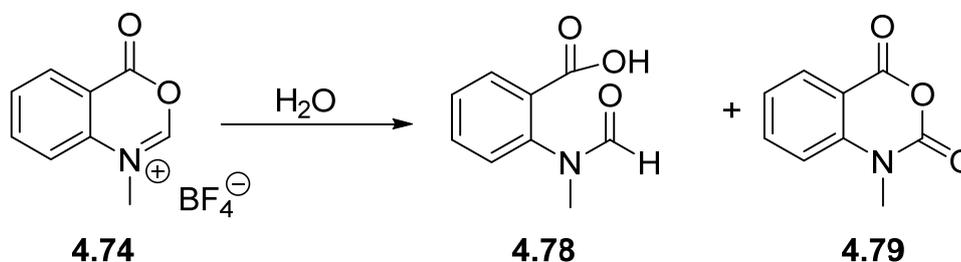
Gleichzeitig zeigen die Untersuchungen, dass das gewünschte Dimer **4.77** nicht das Hauptprodukt der in Abbildung 4.86 dargestellten Reaktion ist, sondern das Hydrolyseprodukt **4.78** (s. Abbildung 4.87). Zudem ist ein weiteres undefiniertes Produkt zu finden.



**Abbildung 4.86:** Dimerisierungsversuch des Carbenvorläufers **4.78** mit KOtBu (das trans-Produkt **4.77-trans** ist nicht dargestellt).

Für eine genauere Analyse des Hydrolyse-Produktes **4.78** wurde der Carben-Vorläufer **4.74** für 24 h in H<sub>2</sub>O gerührt. Das Lösungsmittel wurde entfernt und der zurückbleibende Feststoff im Hochvakuum getrocknet. Die aufgenommenen NMR-spektroskopischen bzw. massenspektrometrischen Daten zeigten, dass neben dem Hydrolyseprodukt **4.78** ebenfalls ein weiteres Produkt vorliegt.

Es ist anzunehmen, dass die Esterfunktion der Verbindung **4.74** in Gegenwart von Wasser verseift wird, wobei sich das ringgeöffnete Hydrolyseprodukt **4.83** bildet, das teilweise weiter zum N-Methylbenzoxazin-dion **4.79** reagiert. Ein Vergleich der zugeordneten Signale mit der Literatur<sup>[155]</sup> unterstützt diese Theorie (s. Abbildung 4.87).



**Abbildung 4.87:** Hydrolyse von Verbindung **4.74**.

Weitere Versuche, das Carben **4.74a** *in situ* herzustellen und anschließend den jeweiligen Thio- bzw. Selenoharnstoff zu generieren schlugen fehl. In den, zur Reaktionskontrolle, aufgenommenen NMR-Spektren konnten keine Anzeichen für eine erfolgreiche Synthese beobachtet werden. Es zeigte sich hingegen, dass auch bei diesen Reaktionen vorzugsweise das Hydrolyseprodukt **4.78** entsteht.

Bei der Umsetzung von **4.74** mit Silberoxid in Dichlormethan fungiert das Silbersalz sowohl als Base, als auch als Koordinationspartner. Die Reaktionslösung wurde dazu für 16 h bei Raumtemperatur in einem abgedunkelten Kolben gerührt. Das weiße, pulverige Reaktionsprodukt setzt sich aus einer Mischung der Verbindungen **4.78** und **4.79** zusammen.

Daraus kann geschlussfolgert werden, dass eine Hydrolyse der kationischen Verbindung **4.74** auch unter inerten Bedingungen nur schwer zu unterdrücken ist.

#### 4.6.2 Benzoxazol basierte Carbenvorläufer

Ausgehend von der Grundidee dieses Kapitels, den Einfluss der Ringgröße und der Anwesenheit einer elektronenziehenden Carbonylgruppe bei N,O-Heterocyclischen Carbenen zu untersuchen, wurde die Synthese und Charakterisierung eines Benzoxazol-basiertes NHC-System **4.75** anvisiert. Die erhaltenen Ergebnisse werden in diesem Abschnitt zusammengefasst. Aufgrund der enormen Hydrolyseempfindlichkeit des 1-Methylbenzo-[d]1,3-oxazin-4-on tetrafluoroborat **4.74** war ein Vergleich der beider Systeme hinsichtlich der unterschiedlichen Merkmale nicht möglich.

In der Literatur sind wenige Vertreter von N,O-Heterocyclischen Carbenen zu finden. So publizierten *Biffis et al* 2005 die Synthese von Palladium-bis-N,O-heterocyclischen Carben Komplexen ausgehend von Oxazolium-Salzen und Palladiumacetat.<sup>[107]</sup> *Bellemin-Lapponaz*<sup>[106]</sup> zeigte fünf Jahre später das bisher einzige Benzoxazol-basierte NHC-System **4.80**. Er präsentierte neben der Synthese des Carbenvorläufers **4.80**, die Koordination des Carbens *in situ* an ein [Rh(COD)Cl]-Fragment zum Rh-NHC-Komplex **4.81**. Zudem war es ihm gelungen, einen Bis-NHC-Kupfer(I)- Komplex zu erhalten.

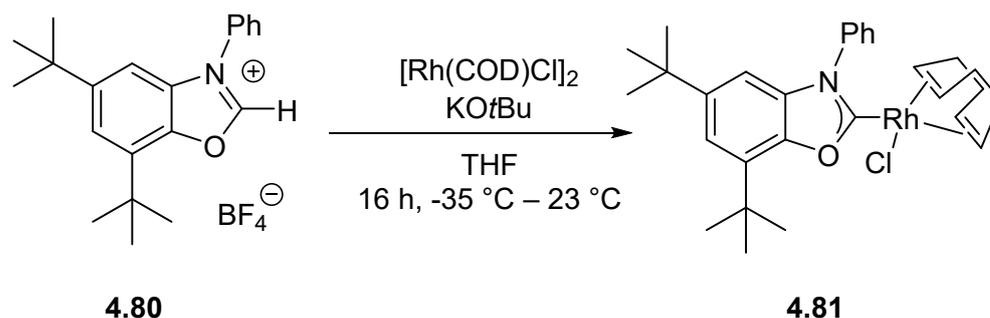
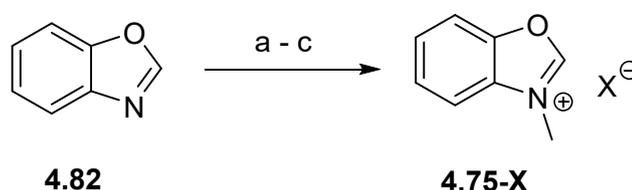


Abbildung 4.88: Deprotonierung und Koordination eines literaturbekannten Benzoxazol basierten Carbenvorläufer 4.80 an ein  $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]$ -Fragment.<sup>[106]</sup>

#### 4.6.2.1 Darstellung und Charakterisierung der Carbenvorläufer

Entgegen dem von *Bellemin-Laponnaz* verwendeten sterisch anspruchsvolleren substituierten Benzoxazol-Derivat **4.80**, war die Ausgangsverbindung der hier gezeigten Arbeiten Benzoxazol **4.82**. Für den Erhalt eines aciden Protons am Kohlenstoffatom der NCO-Einheit wurde das Stickstoffatom mit unterschiedlichen Alkylierungsreagenzien substituiert. Dabei waren sowohl schwache Alkylierungsmittel wie Methyljodid, als auch stärkere Vertreter wie Dimethylsulfat oder Trimethyloxonium tetrafluorborat, erfolgreich.

Zur Darstellung des Carben-Vorläufer **4.75-SO<sub>4</sub>Me** wurde Benzoxazol **4.82** bei Raumtemperatur für 24 h mit Dimethylsulfat ohne weiteres Lösungsmittel gerührt. Während der Reaktion fiel bereits ein weißer Feststoff aus, der durch Zugabe von Diethylether vollständig ausgefällt wurde. Für das Benzoxazol-Salz **4.75-BF<sub>4</sub>** dagegen wurde Benzoxazol **4.82** mit Trimethyloxonium tetrafluorborat in Acetonitril umgesetzt<sup>[156]</sup> (vgl. Abbildung 4.89). Beide Salze konnten in guten Ausbeuten zwischen 70 und 85 % erhalten werden. Verbindung **4.75-I** hingegen konnte nur unter härten Reaktionsbedingungen in mäßigen Ausbeuten synthetisiert werden. Die Edukte wurden ohne weitere Lösungsmittel für 6 h bei 40 °C zum Rückfluss erhitzt.



<b>a:</b> <b>4.75-BF<sub>4</sub></b>	Me <sub>3</sub> OBF <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub> CN, 24 h, RT
<b>b:</b> <b>4.75-SO<sub>4</sub>Me</b>	Me <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	neat, 24 h, RT
<b>c:</b> <b>4.75-I</b>	H <sub>3</sub> C-I	neat, 6 h, 40 °C

Abbildung 4.89: Alkylierung zum kationischen NHC-Vorläufer 4.75-X.

Alle drei Verbindungen sind weiße bzw. gelbliche Feststoffe, die nur mäßig luftstabil sind und in Gegenwart von Wasser sehr zeitnah hydrolysieren. Weitere Untersuchungen dazu sind in Kapitel 4.6.2.3 beschrieben.

Die erfolgreiche Synthese der drei Carben-Vorläufer **4.75-BF<sub>4</sub>**, **4.75-SO<sub>4</sub>Me** und **4.75-I** konnte mit Hilfe von NMR-spektroskopischen und massenspektrometrische Untersuchungen (<sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR, ESI) bestätigt werden. Die Lage der Protonen bzw. Kohlenstoffatome in den jeweiligen <sup>1</sup>H- bzw. <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektren werden durch die Gegenionen kaum beeinflusst. Daher werden die Signallagen am Beispiel des SO<sub>4</sub>Me-Salzes **4.75-SO<sub>4</sub>Me** analysiert.

Das in Abbildung 4.90 dargestellte <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zeigt für Verbindung **4.75-SO<sub>4</sub>Me** fünf Signale unterschiedlicher Multiplizität.

Das acide Proton der NCO-Einheit bewirkt das weit tieffeldverschobene Signal bei 10.24 ppm. Die Aryl-Protonen des anellierten Benzolringes erzeugen 2 Multipletts bei einer chemischen Verschiebung von 8.01 und 7.81 ppm. Die Stickstoff-substituierte Methylgruppe ergibt ein Signal bei 4.23 ppm. Ausschließlich für Verbindung **4.75-SO<sub>4</sub>Me** wird ein zusätzliches Singulett bei 3.46 ppm für die Methylgruppe des Methylsulfat-Anions beobachtet.

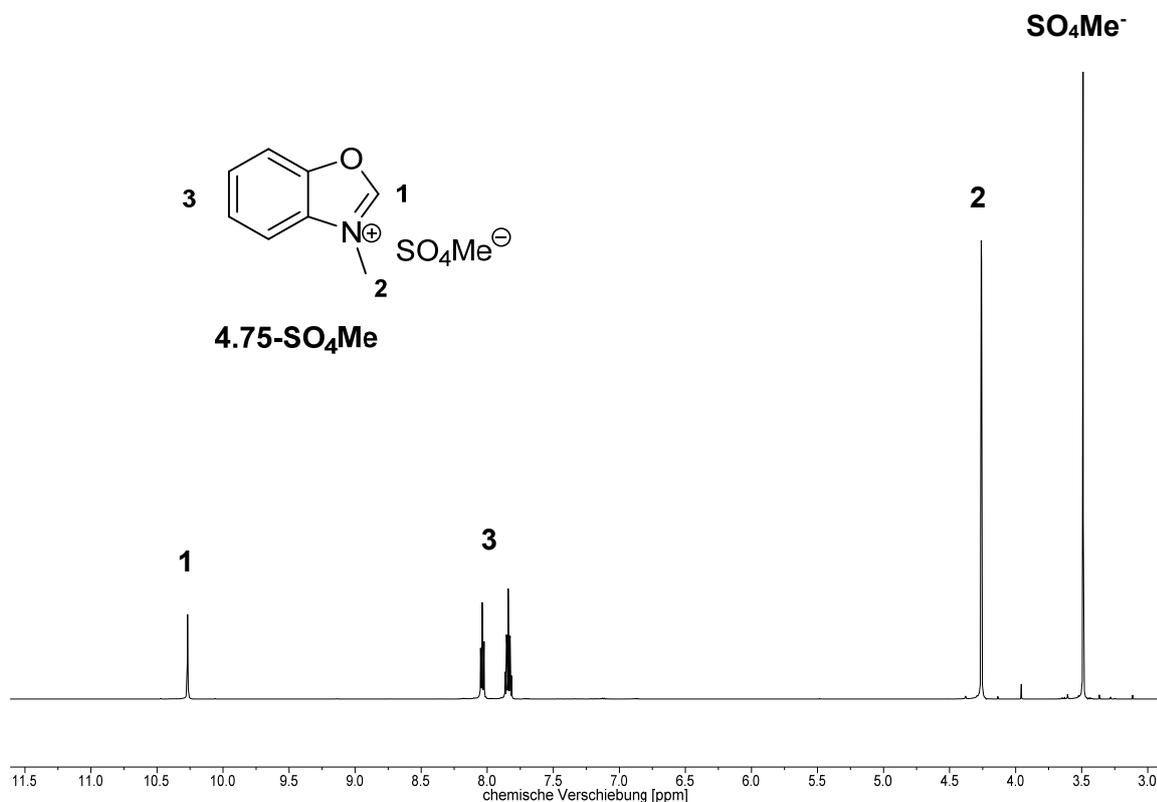
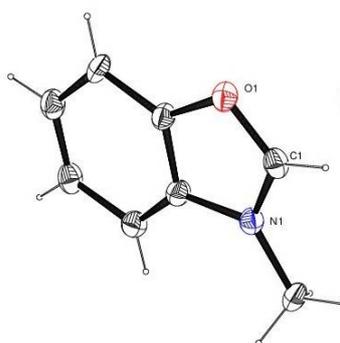


Abbildung 4.90: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von Verbindung **4.75-SO<sub>4</sub>Me** in CD<sub>3</sub>CN.

Auch im erstellten  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Verbindung **4.75-SO<sub>4</sub>Me** sind lediglich neben den beiden Lösungsmittel-Signalen die acht charakteristischen Produktsignale zu sehen. Die Kohlenstoffkerne des aromatischen Ringes bewirken sechs Signale zwischen 150 und 114 ppm. Der Carbenkohlenstoff zeigt ein Signal bei 159 ppm. Die am Kation sitzende Methylgruppe hat ein Signal bei 34 ppm, die dem Anion angehörende Methylgruppe bei 54 ppm.

Auch alle aufgenommenen ESI-Massenspektren zeigen den charakteristischen Molekülpeak bei  $m/z$  von 133.7 für Kation  $[\text{M-X}]^+$  ( $\text{X} = \text{BF}_4, \text{SO}_4\text{Me}, \text{I}$ ). Für die vollständige Charakterisierung der Verbindungen **4.75-BF<sub>4</sub>** und **4.75-SO<sub>4</sub>Me** wurden C,H,N-Analysen durchgeführt.

Im Zuge dieser Arbeiten konnten durch Lösungsmitteldiffusion von Diethylether in eine Acetonitrillösung farblose Kristalle des Carben-Vorläufers **4.75-SO<sub>4</sub>Me** erhalten werden (s. Abbildung 4.91).



**Abbildung 4.91: Strukturbild des Carbenvorläufers 4.75-SO<sub>4</sub>Me. Das Gegenion ist aus Gründen der Übersichtbarkeit nicht abgebildet. Schwingungsellipsoide für 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.**

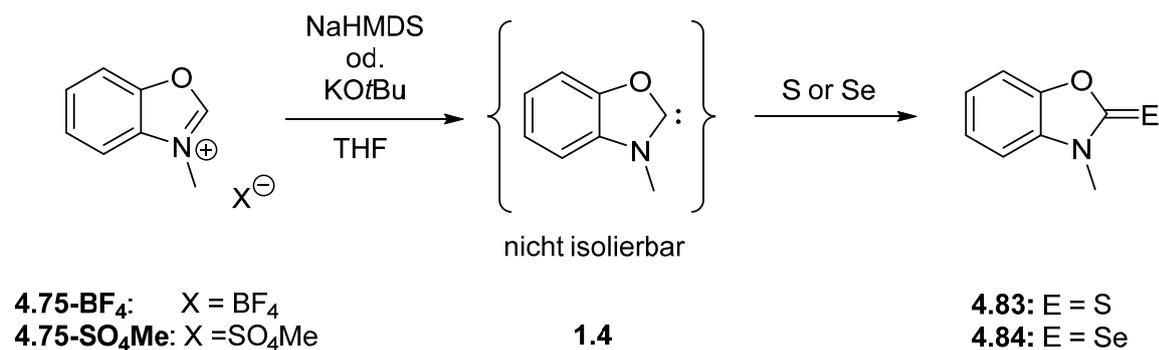
Das Benzoxazol-Grundgerüst und die Methylgruppe stehen koplanar zueinander. Das Gegenion ist aus Gründen der Übersichtbarkeit nicht abgebildet. Eine Diskussion der Bindungslängen und -winkel ist aufgrund einer schlechten Kristallqualität nicht möglich.

#### 4.6.2.2 Koordinationschemie funktionalisierter Benzoxazol-2-ylidene

Eine Deprotonierung der NHC-Precursoren **4.75-BF<sub>4</sub>** und **4.75-SO<sub>4</sub>Me** zum freien Carben **1.4** war nicht erreichbar, dagegen war eine Bildung des freien Carbens **1.4** *in situ* aber möglich. Die Existenz konnte durch Abfangreaktionen mit Hauptgruppenelementen (S, Se) und durch Komplezierungen an Übergangsmetalle nachgewiesen werden. *Bellemin-Laponnaz* erhielt bei der Deprotonierung seiner NHC-Vorläufer ebenfalls nur die Carbene *in situ*.<sup>[106]</sup>

### I. Abfangreaktionen von 3-Methylbenzoxazol-2-ylidenen

Für die 3-Methylbenzoxazol-basierten Thio- und Selenoharnstoff-Derivate **4.83** und **4.84** wurde das Carben **1.4** *in situ* durch Deprotonierung der Carben-Vorläufer **4.75-BF<sub>4</sub>** bzw. **4.75-SO<sub>4</sub>Me** mit NaHMDS oder KO<sup>t</sup>Bu in THF bei –78 °C generiert und anschließend mit elementarem Schwefel bzw. Selen abgefangen. Die Reaktionslösungen wurden 15–20 min in der Kälte und danach weitere 16–24 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionssequenz ist in Abbildung 4.92 graphisch dargestellt.

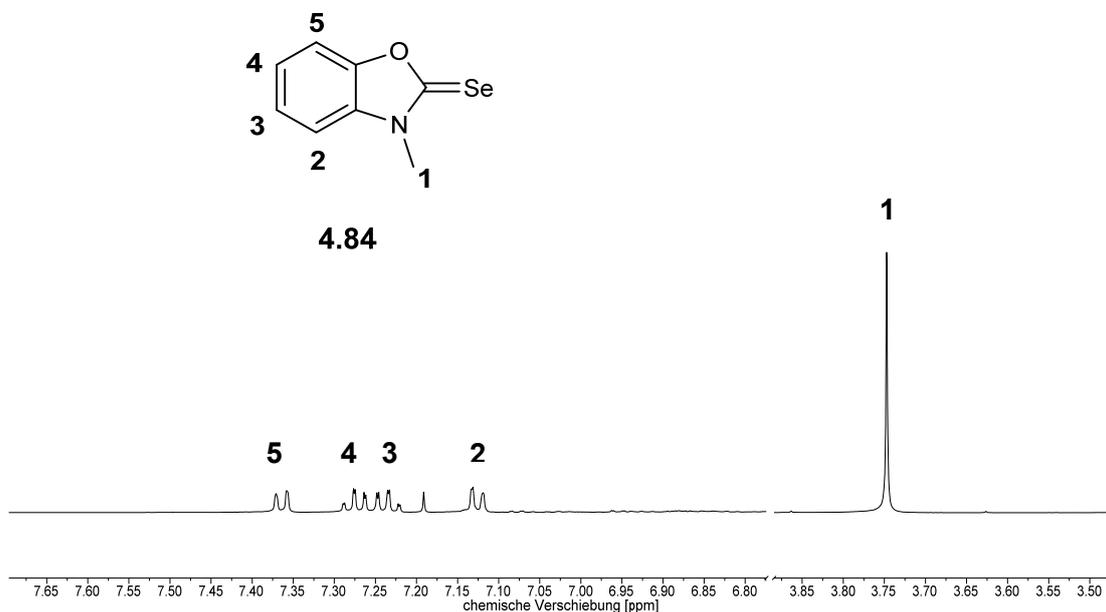


**Abbildung 4.92:** Deprotonierung und Abfangreaktion der monokationischen Carben-Vorläufer **4.75**.

Der Thioharnstoff **4.83** konnte nach säulenchromatographischer Aufreinigung über Aluminiumoxid mit Diethylether als Eluent in 60%iger Ausbeute erhalten werden. Zur Aufreinigung des Selenoharnstoffes **4.84** wurde das Rohprodukt in Dichlormethan suspendiert und über ein Pad aus Celite filtriert. Es konnte eine Ausbeute von rund 65 % erzielt werden. Sowohl der gelbe Feststoffes des Thioharnstoffes **4.83**, als auch der orange Feststoff des Selenoharnstoffes **4.84** sind vollständig in *n*-Hexan und Diethylether löslich.

Beide Verbindungen wurden anhand von NMR-spektroskopischen und massenspektrometrischen Analyseverfahren (<sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR, EI, ESI, GC/MS) charakterisiert. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Selenoharnstoff-Derivat **4.84** ist exemplarisch in Abbildung 4.93 dargestellt.

In beiden <sup>1</sup>H-NMR-Spektren den Harnstoff-Derivate **4.83** und **4.84** ist der Verlust des Protonensignals für die NCO-Einheit zu beobachten. Für die aromatischen Wasserstoffkerne des Selenoharnstoffes **4.84** sieht man vier Signale (s. Abbildung 4.94). Das zum Sauerstoff benachbarte Aryl-Proton (5) ist am weitesten tieffeldverschoben bei 7.43 ppm. Sein Signal ist zu einem Dublett mit einer <sup>3</sup>J<sub>HH</sub>-Kopplungskonstante von 8 Hz aufgespalten. Die gleiche Multiplizität zeigt das zum Stickstoff benachbarte Aryl-Proton (2) bei 7.19 ppm (<sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7 Hz). Für die beiden anderen Aryl-Protonen (4/3) können zwei Multipletts bei 7.34 und 7.31 ppm beobachtet werden.



**Abbildung 4.93:** Ausschnitt aus dem  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des Selenoharnstoffes **4.84** in  $\text{CDCl}_3$ .

Das im Hochfeld liegende Signal bei 3.82 ppm gehört zur Methylgruppe (1). Es können ähnliche Signallagen für die entsprechenden Protonen im Thioharnstoff-Derivat **4.83** betrachtet werden. Die neugewonnene Harnstoff-Kohlenstoff-Bindung zeigt keinerlei Auswirkungen auf die Signallagen der restlichen Protonensignale.

Die Signale für die Carbenkohlenstoffatome verschieben sich angesichts der Bindung zum Schwefel bzw. Selen in den  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren um rund 20 ppm ins tiefere Feld.

Zur Vollständigkeit wurden mehrere massenspektrometrische Untersuchungen, unter anderem auch hochauflösende ESI-Massenspektrometrie, durchgeführt. Alle aufgenommenen Spektren zeigten die charakteristischen Molekülpeaks bei  $m/z = 165$  bzw. 213. Das in Abbildung 4.94 dargestellte EI-Massenspektrum der Verbindung **4.84** zeigt das charakteristische Isotopenmuster für Selen.

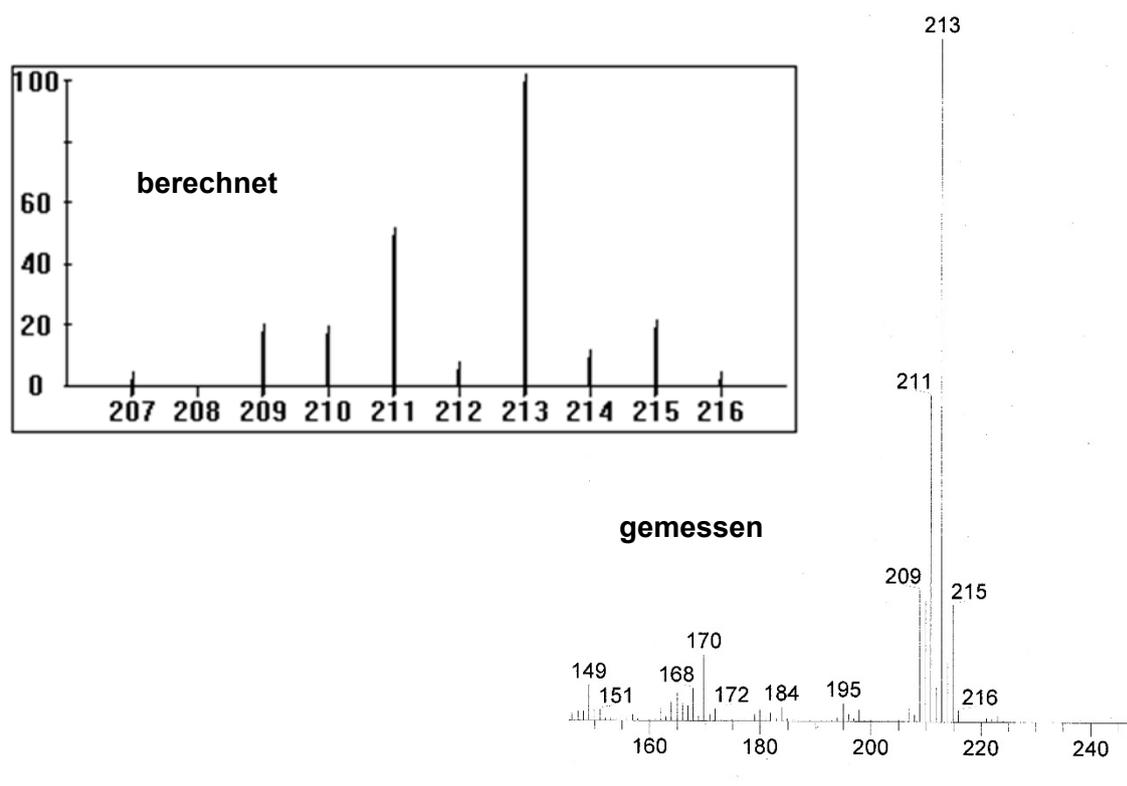


Abbildung 4.94: Darstellung des berechneten und gemessenen Isotopenmusters für Verbindung 4.84.

Im Rahmen der Arbeit ist es gelungen sowohl Kristalle der Thioharnstoff-Verbindung **4.83**, als auch vom Selenharnstoff-Derivat **4.84** zu erhalten. Beide Kristallsorten wurden durch langsames Abdampfen von Chloroform generiert. Die einzelnen Molekülstrukturen sind in den Abbildungen 4.95 (Schwefel-Derivat **4.83**) und 4.96 (Selen-Derivat **4.84**) dargestellt. Auswählte Bindungslängen und –winkel der beiden Verbindungen sind in den Tabellen 4.12 und 4.13 zusammengestellt.

Die Kristallstruktur der Thioharnstoff-Verbindung **4.83** ist bereits literaturbekannt.<sup>[157]</sup> Die neu aufgenommenen Daten ermöglichen aber den Erhalt einer Kristallstruktur besserer Qualität.

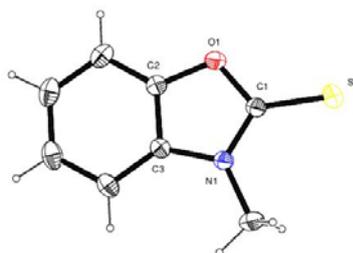
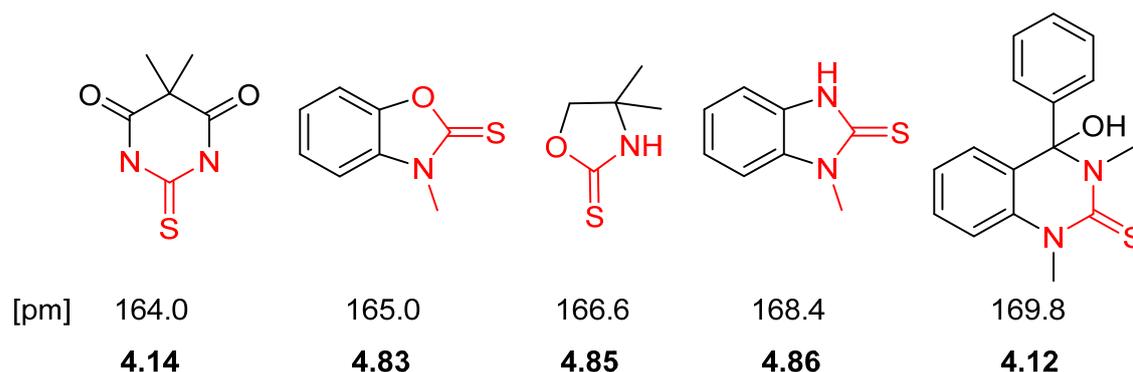


Abbildung 4.95: Molekülstruktur des Schwefel-Derivates **4.83**. Schwingungsellipsoide für 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Die C1-N1-Bindung ist gegenüber der C1-O1-Bindung um 2 pm verkürzt, da der Sauerstoff im Vergleich zum Stickstoff, dem Kohlenstoffatom C1 mehr Elektronendichte entzieht. Durch die eingeführte positive Ladung geht die Differenz beider Bindungslängen gegen null. In einem vergleichbaren Naphtho(1,2-d)(1,3)oxazol<sup>[158]</sup> liegt der Größenunterschied bei über 8 pm. Die neugebildete C1-S1-Bindung beeinflusst dieses Phänomen nicht.

Die C1-S1-Bindung hat eine Länge von 165.01(7) pm und liegt mit dem Benzoxazol-Grundgerüst planar in einer Ebene. Im Vergleich mit Kohlenstoff-Schwefel-Bindungen verschiedener Thioharnstoff-Derivate (s. Abbildung 4.97), weist die hier gezeigte C1-S1-Bindung auf einen mäßig ausgeprägten Doppelbindungscharakter hin. Die bestehende Elektronenarmut führt zu einem verkürzten Schwefel-Kohlenstoff-Abstand.

Ähnliche Ergebnisse zeigen die Strukturdaten der Verbindungen **4.14**<sup>[120]</sup> und **4.85**<sup>[159]</sup>. Im Gegensatz dazu ist bei der elektronenreichen Verbindung **4.12** die Kohlenstoff-Schwefel-Bindung fast 5 pm länger.



**Abbildung 4.96:** Literaturbekannte Thioharnstoff-Derivate und ihre C-S-Bindungslängen.<sup>[120],[159],[160]</sup>

Der N1-C1-O1-Bindungswinkel des Derivates **4.83** mit 108.63(6) ° ist minimal vergrößert im Vergleich zum der N1-C1-N2-Bindungswinkel (106.6(1) °) des Harnstoffes **4.86**. Somit ist ein schwacher Einfluss des eingeführten Sauerstoffatoms zu beobachten.

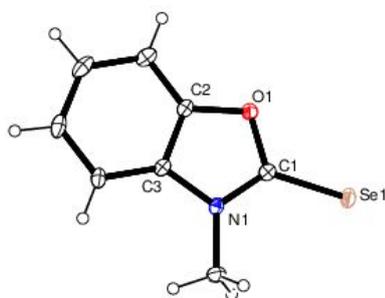
**Tabelle 4.12:** Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] in Verbindung **4.83**.

C1-S1	165.01(7)	C1-N1-C3	109.39(5)
C1-N1	134.79(8)	C1-N1-O1	108.63(6)
C1-O1	136.79(8)	C1-S1-N1	128.85(5)
C2-O1	137.96(8)	C1-N1- <u>C</u> H <sub>3</sub>	124.26(6)
C3-N1	139.29(8)	C1-O1-S1	122.55(5)
N1- <u>C</u> H <sub>3</sub>	145.40(9)		

Verbindung **4.89** ist planar. (s. Abbildung 4.98). Die C1-N1-Bindung (133.2(4) pm) ist 2 pm kürzer als die C1-O1-Bindung (135.8(4) pm). Es zeigt sich die gleiche Anomalie, wie beim Thioharnstoff-Derivat **4.83**

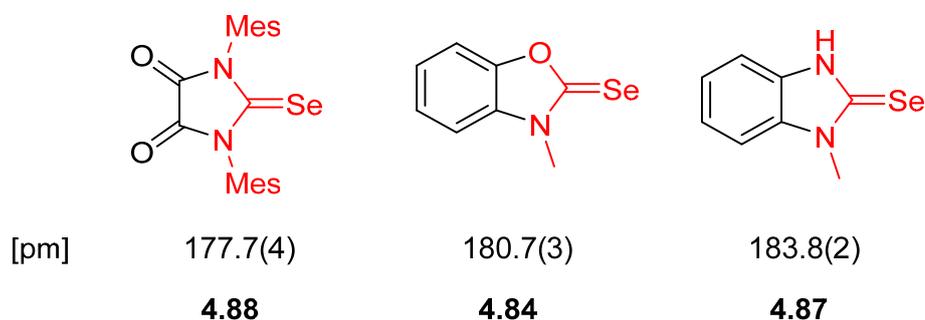
Der N1-C1-O1-Bindungswinkel der Verbindung **4.84** beschreibt mit  $109.0(3)^\circ$  einen idealen Tetraederwinkel. Im Gegensatz dazu ist der Carben-Bindungswinkel des entsprechenden 1-Methyl-benzimidazol-2-selen **4.87** <sup>[161]</sup> mit  $107.2(1)^\circ$  nur ein annähernder Tetraederwinkel. Auch in dieser Struktur wird ein schwacher Einfluss des eingeführten Sauerstoffatoms auf die Carben-Einheit deutlich.

Die C1-Se1-Bindung hat eine Länge von 180.7(3) pm. Die entsprechende Kohlenstoff-Selen-Bindung des Selen-Derivates **4.88**<sup>[161]</sup> ist mit 183.8(2) pm 3 pm länger.



**Abbildung 4.97:** Molekülstruktur des Selen-Derivates **4.84**. Schwingungsellipsoide für 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Bei der Gegenüberstellung der Selenoharnstoffe **4.89**, **4.91** und **4.92** ein kann folgender Trend beobachtet werden. Je größer die Elektronenarmut, desto kürzer ist die Kohlenstoff-Selen-Bindung (vgl. Abbildung 4.98). und desto ausgeprägter der Doppelbindungscharakter der Bindung.



**Abbildung 4.98:** Literaturbekannte Selenoharnstoff-Derivate und ihre C-Se-Bindungslängen im Vergleich mit Verbindung **4.89**.<sup>[77],[161]</sup>

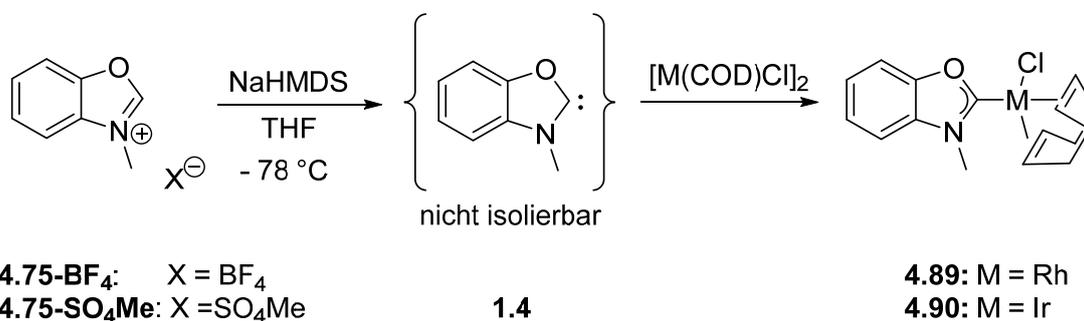
So hat das  $\pi$ -acide Diamido-NHC **4.88**<sup>[77]</sup> einen bedeutend kleineren Selen-Kohlenstoff Abstand als eine Vielzahl anderer Selenoharnstoffe (182 -184 pm).<sup>[89]</sup>

**Tabelle 4.13: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] in Verbindung 4.84.**

C1-Se1	180.7(3)	C1-N1-C3	109.7(3)
C1-N1	133.2(4)	C1-N1-O1	109.0(3)
C1-O1	135.8(4)	C1-Se1-N1	128.5(3)
C2-O1	137.6(4)	C1-N1- <u>C</u> H <sub>3</sub>	125.0(3)
C3-N1	140.1(4)	C1-O1-Se1	122.5(5)
N1- <u>C</u> H <sub>3</sub>	145.7(4)		

## II. Metallkomplexe von 3-Methylbenzoxazol-2-ylidenen

Darüber hinaus war es möglich das *in situ* generierte Carben **1.4** an [M(COD)Cl]-Fragmente (M = Rh, Ir) zu koordinieren. Dabei konnten die NHC-Übergangsmetall-Komplexe **4.89** und **4.90** in mäßigen bis guten Ausbeuten erhalten werden. Die Syntheseroute ist in Abbildung 4.99 graphisch dargestellt.



**Abbildung 4.99: Deprotonierung und Komplexierung von [M(COD)Cl]-Fragmenten (M =Rh, Ir) an die Carbenvorläufer 4.75.**

Für die Herstellung der NHC-Übergangsmetall-Komplexe **4.89** und **4.90** wurde der Benzoxazol-basierte NHC-Vorläufer **4.75** mit [Rh(COD)Cl] bzw. [Ir(COD)Cl]-Fragmenten in THF suspendiert und in der Kälte (-78 °C) mit einer Lösung von NaHMDS in THF versetzt. Dabei wurden die NHC-Precursoren **4.75** deprotoniert und das *in situ* entstandene Carben, konnte mit den vorgelegten Metallfragmenten koordinieren. Die Rohprodukte wurden säulenchromatographisch über Silica gereinigt. Als Eluent diente Dichlormethan. Den Rh-NHC-Komplex **4.89** erhielt man in 60 %iger Ausbeute. Bei dem analogen Ir-NHC-Komplex **4.80** lag die Ausbeute nur bei 50 %. Eine Erhöhung der Ausbeute durch veränderte Reaktionsbedingungen lieferte keinen Erfolg. Zudem zeigen beide Komplexe **4.89** und **4.90** eine erhöhte Löslichkeit in den unpolaren Lösungsmitteln wie *n*-Hexan und Diethylether.

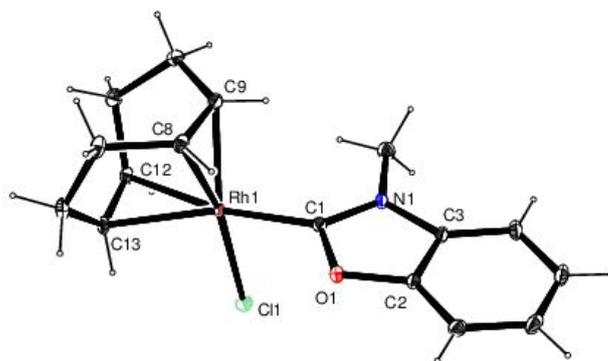
Durch die aufgenommenen  $^1\text{H}$ -NMR und  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren kann eine erfolgreiche Synthese der NHC-Übergangsmetallkomplexe **4.89** und **4.90** bestätigt werden. Ein Indiz dafür ist das Verschwinden des tieffeldverschobenen aciden Carben-Protons im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum, bei gleichzeitiger Verschiebung des Carbenkohlenstoffatoms im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zu sehr tiefem Feld.

Das Signal des Carbenkohlenstoffatoms liegt für den Rh-NHC-Komplex **4.89** bei 214 ppm, für den Ir-NHC-Komplex **4.90** bei 208 ppm. Des Weiteren zeigt das  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des Rh-NHC-Komplex **4.89** eine deutliche  $^1J_{\text{Rh-C}}$ -Kopplung des Carbenkohlenstoffs mit dem Rhodiumatom von 60 Hz.

Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des Ir-NHC-Komplexes **4.90** lassen sich für die Aryl-Protonen drei Multipletts zwischen 7.45 und 7.23 ppm beobachten. Den CH-Protonen des Cyclooctadien-Liganden können den breiten Singulettts bei 4.90 und 3.24 ppm zugeordnet werden. Die entsprechenden  $\text{CH}_2$ -Protonen des Liganden bewirken drei Multipletts bei einer chemischen Verschiebung von 2.26, 1.86 und 1.73 ppm. Die vorhandene Methylgruppe des Komplexes **4.90** zeigt ein Singulett bei 4.12 ppm mit einem Integral von 3.

Für den entsprechenden Rh-NHC-Komplex **4.89** können ähnliche Signallagen und Integralverhältnisse beobachtet werden. Einzig die  $\text{CH}_2$ -Protonen des COD-Liganden zeigen bei Verbindung **4.89** nur 2 Multipletts bei 2.43 und 2.00 ppm.

In diesem Zusammenhang konnten durch langsames Abdampfen einer Chloroform-Lösung, gelbe Kristalle des Rh-NHC-Komplexes **4.89** erhalten werden. Die Kristallstruktur ist in Abbildung 4.101 dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 4.14 zusammengestellt.



**Abbildung 4.100: Molekülstruktur des Rh-Komplexes 4.89. Schwingungsellipsoide für 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.**

Der 3-Methylbenzoxazol Ligand liegt planar in einer Ebene und steht annähernd orthogonal zur verzerrt quadratisch planaren Koordinationsebene am Rhodiumatom. Der Abstand

zwischen dem Carbenkohlenstoffatom C1 und dem Rhodiumatom Rh1 beträgt 199.14(17) pm und ist nahezu identisch mit dem verwandten Rh-N,O-Heterocyclischen-Komplex **4.81** von *Bellemin-Laponnaz*.<sup>[106]</sup> Dagegen kann eine Verkürzung von 2 pm beim Vergleich der Rh1-C1-Bindung im hier dargestellten Komplex **4.89** mit der Rh1-C1-Bindung eines vergleichbaren Rh-1,3-Dimethylbenzimidazolium-Komplex **4.91** beobachtet werden<sup>[162]</sup>. Ausgehend von der verkürzten Rh1-C1-Bindung ist anzunehmen, dass der Benzoxazol-basierte Ligand im Komplex **4.89** eine stärkere  $\pi$ -Lewis-Acidität aufweist, als der Benzimidazol-Ligand in Komplex **4.91**. Auch die anderen relevanten Bindungen bekräftigen die Annahme. Die Verringerung des Abstandes ist auch auf die Elektronenarmut des Benzoxazol-Liganden zurückzuführen.

*Ganter et al.*<sup>[77]</sup> und *Bielawski et al.*<sup>[111]</sup> konnten eine Änderung der entscheidenden Bindungslängen bei steigender Fähigkeit des NHC-Liganden zur  $\pi$ -Rückbindung an verschiedenen Verbindungen zeigen. Beispielsweise weist das sehr elektronenarme Diamido-Carben **4.29** in seinem Rh-Komplex einen sehr kleinen Rh-Carbenkohlenstoff-Abstand von 194.2 pm auf.

Bei den Bindungslängen des COD-Liganden ist zudem eine größere Distanz bei denen trans zum Carbenkohlenstoff stehenden Rh1-C8- und Rh1-C9-Bindungen im Vergleich zu den trans zum Chloridatom stehenden Rh1-C12 und Rh1-C13 zu sehen. Diese Unterschiede spiegeln einen ausgeprägten trans-Effekt des Carbenliganden wieder, der auch bei den zuvor genannten literaturbekannten Komplexen<sup>[106],[162]</sup> zu beobachten ist.

**Tabelle 4.14: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] in Verbindung 4.89.**

C1-Rh1	199.14(17)	C1-N1-C3	110.29(15)
C1-N1	134.2(2)	C1-N1-O1	107.77(14)
C1-O1	136.5(2)	C1-Rh1-N1	129.25(13)
C2-O1	139.2(2)	C1-N1-C $\underline{H}_3$	125.24(15)
C3-N1	140.0(2)	C1-O1-Rh1	122.24(15)
N1-C $\underline{H}_3$	145.2(2)	C1-Rh1-Cl1	86.09(5)
Rh1-Cl1	237.68(5)		
Rh1-C8	213.02(18)		
Rh1-C9	211.47(17)		
Rh1-C12	222.44(17)		
Rh1-C13	220,06(17)		

Die C1-N1- bzw. die C1-O1-Bindung liegen im gleichen Größenbereich, wie die entsprechenden Bindungen in den Harnstoff-Derivaten **4.83** und **4.84**. Gleichzeitig ist der C1-N1-

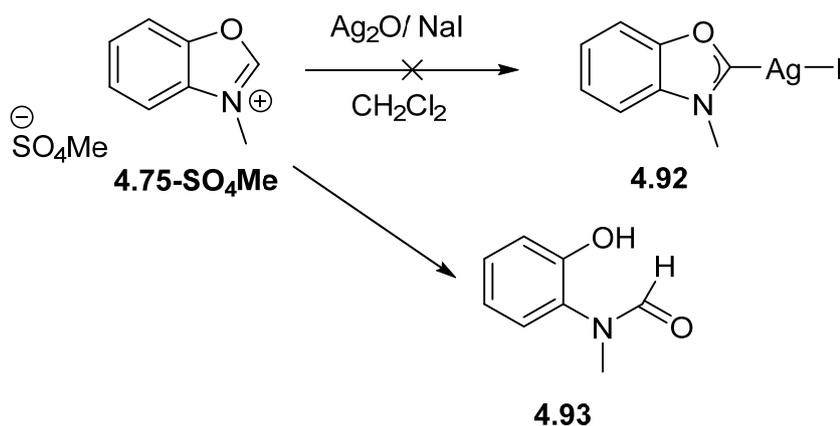
O1-Bindungswinkel mit  $107.77(14)^\circ$  ähnlich groß, wie bei vergleichbaren Rh-1,3-Dimethylbenzimidazolium-Komplexen **4.91**.<sup>[162]</sup>

#### 4.6.2.3 Weitere Reaktivitätsstudien funktionalisierter Benzoxazol-2-ylidene

Sowohl die erfolgreiche Synthese der Rh- und Ir-NHC-Komplexe **4.89** und **4.90**, als auch die literaturbekannte Darstellung des Cu-NHC-Komplexes ausgehend von Verbindung **4.80**<sup>[106]</sup>, führten zur Synthese eines möglichen Silber-NHC-Komplexes **4.92**. *Bellemin-Laponnaz* erhielt bei der Umsetzung seines NHC-Precursors mit einem halben Äquivalent Silberoxid nur ein nicht definierbares Produktgemisch.<sup>[106]</sup> Unter spezifischeren Reaktionsbedingungen wurde in Rahmen dieser Arbeit die Reaktion wiederholt.

Der NHC-Vorläufer **4.75-SO<sub>4</sub>Me** wurde dazu mit 0.5 Äquivalenten Silberoxid und einem großen Überschuss an Natriumiodid in Gegenwart von Molsieb (3 Å) in Dichlormethan suspendiert. Die Reaktionslösung wurde 40 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend aufgearbeitet (vgl. Abbildung 4.102).

Die dazugehörigen <sup>1</sup>H-NMR und <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektren zeigen keine Hinweise auf eine erfolgreiche Synthese des NHC-Silberkomplexes **4.92**. Dagegen sind zwei dem Kation **4.75-SO<sub>4</sub>Me** nicht entsprechende Signalsätze zu beobachten, die im Verhältnis 1:5 zu einander vorliegen. Das anteilig größere Produkt wird durch folgende Signale beschrieben: Im tiefen Feld bei 8.33 und 8.09 ppm liegen zwei Singulets vor. Danach folgen drei Multipletts bei einer chemischen Verschiebung von 7.13 bis 6.82 ppm. Im hohen Feld befindet sich noch ein Singulett bei 3.17 ppm.



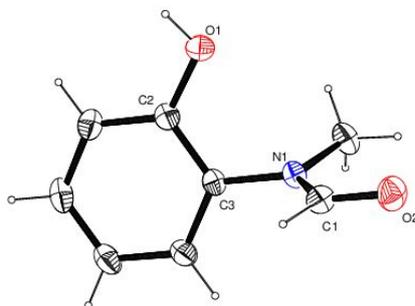
**Abbildung 4.101: Umsetzung von 4.75-SO<sub>4</sub>Me mit Silber(I)oxid; Erhalt des Hydrolyseproduktes 4.93.**

Im Zuge der analytischen Untersuchungen konnten durch langsames Verdampfen einer Chloroform-Lösung Kristalle, der in Abbildung 4.101 beschriebenen Reaktion, erhalten werden. Anhand der gemessenen Strukturdaten konnte die in Abbildung 4.102 gezeigte

Kristallstruktur berechnet werden. Wie bereits angenommen, handelt es sich nicht um den Silber-Komplex **4.92**, sondern um das Hydrolyseprodukt **4.93** des NHC-Vorläufers **4.75-SO<sub>4</sub>Me**.

Die oben beschriebenen Signallagen können den einzelnen Protonen der gefundenen Molekülstruktur (s. Abbildung 4.102) zugeordnet werden. So steht das Singulett bei 8.33 ppm beispielsweise für das Proton der Aldehyd-Gruppe. Das zweite Produkt konnte nicht näher definiert werden.

Wird einer der drei NHC-Vorläufer **4.75-BF<sub>4</sub>**, **4.75-SO<sub>4</sub>Me** oder **4.75-I** in Wasser über mehrere Stunden hinweg gerührt, so kann man die Bildung des Hydrolyseproduktes **4.93** beobachten.



**Abbildung 4.102: Molekülstruktur von Verbindung 4.93. Schwingungsellipsoide für 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.**

Für die in Abbildung 4.102 abgebildete Molekülstruktur der Verbindung **4.93** sind ausgewählte Bindungslängen und –winkel in Tabelle 4.15 zusammengefasst.

**Tabelle 4.15: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] in Verbindung 4.97.**

C1-N1	133.44(14)	C1-N1-O2	124.77(10)
C1-O2	123.96(14)	N1-C1- <u>C</u> H <sub>3</sub>	121.81(10)
C2-C3	140.09(16)	C1-N1-C3	119.45(9)
C2-O1	135.64(14)	C2-O1-C3	117.52(10)
C3-N1	143.55(14)		
N1- <u>C</u> H <sub>3</sub>	146.25(14)		

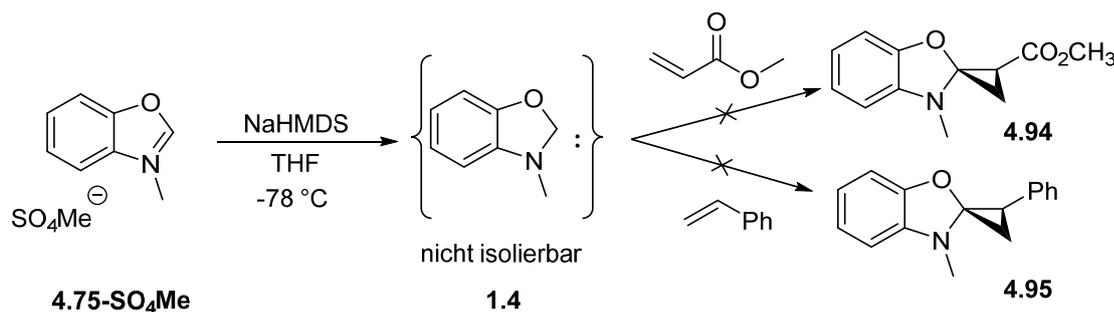
Der Phenol-Ring der Verbindung **4.93** liegt planar in einer Ebene und steht orthogonal zur verzerrt quadratisch planaren Koordinationsebene am Stickstoffatom.

Sowohl die C1-O1-Bindungslänge mit 135.64(14) pm, als auch die O1-H-Bindung mit 85.6(19) pm sind in etwa gleich groß, wie die entsprechenden Bindungen im unsubstituiert-

ten Phenol.<sup>[163]</sup> Für die Bindungslängen der N-Methyl-formamid-Gruppe zeigt sich im Vergleich mit der gleichen Gruppe im N-Methyl-N-phenylformamid<sup>[164]</sup> eine Verlängerung der N1-CH<sub>3</sub>- (146.25(14) pm) und der C1-O2-Bindung (123.96(14) pm) um 2 bzw. 4 pm. Auch der C1-N1-O2-Bindungswinkel ist gegenüber der Literaturverbindung<sup>[164]</sup> leicht gestreckt. Die gefundenen Differenzen können auf den positiven mesomeren und den negativen induktiven Effekt der ortho-ständigen OH-Gruppe zurückgeführt werden.

Die in Kapitel 4.6.2.2 aufgeführten Ergebnisse der Komplexierungs- und Abfangreaktionen weisen eine eindeutige Reaktivität des Carben **1.4** nach. Zur Einschätzung der Reaktivität wurde der NHC-Vorläufer **4.75-SO<sub>4</sub>Me** mit verschiedenen Olefinen umgesetzt, um die entsprechenden Cyclopropanierungsprodukte zu erhalten. Styrol und Methacrylsäuremethylester waren hierbei die verwendeten Olefine (s. Abbildung 4.103).

Keine der beiden Reaktionen zeigte erfolgsversprechende Ergebnisse. Die gewünschten Cyclopropanierungsprodukte **4.94** und **4.95** konnten in den analytischen Untersuchungen nicht beobachtet werden.



**Abbildung 4.103: Cyclopropanierungsreaktionen von Verbindung 4.75-SO<sub>4</sub>Me.**

Neben einer geringen Aktivität der Carbene gegenüber elektronenreichen Olefinen, wie Styrol oder elektronenarmen Olefinen, wie Methacrylsäuremethylester, sind auch andere beeinflussbare Faktoren (z.B.: Reaktionsbedingungen) mögliche Gründe für die fehlgeschlagenen Reaktionen. Eine genauere Eingrenzung der Fehlerquelle konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht erreicht werden.

#### 4.6.2.4 Untersuchung und Vergleich der elektronischen Eigenschaften von substituierten Benzoxazol-Derivaten

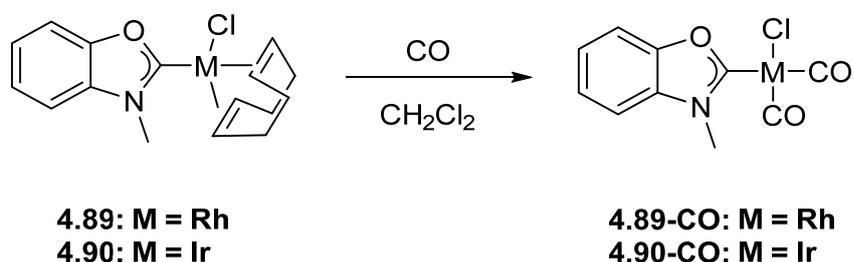
Der zu Anfang vorgeschlagene Vergleich der beiden N,O-Heterocyclischen Carben-Vorläufer **4.74** und **4.75** konnte nicht durchgeführt werden, da Deprotonierungs- und Dimerisierungsversuche des Benzo-[d]1,3-oxazin-4-on-basierten Systems **4.74** (s. Kap. 4.6.1.3)

eine bevorzugte Hydrolysereaktion bestätigen. Dagegen ist es möglich die erhaltenen Ergebnisse des Benzoxazol-basierten NHC-Systems für einen Vergleich mit unterschiedlichen literaturbekannten NHCs (s. Abbildung 4.106 und 4.107) einzusetzen.

Die elektronischen Eigenschaften des Benzoxazol-basierten N,O-Heterocyclischen Carbenes **1.4** wurde mit Hilfe des Tolman Elektronik Parameter (TEP) und der  $^{77}\text{Se}$ -NMR-Spektroskopie ermittelt.

Zur Bestimmung des Tolman Elektronik Parameter (TEP) wurden ausgehend von den NHC-Übergangsmetall-Komplexen **4.89** und **4.90**, durch Begasung mit Kohlenmonoxid, die entsprechenden Dicarbonyl-NHC-Übergangsmetall-Komplexe **4.89-CO** und **4.90-CO** hergestellt. Anschließend wurde von beiden Verbindungen jeweils ein IR-Spektrum aufgenommen.

Für den Dicarbonyl-Rh-NHC-Komplex **4.89-CO** konnten zwei charakteristische CO-Streckschwingungen bei  $2092.86$  und  $2013.77\text{ cm}^{-1}$  beobachtet werden. Der daraus berechnete TEP-Wert für den Komplex **4.89** beträgt  $2063\text{ cm}^{-1}$ . Auch im IR-Spektrum des Dicarbonyl-Ir-NHC-Komplexes **4.90-CO** waren zwei IR-Banden bei  $2079.37$  und  $1997.37\text{ cm}^{-1}$  zu betrachten. Der daraus resultierende TEP-Wert liegt bei  $2064\text{ cm}^{-1}$ .



**Abbildung 4.104: Synthese der Dicarbonyl-NHC-Übergangsmetall-Komplexes 4.93-CO und 4.94-CO.**

Wie bereits in Kapitel 2.5.1 bereits näher beschrieben, können mit Hilfe des TEP-Wertes Aussagen über den  $\sigma$ -Donor und  $\pi$ -Akzeptorcharakter der Verbindungen gemacht werden. Je größer der TEP-Wert, desto schwächer ist das  $\sigma$ -Donorverhalten des NHC-Liganden. Mit einem TEP-Wert von  $2063\text{ cm}^{-1}$  zeigt das NHC **1.4** ein schwaches  $\sigma$ -Donorverhalten und eine deutliche Elektronenarmut. Der Austausch des Heteroatoms vergrößert beispielsweise den TEP-Wert um neun Einheiten im Vergleich zum Benzimidazolium-Carben **4.31** ( $2054\text{ cm}^{-1}$ ).

Wie in Abbildung 4.105 dargestellt, liegt das Benzoxazol-basierte Carben **1.4** beim Vergleich der Elektronenarmut und des  $\sigma$ -Donorverhalten zwischen dem Monoamido- und Diamido Carben **4.96** und **4.29**. Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass der Elektronen-

zug einer einzelnen Carbonylgruppe einen schwächeren Einfluss auf das  $\sigma$ -Donorverhalten und die Elektronenarmut hat, als der Austausch eines Stickstoffatoms gegen ein elektronennegativeres Sauerstoffatom. Die elektronenziehende Wirkung von zwei Carbonylgruppen ist hingegen wieder stärker.

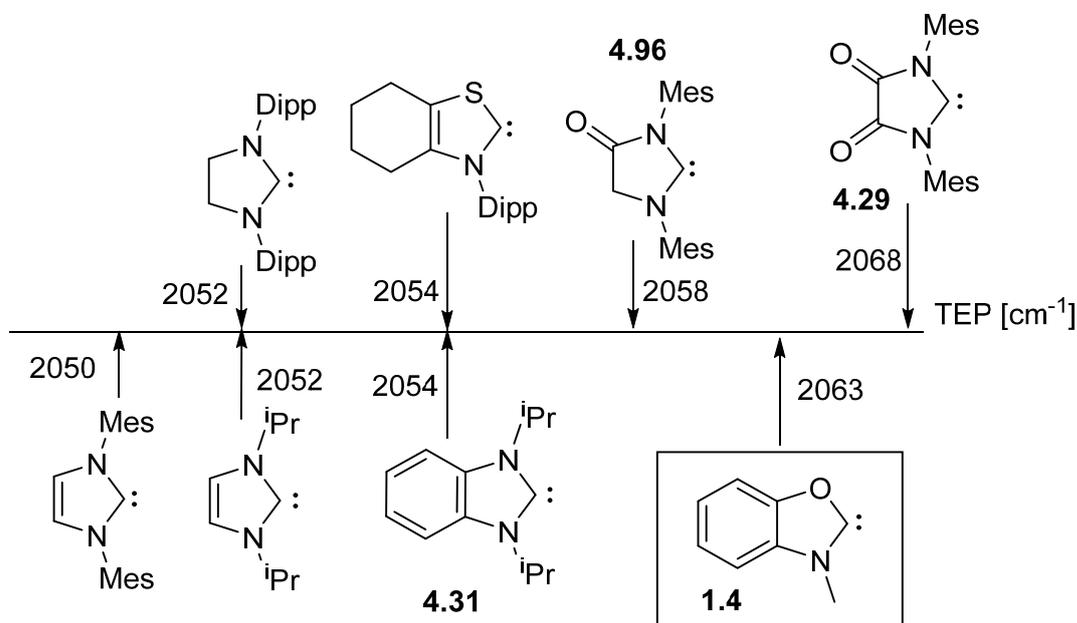
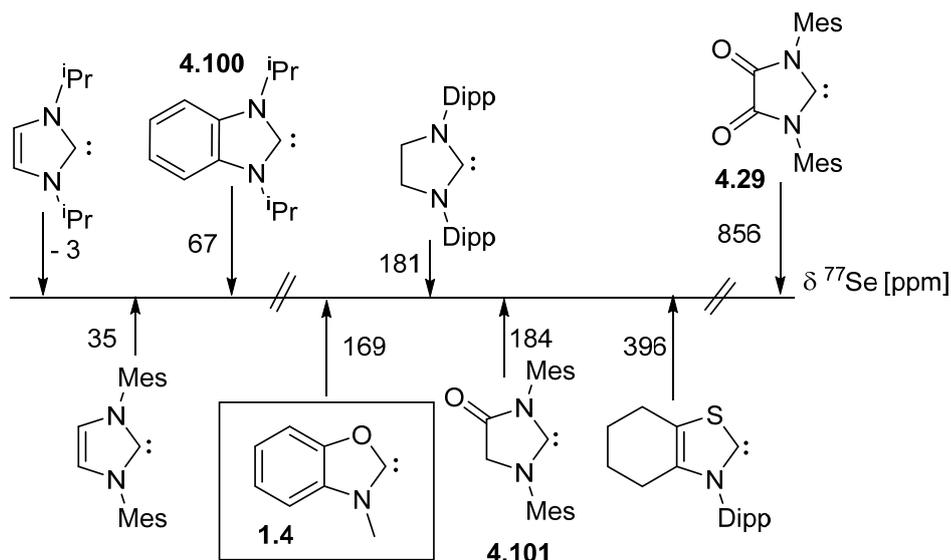


Abbildung 4.105: Vergleich der TEP-Werte verschiedener Carben Systeme.<sup>[89]</sup>

Ausgehend vom TEP-Wert ist es kaum möglich eine empirisch genaue Aussage über den  $\pi$ -Akzeptorcharakter eines Carben-Systems zu erhalten. Dagegen ist die  $^{77}\text{Se}$ -NMR-Spektroskopie eine hervorragende Möglichkeit dazu. Ausgehend von den in Kapitel 2.5.2 beschriebenen Grundlagen, ist die chemische Verschiebung der Selen-Kerne in der  $^{77}\text{Se}$ -NMR-Spektroskopie proportional zum  $\pi$ -Akzeptorverhalten der jeweiligen Carben-Systeme.

Das aufgenommene  $^{77}\text{Se}$ -NMR-Spektrum des Selen-Derivates **4.89** zeigt ein Singulett-Signal bei einer chemischen Verschiebung von 169 ppm. Dabei ist das Signal der Verbindung gegenüber dem externen Standard  $\text{KSeCN}$  (- 329 ppm) weit tieffeldverschoben. Die chemische Verschiebung literaturbekannter Verbindungen können sich dabei über einen Bereich von - 3 bis 856 ppm erstrecken.<sup>[88],[89],[126]</sup>

Einige literaturbekannte Carben-Systeme sind für einen Vergleich in Abbildung 4.107 zusammengestellt.



**Abbildung 4.106: Vergleich der  $^{77}\text{Se}$ -NMR-Verschiebungen verschiedener Carben-Systeme (alle in Aceton- $d_6$  vermessen).<sup>[89]</sup>**

Mit einer chemischen Verschiebung von 169 ppm gehört das Carben-System eher zu den Vertretern mit einem schwachen bis mäßigen  $\pi$ -Akzeptorverhalten. Es zeigt zwar einen ausgeprägteren  $\pi$ -Akzeptorcharakter als das analoge Benzimidazolium-Carben **4.31**, dennoch ist es trotz einer beachtlichen Elektronenarmut nur ein schlechter  $\pi$ -Akzeptor. Im Gegensatz dazu zeigen die beiden Amido-Carbene **4.96** und **4.29** ein verbessertes bis zu hervorragendes  $\pi$ -Akzeptorverhalten. So lässt sich sagen, dass ein elektronenarmes Carben nicht gleichzeitig auch ein hervorragender  $\pi$ -Akzeptor sein muss.

Das Carben-System **1.4** gehört somit zu den elektronenarmen Vertretern seiner Klasse. Es zeigt ein schwaches  $\sigma$ -Donorverhalten, gleichzeitig ist sein  $\pi$ -Akzeptorverhalten aber auch nur schwach bis mäßig ausgeprägt.



## 5 Zusammenfassung

Wie dem Titel der Dissertation zu entnehmen ist, war das übergeordnete Ziel der vorliegenden Arbeit die Synthese, Charakterisierung und Untersuchung neuartiger Chinazolin-basierter *N*-Heterocyclischer Carbene.

Ausgehend von Chinazolin als flexiblen Grundgerüst sollte der Weg für eine erfolgreiche Diquarternisierung der Stickstoffatome zum dikationischen Carben-Vorläufer **4.3** und dessen Chemie gefunden werden (vgl. Kapitel 4.1 bis 4.3). Zudem sollten Erkenntnisse über alternative Rückgrat-modifizierte NHCs gesammelt werden (s. Kapitel 4.5). Des Weiteren sollten die Eigenschaften zwischen einem fünf- und einem sechsgliedrigen N,O-Carben-system untereinander und im Hinblick auf deren verwandte NHC-Analoga, verglichen werden (s. Kapitel 4.6).

Im Zuge der Arbeit konnte so der dikationische NHC-Precursor **4.3** auf Basis des 4-Phenylchinazolin erhalten und charakterisiert werden. Aufgrund der hohen Affinität der 4-Position gegenüber Nucleophilen konnten weitere monokationische NHC-Vorläufer (**4.7**, **4.8** und **4.10**) hergestellt und untersucht werden. Anhand von zahlreichen Deprotonierungsversuchen der NHC-Precursor **4.3**, **4.7** und **4.8** in Gegenwart von verschiedenen Abfangreagenzien konnte gezeigt werden, dass ausschließlich eine erfolgreiche Synthese der Carbene **1.2** und **4.7a** *in situ* möglich war. Eine Isolierung der freien Carbene hingegen war erfolglos.

NMR-spektroskopische und massenspektrometrische Untersuchungen sowie eine Kristallstruktur bestätigen, entgegen den Erwartungen, den Erhalt des neutralen Thioharnstoffes **4.12** bei der Umsetzung des Carbens **1.2** *in situ* mit Schwefel. Die zweite positive Ladung wurde durch die Einführung einer nucleophilen Hydroxygruppe entfernt. Die Synthese eines kationischen NHC-Adduktes **4.11** konnte dagegen nicht erzielt werden. Hingegen war beim Thioharnstoff **4.12** in Gegenwart einer Säure eine Abspaltung der Hydroxygruppe in 4-Position zu beobachten. Der erhaltene kationische Thioharnstoff **4.33** konnte durch eine Behandlung mit Natriumhydroxid wiederum in den neutralen Thioharnstoff **4.12** überführt werden. Die gesammelten Ergebnisse deuten somit daraufhin, dass 1,3-Dimethyl-4-phenyl-chinazolin-bistriflat **4.3** und seine Derivate potenzielle NHC-Liganden für schaltbare Carbene sind.

Beim Nachweis über die Existenz des *in situ* hergestellten Carbens **4.7a** mit Hauptgruppenelementen und Übergangsmetallen, konnten die Thio- bzw. Selenoharnstoffe **4.25** und **4.26**, sowie der Rh-NHC-Komplex bzw. Ir-NHC-Komplex **4.27** und **4.28** synthetisiert und charakterisiert werden (vgl. Abbildung 5.1).

Bei der Untersuchung der elektronischen Eigenschaften mit Hilfe der IR-Spektroskopie konnte der Elektronenreichtum des NHC **4.7a** und für den dazugehörigen Carben-Kohlenstoff einen mäßigen  $\sigma$ -Donorcharakter ermittelt werden. Mit einem TEP-Wert von  $2054\text{ cm}^{-1}$  kann das NHC **4.7a** in die Reihe der elektronenreichen Carbene wie beispielsweise das 1,3-Diisopropylbenzimidazolyliiden **4.31** (vgl. Abbildung 4.36 und 4.105) eingeordnet werden.

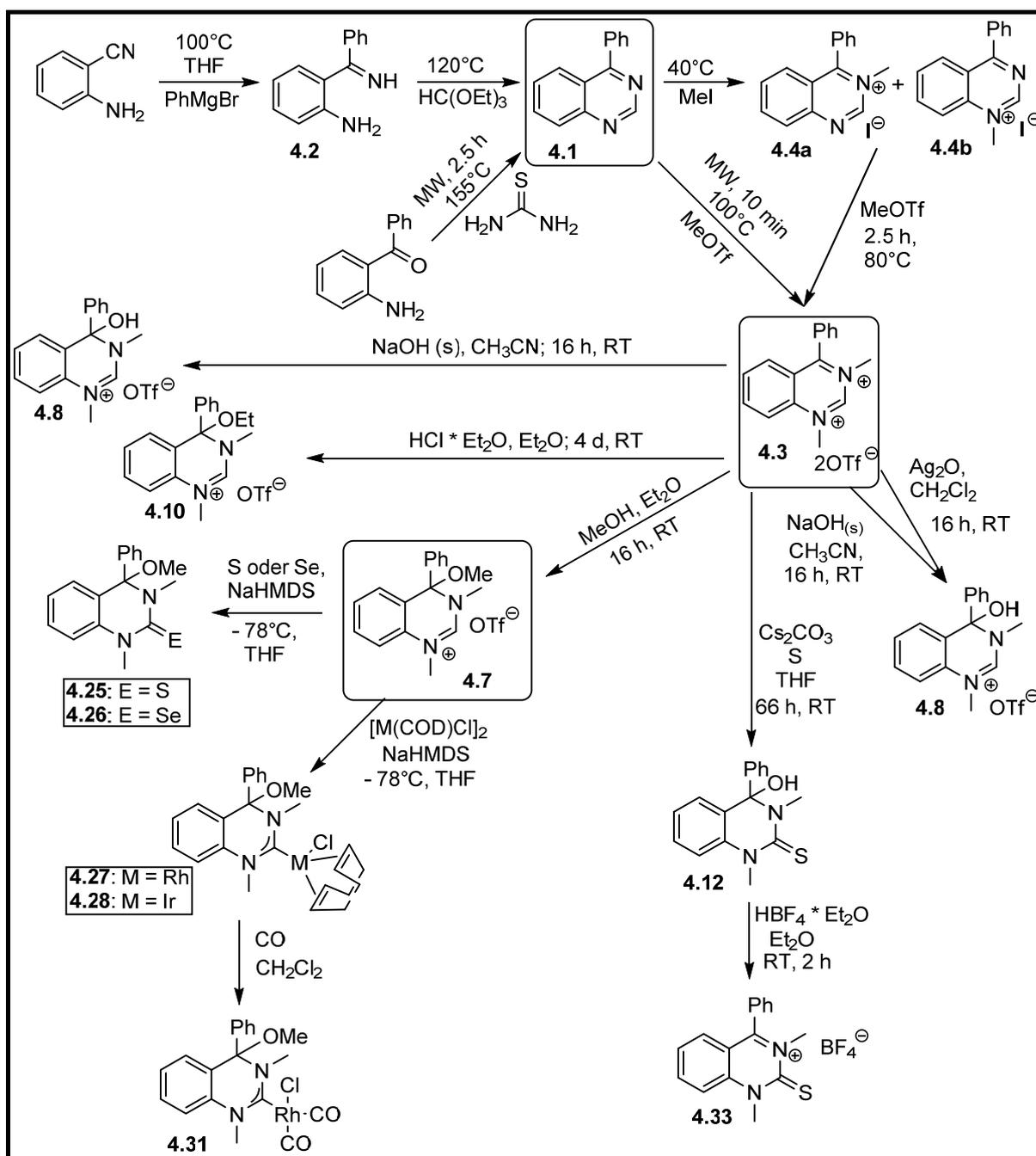


Abbildung 5.1: Syntheseübersicht für das Kapitel 4.1: „Wandelbare NHCs auf Basis des 4-Phenylchinazolins“.

Die Röntgenstrukturanalyse des Selenoharnstoffes **4.26** zeigte zudem einen Carbenkohlenstoff-Selen Abstand von 185.1(4) pm, der im Rahmen von literaturbekannten elektro-nenreichen Selenoharnstoffen liegt.<sup>[89]</sup>

Der reine  $\pi$ -Akzeptorcharakter des NHC-Systems konnte mit Hilfe der von C. Ganter *et al* entwickelten Methode über die <sup>77</sup>Se-NMR-Spektroskopie ermittelt werden. Als Grundlage gilt die Proportionalität der Selen-Kerne in der <sup>77</sup>Se-NMR-Spektroskopie zum  $\pi$ -Akzeptorcharakter des jeweiligen Carben-Systems.<sup>[88],[89]</sup> Mit einer chemischen Verschiebung von 361 ppm in der <sup>77</sup>Se-NMR-Spektroskopie liegt das NHC-System **4.7** auf der Gesamtskala (- 22 bis 856 ppm) im Mittelfeld. Es kann ihm ein mäßig starker  $\pi$ -Akzeptorcharakter zugeschrieben werden. Trotz eines beachtlichen Elektronenreichtums ist eine erhöhte  $\pi$ -Acidität des Carbenkohlenstoffatoms und somit ein signifikant höherer  $\pi$ -Rückbindungsanteil zu beobachten.

Im Gegensatz dazu ist eine Darstellung des Carbens **4.8a** *in situ* aufgrund einer bevorzugten Konkurrenzreaktion zum Alkoholat-Anion nicht möglich.

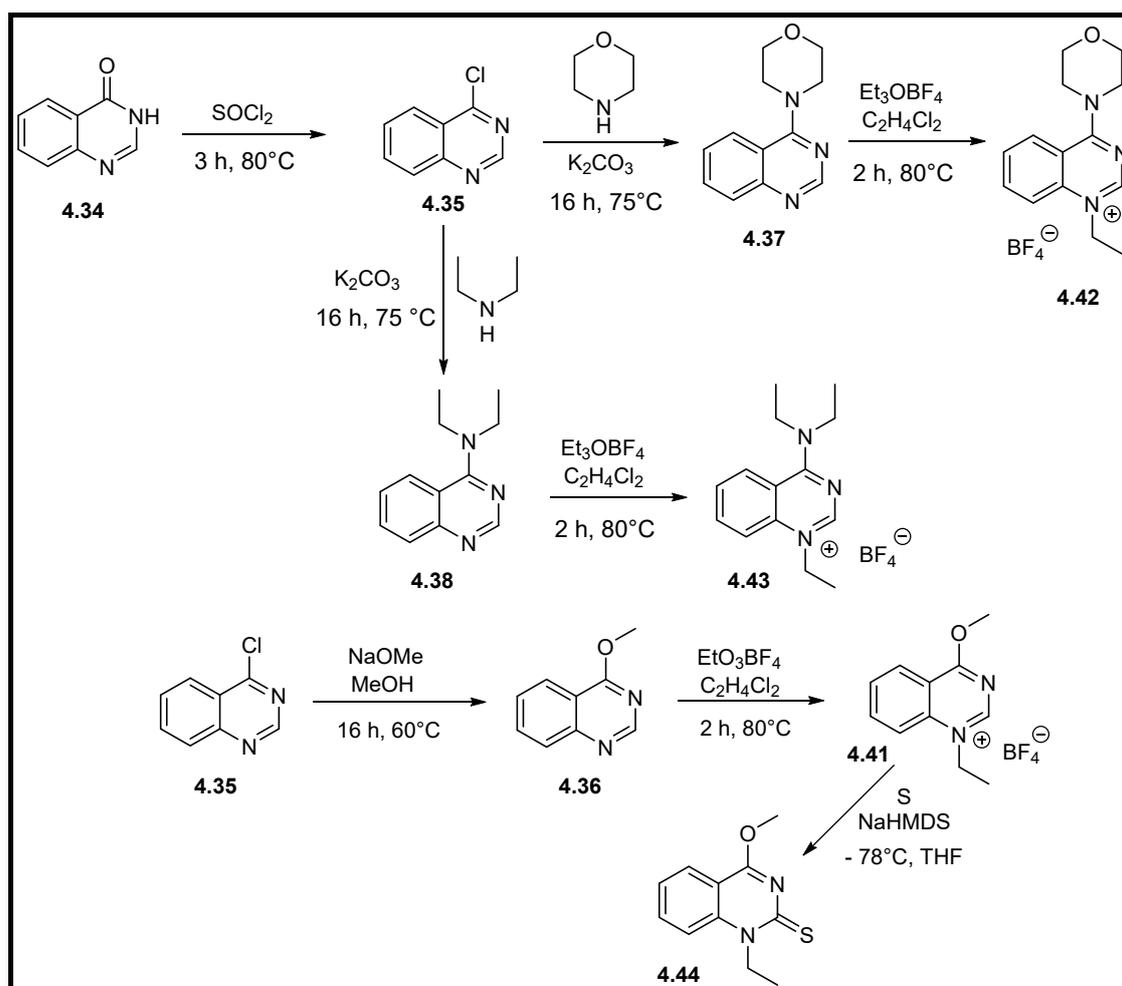


Abbildung 5.2: Syntheseübersicht für das Kapitel 4.2 & 4.3: „4-Chlorchinazolin als Grundbaustein für verschiedene Carben-Grundgerüste“ und „Neuartige Imin-Amin-basierte N-Heterocyclische Carbene“.

4-Chlorchinazolin **4.35** mit seiner leicht austauschbaren Halogengruppe ist eine hervorragende Ausgangssubstanz für unterschiedlich substituierte Chinazolin-basierte Carben-Grundgerüste, die sich für eine mögliche Diquarternisierung zu dikationischen Carben-Precursoren eignen. Analog zur literaturbekannten Methode von *Curphey*<sup>[25]</sup> sollten 4-Methoxychinazolin **4.36**, 4-Morpholinochinazolin **4.37** und 4-Diethylaminochinazolin **4.38** zu ihren entsprechenden dikationischen Verbindungen umgesetzt werden. NMR-spektroskopische Untersuchungen und Röntgenstrukturanalysen zeigen die Synthese der neuartigen monokationischen Imin-Amin-basierten Carbenvorläufer **4.41**, **4.42** und **4.43**. Der Carbenkohlenstoff wird in diesen Fällen sowohl von einer Amino-, als auch von einer Imin-Gruppe flankiert. Ausgehend von dieser Konstellation wurden erste Versuche zur Darstellung von Imin-Amin-basierten NHCs, am Beispiel des 1-Ethyl-4-methoxychinazolin tetrafluoroborat **4.41** unternommen.

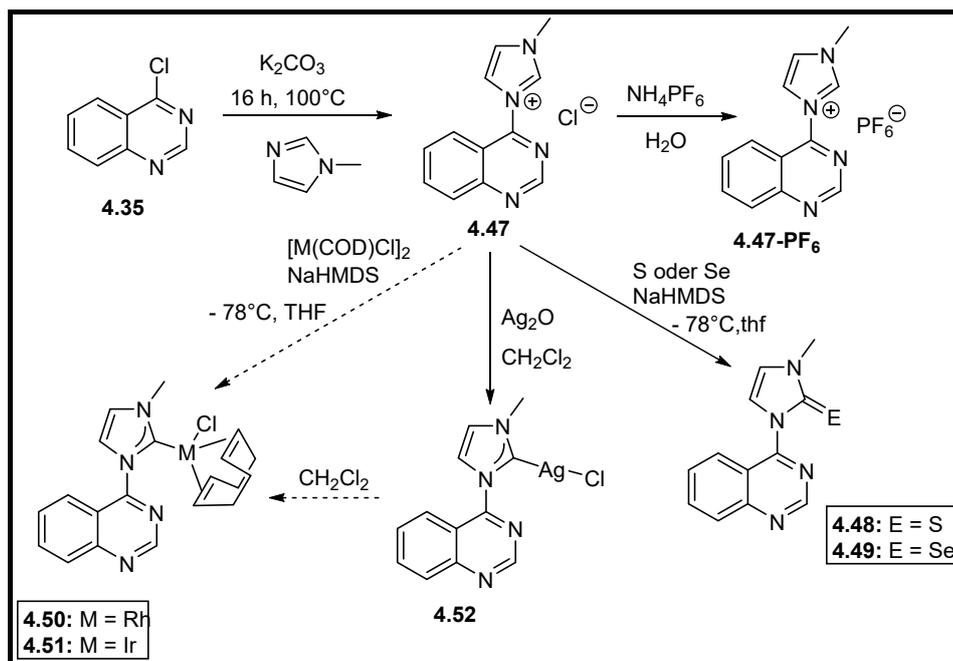
Die Isolierung des freien Carbens **4.41a** war erfolglos, dagegen konnte die Bildung des freien Carbens **4.41a** *in situ* durch Abfangreaktionen mit Schwefel nachgewiesen werden. Entsprechend zum erhaltenen Thioharnstoff **4.44**, sollte auf gleichem Weg der Selenharnstoff **4.45** hergestellt werden. Anhand von NMR-spektroskopischen und massenspektrometrischen Untersuchungen konnte hingegen kein Selenabfang, aber der Verlust der Methoxygruppe beobachtet werden. Es ist anzunehmen, dass der NHC-Vorläufer **4.41** bei dieser Reaktion als kationisches Methylierungsreagenz fungiert.

Im Rahmen der Arbeit konnte der Chinazolin-Grundbaustein auch als sterisch anspruchsvoller Stickstoff-basierter Substituent in einem NHC-System verwendet werden.

Die dazugehörigen NHC-Vorläufer **4.47** und **4.47-PF<sub>6</sub>** konnten erfolgreich synthetisiert und charakterisiert werden. Studien über die Hydrolyseempfindlichkeit der beiden NHC-Vorläufer zeigten, dass Verbindung **4.47-PF<sub>6</sub>** auch über einen längeren Zeitraum hinweg in Wasser stabil ist. Dagegen hydrolysiert Verbindung **4.47** bei gleichen Bedingungen teilweise zu Chinazolin-4(3*H*)-on **4.34** und Methylimidazol.

Darauffolgende Deprotonierungsversuche in Gegenwart verschiedener Reagenzien zeigten die Eignung der Verbindungen als NHC-Precursoren. In diesem Zusammenhang konnten die Harnstoff-Derivate **4.48** und **4.49** in guten Ausbeuten hergestellt werden. Dagegen konnten die entsprechenden Übergangsmetall-NHC-Komplexe **4.50** und **4.51** nur in Form von geringen Spuren erhalten werden. Auch eine Synthese über den erhaltenen Silber-NHC-Komplex **4.52** durch Transmetallierung führte zu keiner Verbesserung.

Mit der <sup>77</sup>Se-NMR-Spektroskopie konnte für das Carben-System **4.47a** ein schwacher  $\pi$ -Akzeptorcharakter ermittelt werden.



**Abbildung 5.3: Syntheseübersicht für das Kapitel 4.4: „NHCs auf Basis der 1-Methyl-3-(chinazolin-4-yl)imidazolium Salze“**

Der ausgeprägte Einfluss von Substituenten im NHC-Rückgrat ist Thema zahlreicher Publikationen. Diese Form der Modifizierung ermöglicht eine Feineinstellung der elektronischen Eigenschaften. In dieser Arbeit sollten zwei Rückgrat-modifizierte NHC-Precursoren auf Basis von Chinazolin-4(3*H*)-on **4.34** dargestellt werden. In beiden Fällen konnten die gewünschten Moleküle **4.56** und **4.57** nicht erhalten werden.

Für das vorgeschlagene Pyrido-Pyrimidin-Derivat **4.56** wurden Pyrido[2,3-*d*]pyrimidin-4(3*H*)-on **4.61** bzw. 3-Methylpyrido[2,3-*d*]pyrimidin-4(3*H*)-on **4.63** unter unterschiedlichen Reaktionsbedingungen mit einer Vielzahl von Alkylierungsreagenzien (vgl. Kap. 4.5.1-4.5.2; Tabelle 4.7) umgesetzt. Man erhielt ausschließlich die kationische Verbindung **4.64** in reiner Form.

Auf dem Weg zum gewünschten Pyrimido-Pyrimidin-Derivat **4.57** sollte ausgehend von 1,3-Dimethyl-4-amino-uracil **4.69** und Ethoxymethylenurethan **4.70** das 4-Pyrimidon **4.68** synthetisiert werden. Man erhielt nachweislich nur das Konstitutionsisomer **4.71**. Nach einer zweistufigen Alkylierung von Verbindung **4.71** mit Dimethylsulfat bzw. Trifluormethansulfonat, konnte das kationische Konstitutionsisomer **4.57a** erhalten werden.

Deprotonierungsversuche der kationischen Verbindungen **4.64** und **4.57a** waren erfolglos. Eine Eignung als NHC-Vorläufer konnte nicht nachgewiesen werden.

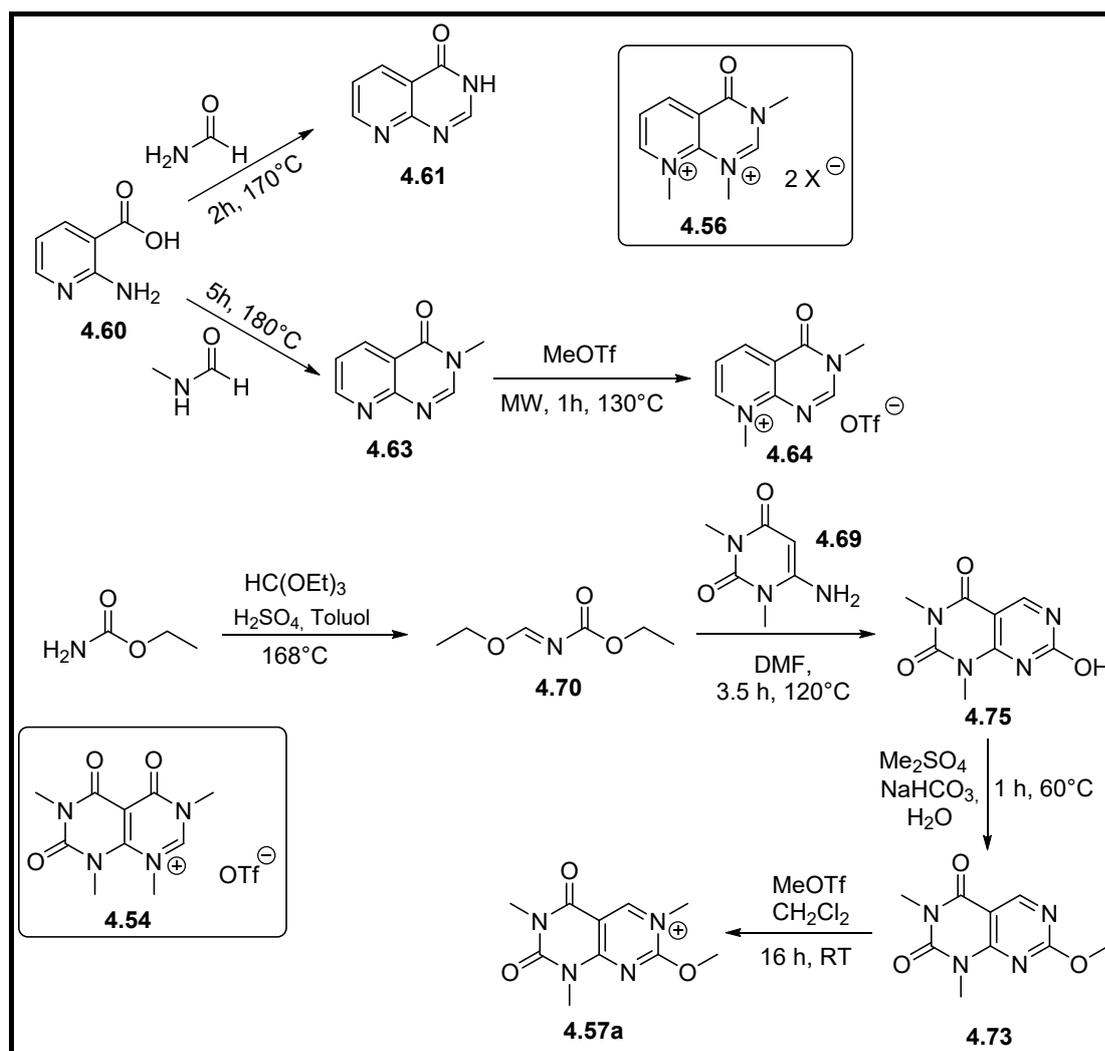


Abbildung 5.4: Syntheseübersicht für das Kapitel 4.5: „Rückgrat-modifizierte NHC-Precursor auf Basis von Chinazolin-4(3H)-on“.

Neben den klassischen *N*-Heterocyclischen Carbenen mit zwei flankierenden Stickstoffatomen werden in der Literatur<sup>[106],[109]</sup> auch *N,O*-Heterocyclische Carbene beschrieben. Für einen Vergleich der *N,O*-Heterocyclischen Carbene mit „klassisch“ gebauten literaturbekannten NHCs (4.58 & 4.75) wurden die kationischen Verbindungen 4.74 und 4.75 (-SO<sub>4</sub>Me, -BF<sub>4</sub>, -I) hergestellt und charakterisiert.

Dimerisierungsversuche zeigten zwar eine Bildung des Carbens 4.74a *in situ*, gleichzeitig aber auch die Bildung des Hydrolyseproduktes 4.83. Weitere Stabilitätsuntersuchungen des NHC-Vorläufers 4.74 bestätigen eine bevorzugte Hydrolyse. Der angestrebte Vergleich konnte daher nicht durchgeführt werden.

Der NHC-Vorläufer 4.75 (-SO<sub>4</sub>Me, -BF<sub>4</sub>, -I) wurde deprotoniert und das *in situ* gebildete Carben 4.75a konnte mit Schwefel und Selen zu dem Thio- bzw. Selenoharnstoff 4.83 und 4.84 umgesetzt werden. Die Existenz des Carbens 4.75a *in situ* konnte auch durch

den Erhalt der Übergangsmetall-NHC-Komplexe (M= Rh, Ir) **4.89** und **4.90** bestätigt werden. In Gegenwart von Wasser und Silberoxid bildet sich das Hydrolyseprodukt **4.93**.

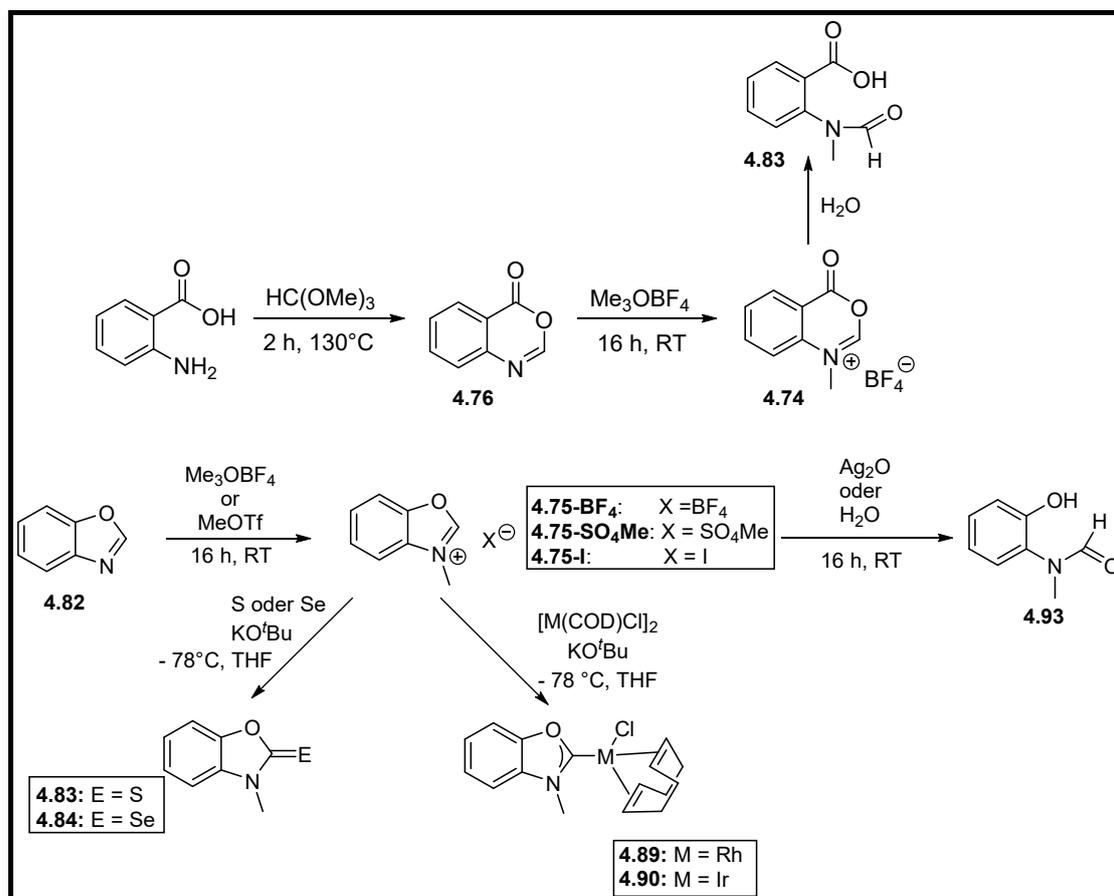


Abbildung 5.5: Syntheseübersicht für das Kapitel 4.6: „N,O-Heterocyclische Carbene auf Basis von Benzo-[d]1,3-oxazin-4-on und Benzoxazol“.

Zur Bestimmung der elektronischen Eigenschaften des Carbens **4.75a**, im Vergleich zum 1,3-Diisopropylbenzimidazolyliiden **4.31**<sup>[89]</sup>, wurden die CO-Streckschwingungen der Dicarbonyl-Übergangsmetall-NHC-Komplexe **4.89-CO** und **4.90-CO** vermessen. Anhand des berechneten TEP-Wertes von  $2063\text{ cm}^{-1}$  lassen sich ein schwacher  $\sigma$ -Donorcharakter und eine ausgeprägte Elektronenarmut feststellen. Durch den Austausch eines Heteroatoms verkleinert sich somit der  $\sigma$ -Donorcharakter signifikant gegenüber der Vergleichsverbindung **4.31**.<sup>[89]</sup>

Die Röntgenstrukturanalyse des Selenoharnstoffes **4.84** und des Rh-NHC-Komplexes **4.89** zeigen eine signifikante Verkürzung des Carbenkohlenstoff-Selen und des Carbenkohlenstoff-Rhodium Abstandes gegenüber vergleichbaren „klassischen“ literaturbekannten Verbindungen.<sup>[161],[162]</sup> Es ist anzunehmen, dass der Ligand im Selenoharnstoff **4.84** und im Komplex **4.89** eine erhöhte  $\pi$ -Lewis-Acidität aufweist. Die Verringerung des Abstandes ist auch ein weiteres Indiz für die Elektronenarmut des Carbens **4.75a**.

Anhand der  $^{77}\text{Se}$ -NMR-Spektroskopie (169 ppm) kann dem NHC **4.75a** ein schwacher bis mäßiger  $\pi$ -Akzeptorcharakter bescheinigt werden.



## 6 Summary

The intention of this work was the synthesis, the characterization and the research of new quinazoline based *N*-heterocyclic carbenes.

Starting with quinazoline, as a flexible scaffold, the way for a successful diquaternisation of the nitrogen atoms to the dicationic carbene precursor **4.3** and its chemistry should be found (cf. chapter 4.1 to 4.3). In addition, alternative backbone modifications should be investigated (s. chapter 4.5). Furthermore, the characteristics of a five- and a six-membered N, O-carbene system should be compared with each other and with regard to their related NHC analogues (s. chapter 4.6).

In the course of the work the dicationic NHC precursor **4.3**, based on 4-phenylquinazoline could be obtained and characterized. Due to the high affinity of the 4-position towards nucleophilic addition, more monocationic NHC precursor (**4.7**, **4.8** and **4.10**) could be prepared and tested. Based on numerous deprotonation experiments of the NHC precursor **4.3**, **4.7** and **4.8** in the presence of various scavenging reagents, it is shown that only a successful synthesis of the carbene **1.2** and **4.7a** *in situ* was possible. An isolation of the free carbene on the other hand was unsuccessful.

NMR-spectroscopic and mass spectrometric experiments, as well as a crystal structure verify, contrary to the expectations that the neutral thiourea **4.12** was obtained in the reaction of the carbene **1.2** *in situ* with sulfur. The second positive charge was removed by introducing a nucleophilic hydroxyl group. In contrast the cationic NHC adduct **4.11** could not be obtained. However in the presence of an acid, an elimination of the hydroxy group in 4-position of the thiourea **4.12** was observed. The resulting cationic thiourea **4.33** could be reconverted to the neutral thiourea **4.12** by treatment with sodium hydroxide. Thus, the collected data suggest that 1,3-dimethyl-4-phenylquinazoline bistriflate **4.3** and its derivatives are potential NHC precursors for switchable carbenes.

As a proof of the existence of the *in situ* generated Carben **4.7a** the thio- or selenourea **4.25** and **4.26**, as well as the Rh-NHC complex or IR-NHC complex **4.27** and **4.28** could be synthesized and characterized (see Figure 5.1).

Examination of the electronic properties using IR revealed a moderate  $\sigma$ -donor strength for the NHC **4.7a**.

With a TEP value of 2054 cm<sup>-1</sup> NHC **4.7a** can be classify into the series of electron-rich carbenes like 1,3-Diisopropylbenzimidazolylidene **4.31** (cf. Figure 4.36 and 4.105). The X-ray structure analysis of selenourea **4.26** also showed a carbene carbon-selenium distance of 185.1(4) pm, which is within the scope of literature known electron-rich selenourea-derivatives.<sup>[89]</sup>

The pure  $\pi$ -acceptor character of the NHC system could be determined using  $^{77}\text{Se}$ -NMR-spectroscopy.

With a chemical shift of 361 ppm in the  $^{77}\text{Se}$ -NMR-spectroscopy, the NHC system **4.7** is characterized as a moderately strong  $\pi$ -acceptor character. Despite a considerable electron wealth an increased  $\pi$  acidity of the carbene carbon atom is observed.

In contrast, deprotonation of precursor **4.8** *in situ* is not possible due to the presence of the OH group.

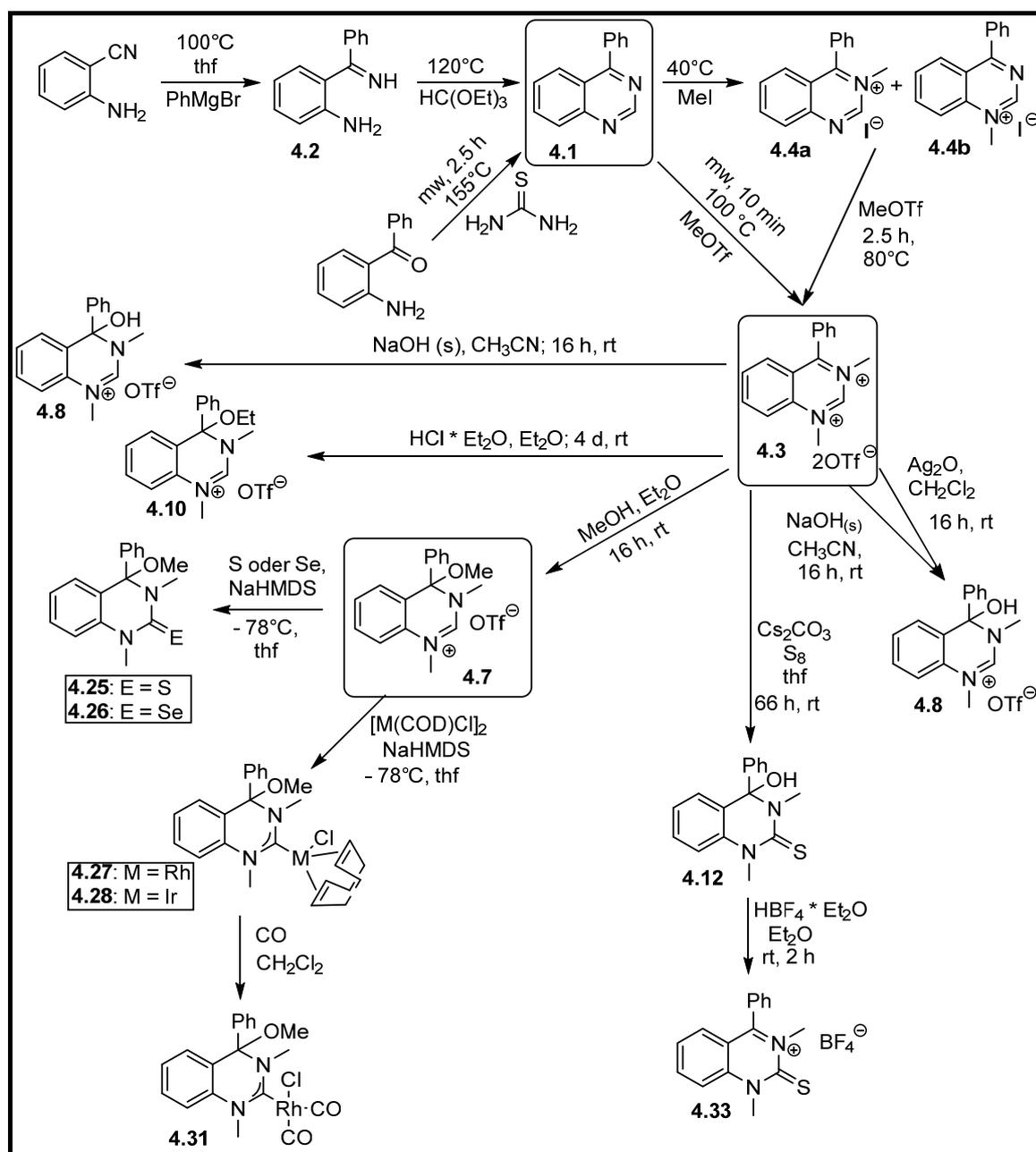


Figure 6.1: synthesis overview of chapter 4.1: "Convertible NHCs based on 4-phenylquinazoline".

4-chloroquinazoline **4.35** with its easily replaceable halogen group is an excellent starting material for differently substituted quinazoline based carbene scaffolds, which are suitable for a possible diquaternisation to dicationic carbene precursors. Analogous to the literature method of *T. Curphey*<sup>[25]</sup> 4-methoxyquinazoline **4.36**, 4-morpholinoquinazoline **4.37** and 4-diethylaminoquinazoline **4.38** should be transferred to their corresponding dicationic compounds. NMR-spectroscopy and X-ray structure analysis show the synthesis of novel monocationic imine-amine based carbene precursor **4.41**, **4.42** and **4.43**. In these cases the carbene carbon is flanked by an amine group, as well as an imine group. Based on this combination first attempts to prepare imine-amine based NHCs, using 1-ethyl-4-methoxyquinazoline tetrafluoroborate **4.41** were undertaken.

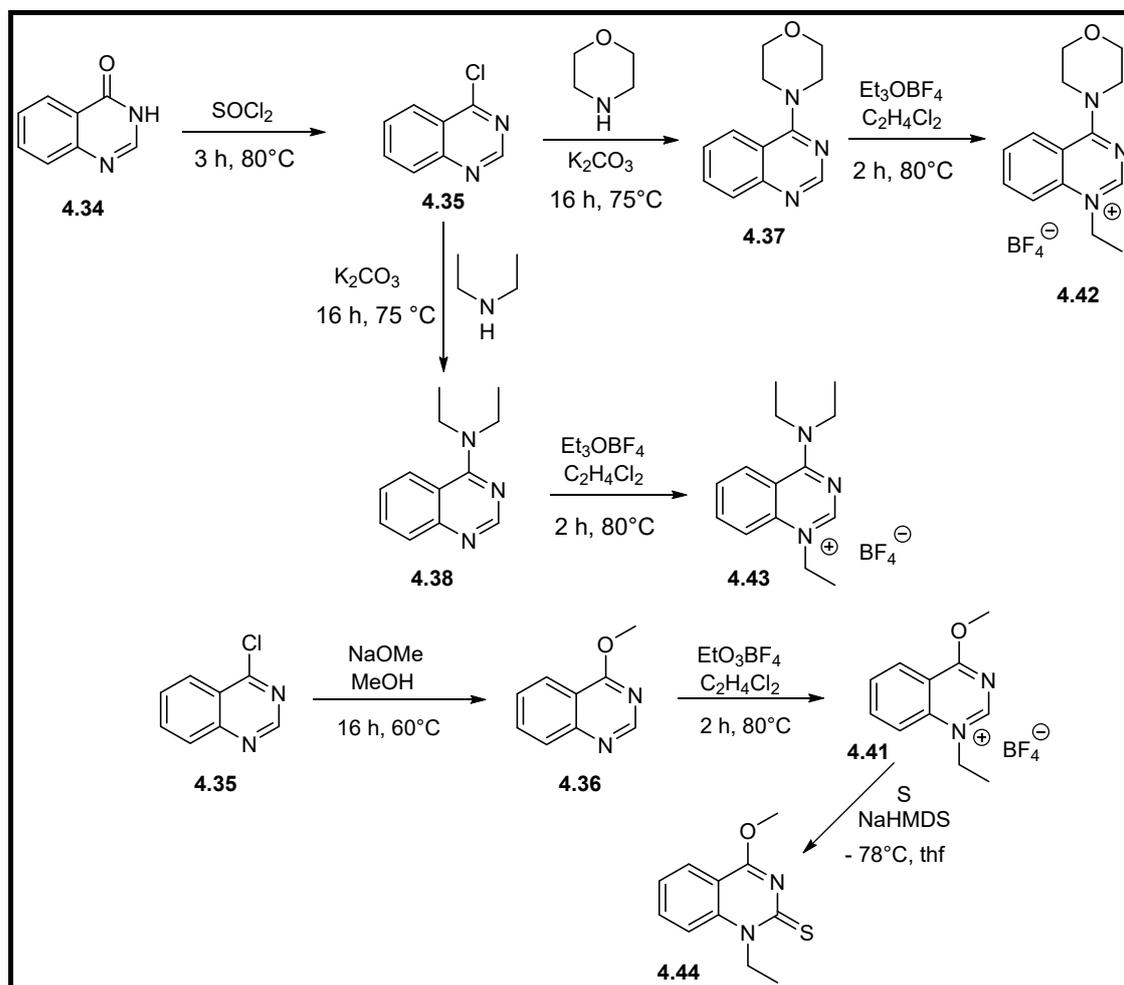


Figure 6.2: synthesis overview of chapter 4.2 & 4.3: “4-Chloroquinazoline as basic building block for different carbene scaffolds” and “Novel imine-amine based N-Hetero cyclic carbenes.”

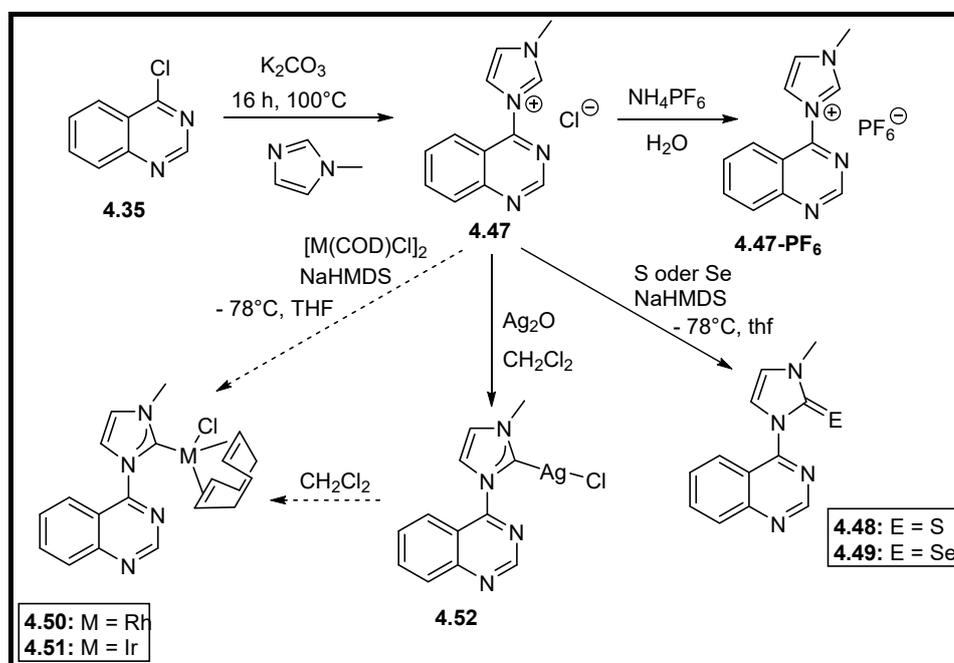
The isolation of the free carbene **4.41a** was unsuccessful. In contrast the formation of the free carbene **4.41a** *in situ* could be demonstrated by trapping it with sulfur. According to the obtained thiourea **4.44**, the selenourea **4.45** should be prepared on the same way. On

the basis of NMR-spectroscopic and mass spectrometric experiments, however no interception with selenium, occurred. Instead, the loss of the Methoxy group could be observed.

In the context of the work, the quinazoline building block could be used as a sterically demanding nitrogen-based substituent in a NHC system.

The corresponding NHC precursor **4.47** and **4.47-PF<sub>6</sub>** were successfully synthesized and characterized. Studies on the hydrolytic sensitivity of the NHC precursor showed, that compound **4.47-PF<sub>6</sub>** is stable in water over an extended period of time. In contrast, compound **4.47** hydrolyzed partially to quinazoline-4(3H)-one **4.34** and methyl imidazole.

Subsequent deprotonation experiments in the presence of various reagents showed the suitability of the compounds as NHC precursors. In this context, the urea-derivatives **4.48** and **4.49** could be prepared in good yields.



**Figure 6.3: synthesis overview of chapter 4.4: “NHCs based on 1-methyl-3-(quinazoline-4-yl)-imidazolium salts.**

In contrast, only trace amounts of the corresponding transition metal-NHC complexes **4.50** and **4.51** could be obtained. Also a synthesis via the silver NHC complex **4.52** by transmetallation did not result in an improvement.

<sup>77</sup>Se-NMR-spectroscopy revealed a weak  $\pi$ -acceptor character for the carbene **4.47a**.

The strong influence of substituents in the NHC backbone is subject of numerous publications. This kind of modification allows a fine adjustment of the electronic properties. In this work two backbone modified NHC-precursor based on quinazoline-4(3H)-one **4.34** should be prepared. However, the desired molecules **4.56** und **4.57** could not be obtained.

For the proposed pyrido-pyrimidine derivative **4.56**, pyrido[2,3-d]pyrimidin-4(3H)-one **4.61** respectively 3-methylpyrido[2,3-d]pyrimidin-4(3H)-one **4.63** were treated under different reaction conditions with a variety of alkylation reagents (see chapter 4.5.1 – 4.5.2; chart 4.7). Only the cationic compound **4.64** could be received in pure form.

On the way to the desired Pyrimido-pyrimidine derivative **4.57**, the 4-pyrimidone **4.68** should be synthesized from 1,3-dimethyl-4-amino-uracil **4.69** and ethoxymethylene urethane **4.70**. Only the constitutional isomer **4.71** can be incontrovertibly obtained. After a two-step alkylation of compound **4.71** with dimethyl sulfate respectively trifluoromethanesulfonate, the cationic constitutional isomer **4.57a** could be synthesized.

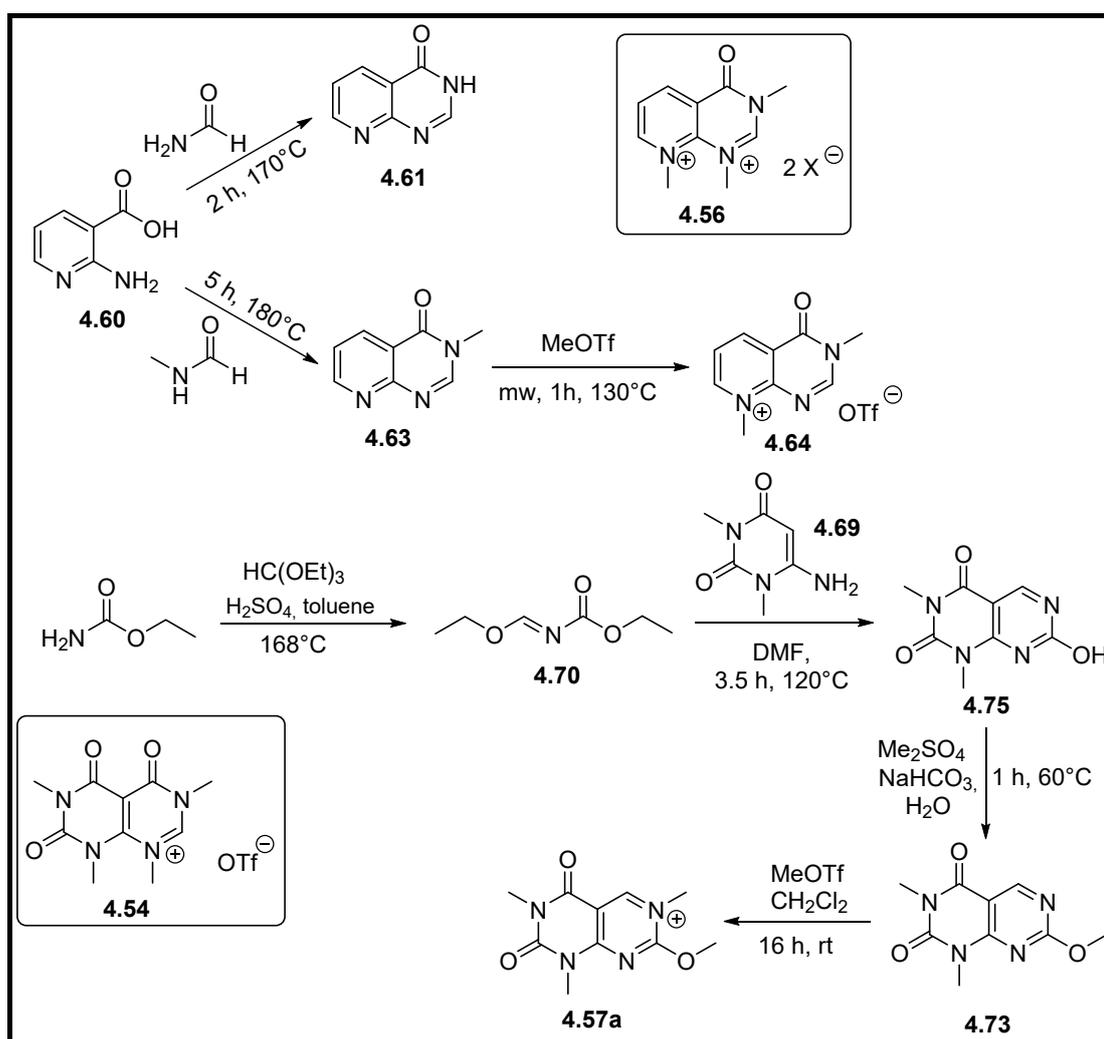


Figure 6.4: synthesis overview of chapter 4.5: “Backbone-modified NHC precursor based on quinazoline-4(3H)-one”

All deprotonation experiments with the cationic compounds **4.64** and **4.57a** failed. A suitability as NHC-precursor could not be detected.

Besides the traditional N-heterocyclic carbenes with two supporting nitrogen atoms, N,O-heterocyclic carbenes have also been described in the literature.<sup>[106],[109]</sup> For a comparison of the N,O-heterocyclic carbenes with traditional NHCs, who are sufficiently documented in the literature, the cationic compounds **4.74** und **4.75** (-SO<sub>4</sub>Me, -BF<sub>4</sub>, -I) were prepared and characterized.

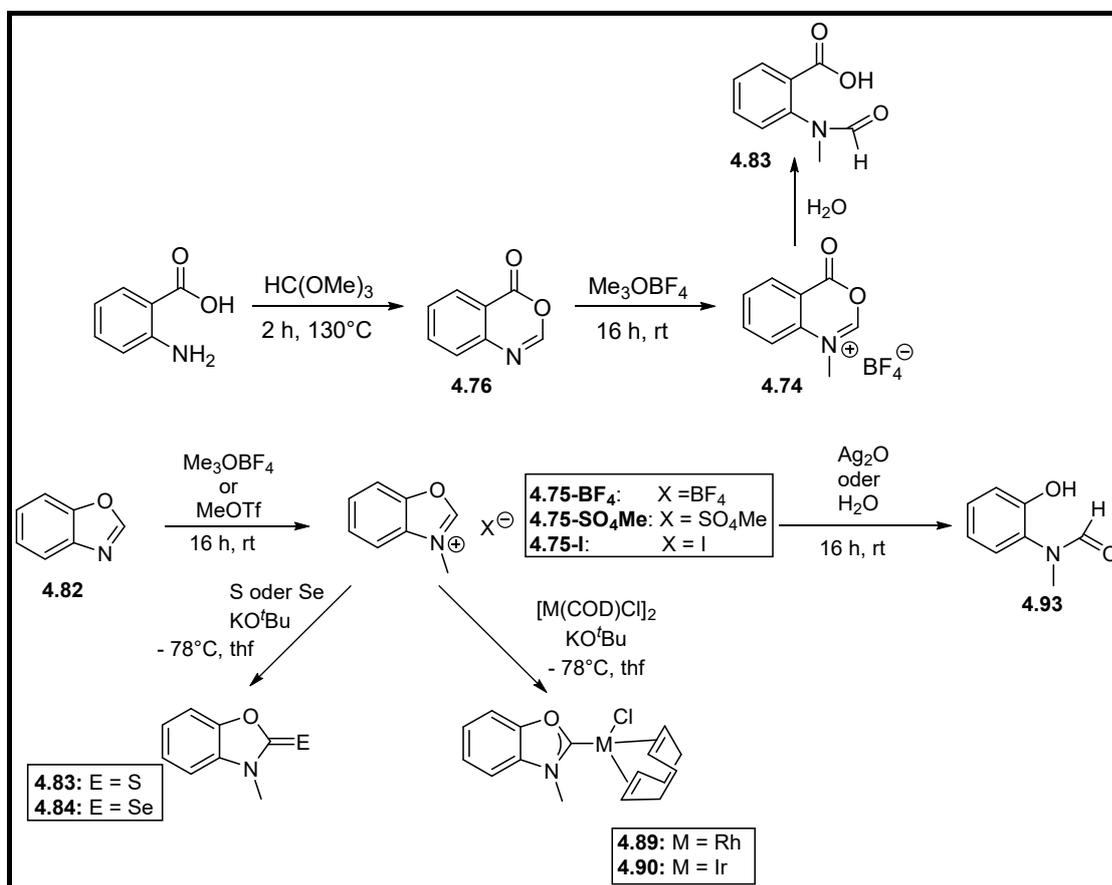


Figure 6.5: synthesis overview of chapter 4.6: “N,O-heterocyclic carbenes based on benzo-[d]1,3-oxazine-4-one and benzoxazol”.

Dimerization experiments showed a formation of the carbene **4.74a** *in situ*, but at the same time the generation of the hydrolysis product **4.83**. Further stability studies of the NHC precursor **4.74** confirm a preferred hydrolysis. Therefore the proposed settlement could not be performed.

The NHC-precursor **4.75** (-SO<sub>4</sub>Me, -BF<sub>4</sub>, -I) was deprotonated and the *in situ* formed carbene **4.75a** could be reacted with sulfur and selenium to the thio- or selenourea **4.83** and **4.84**. The existence of the carbene **4.75a** *in situ* has also been confirmed by the preparation of the transition metal NHC-complexes (M = Rh, Ir) **4.89** and **4.90**. In the presence of water or silver oxide, the hydrolysis product **4.93** is formed.

In order to establish the electronic properties of the carbene **4.75a**, compared to the 1,3-diisopropylbenzimidazolylidene **4.31**, the CO stretching vibrations of the Dicarbonyl transition metal NHC complexes **4.89-CO** and **4.90-CO** were measured. On the basis of the calculated TEP value ( $2063\text{ cm}^{-1}$ ) a weak  $\sigma$ -donor character and a pronounced electron deficiency can be observed. Through the exchange of the hetero atom, the  $\sigma$ -donor character is reduced significantly compared to compound **4.31**.<sup>[89]</sup>

The X-ray structure analysis of the selenourea **4.84** and the Rh-NHC complex **4.89** show a significant reduction of the carbene carbon selenium, and the carbene carbon rhodium distances compared to traditional NHCs in the literature.<sup>[161],[162]</sup> It can be assumed, that the ligand in the selenourea **4.84** and in the complex **4.89** has an increased  $\pi$ -Lewis acidity. The reduction of the distance is also a further indication of the electron deficiency of the carbene **4.75a**.

The  $^{77}\text{Se}$ -NMR-spectroscopy (169 ppm) can be attested for the carbene system **4.47a** indicates a moderate  $\pi$ -acceptor character.



## 7 Experimenteller Teil

### 7.1 Allgemeine Arbeitstechniken

Alle Reaktionen und Aufarbeitungen wurden, wenn nicht anders erwähnt, unter Sauerstoffausschluss mittels Schlenktechnik in einer Inertgasatmosphäre aus trockenem Stickstoff durchgeführt. Glasgeräte wurden mehrfach sekuriert und mit Stickstoff begast.

Die verwendeten Lösungsmittel wurden mit geeigneten Trockenmitteln vorgetrocknet und anschließend absolutiert. Diethylether und THF wurden über Natrium/Benzophenon, *n*-Hexan über Natrium und Methylenchlorid über CaH<sub>2</sub> destilliert. Aceton und Acetonitril wurden mithilfe der Lösungsmitteltrocknungsanlage MB-SPS-800 der Firma *MBraun* getrocknet. Alle anderen Lösungsmittel wurden analytisch rein erworben (p.a.), mehrfach entgast und unter Stickstoff aufbewahrt. Lösungsmittel und flüssige Edukte wurden mit Kunststoffspritzen und Edelstahlkanülen im Stickstoffgegenstrom umgefüllt.

Die verwendeten, nicht selbst hergestellten Chemikalien wurden von den Firmen *Sigma Aldrich*, *Arcos Organics*, *Merck*, *Alfa Aesar*<sup>[32]</sup> und *TCI Europe* kommerziell erworben. Die Reinigung mittels Säulenchromatographie erfolgte an Kieselgel 60, Korngröße 0.04 – 0.063 mm der Firma *Machery Nagel* (Düren) bzw. Aluminiumoxid 90 standardized der Firma *Merck KGaA* (Darmstadt). Sowohl Kieselgel als auch Aluminiumoxid wurden im Trockenschrank bei 200°C mindestens für 12 h ausgeheizt und anschließend im Hochvakuum abgekühlt. Zur Deaktivierung wurde das Aluminiumoxid mit 5 Gew.-% Wasser versetzt und anschließend unter Stickstoff gelagert.

Die säulenchromatographische Aufreinigungen der Verbindungen **4.1** und **4.2** erfolgten am Reveleris® X2 Flash Chromatography System der Firma Grace.

Die Mikrowellensynthesen wurden in einem CEM Mikrowellensystem, Typ Discover Lab-Mate durchgeführt.

### 7.2 Analytik

<sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}- und <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-, <sup>19</sup>F- und <sup>77</sup>Se-NMR-Spektren wurden an einem Bruker Avance DRX 200, einem Bruker Avance III-300, einem Bruker Avance DRX 500 oder einem Bruker Avance III-600 aufgenommen. Bei <sup>1</sup>H-NMR-Spektren diente das Restprotonensignal der deuterierten Lösungsmittel als interner Standard ( $\delta$  = ppm: CDCl<sub>3</sub>: 7.26; CD<sub>3</sub>CN: 1.94; (CD<sub>3</sub>)CO: 2.05; (CD<sub>3</sub>)SO: 2.50). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektren wurden gegen das Lösungsmittel als Standard gemessen ( $\delta$  = ppm: CDCl<sub>3</sub>: 77.16; CD<sub>3</sub>CN: 1.32; (CD<sub>3</sub>)CO: 29.84; (CD<sub>3</sub>)SO:

39.52). Für die  $^{77}\text{Se}$ -NMR Spektren wurde  $\text{KSeCN}$  in  $\text{D}_2\text{O}$  als externer Standard verwendet.

Die Charakterisierungen der Signale wurden nach folgendem Muster angegeben: chemische Verschiebung in ppm (Multiplizität, Integral, Kopplungskonstante in Hertz, Zuordnung). Für die Angabe der Signalmultiplizitäten wurden folgende Abkürzungen verwendet: s: Singulett; d: Dublett; t: Triplett; q: Quartett; quin: Quintett; sept: Septett; m: Multiplett. Wenn nicht anders vermerkt, wurden alle Spektren bei 298 K (Raumtemperatur) aufgenommen.

Die MALDI-TOF-Massenspektren wurden auf einem Bruker Ultraflex I (Bruker Daltonics) aufgenommen. GC/EI-MS-Spektren wurden mit Hilfe des GC/MS-Systems Finnigan Trace DSQ inkl. des Finnigan Trace GC Ultra (Thermo Electron Corp.) erstellt. EI-Massenspektren konnten mittels eines Triple-Quadrupol Massenspektrometers TSQ 7000 (Finnigan MAT) aufgenommen werden. Hochauflösende ESI-Spektren wurden auf einem UHR-QTOF maXis 46 (Bruker Daltonics) erstellt. Weitere ESI-Massenspektren konnten mit einem ION-Trap-API-Massenspektrometer des Modells Finnigan LCQ Deca (Thermo Quest) entwickelt werden.

IR-Spektren wurden auf einem IRAffinity-1 Spektrometer der Firma Shimadzu aufgenommen. Die Lage der Absorptionsbanden wird in Wellenzahlen angegeben.

Elementaranalysen wurden im Institut für Pharmazeutische und Medizinische Chemie der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf mittels eines Elementaranalysators CHN 2400 Series II der Firma Perkin Elmer durchgeführt.

Die Strukturbestimmungen erfolgten am Einkristalldiffraktometer Apex Duo der Firma Bruker.

### 7.3 Verwendete Chemikalien

Folgende Chemikalien wurden nach Literaturvorschriften synthetisiert:

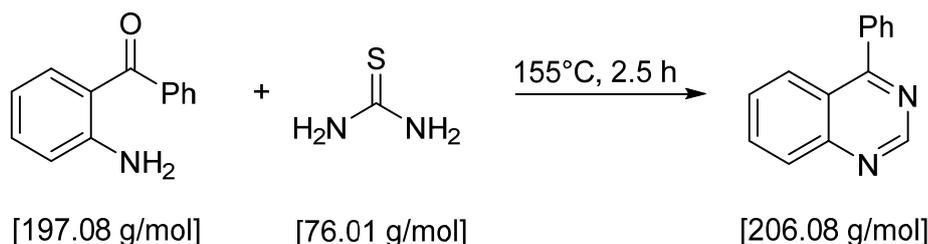
- a. Chinazolin-4(3*H*)-on<sup>[32]</sup>
- b. Chloro(1,5-cyclooctadien)rhodium(I) dimer<sup>[165]</sup>
- c. Chloro(1,5-cyclooctadien)iridium(I) dimer<sup>[166]</sup>
- d. 2-Imino(phenyl)-methylaminobenzen<sup>[115]</sup>

Alle weiteren verwendeten Chemikalien standen im Arbeitskreis zur Verfügung oder wurden kommerziell erworben.

## 7.4 Synthesen und spektroskopische Daten

## 7.4.1 Darstellung Chinazolin-basierter Grundsysteme

## 7.4.1.1 Synthese von 4-Phenylchinazolin [4.1]

Route A

In einem 10 mL Mikrowellengefäß wurden 230 mg (1.16 mmol) 4-Aminobenzophenon und 177.5 mg (2.33 mmol) Thioharnstoff in 2 mL DMSO suspendiert. Das verschlossene Gefäß wurde bei 155 °C, max. 200 W und max. 6 bar für 2 ½ Std. in eine Mikrowelle gegeben. Die entstandene gelbe Lösung wurde in einen Scheidetrichter überführt und mit 20 mL Essigsäureethylester und 10 mL H<sub>2</sub>O versetzt. Die organische Phase wurde anschließend dreimal mit je 10 mL H<sub>2</sub>O gewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und anschließend im Hochvakuum eingeeengt. Der orange Rückstand wurde säulenchromatographisch über Silica Gel gereinigt (Flash-Chromatographie). Als mobile Phase fungierte ein Essigsäureethylester/ *n*-Hexan-Gemisch. Die Produkt-Fractionen wurden dünnschichtchromatographisch bestimmt (Essigsäureethylester/ *n*-Hexan [1:3]), vereinigt und im Hochvakuum eingeeengt. Zurück blieb ein gelber Feststoff.<sup>[113]</sup>

Ausbeute: 191.2 mg (0.93 mmol, 80 %).

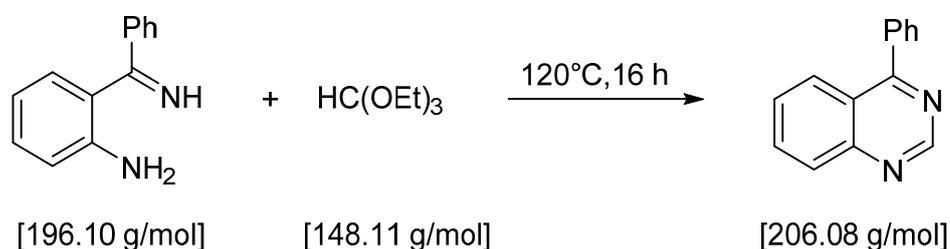
<sup>1</sup>H-NMR (300.13 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 9.34 (s, 1H, 2-H), 8.06 (d, 2H, *J* = 10 Hz, Ar-H), 7.85 (t, 1H, *J* = 7 Hz, Ar-H), 7.73 (m, 2H, Ar-H), 7.52 (m, 4H, Ar-H) ppm.

<sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H-NMR (75.48 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 168.35, 154.58, 151.00, 137.04, 133.67, 130.64, 129.94, 128.82, 128.60, 127.10, 127.05, 123.09 (s, alle Ar-C) ppm.

MS (EI): *m/z* 205 [M]<sup>+</sup>.

Elementaranalyse: C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub> (206.08):

berechnet (%)	C 81.53	H 4.89	N 13.58
gefunden (%)	C 81.27	H 4.75	N 13.37

**Route B**

950 mg (4.84 mmol) 2-(imino(phenyl)-methyl)aminobenzene, 6 Tropfen konz. Essigsäure und 15.0 mL (13.5 g, 91.1 mmol) Triethylorthoformiat wurden in einen 50 mL Rundkolben vorgelegt. Die Reaktionsmischung wurde 20 h bei 130 °C zum Rückfluss erhitzt. Anstelle eines Rückflusskühlers wurde eine Destillationsbrücke installiert, um das entstandene Ethanol aus der Reaktionslösung zu entfernen. Das restliche Triethylorthoformiat wurde anschließend im HV entfernt. Das zurückbleibende braune Öl wurde säulenchromatographisch über Silica Gel gereinigt (Flash-Chromatographie). Als mobile Phase fungierte ein Essigsäureethylester/ *n*-Hexan-Gemisch. Die Produkt-Fractionen wurden dünnschichtchromatographisch bestimmt (Essigsäureethylester/ *n*-Hexan [1:2]), vereinigt und im Hochvakuum eingeeengt. Zurück blieb ein gelber Feststoff.

Ausbeute: 790 mg (3.83 mmol, 79 %).

**<sup>1</sup>H-NMR (300.13 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 9.38 (s, 1H, 2-H), 8.12 (m, 2H, Ar-H), 7.91 (m, 1H, Ar-H), 7.78 (m, 2H, Ar-H), 7.58 (m, 4H, Ar-H) ppm.

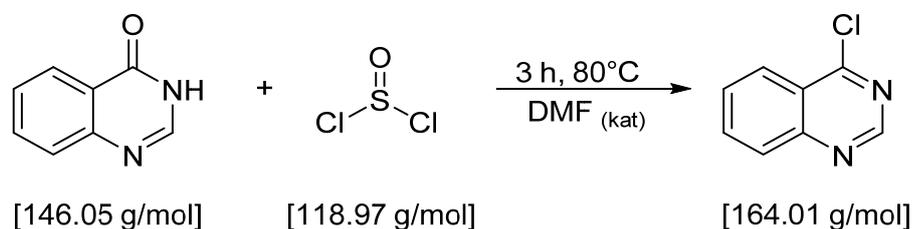
**<sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H-NMR (75.48 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 168.52, 154.78, 151.20, 137.21, 133.81, 130.17, 130.06, 129.01, 128.75, 127.87, 127.22, 123.27 (s, alle Ar-C) ppm.

**MS (EI):** *m/z* 205 [M]<sup>+</sup>.

**Elementaranalyse:** C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub> (206.08):

berechnet (%)	C 81.53	H 4.89	N 13.58
gefunden (%)	C 81.30	H 4.91	N 13.31

## 7.4.1.2 Synthese von 4-Chlorchinazolin [4.35]



In einen 250 mL Rundkolben wurden 10 g (68.47 mmol) Chinazolin-4(3H)on mit 100 mL (1378 mmol) Thionylchlorid und 0.5 mL DMF versetzt. Die entstandene Suspension wurde 3 h bei 80 °C zum Rückfluss erhitzt. Danach wurde das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt. Der gelbe Rückstand wurde anschließend in 100 mL Dichlormethan aufgenommen, dreimal mit jeweils 40 mL gesättigter NaHCO<sub>3</sub>-Lsg. und einmal mit 40 mL gesättigter NaCl-Lsg. ausgeschüttelt. Die organische Phase wurde über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und im Hochvakuum eingeeengt. Zurück blieb ein gelber Feststoff.<sup>[128]</sup>

Ausbeute: 9.15 g (55.8 mmol, 82 %).

**<sup>1</sup>H-NMR (200.13 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 8.95 (s, 1H, 2-H), 8.13 (m, 1H, Ar-H), 7.95 (m, 1H, Ar-H), 7.86 (m, 1H, Ar-H), 7.62 (m, 1H, Ar-H) ppm.

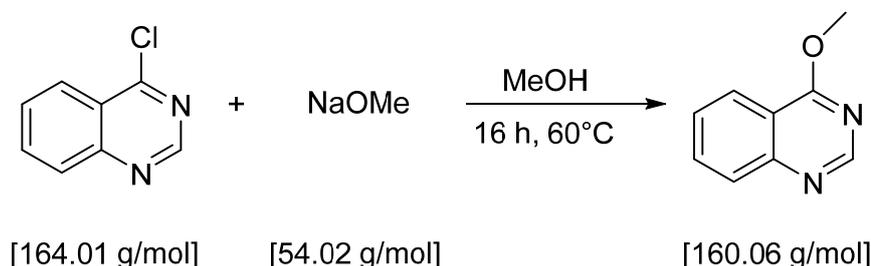
**<sup>13</sup>C-{<sup>1</sup>H}-NMR (125.77 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 162.63 (s, 4-C), 153.80 (s, 2-C), 151.22, 135.08, 129.21, 128.92, 125.95, 124.17 (s, alle Ar-C) ppm.

**MS (EI):**  $m/z$  164 [M].

**Elementaranalyse:** C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>N<sub>2</sub>Cl (164.01)

berechnet (%)	C 58.38	H 3.06	N 17.02
gefunden (%)	C 58.10	H 3.17	N 16.86

## 7.4.1.3 Synthese von 4-Methoxychinazolin [4.36]



546 mg (23.8 mmol) elementares Natrium wurden in einem Schlenkkolben vorgelegt und langsam mit 40 mL Methanol versetzt. Die Lösung wurde solange gerührt bis keine Gasentwicklung mehr zu sehen war. Gleichzeitig wurden 3.00 g (18.3 mmol) 4-Chlorchinazolin in einem weiteren Schlenkkolben vorgelegt und in 10 mL Methanol suspendiert. Zu dieser Lösung wurde anschließend die frisch hergestellte NaOMe-Lösung langsam hinzuge tropft. Die resultierende gelbe Suspension wurde 16 h bei 60°C zum Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel wurde im Hochvakuum entfernt, der Rückstand in 100 mL Diethylether aufgenommen und über ein Pad aus Celite abfiltriert. Für eine vollständige Entfernung des Feststoffes musste das Filtrat nochmal über einen Faltenfilter abfiltriert werden. Es wurde danach am Rotationsverdampfer eingeeengt. Man erhielt einen gelb öligen Feststoff.

Ausbeute: 1.35 g (8.42 mmol, 46 %).

**$^1\text{H-NMR}$  (200.13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  = 8.81 (s, 1H, 2-H), 8.15 (m, 1H, Ar-8-H), 7.91 (m, 1H, Ar-5-H), 7.82 (m, 1H, Ar-5-H), 7.56 (m, 1H, Ar-6-H), 4.17 (s, 3H, O-CH<sub>3</sub>) ppm.

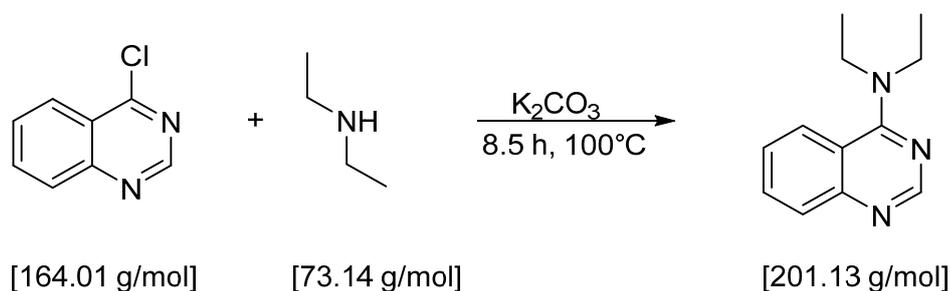
**$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (75.48 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  = 167.23 (s, 4-C-O), 154.50, 151.00, 133.65, 127.83, 127.17, 123.61, 116.78 (s, alle Ar-C), 54.43 (s, O-CH<sub>3</sub>) ppm.

**MS (GC/MS):**  $m/z$  160 [M]<sup>+</sup>.

**Elementaranalyse:** C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>O (160.06)

berechnet (%)	C 67.49	H 5.03	N 17.49
gefunden (%)	C 68.15	H 5.43	N 16.40

## 7.4.1.4 Synthese von 4-Diethylaminochinazolin [4.38]



Eine Suspension von 500 mg (3.05 mmol) 4-Chlorchinazolin, 0.33 mL (234 mg, 3.20 mmol, 1.05 eq.) Diethylamin und 464 mg (3.36 mmol, 1.1 eq.) Kaliumcarbonat in 20 mL Acetonitril wurden 8.5 h bei 100 °C Badtemperatur zum Rückfluss erhitzt. Daraufhin wurde das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand in 30 mL Chloroform aufgenommen. Der entstandene Feststoff wurde abfiltriert und das Filtrat im Hochvakuum eingeeengt. Als Produkt wurde ein klebriger brauner Feststoff erhalten.

Ausbeute: 563 mg (2.80 mmol, 92 %).

**<sup>1</sup>H-NMR (200.13 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 8.61 (s, 1H, 2-H), 7.84 (m, 2H, Ar-8-H, Ar-5-H), 7.66 (m, 1H, Ar-7-H), 7.34 (m, 1H, Ar-6-H), 3.71 (q, 4 H,  $J$  = 6.8 Hz, CH<sub>2</sub>), 1.37 (t, 6H,  $J$  = 6.8 Hz, CH<sub>3</sub>) ppm.

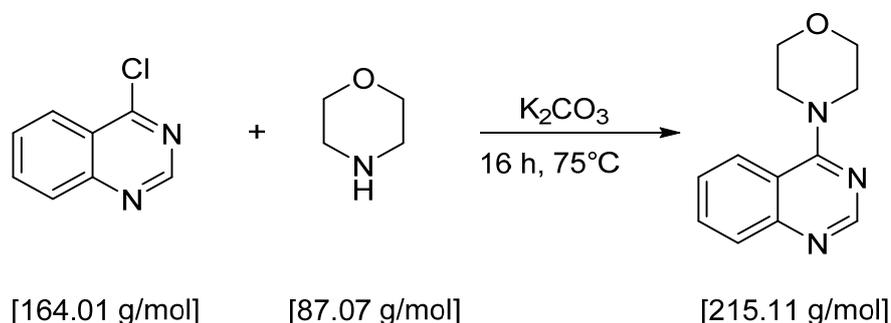
**<sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H-NMR (75.48 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 162.66 (s, 4-C), 154.17 (s, 2-C), 152.09, 132.01, 128.63, 124.86, 124.66, 116.42 (s, alle Ar-C), 45.11 (s, CH<sub>2</sub>), 13.18 (s, CH<sub>3</sub>) ppm.

**MS (EI):**  $m/z$  201 [M]<sup>+</sup>.

**Elementaranalyse:** C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub> (201.13)

berechnet (%)	C 71.61	H 7.51	N 20.88
gefunden (%)	C 70.72	H 7.36	N 20.59

## 7.4.1.5 Synthese von 4-Morpholinochinazolin [4.37]



Für die Reaktion wurden 500 mg (3.05 mmol) 4-Chlorchinazolin und 464 mg (3.36 mmol, 1.1 eq.) Kaliumcarbonat eingewogen und in 30 mL Acetonitril suspendiert. Danach wurden 0.29 mL (293 mg, 3.36 mmol, 1.1 eq.) Morpholin hinzugegeben. Die Reaktionslösung wurde 16 h bei 75 °C zum Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel wurde danach im Hochvakuum entfernt, der Rückstand in 30 mL Chloroform aufgenommen und über ein Pad aus Celite abfiltriert. Das Filtrat wurde im Hochvakuum eingeeengt. Man erhielt einen gelben Feststoff.

Ausbeute: 620 mg (2.88 mmol, 94 %).

**$^1\text{H-NMR}$  (200.13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  = 8.74 (s, 1H, 2-H), 7.87 (m, 2H, Ar-H), 7.72 (m, 1H, Ar-H), 7.44 (m, 1H, Ar-H), 3.87 (m, 4H,  $\text{CH}_2\text{-O-CH}_2$ ), 3.75 (m, 4H,  $\text{CH}_2\text{-N-CH}_2$ ) ppm.

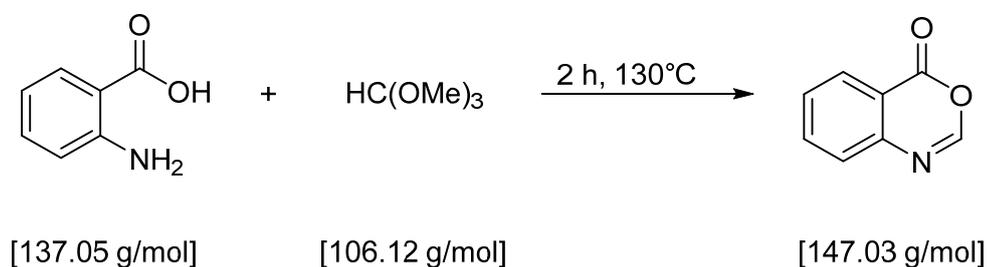
**$^{13}\text{C-}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (75.48 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  = 164.76 (s, 4-C), 154.14 (s, 2-C), 151.91, 132.67, 128.91, 125.66, 124.75, 116.75 (s, alle Ar-C), 66.84 (s,  $\text{CH}_2\text{-O-CH}_2$ ), 50.38 (s,  $\text{CH}_2\text{-N-CH}_2$ ) ppm.

**MS (EI):**  $m/z$  215  $[\text{M}]^+$ .

**Elementaranalyse:**  $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}$  (215.11)

berechnet (%)	C 66.96	H 6.09	N 19.52
gefunden (%)	C 66.83	H 6.05	N 19.23

## 7.4.1.6 Synthese von Benzo-[d]1,3-oxazin-4-on [4.76]



In einen 100 mL Rundkolben wurden 2.71 g (19.77 mmol) Anthranilsäure und 10.0 mL (9.70 g, 91.4 mmol, 4.6 eq.) Trimethylorthoformiat vorgelegt. Die Reaktionsmischung wurde 2 h bei 130 °C zum Rückfluss erhitzt. Das entstandene Methanol wurde durch Destillation aus der Reaktion entfernt. Die Reaktionslösung wurde im Hochvakuum eingengt. Der zurückbleibende beige Feststoff wurde mit Diethylether gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.<sup>[153]</sup>

Ausbeute: 2.60 g (17.7 mmol, 89 %).

**<sup>1</sup>H-NMR (300.13 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>):**  $\delta$  = 8.17 (s, 1H, 2-H), 8.08 (m, 1H, Ar-8-H), 7.91 (m, 1H, Ar-5-H), 7.61 (m, 2H, Ar-6-H, Ar-7-H) ppm.

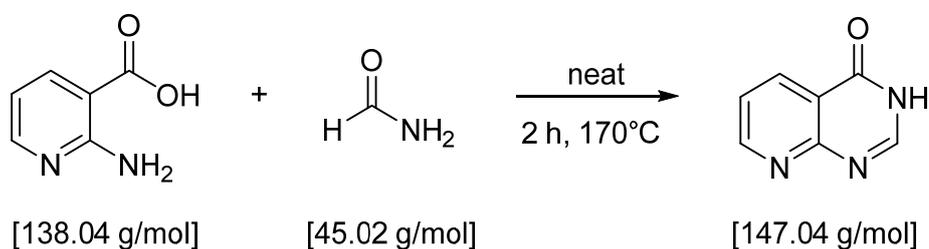
**<sup>13</sup>C-{<sup>1</sup>H}-NMR (75.48 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>):**  $\delta$  = 158.29 (s, C=O), 150.83 (s, 2-C), 145.05, 136.74, 129.09, 127.89, 126.64, 118.52 (s, alle Ar-C) ppm.

**MS (EI):**  $m/z$  147 [M]<sup>+</sup>.

**Elementaranalyse:** C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub> · 0.3 H<sub>2</sub>O (152.44)

berechnet (%)	C 62.99	H 3.70	N 9.18
gefunden (%)	C 62.85	H 3.60	N 9.18

## 7.4.1.7 Synthese von Pyrido[2,3-d]pyrimidin-4(3H)-on [4.61]



In einen 100 mL Schlenkcolben wurden 2.0 g (14.5 mmol) 2-Aminopyridin-3-carbonsäure und 10.0 mL (250 mmol) Formamid vorgelegt. Die Reaktionsmischung wurde unter Rühren bei 170 °C für 2 h zum Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen der klaren, gelben Lösung wurden 15 mL H<sub>2</sub>O hinzugefügt und die resultierende Lsg. wurde für 1 - 2 min in ein Ultraschallbad gehalten, wobei ein weißer Feststoff ausfiel. Der entstandene weiße Feststoff wurde über eine Fritte abfiltriert, zweimal mit je 15 mL H<sub>2</sub>O und anschließend mehrfach mit Hexan gewaschen und dann im Hochvakuum getrocknet.<sup>[137]</sup>

Ausbeute: 1.44 g (9.8 mmol, 68 %).

**<sup>1</sup>H-NMR (300.13 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>):**  $\delta$  = 12.56 (br s, 1 H, NH), 8.94 (dd, 1H,  $J_{7-6}$  = 5 Hz,  $J_{7-5}$  = 2.0 Hz, Ar-7-H), 8.49 (dd, 1H,  $J_{5-6}$  = 8.0 Hz,  $J_{5-7}$  = 2 Hz, Ar-5-H), 8.32 (s, 1H, Ar-2-H), 7.53 (dd, 1H,  $J_{6-5}$  = 8.0 Hz,  $J_{6-7}$  = 5 Hz, Ar-6-H) ppm.

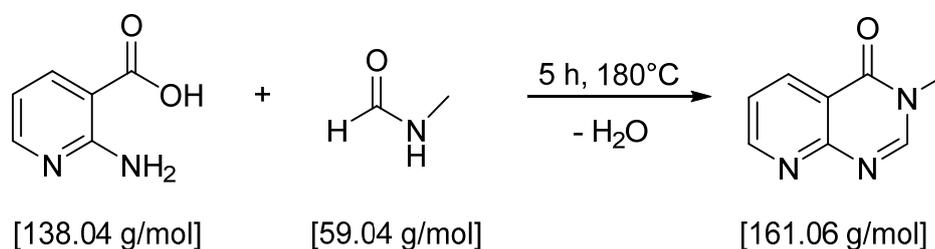
**<sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H-NMR (75.48 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>):**  $\delta$  = 161.37 (s, C=O), 158.34 (s, 4a-C), 155.44 (s, 7-C), 148.47 (s, 2-C), 135.33 (s, 5-C), 122.25 (s, 6-C), 117.75 (s, 8a-C) ppm.

**MS (EI):**  $m/z$  147 [M]<sup>+</sup>.

**Elementaranalyse:** C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>N<sub>3</sub>O (147.04):

berechnet (%)	C 57.14	H 3.43	N 28.56
gefunden (%)	C 57.13	H 3.37	N 28.65

## 7.4.1.8 Synthese von 3-Methylpyrido-[2,3-d]pyrimidin-4-on 8 [4.63]



In einen 10 mL Schlenkkolben wurden 2.00 g (14.5 mmol) 2-Aminopyridin-3-carbonsäure und 4.0 mL (4.0 g, 68 mmol) N-Methylformamid vorgelegt. Die Suspension wurde unter Rühren bei 180 °C für 5 h erhitzt, wobei das entstandene H<sub>2</sub>O über eine Destillationsbrücke aus dem Reaktionsgemisch entfernt wurde. Nach Abkühlen der klaren, gelben Lösung hatte sich ein beiger Feststoffkuchen gebildet, der in eine Fritte überführt wurde und anschließend mit wenig kaltem Ethanol und 15 mL *n*-Hexan gewaschen wurde. Der beige Feststoff wurde im Hochvakuum getrocknet.<sup>[141]</sup>

Ausbeute: 1.71 g (10.6 mmol, 73 %).

**<sup>1</sup>H-NMR (300.13 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 8.90 (dd, 1H,  $J_{7-6}$  = 5.0 Hz,  $J_{7-5}$  = 2.0 Hz, Ar-7-H), 8.53 (dd, 1H,  $J_{5-6}$  = 8.0 Hz,  $J_{5-7}$  = 2.0 Hz, Ar-5-H), 8.32 (s, 1H, Ar-2-H), 7.38 (dd, 1H,  $J_{6-5}$  = 8.0 Hz,  $J_{6-7}$  = 5.0 Hz, Ar-6-H), 3.55 (s, 3H, CH<sub>3</sub>) ppm.

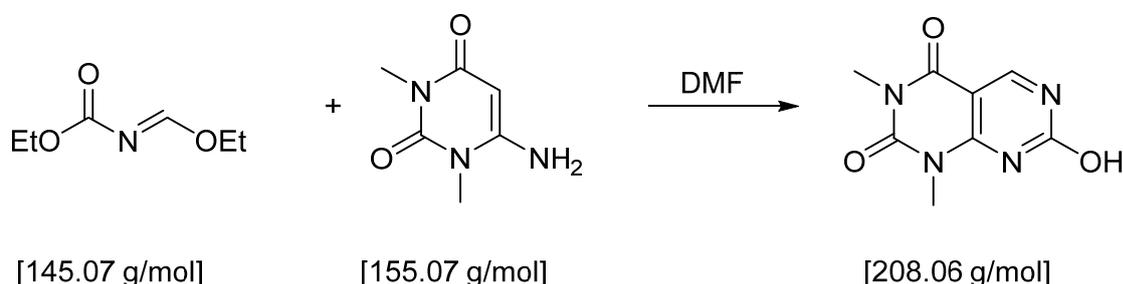
**<sup>13</sup>C-{<sup>1</sup>H}-NMR (75.48 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 161.67 (s, C=O), 158.20 (s, 4a-C), 155.84 (s, 7-C), 150.05 (s, 2-C), 136.12 (s, 5-C), 122.65 (s, 6-C), 117.14 (s, 8a-C), 34.11 (s, CH<sub>3</sub>) ppm.

**MS (EI):**  $m/z$  161 [M]<sup>+</sup>.

**Elementaranalyse:** C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>N<sub>3</sub>O (161.06):

berechnet (%)	C 59.62	H 4.38	N 26.07
gefunden (%)	C 59.33	H 4.16	N 25.78

## 7.4.1.9 Synthese von 1,3-Dimethylpyrimido[4,5-d]pyrimidin-2,4,7-trion [4.71]



13.8 g (95.0 mmol) Ethoxymethylenurethan und 14.7 g (95.0 mmol) 6-Amino-1,3-Dimethyluracil wurden in einen 100 mL Rundkolben vorgelegt und mit 30 mL DMF versetzt. Die weiße Suspension wurde 3.5 h bei 120 °C zum Rückfluss erhitzt. Während der Reaktion kam es kurzzeitig zu einer klaren Lösung, aus der wieder ein weißer Feststoff ausfiel. Dieser wurde über eine Fritte abfiltriert, mit Methanol gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 13.4 g (64.3 mmol, 68 %).

**<sup>1</sup>H-NMR (300.13 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>):**  $\delta$  = 12.48 (bs, 1H, NH), 8.58 (s, 1H, Ar-5-H), 3.36 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.20 (s, 3H, CH<sub>3</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H-NMR (75.48 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>):**  $\delta$  = 159.21 (s, O-7-C), 159.07 (s, C=O), 154.95 (s, C=O), 151.25, 150.48, 96.60 (s, alle Ar-C), 28.66 (s, 1-N-CH<sub>3</sub>), 27.58 (s, 2-N-CH<sub>3</sub>) ppm.

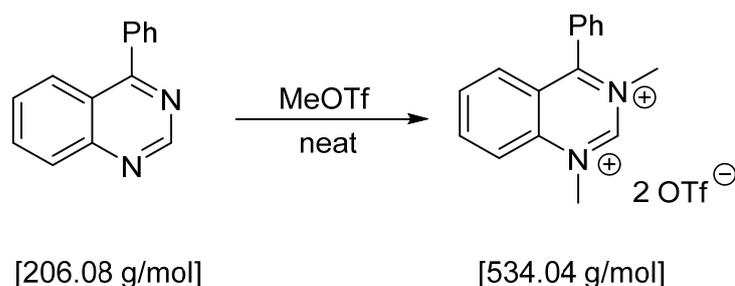
**MS (EI):**  $m/z$  208 [M]<sup>+</sup>.

**Elementaranalyse:** C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub> (208.06)

berechnet (%)	C 46.16	H 3.87	N 26.91
gefunden (%)	C 45.91	H 3.78	N 26.66

## 7.4.2 NHCs auf Basis von 4-Phenylchinazolin

## 7.4.2.1 Synthese von 1,3-Dimethyl-4-phenylchinazolin bistriflat [4.3]

Route A

In ein Mikrowellenröhrchen wurden 150 mg (0.73 mmol) 4-Phenylchinazolin eingewogen und mit 0.4 mL (600 mg, 3.66 mmol) Methyltriflat versetzt. Die Suspension wurde 10 min bei 100 °C (max. 10 bar, 200 W) in der Mikrowelle bestrahlt. Das Reaktionsprodukt wurde mit 5 mL Diethylether suspendiert und im Stickstoffgegenstrom in einen Schlenkcolben überführt. Dort wurde das Produkt dreimal mit je 20 mL Diethylether gewaschen und einmal aus Acetonitril/ Diethylether ausgefällt. Der hellgelbe Feststoff wurde im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 352 mg (0.66 mmol, 90 %).

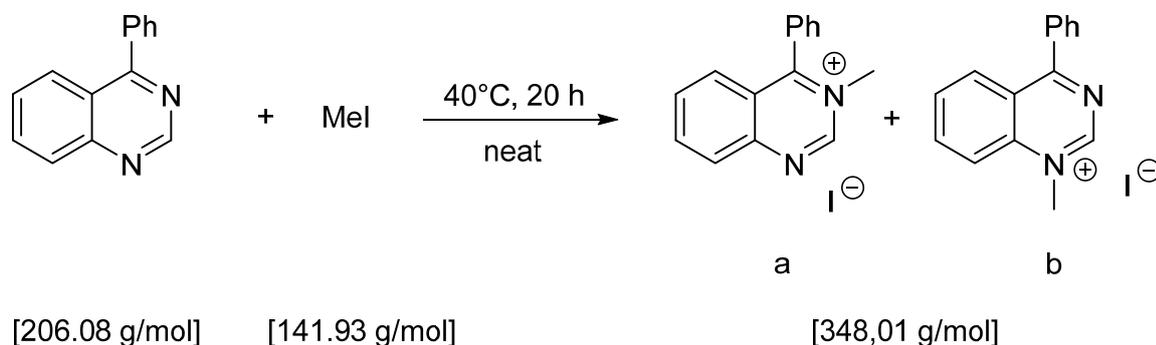
**<sup>1</sup>H-NMR (200.13 MHz, CD<sub>3</sub>CN):**  $\delta$  = 10.44 (s, 1H, 2-H), 8.90 (m, 1H, Ar-H), 8.69 (m, 1H, Ar-H), 8.28 (m, 2H, Ar-H), 7.87 (m, 5H, Ar-H), 4.79 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 4.32 (s, 3H, CH<sub>3</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H-NMR (75.48 MHz, CD<sub>3</sub>CN):**  $\delta$  = 175.26, 152.44, 148.84, 136.37, 135.63, 135.27, 130.79, 130.39, 126.39, 126.29, 120.66 (s, alle Ar-C), 47.87 (s, CH<sub>3</sub>), 45.60 (s, CH<sub>3</sub>) ppm.

**MS (EI):**  $m/z$  237 [M]<sup>+</sup>.

**Elementaranalyse:** C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>F<sub>6</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>S<sub>2</sub> (534.04)

berechnet (%)	C 40.45	H 3.02	N 5.24	S 12.00
gefunden (%)	C 40.17	H 3.30	N 5.07	S 12.28

**Route B****1. Stufe [4.4a & 4.4b]]**

390 mg (1.89 mmol) 4-Phenylchinazolin wurden in einen 50 mL Schlenkkolben eingewogen und mit 3.00 mL (6.84 g, 48.2 mmol) Methyljodid versetzt. Die Reaktionslösung wurde 20 h bei 40 °C zum Rückfluss erhitzt. Dabei fiel ein orangener Feststoff aus. Zur Reaktionslösung wurden 3 mL Acetonitril gegeben. Durch Zugabe von 30 mL Diethylether wurde der orange Feststoff vollständig ausgefällt. Der Feststoff wurde nochmals mit Acetonitril/Diethylether umgefällt und daraufhin im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 152 mg (0.440 mmol, 23 %), Isomerengemisch im Verhältnis 3 : 1 (a : b).

**$^1\text{H-NMR}$  (500.13 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):** Isomer (a):  $\delta = 9.74$  (s, 1H, 2-H), 8.54 (m, 1H, Ar-H), 8.40 (m, 1H, Ar-H), 8.13 (m, 2H, Ar-H), 7.79 (m, 2H, Ar-H), 7.73 (m, 2H, Ar-H), 4.52 (s,  $\text{CH}_3$ , 3H) ppm.

Isomer (b):  $\delta = 9.43$  (s, 1H, 2-H), 8.49 (m, 3H, Ar-H), 8.41 (m, 1H, Ar-H), 8.35 (m, 1H, Ar-H), 7.81 (m, 2H, Ar-H), 7.67 (m, 1H, Ar-H), 4.11 (s,  $\text{CH}_3$ , 3H) ppm.

**$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (125.77 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):** Isomer (a):  $\delta = 151.24$  (s, 2-C), 139.42, 134.31, 131.92, 131.15, 129.02, 128.25, 122.91 (s, alle Ar-C), 41.16 (s,  $\text{CH}_3$ ) ppm.

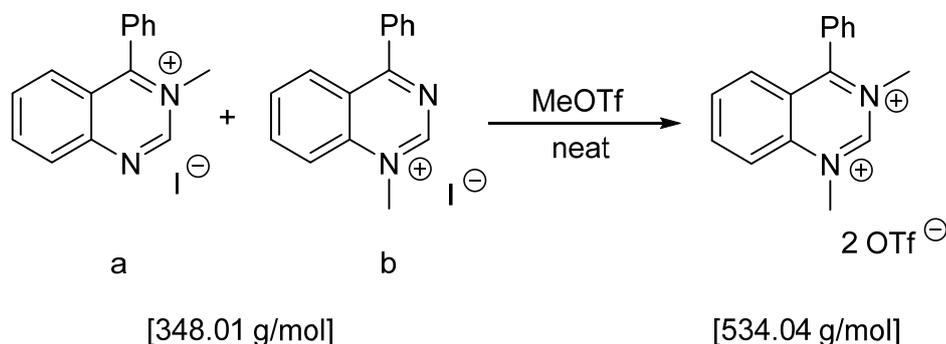
Isomer (b):  $\delta = 146.48$  (s, 2-C), 140.24, 132.51, 131.62, 130.95, 129.81, 128.69, 128.17, 122.69 (s, alle Ar-C), 43.95 (s,  $\text{CH}_3$ ) ppm.

**MS (ESI):**  $m/z$  221  $[\text{M}]^+$ .

**Elementaranalyse:**  $\text{C}_{30}\text{H}_{26}\text{I}_2\text{N}_4$  (696.02)

berechnet (%)	C 51.74	H 3.76	N 8.05
gefunden (%)	C 51.57	H 3.89	N 7.81

## 2. Stufe [4.3]



300 mg (0.862 mmol) Monokation aus Stufe 1 wurden in 2 mL Methyltriflat gelöst. Die klare gelb-braune Lösung wurde 30 min bei RT gerührt, dabei fiel langsam ein Feststoff aus. Für einen höheren Reaktionsumsatz wurde die Reaktionslösung weitere 2 h bei 80 °C zum Rückfluss erhitzt. Der ausgefallene beige Feststoff wurde zweimal mit ca. 15 mL Diethylether gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 410 mg (0.77 mmol, 89 %).

**<sup>1</sup>H-NMR (300.13 MHz, CD<sub>3</sub>CN):**  $\delta$  = 10.40 (s, 1H, 2-H), 8.90 (m, 1H, Ar-H), 8.69 (m, 1H, Ar-H), 8.36 (m, 1H, Ar-H), 8.27 (m, 1H, Ar-H), 7.97 (m, 1H, Ar-H), 7.88 (m, 2H, Ar-H), 7.76 (m, 2H, Ar-H) 4.79 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 4.32 (s, 3H, CH<sub>3</sub>) ppm.

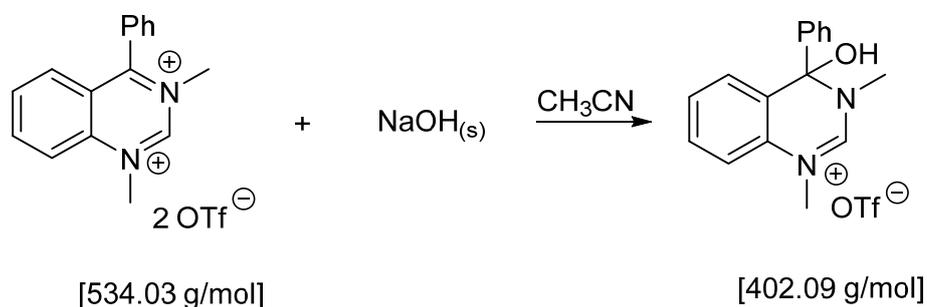
**<sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H-NMR (75.48 MHz, CD<sub>3</sub>CN):**  $\delta$  = 175.29, 152.40, 148.19, 136.47, 135.72, 135.35, 130.83, 130.45, 126.36, 126.31, 120.72 (s, alle Ar-C), 47.93 (s, CH<sub>3</sub>), 45.66 (s, CH<sub>3</sub>) ppm.

**MS (ESI):**  $m/z$  237 [M]<sup>+</sup>.

**Elementaranalyse:**

Aufgrund der Übereinstimmung der analytischen Daten von Route B, Stufe 2 zu den Daten von Route A wurde eine Elementaranalyse nicht durchgeführt.

## 7.4.2.2 Synthese von 4-Hydroxy-1,3-dimethyl-4-phenylchinazolin triflat [4.8]



In einen Schlenk Kolben wurden 294 mg (0.55 mmol) 1,3-Dimethyl-4-phenylchinazolin triflat und 25 mg (0.63 mmol, 1.15 eq) festes Natriumhydroxid eingewogen und in 10 mL Acetonitril gelöst. Die Lösung wurde 16 h bei RT gelöst, danach wurde das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt und der hellgelbe Feststoff in Acetonitril/ Diethylether umgefällt. Man erhielt einen leicht hellgelben Feststoff.

Ausbeute: 200 mg (0.50 mmol, 91 %).

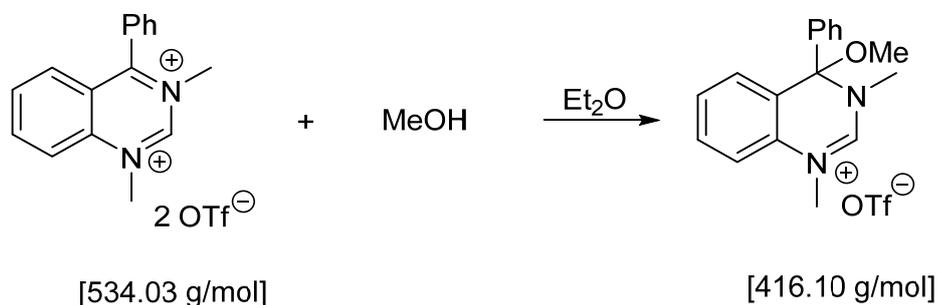
**<sup>1</sup>H-NMR (300.13 MHz, Aceton-d<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 8.83 (s, 1H, 2-H), 7.64 (m, 2H, Ar-H), 7.54 (m, 2H, Ar-H), 7.45 (m, 3H, Ar-H), 7.35 (m, 1H, Ar-H), 7.29 (bs, 1H, OH), 7.20 (m, 1H, Ar-H), 3.88 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.24 (s, 3H, CH<sub>3</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H-NMR (75.48 MHz, Aceton-d<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 152.46 (s, 2-C), 142.80, 131.03, 130.16, 129.87, 129.46, 128.58, 127.49, 127.29, 124.15, 119.90, 115.77 (s, alle Ar-C), 39.22 (s, CH<sub>3</sub>), 36.59 (s, CH<sub>3</sub>) ppm.

**MS (EI):**  $m/z$  253 [M-H]<sup>+</sup>.

**HRMS (ESI):** berechnet: C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>N<sub>2</sub>O [M]<sup>+</sup>: 253.1341; gefunden: 253.1335.

## 7.4.2.3 Synthese von 4-Methoxy-1,3-dimethyl-4-phenylchinazolin triflat [4.7]



357 mg (0.67 mmol) 1,3-Dimethyl-4-phenylchinazolin bistriflat wurde in einem Kolben vorgelegt, mit 0.5 ml (396 mg 12.4 mmol) Methanol versetzt und für 17 Stunden in Diethylether gerührt. Das Lösungsmittel wurde abdekantiert, der Feststoff in Acetonitril/ Diethylether umgefällt. Zum Abschluss wurde der Feststoff im HV getrocknet.

Ausbeute 235 mg (1.64 mmol; 84 %).

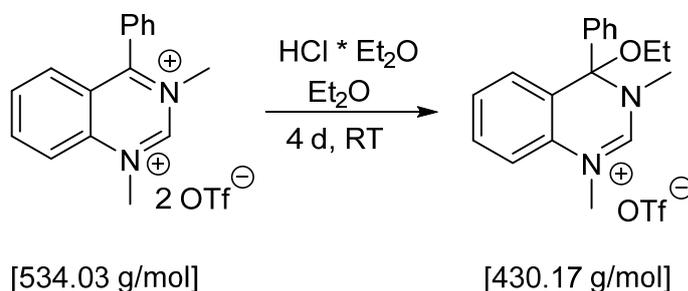
**<sup>1</sup>H-NMR (600.22 MHz, CD<sub>3</sub>CN):** δ = 8.50 (s, 1H, 2-H), 7.58 (m, 1H, Ar-H), 7.51 (m, 2H, Ar-H), 7.44 (m, 4H, Ar-H), 7.37 (m, 1H, Ar-H), 7.08 (m, 1H, Ar-H), 3.73 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.12 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 3.01 (s, 3H, CH<sub>3</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H-NMR (150.94 MHz, CD<sub>3</sub>CN):** δ = 153.74 (s, 2-C), 142.27, 133.59, 131.81, 130.28, 129.83, 129.64, 129.40, 127.40, 122.86, 116.39, 91.36 (s, alle Ar-C), 51.51 (s, OCH<sub>3</sub>), 39.68 (s, CH<sub>3</sub>), 36.50 (s, CH<sub>3</sub>) ppm.

**MS(MALDI) = 267 [M<sup>+</sup>].**

**HRMS (ESI):** berechnet: C<sub>17</sub>H<sub>19</sub>N<sub>2</sub>O [M]<sup>+</sup>: 267,1497; gefunden: 267.1492

## 7.4.2.4 Synthese von 4-Ethoxy-1,3-dimethyl-4-phenylchinazolin triflat [4.10]



204 mg (0.38 mmol) 1,3-Dimethyl-4-phenylchinazolin bistriflat wurden in 10 mL Diethylether suspendiert. Anschließend wurden 15 mL einer HCl \* Et<sub>2</sub>O-Lösung dazugegeben. Die Suspension wurde 4 d bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wurde abdekantiert und der Feststoff mehrfach mit Diethylether gewaschen. Man erhielt einen weißen Feststoff.

Ausbeute: 131 mg (0.304 mmol, 80 %)

**<sup>1</sup>H-NMR (300.13 MHz, CD<sub>3</sub>CN):**  $\delta$  = 8.44 (s, 1H, 2-H), 7.54 (m, 3H, Ar-H), 7.44 (m, 4H, Ph-H), 7.36 (m, 1H, Ar-H), 7.10 (dd, 1H,  $J$  = 7.9 Hz,  $J$  = 1.5 Hz, Ph-H), 3.71 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.36 (dq, 1H,  $J$  = 9.0 Hz,  $J$  = 6.90 Hz, CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 3.07 (dq, 1H,  $J$  = 9.0 Hz,  $J$  = 6.90 Hz, CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.24 (t, 3H,  $J$  = 7.0 Hz, CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>) ppm.

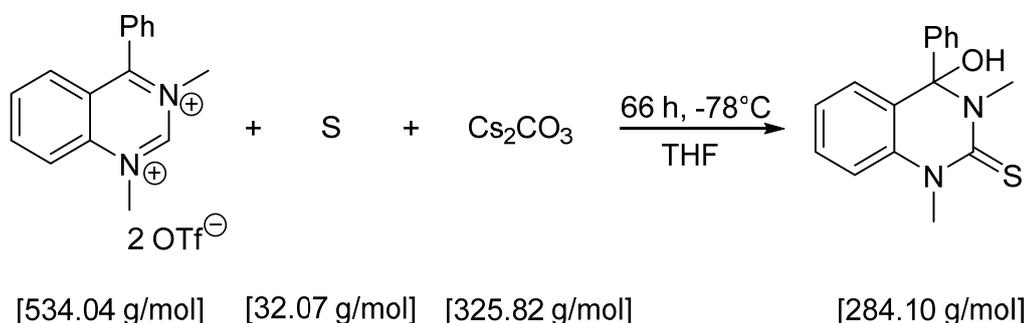
**<sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H-NMR (75.47 MHz, CD<sub>3</sub>CN):**  $\delta$  = 153.46 (s, 2-C), 142.51, 133.31, 131.67, 130.24, 129.82, 129.62, 129.30, 127.39, 123.51, 116.33, 90.78 (s, alle Ar-C), 60.32 (s, CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 39.65 (s, CH<sub>3</sub>), 36.53 (s, CH<sub>3</sub>), 14.84 (s, CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>) ppm.

**MS (EI):**  $m/z$  281 [M]<sup>+</sup>.

**Elementaranalyse:** C<sub>19</sub>H<sub>21</sub>F<sub>3</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>S (430.12)

berechnet (%)	C 53.02	H 4.92	N 6.51	S 7.45
gefunden (%)	C 53.16	H 5.04	N 6.43	S 7.60

## 7.4.2.5 1 Synthese von 4-Hydroxy-1,3-dimethyl-4-phenylchinazolin-2-thion [4.12]



In einen Schlenkcolben wurden 150 mg (0.28 mmol) 1,3-Dimethyl-4-phenylchinazolin bistriflat, 228 mg (0.70 mmol, 2.5 eq) Cäsiumcarbonat und 18.0 mg (0.56 mmol, 2 eq) Schwefel vorgelegt. In der Kälte wurden 20 mL THF dazugegeben und die entstandene orange Suspension wurde weitere 15 min in der Kälte gerührt. Danach wurde die Reaktionslösung 66 h bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Hochvakuum entfernt. Der Rückstand wurde in 20 mL Dichlormethan aufgenommen und langsam über Celite abfiltriert. Die verbliebende hellgelbe Lösung wurde im Hochvakuum eingedunstet. Der gelbe Feststoff wurde mit 20 mL Hexan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 49 mg (0.17 mmol, 60 %).

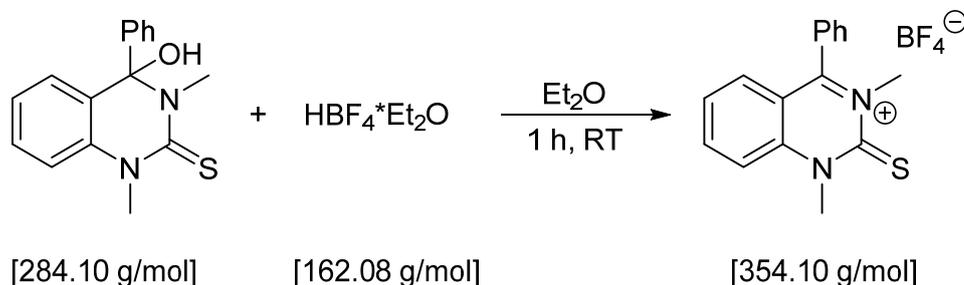
**$^1\text{H-NMR}$  (600.22 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  = 7.35 (m, 2H, Ar-H), 7.25 (m, 3H, Ar-H), 7.21 (m, 2H, Ar-H), 6.97 (t,  $J$  = 8.0 Hz, 1H, Ar-H), 6.91 (d,  $J$  = 8.0 Hz, 1H, Ar-H), 3.93 (s, 1H, OH), 3.80 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 3.21 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ) ppm.

**$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (150.94 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  = 177.02 (s, C=S), 143.56, 134.64, 129.77, 128.71, 128.38, 128.11, 126.07, 125.63, 124.00, 114.05, 86.51 (s, Ar-C), 38.61 (s,  $\text{CH}_3$ ), 38.34 (s,  $\text{CH}_3$ ) ppm.

**MS (EI):**  $m/z$  285  $[\text{M-H}]^+$ .

**HRMS (ESI):** berechnet:  $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{OS}$   $[\text{M+H}]^+$ : 285.0983; gefunden: 285.1056

#### 7.4.2.6 Synthese von 1,3-Dimethyl-4-phenylchinazolin-2-thion tetrafluoroborat [4.33]



90 mg (0.52 mmol) 4-Hydroxy-1,3-dimethyl-4-phenylchinazolin-2-thion wurden in 15 ml Diethylether gelöst und mit 0.1 ml (0.71 mmol, 2.25 eq.) HBF<sub>4</sub>·Et<sub>2</sub>O versetzt. Bei der Zugabe fiel ein rot-oranger Feststoff aus. Für einen vollständigen Reaktionsverlauf wurde die Suspension 1 h bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Hochvakuum entfernt. Zurück blieb ein oranger Feststoff.

Ausbeute: 110 mg (0.31 mmol, 98 %).

**<sup>1</sup>H NMR (300.14 MHz, CD<sub>3</sub>CN):** δ = 8.30 (m, 1H, Ar-H), 7.97 (d, 1H, *J* = 8.8 Hz, Ar-H), 7.80 (m, 3H, Ar-H), 7.57 (m, 3H, Ar-H), 7.49 (m, 1H, Ar-H), 4.26 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.84 (s, 3H, CH<sub>3</sub>) ppm.

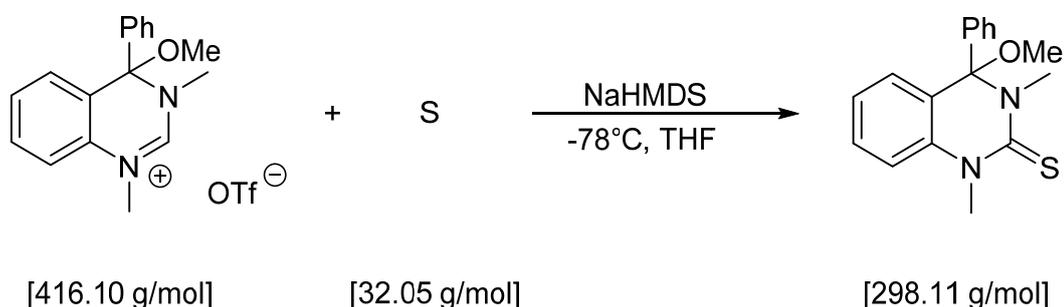
**<sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H-NMR (150.94 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ = 173.68 (s, C=S), 172.20 (s, Ph-C-N), 145.19, 144.47, 134.77, 133.36, 130.58, 130.30, 128.48, 128.46, 118.82, 117.88 (s, Ar-C), 48.26 (s, CH<sub>3</sub>), 42.75 (s, CH<sub>3</sub>) ppm.

**<sup>19</sup>F-NMR (282.40 MHz, CD<sub>3</sub>CN):** δ = -151.95 (s, B<sup>11</sup>-F), -151.90 (s, B<sup>10</sup>-F) ppm.

**MS (ESI):** *m/z* 267 [M]<sup>+</sup>.

**HRMS (ESI):** berechnet: C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>N<sub>2</sub>S [M]<sup>+</sup>: 267.0951; gefunden: 267.0950

## 7.4.2.7 Synthese von 4-Methoxy-1,3-dimethyl-4-phenylchinazolin-2-thion [4.25]



150 mg (0.360 mmol) 4-Methoxy-1,3-dimethyl-4-phenylchinazolin triflat und 13.8 mg (0.430 mmol, 1.2 eq.) Schwefel wurden in 20 mL THF suspendiert. Die Lösung wurde 15 min in der Kälte (-78°C) gerührt. Eine Lösung von NaHMDS (0.20 mL, 78 mg, 0.43 mmol, 1.1 eq., 2 M in THF) in 5 mL THF wurde langsam dazugegeben. Die resultierende Reaktionslösung wurde 20 min in der Kälte und weitere 16 h bei RT gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt. Der Rückstand wurde in 15 mL Dichlormethan aufgenommen und über ein Pad aus Celite abfiltriert. Das Filtrat wurde im Hochvakuum eingeeengt. Zurück blieb ein brauner Feststoff, der säulenchromatographisch über Silica (Eluent: Diethylether (100 %)) gereinigt wurde. Man erhielt einen gelben Feststoff.

Ausbeute: 75 mg (0.25 mmol, 70 %).

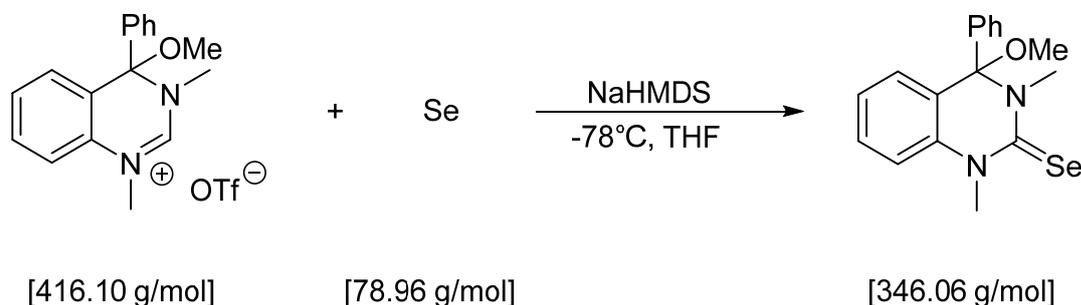
**<sup>1</sup>H-NMR (300.13 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 7.42 (m, 2H, Ar-H), 7.32 (m, 4H, Ar-H), 7.07 (d, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.6 Hz, Ar-H), 7.01 (m, 2H, Ar-H), 4.07 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 3.19 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.06 (s, 3H, CH<sub>3</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-{<sup>1</sup>H}-NMR (75.48 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 178.69 (s, C=S), 144.47, 136.67, 129.84, 128.84, 128.55, 128.21, 126.05, 123.76, 121.46, 113.93 (s, alle Ar-C), 91.29 (s, OCH<sub>3</sub>), 39.44 (s, CH<sub>3</sub>), 38.38 (s, CH<sub>3</sub>) ppm.

**MS (EI):** *m/z* 298 [M]<sup>+</sup>.

**HRMS (ESI):** berechnet: C<sub>17</sub>H<sub>19</sub>N<sub>2</sub>OS [M+H]<sup>+</sup>: 299.1140; gefunden: 299.1213

## 7.4.2.8 Synthese von 4-Methoxy-1,3-dimethyl-4-phenylchinazolin-2-selenid [4.26]



In einem Schlenkcolben wurden 350 mg (0.84 mmol) 4-Methoxy-1,3-dimethyl-4-phenylchinazolin triflat und 85.8 mg (1.10 mmol, 1.3 eq.) Selen vorgelegt und in 20 mL THF suspendiert. Die Lösung wurde 15 min in der Kälte (-78 °C) gerührt, bevor eine Lösung von NaHMDS (0.500 mL, 185 mg, 1.01 mmol, 1.2 eq., 2 M in THF) in 5 mL THF langsam dazugegeben wurde. Die resultierende Reaktionslösung wurde 20 min in der Kälte und weitere 66 h bei RT gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt. Der Rückstand wurde in 15 mL Dichlormethan aufgenommen und über ein Pad aus Celite abfiltriert. Das Filtrat wurde im Hochvakuum eingeeengt. Zurück blieb ein rot-brauner Feststoff, der säulenchromatographisch über Silica (Eluent: Diethylether (100 %)) gereinigt wurde. Man erhielt einen gelb-roten Feststoff.

Ausbeute: 260 mg (0.751 mmol, 89 %).

**<sup>1</sup>H-NMR (600.22 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 7.39 (m, 2H, Ar-H), 7.30 (m, 3H, Ar-H), 7.24 (m, 1H, Ar-H), 7.12 (m, 1H, Ar-H), 7.01 (m, 2H, Ar-H), 4.21 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 3.30 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.04 (s, 3H, CH<sub>3</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H-NMR (150.92 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 179.16 (s, C=Se), 143.92, 135.56, 129.76, 128.59, 128.39, 128.12, 125.74, 124.20, 121.34, 114.12, 90.95 (s, alle Ar-C), 50.35 (s, OCH<sub>3</sub>), 42.17 (s, CH<sub>3</sub>), 41.94 (s, CH<sub>3</sub>) ppm.

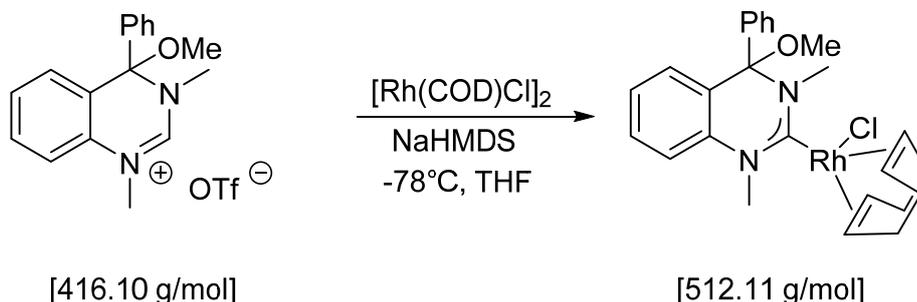
**<sup>77</sup>Se-NMR (114.47 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 335.29 (s, C=Se) ppm.

**<sup>77</sup>Se-NMR (114.47 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>):**  $\delta$  = 361.00 (s, C=Se) ppm.

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

**Elementaranalyse:** Das Isotopenmuster im MALDI-Spektrum ist charakteristisch für die vorliegende Verbindung, daher kann eine C,H,N-Analyse entfallen.

### 7.4.2.9 Synthese von Chloro-1,5-cyclooctadien-4-methoxy-1,3-dimethyl-4-phenylchinazolin-2-rhodium [4.27]



166 mg (0.40 mmol) 4-Methoxy-1,3-dimethyl-4-phenylchinazolin triflat und 100 mg (0.20 mmol, 0.5 eq.)  $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$  wurden in einem Schlenkkolben auf  $-78^\circ\text{C}$  heruntergekühlt. Nach 10 min wurde 20 mL THF hinzugefügt. Zu der Suspension wurde danach eine Lösung aus 0.24 mL (88.0 mg, 0.48 mmol, 2 M in THF) NaHMDS in 5 mL THF hinzuge tropft. Anschließend wurde die braune Lösung 30 min in der Kälte und weitere 18 h bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Hochvakuum entfernt. Der gelbe Rückstand wurde säulenchromatographisch über Silica gereinigt. Das geeignete Laufmittel war ein n-Hexan/ Diethylether-Gemisch (2:1). Man erhielt einen gelben Feststoff.

Ausbeute: 55 mg (0.11 mmol, 28 %).

**$^1\text{H-NMR}$  (300.13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):** Isomer 1:  $\delta = 7.49$  (m, 1H, Ar-H), 7.28 (m, 2H, Ar-H), 7.20 (m, 2H, Ar-H), 7.06 (m, 1H, Ar-H), 6.97 (m, 2H, Ar-H), 6.79 (m, 1H, Ar-H), 4.91 (bs, 2H,  $\text{CH}_{\text{COD}}$ ), 4.57 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 3.79 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 3.40 (bs, 2H,  $\text{CH}_{\text{COD}}$ ), 2.90 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.30 (m, 4H,  $\text{CH}_2_{\text{COD}}$ ), 1.86 (m, 4H,  $\text{CH}_2_{\text{COD}}$ ) ppm.

Isomer 2:  $\delta = 7.46$  (m, 1H, Ar-H), 7.24 (m, 2H, Ar-H), 7.22 (m, 2H, Ar-H), 7.03 (m, 1H, Ar-H), 6.95 (m, 2H, Ar-H), 6.76 (m, 1H, Ar-H), 4.88 (bs, 2H,  $\text{CH}_{\text{COD}}$ ), 4.58 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 3.78 (bs, 2H,  $\text{CH}_{\text{COD}}$ ), 3.74 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.96 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.30 (m, 4H,  $\text{CH}_2_{\text{COD}}$ ), 1.86 (m, 4H,  $\text{CH}_2_{\text{COD}}$ ) ppm.

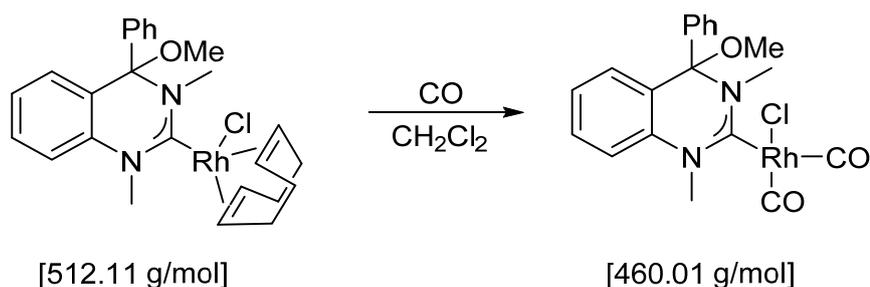
**$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (75.48 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):** Isomer 1:  $\delta = 210.22$  (d,  $^1J_{\text{RhC}} = 47$  Hz,  $\text{N}_2\text{C}$ ), 143.43, 134.47, 129.35, 128.35, 127.92, 125.92, 124.57, 122.00, 112.67, 97.36, 97.03, 96.85 (s, alle Ar-C), 89.21 (s,  $\text{CH}_{\text{COD}}$ ), 69.86 (s,  $\text{CH}_{\text{COD}}$ ), 69.67 (s,  $\text{CH}_{\text{COD}}$ ), 68.59 (s,  $\text{CH}_{\text{COD}}$ ), 49.81 (s, O- $\text{CH}_3$ ), 42.67 (s,  $\text{CH}_3$ ), 39.66 (s,  $\text{CH}_3$ ), 32.97 (s,  $\text{CH}_2_{\text{COD}}$ ), 31.97 (s,  $\text{CH}_2_{\text{COD}}$ ), 29.13 (s,  $\text{CH}_2_{\text{COD}}$ ), 28.30 (s,  $\text{CH}_2_{\text{COD}}$ ) ppm.

Isomer 2:  $\delta = 210.06$  (d,  $^1J_{RhC} = 47$  Hz,  $N_2C$ ), 143.85, 134.91, 129.14, 128.39, 127.95, 126.17, 124.54, 121.92, 112.34, 97.27, 96.94, 96.76 (s, alle Ar-C), 88.45 (s,  $CH_{COD}$ ), 69.79 (s,  $CH_{COD}$ ), 69.52 (s,  $CH_{COD}$ ), 68.39 (s,  $CH_{COD}$ ), 49.56 (s, O- $CH_3$ ), 42.64 (s,  $CH_3$ ), 39.26 (s,  $CH_3$ ), 32.74 (s,  $CH_2_{COD}$ ), 32.06 (s,  $CH_2_{COD}$ ), 28.94 (s,  $CH_2_{COD}$ ), 28.53 (s,  $CH_2_{COD}$ ) ppm.

**MS (MALDI):**  $m/z$  512  $[M]^+$ ; 477  $[M-Cl]^+$ .

**HRMS (ESI):** berechnet:  $C_{25}H_{30}N_2ORh$   $[M-Cl]^+$ : 477.1413; gefunden: 477.1408

#### 7.4.2.10 Synthese von Dicarbonylchloro-4-methoxy-1,3-dimethyl-4-phenylchinazolin-2-rhodium [4.31]



Durch eine Lösung von Chloro-1,5-Cyclooctadien-4-methoxy-4-phenylchinazolin-2-rhodium (45 mg, 0.09 mmol) in 5 mL Dichlormethan wurde 10 min lang CO geleitet. Während der Reaktion verfärbte sich die Reaktionslösung von gelb nach hellgelb. Sie wurde weitere 10 min bei RT gerührt, das Lösungsmittel anschließend im Hochvakuum entfernt und der Feststoff mit 5 mL Hexan gewaschen. Zurück blieb ein hellgelber Feststoff.

Ausbeute: 35 mg (0.08 mmol, 89 %).

**$^1H$ -NMR (300.13 MHz,  $CDCl_3$ ):** Isomer 1:  $\delta = 7.57$  (m, 1H, Ar-H), 7.34 (m, 5H, Ar-H), 7.09 (m, 2H, Ar-H), 7.14 (m, 1H, Ar-H), 4.26 (s, 3H,  $OCH_3$ ), 3.43 (s, 3H,  $CH_3$ ), 3.04 (s, 3H,  $CH_3$ ), ppm.

Isomer 2:  $\delta = 7.55$  (m, 1H, Ar-H), 7.36 (m, 5H, Ar-H), 7.17 (m, 2H, Ar-H), 7.12 (m, 1H, Ar-H), 4.27 (s, 3H,  $OCH_3$ ), 3.45 (s, 3H,  $CH_3$ ), 3.12 (s, 3H,  $CH_3$ ) ppm.

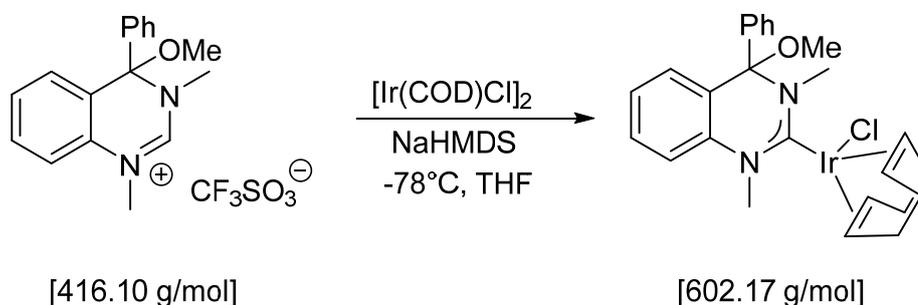
**$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (75.48 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):** Isomer 1:  $\delta$  = 198.06 (d,  $^1J_{\text{RhC}} = 40$  Hz,  $\text{N}_2\text{C}$ ), 185.01 (d,  $^1J_{\text{RhC}} = 55.0$  Hz, CO), 181.64 (d,  $^1J_{\text{RhC}} = 77.0$  Hz, CO), 142.39, 133.51, 128.69, 128.18, 127.65, 127.54, 127.36, 125.25, 124.73, 121.21, 112.17, 86.86 (s, alle Ar-C), 49.31 (s, O- $\text{CH}_3$ ), 42.42 (s,  $\text{CH}_3$ ), 39.75 (s,  $\text{CH}_3$ ), ppm.

Isomer 2:  $\delta$  = 197.99 (d,  $^1J_{\text{RhC}} = 47$  Hz,  $\text{N}_2\text{C}$ ), 184.95 (d,  $^1J_{\text{RhC}} = 50.0$  Hz, CO), 181.54 (d,  $^1J_{\text{RhC}} = 75.0$  Hz, CO), 141.88, 133.37, 128.61, 128.03, 127.65, 127.51, 127.34, 125.50, 124.73, 121.07, 112.15, 88.45 (s, alle Ar-C), 48.96 (s, O- $\text{CH}_3$ ), 42.40 (s,  $\text{CH}_3$ ), 39.45 (s,  $\text{CH}_3$ ), ppm.

**IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$ /  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) 2081.32 ( $\nu$  CO), 2002.29 ( $\nu$  CO).

**Elementaranalyse:** Es konnte aufgrund der Instabilität des Komplexes keine Elementaranalyse angefertigt werden.

#### 7.4.2.11 Synthese von Chloro-1,5-cyclooctadien-4-methoxy-1,3-dimethyl-4-phenyl-chinazolin-2-iridium [4.28]



In einen Schlenkcolben wurden 125 mg (0.30 mmol) 4-Methoxy-1,3-dimethyl-4-phenylchinazolin triflat und 100 mg (0.15 mmol, 0.5 eq.) [Ir(COD)Cl]-Dimer vorgelegt und auf  $-78^\circ\text{C}$  heruntergekühlt. Nach 10 min wurde 20 mL THF hinzugefügt. Zu der Suspension wurde eine Lösung aus 0.18 mL (66.0 mg, 0.38 mmol, 2 M in THF) NaHMDS in 5 mL THF hinzutropft. Anschließend wurde die braune Lösung 30 min in der Kälte und weitere 18 h bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Hochvakuum entfernt. Der braune Rückstand wurde säulenchromatographisch über Silica gereinigt. Das geeignete Laufmittel war ein n-Hexan/ Diethylether-Gemisch (2:1). Man erhielt einen gelben Feststoff.

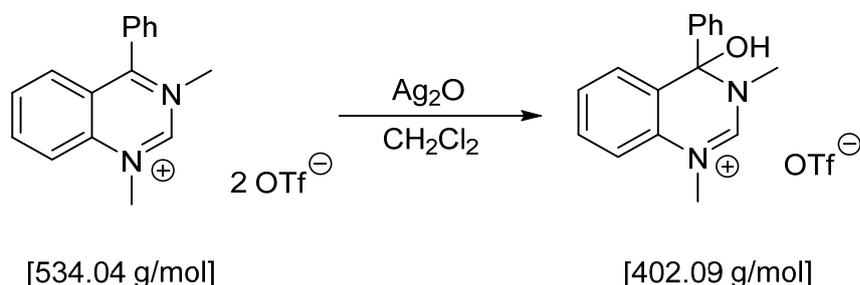
Ausbeute: 54 mg (0.09 mmol, 30 %)

**$^1\text{H-NMR}$  (300.13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):** Isomer 1:  $\delta = 7.58$  (m, 1H, Ar-H), 7.37 (m, 5H, Ar-H), 7.05 (m, 2H, Ar-H), 6.88 (m, 1H, Ar-H), 4.58 (bs, 2H,  $\text{CH}_{\text{COD}}$ ), 4.45 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 3.61 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 3.13 (bs, 2H,  $\text{CH}_{\text{COD}}$ ), 3.07 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.21 (m, 4H,  $\text{CH}_2_{\text{COD}}$ ), 1.73 (m, 4H,  $\text{CH}_2_{\text{COD}}$ ) ppm.

Isomer 2:  $\delta = 7.55$  (m, 1H, Ar-H), 7.37 (m, 5H, Ar-H), 7.05 (m, 2H, Ar-H), 7.05 (m, 2H, Ar-H), 6.85 (m, 1H, Ar-H), 4.58 (bs, 2H,  $\text{CH}_{\text{COD}}$ ), 4.44 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 3.66 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 3.00 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.95 (bs, 2H,  $\text{CH}_{\text{COD}}$ ), 2.21 (m, 4H,  $\text{CH}_2_{\text{COD}}$ ), 1.73 (m, 4H,  $\text{CH}_2_{\text{COD}}$ ) ppm.

**MS (MALDI):**  $m/z$  602  $[\text{M}]^+$ ; 571  $[\text{M-OMe}]^+$ .

## 7.4.2.12 Umsetzung von 1,3-Dimethyl-4-phenylchinazolin bistriflat mit Silberoxid



Für die Reaktion wurden 101 mg (0.189 mmol) 1,3-Dimethyl-4-phenylchinazolin bistriflat und 45.7 mg (0.197 mmol, 1.04 eq) Silber(I)oxid unter Lichtausschluss 24 h bei RT in 20 mL Dichlormethan gerührt. Die schwarz-graue Suspension wurde anschließend über ein Pad aus Celite abfiltriert. Das Filtrat wurde im HV eingeeengt. Zurück blieb ein weiß-gelber Feststoff, der mit wenig Diethylether gewaschen und im Hochvakuum getrocknet wurde.

Ausbeute: 72.0 mg (0.179 mmol, 95 %).

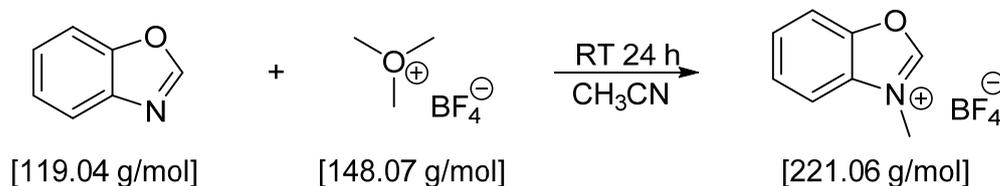
**<sup>1</sup>H-NMR (600.22MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 8.45 (s, 1H, 2-H), 7.33 (m, 2H, Ar-H), 7.29 (m, 2H, Ar-H), 7.23 (m, 2H, Ar-H), 7.09 (m, 2H, Ar-H), 6.98 (m, 1H, Ar-H), 6.46 (s, 1H, OH), 3.63 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.02 (s, 3H, CH<sub>3</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H-NMR (150.92 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 149.92 (s, 2-C), 140.22, 129.61, 129.10, 128.82, 128.08, 127.64, 126.95, 125.65, 125.13, 113.36, 84.40 (s, alle Ar-C), 37.53 (s, CH<sub>3</sub>), 35.08 (s, CH<sub>3</sub>) ppm.

**MS (ESI):**  $m/z$  254 [M+H]<sup>+</sup>, 253 [M]<sup>+</sup>.

### 7.4.3 N,O-Heterocyclische Carbene auf Basis von Benzoxazol bzw. Benzoxazin

#### 7.4.3.1 Synthese von 3-Methylbenzoxazol tetrafluorborat [4.75-BF<sub>4</sub>]



In einen 100 mL Schlenkkolben wurden 1.00 g (8.40 mmol) Benzoxazol und 1.24 g (8.40 mmol, 1 eq.) Trimethyloxonium tetrafluorborat vorgelegt. Anschließend wurden 20 mL Acetonitril in das Reaktionsgefäß gegeben. Die Reaktionslösung wurde 24 h bei RT gerührt. Danach wurde das Lösungsmittel im Hochvakuum bis auf 2-3 mL eingengt. Bei Zugabe von 25 mL Diethylether, fällt ein weißer Feststoff aus, der über eine Fritte abfiltriert und nochmals mit 10 mL Diethylether gewaschen wurde, bevor er im Hochvakuum getrocknet wurde.

Ausbeute: 1.29 g (5.8 mmol, 69 %)

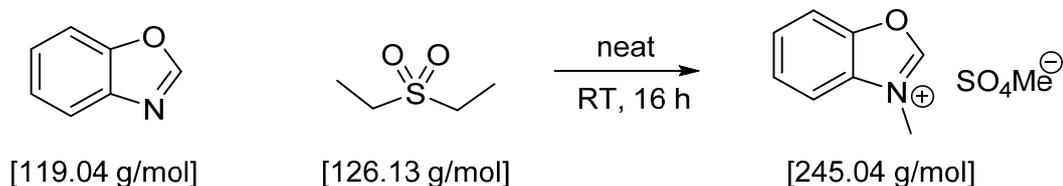
**<sup>1</sup>H-NMR (600.13 MHz, CD<sub>3</sub>CN):**  $\delta$  = 9.68 (s, 1H, 2-H), 8.01 (m, 2H, Ar-CH), 7.85 (m, 2H, Ar-CH), 4.18 (s, 3H, CH<sub>3</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H-NMR (150.94 MHz, CD<sub>3</sub>CN):**  $\delta$  = 157.46 (s, 2-C), 149.90, 131.08, 130.12, 129.71, 115.75, 114.50 (s, alle Ar-C), 34.43 (s, CH<sub>3</sub>) ppm.

**MS (ESI):**  $m/z$  133.7 [M]<sup>+</sup>.

**Elementaranalyse:** C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>N<sub>3</sub>OBF<sub>4</sub> (221.06):

berechnet (%)	C 43.49	H 3.65	N 6.34
gefunden (%)	C 43.48	H 3.59	N 6.28

7.4.3.2 Synthese von 3-Methylbenzoxazol methylsulfat [4.75-SO<sub>4</sub>Me]

In einen 100 mL Schlenkkolben wurden 1.0 g (8.40 mmol) Benzoxazol vorgelegt. Zum Feststoff wurden 3 mL (3.99 g, 31.6 mmol) Dimethylsulfat gegeben. Die entstandene Lösung wurde 16 h bei RT gerührt, dabei fiel teilweise ein weiß-beiger Feststoff aus. Für vollständige Ausfällung des Produktes wurden 20 mL Diethylether zur Reaktionslösung getropft. Der entstandene Feststoff wurde über eine Fritte abfiltriert, mit 10 – 20 mL Diethylether gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 1.75 g (7.14 mmol, 85 %).

**<sup>1</sup>H-NMR (600.13 MHz, CD<sub>3</sub>CN):**  $\delta$  = 10.24 (s, 1H, 2H), 8.01 (m, 2H, Ar-CH), 7.81 (m, 2H, Ar-CH), 4.23 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.46 (s, 3H, SO<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>) ppm.

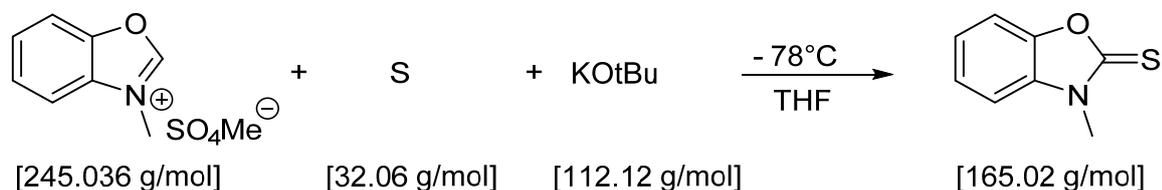
**<sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H-NMR (150.94 MHz, CD<sub>3</sub>CN):**  $\delta$  = 158.57 (s, C<sub>2</sub>), 149.78, 130.73, 130.17, 129.43, 115.72, 114.35 (s, alle Ar-C), 54.03 (s, SO<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>), 34.36 (s, CH<sub>3</sub>) ppm.

**MS (ESI):**  $m/z$  133.7 [M]<sup>+</sup>.

**Elementaranalyse:** C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>5</sub>S · 0.3 H<sub>2</sub>O (250.44):

berechnet (%)	C 43.13	H 4.66	N 5.59	S 12.79
gefunden (%)	C 43.01	H 4.85	N 5.59	S 12.88

## 7.4.3.3 Synthese von 3-Methylbenzoxazol-2-thion [4.83]



250 mg (1.02 mmol) 3-Methylbenzoxazol methylsulfat, 110.2 mg (1.53 mmol, 1.5 eq.) Schwefel und 137.2 mg (1.22 mmol, 1.2 eq) Kalium-*tert*-butanolat wurden in einen Schlenkkolben vorgelegt und für 15 min bei  $-78^\circ\text{C}$  gerührt. In der Kälte wurden 20 mL THF hinzugegeben. Die entstandene gelbe Suspension wurde weitere 15 min in der Kälte und anschließend 24 h bei RT gerührt. Danach wurde das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt. Der verbliebene gelbe Feststoff wurde säulenchromatographisch über Aluminiumoxid gereinigt. Der verwendete Eluent war 100 % Ether. Das Produkt erhielt man als gelben Feststoff.

Ausbeute: 101 mg (0.61 mmol, 60 %).

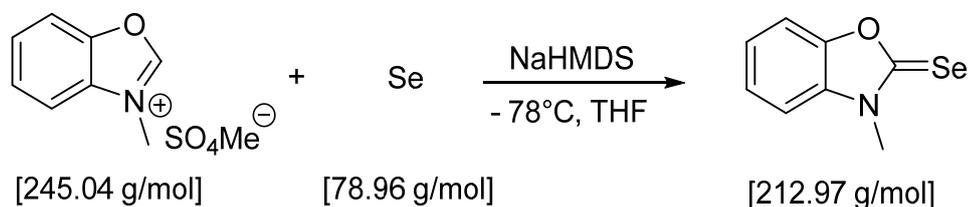
**$^1\text{H-NMR}$  (300.13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  = 7.33 – 7.23 (m, 3H, Ar-CH), 7.08 (m, 1H, Ar-CH), 3.69 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ) ppm.

**$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (75.48 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  = 180.69 (s, C=S), 147.20, 132.52, 125.05, 124.45, 110.45, 109.93 (s, alle Ar-C), 32.05 (s,  $\text{CH}_3$ ) ppm.

**MS (GC/MS):**  $m/z$  165  $[\text{M}]^+$ .

**HRMS (ESI):** berechnet:  $\text{C}_8\text{H}_8\text{NOS}$   $[\text{M}+\text{H}]^+$ : 166.0248 gefunden: 166.0322.

## 7.4.3.4 Synthese von 3-Methylbenzoxazol-2-selenid [4.84]



161 mg (0.66 mmol) 3-Methylbenzoxazol Methylsulfat und 160 mg (2.00 mmol, 3.0 eq.) Selen wurden in 20 mL THF suspendiert. Die Lösung wurde 15 min in der Kälte (-78 °C) gerührt. Eine Lösung von NaHMDS (0.37 mL, 135.7 mg, 0.74 mmol, 1.12 eq., 2 M in THF) in 5 mL THF wurde langsam dazugegeben. Die resultierende Reaktionslösung wurde 20 min in der Kälte und weitere 16 h bei RT gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt. Der Rückstand wurde in 15 mL Dichlormethan aufgenommen und über ein Pad aus Celite abfiltriert. Das Filtrat wurde im Hochvakuum eingeeengt. Zurück blieb ein oranger Feststoff, der mit 5 mL Diethylether gewaschen und im Hochvakuum getrocknet wurde.

Ausbeute: 90 mg (0.42 mmol, 64%).

**<sup>1</sup>H-NMR (600.22 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 7.43 (d, 1H, *J* = 7.6 Hz, Ar-7-H), 7.34 (m, 1H, Ar-6-H), 7.31 (m, 1H, Ar-5-H) 7.19 (d, 1H, *J* = 7.2 Hz, Ar-4-H), 3.82 (s, 3H, CH<sub>3</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H-NMR (150.94 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 180.60 (s, C=Se), 149.17, 132.50, 125.30, 124.80, 110.70, 109.57 (s, alle Ar-C), 33.43 (s, CH<sub>3</sub>) ppm.

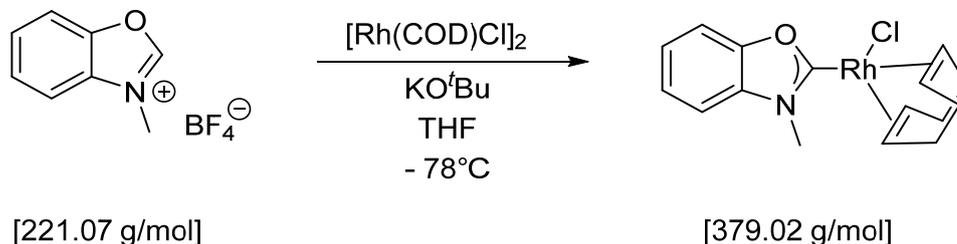
**<sup>77</sup>Se-NMR (114.47 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>):**  $\delta$  = 168.52 (s, C=Se) ppm.

**MS (EI):** *m/z* 213 [M]<sup>+</sup>.

**HRMS (ESI):** berechnet: C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>NOSe [M+H]<sup>+</sup>: 213.9693; gefunden: 213.9766

## 7.4.3.5 Synthese von Chloro-1,5-cyclooctadien-3-methylbenzoxazol-2-rhodium

[4.89]



150 mg (0.68 mmol) 3-Methylbenzoxazol tetrafluoroborat, 163 mg (0.33 mmol, 0.49 eq.)  $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$  und 76.1 mg (0.68 mmol) Kalium-*tert*-Butanolat wurden auf  $-78^\circ\text{C}$  heruntergekühlt. Nach 10 min wurden 20 mL THF hinzugefügt. Die Suspension wurde 30 min in der Kälte und anschließend weitere 18 h bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Hochvakuum entfernt. Der gelbe Rückstand wurde säulenchromatographisch über Silica gereinigt. Das geeignete Laufmittel war Dichlormethan (100 %). Man erhielt einen gelben Feststoff.

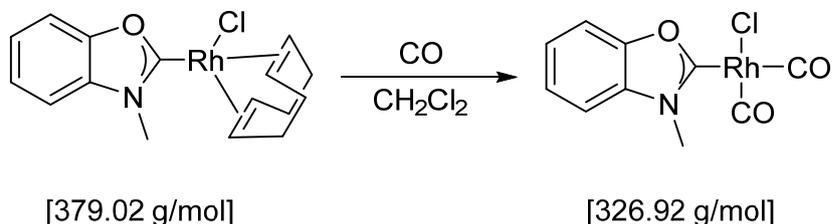
Ausbeute: 180 mg (0.48 mmol, 70 %).

**$^1\text{H-NMR}$  (300.13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  = 7.46 (d, 1H,  $^1J = 8.3$  Hz, Ar-8-H), 7.25 (m, 3H, Ar-H), 5.21 (bs, 2H,  $\text{CH}_{\text{COD}}$ ), 4.25 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 3.68 (bs, 2H,  $\text{CH}_{\text{COD}}$ ), 2.43 (m, 4H,  $\text{CH}_2_{\text{COD}}$ ), 2.00 (m, 4H,  $\text{CH}_2_{\text{COD}}$ ) ppm.

**$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (75.48 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  = 213.84 (d,  $^1J_{\text{RhC}} = 58.7$  Hz, NOC), 152.82, 131.96, 125.00, 124.61, 111.24, 110.24 (s, alle Ar-C), 103.72 (d,  $J = 6.32$  Hz,  $\text{CH}_{\text{COD}}$ ), 70.06 (d,  $J = 14.74$  Hz,  $\text{CH}_{\text{COD}}$ ), 34.03 (s,  $\text{CH}_3$ ), 33.07, 30.95, 28.80, 28.09 (s, alle  $\text{CH}_2_{\text{COD}}$ ) ppm.

**MS (MALDI):**  $m/z$  379  $[\text{M}]^+$ ; 344  $[\text{M}-\text{Cl}]^+$ .

### 7.4.3.6 Synthese von Dicarbonylchloro- 3-methylbenzoxazol-2-rhodium [4.89-CO]



Durch eine Lösung von Chloro-1,5-cyclooctadien-3-methylbenzoxazol-2-rhodium (100 mg, 0.26 mmol) in 10 mL Dichlormethan wurde 10 min lang CO geleitet. Während der Reaktion verfärbte sich die Reaktionslösung von gelb nach dunkelgelb. Sie wurde weitere 10 min bei RT gerührt, das Lösungsmittel wurde anschließend im Hochvakuum entfernt und der Feststoff mit 5 mL Hexan gewaschen. Zurück blieb ein hellbrauner Feststoff.

Ausbeute: 83.0 mg (0.25 mmol, 96 %).

**$^1\text{H-NMR}$  (300.13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta = 7.46$  (m, 1H, Ar-H), 7.27 (m, 2H, Ar-H), 7.17 (m, 1H, Ar-H), 3.98 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ) ppm.

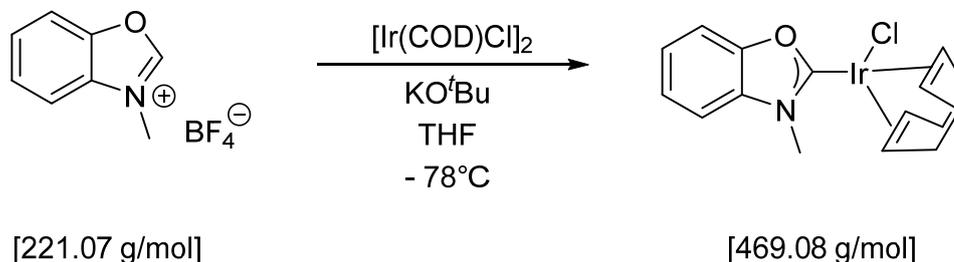
**$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (75.48 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta = 205.03$  (d,  $^1J_{\text{RhC}} = .52.0$  Hz, NOC), 184.77 (d,  $^1J_{\text{RhC}} = 54.0$  Hz, CO), 152.62, 131.29, 128.79, 126.39, 126.17, 112.35, 111.44 (s, alle Ar-C), 34.49 (s,  $\text{CH}_3$ ) ppm.

**IR (ATR):**  $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) 2092.86 ( $\nu$  CO), 2013.77 ( $\nu$  CO).

**Masse und Elementaranalyse:** Es konnte aufgrund der Instabilität des Komplexes kein Massenspektrum und keine Elementaranalyse angefertigt werden.

## 7.4.3.7 Synthese von Chloro-1,5-cyclooctadien-3-methylbenzoxazol-2-iridium

[4.90]



137 mg (0.62 mmol) 3-Methylbenzoxazol tetrafluoroborat, 162 mg (0.24 mmol, 0.40 eq.)  $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$  und 65 mg (0.57 mmol) Kalium-*tert*-Butanolat wurden auf  $-78^\circ\text{C}$  heruntergekühlt. Nach 20 min wurden 20 mL THF hinzugefügt. Die orange Suspension wurde 15 min in der Kälte und anschließend weitere 18 h bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Hochvakuum entfernt. Der gelb-braune Rückstand wurde säulenchromatographisch über Silica gereinigt. Das geeignete Laufmittel war Dichlormethan (100 %). Man erhielt einen gelben Feststoff.

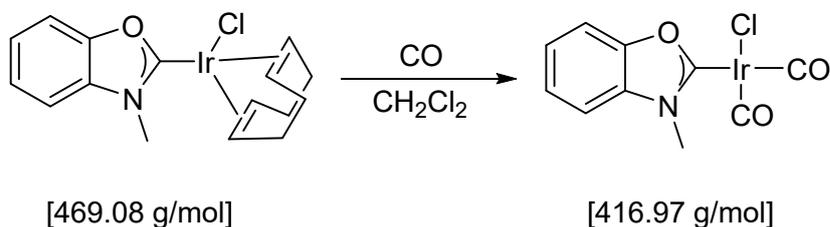
Ausbeute: 120 mg (0.26 mmol 46 %).

**$^1\text{H-NMR}$  (300.13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta = 7.45$  (m, 1H, Ar-H), 7.27 (m, 2H, Ar-H), 7.23 (m, 1H, Ar-H), 4.90 (bs, 2H,  $\text{CH}_{\text{COD}}$ ), 4.12 (s,  $\text{CH}_3$ ), 3.24 (bs, 2H,  $\text{CH}_{\text{COD}}$ ), 2.26 (m, 4H,  $\text{CH}_2_{\text{COD}}$ ), 1.86 (m, 2H,  $\text{CH}_2_{\text{COD}}$ ), 1.73 (m, 2H,  $\text{CH}_2_{\text{COD}}$ ) ppm.

**$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (75.48 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta = 207.51$  (s, NOC), 152.44, 132.45, 125.08, 124.68, 111.35, 110.38 (s, alle Ar-C), 92.35 (s,  $\text{CH}_{\text{COD}}$ ), 54.01 (s,  $\text{CH}_{\text{COD}}$ ), 33.79 (s,  $\text{CH}_3$ ), 33.73 (s,  $\text{CH}_2_{\text{COD}}$ ), 29.37 (s,  $\text{CH}_2_{\text{COD}}$ ) ppm.

**MS (EI):**  $m/z$  468  $[\text{M-H}]^+$ ; 434  $[\text{M-Cl}]^+$ .

## 7.4.3.8 Synthese von Dicarbonylchloro-3-methylbenzoxazol-2-iridium [4.90-CO]



Durch eine Lösung von Chloro-1,5-cyclooctadien-3-methylbenzoxazol-2-iridium (100 mg, 0.21 mmol) in 10 mL Dichlormethan wurde 10 min lang CO geleitet. Während der Reaktion verfärbte sich die Reaktionslösung von gelb nach grün. Sie wurde weitere 10 min bei RT gerührt, das Lösungsmittel wurde anschließend im Hochvakuum entfernt und der Feststoff mit 5 mL Hexan gewaschen. Zurück blieb ein hellbrauner Feststoff.

Ausbeute: 75 mg (0.18 mmol, 82 %).

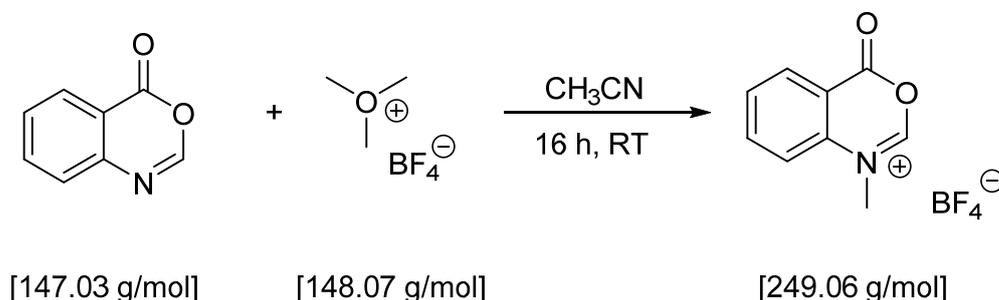
**<sup>1</sup>H-NMR (300.13 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 7.73 (m, 1H, Ar-H), 7.53 (m, 3H, Ar-H), 4.21 (s, 3H, CH<sub>3</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H-NMR (75.48 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 201.63 (s, NOC), 173.64 (s, CO), 168.18 (s, CO), 152.12, 131.42, 126.88, 126.48, 112.62, 111.72 (s, alle Ar-C), 34.59 (s, CH<sub>3</sub>) ppm.

**IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$ / cm<sup>-1</sup> (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) 2079.37 ( $\nu$  CO), 1997.37 ( $\nu$  CO).

**Masse und Elementaranalyse:** Es konnte aufgrund der Instabilität des Komplexes kein Massenspektrum und keine Elementaranalyse angefertigt werden.

## 7.4.3.9 Synthese von 1-methyl-benzo[d][1,3]oxazin-4-on tetrafluoroborat [4.74]



662 mg (4.50 mmol) Benzo-[d]1,3-oxazin-4-on und 733 mg (5.00 mmol, 1.1 eq.) Trimethyloxonium tetrafluoroborat wurden in 25 mL Acetonitril gelöst. Die klare gelbe Reaktionslösung wurde 16 h bei RT gerührt. Danach wurde das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt. Der Rückstand wurde in 3 mL Acetonitril gelöst und durch Zugabe von 30 mL Diethylether wieder ausgefällt. Der entstandene Feststoff wurde über eine Fritte abfiltriert, noch zweimal mit Diethylether gewaschen und zuletzt im Hochvakuum getrocknet. Man erhielt einen weißen Feststoff.

Ausbeute: 540 mg (2.16 mmol, 48 %).

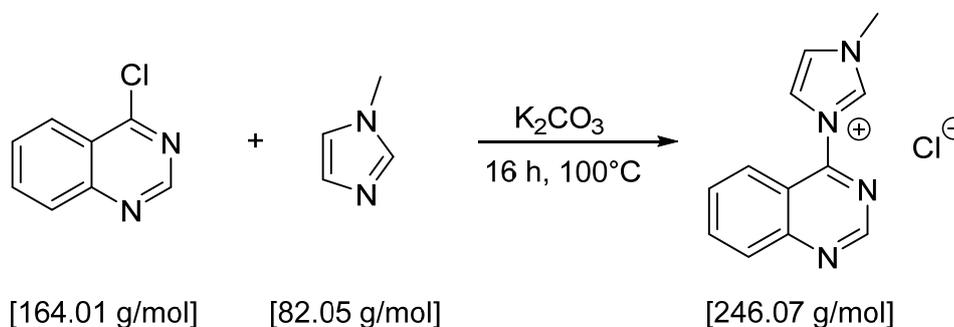
**<sup>1</sup>H-NMR (200.13 MHz, CD<sub>3</sub>CN):**  $\delta$  = 9.18 (s, 1H, 2-H), 8.38 (dd, 2H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2 Hz, 8-H, 5-H), 7.95 (dd, 2H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 5 Hz 6-H, 7-H), 4.09 (s, CH<sub>3</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H-NMR (75.48 MHz, CD<sub>3</sub>CN):**  $\delta$  = 162.42 (s, C=O), 152.77, (s, C<sub>2</sub>), 140.05, 137.33, 133.71, 131.58, 120.06, 116.08 (s, alle Ar-C), 40.36 (s, CH<sub>3</sub>) ppm.

**HRMS (ESI):** berechnet: C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>NO<sub>2</sub> [M-BF<sub>4</sub>]<sup>+</sup>: 162.0550; gefunden: 162.0550.

## 7.4.4 NHCs auf Basis der 1-Methyl-3(chinazolin-4-yl)-imidazolium Salze

## 7.4.4.1 Synthese von 1-Methyl-3(chinazolin-4-yl)-imidazolium chlorid [4.47]



2.00 g (12.2 mmol) 4-Chlorchinazolin wurden in 30 mL Acetonitril suspendiert. Unter langsamen zu tropfen wurden 0.97 mL (1.00 g, 12.2 mmol, 1eq.) Methylimidazol zur Reaktionslösung gegeben, die anschließend 16 h bei 100 °C Badtemperatur zum Rückfluss erhitzt wurde. Währenddessen fiel ein weißer Feststoff aus, der nach dem Reaktionsende über eine Fritte abfiltriert, mit wenig Acetonitril und Diethylether gewaschen und im Hochvakuum getrocknet wurde.

Ausbeute: 2.14 g (8.69 mmol, 71 %).

**$^1\text{H-NMR}$  (300.13 MHz, DMSO- $d_6$ ):**  $\delta$  = 10.17 (s, 1H, 2-H-Imidazol), 9.43 (s, 1H, 2-H-Chinazolin), 8.43 (m, 1H, Ar-H), 8.32 (m, 1H, Ar-H), 8.26 (m, 2H, Ar-H), 8.18 (m, 1H, CH), 7.97 (m, 1H, CH), 4.10 (s, 3H, CH<sub>3</sub>) ppm.

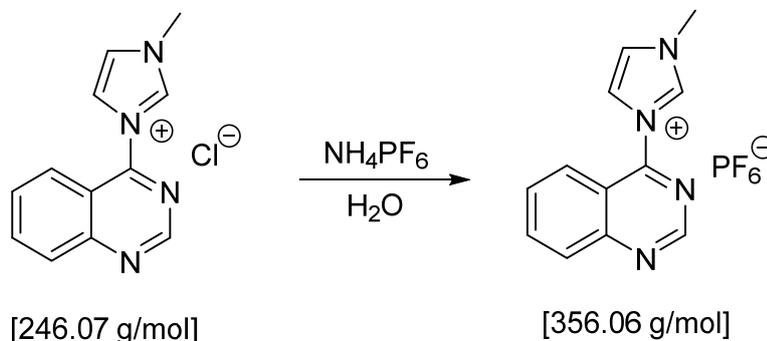
**$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (75.48 MHz, DMSO- $d_6$ ):**  $\delta$  = 153.72 (s, 4-C-Chinazolin), 153.51 (s, 2-C-Imidazol), 152.25 (s, 2-C-Chinazolin) 138.71, 136.13, 130.13, 128.45 (s, alle Ar-C), 124.52, 124.38 (s, CH), 122.55, 117.50 (s, alle Ar-C), 36.59 (s, CH<sub>3</sub>) ppm.

**MS (ESI):**  $m/z$  211 [M-Cl]<sup>+</sup>.

**Elementaranalyse:** C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>ClN<sub>4</sub> (246.07)

berechnet (%)	C 58.42	H 4.49	N 22.71
gefunden (%)	C 58.27	H 4.42	N 22.55

#### 7.4.4.2 Synthese von 1-Methyl-3(chinazolin-4-yl)-imidazolium hexafluorophosphat [4.47-PF<sub>6</sub>]



1.00 g (4.06 mmol) 1-Methyl-3(chinazolin-4-yl)-imidazolium chlorid wurden in ein Becherglas vorgelegt. Gleichzeitig wurden 1.30 g (7.98 mmol, 1.97 eq.) Ammoniumhexafluorophosphat in 20 mL Wasser gelöst. Die klare Lösung wurde anschließend zum 1-Methyl-3(chinazolin-4-yl)-imidazolium chlorid gegeben, wobei ein weißer Feststoff ausfiel. Die entstandene Suspension wurde 10 min gerührt, danach wurde der Feststoff über Fritte abfiltriert, mit Wasser gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 1.4 g (3.93 mmol, 97 %).

**<sup>1</sup>H-NMR (300.13 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>):**  $\delta$  = 9.95 (s, 1H, 2-H-Imidazol), 9.42 (s, 1H, 2-H-Chinazolin), 8.41 (m, 1H, Ar-H), 8.26 (m, 3H, Ar-H), 8.06 (m, 1H, CH), 7.97 (m, 1H, CH), 4.07 (s, 3H, CH<sub>3</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H-NMR (75.48 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>):**  $\delta$  = 153.82 (s, 4-C-Chinazolin), 153.60 (s, 2-C-Imidazol), 152.42 (s, 2-C-Chinazolin), 138.67, 136.28, 130.29, 128.63 (s, alle Ar-C), 124.59, 124.30 (s, CH), 122.78, 117.63 (s, alle Ar-C), 36.73 (s, CH<sub>3</sub>) ppm.

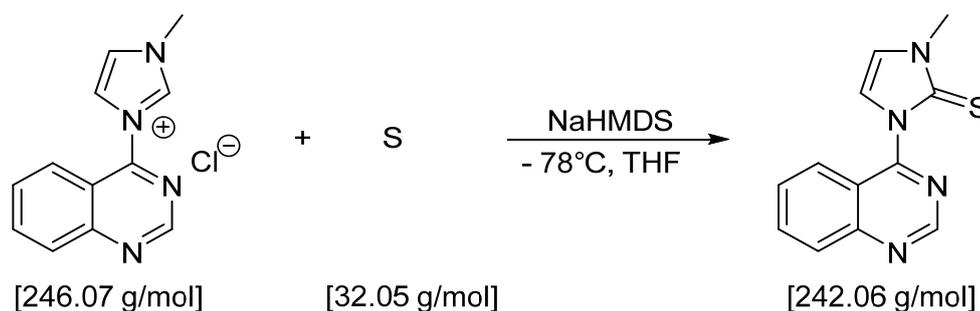
**<sup>31</sup>P-<sup>1</sup>H-NMR (121.49 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>):**  $\delta$  = - 144.89 (sept, <sup>1</sup>J<sub>PF</sub> = 711 Hz, PF<sub>6</sub>) ppm.

**MS (ESI):** *m/z* 211 [M]<sup>+</sup>.

**Elementaranalyse:** C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>F<sub>6</sub>N<sub>4</sub>P (356.06)

berechnet (%)	C 40.46	H 3.11	N 15.73
gefunden (%)	C 40.22	H 3.15	N 15.44

## 7.4.4.3 Synthese von 1-Methyl-3(chinazolin-4-yl)-imidazolium-2-thion [4.48]



In einen Schlenk Kolben wurden 200 mg (0.81 mmol) 1-Methyl-3(chinazolin-4-yl)-imidazolium chlorid und 28.6 mg (0.89 mmol, 1.1 eq.) Schwefel eingewogen und mit 15 mL THF versetzt. Die Suspension wurde 10 min bei  $-78^\circ\text{C}$  gerührt, bevor 0.48 mL (180 mg, 0.98 mmol, 1.2 eq., 2 M in THF) NaHMDS langsam hinzugegeben wurden. Die Reaktionslösung wurde weitere 20 min in der Kälte und danach 16 h bei RT gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im HV entfernt. Der Rückstand wurde säulenchromatographisch über Aluminiumoxid gereinigt. Als Eluent diente Dichlormethan/THF-Gemisch (9 : 1). Man erhielt einen gelben Feststoff.

Ausbeute: 180 mg (0.74 mmol, 91 %).

**$^1\text{H-NMR}$  (300.13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  = 9.33 (s, 1H, 2-H-Chinazolin), 8.15, (m, 1H, Ar-H), 7.99 (m, 2H, Ar-H), 7.67 (m, 1H, Ar-H), 7.05 (d, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 2.7$  Hz, CH), 6.95 (d, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 2.7$  Hz, CH), 3.72 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ) ppm.

**$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (75.48 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  = 165.02 (s, C=S), 157.80, 154.60 (s, 2-C-Chinazolin), 152.93, 135.12, 128.94, 128.43, 126.29 (s, alle Ar-C), 120.73 (s, CH), 119.85 (s, Ar-C), 117.61 (s, CH), 35.42 (s,  $\text{CH}_3$ ) ppm.

**HRMS (ESI):** berechnet:  $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{N}_4\text{S}$   $[\text{M}+\text{H}]^+$ : 243.07044; gefunden 243.06989.

**Elementaranalyse:**  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{S}$  (242.06)

berechnet (%)	C 59.48	H 4.16	N 23.12	S 13.23
gefunden (%)	C 59.27	H 4.37	N 21.91	S 12.32

## 7.4.4.4 Synthese von 1-Methyl-3(chinazolin-4-yl)-imidazolium-2-selenid [4.49]



300 mg (1.22 mmol) 1-Methyl-3(chinazolin-4-yl)-imidazolium chlorid wurden mit 106 mg (1.34 mmol, 1.1 eq.) Selen in einem 100 mL Schlenkkolben vorgelegt und mit 20 mL THF versetzt. Die Suspension wurde 10 min bei  $-78^\circ\text{C}$  gerührt, bevor 0.73 mL (267 mg, 1.46 mmol, 1.2 eq, 2 M in THF) NaHMDS langsam hinzuge tropft wurden. Die resultierende Lösung wurde weitere 10 min in der Kälte und anschließend 16 h bei RT gerührt. Danach wurde das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt, der Rückstand in 20 mL Dichlormethan aufgenommen und über ein Pad aus Celite abfiltriert. Das aufgefangene Filtrat wurde im Hochvakuum eingeeengt. Der braune Feststoff wurde säulenchromatographisch über Silica gereinigt. Als Eluent diente Diethylether (100 %). Als gewünschtes Produkt erhielt man einen gelben Feststoff.

Ausbeute: 250 mg (0.86 mmol, 70 %).

**$^1\text{H-NMR}$  (300.13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  = 9.36 (s, 1H, 2-H-Chinazolin), 8.18 (m, 1H, Ar-H), 7.97 (m, 2H, Ar-H), 7.69 (m, 1H, Ar-H), 7.19 (d, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 2.4$  Hz, CH), 7.13 (d, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 2.4$  Hz, CH), 3.84 (s,  $\text{CH}_3$ ) ppm.

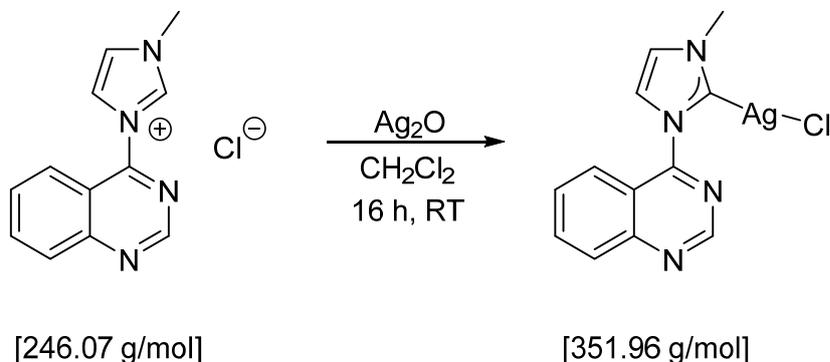
**$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (75.48 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  = 158.96 (s, C=Se), 158.14, 154.64 (s, 2-C-Chinazolin), 152.93, 135.21, 129.02, 128.68, 126.10 (s, Ar-C), 121.60 (s, CH), 120.77 (s, Ar-C), 119.88 (s, CH), 37.42 (s,  $\text{CH}_3$ ) ppm.

**$^{77}\text{Se-NMR}$  (114.47 MHz, Aceton- $\text{d}_6$ ):**  $\delta$  = 76.62 (s, C=Se) ppm.

**MS (ESI):**  $m/z$  291  $[\text{M}+\text{H}]^+$ .

**HRMS (ESI):** berechnet:  $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{N}_4\text{Se}$   $[\text{M}+\text{H}]^+$ : 291.01489; gefunden 291.01437.

#### 7.4.4.5 Synthese von Chloro-1-Methyl-3(chinazolin-4-yl)-imidazolium-2 silber [4.52]



150 mg (0.61 mmol) 1-Methyl-3(chinazolin-4-yl)-imidazolium chlorid und 154 mg (0.67 mmol, 1.1 eq.) Silberoxid wurden in 25 mL Dichlormethan suspendiert. Die schwarzweiße Reaktionslösung wurde unter Lichtausschluss für 16 h bei RT gerührt. Die resultierende klare Lösung wurde über ein Pad aus Celite abfiltriert. Das Filtrat wurde anschließend im Hochvakuum eingeeengt. Der entstandene weiß-gelbe Feststoff wurde mit 10 mL Diethylether gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Man erhielt einen weißen Feststoff.

Ausbeute: 183 mg (0.52 mmol, 85 %).

**<sup>1</sup>H-NMR (500.13 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 9.29 (s, 1H, 2-H-Chinazolin), 8.20 (d, 1H, <sup>3</sup>J = 6.6 Hz, 8-H), 8.14 (d, 1H, <sup>3</sup>J = 7.5 Hz, 5-H), 8.04 (m, 1H, 7-H), 7.76 (m, 1H, 6-H), 7.63 (d, 1H, <sup>3</sup>J = 1.9 Hz, CH), 7.30 (d, 1H, <sup>3</sup>J = 1.9 Hz, CH), 4.06 (s, 3H, CH<sub>3</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-{<sup>1</sup>H}-NMR (125.76 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 183.92 (s, C=Ag), 157.26, 154.16 (s, alle Ar-C), 153.41 (s, 2-C-chinazolin), 135.63, 129.62, 129.54, 124.17 (s, alle Ar-C), 123.00 (s, CH), 122.88 (s, CH), 118.99 (s, Ar-C), 39.86 (s, CH<sub>3</sub>) ppm.

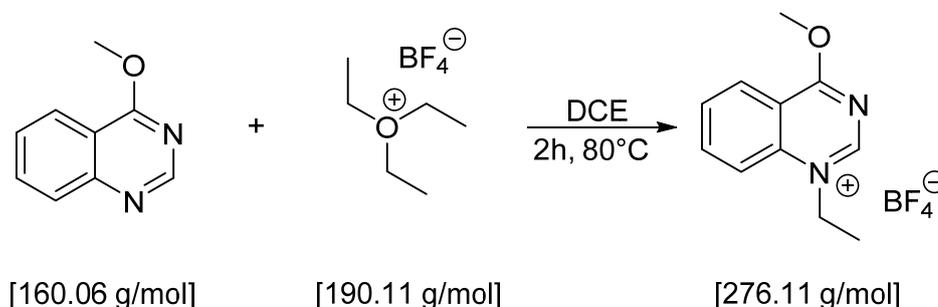
**MS (EI):** *m/z* 337 [M-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 209 [M-C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>.

**Elementaranalyse:** C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>AgClN<sub>4</sub> (351.96)

berechnet (%)	C 40.77	H 2.85	N 15.85
gefunden (%)	C 40.77	H 3.09	N 15.58

### 7.4.5 Darstellung von Imin-Amin basierten N-Heterocyclische Carbenen

#### 7.4.5.1 Synthese von 1-Ethyl-4-methoxychinazolin tetrafluorborat [4.41]



500 mg (3.12 mmol) 4-Methoxychinazolin wurden in 15 mL Dichlorethan gelöst. In einem anderen Kolben wurde eine Lösung aus 711 mg (3.74 mmol, 1.2 eq.) Triethyloxonium tetrafluorborat in 5 mL Dichlorethan hergestellt. Diese Lösung wurde innerhalb von 5 min zur 4-Methoxychinazolin-Lsg. hinzugegeben. Die vereinte Reaktionslösung wurde 2 h bei 80 °C zum Rückfluss erhitzt. Bereits während der Reaktion fiel langsam ein weißer Feststoff aus. Zur vollständigen Ausfällung wurde die gelbe Lösung über Nacht ins Eisfach gestellt. Das Lösungsmittel wurde abdekantiert, der zurückbleibende weiß-gelbe Feststoff mit wenig Dichlorethan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

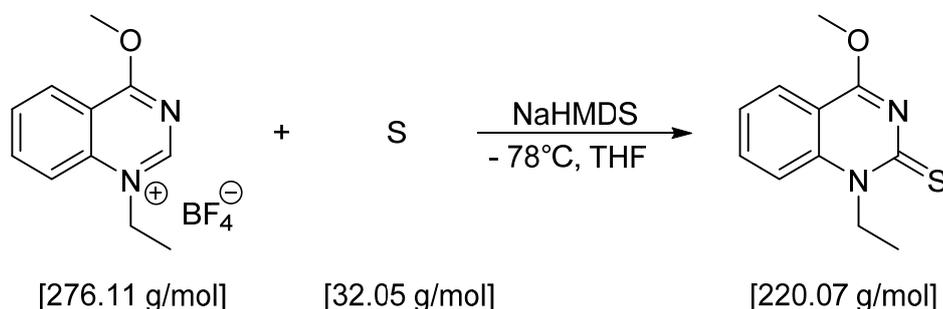
Ausbeute: 769 mg (2.78 mmol, 89%).

**<sup>1</sup>H-NMR (300.13 MHz, CD<sub>3</sub>CN):**  $\delta$  = 9.20 (s, 1H, Ar-2-H), 8.47 (m, 1H, Ar-8-H), 8.32 (m, 1H, Ar-5-H), 8.21 (m, 1H, Ar-7-H), 8.02 (m, 1H, Ar-8-H), 4.75 (q, 2H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.5 Hz, CH<sub>2</sub>), 4.42 (s, 3H, O-CH<sub>3</sub>), 1.62 (t, 3H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.5 Hz, CH<sub>3</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H-NMR (75.48 MHz, CD<sub>3</sub>CN):**  $\delta$  = 171.94 (s, 4-C), 155.40 (s, 2-C), 140.69, 139.63, 131.85, 127.03, 118.88, 117.10 (s, Ar-C), 58.50 (s, O-CH<sub>3</sub>), 50.08 (s, CH<sub>2</sub>), 14.91 (s, CH<sub>3</sub>) ppm.

**HRMS (ESI):** berechnet: C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>N<sub>2</sub>O [M]<sup>+</sup>: 189.10279; gefunden 189.10224.

## 7.4.5.2 Synthese von 1-Ethyl-4-methoxychinazolin-2-thion [4.44]



150 mg (0.54 mmol) 1-Ethyl-4-methoxychinazolin tetrafluoroborat und 22.5 mg (0.70 mmol, 1.3 eq.) Schwefel wurden in einen 100 mL Schlenkkolben vorgelegt. Bei  $-78^{\circ}\text{C}$  wurden 10 mL THF in den Kolben gegeben. Die Reaktionslösung wurde 10 min in der Kälte gerührt, bevor 0.38 mL (139 mg, 0.76 mmol, 1.4eq., 2 M in THF) NaHMDS langsam hinzugegeben wurde. Anschließend wurde die braune Suspension 20 min in der Kälte und weitere 16 h bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wurde danach im Hochvakuum entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch über Aluminiumoxid gereinigt. Als Eluent dient Diethylether (100 %). Es wurde ein gelber Feststoff erhalten.

Ausbeute: 83.0 mg (0.38 mmol, 70 %).

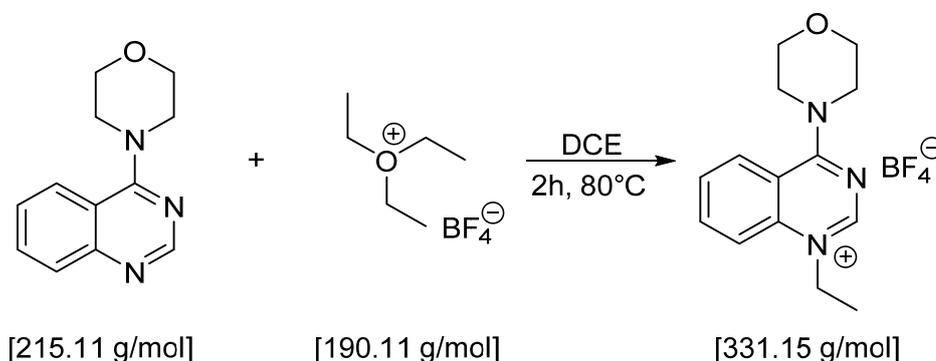
**$^1\text{H-NMR}$  (300.13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  = 8.05 (m, 1H, Ar-8-H), 7.78 (m, 1H, Ar-5-H), 7.42 (d, 1H,  $J$  = 8.6 Hz, Ar-7-H), 7.35 (m, 1H, Ar-6-H), 4.88 (bs, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 4.21 (s, 3H, O- $\text{CH}_3$ ), 1.46 (t, 3H,  $J$  = 7.1 Hz,  $\text{CH}_3$ ) ppm.

**$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (75.48 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  = 183.41 (s, C=S), 161.10, 142.71, 135.45, 126.01, 124.08, 115.01, 113.27 (s, alle Ar-C), 55.43 (s, O- $\text{CH}_3$ ), 45.50 (s,  $\text{CH}_2$ ), 11.76 (s,  $\text{CH}_3$ ) ppm.

**MS (GC/MS):**  $m/z$  220  $[\text{M}]^+$ .

**HRMS (ESI):** berechnet:  $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{OS}$   $[\text{M}+\text{H}]^+$ : 221.07486; gefunden 221.07431.

## 7.4.5.3 Synthese von 1-Ethyl-4-morpholinochinazolin tetrafluoroborat [4.42]



In einem 100 mL Schlenkkolben wurden 680 mg (3.16 mmol) 4-Morpholinochinazolin und 660.8 mg (3.48 mmol, 1.1 eq.) Triethyloxonium tetrafluoroborat in 25 mL Dichlorethan gelöst. Die Reaktionslösung wurde 2 h bei 80 °C zum Rückfluss erhitzt, dabei fiel ein weißer Feststoff aus. Für die vollständige Ausfällung wurde der Kolben anschließend für 1 – 2 h ins Eisfach gestellt. Danach wurde das Lösungsmittel abdekantiert, der Rückstand mit wenig Dichlorethan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Zurück blieb ein weißer Feststoff.

Ausbeute: 860 mg (2.59 mmol, 82%)

**<sup>1</sup>H-NMR (300.13 MHz, CD<sub>3</sub>CN):**  $\delta$  = 8.59 (s, 1H, 2-H), 8.16 (m, 1H, Ar-8-H), 8.06 (m, 1H, Ar-5-H), 7.92 (m, 1H, Ar-7-H), 7.74 (m, 1H, Ar-6-H), 4.44 (q, 2H,  $J$  = 7.2 Hz, CH<sub>2</sub>), 4.23 (m, 4H, CH<sub>2</sub>-O), 3.81 (m, 4H, CH<sub>2</sub>-N), 1.52 (t, 3H,  $J$  = 7.2 Hz, CH<sub>3</sub>) ppm.

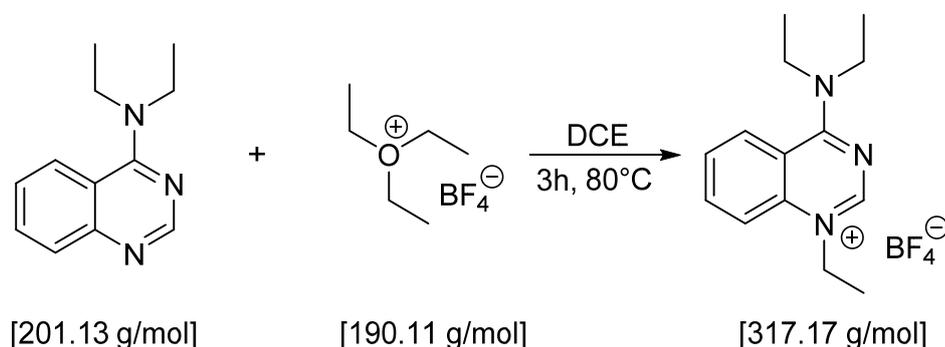
**<sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H-NMR (75.48 MHz, CD<sub>3</sub>CN):**  $\delta$  = 163.09, 151.04 (s, 2-C), 140.69, 137.02, 128.82, 128.04, 117.67, 113.44 (s, Ar-C), 66.86 (s, CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>), 51.11 (bs, CH<sub>2</sub>-N-CH<sub>2</sub>), 47.29 (s, CH<sub>2</sub>), 14.30 (s, CH<sub>3</sub>) ppm.

**MS (ESI):**  $m/z$  244 [M]<sup>+</sup>.

**Elementaranalyse:** C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>BF<sub>4</sub>N<sub>3</sub>O (331.15)

berechnet (%)	C 50.78	H 5.48	N 12.69
gefunden (%)	C 50.77	H 5.31	N 12.51

## 7.4.5.4 Synthese von 1-Ethyl-4-diethylaminochinazolin tetrafluorborat [4.43]



896 mg (4.45 mmol) 4-Diethylaminochinazolin wurden in 15 mL Dichlorethan gelöst. In einem anderen Kolben wurde eine Lösung aus 2.12 g (11.1 mmol, 2.5 eq.) Triethyloxonium tetrafluorborat in 5 mL Dichlorethan hergestellt. Diese Lösung wurde innerhalb von 5 min zur 4-Diethylaminochinazolin-Lsg. hinzuge tropft. Die vereinte Reaktionslösung wurde 3h bei 80 °C zum Rückfluss erhitzt. Bereits während der Reaktion fiel langsam ein weißer Feststoff aus. Zur vollständigen Ausfällung wurde die Lösung für 72 h ins Eisfach gestellt. Das Lösungsmittel wurde abdekantiert, der zurückbleibende weiß-gelbe Feststoff mit wenig Dichlorethan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 272 mg (0.856 mmol, 27 %).

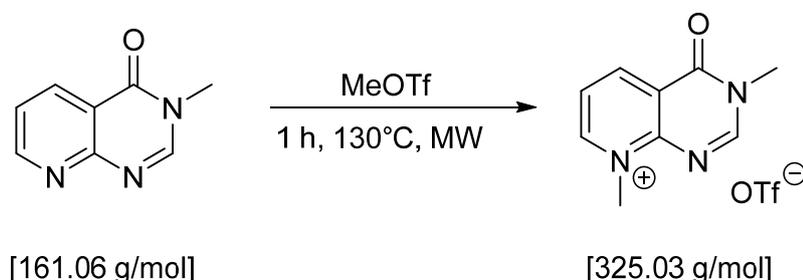
**<sup>1</sup>H-NMR (200.13 MHz, CD<sub>3</sub>CN):**  $\delta$  = 8.90 (s, 1H, 2-H), 8.26 (m, 2H, Ar-H), 8.02 (m, 2H, Ar-H), 4.59 (q, 2H,  $^1J_{HH} = 7.2$  Hz, (N<sub>1</sub>CH<sub>2</sub>)), 4.02 (bs, 4H, N<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>), 1.58 (t,  $^1J_{HH} = 7.2$  Hz, (N<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)), 1.44 (bs, 3H, N<sub>1</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-{<sup>1</sup>H}-NMR (150.94 MHz, CD<sub>3</sub>CN):**  $\delta$  = 162.16 (s, 4-C), 150.88 (s, 2-C), 140.26, 136.75, 128.68, 128.36, 119.60, 113.00 (s, alle Ar-C), 49.92 (s, CH<sub>2</sub>), 47.29 (s, CH<sub>2</sub>), 14.37 (s, CH<sub>3</sub>), 11.29 (s, CH<sub>3</sub>) ppm.

**HRMS (ESI):** berechnet: C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>N<sub>3</sub> [M]<sup>+</sup>: 230.1652; gefunden 230.1652.

## 7.4.6 Rückgrat-modifizierte NHC-Precursor auf Basis von Chinazolin-4(3H)-on

## 7.4.6.1 Synthese von 3,8-Dimethylpyrido[2,3-d]pyrimidin-4-on [4.64]



150 mg (0.93 mmol) 3-Methylpyrido[2,3d]pyrimidin wurden in einem Mikrowellenröhrchen mit 1.20 mL (1.79 g, 10.9 mmol) Methyltriflat versetzt. Die Reaktionsmischung wurde 1 h bei 130 °C, max. 10 bar und max. 200 W (Dauerkühlung) in der Mikrowelle bestrahlt. Anschließend wurde die braune Lösung mit Diethylether versetzt. Das entstandene braune Öl wurde in wenig THF gelöst. Nach kurzer Zeit fiel ein weißer Feststoff aus. Das Lösungsmittel wurde abdekantiert und der Rückstand in 10 mL Diethylether suspendiert. Der weiße Feststoff wurde im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 197 mg (0.60 mmol, 65 %).

**$^1\text{H-NMR}$  (300.13 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):**  $\delta$  = 9.14 (dd, 1H,  $^3J$  = 8.0 Hz, 6.5 Hz, Ar-7-H), 8.99 (dd, 1H,  $^3J$  = 6.0 Hz, 4.5 Hz, Ar-H-5), 8.64 (s, 1H, 2-H), 7.92 (dd, 1H,  $J$  = 8.1 Hz, 6.2 Hz, Ar-6-H), 4.35 (s, 3H,  $\text{N}_8\text{-CH}_3$ ), 3.61 (s, 3H,  $\text{N}_3\text{-CH}_3$ ) ppm.

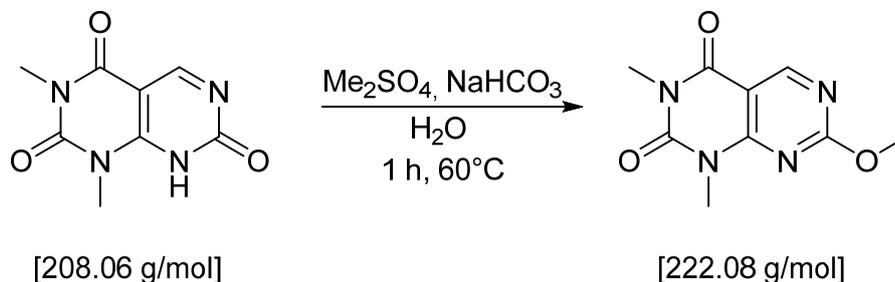
**$^{13}\text{C}\text{-}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (125.77 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):**  $\delta$  = 159.76, 157.26 (s, CO), 153.92, 146.73, 124.11, 121.80 (s, alle Ar-C), 43.91 (s,  $\text{CH}_3$ ), 35.58 (s,  $\text{CH}_3$ ) ppm.

**MS (ESI):**  $m/z$  176.2  $[\text{M}]^+$ .

**Elementaranalyse:**  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{F}_3\text{N}_3\text{O}_4\text{S}$  (325.03)

berechnet (%)	C 36.93	H 3.10	N 12.92	S 9.86
gefunden (%)	C 37.21	H 3.27	N 12.63	S 10.12

### 7.4.6.2 Synthese von 7-Methoxy-1,3-dimethylpyrimido[4,5-d]pyrimidin-2,4-dion [4.73]



In einen Zweihals-Schlenk Kolben wurden 1.00 g (4.80 mmol) 1,3-Dimethylpyrimido[4,5-d]pyrimidin-2,4,7-trione in 100 mL Wasser suspendiert. Dazu wurde eine Lösung von Natriumhydrogencarbonat (806 mg, 9.60 mmol, 2 eq) in 20 mL Wasser langsam dazugegeben. Die Reaktionslösung wurde auf 65 °C erwärmt, bevor das Dimethylsulfat (1.13 mL, 1.50 g, 7.20 mmol, 1.5 eq) dazu getropft wurde. Anschließend wurde die Reaktionslösung 90 min bei 65 °C erhitzt. Die wässrige Phase wurde dreimal mit je 15 mL Chloroform ausgeschüttelt. Die vereinten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet und im Hochvakuum eingeeengt. Man erhielt einen weißen Feststoff.

Ausbeute: 800 mg (3.60 mmol, 75 %).

**<sup>1</sup>H-NMR (300.13 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 8.57 (s, 1H, Ar-5-H), 3.67 (s, 3H, O-CH<sub>3</sub>), 3.57 (s, 3H, N<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 3.39 (s, 3H, N<sub>1</sub>-CH<sub>3</sub>), ppm.

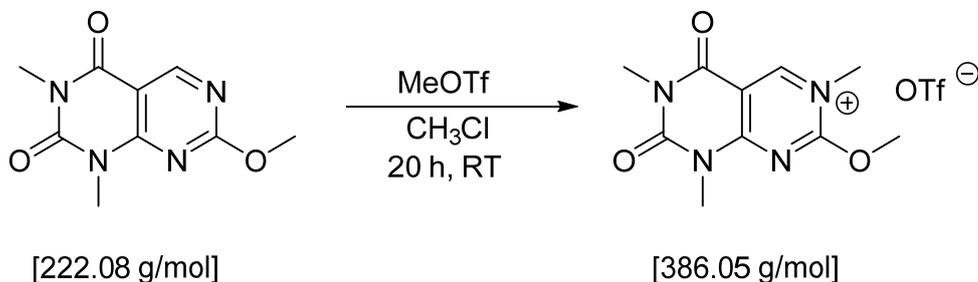
**<sup>13</sup>C-{<sup>1</sup>H}-NMR (75.48 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 159.14 (s, O-7-C), 159.09 (s, C=O), 155.23 (s, C=O), 152.44, 151.31, 97.30 (s, Ar-C), 39.56 (s, O-CH<sub>3</sub>), 29.63 (s, N<sub>1</sub>-CH<sub>3</sub>), 28.34 (s, N<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>) ppm.

**MS (EI):**  $m/z$  222 [M]<sup>+</sup>.

**Elementaranalyse:** C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub> (222.08)

berechnet (%)	C 48.65	H 4.54	N 25.21
gefunden (%)	C 48.48	H 4.50	N 24.95

### 7.4.6.3 Synthese von 7-Methoxy-1,3,6-trimethylpyrimido[4,5-d]pyrimidin-2,4-dion triflat [4.57a]



250 mg (1.13 mmol) 7-Methoxy-1,3-dimethylpyrimido[4,5-d]pyrimidin-2,4-dion wurden in 20 mL Chloroform gelöst. Anschließend wurden 0.18 mL (279 mg, 1.70 mmol, 1.5 eq) Methyltriflat dazugegeben. Die Lösung wurde 20 h bei RT gerührt. Währenddessen fiel ein weißer Feststoff aus. Der Feststoff wurde über eine Fritte abfiltriert, mit Diethylether gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Man erhielt einen weißen Feststoff.

Ausbeute: 250 mg (0.65 mmol, 58 %)

**<sup>1</sup>H-NMR (300.13 MHz, CD<sub>3</sub>CN):**  $\delta$  = 9.04 (s, 1H, 5-H), 4.36 (s, 3H, O-CH<sub>3</sub>), 3.89 (s, 3H, N<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>), 3.63 (s, 3H, N<sub>1</sub>-CH<sub>3</sub>), 3.34 (s, 3H, N<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>) ppm.

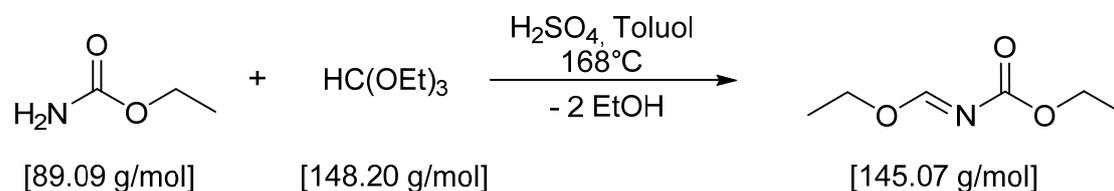
**<sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H-NMR (75.48 MHz, CD<sub>3</sub>CN):**  $\delta$  = 160.49 (s, CH<sub>3</sub>O-7-C), 159.89 (s, C=O), 158.49 (s, C=O), 154.75, 151.16, 105.19 (s, Ar-C), 60.39 (s, O-CH<sub>3</sub>), 41.40 (s, N<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>), 30.81 (s, N<sub>1</sub>-CH<sub>3</sub>), 28.94 (s, N<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>) ppm.

**MS (ESI):**  $m/z$  237 [M]<sup>+</sup>.

**Elementaranalyse:** C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>F<sub>3</sub>N<sub>4</sub>O<sub>6</sub>S (386.05)

berechnet (%)	C 34.20	H 3.39	N 14.50	S 8.30
gefunden (%)	C 33.96	H 3.50	N 14.20	S 8.44

## 7.4.7 Sonstige Verbindungen – Synthese von Ethoxymethylenurethan [4.70]



Man erhitzt 72 mL Orthoameisensäuretriethylester und 0.6 mL konz. Schwefelsäure in einer Destillationsapparatur auf 160 °C Badtemperatur und tropft im Verlaufe von 2 h eine warme Lösung von 15 g (16.8 mmol) Urethan in 45 mL Toluol dazu. Die Badtemperatur wird dabei langsam auf 168 °C erhöht. Nach vollständiger Zugabe wird die Destillation bei 168 °C Badtemperatur solange fortgesetzt bis kein Ethanol-Toluol-Gemisch mehr abdestilliert (ca. 3 h). Der Rückstand wird fraktioniert destilliert (bp.: 65-70 °C/ 6 mbar).<sup>[148]</sup>

Ausbeute: 191.2 mg (0.93 mmol, 80 %).

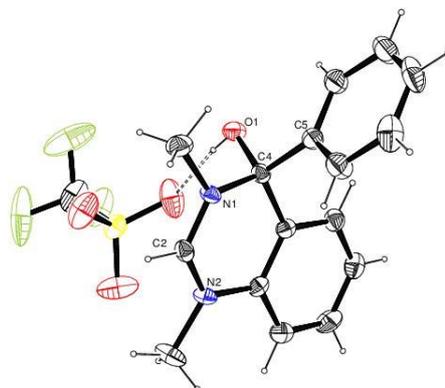
**<sup>1</sup>H-NMR (300.13 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 8.45 (s, 1H, OCHN), 4.34 (q, 2H, <sup>1</sup>J<sub>HH</sub> = 7.1 Hz, COO-CH<sub>2</sub>), 4.21 (q, 2H, <sup>1</sup>J<sub>HH</sub> = 6.6 Hz, OCH<sub>2</sub>), 1.34 (m, 4H, CH<sub>3</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H-NMR (75.48 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 167.01 (s, C=O), 162.08 (s, OCN), 64.40 (s, COOCH<sub>2</sub>), 62.61 (s, OCH<sub>2</sub>), 14.20 (s, CH<sub>3</sub>), 13.83 (s, CH<sub>3</sub>) ppm.

**MS (GC/MS):** *m/z* 145 [M]<sup>+</sup>.

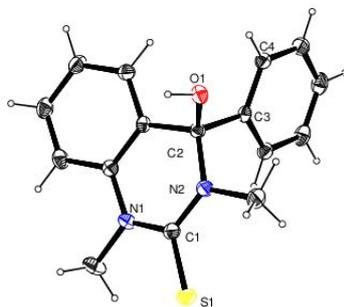
## 7.5 Kristallstrukturen

## 7.5.1 Verbindung 4.8



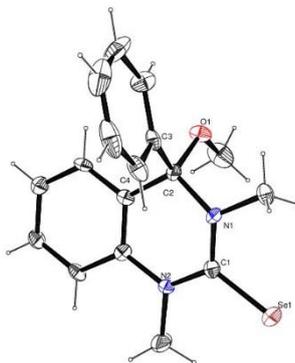
Empirische Formel	C <sub>17</sub> H <sub>17</sub> F <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S
Molekulargewicht [g/mol]	402.39
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	P b c a
Gitterparameter	$a = 15.1069 \text{ \AA}$ $b = 11.5097 \text{ \AA}$ $c = 21.2261 \text{ \AA}$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Volumen der Elementarzelle [ $\text{\AA}^3$ ]	3690.4
Z	8
Berechnete Dichte [ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ]	1.449
Kristallform, Kristallfarbe	Block (0.10 mm · 0.05 mm · 0.05 mm), farblos
Absorptionskoeffizient [ $\text{mm}^{-1}$ ]	0.230
F(000)	1449
Messgerät	Apex Duo (Bruker)
Strahlung und Wellenlänge	Mo-K $\alpha$ , 0.71073 $\text{\AA}$
Messtemperatur [K]	140
Messbereich [ $^\circ$ ]	$1.92 < 2\theta < 21.18$
Gemessene Reflexe	20234
Unabhängige Reflexe	2017
Beobachtete Reflexe [ $ I  > 2\sigma(I)$ ]	1372
Reflexe/ Parameter/ Restraints	2017/ 250/ 0
Endgültige R-Werte [ $ I  > 2\sigma(I)$ ]	$R1 = 0.0384$ ; $wR2 = 0.0830$
R-Werte (sämtliche Daten)	$R1 = 0.0730$ ; $wR2 = 0.0948$
GOOF	0.997
Max. shift/su	0.000
$\Delta\rho_{\text{max.}} / \Delta\rho_{\text{min.}}$ [ $\text{e} \text{ \AA}^{-3}$ ]	0.284/ - 0.319
Vollständigkeit	99.3 %

## 7.5.2 Verbindung 4.12



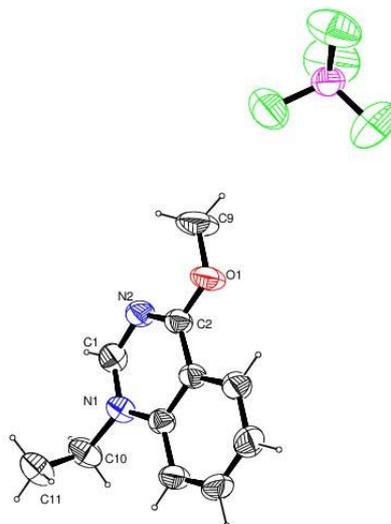
Empirische Formel	$C_{16} H_{16} N_2 O S$
Molekulargewicht [g/mol]	284.37
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$C_2/c$
Gitterparameter	$a = 15.6041 \text{ \AA}$ $b = 10.2111 \text{ \AA}$ $c = 17.999 \text{ \AA}$ $\alpha = \gamma = 90^\circ; \beta = 104.344^\circ$
Volumen der Elementarzelle [ $\text{\AA}^3$ ]	2778.4
Z	8
Berechnete Dichte [ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ]	1.360
Kristallform, Kristallfarbe	Block (0.4 mm · 0.2 mm · 0.2 mm), gelb
Absorptionskoeffizient [ $\text{mm}^{-1}$ ]	0.230
F(000)	1200
Messgerät	Apex Duo (Bruker)
Strahlung und Wellenlänge	Mo-K $\alpha$ , 0.71073 $\text{\AA}$
Messtemperatur [K]	140
Messbereich [ $^\circ$ ]	$2.34 < 2\theta < 30.90$
Gemessene Reflexe	27788
Unabhängige Reflexe	4284
Beobachtete Reflexe [ $ I  > 2\sigma(I)$ ]	3360
Reflexe/ Parameter/ Restraints	4284/ 245/ 0
Endgültige R-Werte [ $ I  > 2\sigma(I)$ ]	$R1 = 0.0392; wR2 = 0.0933$
R-Werte (sämtliche Daten)	$R1 = 0.0562, wR2 = 0.1015$
GOOF	1.038
Max. shift/su	0.000
$\Delta\rho_{\text{max.}} / \Delta\rho_{\text{min.}}$ [ $\text{e} \text{\AA}^{-3}$ ]	0.404/ - 0.263
Vollständigkeit	97.6 %

## 7.5.3 Verbindung 4.26



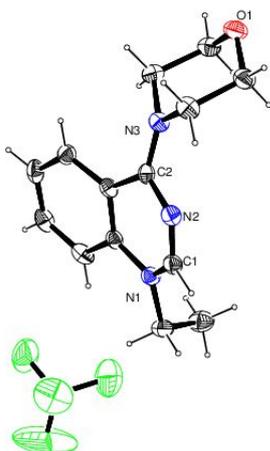
Empirische Formel	C <sub>17</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O Se
Molekulargewicht	345.29
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	P 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>
Gitterparameter	$a = 8.4386 \text{ \AA}$ $b = 11.8086 \text{ \AA}$ $c = 15.3724 \text{ \AA}$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Volumen der Elementarzelle [ $\text{\AA}^3$ ]	1531.8
Z	4
Berechnete Dichte [ $\text{g} \cdot \text{cm}^3$ ]	1.497
Kristallform, Kristallfarbe	Stäbchen (0.10 mm · 0.10 mm · 0.05 mm), farblos
Absorptionskoeffizient [ $\text{mm}^{-1}$ ]	2.452
F(000)	704
Messgerät	Apex Duo (Bruker)
Strahlung und Wellenlänge	Mo-K $\alpha$ , 0.71073 $\text{\AA}$
Messtemperatur [K]	140
Messbereich [ $^\circ$ ]	$2.17 < 2\theta < 24.12$
Gemessene Reflexe	35994
Unabhängige Reflexe	2446
Beobachtete Reflexe [ $ I  > 2\sigma(I)$ ]	1811
Reflexe/ Parameter/ Restraints	2446/ 193/ 0
Endgültige R-Werte [ $ I  > 2\sigma(I)$ ]	$R1 = 0.0334$ ; $wR2 = 0.0600$
R-Werte (sämtliche Daten)	$R1 = 0.0617$ ; $wR2 = 0.0681$
GOOF	1.026
Max. shift/su	0.001
$\Delta\rho_{\text{max.}} / \Delta\rho_{\text{min.}}$ [ $\text{e} \text{\AA}^{-3}$ ]	0.340/ - 0.321
Vollständigkeit	99.9 %

## 7.5.4 Verbindung 4.41



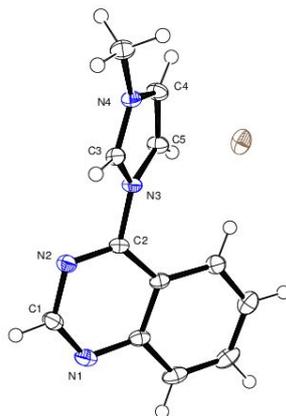
Empirische Formel	$C_{11} H_{13} B F_4 N_2 O$
Molekulargewicht [g/mol]	276.04
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P \bar{1}$
Gitterparameter	$a = 8.155$ $b = 9.023$ $c = 9.457$ $\alpha = 97.83^\circ$ ; $\beta = 110.02^\circ$ ; $\gamma = 100.28^\circ$
Volumen der Elementarzelle [ $\text{\AA}^3$ ]	628.5
Z	2
Berechnete Dichte [ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ]	1.459
Kristallform, Kristallfarbe	Block (0.5 mm · 0.4 mm · 0.2 mm), farblos
Absorptionskoeffizient [ $\text{mm}^{-1}$ ]	0.133
F(000)	284
Messgerät	Apex Duo (Bruker)
Strahlung und Wellenlänge	Mo-K $\alpha$ , 0.71073 $\text{\AA}$
Messtemperatur [K]	140
Messbereich [ $^\circ$ ]	$2.35 < 2\theta < 25.26$
Gemessene Reflexe	5693
Unabhängige Reflexe	2247
Beobachtete Reflexe [ $ I  > 2\sigma(I)$ ]	1751
Reflexe/ Parameter/ Restraints	2247/ 174/ 0
Endgültige R-Werte [ $ I  > 2\sigma(I)$ ]	$R1 = 0.0633$ ; $wR2 = 0.1950$
R-Werte (sämtliche Daten)	$R1 = 0.0792$ ; $wR2 = 0.2089$
GOOF	1.045
Max. shift/su	0.000
$\Delta\rho_{\text{max.}} / \Delta\rho_{\text{min.}}$ [ $e \text{\AA}^{-3}$ ]	0.427/ - 0.330
Vollständigkeit	99.0 %

## 7.5.5 Verbindung 4.42



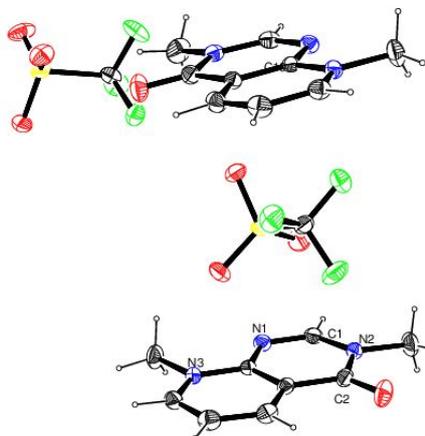
Empirische Formel	C <sub>14</sub> H <sub>18</sub> B F <sub>4</sub> N <sub>3</sub> O
Molekulargewicht [g/mol]	331.12
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P 2 <sub>1</sub> /n
Gitterparameter	a = 8.8953 Å b = 13.7822 Å c = 12.0037 Å α = γ = 90 °; β = 91.530 °
Volumen der Elementarzelle [Å <sup>3</sup> ]	1471.1
Z	4
Berechnete Dichte [g · cm <sup>3</sup> ]	1.495
Kristallform, Kristallfarbe	Block, (0.5 mm · 0.4 mm · 0.2 mm), farblos
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.129
F(000)	688
Messgerät	Apex Duo (Bruker)
Strahlung und Wellenlänge	Mo-Kα, 0.71073 Å
Messtemperatur [K]	140
Messbereich [°]	2.25 < 2 θ < 25.15
Gemessene Reflexe	8477
Unabhängige Reflexe	2619
Beobachtete Reflexe [ I  > 2σ(I)]	2357
Reflexe/ Parameter/ Restraints	2619/ 209/ 0
Endgültige R-Werte [ I  > 2σ(I)]	R1 = 0.0944; wR2 = 0.2579
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0.1001; wR2 = 0.2641
GOOF	1.034
Max. shift/su	0.042
Δρ <sub>max.</sub> / Δρ <sub>min.</sub> [e Å <sup>-3</sup> ]	1.835/ - 0.845
Vollständigkeit	99.2 %

## 7.5.6 Verbindung 4.47



Empirische Formel	C <sub>12</sub> H <sub>11</sub> Cl N <sub>4</sub>
Molekulargewicht [g/mol]	246.70
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$
Gitterparameter	$a = 7.2194 \text{ \AA}$ $b = 8.9290 \text{ \AA}$ $c = 9.4941 \text{ \AA}$ $\alpha = 75.920, \beta = 84.066, \gamma = 75.092$
Volumen der Elementarzelle [ $\text{\AA}^3$ ]	573.10
Z	2
Berechnete Dichte [ $\text{g} \cdot \text{cm}^3$ ]	1.430
Kristallform, Kristallfarbe	Block (0.3 mm · 0.3 mm · 0.1 mm), farblos
Absorptionskoeffizient [ $\text{mm}^{-1}$ ]	0.315
F(000)	256
Messgerät	Apex Duo (Bruker)
Strahlung und Wellenlänge	Mo-K $\alpha$ , 0.71073 $\text{\AA}$
Messtemperatur [K]	140
Messbereich [ $^\circ$ ]	$2.21 < 2\theta < 30.00$
Gemessene Reflexe	18218
Unabhängige Reflexe	3336
Beobachtete Reflexe [ $ I  > 2\sigma(I)$ ]	2821
Reflexe/ Parameter/ Restraints	3336/ 155/ 0
Endgültige R-Werte [ $ I  > 2\sigma(I)$ ]	$R1 = 0.0350; wR2 = 0.0887$
R-Werte (sämtliche Daten)	$R1 = 0.0450; wR2 = 0.0928$
GOOF	1.062
Max. shift/su	0.000
$\Delta\rho_{\text{max.}} / \Delta\rho_{\text{min.}}$ [ $\text{e} \text{\AA}^{-3}$ ]	0.413/ - 0.298
Vollständigkeit	100 %

## 7.5.7 Verbindung 4.64



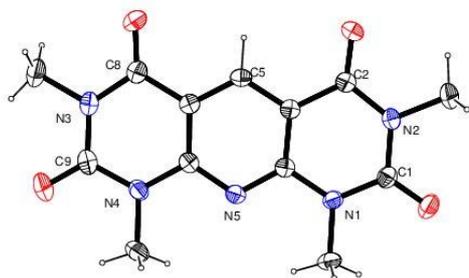
Empirische Formel	C <sub>20</sub> H <sub>20</sub> F <sub>6</sub> N <sub>6</sub> O <sub>8</sub> S <sub>2</sub>
Molekulargewicht [g/mol]	650.54
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$
Gitterparameter	$a = 7.0591 \text{ \AA}$ $b = 12.4464 \text{ \AA}$ $c = 14.4839 \text{ \AA}$ $\alpha = 90.037^\circ$ , $\beta = 90.289^\circ$ , $\gamma = 90.146^\circ$
Volumen der Elementarzelle [ $\text{\AA}^3$ ]	1272.5
Z	2
Berechnete Dichte [ $\text{g} \cdot \text{cm}^3$ ]	1.698
Kristallform, Kristallfarbe	Stäbchen (0.2 mm · 0.1 mm · 0.1 mm), farblos
Absorptionskoeffizient [ $\text{mm}^{-1}$ ]	0.313
F(000)	664
Messgerät	Apex Duo (Bruker)
Strahlung und Wellenlänge	Mo-K $\alpha$ , 0.71073 $\text{\AA}$
Messtemperatur [K]	140
Messbereich [ $^\circ$ ]	$1.41 < 2\theta < 36.02$
Gemessene Reflexe	17262
Unabhängige Reflexe	7275
Beobachtete Reflexe [ $ I  > 2\sigma(I)$ ]	5044
Reflexe/ Parameter/ Restraints	7275/ 391/ 0
Endgültige R-Werte [ $ I  > 2\sigma(I)$ ]	$R1 = 0.0387$ ; $wR2 = 0.0896$
R-Werte (sämtliche Daten)	$R1 = 0.0587$ ; $wR2 = 0.0945$
GOOF	0.932
Max. shift/su	0.001
$\Delta\rho_{\text{max.}} / \Delta\rho_{\text{min.}}$ [ $\text{e} \text{\AA}^{-3}$ ]	0.285/ -0.223
Vollständigkeit	60.2 %

## 7.5.8 Verbindung 4.57a



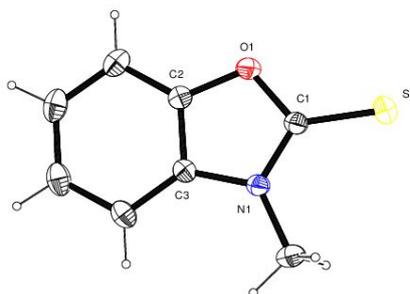
Empirische Formel	C <sub>11</sub> H <sub>13</sub> F <sub>3</sub> N <sub>4</sub> O <sub>6</sub> S
Molekulargewicht [g/mol]	386.1
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	P b c a
Gitterparameter	a = 8.1323 Å b = 15.5542 Å c = 25.102 Å α = β = γ = 90 °
Volumen der Elementarzelle [Å <sup>3</sup> ]	3175.2
Z	8
Berechnete Dichte [g · cm <sup>3</sup> ]	1.616
Kristallform, Kristallfarbe	Block (0.4 mm · 0.4 mm · 0.1 mm), farblos
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.276
F(000)	1584
Messgerät	Apex Duo (Bruker)
Strahlung und Wellenlänge	Mo-Kα, 0.71073 Å
Messtemperatur [K]	140
Messbereich [°]	1.62 < 2 θ < 25.00
Gemessene Reflexe	49524
Unabhängige Reflexe	2800
Beobachtete Reflexe [I > 2σ(I)]	2555
Reflexe/ Parameter/ Restraints	2800/ 230/ 0
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0303; wR2 = 0.0825
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0.0337; wR2 = 0.0847
GOOF	1.069
Max. shift/su	0.001
Δρ <sub>max.</sub> / Δρ <sub>min.</sub> [e Å <sup>-3</sup> ]	0.297/ - 0.315
Vollständigkeit	100 %

## 7.5.9 Verbindung 4.72



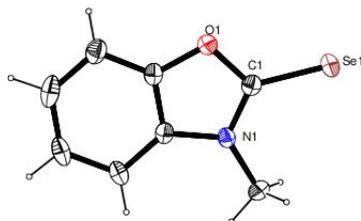
Empirische Formel	$C_{13} H_{13} N_5 O_4$
Molekulargewicht [g/mol]	303.28
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P 2_1/c$
Gitterparameter	$a = 12.6641 \text{ \AA}$ $b = 13.4903 \text{ \AA}$ $c = 8.0577 \text{ \AA}$ $\alpha = \gamma = 90^\circ, \beta = 106.925$
Volumen der Elementarzelle [ $\text{\AA}^3$ ]	1316.97
Z	4
Berechnete Dichte [ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ]	1.530
Kristallform, Kristallfarbe	Block (0.1 mm · 0.1 mm · 0.05 mm), farblos
Absorptionskoeffizient [ $\text{mm}^{-1}$ ]	0.117
F(000)	632
Messgerät	Apex Duo (Bruker)
Strahlung und Wellenlänge	Mo-K $\alpha$ , 0.71073 $\text{\AA}$
Messtemperatur [K]	140
Messbereich [ $^\circ$ ]	$1.68 < 2\theta < 25.00$
Gemessene Reflexe	20215
Unabhängige Reflexe	2315
Beobachtete Reflexe [ $ I  > 2\sigma(I)$ ]	1993
Reflexe/ Parameter/ Restraints	2315/ 218/ 0
Endgültige R-Werte [ $ I  > 2\sigma(I)$ ]	$R1 = 0.0377; wR2 = 0.1120$
R-Werte (sämtliche Daten)	$R1 = 0.0445; wR2 = 0.1164$
GOOF	1.056
Max. shift/su	0.001
$\Delta\rho_{\text{max.}} / \Delta\rho_{\text{min.}}$ [ $\text{e} \text{\AA}^{-3}$ ]	0.239/ - 0.242
Vollständigkeit	99.9 %

## 7.5.10 Verbindung 4.83



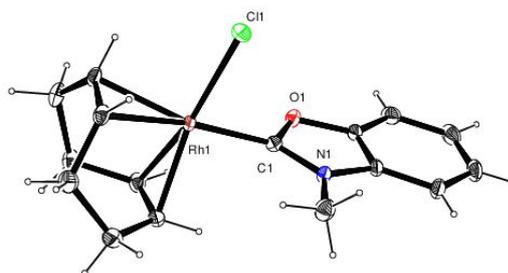
Empirische Formel	C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> N O S
Molekulargewicht [g/mol]	165.21
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P 2 <sub>1</sub> /c
Gitterparameter	a = 9.0812 Å b = 6.7542 Å c = 12.7929 Å α = γ = 90 °; β = 99.175 °
Volumen der Elementarzelle [Å <sup>3</sup> ]	774.63
Z	4
Berechnete Dichte [g · cm <sup>3</sup> ]	1.417
Kristallform, Kristallfarbe	Block, (0.4 mm · 0.2 mm · 0.2 mm), farblos
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.351
F(000)	344
Messgerät	Apex Duo (Bruker)
Strahlung und Wellenlänge	Mo-Kα, 0.71073 Å
Messtemperatur [K]	140
Messbereich [°]	2.27 < 2 θ < 42.16
Gemessene Reflexe	22932
Unabhängige Reflexe	5376
Beobachtete Reflexe [I > 2σ(I)]	3789
Reflexe/ Parameter/ Restraints	5376/ 101/ 0
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0398; wR2 = 0.1027
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0.0639; wR2 = 0.1178
GOOF	1.078
Max. shift/su	0.000
Δρ <sub>max.</sub> / Δρ <sub>min.</sub> [e Å <sup>-3</sup> ]	0.576/ -0.299
Vollständigkeit	98.3 %

## 7.5.11 Verbindung 4.84



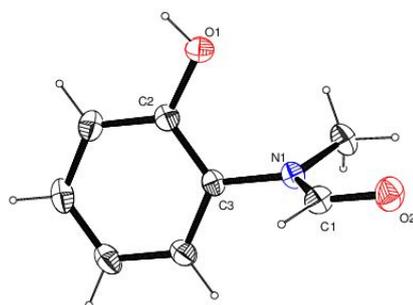
Empirische Formel	C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> NOSe
Molekulargewicht [g/mol]	212.11
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P 2 <sub>1</sub> /c
Gitterparameter	<i>a</i> = 9.1543 Å <i>b</i> = 6.7704 Å <i>c</i> = 13.1399 Å $\alpha = \gamma = 90^\circ$ ; $\beta = 99.779^\circ$
Volumen der Elementarzelle [Å <sup>3</sup> ]	802.56
Z	4
Berechnete Dichte [g · cm <sup>-3</sup> ]	1.755
Kristallform, Kristallfarbe	Block (0.1 mm · 0.1 mm · 0.05 mm), farblos
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	4.614
F(000)	416
Messgerät	Apex Duo (Bruker)
Strahlung und Wellenlänge	Mo-K $\alpha$ , 0.71073 Å
Messtemperatur [K]	140
Messbereich [°]	2.26 < 2 $\theta$ < 29.05
Gemessene Reflexe	22262
Unabhängige Reflexe	2141
Beobachtete Reflexe [ $I > 2\sigma(I)$ ]	1759
Reflexe/ Parameter/ Restraints	2141/ 101/ 0
Endgültige R-Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	<i>R</i> 1 = 0.0373; <i>wR</i> 2 = 0.1450
R-Werte (sämtliche Daten)	<i>R</i> 1 = 0.0486; <i>wR</i> 2 = 0.1674
GOOF	0.724
Max. shift/su	0.000
$\Delta\rho_{\max.}/\Delta\rho_{\min.}$ [e Å <sup>-3</sup> ]	2.278/ - 0.545
Vollständigkeit	99.9 %

## 7.5.12 Verbindung 4.89



Empirische Formel	$C_{16}H_{19}ClNORh$
Molekulargewicht [g/mol]	379.68
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P 2_1/c$
Gitterparameter	$a = 16.7555 \text{ \AA}$ $b = 6.9446 \text{ \AA}$ $c = 12.7851 \text{ \AA}$ $\alpha = \gamma = 90^\circ, \beta = 99.239$
Volumen der Elementarzelle [ $\text{\AA}^3$ ]	1468.38
Z	4
Berechnete Dichte [ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ]	1.717
Kristallform, Kristallfarbe	Block (0.1 mm · 0.1 mm · 0.05 mm), gelb
Absorptionskoeffizient [ $\text{mm}^{-1}$ ]	1.339
F(000)	768
Messgerät	Apex Duo (Bruker)
Strahlung und Wellenlänge	Mo-K $\alpha$ , 0.71073 $\text{\AA}$
Messtemperatur [K]	140
Messbereich [ $^\circ$ ]	$1.23 < 2\theta < 35.77$
Gemessene Reflexe	50824
Unabhängige Reflexe	6836
Beobachtete Reflexe [ $ I  > 2\sigma(I)$ ]	5707
Reflexe/ Parameter/ Restraints	6836/ 182/ 0
Endgültige R-Werte [ $ I  > 2\sigma(I)$ ]	$R1 = 0.0250$ ; $wR2 = 0.0642$
R-Werte (sämtliche Daten)	$R1 = 0.0374$ ; $wR2 = 0.0859$
GOOF	1.193
Max. shift/su	0.000
$\Delta\rho_{\text{max.}} / \Delta\rho_{\text{min.}}$ [ $\text{e} \text{\AA}^{-3}$ ]	0.937/ - 1.000
Vollständigkeit	99.9 %

## 7.5.13 Verbindung 4.93



Empirische Formel	C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> N O <sub>2</sub>
Molekulargewicht [g/mol]	151.16
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P 2 <sub>1</sub> /c
Gitterparameter	<i>a</i> = 7.539 <i>b</i> = 12.352 <i>c</i> = 8.581
	$\alpha = \gamma = 90^\circ$ ; $\beta = 97.483^\circ$
Volumen der Elementarzelle [Å <sup>3</sup> ]	792.4
Z	4
Berechnete Dichte [g · cm <sup>3</sup> ]	1.267
Kristallform, Kristallfarbe	Stäbchen (0.6 mm · 0.3 mm · 0.05 mm), farblos
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.092
F(000)	320
Messgerät	Apex Duo (Bruker)
Strahlung und Wellenlänge	Mo-K $\alpha$ , 0.71073 Å
Messtemperatur [K]	140
Messbereich [°]	2.73 < 2 $\theta$ < 35.13
Gemessene Reflexe	21417
Unabhängige Reflexe	3424
Beobachtete Reflexe [ <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	2268
Reflexe/ Parameter/ Restraints	3424/ 104/ 0
Endgültige R-Werte [ <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	<i>R</i> 1 = 0.0498; <i>wR</i> 2 = 0.1239
R-Werte (sämtliche Daten)	<i>R</i> 1 = 0.0849; <i>wR</i> 2 = 0.1485
GOOF	1.124
Max. shift/su	0.000
$\Delta\rho_{\max.}/\Delta\rho_{\min.}$ [e Å <sup>-3</sup> ]	0.359/ - 0.330
Vollständigkeit	97.2 %

## 8 Literaturverzeichnis

- [1] "Chemie – unser Leben, unsere Zukunft" UNESCO eröffnet Internationales Jahr der Chemie (<http://www.unesco.de/presse/pressearchiv/2011/ua01-2011.html>) (aufgerufen May 19, 2015).
- [2] M. Regitz, *Angew. Chem.*, **1991**, 103, 691.
- [3] A. J. Arduengo, R. Krafczyk, *Chemie unserer Zeit*, **1998**, 32, 6.
- [4] A. Geuther, *Liebigs Ann.*, **1862**, 123, 121.
- [5] J. U. Nef, *Justus Liebig's Ann. der Chemie*, **1897**, 298, 202.
- [6] H. Scheibler, *Berichte der Dtsch. Chem. Gesellschaft.*, **1926**, 59, 1022.
- [7] H.-W. Wanzlick, E. Schikora, *Angew. Chem.*, **1960**, 72, 494.
- [8] A. Igau, H. Grutzmacher, A. Baceiredo, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, 110, 6463.
- [9] A. J. Arduengo, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113, 361.
- [10] D. J. Nelson, S. P. Nolan, *Chem. Soc. Rev.*, **2013**, 42 pp 6723.
- [11] W. A. Herrmann, C. Köcher, *Angew. Chem.*, **1997**, 109, 2256.
- [12] N. Marion, S. Díez-González, S. P. Nolan, *Angew. Chem.*, **2007**, 119, 3046.
- [13] W. A. Herrmann, M. Elison, J. Fischer, C. Köcher, G. R. J. Artus, *Angew. Chem.*, **1995**, 107, 2602.
- [14] M. Melaimi, M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Angew. Chem.*, **2010**, 122, 8992.
- [15] W. A. Herrmann, *Angew. Chem.*, **2002**, 114, 1342.
- [16] D. M. Khramov, V. M. Lynch, C. W. Bielawski, *Organometallics*, **2007**, 26, 6042.
- [17] L. Benhamou, V. César, H. Gornitzka, N. Lugan, G. Lavigne, *Chem. Commun.*, **2009**, 31, 4720.

- [18] R. M. Mushinski, B. M. Squires, K. a. Sincerbox, T. W. Hudnall, *Organometallics*, **2012**, *31*, 4862.
- [19] M. Braun, W. Frank, G. J. Reiss, C. Ganter, *Organometallics*, **2010**, *29*, 4418.
- [20] C. Tubaro, D. Bertinazzo, M. Monticelli, O. Saoncella, A. Volpe, M. Basato, D. Badocco, P. Pastore, C. Graiff, A. Venzo, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2014**, *2*, 1524.
- [21] O. Guerret, S. Solé, H. Gornitzka, G. Trinquier, G. Bertrand, *J. Organomet. Chem.*, **2000**, *600*, 112.
- [22] P. de Frémont, N. Marion, S. P. Nolan, *J. Organomet. Chem.*, **2009**, *694*, pp 551.
- [23] B. Hildebrandt, W. Frank, C. Ganter, *Organometallics*, **2011**, *30*, 3483.
- [24] K. Verlinden, C. Ganter, *J. Organomet. Chem.*, **2014**, *750*, 23.
- [25] T. J. Curphey, K. S. Prasad, *J. Org. Chem.*, **1972**, *37*, 2259.
- [26] C. Müller, Diplomarbeit, Heinrich-Heine Universität Düsseldorf, **2008**.
- [27] B. Hildebrandt, Diplomarbeit, Heinrich-Heine Universität Düsseldorf, **2009**.
- [28] A. Weddige, *J. für Prakt. Chemie*, **1887**, *36*, 141.
- [29] P. Grieß, *Berichte der Dtsch. Chem. Gesellschaft*, **1869**, *2*, 415.
- [30] A. Bischler, M. Lang, *Berichte der Dtsch. Chem. Gesellschaft*, **1895**, *28*, 279.
- [31] D. Kikelj, In *Six-Membered Heteroarenes with Two Identical Heteroatoms*, Vol. 16, Georg Thieme Verlag KG, **2004**.
- [32] M. M. Endicott, E. Wick, M. L. Mercury, M. L. Sherrill, *J. Am. Chem. Soc.*, **1946**, *68*, 1299.
- [33] B. A. Burdick, P. A. Benkovic, S. J. Benkovic, *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**, *99*, 5716.
- [34] B. C. Uff, B. L. Joshi, F. D. Popp, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, **1986**, 2295.
- [35] A. Kleeman, J. Engel, *Pharmaceutical Substances - Syntheses, Patents, Applications*, 4. Aufl., Thieme, Stuttgart, **2001**.

- [36] S. Coffey, M. F. Ansell, *Rodd's Chemistry of Carbon Compounds*; Elsevier: Amsterdam, **1989**.
- [37] J. Zhang, X. Qin, J. Fu, X. Wang, X. Su, F. Hu, J. Jiao, M. Shi, *Organometallics*, **2012**, *31*, 8275.
- [38] A. Makhloufi, M. Wahl, W. Frank, C. Ganter, *Organometallics*, **2013**, *32*, 854.
- [39] A. F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Aufl., de Gruyter: Berlin; New York, **1995**.
- [40] W. Kirmse, *Chemie unserer Zeit*, **1969**, *3*, 184.
- [41] M. Regitz, *Angew. Chem.*, **1996**, *108*, 791..
- [42] A. J. Arduengo, J. R. Goerlich, R. Krafczyk, W. J. Marshall, *Angew. Chem.*, **1998** *110*, 2062.
- [43] W. Kirmse, *Angew. Chem.* , **2004**, *116*, 1799.
- [44] E. Riedel, *Moderne Anorganische Chemie*, 3. Aufl., de Gruyter: Berlin, **2007**.
- [45] H. Buhl, C. Ganter, *Chem. Commun.*, **2013**, *49*, 5417.
- [46] A. Makhloufi; W. Frank, C. Ganter, *Organometallics*, **2012**, *31*, 7272.
- [47] E. O. Fischer; A. Maasböl, *Angew. Chem.*, **1964**, *76*, 645.
- [48] R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.*, **1974**, *96*, 6796.
- [49] C. G. Kreiter, E. O. Fischer, *Angew. Chem.*, **1969**, *81*, 780.
- [50] Y. Tulchinsky, S. Kozuch, P. Saha, A. Mauda, G. Nisnevich, M. Botoshansky, L. J. W. Shimon, M. Gandelman, *Chem. - A Eur. J.*, **2015**, *21*, 7099.
- [51] H. Yoo, P. J. Carroll, D. H. Berry, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 6038.
- [52] W. A Herrmann, M. Denk, J. Behrn, W. Scherer, F. Klingan, H. Bock, B. Solouki, *Angew. Chem.*, **1992**, *104*, 1489.
- [53] Y. Segawa, M. Yamashita, K. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 9201.

- [54] E. S. Schmidt, A. Jockisch, H. Schmidbaur, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 9758.
- [55] C. A. Caputo, A. L. Brazeau, Z. Hynes, J. T. Price, H. M. Tuononen, N. D. Jones, *Organometallics*, **2009**, *28*, 5261.
- [56] C. Carmalt, V. Lomeli, B. McBurnett, A. Cowley, **1997**, *810*, 2095.
- [57] Y. Tulchinsky, M. A. Iron, M. Botoshansky, M. Gandelman, *Nat. Chem.*, **2011**, *3*, 525.
- [58] F. E. Hahn, M. C. Jahnke, *Angew. Chem.*, **2008**, *120*, 3166.
- [59] R. Hoffmann, G. D. Zeiss, G. W. Van Dine, *J. Am. Chem. Soc.*, **1968**, *90* 1485.
- [60] P. de Frémont, N. Marion, S. P. Nolan, *Coord. Chem. Rev.*, **2009**, *253*, 862.
- [61] L. Benhamou, E. Chardon, G. Lavigne, S. Bellemin-Lapponnaz, V. César, *Chem. Rev.*, **2011**, *111*, 2705.
- [62] A. J. Arduengo, R. Krafczyk, R. Schmutzler, H. A. Craig, J. R. Goerlich, W. J. Marshall, M. Unverzagt, *Tetrahedron*, **1999**, *55*, 14523.
- [63] A. J. Arduengo, Patent US5077414, **1991**.
- [64] R. Jazzar, H. Liang, B. Donnadieu, G. Bertrand, *J. Organomet. Chem.*, **2006**, *691*, 3201.
- [65] K. M. Kuhn, R. H. Grubbs, *Org. Lett.*, **2008**, *10*, 2075..
- [66] L. Benhamou, V. César, H. Gornitzka, N. Lugan, G. Lavigne, *Chem. Commun.*, **2009**, *31*, 4720.
- [67] G. V. Boyd, A. J. H. Summers, *J. Chem. Soc. C Org.*, **1971**, *1*, 409.
- [68] D. Enders, K. Breuer, G. Raabe, J. Runsink, J. H. Teles, J.-P. Melder, K. Ebel, S. Brode, *Angew. Chem.*, **1995**, *107*, 1119.
- [69] H. W. Wanzlick, H. J. Kleiner, *Angew. Chem.*, **1961**, *73*, 493.
- [70] A. P. Blum, T. Ritter, R. H. Grubbs, *Organometallics*, **2007**, *26*, 2122.
- [71] H. M. J. Wang, I. J. B. Lin, *Organometallics*, **1998**, *17*, 972.

- [72] N. Kuhn, T. Kratz, *Synthesis*, **1993**, 1993, 561.
- [73] E. A. B. Kantchev, C. J. O'Brien, M. G. Organ, *Angew. Chem.*, **2007**, 119, 2824.
- [74] J. Chatt, L. A. Duncanson, *J. Chem. Soc., Part I*, **1953**, 2939.
- [75] S. Wolf, H. Plenio, *J. Organomet. Chem.*, **2009**, 694, 1487.
- [76] B. Hildebrandt, C. Ganter, *J. Organomet. Chem.*, **2012**, 717, 83.
- [77] M. Braun, W. Frank, C. Ganter, *Organometallics*, **2012**, 31, 1927
- [78] L. Cavallo, A. Correa, C. Costabile, H. Jacobsen, *J. Organomet. Chem.*, **2005**, 690, 5407.
- [79] A. C. Hillier, W. J. Sommer, B. S. Yon, J. L. Petersen, L. Cavallo, S. P. Nolan, *Organometallics*, **2003**, 22, 4322.
- [80] A. Poater, B. Cosenza, A. Correa, S. Giudice, F. Ragone, V. Scarano, L. Cavallo, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2009**, 13, 1759.
- [81] C. A Tolman, *Chem. Rev.*, **1977**, 77, 313–348.
- [82] T. Dröge, F. Glorius, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 7094.
- [83] W. Strohmeier, F. Müller, *Chem. Ber.*, **1967**, 100, 2812.
- [84] G. Bouquet, A. Loutellier, M. Bigorgne, *J. Mol. Struct.*, **1968**, 1, 211.
- [85] R. A. Kelly III, 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.
- [86] A. Chianese, X. Li, M. Janzen, J. Faller, R. Crabtree, *Organometallics*, **2003**, 22, 1663.
- [87] O. Back, M. Henry-Ellinger, C. D. Martin, D. Martin, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**, 52, 2939.
- [88] A. Liske, K. Verlinden, H. Buhl, K. Schaper, C. Ganter, *Organometallics*, **2013**, 32, 5269.
- [89] K. Verlinden, H. Buhl, W. Frank, C. Ganter, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2015**, 2015, 2416.
- [90] H. V. Huynh, Y. Han, R. Jothibas, J. A. Yang, *Organometallics*, **2009**, 28, 5395.

- [91] A. B. P. Lever, *Inorg. Chem.*, **1990**, 29, 1271.
- [92] A. B. P. Lever, *Inorg. Chem.*, **1991**, 30, 1980.
- [93] H.-W. Wanzlick, H.-J. Schönherr, *Angew. Chem.*, **1968**, 80, 154.
- [94] K. Öfele, *J. Organomet. Chem.*, **1968**, 12, 42.
- [95] D. M. Lemal, R. A. Lovald, K. I. Kawano, *J. Am. Chem. Soc.*, **1964**, 86, 2518.
- [96] W. Kirmse, *Angew. Chem.*, **2010**, 122, 8980.
- [97] A. J. Arduengo, H. V. R. Dias, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 5530.
- [98] R. W. Alder, P. R. Allen, M. Murray, A. G. Orpen, *Angew. Chem.*, **1996**, 108, 1211.
- [99] A. J. Arduengo, J. R. Goerlich, W. J. Marshall, *Liebigs Ann.*, **1997**, 1997, 365
- [100] M. N. Hopkinson, C. Richter, M. Schedler, F. Glorius, *Nature*, **2014**, 510, 485.
- [101] M. Iglesias, D. J. Beetstra, A. Stasch, P. N. Horton, M. B. Hursthouse, S. J. Coles, K. J. Cavell, A. Dervisi, I. A. Fallis, *Organometallics*, **2007**, 26, 4800.
- [102] A. Makhloufi, W. Frank, C. Ganter, *Organometallics*, **2012**, 31, 2001.
- [103] M. Jonek, J. Diekmann, C. Ganter, *Chem. - A Eur. J.*, **2015**, 21, 15759.
- [104] O. Kühn, *Functionalised N-Heterocyclic Carbene Complexes*; Wiley-VCH: Weinheim, **2010**.
- [105] I. Piel, M. D. Pawelczyk, K. Hirano, R. Fröhlich, F. Glorius, *European J. Org. Chem.*, **2011**, 2011, 5475.
- [106] S. Bellemin-Lapponnaz, *Polyhedron*, **2010**, 29, 30.
- [107] C. Tubaro, A. Biffis, M. Basato, F. Benetollo, K. J. Cavell, L. L. Ooi, *Organometallics*, **2005**, 24, 4153.
- [108] I. Piel, M. D. Pawelczyk, K. Hirano, R. Fröhlich, F. Glorius, *European J. Org. Chem.*, **2011**, 2011, 5475.
- [109] Z. Kelemen, O. Hollóczki, J. Oláh, L. Nyulászi, *RSC Adv.*, **2013**, 3, 7970.

- [110] T. W. Hudnall, C. W. Bielawski, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 16039.
- [111] D. M. Khramov, V. M. Lynch, C. W. Bielawski, *Organometallics*, **2007**, *26*, 6042.
- [112] M. Kissener, Bachelorarbeit, Heinrich-Heine Universität Düsseldorf, **2015**.
- [113] Z. D. Wang, Patent, US 2012/028336 A1, **2012**.
- [114] Z. D. Wang, J. Eilander, M. Yoshida, T. Wang, *European J. Org. Chem.*, **2014**, *2014*, 7664–7674.
- [115] P. Wiklund, J. Bergman, *Org. Biomol. Chem.*, **2003**, *1*, 367.
- [116] Y. Yan, Y. Zhang, C. Feng, Z. Zha, Z. Wang, *Angew. Chem. - Int. Ed.*, **2012**, *51*, 8077.
- [117] R. Lin, S. Ding, Z. Shi, N. Jiao, *Org. Lett.*, **2011**, *13*, 4498.
- [118] M. Hesse; H. Meier; B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 6 überarb.Aufl., Stuttgart, New York, **2002**.
- [119] N. Srinivasan, S. Thirumaran, K. Kapoor, V. K. Gupta, Rajnikant, *X-ray Struct. Anal. Online*, **2011**, *27*, 63.
- [120] V. César, N. Lugan, G. Lavigne, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2010**, *3*, 361.
- [121] N. Selvakumaran, R. Karvembu, S. W. Ng, E. R. T. Tiekink, *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Reports Online*, **2013**, *69* o1183.
- [122] D. Susanti, L. L. R. Ng, P. W. H. Chan, *Adv. Synth. Catal.*, **2014**, *356*, 353.
- [123] N. Kuhn, G. Henkel, T. Kratz, *Zeitschrift für Naturforsch. B*, **1993**, *48*, 973.
- [124] D. J. Nelson, F. Nagra, S. R. Patrick, D. B. Cordes, A. M. Z. Slawin, S. P. Nolan, *Organometallics*, **2014**, *33*, 3640.
- [125] D. J. Williams, M. R. Fawcett-Brown, R. R. Raye, D. VanDerveer, Y. T. Pang, R. L. Jones, K. L. Bergbauer, *Heteroat. Chem.*, **1993**, *4*, 409.
- [126] S. V. C. Vummaleti, D. J. Nelson, A. Poater, A. Gómez- Suárez, D. B. Cordes, A. M. Z. Slawin, S. P. Nolan, L. Cavallo, *Chem. Sci*, **2015**, *6*, 1895.
- [127] H. J. Reich, Fluorine NMR Data (<http://www.chem.wisc.edu/areas/reich//nmr/11-f-data.htm>) (aufgerufen Sep 7, 2015).

- [128] C. Tao, X. Sun, H. Han, L. Koroniak, N. Desai, Patent. US 2012/0270858 A1, **2012**.
- [129] Z. Shen, X. He, J. Dai, W. Mo, B. Hu, N. Sun, X. Hu, *Tetrahedron*, **2011**, *67*, 1665.
- [130] A. V. Gulevskaya, B. U. W. Maes, C. Meyers, W. A. Herrebout, B. J. van der Veken, *European J. Org. Chem.*, **2006**, *2006*, 5305.
- [131] M. Marszalek, Z. Fei, D. R. Zhu, R. Scopelliti, P. J. Dyson, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *Inorg. Chem.*, **2011**, *50*, 11561.
- [132] W.-X. Wang, Y. Huang, *CrystEngComm*, **2015**, *17*, 3783.
- [133] S. P. Kelley, A. Narita, J. D. Holbrey, K. D. Green, W. M. Reichert, R. D. Rogers, *Cryst. Growth Des.*, **2013**, *13*, 965.
- [134] W. A. Herrmann, M. Elison, J. Fischer, C. Köcher, G. R. J. Artus, *Chem. - A Eur. J.*, **1996**, *2*, 772.
- [135] D. B. Cordes, M. Smiglak, C. C. Hines, N. J. Bridges, M. Dilip, G. Srinivasan, A. Metlen, R. D. Rogers, *Chem. - A Eur. J.*, **2009**, *15*, 13441.
- [136] M. L. Cole, P. C. Junk, *CrystEngComm*, **2004**, *6*, 173.
- [137] M. Echeverría, B. Mendivil, L. Cordeu, E. Cubedo, J. García-Foncillas, M. Font, C. Sanmartín, J. A. Palop, *Arch. Pharm.*, **2006**, 339, 182
- [138] J. I. Musher, *J. Chem. Phys.*, **1962**, *37*, 34.
- [139] T. Schaefer, W. G. Schneider, *Can. J. Chem.*, **1963**, *41*, 966.
- [140] R. J. Chuck, E. W. Randall, *J. Chem. Soc. B Phys. Org.*, **1967**, 261.
- [141] B. H. Rizkalla, A. D. Broom, M. G. Stout, R. K. Robins, *J. Org. Chem.*, **1972**, *37*, 3975.
- [142] H. Buhl, Masterarbeit, Heinrich-Heine Universität Düsseldorf, **2012**.
- [143] R. Montis, M. B. Hursthouse, *CrystEngComm*, **2012**, *14*, 7466.
- [144] G. De Robillard, C. H. Devillers, D. Kunz, H. Cattey, E. Digard, J. Andrieu, *Org. Lett.*, **2013**, *15*, 4410.

- [145] J. Schütz, W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.*, **2004**, 689, 2995.
- [146] M. J. Clarke, H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.*, **1975**, 19, 1397.
- [147] W. Beck, N. Kottmair, *Chem. Ber.*, **1976**, 109, 970
- [148] J. Faust, *J. für Prakt. Chemie*, **1977**, 319, 65.
- [149] R. Gompper, H. E. Noppel, H. Schaefer, *Angew. Chem.*, **1963**, 75, 918.
- [150] D.-K. Bučar, G. M. Day, I. Halasz, G. G. Z. Zhang, J. R. G. Sander, D. G. Reid, L. R. MacGillivray, M. J. Duer, W. Jones, *Chem. Sci.*, **2013**, 4, 4417.
- [151] J. Gurnos, S. P. Stanforth, *Organic Reactions*; **2004**.
- [152] J. F. O'Connell, J. Parquette, W. E. Yelle, W. Wang H. Rapoport, *Synthesis* **1988**, 767.
- [153] K. Rad-Moghadam, M. S. Khajavi, *J. Chem. Res.*, **1998**, 4, 702.
- [154] M. S. Khajavi, N. Montazari, S. S. S. Hosseini, *Reactions*, **1997**, 1, 286–287.
- [155] J. Wennerberg, A. Björk, T. Fristedt, B. Granquist, K. Jansson, I. Thuvesson, *Org. Process Res. Dev.*, **2007**, 11, 674.
- [156] A. T. Normand, K. J. Hawkes, N. D. Clement, K. J. Cavell, B. F. Yates, *Organometallics*, **2007**, 26, 5352.
- [157] P. Groth, K. Davidkov, D. Simov, *Acta Chem. Scand.*, **1972**, 26, 715.
- [158] A. R. Katritzky, Z. Wang, C. D. Hall, N. G. Akhmedov, A. a Shestopalov, P. J. Steel, *J. Org. Chem.*, **2003**, 12, 9093.
- [159] T. Gray, C. E. Laplaza, R. J. Staples, *Zeitschrift für Krist.*, **1999**, 214, 1999.
- [160] H. Khan, A. Badshah, F. Shaheen, C. Gieck, R. A. Qureshi, *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Reports Online*, **2008**, 64, o1141.
- [161] G. Z. Mammadova, Z. V. Matsulevich, V. K. Osmanov, A. V. Borisov, V. N. Khrustalev, *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Reports Online*, **2012**, 68, o1381.
- [162] M. V. Baker, S. K. Brayshaw, B. W. Skelton, A. H. White, *Inorganica Chim. Acta*, **2004**, 357, 2841.

- [163] D. R. Allan, S. J. Clark, A. Dawson, P. a. McGregor, S. Parsons, *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci.*, **2002**, *58*, 1018.
- [164] H. Akutsu, A. Akutsu-Sato, S. S. Turner, P. Day, E. Canadell, S. Firth, R. J. H. Clark, J. Yamada, S. Nakatsuji, *Chem. Commun.* **2004**, *1*, 18–19.
- [165] G. Giordano, R. H. Crabtree, *Inorg. Synth.*, **1990**, *28*, 88.
- [166] J. Choudhury; S. Podder; S. Roy, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 6162.