



HEINRICH HEINE
UNIVERSITÄT DÜSSELDORF

**Synthese und Reaktivität von rückgratmodifizierten,
elektronenarmen *N*-heterocyclischen Carbenen ausgehend
von funktionalisierten Imidazolen**

Inaugural-Dissertation

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

vorgelegt von

Sebastian Appel

aus Haan

Düsseldorf, Februar 2018

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

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

Berichtersteller:

1. Prof. Dr. C. Ganter

2. Prof. Dr. T. J. J. Müller

Tag der mündlichen Prüfung: 27.04.2018

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von September 2011 bis Dezember 2017 am Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf unter der Leitung von Prof. Dr. C. Ganter angefertigt. Die Forschung wurde in der Zeit von April 2011 bis Oktober 2013 durch ein Stipendium der Jürgen Manchot Stiftung gefördert.



Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht:

Die Ergebnisse zum Thema Cycloheptatrienon anellierter Carbene entstanden zum Teil in Kooperation mit *Martha Swiatek*. Teile dieser Arbeiten wurden bereits in Ihrer Masterarbeit veröffentlicht^[1].

Vorträge auf Fachtagungen

„*Synthesis and reactivity of new backbone modified N-heterocyclic carbenes derived from functionalized imidazoles*“ 12th Ferrocene Colloquium **2014**, 17 - 19.2.2014, Innsbruck.

Posterbeiträge

„Imidazole-4,5-dicarbaldehyde as starting material for new backbone modified, electron poor N-heterocyclic carbenes“, 14th Ferrocene Colloquium **2016**, 21 – 23.2.2016, Konstanz.

Betreute Bachelorarbeiten

„4,5-Diformylimidazol als Baustein für N-heterocyclische Carbene“ Jennifer Nau, Bachelorarbeit, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, **2013**^[2].

„Zur Chemie imidanellierter N-heterocyclischer Carbene“ Kai Ries, Bachelorarbeit, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, **2014**^[3].

„Synthese und Reaktivität von Pyrazin- und Pyridazin- basierten N-heterocyclischen Carbenen“ Carolin Schneider, Bachelorarbeit, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, **2016**^[4].

Für meine Eltern

Danksagung

Diese Arbeit wäre ohne das Mitwirken vieler Personen nicht möglich gewesen. Für die mir entgegengebrachte Hilfsbereitschaft und Unterstützung möchte ich mich an dieser Stelle bedanken.

Mein besonderer Dank gilt *Prof. Dr. Christian Ganter* für die freundliche Aufnahme in seine Arbeitsgruppe und die interessante Themenstellung. Seine stete Diskussionsbereitschaft, das mir entgegengebrachte Vertrauen und seine Geduld bei der Umsetzung von Ideen, sowie das fortwährende Interesse an meinen Ergebnissen waren eine große Unterstützung während dieser Arbeit.

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

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

Darüber hinaus danke ich allen aktuellen und ehemaligen Mitarbeitern und Mitarbeiterinnen dieses Arbeitskreises für die angenehme Arbeitsatmosphäre, die große Hilfsbereitschaft und eine tolle Zeit. *Dagmar Biercher, Dr. Markus Braun, Dr. Hannes Buhl, Dr. Julia Faßbender, Dr. Björn Hildebrandt, Torsten Hölzel, Dr. Markus Jonek, Annika Liske, Linda Kronenberg, Dr. Adelaziz Makhloufi, Dr. Julia Faßbender, Dr. Kathrin Verlinden und Dr. Michaela Wahl.*

Den Bachelor/Master of Science Absolventen *Marta Swiatek, Jennifer Nau, Kai Ries* und *Carolin Schneider* danke ich für ihr Interesse und ihre engagierte Unterstützung im Labor im Rahmen ihrer Abschlussarbeiten.

Für die Durchführung zahlreicher Analysen und der Aufnahme einer endlosen Anzahl von Spektren danke ich: Herrn *Peter Behm*, Frau *Maria Beuer* und Frau *Beate Rau* (NMR-Spektroskopie), Herrn *Ralf Bürgel* und Herrn *Dr. Peter Tommes* (Massenspektrometrie), Frau *Gaby Zerta* (Elementaranalyse).

Herrn *PD Dr. Klaus Schaper* danke ich für die Unterstützung bei Fragestellungen zu photochemischen Reaktionen.

Herrn *PD Dr. Birger Dittrich* danke ich für die Durchführung der quantenchemischen Rechnungen.

Für die immerwährende Unterstützung bei technischen Fragen und Problemen, sowie die verlässliche Versorgung mit Geräten und Materialien bedanke ich mich herzlichst beim technischen Personal des Instituts für Anorganischen Chemie und Strukturchemie I: *Marcell Demandt, Dietmar Frunzke, Axel Mundt, Annette Ricken, Birgitt Tommes.*

Meinen Kollegen *Laure Cuignet, Dr. Janina Dechnik, Dr. Gamall Makhloufi, Jana Reineke, Dr. Kai Schütte* und *Lars Wallbaum* danke ich für die motivierenden fachlichen sowie privaten Gespräche und für eine einfach unvergessliche Zeit.

Der größte Dank gebührt meinen Eltern *Elisabeth* und *Uwe*, ohne die dieses Studium und diese Promotion nicht möglich gewesen wären. Ich danke Euch für eure permanente und großzügige Unterstützung sowie eure endlose Geduld.

Zuletzt möchte ich mich bei *Stefanie* bedanken. Danke, dass Du immer für mich da bist.

Die ersten Schritte sind wertlos, wenn der Weg nicht zu Ende gegangen wird.

Adi Shankara

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	VII
1 Einleitung und Zielsetzung	1
2 Allgemeiner Teil	6
2.1 Historische Entwicklung N-heterocyclischer Carbene	6
2.2 Elektronische Natur und Stabilität von NHCs	12
2.3 Quantifizierung der elektronischen Eigenschaften von NHCs	16
2.4 Synthese N-heterocyclischer Carbene	22
2.4.1 Darstellung von NHC-Vorläufern	22
2.4.2 Darstellung von NHCs und ihrer Metallkomplexe	26
2.5 Carbokationen	29
2.5.1 Tropyliumkation.....	30
2.5.2 Tritylkation.....	32
2.6 Tropon	33
2.7 Azulen / Diazaazulen	34
3 Aktueller Forschungsstand	36
3.1 Modifikation N-heterocyclischer Carbene	36
3.1.1 Rückgratmodifizierte Imidazol-2-ylidene	37
3.1.2 Kationische NHCs.....	42
3.1.3 Cyclische (Alkyl)(amino)carbene und CAACs	49
3.2 NHCs auf Basis von Diazinen.....	53
4 Ergebnisse und Diskussion	59
4.1 Rückgratmodifizierte NHCs des Imidazols	59
4.1.1 Retrosynthetisches Konzept	59
4.1.2 Synthese der verwendeten funktionalisierten Imidazole.....	61
4.1.3 Ein kationisches NHC mit Tropylium-Rückgrat.....	68
4.1.3.1 Versuch der Synthese durch Deprotonierung eines Dikations	71
4.1.3.2 Synthese durch postsynthetische Erzeugung des Tropyliumrückgrates	86
4.1.4 Tropon anellierte NHCs	108
4.1.5 Imid anellierte NHCs	117
4.1.6 NHCs auf Basis von 4,5-Diformylimidazol	128
4.1.7 Biscarbene auf Basis von Pyridazoimidazol	138
4.2 Dikationische NHCs mit N-Metallocen-Substituenten.....	150
4.3 CAACs und CAACs auf Basis von Pyridazin und Pyrazin.....	162
4.3.1 Carbene auf Basis von Pyridazin.....	163
4.3.2 Carbene auf Basis von Pyrazin.....	176

5	Ausblick	185
6	Zusammenfassung	190
6.1	Abstract.....	198
7	Experimenteller Teil	206
7.1	Allgemeine Arbeitstechniken	206
7.2	Verwendete Analytik	207
7.3	Verwendete Chemikalien.....	209
7.3.1	Nach Literatur synthetisierte Vorstufen und Reagenzien.....	209
7.3.2	Gewerblich erworbene Vorstufen und Reagenzien	210
7.3.3	DFT-Rechnungen	210
7.4	Synthesen und spektroskopische Daten	211
7.4.1	Synthese von 1-Methyl-1 <i>H</i> -imidazol-4,5-dicarbaldehyd (4.0).....	211
7.4.2	Synthese von 1-Methylcyclohepta[<i>d</i>]imidazol-6(1 <i>H</i>)-on (4.18)	213
7.4.3	Synthese von 1,3-Dimethyl-6-oxo-cyclohepta-imidazolium-tetrafluoroborat (C.3^H)	214
7.4.4	Synthese von 1,3-Dimethyl-6-oxo-3,6-dihydrocyclohepta[<i>d</i>]imidazoliumiodid (C.3^{Hb}).....	215
7.4.5	Synthese von 1,3-Dimethyl-2-thioxo-cyclohepta[<i>d</i>]imidazol-6(1 <i>H</i>)-on (4.20)	216
7.4.6	Synthese von 1,3-Dimethyl-2-selenoxo-2,3-dihydrocyclohepta-imidazol-6-on (4.21).....	217
7.4.7	Synthese von [(C.3)Rh(η^4 -cod)Cl] (4.23)	218
7.4.8	Synthese von [(C.3)Ir(η^4 -cod)Cl] (4.24)	220
7.4.9	Synthese von [(C.5)Ir(η^4 -cod)Cl] (4.24^H).....	222
7.4.10	Synthese von [(C.3)Rh(CO) ₂ Cl] (4.26).....	223
7.4.11	Synthese von [(C.3)Ir(CO) ₂ Cl] (4.27)	224
7.4.12	Synthese von 1-Methyl-5,7-diphenylcycloheptaimidazol-6-on (4.19)	225
7.4.13	Synthese von 1,3-Dimethyl-6-oxo-5,7-diphenyl-3,6-dihydrocyclohepta[<i>d</i>]imida- zolium-tetrafluoroborat (C.4^H)	226
7.4.14	Synthese von [(C.4)Rh(η^4 -cod)Cl] (4.25)	227
7.4.15	Synthese von [(C.4)Rh(CO) ₂ Cl] (4.28).....	229
7.4.16	Synthese von 1,3-Dimethyl-5,7-diphenyl-2-selenoxo-2,3-dihydrocyclohepta[<i>d</i>]- imidazol-6(1 <i>H</i>)-on (4.22).....	230
7.4.17	Synthese von 1,3-Dimethyl-4,5-diformylimidazolium tetrafluoroborat	
	(C.8^{Ha})	232
7.4.18	Synthese von 1,3-Dimethyl-4,5-diformylimidazolium trifluormethansulfonat (C.8^{Hb})	233
7.4.19	Synthese von [(C.8)Rh(η^4 -cod)Cl] (4.46)	234

7.4.20	Synthese von [(C.8)Rh(CO) ₂ Cl] (4.48).....	236
7.4.21	Synthese von [(C.8)Ir(η^4 -cod)Cl] (4.47)	237
7.4.22	Synthese von [(C.8)Ir(CO) ₂ Cl] (4.49)	239
7.4.23	Synthese von [Chloro(1,3-dimethyl-4,5-diformylimidazol-2-yliden)gold(I)] (4.45).....	240
7.4.24	Synthese von 1,3-Diisopropyl-2,3-dihydrocycloheptaimidazolium hexafluoro- phosphat (4.7).....	242
7.4.25	Synthese von [(η^5 -Pentamethylcyclopentadienyl)(η^7 -1,3-diisopropyl-2,3- dihydro-cyclohepta-imidazolium)ruthenium(II)] dihexafluorophosphat..... (4.7-RuCp*)	244
7.4.26	Synthese von Cyclohepta[d]imidazol (4.9).....	245
7.4.27	Synthese von 1,3-Dimethylcyclohepta[d]imidazol-1,3-dium iodid trifluor- methansulfonat (C.1^Ha).....	246
7.4.28	Synthese von 1,3-Dimethylcyclohepta[d]imidazol-1,3-dium bis(trifluormethan- sulfonat) (C.1^H)	247
7.4.29	Synthese von 1-Methyl-1,6-dihydrocyclohepta[d]imidazol (4.11)	248
7.4.30	Synthese von 1,3-Dimethyl-3,6-dihydrocyclohepta[d]imidazolium trifluorome- thansulfonat (C.2^H).....	249
7.4.31	Synthese von 1,3-Dimethyl-3,6-dihydrocyclohepta[d]imidazol-2-selenon	250
7.4.32	Synthese von [(C.2)Rh(η^4 -cod)Cl] (4.13)	251
7.4.33	Synthese von [(C.2)Rh(CO) ₂ Cl] (4.14).....	252
7.4.34	Synthese von 1,3-Dimethyl-cyclohepta[d]imidazolium-2-selenon tetrafluoro- borat (4.15)	253
7.4.35	Synthese von [(C.1)Rh(η^4 -cod)Cl]BF ₄ (4.16)	254
7.4.36	Synthese von [(C.1)Rh(CO) ₂ Cl]BF ₄ (4.17).....	255
7.4.37	Synthese von [1,3-Bis(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl- η^6 -2,6- diisopropylphen-yl-ruthenium(II))imidazolium] tris(hexafluorophosphat)	256
7.4.38	Synthese von [1,3-Bis(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl- η^6 -2,6- diisopropylphen-yl-ruthenium(II))-4,5-dihydroimidazolium]- tris(hexafluorophosphat) (4.66).....	257
7.4.39	Synthese von [1,3-Bis(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl- η^6 -phenyl-ruthenium- (II))imidazolium] tris(hexafluorophosphat) (4.65)	258
7.4.40	Synthese von [1,3-Bis(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl- η^6 -mesityl- ruthenium(II))-1,3-dihydro-imidazol-2-selenon] bis(hexafluorophosphat)	259
	(4.68).....	

7.4.41	Synthese von 1-Methyl-5-phenylpyrrolo[3,4- <i>d</i>]imidazol-4,6(1 <i>H</i> ,5 <i>H</i>)-dion (4.31) und 1-Methyl- <i>N</i> ⁴ , <i>N</i> ⁵ -diphenyl-1 <i>H</i> -imidazol-4,5-dicarboxamid (4.32)	260
7.4.42	Synthese von 5-Mesityl-1-methylpyrrolo[3,4- <i>d</i>]imidazol-4,6-dion (4.33).....	262
7.4.43	Synthese von 5-Mesityl-1,3-dimethyl-4,6-dioxo-3,4,5,6-tetrahydropyrrolo-imida-zolium tetrafluoroborat (C.7^H).....	263
7.4.44	Synthese von 1,3-Dimethyl-5-phenylpyrrolo[3,4- <i>d</i>]imidazolium-4,6(1 <i>H</i> ,5 <i>H</i>)-dion tetrafluoroborat (C.6^H)	264
7.4.45	Synthese von 5-Mesityl-1,3-dimethyl-2-thioxo-2,3-dihydropyrrolo-imidazol-4,6-dion (4.36).....	265
7.4.46	Synthese von 1,3-Dimethyl-5-phenyl-2-thioxo-2,3-dihydropyrrolo[3,4- <i>d</i>]imida-zol-4,6(1 <i>H</i> ,5 <i>H</i>)-dion (4.35)	266
7.4.47	Synthese von 5-Mesityl-1,3-dimethyl-2-selenoxo-2,3-dihydropyrrolo-imidazol-4,6-dion (4.38).....	268
7.4.48	Synthese von 1,3-Dimethyl-5-phenyl-2-selenoxo-2,3-dihydropyrrolo[3,4- <i>d</i>]imidazol-4,6-dion (4.37)	269
7.4.49	Synthese von [(C.7)Rh(η^4 -cod)Cl] (4.41)	270
7.4.50	Synthese von [(C.6)Rh(η^4 -cod)Cl] (4.39)	272
7.4.51	Synthese von [(C.7)Ir(η^4 -cod)Cl] (4.42)	274
7.4.52	Synthese von [(C.6)Ir(η^4 -cod)Cl] (4.40)	276
7.4.53	Synthese von [(C.7)Rh(CO) ₂ Cl]	278
7.4.54	Synthese von [(C.7)Ir(CO) ₂ Cl] (4.44)	279
7.4.55	Synthese von [(C.6)Ir(CO) ₂ Cl] (4.43)	280
7.4.56	Synthese von 2-Methylphthalaziniumtetrafluoroborat (C.12^H)	281
7.4.57	Synthese von [(C.12)Rh(η^4 -cod)Cl] (4.86)	282
7.4.58	Synthese von [(C.12)Rh(CO) ₂ Cl] (4.87).....	284
7.4.59	Synthese von 1-Methylpyridazinium tetrafluoroborat (C.10^H)	285
7.4.60	Synthese von 2-Methylpyridazin-3(2 <i>H</i>)-thion (4.69)	286
7.4.61	Synthese von 2-Methylpyridazine-3(2 <i>H</i>)-selenon (4.71).....	287
7.4.62	Synthese von [(C.10)Rh(η^4 -cod)Cl] (4.73)	288
7.4.63	Synthese von [(C.10)Rh(CO) ₂ Cl] (4.76).....	289
7.4.64	Synthese von 1-Methyl-pyrazinium trifluoromethansulfonat (C.13^H)	290
7.4.65	Synthese von 1-Methylpyrazin-2(1 <i>H</i>)-thion (4.79)	291
7.4.66	Synthese von 1-Methylpyrazin-2(1 <i>H</i>)-selenon (4.82)	292
7.4.67	Synthese von 1-Ethyl-pyrazinium tetrafluoroborat (C.14^H)	293
7.4.68	Synthese von 1-Ethylpyrazin-2(1 <i>H</i>)-thion (4.80).....	294
7.4.69	Synthese von 1-Ethylpyrazin-2(1 <i>H</i>)-selenon (4.83).....	295
7.4.70	Synthese von 1-Benzylpyrazinium hexafluorophosphat (C.15^H)	296

7.4.71	Synthese von 1-Benzylpyrazin-2(1H)-thion (4.81)	297
7.4.72	Synthese von 1-Methylchinoxalinium trifluormethansulfonat (C.16^H)	298
7.4.73	CSynthese von 1-Methylchinoxalin-2(1H)-thion (4.84)	299
7.4.74	Synthese von 1-Benzylchinoxalinium-hexafluorophosphat (C.17^H)	300
7.4.75	Synthese von 1-Benzylchinoxalin-2(1H)-thion (4.85)	301
7.4.76	Synthese von 1-Benzylpyridazinium hexafluorophosphat (C.11^H)	302
7.4.77	Synthese von 2-Benzylpyridazine-3(2H)-thion (4.70)	303
7.4.78	Synthese von 2-Benzylpyridazine-3(2H)-selenon (4.72)	304
7.4.79	Synthese von [(C.11)Rh(η^4 -cod)Cl] (4.74)	305
7.4.80	Synthese von [(C.11)Ir(η^4 -cod)Cl] (4.75)	307
7.4.81	Synthese von [(C.11)Rh(CO) ₂ Cl] (4.77)	309
7.4.82	Synthese von 1-Methyl-1 <i>H</i> -imidazo[4,5- <i>d</i>]pyridazin (4.52)	310
7.4.83	Synthese von 1,3,6-Trimethyl-1 <i>H</i> -imidazo[4,5- <i>d</i>]pyridazin-3,6-dium bis(tetrafluoroborat) (C.9^{2H}b)	311
7.4.84	Synthese von 1,3,6-Trimethyl-1 <i>H</i> -imidazo[4,5- <i>d</i>]pyridazin-3,6-dium bis(trifluormethansulfonat) (C.9^{2H}a)	312
7.4.85	Synthese von 1,3,5-Trimethyl-3,5-dihydro-1 <i>H</i> -imidazo[4,5- <i>d</i>]pyridazin-2,4-dithion (4.54)	314
7.4.86	Synthese von 1,3,5-Trimethyl-3,5-dihydro-1 <i>H</i> -imidazo[4,5- <i>d</i>]pyridazin-2,4-diselenon (4.55)	315
7.4.87	Synthese von [(C.9)di(Rh(η^4 -cod)Cl)] (4.56)	316
7.4.88	Synthese von [(C.9)di(Ir(η^4 -cod)Cl)] (4.57)	318
7.5	Daten der Einkristallstrukturanalysen	320
7.5.1	(1-Methyl-1 <i>H</i> -imidazol-4,5-diyl)dimethanol (4.5)	320
7.5.2	1-Methyl-1 <i>H</i> -imidazol-4,5-dicarbaldehyd (4.0)	321
7.5.3	1,3-Dimethylcyclohepta[<i>d</i>]imidazol-1,3-dium-bis(trifluormethansulfonat) (C.1^H)	322
7.5.4	1,3-Dimethyl-3,6-dihydrocyclohepta[<i>d</i>]imidazol-2-selenon (4.12)	323
7.5.5	1,3-Dimethyl-cyclohepta[<i>d</i>]imidazolium-2-selenon tetrafluoroborat (4.15)	324
7.5.6	[(C.1)Rh(η^4 -cod)Cl]BF ₄ (4.16)	325
7.5.7	1-Methylcyclohepta[<i>d</i>]imidazol-6(1 <i>H</i>)-on (4.18)	326
7.5.8	1,3-Dimethyl-5,7-diphenyl-2-selenoxo-2,3-dihydrocyclohepta[<i>d</i>]imidazol-6(1 <i>H</i>)-on (4.22)	327
7.5.9	3-Chloro-1-phenyl-4-(phenylamino)-1 <i>H</i> -pyrrole-2,5-dion (4.30)	328
7.5.10	1-Methyl-5-phenylpyrrolo[3,4- <i>d</i>]imidazol-4,6(1 <i>H</i> ,5 <i>H</i>)-dion (4.31)	329
7.5.11	1-Methyl-N ⁴ ,N ⁵ -diphenyl-1 <i>H</i> -imidazol-4,5-dicarboxamid (4.32)	330

7.5.12	1,3-Dimethyl-4,6-dioxo-5-phenyl-3,4,5,6-tetrahydropyrrolo[3,4-d]imidazol-1-ium-tetrafluoroborate (C.6^H).....	331
7.5.13	1,3-Dimethyl-5-phenyl-2-thioxo-2,3-dihydropyrrolo[3,4-d]imidazol-4,6(1 <i>H</i> ,5 <i>H</i>)-dion (4.35).....	332
7.5.14	1,3-Dimethyl-5-phenyl-2-selenoxo-2,3-dihydropyrrolo[3,4-d]imidazol-4,6-dion (4.37).....	333
7.5.15	[(C.6)Ir(η^4 -cod)Cl] (4.40)	334
7.5.16	1,3-Dimethyl-4,5-diformylimidazolium tetrafluoroborat (C.8^Ha).....	335
7.5.17	(4-((Chloro(1,3-dimethyl-5-formylimidazol-2-yliden)gold(I))(hydroxy)methyl)-(chloro(1,3-dimethyl-6-oxo-4,6-dihydro-furo[3,4-d]imidazol-2-yliden)gold(I)) (4.51).....	336
7.5.18	[1,3-Bis(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl- η^6 -2,6-diisopropylphenyl-ruthenium(II)4,5-dihydroimidazolium]- tris(hexafluorophosphat) (4.66)	337
7.5.19	1-Methyl-1 <i>H</i> -imidazo[4,5- <i>d</i>]pyridazin (4.52).....	338
7.5.20	1,3,6-Trimethyl-1 <i>H</i> -imidazo[4,5- <i>d</i>]pyridazin-3,6-dium-bis(tetrafluoroborat) (C.9^{2H}b).....	339
7.5.21	1,3,6-Trimethyl-1 <i>H</i> -imidazo[4,5- <i>d</i>]pyridazin-3,6-dium bis(trifluoromethansulfonat) (C.9^{2H}a)	340
7.5.22	1,3,5-Trimethyl-3,5-dihydro-1 <i>H</i> -imidazo[4,5- <i>d</i>]pyridazin-2,4-dithion (4.54) ..	341
7.5.23	1,3,5-Trimethyl-3,5-dihydro-1 <i>H</i> -imidazo[4,5- <i>d</i>]pyridazine-2,4-diselenon (4.55)..	342
7.5.24	[(C.9)di(Rh(η^4 -cod)Cl)] (4.56).....	343
7.5.25	2-Methylpyridazin-3(2 <i>H</i>)-thion (4.69)	344
7.5.26	2-Methylpyridazine-3(2 <i>H</i>)-selenon (4.71)	345
7.5.27	[(C.10)Rh(η^4 -cod)Cl] (4.73).....	346
7.5.28	1-Methylpyrazin-2(1 <i>H</i>)-thion (4.79).....	347
7.5.29	1-Methylpyrazin-2(1 <i>H</i>)-selenon (4.82)	348
7.5.30	1-Ethylpyrazin-2(1 <i>H</i>)-thion (4.80).....	349
7.5.31	1-Benzylchinoxalin-1-ium hexafluorophosphat (C.17^H)	350
7.5.32	Benzylchinoxalin-2(1 <i>H</i>)-thion (4.85).....	351
7.5.33	[(C.11)Rh(η^4 -cod)Cl] (4.74).....	352
7.5.34	[(C.11)Ir(η^4 -cod)Cl] (4.75)	353
7.5.35	Dichloro[1-(3,4-dimethylphosphaferrocene-P-2-yl)phenyl]-(pentamethylcyclopentadienyl)-iridium(III)	354
8	Anhang	355
8.1	Molekülverzeichnis	355
9	Literaturverzeichnis	358

Abkürzungsverzeichnis

°C	Grad Celsius
Å	Angström ($1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m} = 100 \text{ pm}$)
Abb.	Abbildung
Ac	Acetyl
Ad	Adamantyl
Aliph.	Aliphatisch / aliphatische Protonen
Alk.	Alkyl
Ar	Aryl
ber.	berechnet
BnBr	Benzylbromid
Bu / ⁿ Bu	<i>n</i> -Butyl
^t Bu	<i>tert</i> -Butyl
BuLi	<i>n</i> -Butyllithium
bzw.	beziehungsweise
CAAC	Cyclic (alkyl)(amino)carbene; Cyclisches (Alkyl)(amino)carben
CAArC	Cyclic (amino)(aryl)carbene; Cyclisches (Amino)(aryl)carben
CAAmC	Cyclic (alkyl)(amido)carbene; Cyclisches (Alkyl)(amido)carben
Chin	Chinoxalin (1,4-Benzodiazin)
CHTO	<u>C</u> yclo <u>h</u> epta <u>t</u> rien <u>o</u> n (Cyclohepta-2,4,6-trien-1-on)
cm ⁻¹	Wellenzahl
COD	1,5-Cyclooctadien
COSY	¹ H, ¹ H-Correlated Spectroscopy; ¹ H, ¹³ C-Correlated Spectroscopy
Cp	Cyclopentadienyl
Cp*	Pentamethylcyclopentadienyl
δ	chemische Verschiebung
d	Tag
DAC	Diamidocarben
DAMN	Diaminomaleonitril
DBU	Diazabicycloundecen
DCM	Dichlormethan
DEPT	Distortionless Enhancement by Polarization Transfer; ¹³ C-NMR-Experiment mit Polarisationstransfer.
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DIBAL-H	Diisobutylaluminiumhydrid
DMF	Dimethylformamid

Abkürzungsverzeichnis

DMP	Dess-Martin-Periodinan
DMS	Dimethylsulfat
DMSO	Dimethylsulfoxid
E	Elektrophil
EA	Elementaranalyse
EE	Essigsäureethylester
EI	Elektronenstoßionisation
ESI	Elektronensprayionisation
Et	Ethyl
EtOH	Ethanol
Et ₂ O	Diethylether
ex	excess / Überschuss
eq.	Äquivalent
Fc	Ferrocen
FG	Funktionelle Gruppe / functional group
gef.	gefunden
ges.	gesättigt
h	Stunde
HMBC	Heteronuclear Multiple Bond Correlation; NMR-Experiment mit Weitbereichskorrelation
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
HRMS	High resolution mass spectrometry; Hochauflösende Massenspektrometrie
HSQC	Heteronuclear Single Quantum Coherence
HV	Hochvakuum, 1 x 10 ⁻³ mbar
Hz	Hertz
IBX	2-Iodoxybenzoesäure
ⁿ J	Kopplungskonstante über n Bindungen
ⁱ Pr	<i>iso</i> -Propyl
ⁱ Pr ₂ -bimy	1,3-diisopropylbenzimidazolin-2-yliden
IPr	1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazol-2-yliden
IMes	1,3-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)imidazol-2-yliden
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry; Internationale Union für reine und angewandte Chemie
Kat., kat.	Katalysator, katalytisch
KHMDS	Kalium-bis(trimethylsilyl)amid
KO ^t Bu	Kalium- <i>tert</i> -butanolat
L	Ligand

LAH	Lithiumaluminiumhydrid
LDA	Lithiumdiisopropylamid
Lsm.	Lösungsmittel
Lsg.	Lösung
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
M	Metall
MAC	Monoamidocarben
MALDI	Matrix-assisted Laser Desorption/Ionization; Matrix-unterstützte Laser-Desorption/Ionisation
Me	Methyl
MeOH	Methanol
Mes	Mesityl
min	Minute
MPLC	medium pressure liquid chromatography
MPS / Oxone	Potassium peroxymonosulfate; Kaliumperoxomonosulfat
MS	Massenspektrometrie
MW	Mikrowelle
NaHMDS	Natrium-bis(trimethylsilyl)amid
n.b.	nicht bekannt/bestimmt
NBS	<i>N</i> -Bromsuccinimid
NHC	<i>N</i> -heterocyclisches Carben
NMR	Nuclear magnetic resonance; Kernspinresonanz
NOESY	Nuclear overhauser enhancement and exchange spectroscopy; NMR-Experiment zur räumlichen Strukturaufklärung
Np	Neopentyl (2,2-Dimethylpropyl)
Olef.	Olefin / olefinische Protonen
ORTEP	Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plot
OTf / TfO	Triflylgruppe / Triflat
Pdz	Pyridazin (1,2-Diazin)
Ph	Phenyl
Phzn	Phthalazin (2,3-Benzodiazin)
pinBH	4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane (Pinacolboran)
Pyz	Pyrazin (1,4-Diazin)
ppm	parts per million
R	Variabler Molekülrest
R _f	Retentionsfaktor
RT	Raumtemperatur

Abkürzungsverzeichnis

SIMes	1,3-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)-4,5-dihydroimidazol-2-yliden
Smp	Schmelzpunkt
t	Zeit
T	Temperatur
TEP	Tolman electronic parameter (in cm^{-1})
THF	Tetrahydrofuran
tht	Tetrahydrothiophen
TLC	Thin layer chromatography; Dünnschichtchromatographie
TMS	Tetramethylsilan
Trityl	Triphenylmethyl
Tropiliden	Cycloheptatrien
UV	Ultraviolettes Licht (190-380 nm)
unkorr.	Unkorrigiert
ÜM	Übergangsmetall
Vis	Visuelles Licht (380-800 nm)
X ⁻	Anion

1 Einleitung und Zielsetzung

Der Fortschritt der Chemie hat in den letzten 200 Jahren unser Verständnis der Natur, ihrer Prozesse und Phänomene maßgeblich geprägt. Sie bildet in unserer heutigen Zeit das wissenschaftliche Fundament für alle ökonomisch und gesellschaftlich bedeutsamen Versorgungs- und Wertschöpfungsketten. Dazu gehört die Petrochemie, als Grundstock fast aller organischer Basischemikalien und der heutigen Energiewirtschaft, die Agro- und Pharmaindustrie zur zuverlässigen Sicherung der Lebensmittelversorgung und des Gesundheitssystems, sowie weitere Zweige der chemischen Industrie von High-Tech-Materialien bis hin zu alternativen Energieträgern. Dementsprechend ist auch die chemische Forschung der heutigen Zeit stark geprägt von Wirtschaftlichkeit und Anwendungsorientierung. In finanziell angespannten Zeiten, wirtschaftlicher Schnelllebigkeit und der Energiewende, spielen diese Faktoren vielfach eine immer größere Rolle. Ökonomische Fragen und eine Kosten- / Nutzen-Abwägung haben hierbei einen großen Einfluss auf unsere Gesellschaft und somit indirekt auf die von dieser Gesellschaft finanzierte Forschung.

Forschung ohne einen direkten Nutzen, die das Ziel verfolgt Elementarwissen zu schaffen wird im Allgemeinen als Grundlagenforschung bezeichnet. Dieser ursprünglichen Form der wissenschaftlichen Forschung liegt letztlich einzig die menschliche Neugier zu Grunde. Ihre Aufgabe besteht im allgemeinen Erkenntnisgewinn und nicht in einer direkten Anwendung. Es stellt sich deshalb schnell die Frage, ob Forschung ohne eine direkte Anwendung heutzutage nicht eigentlich als nutzlos zu betrachten ist. Ob der reine Erkenntnisgewinn überhaupt noch ein Argument für teure und langfristige Forschung ist. Oder sollte nicht sogar ausschließlich Geld in angewandte Forschung fließen, die konkreten nutzungsorientierten Fragestellungen folgt und damit gezielt neue Produkte hervorbringt?

Der amerikanische Astrophysiker und Wissenschaftsautor *Carl Sagan* sagte:

“Cutting off fundamental, curiosity-driven science is like eating the seed corn. We may have a little more to eat next winter but what will we plant so we and our children will have enough to get through the winters to come.“ (dt. Wenn man die Grundlagenforschung beschneidet, isst man das Saatgut. Wir haben zwar nächsten Winter noch etwas zu essen, aber was werden wir pflanzen, damit wir und unsere Kinder genug haben, um durch die kommenden Winter zu kommen.)^[5]

1. Einleitung und Zielsetzung

Nur weil anfangs keine direkt zu vermarktende Anwendung der Forschung zu Grunde liegt heißt das nicht, dass der gemachte Erkenntnisgewinn nicht später in die Entwicklung neuer Produkte fließen kann. Als Beispiel sei an dieser Stelle der Riesenmagnetowiderstand^[6,7] genannt. Die konsequente Erforschung durch *Grünberg* und *Fert* dieses zunächst absolut anwendungslosen quantenmechanischen Effektes führte erst später zu der Entwicklung von Festplatten mit hoher Datenkapazität, wie wir sie heute kennen. Gleiches gilt für das World-Wide-Web, das ursprünglich für den Datenaustausch zwischen wissenschaftlichen Arbeitsgruppen auf der Welt konzipiert wurde und heute aus unserem Alltag, sowohl im wirtschaftlichen als auch sozialen Umfeld, nicht mehr wegzudenken ist. Das tatsächliche Hervorgehen eines Produktes aus der jeweiligen Forschung ist zwar nicht vorhersehbar, jedoch münden die gemachten Erkenntnisse langfristig in neuen Technologien.

Die Aufgabe der Grundlagenforschung besteht im Grunde also darin eine Basis zu schaffen, oder sozusagen Pfade anzulegen, denen später auf der Suche nach Lösungsansätzen für neue Produkte gefolgt werden kann. Sie ist ein notwendiger Schrittmacher und auch Wegbereiter für zukunftsweisende Technologien, auch wenn der zugrundeliegende Forschungsgegenstand zunächst keine Anwendung erkennen lässt. Zusätzlich darf nicht außer Acht gelassen werden, dass rund um die Grundlagenforschung neue technologische Innovationen entstehen. So schafft sie häufig eine Industrie um sich herum. Sie ist somit treibende Kraft neuer Technologien und Geräte, die erst entwickelt werden müssen und hat somit direkt Einfluss auf die angewandte Entwicklung und ist gleichzeitig ein Motor für ebendiese.

Würde sich die aktuelle Forschung ausschließlich auf eine konkrete Anwendung beziehen, liefe dieses System irgendwann leer, da kein neues Wissen generiert bzw. keine neuen Pfade gezeichnet würden. Dies bedeutet, dass der fundamentale Erkenntnisfortschritt durch Grundlagenforschung kommt, welcher später in angewandte Forschung umgesetzt werden kann.

Die Entwicklung der N-heterocyclischen Carbene ist hierfür ein Beispiel. Losgelöst von wirtschaftlichem Denken eröffnete *Anthony J. Arduengo* mit der richtigen Portion wissenschaftlicher Neugier durch die Isolierung des ersten freien N-heterocyclischen Carbens ein gigantisches neues Forschungsgebiet^[8]. Die zunächst von seinen Vorgesetzten bei *Du Pont* abgelehnte intensivere Beforschung der, in der Synthese von Imidazol-2-thionen intermediär auftretenden Carbene, führte in den kommenden Jahren zu einem völlig neuen Verständnis dieser Stoffklasse. Diese zunächst nur akademisch interessanten reaktiven

Zwischenstufen, finden heutzutage eine enorme technische und industrielle Anwendung, vor allem in der Schlüsseltechnologie Katalyse, wo sie nicht mehr weg zu denken sind^[9].

So war es bei *Arduengo* letztlich die reine Neugier und der wissenschaftliche Antrieb, der dazu führte, dass schließlich die Isolierung des ersten freien Carbens möglich wurde. In Folge dieser Entwicklung brach eine regelrechte Forschungswelle auf dem Gebiet der N-heterocyclischen Carbene los, welche anhand der steigenden Anzahl an wissenschaftlichen Publikationen auf diesem Gebiet ersichtlich ist.

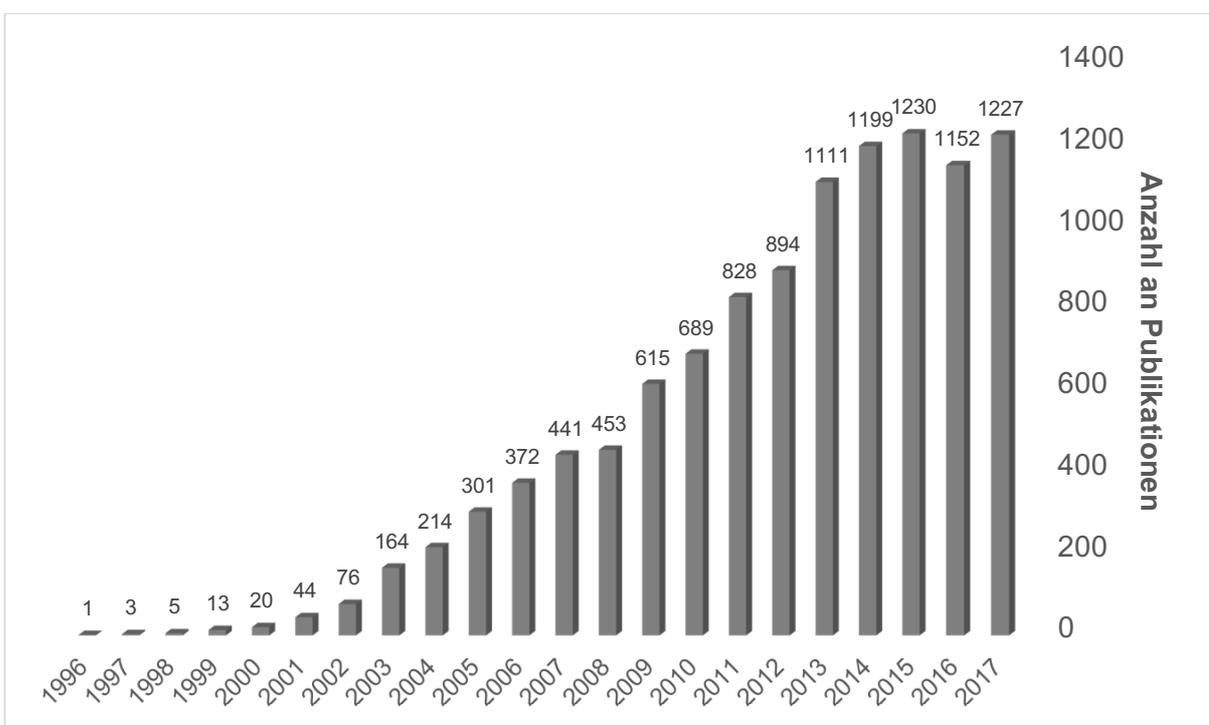


Abbildung 1.1: Anzahl der Publikationen mit dem Stichwort „N-heterocyclic carbene“ (SciFinder, Dezember 2017).

Die anhaltende Forschung im Bereich der NHCs hat in den vergangenen 25 Jahren zu bahnbrechenden Erkenntnissen geführt und diese Stoffklasse vor allem im Bereich der Katalyse etabliert. Hier finden NHCs umfangreichen Nutzen in der Organokatalyse^[10,11], sowie als Liganden für Übergangsmetalkatalysatoren^[12], u.a. für Hydrierungen^[13], Hydrosilylierungen^[14] oder Olefinmethathesereaktionen^[15].

Mittlerweile stellen sie immer mehr eine Alternative zu den klassischen Phosphanliganden dar, da sie im Vergleich zu diesen ähnlich gute σ -Donoren sind. Die sich ausbildende Metall-

1. Einleitung und Zielsetzung

Kohlenstoffbindung ist jedoch deutlich weniger labil^[16], was zu einer deutlich erhöhten thermischen und oxidativen Stabilität der entsprechenden metallorganischen Komplexe führt^[17,18]. Darüber hinaus lassen sich die elektronischen und sterischen Eigenschaften von NHC-Liganden deutlich einfacher und gezielter anpassen, bspw. durch Variation des Heterocyclus oder der Stickstoffsubstituenten. Hierdurch ist eine genaue Einstellung der katalytischen Eigenschaften der jeweiligen NHC-Metall-Komplexe möglich.

Bestes Beispiel dafür ist der *Grubbs*-Katalysator der zweiten Generation^[19], in dem ein Phosphanligand gegen einen NHC-Liganden ausgetauscht wurde, was zu Folge hat, dass sich der Katalysator neben einer deutlich erhöhten Aktivität zusätzlich durch eine bessere Handhabbarkeit im Labor auszeichnet.

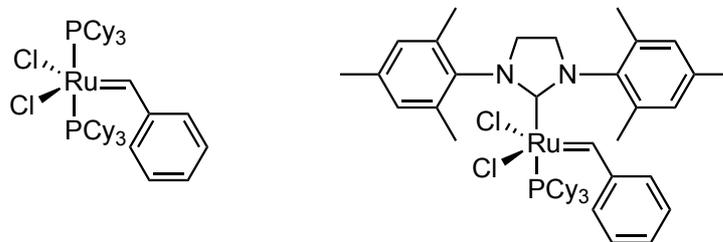


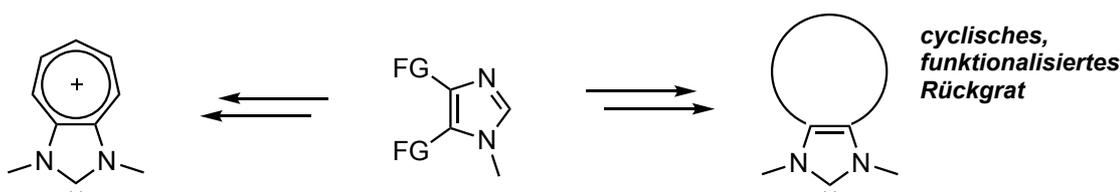
Abbildung 1.2: Grubbs-Katalysatoren der ersten (links) und der zweiten (rechts) Generation.

Zusätzlich zur homogenen Katalyse finden N-heterocyclische Carbene heutzutage auch Anwendung in vielen funktionalen Materialien wie MOFs oder OLEDs. Daneben kommen sie als Liganden in metallorganischen Zytostatika, aber auch zur Stabilisierung von Metallnanopartikeln für die heterogene Katalyse^[20,21] vor. Dabei ist die Vielfalt an verfügbaren NHCs riesig. Neben den bei weiten am intensivsten erforschten, fünfgliedrigen Imidazolin- und Imidazolylidenen sind mittlerweile eine Vielzahl von NHCs publiziert, die auf anderen Heterocyclen mit unterschiedlichsten Substitutionsmustern basieren, oder andere bzw. zusätzliche Heteroatome aufweisen.

Alle heutigen Anwendungen für N-heterocyclische Carbene basieren auf einer gründlichen akademischen Grundlagenforschung, ohne die diese Stoffklasse nicht in den Fokus der anwendungsorientierten Forschung gerückt wäre. Zu dieser grundlegenden Forschung soll diese Arbeit einen Beitrag leisten, um ein weiteres, noch tieferes Verständnis dieser außergewöhnlichen Stoffklasse und ihrer Reaktivität zu erhalten.

Das Ziel ist es den Zugang zu neuen rückgratmodifizierten N-heterocyclischen Carbenen zu finden und diese hinsichtlich ihrer elektronischen Eigenschaften zu untersuchen. Der Fokus liegt dabei auf stark elektronenarmen Imidazol-2-ylidenen mit einem ausgeprägten π -Rückbindungscharakter. Diese Eigenschaft soll den Carbenen durch gezielte Implementierung von elektronenziehenden Gruppen oder kationischen Ladungen in die Rückgratstruktur gegeben werden. Die synthetisierten Carbene sollen insbesondere auf ihren jeweiligen σ -Donor-, sowie π -Akzeptorcharakter hin untersucht werden. Wenn möglich soll eine strukturelle Aufklärung erfolgen, um Aussagen über die Einflüsse der elektronischen Modifikation auf die Bindungseigenschaften des Carbens machen zu können. Der Anspruch liegt hierbei nicht auf der Isolierung der freien Carbene, sondern deren *in situ* Erzeugung und Abfang mittels verschiedener Hauptgruppenelemente oder Übergangsmetalle.

In Anlehnung an frühere Arbeiten aus diesem Arbeitskreis auf dem Gebiet der kationischen Carbene^[22-24] ist ein Kernpunkt dieser Arbeit die Synthese eines Imidazol-2-ylidens mit einem kationischen Tropyliumrückgrat. So konnte bereits gezeigt werden, dass kationische NHCs zumeist über einen äußerst niedrigen Donorcharakter verfügen, der ihnen prophezeite starke Akzeptorcharakter konnte bisweilen jedoch nicht eindeutig gezeigt werden^[22,23]. Durch die Synthese eines kationischen Carbens in dem die positive Ladung über das gesamte Rückgrat mesomeriestabilisiert ist, soll gezeigt werden, dass kationische Carbene in der Lage sind ein starkes π -Rückbindungsvermögen auszuüben.



Schema 1.1: Ziel der Darstellung von rückgratmodifizierten NHCs, ausgehend von 4,5-difunktionalisierten Imidazolen.

Im Mittelpunkt steht die Untersuchung der synthetischen Zugänglichkeit der bicyclischen Grundstruktur, sowie die Erzeugung des entsprechenden Carbens. Der Einsatz von in 4,5-Position bifunktionalisierten Imidazolen soll dabei einen flexiblen Zugang zu vielseitig rückgratmodifizierten NHCs ermöglichen.

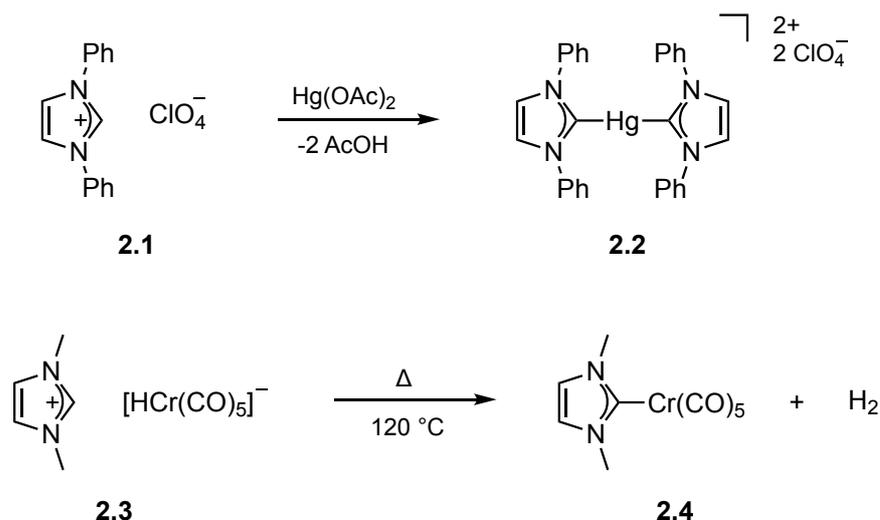
2 Allgemeiner Teil

Carbene sind Moleküle, die einen zweibindigen Kohlenstoff enthalten, der zudem noch über ein Elektronensextett verfügt. Sie gelten aufgrund ihres unvollständigen Elektronenoktetts als hoch reaktiv und wurden lange Zeit ausschließlich als Zwischenstufen von chemischen Reaktionen beschrieben, welche nicht in Substanz isolierbar sind^[20]. Das Methylen (:CH₂) ist dabei das einfachste mögliche Carben und damit der Baustein von welchem sich alle weiteren Carbene formal ableiten (*'parent hydride'*). Die ersten Versuche der Darstellung von Carbenen durch *Dumas* reichen bis ins Jahr 1835 zurück^[25] und es dauerte mehr als 150 weitere Jahre, die schließlich in den bahnbrechenden Arbeiten von *Betrand*^[26] und *Arduengo*^[8] zu Beginn der 1990er Jahre mündeten und unser heutiges Verständnis dieser Stoffklasse prägen. Bei dem von *Arduengo* erstmals in Substanz isolierten Carben handelt es sich um einen Vertreter der N-heterocyclischen Carbene, die heute der Gruppe der stabilen Carbene zugeordnet werden (*'persistent carbenes'*). Dabei handelt es sich um cyclische Carbene bei denen der Carbenkohlenstoff von mindestens einem Stickstoffatom flankiert ist^[27].

2.1 Historische Entwicklung N-heterocyclischer Carbene

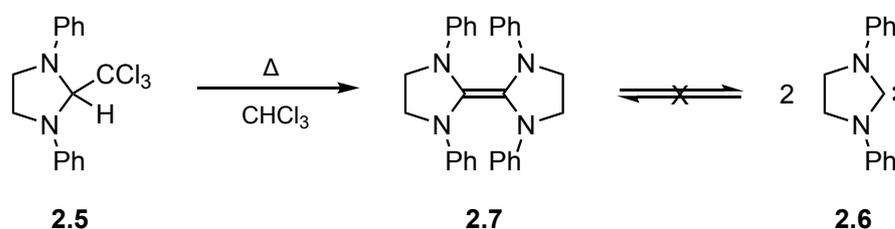
Im Vergleich zu den frühen Versuchen der Isolierung des Methylens durch Dehydratisierung von Methanol durch *Dumas* 1835^[25], dem Nachweis von Dichlorcarben durch *Geuther* 1862^[28] und dessen Anwendung von *Reimer* und *Tiemann* 1876^[29,30] in der Synthese aromatischer Aldehyde, setzte die moderne Forschung an Carbenen und ihren Übergangsmetallkomplexen erst recht spät, in der Mitte des 20. Jahrhunderts, ein. So führten die bahnbrechenden Arbeiten von E.O. Fischer erst 1964 zur Isolierung des nachweislich ersten Übergangsmetall-Carbenkomplexes^[31]. Zwar wurde bereits 50 Jahre zuvor von *Tschugajeff*, durch die Synthese seines „roten Salzes“ der erste heteroatomstabilisierte Diaminocarbenkomplex erzeugt^[32], jedoch nicht als solcher erkannt. Erst im Jahr 1970, und damit deutlich nach Fischers Entdeckung, gelang mittels Röntgenbeugung der Strukturnachweis und damit die korrekte Interpretation als Carbenkomplex^[33-35].

Die Erforschung N-heterocyclischer Carbene begann im Wesentlichen mit der Darstellung der ersten NHC-Komplexe Ende der 1960er Jahre durch die Arbeiten von *Wanzlick*^[36] und *Öfele*^[37]. Wanzlick konnte durch Deprotonierung des Imidazoliumsalzes **2.1** mit Quecksilber(II)acetat den Bis-NHC-Quecksilberkomplex **2.2** erhalten. *Öfele* gelang im selben Jahr die Synthese des NHC-Chromcarbonyl-Komplexes **2.4** durch thermisch induzierte Dehydrierung des Dimethylimidazolium[hydridopentacarbonylchromat]-Komplexes **2.3**.



Schema 2.1: Darstellung der ersten NHC-Metallkomplexe **2.2** und **2.4** durch Wanzlick und Öfele.

Wanzlicks Darstellungsversuche eines freien Carbens reichen dabei bis ins Jahr 1960 zurück, wo er versuchte durch α -Eliminierung von Chloroform aus der Verbindung **2.5** das freie Imidazolin-2-yliden **2.6** zu erzeugen^[38]. Die Synthese lieferte jedoch anstelle des gewünschten freien NHCs das entsprechende Dimer, das Entetraamin **2.7**. Seine Vermutung, dass das Dimer im Gleichgewicht mit dem freien Carben steht^[39] konnte jedoch von *Lemal* 1964 durch Kreuzmetatheseversuche widerlegt werden^[40].

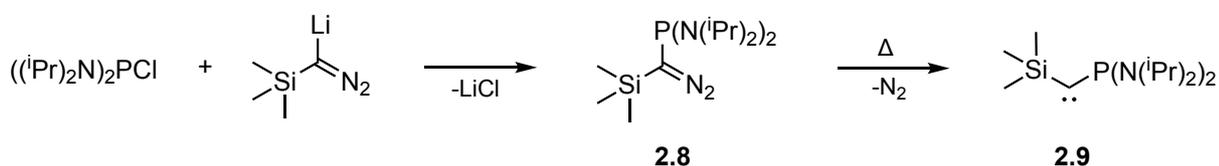


Schema 2.2: Erfolgreiche Versuche Wanzlicks zur Synthese des freien NHCs **2.6** und das von Lemal widerlegte Gleichgewicht.

2. Allgemeiner Teil

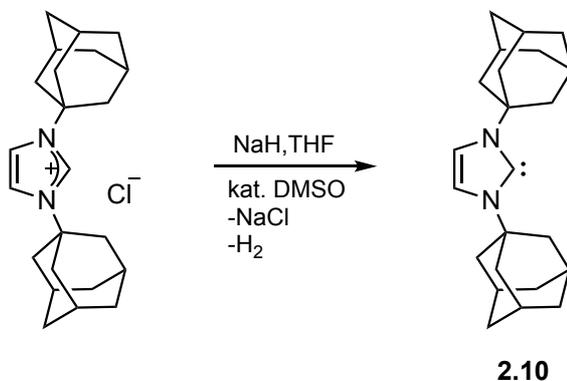
Die Spaltung des von Wanzlick erhaltenen Dimers **2.7** gelang erstmals *Lappert* et al. im Jahr 1971 durch die Umsetzung mit Di- μ -chlorodichlorobis(triethylphosphin)diplatin(II), wodurch zwei Äquivalente des entsprechenden NHC-Platin-Komplexes erhalten werden konnten^[41]. Diese Synthesestrategie für NHC-Metall-Komplexe ist heute auch als *Lappert-Methode* bekannt.

Die Isolierung des ersten Heteroatom-stabilisierten Carbens **2.9** in freier Form gelang der Arbeitsgruppe um *Bertrand* im Jahr 1988^[26] durch thermolytische Stickstoffabspaltung aus der zuvor dargestellten Diazoverbindung **2.8**. Der endgültige Beweis, dass es sich tatsächlich um das freie Phosphinosilylcarben handelt gelang allerdings erst im Jahr 2000 durch die Bestimmung der Kristallstruktur eines Derivats von **2.9**^[42].



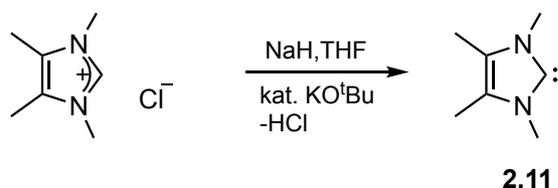
Schema 2.3: Synthese des ersten freien Heteroatom-stabilisierten Carbens **2.9** nach *Bertrand*.

In der Zwischenzeit überraschte *Arduengo* im Jahr 1991 die Fachwelt mit der ersten erwiesenen Isolierung und Charakterisierung eines freien N-heterocyclischen Carbens. So zeigte er, dass die Darstellung von 1,3-Diadamantylimidazol-2-yliden **2.10** durch Deprotonierung des entsprechenden Imidazoliumsalzes mit Natriumhydrid in THF mit einer katalytischen Menge an DMSO möglich ist. Das in Lösung stabile Carben konnte im Anschluss vom entstandenen Natriumchlorid getrennt und durch Abdampfen des Lösungsmittels als farbloser, unter Schutzgas stabiler, Feststoff erhalten werden.



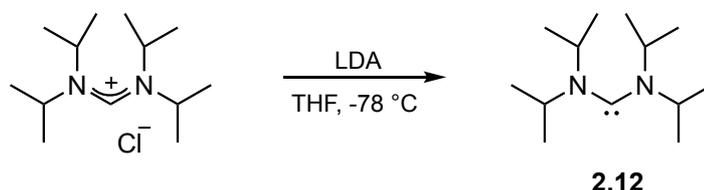
Schema 2.4: Synthese des ersten in freier Form durch *Arduengo* isolierten N-heterocyclischen Carbens **2.10**.

So konnte durch *Arduengos* Arbeiten erstmals erfolgreich widerlegt werden, dass es sich bei Carbenen zwangsläufig um nicht isolierbare Zwischenstufen handeln muss. Diese Erkenntnis führte zu einem plötzlichen Interesse dieser Verbindungen in der gesamten Fachwelt und zu einer daraufhin losbrechenden Forschungswelle auf dem Gebiet der N-heterocyclischen Carbene (siehe Kapitel 1). Schließlich konnte *Arduengo* 1992 auch „Wanzlicks Traum“^[43,44], durch Isolierung des Tetraphenylimidazol-2-ylidens erfüllen, von welchem 1998 auch die Molekülstruktur bestimmt werden konnte^[45]. Gleichzeitig zeigte *Arduengo*, durch die Isolierung des Tetramethylimidazol-2-ylidens **2.11**, dass für die Stabilität von NHCs nicht ausschließlich sterische Faktoren eine Rolle spielen. So neigt das freie Carben **2.11** bei Raumtemperatur zwar deutlich leichter zur Dimerisierung als sein sterisch anspruchsvoller Diadamantyl-Verwandter **2.10**, trotzdem lässt es sich in freier Form isolieren und bei tiefen Temperaturen auch über einen längeren Zeitraum lagern^[44].



Schema 2.5: Synthese des freien Carbens **2.11** mit sterisch wenig anspruchsvollen Methylgruppen als N-Substituenten.

Etwas später konnten *Alder* et al. durch die Isolierung des ersten freien acyclischen Diaminocarbens, dem Bis(diisopropylamino)carben **2.12** zeigen, dass der Heterocyclus selbst, sowie eine vorhandene Aromatizität keine notwendigen Voraussetzungen für die Stabilität des freien Carbens darstellen^[46].



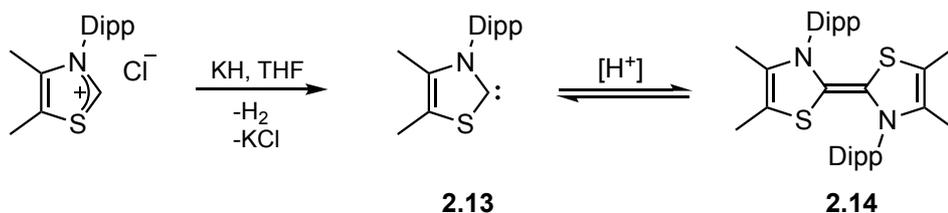
Schema 2.6: Darstellung des ersten freien acyclischen Diaminocarbens **2.12** durch *Alder* et al..

Eine ähnliche Beobachtung konnte zwischenzeitlich wiederum von der Arbeitsgruppe um *Arduengo*, durch die Isolierung des ersten freien Imidazolin-2-ylidens gemacht werden. Auch hier zeigte sich, dass die Aromatizität des Heterocyclus nicht wie vorher vermutet zwingend für die Stabilität verantwortlich ist^[47].

2. Allgemeiner Teil

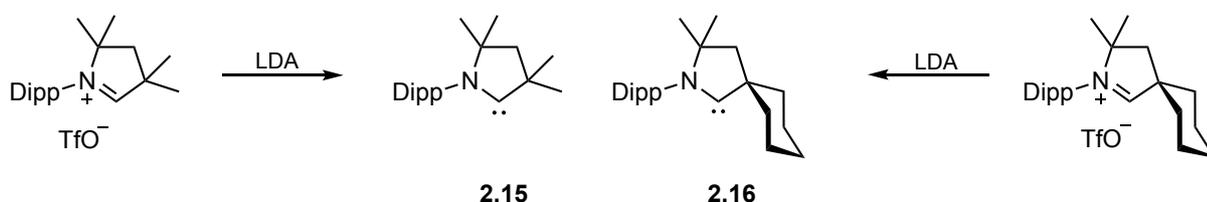
Nachdem die meisten stabilen N-heterocyclischen Carbene bisher auf fünfgliedrigen Imidazolin- oder Imidazolheterocyclen aufbauten, wurden in den folgenden Jahren zahlreiche Modifikationen an NHCs vorgenommen, die zu einem immer besseren Verständnis dieser Verbindungsklasse führte. Dazu gehören Modifikationen welche die Ringgröße^[27] des Heterocyclus, die Anzahl und Art der Heteroatome^[48], sowie Änderung der Rückgratstruktur bspw. durch die Anellierung weiterer π -Aromaten betreffen^[49,50]. Einen guten Überblick geben dabei die Übersichtsartikel von Hahn et al.^[27], Nolan et al.^[51] und Glorius et al.^[52].

So gelang *Arduengo* 1997 die Isolierung des ersten freien Thiazolylidens **2.13** durch Deprotonierung des entsprechenden Thiazoliumsalses mit Kaliumhydrid als Base^[53], das sich unter gewissen Bedingungen tatsächlich mit seinem Dimer **2.14** im Gleichgewicht befindet.



Schema 2.7: Synthese des ersten stabilen Thiazolylidens und dessen Gleichgewicht mit seinem Dimer.

Ein weiterer Meilenstein bezüglich der Variation von Heteroatomen in N-heterocyclischen Carbenen war die Synthese der ersten cyclischen Alkyl(amino)carbene **2.15** und **2.16** durch *Bertrand* und Mitarbeiter im Jahre 2005^[54]. In CAACs war erstmals eines der beiden flankierenden Stickstoffatome gegen ein sp³-hybridisiertes Kohlenstoffatom ausgetauscht. Die Synthese der, in freier Form isolierbaren Carbene, gelang über die Deprotonierung der entsprechenden Iminiumsalses mit LDA bei tiefen Temperaturen.



Schema 2.8: Synthese der ersten CAACs von Bertrand et al..

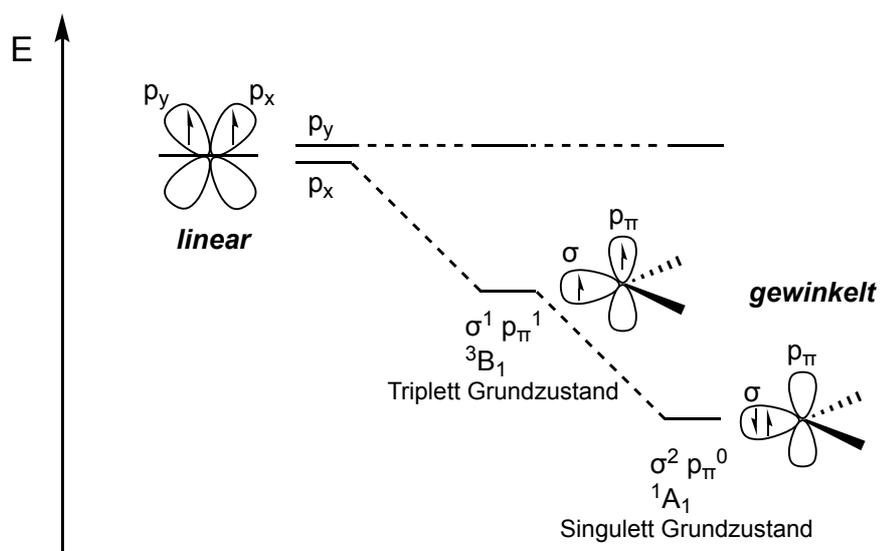
Der Austausch eines Stickstoffsubstituenten gegen ein Kohlenstoffatom hat dabei drastische Auswirkung auf die Donoreigenschaften des NHCs. Zum einen sorgt das sp^3 -hybridisierte Kohlenstoffatom für eine stärkere sterische Abschirmung des Carbenkohlenstoffs, zum anderen führt es durch seine geringere Elektronegativität zu einem besonders elektronenreichen Carben und damit einem starken σ -Donor Liganden. CAACs zeichnen sich durch eine erhöhte Elektrophilie^[55] im Vergleich zu klassischen Diaminocarbene aus und sind aufgrund ihres amphiphilen Charakters zusätzlich häufig in der Lage kleine Moleküle wie bspw. Wasserstoff, Ammoniak oder Kohlenmonoxid zu aktivieren^[56] (siehe auch Kapitel 3.1.3).

Neben den erwähnten N-heterocyclischen Carbene wurden in den folgenden Jahren auch große Fortschritte auf dem Gebiet der analogen höheren Homologen des Kohlenstoffs gemacht. Auf diesem Gebiet gelang der Arbeitsgruppe um *Hermann* 1992 die Darstellung des ersten stabilen N-heterocyclischen Germylens^[57], während *Denk* et al. 1994 das erste N-heterocyclische Silylen darstellen konnten^[58]. *Lappert* und *Driess* konnten in den folgenden Jahren die Arbeiten von *Denk* durch weitere stabile Silylene^[59,60] und auch Stannylene^[61] ergänzen.

In den letzten Jahren wurde eine Vielzahl weiterer interessanter N-heterocyclischer Carbene synthetisiert. Alle diese Untersuchungen haben die N-heterocyclischen Carbene in den letzten zwei Jahrzehnten von bloßen Laborkuriositäten zu Verbindungen mit enormer praktischer Bedeutung entwickelt. Viele dieser Verbindungen finden heute Anwendung bspw. als Organokatalysatoren^[62,63]. Ihre hervorragenden Koordinationseigenschaften machen sie heute zu unverzichtbaren Liganden in der Organometallkatalyse, wo sie immer mehr mit den altbewährten Phosphanen konkurrieren^[9,64,65].

2.2 Elektronische Natur und Stabilität von NHCs

Im Regelfall liegt in Carbenen ein sp^2 -hybridisiertes Carben-Kohlenstoffatom vor, wodurch das Carben eine gewinkelte Struktur aufweist. Eine lineare Form mit sp -Hybridisierung des Carbenkohlenstoffs und linearer Umgebung ist dahingegen die absolute Ausnahme. Betrachtet man die energetische Lage eines sp -hybridisierten Kohlenstoffatoms im Vergleich zu einem sp^2 -hybridisierten, zeigt sich, dass sich die Lage des verbleibenden p -Orbitals (p_π) praktisch nicht ändert. Dagegen erfährt das neu gebildete sp^2 -Hybridorbital (σ) durch den partiellen s -Charakter eine Stabilisierung (**Schema 2.9**)^[27]. Abhängig von den sterischen und elektronischen Eigenschaften der Substituenten am Carbenkohlenstoff sind verschiedene Multiplizitäten des Grundzustandes möglich. Es ergeben sich ein Triplett- ($\sigma^1 p_\pi^1$) und drei Singulett-Zustände ($\sigma^2 p_\pi^0$, $\sigma^0 p_\pi^2$, $\sigma^1 p_\pi^1$ antiparallel), von welchem nur der erste von Bedeutung ist. Ob es sich bei dem jeweiligen Carben um ein Singulett- oder Triplett-Carben handelt ist dabei direkt abhängig von der Energie der σ - und p_π -Orbitale. So haben theoretische Rechnungen gezeigt, dass ab einem Energieunterschied von 2 eV zwischen den beiden Orbitalen ein stabiler Grundzustand (1A_1) vorliegen kann. Bei Energiedifferenzen kleiner als 1.5 eV liegt in jedem Falle ein Triplett-Grundzustand vor (3B_1)^[66]. Die jeweilige Multiplizität des Grundzustandes ist dabei ausschlaggebend für die jeweilige Reaktivität des Carbens. Die Triplett-Carbene können aufgrund ihrer zwei ungepaarten Elektronen als Diradikale betrachtet werden, wohingegen Singulett-Carbene mit einem gefüllten σ - und einem leeren p_π -Orbital ein ambiphiles Reaktionsverhalten aufweisen.



Schema 2.9: Grenzorbitale bei unterschiedlichen Elektronenkonfigurationen von Carbenkohlenstoffen^[27].

Die Multiplizität des Grundzustandes wird durch mesomere und induktive Effekte der Substituenten am Carbenkohlenstoff bestimmt. Dabei stabilisieren σ -elektronenziehende Substituenten den Singulett-Grundzustand^[27], wohingegen elektronenschiebende Substituenten den Energieabstand zwischen σ - und p_{π} -Orbital verringern und somit den Triplett-Grundzustand stabilisieren. Welchen der beiden Zustände das Carben letztlich annimmt hängt also im Wesentlichen von der Art der Substituenten am Carbenkohlenstoff ab. N-Heterocyclische Carbene treten aufgrund der beiden Stickstoffatome, welche als π -Donor- σ -Akzeptor-Substituenten wirken, in der Regel als Singulettcarbene mit gewinkelter Struktur auf.

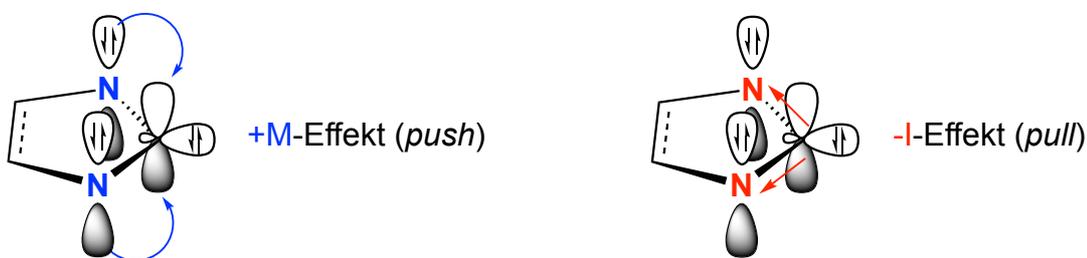
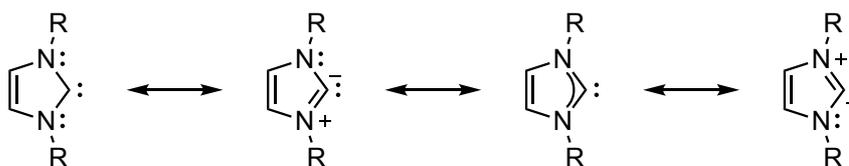


Abbildung 2.1: Konzept des push/pull-Effektes über das π - bzw. σ -Gerüst.

Aufgrund des negativen induktiven Effektes der α -ständigen Stickstoffsubstituenten auf das σ -Orbital am Carbenkohlenstoff (-I-Effekt) wird dieses energetisch abgesenkt. Zusätzlich dazu schieben die flankierenden Stickstoffatome die Elektronendichte der freien Elektronenpaare über das π -System in die unbesetzten p_{π} -Orbitale des Carbenkohlenstoffs (+M-Effekt), wodurch dieses energetisch angehoben wird. Gleichzeitig kommt es zu einer teilweisen Auffüllung der Elektronenlücke des p_{π} -Orbitals, was eine Verringerung der Elektrophilie des Carbens zur Folge hat. In Summe kommt es dadurch zu einer Vergrößerung des σ - p_{π} -Orbitalabstandes (meist HOMO-LUMO-Abstand) und damit zu einer Stabilisierung des Singulett Grundzustandes (**Schema 2.9**).



Schema 2.10: Resonanzstrukturen von NHCs am Beispiel eines Imidazol-2-ylidens.

Dieser thermodynamische Effekt, auch als „*push-pull* Effekt“ bezeichnet, ist dabei maßgeblich für die Stabilität N-heterocyclischer Carbene verantwortlich^[67] (**Abbildung 2.1**). Durch die Formulierung von Resonanzstrukturen zeigt sich, dass Zwitterionische Strukturen mit einer formal negativen Ladung am Carbenkohlenstoff beteiligt sind, welche die nucleophilen Eigenschaften von NHCs verdeutlichen (**Schema 2.10**). Dabei ist die Nucleophilie hauptsächlich durch die energetische Lage des σ -Orbitals (HOMO) am Carbenkohlenstoff abhängig. Als Elektronenmangelverbindungen sollten NHCs auch über elektrophile Eigenschaften verfügen. In Folge der Wechselwirkung der π -donierenden Stickstoffsubstituenten mit dem leeren p_{π} -Orbital des Carbenkohlenstoffs (LUMO) verlieren klassische Diaminocarbone fast vollständig ihren elektrophilen Charakter.

Die Stabilisierung des Singulett-Grundzustandes ist dabei keineswegs auf Carbene mit zwei Stickstoffsubstituenten beschränkt. Stabile Singulettcarbene sind auch mit nur einem elektronegativen Heteroatomsubstituenten möglich. Ein Beispiel für diese Art von NHCs sind cyclische(Alkyl)(amino)carbene in denen der Carbenkohlenstoff von nur einem Stickstoffatom flankiert ist. Den zweiten Platz neben dem Carbenkohlenstoff nimmt dann ein weiteres Kohlenstoffatom ein. Das Fehlen eines π -donierenden Stickstoffsubstituenten hat ein höher liegendes HOMO zur Folge, wodurch sich CAACs durch eine deutlich erhöhte Elektrophilie auszeichnen.

Neben den thermodynamischen Effekten haben auch kinetische Effekte einen großen Einfluss auf die Stabilität von N-heterocyclischen Carbenen. So zeigen N-heterocyclische Carbene eine Tendenz zur Dimerisierung. Sterisch anspruchsvolle N-Substituenten sind hierbei häufig in der Lage die Dimerisierung durch abstoßende Wechselwirkungen zu verhindern. Die Tendenz zur Dimerisierung ist dabei jedoch abhängig von der elektronischen Struktur des jeweiligen NHCs und nicht vom sterischen Anspruch der N-Substituenten. So neigen Imidazolidinylidene deutlich stärker zur Bildung der entsprechenden Entetraamine als die ungesättigten Imidazolylidene. Diese zeigen sich auch, wie bspw. das Tetramethylimidazol-2-yliden **2.11**, mit sehr kleinen Substituenten als hinreichend stabil. Die repulsiven Wechselwirkungen sterisch anspruchsvoller Substituenten können jedoch entscheidend dazu beitragen NHCs mit starker Neigung zur Dimerisierung zu stabilisieren, indem sie das reaktive Carbenzentrum abschirmen. Verglichen mit den ebenfalls stark σ -donierenden Phosphanliganden zeigen sich deutliche Unterschiede bezüglich der sterischen Umgebung.

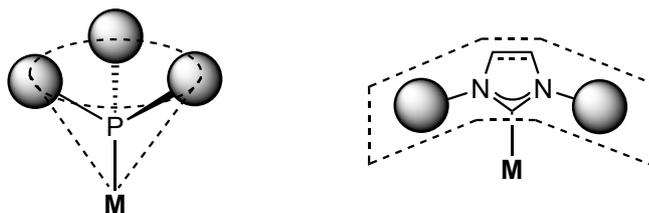


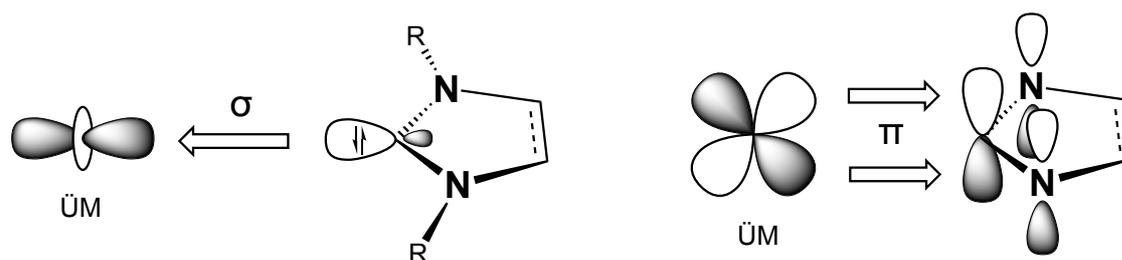
Abbildung 2.2: Veranschaulichung des unterschiedlichen Raumannspruchs von NHCs im Vergleich zu Phosphanen.

Im Gegensatz zu den Phosphanen, welche mit ihren drei tetraedrisch vom koordinierten Metall weggewandten Substituenten eine Art Kegel aufspannen, zeigen die N-Substituenten bei NHCs in Richtung des Metalls, wodurch dieses in einer Art Tasche abgeschirmt wird. Hierdurch wird auch die gehemmte Neigung zu einer möglichen Dimerisierungsreaktion deutlich.

Die Beschreibung und Quantifizierung der sterischen Parameter von NHCs erfolgt demnach nicht wie bei den Phosphanen nach dem Modell des Tolman-Kegelwinkels^[68] sondern nach dem von *Cavallo*^[69] und *Nolan*^[70,71] entwickelten Modell des verdeckten Volumens (% V_{Bur}). Das aus den Daten einer Kristallstrukturanalyse oder DFT-Rechnung zugängliche Modell beschreibt zuverlässig den sterischen Anspruch von NHCs und auch weiteren Ligandenklassen. Letztlich bestimmt das Zusammenspiel von thermodynamischen und kinetischen Effekten über die Stabilität des jeweiligen NHCs.

Beide Faktoren resultieren in einem vielseitigen Reaktionsverhalten von NHCs. Durch den starken σ -Donorcharakter, der den von Phosphanen übersteigt, bilden sie äußerst stabile Bindungen mit Übergangsmetallen, was einen der Haupteinsatzzwecke dieser Verbindungen widerspiegelt^[27]. Gleichzeitig zeigen sie eine ausgeprägte Reaktivität gegenüber Hauptgruppenelementen, wie z.B. Chalkogenen.

Die Bindung von N-heterocyclischen Carbenen mit Übergangsmetallen setzt sich prinzipiell aus zwei Beiträgen zusammen. Als starke Donor-Liganden wird durch das freie Elektronenpaar eine σ -Hinbindung zum Metall aufgebaut, wobei diese durch Elektronenübertrag aus den p-Orbitalen der Stickstoffsubstituenten zusätzlich stabilisiert wird. Gleichzeitig kommt es durch Wechselwirkung der Elektronendichte aus dem gefüllten d_{π} -Orbital des Metalls mit dem leeren p_{π} -Orbital des Carbenkohlenstoffs zur Ausbildung einer π -Rückbindung.



Schema 2.11: Wechselwirkungen zwischen NHC-Ligand und einem Übergangsmetallfragment nach dem Dewar–Chatt–Duncanson Modell.

Obwohl der Carbenkohlenstoff über ein formal leeres p-Orbital verfügt wurde lange angenommen, dass NHCs nicht über ein nennenswertes π -Rückbindungsvermögen verfügen und als reine σ -Donoren angesehen werden können^[72]. Theoretische und experimentelle Studien stellten dieses Konzept jedoch in Frage und konnten schließlich zeigen, dass NHCs durchaus π -Rückbindungscharakter aufweisen können und dieser Beitrag zur Bindung in vielen Fällen nicht zu vernachlässigen ist^[73,74]. Heute ist allgemein akzeptiert und bewiesen, dass NHC-Liganden als π -Akzeptoren agieren können, wobei das genaue Ausmaß immer noch Gegenstand aktueller Debatten ist.

2.3 Quantifizierung der elektronischen Eigenschaften von NHCs

Die Quantifizierung der elektronischen Eigenschaften spielt eine zentrale Rolle in der NHC Chemie. Vor allem in der Forschung an elektronisch andersartigen Carbenen ist eine Aussage über das Donor- und Akzeptorvermögen der dargestellten Carbene von großem Interesse. Zur Quantifizierung haben sich verschiedene spektroskopische Methoden etabliert. Dabei haben die unterschiedlichen Methoden häufig eine stark unterschiedliche Aussagekraft und Genauigkeit. Eine verlässliche Abschätzung des Donor- und Akzeptorvermögens eines NHCs bedarf somit stets der Untersuchung durch mehrere Methoden, um eine vergleichbare Informationsdichte zu erhalten. Im Mittelpunkt dieser Arbeit steht dabei die Untersuchung der NHC-Liganden anhand ihrer Tolman-Electronic Parameter (TEP-Wert), sowie den ⁷⁷Se-Verschiebungen ihrer analogen Selenoharnstoffe. Auf diese Methoden wird im Folgenden detailliert eingegangen. In den letzten Jahren wurden verschiedene Übersichtsartikel von *Glorius et al.*^[52], sowie *Nolan et al.*^[51,75] veröffentlicht, die sich eingehend mit diesem Thema beschäftigen.

Der Tolman-Electronic-Parameter (TEP) ist die am häufigsten verwendete Methode zur Bestimmung des Elektronenreichtums von Liganden in Übergangsmetallkomplexen. Ursprünglich von *Tolman* zur Quantifizierung von Phosphanliganden entwickelt^[68] stellt die Bestimmung des TEP-Werts heute eine Standardmethode in der Untersuchung der Gesamtdonorstärke von N-heterocyclischen Carbenen dar. Dem TEP-Wert liegt die IR-spektroskopische Untersuchung von NHC-Übergangsmetallkomplexen zugrunde. Im speziellen wird die Lage der charakteristischen Carbonylstreckschwingungsbanden von $[\text{Ni}(\text{CO})_3\text{NHC}]$ -Komplexen bestimmt, welche indirekt eine Aussage über die elektronischen Eigenschaften des jeweiligen NHC-Liganden gibt. Dabei hat die jeweilige Donorstärke des NHC-Liganden einen direkten Einfluss auf die Lage der Carbonylstreckschwingung. Dieser kann Elektronendichte über das zentrale Nickelatom in das antibindende π^* -Orbital des trans-ständigen Carbonylliganden übertragen. Eine Erhöhung der Elektronendichte am Zentralatom führt somit zu einer verstärkten π -Rückbindung zu den Carbonylliganden was wiederum eine schwächere $\text{C}\equiv\text{O}$ -Bindung und somit auch niedrigere Wellenzahlen der entsprechenden Streckschwingungsbanden zur Folge hat. Dementsprechend führt ein elektronenarmer NHC-Ligand zum umgekehrten Effekt in dem er die Elektronendichte am Zentralatom verringert was eine verstärkte $\text{C}\equiv\text{O}$ -Bindung und somit höhere Wellenzahlen der Streckschwingung zur Folge hat. Aufgrund der hohen Toxizität der erwähnten Nickelcarbonylkomplexe werden neuerdings die CO-Streckschwingungsbanden der Rhodium- bzw. Iridiumkomplexe vom Typ $[\text{M}(\text{CO})_2\text{Cl}(\text{NHC})]$ herangezogen. Hierfür entwickelten *Plenio*^[76], *Crabtree*^[77] und *Nolan*^[78] geeignete Korrelationsgleichungen die eine mit den Nickelkomplexen einheitliche Quantifizierung erlauben. Mithilfe dieser Gleichung ist es somit möglich die Streckschwingungsfrequenzen der Rhodium- und Iridiumkomplexe in die der Nickelkomplexe umzurechnen.

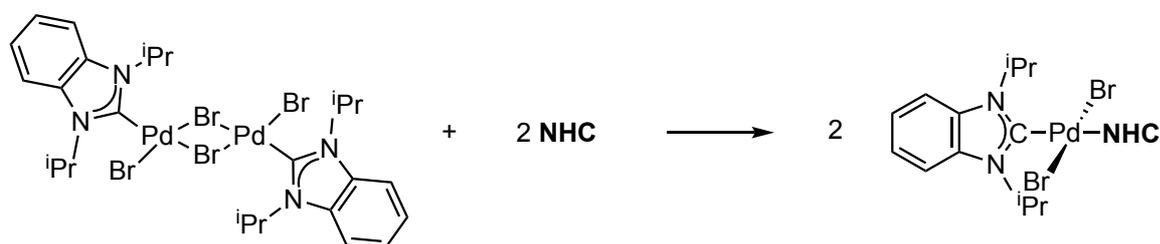
$$\text{Rh zu Ni :} \quad \text{TEP} [cm^{-1}] = 0.8001\nu_{CO}^{\emptyset(Rh)} + 420.0 [cm^{-1}] \quad (1)$$

$$\text{Ir zu Ni:} \quad \text{TEP} [cm^{-1}] = 0.8475\nu_{CO}^{\emptyset(Ir)} + 336.2 [cm^{-1}] \quad (2)$$

Aufgrund der vergleichsweise einfachen und meist erfolgreichen Synthese der erforderlichen NHC-Metall-Carbonylkomplexe, sowie der schnellen experimentellen Vermessung mittels IR-Spektroskopie, stellt der TEP-Wert eine häufig angewandte Methode dar, den elektronischen Charakter von NHC-Liganden zu bestimmen und verfügt über eine gute Vergleichbarkeit, auch mit anderen Liganden. Im Laufe der Zeit wurden so eine große Anzahl an NHC-Liganden vermessen und in Übersichtsartikeln zusammengefasst, wodurch ein guter Vergleich mit anderen Systemen möglich ist^[51]. Der TEP-Wert gibt jedoch nur Auskunft über

die Gesamtdonorstärke des jeweiligen NHCs und erlaubt keine Differenzierung zwischen σ -Donor- und π -Akzeptorvermögen, da die Lage der CO-Schwingung einzig von der Netto-Elektronendichte am Zentralmetall abhängig ist.

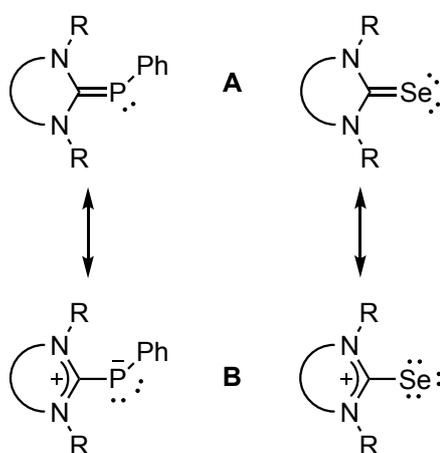
Neben der IR-spektroskopischen Untersuchung von NHC-Metall-Carbonylkomplexen existieren eine Reihe von NMR basierten Methoden zur Quantifizierung der elektronischen Eigenschaften von NHCs. *Huynh* et al. konnten 2009 zeigen, dass die ^{13}C -NMR-Verschiebung eines Benzimidazolylidens in einem Bis(NHC)-Palladium(II)-Komplex direkt abhängig von der Donorstärke des trans-ständigen NHCs ist^[79]. Die ^{13}C -NMR Verschiebung des Carbenkohlenstoffatoms eines NHC-Liganden ist empfindlich gegenüber der Lewisacidität des jeweiligen Metallzentrums, welche wiederum von dem Donorvermögen des co-Liganden beeinflusst wird. Dieser Trend zeigt sich in den von *Huynh* et al. dargestellten *trans*-hetero-Bis(NHC)-Komplexen, wobei die ^{13}C -Resonanz des konstanten $i\text{Pr}_2\text{-bimy}$ Liganden eine Tieffeldverschiebung mit zunehmender Donorstärke des trans-ständigen NHC-Liganden erfährt.



Schema 2.12: Synthese der entsprechenden *trans*-hetero-Bis(NHC)-Komplexe.

Die chemische Verschiebung des Benzimidazolylidenkohlenstoffs konnte somit als Sonde für die Quantifizierung der Donorstärke bzw. des Elektronenreichtums eines NHC-Liganden genutzt werden. Die chemischen Verschiebungen der von *Huynh* et al. dargestellten Verbindungen liegen dabei in einem recht engen Messfenster zwischen 175 und 183 ppm. Ähnlich wie auch beim TEP-Wert erlaubt diese Methode keine Unterscheidung zwischen Hin- und Rückbindungsanteil des jeweiligen NHC-Liganden, da die gemessene Verschiebung lediglich von der Gesamtelektronendichte abhängig ist. Für eine vergleichende Korrelation fehlt es dieser Methode jedoch bis heute an einer ausreichenden Anzahl an Literaturwerten, was eine Quantifizierung der Donoreigenschaften schwierig gestaltet.

Der Nachweis eines nicht zu vernachlässigbaren π -Akzeptorcharakters bei N-heterocyclischen Carbenen hat in den vergangenen Jahren zu einem steigenden Interesse an der Quantifizierung des reinen Rückbindungsanteils geführt. *Bertrand* et al. zeigten im Jahr 2013, dass die ^{31}P -NMR Verschiebung von NHC-Phosphiniden-Addukten abhängig ist von der π -Acidität des jeweiligen NHCs und entwickelten somit die erste Methode mit welcher der reine π -Akzeptorbeitrag von NHC-Liganden quantifiziert werden kann^[80]. Die Methode basiert dabei auf der, je nach π -Rückbindungsvermögen des NHCs, unterschiedlichen elektronischen Umgebung des Phosphorkerns, welcher Einfluss auf die chemische Verschiebung im NMR hat. Dabei können die Phosphiniden-Addukte durch die beiden Resonanzstrukturen **A** und **B** (**Schema 2.13**) beschrieben werden. Abhängig von der Stärke der jeweiligen π -Rückbindung liegt der Schwerpunkt mehr auf der Resonanzstruktur **A** oder **B**. NHCs mit einem ausgeprägten π -Akzeptorcharakter fördern die Rückbindung des Elektronenpaares am Phosphoratom zum leeren p-Orbital des Carbenkohlenstoffs, was zu einem formalen Doppelbindungscharakter führt, wodurch die Resonanzstruktur **A** dominiert. Dementgegen führen rein σ -donierende NHCs zu einem elektronenreichen Phosphoratom, wodurch die zwitterionische Resonanzstruktur **B** an Bedeutung gewinnt.



Schema 2.13: Resonanzstrukturen A und B der Phosphiniden-NHC- und Selen-NHC-Addukte.

NHCs mit hoher π -Acidität reduzieren somit die Elektronendichte am Phosphoratom, wodurch es in Folge der Entschirmung des Kerns zu einer Tieffeldverschiebung der Signallage im ^{31}P -NMR kommt. Im Umkehrschluss lässt ein hochfeldverschobenes ^{31}P -NMR Signal auf ein elektronenreiches, abgeschirmtes Phosphoratom schließen, was die Folge eines schwach π -akzeptierenden NHC-Ligandens ist. Je weiter das Signal des

Phosphoratoms also zu tiefem Feld liegt, desto stärker ist der π -Akzeptorcharakter des jeweiligen NHC-Liganden. Die von Bertrand et al. untersuchten NHC-Phosphiniden-Addukte erstrecken sich dabei über ein Messfenster von ca. 190 ppm, von -61 ppm für äußerst elektronenreiche NHCs mit kaum Rückbindungscharakter bis hin zu 126 ppm für stark π -acide Carbene.

Dem gleichen Prinzip folgend entwickelten *Ganter* et al. eine Methode zur Quantifizierung des π -Akzeptorcharakters von NHCs, die auf der ^{77}Se -NMR Verschiebung von NHC-Selen Addukten basiert^[81,82]. Ähnlich wie bei den Phosphiniden-Addukten lassen sich für die NHC-Selenaddukte zwei verschiedene Resonanzstrukturen formulieren, die in Abhängigkeit zum π -Rückbindungsvermögen des jeweiligen NHCs stehen (**Schema 2.13**). Die Korrelation der ^{31}P -NMR Daten von *Bertrand* mit den entsprechenden ^{77}Se -NMR Daten haben in den Arbeiten von *Ganter* die gleiche Abhängigkeit des Akzeptorcharakters von der chemischen Verschiebung gezeigt^[81]. So führt auch hier ein stark π -acider NHC-Ligand zur einer Entschirmung des Selenatoms im entsprechenden Selenoharnstoff und somit zu einer Tieffeldverschiebung des Signals im ^{77}Se -NMR. Die Methode zeigt sich als universell einsetzbar, da die meisten *in situ* erzeugten NHCs mit elementarem Selen problemlos zu den analogen Selenoharnstoffen reagieren. Verglichen mit der Bestimmung der ^{31}P -NMR Verschiebung der NHC-Phosphinidenaddukte besitzt diese Methode den Vorteil, dass sich die Synthese der NHC-Selenaddukte deutlich einfacher gestaltet. Gleichzeitig zeigt sich die Methode durch den höheren Messbereich von -3 ppm bis 1180 ppm als deutlich sensibler. Nachteilig wirkt sich der im Vergleich zum Phosphorkern NMR-spektroskopisch schlechter zu messende ^{77}Se -Kern aus. Die Methode hat in den letzten Jahren von unterschiedlichen Gruppen vielfach Anwendung gefunden, wodurch immer mehr Daten verfügbar werden, die einen detaillierten Vergleich und eine Einordnung bezgl. des π -Akzeptorcharakters erlauben.

Im gleichen Zuge konnten *Ganter* et al. zeigen, dass die $^1J_{\text{C-Se}}$ Kopplungskonstante der zuvor dargestellten Selenoharnstoffe mit dem reinen σ -Donorcharakter der jeweiligen NHCs korreliert. So kann durch die zusätzliche Bestimmung dieser Kopplungskonstante (über die ^{77}Se Satelliten im ^{13}C -NMR) ergänzend eine vergleichende Quantifizierung des reinen σ -Donorbeitrags erfolgen. Die Messung der Kopplungskonstanten erfolgt dabei im ^{13}C -NMR unter Zugabe von $[\text{Cr}(\text{acac})_3]$ zur Beschleunigung der Relaxation. Im Zuge weiterer Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass die $^1J_{\text{CH}}$ -Kopplungskonstanten der entsprechenden kationischen Carbenvorläufer die gleiche Korrelation wie die zuvor vermessenen Selenoharnstoffe zeigen. Die Kopplungskonstanten sind deutlich einfacher aus den ^1H -NMR Spektren der Vorläufer zu bestimmen und zeigen den gleichen Trend wie die

$^1J_{C-Se}$ Kopplungskonstanten. Die bestimmten $^1J_{CH}$ Kopplungskonstanten der von *Ganter* vermessenen NHC-Vorläufer befinden sich im Bereich von 200 Hz bis 229 Hz. Je ausgeprägter der σ -Donorcharakter des korrespondierenden NHCs ist desto niedriger ist dabei die entsprechende Kopplungskonstante.

Eine Abschätzung des π -Akzeptorcharakters von Carbenen ist des Weiteren über die Bindungslänge der Rhodium-Carbenkohlenstoff-Bindungen in Komplexen vom Typ [(NHC)Rh(cod)Cl] möglich. So konnten *Bielawski* et al. 2007 zeigen, dass es zu einer zunehmenden Verkürzung der o.g. Bindung mit steigendem π -Rückbindungscharakter des jeweiligen NHC-Liganden kommt^[83]. Für eine alltägliche Quantifizierung des Akzeptorcharakters ist diese Methode jedoch eher ungeeignet, da geeignete Einkristalle entsprechender Güte für die Bestimmung der Bindungslänge zugänglich sein müssen. Allerdings lässt sich ein ausgeprägter π -Rückbindungscharakter häufig zusätzlich anhand der Carben-Rhodium-Bindungslänge beobachten bzw. untermauern. So verfügen außergewöhnlich elektronenarme Carbene häufig über eine, im Vergleich zu elektronenreichen Carbenen, stark verkürzte Carben-Rhodium-Bindung. Dazu gehören unter anderem das kationische Benzimidazolyliden **2.19** (C-Rh: 199.8(10) pm)^[22], das Nitro-Triazol-NHC **2.18** (C-Rh: 198.9(2) pm)^[84], sowie das Oxalamid-basierte 5DAC **2.17** (C-Rh: 194.2(3) pm)^[85,86] mit der kürzesten publizierten NHC-Rhodiumbindung.

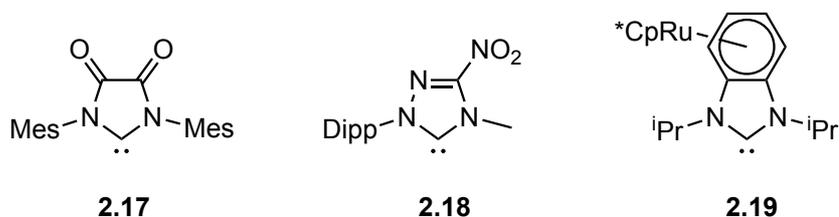


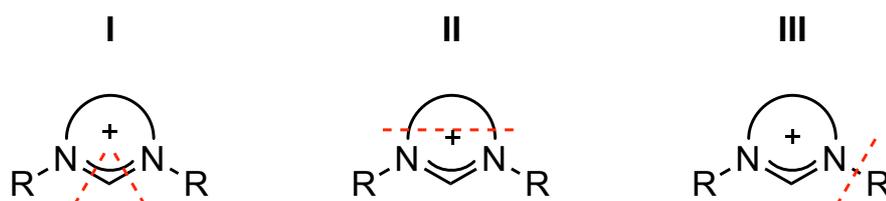
Abbildung 2.3: Beispiele für elektronenarme Carbene mit ausgeprägter π -Acidität, die eine im Vergleich deutlich verkürzte Carben-Rhodium-Bindungslänge aufweisen.

2.4 Synthese N-heterocyclischer Carbene

2.4.1 Darstellung von NHC-Vorläufern

Die Darstellung geeigneter Vorläuferverbindungen, aus denen sich N-heterocyclische Carbene erzeugen lassen, kann auf vielen unterschiedlichen Wegen erfolgen. César et al. veröffentlichten im Jahr 2011 einen ausführlichen Übersichtsartikel, der sich detailliert mit Synthesemethoden unterschiedlicher NHC-Precusoren beschäftigt^[87].

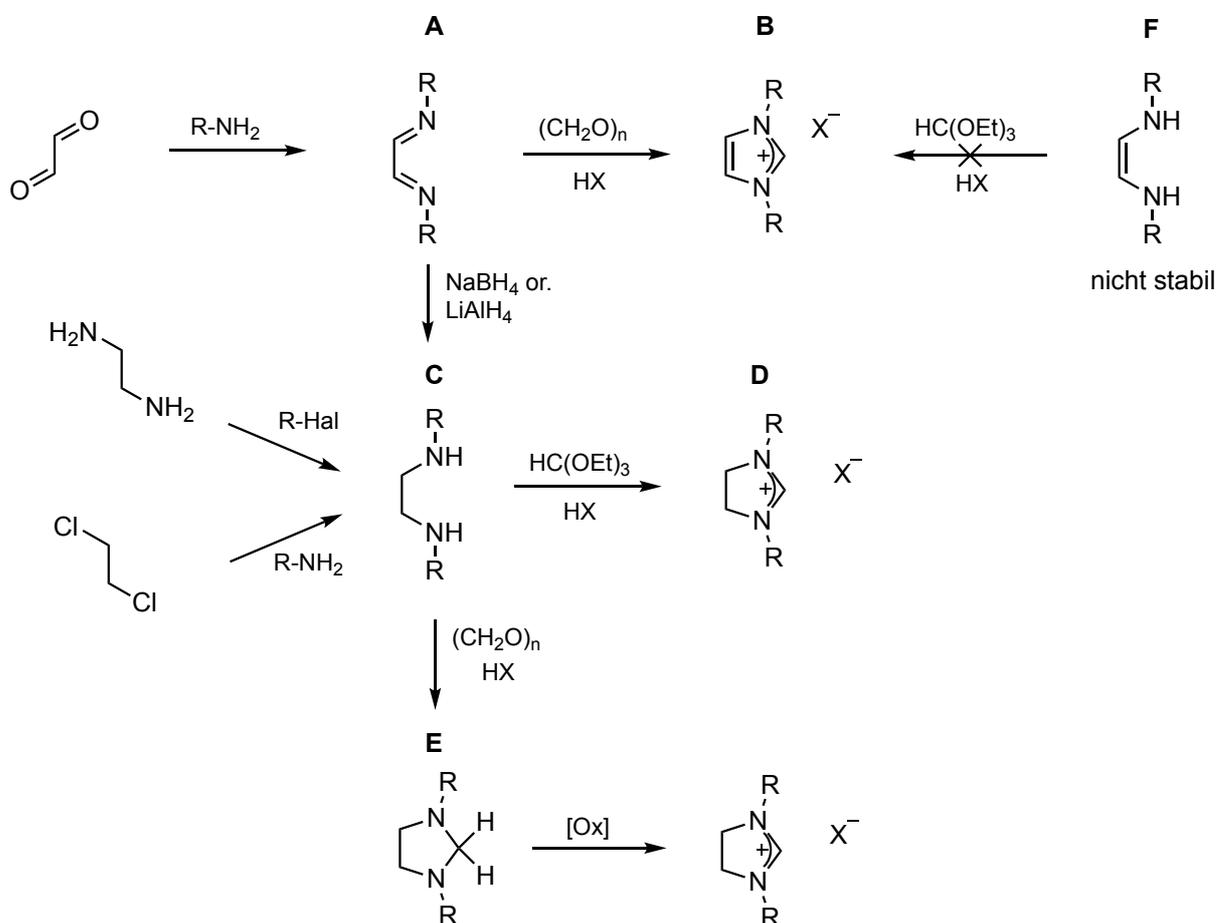
Dabei lässt sich die Darstellung von NHC-Vorläufern prinzipiell in drei verschiedene Synthesestrategien unterteilen, je nach dem an welcher Stelle strategiebestimmt der retrosynthetische Schnitt gesetzt wird. Die drei unterschiedlichen Herangehensweisen sind in **Schema 2.14** verdeutlicht.



Schema 2.14: Allgemeine Synthesestrategien für NHC-Vorläufer.

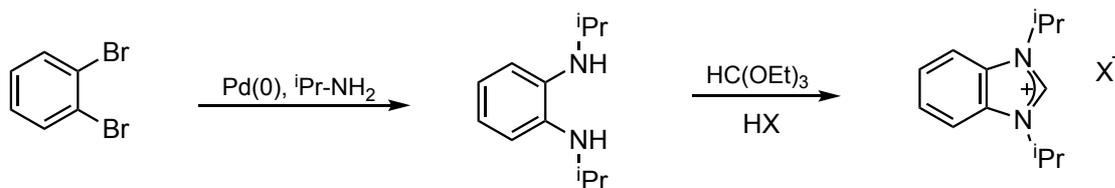
Der bei weitem größte Teil an untersuchten N-heterocyclischen Carbenen basiert auf fünfgliedrigen Heterocyclen, wobei hier vor allem die Imidazol-basierten Vertreter den größten Teil ausmachen. Dazu werden am häufigsten die entsprechenden Imidazolium- bzw. Imidazoliniumsalze verwendet, welche dann durch Deprotonierung in das analoge N-heterocyclische Carben umgewandelt werden. Bei Synthesestrategie I, erfolgt der Ringschluss durch Einführung eines C1-Bausteins in entsprechende Diamine bzw. Diimine. Die Synthese von ungesättigten Imidazoliumsalzen erfolgt im Allgemeinen über das entsprechend substituierte Diazabutadien (**A**), welches ausgehend von Glyoxal durch Umsetzung mit einem gewünschten primären Amin erzeugt wird. Der Ringschluss zum Imidazoliumkation (**B**) kann dann bspw. mit p-Formaldehyd, Chloro-methylethylether^[88,89], Diiodmethan^[90,91] oder Chloromethylpivalat^[92] erfolgen. Die gesättigten Varianten, die Imidazoliniumsalze (**D**), können aus den entsprechenden Diaminen (**C**) erzeugt werden, welche durch Reduktion der Diimine (**A**) mit bspw. NaBH₄ zugänglich sind. Der Ringschluss

zum Imidazolin erfolgt im Anschluss analog zu den Diiminen bspw. durch Umsetzung mit einem Orthoester in Anwesenheit von bspw. HCl oder Ammoniumchlorid^[93].



Schema 2.15: Synthesestrategien für Imidazolium- bzw. Imidazoliniumsalze.

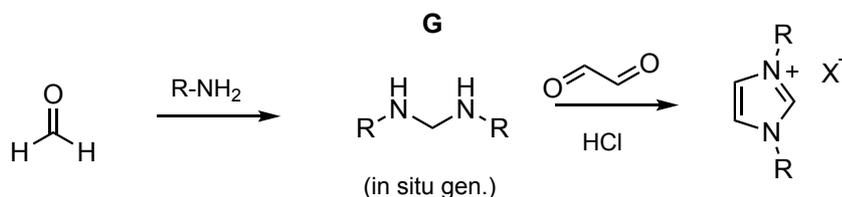
Die substituierten Diamine (**C**) sind auch direkt durch Umsetzung des entsprechenden primären Diamins mit einem Alkylhalogenid zugänglich. Sollen aromatische Substituenten eingeführt werden so eignet sich die Umsetzung der Bis-Halogenverbindung mit einem primären Arylamin. Der Ringschluss der gesättigten Diamine mit p-Formaldehyd liefert in diesem Fall das Imidazolidin (**E**), welches durch Oxidation bspw. mit NBS oder Tritylkation^[94,95] in das gewünschte Imidazolidiniumsalz überführt werden kann. Die direkte Synthese eines Imidazoliumsalzes aus einem ungesättigten Diamin ist an dieser Stelle nicht möglich, da sich die ungesättigten Diamine (**F**) als nicht stabil erweisen. Anders sieht das bei aromatischen Diaminen aus. Hier besteht die Möglichkeit bspw. ausgehend von 1,2-Dibrombenzol durch Buchwald-Hartwig Aminierung das gewünschte sekundäre Diamin zu erzeugen, welches anschließend durch Cyclisierung mit Orthoester das entsprechende Benzimidazoliumsalz liefert.



Schema 2.16: Synthese von Benzimidazoliumsalzen über eine Tandem Buchwald-Hartwig-Substitution - Triethylorthoformiat-Cyclisierung.

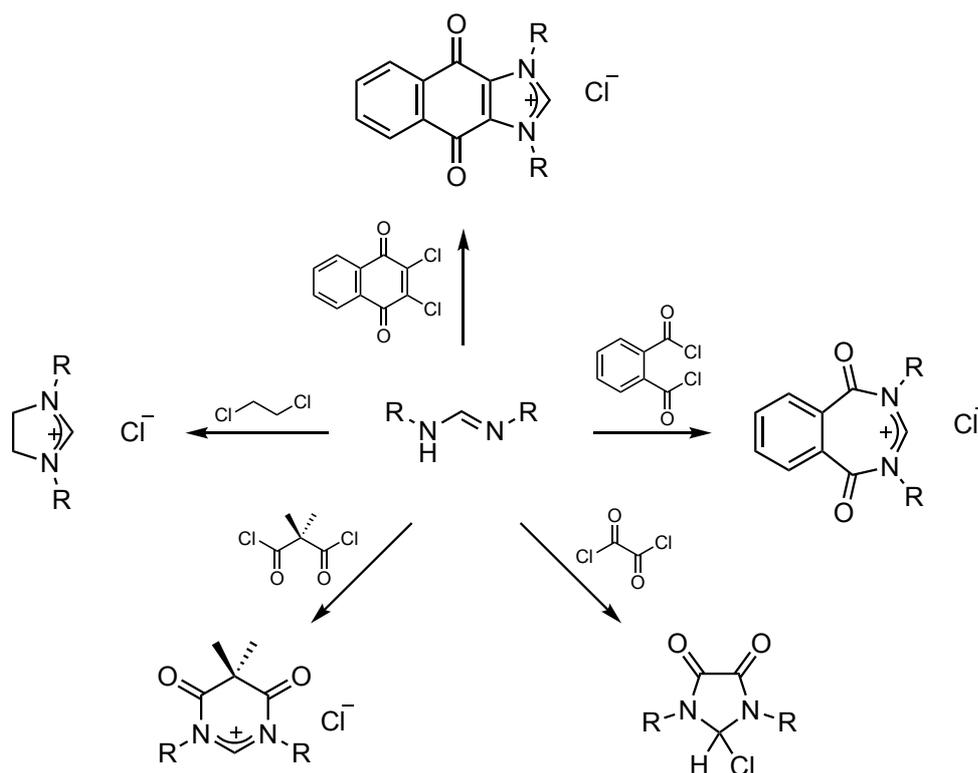
Auf diese Art und Weise kann eine Vielzahl von unterschiedlich substituierten Imidazolium- und Imidazoliniumsalzen, auch mit sterisch äußerst anspruchsvollen N-Substituenten, dargestellt werden.

Eine weitere Variante, neben der Einführung einer C1 Precarbeneinheit, besteht darin den Heterocyclus in 4,5-Position zu schließen (Synthesestrategie II). Eine Methode, ist die von *Arduengo* 1991 patentierte 4-Komponenten-Ein-Topf-Prozedur zwischen Glyoxal, 2 Äquivalenten primärem Amin und einem Äquivalent para-Formaldehyd in Anwesenheit von Salzsäure. Die Zugabe desamins zur Suspension von para-Formaldehyd in Toluol führt zur *in situ* Erzeugung des N,N'-disubstituierten Aminals **G**, welches im nächsten Schritt mit einem Äquivalent Glyoxal in Anwesenheit von HCl das entsprechende Imidazoliumchlorid liefert.



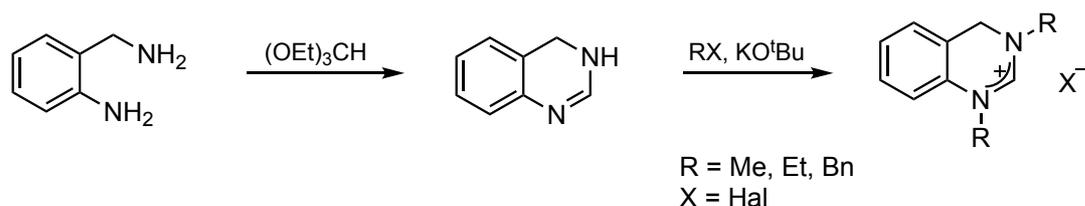
Schema 2.17: Synthese von Imidazoliumsalzen über eine 4-Komponenten-Ein-Topf-Synthese nach *Arduengo*.

Hierzu gehört auch die Möglichkeit der Umsetzung von N-substituierten Formamidinen mit entsprechenden rückgratbildenden Elektrophilen. So liefert bspw. die Umsetzung eines Äquivalentes N,N'-Diarylformamidin mit einem Äquivalent 1,2-Dichlorethan das entsprechend ungesättigte Imidazoliniumsalz^[96]. Die Reaktion solcher Formamidine mit Disäurechloriden (oder aktivierten Dicarbonsäuren) liefert dabei auf einfache Art und Weise die Vorläufer für Diamidocarbone^[85,97-99]. Diese sehr vielseitige Methode bietet je nach eingesetztem Nucleophil auch die Möglichkeit anspruchsvolle und stark rückgratmodifizierte NHC-Vorläufer, sowie diverse unterschiedliche Ringgrößen zu erhalten (**Schema 2.18**).



Schema 2.18: Bisacylierung von Formamidinen mit geeigneten Elektrophilen.

Neben den Synthesestrategien des Typs I und II, welche beide ringschließende Synthesen darstellen, ist eine häufig angewandte Methode die nachträgliche Quarternisierung eines Stickstoffs in einem bestehenden Heterocyclus. Der Vorteil dieser Methode ist, dass die Synthese der gewünschten heterocyclischen Struktur nicht auf einen finalen Ringschluss angewiesen ist, der die kationische Ladung erzeugt. Die Quarternisierung eines Stickstoffs im Heterocyclus erfordert den Einsatz starker Alkylierungsreagenzien. Die Wahl des Alkylierungsmittels richtet sich zum einem nach der Nucleophilie des Heterocyclus und zum anderen nach dem einzuführenden Substituenten. So reichen häufig mäßig starke Alkylierungsmittel wie Dimethylsulfat, Methyl- oder Ethyliodid, Isopropyl- oder Benzylbromid aus (**Schema 2.19**). Für elektronenarme Systeme kommen deutlich stärkere Alkylierungsmittel wie die Meerwein'schen Salze, Diazomethan, Methyltrifluormethansulfonat oder gar Methylfluorsulfonat zum Einsatz. Bei der Wahl der einzuführenden Substituenten ist man dabei jedoch häufig stark beschränkt, gerade was die Wahl an sterisch anspruchsvollen Resten angeht. Arylsubstituenten lassen sich auf diesem Wege nicht einführen und erfordern für gewöhnlich eine alternative Syntheseroute. Diese Methode stellt die in dieser Arbeit am häufigsten angewandte Methode dar. Durch die nachträgliche Alkylierung des Stickstoffs sind mitunter schwer zugängliche und besonders rückgratmodifizierte NHC-Vorläufer zugänglich.



Schema 2.19: Beispiel die Darstellung von Carbenvorläufern durch nachträglich zur Heterocyclussynthese durchgeführten N-Alkylierung durch Alkylhalogenide^[100].

Daneben existiert noch die Möglichkeit des Ringschlusses über abschließende Einführung der Amino-Einheit. So resultiert die Umsetzung von 1,3,4-Oxadiazoliumsalzen mit primären Alkyl- oder Arylaminen in einer ringöffnungs- ringschluss-Sequenz, welche die analogen 1,4-disubstituierten 1,2,4-Triazoliumsalze liefert^[101].

Zusätzlich sind noch diverse weitere Methoden beschrieben, die zu NHC-Vorläuferverbindungen führen, die sich nicht in eine Kategorie einordnen lassen und eher in Sonderfällen oder für einzelne Verbindungen angewandt wurden und sich somit nicht generalisieren lassen^[87].

2.4.2 Darstellung von NHCs und ihrer Metallkomplexe

Die bei Weitem am häufigsten angewandte Methode zur Erzeugung von N-heterocyclischen Carbenen ist die Deprotonierung eines entsprechenden Azoliumsalzes mit einer geeigneten Base. Bei den verwendeten Basen handelt es sich zumeist um sterisch anspruchsvolle Basen wie Natrium- bzw. Kalium-bis(trimethylsilyl)amid, Lithiumdiisopropylamid oder Kalium-*tert*-butanolat o.Ä., die nötig sind, um eine nucleophile Addition der Base selbst an den *in situ* erzeugten Carbenkohlenstoff zu vermeiden. Gleichzeitig muss aufgrund der vergleichsweise schwachen Acidität der zu entfernenden Formamidiniumprotonen mit einem pK_s von ca. 20^[102] eine recht starke Base verwendet werden. In diesem Zusammenhang wird somit häufig von starken nicht-nucleophilen Basen gesprochen, welche für die Erzeugung von NHCs zum Einsatz kommen. Alternativ dazu führt eine reduktive Entschwefelung von entsprechenden Thioharnstoffderivaten mit elementarem Kalium zur Erzeugung des jeweiligen Carbens^[27,103]. Außerdem ist die Erzeugung von NHCs durch thermolytische α -Eliminierung der entsprechenden 2-Carboxylat- oder 2-Alkoxyderivaten möglich, wobei je nach Abgangsgruppe CO_2 oder der jeweilige Alkohol freigesetzt wird^[104].

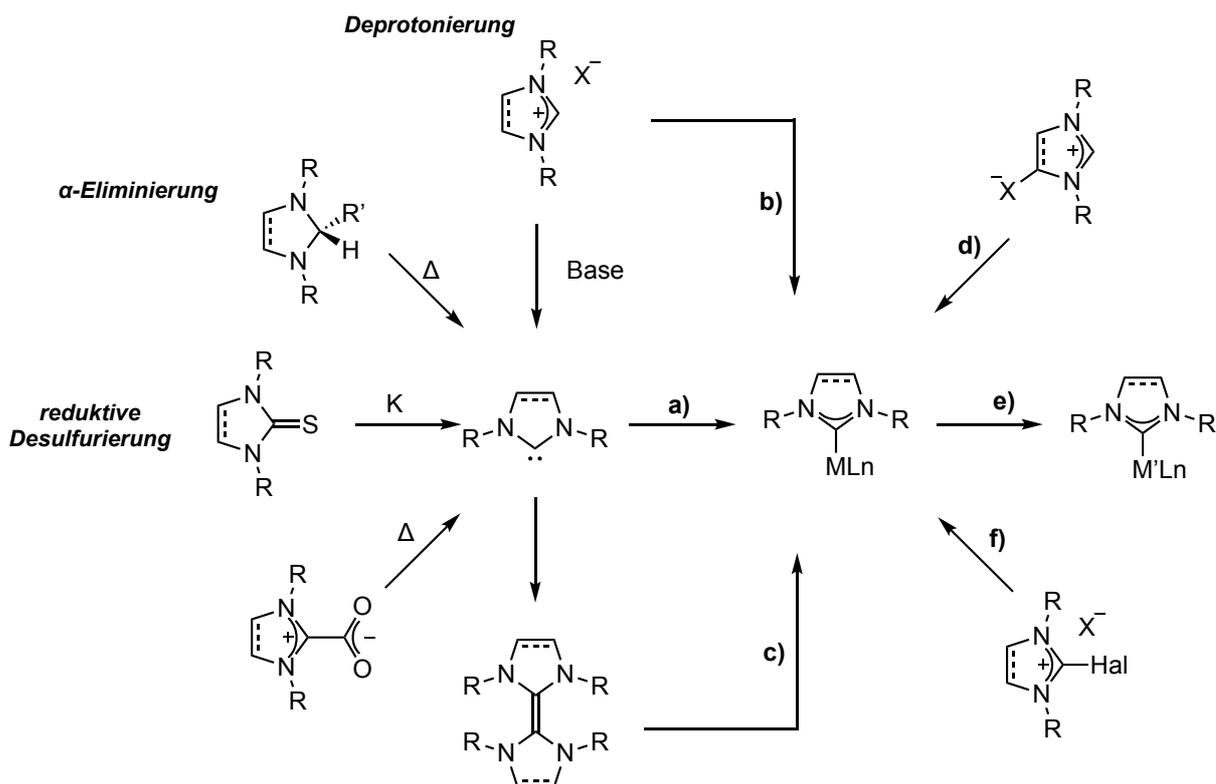


Abbildung 2.4: Darstellungsstrategien für NHCs und deren Metallkomplexe. **a)** freies bzw. *in situ* erzeugtes Carben **b)** Metallkomplex mit integrierter Base **c)** C=C-Aktivierung (Dimerspaltung) **d)** Tautomerisierung **e)** Transmetallierung **f)** Oxidative Addition.

Neben der Isolierung der freien Carbene existieren auch eine Vielzahl an Möglichkeiten entsprechende NHC- Übergangsmetallkomplexe darzustellen. Die einfachste Methode ist der direkte Abfang des *in situ* erzeugten Carbens - bspw. durch Deprotonierung – mit einem Übergangsmetallfragment (**a**). Unter der Voraussetzung, dass das jeweilige Carben bei den gewählten Reaktionsbedingungen nicht zu spontaner Dimerisierung oder Reaktion mit weiteren beteiligten Reaktanden neigt, stellt diese Methode die am häufigsten angewandte Variante dar. Sollte das eingesetzte Carben in freier Form als isolierte Spezies vorliegen kann auch hier ein direkter Umsatz mit einem gewünschten Übergangsmetallfragment erfolgen, wobei u.U. eine thermische Aktivierung notwendig ist. Eine weitere häufig angewandte Methode ist die Umsetzung des Azoliumsalses mit einer geeigneten basischen Übergangsmetallverbindung, welche sowohl die Aufgabe der Deprotonierung, als auch die der Koordination an das erzeugte Carben übernimmt. Hierbei kann es sich um ein zuvor dargestelltes Metall-Base-Addukt handeln^[105]. Diese Methode ermöglicht die Umsetzung des NHC-Vorläufers ohne die direkte Zugabe einer externen Base (**b**). Zu diesem Reaktionstyp gehört auch die häufig verwendete Reaktion eines Azoliumsalses mit Silber(I)oxid, die den entsprechenden NHC-Silberkomplex liefert. Die in diesem Fall angewendeten milden

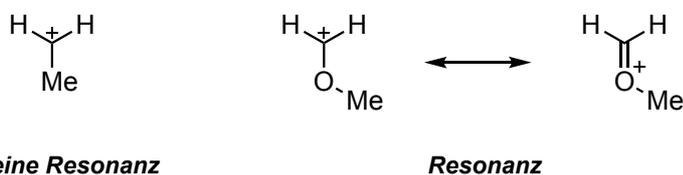
Reaktionsbedingungen liefern in vielen Fällen quantitative Umsätze und erzeugen neben dem gewünschten NHC-Metallkomplex einzig schwerlösliches Silberhalogenid, das einfach entfernt werden kann^[106,107]. Durch den Einsatz basischer Quecksilbersalze wurden auf ähnlichem Weg von *Wanzlick* und *Öfele* einige der ersten NHC-Metallkomplexe dargestellt^[36,37]. Die erhaltenen NHC-Silber-Komplexe eignen sich darüber hinaus hervorragend als Transmetallierungsreagenzien, die es vermögen den NHC-Liganden auf eine Vielzahl anderer Übergangsmetalle, und vor allem auch Münzmetalle zu übertragen (**e**)^[106,108,109]. Neben den klassischen Deprotonierungsreaktionen ist die Synthese von NHCs auch über Tautomerisierung von zwitter- oder mesoionischen Verbindungen möglich. Das Formamidiniumproton wird in diesem Falle durch eine sich im gleichen Molekül befindliche interne Base entfernt. Die Zugabe einer Übergangsmetallverbindung stabilisiert im Anschluss die NHC-Form und man erhält den entsprechenden NHC-Metall-Komplex (**d**)^[110]. Ein Beispiel für eine solche Reaktion ist das von *Siemeling* und *Färber* et al. untersuchte Carben des Nitrons, welches als „instant carbene“ bekannt ist^[111,112].

Zu den weniger häufig verwendeten Methoden gehört die oxidative Addition von meist 2-Halogeno-Imidazoliumsalzen an geeignete Übergangsmetallkomplexe (meist Platin- oder Palladium(0)), die in der Lage sind ihre Oxidationsstufe um +II zu erhöhen (**f**). Unter C-Hal-Bindungsaktivierung kommt es zur Oxidation des Metallatoms, was zur Bildung des meist quadratisch planaren NHC-Metall-Komplexes führt^[113,114]. Auf diese Art und Weise sind bspw. NHC-Metallkomplexe zugänglich, die sich nicht über klassische Deprotonierungsreaktionen erzeugen lassen^[115]. Eine weitere Möglichkeit besteht in der im Wesentlichen von *Lappert* et al. etablierten Methode der C=C-Bindungsaktivierung von elektronenreichen Entetraminen über welche in einigen Fällen der entsprechende NHC-Übergangsmetallkomplex erhalten werden kann (**c**). Hierbei kommt es zur Metallinsertion unter Aktivierung der Doppelbindung des Carbendimers^[41,116,117].

2.5 Carbokationen

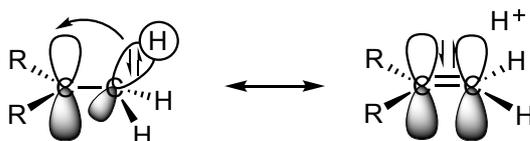
Carbokationen sind Moleküle in denen ein Kohlenstoffatom eine positive Ladung trägt. Sie unterscheiden sich in die klassischen Carbokationen mit drei Substituenten (Carbeniumion) und den seltener auftretenden nichtklassischen Carbokationen mit fünf Bindungen (Carboniumionen). Carbokationen sind im Allgemeinen instabil, da sie mit sechs Valenzelektronen nicht die Oktett-Regel erfüllen. Deshalb sind sie häufig hoch reaktiv, indem sie versuchen ihr Valenzelektronenoktett zu füllen und somit eine neutrale Ladung zu erreichen. Carbokationen besitzen keine sp^3 -Hybridisierung, sondern sind sp^2 -hybridisiert und besitzen somit ein trigonal planares Kohlenstoffzentrum (bspw. Tritylkation).

Carbokationen gewinnen an Stabilität, je besser die positive Ladung durch Resonanz auf andere Gruppen delokalisiert werden kann. Das bedeutet, eine Verringerung des Elektronenmangels, erhöht die Stabilität. Carbokationen die keine möglichen Resonanzstrukturen aufweisen können, in denen der positive Kohlenstoff sein Oktett füllen kann, sind demnach deutlich instabiler/reaktiver als solche in denen die positive Ladung auf andere Atome verteilt werden kann.



Schema 2.20: Beispiele für Carbokationen mit und ohne Resonanzstabilisierung.

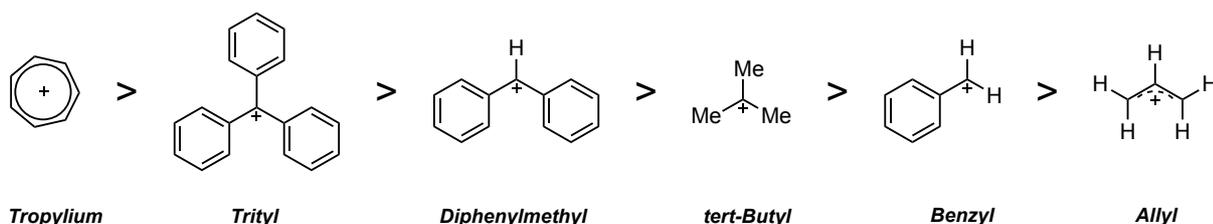
Ein weiterer Faktor für die Stabilität von Carbokationen ist der Effekt der Hyperkonjugation. Darunter wird die Wechselwirkung der Elektronen eines σ -Orbitals (z.B. C-H oder C-C) mit dem benachbarten leeren π -Orbital des Carbeniumkohlenstoffs bezeichnet. Durch die Überlappung beider Orbitale kommt es zu einer erhöhten Delokalisierung der Elektronen der σ -Bindung, was zu einer zusätzlichen Stabilität des Systems führt.



Schema 2.21: Hyperkonjugation in Carbokationen.

2. Allgemeiner Teil

Dabei können ausschließlich Elektronen aus Bindung, die in β -Position zum positiv geladenen Kohlenstoffatom stehen eine direkte Hyperkonjugation eingehen. Eine erhöhte Anzahl an hyperkonjugativen Wechselwirkungen erhöht demnach die Carbokationen Stabilität. Das wiederum bedeutet, dass eine Erhöhung der Anzahl der an das Kation angrenzenden Bindungen, z.B. durch Erhöhung der Anzahl an Alkylgruppen zu einer Erhöhung der Carbokationenstabilität führt.

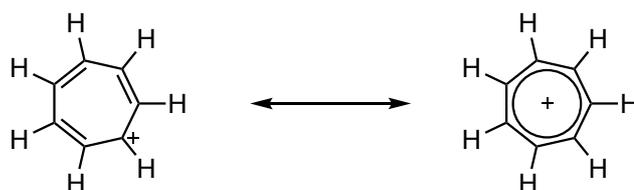


Schema 2.22: Stabilität von Carbokationen.

Im Allgemeinen gelten die folgenden Faktoren für die Stabilität von Carbokationen. Mit zunehmender Substitution steigt die Stabilität des Kations. Das bedeutet, tertiäre Kationen sind stabiler als sekundäre-, die wiederum stabiler sind als primäre-. Die Resonanz hat einen deutlich größeren Effekt auf die Stabilität als die Substitution. Der Effekt der Resonanzstabilisierung erniedrigt die Energie deutlich stärker als der der Hyperkonjugation. Das bedeutet ein sekundäres Carbokation ist im allgemeinen weniger stabil als ein primäres Carbokation mit Resonanzstabilisierung.

2.5.1 Tropyliumkation

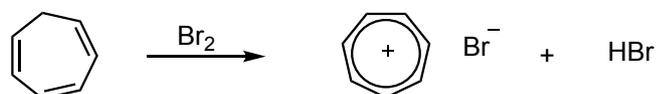
Das Tropyliumion – auch Cycloheptatrienylkation genannt – ist ein aromatisches Kation mit der Summenformel $C_7H_7^+$ und deutlich weniger reaktiv als normale Carbeniumionen. Es ist ein cyclisches, regulär sieben-eckiges, planares, Carbeniumion mit 6π -Elektronen ($4n+2$), wodurch es die Hückel-Regel erfüllt.



Schema 2.23: Resonanzstrukturen des Tropyliumkations.

Beim Tropyliumion handelt es sich um das stabilste aller Carbeniumionen. Durch das cyclische 6π -System kommt es zu einer optimalen Resonanzstabilisierung der positiven Ladung über alle sieben Kohlenstoffatome des Cyclus (**Schema 2.23**). Dies führt dazu, dass sich das Tropylium in Form von Salzen unter Normalbedingungen isolieren lässt.

Wenn auch nicht als dieses erkannt, wurde das Tropyliumion erstmals 1891 von *Merling* durch Umsatz von Tropiliden (Cycloheptatrien) mit Brom in der Hitze dargestellt ^[118]. Vorausgesagt wurde das Tropyliumkation bereits 1931 von *Hückel*, allerdings erstmals von *Doering* und *Knox* im Jahr 1954 zweifelsfrei als dieses nachgewiesen ^[119].



Schema 2.24: Synthese von Tropyliumbromid durch Umsatz von Cycloheptatrien mit Brom.

Die Synthese gelingt wie bereits früh von *Merling* demonstriert durch Umsetzung von Cycloheptatrien mit Brom oder anderen Hydrid-Akzeptoren wie z.B. Tritylkation ^[120] unter Abspaltung eines Hydridions oder durch Oxidation mittels Phosphorpentachlorid ^[121]. Nur wenige Carbokationen wie das Tropylium und das Tritylkation sind ausreichend stabil, dass sie in Form von Salzen isolierbar sind. Die meisten Carbokationen sind entweder nicht stabil oder aber deutlich reaktiver unter normalen Laborbedingungen. Das Tropyliumion ist so stabil, dass bspw. Tropyliumbromid ausschließlich ionisch anstatt kovalent vorliegt. Dabei handelt es sich um einen luftstabilen, wasserlöslichen, in Diethylether unlöslichen Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 203 °C.

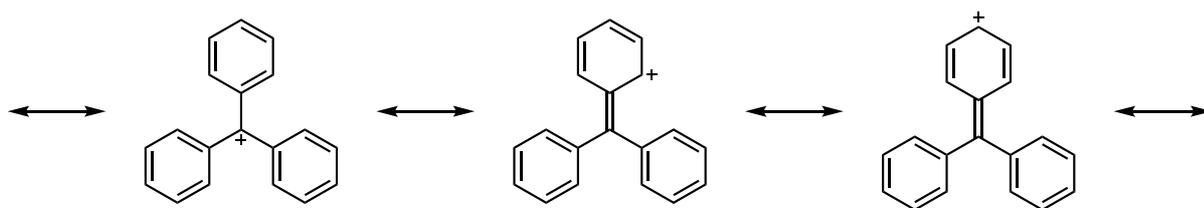


Schema 2.25: Tropyliumbromid liegt ausschließlich als ionische, wasserlösliche Verbindung vor.

Die hohe Stabilität des Tropyliumkations erklärt sich letztlich einzig über die Aromatizität der Verbindung, was sich in analoger Weise bei vergleichbaren Verbindungen wie dem Cyclopropeniumkation oder dem Cyclopentadienidanion beobachten lässt.

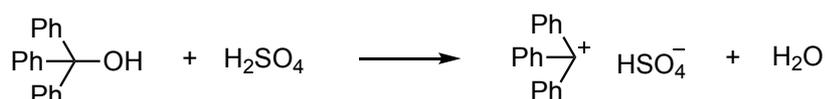
2.5.2 Tritylkation

Ein weiteres vergleichsweise stabiles Carbeniumion ist das Tritylkation (Triphenylmethylkation). Die Stabilität des Tritylkations ist in der gleichmäßigen Verteilung der positiven Ladung über das π -System der Phenylgruppen begründet. Diese ermöglichen eine hohe Anzahl an Resonanzstrukturen und somit eine hohe Delokalisierung der positiven Ladung (**Schema 2.26**). Im *tert*-Butyl-Kation bspw. kann die positive Ladung im Vergleich dazu nicht durch Resonanz stabilisiert werden, wodurch die Elektrophilie nicht abgesenkt werden kann. Das Kation wird einzig durch Hyperkonjugation stabilisiert (tertiäres Carbokation), dessen Effekt jedoch deutlich geringer ist, also die Mesomeriestabilisierung im Tritylkation. Das Tritylkation ist somit ausreichend stabil, dass es in Form von Salzen isoliert werden kann. Die Zugabe von Wasser führt zur Hydrolyse wobei sich Triphenylmethanol und die entsprechende Säure des Anions bildet.



Schema 2.26: Resonanzstabilisierung des Triphenylmethylkations.

Aufgrund der hohen Stabilität gehört das Tritylkation, wie auch das Tropyliumion zu den ersten überhaupt nachgewiesenen Carbeniumionen. Es wurde unabhängig von *Kehrman* und *Norris* im Jahr 1902 durch Umsetzung von Triphenylmethanol mit konzentrierter Schwefelsäure entdeckt. *Adolf von Baeyer* konnte dann etwa ein Jahr später den Salzcharakter der Verbindung zeigen^[122,123].



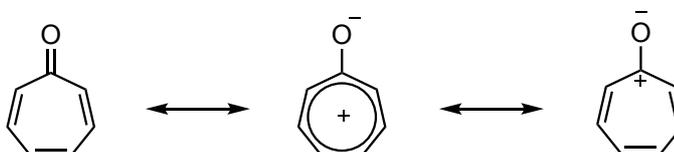
Schema 2.27: Erste Synthese des Tritylkations durch Umsetzung von Triphenylmethanol mit Schwefelsäure.

Das Triphenylmethylkation kommt u.a. als Hexafluorophosphat oder Tetrafluoroborat im Labor zum Einsatz und wird dort sowohl als Katalysator für z.B. *Michael*- oder

Aldolreaktionen als auch als Reagenz für Photoxygenierungsreaktionen oder Hydrid- und Alkoxyabstraktionen verwendet. Tritylhexafluorophosphat lässt sich dazu durch Umsetzung von Tritylchlorid mit Silberhexafluorophosphat erzeugen^[124]. Aufgrund der geringeren Stabilität des Tritylkations im Vergleich zum Tropyliumkation lässt sich zweites durch einen Hydridaustausch mit Tritylkation aus Cycloheptatrien erzeugen^[125].

2.6 Tropon

Bei Tropon oder auch 2,4,6-Cycloheptatrien-1-on handelt es sich um eine cyclische organische Verbindung. Die Verbindung besteht aus einem Kohlenstoff-Siebenring mit drei konjugierten Doppelbindungen und einer Carbonylgruppe. Die Carbonylgruppe ist dabei stark polarisiert mit einer partiell positiven Ladung auf dem Carbonylkohlenstoffatom und einer partiell negativen Ladung auf dem Sauerstoffatom. Tropon kann demnach auch als Tropyliumoxid aufgefasst werden. Dabei handelt es sich um ein mesomeriestabilisiertes, absolut planares, 6π -System, dass die *Hückel*-Regel erfüllt und demnach aromatisch ist. Tropon gehört somit zur Stoffklasse der nichtbenzoiden Aromaten.



Schema 2.28: Stabilisierung des Tropons über das aromatische Tropyliumoxid.

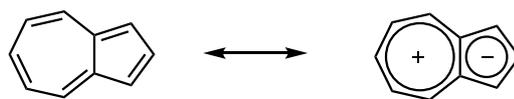
Das enorm hohe Dipolmoment des Tropons von 4.17 Debye im Vergleich zu 3.04 D im Cycloheptanon verdeutlicht zusätzlich die im Tropon vorherrschende Aromatizität. Aufgrund der aromatischen Stabilisierung ist Tropon recht basisch, was sich in der Bildung von sehr stabilen Salzen beim Umsatz mit Säuren beobachtet lässt^[126].

Die erste Darstellung von Tropon und der Beweis dessen Aromatizität erfolgte im Jahr 1951 durch *Ringold* und *Dauben*^[127]. Die ersten Synthesen gingen dabei von Cycloheptanon oder 2-Cycloheptanon aus. Durch Bromierung wird in beiden Fällen das 2,4,7-Bromotropon erhalten, welches im nächsten Schritt durch Hydrogenolyse an einem mit Bariumsulfat vergifteten Palladiumkatalysator zu Tropon umgesetzt werden kann. Gut 30 Jahre später publizierte *Reingold* Methoden zur Synthese von unsubstituiertem Tropon, durch Oxidation von Tropyliumtetrafluoroborat auf verschiedenen Wegen^[128-130]. Neben dieser existieren noch

weitere Methoden zur Synthese von Tropon und dessen Derivaten, welche in einem Übersichtsartikel von *Pausen* zusammengefasst sind^[126]. Tropyliumsalze finden heute mitunter Anwendung als Lewisäurekatalysatoren in Acetalisierungsreaktionen^[131].

2.7 Azulen / Diazaazulen

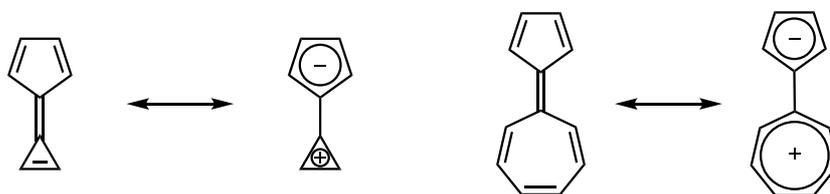
Das Azulen (vom franz. „azure“ dt. blau) ist ein bicyclischer Kohlenwasserstoff, welches wie das isomere Naphthalin und das [10]Annulen ein konjugiertes 10 π -Elektronen-System besitzt. Azulen besitzt aromatische Eigenschaften, was sich in sehr ähnlichen C-C-Bindungslängen und der Bereitschaft *Friedel-Crafts* artige Substitutionsreaktionen einzugehen zeigt.



Schema 2.29: Dipolare Struktur des Azulens.

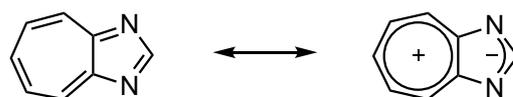
Für ein Kohlenwasserstoff verfügt Azulen über ein auffallend hohes Dipolmoment von $1.08 \text{ D}^{[132]}$ (vergleichbar mit Diphenylamin), wohingegen bspw. Naphthalin ein Dipolmoment von null besitzt. Die vergleichsweise hohe Polarität lässt sich durch die Betrachtung des Azulens als ein Zusammenschluss eines 6π -Elektronen Cyclopentadienylanions und eines 6π -Elektronen Tropyliumkations erklären. Ein Ring besitzt einen deutlich positiven (kationischen) Charakter, wohingegen der andere Ring einen entsprechend negativen (anionischen) Charakter besitzt. Beide ionischen Ringe für sich betrachtet sind aromatisch. Obwohl beide neutralen Ringe in sich selbst, nicht aromatisch sind, sind die beiden in Kombination wiederum aromatisch bzw. besitzen aromatischen Charakter. Dabei wird ein Elektron des Siebensrings auf den Fünfring übertragen, um jedem Cyclus aromatische Stabilität nach der Hückel-Regel zu verschaffen. Die Reaktivität des Azulens beweist, dass der Fünfring nucleophil und der Siebenring elektrophil ist. In einem gewissen Sinne ähnelt Azulen einem ungelösten Salz mit gebundenen positiven und negativen Anteilen.

Die elektronische Struktur des Azulens ist dem der Fulvalene Calicen und Sesquifulvalen sehr ähnlich.



Schema 2.30: Resonanzstrukturen des Fulvalene Calicen und Sesquifulvalen.

1,3-Diazaazulen (Cycloheptimidazol), kann als das Stickstoff-Analogon des Azulens angesehen werden^[133-135]. Diazaazulen ist, ähnlich wie beim Azulen, ein Resonanzhybrid aus den beiden in **Schema 2.31** gezeigten Strukturen. Das hohe Dipolmoment von 4.03 D lässt dabei einen hohen Beitrag der rechten Struktur vermuten, die verantwortlich für das hohe Elektronendefizit im Siebenring ist^[136].



4.9

Schema 2.31: Resonanzstrukturen des 1,3-Diazaazulens.

Elektrophile aromatische Substitutionen sind am 1,3-Diazaazulen, aufgrund des hohen Beitrags der rechten Struktur, nur äußerst schlecht möglich, da sie zu einer erhöhten Diatropie des Siebenrings führt und gleichzeitig die elektronenreichen 1,3-Positionen durch die Stickstoffatome blockiert sind. Tatsächlich sind kaum elektrophile Substitutionen am Diazaazulen bekannt^[137], und wenn dann nur in äußerst schlechten Ausbeuten^[138,139]. Der Versuch der Bromierung von **4.9** durch Umsatz mit elementarem Brom in Chloroform führt zur Bildung eines molekularen Diazaazulen-Brom-Adduktes, welches wieder rasch in seine Ausgangsstoffe zerfällt ohne irgendein Brom-substituiertes Produkt zu liefern^[134].

3 Aktueller Forschungsstand

Wie bereits in der Aufgabenstellung erläutert beschäftigt sich diese Arbeit mit der Synthese von rückgratmodifizierten N-heterocyclischen Carbenen. Dabei nimmt das recht neue Gebiet der kationischen NHCs eine besondere Stellung ein. Das folgende Kapitel gibt einen kurzen Überblick der auf diesen Gebieten bereits publizierten Forschungsarbeiten und erlaubt dadurch eine Einordnung der in der vorliegenden Arbeit gemachten Ergebnisse (Kapitel 4). Aufgrund der weitläufigen Entwicklung auf dem Gebiet der N-heterocyclischen Carbene wird dieser Überblick auf Publikationen beschränkt, die in direktem Zusammenhang mit den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit stehen.

3.1 Modifikation N-heterocyclischer Carbene

NHCs sind definiert als Verbindungen, die ein Carbenkohlenstoffatom und mindestens ein Stickstoffatom in ihrer heterocyclischen Struktur enthalten^[72]. Diese recht ungenaue Definition lässt demzufolge einen weiten Spielraum an Modifikationen zu. So ist die Chemie der N-heterocyclischen Carbene heute bei weitem nicht mehr nur auf die klassischen Imidazolylidene beschränkt. Es sind mittlerweile eine Vielzahl unterschiedlicher NHCs bekannt, die sich in diversen Attributen unterscheiden.

Ausgehend vom klassischen Imidazol-2-yliden, als Ursprungsform eines N-heterocyclischen Carbens, stehen eine Vielzahl von möglichen Ansatzpunkten zur Modifikation zu Verfügung. Durch gezielte Variation lassen sich auf diese Art und Weise sterische oder elektronische Parameter gezielt an die erforderlichen Bedürfnisse anpassen. Dazu gehört zum einen die Ringgröße des Heterocyclus an dem das Carben erzeugt wird. Weitere Variationen sind in Form der eingesetzten N-Substituenten des Carbens möglich. Der Einsatz von elektronenziehenden oder elektronenschiebenden, sowie sterisch anspruchsvollen Substituenten hat an dieser Stelle einen großen Einfluss auf den Elektronenreichtum des Carbens, sowie dessen Reaktivität. Auf den folgenden Seiten wird im speziellen auf die Modifikationen des Rückgrates (3.1.1), der Ladung (3.1.2) und der Heteroatome (3.1.3) eingegangen. Dies drei Effekte haben mitunter den stärksten Einfluss auf die elektronische Struktur des NHCs. Durch den Einsatz elektronenziehender Gruppen im Rückgrat, oder kationischer Ladungen am Heterocyclus kann es gelingen die Elektronendichte am

Carbenkohlenstoff deutlich zu reduzieren. Mitunter kann das NHC einen ausgeprägten π -Akzeptorcharakter erhalten. Die Substitution eines Stickstoffatoms des Heterocyclus gegen ein Kohlenstoffatom resultiert meist in einer stark erhöhten Elektrophilie bei gleichbleibend hoher Nucleophilie, was ein äußerst interessantes Reaktionsverhalten zu Tage bringen kann.

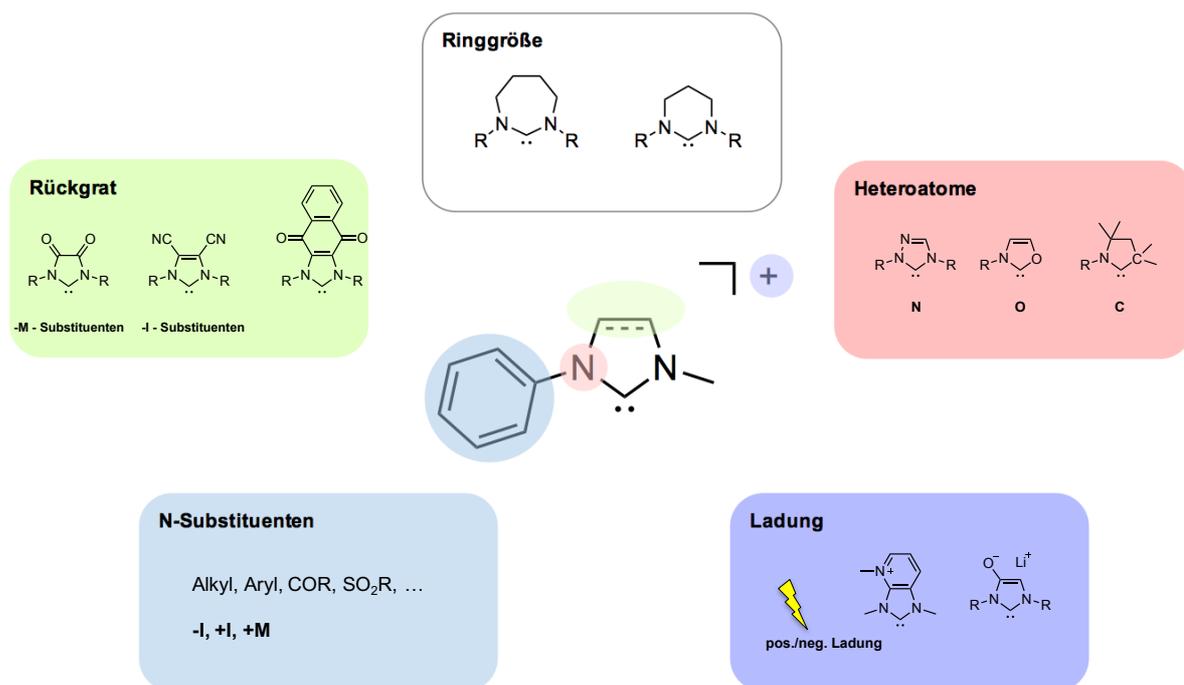


Abbildung 3.1: Modifikationsmöglichkeiten an N-heterocyclischen Carbenen.

3.1.1 Rückgratmodifizierte Imidazol-2-ylidene

Die Rückgratmodifikation N-heterocyclischer Carbene beschreibt im Wesentlichen die Gesamtheit aller Änderungen, die in der Peripherie des Formamidinfragments des Carbens vorgenommen werden (I). Im Gegensatz zu den N-Substituenten haben Modifikationen des NHC-Rückgrats selten einen Einfluss auf den sterischen Anspruch des NHCs. Änderungen im Rückgrat üben dafür jedoch einen deutlich stärkeren Einfluss auf die elektronischen Eigenschaften des Carbens aus.

3. Aktueller Forschungsstand

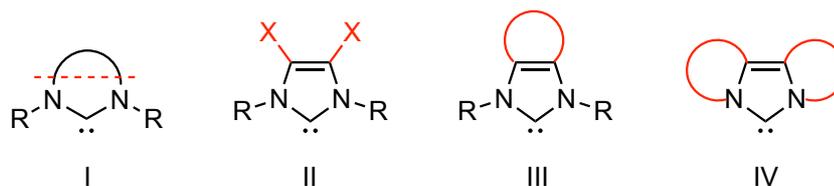


Abbildung 3.2: Mögliche Arten von Rückgratmodifikation in Imidazol-2-ylidenen.

Durch Modifikation des Rückgrats von Imidazol-2-ylidenen können die elektronischen Eigenschaften des Carbens bzgl. Donor- und Akzeptorfähigkeit maßgeblich beeinflusst werden. Im Falle von Imidazol-2-ylidenen sind damit Änderungen gemeint, die sich im Bereich der olefinischen Doppelbindung in 4- und 5-Position befinden (**II**, **III**, **IV**). So wurde bereits in mehreren Untersuchungen nachgewiesen, dass elektronenziehende Substituenten in 4- und 5- Position eines Imidazol-2-ylidens mit zunehmendem -I Effekt einen zunehmend stärkeren Einfluss auf den Elektronenreichtum des Carbenkohlenstoffs und damit auf die Gesamtdonorstärke des Carbens haben.

Die erstmalige systematische Untersuchung der Auswirkung einer erhöhten π -Acidität eines NHCs auf die Bindungslängen in einem NHC-Metall-Komplex gelang *Bielawski et al.* 2007^[83]. Durch gezielte Substitution der 4,5-Positionen eines Imidazol-2-ylidens innerhalb eines Rhodiumkomplexes vom Typ [(NHC)Rh(cod)Cl] wurde die Elektronendichte am Carben sukzessiv verringert (**II**). Ausgehend von X=H, X=Cl über X=NO₂ bis X=CN wurde der elektronenziehende Charakter der Substituenten X nach und nach erhöht (**Abbildung 3.3**). Der Vergleich der strukturellen Daten aus der Röntgenstrukturanalyse zeigte dabei eine zunehmende Verkürzung der Rhodium-Carbenkohlenstoff-Bindung mit steigendem π -Rückbindungscharakter des jeweiligen NHC-Liganden.

	X = H	X = Cl	X = NO ₂	X = CN
C-Rh (Å)	2.023	2.021	2.005	2.006
C-N (Å)	1.352	1.360	1.360	1.369
Rh-C1 (Å)	2.175	2.195	2.196	2.204
Rh-C2	2.204	2.218	2.226	2.205

Abbildung 3.3: Änderung der Bindungslängen mit zunehmendem π -Rückbindungscharakter einer Serie unterschiedlich substituierter NHC-Komplexe vom Typ [(NHC)Rh(cod)Cl]^[83].

Gleichzeitig kommt es zu einer Verlängerung der Carben-Stickstoff-Bindung, sowie der zum NHC-Liganden trans-ständigen Metall-Olefin-Bindung. Die IR-spektroskopischen Untersuchungen der entsprechenden Carbonylkomplexe vom Typ [(NHC)Rh(CO)₂Cl] konnten dabei die strukturellen Beobachtungen untermauern. Der zunehmende Elektronenzug der Substituenten zeigt sich nicht nur im Vergleich der Bindungslängen, sondern auch in den TEP-Werten der Carbene, welche den Elektronenreichtum bzw. das Gesamtdonorvermögen widerspiegeln.

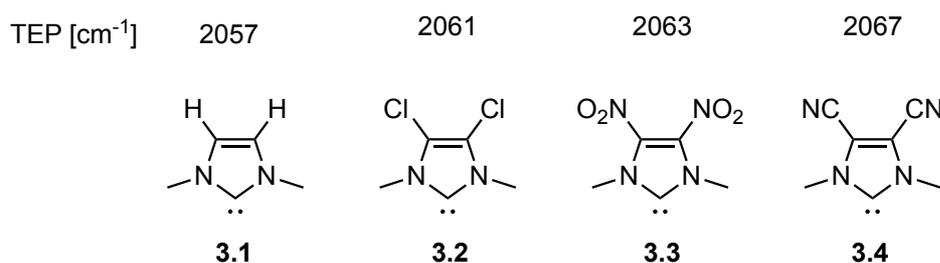


Abbildung 3.4: Einfluss der zunehmend elektronenziehenden Substituenten auf den Gesamtdonorcharakter der Carbene (TEP-Werte in CDCl₃)^[83].

Der mesomere Effekt der beiden Nitrilgruppen in **3.4** führt im Vergleich zum unsubstituierten Imidazolyliden **3.1** zu einem Anstieg des TEP-Wertes um 10 cm⁻¹. Mit einem TEP-Wert von 2067 cm⁻¹ zählt das Dicyanoimidazolyliden **3.4** zu den elektronenärmsten Carbenen überhaupt^[83].

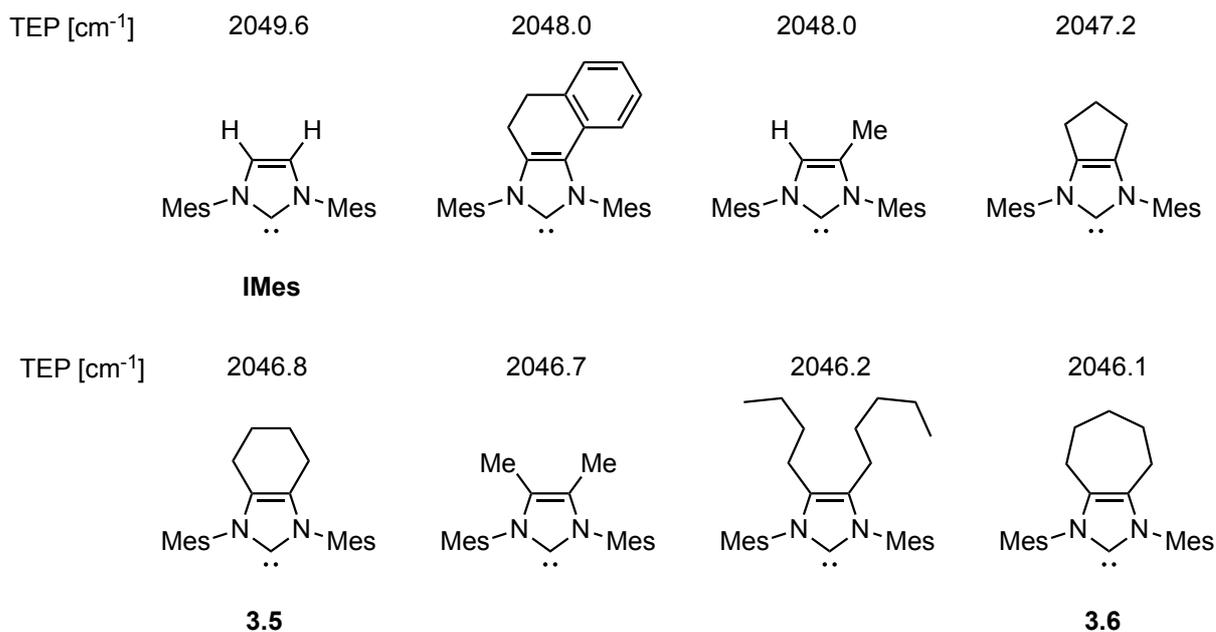
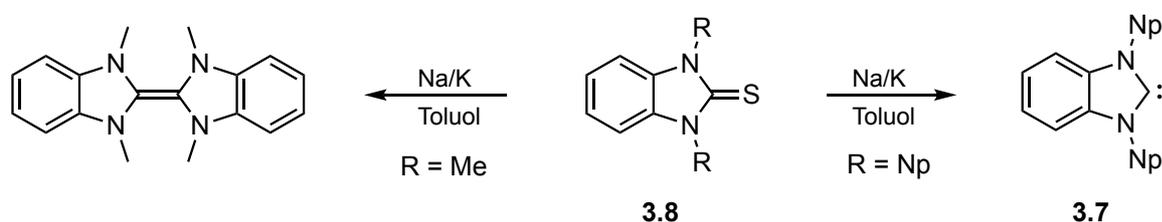


Abbildung 3.5: Einfluss von Alkylsubstituenten im Rückgrat auf den TEP-Wert des NHCs.

3. Aktueller Forschungsstand

Einen weiteren wertvollen Einblick in die Effekte von Substitutionen in 4,5-Position von Imidazolylidenen konnten *Glorius et al.* im Jahr 2009 geben. Dabei untersuchten sie systematisch den Einfluss verschiedener Alkylreste im Rückgrat von Imidazol-2-ylidenen^[140]. Dazu synthetisierten Sie eine Reihe von 4,5-dialkylierten NHCs mit cyclischem (III) oder acyclischem (II) Rückgrat, bei sonst gleichbleibenden N-Substituenten (**Abbildung 3.5**). Im Anschluss wurde die Gesamtdonorstärke der Carbene anhand der gemessenen TEP-Werte der jeweiligen [(NHC)Ir(CO)₂Cl] Komplexe verglichen. Dabei konnten sie zeigen, dass alle 4,5-dialkyl substituierten Carbene signifikant elektronenreicher als das entsprechend unsubstituierte IMes sind. Durch die Bestimmung des jeweiligen verdeckten Volumens (% V_{Bur}) konnte gleichzeitig gezeigt werden, dass die Substitution in 4,5-Position auch immer mit einer leichten Änderung des sterischen Anspruchs einhergeht.

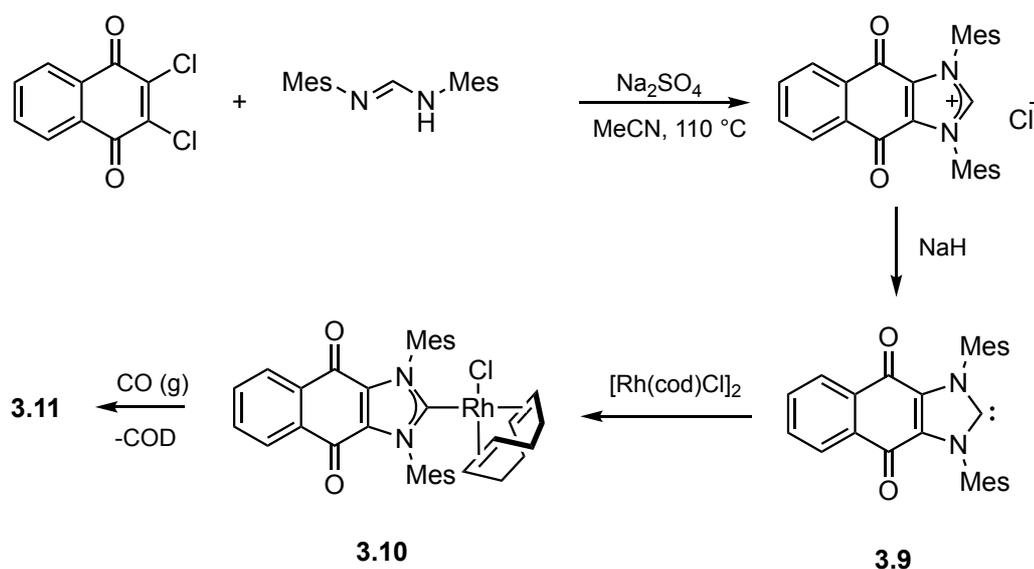
Eines der ersten N-heterocyclischen Carbene mit einem anelliertem Rückgrat (III) wurde von *Hahn et al.* 1999 durch die Synthese und die Strukturaufklärung des Benzimidazolylidens **3.7** vorgestellt^[103]. Dabei wurde das in Substanz isolierbare Carben durch reduktive Desulfurierung mit Na/K aus dem analogen Thioharnstoff **3.8** erzeugt. Dabei zeigt sich **3.7** nur mit sterisch anspruchsvollen Substituenten als in Substanz isolierbar. Versuche die N-Methyl-Variante von **3.8** mit Na/K zu reduzieren lieferte in allen Fällen das analoge Olefin.



Schema 3.1: Synthese des ersten benzanellierten Imidazol-2-ylidens **3.7**.

Durch die Synthese des Chinon-anellierten Imidazolylidens **3.9** gelang es *Bielawski* erstmals einen eindeutigen experimentellen Beweis für π -Rückbindung in einem NHC-Metallkomplex zu erbringen. Das nötige Imidazoliumsalz wurde durch Reaktion von 2,3-Dichloro-1,4-naphthochinon mit N,N'-Dimesitylformamidin unter schwach basischen Bedingungen erhalten. Das in freier Form isolierbare Carben **3.9** wurde im Anschluss durch Deprotonierung des Vorläufers mit Natriumhydrid und einer katalytischen Menge KO^tBu erhalten. Durch Zugabe von [Rh(cod)Cl]₂ zu einer THF-Lösung von **3.9** konnte der entsprechende [Rh(NHC)(cod)Cl]-Komplex **3.10** erhalten werden (**Schema 3.2**). Aufgrund des negativen mesomeren Effektes der beiden Carbonylgruppen wird Elektronendichte am Carbenkohlenstoff abgezogen. Dies hat eine Absenkung der LUMO Orbitalenergie zur Folge,

wodurch eine π -Rückbindung in dem entsprechenden NHC-Rhodium-Komplex **3.10** möglich werden sollte. Durch IR-Spektroskopie wurden die Carbonylstreckschwingungen des Chinons nun mit denen des entsprechenden Carbonylkomplexes $[\text{Rh}(\text{NHC})(\text{CO})_2\text{Cl}]$ **3.11** verglichen (Durch Austausch von COD gegen CO). Da die Carbonylschwingung des Chinons im Carbonylkomplex **3.11** zu höheren Wellenzahlen verschoben ist bedeutet das, dass der NHC-Ligand im $[\text{Rh}(\text{NHC})(\text{cod})\text{Cl}]$ -Komplex **3.10** elektronenreicher ist als im Carbonylkomplex. Dieser Unterschied ist auf die π -Rückbindung zwischen Metall und Carben zurückzuführen^[49,141].



Schema 3.2: Synthese des Chinon-annellierten NHCs **3.9** und dessen Rhodiumkomplex **3.10**.

Daneben existieren noch eine Vielzahl weiterer möglicher Rückgratmodifikationen. Das Einbringen von Carbonylgruppen in das Rückgrat des Imidazols führt zu den beiden Amidocarbene 5-MAC **3.12** und 5-DAC **2.17**. Die dadurch im Heterocyclus auftretende Amidresonanz hat drastische Auswirkung auf den elektronischen Charakter des NHCs, die deutlich stärker ausfällt, als bei allen anderen Modifikationen. Das 5-DAC **2.17** ist aufgrund des induktiven Effekts der Carbonylgruppen, gepaart mit dem negativ mesomeren Effekt durch die Amidresonanz eines der elektronenärmsten Carbene überhaupt und gleichzeitig eines der Carbene mit stärkstem π -Rückbindungscharakter^[81,85]

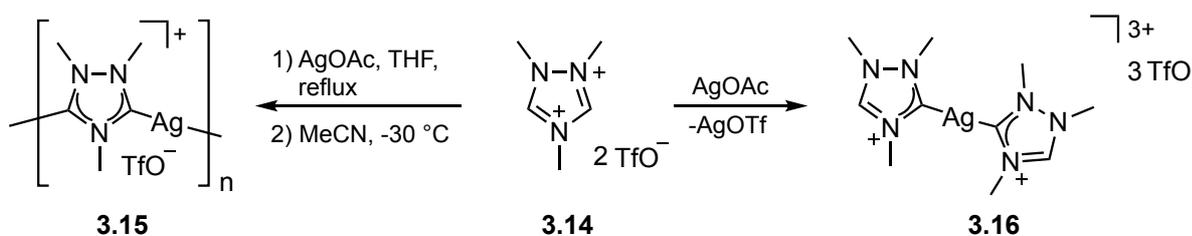


Abbildung 3.6: Das Monoamidocarbon **3.12** und das Diamidocarbon **2.17**.

3.1.2 Kationische NHCs

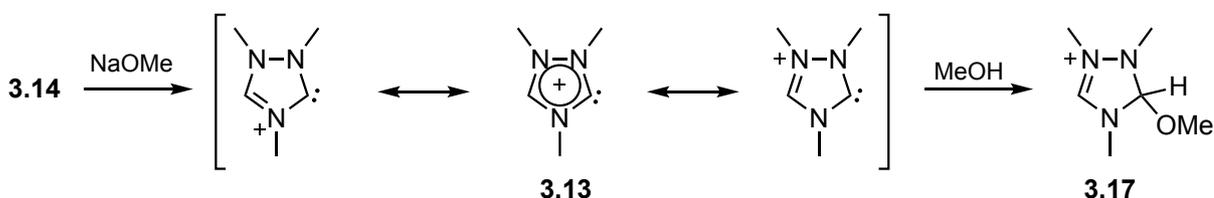
Im Vergleich zu den zahlreichen Untersuchungen auf dem Gebiet der anionischen NHCs^[142] sind Untersuchungen auf dem Gebiet der kationischen NHCs eher rar. Das Einführen eines anionischen Restes in ein NHC resultiert zumeist in einem gesteigerten Donorvermögen des Carbens, was in der Vergangenheit häufig ein neues Reaktionsverhalten zu Tage gebracht hat. Umgekehrt hat das Einbringen einer kationischen Ladung am Heterocyclus des NHCs häufig eine Herabsetzung des Donorvermögens zur Folge. Diese, für potenzielle Anwendungen als Liganden bspw. in der Katalyse eher kontraproduktive Eigenschaft, hat zu Folge, dass die Anzahl an echten kationischen NHCs in der Literatur eher begrenzt ist. Dennoch ist das Einbringen einer positiven Ladung ein vielversprechendes Konzept auf der Suche nach neuen elektronenarmen Carbenen mit einem ausgeprägten π -Rückbindungscharakter. Die verringerte Stabilisierung durch π -Wechselwirkung mit den Stickstoffatomen verspricht dabei deutlich verringerte HOMO-LUMO-, sowie Singulett-Triplett-Abstände, was in einer erhöhten π -Acidität und Elektrophilie resultiert (siehe CAACs).

Der erste und gleichzeitig am besten untersuchte Vertreter der kationischen Carbene ist das erstmals von *Bertrand* et al. im Jahr 2000 dargestellte 1,2,4-Triazolylid **3.13**. Bei den von *Bertrand* synthetisierten Verbindungen handelte es sich dabei zunächst um Biscarbene, erzeugt aus dem dikationischen Triazoliumsalz **3.14**, die über je ein Silberatom das Koordinationspolymer **3.15** bilden. Das Triazolylid selbst ist in diesem Falle neutral, wobei durch das Silber(I) eine positive Ladung pro Wiederholungseinheit verbleibt^[143]. Der erste Carbenkomplex, der ein echtes kationisches Carben enthielt, konnten *Bertrand* et al. drei Jahre später durch Synthese des trikationischen Bis-NHC-Komplexes **3.16** darstellen. Dieser Komplex enthält je zwei kationische Triazolylidene **3.13**, die beide an ein Silber(I)-Ion koordiniert sind^[144].



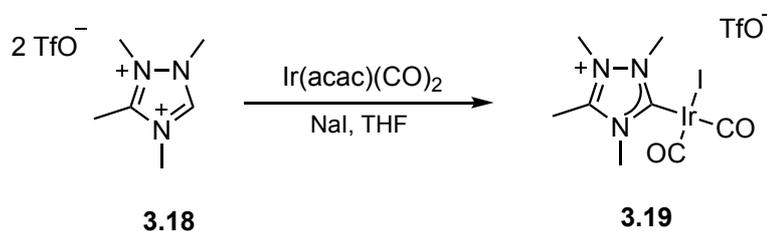
Schema 3.3: Die ersten Metallkomplexe eines kationischen N-heterocyclischen Carbens.

Die Isolierung des freien Carbens **3.13** zeigte sich dabei als nicht möglich, wobei es bei Deprotonierung von **3.14** mit Natriummethanolat in Methanol zur Insertion des *in situ* erzeugten Carbens in die OH-Bindung des Methanols kommt (**Schema 3.4**). Auf diese Weise gelang jedoch der Nachweis des Carbens über das kationische Addukt **3.17**.



Schema 3.4: Erstes *in situ* erzeugtes kationisches Triazolyliden **3.13** und dessen Umsatz mit Methanol.

Die gezielte einfache Deprotonierung des dikationischen Triazoliumsalzes zur Erzeugung des kationischen Carbens ist dabei recht schwierig, wobei es häufig zur Bildung von Gemischen kommt. Zwei Jahre später konnten *Bertrand et al.* den ersten kationischen Mono-NHC-Metallkomplex **3.19** durch Umsetzung des modifizierten Triazoliumsalzes **3.18** mit $\text{Ir}(\text{acac})(\text{CO})_2$ in Anwesenheit von Natriumiodid darstellen^[145].



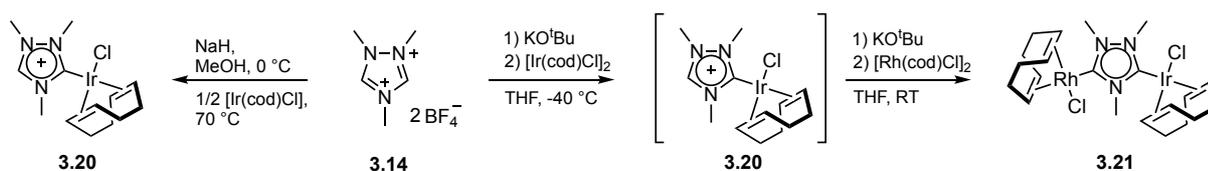
Schema 3.5: Synthese des ersten Mono-NHC-Metallkomplexes.

Durch die Substitution eines Formamidiniumprotons gegen eine Methylgruppe ist nur noch die einfache Deprotonierung des Dikations möglich, wodurch es zwangsläufig zur Bildung des monokationischen Carbens **3.13** kommt. Die Analyse beschränkte sich in diesem Falle jedoch lediglich auf NMR-Daten.

Im Rahmen seiner Arbeit an bimetallicen Bis-NHC-Komplexen gelang auch *Peris* etwas später die Synthese eines analogen kationischen Mono-NHC-Metallkomplexes. Die Synthese seines gewünschten heterodinuclearen Bis-NHC-Komplexes **3.21** erfolgte dabei durch konsekutive Umsetzung des dikationischen Triazoliumsalzes **3.14** mit zunächst einem Äquivalent Base und $0.5 [\text{Ir}(\text{cod})\text{Cl}]_2$, gefolgt von einem weiteren Äquivalent Base und

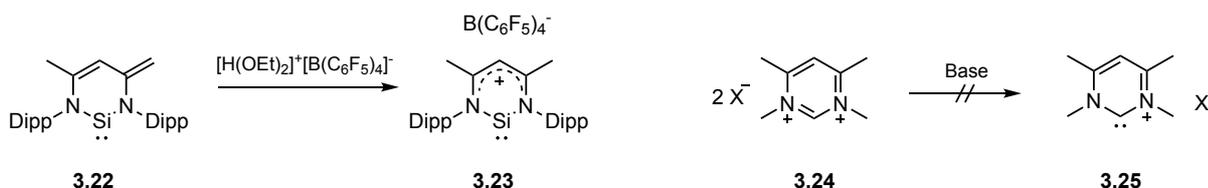
3. Aktueller Forschungsstand

diesmal $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ ^[146]. Die Synthese des zunächst nur als Zwischenstufe beschriebenen kationischen NHC-Iridium-Komplexes **3.20** gelang *Peris* dann ein Jahr später durch die Deprotonierung von **3.14** mit Natriumhydrid und anschließender Umsetzung mit einem halben Äquivalent $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ ^[147]. Aufgrund des Fehlens von Elementaranalyse und Strukturen kann auch in diesem Falle keine gezielte Darstellung bewiesen werden. Im weiteren Verlauf konnte *Peris* weitere Mono- und Heterodinucleare Metallkomplexe des Triazolbisyldens darstellen und charakterisieren^[148].



Schema 3.6: Darstellung des kationischen Triazolyliden-Ir-cod-Cl Komplexes durch *Peris*.

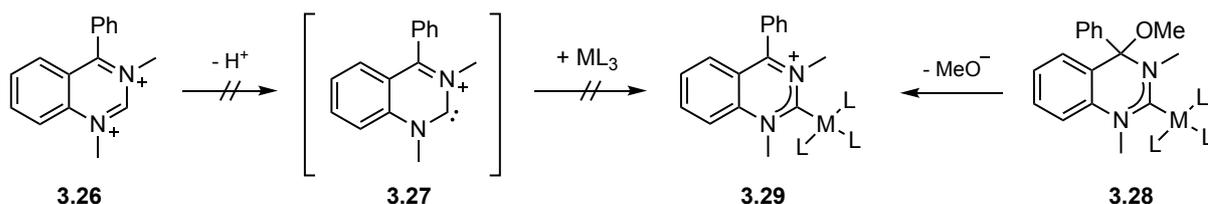
Der Arbeitsgruppe um *Driess* gelang im Jahr 2006 die Synthese des ersten kationischen Silylens **3.23** auf Basis des Pyrimidins durch Umsetzung des neutralen Silylens **3.22** mit dem *Brookhart's*-Säurederivat $[\text{H}(\text{OEt})_2]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$. Analog zu diesen Arbeiten versuchten *Ganter* et al. das analoge Pyrimidin-basierte NHC zu erzeugen. Die Deprotonierungsversuche der entsprechenden diquarternisierten Pyrimidiniumsalze^[149], wie bspw. **3.24**, konnten jedoch in keinem Fall das entsprechende kationische Pyrimidinylid **3.25** liefern^[150,151].



Schema 3.7: Synthese des kationischen Silylens **3.23** durch *Driess* und die analogen Versuche zur Synthese eines kationischen Pyrimidinylids von *Ganter*.

Von *Hildebrandt* durchgeführte theoretische Rechnungen suggerierten im Falle des dikationischen Pyrimidiniumsalzes eine kinetisch bevorzugte Deprotonierung der Methylgruppen des Moleküls, wodurch es nicht zur Bildung des gewünschten Carbens kommt^[152]. Aufgrund der erfolglosen Deprotonierungsversuche der Pyrimidin-Dikationen hatten *Ganter* et al. die Idee durch Benzanellierung des Pyrimidins, das gegenüber Basen labile Rückgrat zu schützen. Die Benzanellierung an Pyrimidin führt zum Chinazolin, welches durch *Wahl* in weiteren Versuchen zum entsprechenden dikationischen Carbenvorläufer **3.26**

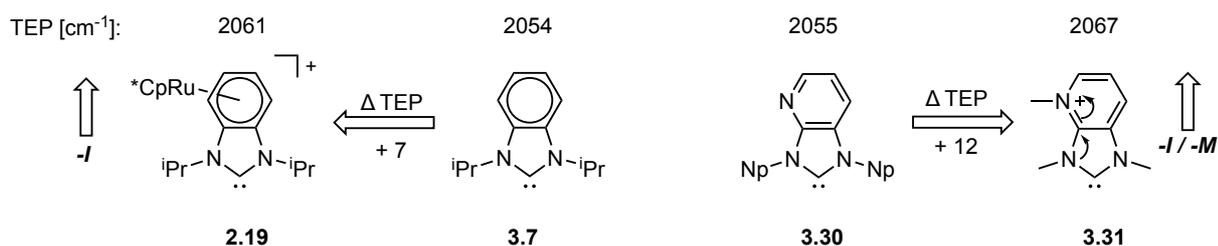
umgesetzt werden konnte. Leider zeigten sich auch hier alle Deprotonierungsversuche dieser Spezies als erfolglos. So konnte, wie bereits beim Pyrimidin, in keinem Falle das entsprechende kationische Carben **3.27** beobachtet werden^[24]. Neuere Untersuchungen von *Wahl, Schwengers* und *Brüggemann*^[153] zeigen eine vielversprechende Alternative zur bisher erfolglosen *in situ* Erzeugung des kationischen Carbens **3.27**. Da der Anspruch zu keiner Zeit auf der Isolierung des freien Carbens lag, wurde die Strategie einer postsynthetischen Modifikation des Carbens als Ligand in einem Metallkomplex verfolgt. Hierbei wurde die im neutralen NHC-Metallkomplex **3.28** (M=Rh, Ir) in 4-Position befindliche Methoxygruppe durch Umsetzung mit einer geeigneten Säure abgespalten und so die positive Ladung nachträglich erzeugt. Mithilfe des erhaltenen kationischen NHC Metallkomplexes **3.29** konnten im Anschluss die elektronischen Eigenschaften des Carbens **3.27** untersucht werden. Die ersten Ergebnisse sprechen dafür, dass es sich bei **3.27** um ein äußerst elektronenarmes Carben handelt^[24,153].



Schema 3.8: Synthese des kationischen Chinazolinium-Carben-Komplexes **3.29** durch postsynthetische Eliminierung von Methanolat.

Durch die Koordination eines kationischen Cp*-Ru-Fragments an das 6 π -System eines Benzimidazoliumsalses konnten *Ganter* et al. durch anschließende Deprotonierung ein kationisches NHC mit einem metallorganischen Rückgrat erzeugen^[22,154,155]. Durch die Einführung des kationischen Cp*Ru-Fragments kommt es zur einer starken Änderung der Donorfähigkeit des Benzimidazolylidens. So verschiebt sich der TEP-Wert im Vergleich zum neutralen NHC um 7 cm⁻¹ von 2054 cm⁻¹ auf 2061 cm⁻¹. Der induktive Effekt des positiv geladenen Rückgrats sorgt für eine enorm starke Elektronenverarmung des Carbenkohlenstoffs. Diese fällt deutlich stärker aus als bspw. im Falle des 4,5-Dichlorimidazolylidens **3.2** (TEP: 2059 cm⁻¹)^[51] und liegt damit in einer ähnlichen Größenordnung wie das, mit zwei stark elektronegativen Nitrilgruppen versehene, 4,5-Dicyanoimidazolyliden **3.4** (TEP: 2064 cm⁻¹)^[51].

3. Aktueller Forschungsstand

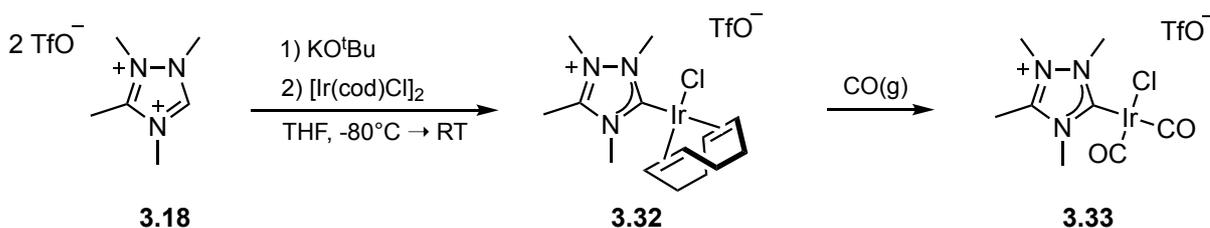


Schema 3.9: Vergleich der TEP-Werte der kationischen Carbene **2.19** und **3.31** mit ihrem jeweiligen neutralen Analogon.

Im Jahr 2013 konnten *Ganter* et al. zeigen, dass die formale N-Methylierung des Pyridoimidazolylidens **3.30** zu dem enorm elektronenarmen kationischen Carben **3.31** führt^[156].

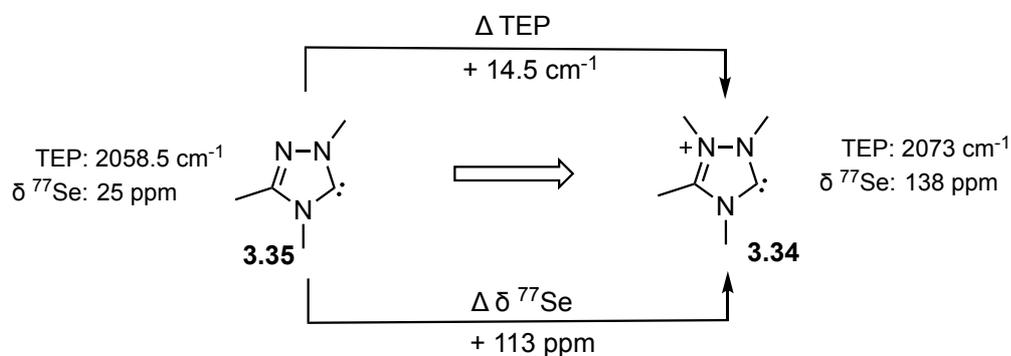
Durch die Synthese und Untersuchung von **3.31** konnte gezeigt werden, dass sich ein zusätzlicher mesomerer Effekt, wie er in **2.17** vorhanden ist, deutlich stärker auf die elektronische Verarmung des Carbenkohlenstoffs auswirkt, als ein rein induktiver Effekt, wie es im zuvor dargestellten Carben **2.19** der Fall ist. Experimentellen Hinweisen zufolge verfügt das kationische Carben **3.31** im Vergleich zu vielen anderen kationischen Carbenen zusätzlich über einen deutlich ausgeprägten π -Rückbindungscharakter. Aufgrund der Unzugänglichkeit des entsprechenden Selenoharnstoffs von **3.31** konnte das genaue Ausmaß des Akzeptorcharakters jedoch nicht bestimmt werden, sondern wurde durch Vergleichsexperimente abgeschätzt.

Das zu Anfang erwähnte kationische Triazolylid **3.13** ist immer noch Gegenstand aktueller Forschung. Erst kürzlich konnten *Ganter* et al. durch gezielte Synthese des homonuklearen Komplexes **3.32**, das Donor- und Akzeptorvermögen der methylierten Variante **3.34** genau quantifizieren^[23]. Als Carbenvorläufer wurde dabei, wie bereits von *Bertrand*, das Triazoliumsalz **3.18** verwendet. In diesem ist ein potentielles Carbenzentrum durch eine Methylgruppe blockiert, um bei Deprotonierungsversuchen die Bildung des neutralen Biscarbens zu vermeiden. Der Umsatz von **3.18** mit KO^tBu bei -80 °C in Gegenwart von [Ir(cod)Cl]₂ lieferte den entsprechenden kationischen NHC-Metallkomplex **3.32**, der durch Begasung mit Kohlenmonoxid in den Carbonylkomplex **3.33** überführt werden konnte. Durch Röntgenstrukturanalyse gelang dabei auch der strukturelle Nachweis des Carbens **3.34**



Schema 3.10: Synthese des kationischen NHC-Metall-Carbonylkomplexes **3.33** durch Ganter et al..

Mit Hilfe des Carbonylkomplexes **3.33** konnte der Gesamtdonorcharakter bestimmt werden, wobei sich zeigte, dass es sich bei **3.34** um ein extrem elektronenarmes Carben, mit einem TEP-Wert von 2073 cm^{-1} , handelt. Der Vergleich mit dem neutralen Derivat **3.35** verdeutlicht den starken Einfluss auf die Donorfähigkeit des Carbens. So kommt es durch die N-Methylierung und die damit entstehende positive Ladung zu einer enormen Elektronenverarmung am Carbenkohlenstoff, was sich in einem Zuwachs des TEP-Wertes um 14.5 cm^{-1} zeigt (**Schema 3.11**). Mit einem TEP-Wert von 2073 cm^{-1} ist das Carben damit das elektronenärmste N-heterocyclische Carben das bisher in der Literatur beschrieben wurde^[23].



Schema 3.11: Vergleich der elektronischen Eigenschaften der Triazolylidene **3.35** und **3.34**.

Auf analoge Weise konnte der kationische Selenoharnstoff erzeugt werden, welcher die Quantifizierung des π -Akzeptorcharakters über ^{77}Se -NMR-Spektroskopie erlaubte. Der durch die kationische Ladung vermutete hohe Akzeptorcharakter konnte indes nicht bestätigt werden. Zwar erfolgt eine deutliche Zunahme der π -Acidität im Vergleich zum neutralen Triazolyliden ($\Delta \delta^{77}\text{Se} = +113 \text{ ppm}$), der absolute Wert ist allerdings deutlich niedriger als zuvor erwartet. Dieser ist mit einem Wert von 138 ppm vergleichbar mit neutralen elektronenarmen Diamino-carbenen.

3. Aktueller Forschungsstand

Weigand^[157] und *César*^[158] untersuchten in den letzten Jahren durch die Synthese der Imidazolylidene **3.36** und **3.37** den Einfluss von kationischen Substituenten in 4- bzw. 5-Position des Heterocyclus.

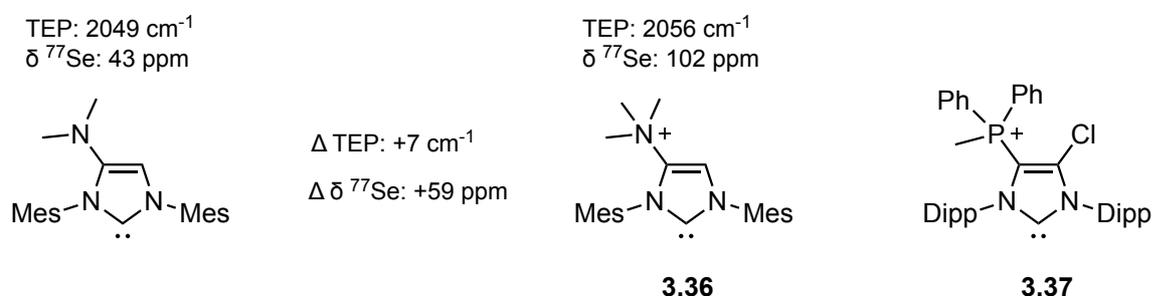
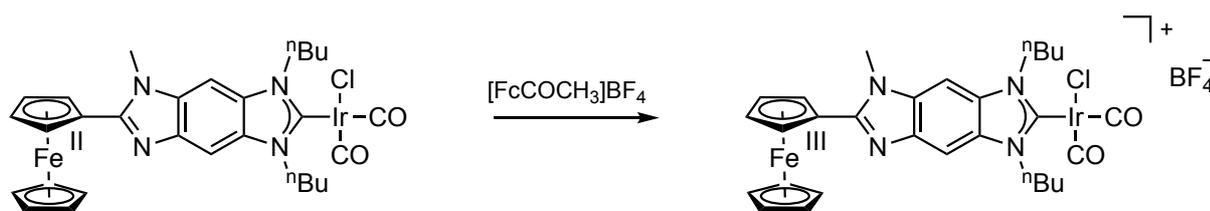


Abbildung 3.7: NHCs mit kationischen Substituenten in 4- bzw. 5-Position und der Einfluss auf die elektronischen Eigenschaften.

In beiden Fällen zeigt sich ein starker Einfluss der kationischen Substituenten auf die Donorstärke des Carbens, was beim Vergleich mit dem neutralen Analogon (**Abbildung 3.7**) deutlich wird. Zusätzlich zu den genannten kationischen Carbenen existieren noch weitere, meist Ferrocen-basierte NHC-Metallkomplexe, deren kationische Ladung durch Oxidation des Eisenatoms in der Koordinationssphäre *in situ* erzeugt werden^[159-162]. Goldkomplexe dieser Carbenliganden haben sich in der Vergangenheit als nützliche, schaltbare Katalysatoren bewiesen^[159].



Schema 3.12: Ein kationischer Ferrocenyl-substituierter NHC-Komplex nach *Peris et al.*^[159].

Letztlich zeigt sich, dass positive Ladungen in direkter elektronischer Konjugation mit dem Carbenkohlenstoff, einem bei weitem größeren Einfluss auf dessen elektronische Natur hinsichtlich des Donor- sowie des Akzeptorcharakters haben. Jedoch fehlt immer noch ein empirischer Beweis, dass kationische Carbene auch einen deutlichen π -Rückbindungscharakter aufweisen können, wie er bspw. von den Diaminocarbenen bekannt ist.

3.1.3 Cyclische (Alkyl)(amino)carbene und CAACs

Im Gegensatz zu den klassischen N-heterocyclischen Carbenen ist der Carbenkohlenstoff in cyclischen (Alkyl)(amino)carbenen^[54] und cyclischen (Amino)(aryl)carbenen^[163] von nur einem Stickstoffatom flankiert. Den zweiten Platz neben dem Carbenkohlenstoff nimmt in beiden Fällen ein Kohlenstoffatom ein. Je nachdem, ob es sich bei dem benachbarten Kohlenstoff um Teil eines Alkylrestes handelt, oder ob dieser in ein bestehendes Arylsystem eingebunden ist unterscheidet man zwischen CAACs und CAACs.

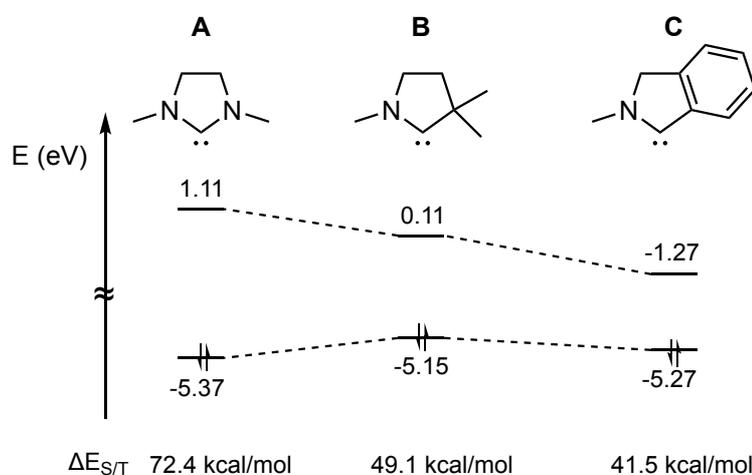
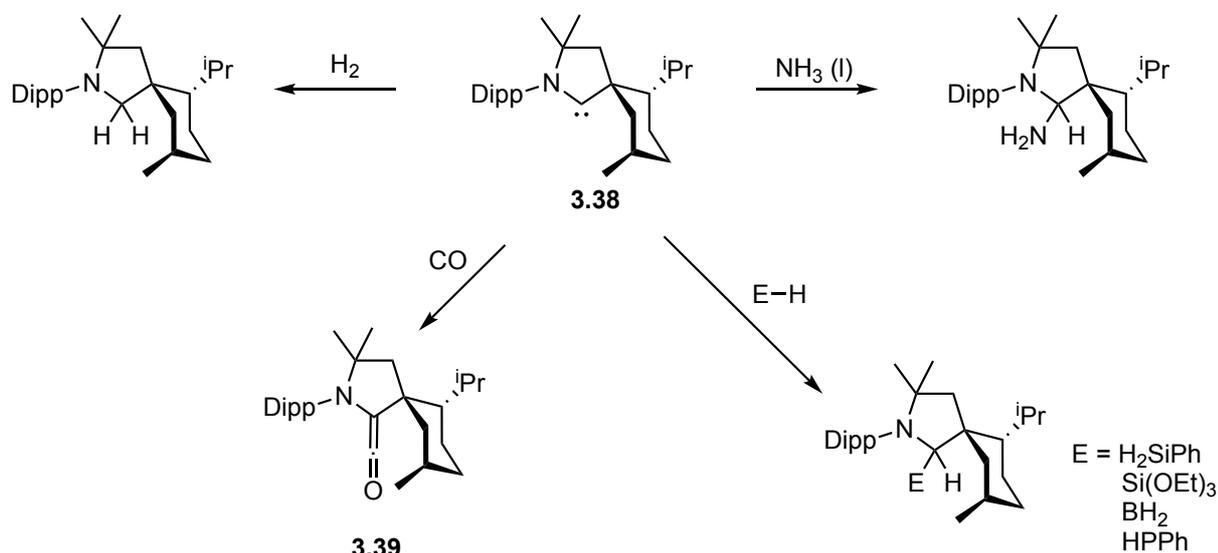


Abbildung 3.8 Energie der HOMO- und LUMO Orbitale der Carbene A, B und C, sowie der jeweilige Singulett-Triplett-Abstand^[163].

Die elektronischen Eigenschaften und die Reaktivität von CAACs unterscheiden sich deutlich von denen der Diaminocarbenen. Die Substitution eines elektronegativen und π -donierenden Stickstoffatoms (push-pull) durch ein rein σ -donierendes Kohlenstoffatom resultiert in einem energetisch höher liegendem HOMO (-5.15 eV) als im analogen Diaminocarbon (-5.37 eV). In Folge dessen kommt es zu einer deutlichen Erhöhung sowohl der Nucleophilie, als auch der Elektrophilie des Carbens, wodurch CAACs (**B**) gleichzeitig bessere σ -Donoren als auch π -Akzeptoren als klassische Imidazolin-2-ylidene sind (**A**). Der Singulett-Triplett-Abstand ist dabei deutlich kleiner (49.1 kcal/mol) als bei klassischen NHCs (72.4 kcal/mol) und ihre Metallkomplexe sind, aufgrund der stärkeren Metall-Carbenkohlenstoffbindung, thermisch deutlich robuster^[164]. Im Vergleich zu den ebenfalls häufig über erhöhte Elektrophilie verfügenden Diamidocarbenen zeichnen sich CAACs über eine gleichermaßen hohe Nucleophilie aus. Diamidocarbenen hingegen sind aufgrund ihres tief liegenden HOMOs meist sehr schwache σ -Donor-Liganden^[163].

3. Aktueller Forschungsstand

Aufgrund ihrer gesteigerten Elektrophilie und des geringen S/T-Abstands weisen CAACs einen ambiphilen Charakter auf, wodurch sie neben der von NHCs bekannten Koordination gegenüber Übergangsmetallen zusätzlich in der Lage sind kleine Moleküle zu aktivieren^[165].



Schema 3.13: Reaktionsverhalten von CAACs gegenüber kleinen Molekülen.

So führt die Umsetzung des sterisch speziellen CAACs **3.38** mit Kohlenmonoxid zur Bildung des stabilen Ketens **3.39**. Diese Reaktion ist von klassischen Diaminocarbenen nicht bekannt. Des Weiteren ist **3.38** in der Lage Moleküle mit enthalpisch starken Bindungen wie Wasserstoff oder Ammoniak, aber auch diverse Borane, Silane und Phospane zu aktivieren und liefert in allen Fällen die entsprechenden Produkte einer oxidativen Addition. Sie zeigen diesen Molekülen gegenüber somit ein Verhalten, was bisher nur von Übergangsmetallen bekannt war^[165].

Der Vergleich der TEP-Werte verschiedener CAACs und NHCs lässt im ersten Moment den Schluss zu, dass sich das Donorvermögen von CAACs nur geringfügig von dem der NHCs unterscheidet. Hierbei ist zu beachten, dass der TEP-Wert nur Auskunft über die Gesamtdonorstärke gibt, die sich aus dem σ -Donorvermögen und dem π -Akzeptorvermögen zusammensetzt (σ -Basizität minus π -Acidität). Erst die Bestimmung des reinen π -Akzeptorcharakters durch bspw. ^{77}Se -NMR-Spektroskopie der entsprechenden Selenone^[81], ermöglicht in Verbindung mit dem TEP-Wert eine gute Abschätzung der reinen σ -Basizität.

Für CAACs zeigt sich durchweg ein π -Akzeptorvermögen, welches das der klassischen Diaminocarbene deutlich übersteigt. Lediglich die Diamidocarbene **3.40** und **2.17** weisen eine noch höhere π -Acidität auf, welche bekanntlich gleichermaßen über ein ausgeprägtes elektrophiles Reaktionsverhalten verfügen^[86,99,166].

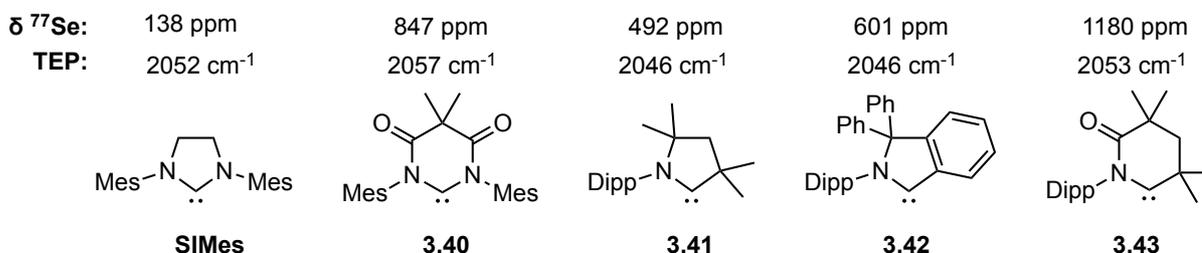


Abbildung 3.9: Vergleich der TEP-Werte und der ⁷⁷Se-NMR Verschiebungen verschiedener Carbene^[82,163,165,167].

Der Austausch des Alkylsubstituenten eines CAACs gegen eine Arylgruppe führt zu den cyclischen (Amino)(aryl)carbenen (CAArC). Die Änderung führt dabei zu einer nochmals erhöhten Elektrophilie bei gleichbleibender Nukleophilie. Theoretische Rechnungen zeigen dabei, dass CAArCs (**C**) im Vergleich zu CAACs über ein nochmals signifikant tiefer liegendes LUMO verfügen, bei gleichbleibender energetischer Lage des HOMOs. Diese Tatsache resultiert in einem nochmals deutlich kleineren Singulett-Triplett-Abstand von 41.5 kcal/mol (**Abbildung 3.8**). Dies äußert sich in einer, im Vergleich zum analogen CAAC, höheren π -Acidität (**3.41** δ ⁷⁷Se: 492 ppm / **3.42** δ ⁷⁷Se: 601 ppm) bei konstanter σ -Basizität^[163].

Durch die Verknüpfung eines rein σ -donierenden Kohlenstoffsubstituentens wie in CAACs und dem elektronenziehenden Effekt von Carbonylgruppen und der damit einhergehenden verringerten π -Wechselwirkung der Stickstoffelektronenpaare wie in Amidocarbenen konnte *Bielawski* ein cyclisches (Alkyl)(amido)carben **3.43** (CAAmC) erzeugen. Dieses zeichnet sich durch ein beispielloses starkes π -Rückbindungsvermögen aus (δ ⁷⁷Se: 1180 ppm) und verfügt gleichzeitig über ein weiterhin hohes σ -Donorvermögen, was aus dem recht niedrigen TEP-Wert von 2053 cm⁻¹ hervorgeht. Trotz des hohen Donorvermögens zeigt **3.43** die für CAACs typische elektrophile Reaktivität, indem es bspw. zu C-H-Insertionen bei Raumtemperatur neigt und Cyclopropanierungen mit Alkinen eingeht^[167].

Aufgrund ihrer geringen Stabilität konnten die bisher dargestellten CAArCs und CAAmCs nicht in Substanz isoliert werden, sondern über geeignete Abfangreaktionen mit

entsprechenden Metallfragmenten oder Chalkogenen nachgewiesen werden. Die Instabilität der Carbene lässt sich dabei durch den im Vergleich zu CAACs nochmals erhöhte Elektrophilie und dem daraus resultierenden geringeren Singulett-Triplett-Abstand erklären.

Die außergewöhnliche Reaktivität im Vergleich zu klassischen NHCs, speziell ihres Reaktionsverhaltens gegenüber kleinen Molekülen, hat in vergangenen Jahren zu einem steigenden Interesse an cyclischen (Alkyl)(amino)carbenen geführt. So wird ihnen aufgrund der robusten Komplexe, die sie mit Übergangsmetallen ausbilden ein potentieller Einsatz als Katalysatoren für Reaktionen unter harschen Bedingungen prophezeit^[165]. Die Übersichtsartikel von *Bertrand*^[55,163,165,168], *Radius*^[169], *H.W. Roesky*^[170] und *Hahn*^[171] geben einen detaillierten Einblick in die Bindungsverhältnisse, das Reaktionsverhalten und die Anwendungsmöglichkeiten dieser neueren Form von N-heterocyclischen Carbenen.

3.2 NHCs auf Basis von Diazinen

Für N-heterocyclische Carbene, die auf einem unsubstituierten Diazinsystem basieren, sind in der Literatur erst wenige Beispiele bekannt. Vom Diazin können drei isomere Stammsysteme formuliert werden. Dazu gehören das Pyridazin (1,2-Diazin), das Pyrimidin (1,3-Diazin) und das Pyrazin (1,4-Diazin). Aufgrund der drei möglichen Strukturisomere sind auch drei verschiedene potentielle Carbene denkbar (**Abbildung 3.10**). Dabei handelt es sich formal um ein klassisches Diaminocarben (Pyrimidin-2-yliden) und um zwei cyclische (Alkyl)(amino)carbene (Pyridazin-3-yliden, Pyrazin-2-yliden).

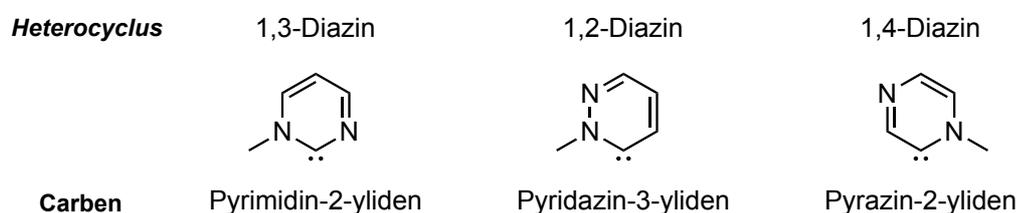
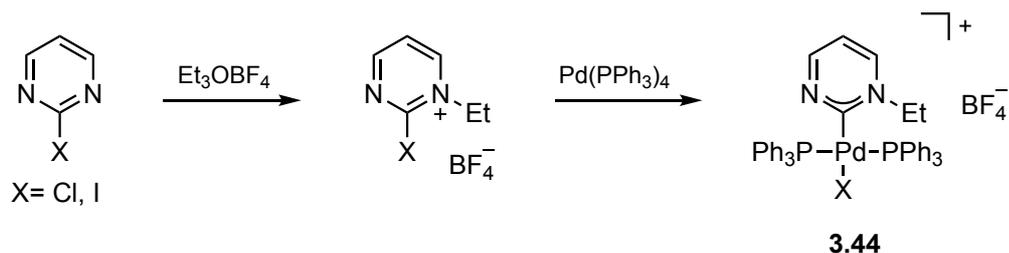


Abbildung 3.10: Mögliche isomere Carbene auf Basis von Diazinen.

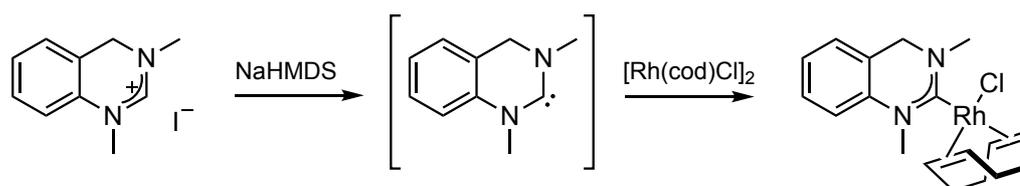
Für das Pyrimidinylyden, und dessen Derivate, sind im Vergleich die meisten Carbene bekannt. Die erste erfolgreiche Synthese eines gänzlich unmodifizierten Pyrimidin-2-ylidens veröffentlichten *Ganter et al.* im Jahr 2010^[115]. Erste Versuche einer Deprotonierung von mono- und auch dialkylierten Pyrimidiniumsalzen mit starken nichtnucleophilen Basen führten dabei nicht zur Bildung des entsprechenden Pyrimidinylydens. Im zweiten Anlauf konnte der gewünschte NHC-Metallkomplex durch oxidative Addition von N-Alkyl-2-halopyrimidinen an einen Palladium(0)-Komplex dargestellt werden. Die kationischen Vorläufer wurden dabei durch Alkylierung der entsprechenden 2-Halogenopyrimidine mit Triethyloxoniumtetrafluoroborat dargestellt. Die anschließende Reaktion mit Pd(PPh₃)₄ lieferte in allen Fällen die entsprechenden Pyrimidinylyden-Palladium-Komplexe **3.44** in hohen Ausbeuten.



Schema 3.14: Synthese des ersten Pyrimidinylyden-Metall-Komplexes durch oxidative Addition.

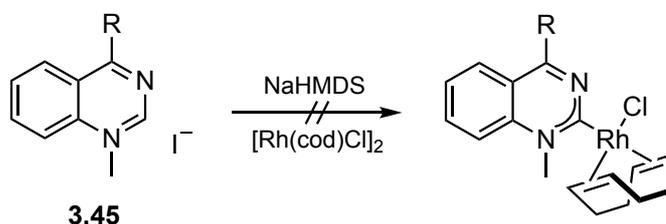
3. Aktueller Forschungsstand

Die Tatsache, dass das Pyrimidinylid nicht *in situ* in freier Form erzeugt werden kann, begrenzt in diesem Fall jedoch die möglichen Reaktionen. So sind über oxidative Addition keine NHC-Metallkomplexe zugänglich, die für eine Quantifizierung der elektronischen Eigenschaften herangezogen werden könnten. Aufgrund der Unzugänglichkeit des Pyrimidinylids durch Deprotonierung eines kationischen Pyrimidiniumsalzes wurde von mehreren Arbeitsgruppen bereits an alternativen, Pyrimidin verwandten Derivaten gearbeitet. Dazu zählen vor allem die Untersuchungen von Zhang^[172] und Ganter^[100] auf dem Gebiet der 3,4-Dihydrochinazoline. Im Unterschied zu klassischen Pyrimidinen fehlt bei 3,4-Dihydropyrimidinderivaten die Doppelbindung des einen Stickstoffatoms, wodurch dessen formal iminischer Charakter verloren geht. So ist bei diesen Verbindungen die Quarternisierung beider Aminosubstituenten von Nöten, um die nötige Acidität eines potentiellen Carbenvorläufers zu erzeugen. Bei klassischen Pyrimidinen reicht dabei prinzipiell die Alkylierung eines Stickstoffsubstituentens aus. Eine doppelte Alkylierung würde dabei zum kationischen Carben **3.25** führen (siehe 3.1.2).



Schema 3.15: Synthese eines Dihydrochinazolin-NHC-Metallkomplexes durch Deprotonierung des entsprechenden kationischen Vorläufers.

Versuche das entsprechende Chinazolinderivat **3.45** zu deprotonieren und mit einem geeigneten Übergangsmetallfragment abzufangen waren, genauso wie beim ursprünglichen Pyrimidin, nicht von Erfolg gekrönt^[24].



Schema 3.16: Erfolgreiche Versuche der Synthese von Chinazolin-NHC-Metallkomplexen.

Daneben sind zahlreiche weitere Carbene publiziert, die auf Derivaten des Pyrimidins basieren. Dazu gehören unter anderem Amidocarbone wie das 6-MAC **3.46**^[173], das 6-DAC **3.47**^[166], das Chinazolin-4-on MAC **3.48**^[100], sowie das anionische 6-DAC **3.49**.

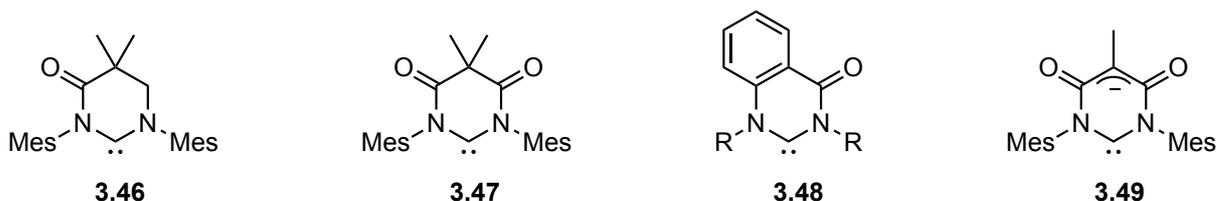


Abbildung 3.11: Amidocarbene auf Basis des Pyrimidins

Während die Pyrimidin-2-ylidene zu den klassischen Diaminocarbenen gezählt werden, handelt es sich bei den beiden isomeren Pyridazin- und Pyrazinylidenen um unkonventionelle Carbene mit nur einem Aminosubstituenten. In der Koordinationschemie sind Pyridazine gerade als verbrückende N-Donor Liganden weit verbreitet^[174]. Auch im Bereich der N-heterocyclischen Carbenchemie sind Beispiele bekannt, die Pyridazine als verbrückende Strukturmodule enthalten. So ist Pyridazin bspw. die Kernstruktur des von *Kunz* et al. dargestellten Bis-NHC-Liganden, in welchem die beiden Stickstoffe des Pyridazins gleichzeitig Bestandteile zweier Imidazolylidene sind^[175,176]. Der Ligand besitzt dadurch eine ähnliche Koordinationsgeometrie wie 1,10-Phenanthrolin (**Abbildung 3.12**)

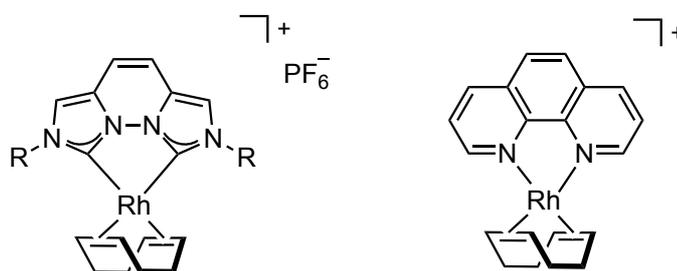
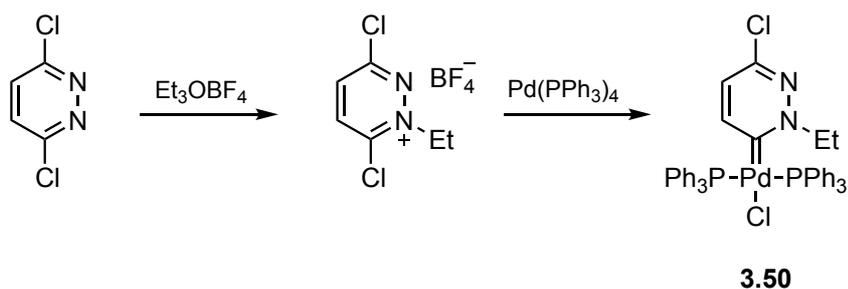


Abbildung 3.12: Pyridazin-anellierter Bis-NHC-Ligand mit einer ähnlichen Geometrie wie 1,10-Phenanthrolin.

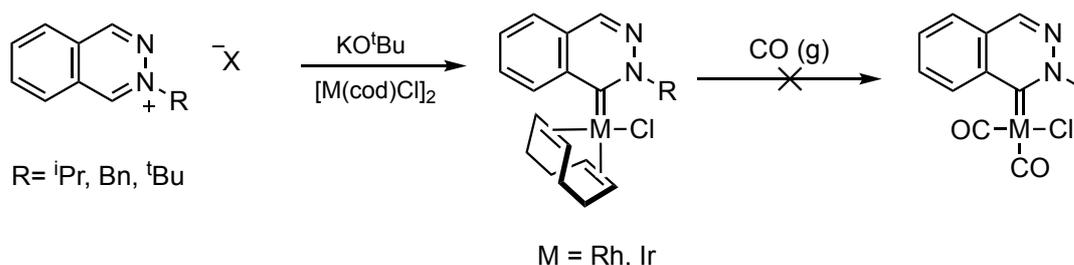
In solchen oder ähnlichen Beispielen ist der eigentliche Carbenkohlenstoff jedoch nicht Bestandteil des Pyridazinheterocyclus. Das Pyridazin nimmt auch hier eine rein verbrückende Funktion ein. Auf dem Gebiet der echten Pyridazinylidene konnten *Meyer* et al. im Jahr 2012 die ersten Beispiele zeigen, wobei er die gleiche Strategie wie bereits *Ganter* für die Synthese der Pyrimidinylidene nutzte^[177]. Alternativ zur denkbaren Deprotonierung eines Pyridaziniumsalzes gelang die Synthese des Pyridazinyliden-Metall-Komplexes **3.50** durch oxidative Addition von 3,6-Dichloropyridaziniumkationen an Tetrakis-(triphenylphosphin)-palladium(0).

3. Aktueller Forschungsstand



Schema 3.17: Synthese des ersten Pyridazin-3-yliden Metallkomplexes durch oxidative Addition.

Nachteilig wirkt sich auch an dieser Stelle aus, dass die für eine Quantifizierung des Donorcharakters nötigen Metallkomplexe über diese Syntheseroute nicht zugänglich sind. Die gleiche Reaktion konnten Meyer et al. auch für 4,5-benzanellierte Pyridazine (Phthalazine) durchführen und somit die analogen Phthalazinylyden-Palladiumkomplexe erhalten. Bereits zwei Jahre zuvor gelang *Lassaletta* et al. die Erzeugung eines Phthalazin-1-ylidens durch Deprotonierung eines kationischen Phthalaziniumvorläufers, sowie die erfolgreiche Koordination an Rhodium- sowie Iridium-COD-Cl-Fragmente^[178]. Eine Quantifizierung des Gesamtdonorcharakters blieb hier ebenso aus, da es nicht gelang die entsprechenden NHC-Metall-COD-Komplexe durch Begasung mit Kohlenmonoxid in analogen Carbonylkomplexe zu überführen. In früheren Arbeiten von *Lassaletta* an Isochinolinylydenen zeigte sich diese Reaktion jedoch überraschenderweise als problemlos möglich^[179].



Schema 3.18: Synthese des ersten Phthalazinylyden-Metall-Komplexes.

Die erfolgreiche Deprotonierung der Phthalaziniumsalse wurde im Rahmen der Arbeiten nicht auf die entsprechenden Pyridaziniumsalse übertragen, obwohl sie in diesem Zusammenhang Erwähnung finden. Dies legt den Schluss nahe, dass eine evtl. versuchte Deprotonierung nicht erfolgreich war. Somit sind bis heute keine empirischen Daten bezüglich des Donor- und Akzeptorvermögens von Pyridazin- bzw. Phthalazinylydenen bekannt.

Für Pyrazine sind in der NHC-Chemie auch einige wenige Beispiele bekannt, in denen sie als verbrückende N-Donoren für Pincer-Liganden fungieren, wie bspw. im oktaedrischen Rutheniumkomplex **3.51** von Hwang et al.^[180].

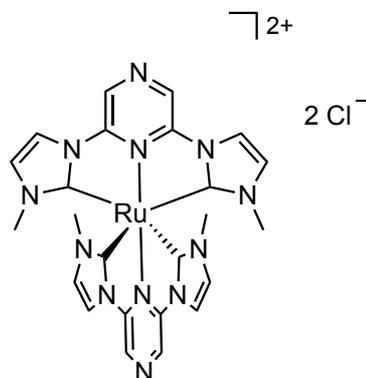
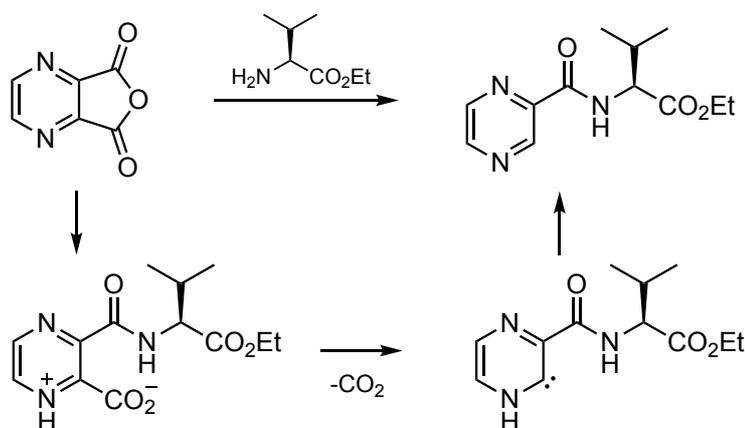
**3.51**

Abbildung 3.13: Homoleptischer Rutheniumkomplex mit Pyrazin-zentrierten Bis-NHC-Pincer-Liganden.

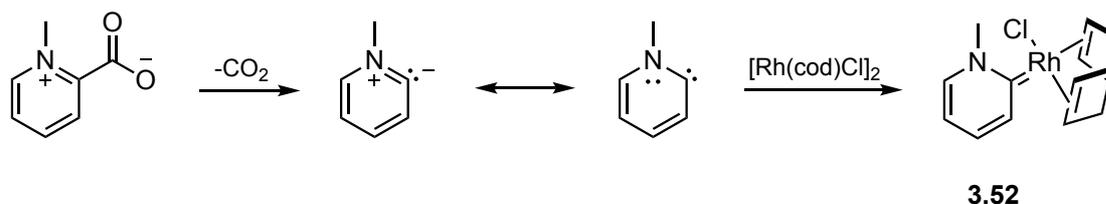
Im Unterschied zu der verbrückenden Funktion der Pyridazine sind die Stickstoffatome des Pyrazinheterocyclus dabei nicht Bestandteil des N-heterocyclischen Carbens, sondern stellen zusätzliche Koordinationsstellen dar. Klumpp et al. berichteten 2013 erstmals von der Reaktion von 2,3-Pyridazin-dicarboxylanhydrid mit Aminen und Anilinen, die in guten Ausbeuten Pyrazincarboxamide liefert^[181]. Der vorgeschlagene Mechanismus basiert dabei auf einer Ringöffnung des Anhydrids mit anschließender Decarboxylierung der pseudo-kreuzkonjugierten Zwischenstufe, wobei es zur intermediären Bildung eines Pyrazin-2-ylidens kommt (**Schema 3.19**).



Schema 3.19: Von Klumpp et al. vorgeschlagener Mechanismus mit einem intermediär auftretendem Pyrazinyliden.

3. Aktueller Forschungsstand

Decarboxylierungsreaktionen ähnlicher heterocyclischer mesomerer Betaine (PCCMB) sind für die Erzeugung diverser Carbene bereits bekannt^[182]. So lassen sich Pyridinylidenkomplexe unter anderem durch thermisch induzierte CO₂-Abspaltung aus Homarin (N-Methyl-2-carboxy-pyridinium-Betain) erzeugen. In Anwesenheit von bspw. [Rh(cod)Cl]₂ liefern das *in situ* generierte Pyridin-2-yliden den NHC-Rhodiumkomplex **3.52**^[183].



Schema 3.20: Erzeugung von Pyridin-2-yliden durch Decarboxylierung von Homarin und anschließende Koordination an ein Rh(cod)Cl-Fragment.

Außer in dem genannten Beispiel sind bis heute keine weiteren Pyrazin-2-ylidene beschrieben oder experimentell untersucht worden. Die für eine Synthese durch Deprotonierungsreaktionen notwendigen entsprechenden Pyraziniumsalze^[184] sind, ebenso wie die analogen Pyridaziniumsalze^[185,186], wohlgermerkt bereits seit Jahrzehnten beschrieben.

4 Ergebnisse und Diskussion

Die im Laufe dieser Arbeit erzielten Ergebnisse werden in den folgenden Kapiteln detailliert diskutiert. Dabei liegt der Fokus auf den Arbeiten zu rückgratmodifizierten, elektronenarmen N-heterocyclischen Carbenen, welche gemeinhin aus 4,5-difunktionalisierten Imidazolen aufgebaut wurden. Die darauffolgenden Beiträge auf dem Gebiet der kationischen NHCs, sowie der cyclischen (Amino)(aryl)carbene, ergänzen den Einblick in die vielfältigen Modifizierungsmöglichkeiten an N-heterocyclischen Carbenen. Die im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Verbindungen werden fortlaufend nummeriert („**4.X**“). Die *in situ* erzeugten Carbene und ihre protonierten Vorläuferverbindungen sind der Übersichtlichkeit halber separat durchnummeriert („**C.X**“, „**C.X^H**“). Eckige Klammern deuten an, dass die Verbindung nicht isoliert wurde. Literaturbekannte Verbindungen sind separat nummeriert („**L.X**“).

4.1 Rückgratmodifizierte NHCs des Imidazols

Einen Überblick über in der Literatur beschriebene rückgratmodifizierte N-heterocyclische Carbene des Imidazoles wurde bereits in Kapitel 3.1 gegeben. In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Untersuchung des Einflusses neuer Rückgratstrukturen auf das Carbenzentrum am Beispiel des Imidazol-2-ylidens vorgestellt. Im Fokus der Untersuchung standen hierbei anellierte, heterocyclische Rückgratstrukturen, die möglichst einen elektronenziehenden Effekt auf das Carbenzentrum des Imidazol-2-ylidens ausüben. Untersucht wurde speziell der Einfluss des Rückgrates auf die σ -Donor- und die π -Akzeptoreigenschaften des Carbens. Die Synthese der Carbenvorläufer erfolgte in allen Fällen über 4,5-difunktionalisierte Imidazole. Es zeigte sich, dass durch den Einsatz dieser Verbindungen, neue interessante Rückgratstrukturen aufgebaut werden können, die einen signifikanten Einfluss auf die σ -Donor- und π -Akzeptorfähigkeit des resultierenden Carbens haben.

4.1.1 Retrosynthetisches Konzept

Betrachtet man die gängigen Vorgehensweisen bei der Synthese von rückgratmodifizierten NHC-Vorläufern auf Imidazolbasis, so fällt rasch auf, dass die gängige Praxis darin besteht, zunächst das funktionale Rückgrat aufzubauen und den Imidazolheterozyklus erst im

Anschluss zu schließen^[87]. Bei kleinen und wenig komplexen Rückgratstrukturen stellt dieses Synthesekonzept zweifelsfrei die Methode der Wahl dar. Tendenziell ist man eher abgeneigt von der Vorstellung eine komplexe Struktur oder einen Heterozyklus im Rückgrat eines Imidazols aufzubauen, an dem ein Carben erzeugt werden soll. So liegt es nahe bei der retrosynthetischen Betrachtung des potenziellen Zielmoleküls zunächst das aufwendige, spätere Rückgrat zu planen und aufzubauen und erst im Anschluss, quasi als letzten Schritt, den Imidazolheterozyklus zu schließen. Des Weiteren besteht ein Vorteil darin, dass fast beliebige N-Substituenten eingeführt werden können. Dieses Konzept stößt jedoch dann an seine Grenzen, wenn an der gewünschten Rückgratstruktur nicht mehr die notwendigen Funktionalitäten für den Ringschluss zur Verfügung stehen. Ohne das Vorhandensein von bspw. 1,2-Diamin- oder 1,2-Diimin-funktionalitäten, welche sich in Kondensationsreaktionen mit Orthoestern, Formaldehyd oder Chloromethylethylether zu den entsprechenden Imidazolen oder Imidazolinen umsetzen lassen, ist eine potenzielle Rückgratstruktur häufig wertlos. Rückgratstrukturen an denen sich solche oder auch andere Funktionalitäten nicht erzeugen lassen müssen dementsprechend auf einem anderen Weg dargestellt werden.

Als vielseitiges Werkzeug sollten sich in dieser Arbeit in 4- und 5-Position difunktionalisierte Imidazole beweisen. Die Idee dahinter war das sichere Bestehen des Imidazolrings für die Erzeugung des Carbens, bei optionaler Modifikation des Rückgrates. Auf diese Weise sollten neue Motive in der Peripherie des Carbens kreiert werden, ohne Gefahr zu laufen am Ende der Synthese nicht den notwendigen N-Heterocyclus aufbauen zu können. Bei der Suche nach möglichst vielseitigen funktionellen Gruppen in 4,5-Position des Imidazols fiel die Wahl auf das 4,5-Diformylimidazol **4.0**, sowie das 4,5-Dicarbonyldichlorid Derivat **4.3**. Der Stickstoff des Imidazols in 1-Position wurde planmäßig mit einer Methylgruppe versehen. Dies diente einerseits der besseren Handhabbarkeit der Zwischenstufen im Vergleich zum freien Amin und andererseits der Vereinheitlichung der N-Substituenten, da der zweite Stickstoff im späteren Syntheseverlauf durch die Einführung einer weiteren Methylgruppe quaternisiert werden sollte.

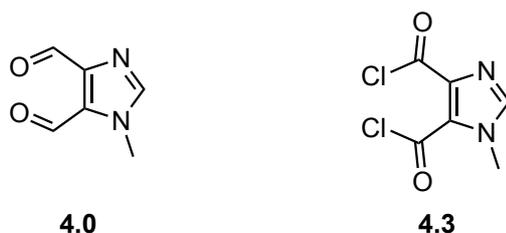
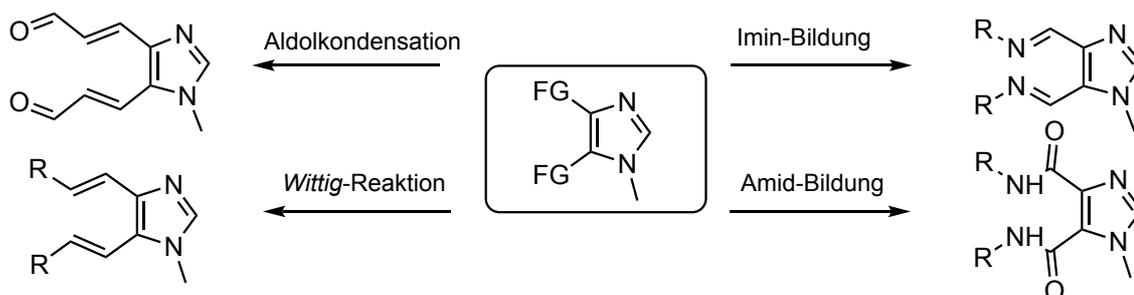


Abbildung 4.1: Verwendete 4,5-difunktionalisierte Imidazole.

Die Formyl-Funktionalität verspricht an dieser Stelle ein breites Spektrum an möglichen Reaktionen. Es bieten sich *Wittig*-Reaktionen für die Erzeugung von Olefinen, gekreuzte Aldolkondensationen, sowie die Bildung von Iminen bei der Umsetzung mit Aminen an. Das Disäurechlorid bietet zusätzlich die Möglichkeit der Bildung von Amidbindungen im Rückgrat des Imidazols.



Schema 4.1: Mögliche Reaktion an 4,5-disubstituierten Imidazolen.

Durch die Anwesenheit zweier funktioneller Gruppen, jeweils in 4- und 5-Position des Imidazols besteht weiterhin die Möglichkeit jede der genannten Reaktionen auch mit bifunktionalen Molekülen umzusetzen und somit ein anelliertes Rückgrat zu erzeugen.

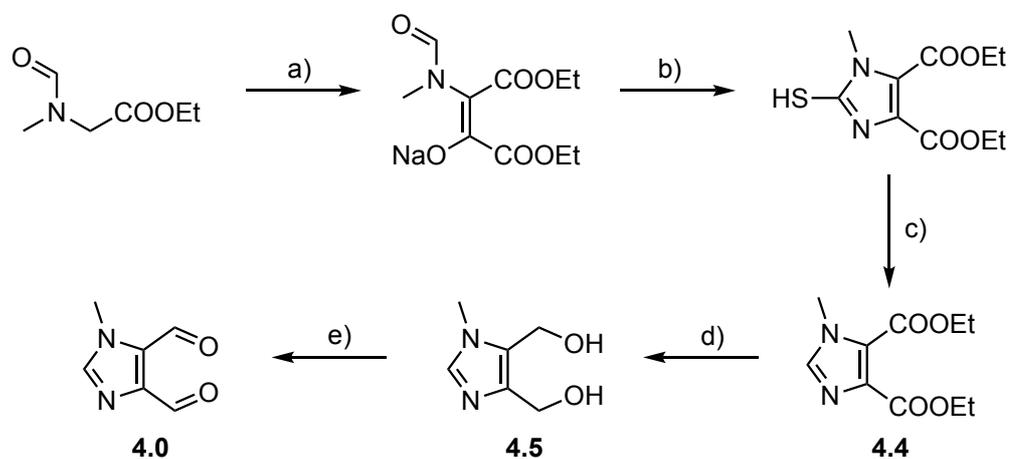
4.1.2 Synthese der verwendeten funktionalisierten Imidazole

Eine Synthese des verwendeten 4,5-Diformylimidazols (1-Methyl-1*H*-imidazol-4,5-dicarb-aldehyd^a) **4.0** wurde bereits von *Schubert et al.*^[187] im Jahr 1971 vorgeschlagen. Den Schlüsselschritt seiner Synthese bildete hierbei die Oxidation von Bis-(hydroxymethyl)-imidazol mit aktiviertem Mangan(IV)-oxid zum entsprechenden Imidazol-4,5-dialdehyd. Die isolierte Ausbeute belief sich bei dem N-methylsubstituierten Derivat allerdings auf nur 35 %. Die, wenn auch günstige, von *Schubert* angewandte Methode der Synthese der benötigten Imidazol-4,5-dicarbonyl-ester durch Cyclisierung von N-substituierten Glycin-estern zeigt sich aus heutiger Betrachtung als vergleichsweise aufwändig (**Schema 4.2**). *El Borai et al.*^[188] publizierten im Jahr 1982 eine weitere Synthese in der, ausgehend von N-Methyl-4,5-diiodoimidazol, das Produkt der doppelten *Grignard*-Reaktion mit Ethylmagnesiumbromid und Triethylorthoformiat mit HCl zum entsprechenden Dialdehyd **4.0** hydrolysiert wird (**Schema 4.3**). Ein Jahr später wurde eine dritte Synthese, erneut von der

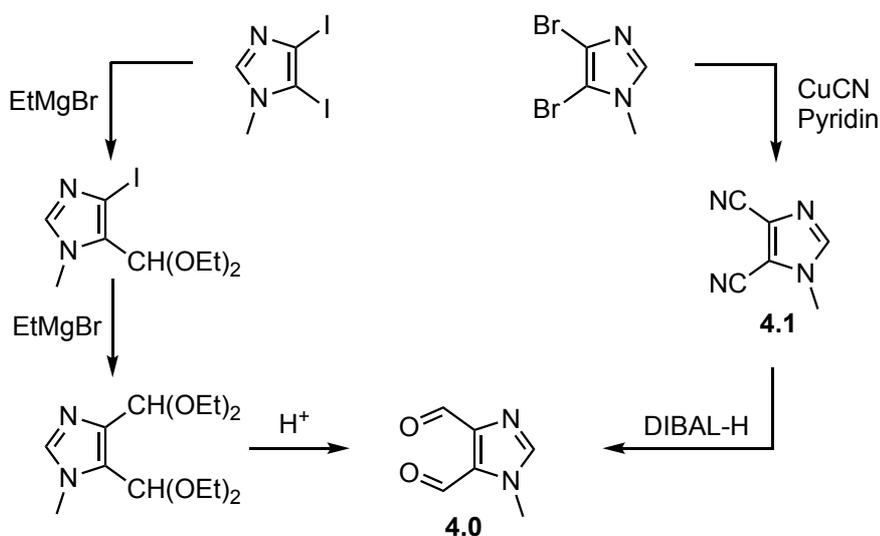
^a Im Folgenden nur noch „Dialdehyd“ genannt.

4. Ergebnisse und Diskussion

Arbeitsgruppe um *El. Borai* et al.^[189] publiziert. Bei dieser deutlich kürzeren Route wurde ausgehend von N-Methyl-4,5-dibromoimidazol durch Umsetzung mit Kupfer(I)cyanid und Pyridin das entsprechende Dicyanoimidazol **4.1** erzeugt, das dann im finalen Schritt mit DIBAL-H direkt zum gewünschten Dialdehyd reduziert wurde.



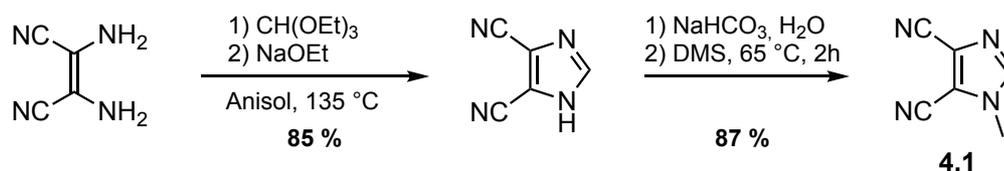
Schema 4.2: Synthesestrategie zur Darstellung des Dialdehyds **4.0** nach Schubert^[187]; a) Diethyloxalat b) KSCN, H⁺ c) HNO₃ d) LiAlH₄ e) MnO₂.



Schema 4.3: Synthesestrategien von *El Borai*^[188,189] zur Darstellung des Dialdehyds **4.0**.

Zur Darstellung von **4.0** für diese Arbeit wurde zunächst versucht, eine geeignete Methode aus den in der Literatur bekannten Informationen zu extrahieren. Zu Beginn schien die direkte Reduktion des Dicyanoimidazols **4.1** mit DIBAL-H nach *El Borai* als der am besten geeignete Schlüsselschritt für die Herstellung. Die berichtete Ausbeute liegt mit 56 % deutlich über der Ausbeute von *Schubert* für die Oxidation des Bis-(hydroxymethyl)-imidazols mit MnO₂ (35 %). Die von *El Borai* verwendete Methode zur Darstellung des Dicyanoimidazols **4.1** war allerdings nicht die zu favorisierende Variante, da sowohl auf die Bromierung von Methylimidazol, als auch auf die Umsetzung mit Kupfercyanid verzichtet

werden sollte. Des Weiteren liefert die Bromierung von Methylimidazol das auch an 2-Position bromierte Derivat, welches aufwendig mittels *Grignard* Reaktion entfernt werden muss^[190]. Als eine deutlich einfachere und kostengünstigere Methode zur Herstellung von **4.1** zeigte sich die Cyclisierung von Diaminomaleonitril (DAMN) mit Triethylorthoformiat in Anisol und anschließender Methylierung mit Dimethylsulfat nach *Rapoport* et al.^[190].



Schema 4.4: Verwendete Methode zur Synthese von *N*-Methyl-4,5-dicyanoimidazol **4.1**^[190].

Die von *El Borai* beschriebene Reduktion mit DIBAL-H konnte in diversen Versuchen unter verschiedensten Bedingungen nicht reproduziert werden. Im besten Falle lag die isolierte Ausbeute mit dieser Methode, oder Abwandlungen davon, bei maximal 4 %. Der einzige Unterschied in der Reaktionsführung im Vergleich zur Arbeit von *El Borai*, war in unserem Falle der Einsatz von DIBAL-H als zwei molare Lösung anstatt der Verwendung von vermeintlich reinem DIBAL-H wie es aus der Veröffentlichung hervorgeht. Aufgrund des Mangels an geeigneten Apparaturen konnte jedoch der Einsatz von unverdünntem DIBAL-H nicht erprobt werden.

Im folgenden Verlauf wurde anhand der literaturbekannten Synthesen versucht, eine möglichst effiziente Syntheseroute zu entwickeln. Da die direkte Reduktion des Dinitrils **4.1** zum Dialdehyd **4.0** nicht möglich war, wurde die Strategie von *Schubert* et al., der selektiven Oxidation von Bis-(hydroxymethyl)-imidazol als Schlüsselschritt aufgegriffen. Als Ausgangspunkt für die Synthese des Diethylesters **4.4** wurde das Dinitril **4.1** verwendet, das in ausreichender Menge vorher hergestellt wurde. Dazu wurde **4.1** zunächst nach einer Vorschrift von *Rapoport*^[190] mit 6 molarer Natronlauge zur entsprechenden Dicarbonsäure **4.2** hydrolysiert. Im nächsten Schritt erfolgte eine Veresterung über das *in situ* erzeugte Disäurechlorid **4.3** mit Ethanol zum gewünschten Diester **4.4** nach einer Vorschrift von *Hay* et al.^[191]. Für die Reduktion von **4.4** zum gewünschten Bis-(hydroxymethyl)-imidazol **4.5** zeigte sich die Herangehensweise von *Schubert* et al. im Vergleich zu der von *Hay* et al. als deutlich praktikabler. In beiden Fällen erfolgt die Reduktion mit LAH, jedoch unterscheidet sich die Aufarbeitung deutlich. In der Vorschrift von *Hay* wird der gesamte Rückstand nach der Hydrolyse der Reaktionsmischung einer *Soxhlet*-Extraktion mit THF über 3 Tage unterworfen. Die Löslichkeit von **4.5** ist jedoch selbst in heißem THF so schlecht, dass selbst nach 3 Tagen nicht das gesamte Produkt aus dem Lithiumhydroxid- und

4. Ergebnisse und Diskussion

Aluminiumhydroxidschlamm extrahiert wurde. Nach der Methode von *Schubert* wird der gesamte Reaktionsrückstand nach der Hydrolyse mit heißen Ethanol extrahiert, in welchem das Diol **4.5** deutlich besser löslich ist. Das bei dieser Methode mitgelöste Lithiumhydroxid wird anschließend durch Sättigung der Lösung mit CO₂ als Lithiumcarbonat gefällt. Nach Filtration und gründlichem Waschen des Niederschlags konnte **4.5** mit dieser Methode, in deutlich kürzerer Zeit, mit Ausbeuten von bis zu 80 %, im Vergleich zu 66 % nach *Soxhlet*-Extraktion, erhalten werden.

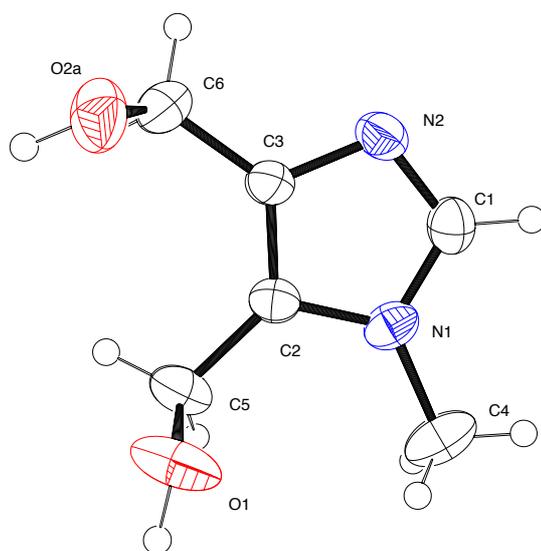
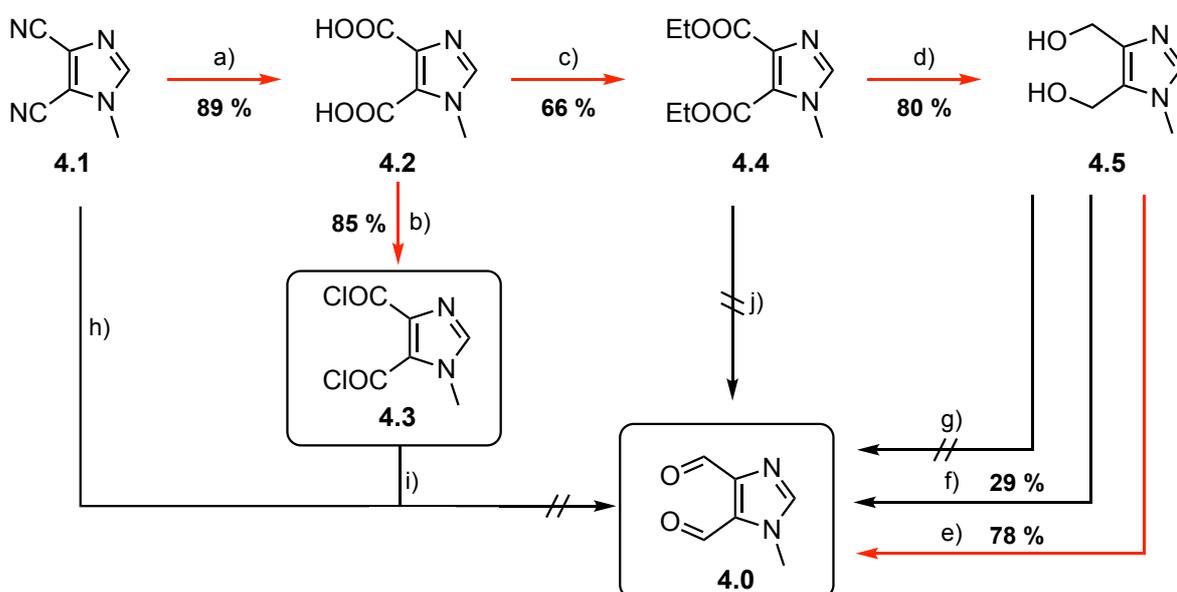


Abbildung 4.2: Molekülstruktur des Diols **4.5** im Festkörper. Schwingungsellipsoide für 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Zuletzt wurde der Schlüsselschritt der Synthese von **4.0**, der Oxidation des Diols zum Dialdehyd optimiert. Die beschriebene Oxidation von **4.5** mit Mangan(IV)-oxid konnte in ähnlichen Ausbeuten reproduziert werden. Die lange Reaktionszeit von 72 h und isolierte Ausbeuten von maximal 29 % zeigten sich allerdings optimierungsfähig. Versuche die Verbindung **4.0** mittels *Swern*-Oxidation mit DMSO und Oxalylchlorid zu erhalten, lieferten in keinem Fall das gewünschte Produkt. Die von *Godefroi* et al. beschriebene Oxidation von substituierten 4,5-bis-hydroxymethyl-Imidazolen mit Blei(IV)acetat in Pyridin^[192] konnte für das in 2-Position unsubstituierte Imidazol **4.5** nicht reproduziert werden und stellte somit keine Alternative dar. Erfolgreich zeigte sich letztlich die Oxidation von **4.5** mit 2 Äquivalenten IBX, dem Vorläufer des DMPs, in DMSO als Lösungsmittel^[193,194]. Die schlechte Löslichkeit von IBX in den meisten organischen Lösungsmitteln konnte in diesem Falle außer

Acht gelassen werden, da sich **4.5** nur in DMSO ausreichend gut löst, in dem auch IBX nach einiger Zeit gut löslich ist. Die Reaktion liefert in reproduzierbar guten Ausbeuten von bis zu 78 % den Dialdehyd **4.0**, der nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels und anschließender Säulenchromatographie bzw. Vakuumsublimation elementaranalysenrein im Multi-Gramm-Maßstab erhalten werden kann. Über die entwickelte Syntheseroute (**Schema 4.5**) kann **4.0** über sechs Stufen ausgehend von DAMN in einer Gesamtausbeute von 27 % hergestellt werden.



Schema 4.5: Detaillierte Syntheseroute des Dialdehyds **4.0**; **a)** 1) 6N NaOH, reflux, 2 h, 2) HCl, pH 2 **b)** SOCl₂, kat. DMF, 80 °C, 12 h **c)** SOCl₂, EtOH, kat. DMF, 80 °C, 48 h **d)** 1) LiAlH₄, THF, 0°C-> RT, 2 h, 2) H₂O, NaOH **e)** IBX, DMSO, RT, 12 h **f)** MnO₂, DMSO, 72 h, RT **g)** DMSO, (COCl)₂, NEt₃ **h)** 1) DIBAL-H, Toluol, RT, 4 h, 2) H₂O, H₃O⁺ **i)** Pd/BaSO₄, 3 bar H₂, Toluol, 100 °C **j)** 1) DIBAL-H, DCM, -78 °C, 1 h, 2) H₂O, H₃O⁺; rote Pfeile verdeutlichen die verwendete Route.

Der Dialdehyd **4.0** wurde im Anschluss vollständig charakterisiert. Das entsprechende ¹H-NMR Spektrum liefert erwartungsgemäß vier Signale (**Abbildung 4.3**). Das Signal der Methylgruppe bei 3.96 ppm spaltet durch die ⁴J_{H-H}-Kopplung zum Proton an C2 mit einer Kopplungskonstante von 0.5 Hz zum Dublett auf. Die beiden nicht äquivalenten Formylprotonen erzeugen zwei Singulets bei 10.02 und 10.37 ppm, welche wie erwartet deutlich weiter im tieferen Feld liegen als das Signal des C2-Protons, das sich bei 7.64 ppm als Singulett zeigt.

4. Ergebnisse und Diskussion

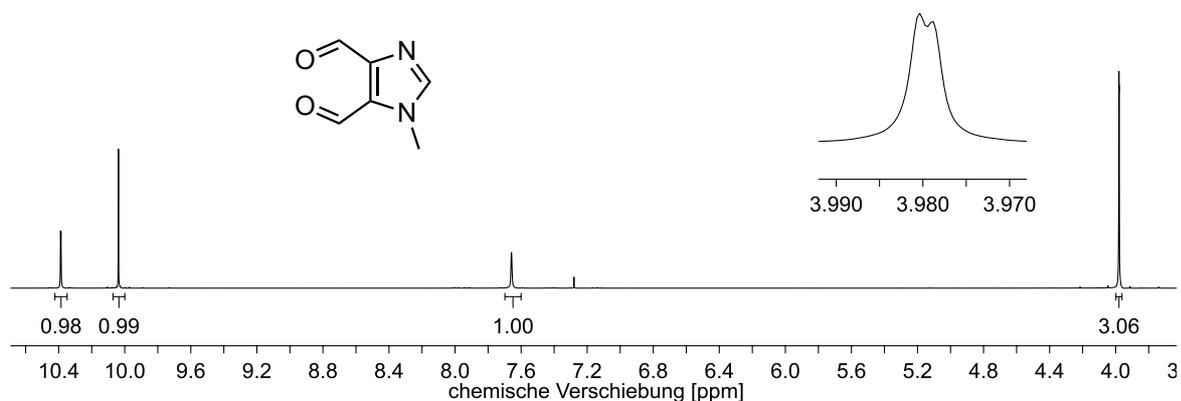


Abbildung 4.3: ^1H -NMR Spektrum der Verbindung **4.0**. Aufnahme bei $T = 298\text{ K}$, in CDCl_3 , 300 MHz.

Des Weiteren konnte die Verbindung eindeutig über ^{13}C -NMR, EI MS und Elementaranalyse nachgewiesen werden. Der gemessene Schmelzpunkt von $115\text{ }^\circ\text{C}$ deckt sich mit den Beobachtungen von *El Borai*. Durch langsame Diffusion von *n*-Hexan in eine konzentrierte Methylenchloridlösung von **4.0** konnten Einkristalle erhalten werden, die für eine Röntgenkristallstrukturanalyse geeignet waren.

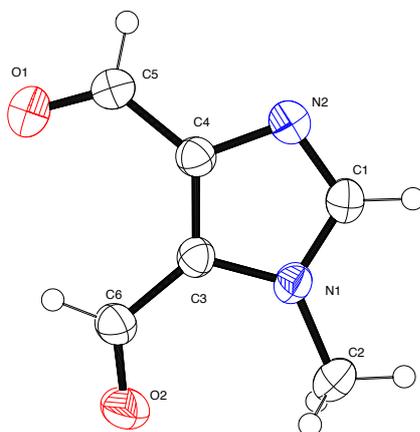


Abbildung 4.4: Molekülstruktur des Dialdehyds **4.0** im Festkörper. Schwingungsellipsoide für 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Die erhaltene Molekülstruktur ist in **Abbildung 4.4** abgebildet. Aus der Molekülstruktur ist ersichtlich, dass beide Formylgruppen (C5/O1, C6/O2) im Festkörper koplanar mit dem Imidazol-Heterocyclus sind. Die Diederwinkel betragen nur $-3.7(4)^\circ$ bzw. $-1.5(4)^\circ$ und drehen

sich somit nur minimal aus der Imidazolebene heraus. Erwartungsgemäß stehen sich die beiden Sauerstoffatome nicht entgegen, sondern drehen sich entgegen der Protonen der Nachbarformylgruppe. Auffällig ist dabei, dass sich beide Formylgruppen auf die Seite der Methylgruppe drehen, was aus sterischer Sicht widersprüchlich erscheint.

Die Synthese der Maleimid-anellierten NHCs **C.6** und **C.7** erforderte die Verwendung des Disäurechlorids **4.3**. Die Verwendung des Dialdehyds **4.0** hätte sich in diesem Falle als kontraproduktiv gezeigt. Da die Verbindung **4.3** eine Zwischenstufe der Synthese von **4.0** darstellt, ist dessen Verwendung sogar mit weniger Syntheseaufwand verbunden. Das gewünschte Disäurechlorid **4.3** konnte demnach problemlos in sehr guten Ausbeuten von bis zu 85 % nach einer Vorschrift von *Rasmussen et al.*^[195] durch Umsetzung der Dicarbonsäure **4.2** mit Oxalylchlorid und einer katalytischen Menge DMF in Methylenchlorid als Lösungsmittel erhalten und isoliert werden. Die Verbindung **4.3** ist unter Schutzgasbedingungen gut lagerbar.

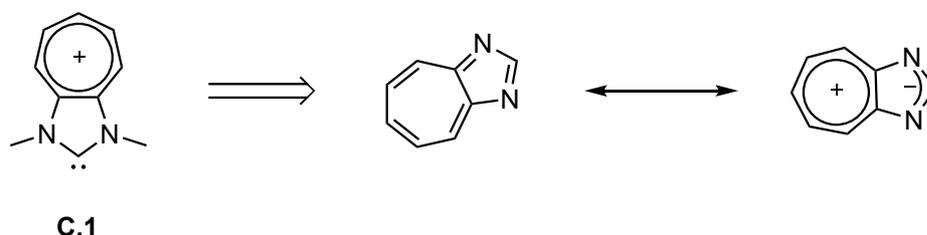
4.1.3 Ein kationisches NHC mit Tropylium-Rückgrat

Kationische N-heterocyclische Carbene stellen mit Sicherheit eine Besonderheit unter den Vertretern der NHCs dar. Durch die positive Ladung besitzen sie eine mutmaßlich hohe Elektrophilie, sowie deutlich kleinere HOMO-LUMO-Abstände als gewöhnlich, was eine deutlich erhöhte π -Acidität zur Folge hat. So zeigt sich, dass das Einbringen einer positiven Ladung, gegensätzlich zur Einführung einer negativen Ladung, außerdem zu einer deutlichen Abnahme des elektronischen Donorvermögens des entsprechenden NHCs führt^[158]. Die wenigen bisher bekannten kationischen Carbene zeigen verhältnismäßig einheitlich dieses Verhalten, das interessante Eigenschaften für neue NHC-Liganden verspricht.

Je nach Art der positiven Ladung und deren Lage im Molekül ist der Einfluss recht unvorhersehbar und noch nicht vollends verstanden. So zeigt sich, dass das schlichte Vorhandensein einer positiven Ladung nicht immer einen gleichgroßen Effekt auf das Donor- und Akzeptorverhalten des NHCs hat. Vielmehr zeigt sich, dass die Lage der positiven Ladung im Hinblick auf eine direkte Konjugation zum Carbenkohlenstoff eine durchaus größere Rolle spielt (Vgl. 3.1.2). So führt ein zusätzlich in Mesomerie stehendes Kation zu einem größeren Einfluss auf das Donor- und Akzeptorverhalten des Carbens^[156], als ein rein induktiver Effekt^[22]. Das Einbringen der positiven Ladung beruht, bei den bis heute publizierten kationischen Carbenen, im Prinzip auf zwei verschiedenen Konzepten. Entweder wird die kationische Ladung durch Quaternisierung von Atomen der Stickstoffgruppe, oder aber durch Koordination von positiven Metallionen an ein π -System erzeugt (Vgl. 3.1.2)^[158]. Die daraus entstehenden Ammonium- bzw. Phosphoniumgruppen oder Metallocene stehen, je nach Position im Molekül, mehr oder weniger in Wechselwirkung mit dem Carbenzentrum. Der Umfang an Einflussnahme steht in direktem Zusammenhang mit der Lage der entsprechenden ladungstragenden Gruppe im Carben selbst.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein gänzlich neuartiges kationisches Carben dargestellt. Hierbei handelt es sich um ein NHC auf Basis des Imidazols, welches über ein stabiles, carbokationisches Rückgrat verfügt, das in Resonanz mit dem Carbenkohlenstoff steht. Beim Blick auf mögliche stabile Carbokationen, die sich für eine Positionierung im Rückgrat eines NHCs eignen, zeigt sich die Auswahl begrenzt. Neben dem recht stabilen Tritylkation, das sich nicht für eine Anellierung eignet kommt für diesen Fall nur das Tropyliumkation in Frage (Vgl. 2.5.1). Das Tropyliumion, auch Cycloheptatrienyliumkation, verfügt durch seine Aromatizität, analog zum Cyclopropeniumkation, über eine außergewöhnliche Stabilität und

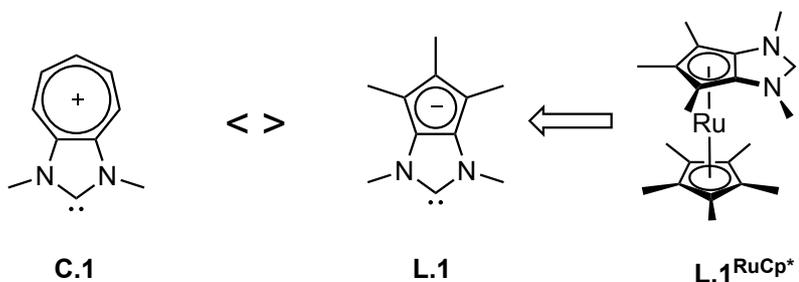
ist deutlich weniger reaktiv als normale Carbeniumionen. Die Anellierung eines Imidazol-2-yliden mit einem Tropyliumion führt zum kationischen Carben **C.1**, das sich formal von 1,3-Diazaazulen, dem Stickstoffanalogon von Azulen, ableitet.



Schema 4.6: Das Carben **C.1** mit einem kationischen Tropyliumrückgrat, welches sich formal von 1,3-Diazaazulen ableitet.

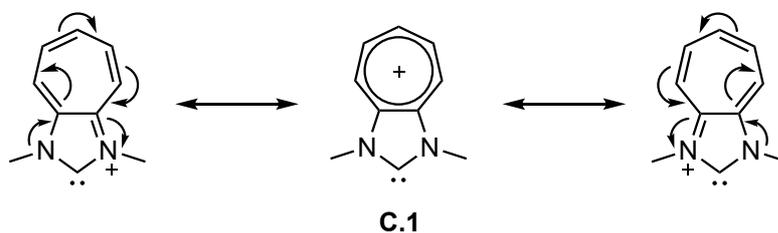
1,3-Diazaazulen kann als Resonanzhybrid der in **Schema 4.6** dargestellten Strukturen aufgefasst werden. Das hohe Dipolmoment von 4.03 D bestätigt einen hohen Beitrag der rechten Struktur, die für das hohe Elektronendefizit im Siebenring verantwortlich ist^[136]. Demnach zeigt bereits das Diazaazulen die Neigung, aufgrund der hohen Resonanzstabilisierung des Tropyliumions, eher als zwitterionische Struktur vorzuliegen.

Das NHC **C.1** stellt das entsprechende Gegenstück zu dem anionischen Carben **L.1** von *Arduengo et al.* dar^[196,197]. Anstatt eines siebengliedrigen, kationischen 6π -Aromaten liegt in **L.1** mit dem Cyclopentadienid-Rückgrat ein fünfgliedriger anionischer 6π -Aromat vor. Die besondere Stabilität des Tropyliumions soll im Falle von **C.1** dazu führen, dass kein Ladungsausgleich über ein kovalent gebundenes Metallion zur Stabilisierung von Nöten ist wie in **L.1**, sondern dass das Carben, oder dessen Komplexe, als Ionenpaare vorliegen. Damit sollte das ionische Rückgrat besser in der Lage sein einen entsprechenden elektronischen Effekt auf den Carbenkohlenstoff auszuüben, als es im Metallocen **L.1** der Fall ist.



Schema 4.7: Das kationische Carben **C.1** und das formal anionische Carben **L.1**.

Die Erzeugung des Tropyliumkations selbst erfolgt formal über die Quarternisierung der Stickstoffatome des N-Heterocyclus.



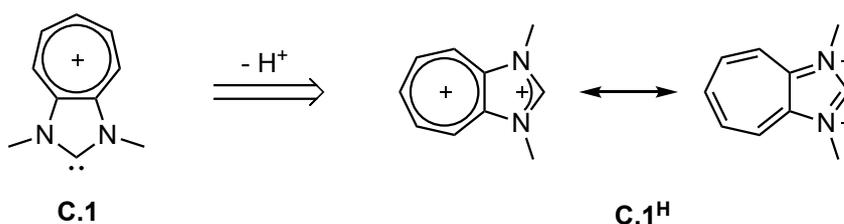
Schema 4.8: Mesomere Grenzstrukturen von **C.1**.

Die positive Ladung kann sowohl jeweils auf den Stickstoffen des Imidazol-2-ylidens lokalisiert werden als auch über das gesamte Rückgrat, in Form eines Tropylium-Ions, delokalisiert sein. Die Stickstoffatome, in nächster Nähe zum Carbenkohlenstoff, stehen in **C.1** also in direkter Resonanz mit dem kationischen Rückgrat. Durch die Ausweitung des π -Systems sollte es so zu einer noch höheren Resonanzstabilität und einer etwas abgesenkten Elektrophilie verglichen mit dem reinen Tropyliumion kommen. Aufgrund der genannten Eigenschaften wird vermutet, dass es sich bei dem Carben **C.1** um einen äußerst schwachen σ -Donor und gleichzeitig um einen sehr guten π -Akzeptor handeln sollte. In Folge dessen wird ein sehr hoher *Tolman* Parameter für die entsprechenden NHC-Metall-Carbonyl Komplexe sowie eine vergleichsweise hohe chemische Verschiebung des Selenoharnstoffs im ^{77}Se -NMR erwartet. Die Kombination eines NHC-Übergangsmetallkomplexes mit einem vermeintlich stark lewissauren Rückgrat stellt des Weiteren eine interessante Mischung für eine spätere Anwendung in der Katalyse dar^[131].

In den folgenden zwei Kapiteln werden die Versuche der Synthese von **C.1** detailliert vorgestellt. Hierbei wurden zwei verschiedene Ansätze verfolgt. Zum einen wurde versucht das kationische Carben durch klassische Deprotonierung eines dikationischen Vorläufers *in situ* zu erzeugen. Zum anderen erfolgte eine postsynthetische Erzeugung des Tropyliumrückgrats an einem zunächst neutralen NHC-Liganden innerhalb eines Metallkomplexes.

4.1.3.1 Versuch der Synthese durch Deprotonierung eines Dikations

Der erste Versuch das kationische Carben **C.1** darzustellen führte zunächst über die klassische Variante der Deprotonierung des entsprechenden Imidazoliumsalzes. Die retrosynthetische Protonierung des gewünschten Carbens **C.1** führt zu dem dikationischen NHC-Vorläufer **C.1^H**, der als Ausgangsverbindung hergestellt werden sollte. Die beiden positiven Ladungen können in diesem entweder über das Tropyliumrückgrat und das Formamidiniumfragment delokalisiert, oder in einer Grenzstruktur jeweils auf den beiden Stickstoffatomen lokalisiert werden. Die Erzeugung des Tropyliumkations im Rückgrat erfolgt also formal durch Quaternisierung der beiden Stickstoffe eines Diazaazulengrundgerütes. In dem gewünschten Dikation sollte das Tropyliumfragment durch die zweite positive Ladung im Molekül, trotz guter Ladungsverteilung, deutlich weniger Stabilisierung erfahren. Die Verbindung wurde somit als äußerst elektrophil und somit stark empfindlich gegenüber nucleophilem Angriff erwartet.



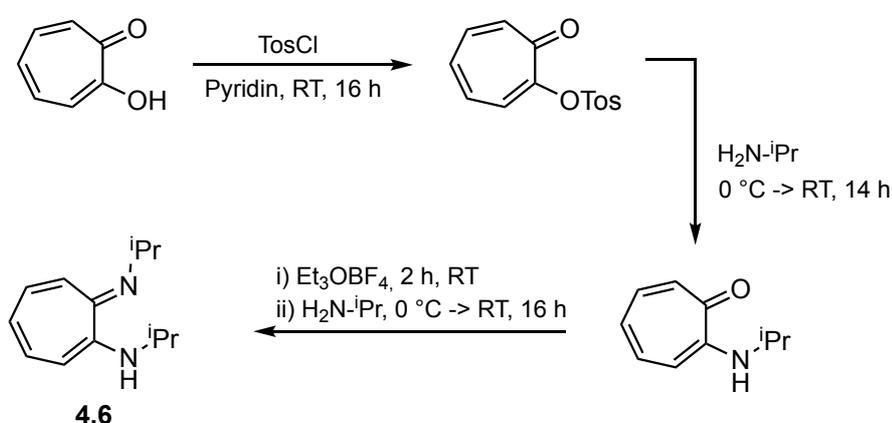
Schema 4.9: Die dikationische Verbindung **C.1^H** als Vorläufer für das kationische Carben **C.1**.

Für die Synthese des benötigten dikationischen Vorläufers **C.1^H** wurden zwei verschiedene Routen verfolgt. In beiden Fällen wurde von einem Kohlenstoff-Siebenring aus begonnen und im Anschluss der Imidazol-Heterocyclus aufgebaut, an dem schließlich das Carben erzeugt werden sollte. Als Ausgangsverbindung wurde in beiden Fällen 1,2-Tropolon als Siebenringgrundgerüst verwendet. 1,2-Tropolon ist in guten Ausbeuten über eine Zweistufenreaktion aus Cyclopentadien und Dichloracetylchlorid zugänglich. Die Chemie des 1,2-Tropolons wurde in den 70er Jahren des 20. Jahrhunderts gut untersucht, so sind Reaktionsverhalten, sowie viele Substitutions- und Additionsreaktionen bekannt und beschrieben^[126].

Der erste Versuch der Synthese des Dikations **C.1^H** führte über den Ringschluss von N-substituierten Aminotroponiminen, wie sie von *Brasen, Holmquist* und *Benson*^[198,199] bereits in den 1960er Jahren beschrieben wurden und von *Roesky*^[200-202] und *Bildstein*^[203] in

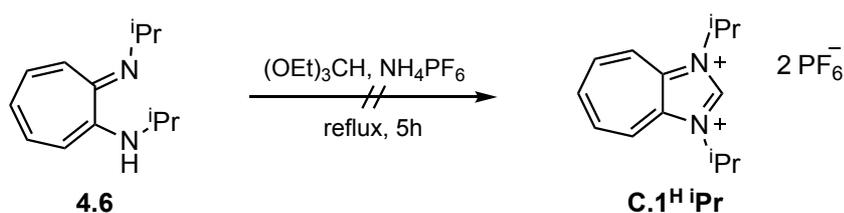
4. Ergebnisse und Diskussion

neuester Zeit als vielseitige, bidentate Liganden für Hauptgruppen- und Übergangsmetalle genutzt wurden. *Nagendran* et al.^[204-206] nutzen seit 2011 die von *Dias* et al. dargestellten Lithium Aminotroponimate^[207] zur Synthese und Untersuchung der NHC-strukturanalogen Germylene. Das verwendete Isopropyl-substituierte Aminotroponimin **4.6** wurde ausgehend von 1,2-Tropolon über drei Stufen dargestellt. Zunächst wurde Tropolon mit p-Toluolsulfonsäurechlorid unter Anwesenheit von Pyridin tosyliert. Im nächsten Schritt wurde durch Umsatz mit Isopropylamin die sekundäre Aminogruppe eingeführt. Eine anschließende Methylierung des Carbonylsauerstoffs mit Methyl-*Meerwein*-Salz und darauffolgendem Umsatz mit einem weiteren Äquivalent Isopropylamin erzeugt die gewünschte Iminofunktion.



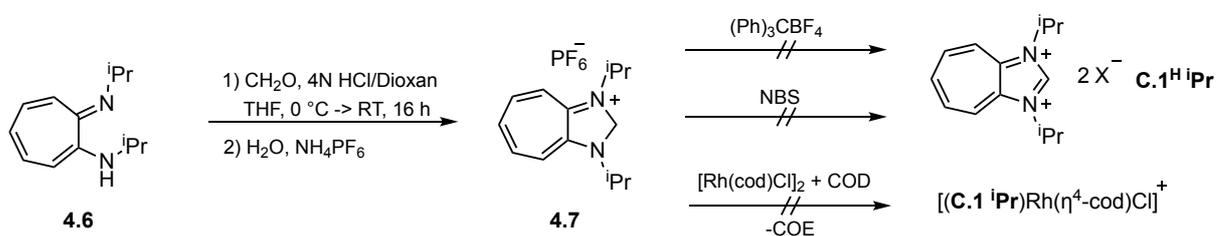
Schema 4.10: Synthese des substituierten Aminotroponimins **4.6** ausgehend von 1,2-Tropolon.

Im Anschluss daran wurde versucht einen Ringschluss mit einem passenden „C1-Baustein“ zum entsprechenden Imidazol bzw. Imidazoliumsalz herbeizuführen. Zunächst wurde die bei Diaminen gängige Ringsschlussreaktion mit Orthoestern (siehe Kapitel Synthese NHC-Vorläufer) zum entsprechenden Imidazoliumsalz adaptiert. Die Reaktion von **4.6** mit Triethylorthoformiat und Ammoniumhexafluorophosphat lieferte jedoch nicht das gewünschte Produkt. Die Reaktionsmischung wurde für mehrere Stunden zum Rückfluss erhitzt, jedoch konnte kein freigesetztes Ethanol abdestilliert werden, das ein guter Indikator für eine erfolgreiche Ringschlussreaktion ist. Stattdessen konnte **4.6** nach der Reaktion wieder unumgesetzt isoliert werden.



Schema 4.11: Erfolgloser Ringschluss von **4.6** zum Dikation **C.1^HⁱPr** mit Triethylorthoformiat.

Analog dazu wurde versucht den Ringschluss durch Reaktion von **4.6** mit para-Formaldehyd, entsprechend den Beobachtungen von Nozoe et al. herbeizuführen^[133]. Hier liefert die Reaktion mit Diiminen normalerweise das entsprechende Imidazoliumsalz, wobei die Reaktion mit Diaminen das Imidazolin liefert, in dem sich eine Methylengruppe zwischen den beiden Stickstoffen befindet. Im Falle des Aminotroponimins **4.6** führt der Umsatz mit para-Formaldehyd in Gegenwart von HCl zum methylenverbrückten Imidazoliniumsalz **4.7** (**Schema 4.12**), wie es in ähnlicher Form schon von Brasen et al. im Jahre 1961 beschrieben wurde^[198]. Dieses zeigte sich als absolut unempfindlich gegenüber Luft und Wasser, allerdings als sehr hygroskopisch. Ein wässriger Anionenaustausch mit Ammoniumhexafluorophosphat lieferte das Hexafluorophosphat, welches deutlich weniger hygroskopisch ist und sich somit besser an der Luft handhaben lässt. Nach einer vollständigen Charakterisierung wurde versucht **4.7** mit diversen Methoden in das gewünschte Dikation **C.1^HiPr** zu überführen. Der Versuch, mit Triphenylcarbeniumtetrafluoroborat ein Hydrid aus der Methylengruppe zu entfernen^[94] und somit das entsprechende Dikation zu erhalten, schlug ebenso fehl, wie der Versuch der Dehydrierung mit N-Bromsuccinimid^[95,208,209].



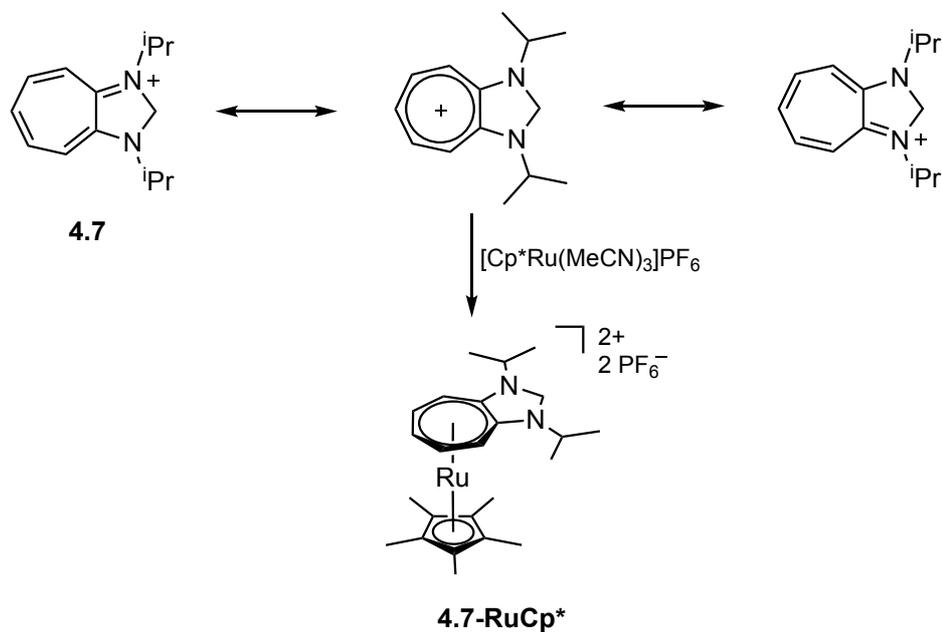
Schema 4.12: Synthese des Imidazolins **4.7** und Versuche der Dehydrierung, sowie die versuchte C-H-Bindungsaktivierung nach Peris et al. zum entsprechenden NHC-Rh(cod)Cl-Komplex.

Eine doppelte C-H-Bindungsaktivierung der C(sp³)H₂ Gruppe durch Reaktion mit [Rh(cod)Cl]₂ und 1,5-Cyclooctadien als externem Wasserstoffakzeptor, wie sie von Peris et al. an verschiedenen Imidazolidinen erfolgreich durchgeführt wurde^[210], führte in diesem Falle bedauerlicherweise auch nicht zum Erfolg.

Durch die Möglichkeit der Ladungslokalisierung sowohl auf den beiden Stickstoffatomen als auch der Verteilung über das Rückgrat und der damit verbundenen Ausweitung des π-Systems kommt es zu einer weiteren Stabilisierung des formal kationischen Rückgrats. Das führt dazu, dass **4.7** deutlich weniger elektrophil ist als das Tropylium-Kation selbst. Dies äußert sich auch in der bemerkenswerten Stabilität von **4.7** gegenüber Luft und Wasser.

4. Ergebnisse und Diskussion

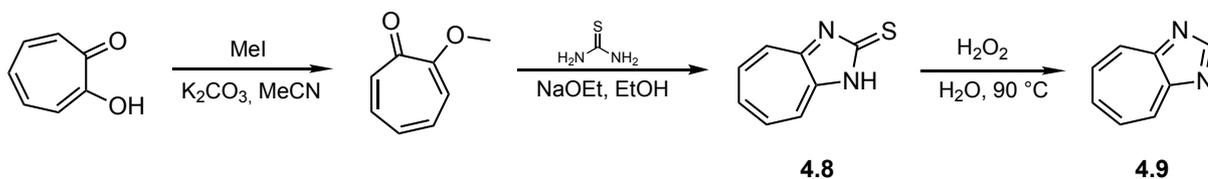
Gleichzeitig sorgt die gute Ladungsverteilung dafür, dass es sogar noch möglich war kationische Metallfragmente an das 6π -System des Siebenrings zu binden und somit das in **Schema 4.13** abgebildete dikationische Metallocen zu bilden.



Schema 4.13: Resonanzstrukturen der monokationischen Verbindung **4.7**, sowie die Koordination eines Cp^*Ru -Fragments an das π -System.

Schlussendlich stellte sich diese Route als Sackgasse heraus und es wurde im weiteren Verlauf eine neue Methode entwickelt.

Der zweite Versuch der Synthese des Dikations **C.1^H** führte über Diazaazulen (Cyclohepta[*d*]imidazol). Diazaazulen wurde bereits in den 1950er Jahren von Nozoe et al. beschrieben^[134,135]. Eine zweifache N-Alkylierung sollte dann planmäßig zum gewünschten Dikation führen. Die Synthese über Diazaazulen wurde erneut ausgehend von 1,2-Tropolon durchgeführt. Im ersten Schritt erfolgte eine O-Alkylierung mittels Methyljodid bei vorhergehender Deprotonierung mittels Kaliumcarbonat zum entsprechenden Methylether. Die darauffolgende Kondensation mit Thioharnstoff unter Anwesenheit von Natriumethanolat lieferte das entsprechende 2-Mercaptodiazaazulen. Eine reduktive Desulfurierung führte im Anschluss zum gewünschten 1,3-Diazaazulen. Die Verwendung von Wasserstoffperoxid, nach einer abgewandelten Vorschrift von Murata^[211], anstatt dem in einer früheren Veröffentlichung beschriebenen Umsatz mit Salpetersäure^[134], lieferte hier deutlich höhere Ausbeuten.



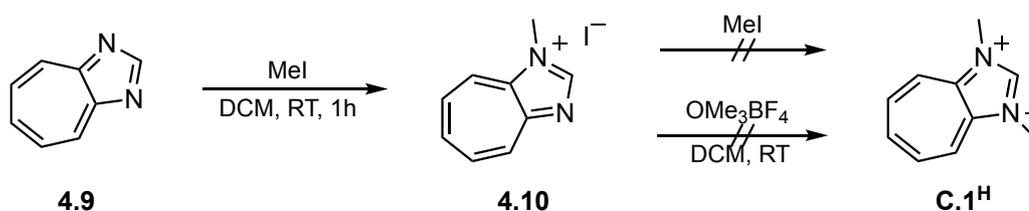
Schema 4.14: Synthese von Diazaazulen ausgehend von 1,2-Tropolon.

Das hergestellte 1,3-Diazaazulen zeigte sich überraschenderweise, und entgegen aller Angaben in früheren Publikationen, als nicht langzeitstabil. Schon nach 24 Stunden Lagerung, selbst unter Schutzgas, war eine deutliche Zersetzung der Verbindung in Form einer schwarzen Verfärbung erkennbar. Nicht zersetztes Diazaazulen konnte an diesem Punkt mit Methylenchlorid aus der teilzersetzten Mischung extrahiert werden, es blieb jedoch ein nicht zu identifizierender schwarzer Rückstand zurück. Nach weiterer Lagerung des extrahierten Materials wiederholte sich dieser Vorgang. Nach diesen Beobachtungen wurden die benötigten Mengen an Diazaazulen jedes Mal frisch hergestellt und sofort nach der Aufarbeitung weiter umgesetzt. Der analoge Thioharnstoff **4.8** zeigt sich erfreulicherweise als absolut luft- und langzeitstabil und stellt somit eine gut zu lagernde Quelle für Diazaazulen dar.

Die Umsetzung von Diazaazulen mit Methyljodid lieferte wie von Yamashita beschrieben das entsprechende 1-Methyldiazaazuleniumiod **4.10**^[212]. Auf dieser Stufe zeigt sich das Diazaazulen-Motiv als absolut stabil und gut lagerbar. Die Einführung eines weiteren N-Substituenten durch eine zweite Alkylierung stellte sich als deutlich schwieriger heraus. Eine zweite Methylierung mit Methyljod war unter diversen Bedingungen und auch mit einem

4. Ergebnisse und Diskussion

hohen Überschuss an Alkylierungsmittel nicht zu erreichen. Erstaunlicherweise führte auch der Umsatz mit dem sehr starken Alkylierungsmittel Trimethyloxoniumtetrafluoroborat nicht zum gewünschten Dikation. Sowohl in einer Reaktion bei Raumtemperatur als auch unter Rückflussbedingungen in Dichlormethan wurde am Ende das zuvor eingesetzte Monokation zurückerhalten.



Schema 4.15: Methylierung von Diazaazulen zum Monokation **4.10** und Versuche der zweiten Alkylierung zum dikationischen Vorläufer **C.1^H**.

Hinweise auf eine erfolgreiche zweite Methylierung lieferte der Versuch, das Monokation **4.10** mit einer Mischung aus Methyltrifluormethansulfonat und Methyl-*Meerwein*-Salz unter Mikrowellenbestrahlung bei deutlich erhöhter Temperatur umzusetzen. Neben diversen Zersetzungsprodukten konnte im ¹H-NMR auch ein Signalsatz ausgemacht werden, der zum gewünschten Dikation passte. Ein weiterer Versuch unter Mikrowellenbedingung im dem nur Methyl-*Meerwein*-Salz benutzt wurde führte allerdings nicht zum gewünschten Produkt. Diese Erkenntnis legt nahe, dass die erfolgreiche zweite Methylierung auf das benutzte Methyltriflat zurückzuführen ist. Um diese Vermutung zu bestätigen wurde ein NMR-Versuch durchgeführt. Hierfür wurden 10 mg des monokationischen Vorläufers **4.10** in deuterio-Acetonitril vorgelegt. Hierzu wurden bei Raumtemperatur 20 µl Methyltriflat zugegeben, was einem fünffachen Überschuss entsprach. Der Reaktionsverlauf wurde im Anschluss ¹H-NMR-spektroskopisch verfolgt. Die **Abbildung 4.5** zeigt die ¹H-NMR Spektren der Reaktion vor der Zugabe des Alkylierungsmittels, sowie eine Minute, 10 Minuten und schließlich 4 Stunden nach der Zugabe. Bereits eine Minute nach Zugabe des Methyltriflats ist im ¹H-NMR ein neuer Signalsatz zu erkennen. Bei einer chemischen Verschiebung von 10.1 ppm ist ein neues Signal zu erkennen, welches in einem Integralverhältnis von 1:6 zum zweiten neuen Signal bei 4.5 ppm steht (grün). Diese Beobachtung deckt sich mit der Erwartungshaltung für das Dikation **C.1^H** in dem das Imidazoliumproton durch Einführung einer weiteren positiven Ladung nochmal deutlich mehr entschirmt wird, sowie den beiden chemisch äquivalenten Methylgruppen, welche im entsprechenden Verhältnis dazu stehen. Im gleichen Maße wie die beiden Signale des Dikations zunehmen, nehmen die beiden Signale des Monokations ab, die durch das Proton in 2-Position und der N-Methylgruppe erzeugt werden (rot).

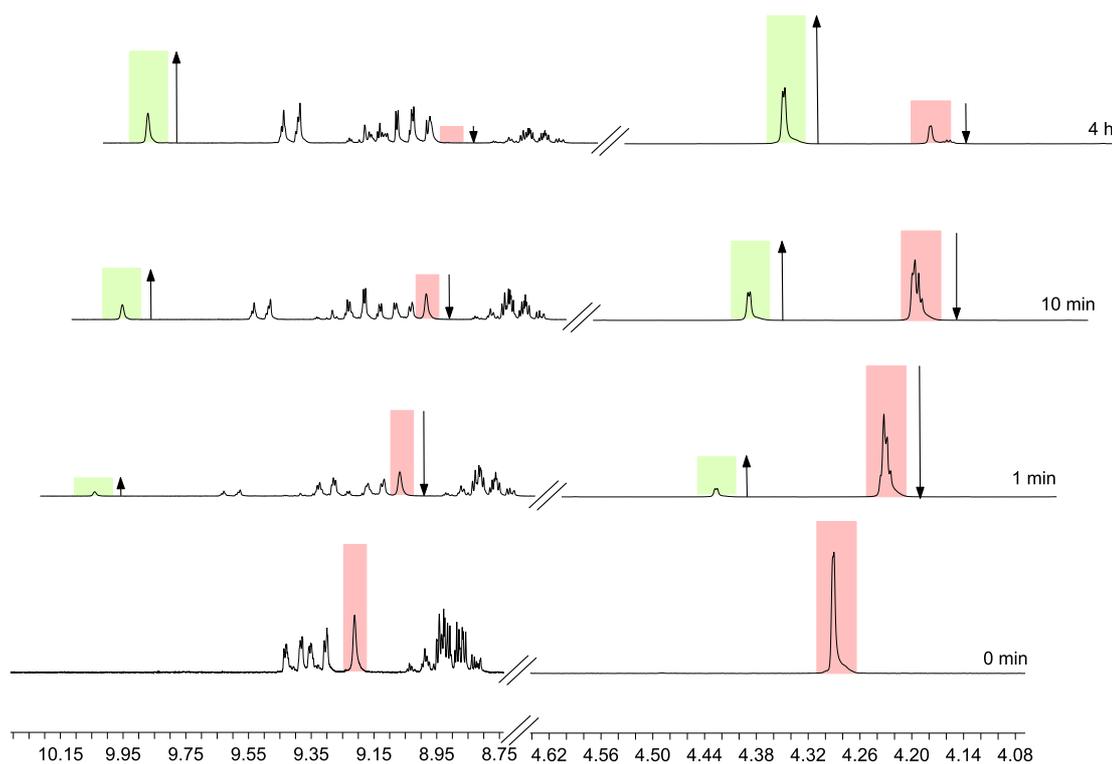


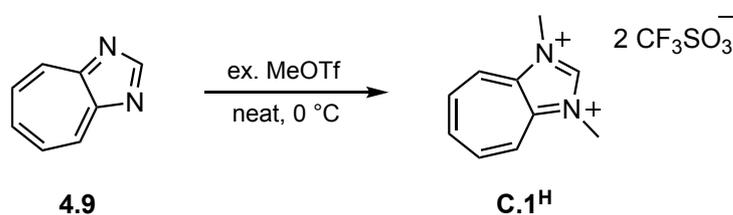
Abbildung 4.5: NMR-spektroskopische Verfolgung der Methylierung des Monokations **4.10** mit Methyltriflat bei Raumtemperatur. Aufnahme bei $T = 296\text{ K}$, in CD_3CN , 200 MHz.

Das Experiment bestätigte die erfolgreiche zweite Methylierung von Diazaazulen mit Methyltriflat bei Raumtemperatur. Diese Tatsache war insofern sehr unerwartet, als dass Trialkyloxoniumsalze wie das zuvor verwendete Methyl-*Meerwein*-Salz in der Literatur als deutlich stärkere Alkylierungsmittel gelten^[213]. In diesem Falle allerdings konnte, selbst unter starker thermischer Aktivierung, keine Alkylierung von Diazaazulen mit Meerwein-Salz erreicht werden.

Die für das NMR-Experiment angewandten Reaktionsbedingungen eigneten sich jedoch nur bedingt für die Herstellung präparativer Mengen des Dikations **C.1^H**. Setzt man die monokationische Spezies **4.10** mit einem Äquivalent Methyltriflat in Acetonitril um, liefert die Reaktion das gewünschte Dikation, allerdings mit gemischten Anionen, nämlich sowohl Iodid als auch Triflat im Verhältnis 1:1. Dies konnte mittels Elementaranalyse eindeutig nachgewiesen werden. Gemischte Anionen sollten jedoch vermieden werden, da diese die Charakterisierung der Reaktionsprodukte nach der Erzeugung des kationischen Carbens deutlich erschweren. Ein deutlicher Überschuss an Methyltriflat sorgt zwar dafür, dass das Iodid als Gegenion verdrängt wird und man einzig das Ditriflat erhält, allerdings wird dabei

4. Ergebnisse und Diskussion

auch das Acetonitril zum N-Methylacetonitriliumtriflat alkyliert^[214]. Dies geschieht hierbei in einem nicht zu vernachlässigbaren Ausmaß. Die Trennung der beiden ionischen Spezies zeigte sich in verschiedenen Versuchen als nicht möglich. Auch die Wahl eines anderen Lösungsmittels für die Alkylierung stellte sich als äußerst schwierig heraus, da entweder das Monokation **4.10** darin nicht löslich war oder aber andere Nebenreaktionen auftraten bzw. die Alkylierung nicht ablief. Ein Austausch des Anions durch Fällung des Halogenids mithilfe eines Silbersalzes kam aufgrund der quantitativ einzusetzenden Menge der teuren Silberverbindung ebenfalls nicht in Frage. Schließlich wurde versucht Diazaazulen direkt mit Methyltriflat zweifach zu alkylieren, was auch zum Erfolg führte. Auf den Einsatz eines Lösungsmittels konnte bzw. musste an dieser Stelle verzichtet werden. Führt man die Umsetzung von Diazaazulen in Lösungsmitteln wie Dichlormethan oder THF durch, so endet man mit einem Gemisch von Mono- und Dikation, da bereits das Monokation während der Reaktion ausfällt. Eine Trennung der beiden Ionenpaare war nicht möglich. Stattdessen konnte Diazaazulen unter Eisbadkühlung direkt heterogen in Methyltriflat doppelt alkyliert werden. Durch die Zugabe von Diethylether konnte das Dikation später vollständig ausgefällt und im Anschluss gewaschen werden. Der Carbenvorläufer **C.1^H** wurde als hellgrauer Feststoff in guten Ausbeuten von bis zu 78 % erhalten und konnte vollständig charakterisiert werden.



Schema 4.16: Synthese des dicationischen Carbenvorläufers **C.1^H** durch doppelte Alkylierung von Diazaazulen mit einem Überschuss Methyltriflat bei 0 °C.

Die Protonen der beiden Methylgruppen erzeugen im ¹H-NMR aufgrund der C₂-Symmetrie des Moleküls ein Signal mit einem Integral von sechs. Das Signal spaltet durch die ⁴J-Kopplung zum C2-Proton mit einer Kopplungskonstante von 0.6 Hz zum Dublett auf und ist durch die positive Ladung des Formamidiniumfragments mit einer chemischen Verschiebung von 4.45 ppm auffällig stark tieffeldverschoben. Die fünf Protonen des Tropyliumrückgrates erzeugen 3 Signale im Bereich von 9.3 bis 9.7 ppm mit erwartungsgemäßer Kopplung. Das Signal des Formamidinium-Protons zeigt sich als das am weitesten zu tiefem Felde verschobene Signal als Singulett bei 10.19 ppm.

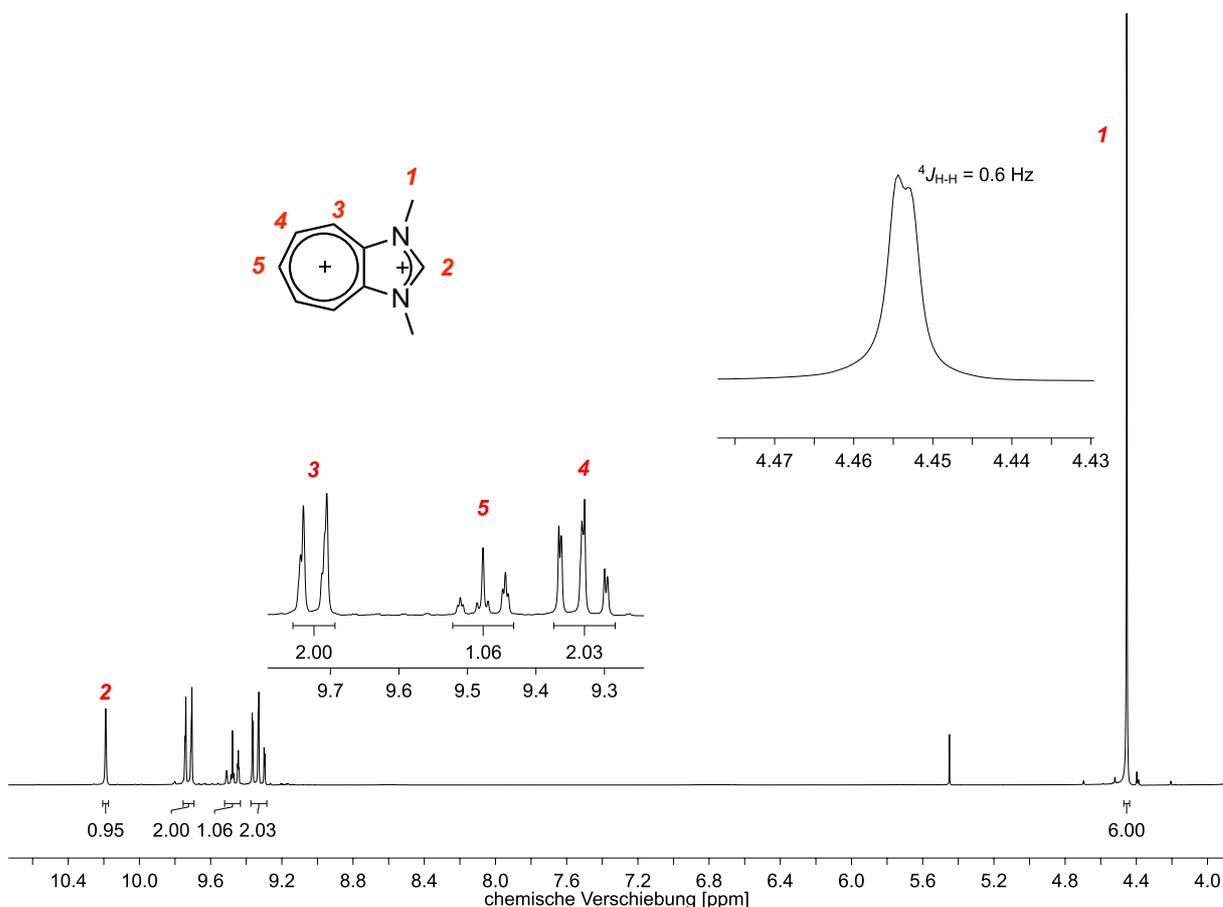


Abbildung 4.6: $^1\text{H-NMR}$ Spektrum und Lokantensatz des dikationischen Vorläufers **C.1^H**. Aufnahme bei $T = 298\text{ K}$, in CD_3CN , 300 MHz.

Durch langsame Diffusion von Diethylether in eine konzentrierte Acetonitrillösung von **C.1^H** konnten für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten werden. Die entsprechende kationische Molekülstruktur ist in **Abbildung 4.7** und **Abbildung 4.8** dargestellt. Die Molekülstruktur bestätigt die angenommene Konstitution, sowie die erfolgreiche Methylierung beider Imidazolstickstoffe. Das C_2 -symmetrische, bicyclische Diazaazulen-Grundgerüst ist erwartungsgemäß absolut planar und weist keine Verdrillung auf. Die dikationische Ladung wird durch zwei Triflatanionen in der Peripherie ausgeglichen. Die delokalisierte positive Ladung des Formamidiniumfragments wird durch die vergleichsweise kurzen Bindungslängen C1-N1 mit 132.5(6) pm und C1-N2 mit 131.0(6) pm deutlich. Die C-C-Bindungen des Tropyliumrückgrates unterscheiden sich kaum in ihrer Länge und bewegen sich im Bereich 136.4 bis 137.4 pm. Auffällig ist die Bindung C4-C10, die mit 140.0 pm vergleichsweise lang für ein Imidazoliumrückgrat ist und auch im Siebenring die längste Bindung darstellt.

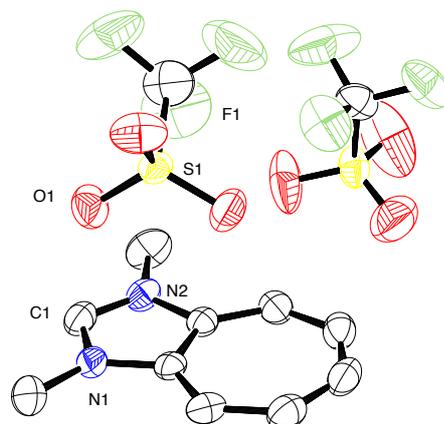


Abbildung 4.7: Molekülstruktur des Dikations $\mathbf{C.1^H}$ im Festkörper. Schwingungsellipsoide für 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Protonen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

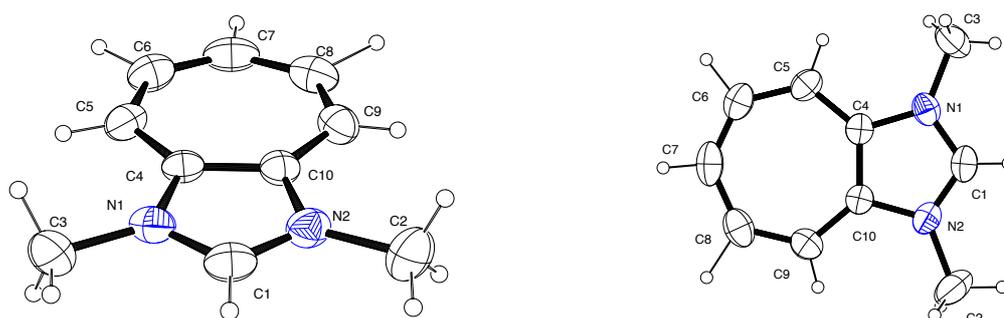
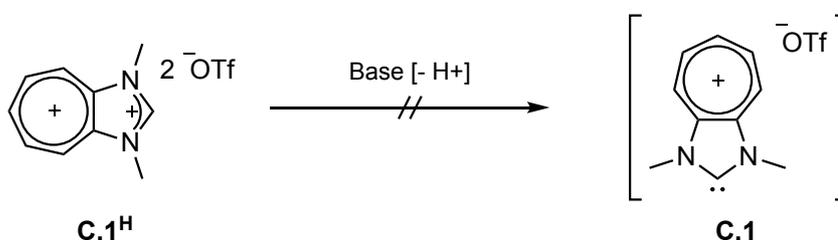


Abbildung 4.8: Molekülstruktur des Dikations $\mathbf{C.1^H}$ im Festkörper. Schwingungsellipsoide für 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Anionen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

Tabelle 1: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°] des Dikations $\mathbf{C.1^H}$.

C1-N1	132.5(6)	N1-C1-N2	111.1(4)
C1-N2	131.0(6)	C1-N2-C2	125.0(4)
N1-C3	146.3(7)	C1-N1-C3	124.3(5)
N2-C2	147.7(6)	C10-C9-C8	125.8(5)
N1-C4	137.6(5)	C4-C5-C6	126.1(5)
N2-C10	138.3(5)	C6-C7-C8	131.0(5)
C4-C10	140.0(6)		

Die ersten Deprotonierungsversuche des dikationischen Vorläufers **C.1^H** erfolgten mit der sterisch anspruchsvollen Base NaHMDS bei -80 °C unter Zugabe von elementarem Schwefel als Abfangreagenz für das *in situ* erzeugte Carben **C.1**. Leider stellten sich diese Versuche als erfolglos heraus. Anstatt den entsprechenden kationischen Thioharnstoff zu erhalten konnte im ¹H-NMR des Rohproduktes nur eine Zersetzung beobachtet werden. Es ließen sich weder Signale des Eduktes, noch Signale, die auf eine erfolgreiche Bildung des Schwefeladduktes hindeuteten, ausmachen. Auch ESI-Massenspektrometrie lieferte keinen Aufschluss über die abgelaufene Reaktion. Der anschließende Versuch das Carben in freier Form zu isolieren schlug ebenso fehl, wie der Versuch den analogen NHC-Metall-Komplex durch Zugabe von [Rh(cod)Cl]₂ zur Reaktionsmischung zu erzeugen.

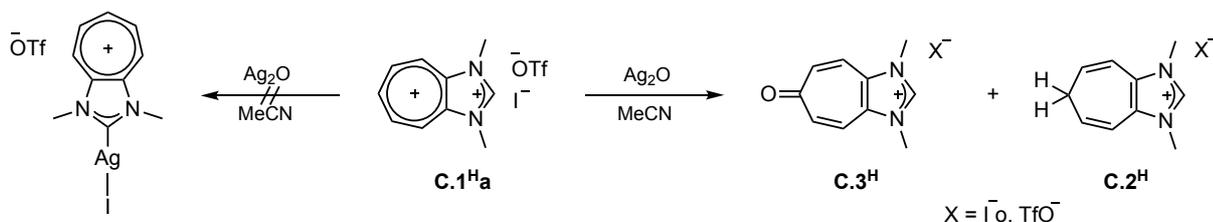


Schema 4.17: Die Deprotonierung von **C.1^H** führt nicht zum kationischen Carben **C.1**, sondern zu einer Zersetzung.

In der Folge wurden verschiedene starke, nicht-nucleophile Basen für die Deprotonierung ausprobiert, wobei stets elementarer Schwefel zum Abfang des vermeintlich erzeugten Carbens **C.1** zugegeben wurde. Die Verwendung von NaHMDS, KHMDS, KO^tBu, LDA, DBU und Natriumhydrid führten in allen Fällen nicht zum gewünschten Thioharnstoff. Einzelne Versuche mit den entsprechenden Rhodium- bzw. Iridium- [M(cod)Cl]-Dimeren führten auch nicht zum Erfolg. Variationen der Synthesetemperatur, der Konzentration der Base, der Zugabegeschwindigkeit der Base als auch der Reaktionszeit lieferten keine positiven Ergebnisse. In den Protonen-NMR-Spektren der Versuche war stets eine große Menge an Signalen zu beobachten, die für eine Zersetzung und oder eine ungewünschte Reaktion des Vorläufers bei Zugabe einer der o.g. Basen sprachen. Die Umsetzung mit Nickelocen als kombinierte Base und Koordinationspartner, zum analogen NHC-Nickel-Cp Komplex zeigte sich gleichermaßen als nicht erfolgreich.

4. Ergebnisse und Diskussion

Eine interessante Reaktion konnte beim Versuch der Synthese des kationischen Silber-Komplexes aus dem gemischt-anionischen Vorläufer **C.1^Ha** durch Umsatz mit Silber(I)oxid beobachtet werden (**Schema 4.18**). Die Reaktion lieferte nicht den erwarteten NHC-Silber-Komplex, sondern anstatt dessen selektiv das kationische Cycloheptatrienon **C.3^H**, sowie das kationische Cycloheptatrien **C.2^H**. Dies konnte NMR-Spektroskopisch nachgewiesen werden.



Schema 4.18: Oxidation von **C.1^Ha** mit Silber(I)oxid zu **C.3^H** und **C.2^H** bei dem Versuch den kationischen NHC-Silber Komplex zu bilden.

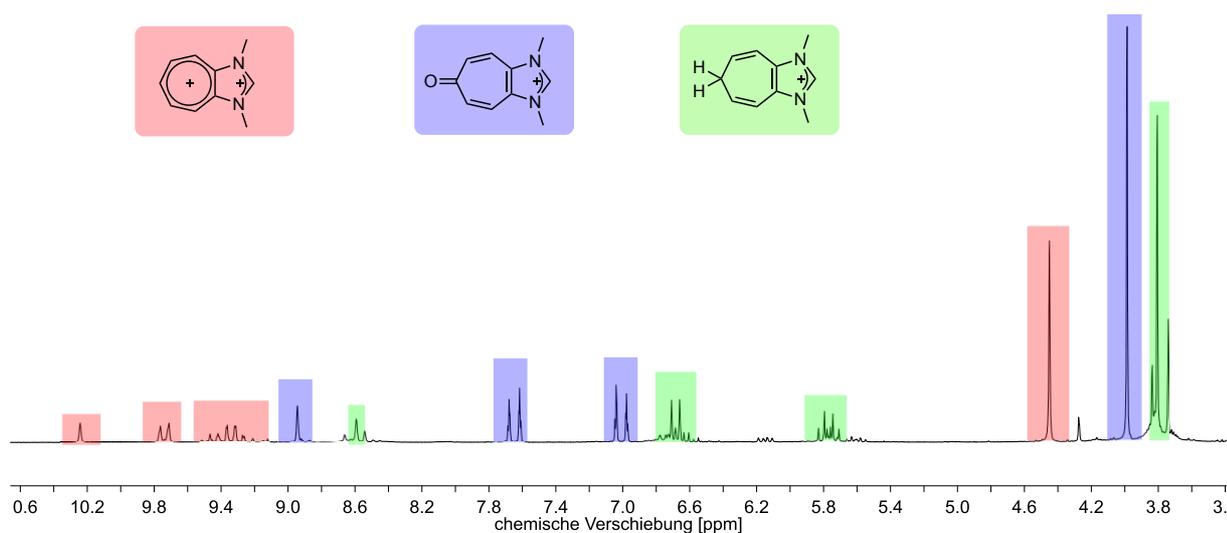
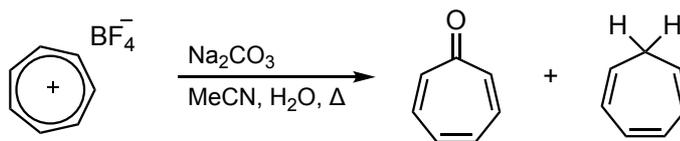


Abbildung 4.9: ¹H-NMR Spektrum der Reaktion von **C.1^Ha** mit Silber(I)oxid. rot: **C.1^Ha**, blau: **C.3^H**, grün: **C.2^H**. Aufnahme bei $T = 296 \text{ K}$, in CD_3CN , 200 MHz.

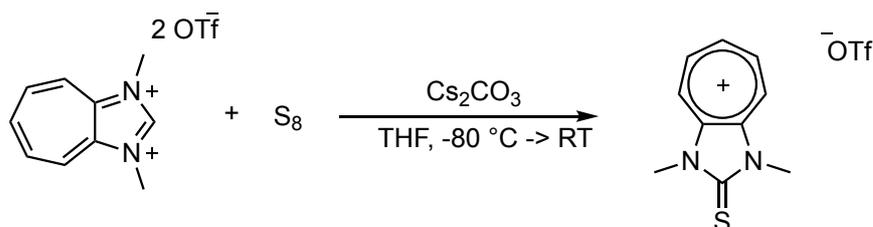
Es kommt hierbei zur Oxidation des Tropyliumrückgrates wobei genau ein Äquivalent des entsprechenden Cycloheptatrienons und ein Äquivalent des Cycloheptatriens gebildet wird. Die gleiche Reaktion ist für das reine Tropylium-Kation in ähnlicher Weise schon lange bekannt. So konnten *Reingold* et al. bereits 1979 zeigen, dass Tropyliumtetrafluorborat in Acetonitril unter Anwesenheit von Natriumcarbonat zu Tropon und Cycloheptatrien umgesetzt wird^[128].



Schema 4.19: Umsetzung von Tropyliumtetrafluoroborat mit Natriumcarbonat zu Tropon und Cycloheptatrien nach Reingold et al.^[129].

In späteren Veröffentlichungen zeigte sich, dass nicht unbedingt die Anwesenheit von Carbonat, sondern die von Wasser, welches zunächst nur unbeabsichtigt über das Lösungsmittel eingeschleppt wurde, essentiell ist. Natriumcarbonat fungiert dann als Reaktionsbeschleuniger indem es Protonen abfängt und vor allem verbrauchtes Wasser in der Reaktionsmischung ersetzt^[129,130]. Mit Silber(I)oxid ist eine solche Art von Reaktion jedoch bisher unbekannt. Vom reinen Tropylium-Kation ist bekannt, dass es in Wasser unter Anwesenheit von Ag₂O zu Benzaldehyd oxidiert wird^[215], was aber in diesem Fall definitiv nicht passiert. Ob jedoch im verwendeten Lösungsmittel vorhandene Spuren an Wasser für die Reaktion verantwortlich sind ist genauso fragwürdig wie ungeklärt. Auffällig ist, dass es bei der Umsetzung von **C.1^H** mit Kaliumcarbonat oder Cäsiumcarbonat in trockenem THF nachweislich nicht zur Bildung von **C.3^H** und **C.2^H** kommt, sondern zur Zersetzung des Moleküls nach vermeintlicher Deprotonierung. Interessant wäre an dieser Stelle das Experiment unter Anwesenheit von Wasser zu wiederholen, um festzustellen ob es dann wie bei der Umsetzung mit Silber(I)oxid auch zur Bildung der Monokationen **C.3^H** und **C.2^H** kommt. Nichtsdestotrotz konnten im ¹H-NMR die Verbindungen **C.3^H** und **C.2^H** zweifelsfrei über den Vergleich mit den Ergebnissen aus den Experimenten 7.4.4 und 7.4.30 identifiziert werden. Die Reaktion ist somit die einzige aus den Versuchen das kationische NHC **C.1** zu erzeugen, die eindeutige Reaktionsprodukte lieferte.

Der einzige Anhaltspunkt für eine erfolgreiche Erzeugung des Carbens **C.1** zeigte sich beim Versuch der Deprotonierung von **C.1^H** mit Cäsiumcarbonat als Base.

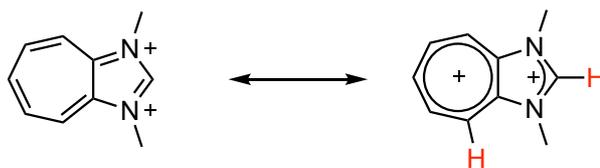


Schema 4.20: Vermutlich teilweise erfolgreiche Deprotonierung des Dikations **C.1^H** mit Cäsiumcarbonat und Abfang mit elementarem Schwefel.

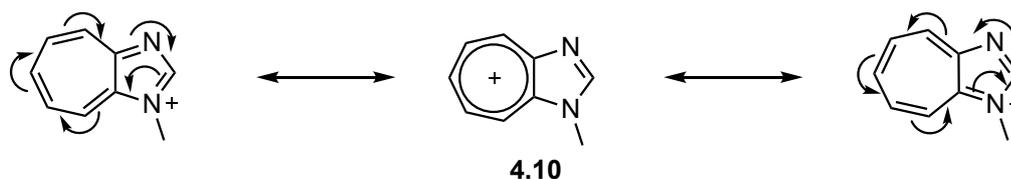
4. Ergebnisse und Diskussion

Cäsiumcarbonat zeigt im Vergleich zu anderen Alkalicarbonaten eine deutlich bessere Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln, weshalb damit bereits in anderen Arbeiten gute Erfahrung bei der Deprotonierung von empfindlichen dikationischen Vorläufern gemacht wurden^[24]. Der Abfang des erzeugten Carbens erfolgte auch in diesem Falle mit elementarem Schwefel. Im ESI-Massenspektrum konnte in diesem Fall ein Molpeak mit der passenden Masse von $m/z = 191$ ausgemacht werden. Im Protonen NMR-Spektrum konnten jedoch auch in diesem Fall keine Hinweise auf eine erfolgreiche Bildung des Thioharnstoffes gefunden werden. Eine Isolierung des vermeintlichen Produktes war nicht erfolgreich.

Letztlich konnte die Existenz des kationischen Carbens **C.1** nicht durch die Isolierung eines entsprechenden Abfangproduktes nachgewiesen werden. Zweifellos geht der Vorläufer mit der Base eine Reaktion ein, jedoch konnte mit Ausnahme der Reaktion mit Silber(I)oxid, in keinem anderen Falle geklärt werden, welche Reaktion abläuft. So bleibt das kationische Carben **C.1** durch Deprotonierung eines dikationischen Carbenvorläufers unzugänglich. Warum der Versuch der Deprotonierung von **C.1^H** nicht zur Bildung des entsprechenden Carbens führt, sondern stets zur Zersetzung des Moleküls, konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht geklärt werden. Vermutlich wird das Dikation von der Base nicht nur in C2 Position deprotoniert, sondern ebenso wahrscheinlich im Tropylium-Rückgrat. Zwar zeigt das Formamidiniumproton im ¹H-NMR Spektrum das am weitesten ins tiefe Feld verschobene Signal und ist vermutlich somit am acidesten, dennoch scheinen die Tropyliumprotonen durch die delokalisierte positive Ladung ähnlich sauer zu sein, sodass das Rückgrat selbst zur Deprotonierung neigt. Deutlich wird das beim Blick auf die mesomeren Grenzstrukturen des Dikations. In der linken Grenzstruktur (**Schema 4.21**) sind beide positiven Ladungen auf den beiden Stickstoffen des Imidazols lokalisiert. Anhand dieser Struktur würde man eine erfolgreiche Deprotonierung des Imidazols erwarten, was zum entsprechenden kationischen Carben führt. Beim Blick auf den mesomeren Zustand (rechts) wird deutlich, dass sich eine positive Ladung in Form des Tropylium-Ions über das gesamte Rückgrat verteilt und eine positive Ladung über das Formamidiniumfragment verteilt im Heterocyclus liegt. Anhand dieser Darstellung ist nachvollziehbar warum eine Deprotonierung sowohl im Rückgrat als auch in C2-Position denkbar ist.



Schema 4.21: Mesomerie des dikationischen Carbenvorläufers **C.1^H**. Exemplarisch sind Stellen einer möglichen Deprotonierung rot markiert.



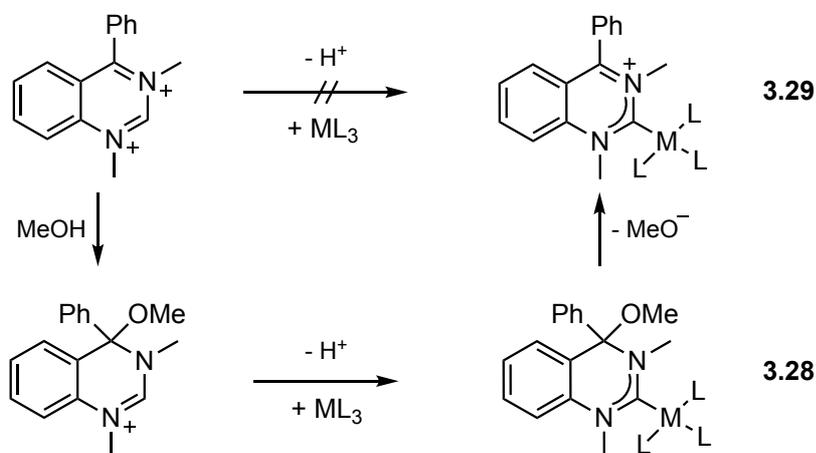
Schema 4.22: Mesomerie der monokationischen Verbindung **4.10**.

Unterstützt wird diese Vermutung durch die Beobachtung, dass die Deprotonierung der mono-kationischen Verbindung **4.10**, welche auch im Rahmen dieser Arbeit untersucht wurde, nicht wie erwartet das neutrale NHC liefert, sondern auch zur Zersetzung führt. Im Fall von **4.10** kann die positive Ladung auch in zwei denkbaren Grenzstrukturen jeweils auf den Stickstoffen des Heterocyclus lokalisiert werden, ebenso aber auf das gesamte Siebenringrückgrat verteilt werden. Die mögliche Delokalisierung der positiven Ladung über das Rückgrat des Carbenvorläufers führt also dazu, dass die Protonen im Rückgrat durch den starken Elektronenmangel ähnlich sauer werden wie das Formamidiniumproton, das durch die Base entfernt werden soll.

Zusätzlich besteht die Vermutung, dass es trotz des Einsatzes von sterisch anspruchsvollen Basen (wie den o.g.), aufgrund der hohen Ladungsdichte, zu einem nucleophile Angriff in 4- oder 6-Position am Tropyliumrückgrat kommen kann.

4.1.3.2 Synthese durch postsynthetische Erzeugung des Tropyliumrückgrates

Nach den erfolglosen Versuchen das kationische Carben **C.1** durch Deprotonierung eines dikationischen Vorläufers zu erhalten, wurde im Folgenden eine neue Strategie verfolgt. Dabei sollte die Erzeugung des Tropyliumions im Rückgrat des Carbens erst postsynthetisch erfolgen. *Michaela Wahl, Sebastian Schwengers* und *Peter Brüggemann* machten damit im Rahmen ihrer Arbeiten, während des Versuchs ein kationisches Carben auf Basis von 4-Phenylchinazolin zu erzeugen, sehr gute Erfahrungen ^[24]. Auch in diesem Falle konnte das gewünschte kationische Chinazolinium NHC nicht durch Deprotonierung des entsprechenden dikationischen Vorläufers erzeugt werden (**Schema 4.23**). In fast allen Fällen kam es nach der Deprotonierung zur Zersetzung des vermeintlich entstandenen Carbens. Die hohe Elektrophilie des Dikations konnte insofern ausgenutzt werden, als dass dieses mit Methanol zum entsprechenden monokationischen Methoxyderivat reagiert. Aus diesem Vorläufer ließ sich der neutrale NHC-Komplex **3.28** bilden. Die Methoxygruppe konnte dann im Anschluss durch Zugabe von Trifluormethansulfonsäure oder Trimethylsilylchlorid aus dem Molekül eliminiert werden und somit das zuvor gewünschte kationische NHC **3.27** als Ligand im Metallkomplex **3.29** erhalten werden (3.1.2).



Schema 4.23: Erzeugung des kationischen Chinazolinium-Carbens **3.27** durch postsynthetische Eliminierung von Methanolat.

Zwar konnte das kationische Carben nicht *in situ* erzeugt werden, da aber nicht der Anspruch darin bestand das NHC in freier Form zu isolieren, sondern seine elektronischen Eigenschaften anhand seiner Abfangprodukte zu untersuchen, ist das Ergebnis absolut gleichwertig. Auf diese elegante Art und Weise konnte der Umgang mit dem empfindlichen freien kationischen Carben vermieden und die positive Ladung erst postsynthetisch erzeugt

werden, wenn der Carbenkohlenstoff bereits abreagiert ist. Die entsprechende Methode muss natürlich mit dem jeweiligen NHC-Metallkomplex kompatibel sein.

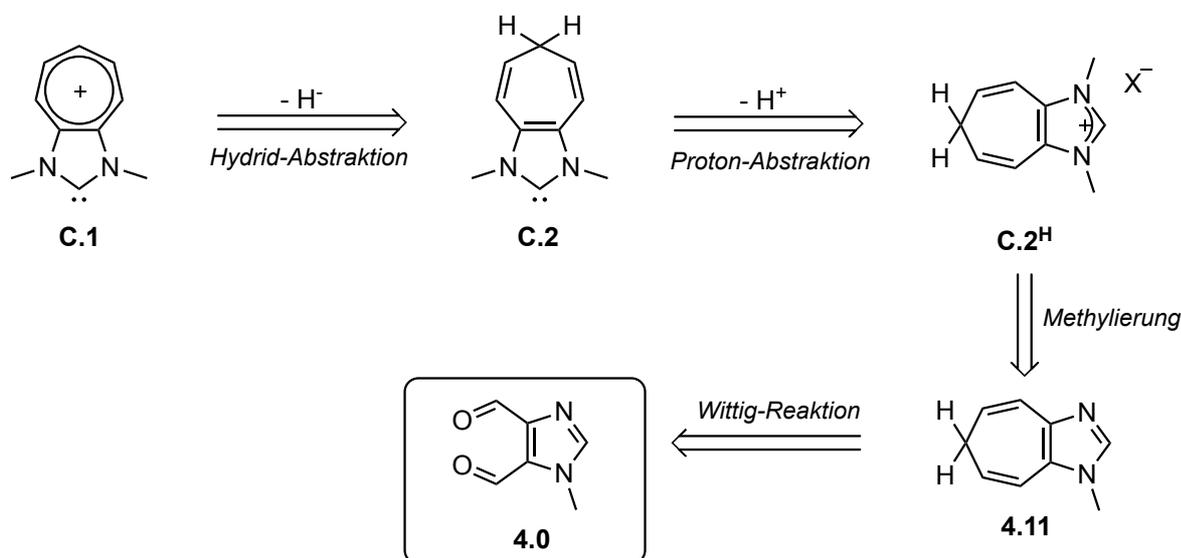
Für eine entsprechende postsynthetische Erzeugung des Tropyliumions im Rückgrat, zur Bildung des Carbens **C.1**, musste eine analoge Strategie entwickelt werden. In den vorangegangenen Versuchen erfolgte die Erzeugung des Tropyliumions quasi durch die Quarternisierung beider Stickstoffatome des Diazaazulen-Grundgerüsts. Die positive Ladung, die dabei auf den Stickstoffatomen entsteht, steht in direkter Konjugation mit dem siebengliedrigen Ring, wobei formal die positive Ladung auf das gesamte Rückgrat verteilt ist. Ließe sich das Monokation **4.10**, welches durch einfache Alkylierung von Diazaazulen erhalten werden konnte, zum analogen neutralen Carben umsetzen, wäre eine postsynthetische Quarternisierung des zweiten Stickstoffs eine mögliche Herangehensweise. Wie bereits erwähnt, ist die *in situ* Erzeugung des neutralen Carbens aus dem Imidazoliumsalz **4.10**, vermutlich aus den gleichen Gründen wie auch bei **C.1^H**, nicht möglich.

Tropyliumionen lassen sich klassischer Weise auch aus Tropilidenderivaten erzeugen. Die älteste Methode ist hierbei die Oxidation von Tropilidenen mit PCl_5 in Kohlenstofftetrachlorid und anschließender Umsetzung mit Tetrafluorborsäure^[121,216]. Daneben stellt die Oxidation von Cycloheptatrienen mit Ammoniumnitrat und Trifluoressigsäureanhydrid eine weitere Methode dar^[120]. Die am weitesten verbreitete Methode ist die des Hydridaustauschs von Tropilidenen mit Hydridakzeptoren wie Triphenylcarbenium-^[125] oder O-Methyldibenzofuranium-Salzen^[217]. Diese Methode basiert auf der deutlich höheren Stabilität des Tropyliumions aufgrund dessen Aromatizität^[119] im Vergleich zu den exemplarisch genannten Hydridakzeptoren. So bestimmt die Stabilität des Kations die Richtung der Hydridwanderung. Mit beiden genannten Reagenzien lässt sich so das Tropyliumkation aus Cycloheptatrien erzeugen. Das Tritylkation wiederum lässt sich mit O-Methyldibenzofuraniumkation aus Triphenylmethan erzeugen^[217], da es zwar weniger stabilisiert ist als Tropylium, aber deutlich mehr Stabilisierung erfährt als das modifizierte *Meerwein*-Reagenz. Die Erzeugung des Tropyliumions durch Hydridtransfer stellt insofern die Methode der Wahl dar, als dass die Reaktion unter deutlich mildereren Bedingungen abläuft als die anderen genannten Beispiele und dass sie sich bereits in anderen publizierten Arbeiten als kompatibel zu koordinierten Übergangsmetallen gezeigt hat^[218].

Die retrosynthetische Addition eines Hydrids an das gewünschte kationische Carben **C.1** führt zum neutralen Tropiliden-anellierten Carben **C.2**, welches damit das neue Zielmolekül

4. Ergebnisse und Diskussion

darstellt. Die Erzeugung von **C.2** erfordert einen kationischen Vorläufer. Durch formale Addition eines Protons an das Carben kommt man zum entsprechenden Cycloheptatrien-anellierten Imidazoliumsalz **C.2^H**, welches durch Methylierung des neutralen Dihydro-cycloheptaimidazols **4.11** zugänglich sein sollte.

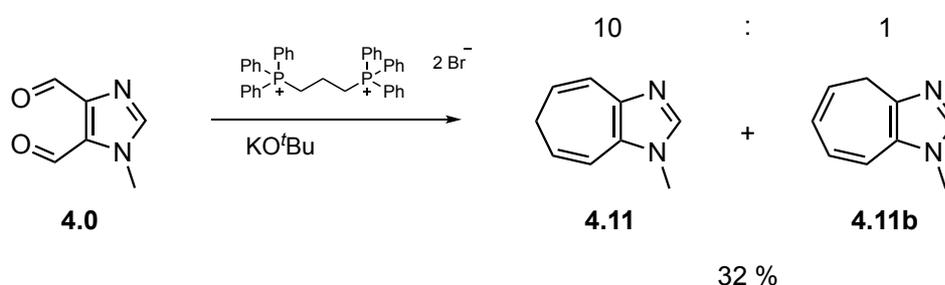


Schema 4.24: Retrosynthetische Überlegung für einen geeigneten NHC-Vorläufer zur Synthese des kationischen Carbens **C.1**.

Die Synthese der bisher in der Literatur nicht beschriebenen Verbindung **4.11** sollte dabei ausgehend vom funktionalisierten Imidazol **4.0** erfolgen. Zwar konnte die Verbindung **C.2^H** auch bei der Umsetzung von **C.1^H** mit Ag_2O nachgewiesen werden, jedoch ist die Abtrennung vom ebenfalls im gleichen Maße entstehenden kationischen Cycloheptatrienon anellierten Imidazoliumsalz **C.3^H** schlicht nicht möglich. Eine präparative Darstellung auf diesem Wege kam demnach nicht in Frage. Der Dialdehyd **4.0** hingegen bietet die optimale Funktionalität, um die beiden Doppelbindungen des Tropilidens mittels *Wittig*-Reaktion im Rückgrat des Imidazols zu erzeugen. Auf die gleiche Weise konnte bereits *Georg Wittig* selbst im Jahr 1958 Benzocycloheptatrien ausgehend von *o*-Phthalaldehyd darstellen^[219].

Das passende Phosphoran konnte durch Reaktion von 1,3-Propandiylobis(triphenylphosphonium)dibromid, welches zuvor nach einer Vorschrift von *Friedrich* und *Henning*^[220] aus 1,3-Dibrompropan und Triphenylphosphin hergestellt wurde, mit 2 Äquivalenten Kalium-*tert*-butanolat als Base bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ erzeugt werden. Die Reaktion mit **4.0** lieferte nach Abtrennung des entstandenen Kaliumbromids und einer Säulenchromatographie an Kieselgel im Anschluss das gewünschte anellierte Imidazol **4.11** in einer Ausbeute von 32 %

als hellgelben Feststoff. Die Abtrennung des während der Reaktion entstandenen TPPO zeigte sich dabei als problemlos. Die Verbindung **4.11** wurde im Anschluss vollständig charakterisiert.

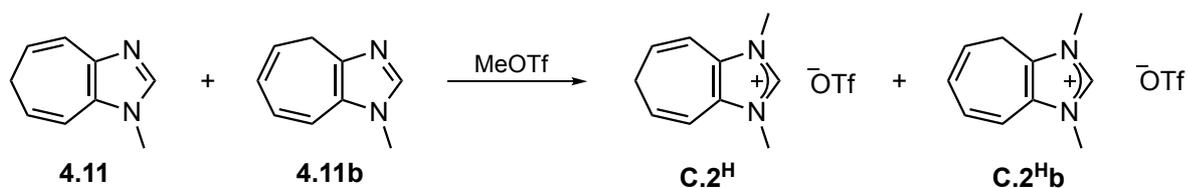


Schema 4.25: Synthese des Cycloheptatrien anellierten Imidazols **4.11** durch doppelte Wittig-Reaktion des Imidazols **4.0** mit 1,3-Propan-diylbis(triphenylphosphonium)dibromid.

Das Strukturisomer **4.11b**, in dem die Methylengruppe in 4-Position des Moleküls liegt, zeigt sich in der Reaktion als Nebenprodukt und konnte mittels NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden. Der Anteil an **4.11b** wurde aus dem Integralverhältnis der Methylgruppen im ^1H -NMR bestimmt und beträgt maximal 9 %. Die Bildung eines Diens analog zu **4.11b** in einer bis-Wittig Reaktion wurde bereits von Wittig et al. beobachtet und beinhaltet vermutlich eine basenkatalysierte Umlagerung der Doppelbindung nach der Bildung des mono-Kondensationsproduktes^[219]. Eine Abtrennung mittels Säulenchromatographie war unter den verwendeten Bedingungen nicht möglich, da beide Verbindungen sehr ähnliche R_f -Werte aufweisen. Die Anwesenheit geringer Mengen an **4.11b** wurde im Folgenden als unproblematisch gesehen, da letztlich nach dem geplanten Hydridtransfer aus beiden Isomeren das gleiche Tropylium-Rückgrat erzeugt werden kann. Interessanterweise zeigt das Isomer **4.11b**, ganz im Gegensatz zu **4.11**, unter UV-Licht eine ausgeprägte Fluoreszenz, die sich während der säulenchromatographischen Aufreinigung als äußerst nützlich erweist.

Eine anschließende Methylierung des Cycloheptaimidazols **4.11** mit Methyltriflat in Methylenechlorid bei Raumtemperatur lieferte das Imidazoliumsalz **C.2^H** als farblosen Feststoff mit bis zu 74 % Ausbeute. Das Isomer **4.11b** wurde während der Reaktion gleichermaßen alkyliert und zeigte sich im gleichen Verhältnis wie eingesetzt auch in der Produktmischung. Auf dieser Stufe konnte das Isomer allerdings durch wiederholtes Umfällen mit Diethylether aus einer Acetonitrillösung entfernt werden.

4. Ergebnisse und Diskussion



Schema 4.26: Alkylierung der Dihydrocycloheptaimidazole **4.11** und **4.11b** mit Methyltriflat zu den Imidazoliumsalzen **C.2^H** und **C.2^{Hb}**.

Die beiden chemisch äquivalenten Methylgruppen von **C.2^H** erzeugen im ¹H-NMR durch die Kopplung zum C2-Proton ein Dublett bei 3.82 ppm mit einer Kopplungskonstante von 0.7 Hz. Das Signal des Formamidiniumprotons ist am weitesten zu tiefem Feld verschoben und zeigt sich als Singulett mit einer chemischen Verschiebung von 8.51 ppm. Die zwei olefinischen Protonenpaare der Doppelbindung erzeugen jeweils ein Dublett vom Triplet mit einer ⁴J-Kopplung von H3 zu H5 von 0.6 Hz und einer ³J-Kopplung von H4 zu H5 von 6.9 Hz. Die vicinale *cis*-Kopplung zwischen H3 und H4 beträgt 9.7 Hz. Das Signal der Methylenprotonen zeigt sich bei einer chemischen Verschiebung von 2.53 ppm erwartungsgemäß als Triplet vom Triplet durch die Kopplung zu ³J zu H4 und die ⁴J zu H3 mit den passenden Kopplungskonstanten von 6.9 Hz und 0.6 Hz.

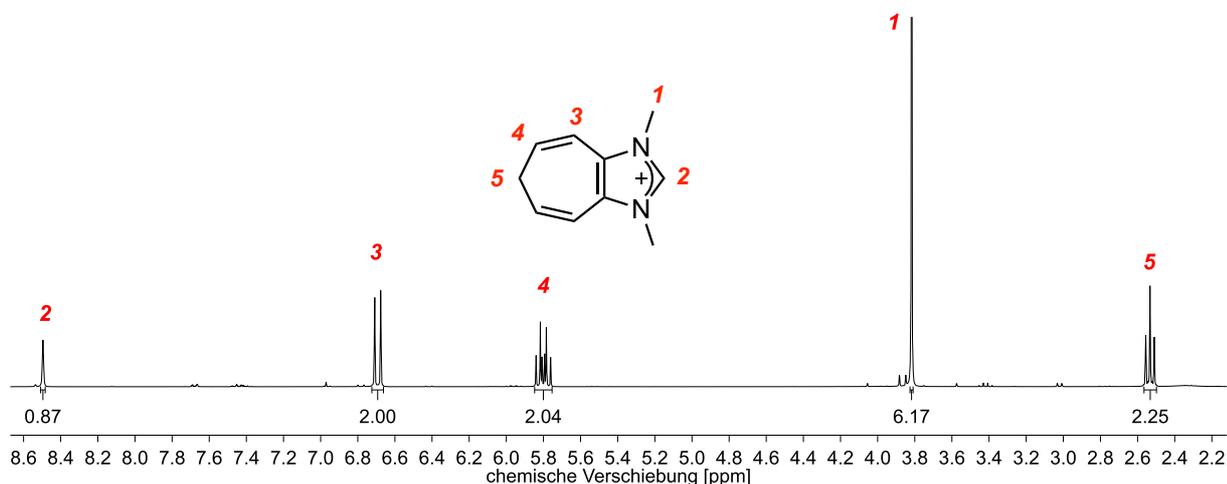


Abbildung 4.10: ¹H-NMR Spektrum und Lokantensatz des kationischen Vorläufers **C.2^H**. Aufnahme bei $T = 298\text{ K}$, in CD_3CN , 300 MHz.

Mit der sterisch anspruchsvollen Base Kalium-*tert*-butanolat wurde das Imidazoliumsalz **C.2^H** bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ erfolgreich deprotoniert und konnte in Anwesenheit von $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ reproduzierbar zum entsprechenden NHC-Rhodium-Komplex **4.13** umgesetzt werden. Dieser konnte nach einer Reinigung durch Umkristallisation als gelber Feststoff isoliert und

vollständig charakterisiert werden. Somit konnte die *in situ* Erzeugung des Carbens **C.2** nachgewiesen werden. In Gegenwart von elementarem Selen reagiert **C.2** zum analogen Selenoharnstoff **4.12**, der in guten Ausbeuten von bis zu 87 % isoliert werden konnte.

Die erfolgreiche Koordination von **C.2** an das Rh(cod)Cl Fragment konnte mittels NMR-Spektroskopie bestätigt werden. Das ^1H -NMR-Spektrum von **4.13** zeigt zwei typische Multipletts bei 3.26 ppm und 4.99 ppm, welche von den vier olefinischen Protonen des cod-Liganden erzeugt werden. Durch die Koordination des quadratisch planaren Rhodiumatoms mit der cis-Anordnung des COD-Chelatliganden, kommt es zum Verlust der C_2 -Achse, wodurch die beiden Protonen des sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffs in 6-Position nicht länger chemisch äquivalent sind. Die eingeschränkte Drehbarkeit um die Carben-Metall-Bindung führt dazu, dass ein Proton auf der Seite des cod-Liganden und ein Proton auf der Seite des Chlorid-Liganden steht. Somit erzeugen die beiden Protonen zwei Signale, die jeweils durch die 3J Kopplung zu den Protonen H_b, mit einer Kopplungskonstante von 6.9 Hz, zum Triplet aufgespalten sind. Die beiden Signale unterscheiden sich kaum in ihrer chemischen Verschiebung und finden sich im Spektrum überlagert, im Bereich von 2.29 ppm bis 2.33 ppm. Die Signale der olefinischen Protonen des Tropilidenrückgrats finden sich im Vergleich zum kationischen NHC-Vorläufer **C.2**^H etwas weiter ins hohe Feld verschoben bei 5.27 ppm bzw. 6.37 ppm. Das ^{13}C -NMR-Spektrum liefert für den Carbenkohlenstoff ein Dublett bei einer chemischen Verschiebung von 185.1 ppm mit einer $^1J_{\text{C-Rh}}$ Kopplungskonstante von 51 Hz.

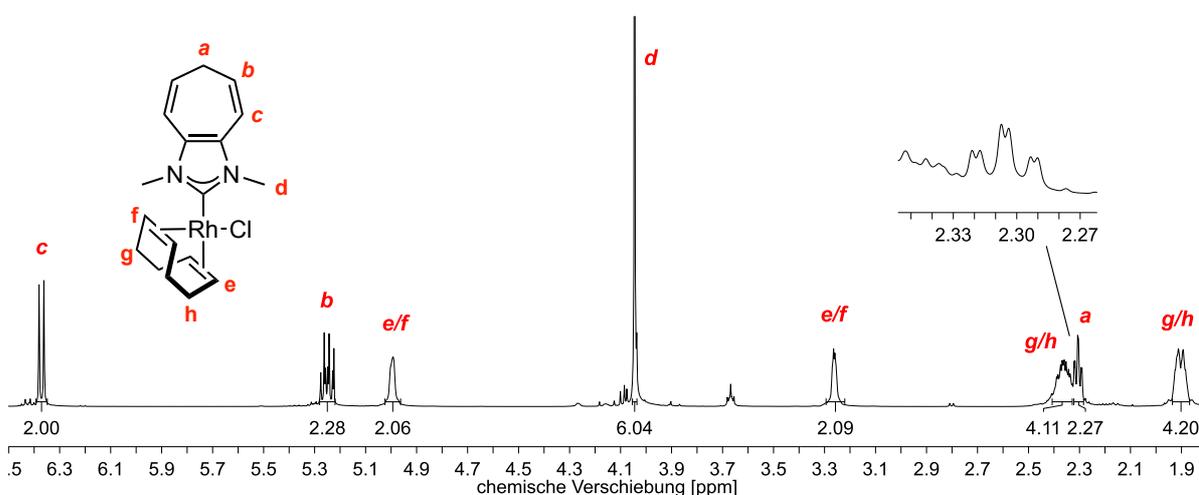


Abbildung 4.11: ^1H -NMR-Spektrum und Lokantensatz des neutralen NHC-Rhodium-Komplexes **4.13**.

Aufnahme bei $T = 304\text{ K}$, in CDCl_3 , 500 MHz.

Durch Einleiten von Kohlenmonoxid in eine Methylenchloridlösung von **4.13** konnte der COD-Ligand quantitativ gegen zwei Carbonylliganden ausgetauscht und somit der NHC-Rhodium-CO Komplex **4.14** dargestellt werden. Durch IR-spektroskopische Untersuchungen konnten aus den beiden Carbonylstreckschwingungsbanden (2001 cm^{-1} , 2082 cm^{-1}) ein TEP-Wert von 2053 cm^{-1} bestimmt werden. Das Gesamtdonorvermögen von **C.2** ist vergleichbar mit dem des Benzimidazol-2-ylidens **3.7** (TEP = 2053 cm^{-1})^[221]. Verglichen mit dem rein aliphatischen Cycloheptan-anellierten NHC **3.6** (TEP = 2046 cm^{-1})^[140] erhöht sich der *Tolman* Parameter durch die zwei olefinischen Bindungen im Rückgrat um 7 cm^{-1} . Hierbei handelt es sich um eine ähnliche Änderung im TEP-Wert wie vom Cyclohexan-anellierten NHC **3.5** (TEP = 2047 cm^{-1})^[51] zur entsprechend o.g. ungesättigten Variante **3.7**. Bei **C.2** handelt es sich im Vergleich zu **3.7** allerdings um eine alicyclische Verbindung. Das Carben **C.2** lässt sich somit, bezüglich seiner Gesamtdonorstärke, unter den Standard-NHCs einordnen.

Für die Bestimmung der π -Akzeptorfähigkeit des NHC-Liganden **C.2** wurde ein ^{77}Se -NMR-Spektrum des dargestellten Selenoharnstoffs **4.12** aufgenommen. Das Spektrum liefert für den Selenkern ein scharfes Singulett mit einer chemischen Verschiebung von 20.5 ppm. Das Carben **C.2** verfügt demnach erwartungsgemäß über eine π -Akzeptorstärke, die mit der von IMes ($\delta\ ^{77}\text{Se} = 35\text{ ppm}$)^[82] vergleichbar ist. Das Rückgrat übt in diesem Falle kaum einen Einfluss auf die Akzeptorfähigkeit des Carbenkohlenstoffs im Imidazol-2-yliden aus. Es handelt sich bei diesem NHC-Liganden also um einen mittelmäßigen σ -Donor, der kaum ein π -Akzeptorvermögen aufweist.

Durch langsames Verdampfen einer verdünnten Chloroformlösung des Selenoharnstoffs **4.12** konnten geeignete Einkristalle für die Röntgenstrukturbestimmung erhalten werden. Die in **Abbildung 4.12** dargestellte Molekülstruktur bestätigt die erfolgreiche Koordination des Selens an den Carbenkohlenstoff des *in situ* erzeugten Carbens **C.2**. Gleichzeitig beweist die Struktur die angenommene Konstitution der Verbindung. Das Cycloheptatrien-Rückgrat von **4.12** zeigt sich erwartungsgemäß als nicht planar, sondern stark gewinkelt. Der Siebenring nimmt dabei eine nicht-ebene Bootkonformation ein. Der Interplanarwinkel zwischen den berechneten Ebenen C6/C7/C8 und C5/C6/C8/C9 beträgt hierbei 53.2° (α), der zwischen C4/C5/C9/C10 und C5/C6/C8/C9 beträgt 26.3° (β) (**Abbildung 4.13**). Beide liegen damit in der gleichen Größenordnung wie bei anderen strukturell untersuchten Cycloheptatrien-derivaten^[222-225]. Fest steht, dass es durch die Imidazol-Anellierung nicht zu einer partiellen Planarisierung kommt, wie es im Cycloheptatrien-molybdän-tricarbonyl-Komplex der Fall ist, in dem die Kohlenstoffatome des Trien-Teils in einer Ebene liegen ($\beta = 0\pm 2^\circ$) und nur die Methylen-Gruppe heraussteht ($\alpha = 47\pm 2^\circ$)^[226].

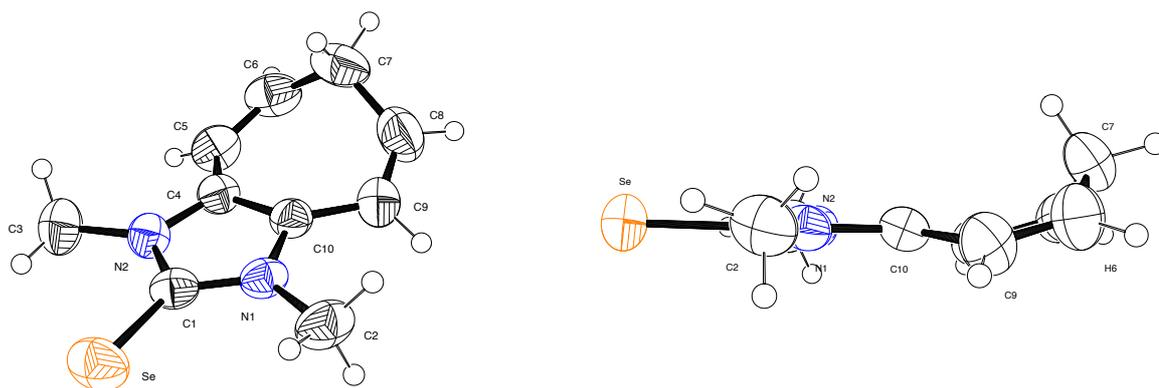


Abbildung 4.12: Molekülstruktur des Selenoharnstoffs **4.12** im Festkörper. Schwingungsellipsoide für 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

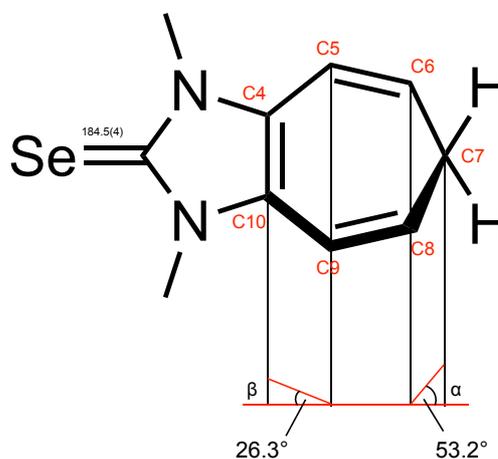
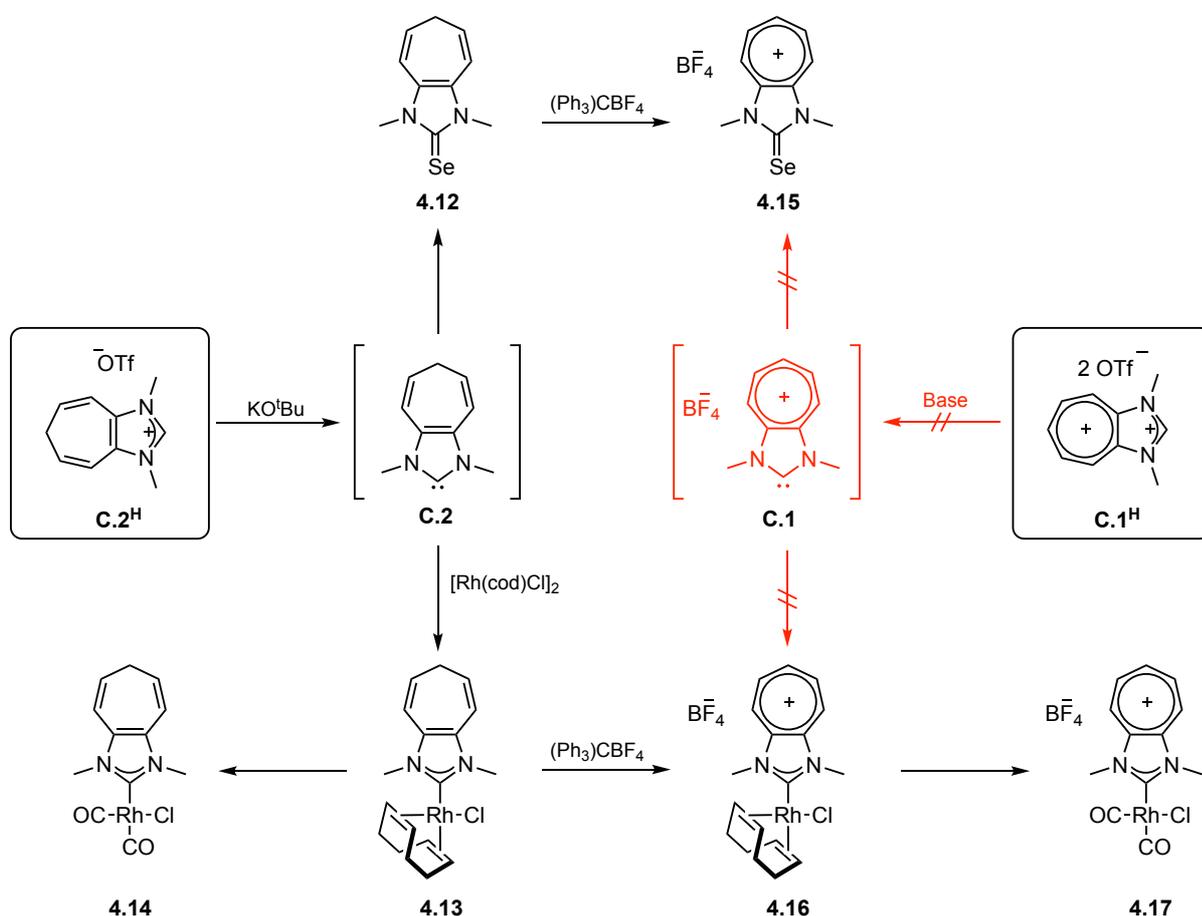


Abbildung 4.13: Out-of-plane-Winkel des Cycloheptatrien-Rückgrats von **4.12**.

Der nächste Schritt bestand in der Postfunktionalisierung des Carbens **C.2** als Ligand im Rhodiumkomplex **4.13**. Hierbei wurde mittels Hydridabstraktion aus dem Cycloheptatrien-Rückgrat des Carbens **C.2** das Tropyliumion und somit das kationische Carben **C.1** erzeugt. Dazu wurde **4.13** in Methylenchlorid vorgelegt und bei Raumtemperatur langsam mit einer Lösung von Triphenylmethyltetrafluoroborat in Methylenchlorid versetzt. Während der Zugabe färbte sich die anfangs gelbe Reaktionslösung zunehmend intensiv rot. Solche intensiven Färbungen sind recht typisch Indizien für die Bildung von Tropyliumionen^[218]. Bei Raumtemperatur läuft die Reaktion rasch ab. Nach 30 min Reaktionszeit konnte im ¹H-NMR kein unumgesetzter Rhodiumkomplex **4.13** mehr ausgemacht werden. Während des Hydridtransfers muss auf die absolute Abwesenheit von Wasser geachtet werden. Selbst kleinste Spuren von Wasser, bspw. im Lösungsmittel, führten in manchen Versuchen zur Hydrolyse des Trityltetrafluoroborats und damit zur Bildung von Tetrafluorborsäure. Diese ist

4. Ergebnisse und Diskussion

in der Lage den Carbenkohlenstoff des NHC-Liganden **C.2** zu protonieren und somit die Carben-Rhodium-Bindung zu spalten, was dazu führt, dass nach der Reaktion das entsprechende Imidazoliumsalz **C.2^H** erhalten wird. Eine Verunreinigung des Produktkomplexes **4.16** mit dem Imidazoliumsalz **C.2^H** ist dann nicht mehr rückgängig zu machen. Eine Trennung der beiden Salze zeigte sich als nicht erfolgreich. Durch eine sorgfältige Trocknung des verwendeten Lösungsmittels, sowie der Reaktanden und Apparaturen, lässt sich dieser Umstand jedoch problemlos vermeiden. Der Rhodiumkomplex **4.16** konnte anschließend durch Zugabe von Diethylether zur dunkelroten Reaktionslösung vollständig als Feststoff gefällt werden. Nach dem Abdekantieren der überstehenden Lösung und wiederholtem Waschen wurde **4.16** als oranger Feststoff isoliert.



Schema 4.27: Synthese und Reaktivität der Carbene **C.1** und **C.2**.

Die NMR-Spektroskopische Untersuchung bestätigt die erfolgreiche Umsetzung des NHC-Rhodium-Komplexes **4.13** zum kationischen Komplex **4.16** und somit die erfolgreiche Erzeugung des kationischen NHC-Liganden **C.1** aus dem NHC-Liganden **C.2** durch Entfernen eines Hydrids.

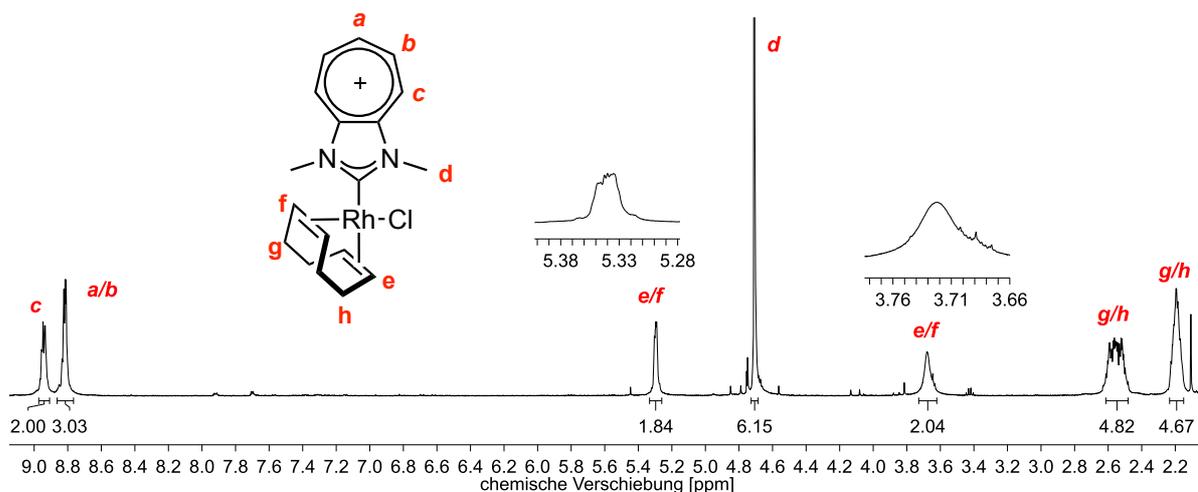


Abbildung 4.14: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum und Lokantensatz des kationischen NHC-Rhodium-Komplexes **4.16**. Aufnahme bei $T = 304\text{ K}$, in CD_3CN , 500 MHz.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum beweist die angenommene C_s -Molekülsymmetrie des Komplexes, wodurch die beiden Methylgruppen weiterhin ein Signal liefern. Alle Protonensignale, einschließlich die der COD-Protonen, erfahren eine deutliche Tieffeldverschiebung, was für eine erfolgreiche Erzeugung der positiven Ladung im Rückgrat spricht. Das Signal der N-Methylgruppen findet sich nun bei über 4.7 ppm im Spektrum wieder. Das Triplet der Methylengruppe der Ausgangsverbindung **4.13** im Rückgrat ist gänzlich verschwunden, dafür erzeugen die fünf Protonen des neu gebildeten Tropyliumions zwei Multipletts mit einem Integralverhältnis von 2:3 bei einer chemischen Verschiebung von 8.82 ppm und 8.94 ppm. Diese Signallage der Tropyliumprotonen ähnelt sehr der des dikationischen Vorläufers **C.1^H** und befindet sich im Bereich anderer anellierter Tropyliumderivate^[218]. Auffällig ist die Form des Signals bei 3.68 ppm, welches durch eines der beiden olefinischen Protonenpaare des COD-Liganden im Komplex erzeugt wird. Dieses ist für einen koordinierten COD-Liganden ungewöhnlich breit und lässt auf einen dynamischen Prozess bei Raumtemperatur schließen. Auch im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum der Verbindung **4.16** spiegelt sich dieses Verhalten wider. Das Signal der zu den genannten Protonen gebundenen Kohlenstoffkernen, bei einer chemischen Verschiebung von 73 ppm, ist ca. 250 Hz breit und geht fast im Rauschen des Spektrums unter. Durch zweidimensionale NMR-Spektroskopie (HSQC) kann eindeutig gezeigt werden, dass es sich um jenes Olefin handelt, welches auch im $^1\text{H-NMR}$ das breite Signal erzeugt. Ob es sich hierbei um die Doppelbindung handelt die trans zum Chlorid oder die trans zum NHC-Liganden steht und ob es sich bei dem beobachteten Verhalten um einen dynamischen Prozess in Lösung handelt, konnte letztlich nicht geklärt werden.

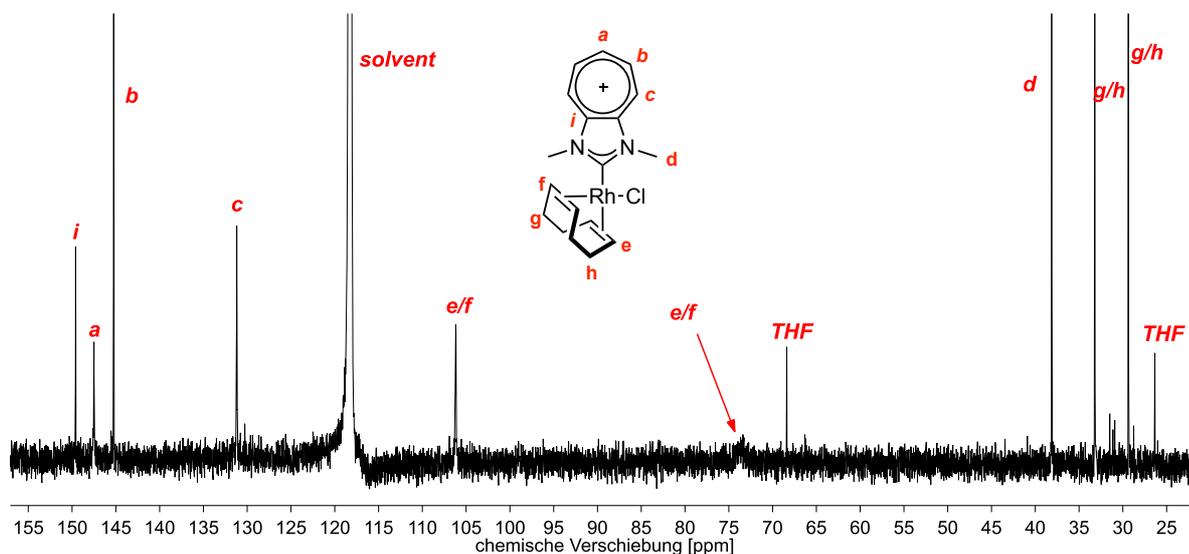


Abbildung 4.15: ^{13}C -NMR-Spektrum und Lokantensatz des kationischen NHC-Rhodium-Komplexes **4.16**. Aufnahme bei $T = 305\text{ K}$, in CD_3CN , 126 MHz.

Durch HSQC und $^{135}\text{-DEPT}$ Messungen gelang auch die Zuordnung aller weiteren Kohlenstoffkerne im ^{13}C -NMR-Spektrum. Die ^{13}C -NMR-Verschiebung des Carbenkohlenstoffs konnte bedauerlicherweise bisher nicht bestimmt werden, da das Signal in keinem aufgenommenen Spektrum zu sehen war. Dieser Umstand ist bereits häufig bei NHC-Metall-Komplexen beobachtet worden und lässt sich meist auch nicht durch das Sammeln weiterer Pulse oder eine Verlängerung der Relaxationszeit umgehen. Gute Erfahrungen machte kürzlich *Peter Brüggemann* im Rahmen seiner Masterarbeit ^[153], wo es ihm gelang aus HMBC Spektren die chemische Verschiebung der Carbenkohlenstoffe durch die ^3J -Kopplung zu den N-Methylprotonen zu bestimmen, auch dann wenn kein Signal im reinen ^{13}C -NMR-Spektrum sichtbar war. Zwar lässt sich auf diese Weise nicht die Kohlenstoff-Rhodium-Kopplungskonstante bestimmen, jedoch gibt allein die chemische Verschiebung des Carbenkohlenstoffs viele wichtige Informationen über die Eigenschaften des NHC-Liganden preis, die auch in diesem Falle sehr wünschenswert wären.

Durch langsames Verdampfen einer konzentrierten Acetonitrillösung von **4.16**, konnten für die Einkristallstrukturbestimmung geeignete Kristalle erhalten werden. Die Lösung des Röntgenbeugungsexperimentes ist in **Abbildung 4.16** und **Abbildung 4.17** dargestellt und bestätigt die angenommene Konstitution der Verbindung.

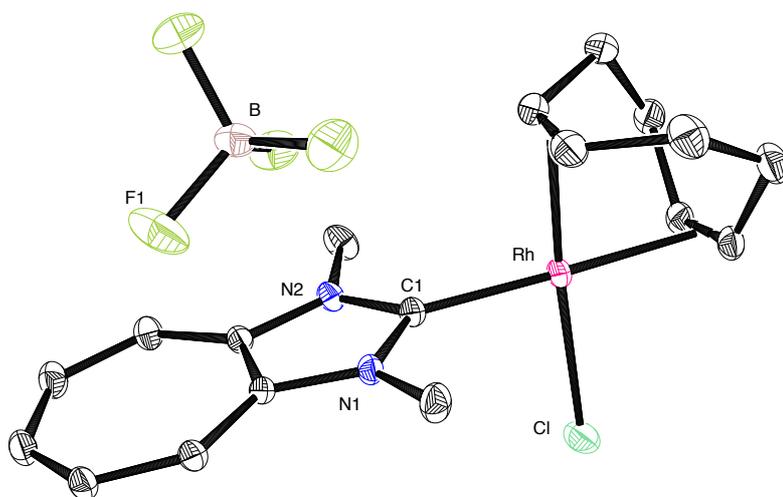


Abbildung 4.16: Molekülstruktur des Rhodiumkomplexes **4.16** im Festkörper. Schwingungsellipsoide für 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Protonen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

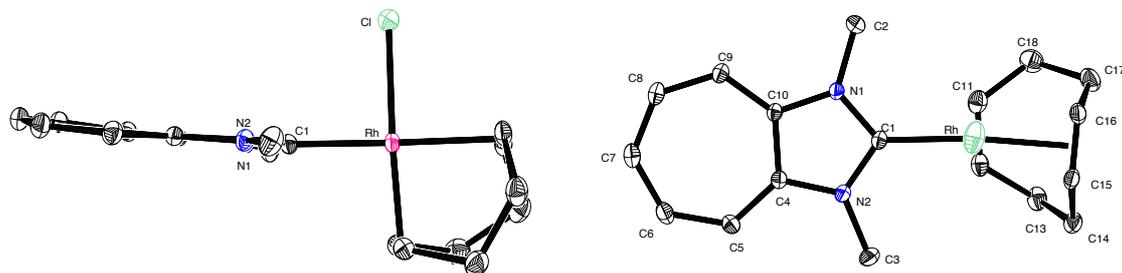


Abbildung 4.17: Molekülstruktur des Rhodiumkomplexes **4.16** im Festkörper. Schwingungsellipsoide für 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Protonen und Gegenionen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

Tabelle 2: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°] des Rhodiumkomplexes **4.16**.

C1-Rh	198.08(7)	N1-C1-N2	105.04(6)
C1-N1	136.96(10)	C1-Rh-Cl	89.26(2)
C1-N2	136.52(10)	C4-C5-C6	126.38(8)
C4-C10	142.72(11)	C6-C7-C8	129.88(8)

Die Molekülstruktur beweist die quadratisch-planare Anordnung der Liganden um das Rhodiumatom mit dem zu den Koordinationsebenen orthogonal stehenden Carben **C.1**. Das erzeugte kationische Tropyliumrückgrat zeigt sich erwartungsgemäß als nahezu perfekt planar. Die positive Ladung des NHC-Liganden wird durch ein Tetrafluoroboratanion ausgeglichen, das sich im Festkörper in einem Abstand von 3.5 Å leicht versetzt über dem Imidazolheterocyclus positioniert. Komplexe des Typs [(NHC)Rh(cod)Cl] weisen typischerweise Carben-Rhodium-Bindungsängen von 200 pm bis 205 pm auf ^[83,98,227,228]. Eine kurze Carben-Rhodium-Bindung deutet dabei auf ein ausgeprägtes π -Rückbindungsvermögen des NHCs bzw. auf ein elektronenarmes Carbenzentrum hin^[83]. Außergewöhnlich elektronenarme Carbene können dabei deutlich kürzere Carben-Rhodium Bindungen, auch unter 200 pm aufweisen. Beispiele hierfür sind das Oxalamid-basierte 5DAC **2.17** (C-Rh: 194.2(3) pm)^[85,86], mit der kürzesten publizierten NHC-Rhodium-Bindung, das Nitro-Triazol-NHC **2.18** (C-Rh: 198.9(2) pm)^[84], sowie das kationische Benzimidazolyliden **2.19** (C-Rh: 199.8(10) pm)^[22]. Die Länge der Carbenkohlenstoff-Rhodium-Bindung in **4.16** beträgt 198.08(7) pm. Damit ist sie eine der kürzesten gemessenen NHC-Rhodium-Bindungen überhaupt, was für ein sehr elektronenarmes Carben mit einem ausgeprägten π -Rückbindungsvermögen spricht.

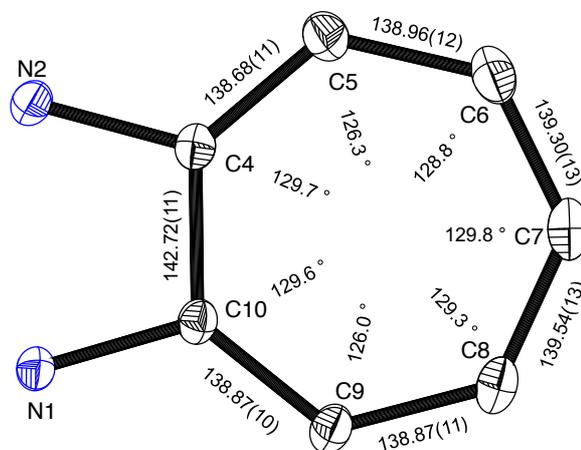


Abbildung 4.18: Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°] des Tropyliumrückgrats von **C.1** im Rhodiumkomplex **4.16**.

Der zudem erwartete schwache Donorcharakter des Carbens **C.1** zeigt sich in der Molekülstruktur an den stark unterschiedlichen Bindungslängen des COD-Liganden zum Rhodiumatom. Hier fällt auf, dass die Bindungen in trans-Position zum Chlorid (212.30(9) pm, 214.02(9) pm) im Mittel 8 pm kürzer ausfallen als die Bindungen in trans-Position zum NHC **C.1** (220.18(8) pm, 222.78(8) pm). Der Tropylium-Siebenring im Rückgrat von **C.1**

beschreibt einen nahezu perfekt regelmäßigen Siebenring. Die C-C-Bindungslängen innerhalb des Rings unterscheiden sich kaum voneinander und betragen im Mittel 139.0 pm, mit Ausnahme der Bindung C4-C10 (142.7 pm) an der die Anellierung an das Imidazolylieden erfolgt. Die C-C-C Bindungswinkel sind mit Ausnahme von C8-C9-C10 (126.0°) und C4-C5-C6 (126.3°) sehr ähnlich und unterscheiden sich jeweils kaum von denen im regelmäßigen Siebeneck (128.57°).

Zur Bestimmung des Gesamtdonorcharakters des NHCs **C.1** wurde der Rhodiumkomplex **4.16** durch Begasung mit Kohlenmonoxid in Dichlormethan in den entsprechenden Carbonylkomplex **4.17** überführt. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bestätigt den erfolgreichen Ligandenaustausch von Cyclooctadien gegen Kohlenmonoxid. Dort sind keine Signale mehr für koordiniertes COD auszumachen, stattdessen erkennt man die zwei typischen breiten Signale für freigesetztes, unkoordiniertes COD. Die zwei Signale der fünf Tropyliumprotonen zeigen sich weiterhin bei einer chemischen Verschiebung um 9 ppm mit dem auch in **4.16** beobachteten Integralverhältnis und Kopplungsmuster.

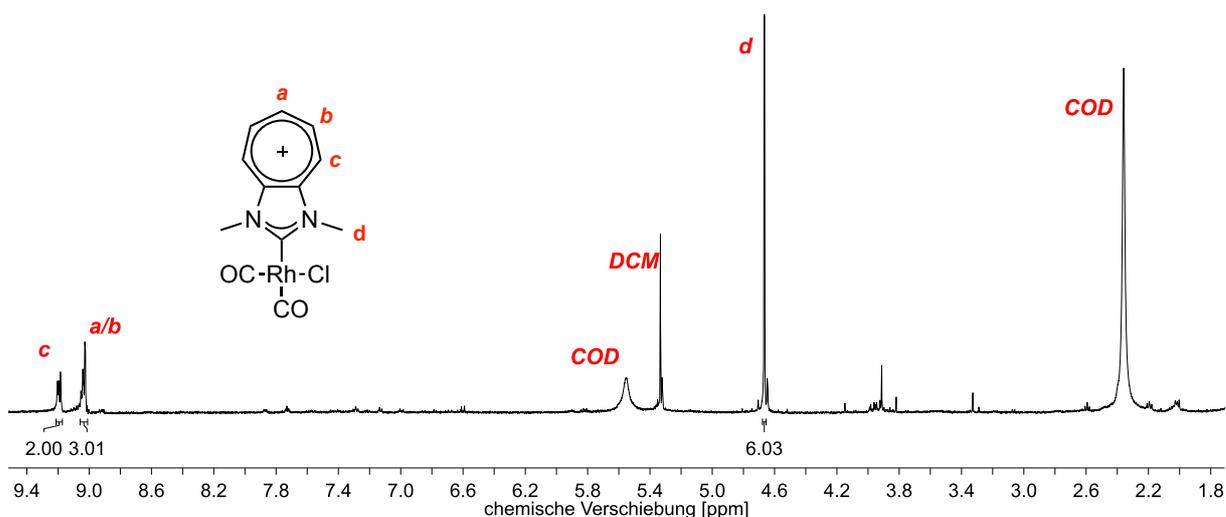


Abbildung 4.19: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum und Lokantensatz des kationischen Carbonylkomplexes **4.17**.

Aufnahme bei $T = 304\text{ K}$, in CD_2Cl_2 , 500 MHz.

Der Carbonylkomplex **4.17** zeigte sich als über Tage hinweg stabil. Selbst nach 5 Tagen in Lösung bei Raumtemperatur konnte keine nennenswerte Zersetzung im $^1\text{H-NMR}$ beobachtet werden. Der Versuch für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle zu erhalten war bis heute leider nicht erfolgreich. Im Hochvakuum lassen sich reversibel CO-Liganden von **4.17** entfernen, wobei unter Anwesenheit von COD vermutlich der Ausgangskomplex **4.16** entsteht. Ein erneutes Versetzen mit CO lieferte wieder den Carbonylkomplex **4.17**. Welche

Spezies unter Abwesenheit von Cyclooctadien im Hochvakuum entsteht konnte noch nicht geklärt werden und bedarf weiterer Untersuchungen.

Die IR-Spektroskopie liefert für die Carbonylstreckschwingungen von **4.17** zwei scharfe Banden bei 2025 cm^{-1} und 2100 cm^{-1} , die für den kationischen NHC-Liganden **C.1** umgerechnet einen TEP-Wert von 2070 cm^{-1} ergeben. Dieser Wert stellte einen der höchsten bis heute gemessenen TEP-Werte dar. Das kationische Carben **C.1** ist demnach noch elektronenärmer als bspw. das 4,5-Dicyanoimidazol-2-yliden **3.4** (TEP = 2064 cm^{-1})^[83] oder das 5DAC **2.17** (TEP = 2069 cm^{-1})^[85] und somit ein NHC-Ligand mit einem der geringsten Gesamtdonorvermögen unter den bekannten N-heterocyclischen Carbenen überhaupt.

Für die Quantifizierung des reinen π -Akzeptoranteils wurde der entsprechende kationische Selenoharnstoff **4.15** durch Hydridübertragung aus dem zuvor dargestellten neutralen Selenon **4.12** dargestellt. Dazu wurde **4.12** in trockenem Dichlormethan vorgelegt und mit einem Äquivalent einer Triphenylmethyltetrafluoroborat-Lösung versetzt. Unter den gleichen Reaktionsbedingungen wie bei der Erzeugung des kationischen Rhodiumkomplexes **4.16** konnte zunächst kein Umsatz erzielt werden. Nach 30 min Reaktionszeit bei Raumtemperatur wurde die eingesetzte neutrale Selenverbindung **4.12** unumgesetzt zurückerhalten. Erst bei einer Reaktionstemperatur von 60 °C über 12 h konnte die Verbindung **4.12** quantitativ in den kationischen Selenoharnstoff **4.15** überführt werden und als roter Feststoff isoliert werden. Wie der Unterschied im Reaktionsverhalten im Vergleich zum Rhodiumkomplex zu Stande kommt, konnte bis zum jetzigen Zeitpunkt nicht geklärt werden. In der Tat überraschte es, dass das Selen im Vergleich zum Rhodium im Komplex anscheinend einen so großen Einfluss auf das Austrittsverhalten des Hydrids hat.

Durch langsame Diffusion von *n*-Hexan in eine konzentrierte Acetonlösung von **4.15** wurden geeignete Einkristalle für die Röntgenstrukturbestimmung erhalten. Die Verbindung bildet, wie für Tropyliumderivate üblich, intensiv gefärbte Kristalle, welche im Fall von **4.15** tiefrot sind (**Abbildung 4.20**). Die Einkristallstrukturbestimmung lieferte die in **Abbildung 4.21** dargestellte Molekülstruktur und bestätigt die angenommene Konstitution der Verbindung. Die Struktur beweist die erfolgreiche Erzeugung des Tropyliumkations durch Hydridaustausch im Rückgrat des Imidazol-Selenoharnstoffs. Die positive Ladung wird durch ein Tetrafluoroboratanion ausgeglichen. Das Tropyliumrückgrat zeigt sich, wie auch im Falle des kationischen Rhodiumkomplexes **4.16**, als absolut planar und beschreibt auch in diesem Fall einen nahezu perfekten Siebenring. Dies äußert sich in nahezu exakt gleichen C-C-

Bindungslängen des Tropyliumions mit Ausnahme der verbrückenden Bindung C4-C10, die mit einer Länge von 143.1(6) pm im Schnitt 5 pm länger als die restlichen Bindungen ist.

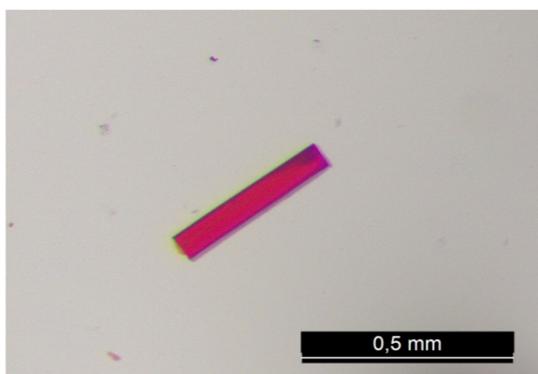


Abbildung 4.20: Lichtmikroskopische Aufnahme eines Einkristalls des kationischen Selenons **4.15**.

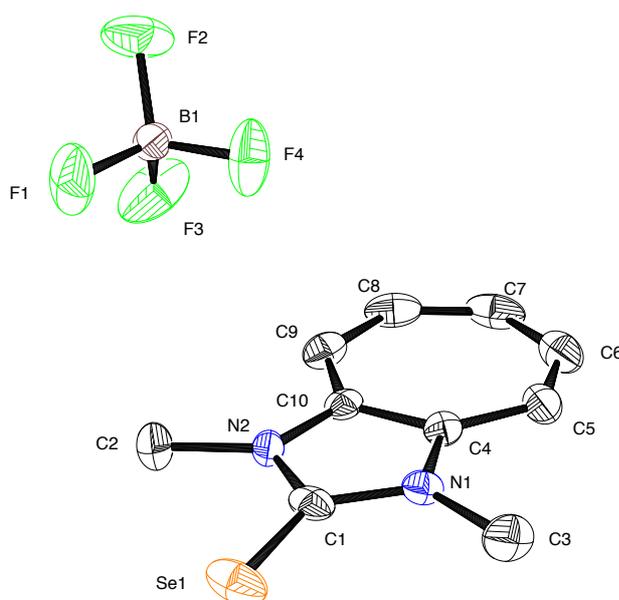


Abbildung 4.21: Molekülstruktur des Selenons **4.15** im Festkörper. Schwingungsellipsoide für 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Protonen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

Die Kohlenstoff-Selen Bindung in **4.15** ist mit einer Länge von 178.8(5) pm außergewöhnlich kurz für einen Imidazol-basierten Selenoharnstoff deren typische C-Se Bindungen im Bereich von 182 – 184 pm liegen^[229-231]. Die deutlich verkürzte Bindungslänge lässt einen erhöhten Doppelbindungscharakter erkennen, welcher auf ein stark erhöhtes π -Rückbindungsvermögen des Carbens **C.1** hinweist. Die Kohlenstoff-Selen-Bindungslänge ist dabei nur mit

4. Ergebnisse und Diskussion

dem Selenoharnstoff des Oxalamid-basierten Diamidocarbens **2.17** vergleichbar, welcher mit 178 pm einen ähnlichen Wert aufweist^[86]. Im direkten Vergleich beider Selenoharnstoffe wird die starke Änderung der Rückgratstruktur deutlich (**Abbildung 4.22**). Durch die Hydridabstraktion kommt es zur Aromatisierung, die eine Planarisierung des Siebenrings zur Folge hat. Zudem kommt es zur Angleichung der im neutralen Selenoharnstoff **4.12** deutlich unterschiedlichen C-C-Bindungsängen im Rückgrat von **4.15**. Durch den stark erhöhten Rückbindungscharakter verkürzt sich die Kohlenstoff-Selen-Bindung um ca. 6 pm, im Vergleich zum neutralen Selenoharnstoff **4.12**.

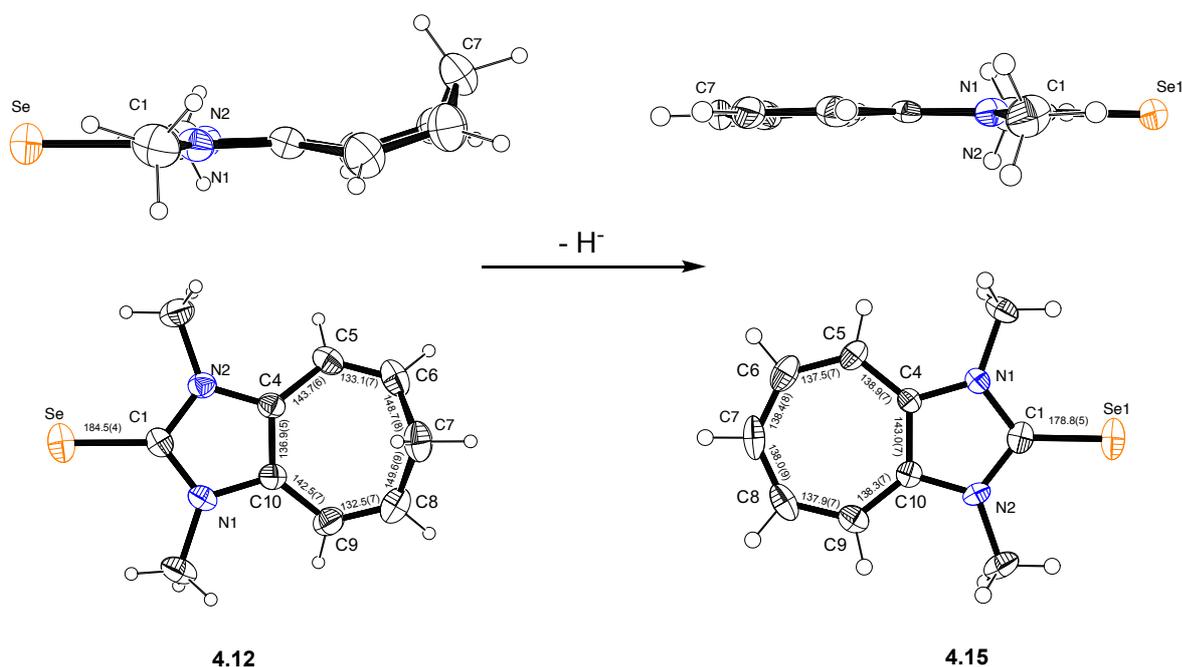


Abbildung 4.22: Auswirkung auf die Molekülstrukturen der Selenoharnstoffe **4.12** und **4.15** durch Hydridabstraktion. Bindungslängen in pm.

Das ^{77}Se -NMR-Spektrum liefert für **4.15** ein scharfes Singulett bei einer chemischen Verschiebung von 472 ppm. Eine erhöhte π -Acidität führt grundsätzlich zu einer stärkeren Entschirmung des Selenatoms, was wiederum zu einer Tieffeldverschiebung des ^{77}Se -Signals führt^[81]. Verglichen mit dem neutralen NHC **C.2** ($\delta^{77}\text{Se} = 20$ ppm) weist das kationische Carben **C.1** ein deutlich erhöhtes π -Akzeptorvermögen auf. Dieser enorme Zuwachs in der π -Acidität ist dabei zweifelsfrei auf die elektronenziehende Wirkung des Tropyliumrückgrats zurückzuführen. Das NHC **C.1** weist die höchste bisher bestimmte ^{77}Se -NMR Verschiebung eines 5-Ring-NCN-Carbens auf, mit Ausnahme des 5DAC Amidocarbens **2.17** ($\delta^{77}\text{Se} = 856$ ppm)^[81], das definitiv eine Sonderstellung unter den NHCs einnimmt^[81].

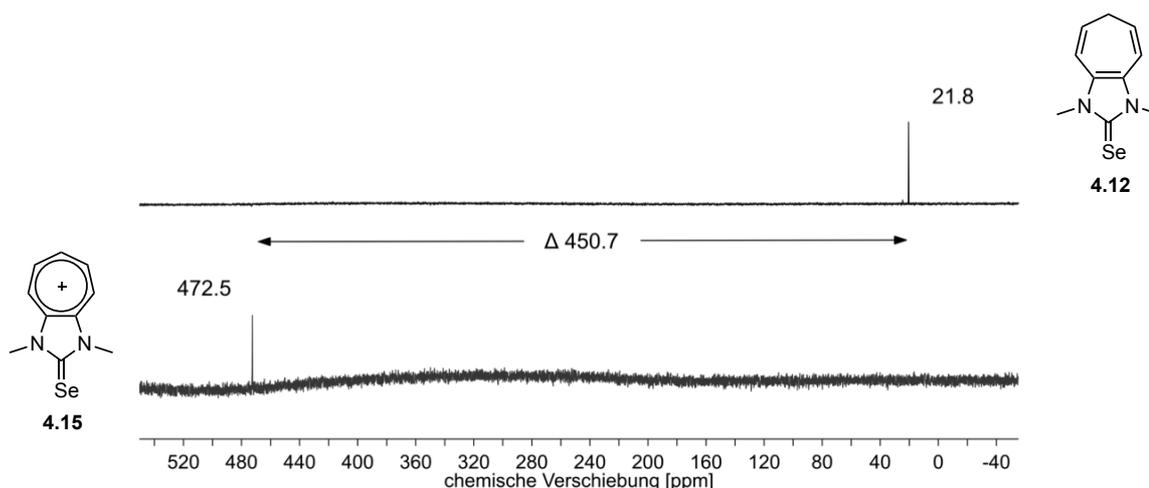


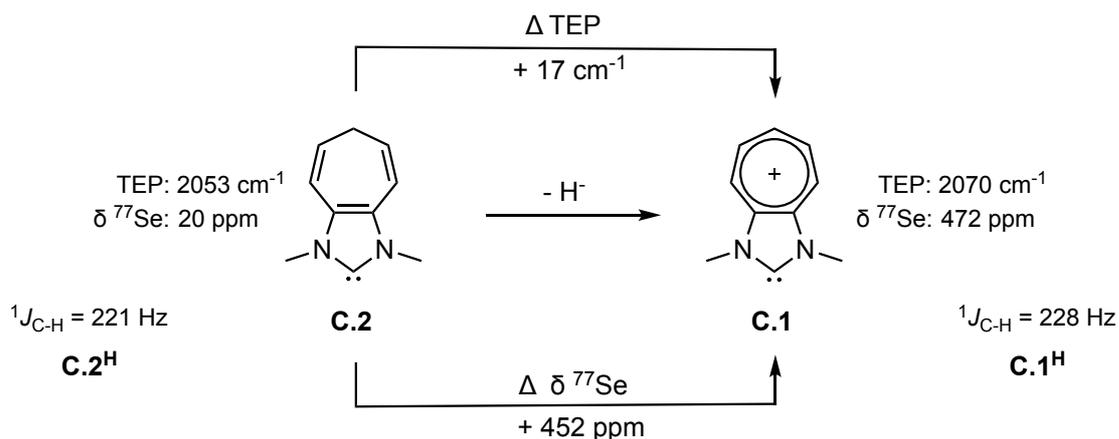
Abbildung 4.23: Vergleich der ^{77}Se -NMR-Spektren der Selenoharnstoffe **4.12** (blau) und **4.15** (rot). Aufnahme bei $T = 298\text{ K}$, in CDCl_3 (**4.12**) / CD_3CN (**4.15**), 115 MHz.

Mit einem Wert von 472 ppm ist das π -Rückbindungsvermögen von **C.1** sogar vergleichbar mit dem von fünfgliedrigen cyclischen (Alkyl)(amino)carbenen wie bspw. dem CAAC **2.16** ($\delta^{77}\text{Se} = 492\text{ ppm}$), mit dem Unterschied, dass das Donorvermögen beider Verbindungen quasi umgekehrt ist. Bei gleicher ^{77}Se -NMR Verschiebung weist das CAAC **2.16** einen TEP von 2049 cm^{-1} ^[169] auf gegenüber 2070 cm^{-1} für **C.1**.

Gleichzeitig zeigt der Vergleich mit dem dikationischen Selenoharnstoff **4.68** ($\delta^{77}\text{Se} = 132\text{ ppm}$) (Vgl. Kapitel 4.2), dass eine kationische Ladung alleine nicht zu einem ausgeprägten π -Akzeptorvermögen führt. So ist der Einfluss zweier metallzentrierter, positiver Ladungen auf die π -Azidität in **4.68** verhältnismäßig gering, verglichen mit der monokationischen Ladung in **4.15**, die über das gesamte Molekül mesomeriestabilisiert ist. Der NHC-Ligand **C.1** ist diesbezüglich das erste Beispiel eines kationischen Carbens mit einem nachweislich signifikanten π -Akzeptorvermögen. Zwar wurde kationischen NHCs schon länger eine enorme potentielle π -Acidität vorausgesagt, jedoch weisen die bisher bekannten Vertreter eher mäßige nachgewiesene Rückbindungseigenschaften auf^[158].

Insgesamt bewirkt die Entfernung des Hydrids aus **C.2** und damit die Erzeugung des Tropyliumions, eine drastische Änderung der elektronischen Eigenschaften des NHCs. Die über das Rückgrat delokalisierte Ladung hat zur Folge, dass der Gesamtdonorcharakter stark abnimmt, was sich in einem Anstieg des TEP-Wertes um enorme 17 cm^{-1} zeigt. Gleichzeitig wird dem Carben ein ausgeprägter π -Akzeptorcharakter zu eigen, der sich in einem Anstieg der ^{77}Se -NMR Verschiebung um 452 ppm niederschlägt.

4. Ergebnisse und Diskussion



Schema 4.28: Vergleich der TEP-Werte und ^{77}Se -NMR Verschiebungen der Carbene **C.1** und **C.2**.

Wie bereits erwähnt korreliert die ${}^1J_{\text{C-H}}$ Kopplungskonstante der Imidazoliumsalze mit der σ -Basizität der korrespondierenden Carbene. Die entsprechenden Kopplungskonstanten wurden aus den ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektren der kationischen Vorläufer **C.2^H** und **C.1^H** bestimmt, wobei die Kopplungskonstante der jeweiligen ${}^{13}\text{C}$ -Satelliten zu den Formamidiniumprotonen vermessen wurden. Im monokationischen Vorläufer **C.2^H** beträgt die ${}^1J_{\text{C-H}}$ -Kopplungskonstante 221 Hz. Durch das theoretische Entfernen eines Hydrids erhöht sich die Kopplungskonstante im dikationischen Vorläufer **C.1^H** um 7 Hz auf 228 Hz. Der Anstieg der Kopplungskonstante um 7 Hz lässt damit auf eine starke Abschwächung der σ -Basizität durch das Einführen der positiven Ladung schließen. Aufgrund des hohen *Tolman* Parameters wurde zunächst eine noch höhere Kopplungskonstante, also eine noch niedrigere σ -Basizität für **C.1** erwartet. Zwar nimmt das Donorvermögen durch die Einführung der positiven Ladung ab, jedoch nicht in dem Maße, wie es der hohe TEP-Wert suggerieren würde. Grund dafür ist die ausgeprägte π -Acidität, die sich in der hohen ^{77}Se -NMR Verschiebung ($\delta^{77}\text{Se} = 472 \text{ ppm}$) und der kurzen Carben-Rhodium Bindung (C-Rh: 198.08(7) pm) äußert. Als Teil der Gesamtdonorstärke trägt das hohe Rückbindungsvermögen zum hohen *Tolman* Parameter bei und erklärt somit die gemessene ${}^1J_{\text{C-H}}$ Kopplungskonstante des Imidazoliumsalzes **C.1^H**. Ähnlich verhält es sich im 5DAC **2.17**. Der hohe TEP-Wert von 2068 cm^{-1} wird vor allem durch die starke π -Acidität des NHCs erzeugt ($\delta^{77}\text{Se} = 856 \text{ ppm}$). Der Vergleich der reinen σ -Basizität über die ${}^1J_{\text{C-Se}}$ Kopplungskonstanten zeigt, dass **2.17** sogar ein besserer σ -Donor ist, als bspw. das dichlorsubstituierte NHC **3.2** (TEP: 2055 cm^{-1} , $\delta^{77}\text{Se} = 174 \text{ ppm}$). Dieser Sachverhalt zeigt sich einerseits am ambiphilen Reaktionsverhalten von **2.17** und andererseits an dessen niedrigem HOMO-LUMO-Abstand (1.56 eV).

Um weitere Einblicke in die elektronischen Eigenschaften des neuen kationischen Carbens **C.1** zu erlangen wurden DFT Rechnungen durchgeführt^b. Hierbei wurden die Orbitalenergien des neutralen Carbens **C.2** mit denen des Carbens **C.1** verglichen, um den Einfluss der kationischen Ladung im Rückgrat zu quantifizieren. Die optimierten Strukturen sowie die jeweiligen relevanten Grenzorbitale sind in **Abbildung 4.24** dargestellt. Neben der energetischen Lage ist ebenso die Geometrie der Grenzorbitale von entscheidender Bedeutung für eine Wechselwirkung mit einem Metallatom. Bei Betrachtung der Grenzorbitalabbildungen zeigt sich, dass sowohl das HOMO als auch das LUMO im Carben **C.1** relevante Koeffizienten mit σ - bzw. π -Symmetrie auf dem Carbenkohlenstoff aufweisen und somit die vorausgesetzte Symmetrie für eine π -Rückbindung vom Metall haben.

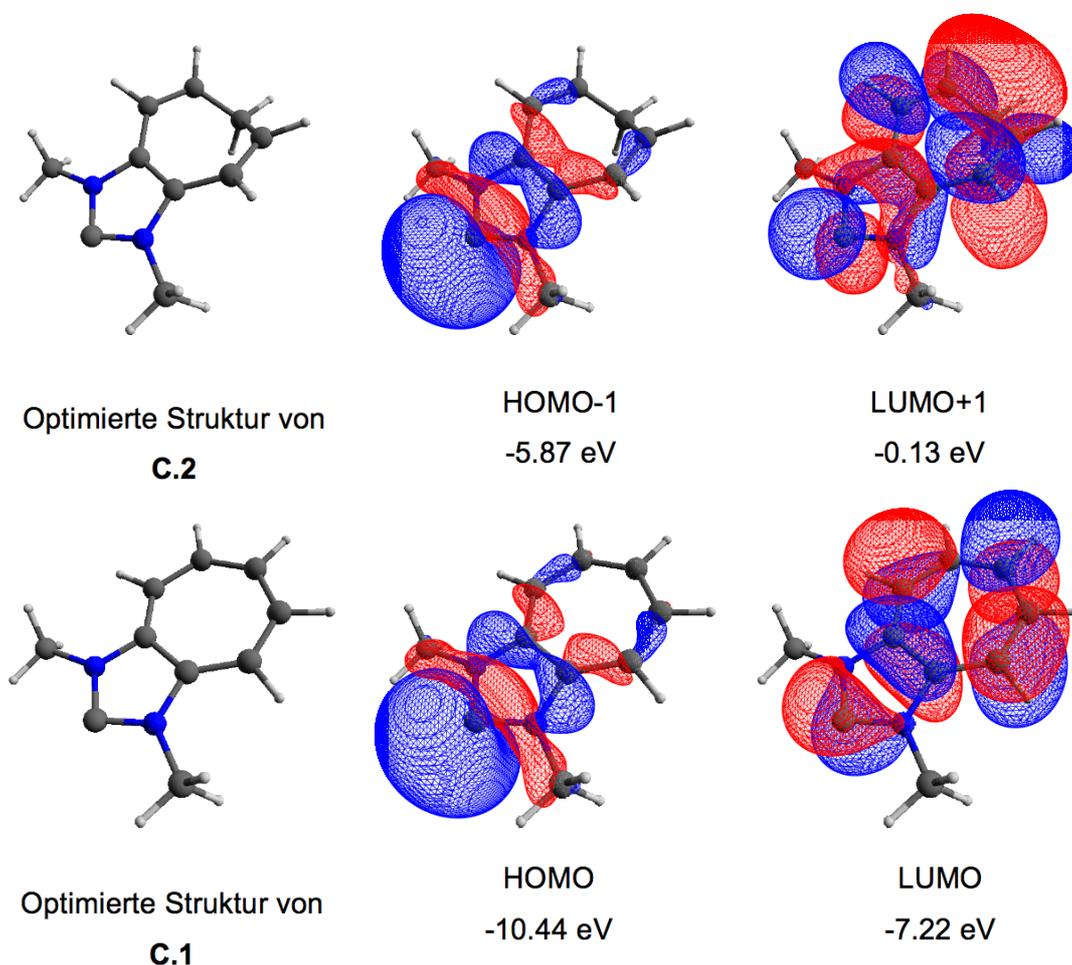


Abbildung 4.24: Darstellung der optimierten Strukturen der NHCs **C.2** und **C.1** sowie der für σ -Donor und π -Akzeptor Wechselwirkungen relevanten Molekülorbitale.

^b Quantenmechanische Rechnungen wurden von PD Dr. Birger Dittrich mit dem B3LYP Funktional und dem def2-TZVP Basissatz unter Gaussian09 durchgeführt.

4. Ergebnisse und Diskussion

Ganz im Gegensatz hierzu ist das LUMO des neutralen Carbens **C.2** hauptsächlich auf den Stickstoffatomen des Imidazolheterocyclus lokalisiert (nicht abgebildet) und erfüllt somit nicht die entsprechenden Symmetrieanforderungen für eine entsprechende Rückbindung. Das LUMO+1 von **C.2** weist hingegen die erforderliche π -Symmetrie auf. Dies liegt mit -0,134 eV jedoch fast 1 eV höher und steht damit energetisch nicht für eine erfolgreiche π -Rückbindung vom Metall zur Verfügung. Dieser kaum ausgeprägte Akzeptorcharakter konnte bereits über die ^{77}Se -NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden. Ähnlich verhält es sich mit dem HOMO-Orbital von **C.2**. Hier besitzt nicht das HOMO sondern das HOMO-1 die entsprechende geforderte σ -Symmetrie. Der Energieunterschied ist in diesem Falle mit 0.1 eV vernachlässigbar klein. Für den Vergleich der Orbitalenergien werden im Folgenden deshalb die Orbitale mit passenden Koeffizienten auf dem Carbenkohlenstoff herangezogen.

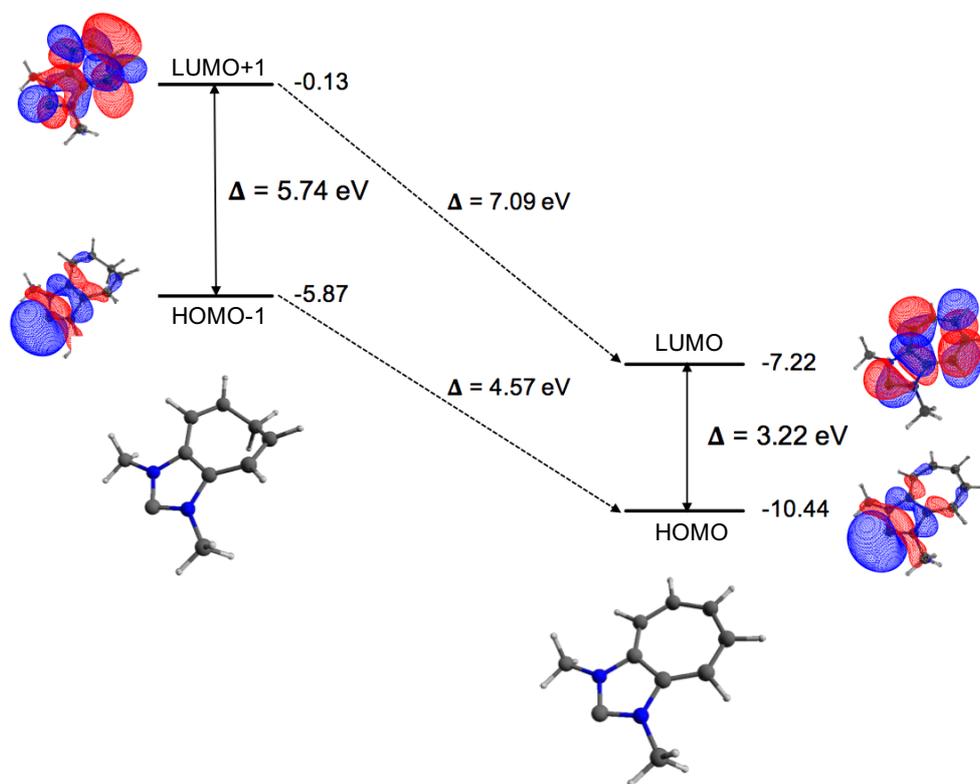
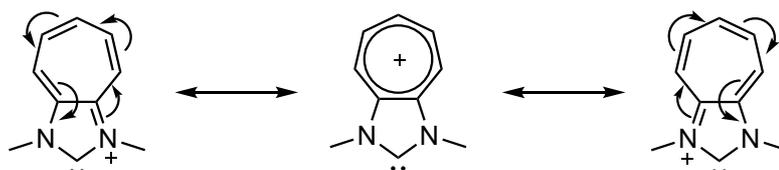


Abbildung 4.25: Energiediagramm der Grenzorbitale der Carbene **C.2** und **C.1**.

Das Entfernen des Hydrids aus **C.2** und die damit verbundene Erzeugung des kationischen Rückgrats hat eine starke Absenkung der entsprechenden Orbitalenergien zur Folge. Das LUMO (bzw. LUMO+1) ist hierbei deutlich stärker betroffen. Dieses liegt im kationischen Carben **C.1** 7.09 eV niedriger, während das HOMO um 4.57 eV abgesenkt wird. Gleichzeitig verringert sich der berechnete HOMO-LUMO Abstand um 2.52 eV von 5.74 eV im NHC **C.2**

auf 3.22 eV im NHC **C.1**. Der geringe HOMO-LUMO Abstand erlaubt es dem Carben zusätzlich die zuvor nachgewiesene, starke π -Acidität auszuüben. Der Abstand zwischen HOMO und LUMO wirkt sich zusätzlich maßgeblich auf die Reaktivität des jeweiligen Carbens aus. So destabilisiert ein kleiner HOMO-LUMO Abstand den Singulett-Grundzustand, wodurch der Triplett-Zustand an Bedeutung gewinnt. Dies führt nachgewiesenermaßen sowohl zu einem veränderten Dimerisierungsverhalten, als auch einem ambiphilen Reaktionsverhalten gegenüber kleinen Molekülen. Leider kann aufgrund der postsynthetischen Erzeugung des Carbens **C.1** sein Reaktionsverhalten gegenüber anderen Molekülen derzeit nicht untersucht werden.

Welche der abgebildeten Grenzformen nun den größten Anteil an der tatsächlichen Bindungssituation im Carben hat, müssen weitere quantenchemischen Rechnungen in Zukunft noch zeigen. Hierbei wäre es besonders interessant zu wissen, ob die positive Ladung des Rückgrats sich nur auf die sieben Ringkohlenstoffe verteilt, oder ob sich auch positive Partialladungen auf den Stickstoffen des N-Heterocyclus befinden.

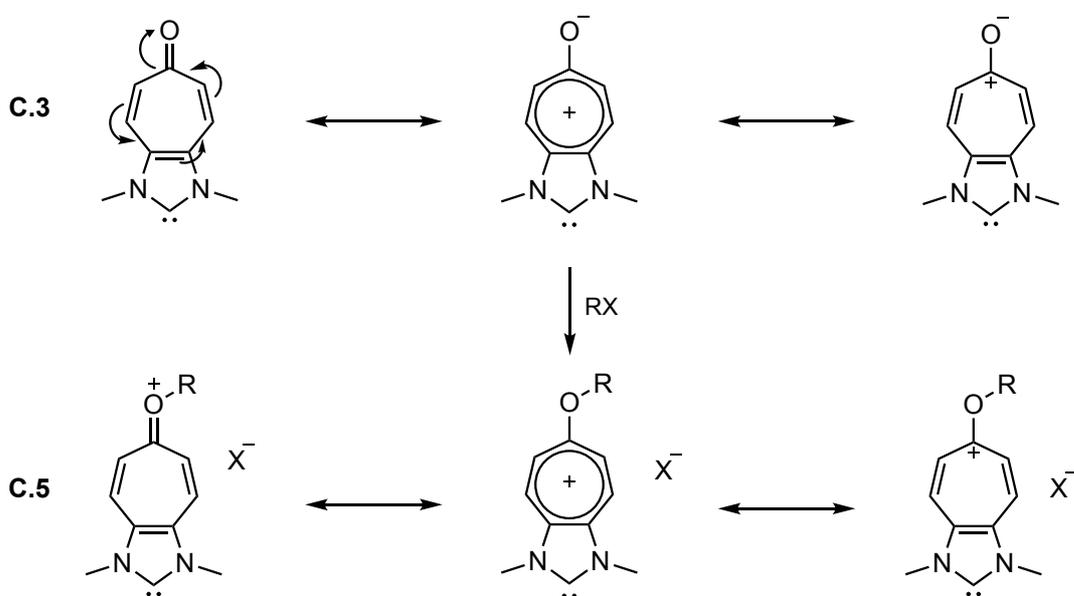


Schema 4.29: Mesomere Grenzformen des Carbens **C.1**.

Zwar wurde das Carben **C.1** nicht *in situ* erzeugt, jedoch konnten die Eigenschaften als NHC-Ligand durch die postsynthetische Erzeugung des Tropyliumkations schlussendlich ebenso untersucht werden. Der neue NHC-Ligand ist eines der elektronenärmsten Carbene die bis heute publiziert wurden. Zusätzlich dazu besitzt **C.1** ein ausgeprägtes Akzeptorvermögen, das andere kationische NHCs bis heute vermissen ließen. Das diformylfunktionalisierte Imidazol **4.0** schafft hierbei einen guten Zugang zum benötigten Tropyliiden **4.11**.

4.1.4 Tropon anellierte NHCs

Bei Tropon, oder auch Cycloheptatrienon, handelt es sich, ganz analog zum Tropyliumion, auch um einen siebengliedrigen Aromaten. Da es ferner als Tropyliumoxid aufgefasst werden kann, ist es hierdurch mesomeriestabilisiert und erfüllt mit seiner Planarität und seinen 6π -Elektronen die *Hückel-Regel* (Vgl. 2.6). Die Rückgratfunktionalisierung eines Imidazol-2-ylidens durch Anellierung eines Cycloheptatrienon-Siebenrings führt, wie in **Schema 4.30** illustriert, zum Carben **C.3**. Die Carbonylgruppe ist dabei stark polarisiert, mit einer partiell positiven Ladung auf dem Kohlenstoff und einer partiell negativen Ladung auf dem Sauerstoff. Hierdurch entsteht die Neigung, dass sich das Tropon-Rückgrat über die aromatische Tropyliumoxid Struktur stabilisiert.

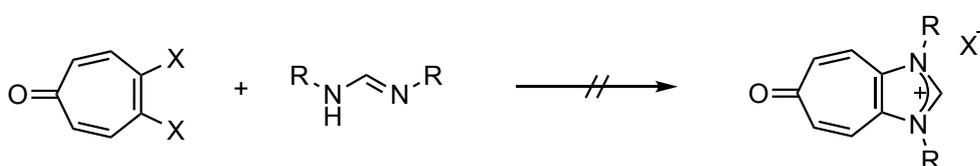


Schema 4.30: Mesomere Grenzstrukturen des Tropon-anellierten NHCs **C.3** und die des kationischen O-alkylierten NHCs **C.5**

Das Carben **C.3** ist damit sehr ähnlich zum Tropylium-anellierten NHC **C.1**, mit dem Unterschied, dass es durch die zwitterionische Struktur, nach außen hin neutral agiert. Im Folgenden wurde der Einfluss der über das Rückgrat delokalisierten, positiven Ladung des Tropyliumoxids auf den σ -Donor- und π -Akzeptorcharakter des entsprechenden Carbens untersucht. Durch den Versuch der postsynthetischen Alkylierung des Carbonylsauerstoffs wurde im Anschluss untersucht, das kationische Carben **C.5** zu erzeugen. Die positive Ladung, die durch die Bildung der Oxocarbeniumspezies entsteht, sollte durch Resonanz mit

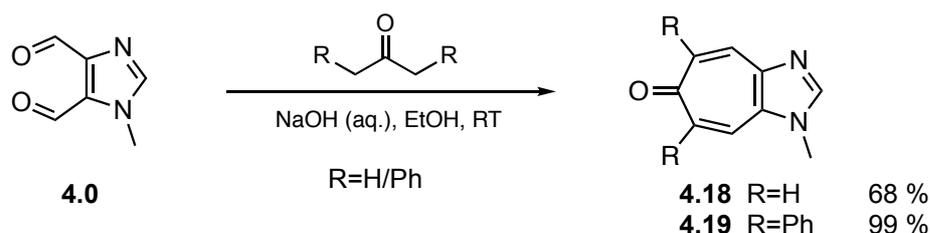
dem entsprechenden Tropyliumkation stabilisiert werden und einen ähnlich starken Effekt auf das Donor- und Akzeptorvermögen des Carbens haben, wie der NHC-Ligand **C.1**.

Bei der Synthese des Cycloheptatrienon-anellierten Imidazols war es nicht möglich zuerst die Rückgratstruktur aufzubauen und im Anschluss den Imidazolheterocyclus zu schließen, da die hierfür nötigen substituierten Tropone nicht zugänglich sind. So konnte die für rückgratmodifizierte Imidazol-2-ylidene häufig verwendete Methode der Umsetzung eines substituierten 1,2-Dihalogenids mit einem entsprechenden Formamidin, wie in **Schema 4.31** illustriert, nicht angewandt werden.



Schema 4.31: Nicht zugängliche Syntheseroute für die Darstellung des Tropon-anellierten Imidazols.

Auch in diesem Falle konnte das 4,5-diformyl-funktionalisierte Imidazol **4.0** zur erfolgreichen Synthese des Cycloheptaimidazol-6-ons eingesetzt werden. Nach einer abgewandelten Methode von *El Borai et al.* ^[188,189] konnten die Verbindungen **4.18** und **4.19** in einer *Claisen-Schmidt-Kondensation*, analog zur Synthese von Dibenzylidenaceton, im Basischen aus dem Dialdehyd **4.0** und Aceton bzw. Diphenylaceton erhalten werden.



Schema 4.32: Synthese der Tropon-anellierten Imidazole **4.18** und **4.19** durch *Claisen-Schmidt-Kondensation* des Aldehyds **4.0** mit Ketonen.

Dazu wurde der Dialdehyd **4.0** zusammen mit dem jeweiligen Keton in Ethanol langsam zu einer 10%igen, wässrigen Natriumhydroxidlösung getropft. Nach 16 Stunden Reaktionszeit und einer wässrig-sauren Aufarbeitung konnten die beiden Cyclohepta-imidazol-6-one **4.18** und **4.19** in guten bis sehr guten Ausbeuten erhalten werden. Beide Verbindungen wurden daraufhin mittels NMR-Spektroskopie, Massenspektrometrie, sowie Elementaranalyse vollständig charakterisiert. Von dem unsubstituierten Kondensationsprodukt **4.18** konnten

4. Ergebnisse und Diskussion

durch Diffusion von *n*-Hexan in eine gesättigte Dichlormethanolösung Kristalle erhalten werden, die für die Röntgenstrukturbestimmung geeignet waren. Die Lösung des Röntgenbeugungsexperimentes ist in **Abbildung 4.26** dargestellt.

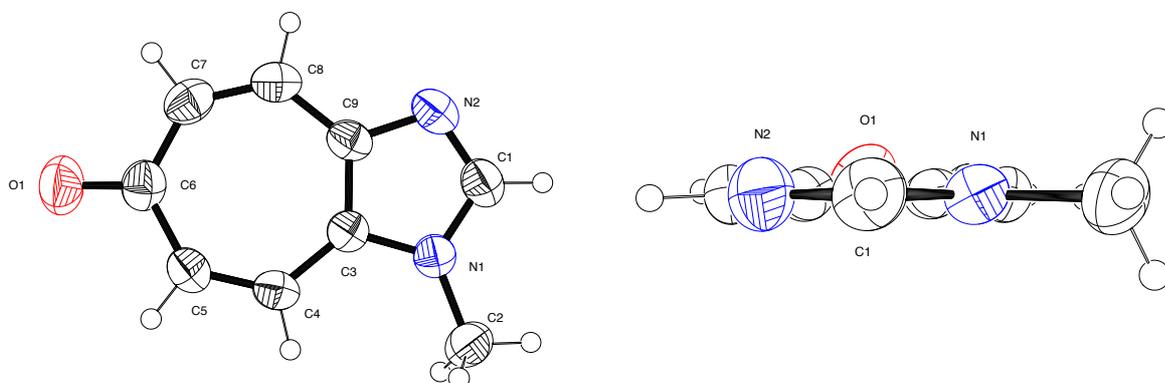
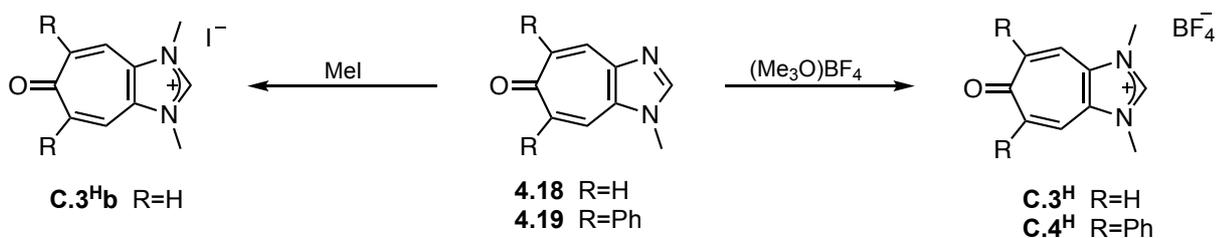


Abbildung 4.26: Molekülstruktur des Cycloheptatrienons **4.18** im Festkörper. Schwingungsellipsoide für 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

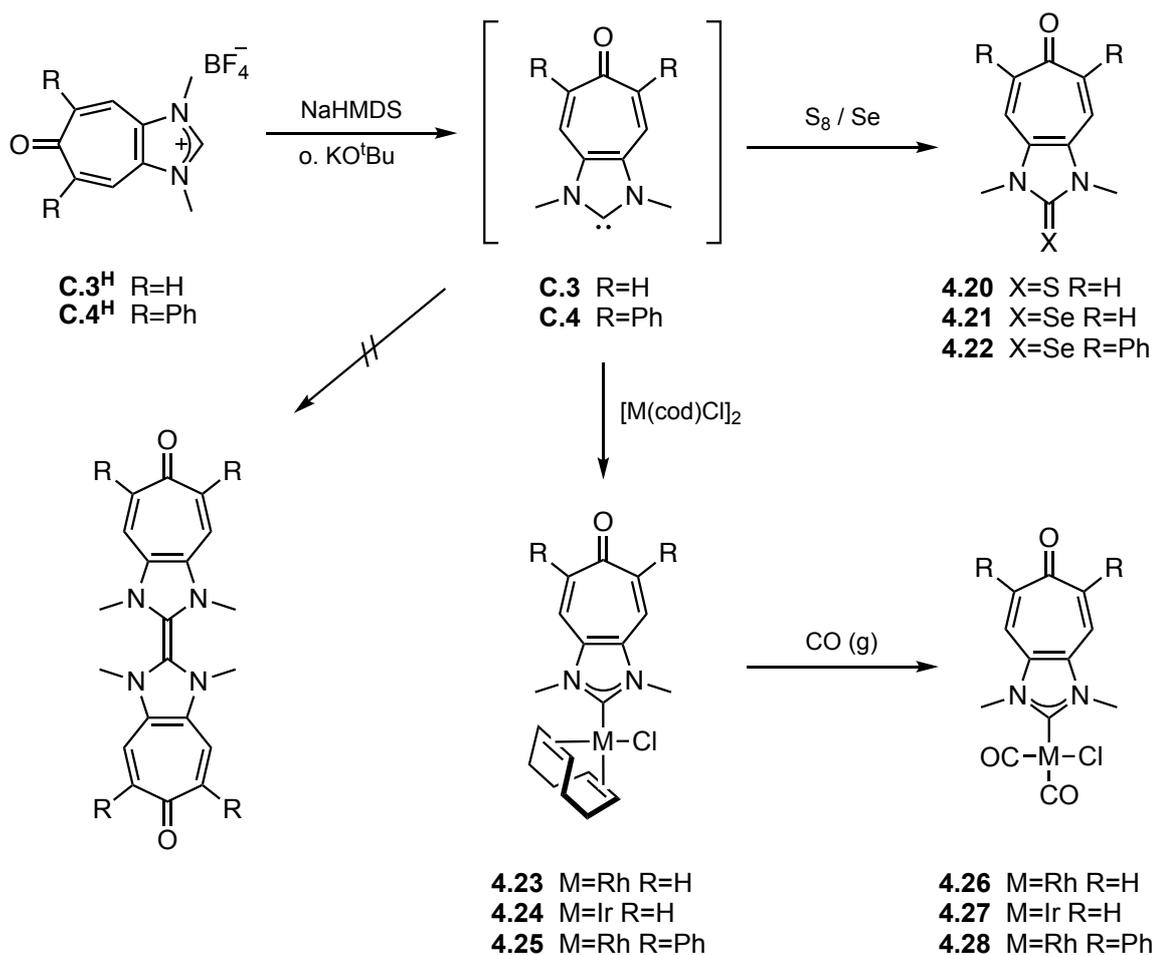
Die Molekülstruktur bestätigt die angenommene Konstitution. Der Bicyclus aus dem Cycloheptatrienon-Siebenring und dem Imidazol zeigt sich aufgrund der sp^2 -Verknüpfung erwartungsgemäß als vollständig planar. Auch das Tropon selbst weist keinerlei Verdrillung auf. Die CO-Bindungslänge liegt mit 123.6(3) pm in einem typischen Bereich für Carbonylbindungen.

Die Methylierung des zweiten Stickstoffs konnte sowohl mit Methyljodid als auch mit Trimethyloxonium tetrafluoroborat durchgeführt werden. Die Methylierung mit Methyljodid erforderte an dieser Stelle erhöhte Temperaturen (MeCN, 70 °C) wohingegen die Methylierung mittels *Meerwein*-Salz relativ rasch bei Raumtemperatur ablief. Die gewünschten Imidazoliumsalze konnten schließlich in Ausbeuten zwischen 81 % und 91 % isoliert und vollständig charakterisiert werden.



Schema 4.33: Darstellung der Imidazoliumsalze **C.3^H** und **C.4^H** durch Methylierung der Verbindungen **4.18** und **4.19** mit verschiedenen Alkylierungsmitteln.

Das $^1\text{H-NMR}$ von **C.3^H** bestätigt die erfolgreiche Methylierung des zweiten Stickstoffs, wodurch das Molekül an Symmetrie gewinnt. Die vier Protonen im Rückgrat erzeugen nunmehr zwei symmetrische Dubletts mit gleicher Kopplungskonstante von 12.3 Hz. Die beiden Methylgruppen liefern ein Singulett mit einem Integral von sechs Protonen. Das Signal des Formamidiniumprotons verschiebt sich im Vergleich zur neutralen Verbindung durch die Methylierung um 1.61 ppm und findet sich somit als Singulett bei 9.36 ppm. Vom Carbenvorläufer **C.3^H** konnten Kristalle durch Diffusion von Diethylether in eine gesättigte Acetonitrillösung erhalten werden. Die Lösung des Röntgenbeugungsexperiments bestätigte zwar die angenommene Konstitution und damit die erfolgreiche Methylierung, aufgrund der geringen Güte des vermessenen Kristalls lassen sich jedoch keine verlässlichen Aussagen über Bindungslängen bzw. Bindungswinkel machen. Durch Deprotonierung der Imidazoliumsalze **C.3^H** und **C.4^H** mit den sterisch anspruchsvollen Basen wie Natriumhexamethyldisilazid oder Kalium-*tert*-butanolat, konnten in beiden Fällen die entsprechenden Carbene *in situ* erzeugt werden.



Schema 4.34: Synthese und Reaktivität der Tropon-annelierten NHCs **C.3** und **C.4**.

4. Ergebnisse und Diskussion

Die in freier Form nicht isolierbaren Carbene **C.3** und **C.4** bilden nicht das entsprechende potentielle Dimer, sondern zersetzen sich, wenn kein entsprechendes Abfangreagenz zur Verfügung gestellt wird. Ein genaues Zersetzungsprodukt konnte nicht identifiziert werden. In Gegenwart der Chalkogene Schwefel und Selen bilden sich reproduzierbar die entsprechenden Thio- bzw. Selenoharnstoffe und bestätigen somit die Existenz der *in situ* erzeugten Carbene **C.3** und **C.4**.

Problematisch gestalteten sich die Versuche geeignete Kristalle für die Röntgenstrukturbestimmung zu erhalten. In keinem Fall gelang es qualitativ gute Einkristalle der Abfangprodukte von **C.3** zu erhalten. Es wurden zahlreiche unterschiedliche Kristallisationsversuche unternommen, jedoch wiesen alle Kristalle eine derart hohe Fehlordnung auf, dass keine eindeutige Lösung des Beugungsexperiments möglich war. Verbindungen des NHC-Liganden **C.4**, mit zwei Phenylsubstituenten in 5- und 7-Position am Troponrückgrat, kristallisierten im Vergleich dazu deutlich besser. Durch langsames Verdampfen einer Dichlormethanlösung von **4.22** konnten Kristalle erhalten werden, die eine erfolgreiche Bestimmung der Molekülstruktur ermöglichten. Die Molekülstruktur bestätigt die angenommene Konstitution und beweist die erfolgreiche Koordination des Carbens **C.4** an Selen. Die Kohlenstoff-Selen Bindung hat eine Länge von 183.9(4) pm und ist damit ein wenig länger als die des Maleimid-anellierten NHCs **C.6** im Selenoharnstoff **4.37** (182.70(17) pm) (Vgl. 4.1.5).

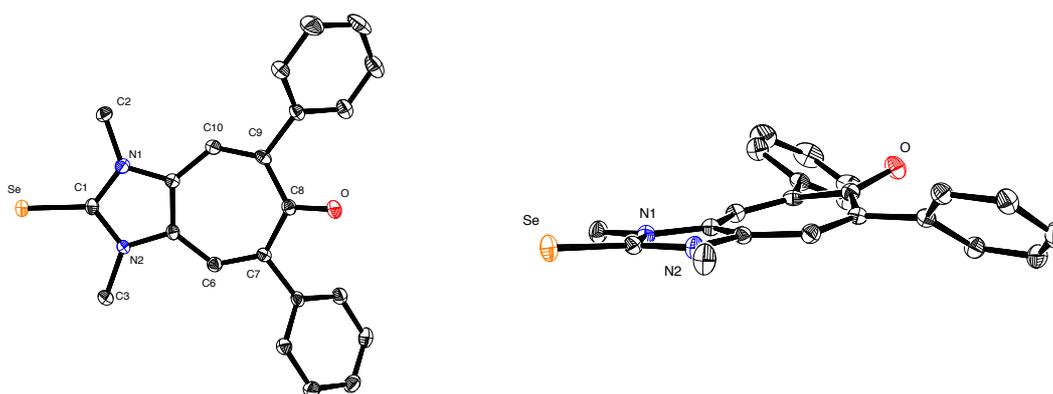


Abbildung 4.27: Molekülstruktur des Selenoharnstoffs **4.22** im Festkörper. Schwingungsellipsoide für 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Protonen und ein Solvensmolekül sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

Die C=O Achse in **4.22** ist, wie in **Abbildung 4.27** rechts zu sehen, um 14° aus der Ebene des Rings herausgehoben. Dieser Effekt ist vermutlich auf den sterischen Einfluss der

beiden Phenylgruppen zurückzuführen. Im Vergleich dazu zeigt sich sowohl die neutrale Verbindung **4.18** als auch der kationische Vorläufer **C.3^H**, ohne Phenylgruppen im Rückgrat, als absolut planar. Ein ähnlicher Effekt wird selbst auch in Cycloheptatrienon^[232] und anderen in 1,1'-substituierten Derivaten davon^[224,233] beobachtet, in denen sich die Carbonylgruppe ähnlich der CH₂-Gruppe im Cycloheptatrien^[234] etwas auch der Ringebene heraushebt und so zu einer Verzerrung des Siebenrings führt. Das bessere Kristallisationsverhalten der Derivate von **C.4** ist vermutlich auf Packungseffekte innerhalb der Kristallstruktur zurückzuführen. Bei genauerer Betrachtung der Packung der Elementarzelle von **4.22** fällt auf, dass je ein Phenylring des Rückgrates sich über dem Imidazolheterocyclus des nächsten Moleküls positioniert.

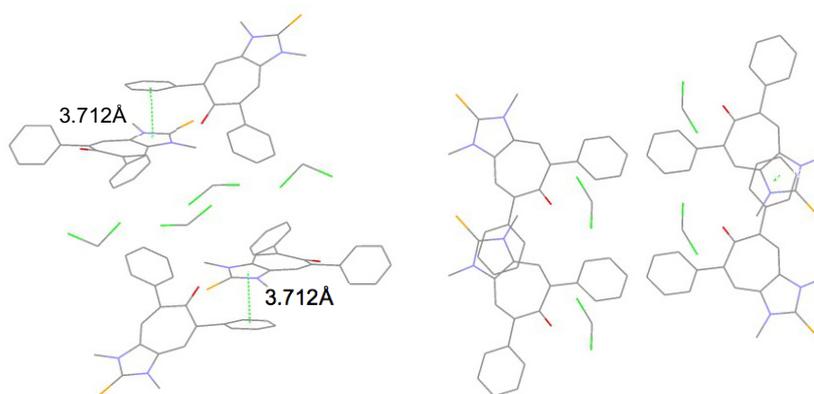


Abbildung 4.28: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von **4.22**.

In der nächsten Lage steht darunter wieder ein Phenylring des nächsten Moleküls, sodass sich die Stapelfolge Ph-Im-Ph ergibt. Der Abstand zwischen den Zentren der jeweiligen Ringe beträgt 3.712 Å und liegt in der Größenordnung der für π -stacking üblichen Abstände^[235].

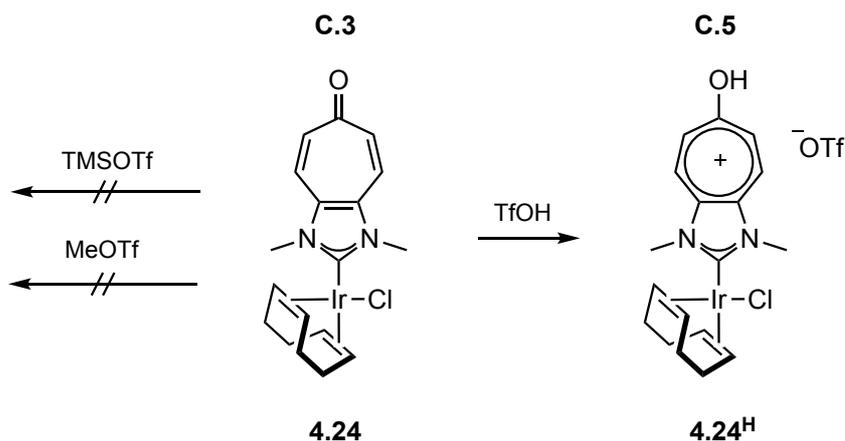
In Anwesenheit von [Rh(cod)Cl] oder [Ir(cod)Cl] reagieren die Carbene **C.3** und **C.4** zu den entsprechenden NHC-Metall-Komplexen **4.23** bis **4.25**. Die Metallkomplexe konnten jeweils in Ausbeuten um die 70 % isoliert und vollständig charakterisiert werden. Hierbei wurde die gewünschte Reinheit durch wiederholtes Umkristallisieren erreicht, da gerade die Metallkomplexe von **C.3** sowohl auf Kieselgel, als auch auf Aluminiumoxid zur Zersetzung neigten und eine säulenchromatographische Aufreinigung deshalb nicht möglich war. Die ¹H-NMR-Spektren der NHC-Metallkomplexe bestätigten allesamt die erfolgreiche Koordination des Carbens an das Metallfragment, sowie die angenommene C_s-Symmetrie des Moleküls. Im ¹³C-NMR-Spektrum des Rhodiumkomplexes **4.23** zeigt sich das Signal des Carbenkohlenstoffs als Dublett bei einer chemischen Verschiebung von 193.5 ppm mit einer

Kopplungskonstante von 52 Hz. Erwartungsgemäß zeigt sich kaum ein Einfluss der Phenylgruppen von **C.4** auf die Verschiebung des Carbenkohlenstoffs im Rhodiumkomplex **4.25**. Das Signal zeigt sich dort bei fast identischer chemischer Verschiebung (193.3 ppm) mit gleicher Kopplungskonstante.

Zur Quantifizierung der Donor- bzw. Akzeptorfähigkeit der NHCs **C.3** und **C.4** wurden die *Tolman*-Parameter, sowie die ^{77}Se -NMR Verschiebungen der analogen Selenoharnstoffe bestimmt. Die hierfür benötigten Carbonylkomplexe **4.26** und **4.28** wurden aus den NHC-Rhodiumkomplexen **4.23** und **4.25** durch Einleiten von Kohlenmonoxid in Methylenchloridlösungen der Verbindungen erhalten. NMR-Spektroskopie bestätigte in beiden Fällen den erfolgreichen und quantitativen Ligandenaustausch. Die IR-Spektroskopie lieferte jeweils zwei scharfe Banden für die Carbonylstreckschwingungen bei 2008 cm^{-1} und 2088 cm^{-1} für **4.23**, sowie bei 2007 cm^{-1} und 2086 cm^{-1} für **4.25**, die sich in einen TEP-Wert von 2059 cm^{-1} bzw. 2058 cm^{-1} umrechnen lassen. Die beiden Carbene unterscheiden sich, durch die geringe Divergenz des Rückgrats, erwartungsgemäß kaum in ihrem Gesamtdonorvermögen. Im Gegensatz zum rückgratverwandten Tropiliden-anellierten Imidazol-2-yliden **C.2** (TEP: 2053 cm^{-1}) ist ein deutlich verringerter Gesamtdonorcharakter der Carbene **C.3** und **C.4** durch das Troponrückgrat festzustellen. Welcher Anteil am verringerten Donorvermögen dabei auf das Vorhandensein des Ketons und welcher auf die im Tropon vorhandene Aromatizität zurückgeht kann im Einzelnen nicht beziffert werden. Im Vergleich zum Benzimidazol-2-yliden **3.7** (TEP: 2054 cm^{-1})^[82] liegt der TEP-Wert jedenfalls nochmals 5 cm^{-1} niedriger.

Die ^{77}Se -NMR-Spektren der Selenoharnstoffe **4.21** und **4.22** liefern für beide Verbindungen je ein scharfes Singulett. Die chemischen Verschiebungen von 98.6 ppm für **4.21** und 95.9 ppm für **4.22** zeigen für die Carbene **C.3** und **C.4** eine vergleichsweise geringe π -Acidität. Gleichzeitig sind die Akzeptoreigenschaften der Tropon-anellierten NHCs erwartungsgemäß ausgeprägter, als die des Tropiliden-anellierten Carbens **C.2** ($\delta^{77}\text{Se} = 20.5\text{ ppm}$). Die niedrige Gesamtdonorstärke der Carbene **C.3** und **C.4** ist demnach vermutlich hauptsächlich auf eine stark verringerte σ -Basizität zurückzuführen als auf eine erhöhte π -Acidität. Die $^1J_{\text{C-H}}$ Kopplungskonstanten der Imidazolium-CH Bindung, welche aus dem ^1H -NMR-Spektren der Carbenvorläufer **C.3^H** und **C.4^H** bestimmt wurden, betragen 224 Hz bis 225 Hz, und bestätigen den geringen σ -Donorcharakter der daraus resultierenden Carbene. Die Kopplungskonstanten liegen im Vergleich zu **C.2^H** um 3 Hz bis 4 Hz niedriger. Anhand der gesammelten Daten lassen sich die beiden Tropon-anellierten NHCs **C.3** und **C.4** als elektronenarme Carbene mit deutlich abgeschwächter σ -Basizität und kaum ausgeprägter π -Acidität beschreiben.

Im Anschluss wurde versucht das neutrale Carben **C.3** als Ligand im Iridiumkomplex **4.24** durch Alkylierung oder Silylierung des Carbonylsauerstoffs in das entsprechende kationische Carben **C.5** zu überführen. Leider war es weder möglich die Carbonylgruppe mittels Methyltriflat zu methylieren, noch war eine Silylierung mittels Trimethylsilyltriflat erfolgreich. Im Falle des Methyltriflats konnte selbst bei hohen Konzentrationen kein Umsatz festgestellt werden, im Falle der versuchten Silylierung kam es zur Zersetzung der Verbindung.



Schema 4.35: Erfolgreiche Protonierung des Tropon-Sauerstoffs in **4.24** mit Trifluormethansulfonsäure.

Tropon selbst ist aufgrund der aromatischen Stabilisierung recht basisch, und neigt dazu mit Säuren leicht Salze zu bilden. Beim Umsatz von Carbenkomplexen mit Säuren besteht allerdings die Gefahr, dass das jeweilige Carben vom Metall herunterprotoniert wird und man im besten Falle das analoge Imidazoliumsalz erhält. Diese Befürchtung bestätigte sich im Falle von **4.24** glücklicherweise nicht. Die Zugabe einer äquimolaren Menge an Trifluormethansulfonsäure führt zu einer spontanen dunkelroten Färbung der Lösung. Diese intensive Färbung stellt einen guten Indikator für die Bildung eines Tropyliumions dar^[218]. Die gleiche Beobachtung wurde während der Hydridübertragung von **C.2** mit Tritylkation zum Tropylium-anellierten Carben **C.1** gemacht. Das ¹H-NMR der Reaktionslösung bestätigt die Bildung der kationischen Verbindung **4.24^H** durch Protonierung der Carbonylgruppe in **4.24**. Der Metallkomplex zeigt sich nach der Umsetzung mit TfOH immer noch intakt, was durch das Vorhandensein von COD-Resonanzen an den üblichen Positionen mit gewohnten Kopplungskonstanten bestätigt wird. Die Symmetrie des Moleküls bleibt durch die Protonierung erwiesenermaßen unverändert, was sich an dem gleich bleibenden AB-Spin-Muster der Protonen *a* und *b* im Siebenring zeigt. Alle Protonenresonanzen erfahren durch die positive Ladung eine Tieffeldverschiebung, wobei die Protonen *b* mit 0.5 ppm die stärkste Verschiebung zu tieferem Feld erfahren.

4. Ergebnisse und Diskussion

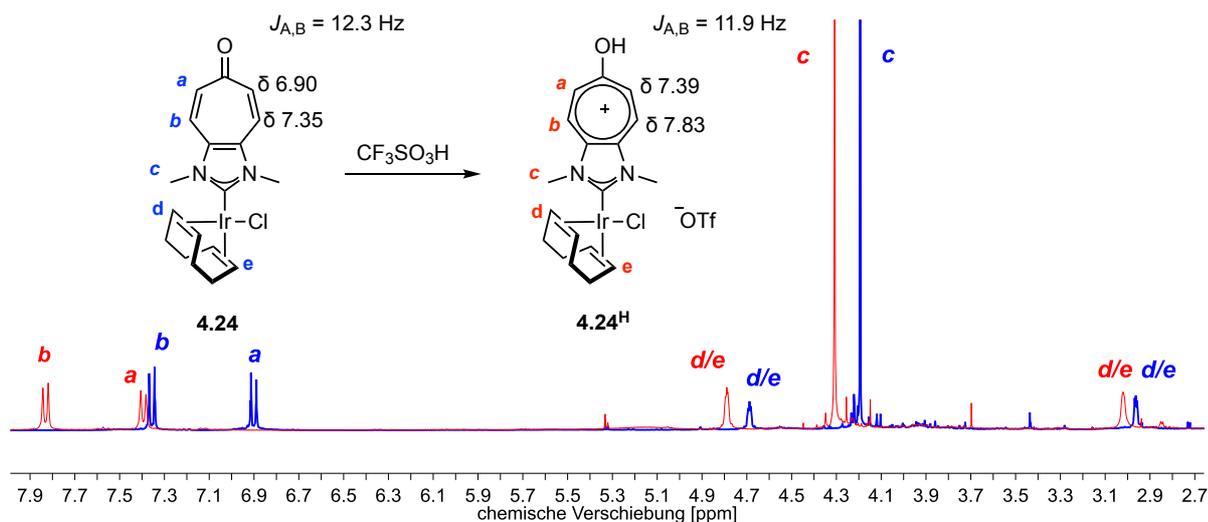


Abbildung 4.29: Überlagerte $^1\text{H-NMR}$ -Spektren vom Iridiumkomplex **4.24** und dem vermeintlichen kationischen Komplex **4.24^H**. Aufnahme bei $T = 304$ K, in CD_2Cl_2 , 500 MHz.

Verglichen mit dem Tropylium anellierten Carben **C.1** sind die Protonensignale des Siebenrings in **C.5** noch vergleichsweise hochfeldverschoben. So zeigen sich die Signale der Protonen im NHC-Metallkomplex von **C.1** bei chemischen Verschiebungen zwischen 8.82 ppm und 8.94 ppm und somit mindestens 1.4 ppm weiter im tiefen Feld. Diese Daten sind im Einklang mit Beobachtungen von *M. B. Stringer* und *D. Wege*, die einen ähnlichen Unterschied in den chemischen Verschiebungen der Protonen von Tropylium und protonierten Troponen berichten^[218]. Letztlich ist es gelungen das neutrale Carben **C.3** durch Protonierung in das kationische Carben **C.5** zu überführen, das dem kationischen Carben **C.1** sehr ähnlich ist. Weitere Untersuchungen bezgl. der elektronischen Eigenschaften von **C.5** stehen bis zum jetzigen Zeitpunkt noch aus.

4.1.5 Imid anellierte NHCs

Nach der Veröffentlichung des Chinon-anellierten N-heterocyclischen Carbens **3.9** von *Bielawski* et al. ^[49,141], kam die Idee auf, ein Imid-anelliertes NHC nach dem in **Abbildung 4.30** gezeigten Strukturmotiv zu synthetisieren und auf seine elektronischen Eigenschaften hin zu untersuchen^c. Neben der Herausforderung ein neues, bis dato unbekanntes Strukturmotiv zu schaffen und im Anschluss daraus ein Carben zu entwickeln, galt es den von *Bielawski* bei **3.9** beobachteten eindeutigen Einfluss der in Resonanz stehenden Carbonylgruppen auf die π -Acidität des Carbens zu bestätigen bzw. zu vergleichen. Prinzipiell stellt ein cyclisches Imid im Rückgrat eines Imidazol-Heterocyclus eine sehr ähnliche elektronenziehende Struktur zur Verfügung, die wie bei **3.9** zu einer erhöhten Neigung zur π -Rückbindung führen könnte.

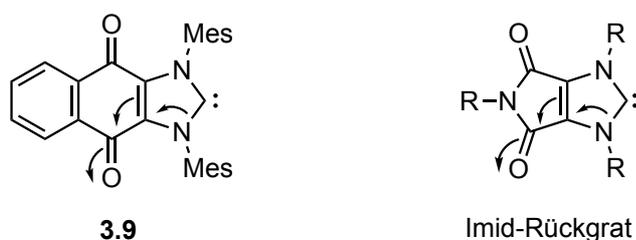


Abbildung 4.30: Elektronenziehender Effekt der Carbonylgruppen des Chinons **3.9** und des Imids.

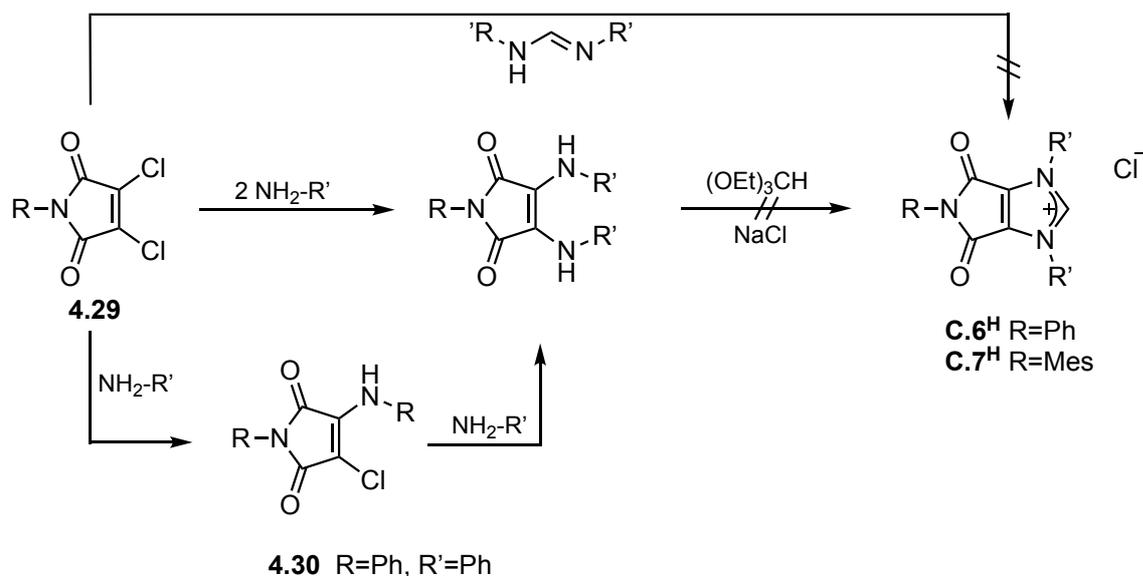
Der synthetische Zugang gestaltete sich anfänglich deutlich komplizierter als gedacht. Zunächst wurde versucht nach der gleichen Strategie, die auch *Bielawski* verwendete, den entsprechenden Carbenvorläufer **C.6^H** und **C.7^H** zu synthetisieren. Hierbei wurde zunächst das Rückgrat aufgebaut und im Anschluss versucht den Imidazol-Heterocyclus zu schließen.

Ausgehend vom Dichlormaleimid **4.29**, welches aus der Umsetzung von Dichlormaleinsäureanhydrid entweder mit Anilin oder Mesitylamin gewonnen werden konnte, wurde auf zwei verschiedene Arten versucht den entsprechenden Ringschluss durchzuführen. Der Umsatz von **4.29** mit verschiedenen Formamidinen führte leider nicht wie bei *Bielawski* et al. zum gewünschten Imidazoliumsalz. Stattdessen endete die Reaktion mit der neutralen, offenen Form nach der Eliminierung von einem Äquivalent HCl. Mehrere Versuche die Reaktionsbedingungen anzupassen, führten letztlich nicht zum gewünschten Ringschluss.

^c Die zu diesem Thema erzielten Ergebnisse entstanden zum Teil in Zusammenarbeit mit Kai Ries M.Sc. im Rahmen seiner Bachelorarbeit^[3].

4. Ergebnisse und Diskussion

Im zweiten Anlauf wurde versucht zunächst die Stickstoffe samt Substituenten durch Umsatz von **4.29** mit primären Aminen einzuführen. Die schrittweise Reaktion mit Anilin lieferte nach der monosubstituierten Spezies **4.30** das gewünschte Diaminomaleimid. Der Versuch den Ringschluss darauffolgend mit Triethylorthoformiat zu realisieren, führte erneut nicht zu den entsprechenden Carbenvorläufern.



Schema 4.36: Erfolgreiche Syntheseveruche der Carbenvorläufer **C.6^H** bzw. **C.7^H** ausgehend von Dichlormaleimiden mit substituierten Formamidinen oder alternativen Ringschluss mit Orthoestern.

Es zeigte sich, dass auch in diesem Falle die klassische Herangehensweise, in der man von einem fertig funktionalisierten Carbenrückgrat ausgeht und den gewünschten Heterocyclus erst im Anschluss durch einen Ringschluss erzeugt, nicht zum Erfolg führte.

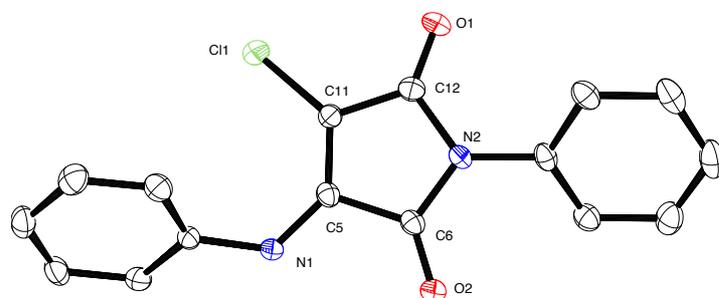
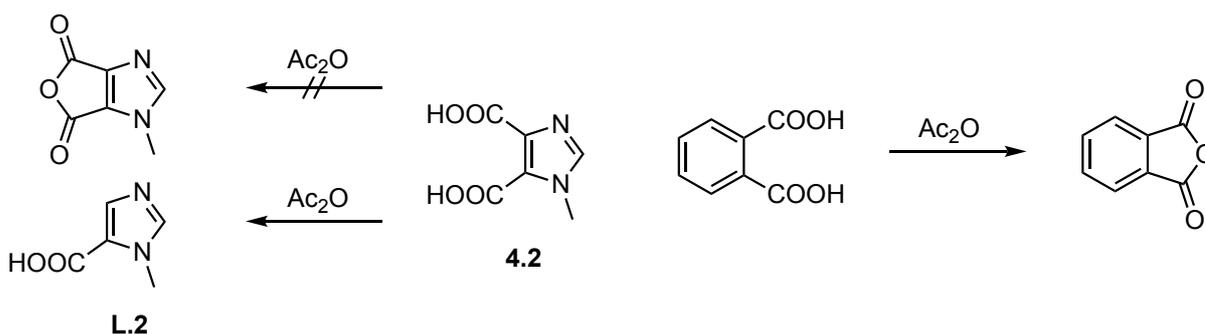


Abbildung 4.31: Molekülstruktur des Maleimids **4.30** im Festkörper. Schwingungsellipsoide für 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Protonen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

Im Zuge der Syntheseversuche konnten geeignete Kristalle des Maleimids **4.30** für die Einkristallstrukturbestimmung erhalten werden. Die strukturell noch nicht bekannte Verbindung wurde röntgenographisch untersucht. Die gelöste Molekülstruktur ist in **Abbildung 4.31** dargestellt.

Daraufhin wurde erneut der Versuch unternommen von in 4,5-Position funktionalisierten Imidazolen ausgehend, das imidische Rückgrat aufzubauen. Für die Synthese von Phthalimiden dienen gewöhnlich Anhydride als Ausgangsverbindungen, da sie verglichen mit den entsprechenden Säuren eine deutlich höhere Reaktivität, als auch eine bessere Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln aufweisen^[236]. Aus diesem Grunde wurde zunächst versucht die Imidazol-4,5-dicarbonsäure **4.2** durch Wasserabspaltung in das entsprechende Anhydrid zu überführen. Im nächsten Schritt sollte das Anhydrid dann mit primären Aminen, analog zu bereits beschriebenen Reaktionen an Phthalanhydrid^[237-240] oder anderen strukturell verwandten Derivaten^[241], weiter zum cyclischen Imid **4.31** bzw. **4.33** kondensiert werden. Diese Route scheiterte allerdings bereits an der Synthese des Anhydrids. Zunächst wurde versucht das bisher nicht bekannte Anhydrid, analog zur Darstellung von Phthalanhydrid zu synthetisieren. Dabei wird *ortho*-Phthalsäure mit Essigsäureanhydrid versetzt, um so das entsprechende Anhydrid zu erhalten. Wie bereits an anderer Stelle berichtet^[190], kommt es allerdings beim Umsatz von **4.2** mit Ac₂O nicht zur Dehydratisierung wie im Falle der Phthalsäure, sondern reproduzierbar zur Abspaltung einer Carboxylgruppe unter Bildung des Monocarboxyderivates **L.2** (**Schema 4.37**).

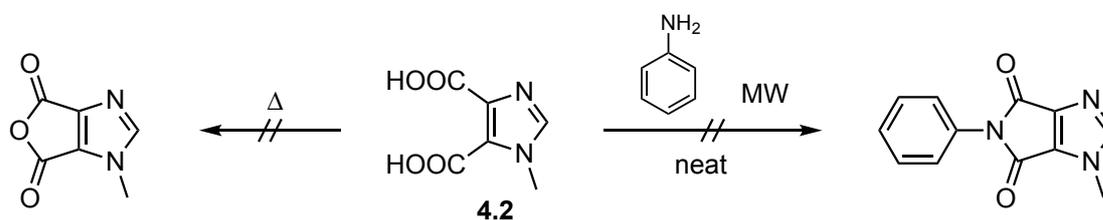


Schema 4.37: Erfolgreiche Syntheseversuche des cyclischen Anhydrids von **4.2** analog zu Synthese von Phthalanhydrid aus *ortho*-Phthalsäure durch Umsatz mit Essigsäureanhydrid.

Der Versuch die Dicarbonsäure **4.2** durch thermische Aktivierung unter Mikrowellenbedingungen zu dehydratisieren, wie es für andere organische Säureanhydride^[242] beschrieben ist, zeigte sich als ebenso erfolglos, wie die direkte Umsetzung mit Anilin oder Mesitylamin nach einer lösungsmittelfreien, mikrowellengestützten Methode von *Sondhi* et

4. Ergebnisse und Diskussion

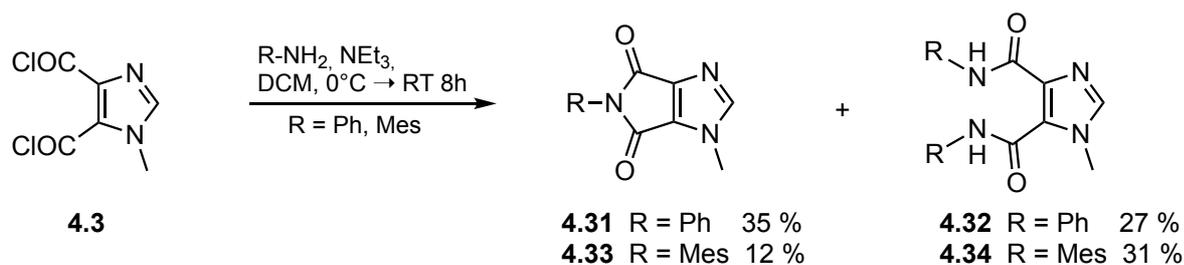
al.^[243] (**Schema 4.38**). In beiden Fällen konnte die Dicarbonsäure **4.2** unumgesetzt zurückgewonnen werden.



Schema 4.38: Versuche der thermischen Dehydratisierung von **4.2**. Direkte Umsetzung von **4.2** mit Anilin unter lösungsmittelfreien Bedingungen in der Mikrowelle.

Das cyclische Anhydrid konnte auch über andere beschriebene Methoden^[244] nicht aus der Säure heraus erzeugt werden und blieb somit unzugänglich. Die Imidazoldicarbonsäure **4.2** selbst zeigte sich als zu reaktionsträge, um eine direkte Reaktion mit primären Aminen einzugehen.

Im nächsten Anlauf wurde deshalb der Versuch unternommen das Imid ausgehend vom Imidazol-4,5-dicarbonsäurechlorid **4.3** darzustellen, das eine deutlich erhöhte Reaktivität als die freie Säure versprach^[195]. Hierbei war von vornherein abzusehen, dass der Umsatz von **4.3** mit primären Aminen zu einer Konkurrenzreaktion zwischen den gewünschten anellierten Imiden **4.31** bzw. **4.33** und den jeweiligen Diamiden **4.32** bzw. **4.34** führen würde. Da die entsprechenden ungewünschten Diamide augenscheinlich das thermodynamische Produkt der Reaktion darstellen, wurde die Reaktion unter kinetischer Kontrolle durchgeführt. Hierzu wurde das Disäurechlorid **4.3** bei 0 °C in Dichlormethan vorgelegt und 1 Äquivalent einer verdünnten Aminlösung in Dichlormethan mit 2 Äquivalenten Triethylamin als Hilfsbase sehr langsam zugetropft. Auf diese Art und Weise konnte das Säurechlorid stets im Überschuss in der Reaktionsmischung gehalten werden, sodass gerade genug Amin vorhanden ist, um eher zum cyclischen Imid als zum Diamid zu reagieren.



Schema 4.39: Aufbau der Imid-anellierten Imidazole **4.31** und **4.33** durch Reaktion des Disäurechlorids **4.3** mit primären Aminen. Die Nebenreaktion liefert die entsprechenden Diamide.

Während der Reaktion entstandenes Triethylammoniumchlorid wurde durch Versetzen des Rohproduktes mit Essigsäureethylester als unlöslicher Feststoff entfernt. Das extrahierte Produktgemisch aus Imid und Diamid konnte im Anschluss durch säulenchromatographische Trennung an Kieselgel isokratisch mit Ethylacetat als mobiler Phase aufgetrennt werden. Die Diamide **4.32** ($R_f = 0.78$) und **4.34** konnten unter diesen Bedingungen deutlich vor den gewünschten Imiden **4.31** ($R_f = 0.44$) und **4.33** eluiert werden. Die beiden Imid-anellierten Imidazole konnten so in Ausbeuten von 12 % bis 35 % als hellgelbe Feststoffe erhalten werden. Die beiden Diamide **4.32** und **4.34** konnten ebenfalls isoliert werden, was in Ausbeuten von 27 % bis 31 % möglich war. Trotz kinetischer Kontrolle der Reaktion und obwohl nur ein Äquivalent Amin pro Disäurechlorid eingesetzt wurde, ist das Diamid die favorisierte Spezies. Außerdem konnte in der Reaktionsmischung das jeweilige Monoamid von **4.3** nachgewiesen werden, wobei durch Hydrolyse während der Aufarbeitung die zweite Säurechloridgruppe zur entsprechenden Carbonsäure umgesetzt wurde. Der Stöchiometrie der Reaktion entsprechend konnte demnach auch komplett hydrolysiertes Carbonsäurechlorid in Form der Dicarbonsäure **4.2** nachgewiesen werden. Diese Nebenprodukte wurden allerdings nicht isoliert und auch nicht charakterisiert. Versuche zwei Äquivalente Disäurechlorid gleichzeitig mit einem Äquivalent 1,4-Phenylendiamin zu kondensieren, um somit zwei über eine Phenylgruppe verbrückte Imidstrukturen zu erhalten, schlugen leider fehl. Die Imide **4.31** und **4.33**, sowie die Diamide **4.32** und **4.34** wurden NMR-spektroskopisch, massenspektrometrisch und elementaranalystisch vollständig charakterisiert.

Zusätzlich konnten Kristalle der Phenyl-substituierten Derivate **4.31** und **4.32** röntgendiffraktometrisch vermessen werden. Die in **Abbildung 4.32** dargestellten Molekülstrukturen bestätigen die angenommene Konstitution. Das anellierte, bicyclische Ringsystem von **4.31** zeigt sich erwartungsgemäß vollständig planar ohne jegliche Form von Verdrillung. Die CO-Bindungen sind auf beiden Seiten nahezu identisch lang (O1-C6: 120.8 pm, O2-C5: 121.1 pm) und bewegen sich im typischen Bereich für Imide, wie auch bspw. im Phthalimid. Der Phenylring ist mit 54° gegenüber der Imidebene verdreht und weicht somit im Festkörper deutlich von der Koplanarität ab. Im Diamid **4.32** stehen die beiden Amidgruppen um 180° verdreht zueinander, sodass sich zwischen dem Proton an N4 und O1 eine Wasserstoffbrückenbindung ausbilden kann, welche mit einer Länge von O1-H4 = 178.9(15) pm im typischen Bereich für Amide liegt^[245].

4. Ergebnisse und Diskussion

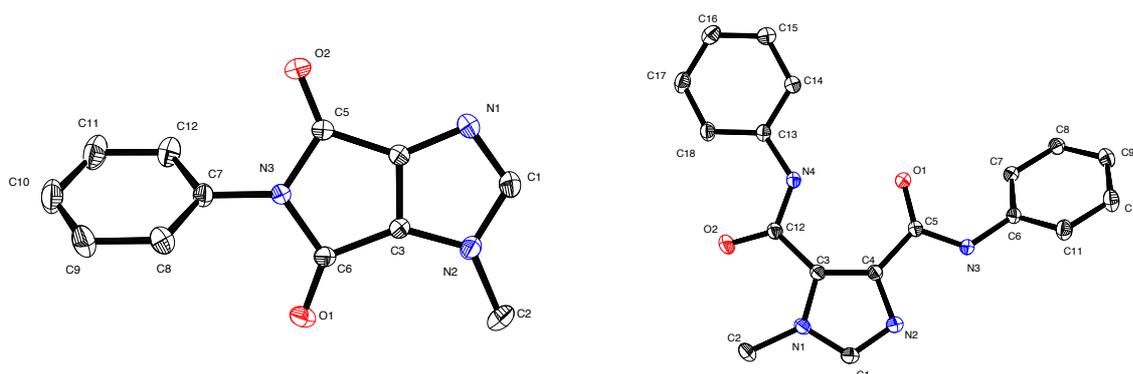


Abbildung 4.32: Molekülstruktur des *N*-Phenyl substituierten cyclischen Imids **4.31** (links) und des *N*-Phenyl-substituierten Diamids **4.32** (rechts) im Festkörper. Schwingungsellipsoide für 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Protonen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

Eine thermisch induzierte intramolekulare Kondensation der Diamidospezies unter Aminabspaltung zu den Imiden **4.31** und **4.33**, wie sie bei der Synthese von Phthalimiden beschrieben wird^[246,247], zeigte sich in diesem Falle bedauerlicherweise als nicht erfolgreich. Das pyrolytische Erhitzen der Verbindungen **4.32** und **4.34** führte sowohl beim klassischen Heizen im Ölbad, als auch unter Mikrowellenbestrahlung zu keiner Reaktion. Bei Temperaturen deutlich oberhalb des Schmelzpunktes der Verbindungen (>230 °C) wurde eine Zersetzung der Verbindungen beobachtet. Im entsprechenden Rückstand konnten anschließend weder die gewünschten Imide, noch die Diamide mittels TLC nachgewiesen werden.

Durch den Umsatz mit 1.2 Äquivalenten Trimethyloxoniumtetrafluoroborat konnten die Stickstoffe der beiden Imide methyliert werden und damit in die kationischen NHC-Vorläufer **C.6^H** und **C.7^H** überführt werden (**Schema 4.40**). Die beiden Imidazoliumsalze konnten in sehr guten Ausbeuten isoliert werden und zeigten sich als weitestgehend stabil gegenüber Luft und Feuchtigkeit und waren daher gut unter Normalbedingungen handhabbar. Durch langsame Diffusion von Methylenechlorid in eine gesättigte Acetonitrillösung von **C.6^H** konnten für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle gezüchtet werden. Die Lösung der Molekülstruktur von **C.6^H** ist in **Abbildung 4.33** dargestellt.

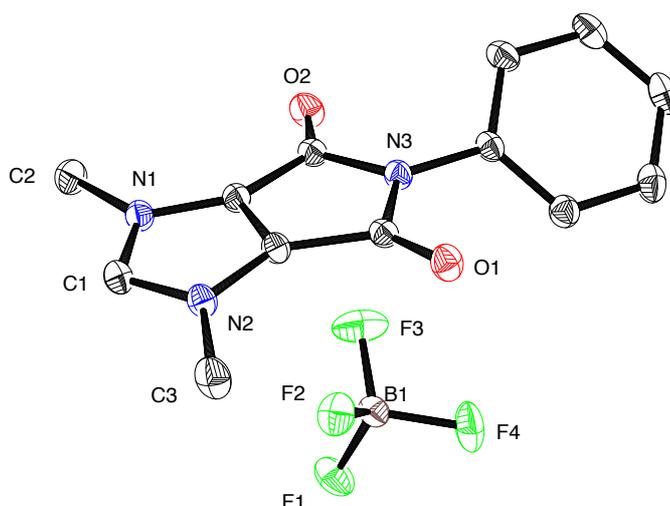
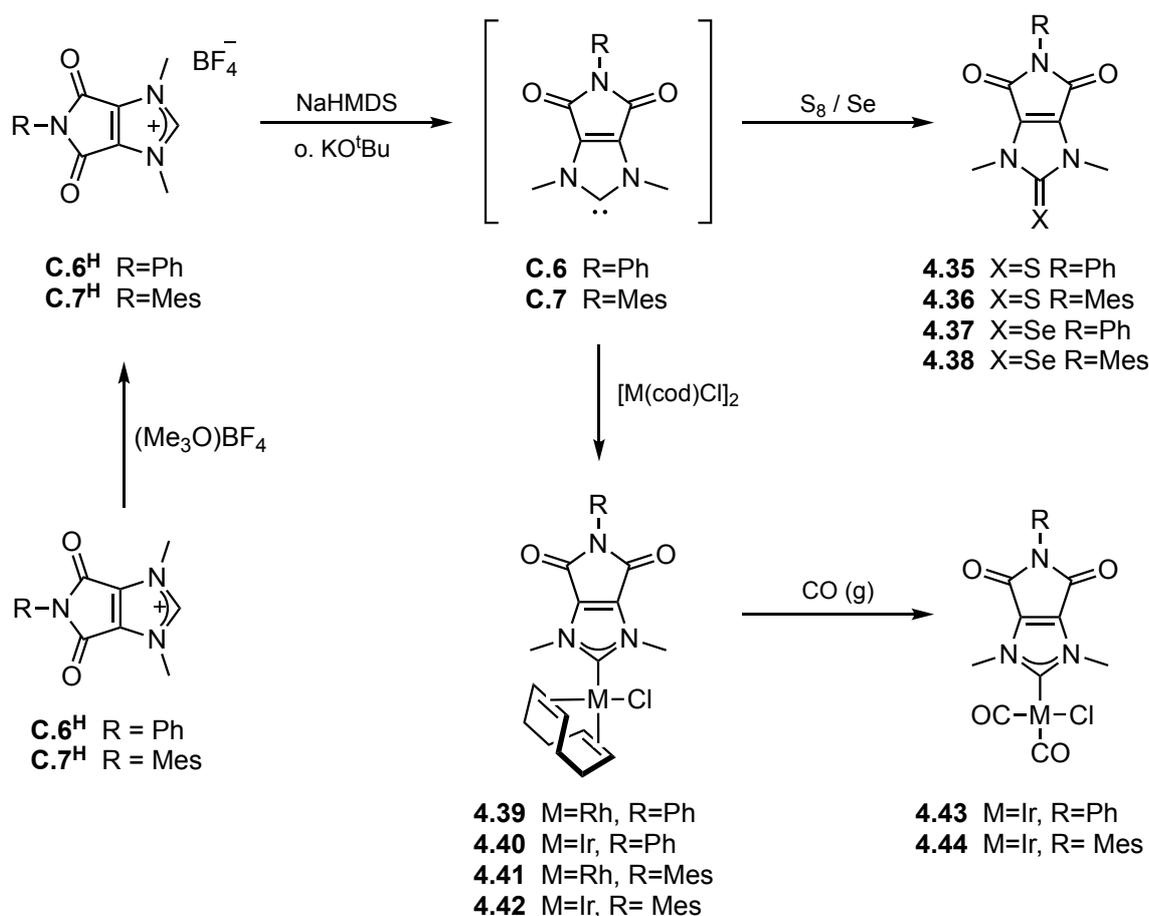


Abbildung 4.33: Molekülstruktur des Carbovorläufers **C.6^H** im Festkörper. Schwingungsellipsoide für 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Protonen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

Die bestimmte Molekülstruktur von **C.6^H** bestätigt die Quarternisierung des zweiten Stickstoffs im Imidazolheterocyclus, sowie die C_2 -Symmetrie des Moleküls. Die Ladung des positiven Formamidiniumfragments wird durch ein Tetrafluoroboratanion ausgeglichen, welches etwas abseits in der Peripherie, zentriert über dem Maleimid-Heterocyclus steht. Die C-N Bindungslängen des Imidazols haben sich durch die Methylierung und die damit einhergehende delokalisierte positive Ladung im Vergleich zur neutralen Struktur (C1-N1: 133.13(12) pm, C1-N2: 137.29(11) pm) nunmehr angeglichen (C1-N1: 134.04(19) pm, C1-N2 134.6(2) pm). Die C=O Bindungslängen des Imids bleiben durch die Methylierung des Stickstoffs nahezu unangetastet. Der Torsionswinkel der Phenylebene zur Maleimidebene beträgt im Festkörper nun 42° .

Die Deprotonierung der NHC-Vorläufer **C.6^H** und **C.7^H** mit der sterisch anspruchsvollen Base Kalium-tert-butanolat in Anwesenheit von elementarem Schwefel lieferte reproduzierbar die entsprechenden Thioharnstoffe **4.35** und **4.36** und bestätigte hierdurch die *in situ* Erzeugung und Existenz der Carbene **C.6** und **C.7**. Der Versuch die beiden Carbene in freier Form zu isolieren war in beiden Fällen nicht erfolgreich. Beim Deprotonieren der Vorläufer, ohne ein entsprechendes Abfangreagenz, konnte nur eine Zersetzung der Carbene beobachtet werden.



Scheme 4.40: Synthese und Reaktivität der Imid-annellierten NHCs **C.6** und **C.7**.

Zur Quantifizierung der π -Akzeptorfähigkeit der Carbene wurden die entsprechenden Selenoharnstoffe erzeugt. Die Deprotonierung beider NHC-Vorläufer **C.6^H** und **C.7^H** erfolgte in diesem Falle mit NaHMDS in Gegenwart von elementarem Selen und führte zu den Selenonen **4.37** und **4.38**. Die ^{77}Se -NMR-Spektren liefern für beide Verbindungen je ein scharfes Singulett. Die chemische Verschiebung von 102.3 ppm für **4.37** und 98.1 ppm für **4.38** zeigt, dass die Imid-annellierten Imidazol-2-ylidene **C.6** und **C.7** über eine π -Akzeptorstärke verfügen, die vergleichbar ist mit den Carbenen IPr ($\delta^{77}\text{Se} = 87$ ppm) oder SIMes ($\delta^{77}\text{Se} = 116$ ppm). Verglichen mit N-Methyl substituierten N-heterocyclischen Carbenen, wie dem 1,3-Dimethylimidazol-2-yliden **3.1** ($\delta^{77}\text{Se} = 3$ ppm)^[82] besitzen **C.6** und **C.7** durch ihre elektronenziehende Rückgratmodifikation eine leicht erhöhte π -Acidität. Die Molekülstrukturen der N-Phenyl funktionalisierten Heteroharnstoffe **4.35** und **4.37** wurden mittels Einkristall-Röntgendiffraktometrie bestimmt und bestätigen die angenommene Konstitution (**Abbildung 4.34**). Die Carben-Schwefel-Bindung ist mit 165.9(2) pm erwartungsgemäß etwas kürzer als die homologe Carben-Selen-Bindung mit 182.70(17) pm.

Die NCN-Bindungswinkel in den Chalkogenonen (**4.35**: 106.2°, **4.37**: 106.6°) sind im Vergleich zum kationischen Vorläufer (110.4°) um ca. vier Grad spitzer. Der Torsionswinkel der N-Phenylgruppe weist, ähnlich wie im in **4.32** und **C.6^H** einen Wert von 47° bis 52° auf.

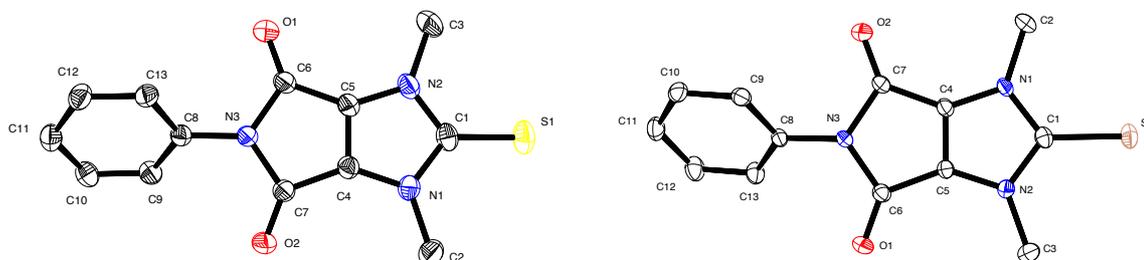


Abbildung 4.34: Molekülstruktur des Thioharnstoffs **4.35** (links) und des Selenoharnstoffs **4.37** (rechts) im Festkörper. Schwingungsellipsoide für 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Protonen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

Die anschließende Bestimmung des TEP-Wertes ermöglichte eine Quantifizierung der Gesamtdonorstärke der NHC-Liganden. Die dafür benötigten NHC-Metall-COD Komplexe konnten durch Deprotonierung der kationischen Vorläufer **C.6^H** und **C.7^H** mit Kalium-*tert*-butanolat in Anwesenheit der Iridium- bzw. Rhodium-Dimere $[M(\text{cod})\text{Cl}]_2$ erzeugt werden. Nach einer säulenchromatographischen Reinigung konnten alle vier NHC-Metall-Komplexe isoliert und vollständig charakterisiert werden. Im ^{13}C -NMR erzeugen die Carbenkohlenstoffe der Rhodiumkomplexe **4.39** und **4.41** je ein Dublett bei 203.1 bzw. 202.6 ppm mit einer $^1J_{\text{C-Rh}}$ Kopplungskonstante von 52.2 Hz. Die Carbenkohlenstoffe der Iridiumkomplexe **4.40** und **4.42** liefern im ^{13}C -NMR je ein Singulett bei 197.9 bzw. 197.5 ppm. Durch langsame Diffusion von *n*-Hexan in eine konzentrierte Dichlormethanolösung des Iridiumkomplexes **4.40** wurden für die Einkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten. Die Lösung des Röntgenbeugungsexperimentes ist in **Abbildung 4.35** abgebildet und bestätigt die angenommene Konstitution der Verbindung. In der Struktur ist die typische orthogonale Koordination des Carbens an das quadratisch-planar umgebene Iridiumatom erkennbar. Die Iridium-Chlorid-Bindungsachse weicht mit einem Diederwinkel von 78° um 12° von der perfekten Orthogonalität zur NHC-Ebene ab und liegt damit im Bereich für bereits bekannte Verbindungen des Typs $[(\text{NHC})\text{Ir}(\text{cod})\text{Cl}]^{[77]}$. Der NCN-Bindungswinkel hat einen Wert von 106.0° und ist damit vergleichbar mit denen der Heteroharnstoffe **4.35** und **4.37**. Die Carbenkohlenstoff-Iridium-Bindung ist mit einer Länge von 200.4(16) pm im Vergleich zu literaturbekannten Komplexen des Typs $[(\text{NHC})\text{Ir}(\text{cod})\text{Cl}]$ (C-Ir: 201 – 210 pm) $^{[77,228,248,249]}$

sehr kurz, sodass man von einem vergleichsweise elektronenarmen Carbenzentrum sprechen kann. Der augenscheinlich geringe Donorcharakter des NHC-Liganden ist auch an den stark unterschiedlichen Bindungslängen des Iridiumatoms zum Cyclooctadienliganden zu erkennen. So fallen die Bindungen in trans-Position zum Chlorid, als starkem σ -Donor, deutlich kürzer (210.9(16) pm, 212.6(17) pm) aus, als die Bindungen in trans-Position zum NHC **C.6** (215.7(17) pm, 221.2(17) pm).

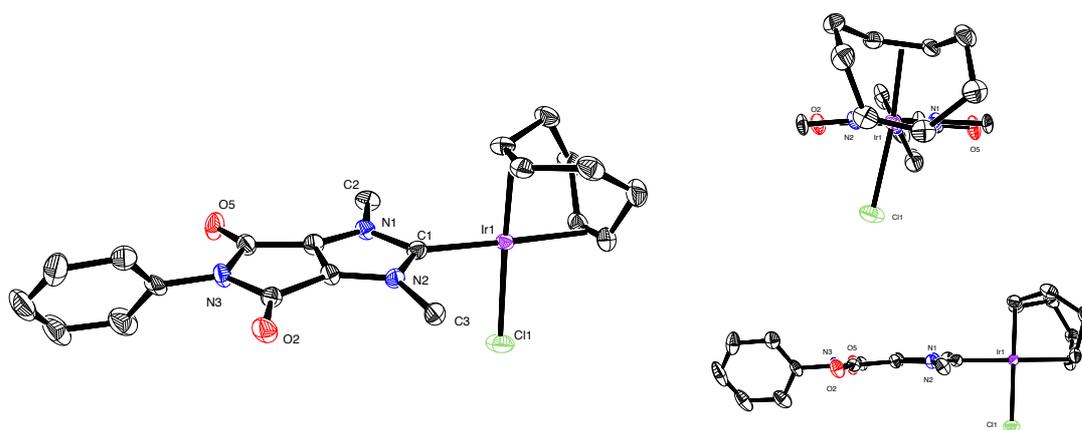


Abbildung 4.35: Molekülstruktur des Iridiumkomplexes **4.40** im Festkörper aus verschiedenen Blickwinkeln. Schwingungsellipsoide für 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Protonen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

Die Iridiumkomplexe **4.40** und **4.42** wurde im Anschluss durch Einleitung von Kohlenmonoxid in Methylenechloridlösungen der Verbindungen, quantitativ in die entsprechenden NHC-Iridium-Carbonyl-Komplexe **4.43** und **4.44** überführt. Die IR-spektroskopische Untersuchung der Carbonylkomplexe lieferte Carbonylstreckschwingungsbanden bei 1992 cm^{-1} und 2077 cm^{-1} für **4.43** und bei 1992 cm^{-1} und 2067 cm^{-1} für **4.44**, die sich in beiden Fällen in einen TEP-Wert von 2060 cm^{-1} umrechnen lassen. Trotz der gemessenen niedrigen π -Acidität ($\delta^{77}\text{Se} = 98.1 - 102.3\text{ ppm}$) verfügen die Carbene **C.6** und **C.7**, wie auch die Carbene **C.3** und **C.4**, über eine erstaunlich geringe Gesamtdonorstärke. Verglichen mit IPr (TEP: 2052 cm^{-1}), ist der Gesamtdonorcharakter von **C.6** und **C.7** mit einem TEP-Wert von 2060 cm^{-1} deutlich geringer. Da der π -Akzeptorcharakter allerdings in einer vergleichbaren Größenordnung liegt, lässt sich daraus schlussfolgern, dass es sich bei **C.6** und **C.7** um deutliche schwächere σ -Donoren handeln muss. Die Maleimid-Funktionalisierung des Imidazolrückgrates hat demnach einen starken Einfluss auf die σ -Basizität, gleichzeitig aber

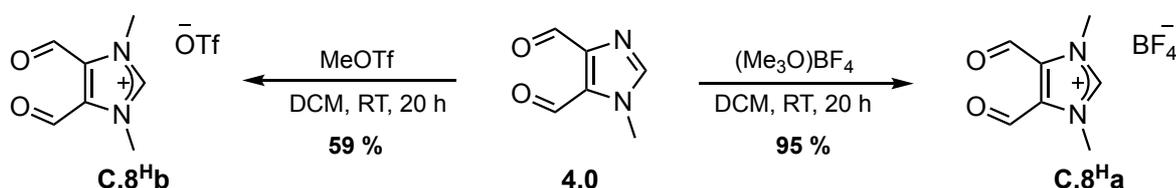
nur einen sehr geringen Einfluss auf die π -Acidität des daraus resultierenden Carbens. Die aus dem $^1\text{H-NMR}$ von **C.6^H** und **C.7^H** bestimmte $^1J_{\text{C-H}}$ Kopplungskonstante der Imidazolium-CH Bindung von 227 Hz bestätigt, im Einklang mit den Daten von *Ganter et al.*^[82], den geringen σ -Donorcharakter.

Im Gegensatz zum im Rückgrat unfunktionalisiertem 1,3-Dimethyl-imidazol-2-yliden (TEP: 2051 cm^{-1} , $\delta\ ^{77}\text{Se} = 3\text{ ppm}$)^[51,82] ist ein deutlicher Einfluss des cyclischen Imids, besonders auf das Donorverhalten, der NHCs festzustellen. Die Änderung im Akzeptorverhalten sind zwar deutlich, jedoch in einer Größenordnung in der man nicht von einem ausgeprägten Akzeptorvermögen sprechen würde, da auch lediglich N-Aryl substituierte NHCs ähnliche Werte aufweisen (vgl. IMes). Verglichen mit dem von *Bielawski et al.* veröffentlichten Chinon-anellierten N-heterocyclischen Carben **3.9** (TEP: $2055 - 2057\text{ cm}^{-1}$)^[49,51] zeigen sich die Carbene **C.6** und **C.7** als nochmals reduziert in ihrer Gesamtdonorstärke. Das Maleimid-Rückgrat scheint hier einen stärkeren Einfluss auf die Donorfähigkeit des Carbens zu haben, als das Chinon-Rückgrat. Leider kann der genaue Einfluss auf das π -Akzeptorverhalten nicht direkt verglichen werden, da für das Carben **3.9** keine $^{77}\text{Se-NMR}$ -Daten des entsprechenden Selenoharnstoffs publiziert sind. An dieser Stelle ist allerdings davon auszugehen, dass es sich bei dem Carben **3.9** um einen ähnlich schwachen π -Akzeptor handeln sollte, wie auch bei denen hier vorgestellten Imid-anellierten Carbenen. Es bleibt festzuhalten, dass es sich bei **C.6** und **C.7** durch die Maleimidfunktionalisierung um vergleichsweise elektronenarme Carbene handelt, welche zugleich eine geringe σ -Basizität als auch geringe π -Acidität aufweisen.

4.1.6 NHCs auf Basis von 4,5-Diformylimidazol

Nach der Verwendung des Diformylimidazols **4.0** als Ausgangsstoff für rückgratmodifizierte NHCs wurde im Anschluss der Einfluss der beiden Formylgruppen selbst auf ein potenzielles Carben untersucht^d. Es stellte sich die Frage, ob die Formylgruppen zu einer Abnahme der Elektronendichte am Carbenkohlenstoff führen und ob hierdurch ein signifikanter π -Rückbindungscharakter erzeugt wird. Außerdem sollte der Fragestellung nachgegangen werden, ob die Formylgruppen in Anwesenheit des Carbens stabil sind und sich folglich als Angriffspunkt für eine Postfunktionalisierung eignen.

Der Umsatz von **4.0** mit 1.2 Äquivalenten Trimethyloxoniumtetrafluoroborat führte in sehr guten Ausbeuten zum gewünschten Imidazoliumsalz **C.8^Ha**. Ebenfalls zeigte sich die Methylierung mit Methyltrifluormethansulfonat erfolgreich, die zum analogen Triflat führte. Aufgrund der besseren Ausbeute und der besseren Handhabbarkeit an Luft wurde bei künftigen Umsetzungen ausschließlich das Tetrafluoroborat verwendet.



Schema 4.41: Darstellung der Imidazoliumsalze **C.8^Ha** und **C.8^Hb** durch Methylierung des Dialdehyds **4.0**.

Das entsprechende ¹H-NMR-Spektrum zeigt erwartungsgemäß drei Signale. Die beiden durch die Quaternisierung des Stickstoffs nun äquivalenten Formylprotonen erzeugen nunmehr ein Singulett bei 10.25 ppm. Das Signal des Protons an C2 erfährt durch die Methylierung eine deutliche Tieffeldverschiebung von über 1.2 ppm im Vergleich zum Dialdehyd **4.0** (Vgl. **Abbildung 4.3**) und liegt nun bei einer chemischen Verschiebung von 8.86 ppm. Das Singulett bei 4.1 ppm bestätigt, mit einem Integral von sechs, die erfolgreiche Einführung einer weiteren Methylgruppe. Neben der NMR-Spektroskopie bestätigte die Massenspektrometrie und eine passende Elementaranalyse die Existenz und Reinheit der Verbindung **C.8^H**. Die Diffusion von Diethylether in eine gesättigte Acetonitrillösung des

^d Die zu diesem Thema erzielten Ergebnisse entstanden zum Teil in Zusammenarbeit mit Jennifer Nau M.Sc. im Rahmen ihrer Bachelorarbeit^[2].

NHC-Vorläufers **C.8^H** bei Raumtemperatur lieferte für eine Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle. Die entsprechende Molekülstruktur ist in **Abbildung 4.37** dargestellt.

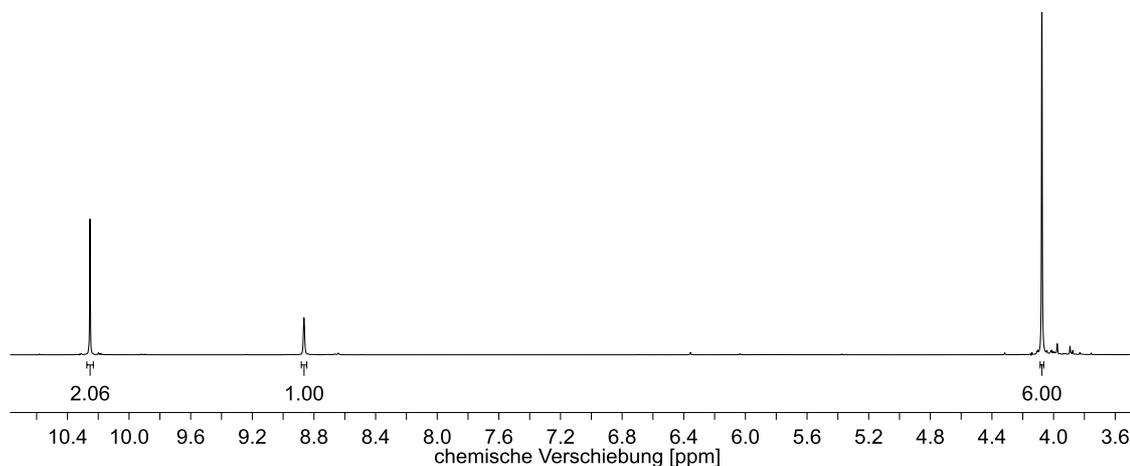


Abbildung 4.36: ¹H-NMR-Spektrum der Verbindung **C.8^Ha**. Aufnahme bei $T = 298\text{ K}$, in CD_3CN , 300 MHz.

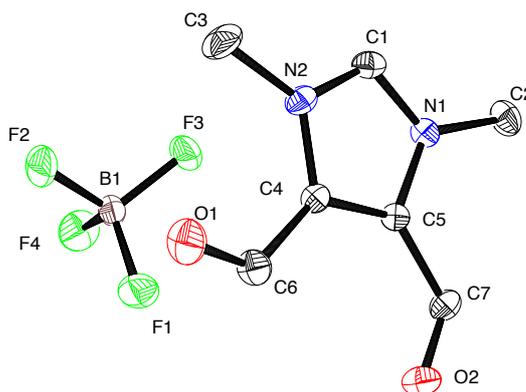
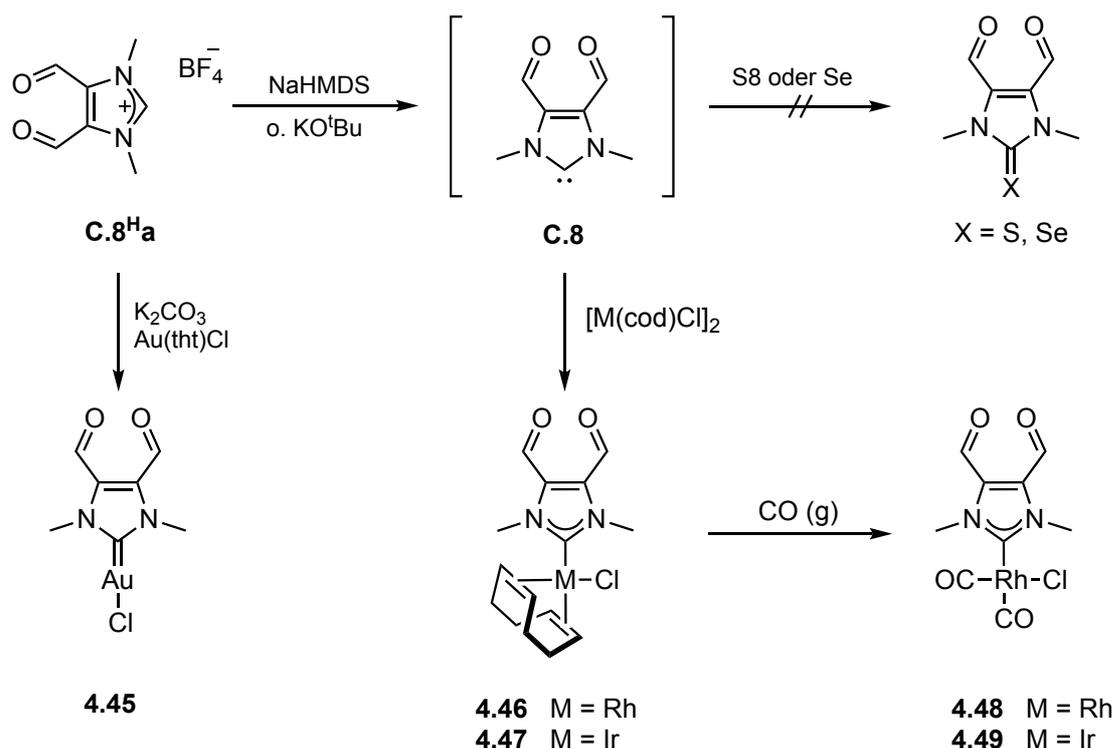


Abbildung 4.37: Molekülstruktur des Imidazoliumsalzes **C.8^Ha** im Festkörper. Schwingungsellipsoide für 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Die beiden Formylgruppen (C6/O1, C7/O2) des kationischen Vorläufers sind wie bereits beim neutralen Dialdehyd **4.0** im Festkörper fast komplanar zum Imidazol. Die Torsionswinkel betragen lediglich $0.3(2)^\circ$ und $-6.5(2)^\circ$. Die Delokalisierung der Elektronenpaare der Stickstoffatome durch die Quaternisierung zum Imidazoliumsalz lässt sich im Vergleich der Stickstoff-Kohlenstoff Bindungslängen C1-N1 und C1-N2 des neutralen Dialdehyds **4.0** mit dem Vorläufer **C.8^Ha** erkennen. Während bei **4.0** sich die beiden Bindungen um 2 pm unterscheiden (132 pm, 134 pm), zeigen sich in der kationischen Verbindung identische Bindungslängen (133 pm).

4. Ergebnisse und Diskussion

Die Umsetzung des Imidazoliumsalzes **C.8^H** mit den sterisch anspruchsvollen Basen Natriumhexamethyldisilazid oder Kalium-*tert*-butanolat bei -80 °C führte in beiden Fällen zur Deprotonierung des amidinischen Kohlenstoffs und somit zur *in situ* Erzeugung des NHC-Liganden **C.8**. Dieser reagiert in Anwesenheit von [Rh(cod)Cl] oder [Ir(cod)Cl] zu den entsprechenden Rhodium- bzw. Iridiumkomplexen **4.46** und **4.47**. Nach einer säulenchromatographischen Aufreinigung konnten die beiden orangenen NHC-Metallkomplexe in Ausbeuten von 83 % bzw. 95 % isoliert und vollständig charakterisiert werden. Das ¹H-NMR-Spektrum beweist die angenommene C_s-Molekülsymmetrie, sowie die fortwährende Anwesenheit der Formylgruppen durch je ein scharfes Singulett im Bereich von 10.2 ppm. Das ¹³C-NMR-Spektrum des Rhodiumkomplexes **4.46** liefert für den Carbenkohlenstoff ein Dublett bei einer chemischen Verschiebung von 197.4 ppm mit einer Kopplungskonstante von 52 Hz, für den des Iridiumkomplexes **4.47** erwartungsgemäß ein Singulett bei 192.1 ppm.



Schema 4.42: Synthese und Reaktivität des Diformyl-funktionalisierten Imidazol-2-yliden **C.8**.

Die Erzeugung von **C.8** in Anwesenheit der Chalkogene Schwefel oder Selen führte in beiden Fällen bedauerlicherweise nicht zu den analogen Thio- bzw. Selenoharnstoffen. Auch verschiedene Variationen der Reaktionsbedingungen wie bspw. der Austausch der Basen NaHMDS oder KO^tBu hin zu Natriumhydrid oder Kaliumcarbonat, sowie Änderungen der

Reaktionstemperatur und Reaktionszeit, führten an dieser Stelle nicht zum gewünschten Ergebnis. Der entsprechende Thioharnstoff konnte zwar nach der Deprotonierung mit Natriumhydrid massenspektrometrisch im Reaktionsrückstand nachgewiesen werden, eine Isolierung mittels Säulenchromatographie blieb jedoch erfolglos.

Die Bestimmung des TEP-Wertes ermöglichte anschließend eine Quantifizierung der Gesamtdonorstärke des NHCs **C.8**. Hierzu wurden durch Einleiten von Kohlenmonoxid in Methylenchloridlösungen der Cyclooctadienkomplexe **4.46** bzw. **4.47** die analogen Dicarboxylkomplexe **4.48** bzw. **4.49** dargestellt. Die Farbe der Reaktionslösung änderte sich in beiden Fällen während der Reaktion innerhalb kürzester Zeit von orange nach gelb/braun. Die Charakterisierung beider Verbindungen erfolgte NMR-spektroskopisch. Die ^1H -NMR-Spektren von **4.48** und **4.49** bestätigten jeweils die erfolgreiche Abspaltung der Cyclooctadienliganden. Es werden nur noch zwei Signale aufgezeichnet, je eins der Methylgruppen und eins der Formylgruppen im Rückgrat. Im ^{13}C -NMR-Spektrum des Rhodiumkomplexes **4.48** erzeugen die beiden Carbonylliganden, zwei charakteristische Dubletts bei einer chemischen Verschiebung von 181.7 ppm und 184.6 ppm mit Kopplungskonstanten von 73 Hz bzw. 55 Hz (siehe **Abbildung 4.39**). Das Signal des Carbenkohlenstoffs des Dicarboxylkomplexes ist im Vergleich zum Cyclooctadienkomplex **4.46** erwartungsgemäß leicht hochfeldverschoben. Das Spektrum liefert für den Carbenkohlenstoff ein Dublett bei einer chemischen Verschiebung von 187.2 ppm mit einer $^1J_{\text{C-Rh}}$ -Kopplungskonstante von 45 Hz. Hinsichtlich der sehr ähnlichen chemischen Verschiebung der Carbonyl- und der Carbenkohlenstoffresonanzen kommt es in vielen Arbeiten immer wieder zu Verwechslungen bei NHC-Metall-Carbonyl Komplexen. So werden häufig widersprüchliche Angaben bezüglich der Zuordnung der CO- und Carbonsignale im ^{13}C -NMR^[77,100,250] und den damit verbundenen Kopplungskonstanten gemacht, weshalb anhand der beiden Carbonylkomplexe **4.48** und **4.49** exemplarisch eine genaue Zuordnung der Signale mittels NMR-Experiment durchgeführt wurde. Hierfür wurde in einem HMBC-Experiment gezielt die $^3J_{\text{C-H}}$ Kopplung der Methylprotonen mit dem Carbenkohlenstoff betrachtet (**Abbildung 4.38**, **Abbildung 4.39**). Entsprechende Kreuzpeaks der *long range* Kopplungen der Methylprotonen werden so nur mit den Carbenkohlenstoffen und mit den olefinischen Kohlenstoffen des Imidazols gefunden. So zeigt sich eindeutig, dass dem Iridiumkomplex **4.49** das Signal bei 183.9 ppm für den Carbenkohlenstoff zuzuordnen ist. Im Umkehrschluss werden die beiden übrigen Signale bei 180.3 ppm und 167.2 ppm von den beiden Carbonylkohlenstoffen erzeugt. Im Fall des Rhodiumkomplexes **4.48** kann durch den entsprechenden Kreuzpeak des HMBC-Experiments dem Carbenkohlenstoff eindeutig das Signal bei 187.2 ppm zugeordnet werden. Das Signal spaltet in diesem Falle durch die

4. Ergebnisse und Diskussion

Kopplung zum Rhodiumkern zum Dublett mit einer $^1J_{C-Rh}$ Kopplungskonstante von 45 Hz auf. Die beiden übrigen Dubletts bei 184.6 ppm ($^1J_{C-Rh} = 55$ Hz) und 181.7 ppm ($^1J_{C-Rh} = 73$ Hz) können daher den beiden Carbonylliganden am Rhodium zugeordnet werden.

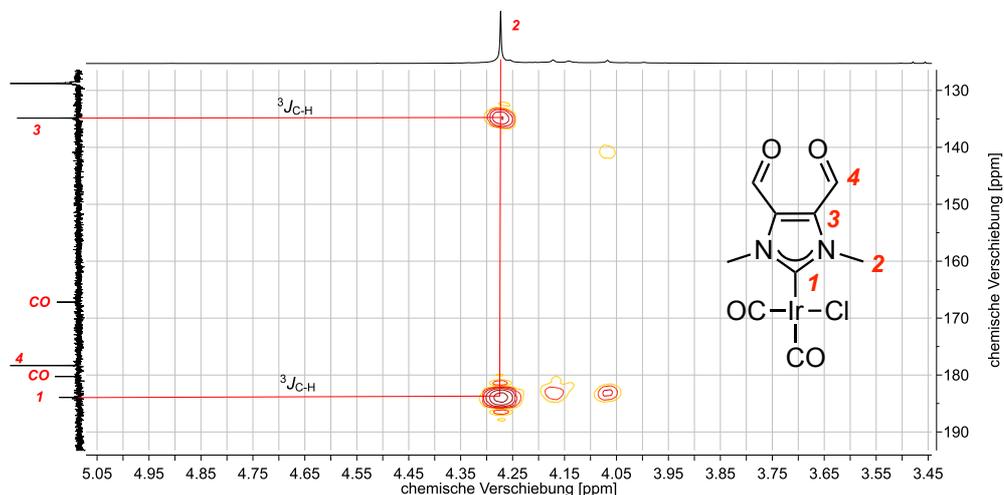


Abbildung 4.38: Ausschnitt aus dem HMBC-NMR-Spektrum von 4.49. Aufnahme bei $T = 298$ K, in $CDCl_3$, 300 MHz / 75 MHz. Die roten Linien verdeutlichen die Kreuzpeaks zwischen den Methylprotonen 2 und den Kohlenstoffen 1 und 3.

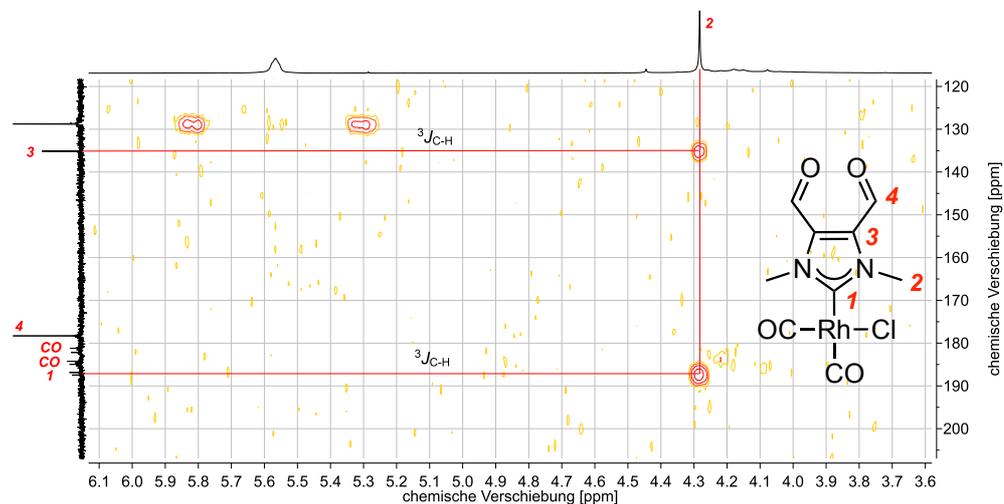


Abbildung 4.39: Ausschnitt aus dem HMBC-NMR-Spektrum von 4.48. Aufnahme bei $T = 298$ K, in $CDCl_3$, 300 MHz / 75 MHz. Die roten Linien verdeutlichen die Kreuzpeaks zwischen den Methylprotonen 2 und den Kohlenstoffen 1 und 3.

In beiden betrachteten Komplexen war das Signal des Carbenkohlenstoffs das, welches am weitesten zu tiefem Feld verschoben war. Dies ist allerdings bei weitem nicht in jedem NHC-Metall-Carbonyl-Komplex der Fall. Ein besserer Anhaltspunkt für die korrekte Zuordnung der Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum sind die C-Rh Kopplungskonstanten der NHC-Rhodium-CO-Komplexe. Es zeigt sich im Vergleich mit anderen Arbeiten^[251] und eigenen Ergebnissen (Kapitel 4.1.4, Kapitel 4.1.5), dass die Kopplungskonstante des Carbenkohlenstoffs bei klassischen NCN-Carbenen in einer Größenordnung von 45 Hz (+/- 2ppm) liegt. Die Dubletts der Carbonylliganden hingegen weisen Kopplungskonstanten von 55 Hz bzw. 75 Hz aus. Mit diesen Daten ist eine Zuordnung im Normalfall problemlos ohne ein zusätzliches NMR-Experiment möglich. Eine Ausnahme bilden hier nicht klassische NHCs wie bspw. CAACs. Hier unterscheiden sich die Kopplungskonstanten sowohl der Carbenkohlenstoffe als auch der CO-Liganden teils deutlich (Vgl. 4.3) von denen der klassischen NHCs^[228]. Im Falle von Iridiumkomplexen, in denen keine Aufspaltung der Kohlenstoffsignale durch die Kopplung zum Metall erfolgt, ist eine zusätzliche Überprüfung jedoch ratsam. HMBC-NMR-Spektren haben sich hierfür als einfache und nützliche Methode erwiesen und sollten für die korrekte Zuordnung in unklaren Situationen aufgenommen und ausgewertet werden. Die Methode begrenzt sich allerdings auf NHC-Liganden, die in γ -Position zum Carbenkohlenstoff ein Proton tragen, dessen Kopplung im HMBC Spektrum aufgezeichnet werden kann. Für N-Aryl-substituierte NHCs ist diese Methode bspw. nicht geeignet, da der quartäre Kohlenstoff am Stickstoff keine Protonen trägt.

Die IR-spektroskopische Untersuchung der Carbonylkomplexe lieferte jeweils zwei charakteristische Carbonylstreck-schwingungsbanden bei 2008 cm^{-1} und 2089 cm^{-1} für den Rhodiumkomplex **4.48** und bei 1991 cm^{-1} und 2075 cm^{-1} für den Iridiumkomplex **4.49**. Aus den Korrelationsgleichungen von *Crabtree*, *Nolan* und *Plenio* ergibt sich für das NHC **C.8** ein TEP-Wert von 2059 cm^{-1} , womit es in seiner Gesamtdonorstärke mit den Cycloheptatrienon anellierten NHCs **C.3** und **C.4** (2058 cm^{-1} - 2060 cm^{-1}) vergleichbar ist. Es handelt sich somit um ein elektronenarmes Carben mit einem schwachen σ -Donorcharakter. Die gemessene $^1J_{\text{CH}}$ Kopplungskonstante des kationischen Vorläufers von 226 Hz bestätigt den geringeren σ -Donorcharakter des NHCs **C.8** im Vergleich zu bspw. dem Carben IPr (TEP: 2052 cm^{-1} , $^1J_{\text{CH}} = 224\text{ Hz}$). Bedauerlicherweise kann über den reinen π -Akzeptorcharakter des NHCs keine Aussage gemacht werden, da der entsprechende Selenoharnstoff nicht zugänglich war. Trotz wiederholter Versuche und verschiedener Methoden gelang es nicht von den Rhodium- bzw. Iridiumkomplexen **4.46** / **4.47** geeignete Kristalle für die Röntgenkristallstrukturanalyse zu erhalten, weshalb auch keine Aussage über die genaue

4. Ergebnisse und Diskussion

Bindungssituation (Länge /Winkel) des NHCs an die entsprechenden Übergangsmetalle gemacht werden kann.

Die Umsetzung des Imidazoliumsalzes **C.8^H** mit Kaliumcarbonat als Base in Anwesenheit von Chloro(tetrahydrothiophen)gold(I) lieferte den neutralen NHC-Gold-Chlorid Komplex **4.45** [252,253]. Auch unter diesen Bedingungen zeigen sich die beiden Formylgruppen in 4,5-Position als stabil und finden sich im isolierten NHC-Gold Komplex wieder, was durch die Anwesenheit eines scharfen Singulets im ¹H-NMR-Spektrum bei 10.22 ppm bestätigt wurde. EI-Massenspektrometrie und eine dem berechneten Verhältnis entsprechende Elementaranalyse bestätigten die Bildung des NHC-Gold-Chlorid Komplexes und schließen die Bildung des kationischen Bis-NHC-Gold Komplexes aus. Beim Versuch durch sehr langsames Verdampfen einer Acetonitril-Lösung des Gold-Komplex **4.45** geeignete Kristalle für die Röntgenkristallstrukturanalyse zu erhalten trat eine unerwartete Reaktion auf. Die Lösung des Röntgenbeugungsexperiments der aus diesem Ansatz erhaltenen Einkristalle lieferte die in **Abbildung 4.40** gezeigte Struktur. Während der Kristallisation fand dementsprechend eine Dimerisierung zweier Goldkomplexe statt, welche die Formylgruppen des Rückgrates betrafen. Das Ergebnis ist das ungewöhnliche Lacton **4.51**, das zwei Stereozentren beinhaltet und dessen Bildung eine C-C-Bindungsknüpfung involviert. Zunächst war unklar welche Reaktion in diesem Falle abgelaufen ist, da Aldehyde unter normalen Bedingungen solche Reaktionen nicht eingehen.

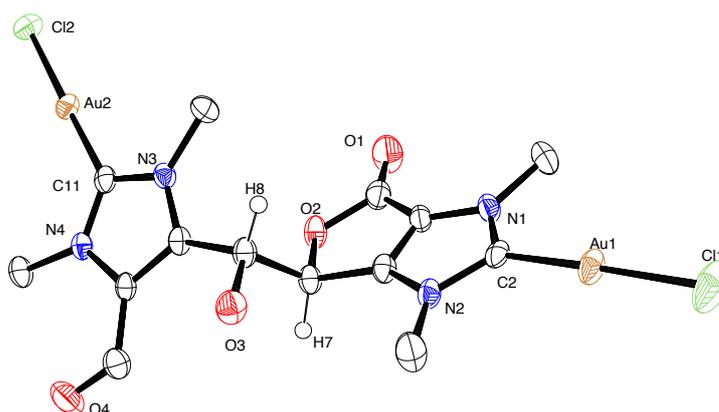


Abbildung 4.40: Molekülstruktur des Dimersierungsproduktes **4.51** im Festkörper. Die Protonen (außer an den Stereozentren) sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Schwingungsellipsoide für 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit

Die Ergebnisse der NMR-spektroskopischen Untersuchung der isolierten Kristalle stehen im Einklang mit der Lösung des Röntgenbeugungsexperimentes (**Abbildung 4.40**). Im $^1\text{H-NMR}$ erzeugen die Protonen der vier nicht äquivalenten Methylgruppen an den Imidazolstickstoffen vier einzelne Singulets im Bereich von 3.85 bis 4.05 ppm. Das Proton 4 in Nachbarschaft zur Hydroxygruppe erzeugt wie erwartet durch die Kopplung zur OH-Gruppe und zum Proton 2 ein Dublett vom Dublett bei 5.46 ppm. Das Signal des Protons der Hydroxygruppe bei 6.05 ppm spaltet durch die gleiche Kopplung zu Proton 4 mit identischer Kopplungskonstante von 9.0 Hz zum Dublett auf. Das Proton 2 des Lacton spaltet wiederum durch die vicinale Kopplung zum Proton 4 zum Dublett auf. Der Verbleib einer Formylgruppe bestätigt sich durch ein scharfes Singulett bei 10.08 ppm, welches dem Proton 1 zuzuordnen ist.

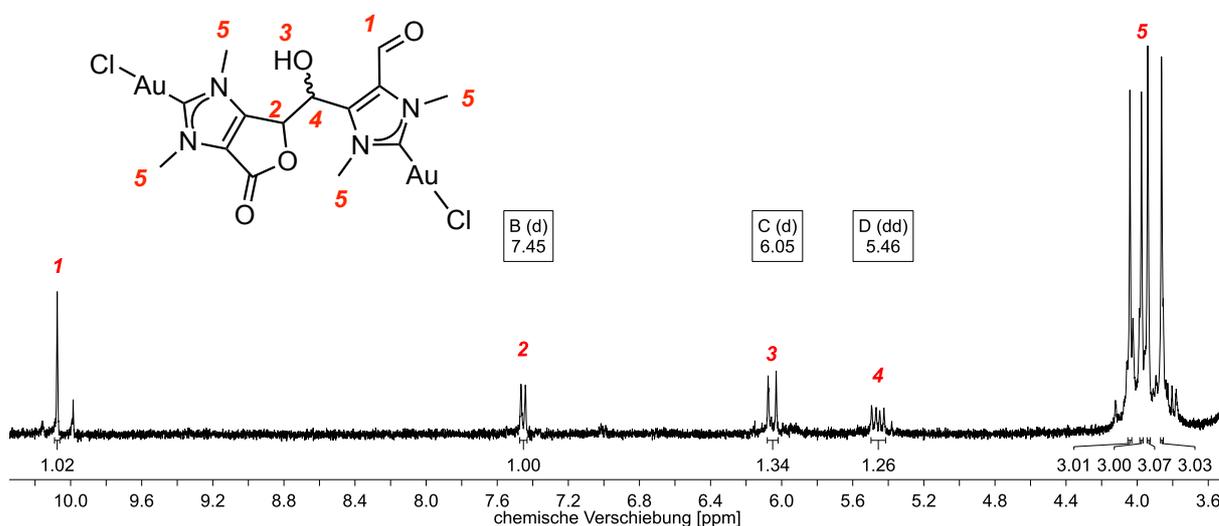
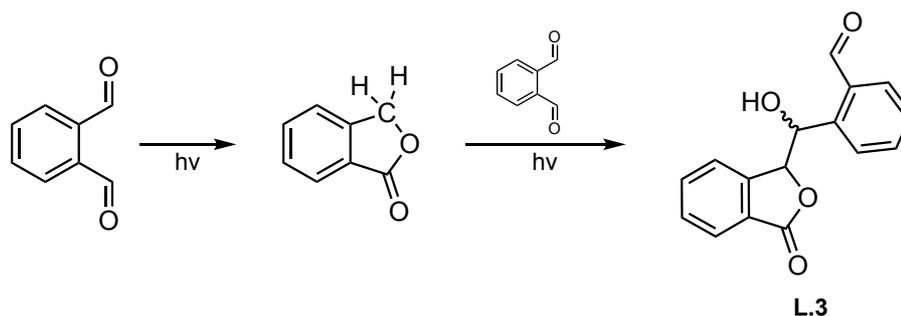


Abbildung 4.41: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindung **4.51**. Aufnahme bei $T = 296\text{ K}$, in $\text{DMSO-}d_6$, 200 MHz.

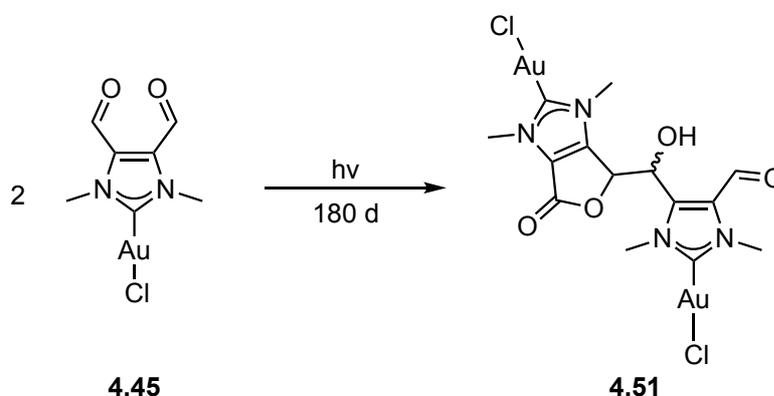
Die Tatsache, dass nur ein Signalsatz im NMR zu beobachten ist, legt den Verdacht nahe, dass in diesem Falle nur eins der zwei möglichen Diastereomerenpaare von **4.51** kristallisiert ist und demzufolge auch nur eins vermessen wurde.

Schließlich wurde eine ausführliche Literaturrecherche zu dem sich im Rückgrat gebildeten Strukturmotiv durchgeführt. Das in **4.51** gebildete Strukturmotiv wurde einzig von *Schönberg* und *Mustafa* bei der Untersuchung der Dimerisierung von *o*-Phthalaldehyd beschrieben^[254]. In dieser Arbeit aus dem Jahr 1955 wurde der Frage nachgegangen welche Reaktion der als lichtempfindlich bekannte *o*-Phthalaldehyd unter Einstrahlung von Sonnenlicht genau eingeht.



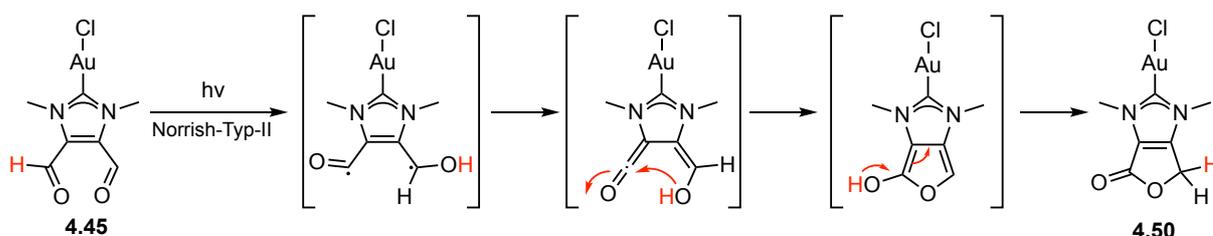
Schema 4.43: Dimerisierung von *ortho*-Phthalaldehyd unter Einstrahlung von Sonnenlicht.

Dabei stellte sich heraus, dass *o*-Phthalaldehyd an Licht zunächst eine photochemisch induzierte intramolekulare Cycloisomerisierung durchläuft, die ebenso Phthalid bildet, wie eine intramolekulare, nucleophil-induzierte *Claisen-Tiščenko*-Reaktion des gleichen Moleküls. Untersuchungen von *Schmalz* et al. aus dem Jahr 2012 bestätigen diese Ergebnisse^[255]. Phthalid reagiert im nächsten Schritt, einem zweiten photochemisch induzierten Prozess, mit einem weiteren Äquivalent *o*-Phthalaldehyd weiter zum Isomerisierungsprodukt, dem 3-substituierten Benzofuranon **L.3**. Offensichtlich ist im Falle des Diformyl-NHC-Gold Komplexes **4.45** im Rückgrat des NHCs die gleiche Reaktion abgelaufen. Der Kristallisationsversuch erfolgte durch sehr langsames Verdampfen einer Acetonitrillösung von **4.45** über einen Zeitraum von ca. 180 Tagen. Die Lösung stand dabei auf der Laborfensterbank und war dadurch wiederholt dem direkten Sonnenlicht ausgesetzt. Letztlich bildete sich im Rückgrat der beiden Gold-Imidazol-Carbene exakt der gleiche Strukturtyp wie bei der Isomerisierung von Phthalaldehyd unter Einstrahlung von Sonnenlicht. Die Metall-Carben-Bindung bleibt dabei komplett unangetastet und nimmt an der Reaktion im Rückgrat nicht teil.



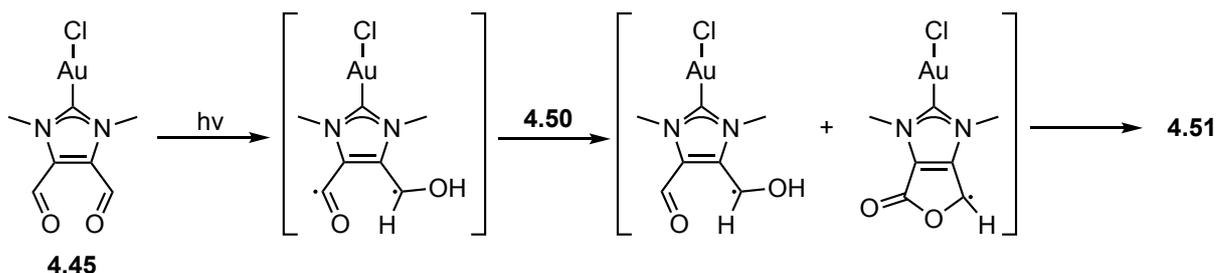
Schema 4.44: Photochemische Dimerisierung des Diformyl-NHC-Gold Komplexes zur Verbindung **4.51**.

Der Mechanismus der Bildung des Phthalids im Rückgrat des NHC-Gold-Komplexes beginnt wahrscheinlich mit einer lichtinduzierten Norrish-Typ-II-Reaktion^[256-258]. In dieser Reaktion entsteht das entsprechende Diradikal, welches sich im Anschluss durch Keten- und Enolbildung stabilisiert.



Schema 4.45: Vorgeschlagerener Mechanismus der Bildung des Lactons **4.50** durch photochemisch induzierten 1,5-H-shift an **4.45** und folgende Cyclisierung des daraus entstehenden Ketens.

Daraufhin kommt es zur Cyclisierung durch intramolekulare Addition der Hydroxyfunktion an das Keten was ein Hydroxy-isobenzofuran bildet, das schließlich zum stabileren Phthalid **4.50** tautomerisiert. Im zweiten Schritt der Reaktion kommt es vermutlich erneut zur photoinduzierten Bildung eines Diradikal an einem weiteren Dialdehyd, welches nun ein Radikal an das in der Reaktionsmischung vorhandene Phthalid **4.50** übertragen kann. Im Folgenden kommt es zwischen den beiden gebildeten Monoradikalen zur C-C-Bindungsknüpfung, die letztendlich das Cycloisomerisierungsprodukt **4.51** liefert.

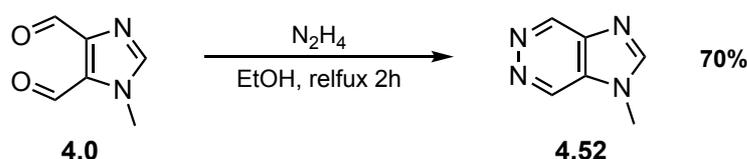


Schema 4.46: Vorgeschlagerener Mechanismus der Bildung von **4.51** durch Radikalübertragung des Norrish-Produktes auf das Zwischenprodukt **4.50**.

Durch diese über mehrere Monate in Lösung abgelaufene Reaktion konnte gezeigt werden, dass die Carben-Metall-Bindung über eine hohe Stabilität verfügt, da sie sowohl von der Reaktion selbst, als auch von den Reaktionsbedingungen gänzlich unbeeinflusst blieb. Dies zeigt, dass die Möglichkeit besteht, entsprechende NHC-Metallkomplexe über das Diformylrückgrat auch entsprechend postsynthetisch zu funktionalisieren.

4.1.7 Biscarbene auf Basis von Pyridazoimidazol

Nach erfolgreich durchgeführten *Wittig*-Reaktionen und Aldolkondensationen am Dialdehyd **4.0**, wurde im weiteren Verlauf der Umsatz mit Aminen untersucht. Inspiriert von den Arbeiten von *Schubert* und *Rudolf*^[187] wurde das Diformylimidazol mit einem Überschuss Hydrazinhydrat umgesetzt. Zweistündiges Erhitzen in Ethanol unter Rückfluss und eine anschließende Umkristallisation aus Ethanol lieferte das Imidazopyridazin **4.52** als farblosen Feststoff in guten Ausbeuten.



Schema 4.47: Kondensationsreaktion des Dialdehyds **4.0** mit Hydrazin zum Pyridazoimidazol **4.52**.

Neben einer vollständigen Charakterisierung mittels NMR-Spektroskopie, Massenspektrometrie und Elementaranalyse, konnten durch Diffusion von *n*-Hexan in eine gesättigte Dichlormethanolösung von **4.52** für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten werden. Durch das Röntgenbeugungsexperiment wurde die bisher nicht bekannte Molekülstruktur aufgeklärt, die in **Abbildung 4.42** dargestellt ist. Die Struktur bestätigt die erfolgreiche Kondensation des Hydrazins im Rückgrat des Imidazols. Der entstandene Pyridazinheterocyclus zeigt sich erwartungsgemäß absolut komplanar zum Imidazolheterocyclus.

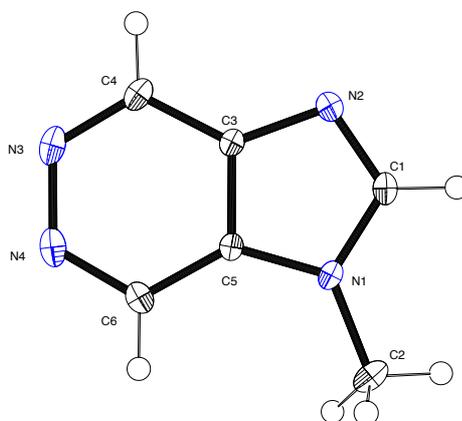
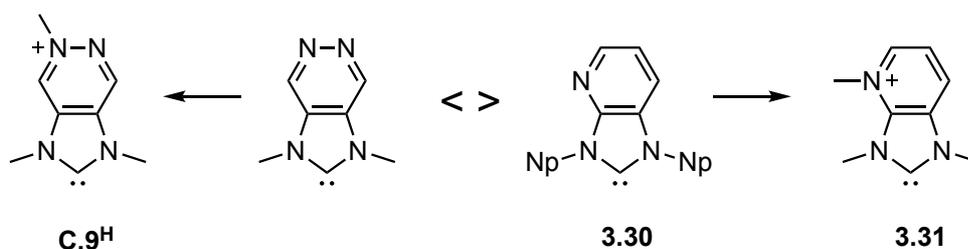


Abbildung 4.42: Molekülstruktur des Pyridazoimidazols **4.52** im Festkörper. Schwingungsellipsoide für 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Das Pyridazoimidazol **4.52** stellt ein äußerst interessantes und bisher nicht bekanntes Strukturmotiv für N-heterocyclische Carbene dar. Die Struktur des Rückgrats des potentiellen Carbens ist dem des Pyridoimidazol-2-ylidens **3.30** von *Heinicke et al.* ^[50,259] sehr ähnlich und deswegen mit diesem gut vergleichbar. Gleichermäßen besteht die Möglichkeit aus dem neutralen Carben durch Methylierung eines Pyridazinstickstoffs ein kationisches Carben analog zu **3.31** von *Ganter et al.* ^[156] zu erzeugen.

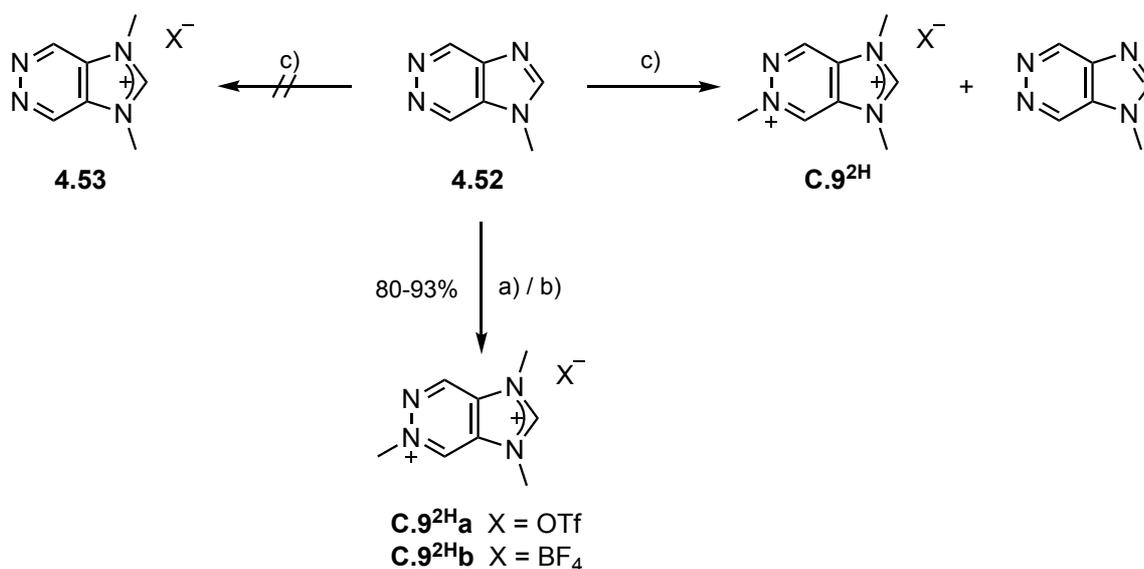


Schema 4.48: Ein Pyridazoimidazol-2-yliden mit der Möglichkeit der N-Methylierung zum kationischen Carben, analog zum Pyridoimidazol-2-yliden **3.30**.

Für die Synthese des Pyridazoimidazol-2-ylidens wurde zunächst versucht den entsprechenden kationischen Vorläufer **4.53** darzustellen. Überraschenderweise lieferte der Versuch der N-Methylierung von **4.52** sowohl mit Trimethyloxoniumtetrafluoroborat als auch mit Methyltriflat bei Raumtemperatur nicht das gewünschte Imidazoliumsalz **4.53**, sondern in beiden Fällen die dikationische Verbindung **C.9^{2H}**. Auch bei der Zugabe nur eines Äquivalents oder sogar eines Unterschusses an Alkylierungsmittel wurde anstatt des Monokations **4.53** stets das Dikation **C.9^{2H}** und entsprechend nicht umgesetztes Edukt erhalten. Selbst mit verhältnismäßig schwachen Alkylierungsmitteln wie Methyljod konnte keine selektive Monomethylierung an nur einem der beiden Stickstoffatome bewirkt werden, sondern stets ein Gemisch beider möglicher Monokationen.

Eine quantitative Umsetzung von **4.52** zum Dikation **C.9^{2H}** stellte sich allerdings ebenfalls als problematisch dar. Bei einer größeren Menge an Alkylierungsmittel kommt es beim Abscheiden des Dikations aus Dichlormethan zur gleichzeitigen Fällung beider möglicher Monokationen. Schließlich wurde ein Gemisch aller Spezies erhalten, das sich nicht voneinander trennen ließ. Durch Optimierung der Synthesebedingungen konnte das Dikation im Folgenden selektiv in hohen Ausbeuten, sowohl als Triflat als auch als Tetrafluoroborat erhalten werden. Entscheidend zeigte sich schließlich die Wahl des Lösungsmittels in der die Alkylierung stattfand. Nachdem zunächst Versuche unternommen wurden Verbindung **4.52** analog zur Synthese des Dikations **C.1^H** in reinem Methyltriflat zu alkylieren, die auch zu

einem Gemisch aller drei denkbaren Alkylierungsprodukte führten, wurde klar, dass auf ein Lösungsmittel nicht verzichtet werden kann. Das entsprechende Lösungsmittel sollte in der Lage sein, sowohl die monokationischen Spezies, als auch das gewünschte Dikation in Lösung zu halten. Acetonitril besitzt zwar den Vorteil, dass es hervorragende Lösungseigenschaften gegenüber organischen Salzen bietet, gleichzeitig neigt es jedoch dazu beim Einsatz starker Methylierungsreagenzien selbst alkyliert zu werden. Die Abtrennung des dabei entstehenden Methylacetonitriliumsalzes gestaltet sich in den meisten Fällen als äußerst aufwendig, wenn nicht sogar unmöglich.



Schema 4.49: Alkylierung von **4.52** liefert in allen Fällen das Dikation **C.9^{2H}** anstatt des Monokations **4.53**. a) ex. CF₃SO₃Me, MeCN, RT; b) 2.2 Eq. Me₃OBF₄, MeCN, RT; c) 1 Eq. Me₃OBF₄, DCM, RT.

Es stellte sich heraus, dass im Falle der Dialkylierung von **4.52** Acetonitril problemlos als Lösungsmittel eingesetzt werden kann. Das während der Reaktion als Nebenprodukt entstehende N-Methylacetonitriliumtriflat^[214] bzw. -tetrafluoroborat konnte im Anschluss mit Wasser hydrolysiert werden, während sich das Dikation **C.9^{2H}** als absolut wasserstabil zeigt. Nach der erfolgten Methylierung und entfernen des Lösungsmittels wurde das Rohprodukt also in Wasser aufgenommen und 5 bis 10 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Das Wasser wurde im Anschluss im Hochvakuum entfernt. Die Hydrolyseprodukte konnten letztlich mit THF aus dem Rückstand herausgewaschen werden, in welchem das Dikation fast unlöslich ist. Mit dieser Methode konnten die beiden Dikationen **C.9^{2Ha}** und **C.9^{2Hb}** in sehr guten Ausbeuten zwischen 80 % und 94 % erhalten werden.

Im $^1\text{H-NMR}$ von **C.9**^{2H} erzeugen die drei Methylgruppen drei einzelne Signale. Das Signal der N-Methylgruppe des Pyridaziniumrückgrats ($\delta = 4.75$ ppm) ist dabei etwas weiter tieffeldverschoben als die beiden Signale der N-Methylgruppen des Formamidiumfragments ($\delta = 4,31$ ppm, 4.32 ppm). Die Signale der Pyridazinprotonen selbst sind auffallend stark entschirmt und finden sich mit chemischen Verschiebungen von 10.45 ppm und 9.98 ppm noch deutlich weiter zu tieferem Feld verschoben als das Formamidiumproton mit 9.78 ppm.

Von beiden erhaltenen dikationischen Vorläufern **C.9**^{2H}**a** und **C.9**^{2H}**b** konnten durch langsame Diffusion von Diethylether in konzentrierte Acetonitrillösungen der Verbindungen geeignete Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse erhalten werden. Die Molekülstrukturen beider Dikationen sind in **Abbildung 4.43** dargestellt.

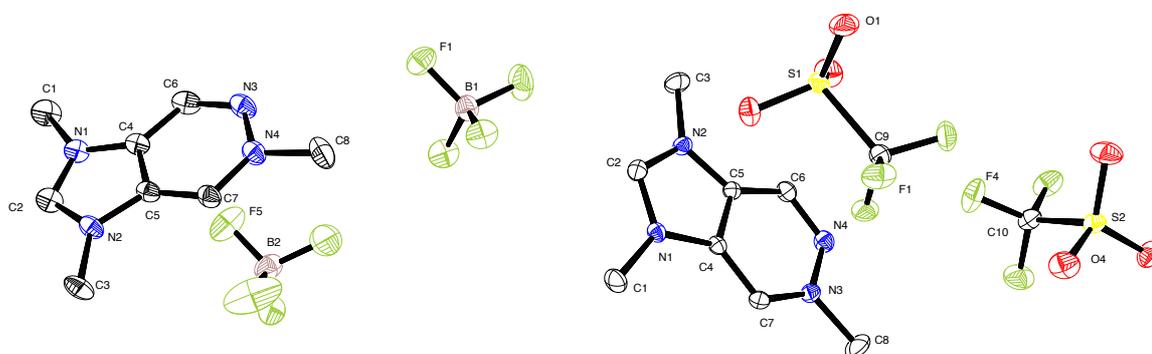


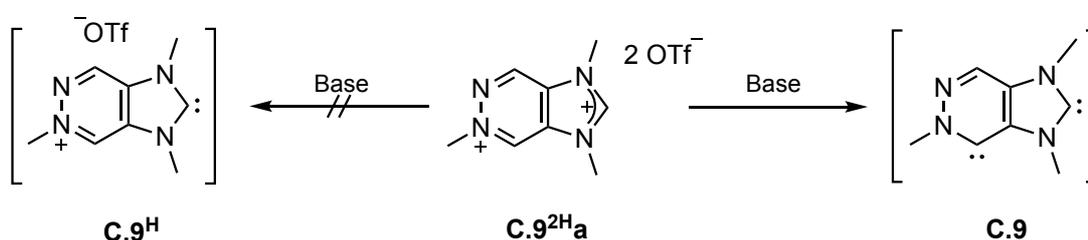
Abbildung 4.43: Molekülstruktur der dikationischen NHC-Vorläufer **C.9**^{2H}**b** (links) und **C.9**^{2H}**a** (rechts) im Festkörper. Schwingungsellipsoide für 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Protonen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

Aufgrund der Tatsache, dass die selektive Monoalkylierung von **4.52** nicht möglich war, wurde im Folgenden versucht direkt das kationische Carben **C.9**^H durch Deprotonierung aus dem dikationischen Vorläufer **C.9**^{2H} heraus zu erzeugen. Aufgrund der besseren Zugänglichkeit und der besseren Handhabbarkeit wurde in den folgenden Versuchen ausschließlich das Ditriflat **C.9**^{2H}**a** verwendet. Beim Versuch der Deprotonierung von **C.9**^{2H} mit der sterisch anspruchsvollen Base KO^tBu kam es jedoch nicht wie erwartet - analog zum strukturell verwandten Pyridoimidazoliumsalz von **3.31**^[156] - zur Bildung des kationischen Carbens **C.9**^H, sondern zur Bildung des Biscarbens **C.9**. Die in Anwesenheit von elementarem Schwefel durchgeführte Deprotonierung liefert ausschließlich das Bis-Schwefeladdukt **4.54**. Selbst die Reaktion mit nur einem Äquivalent Base oder gar einem Überschuss führt zur Bildung des Biscarbens **C.9**, wobei nichtumgesetztes Dikation

4. Ergebnisse und Diskussion

zurückbleibt. Zu keinem Zeitpunkt konnte ein Hinweis auf eine erfolgreiche Bildung eines monokationischen Schwefeladdukts gefunden werden. Diese bemerkenswerte Tatsache zeigt, dass sowohl das Proton des Formamidiniumfragments als auch das Pyridaziniumproton eine ähnliche Acidität aufweisen, was sich bereits in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren des Dikations **C.9^{2H}a** ankündigte.

Aufgrund der schlechten Löslichkeit des Dikations in THF, im Vergleich zum monokationischen Carben **C.9^H**, kommt es sehr wahrscheinlich hier zunächst zur zweiten Deprotonierung, bevor ein weiteres Molekül des Dikations von der Base angegriffen wird.

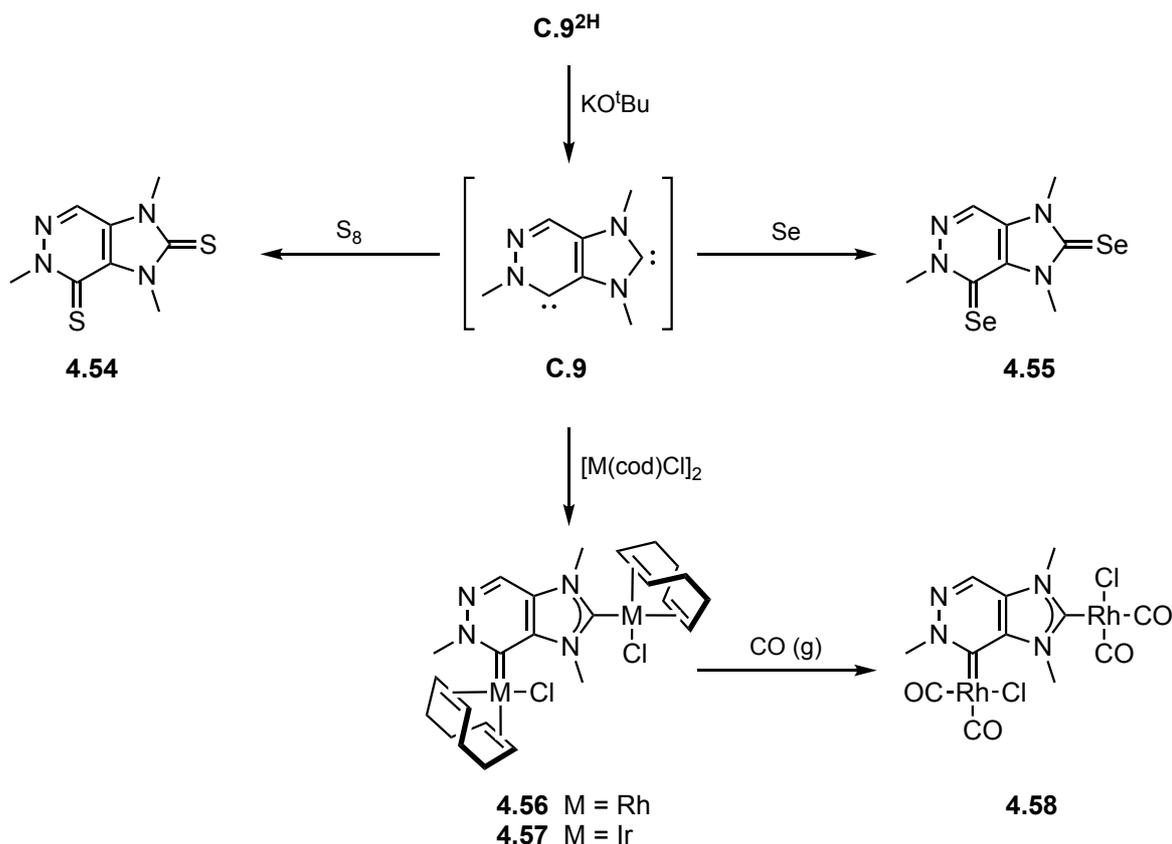


Schema 4.50: Deprotonierung des dikationischen NHC-Vorläufers **C.9^{2H}a** führt nicht wie erwartet zum kationischen Carben **C.9^H**, sondern zum Biscarben **C.9**.

Bei der doppelten Deprotonierung von **C.9^{2H}** entsteht folglich an einem heterocyclischen Molekül ein klassisches Imidazol-2-yliden sowie auch ein Pyridazin-3-yliden. Während die Einordnung des Imidazol-2-ylidens zur Klasse der NCN-NHCs auf der Hand liegt, ist die Einordnung des Pyridazin-3-ylidens, aufgrund seiner Einbindung in den Bicyclus, nicht ganz so offensichtlich. Betrachtet man das anellierte Imidazol-2-yliden nicht als typischen Arylrest, so müsste man das Pyridazin-3-yliden innerhalb dieses Moleküls als cyclisches (Alkyl)(amino)carben (CAAC) betrachten. Aufgrund der im Imidazol-2-yliden waltenden Aromatizität und der sp^2 -Hybridisierung des Brückenkohlenstoffs wird jedoch davon ausgegangen, dass es sich hierbei eher um ein cyclisches (Amino)(aryl)carben (CAArC) handelt und wird auch im Folgenden weiter als solches bezeichnet. Bei dem Molekül **C.9** handelt es sich, besten Wissens nach, um das erste gemischte NHC/CAArC-Biscarben an einem einzelnen Heterocyclus überhaupt. Gleichzeitig beinhaltet **C.9** eines der bis heute äußerst selten beschriebenen Pyridazin-3-ylidene^[177,178].

Ob beide Carbene gleichzeitig in freier Form vorliegen, kann letztlich nicht bewiesen werden. Die Versuche den dikationischen Vorläufer ohne Abfangreagenz mit einer nicht-nucleophilen Base umzusetzen führten in allen Fällen zur Zersetzung des Moleküls. Es konnte dabei kein definiertes Reaktionsprodukt identifiziert werden. Dabei muss natürlich berücksichtigt

werden, dass sich Carbene mit solch kleinen N-Substituenten, wie den in diesem Falle verwendeten Methylgruppen, nicht für die Isolierung in freier Form eignen. Nichtsdestotrotz hätte ein evtl. zugängliches Dimerisierungsprodukt Aufschluss über das tatsächlich in Lösung vorliegende (Bis)carben geben können. Deshalb kann es auch möglich sein, dass zunächst ein Carbenzentrum gebildet wird und im nächsten Schritt abreagiert, bevor das zweite Carben am gleichen Molekül erzeugt wird.



Schema 4.51: Synthese und Reaktivität des gemischten NHC/aNHC **C.9**.

Die beabsichtigte Umsetzung des Dikations **C.9^{2H}** mit zwei Äquivalenten Kalium-*tert*-butanolat in Anwesenheit eines Überschusses an Schwefel führt zum vollständigen Umsatz des Vorläufers. Nach einer säulenchromatographischen Aufreinigung konnte das Bisthion **4.54** in 53 % Ausbeute isoliert und im Anschluss vollständig charakterisiert werden. Auffällig war hierbei die überraschend schlechte Löslichkeit von **4.54** in organischen Lösungsmitteln wie Chloroform, Ethylacetat und Acetonitril. Einzig in DMSO ließ sich die Verbindung verhältnismäßig gut in Lösung bringen. Das ¹H-NMR-Spektrum von **4.54** bestätigt die angenommene Konstitution. Insgesamt zeigt sich das Protonen-Spektrum wie erwartet sehr übersichtlich. Die drei nicht äquivalenten N-Methylgruppen erzeugen weiterhin drei getrennte

4. Ergebnisse und Diskussion

Signale, wobei alle drei Signale deutlich weiter zu hohem Feld verschoben sind als im dikationischen Vorläufer. Das Signal des verbleibenden Pyridazinprotons zeigt sich als Singulett bei 8.83 ppm. Im ^{13}C -NMR-Spektrum bilden die beiden Signale der Thioketone bei chemischen Verschiebungen von 165.5 ppm und 171.6 ppm die am weitesten im tiefen Feld liegenden Resonanzen. Die Deprotonierung von **C.9^{2H}** mit Kalium-*tert*-butanolat in Gegenwart von elementarem Selen lieferte, analog zu Bisthion **4.54**, das Bisselenon **4.55**. Nach einer säulenchromatographischen Reinigung wurde **4.55** in Ausbeuten von bis zu 43 % isoliert und vollständig charakterisiert. Von beiden Verbindungen konnten durch langsames Verdampfen von konzentrierten THF-Lösungen geeignete Einkristalle für eine Röntgenkristallstrukturanalyse erhalten werden. Die bestimmten Strukturen (**Abbildung 4.44**) bestätigen eindeutig das Vorhandensein jeweils zweier Chalkogenone und damit die angenommene Konstitution. Gleichzeitig beweisen die Strukturen die Erzeugung des Pyridazin-3-ylidens am Kohlenstoff C7 neben dem methylierten Stickstoff des Pyridazins. Die Kohlenstoff-Schwefel bzw. Kohlenstoff-Selen Bindungslängen unterscheiden sich leicht zwischen dem NHC und dem CAaRC. So ist die C=S Bindung im Imidazol von **4.54** (C2-S1: 165.4(3) pm) ca. 2 pm kürzer, als die C=S Bindung im Pyridazin (C7-S2: 167.2(3) pm). Das gleiche lässt sich für C=Se Bindungen in **4.55** beobachten, in dem die Bindung zwischen Kohlenstoff und Selen im Imidazol (C1- Se1: 180.8(4) pm) ca. 3 pm kürzer ist als die C=Se Bindung im Pyridazin (C7-Se2: 183.6(3) pm). In beiden Bischalkogenonen kommt es, verglichen mit dem dikationischen Vorläufer **C.9^{2H}**, zu einer deutlichen Auslenkung des Carbenkohlenstoffs aus dem Pyridazinsechsring.

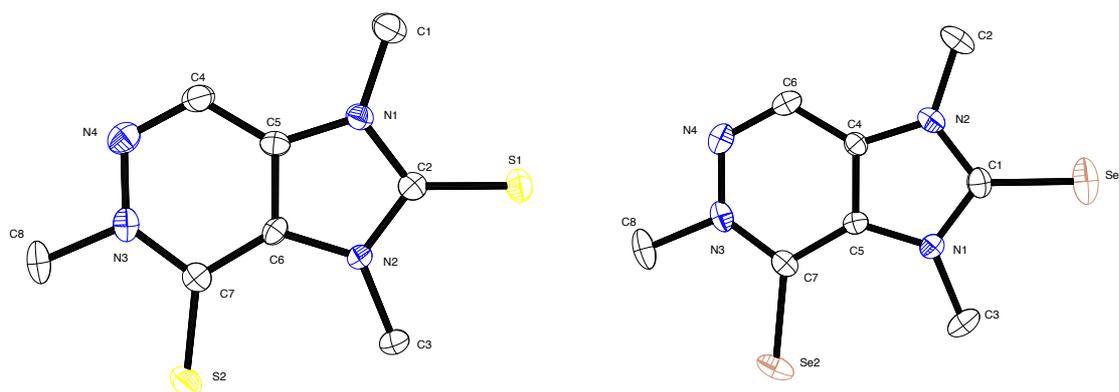


Abbildung 4.44: Molekülstruktur der Bischalkogenone **4.54** (links) **4.55** (rechts) im Festkörper. Schwingungsellipsoide für 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Protonen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

So verlängern sich die N-C bzw. C-C Bindungen zum Carbenkohlenstoff in **C.9^{2H}a** (N3-C7: 132.81(17) pm, C4-C7: 138.45(18) pm) hin zum Dithion **4.54** (N3-C7 138.0(4) pm, C6-C7: 142.6(4) pm) um 4 bis 5 pm, was sich merklich auf den NCC-Bindungswinkel auswirkt, der verglichen mit dem Dikation (N3-C7-C4: 116.2°) um mehr als 4° kleiner wird, auf (N3-C7-C6: 111.8°). Der gleiche Effekt lässt sich für das Bisselenon **4.55** beobachten.

Das ⁷⁷Se-NMR-Spektrum der Verbindung **4.55** liefert für die zwei im Molekül vorliegenden Selenkerne zwei scharfe Singulets bei 149.7 ppm und 469.5 ppm. Die beiden stark unterschiedlich verschobenen Signale verdeutlichen die enormen Unterschiede der beiden Carbene bezüglich ihres π-Akzeptorcharakters. Welches Signal und welcher entsprechende Akzeptorcharakter nun welchem der beiden Carbenkohlenstoffe zugeordnet werden kann, lässt sich zunächst nur aufgrund von Erfahrung und dem Vergleich mit anderen Carbenen vermuten. So liegt es nahe, dem Selenoharnstoff des Imidazol-2-ylidens das weiter im hohen Feld liegende Signal bei 149.7 ppm zuzuordnen, was einem Bereich entspricht, der für elektronenarme NHCs nicht unüblich ist und die nicht sehr stark ausgeprägte π-Acidität dieser Carbene gut widerspiegelt. Verglichen mit dem Selenoharnstoff des neutralen Pyridoimidazol-2-ylidens von *Ganter et al.* ($\delta^{77}\text{Se} = 183 \text{ ppm}$), der ein sehr ähnliches heterocyclisches Rückgrat besitzt, zeigt sich diese Vermutung als recht stimmig. So zeigt sich, dass das N-heterocyclische Rückgrat in Form von Pyridin oder Pyridazin einen recht starken Einfluss auf die π-Akzeptorfähigkeit des Imidazol-2-ylidens hat. Verglichen mit den anderen im Rahmen dieser Arbeit untersuchten, rückgratmodifizierten Carbenen (**C.3**, **C.4**, **C.6**, **C.7**) ist der Einfluss hier deutlich stärker. Der Wegfall eines π-donierenden Aminosubstituenten im Pyridazin-3-yliden sollte, wie bei allen CAACs bzw. CAACs, eine deutlich erhöhte Elektrophilie zur Folge haben. Ein Vergleich war leider nicht möglich, da bis heute keine ⁷⁷Se-Verschiebungen von analogen Se-CAACs-Addukten veröffentlicht wurden. Einer der wenigen publizierten Se-CAAC-Addukte für die ⁷⁷Se-Verschiebungen bekannt sind ist das Selenon von **3.41** (Vgl. 3.1.3) mit $\delta^{77}\text{Se}$ von 492 ppm^[55,169,260]. Dieser Wert bestätigt die erhöhte π-Acidität von CAACs gegenüber Diaminocarbenen. Des Weiteren bestätigt er die Vermutung, dass das Signal im gemessenen ⁷⁷Se-NMR-Spektrum von **4.55** bei 469 ppm vom Selenatom am Pyridazin-3-yliden erzeugt wird. Letztlich zeigen die Ergebnisse aus Kapitel 4.3, in dem die Selenoharnstoffe von Phthalazin-3-yliden ($\delta^{77}\text{Se} = 350 \text{ ppm}$) und nicht-anelliertem Pyridazin-3-yliden ($\delta^{77}\text{Se} = 617 \text{ ppm}$) erzeugt und ⁷⁷Se-NMR-spektroskopisch untersucht wurden, dass es sich bei dem Signal bei 469 ppm eindeutig um das des CAAC-Selenon handeln muss. Interessant zu beobachten ist hierbei der jeweilige Einfluss der Anellierung. Das Phthalazin-3-yliden **C.12** weist die geringste Verschiebung auf, gefolgt von **4.55**, in dem die Verschiebung durch Austausch des anellierten Benzols durch

4. Ergebnisse und Diskussion

Imidazol um 120 ppm steigt. Ohne jegliche Anellierung verfügt das Pyridazin-3-yliden **C.10** mit einer ^{77}Se -NMR Verschiebung von 617 ppm über den höchsten π -Akzeptorcharakter.

In Anwesenheit eines Äquivalents der Iridium- bzw. Rhodium-Dimere $[\text{M}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ reagiert das Biscarben **C.9** reproduzierbar zu den entsprechenden Bis-Metallkomplexen **4.56** und **4.57**. Nach säulenchromatographischer Reinigung wurden die beiden Verbindungen in guten Ausbeuten zwischen 73 % und 78 % isoliert und im Anschluss vollständig charakterisiert. Das ^1H -NMR des Bis-Rhodium-Komplexes **4.56** bestätigt die angenommene C_1 -Symmetrie der Verbindung. Fast alle Signale der olefinischen COD-Protonen erzeugen einzelne Signale, zum Teil mit sehr ähnlicher chemischer Verschiebung, zum Teil auch überlagert und vermischt mit den Signalen einer Methylgruppe. Im Gegensatz zu den Bischalkogenonen **4.54** und **4.55** sind die drei Signale der Methylgruppen im Vergleich zum Dikation **C.9**^{2H} nicht hochfeld- sondern leicht tieffeldverschoben. Im ^{13}C -NMR von **4.56** erzeugen alle acht olefinischen und alle acht aliphatischen COD-Kohlenstoffatome jeweils einzelne Signale, was

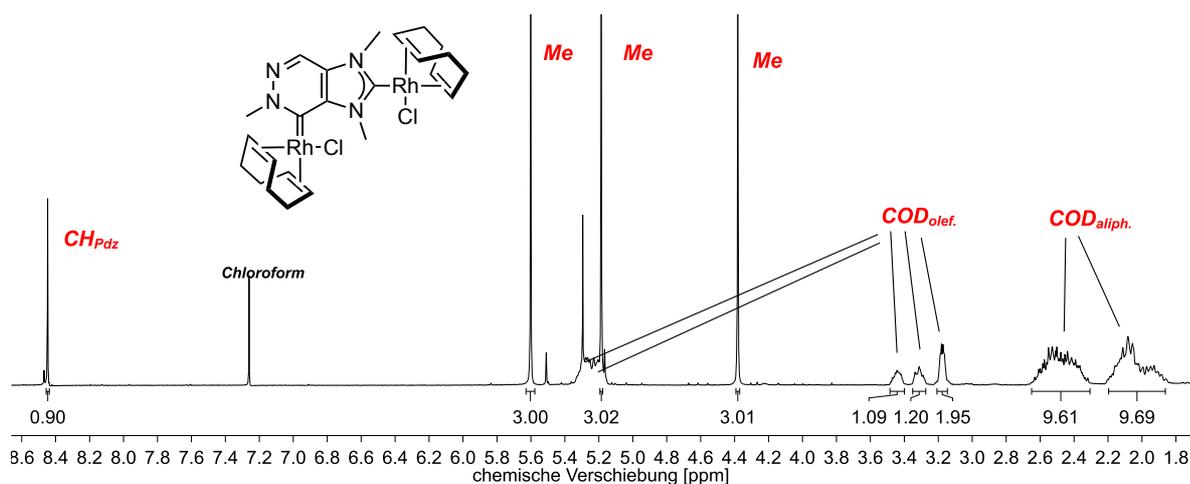


Abbildung 4.45: ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung **4.56**. Aufnahme bei $T = 298\text{ K}$, in CDCl_3 , 300 MHz.

die angenommene Symmetrie weiter unterstützt. Die beiden Carbenkohlenstoffkerne bilden je ein Dublett bei 202.1 ppm für das Pyridazin-2-yliden und bei 206.4 ppm für das Imidazol-2-yliden. Die Zuordnung der Signale erfolgte zum einen über HSQC-NMR-Spektroskopie, durch Vergleich der entsprechenden Kreuzpeaks der *long range* Kopplungen der Methylprotonen mit den entsprechenden Carbenkohlenstoffen. Zum anderen wurden die gemessenen $^1J_{\text{C-Rh}}$ -Kopplungskonstanten mit den Ergebnissen der Pyridazincarbene aus Kapitel 4.3 verglichen, wobei sich zeigt, dass die Kopplungskonstanten der CAACs stets signifikant kleiner sind, als die der Aminocarbene. So beträgt die Kopplungskonstante des

Pyridazin-Carbenkohlenstoffs zum Rhodium in **4.56** 43.6 Hz, wohingegen die Kopplungskonstante des Imidazol-Carbenkohlenstoffs 51.7 Hz beträgt.

Vom Bis-Rhodiumkomplex **4.56** konnten durch langsames Abkühlen einer gesättigten Methanollösung der Verbindung geeignete Kristalle für die Röntgenkristallstrukturanalyse erhalten werden. Die gelöste Molekülstruktur ist in **Abbildung 4.46** und **Abbildung 4.47** dargestellt.

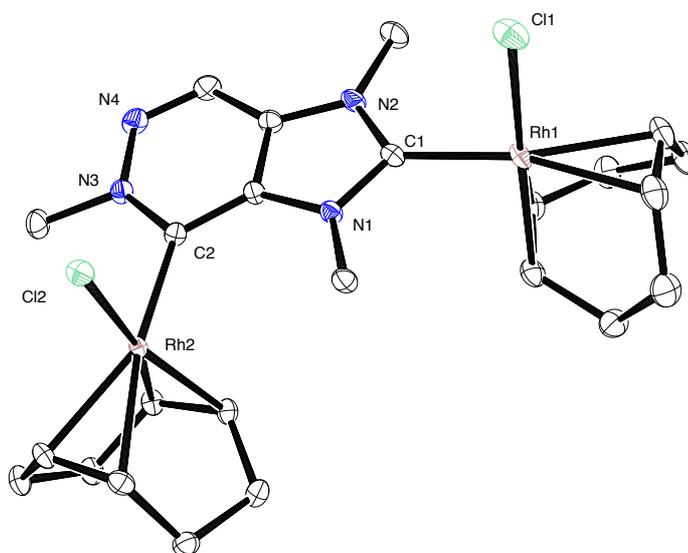


Abbildung 4.46: Molekülstruktur des Bis-Rhodium-Komplexes **4.56** im Festkörper.

Schwingungsellipsoide für 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Protonen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

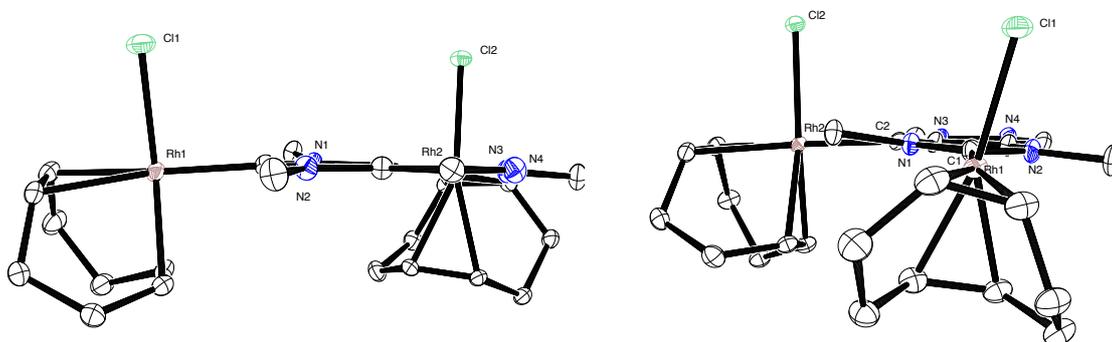


Abbildung 4.47: Molekülstruktur des Bis-Rhodium-Komplexes **4.56** im Festkörper. Zwei unterschiedliche Blickwinkel innerhalb der Carbenebene. Schwingungsellipsoide für 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Protonen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

In der Struktur ist die typische, quadratisch-planare Anordnung der Liganden um die zwei Rhodiumatome mit dem dazu jeweils orthogonal koordinierten Biscarben-Liganden zu erkennen. Die beiden Chlorid Liganden der zwei Rhodiumzentren zeigen dabei im Festkörper zur gleichen Seite. Zu erkennen ist eine leicht unterschiedliche Torsion der Rh-cod-Cl Fragmente zur Biscarbenebene beim Vergleich des Aminocarbens mit dem cyclischen (Amino)(aryl)carben. Während die Rhodium-Chlorid-Bindungsachse Rh1-Cl1 beim Imidazol-2-yliden mit 76° um 14° von der perfekten Orthogonalität zur Heterocyclusebene abweicht, steht die Rh2-Cl2-Achse beim Pyridazin-3-yliden mit 88° fast absolut senkrecht zur Carbenebene (**Abbildung 4.47**). Die Carben-Rhodium-Bindungslängen des Aminocarbens und des CAaRC unterscheiden sich in der Verbindung kaum. Die Bindung vom Kohlenstoff C1 des Imidazol-2-yliden zum Rhodiumatom Rh1 ist mit $200.6(2)$ pm nur knapp einen halben Pikometer kürzer als die von C2 des Pyridazin-3-ylidens zum Rhodiumatom Rh2 mit $201.2(2)$ pm.

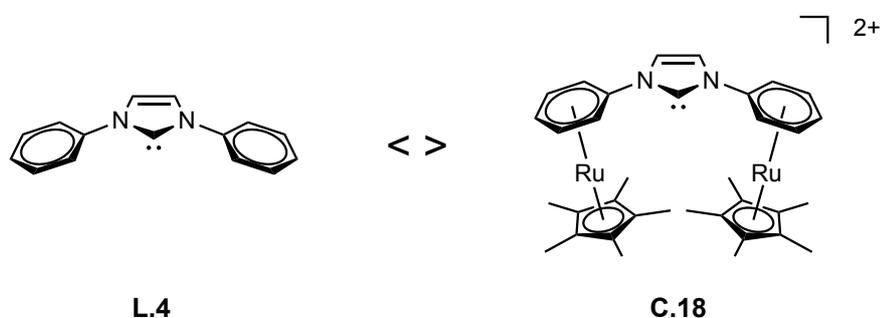
Zur Bestimmung des Gesamtdonorcharakters der beiden Carbenzentren wurde der Bis-Rhodiumkomplex **4.56** durch Einleiten von Kohlenmonoxid in eine Methylenchloridlösung der Verbindung in den entsprechenden bis-Rhodium-Carbonyl-Komplex **4.58** überführt. Leider konnte bei der Reaktion kein quantitativer Umsatz erreicht werden, weshalb eine vollständige Charakterisierung des Carbonylkomplexes ausblieb. MALDI-Massenspektrometrie bestätigte jedoch die Anwesenheit der gewünschten Spezies **4.58**. Die IR-spektroskopische Untersuchung der Reaktionslösung lieferte zwei Banden für die Carbonylstreckschwingungsbanden der vier unterschiedlichen Carbonylliganden, anstatt der erwarteten vier Banden. Dies deckt sich mit den Beobachtungen von *Ganter* et al. an einem vom Koffeinmolekül abgeleiteten Biscarben, in dem die vier Carbonylstreckschwingungen der Carbonylliganden auch zu nur zwei Banden zusammenfallen^[82,250]. Die beiden Banden von **4.58** bei 2090.7 cm^{-1} und bei 2012.7 cm^{-1} ließen sich mit den Korrelationsgleichungen von *Crabtree*, *Nolan* und *Plenio* in einen TEP-Wert von 2060 cm^{-1} umrechnen. Dieser gibt damit als quasi gemischter TEP-Wert die gemittelte Gesamtdonorstärke beider Carbene an. Insgesamt scheint der Wert recht plausibel. Der Imidazol-2-yliden-Teil von **C.9** weist aufgrund der ^{77}Se -NMR-Verschiebung des analogen Selenoharnstoffs einen recht niedrigen π -Akzeptorcharakter auf ($\delta\ ^{77}\text{Se} = 149.7\text{ ppm}$). Gleichzeitig zeigt die aus dem ^1H -NMR-Spektrum des dikationischen Vorläufers **C.9^{2H}** bestimmte $^1J_{\text{CH}}$ -Kopplungskonstante des Formamidiniumprotons von 228 Hz , dass es sich bei diesem Carben um einen äußerst schlechten σ -Donor handelt, vergleichbar mit den Maleimid-anellierten NHCs **C.6** und **C.7**. Das Pyridazin-3-yliden hingegen sollte durch den Ersatz eines elektronegativen Aminosubstituenten gegen ein σ -donierendes Kohlenstoffatom über ein deutlich stärker

ausgeprägtes Donorvermögen verfügen. Gepaart mit der starken π -Acidität ($\delta^{77}\text{Se} = 469.5$ ppm) wurde an dieser Stelle ein Gesamtdonorvermögen erwartet, welches etwas über dem des Diaminocarbens liegen sollte. Insgesamt führt die Mischung der zwei vollkommen gegensätzlichen Carbenzentren (NCN: schwacher Donor, schwacher Akzeptor; NCC: starker Donor, starker Akzeptor) zu einem Gesamtdonorcharakter, der vergleichsweise niedrig ist und **C.9** insgesamt als ein elektronenarmes Carben charakterisiert. Aufgrund des nicht quantitativen Umsatzes von **4.56** zu **4.58** ist der gemessene Wert jedoch mit Vorsicht zu betrachten, auch wenn er die Eigenschaften der beiden Carbenzentren als Mischung gut widerspiegelt.

Warum die Deprotonierung von **C.9^{2H}** letztlich zum Biscarben **C.9** und nicht, wie im Falle des Pyridoimidazols **3.31^{2H}**, zum kationischen Carben **C.9^H** führt, konnte nicht vollständig geklärt werden. Die gleiche Reaktion wäre für das dikationische Pyridoimidazoliumsalz gleichermaßen denkbar, vor allem in Anbetracht der Tatsache, dass Pyridin-2-ylidene bereits häufig beschrieben wurden (Vgl. 3.1.3). Fest steht, dass das C2 Proton des dikationischen Pyridoimidazoliumsalzes **3.31^{2H}** deutlich stärker entschirmt ist, als es im Falle des Dikations **C.9^{2H}** der Fall ist. Hier ist das Pyridaziniumproton anscheinend deutlich saurer, wodurch es dann während des Umsatzes mit einer Base auch zur Bildung des Pyridazin-3-ylidens kommt.

4.2 Dikationische NHCs mit N-Metallocen-Substituenten

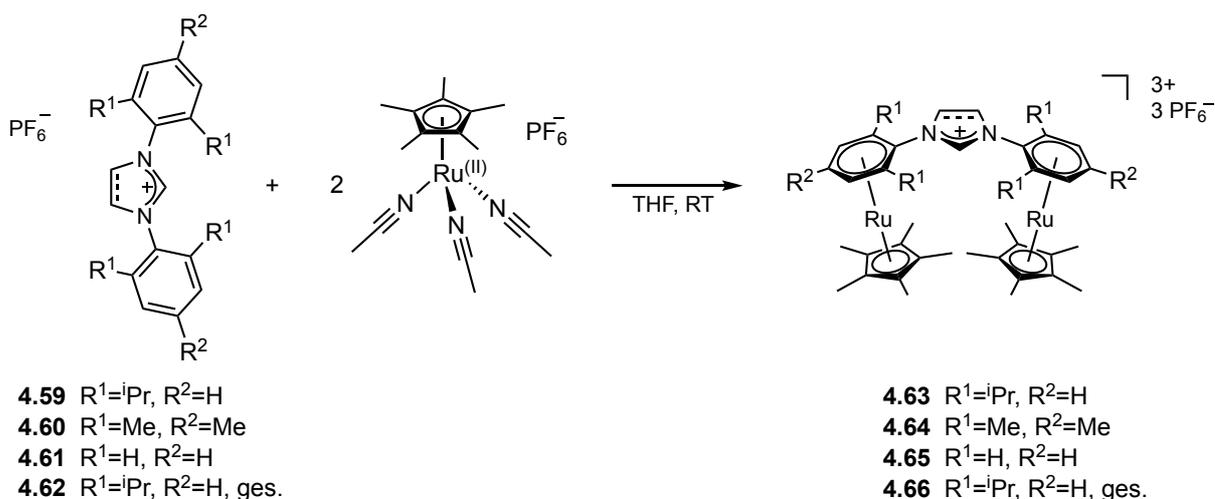
Theoretische Rechnungen von *Björn Hildebrandt*, die im Rahmen seiner Dissertation im Jahr 2012 durchgeführt wurden lassen folgern, dass ein dikationisches Carben auf Basis eines Imidazol-2-ylidens mit zwei Metallocen-N-Substituenten, ein Beispiel für ein besonders elektronenarmes Carben mit einem ausgeprägten π -Rückbindungscharakter darstellen würde^[152]. Die berechneten Grenzorbitale zeigten für das Carben nach dem Typ **C.18** passende Orbitalsymmetrien der σ -Donor-Orbitale (HOMO) und der π -Akzeptor-Orbitale (LUMO). Gleichzeitig sind zusätzlich zu den Carben-zentrierten Orbitalen auch Metallocen-zentrierte Orbitale mit sehr ähnlicher Energie präsent. Der HOMO-LUMO Abstand in **C.18** wurde mit 4.80 eV berechnet, was einer deutlichen Absenkung von 0.67 eV im Vergleich zum neutralen, unsubstituierten 1,3-Diphenylimidazol-2-yliden **L.4** entspricht (HOMO-LUMO+1 = 5.47 eV). Aufgrund der höheren Stabilität im Vergleich zu $[\text{CpFe}(\text{Aren})]^+$ -Derivaten und der besseren Zugänglichkeit wurden die entsprechenden $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{Aren})]^+$ -Metallocene^[261-263] als kationische N-Substituenten für das dikationische Carben **C.18** untersucht.



Schema 4.52: 1,3-Diphenylimidazol-2-yliden **L.4** und das daraus abgeleitete N-Metallocen substituierte Carben **C.18**

Hildebrandts experimentelle Ansätze gingen dabei nie über die Synthese von dikationischen Vorläufern hinaus, in denen sich nur ein Metallocen-N-Substituent befindet und der zweite Stickstoff durch eine Methylgruppe quarternisiert wurde. Im Folgenden wurde deshalb versucht das dikationische Carben **C.18**, oder Derivate von diesem, durch Deprotonierung von trikationischen N-substituierten Imidazolium-Metallocenen darzustellen, um somit die theoretischen Ergebnisse durch synthetischen Zugang zu untermauern.

Die Synthese der Trikationen erfolgte über die unterschiedlich symmetrisch N-substituierten Imidazolium- oder Imidazoliniumsalze **4.59** bis **4.62**. Diese wurden nach literaturbekannten Vorschriften aus den analogen substituierten 1,4-Diazabutadienen durch Kondensationsreaktionen mit Triethylorthoformiat oder para-Formaldehyd dargestellt. Die Diazabutadiene sind durch Kondensationsreaktion von Glyoxal mit zwei Äquivalenten des entsprechenden primärenamins zugänglich. Im Falle des Imidazoliniumsalzes **4.62** erfolgte vor dem Ringschluss eine Reduktion des Diazabutadiens mit Natriumborhydrid zum entsprechenden Ethylendiamin. In allen Fällen folgte zuletzt ein wässriger Anionenaustausch mit KPF_6 , um das entsprechende Imidazoliumsalz als Hexafluorophosphat zu erhalten, um im nächsten Schritt eine Mischung verschiedener Anionen zu vermeiden. Für die N-Substituenten fiel die Wahl auf die in der NHC-Chemie gängigen 6π -Arene Phenyl, Mesityl und Diisopropylphenyl. Die Koordination von zwei Cp^*Ru -Fragmenten zeigte sich erfreulicherweise als recht unkompliziert. Die Umsetzung der kationischen Imidazoli(ni)umsalze mit $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{MeCN})_3]\text{PF}_6$ lieferte in allen Fällen das trikationische Bis(Metallocen)imidazoliumsalz.



Schema 4.53: Synthese der trikationischen NHC-Vorläufer.

Dazu wurden die Imidazoli(ni)umsalze in trockenem THF vorgelegt und im Anschluss mit zwei Äquivalenten mit $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{MeCN})_3]\text{PF}_6$ versetzt. Die Reaktionsmischung wurde für 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, in welchem Zeitraum sich das gewünschte Produkt als Feststoff an der Kolbenwand abschied. In den meisten Fällen waren die Stoffe nach gründlichem Waschen mit THF im Anschluss fast elementaranalysenrein, in manchen Fällen wurden die Trikationen durch Umfällen aus Aceton oder Nitromethan durch Zugabe von Diethylether gereinigt. Die Verbindungen **4.63** - **4.66** wurden auf diese Weise in Ausbeuten von 45 % bis 75 % isoliert und in den meisten Fällen vollständig charakterisiert. Für die

4. Ergebnisse und Diskussion

NMR-Spektroskopie wurde auf Acetonitril – und anfangs auch Aceton – verzichtet, da mit einem stark koordinierenden Lösungsmittel, vor allem mit einem weichen Donoratom, die Gefahr des dissoziativen Abbaus besteht. Deshalb wurde zunächst ausschließlich deuteriertes Nitromethan verwendet, das polar genug ist die Trikationen ausreichend zu lösen, und gleichzeitig nicht koordinierend ist. Alle Verbindungen zeigten sich als absolut stabil und unter Schutzgas bei Raumtemperatur über mehrere Monate hinweg gut lagerbar.

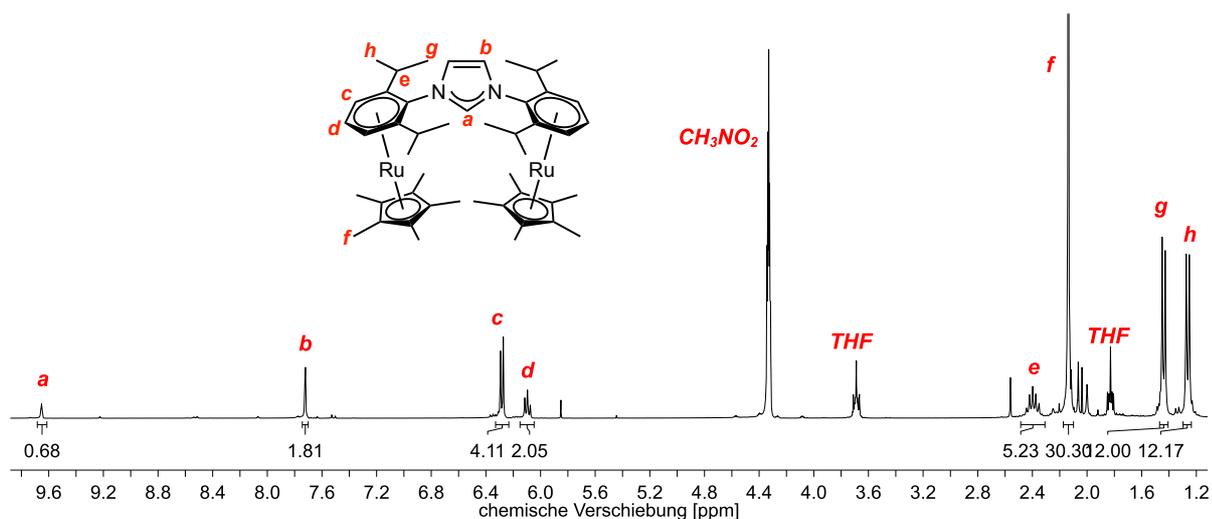


Abbildung 4.48: ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung **4.63**. Aufnahme bei $T = 298\text{ K}$, in CD_3NO_2 , 300 MHz.

Das ^1H -NMR von **4.63** bestätigt exemplarisch die erfolgreiche Koordination der beiden Cp^* -Ruthenium-Fragmente an die 6π -Systeme der Diisopropylphenyl-Substituenten. Nachteilig bei der Verwendung von deuterio-Nitromethan ist, dass es aufgrund des vergleichsweise hohen pK_S -Werts von Nitromethan, in Kombination mit der hohen Acidität der Trikationen, bei selbigen zu einem selektiven H-D-Austausch an der C2-Position kommt. Dieser Effekt wird mit Nitromethan allerdings auch bereits bei den monokationischen Imidazoliumsalzen beobachtet. Dies hat zur Folge, dass das Signal des Protons **a** im Verhältnis zu den anderen Signalen ein deutlich kleineres Integral aufweist, oder teilweise gar nicht detektiert wird. Interessanterweise ist dieser Effekt auch in deuterio-Aceton zu beobachten. Der Austausch ist reversibel und kann durch Ausrühren in nicht deuterierten Lösungsmitteln wieder rückgängig gemacht werden. Die chemischen Verschiebungen der Isopropyl-Signale wird durch die Einführung der beiden Metallfragmente kaum beeinflusst. Die acht Methylgruppen erzeugen durch die Kopplung zum *iso*-Propylproton zwei Dubletts bei 1.26 bzw. 1.44 ppm. Das Signal der vier *iso*-Propylprotonen selbst findet sich als Septett bei 2.40 ppm. Die zehn

Methylgruppen der neu eingeführten Pentamethylcyclopentadienylliganden erzeugen im Spektrum ein Singulett bei 2.14 ppm mit einem passenden Integral für 30 Protonen. Die Signale der aromatischen Protonen des Dipp-Substituenten erfahren durch die Einführung der positiven Metallfragmente, wie allgemein für Metall-6 π -Komplexe bekannt, eine Hochfeldverschiebung. So liegt das Triplett der vier para-Protonen *d* im Triktion 1.6 ppm weiter ins hohe Feld verschoben als noch im Monokation. Gleiches gilt für das Dublett der acht meta-Protonen *c*, welches eine Hochfeldverschiebung von 1.25 ppm erfährt. Damit liegen die Signale im typischen Bereich für Ru(II)- η^6 -Aren Verbindungen von 5.5 - 6.2 ppm^[264]. Das Signal der olefinischen Rückgratprotonen *b* ist etwas weniger betroffen und findet sich mit einer chemischen Verschiebung von 7.72 ppm etwa 0.2 ppm weiter im hohen Feld. Das einzige Signal, das durch die Einführung der beiden positiven Metallfragmente eine Verschiebung ins tiefe Feld erfährt ist das des C2-Protons. Das Signal findet sich bei 9.65 ppm und damit 0.65 ppm weiter tieffeldverschoben. In späteren Untersuchungen zeigte sich, dass auch die Verwendung von Lösungsmittel wie Acetonitril oder Aceton problemlos möglich ist, ohne dass es zu einer Zersetzung der Verbindungen kommt. Insbesondere der Einsatz von Acetonitril bietet den großen Vorteil, dass es zu keinem H-D-Austausch mit dem C2-Proton kommt.

Durch langsame Diffusion von Diethylether in eine konzentrierte Nitromethanlösung von **4.66** wurden geeignete Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse erhalten. Die Lösung des Röntgenbeugungsexperiments ist in **Abbildung 4.49** dargestellt. Die erhaltene Molekülstruktur bestätigt die erfolgreiche Koordination von zwei Cp*Ru-Fragmenten an die π -Systeme der Diisopropylphenylsubstituenten. Die dreifach positive Ladung des Moleküls wird durch drei Hexafluorophosphat-Anionen in der Peripherie ausgeglichen. Die Struktur ist absolut spiegelsymmetrisch, wodurch sich nur ein halbes Molekül in der asymmetrischen Einheit befindet. Darin enthalten ist je ein ganzes und zwei halbe Hexafluorophosphate. Die beiden Aren-Ru-Cp*-Substituenten stehen beinahe orthogonal auf der Heterocyclusebene. Der Diederwinkel weicht mit knapp 88° nur knapp von der perfekten Senkrechten ab. Dabei zeigen beide Metallocen-Substituenten in Richtung des Rückgrats des Imidazoliniums. In der Aufsicht zeigt sich deutlich, dass eine in Richtung des Formamidiniumkohlenstoffs gewandte Konformation keinesfalls für beide - aufgrund der sterisch anspruchsvollen *iso*-Propylgruppen wahrscheinlich nicht einmal für einen der beiden - Substituenten möglich wäre.

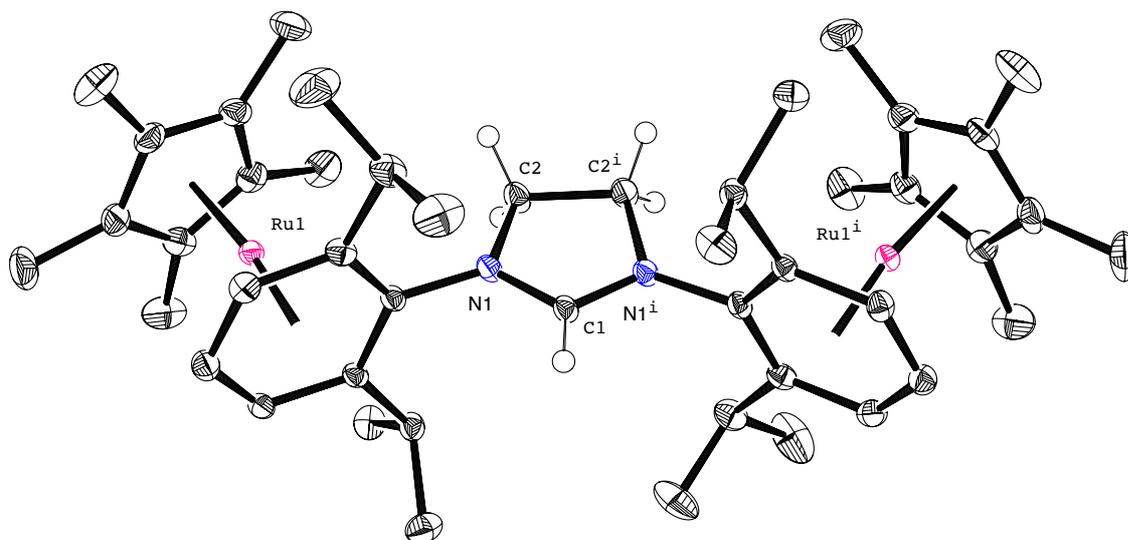


Abbildung 4.49: Molekülstruktur des Trikatons **4.66** im Festkörper. Schwingungsellipsoide für 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Anionen und Protonen (mit Ausnahme) sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

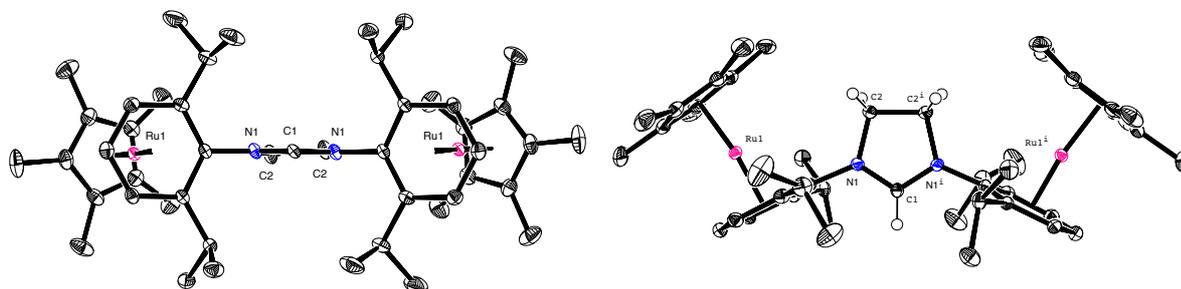


Abbildung 4.50: Molekülstruktur des Trikatons **4.66** im Festkörper mit Blick parallel zur Imidazolinebene (links) und senkrecht zur Imidazolinebene (rechts). Schwingungsellipsoide für 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Anionen und Protonen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

Aufgrund dessen kann angenommen werden, dass die beiden Substituenten keinen sonderlich großen Einfluss, bezüglich der Sterik, auf die Reaktivität des potentiellen Carbenzentrums haben werden. Dieser Bereich wird, zumindest im Festkörper, weiterhin von der Sterik des Dipp-Substituenten bestimmt. Das Rückgrat des Imidazolins wird von den beiden Ru-Cp*-Substituenten gleichzeitig deutlich stärker abgeschirmt. Die Länge der

C2-C2ⁱ-Bindung liegt mit einem Wert von 154.4(4) pm im typischen Bereich einer C-C-Einfachbindung und bestätigt daher das Vorliegen des gesättigten Rückgrats.

Tabelle 3: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°] der Verbindung **4.66**.

C1-N1	131.1(2)	N1-C1-N1 ⁱ	113.8
C2-C2 ⁱ	154.5(4)	Ph-Cp α	10.9
N1-C2	148.7(3)	Ph-Ru-Cp δ	172.5
C2-C3	142.72(11)		
Ph-Ru-Cp (N1) A	355.1		

Von der analogen ungesättigten Variante **4.63** konnten durch langsame Diffusion von Diethylether in eine verdünnte Acetonitrillösung der Verbindung ebenfalls Einkristalle erhalten werden. Die Röntgenkristallstrukturanalyse lieferte die in **Abbildung 4.51** dargestellte Molekülstruktur.

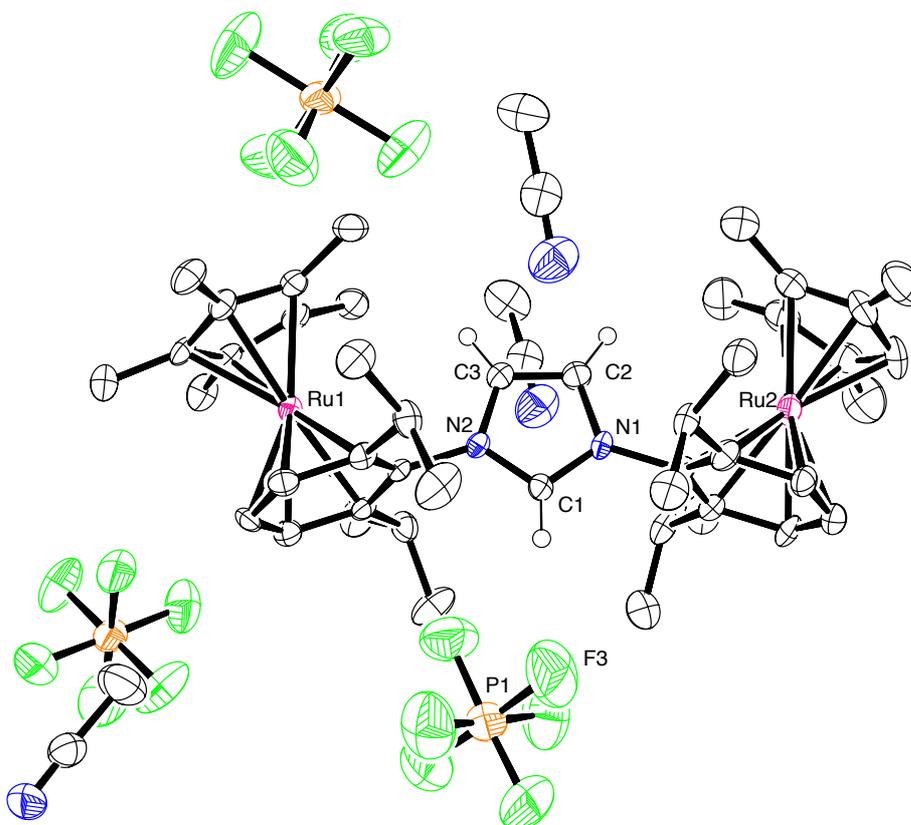


Abbildung 4.51: Molekülstruktur des Trikatens **4.63** im Festkörper. Schwingungsellipsoide für 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Protonen (mit Ausnahme) sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Nur die Hälfte der asymmetrischen Einheit ist abgebildet.

4. Ergebnisse und Diskussion

Die Struktur bestätigt auch für das ungesättigte Imidazoliumsalz **4.59** die erfolgreiche Koordination zweier Cp**Ru*-Fragmente. Ganz im Gegensatz zur gesättigten Verbindung **4.66** befinden sich bei **4.63** zwei Formeleinheiten in der asymmetrischen Einheit. In der Struktur sind zusätzlich zu den drei Hexafluorophosphat-Anionen je drei Moleküle Acetonitril pro Kation mitkristallisiert. Die beide Dipp-*Ru*-Cp* Substituenten stehen mit einem Winkel von 90° exakt orthogonal zur Imidazoliumebene. Wie auch in Verbindung **4.66** sind die Metallocene in Richtung des Imidazoliumrückgrats gerichtet. Die Bindung C2-C3 ist mit einer Länge von 132.7(7) pm kennzeichnend für eine C=C-Doppelbindung und bestätigt demzufolge das ungesättigte Rückgrat des Imidazolheterocyclus. Durch die kürzere C-C-Bindung im Rückgrat im Vergleich zum Imidazoliniumderivat **4.63** (113.8°) ist der NCN-Winkel in **4.59** (107.7°) erkennbar spitzer.

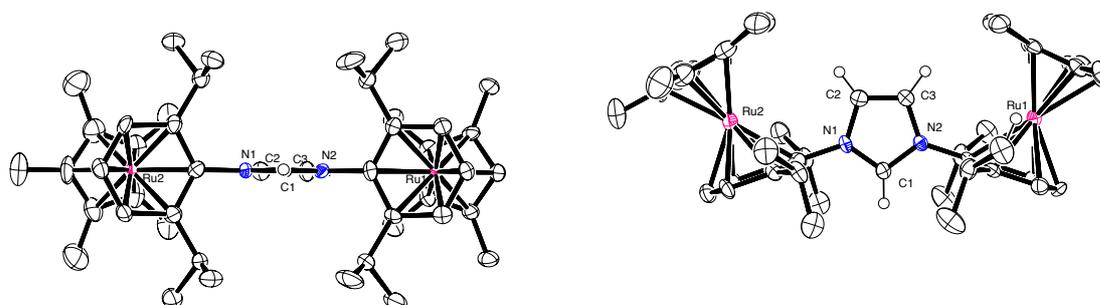


Abbildung 4.52: Molekülstruktur des Triations **4.63** im Festkörper mit Blick parallel zur Imidazolebene (links) und senkrecht zur Imidazolebene (rechts). Schwingungsellipsoide für 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Anionen, Lösungsmittelmoleküle und Protonen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

Wie auch schon in **4.66** stehen die Arene der Metallocen-N-Substituenten nicht parallel zueinander, sondern sind über das Rutheniumatom leicht abgewinkelt zueinander, was für eine gewisse Molekülspannung spricht. Der Kippwinkel α beträgt in **4.63** 10.9° bzw. 7.2°, die entsprechenden intramolekularen Deformationswinkel δ 172.6° und 174.3°. Im Falle von **4.66** beträgt α in beiden N-Substituenten 10.9° und δ 172.5°. Der Abstand A der Schwerpunkte beider Arene ist in beiden Verbindungen recht ähnlich und beträgt rund 355 pm. Mit einem Kippwinkel um 10° sind die Metallocene im Festkörper ähnlich stark gespannt wie manche Metallocenophane. So weist das [3]Carbaferrocenophan, das durch säurekatalysierte Cyclisierung von β -Ferrocenylpropionsäure zugänglich ist^[265] mit $\alpha=8.8^\circ$ einen ähnlich starken *tilt angle* auf, wie bspw. **4.66**, in welchem jedoch keine Verbrückung vorliegt.

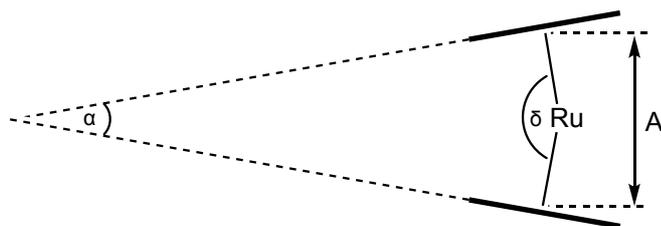


Abbildung 4.53: Veranschaulichung der Deformationsparameter der Metallocen-Substituenten.

Anhand des Kalottenmodells wird deutlich, dass die Spannung höchstwahrscheinlich auf Wechselwirkungen der Methylgruppen der Cp*-Liganden mit dem Imidazoliumrückgrat zurückzuführen ist. Aufgrund des bereits vorher besprochenen hohen Raumanspruchs der Isopropylgruppen ist keine andere Konformation der N-Metallocene denkbar, als die ins Rückgrat gerichtete Stellung, wo es aufgrund der Nähe der Methylgruppen zum Heterocyclus zur Aufspannung des Metallocens kommt.

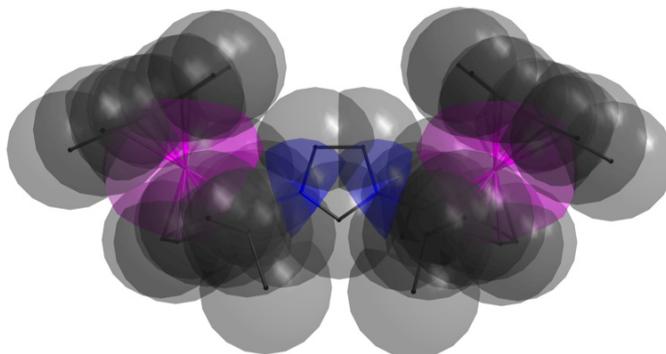


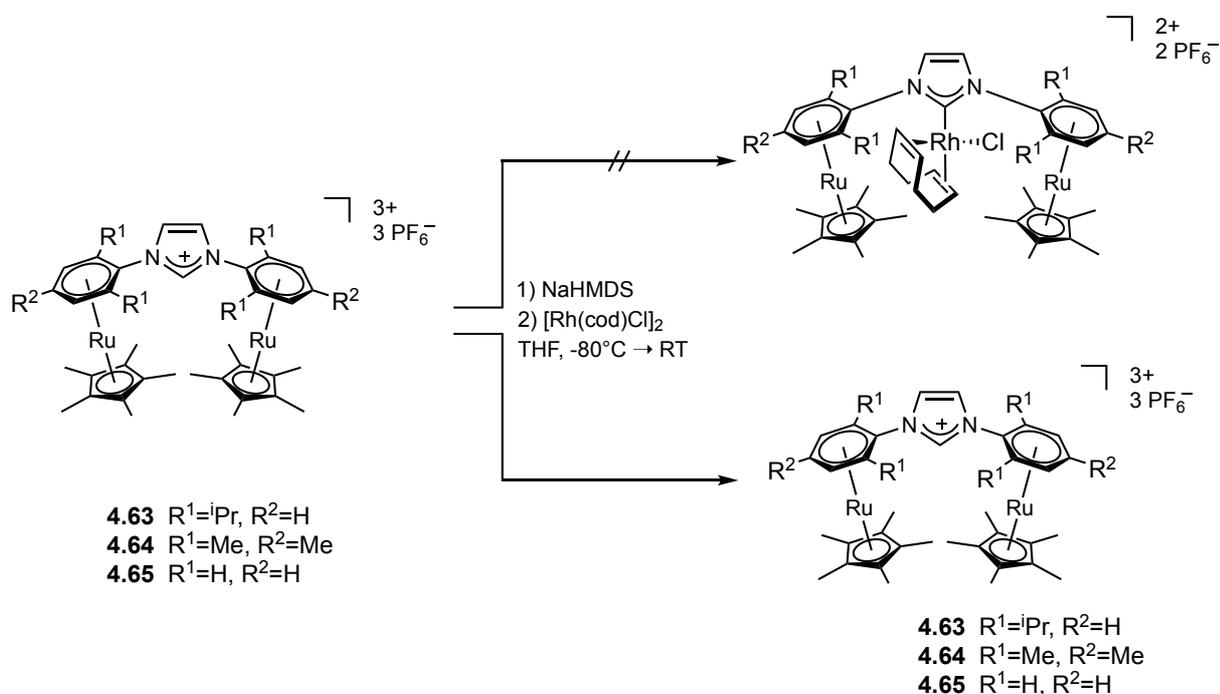
Abbildung 4.54: Kalottenmodell des Trikatens **4.63** im Festkörper.

Tabelle 4: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°] der Verbindung **4.63**.

C1-N1	133.2(7)	N1-C1-N2 ⁱ	107.7
C1-N2 ⁱ	133.7(7)	Ph-Cp (N1) α	10.9
C2-C3	1.337(8)	Ph-Cp (N2) α	7.2
Ph-Ru-Cp (N1) A	354.7	Ph-Ru-Cp (N1) δ	172.6
Ph-Ru-Cp (N2) A	356.6	Ph-Ru-Cp (N2) δ	174.3

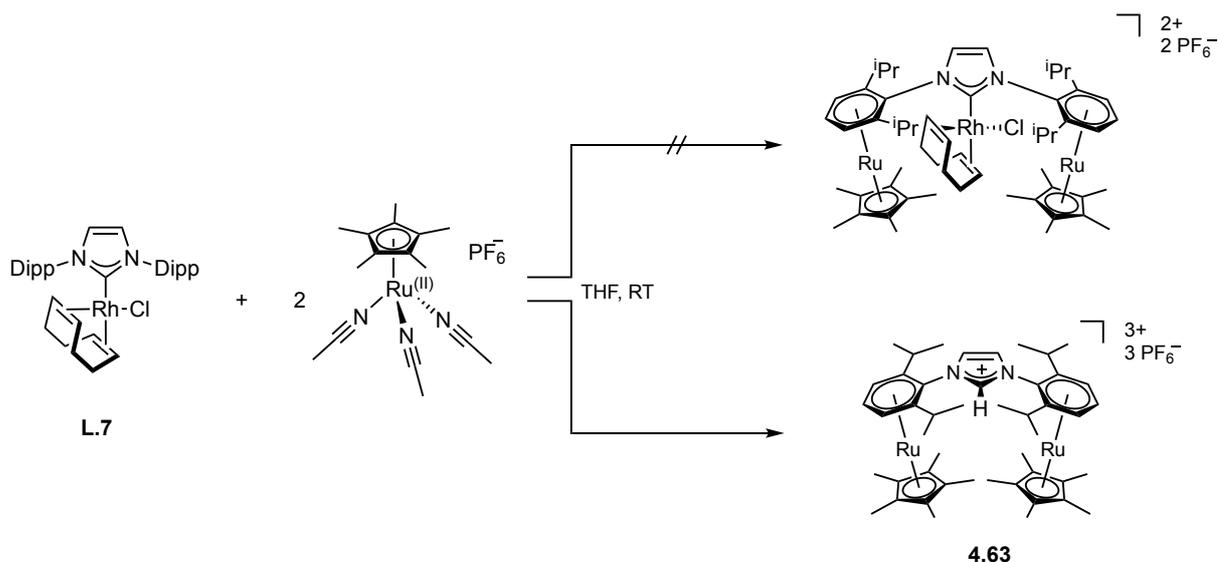
4. Ergebnisse und Diskussion

Die Umsetzung der trikationischen Imidazoliumsalze **4.63** - **4.65** mit der sterisch anspruchsvollen Base NaHMDS bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ in Gegenwart von $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ lieferte bedauerlicherweise in keinem Fall den entsprechenden dikationischen NHC-Rh-Komplex. Stattdessen wurde unerklärlicherweise in allen Fällen der trikationische Vorläufer zurückerhalten.



Schema 4.54: Erfolgreicher Versuch der Darstellung der dikationischen NHC-Metall Komplexe durch Deprotonierung der entsprechenden trikationischen Vorläufer.

Auch die analogen Deprotonierungsversuche in Gegenwart von elementarem Schwefel waren nicht erfolgreich und lieferten nicht die gewünschten dikationischen Thioharnstoffe, sondern wie in den vorherigen Versuchen die trikationischen Ausgangsverbindungen. Um trotzdem den Zugang zu den dikationischen NHC-Metall-Komplexen zu erhalten wurde deshalb im nächsten Anlauf versucht die beiden positiv geladenen $\text{Cp}^*\text{-Ru}$ -Fragmente postsynthetisch in einen entsprechenden neutralen NHC-Metall-Komplex einzubinden. Damit sollte die Erzeugung des freien dikationischen Carbens **C.18** umgangen werden. Dazu wurde aus dem monokationischen Imidazoliumsalz IPr^{H} durch Deprotonierung mit Kalium-*tert*-butanolat in Anwesenheit von $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ der neutrale NHC-Rhodium-Komplex **L.7** dargestellt. Im Anschluss wurde dieser, unter den gleichen Bedingungen wie zuvor die Imidazoliumsalze, in THF mit zwei Äquivalenten $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{MeCN})_3]$ zur Reaktion gebracht. Jedoch wurde anstatt des dikationischen NHC-Rhodiumkomplexes auch in dieser Reaktion erstaunlicherweise das entsprechende Trikation **4.63** erhalten.



Schema 4.55: Erfolgreicher Versuch der Postfunktionalisierung des NHC-Metallkomplexes **L.5** mit zwei Cp*-Ru-Fragmenten.

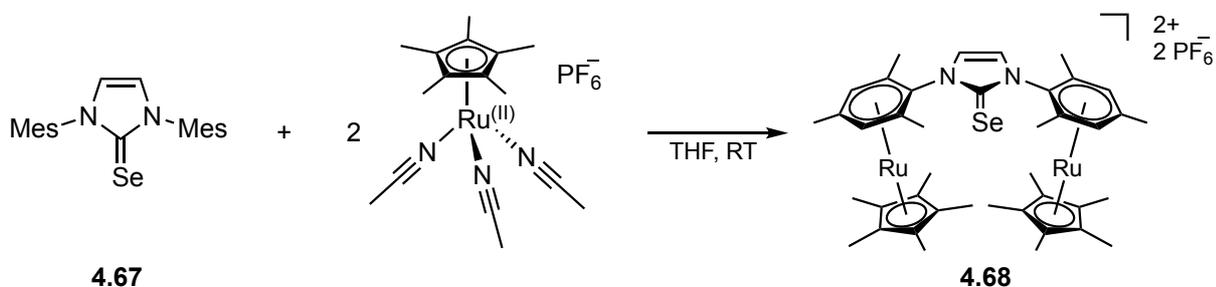
Warum der Versuch zwei Cp*Ru Fragmente an die beiden π -Systeme der N-Substituenten des NHC-Ruthenium-Komplexes zur Hydrolyse der Carben-Metall-Bindung führen konnte nicht geklärt werden. Sterische Gründe, die eine passende Koordination des Ru-COD-Cl-Fragmentes an das Carbenzentrum nicht möglich machen können eigentlich ausgeschlossen werden, da im analogen IPr-Rh-COD Komplex^[266] die beiden Dipp-Substituenten die gleiche, orthogonale Stellung zum Imidazol einnehmen, wie auch in **4.63**. Deshalb steht in **C.18**^{IPr} trotz der stark raumeinnehmenden N-Substituenten der gleiche Raum am Carbenzentrum zur Verfügung wie im analogen IPr Carben. Wahrscheinlicher ist, dass der dikationische NHC-Komplex stark hydrolyseempfindlich ist und sich unter den vorliegenden Synthesebedingungen zum entsprechenden Triktion **4.63** zersetzt, welches demzufolge über eine außergewöhnliche Stabilität verfügt.

Um dennoch den Einfluss der zwei metallzentrierten positiven Ladungen auf den π -Akzeptorcharakter des Carbens quantifizieren zu können wurde die gleiche Methodik auf den analogen Selenoharnstoff **4.67**^e übertragen. Hier wurde erwartet, dass der Selenoharnstoff stabil genug ist, sodass eine Koordination der beiden Metallfragmente erfolgen kann ohne dass es zu einer Hydrolyse kommt. Dazu wurde **4.67** mit zwei Äquivalenten [Cp*Ru(MeCN)₃] in THF bei Raumtemperatur versetzt. Bei dieser Reaktion wurde tatsächlich der dikationische Selenoharnstoff **4.68** erhalten, welcher sich nach 16 Stunden Reaktionszeit als braun/gelber

^e Der Selenoharnstoff **4.67** wurde freundlicherweise von *Kathrin Verlinden* zur Verfügung gestellt.

4. Ergebnisse und Diskussion

Feststoff abschied. Die Existenz der Verbindung wurde zweifelsfrei mittels NMR-Spektroskopie, Massenspektrometrie und Elementaranalyse bestätigt. Leider war es bis zum jetzigen Zeitpunkt nicht möglich geeignete Einkristalle zur Bestimmung der Molekülstruktur zu erhalten.



Schema 4.56: Erfolgreiche Synthese des dikationischen Selenoharnstoffs **4.68** durch Einführung zweier Cp*-Ru-Fragmente an das neutrale NHC-Selen-Addukt **4.67**.

Das ^{77}Se -NMR-Spektrum liefert für **4.68** ein scharfes Singulett bei einer chemischen Verschiebung von 132 ppm. Verglichen mit dem neutralen Selenon **4.67** ($\delta^{77}\text{Se} = 35$ ppm) weist die dikationische Variante **4.68** ein sichtbar erhöhtes π -Akzeptorvermögen auf. Im Gegensatz zu dem kationischen Carben **C.1** haben die beiden kationischen Ladungen im Selenoharnstoff **4.68** einen deutlich geringeren Einfluss auf die π -Acidität des NHC-Liganden. So ist der Einfluss zweier metallzentrierter, positiver Ladungen auf die π -Azidität in **4.68** ($\Delta \delta^{77}\text{Se} = +97$ ppm) verhältnismäßig gering, verglichen mit der monokationischen Ladung in **4.15** ($\Delta \delta^{77}\text{Se} = +452$ ppm), die über das gesamte Molekül mesomeriestabilisiert ist.

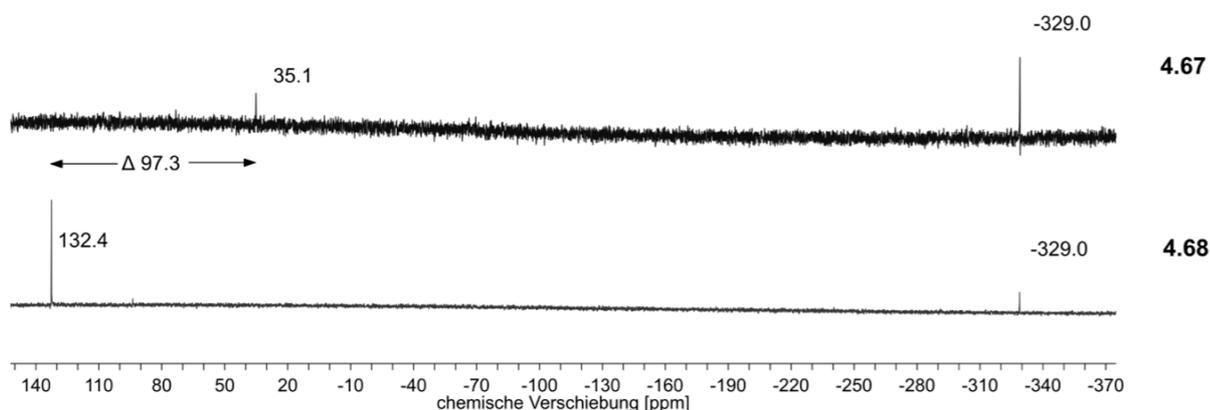
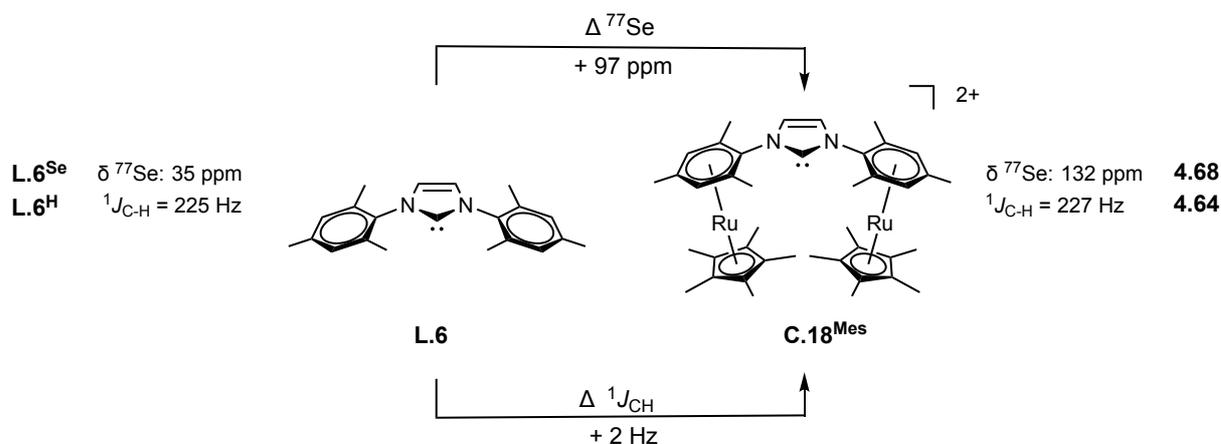


Abbildung 4.55: ^{77}Se -NMR Spektren der Selenoharnstoffe **4.67** (blau) und **4.68** (rot). Aufnahme bei $T = 298$ K, in Aceton- d_6 , 115 MHz. Signal bei $\delta = -329.0$ ppm von externem Standard ($0.25 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ KSeCN in D_2O).

Das vergleichsweise geringe Akzeptorverhalten trotz zweier positiver Ladungen lässt sich damit erklären, dass in **4.68** die π -Elektronendichte des Aromaten in Richtung des positiv geladenen Metallatoms abgezogen wird. Die dadurch entstehende positive Partialladung übt über die Stickstoffe des Heterocyclus einen rein induktiven Effekt auf den Carbenkohlenstoff aus. Im Carben **C.1** hingegen steht der Carbenkohlenstoff in direkter Konjugation mit der über das Rückgrat delokalisierten Ladung.

Leider kann an dieser Stelle kein Vergleich der π -Acidität mit dem Gesamtdonorcharakter des Carbens **C.18** erfolgen, da die dafür nötigen NHC-Metallkomplexe weder über die Deprotonierung der trikationischen Vorläufer noch über die Postfunktionalisierung der neutralen NHC-Metallkomplexe zugänglich waren. Die $^1J_{\text{CH}}$ -Kopplungskonstante der Vorläufer lässt mit einem Wert von 227 Hz auf einen sehr niedrigen Donorcharakter schließen, der zusammen mit dem moderaten Akzeptorcharakter vermutlich einen TEP-Wert im Bereich von 2060 cm^{-1} ergeben würde. Gleichzeitig zeigen die Ergebnisse, dass das dikationische Carben **C.18**, nicht wie erwartet einen Sonderfall bezüglich seiner Donor- oder Akzeptorstärke darstellt.



Schema 4.57: Vergleich der ^{77}Se -NMR Verschiebung und der $^1J_{\text{CH}}$ -Kopplungskonstanten der Carbene **L.6** und **C.18^{Mes}**.

Die Einführung der zwei positiv geladenen Metallfragmente ändert sowohl die π -Acidität als auch σ -Basizität des Carbens, jedoch nicht in dem Maße wie ursprünglich angenommen.

4.3 CAACs und CAACs auf Basis von Pyridazin und Pyrazin

Nach der erfolgreichen Erzeugung des Pyridazoimidazol-Biscarbens **C.9**, (Kapitel 4.1.7) wurde die Möglichkeit verfolgt die Deprotonierung auch auf die nicht-anellierten Diazine Pyridazin und Pyrazin zu übertragen. Die Arbeiten von Meyer et al. zu Metallinsertionen in eine C-Cl Bindung von 3,6-Dichloropyridaziniumsalzen ^[177] zeigen, dass generell entsprechende Pyridazin-3-yliden-Metallkomplexe erzeugt werden können und auch die erforderliche Stabilität aufweisen. Die in den Arbeiten verwendete Methode zeigt sich allerdings bzgl. der zugänglichen Carbenaddukte als begrenzt. So sind über die verwendete oxidierende Addition, ähnlich zu Ergebnissen von Ganter et al. zu Pyrimidin-2-ylidenen^[115], nicht die nötigen Metallkomplexe bzw. Selenaddukte zugänglich, die eine Charakterisierung der elektronischen Eigenschaften der Carbene ermöglichen. Die Ergebnisse von Lassaletta et al. zeigen unterdessen, dass die Erzeugung von Phthalazinylienen durch Deprotonierung eines entsprechenden Phthalaziniumions - ganz analog zur Deprotonierung von **C.9**^{2H} - durchaus möglich ist^[178]. Gleichwohl sind auch von diesen Carbenen bis heute keine elektronischen Eigenschaften bezüglich Donor- und Akzeptorverhalten bekannt (Vgl. 3.2).

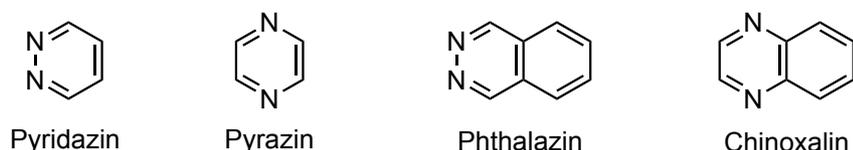


Abbildung 4.56: Strukturen von Pyridazin, Pyrazin, Phthalazin und Chinoxalin.

Parallel dazu wurden auch die entsprechenden Diazanaphthaline Phthalazin und Chinoxalin auf Möglichkeit hin untersucht an ihnen ein cyclisches(Amino)(aryl)carben zu erzeugen. Bei einem Pyridazin-3-yliden bzw. Pyrazin-2-yliden handelt es sich im Gegensatz zum Phthalazin-1-yliden formal nicht um ein cyclisches (Amino)(aryl)carben. Zwar stellt die CH-Gruppe neben dem Carbenkohlenstoff aufgrund der sp²-Hybridisierung keinen klassischen Alkylsubstituenten dar, jedoch handelt es sich aufgrund der Abwesenheit von Aromatizität keinesfalls um einen Kohlenstoff, der Teil eines Arylsystems ist. Die monocyclischen Diazinyliene sind demnach der Gruppe der cyclischen (Alkyl)(amino)carbene zuzuordnen. Prinzipiell könnte man die Verbindungen auch, aufgrund der fehlenden, für klassische

CAACs übliche sp^3 -Hybridisierung des Kohlenstoffs, als cyclische (Alkenyl)(amino) carbene bezeichnen. Der Vergleich mit den Diazanaphthalinen erlaubt sowohl eine Abschätzung des Einflusses der Benzanellierung auf das potenzielle Carben als auch eine direkte Gegenüberstellung zweier NCC-Carbene in denen der flankierende Kohlenstoff entweder Alkylsubstituent (CAAC) oder Teil eines Arylrings ist (CAArC).



Schema 4.58: Erzeugung der Pyridazin- und Pyrazin-basierten Carbene durch Deprotonierung der entsprechenden kationischen Diazin-/ Diazanaphthalinsalze.

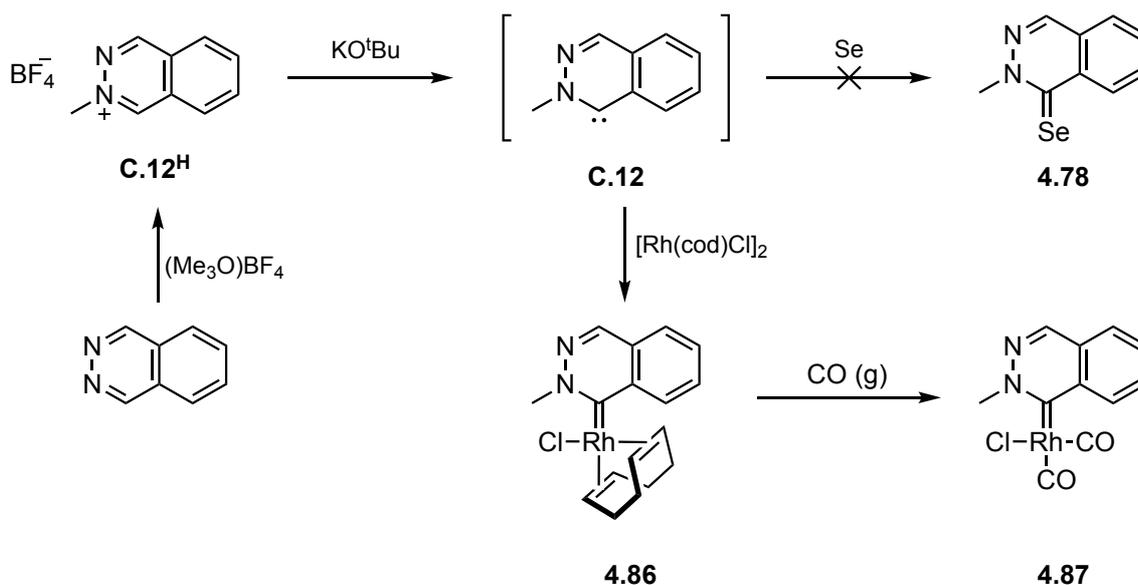
Quaternisierte und diquarternisierte Derivate von Pyridazin und Pyrazin, welche für die Darstellung der genannten Carbene von Nöten sind wurden bereits vor Jahrzehnten beschrieben und sind gut untersucht^[149,185,186,267-269]. Deshalb ist es ein wenig verwunderlich, weshalb die direkte Deprotonierung dieser Salze noch nicht unternommen wurde.

4.3.1 Carbene auf Basis von Pyridazin

Um einen Einstieg in die Materie zu bekommen wurden zunächst die Ergebnisse von *Lassaletta* et al. um fehlende Daten bezgl. der elektronischen Eigenschaften des Phthalazin-1-ylidens ergänzt. Bei diesem System war es aufgrund der veröffentlichten Daten sicher, dass sich das Carben aus dem entsprechenden kationischen Vorläufer mit Basen wie Kalium-*tert*-butoxid *in situ* erzeugen lässt. Von diesem sollte das Selen-Addukt isoliert werden, um die π -Acidität des Phthalazin-1-ylidens zu charakterisieren. Außerdem sollte mithilfe des Carben-Metall-Carbonyl Komplexes der TEP-Wert des Carbens **C.12** bestimmt werden, was *Lassaletta* et al. in ihren Arbeiten nicht gelang. Die Synthese des Vorläufers erfolgte durch Methylierung von Phthalazin mit Trimethyloxoniumtetrafluoroborat in Methylenchlorid bei Raumtemperatur. Die Reaktion lieferte das kationische Phthalaziniumsalz **C.12^H** in 84 % Ausbeute. Dieses wurde im Anschluss bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ mit KO^tBu in Anwesenheit von elementarem Selen zum Carben **C.12** deprotoniert. EI-Massenspektrometrie des Rohproduktes bestätigte zunächst die erfolgreiche Bildung des

Selenoharnstoffs **4.78**. Dieser konnte jedoch trotz mehrfacher Versuche nicht erfolgreich isoliert werden. Stattdessen wurde wiederholt der entsprechende Harnstoff erhalten. Das zum gewünschten Selenoharnstoff sehr ähnliche NMR-Spektrum suggerierte zunächst die erfolgreiche Isolierung von **4.78**, jedoch zeigten anschließend durchgeführte weitere Methoden wie Elementaranalyse, EI-Massenspektrometrie, sowie ein ^{77}Se -NMR, dass es sich tatsächlich um das entsprechende Sauerstoffaddukt handelte. Die Tatsache, dass die Reaktion unter Ausschluss von Luft und Wasser stattfand, nicht jedoch die Aufarbeitung, legt den Schluss nahe, dass der zunächst erfolgreich gebildete Selenoharnstoff an Luft nicht stabil ist.

Der Umsatz des *in situ* erzeugten Carbens **C.12** mit $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ lieferte den Phthalazinylid-Rhodium-Komplex **4.86** nach säulenchromatographischer Aufreinigung in 23 % Ausbeute. Die isolierte Ausbeute liegt in der gleichen Größenordnung, wie die der von *Lassaletta* et al. isolierten Phthalazin-1-yliden-Metallkomplexe (11 % - 40 %) ^[178].



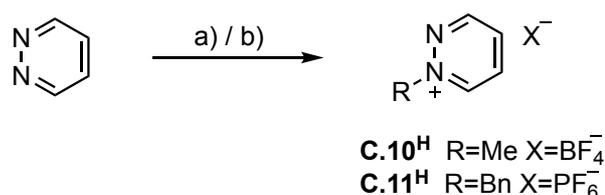
Schema 4.59: Synthese und Reaktivität des Phthalazin-Carbens **C.12**.

Die IR-spektroskopische Untersuchung des NHC-Metall-Carbonyl-Komplexes **4.87** lieferte zwei charakteristische Carbonylstreckschwingungsbanden bei 2003 cm^{-1} und 2082 cm^{-1} , die sich mithilfe der entsprechenden Regressionsgleichung von *Crabtree*, *Nolan* und *Plenio* zu einem TEP-Wert von 2054 cm^{-1} umrechnen lassen. Das Gesamtdonorvermögen des Phthalazin-1-ylidens **C.12** ist damit vergleichbar mit dem des Benzimidazol-2-ylidens **3.7** (TEP = 2053 cm^{-1}) ^[221]. Dieser Wert suggeriert zunächst, dass das CAaC **C.12** ein ähnlich starkes σ -Donorverhalten wie das NHC **3.7** besitzt. Dabei darf nicht außer Acht gelassen

werden, dass der TEP-Wert eine Angabe der Gesamtdonorstärke des jeweiligen Liganden ist, sozusagen σ -Basizität minus π -Acidität. Zusammen mit der ^{77}Se -NMR-Verschiebung der Selenone, mit welcher sich die reinen π -Akzeptoreigenschaften quantifizieren lassen, erlaubt der TEP-Wert folglich eine Abschätzung des σ -Hinbindungscharakters. Aufgrund der grundlegend unterschiedlichen π -Acidität von Diaminocarbenen im Vergleich zu CAACs wird infolgedessen klar, dass sich beide Carbene bei einem gleichen TEP-Wert auch stark in ihrem Donorcharakter unterscheiden müssen. Folglich muss der Carbenligand **C.12**, auch ohne dass die π -Acidität eindeutig quantifiziert werden konnte, ein deutlich stärkerer Donor als das NHC **3.7** sein, um den gleichen Gesamtdonorcharakter liefern zu können. Verglichen mit den von *Bertrand* et al. publizierten CAACs ($2045\text{ cm}^{-1} - 2049\text{ cm}^{-1}$)^[163] oder auch CAACs ($2039\text{ cm}^{-1} - 2049\text{ cm}^{-1}$)^[51,169] ist der TEP-Wert von **C.12** etwas höher, was entweder auf eine höhere π -Acidität oder auf eine etwas niedrigere σ -Basizität hinweist.

4. Ergebnisse und Diskussion

Für die Synthese eines monocyclischen Pyridazin-3-ylidens wurde zunächst versucht den entsprechenden kationischen Vorläufer darzustellen. Durch die Umsetzung von Pyridazin mit Methyl-*Meerwein*-Salz in Dichlormethan bei Raumtemperatur konnte das entsprechende Methylpyridaziniumsalz **C.10^H** in hohen Ausbeuten von bis zu 84 % erhalten werden. Die Reaktion von Phthalazin mit Benzylbromid, gefolgt von einem wässrigen Anionenaustausch lieferte das benzylierte Derivat **C.11^H** als Hexafluorophosphat.



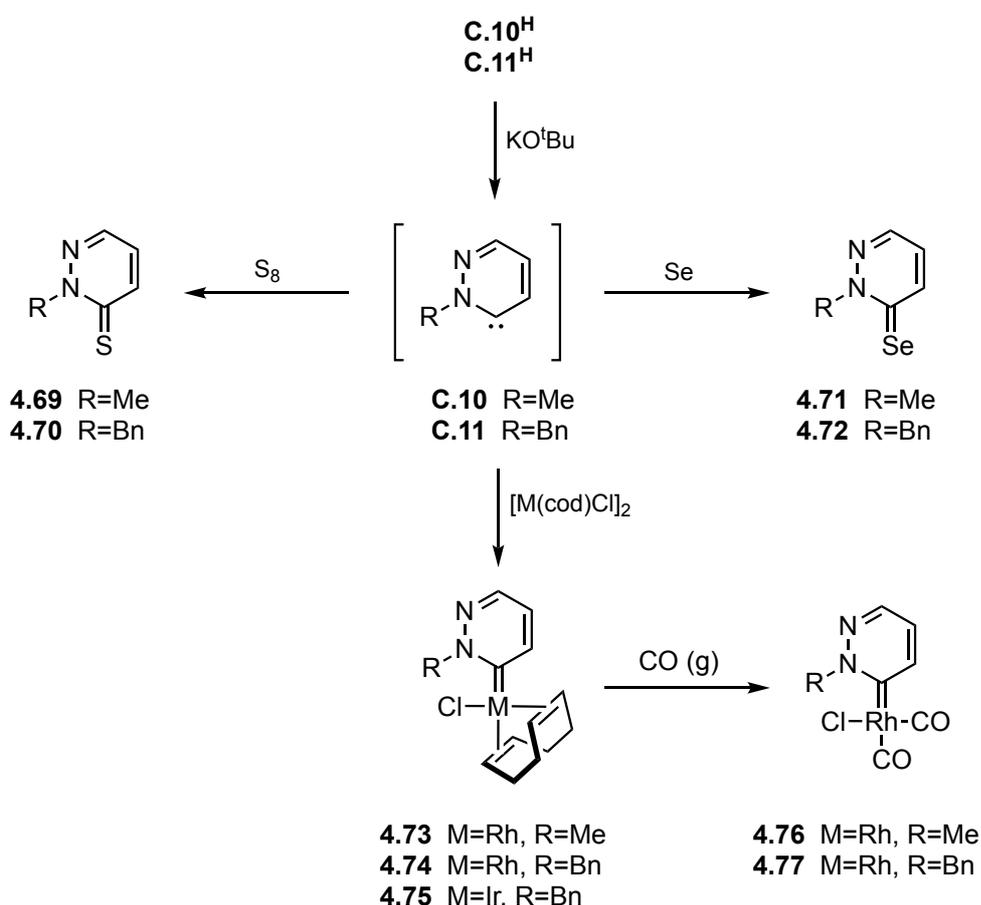
Schema 4.60: Alkylierung von Pyridazin zu den entsprechenden kationischen CAArC-Vorläufern.

a) (Me₃O)BF₄, DCM, RT **b)** 1) BnBr, RT, 48 h 2) H₂O, NH₄PF₆.

Das Signal des Protons am Kohlenstoffatom in α -Position zum alkylierten Stickstoff liegt im ¹H-NMR-Spektrum mit einer chemischen Verschiebung von 9.4 ppm bis 9.5 ppm weit im tiefen Feld und verdeutlicht die starke Entschirmung des Protons und die damit einhergehende hohe Acidität. Die Alkylierung des Stickstoffs führt in beiden Fällen zur Aufhebung der C_{2v}-Symmetrie des Moleküls, wodurch die vier Protonen des Pyridaziniumions im Spektrum vier einzelne Signale erzeugen.

Da die Autoren um *Lassaletta* in ihrer Veröffentlichung zu den Phthalazinyliidenen auch Bezug auf monocyclische Pyridazinyliidene nehmen – mit dem Vermerk, dass solche bisher nicht zugänglich seien – legt dies aufgrund der Ähnlichkeit beider Systeme den Schluss nahe, dass bereits Versuche zur Synthese unternommen wurden. Da die generelle Stabilität von Pyridazinyliiden-Metallkomplexen durch die Arbeiten von Mayer et al. [177] bereits bewiesen sind, wurde der Fokus zur erfolgreichen Erzeugung des Carbens durch Deprotonierung auf die entsprechenden Reaktionsbedingungen gelegt. So stellte sich die Frage, ob ein freies, *in situ* erzeugtes Pyridazin-3-yliden über eine ausreichende zeitliche Stabilität verfügt, um eine nachfolgende Abfangreaktion einzugehen. Hilfreich hat sich hierbei häufig eine Deprotonierung bei tiefen Temperaturen gezeigt, gefolgt von einem sehr langsamen Erwärmen auf Raumtemperatur. Die Deprotonierung der beiden Vorläufer **C.10^H** und **C.11^H** erfolgte mit Kalium-*tert*-butanolat als Base, zunächst in Anwesenheit von Schwefel, um über das entstehende Thion den Nachweis der erfolgreichen Erzeugung des

Pyridaziniumylidens zu führen. Dazu wurde das jeweilige Pyridaziniumsalz mit 1.1 Äquivalenten KO^tBu und einem Überschuss an elementarem Schwefel vorgelegt. In einem auf -80 °C temperierten Kältebad wurde dann langsam trockenes THF zu den Feststoffen gegeben. Die Reaktionsmischung wurde für 60 Minuten bei dieser Temperatur belassen und im Anschluss über einen Zeitraum von ca. 6 bis 7 Stunden auf Raumtemperatur erwärmt. Bei dieser Temperatur wurde weitere 6 Stunden nachgerührt, bevor der Ansatz entsprechend aufgearbeitet wurde. Nach säulenchromatographischer Reinigung wurde in beiden Fällen das entsprechende Schwefeladdukt **4.69** bzw. **4.70** isoliert. Die Ausbeuten der Reaktion unterscheiden sich hierbei je nach N-Substituent deutlich. Das Methyl-substituierte Pyridazinthion konnte in 61 % Ausbeute isoliert werden, das Benzyl-substituierte Pyridazinthion hingegen nur in 22 % Ausbeute.



Schema 4.61: Synthese und Reaktivität der Pyridazin Carbene **C.10** und **C.11**.

Die erfolgreiche Isolierung der Schwefeladdukte bestätigte somit die erfolgreiche *in situ* Erzeugung der Carbene **C.10** und **C.11** durch Deprotonierung eines kationischen Pyridaziniumsalzes. Gleichzeitig eröffnet diese Reaktion einen neuen Zugang zu Pyridazin-

4. Ergebnisse und Diskussion

3-thionen, die Anwendung als Ausgangsstoffe für die Synthese von Zytostatika haben^[270] und bisher nicht direkt aus unfunctionalisierten Pyridazinen zugänglich sind^[267]. Prinzipiell zeigten sich die gewählten Bedingungen als geeignet um die gewünschten Carbene **C.10** und **C.11** zu erzeugen und lange genug stabil zu halten, um eine Reaktion mit dem eingesetzten Schwefel zu ermöglichen.

In Gegenwart von elementarem Selen reagieren die Carbene **C.10** und **C.11** analog zu den Reaktionen mit Schwefel zu den entsprechenden Selenonen **4.71** und **4.72**, welche auch isoliert und vollständig charakterisiert werden konnten. Bezüglich der Ausbeute zeigt sich das gleiche N-Substituenten-abhängige Verhalten wie auch schon bei den Thionen. Während das N-methyl-substituierte Selenon **4.71** noch in einer Ausbeute von 20 % isoliert werden konnte wurde das analoge N-Benzyl-substituierte Selenon **4.72** nur noch in einer Ausbeute von 3 % erhalten. Was während der Reaktion mit dem nicht abreagierten Carben passiert konnte nicht geklärt werden. Im ¹H-NMR-Spektrum der Rohverbindung konnten bis auf die für die Selenone passenden Signale keine weiteren Protonenresonanzen ausgemacht werden, die auf einen intakten Pyridazinheterocyclus schließen lassen. So kommt es vermutlich zu einer Zersetzung des Pyridazinylidens wenn keine rasche Reaktion mit einem entsprechenden Abfangreagenz erfolgen kann. Immerhin machte dieser Umstand die Identifizierung der gewünschten Selenone, trotz äußerst geringem Umsatz, im Protonen-NMR möglich, da kaum weitere Signale eines störenden Nebenproduktes vorhanden waren.

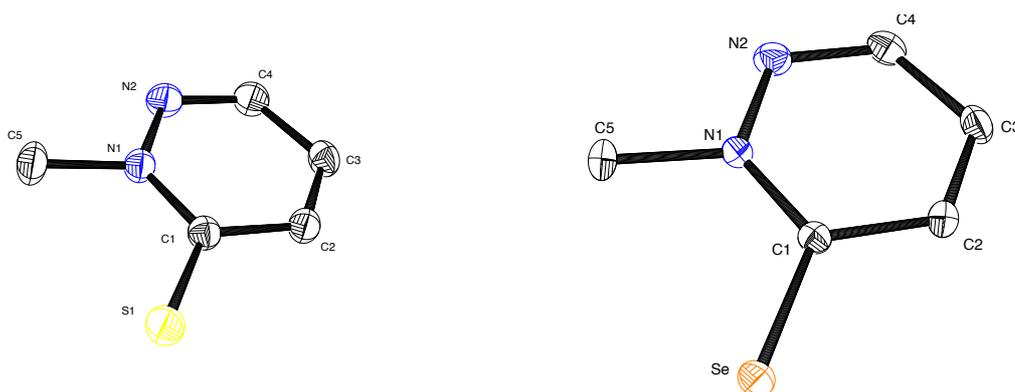


Abbildung 4.57: Molekülstruktur des Schwefeladduktes **4.69** (links) und des Selenadduktes **4.71** (rechts) des Pyridazin-3-ylidens **C.10** im Festkörper. Schwingungsellipsoide für 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Protonen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

Durch langsames Verdampfen von verdünnten Dichlormethanolösungen der Verbindungen konnten von den Chalkogenonen **4.69** und **4.71** geeignete Kristalle für die Röntgenkristallstrukturanalyse erhalten werden. Die durch das Röntgenbeugungsexperiment erhaltenen Molekülstrukturen sind in **Abbildung 4.57** dargestellt. Die Strukturen dienen hauptsächlich als Konstitutionsbeweis und bestätigen abschließend die erfolgreiche Bindung des Carbens **C.10** an Schwefel sowie an Selen. Die beiden Pyridazinchalkogenone sind erwartungsgemäß absolut planar. Die Kohlenstoff-Schwefel-Bindung in **4.69** zeigt sich mit einer Länge von 168.1(2) pm naturgemäß etwas kürzer als die des höheren Homologens Selen in **4.71** mit 184.33(17) pm. Ähnlich wie im Schwefeladdukt des Carbens **C.9** (4.1.7) sind die Bindungen N1-C1 sowie C2-C1 in beiden Verbindungen merklich länger, als die gegenüberliegenden N2-C4- und C3-C4-Bindungen, was dazu führt, dass das einstige Carbenkohlenstoffatom C1 etwas aus der Sechsringgeometrie herausgedrückt wird. In **4.69** ist dabei die N-C-Bindung (+6 pm) stärker beeinflusst als die C-C-Bindung (+2 pm). Dabei wird der N2-C1-C2-Bindungswinkel (115.4(2)°) durch die längeren Bindungen demnach um etwa 7.8° spitzer als der entsprechende gegenüberliegende Winkel (123.2(2)°). Die gleiche Beobachtung wird für die Selenverbindung **4.71** gemacht.

Die Zugabe von Rhodium- oder Iridiumkomplexen des Typs $[M(\text{cod})\text{Cl}]_2$ zu den *in situ* erzeugten Carbenen **C.10** oder **C.11** führt zur Bildung der entsprechenden $[\text{RhCl}(\text{CAAC})(\text{cod})]$ Komplexe **4.73** - **4.75**. Die isolierten Ausbeuten der Metallkomplexe variieren dabei erneut stark je nach N-Substituent. So lässt sich der Rhodiumkomplex **4.73** des Carbens **C.10** mit N-Methyl Substituent in 22 % Ausbeute isolieren, wohingegen die Rhodium- bzw. Iridiumkomplexe **4.74** und **4.75** des Carbens **C.11** nur noch in Ausbeuten von 8 % bzw. 12 % erhalten werden. Was mit dem nichtumgesetzten Teil des jeweiligen Carbens passiert konnte auch in diesem Falle nicht geklärt werden. Die $^1\text{H-NMR}$ Spektren der Rohprodukte zeigen keine Signale in den Bereichen, die auf einen weiterhin intakten Pyridazinheterocyclus schließen lassen. So suggerieren die Spektren des Rohproduktes trotz des geringen Umsatzes eine reibungslose Konversion und erlauben die eindeutige Identifizierung der gewünschten Komplexe. Die gleiche Beobachtung wurde bei dem Versuch gemacht das Carben **C.10** unter Abwesenheit jeglichen Abfangreagenzes zu erzeugen. Auch hier konnten im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum keine Hinweise auf eine mögliche Dimerisierung gefunden werden, sondern lediglich eine Zersetzung beobachtet werden, welche sich durch Protonenresonanzen lediglich im hohen Feld äußerte, die keinesfalls für einen N-Heterocyclus sprechen. Der im Rohprodukt durch die unvollständige Reaktion vorliegende Rückstand an unumgesetztem $[M(\text{cod})\text{Cl}]_2$ machte dennoch in allen Fällen eine säulenchromatographische Aufarbeitung nötig.

4. Ergebnisse und Diskussion

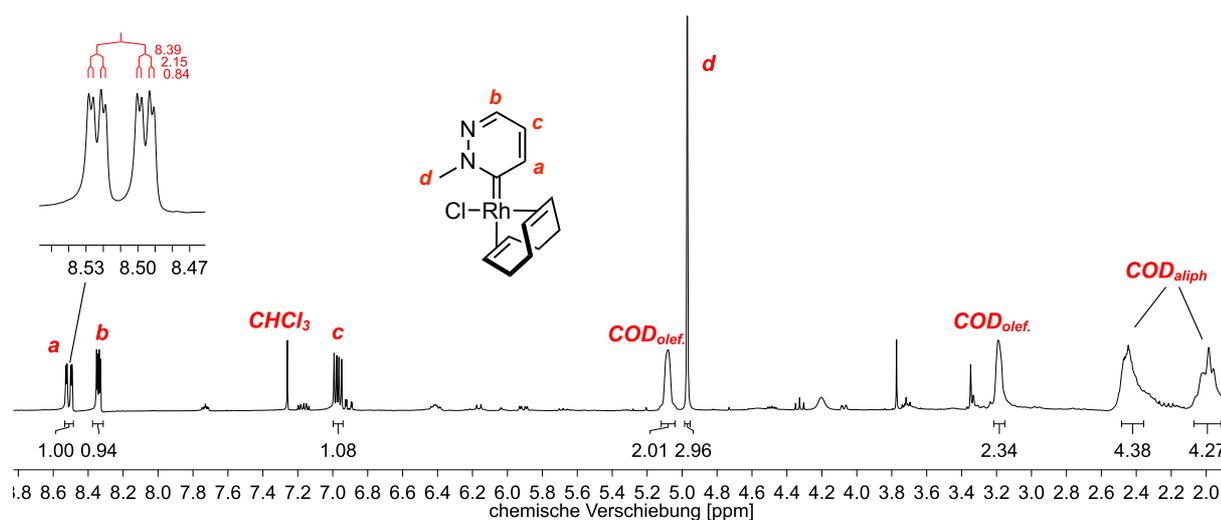


Abbildung 4.58: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Rhodiumkomplexes **4.73**. Aufnahme bei $T = 298\text{ K}$, in CDCl_3 , 300 MHz.

Das $^1\text{H-NMR}$ Spektrum von **4.73** bestätigt die erfolgreiche Synthese des Rhodiumkomplexes. Ähnlich wie im Pyridazinteil des Biscarbens **C.9** erfährt das Signal der N-Methylgruppe durch die Koordination an das Rhodiumfragment im Vergleich zum kationischen Vorläufer eine leichte Verschiebung um 0.4 ppm zu tieferem Feld und wird somit als Singulett bei 4.97 ppm detektiert. Die restlichen drei Protonen des Pyridazinheterocyclus erzeugen drei voneinander getrennte Signale im Bereich von 7 ppm bis 8.5 ppm mit einem charakteristischen Kopplungsmuster, welches die eindeutige Zuordnung möglich macht. So spaltet das Signal des Protons a, in α -Position zum Carbenkohlenstoff durch die ^3J - und ^4J -Kopplung zu den Protonen c und b, sowie durch die ^3J -Kopplung zum Rhodiumkern zum Dublett vom Dublett vom Dublett auf. Die $^3\text{J}_{\text{H-Rh}}$ -Kopplungskonstante beträgt hierbei 0.8 Hz. Die beiden übrigen Protonen c und b spalten durch die entsprechenden Kopplungen jeweils zum Dublett vom Dublett auf. Die vier olefinischen Protonen des COD-Liganden erzeugen trotz der C_1 -Symmetrie des Moleküls nur zwei Signale im Protonenspektrum, wohingegen im $^{13}\text{C-NMR}$ Spektrum wie erwartet vier Signale für die vier nicht äquivalenten olefinischen Kohlenstoffkerne zu sehen sind. Dahingegen zeigen sich die olefinischen Protonen der Metallkomplexe **4.74** und **4.75** des N-Benzyl-substituierten Carbens **C.11** nicht vollständig isochron, sodass in diesen Fällen jeweils drei Signale beobachtet werden.

Im $^{13}\text{C-NMR}$ erzeugen die Carbenkohlenstoffe der Rhodiumkomplexe **4.73** und **4.74** durch die Kopplung zum Rhodiumkern je ein Dublett bei einer chemischen Verschiebung von

218 ppm und sind damit merklich weiter tieffeldverschoben als die typischen Carbenresonanzen in Diaminocarbenen (180 - 210 ppm)^[271]. Die chemischen Verschiebungen und die Kopplungskonstanten (44 Hz) sind in der gleichen Größenordnung wie die von *Lassaletta* et al. bestimmten Werte für die Rhodium-Phthalazinyliiden-Komplexe ($\delta^{13}\text{C}$: 221 ppm - 227 ppm, $^1J_{\text{C-Rh}} = 41.7 \text{ Hz} - 43.4 \text{ Hz}$)^[178]. Verglichen mit dem Wert des Pyridazoimidazol-Biscarbens **C.9** ($\delta^{13}\text{C}$: 202 ppm), zeigen die Carbenkohlenstoffe der monocyclischen Carbene **C.10** und **C.11** jedoch eine deutlich höhere Verschiebung.

Durch langsames Verdampfen von verdünnten Methylenchloridlösungen der Substanzen wurden von den Metallkomplexen **4.73** – **4.75** geeignete Einkristalle für die Strukturbestimmung erhalten. Durch das Röntgenbeugungsexperiment konnte von allen drei Verbindungen die Molekülstruktur bestimmt werden, die in **Abbildung 4.59** und **Abbildung 4.60** dargestellt sind.

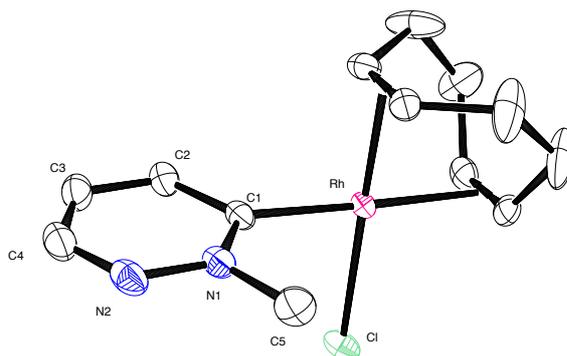


Abbildung 4.59: Molekülstruktur des **C.10**-Rhodium-COD-Komplexes **4.73** im Festkörper. Schwingungsellipsoide für 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Protonen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

Die Molekülstruktur bestätigt die Koordination des Carbens **C.10** an das eingesetzte Rhodiumfragment und damit die angenommene Konstitution des Komplexes. Gut zu erkennen ist die typische, quadratisch-planare Umgebung des Rhodiumatoms und das dazu orthogonal koordinierte Pyridazinyliiden. Der Torsionswinkel des CAACs zur Rh-Cl-Bindungsachse beträgt 81.6° und weicht somit um ca. 9° von der perfekten Orthogonalität ab. Die Carben-Rhodium-Bindungslänge im Komplex **4.73** beträgt 200.0(2) pm und liegt damit in der gleichen Größenordnung wie bei verwandten acyclischen^[272] und auch

4. Ergebnisse und Diskussion

cyclischen^[178,179,200,273-275] Systemen. Wie bereits in den Thionen und Selenonen beobachtet, ist die C2-C1-Bindung mit einer Länge von 143.2(3) pm kürzer als eine typische C(sp²)-C(sp²)-Einfachbindung, unterscheidet sich aber dennoch deutlich von der C2-C3-Doppelbindung mit 136.5(3) pm Länge. Eine ähnliche Beobachtung machten *Lassaletta* et al. im Rhodiumkomplex der benzanellierten Variante, dem Phthalazin-1-yliden **C.12**. Hier wurde die verkürzte Bindung, die in der gleichen Größenordnung wie beim vorliegenden monocyclischen Pyridazinylidene liegt, auf die Delokalisierung der Elektronendichte des π -Systems vom Arylring auf die unbesetzten Orbitale des Carbenkohlenstoffs begründet. Bei ähnlich Aryl-anellierten Carbenen, wie dem Benzodiazepinylidene-Liganden von *Bergman* et al.^[274] begründen *Lassaletta* et al. die lange C(Aryl)-C(Carben)-Bindung mit einem Mangel an Koplanarität des Bicyclus, die eine Delokalisierung nicht möglich macht. Die Tatsache, dass die verkürzte Bindung auch in den vollkommen unsubstituierten, monocyclischen Carbenen **C.10** und **C.11** zu beobachten ist lässt darauf schließen, dass der Effekt anscheinend eher auf die Natur des Pyridazins denn auf die Benzanellierung zurückzuführen ist.

Die Carben-Rhodium-Bindung in **4.74** ist für das N-benzylierte Carben **C.11**, im Vergleich zu **C.10**, um ca. 1 pm länger und beträgt 201.13(17) pm. Die Carbenkohlenstoff-Iridium-Bindung in **4.75** hat eine Länge von 201.2(4) pm und liegt damit auch in der gleichen Größenordnung wie die für Phthalazinylidene berichteten Carben-Iridium-Bindungslängen^[178]. In beiden Komplexen weicht der Diederwinkel der Carbenfläche zur Metall-Halogen-Bindung um ca. 7° von der Orthogonalität ab.

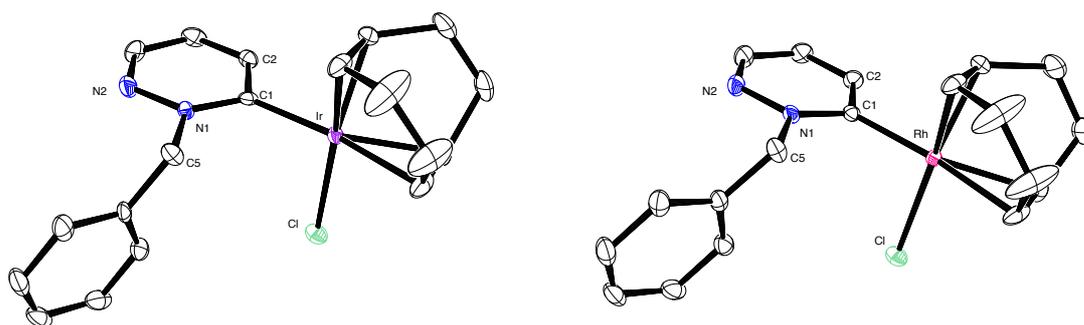


Abbildung 4.60: Molekülstruktur des CAAR-Iridium-COD Komplexes **4.75** (links) und des analogen Rhodiumkomplexes **4.74** (rechts) im Festkörper. Schwingungsellipsoide für 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Protonen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

Auch im Falle der Pyridazin-3-ylidene zeigte sich ein Ligandenaustausch von COD gegen CO in den Metallkomplexen, analog zu den zuvor dargestellten Phthalazinylidene-Carbonyl-Komplexen, als problemlos möglich. Durch mehrminütiges Einleiten von Kohlenmonoxid in Dichlormethanolösungen der Rhodiumkomplexe **4.73** und **4.74** wurden diese quantitativ in die analogen $[\text{RhCl}(\text{CAAC})(\text{CO})]$ Komplexe überführt. Das ^{13}C -NMR-Spektrum der Carbonylkomplexe liefert neben dem Dublett des Carbenkohlenstoffs (**4.76**: 203.6 ppm, $^1J_{\text{C-Rh}} = 37.7$ Hz; **4.77**: 204.6 ppm, $^1J_{\text{C-Rh}} = 38$ Hz), je zwei weitere charakteristische Dubletts der beiden Carbonylliganden im Bereich zwischen 183 ppm und 186 ppm mit Kopplungskonstanten von jeweils 52 Hz bzw. 77 Hz.

Anhand der spektroskopischen Daten der Selenone und der Carbonyl-Metallkomplexe der Carbene wurde eine Quantifizierung der Donor- sowie Akzeptoreigenschaften der CAACs **C.10** und **C.11** vorgenommen. Die IR-spektroskopische Untersuchung der Carbonylkomplexe liefert jeweils zwei charakteristische Carbonylstreckschwingungsbanden bei 2002 cm^{-1} und 2083 cm^{-1} für **4.76** und bei 2004 cm^{-1} und 2083 cm^{-1} für **4.77**, welche umgerechnet für den Methyl-substituierten Pyridazinylidene-Liganden **C.10** einen TEP-Wert von 2054 cm^{-1} , für das Benzyl-substituierte CAAC **C.11** einen TEP-Wert von 2055 cm^{-1} ergeben. Die Gesamtdonorstärke der monocyclischen Pyridazinylidene ist folglich gleich mit der benzanellierten Variante, dem Phthalazin-1-yliden **C.12** (2054 cm^{-1}). Verglichen mit dem Pyridin-2-yliden **L.8**, zeigt sich jedoch, dass die Diazincarbene eine deutlich verringerte Gesamtdonorstärke aufweisen. Diese liegt mit 2048 cm^{-1} ^[183,276] sieben Wellenzahlen darunter.

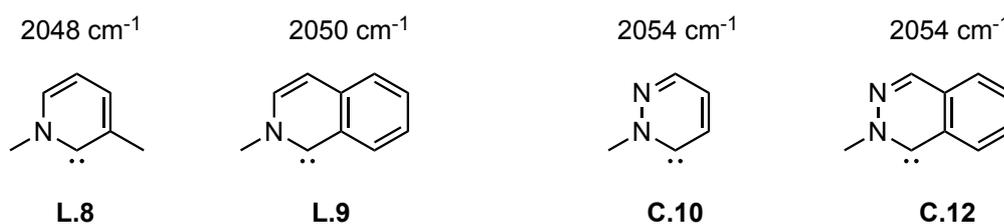


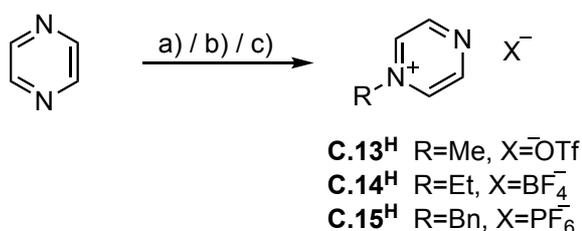
Abbildung 4.61: Änderung der TEP-Werte von Pyridin-2-yliden bzw. Pyridazin-3-yliden durch Benzanellierung zum Isochinolinylidene bzw. Phthalazinylidene.

Im Vergleich zu anderen cyclischen (Alkyl)(amino)carbenen weisen die Carbene **C.10** und **C.11** generell eine vergleichbar geringe Gesamtdonorstärke auf. Typische TEP-Werte von CAACs liegen normalerweise im Bereich von 2037 cm^{-1} bis 2048 cm^{-1} ^[51,169].

Beobachtungen von *Bertrand* et al. ist zu erwarten, dass die Benzanellierung von **C.10** (was zum CAAC **C.12** führt) eine weitere Erhöhung der π -Acidität zur Folge hat^[277] (Vgl. **3.41** / **3.42**). Wäre dies der Falle würde eine Benzanellierung im Falle von **C.10** gleichzeitig ein erhöhtes Donorvermögen zur Folge haben, da sich der Gesamtdonorcharakter (TEP-Wert) nicht zum Phthalazinyliiden **C.12** unterscheidet. Andernfalls könnten nicht beide Carbene die gleiche Gesamtdonorstärke liefern. Bedauerlicherweise existieren zum jetzigen Zeitpunkt keine ⁷⁷Se-NMR Daten für das Pyridinyliiden **L.8** bzw. das Isochinolinyliiden **L.9**, um einen ähnlichen Trend zu bestätigen. Im Vergleich zum Imidazol-anellierten Carben **C.9** zeigt sich jedenfalls eine Zunahme der π -Acidität zum monocyclischen Pyridazinyliiden **C.10** ($\Delta \delta^{77}\text{Se} = +147$ ppm). Letztlich handelt es sich bei **C.10** und **C.11** um stark π -acide cyclische (Amino)(alkyl) carbene mit einem gleichzeitig stark ausgeprägten σ -Donorcharakter.

4.3.2 Carbene auf Basis von Pyrazin

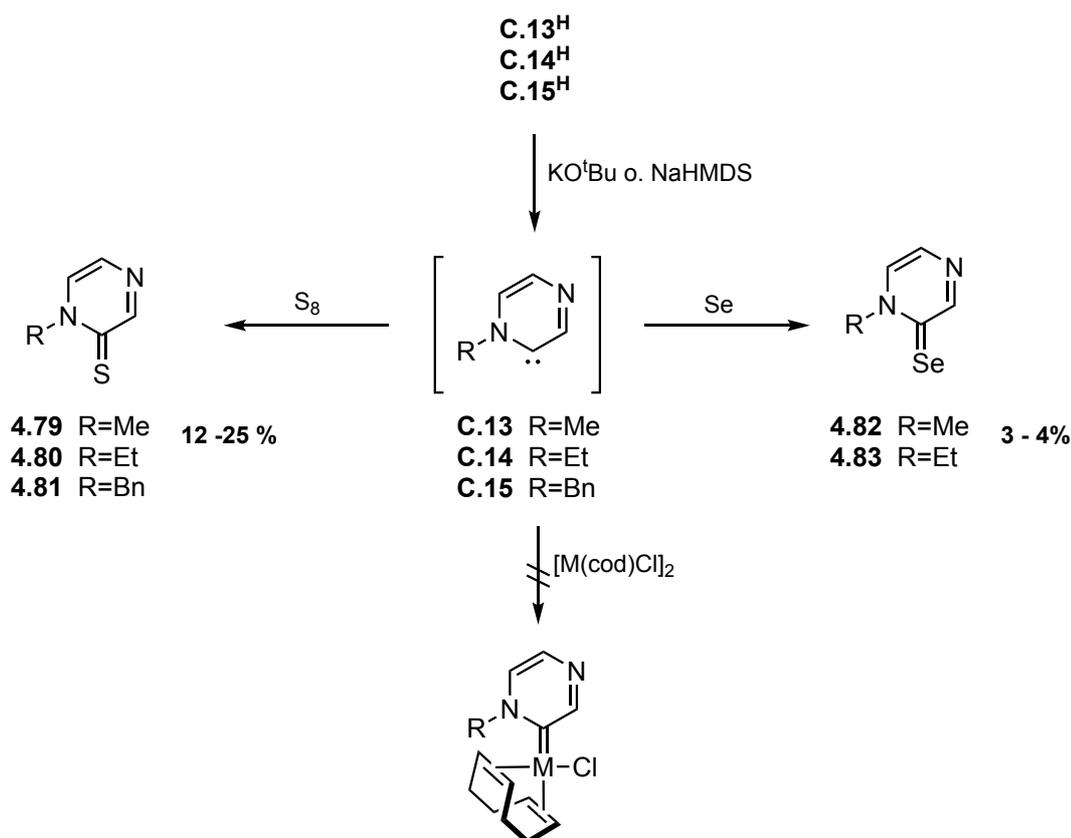
Die Synthese der kationischen Vorläufer für die Erzeugung eines Pyrazinylidens konnte ausgehend von reinem Pyrazin durch Umsetzung mit verschiedenen Alkylierungsmitteln realisiert werden. Die Umsetzung mit Methyltrifluormethansulfonat lieferte das methylsubstituierte Pyraziniumtriflat **C.13^H** in Ausbeuten von bis zu 82 %. Durch Reaktion von Pyrazin mit Triethyloxoniumtetrafluoroborat wurde das analoge ethylsubstituierte Derivat **C.14^H** ebenfalls in hohen Ausbeuten von bis zu 88 % als Tetrafluoroborat erhalten. Das Rühren von Pyrazin in reinem Benzylbromid lieferte das entsprechende benzylierte Pyraziniumsalz **C.15^H** nach einem wässrigen Anionenaustausch mit NH_4PF_6 als Hexafluorophosphat in 29 % Ausbeute. Alle Pyraziniumsalze wurden im Anschluss an die Synthese vollständig charakterisiert.



Schema 4.63: Alkylierung von Pyrazin zu den entsprechenden Carbenvorläufern. **a)** $\text{F}_3\text{CSO}_3\text{Me}$, DCM, 0 °C **b)** $(\text{Et}_3\text{O})\text{BF}_4$, DCM, RT **c)** 1) BnBr , RT, 48 h 2) H_2O , NH_4PF_6 .

Durch die C_{2v} -Symmetrie der Vorläufer erzeugen die vier Protonen des Pyrazinheterocyclus im Protonen-NMR jeweils zwei Signale. Die Signale der in α -Position zum alkylierten Stickstoff liegenden CH-Gruppen sind dabei am weitesten zu tiefem Feld verschoben und zeigen sich durch die Kopplung zu den benachbarten Protonen des Heterocyclus, sowie zu den Protonen des N-Substituenten als Multiplett bei chemischen Verschiebungen von jeweils ca. 9.4 ppm. Wahrscheinlich aufgrund eines sehr kleinen elektrischen Feldgradientens am Stickstoff, treten in allen drei Verbindungen im ^{13}C -NMR-Spektrum, aufgrund des Quadrupolmoments des Stickstoffs, selten sichtbare ^{13}C , ^{14}N -Kopplungen auf. So spalten alle Signale der Kohlenstoffkerne in α -Position zum alkylierten Stickstoff, ähnlich wie bei Tetraalkylammoniumverbindungen, aufgrund der drei Zeeman-Zustände in drei Linien mit je gleicher Intensität auf. Die $^1J(^{13}\text{C}-^{14}\text{N})$ Kopplungskonstanten betragen in allen Fällen ca. 9 Hz. Weniger deutlich ist der Effekt im Protonen-NMR zu beobachten, da alle Protonensignale mehrere Kopplungspartner haben und infolgedessen alle als Multiplett erscheinen.

Die ersten Deprotonierungsversuche der Carbenvorläufer **C.13^H** – **C.15^H** erfolgten mit Kalium-*tert*-butoxid als Base in Anwesenheit von elementarem Schwefel als Abfangreagenz. Bei den Reaktionsbedingungen wurde auf die Methode zurückgegriffen, welche sich bereits für die Erzeugung der Pyridazinylidene bewährt hatte. In allen drei Fällen konnte durch die Isolierung des entsprechenden Thiolactams die erfolgreiche in-situ Erzeugung der Carbene **C.13**, **C.14** und **C.15** nachgewiesen werden.



Schema 4.64: Synthese und Reaktivität der Pyrazin basierten CAACs.

Durch den Einsatz von NaHMDS anstelle von KO^tBu als Base zur Deprotonierung der Pyraziniumsalze, konnte der Umsatz schließlich nochmal gesteigert werden. Die Schwefeladdukte **4.79** bis **4.81** wurden nach säulenchromatographischer Reinigung in Ausbeuten von 12 % bis 25 % isoliert und im Anschluss vollständig charakterisiert. Das Benzyl-substituierte Carben lässt sich dabei, im Vergleich zur Methyl-substituierte Variante, erneut in deutlich geringeren Ausbeuten isolieren. Gleichzeitig fallen die für Pyrazinylidene erzielten Ausbeuten nochmals deutlich geringer aus, als die der isomeren Pyridazinylidene. Dies legt den Schluss nahe, dass die Carbene **C.13** - **C.15** nochmals deutlich instabiler sind, als **C.10** und **C.11**. Mit der Isolierung der Schwefeladdukte konnte somit der erste indirekte

Nachweis eines cyclischen (Alkyl)(amino)carbens auf Basis von Pyrazin erbracht werden. Hierbei handelt es sich, besten Wissens nach, neben den Arbeiten von *Klump* et al.^[181] um das erste *in situ* erzeugte Pyrazin-2-yliden.

Erfolgt die Erzeugung der Carbene **C.13** - **C.15** in Abwesenheit eines Abfangreagenzes kommt es zur vollständigen Zersetzung des N-Heterocyclus. Der nach der Reaktion zurückbleibende schwarze Rückstand zeigt im Protonen-NMR keine Signale mehr, die auf eine intakte Pyrazinstruktur hinweisen würden. Wozu sich das Carben zersetzt konnte nicht aufgeklärt werden. In Gegenwart von elementarem Selen reagieren die Carbene **C.13** und **C.14** in sehr geringen Umsätzen zu den entsprechenden Selenonen **4.82** und **4.83**. Der Nachweis über eine erfolgreiche Bildung wurde zunächst massenspektrometrisch erbracht, woraufhin die gewünschten Produkte im Anschluss säulenchromatographisch isoliert wurden. Letztlich wurden die beiden Selenaddukte in Ausbeuten zwischen 3% und 4 % erhalten. Das entsprechende N-benzylsubstituierte Carben **C.15** ließ sich nicht zum entsprechenden Selenon umsetzen. Hier konnten unter exakt den gleichen Reaktionsbedingungen nicht einmal massenspektrometrisch Hinweise auf eine erfolgreiche Bildung erhalten werden. Diese Beobachtung deckt sich mit den geringen Ausbeuten der Reaktion von **C.15** Schwefel, als auch den Reaktionen des Pyridazinylidens **C.11** mit Chalkogenen. Dieser Zusammenhang ist vermutlich auf eine Destabilisierung des Carbens zurückzuführen, welcher mit der Anwesenheit des N-Benzylsubstituenten in Verbindung steht.

Die verbleibenden drei Pyrazinprotonen der Schwefel- und Selenaddukte erzeugen im ¹H-NMR-Spektrum aufgrund des Verlustes der C₂-Symmetrie nun drei getrennte Signale, welche durch die Kopplung untereinander jeweils aufgespalten sind. Auch im ¹³C-NMR-Spektrum zeigt sich die erfolgreiche Bildung und die damit verbundene C₁-Symmetrie an vier getrennten Signalen für die vier Kohlenstoffkerne des Pyrazinrings, wobei der quaternäre Kohlenstoff des jeweiligen Thio- bzw. Selenoketons stets das am weitesten tieffeldverschobene Signal, im Bereich von ca. 175 ppm, erzeugt. Durch langsames Verdampfen von verdünnten Dichlormethanlösungen der Verbindungen konnten, sowohl von den Thioaddukten **4.79** und **4.80**, als auch vom Selenaddukt **4.82** geeignete Kristalle für die Röntgenkristallstrukturanalyse erhalten werden. Die gelösten Molekülstrukturen sind in **Abbildung 4.62** und **Abbildung 4.63** dargestellt. Die erhaltenen Strukturen beweisen die angenommene Konstitution der Chalkogenone, deren Bildung eine erfolgreiche Deprotonierung des vorangegangenen Pyraziniumsalzes in α -Position zum quarternisierten Stickstoff erfordert.

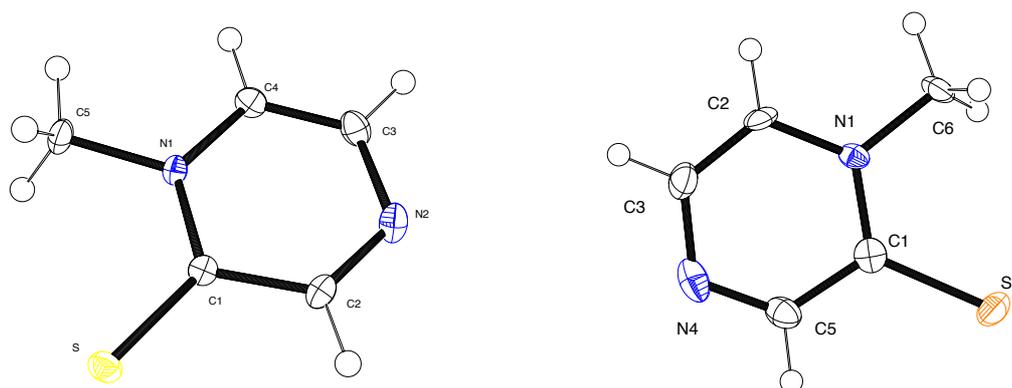


Abbildung 4.62: Molekülstrukturen der Pyrazinchalkogenone **4.79** (links) und **4.82** (rechts) im Festkörper. Schwingungsellipsoide für 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Beide Heterocyclen sind erwartungsgemäß absolut planar. Ähnlich wie in den Chalkogenonen der Pyridazinylidene **C.10** und **C.11** unterscheiden sich die gegenüberliegenden C-N-Bindungen in **4.79** ($N1-C4 = 136.4(2)$ pm, $N2-C2 = 130.7(2)$ pm) deutlich in ihrer Länge. Die Aufhebung der Aromatizität zeigt sich, wie bereits bei **C.10** und **C.11**, auch erneut in der deutlich verlängerten C1-C2-Bindung, welche mit einer Länge von $143.6(2)$ pm eindeutig einer $C(sp^2)-C(sp^2)$ -Einfachbindung nähert sich als die gegenüberliegende Doppelbindung C3-C4 mit $135.7(2)$ pm). Als Folge dessen ist der Kohlenstoff C1 etwas seitlich aus der perfekten Lage herausgerückt, wodurch die perfekte Sechsringgeometrie aufgehoben wird. Die Kohlenstoff-Chalkogen-Bindungen sind in **4.79** und **4.80** mit einer Länge von $167.87(18)$ pm bzw. $167.0(2)$ pm erwartungsgemäß deutlich kürzer als die des höheren Homologens Selen in **4.82** mit $182.4(12)$ pm.

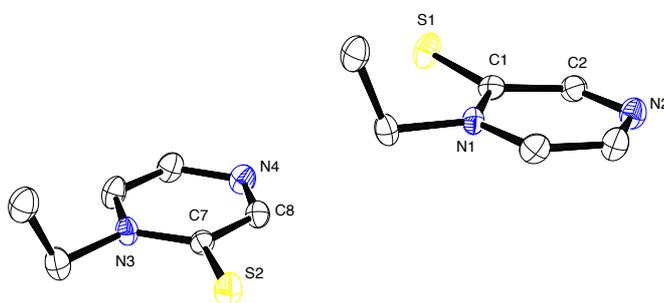
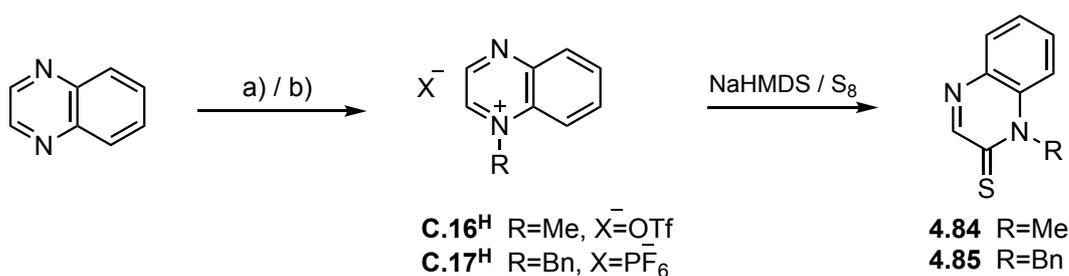


Abbildung 4.63: Molekülstruktur des Schwefeladduktes **4.80** im Festkörper. Schwingungsellipsoide für 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Protonen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

Bedauerlicherweise reagieren die Carbene **C.11-C.13** in Anwesenheit der Rhodium- bzw. Iridiumverbindungen des Typs $[M(\text{cod})\text{Cl}]_2$ nicht zu den analogen Carben-Metall-Komplexen, sondern zersetzen sich, woraufhin die eingesetzten Metallverbindungen unumgesetzt zurückerhalten werden können. Zwar konnten massenspektrometrisch in einigen Versuchen Spuren der CAAC-Metall-Komplexe gefunden werden, jedoch scheiterte die Isolierung stets an dem sehr geringen Umsatz. Eventuell kann eine weitere Optimierung der Synthesebedingungen in späteren Arbeiten noch zu einer erfolgreichen Koordination des Carbens an das Metallfragment führen. Ohne die Metallkomplexe war es nicht möglich die charakteristische Gesamtdonorstärke der Carbene über den TEP-Wert zu bestimmen, welche einen tieferen Einblick in die elektronische Struktur gegeben hätte. Durch die erfolgreiche Isolierung der Selenaddukte konnte dagegen eine Quantifizierung der reinen π -Akzeptorstärke der Carbene erfolgen. Die ^{77}Se -NMR-Spektren von **4.82** und **4.83** zeigen jeweils ein scharfes Singulett bei 596 ppm und 563 ppm und verdeutlichen auch in diesem Falle die hohe π -Acidität der Carbene **C.13** und **C.14**, die nur leicht unterhalb der der Pyridazinylidene liegt und somit gut mit diesen vergleichbar ist. Ohne den TEP-Wert kann an dieser Stelle jedoch keine Aussage über den verbleibenden Anteil an Sigma-Donorvermögen gemacht werden.

Im Folgenden wurde analog zum Phthalazinylliden **C.12** auch an der benzanellierten Variante des Pyrazins der Versuch unternommen das entsprechende Carben zu Erzeugen. Die Synthese der kationischen Vorläuferverbindung erfolgte durch direkte N-Alkylierung von Chinoxalin. Die Umsetzung mit einem leichten Überschuss an Methyltrifluormethansulfonat in Methylenchlorid bei 0 °C lieferte das methylsubstituierte Chinoxaliniumtriflat **C.16^H** in moderater Ausbeute von bis zu 55 %. Durch Reaktion von Chinoxalin mit Benzylbromid bei Raumtemperatur über zwei Tage, gefolgt von einem wässrigen Anionenaustausch, wurde das benzylierte Chinoxaliniumsalz **C.17^H** als Hexafluorophosphat in bis zu 25 % Ausbeute erhalten. Die beiden kationischen Chinoxaliniumvorläufer wurden im Anschluss an die Synthese vollständig charakterisiert. Die beiden Protonen der Pyrazineinheit erzeugen im ¹H-NMR-Spektrum durch die ³J-Kopplung zueinander jeweils zwei Dubletts mit einer Kopplungskonstanten von 2.8 Hz. Das Proton der in α-Position zum alkylierten Stickstoff stehenden CH-Gruppe erzeugt dabei das am weitesten zu tiefem Feld verschobene Signal mit einer chemischen Verschiebung von 9.54 ppm.



Schema 4.65: Alkylierung von Chinoxalin zu den kationischen CAAC-Vorläufern **C.16^H** und **C.17^H**, sowie *in situ* Erzeugung der Carbene **C.16** und **C.17** durch Deprotonierung und anschließendem Abfang mit elementarem Schwefel.

Durch langsame Diffusion von Diethylether in eine konzentrierte Acetonitrillösung von **C.17^H** bildeten sich geeignete Einkristalle für die Röntgenkristallstrukturanalyse. Das Röntgenbeugungsexperiment lieferte die entsprechende Molekülstruktur, welche in **Abbildung 4.64** dargestellt ist. Die Struktur bestätigt die erfolgreiche Benzylierung einer der beiden Stickstoffe des Chinoxalinheterocyclus und die C₁-Symmetrie des Moleküls. Die positive Ladung durch die Quarternisierung des Stickstoffs wird durch ein Hexafluorophosphatanion ausgeglichen, welches sich im Festkörper in einem Abstand von ca. 3.9 Å senkrecht über dem alkylierten Stickstoff positioniert. Der Phenylring der Benzylgruppe steht mit einem Diederwinkel von 73.6° fast senkrecht zur Chinoxalinebene.

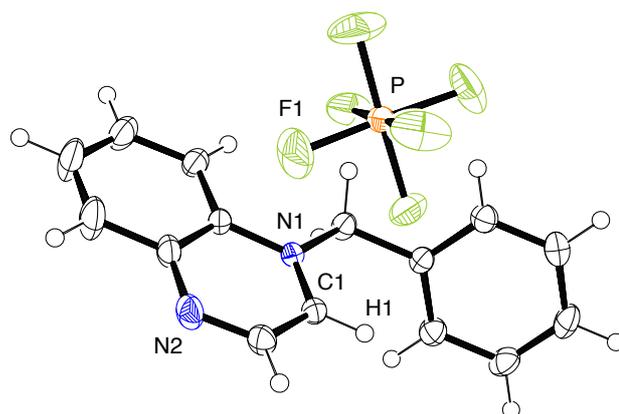


Abbildung 4.64: Molekülstruktur des kationischen Chinoxalinylium-Vorläufers **C.17^H** im Festkörper. Schwingungsellipsoide für 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Die kationischen Vorläufer wurden im Anschluss bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit NaHMDS in Anwesenheit von elementarem Schwefel deprotoniert. In beiden Fällen konnte das entsprechende Thioaddukt nachgewiesen werden, die eine erfolgreiche *in situ* Erzeugung der Chinoxalinyliene **C.16** und **C.17** beweisen. Die Reinigung der Rohprodukte erfolgte säulenchromatographisch, wodurch die Thione **4.84** und **4.85** in Ausbeuten von 23 % bzw. 15 % als gelbe Feststoffe isoliert und vollständig charakterisiert werden konnten. Wie bereits im Falle der Pyridazin- und Pyrazinyliene zeigt sich auch im Falle des Chinoxalinyliens erneut der geringere Umsatz zum gewünschten Carben-Chalkogen-Addukt unter Anwesenheit einer Benzylgruppe als N-Substituent. Die erfolgreiche Bildung des Thiolactams zeigt sich in den Protonen-NMR-Spektren in beiden Fällen am Verlust eines Pyrazin-Protonensignals. Die Signale der weiteren Protonen erfahren durch den Wegfall der positiven Ladung eine leichte Verschiebung ins höhere Feld. Das Signal des verbliebenden Pyridazinprotons zeigt sich nun, aufgrund mangelndem Kopplungspartner, als Singulett bei 8.8 ppm. Durch langsames Verdampfen einer verdünnten Dichlormethanolösung der Verbindung **4.85** konnten Einkristalle erhalten werden, die sich für die Röntgenkristallstrukturbestimmung eigneten. Die bestimmte Molekülstruktur bestätigt die erfolgreiche Koordination des Chinoxalinyliens **C.17** an ein Schwefelatom.

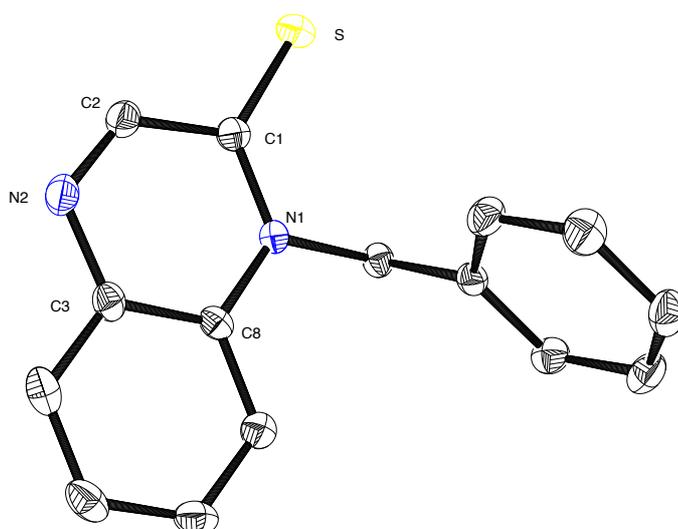


Abbildung 4.65: Molekülstruktur des Schwefeladduktes **4.85** des Chinoxalin-2-ylidens **C.17** im Festkörper. Schwingungsellipsoide für 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Protonen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

Die bereits bei den Pyrazin- und Pyridazinylienen beobachtete Auslenkung des Kohlenstoffs C1 aus der Sechsringgeometrie ist auch im Falle des Thioadukts **4.85** deutlich zu erkennen. Der Vergleich der Bindungslängen mit denen des kationischen Vorläufers **C.17^H** erlaubt in diesem Falle erstmals eine Quantifizierung der Längenänderung (**Abbildung 4.66**). Im Vergleich zu Imidazol-2-ylidenen zeigen sich die Änderungen aufgrund der Beschaffenheit des Heterocyclus deutlich ausgeprägter.

Tabelle 5: Vergleich ausgewählter Bindungslängen der Verbindung **C.17^H** und **4.85**.

Bindung	C.17^H	4.85
N1-C1	131.2(2)	136.75(19)
N1-C8	138.6(2)	139.9(2)
N2-C2	130.3(3)	128.9(2)
N2-C3	136.2(3)	138.9(2)
C1-C2	140.8(2)	145.7(2)
C3-C8	141.6(3)	140.7(2)

4. Ergebnisse und Diskussion

Die Bindungen N1-C1 sowie C1-C2 zeigen im Vergleich die größte Änderung mit einer Verlängerung von rund 5 pm, wodurch die etwas verzerrte Struktur zustande kommt. Gleichzeitig verkürzen sich die Bindungen N2-C2 und C3-C8 um je gut 1 pm, was die Auslenkung zusätzlich verstärkt. Die Kohlenstoff-Schwefel-Bindung (C1-S) liegt mit einer Länge von 166.94(16) pm im gleichen Bereich wie die der Pyrazin- und auch Pyridazin-Thioaddukte.

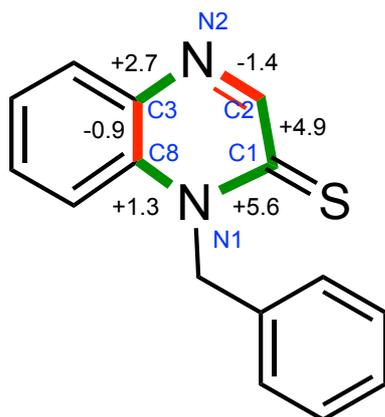


Abbildung 4.66: Änderung der Bindungslängen von **C.17^H** nach **4.85** mit überspitzter Darstellung (grün = länger, rot = kürzer).

In Anwesenheit von elementarem Selen reagieren die Carbene **C.16** und **C.17** nicht wie erhofft zu den entsprechenden Selenonen, sondern reagieren zum größten Teil unter Zersetzung. Zwar konnten massenspektrometrisch Hinweise auf eine erfolgreiche Bildung gefunden werden, jedoch blieb eine chromatographische Aufreinigung des Rohreaktionsproduktes erfolglos. Gleiches gilt auch für die Reaktion mit $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$, bei welcher keine Koordination der *in situ* erzeugten Carbene an das Metallfragment beobachtet werden konnte. Auch hier wurden lediglich mit massenspektrometrischen Methoden Hinweise auf eine Bildung gefunden. Eine Identifizierung mittels NMR-Spektroskopie, sowie eine Isolierung durch Säulenchromatographie blieb allerdings erfolglos. Ohne die entsprechenden Selenaddukte konnte an dieser Stelle keine Quantifizierung des Akzeptorcharakters von **C.16** und **C.17** erfolgen, was auch einen Vergleich mit den monocyclischen Pyrazinylidenen **C.13** und **C.14** ausschließt.

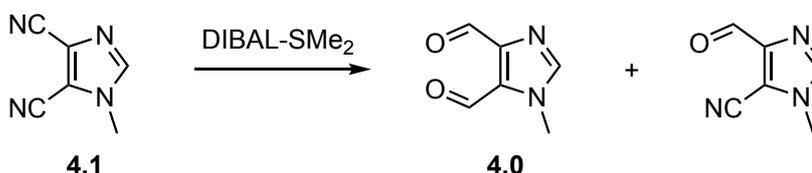
5 Ausblick

So eine Arbeit wird eigentlich nie fertig, man muß sie für fertig erklären, wenn man nach Zeit und Umständen das Möglichste getan hat.

Johann Wolfgang von Goethe

Alle durchgeführten Arbeiten bieten noch reichlich Raum für Ergänzungen und Verbesserungen.

Die direkte Reduktion des Dinitrils **4.1** zum Dialdehyd **4.0**, welche nach der Methode von *EI Borai* et al. ^[188] nicht reproduziert werden konnte, steht weiterhin im Fokus aktueller Untersuchungen. Mit der in Kapitel 4.1.2 vorgestellten Synthese kann der Dialdehyd **4.0** ausgehend vom Dinitril **4.1** über vier Stufen in 37 % Ausbeute erhalten werden. Eine alternative direkte Reduktion in einer ähnlichen Ausbeute würde an dieser Stelle eine hohe Zeit- sowie Chemikalieneinsparung versprechen. Erste Versuche in Zusammenarbeit mit *Peter Brüggemann*, nach einer Methode von *Cha* et al. das Dinitril **4.1** mit DIBAL-SMe₂-Komplex zu reduzieren ^[278], lieferten vielversprechende Ergebnisse. So konnte bislang ein Umsatz von ca. 25 % erreicht werden. Die Reaktion liefert jedoch unter den derzeit gewählten Bedingungen ein Gemisch aus dem gewünschten Dialdehyd **4.0** und der entsprechenden mono-reduzierten Spezies in einem Verhältnis von ca. 2:1. Die Trennung beider Verbindungen zeigt sich bisweilen mittels Säulenchromatographie oder fraktionierter Sublimation als schwierig. Jedoch besitzt diese Methode ein deutlich höheres Potential als die Reduktion mit reinem DIBAL-H, welche in den durchgeführten Versuchen bestenfalls eine Ausbeute von lediglich 1 bis 2 % lieferte.

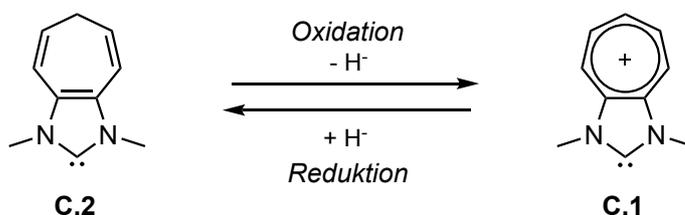


Schema 5.1: Vielversprechende Reduktion des Dinitrils **4.1** mittels DIBAL-SMe₂-Komplex zum Dialdehyd **4.0** und dem entsprechenden Monoaldehyd.

Im Falle des kationischen Tropylium-anellierten Carbens **C.1** kann in weiteren Versuchen erörtert werden, ob die Hydridabspaltung am Tropoliden-anellierten Carben **C.2** durch

5. Ausblick

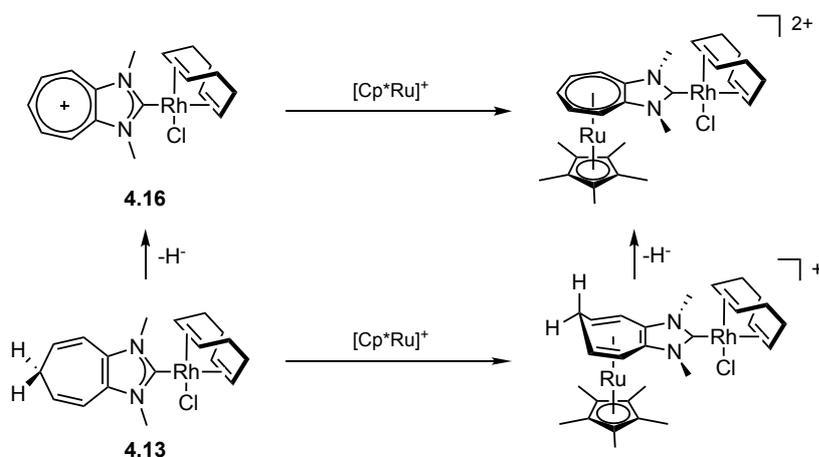
Addition eines Hydridions rückgängig gemacht werden kann. Der Umsatz mit Hydridionen-Donatoren wie Natriumborhydrid, Lithiumaluminiumhydrid oder DIBAL-H sollte zum neutralen Carben **C.2** führen, ohne den entsprechenden Metallkomplex in dem sich der NHC-Ligand befindet zu affizieren.



Schema 5.2: Mögliche Rückreaktion von **C.1** durch Reduktion mittels Hydrid-Addition zum neutralen NHC-Liganden **C.2**.

Im besten Falle wäre es so möglich zwischen den beiden Carbenen, und somit deren stark unterschiedlichen Ligandeneigenschaften innerhalb des Metallkomplexes, hin- und her zu schalten. Außerdem sollte in zukünftigen Versuchen untersucht werden, ob die Oxidation des Methylenkohlenstoffs in **C.2** auch mit anderen Reagenzien außer Tritylkation möglich ist. *Connor* et al. konnten diesbezüglich bereits 1970 zeigen, dass das Entfernen von Hydridionen aus metallorganischen Komplexen mittels Oxoniumsalzen wie bspw. Ethyl-Meerweinsalz möglich ist^[279].

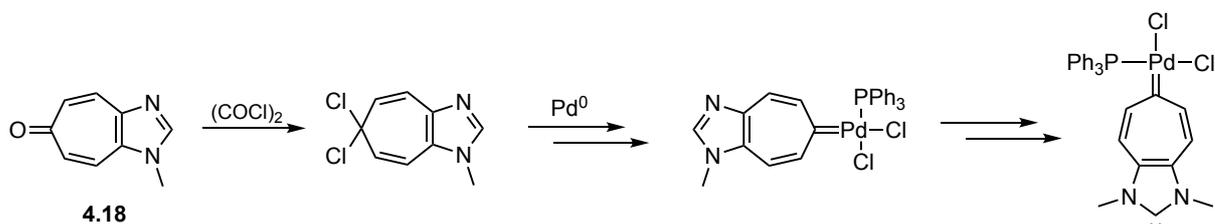
Der starke π -Akzeptorcharakter, sowie der stark reduzierte σ -Donorcharakter von **C.1** kann möglicherweise durch die zusätzliche Koordination eines kationischen Cp^*Ru -Fragments an das 6π -System des Tropyliumrückgrats weiter erhöht werden.



Schema 5.3: Mögliche Koordination eines kationischen Cp^*Ru -Fragments an die Rhodiumkomplexe von **C.1** und **C.2**

Auf diese Art und Weise könnte man einen dikationischen Carbenliganden erhalten, der sowohl eine mit dem Carbenkohlenstoff in Konjugation stehende positive Ladung trägt, als auch zusätzlich ein induktiv auf die π -Elektronen des Rückgrats wirkendes Metallion beinhaltet. Erste Versuche bzgl. der Koordination von Cp^*Ru^+ an ein Tropyliumkation konnten im Rahmen dieser Arbeit bereits am Beispiel der kationischen Verbindung **4.7** bzw. **4.7-RuCp*** erfolgreich durchgeführt werden. Bei einer erfolgreichen Synthese des dikationischen NHC-Liganden, sowohl ausgehend von **4.16** als auch von **4.13** (**Schema 5.3**), könnte selektiv der Einfluss des kationischen Metallfragments auf das neutrale, sowie auf das kationische Carbenrückgrat untersucht werden. Im Unterschied zu dem dikationischen Carben **C.18** befände sich das positive Metallfragment direkt am Ladungstragenden Teil des Moleküls, welcher für die hohe Elektronenarmut verantwortlich ist, und nicht nur am N-Substituenten des Heterocyclus. Der direkte Einfluss auf dieses π -System sollte in einem stärkeren Effekt auf den Donor- bzw. Akzeptorcharakter resultieren, als es bei der Koordination an die N-Substituenten in **C.18** der Fall ist.

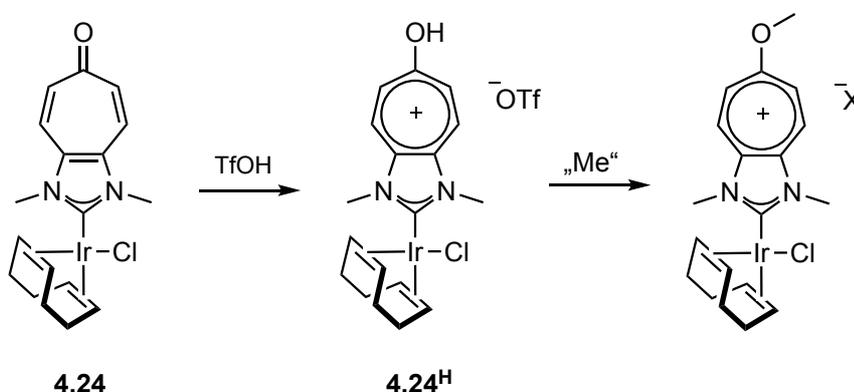
Die Tropon-anellierte Imidazole eignen sich prinzipiell für weitere interessante Rückgratmodifikationen. So kann untersucht werden, ob es möglich ist, analog zu Arbeiten von *K. Öfele, W. Hermann et al.* [280-282] bzw. ursprünglich von *W.M. Jones und C.L. Ennis* [283] aus dem Cycloheptatrienonrückgrat ein carbocyclisches Carben zu erzeugen. Erste Versuche der Umsetzung von **4.18** mit Oxalylchlorid zeigten sich hierbei als vielversprechend. Der anschließende Umsatz mit einer Palladium(0)-Quelle und darauffolgendem Umsatz mit Triphenylphosphin könnte dann zum entsprechenden Imidazol-anellierten Cycloheptatrienyliden führen, welches in weiteren Syntheseschritten zum dargestellten Biscarben umgesetzt werden könnte.



Schema 5.4: Mögliche Erzeugung eines carbocyclischen Carbens ausgehend vom Troponderivat **4.18** und anschließende Umsetzung zum entsprechend gemischten Biscarben.

Solch ein System könnte potentiell interessant für die Anwendung in der Katalyse sein. Der entsprechende Bis-Metallkomplex würde über zwei verschiedene Metalle verfügen können. Somit wären zwei getrennte katalytisch aktive Zentren vorhanden mit unterschiedlichen Metallen (bspw. Pd/Rh oder Pd/Ir), sowie verschiedenen Umgebungen.

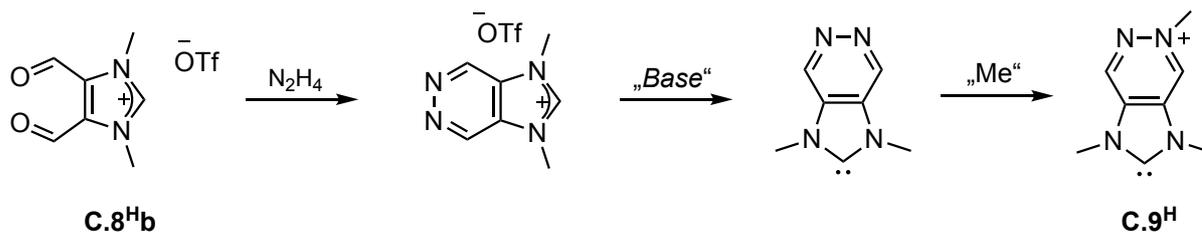
Die erfolgreiche Erzeugung der Hydroxytropyliumverbindung **4.24^H** durch Protonierung des neutralen NHC-Metallkomplexes **4.24** mit Trifluormethansulfonsäure bedarf in Zukunft weiterer Untersuchungen. Diese sollten die Möglichkeit einer Methylierung des Hydroxy-Sauerstoffs verfolgen, die sich ausgehend vom Keton **4.24** als nicht erfolgreich zeigte. Durch eine erfolgreiche Methylierung könnte somit die Tropyliumspezies zusätzlich stabilisiert werden und somit eine Gleichgewichtsreaktion mit der freien Säure ausgeschlossen werden. Erste Versuche einer Isolierung der Spezies **4.24^H** zeigen allerdings, dass bereits das durch den Umsatz mit der Säure gebildete Salz, über eine erstaunlich hohe Stabilität verfügt, die mit hoher Sicherheit auf die Basizität des Tropons aufgrund der aromatische Stabilisierung zurückzuführen ist ^[126].



Schema 5.5: Methylierung des kationischen NHC-Komplexes **4.24^H**.

Die vollständige Isolierung und Charakterisierung der Hydroxytropylium-Spezies, sowie die Bestimmung der Donor- und Akzeptoreigenschaften stehen hierbei noch aus. Prinzipiell stellt die Protonierung der Tropon-anellierten NHCs eine vielversprechende alternative Route zu weiteren Tropylium-anellierten NHCs dar.

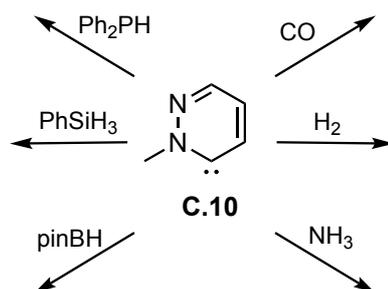
Im Falle der Pyridazoimidazole kann mit einer alternativen Syntheseroute versucht werden den kationischen NHC-Liganden **C.9^H** zu erzeugen. Anstelle des neutralen Dialdehyds **4.0** sollte hierbei das bereits methylierte Derivat **C.8^H** durch Umsetzung mit Hydrazin zum entsprechend monokationischen Pyridazoimidazoliumsalz umgesetzt werden. Eine anschließende Deprotonierung sollte zum neutralen Carben führen, welches im Anschluss durch Methylierung zum kationischen NHC **C.9^H** umgesetzt werden kann. Auf diese Art und Weise würde die Bildung des Biscarbens **C.9** ausgehend vom Dikation **C.9^{2H}** durch Deprotonierung umgangen werden.



Schema 5.6: Mögliche Syntheseroute zur Darstellung des kationischen NHC-Liganden **C.9^H**.

Zum einen wären die elektronischen Eigenschaften des neutralen Pyridazin-anellierten NHCs interessant, sowie auch die Auswirkung der Methylierung des Rückgrats auf eben diese.

Bei den dargestellten Diazinylienen steht die Untersuchung für eine Eignung als Ligand für zukünftige Katalysatoren aus. Des Weiteren sollte untersucht werden, ob diese Carbene aufgrund ihrer ausgeprägten Elektrophilie, wie auch andere CAACs, in der Lage sind kleine Moleküle zu aktivieren^[165,284,285].

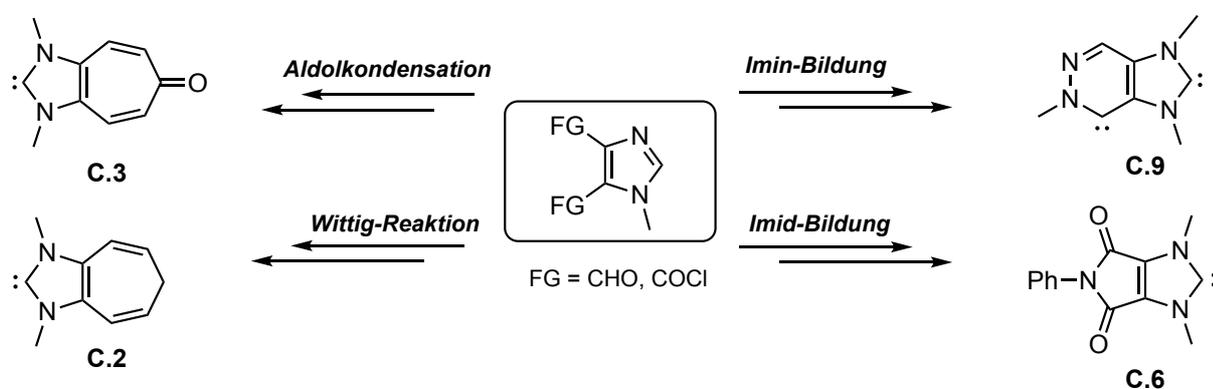


Schema 5.7: Mögliche Versuche zur Aktivierung kleiner Moleküle durch das Pyridazin-3-yliden **C.10**.

Quantenchemische Berechnungen der HOMO-LUMO- bzw. Singulett-Triplett-Abstände könnten an dieser Stelle zunächst Hinweise auf ein mögliches Reaktionsverhalten liefern.

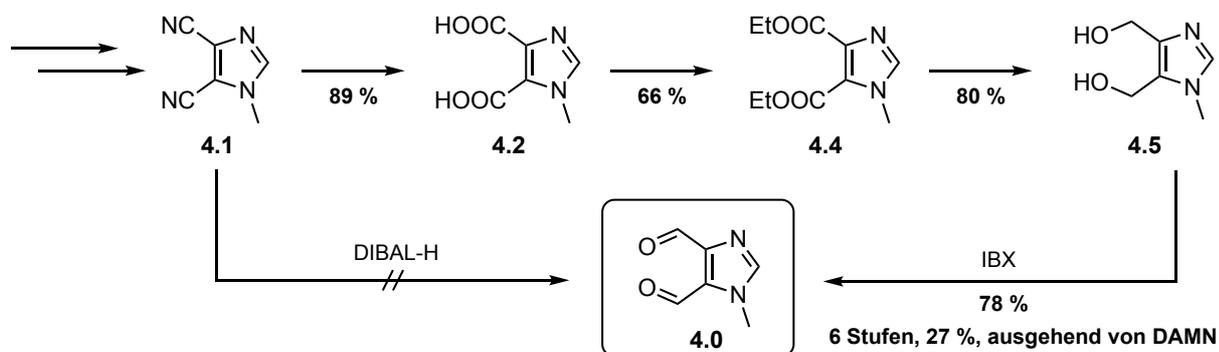
6 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Synthese neuartiger, elektronenarmer N-heterocyclischer Carbene, sowie der Untersuchung ihrer Reaktivität und der Quantifizierung ihrer elektronischen Eigenschaften. Im Mittelpunkt der Untersuchung standen dabei Imidazol-2-ylidene mit anellierten Rückgratstrukturen, die einen möglichst elektronenziehenden Effekt auf das Carbenzentrum ausüben sollten. Untersucht wurde im speziellen der Einfluss des anellierten Rückgrates auf die σ -Donor- und die π -Akzeptoreigenschaften des Carbens. Die Synthese der Carbenvorläufer erfolgte in allen Fällen über 4,5-difunktionalisierte Imidazole.



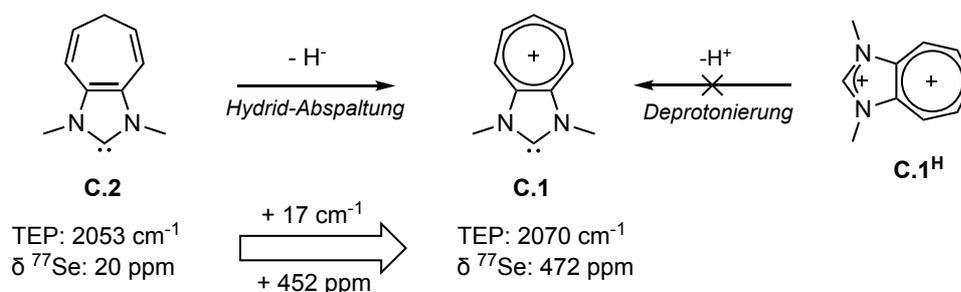
Schema 6.1: Auswahl an rückgratmodifizierten Imidazol-2-ylidenen, die ausgehend von 4,5-difunktionalisierten Imidazolen erzeugt wurden.

Ein Schwerpunkt liegt demnach auf der Synthese des vielfach als Grundbaustein verwendeten Diformylimidazols **4.0**. Da die literaturbekannte Darstellung der Verbindung durch Reduktion des Dinitrils **4.1** mit DIBAL-H nicht reproduziert werden konnte, wurde eine neue Syntheseroute entwickelt. Den Schlüsselschritt stellt dabei die Oxidation des Dialkohols **4.5** mit IBX dar, die es schließlich ermöglichte den Dialdehyd **4.0** in guten Ausbeuten und im Multi-Gramm-Maßstab darzustellen.



Schema 6.2: Syntheseroute für den Dialdehyd **4.0**.

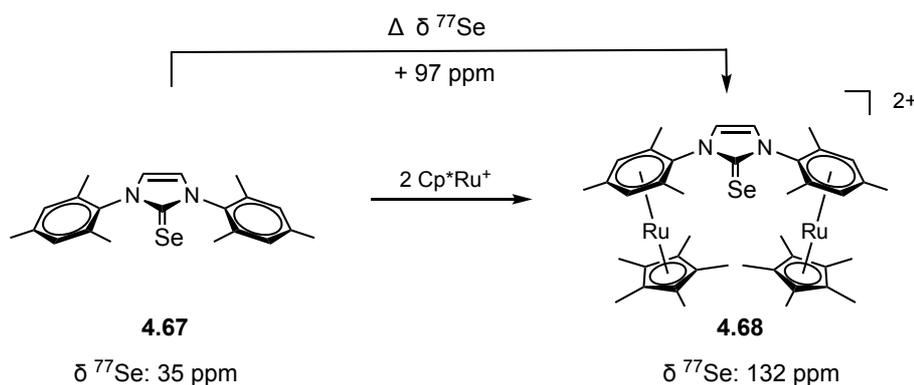
Der Hauptfokus liegt auf der Synthese des neuartigen kationischen Carbens **C.1** mit einem anellierten Tropylium-Rückgrat. Versuche den dikationischen Vorläufer **C.1^H** zu Deprotonieren, führten bedauerlicherweise nicht zum kationische Carben **C.1**. Die hohe Acidität des positiven Rückgrats führt vermutlich zu einer unkontrollierten Deprotonierung von **C.1^H**, die sowohl am Imidazol als auch am Rückgrat erfolgen kann. Um die *in situ* Erzeugung des kationischen Carbens **C.1** zu umgehen, wurde das positiv geladene Tropylium-Rückgrat daher in einer postsynthetischen Hydridabstraktion ausgehend vom neutralen Tropiliden-anellierten NHC-Liganden **C.2** erzeugt. Der zugrundeliegende Bicyclus konnte in einer doppelten *Wittig*-Reaktion ausgehend vom Dialdehyd **4.0** erhalten werden. Das daraus erzeugte neutrale Carben **C.2** koordiniert bereitwillig an Chalkogene und Übergangsmetallfragmente. Durch Umsatz mit Tritylkation wurde der NHC-Ligand **C.2** schließlich innerhalb eines Komplexes in den kationischen Liganden **C.1** überführt.



Schema 6.3: Hydridabspaltung aus **C.2** führt zum kationischen Carben **C.1**. Vergleich der TEP-Werte und ⁷⁷Se-NMR Verschiebungen.

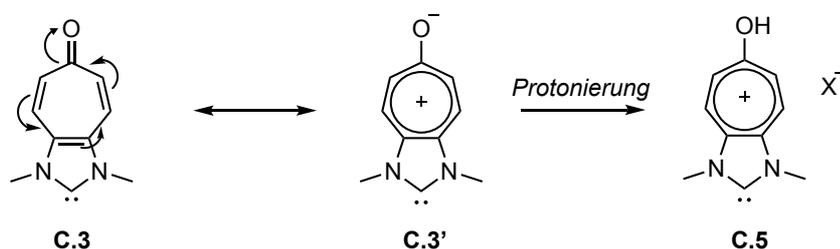
Das Carben **C.1** zeichnet sich durch eine überaus geringe Gesamtdonorstärke aus, die sich in einem sehr hohen TEP-Wert von 2070 cm⁻¹ äußert. Damit zählt das Carben **C.1** zu den elektronenärmsten literaturbekannten Carbenen überhaupt. Gleichzeitig wurde über die hohe ⁷⁷Se-NMR Verschiebung des analogen Selenoharnstoffs von 472 ppm ein, für kationische NHCs bisher nicht empirisch belegtes, starkes π-Akzeptorvermögen nachgewiesen. Die ausgeprägte π-Acidität zeigt sich darüber hinaus in einer sehr kurzen Carben-Rhodium-Bindung in Komplex **4.16**, von nur 198 pm und einer sehr kurzen Carben-Selen-Bindung im Selenon **4.15** von 179 pm. DFT-Rechnungen untermauern dabei die experimentellen Beobachtungen. Die stark verringerte Nucleophilie und das hohe π-Akzeptorvermögen werden in einem deutlich verringertem HOMO-LUMO Abstand, sowie einer starken Absenkung der Orbitalenergien widergespiegelt. Verglichen mit literaturbekannten kationischen NHCs hat die in direkter Konjugation mit dem Carbenkohlenstoff stehende positive Ladung einen deutlich stärkeren Effekt auf die elektronischen Eigenschaften des Carbens, als kationische Gruppen in der Peripherie des Moleküls.

So konnte durch Einführung zweier positiv geladener Cp^{*}-Ru-Fragmente an den Selenoharnstoff von **IMes** gezeigt werden, dass diese einen deutlich kleineren Einfluss auf den π -Akzeptorcharakter haben als das Tropyliumrückgrat in **C.1**. Im ⁷⁷Se-NMR erfährt der Selenkern durch die Koordination der zwei Cp^{*}-Ru⁺-Fragmente eine Tieffeldverschiebung von lediglich 97 ppm im Vergleich zum neutralen Selenoharnstoff **4.67**. Im dikationischen Selenaddukt **4.68** wird π -Elektronendichte des Aromaten in Richtung der positiv geladenen Rutheniumatome abgezogen. Die entstehende positive Partialladung übt über die Stickstoffe des Heterocyclus einen rein induktiven Effekt auf den Carbenkohlenstoff aus.



Schema 6.4: Synthese des dikationischen Selenoharnstoffs **4.68** durch Einführung zweier Cp^{*}-Ru-Fragmente an das neutrale NHC-Selen-Addukt **4.67**. Vergleich der ⁷⁷Se-Verschiebungen.

Analog zur Synthese des Tropolidenrückgrats von **C.2** liefert der Dialdehyd **4.0** in einer Claisen-Schmidt-Kondensation mit Derivaten von Aceton entsprechende Tropon-anellierte Imidazole. Die Carbonylgruppe der daraus erzeugten Carbene **C.3** und **C.4** ist dabei stark polarisiert, mit einer partiell positiven Ladung auf dem Kohlenstoff und einer partiell negativen Ladung auf dem Sauerstoff, was in der zwitterionischen Tropyliumoxid Grenzstruktur **C.3'** zum Ausdruck kommt.

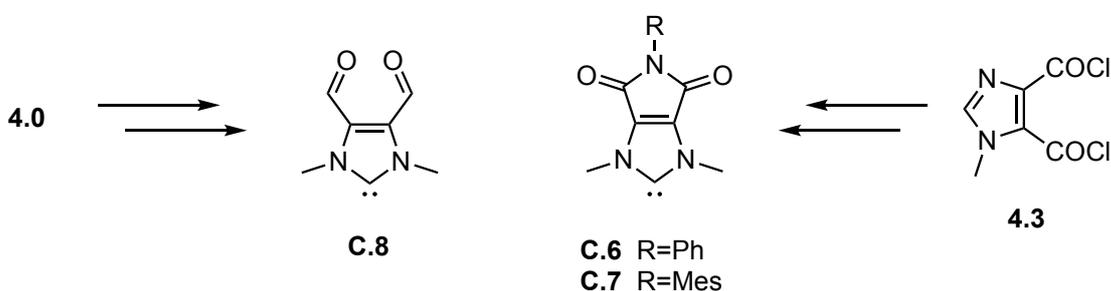


Schema 6.5: Mesomerie des Carbens **C.3** und Protonierung zum kationischen Carben **C.5**.

Die geringere Gesamtdonorstärke des Carbens **C.3** im Vergleich zum Cycloheptatrien anellierten Carben **C.2** macht sich in einem deutlich erhöhten TEP-Wert bemerkbar (2058 - 2059 cm⁻¹). Der π -Akzeptorcharakter ist stärker ausgeprägt als in **C.2**, was sich an einer höheren ⁷⁷Se-NMR Verschiebung der Selenoharnstoffe zeigt ($\delta^{77}\text{Se}$: 96 - 98 ppm), wenn auch der Einfluss geringer ausfällt als ursprünglich vermutet. Eine postsynthetische

Protonierung des Carbonylsauerstoffs führte im Anschluss zum kationischen Carben **C.5**, dessen Hydroxycarbeniumform in Resonanz mit dem abgebildeten Hydroxytropyliumion steht.

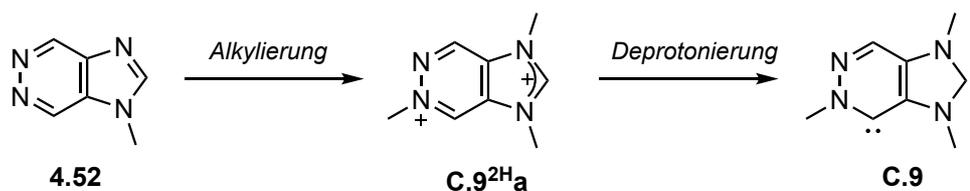
Ausgehend von den bifunktionalisierten Imidazolen **4.0** und **4.3** wurden weitere elektronenarme rückgratmodifizierte NHCs synthetisiert. Der Dialdehyd wurde verwendet, um das analoge NHC **C.8** *in situ* zu erzeugen und dessen Reaktivität gegenüber verschiedenen Abfangreagenzien zu untersuchen. Die über die Deprotonierung des Vorläufers hinweg stabilen Formylgruppen versprechen vielseitige Möglichkeiten für postsynthetische Modifikationen des NHC-Liganden.



Schema 6.6: Diformyl-Imidazolyliiden **C.8** und Imid-anellierte NHCs **C.6** und **C.7**.

Die Reaktion des Disäurechlorids **4.3** mit Anilin oder Mesitylamin lieferte Maleimid-anellierte Imidazole, woraus die entsprechenden Carbene **C.6** und **C.7** erzeugt wurden. Die Carbene stellen die ersten Beispiele für Imid-anellierte N-heterocyclische Carbene dar. Im Folgenden wurde der Einfluss des imidischen Rückgrats auf die elektronischen Eigenschaften des Carbens untersucht. Gleichwohl es sich bei den NHC-Liganden **C.6** und **C.7** um verhältnismäßig schwache π -Akzeptoren handelt ($\delta^{77}\text{Se}$: 98 - 102 ppm) ist ihnen trotzdem, mit einem TEP-Wert von je 2060 cm^{-1} , eine sehr geringe Gesamtdonorstärke und damit ein ebenfalls schwacher σ -Donorcharakter zuzuordnen.

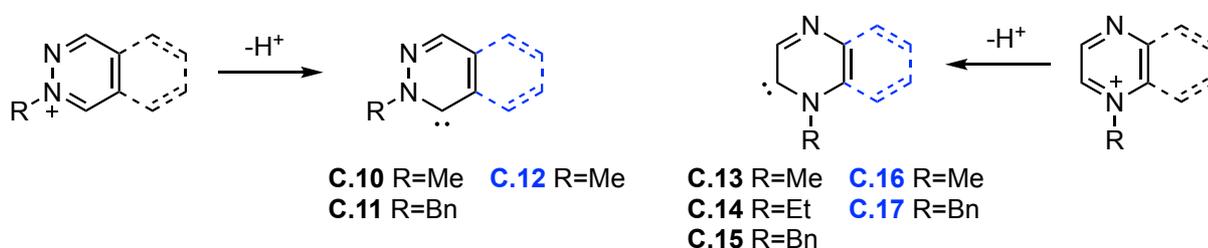
Durch Reaktion des Dialdehyds **4.0** mit Hydrazin wurde das Pyridazoimidazol **4.52** erhalten. Versuche den zweiten Stickstoff des Imidazols durch Methylierung zu quarternisieren führten in allen Fällen zu einer zusätzlichen Methylierung einer der beiden Pyridazinstickstoffe. Der so erhaltene dikationische Vorläufer **C.9^{2H}** bildete unter Zugabe von Basen wie KO^tBu in allen Fällen nicht wie erwartet das kationische Carben **C.9^H**, sondern das entsprechende neutrale Biscarben **C.9**. Das *in situ* erzeugte Carben reagiert bereitwillig mit Schwefel oder Selen zu den jeweiligen Bischalkogenonen. In Anwesenheit der Rhodium- oder Iridiumkomplexe vom Typ $[\text{M}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ bilden sich die entsprechenden Bis-Metallkomplexe, die in guten Ausbeuten isoliert und vollständig charakterisiert werden konnten.



Schema 6.7: Synthese des gemischten Biscarbens **C.9**.

Bei **C.9** handelt es sich unseres Wissens nach um das erste gemischte Diamino/Monoamino-Biscarben an einem einzelnen bicyclischen Heterocyclus überhaupt. Die beiden Carbenkohlenstoffe weisen grundlegend unterschiedliche Eigenschaften bzgl. ihres Donor- und Akzeptorverhaltens auf. Das ^{77}Se -NMR Spektrum des Bisselenons **4.55** zeigt zwei verschiedene Signale für die beiden Selenkerne, deren chemische Verschiebungen von 150 ppm und 470 ppm den unterschiedlichen π -Akzeptorcharakter der beiden Carbene verdeutlicht.

Die in den Arbeiten zum Biscarben **C.9** gewonnenen Erfahrungen und Erkenntnisse konnten im weiteren Verlauf für die Synthese von cyclischen (Amino)(alkyl)carbenen auf Basis der beiden Diazine Pyridazin und Pyrazin verwendet werden. So gelang erstmalig die *in situ* Erzeugung von nicht-anellierten Pyridazin- und Pyrazinylienen durch Deprotonierung der entsprechend monoquarternisierten Diazine.



Schema 6.8: Synthese von CAACs und CAACs auf Basis von Diazinen und Benzodiazinen.

Als essentiell für die erfolgreiche Erzeugung der labilen Carbene stellten sich hierbei milde Reaktionsbedingungen heraus, die es ermöglichten die Carbene lange genug stabil zu halten, um sie mit entsprechenden Abfangmitteln zur Reaktion zu bringen. Auf diese Weise konnten die für die Quantifizierung der elektronischen Eigenschaften notwendigen Metallkomplexe und Selenaddukte der Pyridazinyliene **C.10** und **C.11** zugänglich gemacht werden. Sowohl die Pyridazin- als auch das strukturell analoge Phthalazinyliene **C.12** wurden bezüglich ihrer Donor- und Akzeptoreigenschaften eingeordnet. Die Pyridazinyliene zeichnen sich als überaus starke π -Akzeptoren ($\delta^{77}\text{Se}$: **C.10** = 617, **C.11** = 608 ppm) und gleichzeitig als starke σ -Donoren aus. Da sowohl **C.10** als auch das Phthalazinyliene **C.12**

die gleichen TEP-Werte aufweisen, konnte gezeigt werden, dass die Integration des Carbenflankierenden Kohlenstoffs in ein Arylsystem durch Benzanellierung (CAAC nach CAArC) keinen signifikanten Einfluss auf den Gesamtdonorcharakter des Carbens hat. Die von *Bertrand* et al. beschriebene höhere π -Acidität von CAArCs gegenüber den analogen CAACs konnte im Falle der untersuchten Diazincarbene bis heute nicht verglichen werden, da die Isolierung des Phthalazinyliiden-Selen-Adduktes wiederholt scheiterte. Diesbezüglich konnte kein Vergleich der π -Akzeptorfähigkeit unternommen werden.

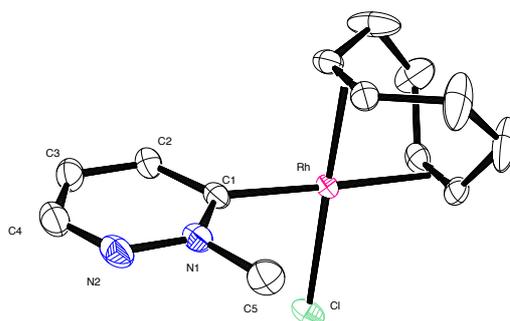
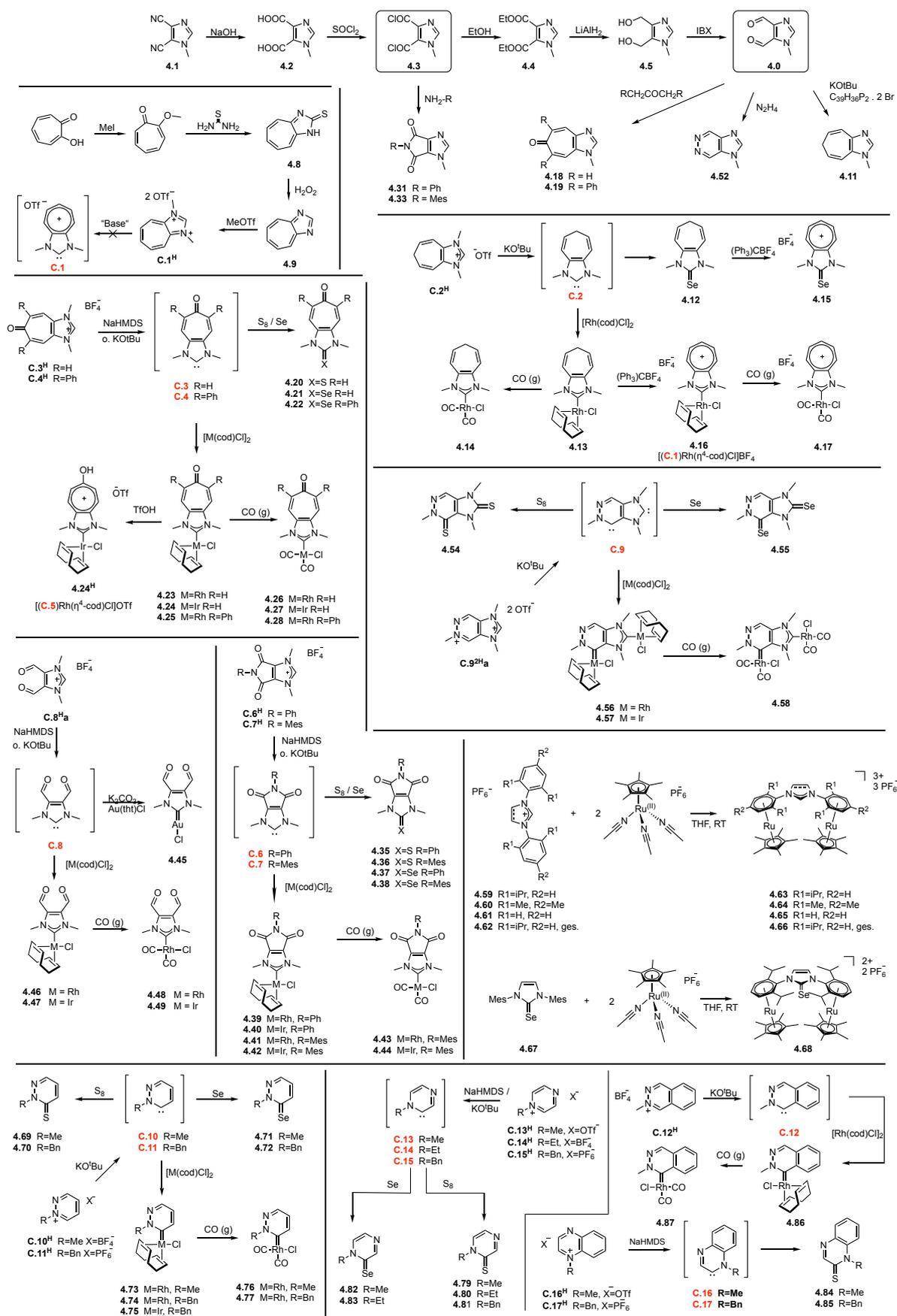


Abbildung 6.1: Molekülstruktur des Pyridazinyliiden-Rhodiumkomplexes **4.73** im Festkörper. Die Protonen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

Die isolierten Selenaddukte der isomeren Pyrazinyliidene **C.13** - **C.14** zeigten, dass die Carbene über eine ähnlich hohe π -Acidität ($\delta^{77}\text{Se}$: 563 – 597 ppm) wie die Pyridazinyliidene verfügen. Durch die Unzugänglichkeit der entsprechenden Metallkomplexe konnte jedoch kein Vergleich bzgl. der Gesamtdonorstärke vorgenommen werden. Im Falle des Chinoxalins beweist die erfolgreiche Isolierung der Thioaddukte **4.84** und **4.85** die Existenz der Chinoxalinyliidene **C.16** und **C.17**. Der Zugang zu den entsprechenden Selenonen und auch Metallkomplexen blieb jedoch leider verwehrt.

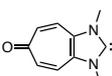
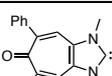
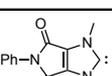
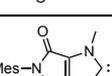
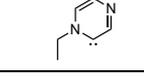
Es wurde eine breite Auswahl an unterschiedlichen neuen N-heterocyclischen Carbenen dargestellt, die allesamt aufgrund ihrer außergewöhnlichen Rückgratstruktur, Ladungssituation oder Heteroatomsubstitution, besondere elektronische Eigenschaften aufzeigen. Durch den Einsatz 4,5-difunktionalisierter Imidazole wurden interessante Rückgratstrukturen für Imidazol-2-ylidene zugänglich, welche sich auf andere Art und Weise nicht mit einem Imidazolheterocyclus verknüpfen ließen.

6. Zusammenfassung



Schema 6.9: Übersicht der dargestellten Carbene und ihrer Abfangprodukte.

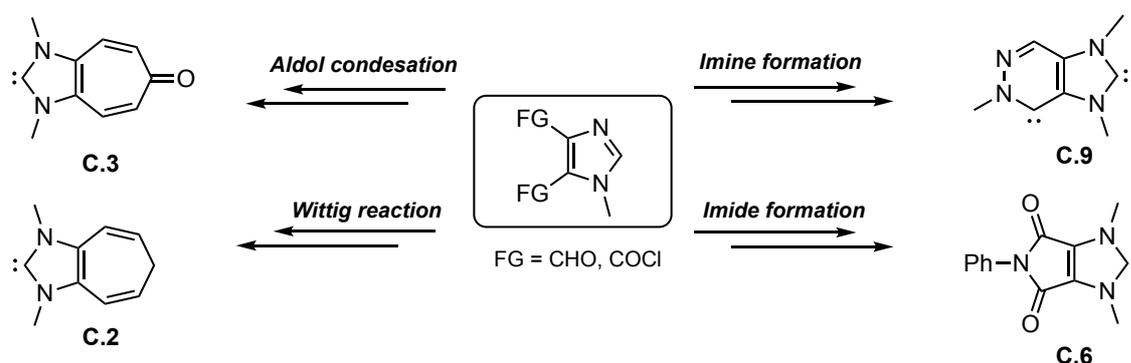
Tabelle 6: Relevante NMR spektroskopische Daten, TEP-Werte und Bindungslängen.

Carben	TEP [cm ⁻¹] (a)	Carben-Rh(cod)Cl		Carben-Se ^(d)	Carben-H ⁺
		$\delta^{13}\text{C}$ [ppm] (b) C-Rh [pm] (c)	$\delta^{13}\text{C}$ [ppm]	$\delta^{77}\text{Se}$ [ppm]	$\delta^{13}\text{C}$ [ppm] ¹ J _{CH} [Hz] (e)
C.1 	2070	- 198.08(7)	- 467 ⁽¹⁾ , 472 ⁽³⁾	154.7 228	
C.2 	2053	185.1 -	158.0 20 ⁽²⁾	136.5 221	
C.3 	2059	193.5 -	169.8 98 ⁽¹⁾	141.4 223	
C.4 	2058	193.3 -	164.5 96 ⁽²⁾	140.2 225	
C.6 	2060	203.1 -	171.2 102 ⁽¹⁾	146.6 227	
C.7 	2060	202.6 -	171.1 98 ⁽¹⁾	146.3 226	
C.8 	2059	197.4 -	- -	143.0 226	
C.9 	2060	206.4 / 202.1 200.6(2) / 201.2(2)	164.7 / 172.8 150 / 470 ⁽¹⁾	153.1 / 143.0 228 / 203	
C.10 	2054	218.1 200.0(2)	179.4 617 ⁽¹⁾	155.5 196	
C.11 	2055	218.8 201.13(17)	180.3 608 ⁽¹⁾	155.8 196	
C.12 	2054	224.1 -	- -	152.4 193	
C.13 	-	- -	175.7 596 ⁽¹⁾	151.9 197	
C.14 	-	- -	174.8 563 ⁽¹⁾	152.2 193	
C.18 	-	- -	157.1 132 ⁽¹⁾	134.6 227	

(a) TEP-Werte wurden anhand der entsprechenden Carben-M-(CO)₂Cl-Komplexe in CH₂Cl₂ bestimmt. (b) $\delta^{13}\text{C}$ des Carbenkohlenstoffs im [(NHC)Rh(cod)Cl]-Komplex in CDCl₃, (c) Länge der Carben-Rhodium-Bindung im [(NHC)Rh(cod)Cl]-Komplex. (d) $\delta^{77}\text{Se}$ des jeweiligen Selenaddukts, aufgenommen in Aceton-d₆⁽¹⁾, CDCl₃⁽²⁾ oder CD₃CN⁽³⁾. (e) ¹J_{CH}-Kopplungskonstante des C2-Protons im Carbenvorläufersalz.

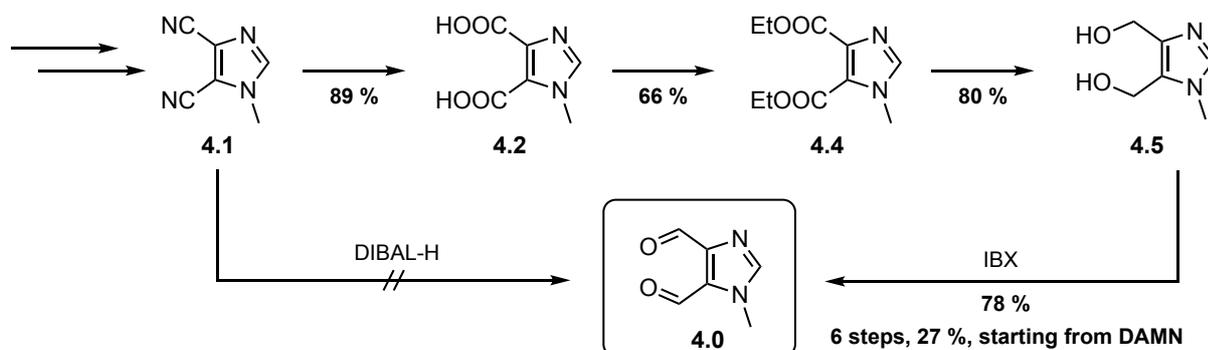
6.1 Abstract

The present thesis deals with the synthesis of new electron poor N-heterocyclic carbenes, as well as the investigation of their reactivity and the quantification of their electronic properties. Imidazol-2-ylidenes with annulated backbone structures of high electron withdrawing capacity stood in the center of the investigation. In particular, the influence of the annulated backbone on the σ -donor and π -acceptor properties was examined. In all cases the carbene precursor synthesis was carried out using 4,5-difunctionalized imidazoles.



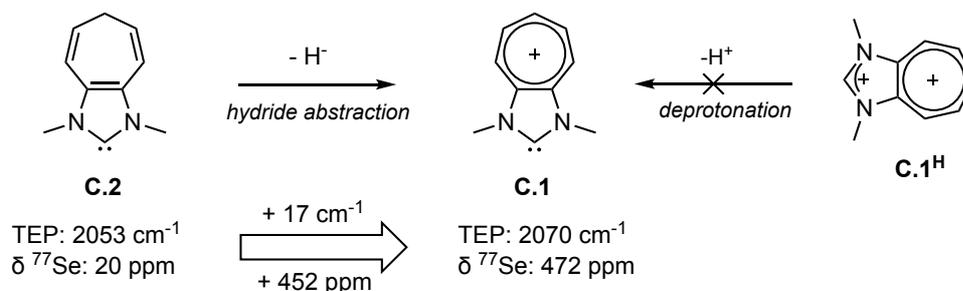
Scheme 6.1: Selection of backbone-modified imidazol-2-ylidenes generated from 4,5-difunctionalized imidazoles.

Accordingly, one key aspect lies on the synthesis of the diformylimidazole **4.0**, which is widely used as a building block. Since the literature-know preparation of **4.0** by direct reduction of the dinitril **4.1** with DIBAL-H could not be reproduced, a new synthetic route was developed. The key step turned out to be the oxidation of the diol **4.5** with IBX, which finally allowed the dialdehyde **4.0** to be synthesized in good yields on a multi-gram scale.



Scheme 6.2: Route for the synthesis of dialdehyde **4.0**.

The main focus is on the synthesis of the novel cationic carbene **C.1** with an annulated tropylium backbone. Unfortunately, the dicationic precursor **C.1^H**, did not lead to the cationic carbene **C.1** in deprotonation experiments. The high acidity of the positive backbone probably leads to an uncontrolled deprotonation of **C.1^H**, which can occur on both the imidazole and the backbone as well. As a result, decomposition of the compound was always observed. To circumvent the *in situ* generation of the cationic carbene **C.1**, the positively charged tropylium backbone was subsequently generated in a post synthetic hydride abstraction starting from the neutral tropiliden-fused NHC ligand **C.2**. The relevant bicyclic molecule was obtained in a *Wittig* reaction starting from the dialdehyde **4.0**. The resulting neutral NHC ligand **C.2** readily coordinates to chalcogens and transition metal fragments. By the addition of trityl cation the NHC ligand **C.2** was finally converted into the cationic ligand **C.1** within a complex.

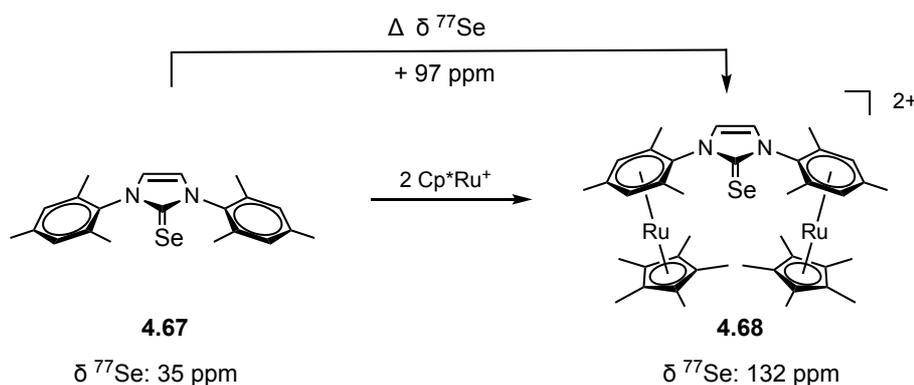


Scheme 6.3: Hydride abstraction from **C.2** leads to the cationic carbene **C.1**. Comparison of TEP values and ⁷⁷Se NMR shifts.

The carbene **C.1** appears to be a very poor overall donor ligand, which results in a very high Tolman parameter of 2070 cm⁻¹. Thus, the NHC ligand **C.1** is one of the electron poorest carbenes known from the literature so far. At the same time, the high ⁷⁷Se NMR chemical shift of the corresponding selenourea of 472 ppm, demonstrated a strong π -acceptor capacity, which couldn't be shown for cationic NHCs before. The pronounced π -acidity additionally results in a very short carbene-rhodium bond in complex **4.16** of just 198 pm and a short carbene-selenium bond of 179 pm in the selenourea **4.15**. Density functional theory calculations support the experimental findings. The strongly reduced nucleophilicity and the high π -acceptor capacity is reflected in a significantly reduced HOMO-LUMO distance, as well as a strong reduction of the absolute orbital energies. Compared to known cationic NHCs, the positive charge in direct conjugation with the carbene carbon has a much stronger effect on the carbene's electronic properties than a cationic group in the periphery.

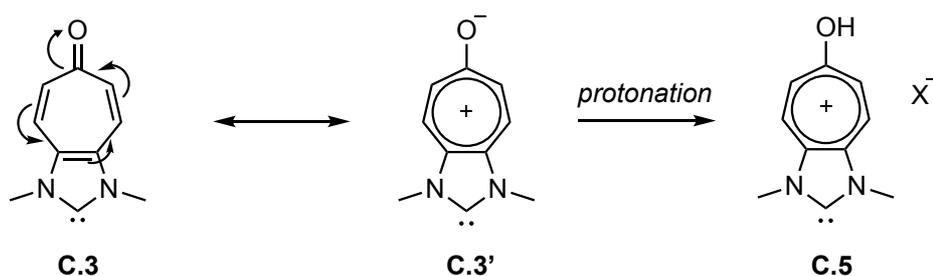
By coordination of two positively charged Cp**Ru*-fragments to the selenourea of IMes, it could be shown that this kind of charge has a significantly smaller influence on the π -acidity

than the tropylium backbone in **C.1**. The resonance of the selenium nucleus is shifted downfield by 97 ppm in comparison to the neutral selenourea **4.67** on coordination of the two Cp*-Ru⁺ fragments. In the dicationic species **4.68** π-electron density of the arene is shifted towards the positively charged ruthenium atoms. The resulting positive partial charge exerts a purely inductive effect on the carbene carbon via the nitrogens of the heterocycle.



Scheme 6.4: Synthesis of the dicationic selenourea **4.68** by coordination of two Cp*-Ru fragments to the neutral NHC-selenium adduct **4.67**. Comparison of the ⁷⁷Se-NMR shifts.

Similar to the synthesis of the cycloheptatriene backbone of **C.2**, the reaction of the dialdehyde **4.0** in a *Claisen-Schmidt* condensation with derivatives of acetone afforded the corresponding tropone annulated imidazoles. The carbonyl group of the evolved carbene **C.3** is highly polarized, with a partially positive charge on the carbon and a partially negative charge on the oxygen. This tends to stabilize the tropone backbone via the aromatic tropylium oxide structure.

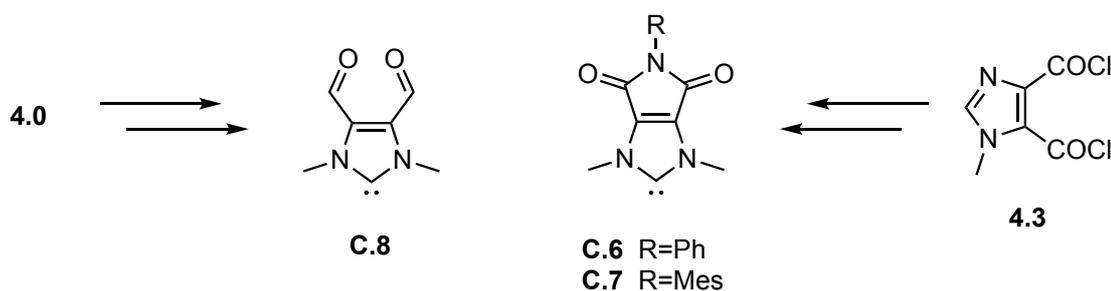


Scheme 6.5: Resonance of the carbene **C.3** and protonation to the cationic carbene **C.5**.

The lower overall donor strength of the carbene **C.3** compared to the cycloheptatriene annulated carbene **C.2** leads to a significantly increased TEP value (2058 - 2059 cm⁻¹). The π-acceptor character is more pronounced than in **C.2** which results in a higher ⁷⁷Se shift of the selenoureas (δ⁷⁷Se: 96 - 98 ppm), although the influence of the backbone turned out to be smaller than originally expected. Postsynthetic protonation of the carbonyl oxygen lead to

the cationic carbene **C.5**, whose hydroxycarbenium form resonates with the pictured hydroxytropylium ion.

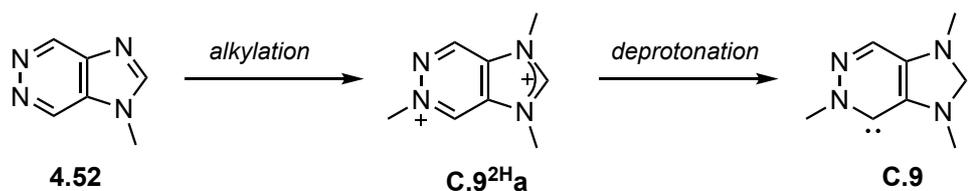
Starting from the bifunctionalized imidazoles **4.0** and **4.3**, further electron-deficient backbone-modified NHCs were synthesized. The dialdehyde was used to generate the analogous NHC **C.8** *in situ* and to study its reactivity towards different trapping reagents. The formyl groups proved to be stable during the deprotonation of the precursor and promise versatile opportunities for post-synthetic modifications of the NHC ligand.



Schema 6.10: The diformyl-imidazolylidene **C.8** and imide-annulated NHCs **C.6** und **C.7**.

The reaction of the diacyl chloride **4.3** with aniline or mesitylamine gave maleimide-annulated imidazoles, from which the corresponding carbenes **C.6** and **C.7** were generated. These carbenes are the first examples of imide-fused N-heterocyclic carbenes. In the course of the study, the influence of the imide-backbone on the electronic properties of the carbene was investigated. Although the NHC ligand **C.6** and **C.7** are relatively weak π -acceptors ($\delta^{77}\text{Se}$: 98 - 102 ppm), they have a very low overall donor strength with a TEP value of 2060 cm^{-1} each, indicating that they are weak σ -donors as well.

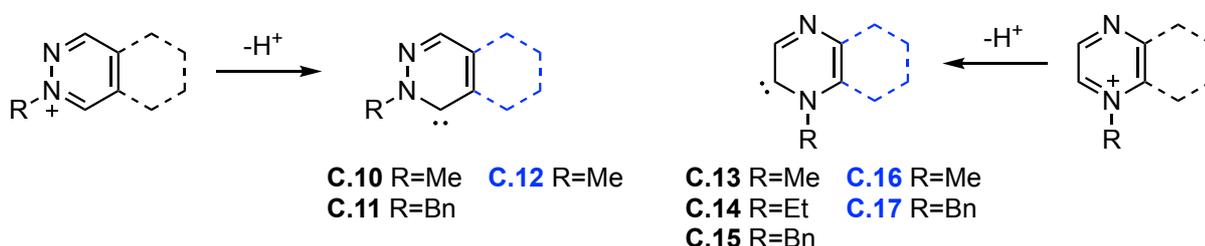
Reacting the dialdehyde **4.0** with hydrazine afforded the pyridazoimidazole **4.52**. Attempts to quaternize the second nitrogen of the imidazole by methylation led in each case to an additional methylation of one pyridazine nitrogen. Addition of bases such as KO^tBu to the obtained dicationic precursor **C.9^{2H}** did not form the expected cationic carbene **C.9H**, but the corresponding biscarbene. **C.9** reacts readily with sulfur or selenium forming the respective bis-chalcogenones. In the presence of the rhodium or iridium complexes of the type $[\text{M}(\text{cod})\text{Cl}]_2$, the corresponding bis-metal complexes are formed, which were isolated in good yields and fully characterized.



Scheme 6.6: Synthesis of the mixed biscarbenes **C.9**.

To the best of our knowledge **C.9** is the first mixed diamino/monoamino biscarbene on a fused heterocycle to be described. The two carbene carbons have fundamentally different properties regarding their donor- and acceptor behavior. The ^{77}Se NMR spectrum of the bis-selenone **4.55** shows two independent signals for the two selenium nuclei, whose chemical shifts of 150 and 470 ppm illustrate the different π -acceptor properties of the two carbenes.

Insights gained in the work on the biscarbene **C.9** were subsequently used for the synthesis of cyclic (amino)(alkyl)carbenes based on the two diazines pyridazine and pyrazine. For the first time, the *in situ* generation of non-fused pyridazin- and pyrazinylidenes was achieved by deprotonation of the corresponding monoquaternary diazinium salts.



Scheme 6.7: Synthesis of pyridazin-, phthalazin-, pyrazin- and quinoxalinyliidenes by deprotonation of the corresponding monoquaternary salt.

Mild reaction conditions were found to be essential for the successful generation of the labile carbenes, so that they were stable long enough to react with appropriate trapping agents. This way, the metal complexes and selenium adducts of the pyridazinyliidenes **C.10** and **C.11**, which are necessary for the quantification of the electronic properties, could be made accessible. Beside structural investigations, the pyridazin- and the structurally analogous phthalazinylidene **C.12** could be classified and compared regarding their donor and acceptor properties. The pyridazinyliidenes are characterized as very strong π -acceptors ($\delta^{77}\text{Se}$: **C.10** = 617, **C.11** = 608 ppm) and strong σ -donors at the same time. Since both **C.10** and the phthalazinylidene **C.12** share the same TEP values, it could be shown that the integration of the carbene-flanking carbon into an aryl system via benzannulation (CAAC to CAArC) has no

significant influence on the overall donor character of the carbene involved. The higher π -acidity of CAArCs compared to the analogous CAACs reported by *Bertrand* et al. could not be verified with the help of the pyridazine/phthalazine couple, because the isolation of the phthalazinylidene selenium adduct repeatedly failed. In this regard, no comparison of the acceptor properties could be made.

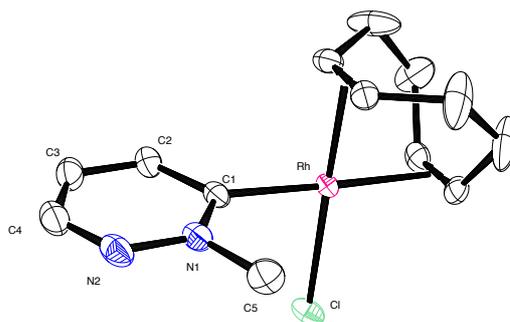
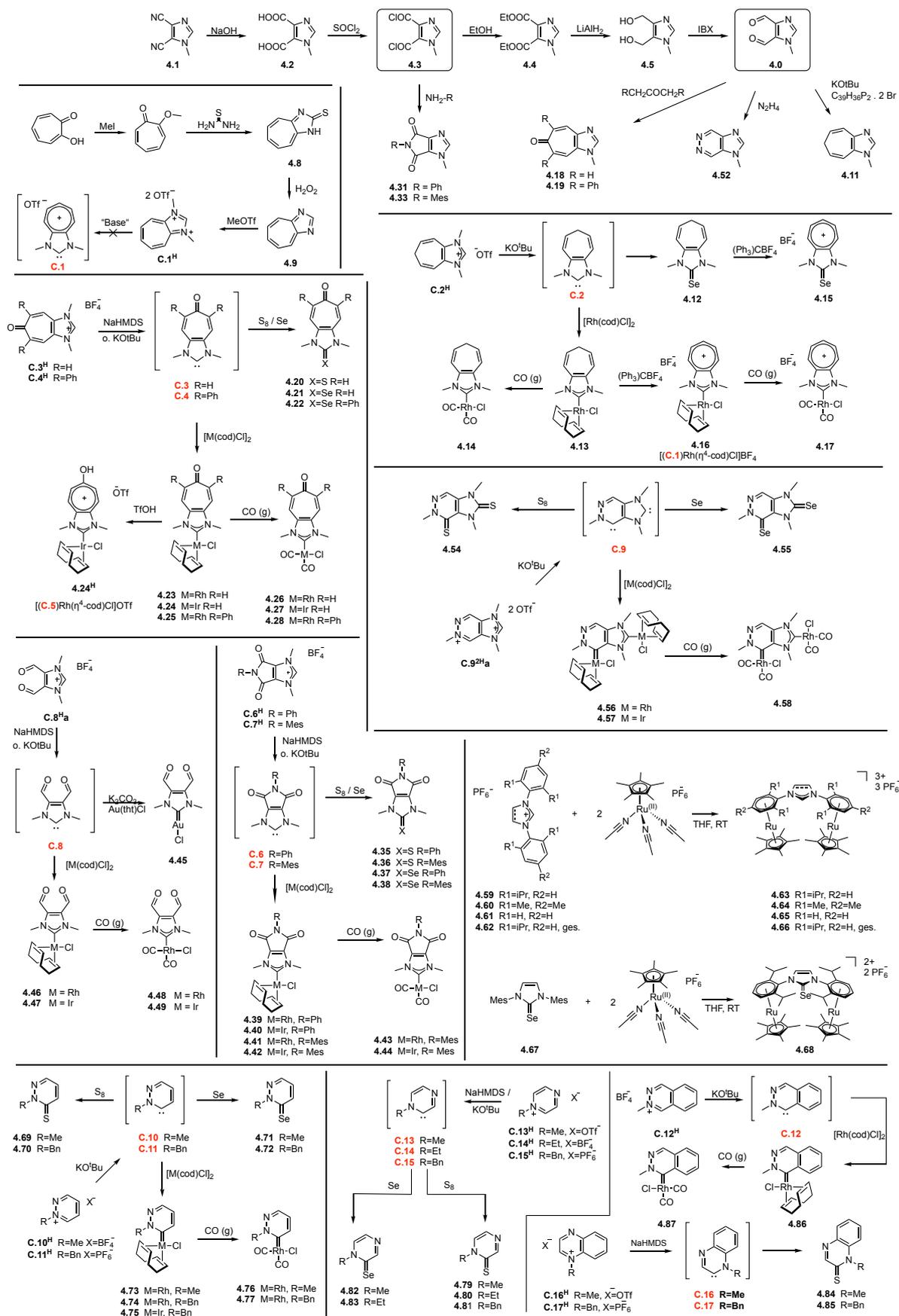


Figure 6.1: Molecular structure of the pyridazinylidene rhodium complex **4.73**. Hydrogen atoms are omitted for clarity.

The isolated selenium adducts of the isomeric pyrazinylienes **C.13** - **C.15** showed that the carbenes have a similar high π -acidity ($\delta^{77}\text{Se}$: 563 – 597 ppm) as the pyridazinylienes. Due to the inaccessibility of the corresponding metal complexes unfortunately no comparison could be made regarding the overall donor ability. In the case of quinoxaline, the successful isolation of the sulfur adducts **4.84** and **4.85** proved the existence of the *in situ* generated quinoxalinylienes **C.16** and **C.17**. However, no access to the analogous selenones and metal complexes could be found.

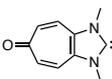
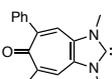
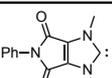
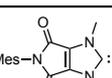
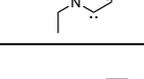
A wide range of different new N-heterocyclic carbenes has been synthesized, all of which show exceptional properties due to their unique backbone structure, charge situation or heteroatom pattern. By using 4,5-difunctionalized imidazoles, interesting backbone structures for imidazol-2-ylidenes were made available, which could not otherwise be connected to an imidazole heterocycle.

6. Zusammenfassung



Scheme 6.8: Summary of the synthesized carbenes and their corresponding adducts.

Table 6.1: Relevant NMR spectroscopic data, TEP values and bond lengths.

Carben	TEP [cm ⁻¹] (a)	Carbene-Rh(cod)Cl	Carbene-Se ^(d)	Carbene-H ⁺
		$\delta^{13}\text{C}$ [ppm] (b) C-Rh [pm] (c)	$\delta^{13}\text{C}$ [ppm] $\delta^{77}\text{Se}$ [ppm]	$\delta^{13}\text{C}$ [ppm] $^1J_{\text{CH}}$ [Hz] (e)
C.1 	2070	- 198.08(7)	- 467 ⁽¹⁾ , 472 ⁽³⁾	154.7 228
C.2 	2053	185.1 -	158.0 20 ⁽²⁾	136.5 221
C.3 	2059	193.5 -	169.8 98 ⁽¹⁾	141.4 223
C.4 	2058	193.3 -	164.5 96 ⁽²⁾	140.2 225
C.6 	2060	203.1 -	171.2 102 ⁽¹⁾	146.6 227
C.7 	2060	202.6 -	171.1 98 ⁽¹⁾	146.3 226
C.8 	2059	197.4 -	- -	143.0 226
C.9 	2060	206.4 / 202.1 200.6(2) / 201.2(2)	164.7 / 172.8 150 / 470 ⁽¹⁾	153.1 / 143.0 228 / 203
C.10 	2054	218.1 200.0(2)	179.4 617 ⁽¹⁾	155.5 196
C.11 	2055	218.8 201.13(17)	180.3 608 ⁽¹⁾	155.8 196
C.12 	2054	224.1 -	- -	152.4 193
C.13 	-	- -	175.7 596 ⁽¹⁾	151.9 197
C.14 	-	- -	174.8 563 ⁽¹⁾	152.2 193
C.18 	-	- -	157.1 132 ⁽¹⁾	134.6 227

(a) TEP-values were determined from the Carbene-M-(CO)₂Cl-complexes in CH₂Cl₂. (b) $\delta^{13}\text{C}$ of the carbene carbon in the [(NHC)Rh(cod)Cl]-complex in CDCl₃, (c) Length of the carbene-rhodium-bond in the [(NHC)Rh(cod)Cl]-complex. (d) $\delta^{77}\text{Se}$ of the corresponding selenium adducts, recorded either in Acetone-d₆⁽¹⁾, CDCl₃⁽²⁾ or CD₃CN⁽³⁾. (e) $^1J_{\text{CH}}$ -coupling constants of the C2-proton in cationic carbene precursor.

7 Experimenteller Teil

7.1 Allgemeine Arbeitstechniken

Alle Reaktionen wurden, wenn nicht anders erwähnt, in sekurierten Reaktionsgefäßen unter Inertgasatmosphäre mittels Schlenk-, Septum- und Kanülentechnik durchgeführt. Aufarbeitungs- und Reinigungsschritte wurden ebenfalls stets mittels Schlenktechnik vorgenommen. Falls nicht anders angegeben wurde Stickstoff als Schutzgas verwendet. Isolierte Verbindungen und luft- bzw. feuchtigkeitsempfindliche Stoffe wurden unter einer Schutzgasatmosphäre aufbewahrt, sehr empfindliche oder hygroskopische Ausgangsstoffe wurden in einer Glovebox LabMaster130 der Firma *MBraun* (Garching) unter Argon als Betriebsgas gelagert, um eine sauerstoff- und wasserfreie Einwaage zu gewährleisten. Absolute Lösungsmittel wurden nach Standardmethoden unter Schutzgas getrocknet und destilliert. Diethylether, Tetrahydrofuran, *n*-Hexan, Toluol und Ethanol wurden über Natrium und Methylenechlorid über Calciumhydrid getrocknet, anschließend destilliert und unter Schutzgasatmosphäre über Molekularsieb in Schlenkgefäßen aufbewahrt. Aceton und Acetonitril wurden mittels einer MB-SPS-800 Lösungsmittel-trocknungsanlage der Firma *MBraun* (Garching) getrocknet und ebenfalls unter Schutzgasatmosphäre über Molekularsieb aufbewahrt. Deuterierte Lösungsmittel für die NMR-Spektroskopie wurden getrocknet und ebenfalls unter Schutzgas in Schlenkflaschen mit Nadelventilen aus PTFE gelagert. Chloroform-*d* und Methylenechlorid-*d*₂ wurden zunächst dynamisch mit Aluminiumoxid der Brockmann Aktivitätsstufe „super I“ vorgetrocknet, im Anschluss mehrfach entgast und über Molekularsieb statisch endgetrocknet. Acetonitril-*d*₃, Aceton-*d*₆, DMSO-*d*₆ und Nitromethan-*d*₃ wurden zunächst entgast und anschließend mit ausreichend Molekularsieb über mehrere Wochen statisch getrocknet. Alle anderen verwendeten Lösungsmittel wurden analytisch rein (p.a.) erworben und direkt eingesetzt oder je nach Anforderung mehrfach entgast und unter Inertgasatmosphäre aufbewahrt. Reaktionen bei tiefen Temperaturen wurden mit Kältemischungen aus organischen Lösungsmitteln und flüssigem Stickstoff gekühlt, wobei der Schmelzpunkt des jeweiligen Mediums in etwa der Reaktionstemperatur entsprach. Reaktionen bei höheren Temperaturen wurden in beheizten Silikonölbädern durchgeführt. Der Reaktionsverlauf wurde teilweise dünnschicht-chromatographisch verfolgt. Dazu wurden mit Kieselgel beschichtete Aluminiumfertigungsfolien mit Fluoreszenz-Indikator POLYGRAM SIL G/UV₂₅₄ der Firma *Machery-Nagel* (Düren) verwendet. Die Detektion der Substanzen erfolgte mittels UV-Licht der Wellenlänge 254 nm und 366 nm oder durch Anfärbe-Reagenzien auf Basis von Iod, Kaliumpermanganat, Molybdätophosphorsäure oder Vanillin^[286]. Angegeben

sind hierbei R_F -Werte mit dem jeweiligen Laufmittelgemisch. Für säulenchromatographische Trennungen wurde Kieselgel 60 (70 – 230 mesh, 40 – 63 μm) der Firma *Machery-Nagel* (Düren) bzw. Aluminiumoxid 90 standardized (101.96 g/mol) verwendet. Kieselgel als auch Aluminiumoxid wurden im Trockenschrank bei 200°C mindestens 12 Stunden ausgeheizt und anschließend im Hochvakuum abgekühlt. Im Falle des Aluminiumoxids wurde die Aktivitätsstufe II der Brockmann-Skala durch Zugabe von 5 gew. % Wasser eingestellt. Säulenchromatographische Trennungen wurden, wenn nicht anders erwähnt als Flash-Chromatographie ausgeführt, mit einem Eluentendruck von 1.5 bar, unter Stickstoffatmosphäre. Als Laufmittel dienten reine, destillierte Lösungsmittel, im Falle von luft- und wasserempfindlichen Stoffen wurden absolutierte und entgaste Lösungsmittel verwendet. Die angewandten Laufmittel und deren Verhältnisse sind jeweils angegeben. Flash-Chromatographie mit Silica-Fertigkartuschen erfolgten an einem MPLC System Reveleris der Firma *Grace* mit der jeweilig angegebenen Kartuschengröße. Als Filtermaterial und Auftragemedium wurde Celite®545 der Firma *Acros Organics* verwendet.

7.2 Verwendete Analytik

Alle ^1H -, ^{31}P -, ^{13}C , ^{19}F und ^{77}Se -NMR Spektren wurden auf den Geräten Avance DRX 200, Avance DRX 500, Avance III - 300 und Avance III - 600 der Firma *Bruker* (Karlsruhe) aufgenommen. Für gemessene ^1H -NMR-Spektren diente das Restprotonensignal der deuterierten Lösungsmittel als interner Standard ($\delta = \text{ppm}$: CDCl_3 : 7.26; CD_3CN : 1.94; $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$: 2.50, CD_3NO_2 : 4.33, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$: 2.05). Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum wurde gegen das Lösungsmittel als Standard gemessen ($\delta = \text{ppm}$: CDCl_3 : 77.16; CD_3CN : 39.52; $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$: 39.52, CD_3NO_2 : 57.3, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$: 29.84)^[30]. Für die ^{77}Se -NMR Messung wurde KSeCN in D_2O in einer spezifischen Konzentration mit entsprechenden chemischen Verschiebungen ($4.0 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$, $\delta = -316.5 \text{ ppm}$, $0.25 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$, $\delta = -329.0 \text{ ppm}$) als externer Standard verwendet. Die Auswertung aller NMR-Signale erfolgte nach der folgenden Systematik: chemische Verschiebung in ppm (Multiplizität, Kopplungskonstante in Hertz, Integral, Zuordnung). Die Spinmultiplizitäten wurden dabei wie folgt abgekürzt: Singulett (s), Dublett (d), Triplett (t), Multipllett (m), Dublett vom Dublett (dd), Dublett vom Dublett vom Dublett (ddd), Septett (sept). Die Zuordnung der quartären (C_q), primären (CH_3), sekundären (CH_2) und tertiären (CH) Kohlenstoffkerne erfolgte mittels 135-DEPT-NMR Spektren.

Die massenspektrometrischen Untersuchungen wurden in der Massenspektrometrischen Abteilung des Instituts für Anorganische Chemie der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

durchgeführt. Dabei kamen je nach benötigter Ionisierungsmethode unterschiedliche Verfahren zum Einsatz. Elektronenstoßionisations-Massenspektren wurden mit Hilfe eines Triple-Quadrupol-Massenspektrometers TSQ 7000 der Firma *Finnigan MAT*, MALDI-TOF Massenspektren mit einem Ultraflex I der Firma *Bruker DALTONICS*, Elektronensprayionisations-Massenspektren auf einem Ion-Trap-API-Massenspektrometer *Finnigan LCQ Deca* aufgenommen. Hocho aufgelöste Massenspektren mit ESI Ionisation wurde auf einem UHR-QTOF maXis 4G der Firma *Bruker DALTONICS* gemessen. IR-spektroskopische Messungen erfolgten an einem *Shimadzu IR-Affinity-1* Spektrometer.

Elementaranalysen wurden im Mikroanalytischen Labor des Pharmazeutischen Instituts der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf mittels eines Elementaranalysators 2400 Serie II CHN der Firma *Perkin-Elmer* bzw. eines Vario Cube der Firma *Analysensysteme GmbH* durchgeführt. Die angegebenen Schmelzpunkte (unkorrigiert) wurden mit einem Melting Point B-540 der Firma *Büchi* bestimmt.

Die Kristalle für die Einkristallstrukturbestimmung wurden unter einem Polarisationsmikroskop ausgewählt und mittels Immersionsöl (Typ NVH) auf einem Nylonloop montiert. Die gezeigten Daten der Einkristallstrukturbestimmung wurden mit einem *Bruker APEX Duo* CCD Röntgendiffraktometer mit *multi-layer mirror-monochromated* Mo-K α Strahlung ($\lambda=0.7107$ Å) aufgenommen. Die Sammlung der Daten und die Zellverfeinerung erfolgten mit APEX2^[287], Datenreduktion mit SAINT (Bruker)^[288]. Strukturanalyse und Verfeinerung: Die Strukturen wurden mit direkten Methoden gelöst (SHELXS-97)^[289], die Verfeinerung wurde mittels *Full-matrix least squares on F²* mittels SHELX-97 durchgeführt, empirische (multi-scan) Adsorptionskorrektur wurde mit SADABS^[290] (Bruker) durchgeführt. Alle Nicht-Wasserstoff-Positionen wurden mit anisotropen Strukturfaktoren verfeinert. Wasserstoffatome für aromatische CH, aliphatische oder olefinische CH und CH₂ Gruppen wurden geometrisch positioniert und mittels *riding-model* verfeinert (AFIX 43 für aromatische CH, AFIX 13 für tertiäre CH, AFIX 137 für CH₃ und AFIX 23 für sekundäre CH₂). Strukturbilder wurden mit ORTEP3 für Windows Version 2014.1 gezeichnet^[291,292].

7.3 Verwendete Chemikalien

7.3.1 Nach Literatur synthetisierte Vorstufen und Reagenzien

Folgende Verbindungen wurden für die in dieser Arbeit durchgeführten Experimente als Ausgangssubstanzen oder Reagenzien nach Literaturvorschriften synthetisiert.

- a) 7,7-Dichlorobicyclo[3.2.0]hept-2-en-6-on^[293]
- b) 2-Hydroxycyclohepta-2,4,6-trienon; (1,2-Tropolon)^[293]
- c) 2-Methoxycyclohepta-2,4,6-trienon^[294]
- d) 7-Oxocyclohepta-1,3,5-trien-1-yl tosylat^[295]
- e) 2-(Isopropylamino)cyclohepta-2,4,6-trienon^[200,296]
- f) *N*-Isopropyl-7-(isopropylimino)cyclohepta-1,3,5-trien-1-amin **4.6**^[200]
- g) Cyclohepta[*d*]imidazol-2-thiol **4.8**^[134,135],
- h) Cyclohepta[*d*]imidazol ;(1,3-Diazaazulen) **4.9**^[134,297]
- i) 1-Methylcyclohepta[*d*]imidazoliumiodid **4.10**^[134,212]
- j) 1*H*-Imidazol-4,5-dicarbonitril^[190]
- k) 4,5-Diiodo-1*H*-imidazol^[298]
- l) 4,5-Diiodo-1-methyl-1*H*-imidazol^[299]
- m) 1-Methyl-1*H*-imidazol-4,5-dicarbonitril **4.1**^[300]
- n) 1-Methyl-1*H*-imidazol-4,5-dicarbonsäure **4.2**^[190]
- o) 1-Methyl-1*H*-imidazol-4,5-dicarbonyldichlorid **4.3**^[195,301]
- p) Diethyl 1-methyl-1*H*-imidazol-4,5-dicarboxylat **4.4**^[191]
- q) (1-Methyl-1*H*-imidazol-4,5-diyl)dimethanol **4.5**^[187,191]
- r) 1,3-Propandiylobis(triphenylphosphonium)dibromid^[220]
- s) *N*¹,*N*²-diphenylethan-1,2-diimin
- t) *N*¹,*N*²-dimesitylethan-1,2-diimin^[302,303]
- u) *N*¹,*N*²-bis(2,6-diisopropylphenyl)ethan-1,2-diimin^[304]
- v) 1,3-Diphenyl-1*H*-imidazol-3-iumchlorid^[305]
- w) 1,3-Diphenyl-1*H*-imidazol-3-iumhexafluorophosphat **4.61**^[305]
- x) 1,3-Dimesityl-1*H*-imidazol-3-iumchlorid^[306]
- y) 1,3-Dimesityl-1*H*-imidazol-3-iumhexafluorophosphat **4.60**^[306]
- z) 1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-1*H*-imidazol-3-iumchlorid^[306]
- aa) 1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-1*H*-imidazol-3-iumhexafluorophosphat **4.59**^[306]
- ab) 1,2,3,4,5-pentamethylcyclopenta-1,3-dien^[307]
- ac) Tris(acetonitril)cyclopentadienylruthenium(II)hexafluorophosphat^[308,309]

- ad) Chloro(1,5-cyclooctadien)rhodium(I) dimer^[154]
- ae) Chloro(1,5-cyclooctadien)iridium(I) dimer^[310]
- af) Chloro(tetrahydrothiophen)gold(I)^[311]
- ag) N,N'-bis(2,4,6-trimethylphenyl)formamidin^[96]
- ah) N¹,N²-di-tert-butylbenzol-1,2-disulfonamid^[312]
- ai) 2-Iodoxybenzoesäure^[313]

7.3.2 Gewerblich erworbene Vorstufen und Reagenzien

Nicht selbst hergestellte Vorstufen und Reagenzien wurden von den Distributoren, Acros Organics, Carl Roth GmbH & Co. KG, Fluorochem Ltd., Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Strem Chemicals Inc. und Thermo Fisher (Kandel) GmbH erworben und, wenn nicht anders erwähnt, ohne weitere Aufreinigung verwendet. Andere Vorstufen waren ohne eine Angabe der Reinheit in der Arbeitsgruppe vorhanden.

7.3.3 DFT-Rechnungen

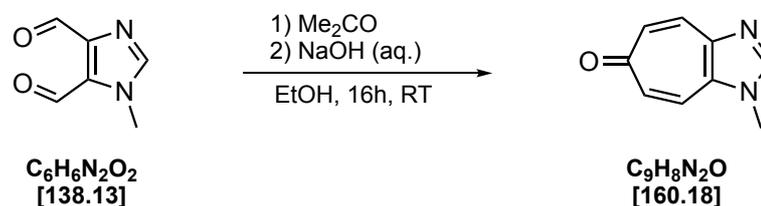
Die quantenchemischen Rechnungen wurden von PD Dr. *Birger Dittrich* vom Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie II der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf durchgeführt. Für die Berechnung der HOMO / LUMO Energien wurden die Geometrien der jeweiligen Moleküle mit dem B3LYP Funktional^[314,315] und dem def2-TZVP Basissatz^[316] von *Ahlrichs* unter der Verwendung des Gaussian09 Programm Pakets^[317] optimiert.

7. Experimenteller Teil

Analyse (CHNS) ber. für $C_6H_6N_2O_2$ (138.13): [%] C 52.17, H 4.38, N 20.28, gef.: C 51.62, H 4.30, N 19.59.

Röntgenstrukturanalyse: siehe 7.5.2 (S. 321).

7.4.2 Synthese von 1-Methylcyclohepta[d]imidazol-6(1H)-on (4.18)



Eine Lösung von 1066 mg (7.72 mmol) 1-Methyl-1H-imidazol-4,5-dicarbaldehyd und 1.7 ml Aceton (23.1 mmol, 3 eq.) in 25 ml Ethanol wurde unter Rühren sehr langsam zu 3.6 ml einer 10%igen, wässrigen Natriumhydroxidlösung getropft. Die zunächst farblose Reaktionsmischung färbte sich zunächst gelb und anschließend tiefrot. Es wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wurde mit wenig Wasser verdünnt, anschließend mit Dichlormethan extrahiert. Die organische Phase wurde über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und im Hochvakuum vom Lösungsmittel befreit.

Gelber Feststoff (843 mg, 5.27 mmol, 68 %), Smp.: 192 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): δ 3.86 (s, 3H, N-Me), 6.91 - 6.99 (m, 2H, CHTO), 7.31 - 7.38 (m, 1H, CHTO), 7.65 - 7.71 (m, 1H, CHTO), 7.75 (s, 1H, NCHN) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CDCl_3 , 75 MHz): δ 32.1 (s, CH_3 , N-Me), 122.6 (s, CH, CHTO), 134.1 (s, Cq, CHTO), 134.2 (s, CH, CHTO), 134.7 (s, CH, CHTO), 134.9 (s, CH, CHTO), 141.6 (s, CH, NCHN), 145.2 (s, Cq, CHTO), 187.5 (s, Cq, C=O) ppm.

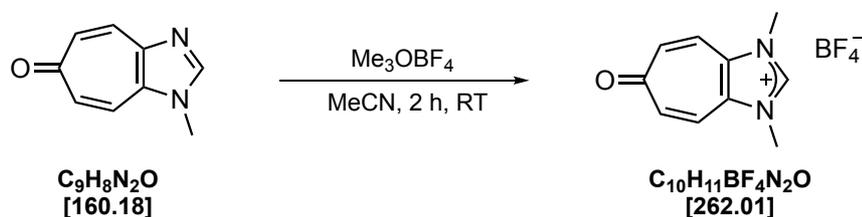
EI MS (70 eV, m/z (%)): 160.9 (20), 160.0 ($[\text{M}]^+$, 84), 132.9 (13), 131.9 ($[\text{M}-\text{CO}]^+$, 100), 130.9 (64), 103.9 (24), 77.0 (12).

IR (CH_2Cl_2 , $[\text{cm}^{-1}]$): $\tilde{\nu}$ 1605 (s,s), 1534 (s,s) (v CO_{CHTO}). **IR** (ATR, $[\text{cm}^{-1}]$): $\tilde{\nu}$ 1717 (w,b), 1600 (s,s), 1521 (s,s) (v CO_{CHTO}).

Analyse (CHNS) ber. für $\text{C}_9\text{H}_8\text{N}_2\text{O}$ (160.18): [%] C 67.49, H 5.03, N 17.49, gef.: C 67.28, H 5.12, N 17.39.

Röntgenstrukturanalyse: siehe 7.5.7 (S. 326).

7.4.3 Synthese von 1,3-Dimethyl-6-oxo-cyclohepta-imidazolium-tetrafluoroborat (C.3^H)



In einem 250 ml Schlenkkolben wurden 800 mg (5.0 mmol) 1-Methylcyclohepta[d]imidazol-6-on in 140 ml Acetonitril vorgelegt. Die Lösung wurde mit 960 mg (6.49 mmol, 1.3 eq.) Trimethyloxoniumtetrafluoroborat versetzt und für zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Hochvakuum bis auf ca. 20 ml eingengt. Die zurückbleibende Lösung wurde unter starkem Rühren mit 80 ml Diethylether versetzt, wobei ein Feststoff ausfiel. Die überstehende Lösung wurde vom ausgefallenen Feststoff abdekantiert. Der Rückstand wurde zweimal mit je 20 ml Diethylether gewaschen und anschließend im Hochvakuum getrocknet.

Beiger Feststoff (1188 mg, 4.53 mmol, 91 %).

¹H-NMR (Aceton-*d*₆, 500 MHz): δ = 4.26 (s, 6H, N-Me), 7.04 (d, ³J_{H-H} = 12.3 Hz, 2H, CHTO), 7.91 (d, ³J_{H-H} = 12.3 Hz, 2H, CHTO), 9.36 (s, 1H, NCHN) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (Aceton-*d*₆, 126 MHz): δ = 34.8 (s, 2C, N-Me), 123.7 (s, CH), 134.3 (s, C_q), 138.7 (s, CH), 141.4 (s, NCHN), 186.3 (s, C=O) ppm.

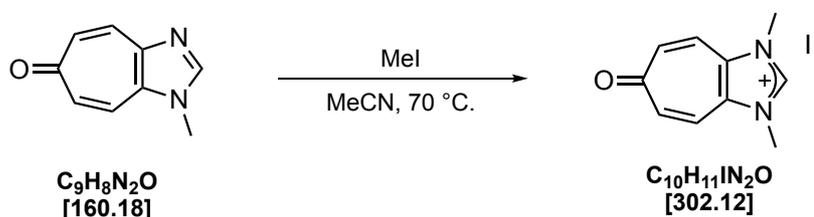
HR MS (ESI [+], CH₃CN) ber. für C₆H₉N₂⁺: 175.0871, gef.: 175.0868.

IR (CH₂Cl₂, [cm⁻¹]): $\tilde{\nu}$ 1711 (s,s), 1636 (m,s), 1561 (w,b) (ν C=O_{CHTO}).

IR (ATR, [cm⁻¹]): $\tilde{\nu}$ 1712 (w,s), 1621 (m,s), 1557 (m,s) (ν C=O_{CHTO}).

Analyse (CHNS) ber. für C₁₀H₁₁BF₄N₂O (160.18): [%] C 45.84, H 4.23, N 10.99, gef.: C 45.55, H 4.54, N 10.63.

7.4.4 Synthese von 1,3-Dimethyl-6-oxo-3,6-dihydrocyclohepta[d]imidazoliumiodid (C.3^{Hb})

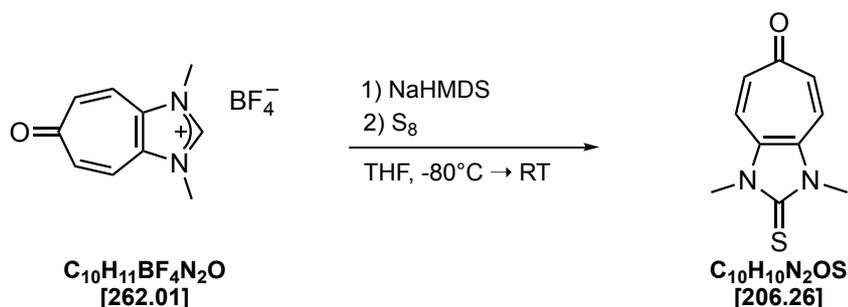


In einem 25 ml Schlenkcolben wurden 150 mg (0.94 mmol) 1-Methylcyclohepta[d]imidazol-6-on in 10 ml MeCN vorgelegt. Es wurden 600 μl (1.368 g, 9.64 mmol, 10 eq.) Methyljodid zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde für 16 Stunden auf 70 °C erhitzt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand zweimal mit je 10 ml Diethylether gewaschen und anschließend im Hochvakuum getrocknet.

Hellgelber Feststoff (230 mg, 0.76 mmol, 81 %)

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN , 300 MHz): δ 4.00 (d, $^4J_{\text{H-H}} = 0.6$ Hz, 6H), 7.06 - 7.00 (m, 2H), 7.65 - 7.59 (m, 2H), 9.01 (s, 1H, NCHN) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CD_3CN , 75 MHz): δ 35.3 (s, CH_3 , N-Me), 123.6 (s, CH, CHTO), 134.2 (s, C_q), 138.9 (s, CH, CHTO), 140.5 (s, CH, NCHN), 186.7 (s, C_q , CO) ppm.

7.4.5 Synthese von 1,3-Dimethyl-2-thioxo-cyclohepta[*d*]imidazol-6(1*H*)-on (4.20)

In einem 100 ml Schlenkcolben wurden 183 mg (0.698 mmol) 1,3-Dimethyl-6-oxo-cyclohepta-imidazolium-tetrafluoroborat und 34 mg (1.060 mmol, 1.5 eq.) Schwefel in 20 ml trockenem THF vorgelegt. Bei -80 °C wurden langsam 574 μl (0.77 mmol) 2M NaHMDS-Lösung in THF zugegeben. Die blass gelbe Lösung färbte sich dunkelrot. Es wurde für eine halbe Stunde weiter bei -80 °C gerührt und anschließend in einem Zeitraum von 1.5 Stunden langsam unter Rühren auf Raumtemperatur erwärmt. Das Lösungsmittel wurde im Hochvakuum entfernt. Der Rückstand wurde in wenig Acetonitril gelöst und das Produkt durch Zugabe von Diethylether gefällt. Der Feststoff wurde abfiltriert, mit Et_2O gewaschen und anschließend im Hochvakuum getrocknet.

Gelber Feststoff (103 mg, 0.50 mmol, 72 %).

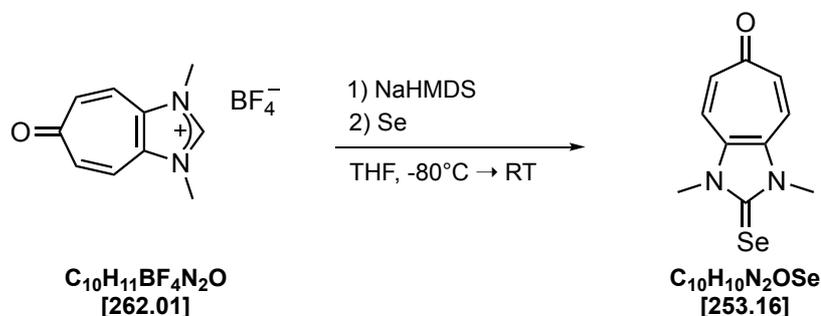
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 3.86 (s, 6H, N-Me), 7.07 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 12.3$ Hz, 2H, CH), 7.30 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 12.3$ Hz, 2H, CH) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 32.1 (s, 2C, N-Me), 122.1 (s, CH), 132.8 (s, C_q), 136.8 (s, CH,), 185.0 (s, C_q , CO), 187.56 (s, C_q , C=S) ppm.

HR MS (ESI [+], MeCN) ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{OS}$: 207.0592; gef.: 207.0584 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

MS (EI, 70 eV, m/z (%)): 206 (100, $[\text{M}]^+$).

7.4.6 Synthese von 1,3-Dimethyl-2-selenoxo-2,3-dihydrocyclohepta-imidazol-6-on (4.21)



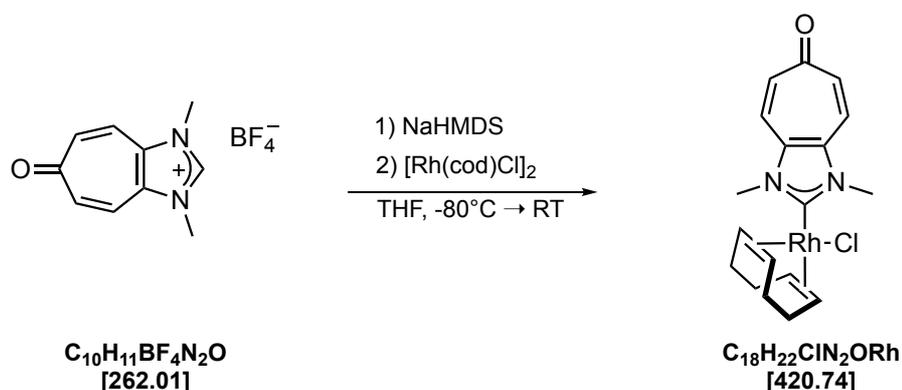
In einem 50 ml Schlenkcolben wurden 150 mg (0.57 mmol) 1,3-Dimethyl-6-oxo-cyclohepta-imidazol-1-ium-tetrafluoroborat zusammen mit 45 mg (0.57 mmol, 1 eq.) Selen in 20 ml trockenem THF vorgelegt. Bei -80°C wurde langsam eine mit 2.5 ml THF verdünnte 2M NaHMDS-Lösung (342 μl , 0.69 mmol, 1.2 eq.) zum Reaktionsansatz getropft. Es wurde 1.5 h bei -80°C gerührt. Anschließend wurde das Kältebad entfernt und für 16 h bei RT rühren gelassen. Das Lösungsmittel wurde anschließend entfernt, der Rückstand in 20 ml Dichlormethan aufgenommen und über Kieselgur filtriert. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der zurückbleibende Feststoff im Hochvakuum getrocknet.

Gelb-oranger Feststoff (87 mg, 0.34 mmol, 60 %).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz): δ 3.98 (s, 6H, N-Me), 7.05 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 12.4$ Hz, 2H, CHTO), 7.36 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 12.4$ Hz, 2H, CHTO) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CDCl_3 , 126 MHz): δ 34.3 (s, CH_3 , N-Me), 122.2 (s, CH, CHTO), 133.9 (s, C_q), 137.0 (s, CH, CHTO), 169.8 (s, C_q , C=Se), 185.1 (s, C_q , C=O) ppm.

$^{77}\text{Se-NMR}$ (Aceton- d_6 , $0.25 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ KSeCN in D_2O , 114 MHz): δ 98.6 (s, Se=C) ppm.

7.4.7 Synthese von $[(C.3)Rh(\eta^4-cod)Cl]$ (4.23)[Chloro(η^4 -cycloocta-1,5-dien)(1,3-dimethyl-cycloheptaimidazol-6-on-2-yliden)rhodium(I)]

In einem 100 ml Schlenkkolben wurden 123 mg (0.47 mmol) 1,3-Dimethyl-6-oxo-cycloheptaimidazolium-tetrafluoroborat und 113 mg (0.23 mmol, 0.5 eq.) Chloro-(1,5-cyclooctadien)-rhodium(I)-dimer in 20 ml trockenem THF vorgelegt. Bei $-80^\circ C$ wurden langsam 258 μl (0.516 mmol) 2M NaHMDS-Lösung in THF zugegeben. Die gelbe Lösung färbte sich bei der Zugabe der Base rot/orange. Es wurde eine halbe Stunde bei $-80^\circ C$ gerührt, danach über einen Zeitraum von 1.5 h auf Raumtemperatur erwärmt und anschließend über einen Zeitraum von 16 h bei dieser Temperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Hochvakuum entfernt. Der Rückstand wurde in 10 ml Dichlormethan aufgenommen über Celite filtriert und mit 35 ml *n*-Hexan versetzt. Die überstehende Lösung wurde vom entstandenen Feststoff abdekantiert und dieser dreimal mit je 10 ml *n*-Hexan gewaschen. Der Feststoff wurde anschließend im Hochvakuum getrocknet.

Oranger Feststoff (132 mg, 0.32 mmol, 67 %).

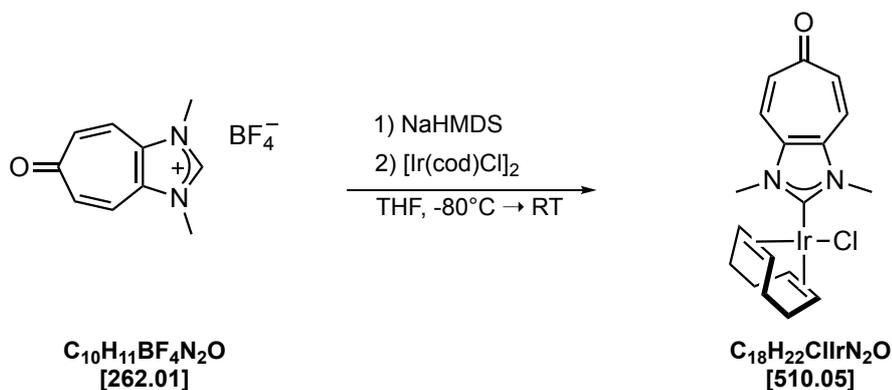
1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ 1.95 - 2.05 (m, 4H, $COD_{aliph.}$), 2.36 - 2.50 (m, 4H, $COD_{aliph.}$), 3.26 - 3.35 (m, 2H, $COD_{olef.}$), 4.36 (s, 6H, N-Me), 5.07 - 5.18 (m, 2H, $COD_{olef.}$), 6.90 (d, $^3J_{H-H} = 12.8$ Hz, 2H, CHTO), 7.33 (d, $^3J_{H-H} = 12.8$ Hz, 2H, CHTO) ppm.

^{13}C -NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ 28.9 (s, CH_2 , $COD_{aliph.}$) 32.9 (s, CH_2 , $COD_{aliph.}$), 35.9 (s, CH_3 , N-Me), 69.0 (d, $^1J_{C-Rh} = 13.9$ Hz, CH, $COD_{olef.}$), 101.0 (d, $^1J_{C-Rh} = 6.5$ Hz, CH, $COD_{olef.}$), 122.3 (s,

CH, CHTO), 135.2 (s, C_q), 135.9 (s, CH, CHTO), 185.7 (s, C_q, CO), 193.5 (d, ¹J_{C-Rh} = 52.5 Hz, C_q NCN) ppm.

MS (MALDI-TOF) m/z (%): 420.8 [M]⁺, 385.1 [M-Cl]⁺.

IR (CH₂Cl₂, [cm⁻¹]): $\tilde{\nu}$ 1623 (m, b), 1559 (m,b (ν CO)).

7.4.8 Synthese von $[(C.3)Ir(\eta^4-cod)Cl]$ (4.24)Chloro(η^4 -cycloocta-1,5-dien)(1,3-dimethyl-cycloheptaimidazol-6-on-2-yliden)iridium(I)

In einem 100 ml Schlenkkolben wurden 251 mg (0.96 mmol) 1,3-Dimethyl-6-oxo-cycloheptaimidazolium-tetrafluoroborat und 315 mg (0.47 mmol, 0.5 eq.) Chloro-(1,5-cyclooctadien)-iridium(I)-dimer in 20 ml trockenem THF vorgelegt. Bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ wurden langsam 527 μl (1.05 mmol, 1.1 eq.) 2M NaHMDS-Lösung in THF zugegeben. Die Lösung wurde eine halbe Stunde bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt und danach über einen Zeitraum von 1.5 h auf RT erwärmt und bei dieser Temperatur für 16 h gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Hochvakuum entfernt. Der Rückstand wurde in 12 ml Dichlormethan aufgenommen, über Celite filtriert und das Filtrat mit 40 ml *n*-Hexan versetzt. Die überstehende Lösung wurde vom entstandenen Feststoff abdekantiert und dieser dreimal mit je 10 ml *n*-Hexan gewaschen. Der Feststoff wurde anschließend im Hochvakuum getrocknet.

Orange-brauner Feststoff (320 mg, 0.63 mmol, 65 %).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ 1.67 - 1.75 (m, 2H, $\text{COD}_{\text{aliph.}}$), 1.81 - 1.91 (m, 2H, $\text{COD}_{\text{aliph.}}$), 2.21 - 2.35 (m, 4H, $\text{COD}_{\text{aliph.}}$), 2.89 - 2.97 (m, 2H, $\text{COD}_{\text{olef.}}$), 4.22 (s, 6H, N-Me), 4.75 - 4.83 (m, 2H, $\text{COD}_{\text{olef.}}$), 6.99 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 11.8\text{ Hz}$, 2H, CHTO), 7.35 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 11.8\text{ Hz}$, 2H, CHTO) ppm.

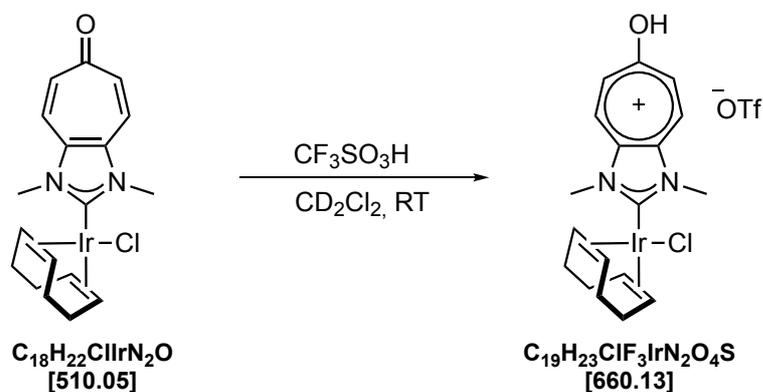
$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ 29.6 (s, CH_2 , $\text{COD}_{\text{aliph.}}$) 33.6 (s, CH_2 , $\text{COD}_{\text{aliph.}}$), 35.6 (s, CH_3 , N-Me), 52.7 (s, CH, $\text{COD}_{\text{olef.}}$), 88.3 (s, CH, $\text{COD}_{\text{olef.}}$), 122.4 (s, CH, CHTO), 135.4 (s, C_q), 136.3 (s, CH, CHTO), 185.7 (s, C_q , CO), 189.1 (s, C_q , NCN) ppm.

MS (MALDI-TOF) m/z (%): 511.1 [M+H]⁺, 174.9 [M-Ir(cod)Cl]⁺.

HR MS (ESI [+], MeCN) ber. für C₂₀H₂₅IrN₃O: 516.627, gef.: 516.1624 ([M-Cl+MeCN]⁺).

7.4.9 Synthese von $[(C.5)Ir(\eta^4\text{-cod})Cl]$ (4.24^H)

Chloro(η^4 -cycloocta-1,5-dien)(6-hydroxy-1,3-dimethyl-cyclohepta[d]imidazolium-2-yliden)iridium(I) triflat



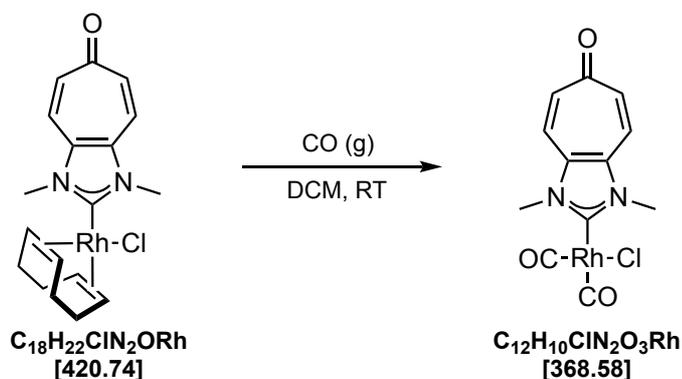
In einem NMR-Rohr wurden 20 mg (0,039 mmol) Chloro(η^4 -cycloocta-1,5-dien)(1,3-dimethyl-cycloheptaimidazol-6-on-2-yliden)iridium(I) im 0.5 ml deuterio-Methylenchlorid vorgelegt. Dazu werden 5.9 μ l (0.039 mmol, 5.9 mg, 1 eq.) Trifluormethansulfonsäure gegeben. Die zunächst gelbe Reaktionsmischung färbte sich nach Zugabe der Säure innerhalb von 5 Minuten tiefrot. NMR-Spektroskopie bestätigte einen quantitativen Umsatz.

Nicht isoliert.

¹H-NMR (500 MHz, CD₂Cl₂): δ : δ 1.72 - 1.81 (m, 2H, COD_{aliph.}), 1.86 - 1.95 (m, 2H, COD_{aliph.}), 2.27 - 2.35 (m, 4H, COD_{aliph.}), 2.99 - 3.04 (m, 2H, COD_{olef.}), 4.31 (s, 3H, N-Me), 4.74 - 4.83 (m, 2H, COD_{olef.}) 7.39 (d, ³J_{H-H} = 11.9 Hz, 2H), 7.83 (d, ³J_{H-H} = 11.9 Hz, 2H) ppm.

7.4.10 Synthese von [(C.3)Rh(CO)₂Cl] (4.26)

Chloro(dicarbonyl)(1,3-dimethyl-cycloheptaimidazol-6-on-2-yliden)-rhodium(I)



In einem 50 ml Schlenkrohr wurden 100 mg (0.24 mmol) Chloro(η^4 -cycloocta-1,5-dien)(1,3-dimethyl-cycloheptaimidazol-6-on-2-yliden)rhodium(I) in 5 ml Dichlormethan vorgelegt. Durch die gelbe Lösung wurde für einen Zeitraum von 5 Minuten Kohlenmonoxid geleitet, wobei die Farbe der Lösung nach braun/orange umschlug. Das Lösungsmittel wurde anschließend entfernt und der Feststoff im Hochvakuum getrocknet.

Brauner Feststoff (quantitativ).

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ 4.16 (s, 3H, N-Me), 7.00 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 12.2$ Hz, 2H, CHTO), 7.40 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 12.2$ Hz, 2H, CHTO) ppm.

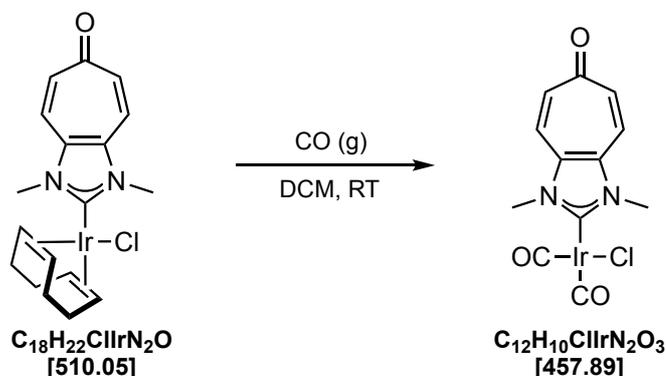
¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃): δ 36.6 (s, CH₃, N-Me), 122.4 (s, CH, CHTO), 135.1 (s, C_q), 136.9 (s, CH, CHTO), 182.0 (d, $^1J_{\text{C-Rh}} = 71.6$ Hz, C_q, CO), 184.8 (d, $^1J_{\text{C-Rh}} = 54.4$ Hz, C_q, CO), 185.8 (s, C_q, C=O_{CHTO}) ppm.

IR (CH₂Cl₂, [cm⁻¹]): $\tilde{\nu}$ 2088 (ν CO), 2008 (ν CO), 1565 (m,b), 1627 (m,b), 1713 (m,b) (ν CO_{CHTO}).

TEP [cm⁻¹]: 2059.

7.4.11 Synthese von $[(C.3)Ir(CO)_2Cl]$ (4.27)

Chloro(dicarbonyl)(1,3-dimethyl-cycloheptaimidazol-6-on-2-yliden)-iridium(I)



In einem 50 ml Schlenkrohr wurden 100 mg (0.196 mmol) Chloro(η^4 -cycloocta-1,5-dien)(1,3-dimethyl-cycloheptaimidazol-6-on-2-yliden)iridium(I) in 5 ml Dichlormethan vorgelegt. Durch die rot-braune Lösung wurde für einen Zeitraum von 5 Minuten Kohlenmonoxid geleitet, wobei die Farbe der Lösung nach gelb/braun umschlug. Das Lösungsmittel wurde anschließend entfernt und der Feststoff im Hochvakuum getrocknet.

Brauner Feststoff (quantitativ).

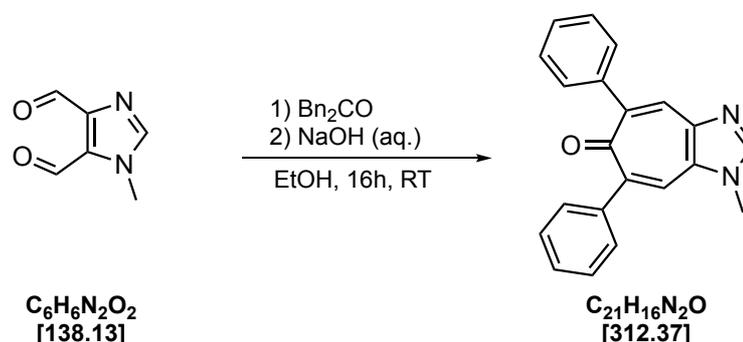
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ 4.16 (s, 3H, N-Me), 7.00 - 7.44 (m, 2H, CHTO), 7.36 - 7.44 (m, 2H, CHTO) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CDCl_3): δ 36.5 (s, CH_3 , N-Me), 122.3 (s, CH, CHTO), 134.9 (s, C_q), 137.3 (s, CH, CHTO), 180.5 (s, C_q , CO), 180.7 (s, C_q , CO), 185.8 (s, C_q , $\text{C}=\text{O}_{\text{CHTO}}$) ppm.

IR (CH_2Cl_2 , $[\text{cm}^{-1}]$): $\tilde{\nu}$ 2074 (ν CO), 1991 (ν CO), 1628 (m,s), 1566 (m,s) (ν CO_{CHTO}).

TEP $[\text{cm}^{-1}]$: 2059.

7.4.12 Synthese von 1-Methyl-5,7-diphenylcycloheptaimidazol-6-on (4.19)



In einem 50 ml Schlenkrohr wurden 2 ml einer 10 %igen wässrigen NaOH-Lösung vorgelegt. Zu dieser Lösung wurde sehr langsam eine Mischung aus 250 mg (1.81 mmol) 1-Methyl-1*H*-imidazol-4,5-dicarbaldehyd und 419 mg (1.99 mmol, 1.1 eq.) Dibenzylketon in 10.5 ml EtOH zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde für einen Zeitraum von 20 Stunden bei RT gerührt. Der Ansatz wurde mit 30 ml DCM verdünnt und mit 50 ml Wasser und 10 ml einer ges. Ammoniumchloridlösung versetzt. Die wässrige Phase wurde dreimal mit je 50 ml DCM extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereinigt, über Natriumsulfat getrocknet und anschließend am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit. Der entstandene Feststoff wurde anschließend im Hochvakuum getrocknet.

Gelber Feststoff (560 mg, 1.82 mmol, 99 %), Smp.: 158 °C.

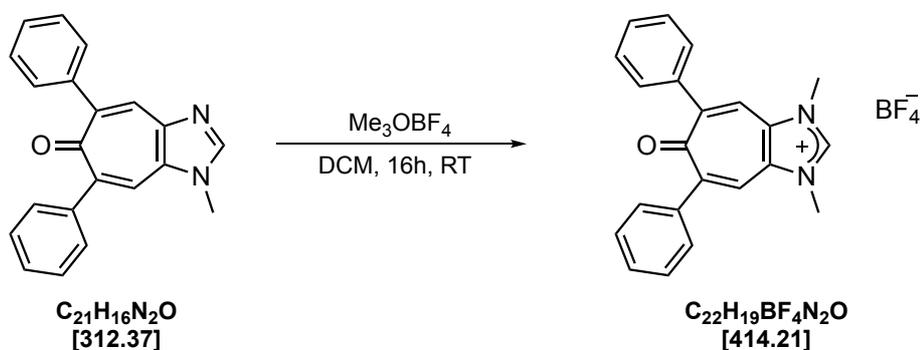
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): δ 3.85 (s, 3H, N-Me), 7.29 - 7.45 (m, 6H, Ph), 7.50 - 7.56 (m, 5H, Ph / CHTO), 7.77 (s, 1H, NCHN), 7.89 (s, 1H, CHTO) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CDCl_3 , 75 MHz): δ 32.1 (s, CH_3 , N-Me), 121.7 (s, CH, CHTO), 127.7 (s, CH, Ph), 128.0 (s, CH, Ph), 128.1 (s, CH, Ph), 128.2 (s, CH, Ph), 129.5 (s, CH, Ph), 129.6 (s, CH, Ph), 132.6 (s, C_q), 133.1 (s, CH, CHTO), 141.4 (s, C_q), 141.6 (s, C_q), 141.9 (s, CH, NCHN), 143.5 (s, C_q), 145.6 (s, C_q), 148.8 (s, C_q), 185.2 (s, C_q , C=O) ppm.

EI MS (70 eV, m/z (%)): 313 (12), 312 (M^+ , 58), 311 ($[\text{M}-\text{H}]^+$, 100), 284 (31), 283 (28), 269 (11).

Analyse (CHNS) ber. für $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}$ (312.37): [%] C 80.75, H 5.16, N 8.97, gef.: C 79.84, H 5.12, N 8.40.

7.4.13 Synthese von 1,3-Dimethyl-6-oxo-5,7-diphenyl-3,6-dihydrocyclohepta[d]imidazolium-tetrafluoroborat (C.4^H)



In einem 50 ml Schlenkcolben wurden 200 mg (0.64 mmol) 1-Methyl-5,7-diphenylcycloheptimidazol-6-on in 15 ml trockenem DCM vorgelegt. Zu dieser Lösung wurden 114 mg (0.77 mmol, 1.2 eq.) Trimethyloxoniumtetrafluoroborat gegeben. Nach 2 Stunden Rühren bei Raumtemperatur begann sich ein farbloser Feststoff zu bilden. Es wurde für 16 h bei RT gerührt. Zu der gebildeten Suspension wurden 20 ml Et₂O gegeben und für weitere 20 min gerührt. Der Feststoff wurde abfiltriert, dreimal mit je 10 ml Et₂O gewaschen und anschließend im Hochvakuum getrocknet.

Farbloser Feststoff (231 mg, 0.56 mmol, 87 %).

¹H-NMR (CD₃CN, 300 MHz): δ 4.01 (d, ⁴J_{H-H} = 0.6 Hz, 6H, N-Me), 7.41 - 7.51 (m, 6H, Ph), 7.61 - 7.67 (m, 4H, Ph), 7.69 (s, 2H, CHTO), 8.71 - 8.74 (m, 1H, NCHN) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (CD₃CN, 75 MHz): δ 35.2 (s, CH₃, N-Me), 119.4 (s, CH, CHTO), 129.6 (s, CH, Ph), 130.0 (s, CH, Ph), 130.1 (s, CH, Ph), 132.4 (s, C_q), 139.5 (s, C_q), 140.2 (s, CH, NCHN), 147.5 (s, C_q), 189.9 (s, C_q, C=O) ppm.

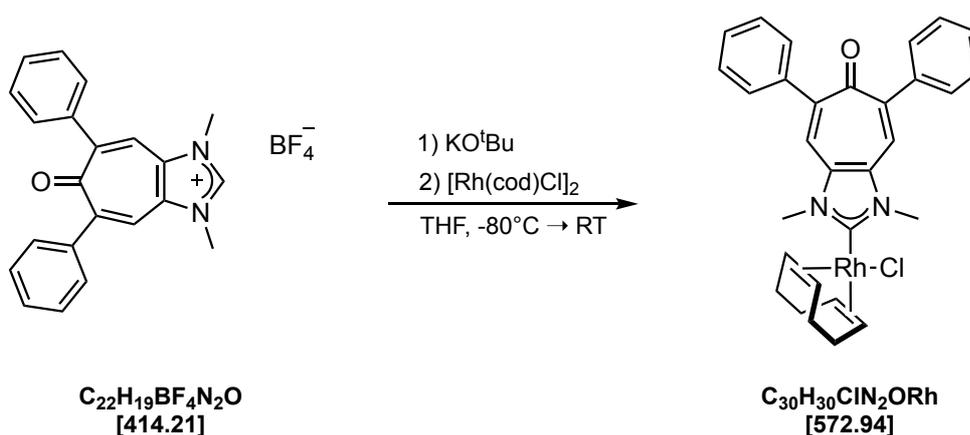
¹⁹F-NMR (CD₃CN, 282 MHz): δ -151.7 (s, BF₄⁻) ppm.

HR MS (ESI [+], CH₃CN) ber. für C₂₂H₁₉N₂O⁺: 327.1497, gef.: 327.1492.

Analyse (CHNS) ber. für C₂₂H₁₉BF₄N₂O (414.21): [%] C 63.79, H 4.62, N 6.76, gef.: C 63.40, H 4.62, N 6.47.

7.4.14 Synthese von $[(C.4)Rh(\eta^4-cod)Cl]$ (4.25)

Chloro(η^4 -cycloocta-1,5-dien)(1,3-dimethyl-5,7-diphenyl-cycloheptaimidazol-6-on-2-yliden)rhodium(I)



In einem 50 ml Schlenkkolben wurden 100 mg (0.24 mmol) 1,3-Dimethyl-6-oxo-5,7-diphenyl-3,6-dihydrocyclohepta[d]imidazolium tetrafluoroborat zusammen mit 60 mg (0.12 mmol, 0.5 eq.) Chloro-(1,5-cyclooctadien)-rhodium(I)-dimer und 30 mg (0.27 mmol, 1.1 eq.) Kalium-*tert*-butanolat vorgelegt. Bei $-80^\circ C$ wurden langsam 15 ml trockenes THF zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde über einen Zeitraum von ca. 6 Stunden auf Raumtemperatur erwärmt und anschließend bei dieser Temperatur über Nacht gerührt. Die zunächst klare gelbe Lösung verfärbte sich im Reaktionsverlauf dunkel orange und später wieder hellgelb. Das Lösungsmittel wurde entfernt, der hellgelbe Rückstand in 15 ml Et_2O aufgenommen und filtriert. Der Feststoff wurde mit weiteren 15 ml Et_2O und 15 ml *n*-Hexan gewaschen und anschließend mit 20 ml DCM von der Filterfritte gelöst. Das Lösungsmittel wurde entfernt und der Feststoff im Hochvakuum getrocknet.

Hellgelber Feststoff (98 mg, 0.17 mmol, 71 %).

1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ 1.97 - 2.09 (m, 4H, $COD_{aliph.}$), 2.40 - 2.52 (m, 4H, $COD_{aliph.}$), 3.33 - 3.40 (m, 2H, $COD_{olef.}$), 4.37 (s, 6H, N-Me), 5.13 - 5.23 (m, 2H, $COD_{olef.}$), 7.34 - 7.54 (m, 12H, Ph, H4/8) ppm.

7. Experimenteller Teil

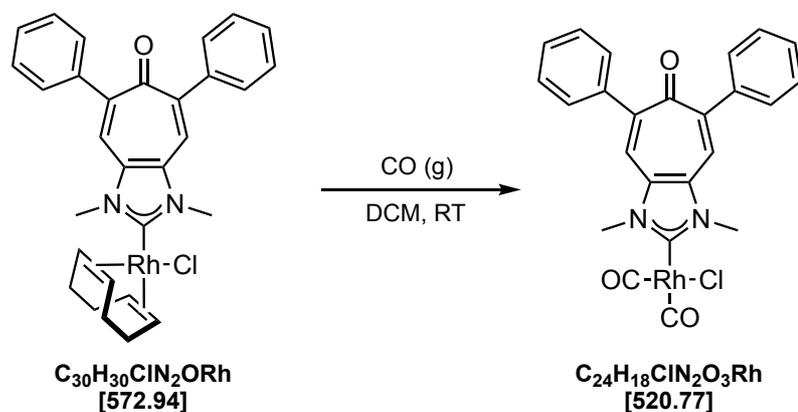
$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ 29.0 (s, CH_2 , $\text{COD}_{\text{aliph.}}$), 33.1 (s, CH_2 , $\text{COD}_{\text{aliph.}}$), 35.9 (s, CH_3 , N-Me), 68.9 (d, $^1J_{\text{C-Rh}} = 14.3$ Hz, CH, $\text{COD}_{\text{olef.}}$), 100.9 (d, $^1J_{\text{C-Rh}} = 6.7$ Hz, CH, $\text{COD}_{\text{olef.}}$), 120.9 (s, CH, C4/C8), 128.4 (s, CH, Ph), 128.5 (s, CH, Ph), 129.5 (s, CH, Ph), 133.6 (s, C_q), 140.3 (s, C_q), 146.0 (s, C_q), 184.1 (s, C_q , C=O), 193.3 (d, $^1J_{\text{C-Rh}} = 51.6$ Hz, NCN) ppm.

MS (MALDI-TOF) m/z (%): 573.13 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 537.16 $[\text{M}-\text{Cl}]^+$.

Analyse (CHNS) ber. für $\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{ClN}_2\text{ORh}$ (572.94): [%] C 62.89, H 5.28, N 4.89, gef.: C 61.63, H 5.29, N 4.66.

7.4.15 Synthese von [(C.4)Rh(CO)₂Cl] (4.28)

Chloro(dicarbonyl)(1,3-dimethyl-5,7-diphenyl-cycloheptaimidazol-6-on-2-yliden)rhodium(I)



In einem 20 ml Schlenkrohr wurden 17 mg (0.03 mmol) Chloro(η^4 -cycloocta-1,5-dien)(1,3-dimethyl-5,7-diphenyl-cycloheptaimidazol-6-on-2-yliden)rhodium(I) in 4 ml trockenem DCM vorgelegt. Durch die gelbe Lösung wurde für einen Zeitraum von 5 Minuten Kohlenmonoxid geleitet, wobei die Farbe der Lösung sichtbar aufhellte. Das Lösungsmittel wurde anschließend unter vermindertem Druck entfernt und der Feststoff im Hochvakuum getrocknet.

Hellgelber Feststoff (quantitativ).

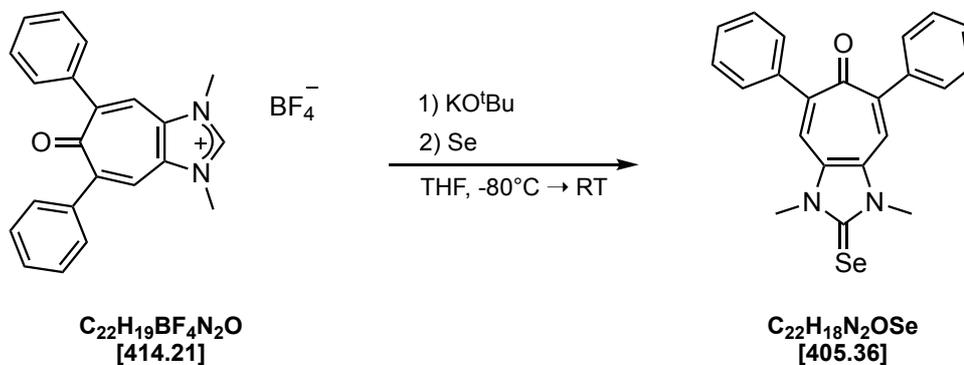
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 4.18 (s, 6H, N-Me), 7.38 - 7.45 (m, 6H, Ph/CHTO), 7.50 - 7.56 (m, 6H, Ph/CHTO) ppm.

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ 36.5 (s, CH₃, N-Me), 120.1 (s, CH, C4/C8), 128.5 (s, CH, Ph), 128.9 (s, CH, Ph), 129.4 (s, CH, Ph), 133.3 (s, C_q), 139.6 (s, C_q), 146.2 (s, C_q), 182.3 (d, ¹J_{C-Rh} = 73 Hz, Rh-CO), 182.7 (d, ¹J_{C-Rh} = 46 Hz, NCN), 185.0 (d, ¹J_{C-Rh} = 54 Hz, Rh-CO), 185.3 (s, C_q, C=O) ppm.

IR (CH₂Cl₂, [cm⁻¹]): $\tilde{\nu}$ 2087 (v CO), 2007 (v CO).

TEP [cm⁻¹]: 2058.

7.4.16 Synthese von 1,3-Dimethyl-5,7-diphenyl-2-selenoxo-2,3-dihydrocyclohepta[*d*]-imidazol-6(1H)-on (4.22)



In einem 100 ml Schlenkcolben wurden 103 mg (0.25 mmol) 1,3-Dimethyl-6-oxo-5,7-diphenyl-3,6-dihydrocyclohepta[*d*]imidazolium tetrafluoroborat zusammen mit 49 mg (0.625 mmol, 2.5 eq.) Selen und 31 mg (0.275 mmol, 1.1 eq.) Kalium-*tert*-butanolat vorgelegt. Bei -80°C wurden langsam 15 ml trockenes THF zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde über einen Zeitraum von 6 Stunden auf RT erwärmt und anschließend für 16 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Anschluss unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand in 20 ml DCM aufgenommen und über Celite filtriert. Das Lösungsmittel wurde entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt. Es wurde mit einer 24 g Reveleris-Silica Kartusche an einem Grace Reveleris Flash System (DCM / THF) chromatographiert. Das Lösungsmittel wurde entfernt und das Produkt im Hochvakuum getrocknet.

Gelber Feststoff (67 mg, 0.165 mmol, 66 %), TLC (DCM / THF 40:1 (SiO₂), R_f = 0.61), **Smp.:** 299 °C.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 3.98 (s, 6H, N-Me), 7.34 - 7.44 (m, 6H, Ph/CHTO), 7.49 - 7.56 (m, 6H, Ph/CHTO) ppm.

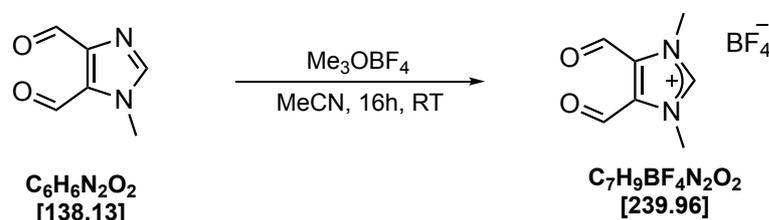
¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 34.3 (s, CH₃, N-Me), 120.6 (s, CH, CHTO), 128.4 (s, CH, Ph), 128.6 (s, CH, Ph), 129.4 (s, CH, Ph), 131.9 (s, C_q), 140.2 (s, C_q), 146.6 (s, C_q), 164.5 (s, C_q, C=Se), 183.9 (s, C_q, C=O) ppm.

$^{77}\text{Se-NMR}$ (CDCl_3 , 115 MHz, $0.25 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ KSeCN in D_2O): δ 95.9 (s, $\text{Se}=\text{C}$) ppm.

HR MS (ESI [+], CH_3CN) ber. für $\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{OSe}$: 407.0663, gef.: 407.0660 ($[\text{M}+\text{H}]^+$).

Analyse (CHNS) ber. für $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{OSe}$ (405.36): [%] C 65.19, H 4.48, N 6.91, gef.: C 65.42, H 4.43, N 6.62.

Röntgenstrukturanalyse: siehe 7.5.8 (S. 327).

7.4.17 Synthese von 1,3-Dimethyl-4,5-diformylimidazolium tetrafluoroborat (C.8^Ha)

In einem 100 ml Schlenkcolben wurden 960 mg (6.95 mmol) 1-Methyl-1*H*-imidazol-4,5-dicarbaldehyd in 20 ml Acetonitril vorgelegt. Zu dieser Lösung wurden 1.24 g (8.34 mmol, 1.2 eq.) Trimethyloxoniumtetrafluoroborat gegeben und über einen Zeitraum von 16 h bei RT gerührt. Die gelbe Lösung wurde anschließend im Hochvakuum auf die Hälfte des ursprünglichen Volumens eingeeengt, bevor 30 ml Diethylether zugegeben wurden, um das Produkt auszufällen. Der Feststoff wurde absitzen gelassen und die überstehende Lösung abdekantiert. Der Feststoff wurde zuerst mit 10 ml Diethylether, dann zweimal mit je 15 ml Dichlormethan gewaschen und anschließend im Hochvakuum getrocknet. Analytisch reine Einkristalle konnten durch Überschichten einer konzentrierten Lösung in Acetonitril mit Diethylether und anschließender langsamer Diffusion erhalten werden.

Hellgelber Feststoff (1.59 g, 6.6 mmol, 95 %).

¹H-NMR (CD₃CN, 300 MHz): δ 4.07 (d, ⁴J_{H-H} = 0.6 Hz, N-Me), 8.72 (s, 1H, C2-H), 10.24 (d, ⁴J_{H-H} = 0.5 Hz, 2H, CHO) ppm.

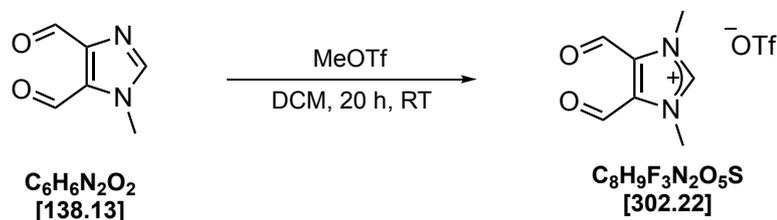
¹³C{¹H}-NMR (CD₃CN, 75 MHz): δ 37.6 (s, CH₃, N-Me), 134.0 (s, C_q), 143.0 (s, CH, NCHN), 181.4 (s, CH, CHO) ppm.

MS (ESI [+], CH₃CN) m/z [%]: 153.3 ([M]⁺, 100).

Analyse (CHNS) ber. für C₇H₉BF₄N₂O₂ (239.96): [%] C 35.04, H 3.78, N 11.67, gef.: C 35.04, H 3.86, N 11.78.

Röntgenstrukturanalyse: siehe 7.5.16 (S. 335).

7.4.18 Synthese von 1,3-Dimethyl-4,5-diformylimidazolium trifluormethansulfonat (C.8^{Hb})



In einem 100 ml Schlenkcolben wurden 500 mg (3.62 mmol) 1-Methyl-1*H*-imidazol-4,5-dicarbaldehyd in 15 ml Dichlormethan vorgelegt. Zu dieser Lösung wurden 437 μl (3.98 mmol, 1.1 eq.) Methyltriflat gegeben und über einen Zeitraum von 20 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Hochvakuum entfernt. Das Produkt wurde zur Reinigung in 5 ml Acetonitril gelöst und durch Zugabe von 20 ml Diethylether unter starkem Rühren ausgefällt. Das Lösungsmittel wurde abdekantiert und das Produkt im Hochvakuum getrocknet.

Gelbes Öl (0.65 g, 2.15 mmol, 59 %).

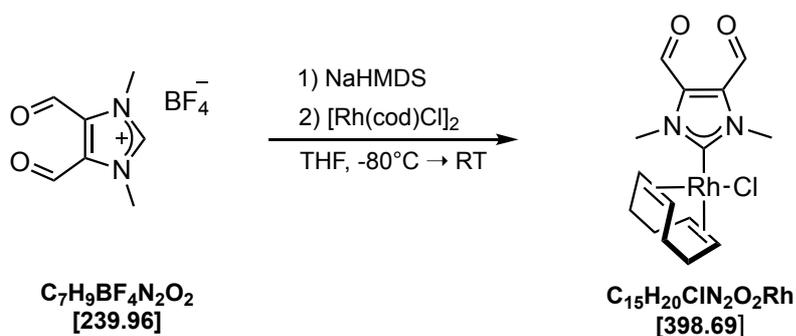
¹H-NMR (CD₃CN, 300 MHz): δ 4.08 (s, 3H, N-Me), 8.86 (s, 1H, C2-H), 10.25 (s, 2H, CHO) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (CD₃CN, 75 MHz): δ 37.6 (s, CH₃, N-Me), 121.8 (q, C_q, ¹J_{C-F} = 320 Hz, Triflat), 134.0 (s, C_q), 143.1 (s, CH, NCHN), 181.4 (s, CH, CHO) ppm.

¹⁹F-NMR (CD₃CN, 282 MHz): δ -79.4 (s, Triflat) ppm.

7.4.19 Synthese von $[(C.8)Rh(\eta^4-cod)Cl]$ (4.46)[Chloro(η^4 -cycloocta-1,5-dien)(1,3-dimethyl-4,5-diformylimidazol-2-yliden)-rhodium(I)]

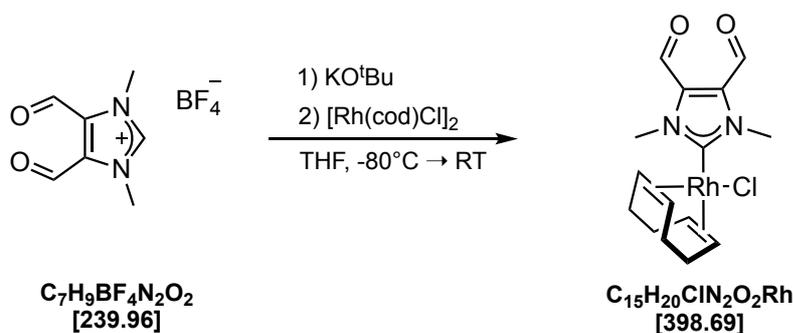
Methode A:



In einem 100 ml Schlenkcolben wurden 200 mg (0.83 mmol) 1,3-Dimethyl-4,5-diformylimidazolium tetrafluoroborat und 205 mg (0.4 mmol, 0.5 eq.) Chloro-(1,5-cyclooctadien)-rhodium(I)-dimer in 20 ml trockenem THF vorgelegt. Die gelbe Lösung wurde auf $-80\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt und 460 μl (0.913 mmol, 1.1 eq.) 2M NaHMDS-Lösung langsam zugegeben. Die gelbe Lösung färbte sich zunehmend rotbraun. Es wurde eine Stunde bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt, anschließend über einen Zeitraum von 6 h auf Raumtemperatur erwärmt und über Nacht bei dieser Temperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Hochvakuum entfernt. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgte mittels Flash-Chromatographie (DCM / THF) an Kieselgel als stationärer Phase.

Oranger Feststoff (276 mg, 0.692 mmol, 83 %).

Methode B



In einen 100 ml Schlenkkolben wurden 200 mg (0.83 mmol) 1,3-Dimethyl-4,5-diformylimidazolium tetrafluoroborat, 205 mg (0.415 mmol, 0.5 eq.) Chloro-(1,5-cyclooctadien)-rhodium(I)-dimer und 103 mg (0.913 mmol, 1.1 eq.) Kalium-*tert*-butanolat vorgelegt. Bei -80 °C wurden langsam 20 ml kaltes THF zugegeben. Es wurde über einen Zeitraum von ca. 6 h auf RT erwärmt und anschließend über Nacht bei dieser Temperatur gerührt. Die zunächst gelbe Lösung färbte sich rotbraun. Das Lösungsmittel wurde im Hochvakuum entfernt und der Feststoff zweimal mit je 10 ml *n*-Hexan gewaschen. Der Rückstand wurde in 10 ml DCM gelöst und über Kieselgur filtriert. Das Filtrat wurde im Anschluss unter starkem Rühren mit 35 ml *n*-Hexan versetzt, um das Produkt auszufällen. Die überstehende Lösung wurde abdekantiert und der Feststoff im Hochvakuum getrocknet.

Oranger Feststoff (268 mg, 0.672 mmol, 81 %).

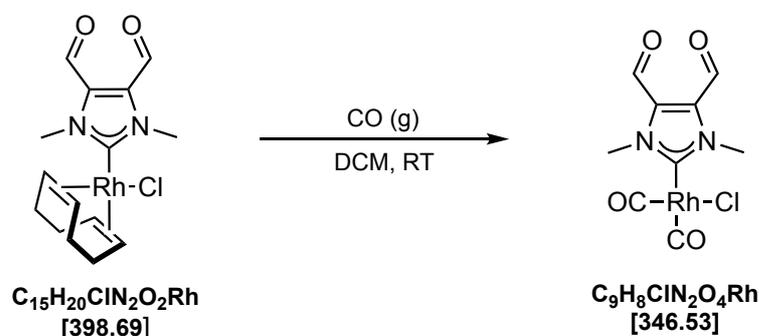
¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ 1.97 - 2.05 (m, 4H, COD_{aliph.}), 2.38 - 2.48 (m, 4H, COD_{aliph.}), 3.27 - 3.34 (m, 2H, COD_{olef.}), 4.47 (s, 6H, N-Me), 5.13 - 5.18 (m, 2H, COD_{olef.}), 10.15 (s, 2H, CHO) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃, 75 MHz): δ 28.9 (s, CH₂, COD_{aliph.}), 32.9 (s, CH₂, COD_{aliph.}), 38.6 (s, CH₃, N-Me), 69.1 (d, ¹J_{C-Rh} = 14 Hz, CH, COD_{olef.}), 101.4 (d, ¹J_{C-Rh} = 7 Hz, CH, COD_{olef.}), 135.4 (s, C_q), 178.1 (s, CH, CHO), 197.4 (d, ¹J_{C-Rh} = 52 Hz, NCN) ppm.

HR MS (ESI [+], Aceton) ber. für C₁₅H₂₀N₂O₂Rh: 363.0580, gef. 363.0575 ([M-Cl]⁺).

7.4.20 Synthese von [(C.8)Rh(CO)₂Cl] (4.48)

Chloro(dicarbonyl)(1,3-dimethyl-4,5-diformylimidazol-2-yliden)-rhodium(I)



In einem 25 ml Schlenkrohr wurden 15 mg (0.038 mmol) Chloro(η^4 -cycloocta-1,5-dien)(1,3-dimethyl-4,5-diformylimidazol-2-yliden)-rhodium(I) in 5 ml Methylenchlorid vorgelegt. Es wurde über einen Zeitraum von 5 Minuten Kohlenmonoxid durch die Lösung geleitet. Dabei verfärbte sich die zunächst orange Lösung nach bräunlich-gelb. Das Lösungsmittel wurde im Hochvakuum entfernt.

Brauner Feststoff (quantitativ).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): δ 4.28 (s, 6H, N-Me), 10.28 (s, 2H, CHO) ppm.

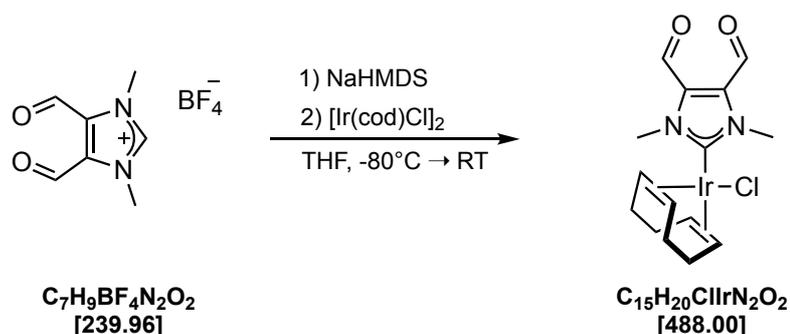
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 75 MHz): δ 39.1 (s, CH_3 , N-Me), 135.1 (s, C_q), 178.3 (s, CH, CHO), 181.7 (d, $^1J_{\text{C-Rh}} = 73$ Hz, C_q, CO), 184.6 (d, $^1J_{\text{C-Rh}} = 55$ Hz, C_q, CO), 187.2 (d, $^1J_{\text{C-Rh}} = 45$ Hz, C_q, $\underline{\text{NCN}}$) ppm.

IR (CH_2Cl_2 , $[\text{cm}^{-1}]$): $\tilde{\nu}$ 2089 (ν CO), 2008 (ν CO).

TEP $[\text{cm}^{-1}]$: 2059.

7.4.21 Synthese von $[(C.8)Ir(\eta^4\text{-cod})Cl]$ (4.47)[Chloro(η^4 -cycloocta-1,5-dien)(1,3-dimethyl-4,5-diformylimidazol-2-yliden)-iridium(I)]

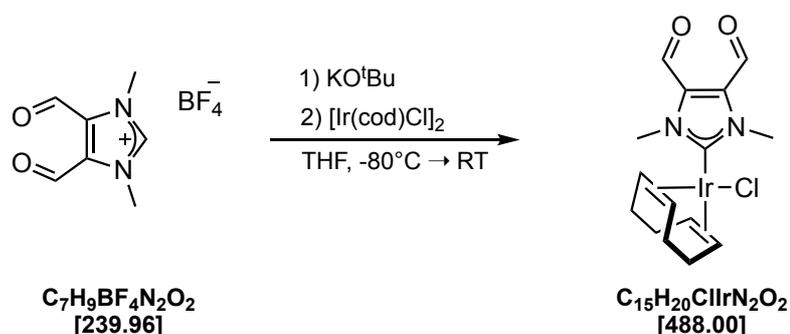
Methode A:



In einem 100 ml Schlenkcolben wurden 200 mg (0.83 mmol) 1,3-Dimethyl-4,5-diformylimidazolium tetrafluoroborat und 280 mg (0.41 mmol, 0.5 eq.) Chloro-(1,5-cyclooctadien)-iridium(I)-dimer in 20 ml trockenem THF vorgelegt. Die orange Lösung wurde auf $-80\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt und es wurden langsam 460 μl (0.913 mmol, 1.1 eq.) 2M NaHMDS-Lösung zugegeben. Die orange Lösung färbte sich zunehmend dunkelrotbraun. Es wurde eine Stunde bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt, anschließend über einen Zeitraum von 6 h auf Raumtemperatur erwärmt und über Nacht bei dieser Temperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Hochvakuum entfernt. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgte mittels Flash-Chromatographie (DCM / THF) an Kieselgel als stationärer Phase.

Oranger Feststoff (362 mg, 0.745 mmol, 90 %).

Methode B:



7. Experimenteller Teil

In einem 100 ml Schlenk Kolben wurden 200 mg (0.833 mmol) 1,3-Dimethyl-4,5-diformylimidazolium tetrafluoroborat, 206 mg (0.417 mmol, 0.5 eq.) Chloro-(1,5-cyclooctadien)-iridium(I)-dimer und 103 mg (0.916 mmol, 1.1 eq.) Kalium-*tert*-butanolat vorgelegt. Bei -80 °C wurden langsam 20 ml kaltes THF zugegeben. Es wurde über einen Zeitraum von ca. 6 h auf RT erwärmt und anschließend über Nacht bei dieser Temperatur gerührt. Die Lösung färbte sich orangerot. Das Lösungsmittel wurde im Hochvakuum entfernt und der Feststoff zweimal mit je 10 ml *n*-Hexan gewaschen. Der Rückstand wurde in 10 ml DCM gelöst und über Kieselgur filtriert. Anschließend wurde das Filtrat unter starkem Rühren mit 35 ml *n*-Hexan versetzt, um das Produkt auszufällen. Die überstehende Lösung wurde abdekantiert und der Feststoff im Hochvakuum getrocknet.

Oranger Feststoff (388 mg, 0.795 mmol, 95 %).

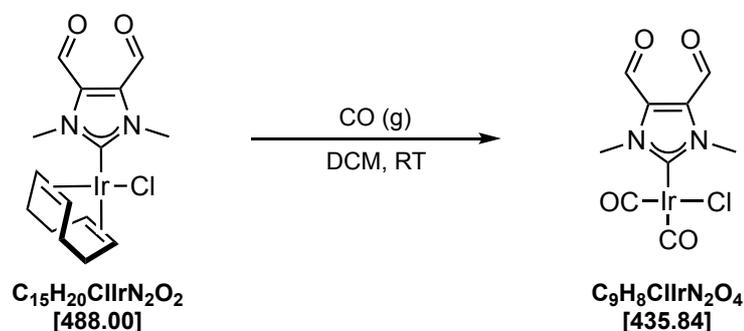
¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ 1.75 - 1.89 (m, 4H, COD_{aliph.}), 2.16 - 2.30 (m, 4H, COD_{aliph.}), 2.84 - 2.94 (m, 2H, COD_{olef.}), 4.32 (s, 6H, N-Me), 4.71 - 4.78 (m, 2H, COD_{olef.}), 10.17 (s, 2H, CHO) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃, 75 MHz): δ 29.4 (s, CH₂, COD_{aliph.}), 33.5 (s, CH₂, COD_{aliph.}), 38.3 (s, CH₃, N-Me), 52.8 (s, CH, COD_{olef.}), 88.6 (s, CH, COD_{olef.}), 135.3 (s, C_q), 178.3 (s, CH, CHO), 192.1 (s, C_q, NCN) ppm.

HR MS (ESI [+], MeCN) ber. für C₁₅H₂₀N₂O₂Ir: 453.1154, gef. 453.1150 ([M-Cl]⁺).

7.4.22 Synthese von [(C.8)Ir(CO)₂Cl] (4.49)

Chloro(dicarbonyl)(1,3-dimethyl-4,5-diformylimidazol-2-yliden)-iridium(I)



In einem 25 ml Schlenkrohr wurden 15 mg (0.031 mmol) Chloro(η^4 -cycloocta-1,5-dien)(1,3-dimethyl-4,5-diformylimidazol-2-yliden)-iridium(I) in 5 ml Methylenchlorid vorgelegt. Es wurde über einen Zeitraum von 5 Minuten Kohlenmonoxid durch die Lösung geleitet. Dabei verfärbte sich die zunächst orange Lösung gelb. Das Lösungsmittel wurde im Hochvakuum entfernt.

Brauner Feststoff (quantitativ).

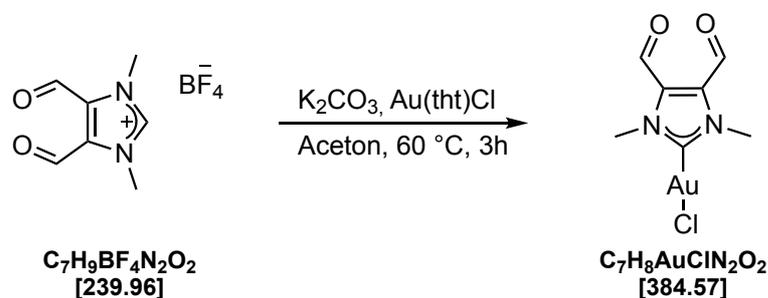
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): δ 4.27 (s, 6H, N-Me), 10.31 (s, 2H, CHO) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 75 MHz): δ 39.2 (s, CH_3 , N-Me), 134.9 (s, C_q), 167.2 (s, C_q , CO), 178.3 (s, CH, CHO), 180.3 (s, C_q , CO), 183.9 (s, C_q , $\text{N}\underline{\text{C}}\text{N}$) ppm.

IR (CH_2Cl_2 , [cm^{-1}]): $\tilde{\nu}$ 2075 (v CO), 1991 (v CO).

TEP [cm^{-1}]: 2059.

7.4.23 Synthese von [Chloro(1,3-dimethyl-4,5-diformylimidazol-2-yliden)gold(I)] (4.45)



In einem 10 ml Schlenkrohr wurden 100 mg (0.417 mmol) 1,3-Dimethyl-4,5-diformylimidazolium tetrafluoroborat, 134 mg (0.417 mmol, 1 eq.) [Au(tht)Cl] und 58 mg (0.417 mmol, 1 eq.) K_2CO_3 vorgelegt. Anschließend wurden 2 ml Aceton zugegeben und die Suspension für 3 Stunden auf 60 °C erhitzt. Das Lösungsmittel wurde anschließend im Hochvakuum entfernt. Der braune Rückstand wurde in 2 ml Dichlormethan aufgenommen, über Kieselgur filtriert und dreimal mit je 3 ml Dichlormethan nachgewaschen. Das gelbliche Filtrat wurde auf die Hälfte des ursprünglichen Volumens eingeeengt und das Produkt durch die Zugabe von 20 ml *n*-Hexan ausgefällt. Die überstehende Lösung wurde abdekantiert und das Produkt in Hochvakuum getrocknet.

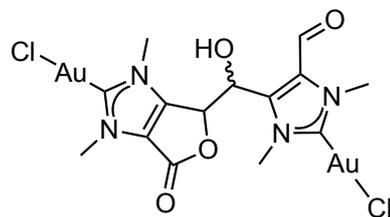
Farbloser Feststoff (61 mg, 0.159 mmol, 38 %).

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN , 300 MHz): δ 4.09 (s, 6H, N-Me), 10.22 (s, 2H, CHO) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CD_3CN , 75 MHz): δ 39.2 (s, CH_3 , N-Me), 135.0 (s, C_q), 181.6 (s, CH, CHO), 180.2 (s, C_q , $\text{N}\underline{\text{C}}\text{N}$) ppm.

MS (EI) m/z (%): 384 ($[\text{M}]^+$, 100), 356 ($[\text{M-CHO}]^+$, 45), 349 ($[\text{M-Cl}]^+$, 88), 321 ($[\text{M-Cl-CHO}]^+$, 84), 197 ($[\text{Au}]^+$, 14).

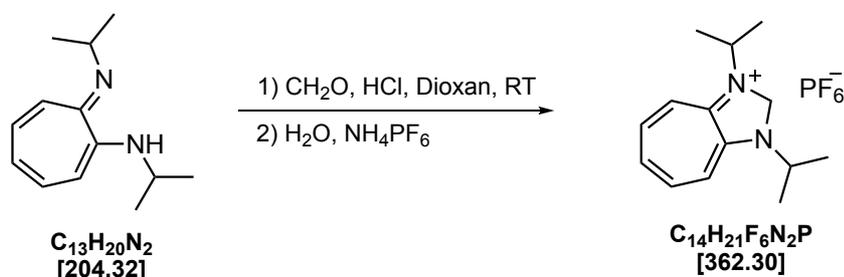
Analyse (CHNS) ber. für $\text{C}_7\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2\text{AuCl}$ (384.57): [%] C 21.86, H 2.10, N 7.28, gef.: C 21.84, H 2.34, N 7.01.

Spektroskopische Daten von **4.51**

¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 200 MHz): δ 3.86 (s, 3H, N-Me), 3.94 (s, 3H, N-Me), 3.98 (s, 3H, N-Me), 4.04 (s, 3H, N-Me), 5.46 (dd, ³*J*_{H-H} = 9.0 Hz, ³*J*_{H-H} = 4.8 Hz, 1H), 6.05 (d, ³*J*_{H-H} = 9.0 Hz, 1H, OH), 7.45 (s, ³*J*_{H-H} = 4.8 Hz, 1H), 10.08 (s, 1H, CHO) ppm.

Röntgenstrukturanalyse: siehe 7.5.17 (S. 336).

7.4.24 Synthese von 1,3-Diisopropyl-2,3-dihydrocycloheptaimidazolium hexafluorophosphat (4.7)



In einem 250 ml Schlenkkolben wurden 2.22 g (10.86 mmol) *N*-Isopropyl-7-(isopropylimino)-cyclohepta-1,3,5-trien-1-amin in 75 ml trockenem THF vorgelegt. Bei 0 °C wurden langsam 408 mg (13.57 mmol, 1.25 eq.) *p*-Formaldehyd in 4.1 ml (16.28 mmol, 1.5 eq.) 4N HCl in Dioxan zugetropft. Es wurde auf RT erwärmt und 16 Stunden nachgerührt. Die gelbe Lösung färbte sich mit der Zeit orange. Das Lösungsmittel wurde anschließend im HV entfernt. Das orange Rohprodukt wurde in wenig DCM gelöst und auf Kieselgur aufgezogen. Es wurde säulenchromatographisch an Aluminiumoxid gereinigt. Dabei wurde zunächst solange mit Methylenchlorid eluiert, bis keine gelbgefärbte Fraktion mehr gesammelt wurde. Das Produkt wurde anschließend mit Methanol von der Säule eluiert. Das Lösungsmittel wurde im HV entfernt. Das Produkt wurde in Wasser gelöst und mit 2.65 g (16.28 mmol, 1.5 eq.) Ammoniumhexafluorophosphat versetzt. Der ausfallende orange Feststoff wurde abfiltriert, mit etwas Wasser nachgewaschen und anschließend im HV getrocknet.

Oranger Feststoff (1.632 g, 6.46 mmol, 59 %).

¹H-NMR (CD₃CN, 500 MHz): δ 1.30 (d, ³J_{H-H} = 6.7 Hz, 12H, Me_{iPr}), 4.17 (sept, ³J_{H-H} = 6.7 Hz, 2H, CH_{iPr}), 5.83 (s, 2H, NCH₂N), 6.60 - 6.74 (m, 3H, Tropylium), 7.35 - 7.45 (m, 2H, Tropylium) ppm.

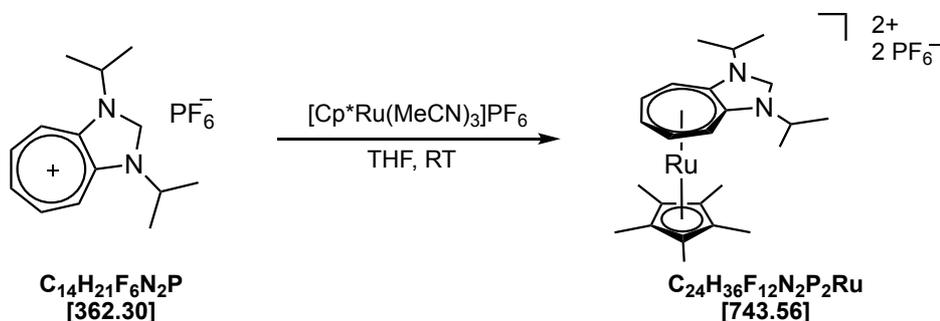
¹³C{¹H}-NMR (CD₃CN, 126 MHz): δ 19.1 (s, CH₃, Me_{iPr}), 48.5 (s, CH, CH_{iPr}), 69.1 (s, CH₂, NCH₂N), 113.7 (s, CH, Tropylium), 125.4 (s, CH, Tropylium), 144.8 (s, CH, Tropylium), 158.4 (s, C_q, Tropylium) ppm.

³¹P{¹H}-NMR (CD₃CN, 121 MHz): δ -141.7 (sept, ¹J_{P-F} = 705.5 Hz, PF₆) ppm.

HR MS (ESI [+], CH₃CN) ber. für C₁₄H₂₁N₂: 217.1705, gef.: 217.1703.

Analyse (CHNS) ber. für C₁₄H₂₁F₆N₂P (362.3): [%] C 46.41, H 5.84, N 7.73, gef.: C 46.30, H 6.00, N 7.50.

7.4.25 Synthese von $[(\eta^5\text{-Pentamethylcyclopentadienyl})(\eta^7\text{-1,3-diisopropyl-2,3-dihydro-cyclohepta-imidazolium})\text{ruthenium(II)}]\text{dihexafluorophosphat (4.7-RuCp}^*)$



In einem 100 ml Schlenkkolben wurden 100 mg (0.276 mmol), 1,3-Diisopropyl-2,3-dihydrocyclohepta-imidazolium hexafluorophosphat in 20 ml trockenem THF vorgelegt. Es wurden 139 mg (0.276 mmol, 1 eq.) Pentamethylcyclopentadienyltris(acetonitril)-ruthenium-(II) hexafluorophosphat zugegeben. Die zunächst orange Lösung verfärbte sich spontan gelb/braun. Die Reaktionsmischung wurde für 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Nach wenigen Minuten bildete sich ein brauner Feststoff. Die überstehende Lösung wurde abdekantiert und der Rückstand zweimal mit je 12 ml THF und anschließend zweimal mit je 10 ml *n*-Hexan gewaschen. Der Feststoff wurde im HV getrocknet.

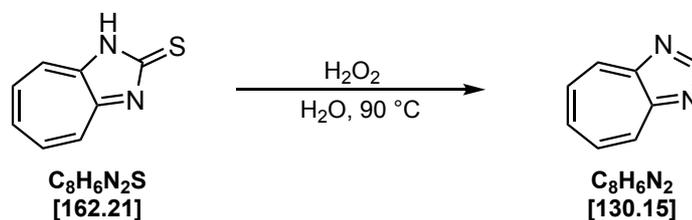
Brauner Feststoff (162 mg, 0.218 mmol, 79 %).

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3NO_2 , 500 MHz): δ 1.35 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 6.7$ Hz, 6H, Me_{iPr}), 1.50 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 6.7$ Hz, 6H, Me_{iPr}), 2.01 (s, 15H, Cp^*), 4.42 (sept, $^3J_{\text{H-H}} = 6.7$ Hz, 2H, CH_{iPr}), 5.98 - 6.03 (m, 2H, Tropylium), 6.43 - 6.50 (m, 3H, Tropylium), 6.59 (d, $^2J_{\text{H-H}} = 12.7$ Hz, NCH_2N), 6.88 (d, $^2J_{\text{H-H}} = 12.7$ Hz, NCH_2N) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CD_3NO_2 , 126 MHz): δ 5.1 (s, CH_3 , Cp^*), 14.1 (s, CH_3 , Me_{iPr}), 14.4 (s, CH_3 , Me_{iPr}), 45.0 (s, CH , CH_{iPr}), 61.7 (s, CH_2 , NCH_2N), 67.4 (s, CH , Tropylium), 90.0 (s, CH , Tropylium), 91.4 (s, CH , Tropylium), 97.5 (s, C_q , Cp^*), 136.5 (s, C_q) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CD_3NO_2 , 202 MHz): δ -144.0 (sept, $^1J_{\text{F-F}} = 708$ Hz, PF_6^-) ppm.

Analyse (CHNS) ber. für $\text{C}_{24}\text{H}_{36}\text{F}_{12}\text{N}_2\text{P}_2\text{Ru}$ (743.56): [%] C 38.77, H 4.88, N 3.77, gef.: C 38.74, H 4.83, N 3.77.

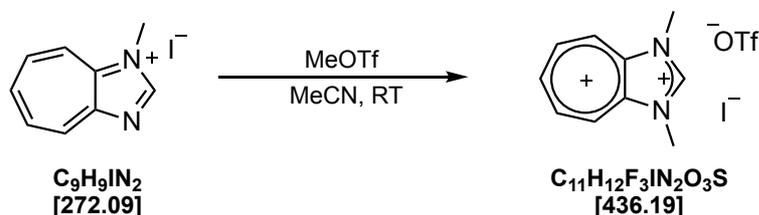
7.4.26 Synthese von Cyclohepta[d]imidazol (4.9)

In einem 100 ml Schlenkcolben wurden 2.62 g (16.14 mmol) Cyclohepta[d]imidazol-2-thion in 30 ml Wasser und 13 ml 30%ige (129 mmol, 8 eq.) Wasserstoffperoxidlösung vorgelegt. Die orange Suspension wurde für 30 min auf 90 °C erhitzt, wobei eine dunkel-orange Lösung entstand. Die Reaktionsmischung wurde im Eisbad abgekühlt. Es wurde mit NaHCO₃ neutral bis leicht basisch gestellt und anschließend dreimal mit je 100 ml Methylenchlorid extrahiert. Die stark gelbe Lösung wurde über Natriumsulfat getrocknet, vom Lösungsmittel befreit und anschließend im HV getrocknet.

Gelber Feststoff (1.27 g, 9.72 mmol, 60 %).

¹H-NMR (CDCl₃, 200 MHz): δ 8.08 - 8.21 (m, 3H), 8.87 - 8.99 (m, 2H), 9.10 (s, 1H, NCHN) ppm.

7.4.27 Synthese von 1,3-Dimethylcyclohepta[d]imidazol-1,3-dium iodid trifluor-methansulfonat (C.1^Ha)



In einem 100 ml Schlenkcolben wurden 1.00 g (3.68 mmol) 1-Methylcyclohepta[d]-imidazoliumiodid in 55 ml Acetonitril vorgelegt. Es wurden langsam 416 μl (604 mg, 3.68 mmol, 1 eq.) Methyltrifluormethansulfonat zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde für 2 Stunden bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der hellbraune Feststoff wurde in wenig MeCN gelöst und anschließend zunächst mit Diethylether und anschließend mit Dichlormethan ausgerührt. Die Lösung wurde vom Rückstand abdekantiert. Es wurde erneut in so wenig wie möglich MeCN gelöst und anschließend mit einem Überschuss Dichlormethan überschichtet. Die überstehende Lösung wurde nach 24 Stunden vom Feststoff abdekantiert, dieser erneut mit DCM gewaschen und anschließend im HV getrocknet.

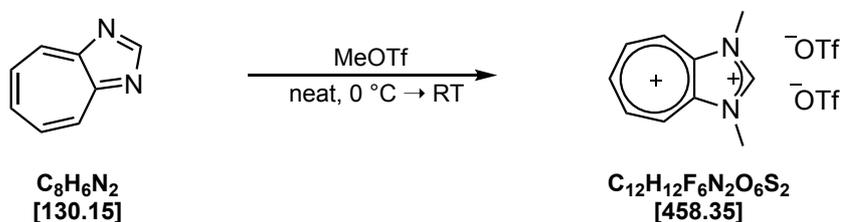
Gelb-brauner Feststoff (1.09 g, 2.50 mmol, 68 %).

¹H-NMR (CD₃CN, 300 MHz): δ 4.45 (d, ⁴J_{H-H} = 0.6 Hz, 6H, N-Me), 9.33 (td, ³J_{H-H} = 10.1 Hz, ⁴J_{H-H} = 1.2 Hz, 2H, C5H/C7H), 9.44 - 9.52 (m, 1H, C6H), 9.72 (dd, ³J_{H-H} = 10.4 Hz, ⁴J_{H-H} = 1.2 Hz, 2H, C4H/C8H), 10.19 (s, 1H, NCHN) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (CD₃CN, 75 MHz): δ 36.8 (s, CH₃, N-Me), 121.7 (q, ¹J_{C-F} = 320.3 Hz, C_q, ⁻OTf), 140.9 (s, CH), 147.3 (s, C_q), 147.8 (s, CH), 154.7 (s, CH, NCHN), 156.3 (s, CH) ppm.

Analyse (CHN) ber. für C₁₁H₁₂F₃IN₂O₃S (436.19): [%] C 30.29, H 2.77, N 6.42, gef.: C 30.58, H 2.77, N 6.26.

7.4.28 Synthese von 1,3-Dimethylcyclohepta[d]imidazol-1,3-dium bis(trifluormethansulfonat) (C.1^H)



In einem 10 ml Schlenkrohr wurden 49 mg (0.38 mmol) 1,3-Diazaazulen vorgelegt. Bei 0 °C wurden langsam 420 µl (3.80 mmol, 10 eq.) Methyltrifluormethansulfonat hinzugegeben. Die Suspension wurde für 20 min bei 0 °C gerührt, worauf das Eisbad entfernt wurde und die Reaktionsmischung auf RT erwärmt wurde. Es wurde weitere 2 Stunden bei RT gerührt. Im Anschluss wurden 7 ml Diethylether zugegeben, wobei ein hellgrauer Feststoff ausfiel. Die überstehende Lösung wurde abdekantiert, der Rückstand zweimal mit je 4 ml Diethylether gewaschen und anschließend im Hochvakuum getrocknet.

Hellgrauer Feststoff (135 mg, 0.294 mmol, 78 %).

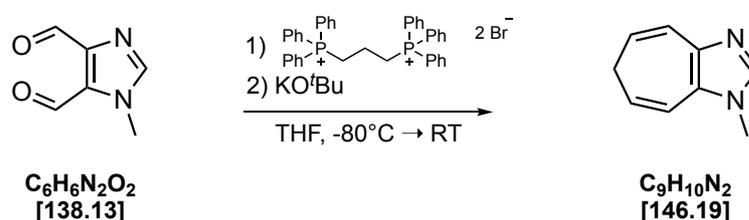
¹H-NMR (CD₃CN, 300 MHz): δ 4.45 (d, ⁴J_{H-H} = 0.6 Hz, 6H, N-Me), 9.33 (td, ³J_{H-H} = 10.1 Hz, ⁴J_{H-H} = 1.2 Hz, 2H, C5H/C7H), 9.44 - 9.52 (m, 1H, C6H), 9.72 (dd, ³J_{H-H} = 10.4 Hz, ⁴J_{H-H} = 1.2 Hz, 2H, C4H/C8H), 10.19 (s, 1H, NCHN) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (CD₃CN, 75 MHz): δ 36.8 (s, CH₃, N-Me), 121.7 (q, ¹J_{C-F} = 320.3 Hz, C_q, ⁻OTf), 140.9 (s, CH), 147.3 (s, C_q), 147.8 (s, CH), 154.7 (s, CH, NCHN), 156.3 (s, CH) ppm.

Analyse (CHN) ber. für C₁₂H₁₂F₆N₂O₆S₂ (458.35): [%] C 31.44, H 2.64, N 6.11, S 13.99 gef.: C 31.62, H 2.61, N 6.36, S 13.68.

Röntgenstrukturanalyse: siehe 7.5.3 (S. 322).

7.4.29 Synthese von 1-Methyl-1,6-dihydrocyclohepta[d]imidazol (4.11)



In einem 50 ml Schlenkkolben wurden 1.05 g (1.45 mmol) 1,3-Propandiylobis(triphenylphosphonium)dibromid in 20 ml trockenem THF vorgelegt. Bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ wurden langsam 325 mg (2.90 mmol, 2 eq.) Kalium-*tert*-butanolat in 10 ml THF zugetropft. Die Reaktionsmischung färbte sich während der Zugabe trüb orange. Es wurde 1 h bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt. Anschließend wurden 200 mg (1.45 mmol, 1 eq.) 1-Methyl-1*H*-imidazol-4,5-dicarbaldehyd in 6 ml THF zugegeben. Das Kältebad wurde entfernt und die Reaktionsmischung langsam auf RT erwärmt. Es wurde 5 h bei RT nachgerührt. Die entstandene Suspension wurde filtriert, das Filtrat vom Lösungsmittel befreit und im Hochvakuum getrocknet. Die Reinigung des gelben Rohproduktes erfolgte mittels Flash-Chromatographie (EtOAc) an Kieselgel als stationärer Phase.

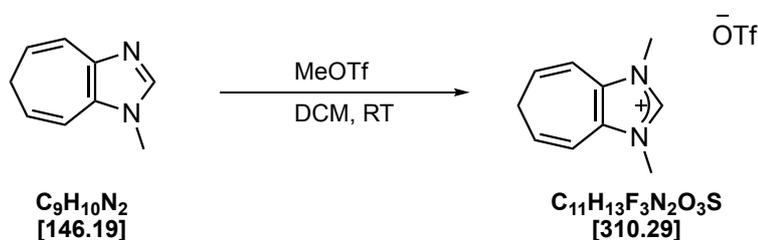
Hellgelber Feststoff (67 mg, 0.46 mmol, 32 %), TLC (EtOAc (SiO_2), $R_f = 0.15$), (THF (SiO_2), $R_f = 0.51$).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): δ 2.43 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 6.7\text{ Hz}$, 2H, CH_2), 3.61 (s, 3H, N-Me), 5.33 (dt, $^3J_{\text{H-H}} = 9.7\text{ Hz}$, $^3J_{\text{H-H}} = 6.7\text{ Hz}$, 1H, H5/7), 5.43 (dt, $^3J_{\text{H-H}} = 9.7\text{ Hz}$, $^3J_{\text{H-H}} = 6.7\text{ Hz}$, 1H, H5/7), 6.43 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 9.7\text{ Hz}$, 1H, H4/8), 6.74 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 9.7\text{ Hz}$, 1H, H4/8), 7.43 (s, 1H, NCHN) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CDCl_3 , 126 MHz): δ 27.2 (s, CH_2 , C6), 31.4 (s, CH_3 , N-Me), 115.9 (s, CH, C4/8), 116.9 (s, CH, C4/8), 119.0 (s, CH, C5/7), 124.6 (s, CH, C5/7), 131.3 (s, C_q), 137.7 (s, CH, NCHN), 141.9 (s, C_q) ppm.

HR MS (ESI [+], CH_3CN) ber. für $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{N}_2$: 147.0922, gef.: 147.0917 [$\text{M}+\text{H}$] $^+$.

7.4.30 Synthese von 1,3-Dimethyl-3,6-dihydrocyclohepta[*d*]imidazolium trifluoromethansulfonat (C.2^H)



In einem 25 ml Schlenkkolben wurden 57 mg (0.39 mmol) 1-Methyl-1,6-dihydrocyclohepta[*d*]imidazol in 5 ml Dichlormethan vorgelegt. Bei Raumtemperatur wurden unter Rühren 49 μl (0.43 mmol, 1.1 eq.) Methyltriflat zugetropft. Es wurde für 65 h bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Anschluss unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand in 1.5 ml Acetonitril gelöst und unter Rühren mit 7 ml Diethylether versetzt. Der ausgefallene Feststoff wurde abzentrifugiert und die überstehende Lösung abdekantiert. Der Feststoff wurde einmal mit 5 ml Diethylether gewaschen und anschließend im Hochvakuum getrocknet.

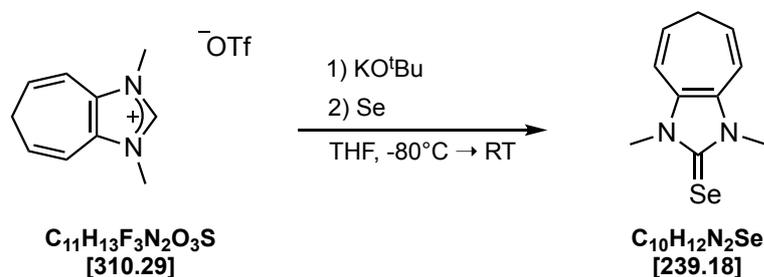
Farbloser Feststoff (77 mg, 0.25 mmol, 64 %).

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN , 300 MHz): δ 2.53 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$ Hz, 2H, CH_2), 3.82 (d, $^4J_{\text{H-H}} = 0.7$ Hz, 6H, N-Me), 5.80 (dt, $^3J_{\text{H-H}} = 9.7$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$ Hz, 2H, H5/H7), 6.69 (dt, $^3J_{\text{H-H}} = 9.7$ Hz, $^4J_{\text{H-H}} = 0.6$ Hz, 2H, H4/H8), 8.51 (s, 1H, NCHN) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CD_3CN , 75 MHz): δ 27.5 (s, CH_2 , C6), 34.5 (s, CH_3 , N-Me), 115.7 (s, CH, C4/C8), 126.4 (s, CH, C5/C7), 133.2 (s, C_q), 136.5 (s, CH, NCHN) ppm.

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CD_3CN , 282 MHz): δ -79.5 (s, $\bar{\text{O}}\text{Tf}$) ppm.

7.4.31 Synthese von 1,3-Dimethyl-3,6-dihydrocyclohepta[d]imidazol-2-selenon (4.12)



In einem 100 ml Schlenk Kolben wurden 169 mg (0.545 mmol) 1,3-Dimethyl-3,6-dihydrocyclohepta[d]imidazolium trifluoromethansulfonat zusammen mit 107 mg (1.36 mmol, 2.5 eq.) Selen und 67 mg (0.60 mmol, 1.1 eq.) Kalium-*tert*-butanolat vorgelegt. Bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurden langsam 20 ml trockenes THF zugegeben. Es wurde über einen Zeitraum von 6 h auf Raumtemperatur erwärmt und anschließend für 16 h bei dieser Temperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand in Dichlormethan aufgenommen und über Celite filtriert. Das hellgelbe Filtrat wurde vom Lösungsmittel befreit und der Feststoff im Hochvakuum getrocknet.

Hellgelber Feststoff (113 mg, 0.47 mmol, 87 %).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz): δ 2.40 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$ Hz, 2H, CH_2), 3.75 (s, 6H, N-Me), 5.41 (dt, $^3J_{\text{H-H}} = 9.6$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$ Hz, 2H, H5/H7), 6.45 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 9.6$ Hz, 2H, H4/H8) ppm.

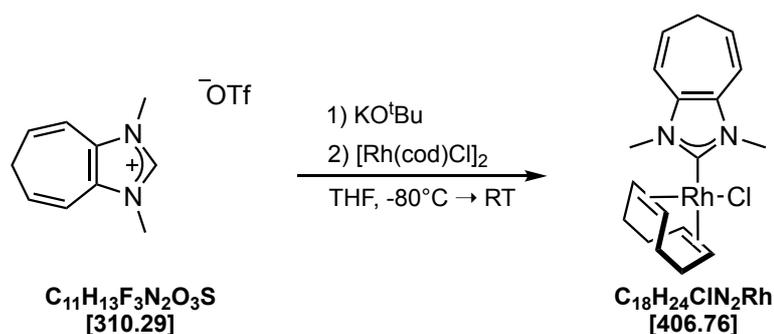
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CDCl_3 , 126 MHz): δ 27.7 (s, CH_2 , C6), 34.5 (s, CH_3 , N-Me), 115.8 (s, CH, C4/C8), 119.3 (s, CH, C5/C7), 131.3 (s, C_q), 158.0 (s, C_q , C=Se) ppm.

$^{77}\text{Se-NMR}$ (CDCl_3 , 115 MHz): δ 20.5 (s, Se=C) ppm.

Röntgenstrukturanalyse: siehe 7.5.4 (S.323).

7.4.32 Synthese von $[(C.2)Rh(\eta^4\text{-cod})Cl]$ (4.13)

Chloro(η^4 -cycloocta-1,5-dien)(1,3-dimethyl-3,6-dihydrocyclohepta[d]imidazol-2-yliden)-rhodium(I)



In einem 25 ml Schlenkkolben wurden 50 mg (0.16 mmol) 1,3-Dimethyl-3,6-dihydrocyclohepta[d]imidazolium trifluormethansulfonat zusammen mit 40 mg (0.08 mmol, 0.5 eq.) Chloro-(1,5-cyclooctadien)-rhodium(I)-dimer und 20 mg (0.18 mmol, 1.1 eq.) Kalium-*tert*-butanolat vorgelegt. Bei -80 °C wurden langsam 10 ml trockenes THF zugegeben. Es wurde über einen Zeitraum von 6 h auf Raumtemperatur erwärmt und anschließend für 16 h bei dieser Temperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, der gelbe Rückstand in Dichlormethan aufgenommen und über Celite filtriert. Das Filtrat wurde vom Lösungsmittel befreit und der Feststoff im Hochvakuum getrocknet.

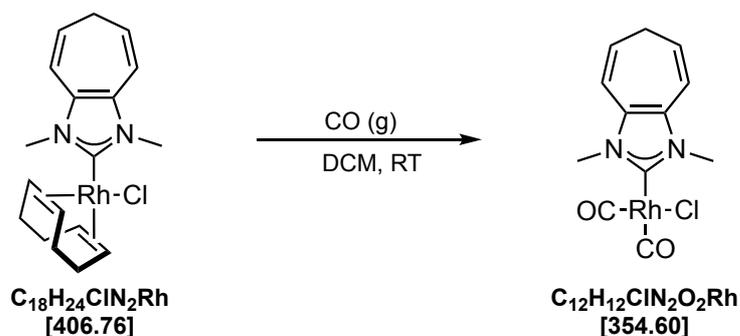
Gelber Feststoff (42 mg, 0.10 mmol, 64 %).

1H -NMR (CDCl₃, 500 MHz): δ 1.92 – 1.99 (m, 4H, COD_{aliph.}), 2.36 (t, $^3J_{H-H} = 6.9$ Hz, 1H, H6¹), 2.36 (t, $^3J_{H-H} = 6.9$ Hz, 1H, H6²), 2.38 – 2.47 (m, 4H, COD_{aliph.}), 3.29 – 3.35 (m, 2H, COD_{olef.}), 4.10 (s, 6H, N-Me), 5.02 – 5.08 (m, 2H, COD_{olef.}), 5.27 – 5.34 (m, 2H, H5/H7), 6.43 (d, $^3J_{H-H} = 9.6$ Hz, 2H, H4/H8) ppm.

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (CD₃CN, 126 MHz): δ 28.0 (s, CH₂, C6), 29.6 (s, CH₂, COD_{aliph.}), 33.7 (s, CH₂, COD_{aliph.}), 35.9 (s, CH₃, N-Me), 69.2 (d, $^1J_{C-Rh} = 14.3$ Hz, CH, COD_{olef.}), 99.0 (d, $^1J_{C-Rh} = 6.9$ Hz, CH, COD_{olef.}), 116.7 (s, CH, C4/C8), 118.8 (s, CH, C5/C7), 134.0 (s, C_q), 185.1 (d, $^1J_{C-Rh} = 51.1$ Hz, C_q, NCN) ppm.

7.4.33 Synthese von [(C.2)Rh(CO)₂Cl] (4.14)

Chloro(dicarbonyl)(1,3-dimethyl-3,6-dihydrocyclohepta[d]imidazol-2-yliden)-rhodium(I)



In einem 15 ml Schlenkrohr wurden 7 mg (0.017 mmol) Chloro(η^4 -cycloocta-1,5-dien)(1,3-dimethyl-3,6-dihydrocyclohepta[d]imidazol-2-yliden)-rhodium(I) in 2.5 ml trockenem DCM vorgelegt. Durch die gelbe Lösung wurde für einen Zeitraum von 5 Minuten Kohlenmonoxid geleitet, wobei die Farbe der Lösung merklich aufhellt. Das Lösungsmittel wurde anschließend unter vermindertem Druck entfernt und der Feststoff im Hochvakuum getrocknet.

Hellgelber Feststoff (quantitativ).

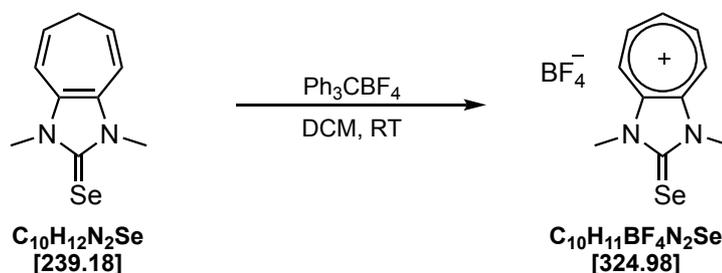
¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz): δ 2.35 - 2.38 (m, 2H, CH₂), 3.94 (s, 6H, N-Me), 5.47 (dt, ³J_{H-H} = 9.6 Hz, ³J_{H-H} = 7.0 Hz, 2H, H5/H7), 6.51 (d, ³J_{H-H} = 9.6 Hz, 2H, H4/H8) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃, 126 MHz): δ 27.3 (s, CH₂, C6), 36.0 (s, CH₃, N-Me), 115.7 (s, CH, C4/C8), 120.1 (s, CH; C5/C7), 133.4 (s, C_q), 182.7 (d, ¹J_{C-Rh} = 74.5 Hz, C_q, CO), 185.5 (d, ¹J_{C-Rh} = 53.8 Hz, C_q, CO) ppm.

IR (CH₂Cl₂, [cm⁻¹]): $\tilde{\nu}$ 2082 (ν CO), 2001 (ν CO).

TEP [cm⁻¹]: 2053.

7.4.34 Synthese von 1,3-Dimethyl-cyclohepta[*d*]imidazolium-2-selenon tetrafluoroborat (4.15)



In einem 10 ml Schlenkrohr wurden 30 mg (0.125 mmol) 1,3-Dimethyl-3,6-dihydrocyclohepta[*d*]imidazol-2-selenon in 2 ml trockenem Acetonitril vorgelegt. Zu der Lösung wurde langsam eine Lösung von 46 mg (0.138 mmol, 1.1 eq.) Triphenylcarbeniumtetrafluoroborat in 500 μl trockenem Acetonitril getropft. Die Reaktionsmischung wurde für 12 h auf 60 °C erwärmt. Nach Abkühlen auf RT wurde die tief rote Lösung auf die Hälfte des ursprünglichen Volumens eingengt und anschließend mit 5 ml trockenem Diethylether versetzt. Die überstehende Lösung wurde vom entstandenen Feststoff abdekantiert, zweimal mit je 4 ml Diethylether gewaschen und anschließend im Hochvakuum getrocknet.

Roter Feststoff (35 mg, 0.107 mmol, 85 %).

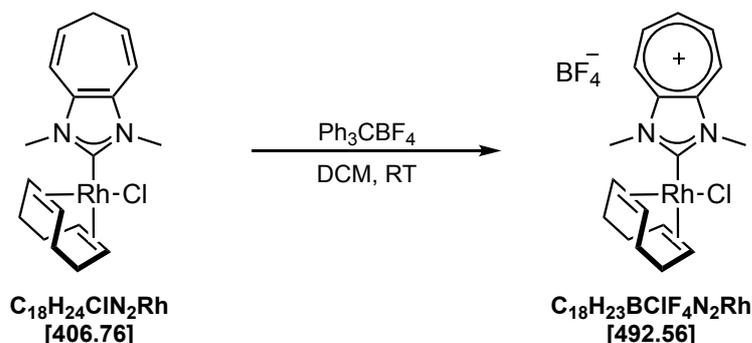
$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN , 500 MHz): δ 4.10 (s, 6H, N-Me), 8.43 - 8.48 (m, 1H, H6), 8.54 - 8.60 (m, 2H, H5/H7), 8.70 - 8.74 (m, 2H, H4/H8) ppm.

$^{77}\text{Se-NMR}$ (CD_3CN , 115 MHz): δ 472.5 (s, Se=C) ppm.

Röntgenstrukturanalyse: siehe 7.5.5 (S.324).

7.4.35 Synthese von [(C.1)Rh(η^4 -cod)Cl]BF₄ (4.16)

Chloro(η^4 -cycloocta-1,5-dien)(1,3-dimethyl-cyclohepta[*d*]imidazolium-2-yliden)-rhodium(I) tetrafluoroborat



In einem 10 ml Schlenkrohr wurden 15 mg (0.037 mmol) Chloro(η^4 -cycloocta-1,5-dien)(1,3-dimethyl-3,6-dihydrocyclohepta[*d*]imidazol-2-yliden)-rhodium(I) in 1 ml Methylenchlorid vorgelegt. Zu der gelben Lösung wurde langsam eine Lösung aus 13.4 mg (0.041 mmol, 1.1 eq.) Triphenylcarbeniumtetrafluoroborat in 200 μl trockenem Methylenchlorid getropft. Während der Zugabe färbte sich die Reaktionsmischung zunehmend rot, was auf die Bildung des Tropyliumions schließen ließ. Es wurde 30 min bei Raumtemperatur nachgerührt. Anschließend wurden 4 ml trockener Diethylether zugegeben, wobei ein oranger Feststoff ausfiel. Die überstehende Lösung wurde abdekantiert, der Feststoff zweimal mit je 2 ml Diethylether gewaschen und anschließend im Hochvakuum getrocknet.

Oranger Feststoff (16 mg, 0.032 mmol, 88 %).

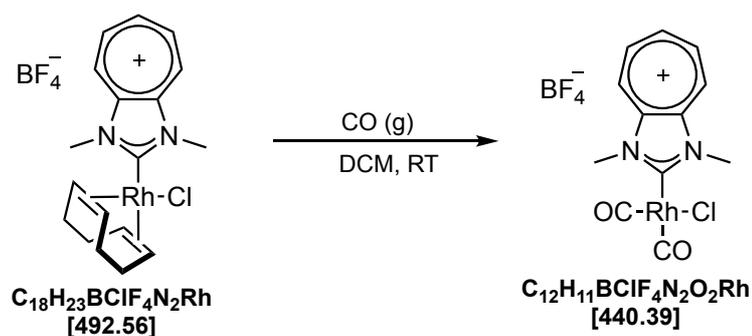
¹H-NMR (CD₃CN, 600 MHz): δ 2.14 – 2.22 (m, 4H, COD_{aliph.}), 2.47 – 2.61 (m, br, 4H, COD_{aliph.}), 3.61 – 3.72 (m, 2H, COD_{olef.}), 4.70 (s, 6H, N-Me), 5.24 – 5.30 (m, 2H, COD_{olef.}), 8.78 – 8.85 (m, 3H, H5/H6/H7), 8.92 – 8.97 (m, 2H, H4/H8) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (CD₃CN, 126 MHz): δ 29.4 (s, CH₂, COD_{aliph.}), 33.2 (s, CH₂, COD_{aliph.}), 38.1 (s, CH₃, N-Me), 73.4 (br, CH, COD_{olef.}), 106.2 (br, CH, COD_{olef.}), 131.2 (s, CH, C4/C8), 145.3 (s, CH, C5/C7), 147.5 (s, CH, C6), 149.6 (s, C_q) ppm.

Röntgenstrukturanalyse: siehe 7.5.6 (S.325).

7.4.36 Synthese von $[(C.1)Rh(CO)_2Cl]BF_4$ (4.17)

Chloro(dicarbonyl)(1,3-dimethyl-cyclohepta[d]imidazolium-2-yliden)-rhodium(I) tetrafluoroborat



In einem 15 ml Schlenkrohr wurden 10 mg (0.02 mmol) Chloro(η^4 -cycloocta-1,5-dien)(1,3-dimethyl-cyclohepta[d]imidazolium-2-yliden)-rhodium(I) tetrafluoroborat in 3 ml trockenem Dichlormethan vorgelegt. Durch die tief rote Lösung wurde für einen Zeitraum von 5 Minuten Kohlenmonoxid geleitet, wobei die Farbe der Lösung sofort nach gelb umschlug. Das Lösungsmittel wurde langsam unter CO Atmosphäre verdampfen gelassen.

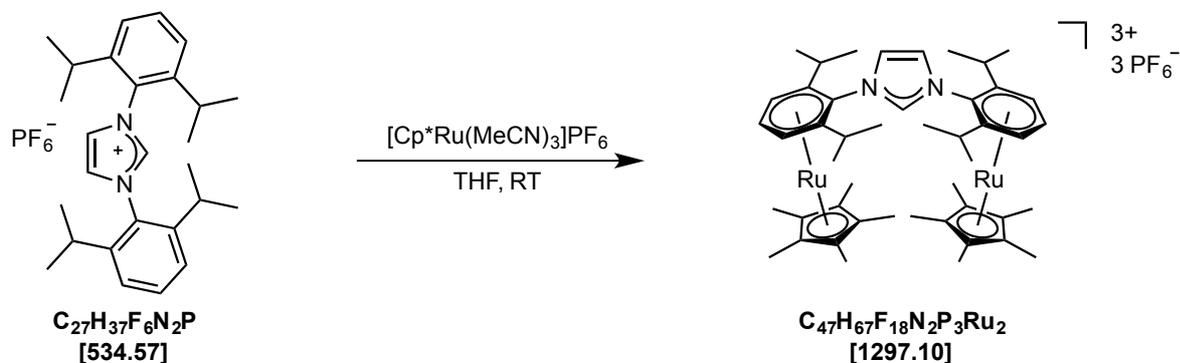
Hellgelber Feststoff (quantitativ).

1H -NMR (CD_2Cl_2 , 500 MHz): δ 4.67 (s, 6H, N-Me), 9.01 - 9.07 (m, 3H, H5/H6/H7), 9.17 - 9.22 (m, 2H, H4/H8) ppm.

IR (CH_2Cl_2 , $[cm^{-1}]$): $\tilde{\nu}$ 2100 (ν CO), 2025 (ν CO).

TEP $[cm^{-1}]$: 2070.

7.4.37 Synthese von [1,3-Bis(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl- η^6 -2,6-diisopropylphenyl-ruthenium(II))imidazolium] tris(hexafluorophosphat) (4.63)



In einem 100 ml Schlenkkolben wurden 500 mg (0.94 mmol) 1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazolium hexafluorophosphat in 40 ml trockenem THF vorgelegt. Es wurden 944 mg (1.87 mmol, 2 eq.) Pentamethylcyclopentadienyltris(acetonitril)ruthenium(II) hexafluorophosphat zugegeben. Die Lösung färbte sich spontan tief grün. Es wurde für 16 h bei RT gerührt. Der mit der Zeit entstandene Feststoff wurde abfiltriert, dreimal mit je 10 ml THF gewaschen und anschließend im Hochvakuum getrocknet.

Brauner Feststoff (551 mg, 0.43 mmol, 45 %).

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3NO_2 , 300 MHz): δ 1.23 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$ Hz, 12H, $^i\text{Pr-Me}$), 1.41 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$ Hz, 12H, $^i\text{Pr-Me}$), 2.11 (s, 30H, Cp*), 2.37 (sept, $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$ Hz, 4H, $^i\text{Pr-H}$), 6.07 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 6.1$ Hz, 2H, Dipp_{para}), 6.25 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 6.1$ Hz, 4H, Dipp_{meta}), 7.69 (d, $^4J_{\text{H-H}} = 1.3$ Hz; 2H, HC=CH_{Im}), 9.62 (t, $^4J_{\text{H-H}} = 1.7$ Hz, 1H, NCHN) ppm.

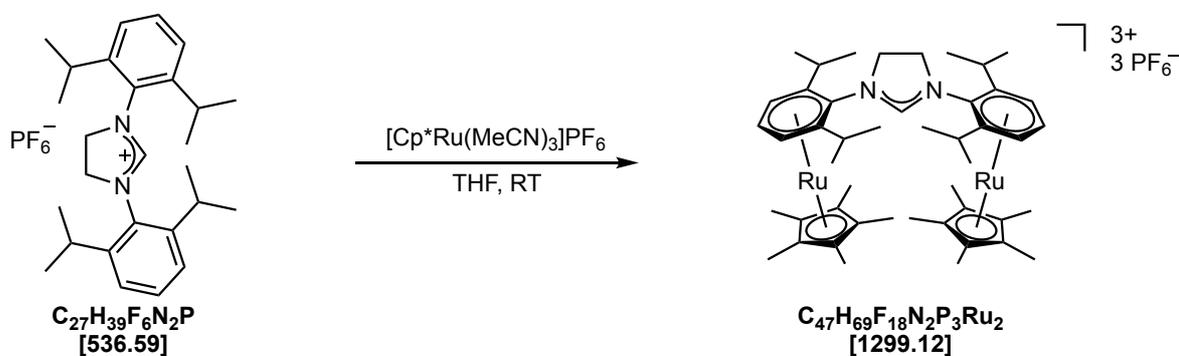
$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3NO_2 , 75 MHz): δ 6.2 (s, CH₃, Cp*), 17.5 (s, CH₃, $^i\text{Pr-Me}$), 21.0 (s, CH₃, $^i\text{Pr-Me}$), 24.0 (s, CH, $^i\text{Pr-H}$), 79.2 (s, CH, Dipp_{meta}), 86.0 (s, CH, Dipp_{para}), 95.1 (s, C_q, Cp*), 99.3 (s, C_q, Dipp_{ipso}), 106.6 (s, C_q, Dipp_{ortho}), 124.7 (s, CH, C=C_{Im}), 134.6 (s, CH, NCHN) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_3NO_2 , 121 MHz): δ -141.43 (sept, $^1J_{\text{P-F}} = 707.5$ Hz) ppm.

MS (MALDI-TOF) m/z (%): 625.3 [M-(RuCp*)]⁺.

Analyse (CHNS) ber. für $\text{C}_{47}\text{H}_{67}\text{F}_{18}\text{N}_2\text{P}_3\text{Ru}_2$ (1297.10): [%] C 43.52, H 5.21, N 2.16, gef.: C 43.69, H 5.54, N 2.46.

7.4.38 Synthese von [1,3-Bis(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)- η^6 -2,6-diisopropylphenyl-ruthenium(II))-4,5-dihydroimidazolium] tris(hexafluorophosphat) (4.66)

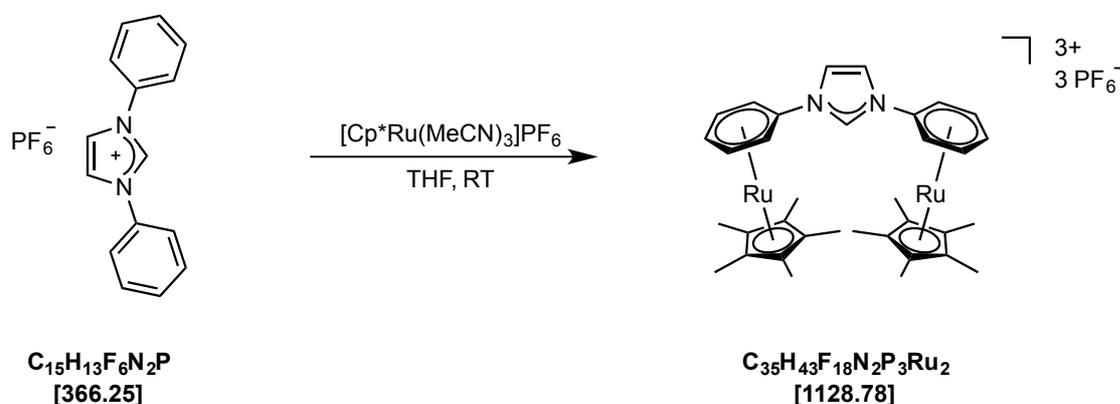


In einem 50 ml Schlenkkolben wurden 82 mg (0.153 mmol) 1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-4,5-dihydroimidazolium hexafluorophosphat in 15 ml trockenem THF vorgelegt. Es wurden 155 mg (0.307 mmol, 2 eq.) Pentamethylcyclopentadienyltris(acetonitril)ruthenium(II) hexafluorophosphat zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde über einen Zeitraum von 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Der gebildete Feststoff wurde abfiltriert, dreimal mit je 7 ml THF gewaschen und anschließend im Hochvakuum getrocknet.

Hellbeiger Feststoff (149 mg, 0.115 mmol, 75 %).

Röntgenstrukturanalyse: siehe 7.5.18 (S. 337).

7.4.39 Synthese von [1,3-Bis(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl- η^6 -phenyl-ruthenium-(II))imidazolium] tris(hexafluorophosphat) (4.65)



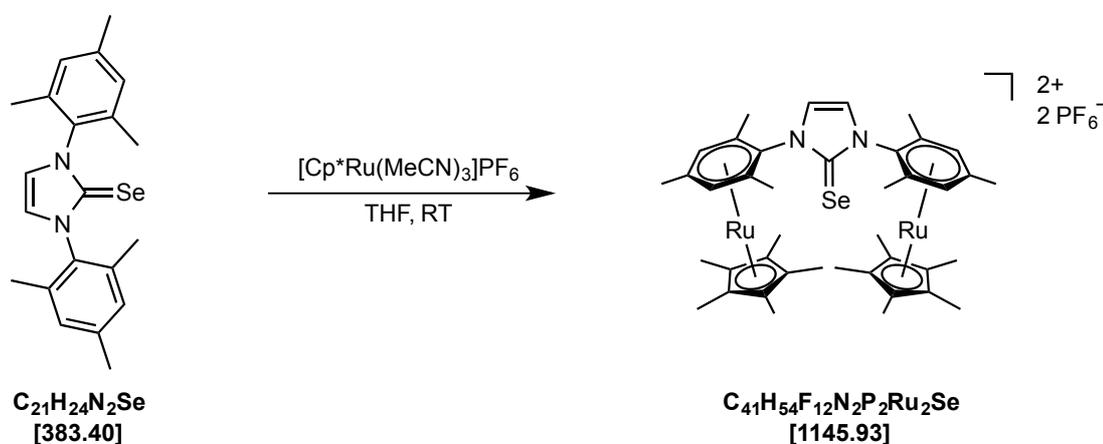
In einem 50 ml Schlenkkolben wurden 150 mg (0.41 mmol) 1,3-Diphenyl-imidazolium hexafluorophosphat in 8 ml trockenem THF vorgelegt. Zu dieser Lösung wurden 413 mg (0.82 mmol, 2 eq.) Pentamethylcyclopentadienyltris(acetonitril)ruthenium(II) hexafluorophosphat gegeben. Die Reaktionsmischung wurde für 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Der gebildete Feststoff wurde abfiltriert, dreimal mit je 7 ml THF gewaschen und anschließend im Hochvakuum getrocknet.

Hellbeiger Feststoff (310 mg, 0.275 mmol, 67 %).

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3NO_2 , 300 MHz): δ 2.06 (s, 30H, Cp*), 6.19 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 5.8$ Hz, 2H, Ph_{para}), 6.32 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 6.2$ Hz, 4H, Ph_{meta}), 6.99 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 6.2$ Hz, 4H, Ph_{ortho}), 8.13 (d, $^4J_{\text{H-H}} = 1.6$ Hz, 2H, HC=CH_{im}), 10.49 (t, $^4J_{\text{H-H}} = 1.7$ Hz, 1H, NCHN) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3NO_2 , 75 MHz): δ 5.4 (s, CH₃, Cp*), 77.6 (s, CH, Ph_{ortho}), 82.9 (s, CH, Ph_{meta}), 84.6 (s, CH, Ph_{para}), 95.4 (s, C_q, Cp*), 98.3 (s, C_q, Ph_{ipso}), 118.8 (s, CH, C=C_{im}), 133.1 (s, CH, NCHN) ppm.

7.4.40 Synthese von [1,3-Bis(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl- η^6 -mesityl-ruthenium(II))-1,3-dihydro-imidazol-2-selenon] bis(hexafluorophosphat) (4.68)



In einem 100 ml Schlenkkolben wurden 50 mg (0.13 mmol) 1,3-Dimesityl-1,3-dihydro-imidazol-2-selenon in 12 ml trockenem THF vorgelegt. Es wurden 132 mg (0.261 mmol, 2 eq.) Pentamethylcyclopentadienyltris(acetonitril)ruthenium(II) hexafluorophosphat im Schutzgasgegenstrom zugegeben. Die farblose Lösung färbte sich bei Zugabe spontan dunkel grün/braun. Aus der zunächst klaren Lösung schied sich bald ein braun/gelber Feststoff ab. Es wurde für 16 h bei RT gerührt. Der entstandene Feststoff wurde abfiltriert, mit 10 ml THF gewaschen und anschließend im Hochvakuum getrocknet.

Beiger Feststoff (107 mg, 0.094 mmol, 72 %).

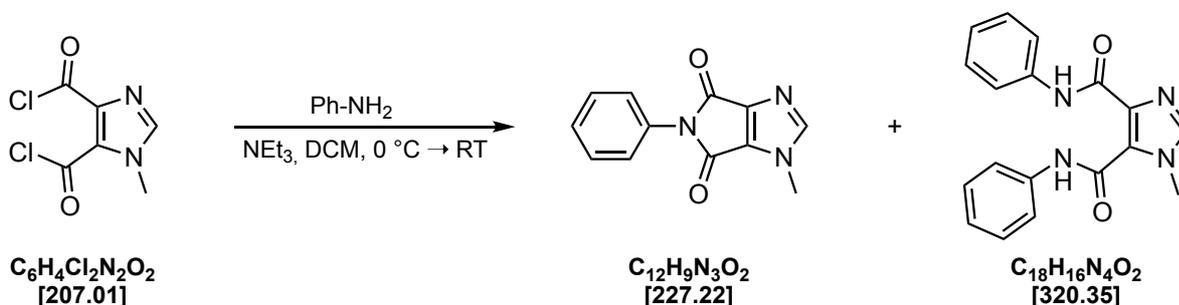
$^1\text{H-NMR}$ (CD_3NO_2 , 300 MHz): δ 2.02 (s, 30H, Cp*), 2.19 (s, 12H, Mes_{Mes}), 2.27 (s, 6H, Mes_{Mes}), 5.73 (s, 4H, Mes_{CH}), 6.98 (s, 2H, HC=CH_{Im}) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (Aceton- d_6 , 151 MHz): δ 10.8 (s, CH₃, Cp*), 16.9 (s, CH₃, Me_{Mes}), 17.5 (s, CH₃, Me_{Mes}), 89.2 (s, CH, CH_{Mes}), 97.0 (s, C_q, Cp*), 100.1 (s, C_q), 101.6 (s, C_q), 114.2 (s, C_q), 124.9 (s, CH, C=C_{Im}), 157.1 (s, C_q, C=Se) ppm.

$^{77}\text{Se-NMR}$ (Aceton- d_6 , 115 MHz, 0.25 mol·l⁻¹ KSeCN in D₂O): δ 132.4 (s, Se=C) ppm.

MS (MALDI-TOF) m/z (%): 621.2 [M-(RuCp*)]⁺.

Analyse (CHNS) ber. für C₄₁H₅₄F₁₂N₂P₂Ru₂Se (1145.93): [%] C 42.97, H 4.75, N 2.44, gef.: C 42.68, H 4.68, N 2.39.

7.4.41 Synthese von 1-Methyl-5-phenylpyrrolo[3,4-d]imidazol-4,6(1H,5H)-dion (4.31) und 1-Methyl-N⁴,N⁵-diphenyl-1H-imidazol-4,5-dicarboxamid (4.32)


In einem 250 ml Schlenkcolben wurden 2.98 g (14.39 mmol) 1-Methyl-4,5-imidazolidicarbonyldichlorid in 60 ml trockenem DCM vorgelegt. Bei 0 °C wurde über einen Zeitraum von 3 Stunden eine Lösung aus 1.31 ml (14.39 mmol, 1 eq.) Anilin und 4 ml (28.8 mmol, 2 eq.) Triethylamin in 20 ml DCM zugetropft. Nach der Zugabe wurde auf Raumtemperatur erwärmt und anschließend für 16 h bei dieser Temperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Hochvakuum entfernt, der Rückstand mit 60 ml EtOAc versetzt. Das entstandene Triethylammoniumchlorid wurde abfiltriert und das Filtrat am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgte mittels Flash-Chromatographie (EtOAc) an Kieselgel als stationärer Phase.

(4.31)

Hellgelber Feststoff (1138 mg, 5.00 mmol, 35 %), TLC (EtOAc (SiO₂), R_f = 0.44).

¹H-NMR (CDCl₃, 600 MHz): δ 3.93 (s, 3H, N-Me), 7.30 – 7.34 (m, 2H, Ph_{ortho}), 7.34 – 7.39 (m, 1H, Ph_{para}), 7.46 (t, ³J_{H-H} = 7.7 Hz, 2H, Ph_{meta}), 7.77 (s, 1H, NCHN) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃, 151 MHz): δ 33.5 (s, CH₃, N-Me), 127.1 (s, CH, Ph_{ortho}), 128.0 (s, CH, Ph_{para}), 129.1 (s, CH, Ph_{meta}), 131.8 (s, C_q), 134.3 (s, C_q), 146.1 (s, C_q), 147.1 (s, CH, NCHN), 158.3 (s, C_q, C=O), 161.2 (s, C_q, C=O) ppm.

EI MS (70 eV, m/z (%)): 227.0 ([M]⁺, 100), 183.0 (33), 156.0 (47), 81.0 (44).

Analyse (CHNS) ber. für C₁₂H₉N₃O₂ (227.22): [%] C 63.43, H 3.99, N 18.49, gef.: C 63.43, H 4.02, N 18.43.

Röntgenstrukturanalyse: siehe 7.5.10 (S. 329).

(4.32)

Farbloser Feststoff (1254 mg, 3.91 mmol, 27 %), TLC (EtOAc (SiO₂), R_f = 0.78).

¹H-NMR (CDCl₃, 600 MHz): δ 4.07 (s, 3H, N-Me), 7.11 - 7.21 (m, 2H, Ph), 7.35 - 7.43 (m, 4H, Ph), 7.45 (s, 1H, NCHN), 7.70 - 7.73 (m, 2H, Ph), 7.79 - 7.82 (m, 2H, Ph), 9.64 (s, 1H, NH), 13.32 (s, 1H, NH) ppm.

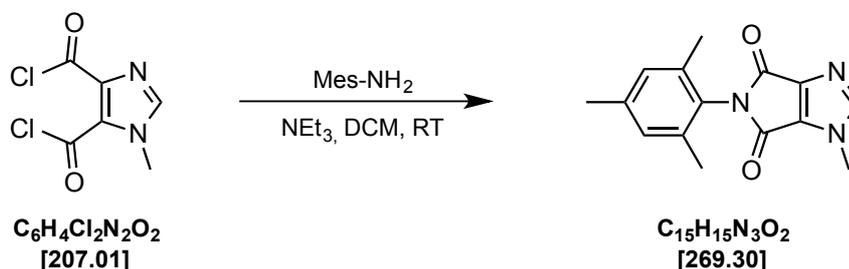
¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃, 151 MHz): δ 36.6 (s, CH₃, N-Me), 120.4 (s, CH, CH_{Ph}), 120.5 (s, CH, CH_{Ph}), 124.3 (s, CH, CH_{Ph}), 125.0 (s, CH, CH_{Ph}), 129.0 (s, CH, CH_{Ph}), 129.2 (s, CH, CH_{Ph}), 134.9 (s, C_q), 137.3 (s, C_q), 138.7 (s, C_q), 139.4 (s, CH, NCHN), 157.3 (s, C_q, C=O), 162.0 (s, C_q, C=O) ppm.

EI MS (70 eV, m/z (%)): 320.0 ([M]⁺, 100), 228.0 ([M-PhNH]⁺, 93), 209.9 (25), 195.9 (17), 143.0 (43), 109.0 (16), 93.0 (63).

Analyse (CHNS) ber. für C₁₈H₁₆N₄O₂ (320.35): [%] C 67.49, H 5.03, N 17.49, gef.: C 67.48, H 5.08, N 17.37.

Röntgenstrukturanalyse: siehe 7.5.11 (S. 330).

7.4.42 Synthese von 5-Mesityl-1-methylpyrrolo[3,4-d]imidazol-4,6-dion (4.33)



In einem 250 ml Schlenkcolben wurden 4.3 g (20.8 mmol) 1-Methylimidazol-4,5-dicarbonsäurechlorid in 70 ml DCM vorgelegt. Über einen Zeitraum von 3 Stunden wurde eine Lösung von 7.2 ml (52 mmol) Triethylamin und 2.93 ml 2,4,6-Trimethylanilin (20.8 mmol) in 50 ml DCM unter Rühren zugetropft. Bereits nach wenigen Tropfen färbte sich die Lösung tiefrot. Nach 24 h Rühren bei RT wurde das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt. Der schwarze Rückstand wurde in 50 ml Ethylacetat suspendiert, filtriert und mit insgesamt 100 ml Ethylacetat gewaschen. Das Filtrat wurde von Lösungsmittel befreit. Die Reinigung erfolgte mittels Flash-Chromatographie an Kieselgel als stationärer Phase (EtOAc).

Gelber Feststoff (689 mg, 2.56 mmol, 12 %), TLC (EtOAc (SiO₂), R_f = 0.29), Smp.: 184 °C.

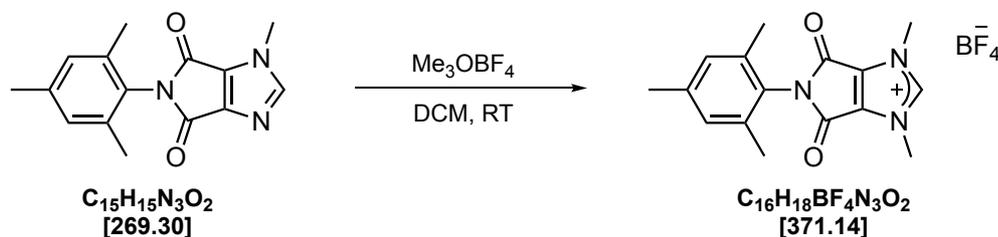
¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ 2.13 (s, 6H, Mes-Me), 2.31 (s, 3H, Mes-Me), 3.95 (s, 3H, N-Me), 6.97 (s, 2H, Mes-H), 7.77 (s, 1H, NCHN) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃, 75 MHz): δ 18.2 (s, CH₃, Mes-Me), 21.3 (s, CH₃, Mes-Me), 33.6 (s, CH₃, N-Me), 127.1 (s, C_q), 129.4 (s, CH, Mes-CH), 134.5 (s, C_q), 137.3 (s, C_q), 139.5 (s, C_q), 146.4 (s, C_q), 146.9 (s, CH, NCHN), 158.6 (s, C_q, C=O), 161.5 (s, C_q, C=O) ppm.

MS (EI, 70 eV, m/z (%)): 271.1 (3), 270.1 (21), 269.1 (M⁺, 100), 268.1 (12), 254.1 (5), 253.1 (4), 243.2 (4), 242.1 (7), 241.1([M-O₂]⁺, 21), 240.1 (14), 228.1 (6), 227.1 (24), 226.1 ([M-O₂-Me]⁺, 32), 225.1 (91), 224.1 (47), 213.1 (6), 212.1 (7), 211.1 (6), 210.1 ([M-O₂-2Me]⁺, 29), 209.1 (3), 208.1 (17), 199.1 (10), 198 (5), 197 (5), 185 (3), 184 (4), 183 (16), 172.1 (3), 171 (3), 169 (4), 161 (3), 160 (4), 158 (3), 157 (5), 156 (4), 146 (9), 137 ([M-MesNH₂]⁺, 26), 134.3 (14), 133.4 (12), 132 (7), 130 (4).

Analyse (CHNS) ber. für C₁₅H₁₅N₃O₂ (269.30): [%] C 66.90, H 5.61, N 15.60, gef.: C 66.68, H 5.91, N 15.77.

7.4.43 Synthese von 5-Mesityl-1,3-dimethyl-4,6-dioxo-3,4,5,6-tetrahydropyrrolo-imidazolium tetrafluoroborat (C.7^H)



In einem 100 ml Schlenkcolben wurden 210 mg (0.78 mmol) 5-Mesityl-1-methylpyrrolo[3,4-d]imidazol-4,6-dion in 20 ml Dichlormethan vorgelegt. Es wurden 138 mg (0.93 mmol, 1.2 eq.) Trimethyloxoniumtetrafluoroborat zugegeben und für 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Mit der Zeit schied sich ein Feststoff am Kolbenrand ab. Die Reaktionslösung wurde anschließend auf die Hälfte des ursprünglichen Volumens eingeeengt. Es wurden 20 ml Diethylether zugegeben, der gebildete Feststoff wurde abfiltriert, zweimal mit je 20 ml Et₂O gewaschen und anschließend im Hochvakuum getrocknet.

Gelber Feststoff (250 mg, 0.67 mmol, 86 %).

¹H-NMR (CD₃CN, 300 MHz): δ 2.12 (s, 6H, Mes-Me), 2.33 (s, 3H, Mes-Me), 4.03 (d, ⁴J_{H-H} = 0.7 Hz, 6H, N-Me), 7.05 – 7.08 (m, 2H, Mes-H), 8.80 – 8.82 (m, 1H, NCHN) ppm.

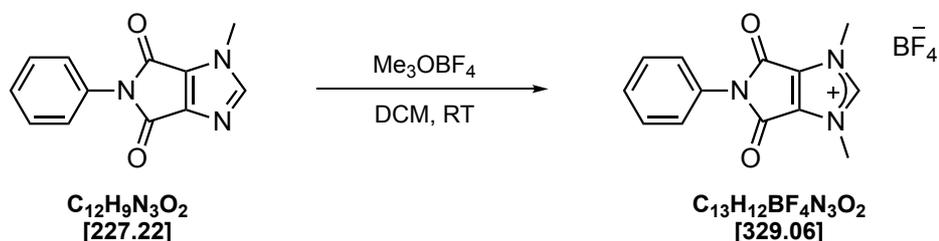
¹³C-NMR (CD₃CN, 75 MHz): δ 17.9 (s, CH₃, Mes-Me), 21.1 (s, CH₃, Mes-Me), 36.8 (s, CH₃, N-Me), 126.9 (s, C_q, C=C), 130.2 (s, CH, Mes-CH), 135.4 (s, C_q), 138.4 (s, C_q), 141.6 (s, C_q), 146.3 (s, CH, NCHN), 156.6 (s, C_q, C=O) ppm.

HR MS (ESI [+], CH₃CN) ber. für C₁₆H₁₈N₃O₂: 284.1399, gef.: 284.1394 [M]⁺.

IR (ATR, [cm⁻¹]): $\tilde{\nu}$ 3145 (w), 3098 (w), 2982 (w), 2923(w), 1793 (w), 1736 (s), 1559 (m), 1459 (m), 1345 (s), 1302 (m), 1197 (m), 1080 (s), 1049 (s), 1032 (s), 857(m), 829 (s), 801 (s), 731(m), 714 (m), 619 (m), 562 (s).

Analyse (CHNS) ber. für C₁₆H₁₈BF₄N₃O₂ (371.14): [%] C 51.78, H 4.89, N 11.32, gef.: C 51.96, H 4.95, N 11.45.

7.4.44 Synthese von 1,3-Dimethyl-5-phenylpyrrolo[3,4-d]imidazolium-4,6(1H,5H)-dion tetrafluoroborat (C.6^H)



In einem 100 ml Schlenkcolben wurden 500 mg (2.20 mmol) 1-Methyl-5-phenylpyrrolo[3,4-d]imidazol-4,6(1H,5H)-dion in 20 ml trockenem Dichlormethan vorgelegt. Es wurden 391 mg (2.64 mmol, 1.2 eq.) Trimethyloxoniumtetrafluoroborat zugegeben und die Reaktionsmischung für 20 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Anschluss unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand mehrmals mit Diethylether gewaschen und anschließend im Hochvakuum getrocknet.

Hellgelber Feststoff (681 mg, 2.07 mmol, 94 %).

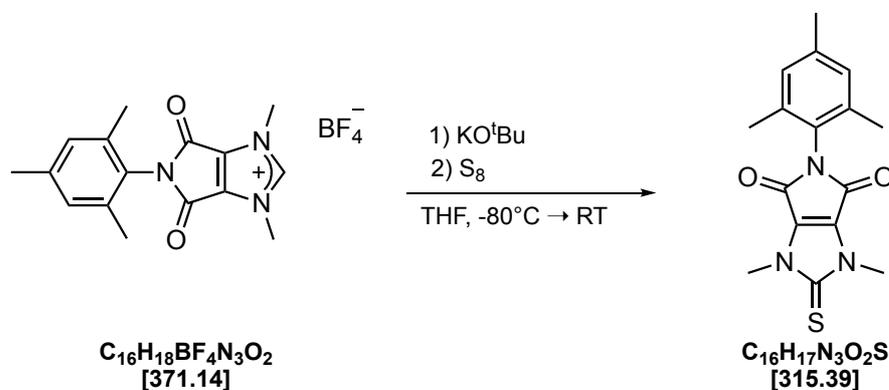
¹H-NMR (CD₃CN, 300 MHz): δ 4.03 (d, ⁴J_{H-H} = 0.7 Hz, 6H, N-Me), 7.29 - 7.64 (m, 5H, N-Ph), 8.82 (s, 1H, NCHN) ppm.

¹³C-NMR (CD₃CN, 75 MHz): δ 36.8 (s, CH₃, N-Me), 128.6 (s, CH, CH_{Ph}), 130.2 (s, CH, CH_{Ph}), 130.4 (s, CH, CH_{Ph}), 131.7 (s, C_q), 135.3 (s, C_q), 146.6 (s, CH, NCHN), 156.7 (s, C_q, C=O) ppm.

Analyse (CHNS) ber. für C₁₃H₁₂BF₄N₃O₂ (329.06): [%] C 47.45, H 3.68, N 12.77, gef.: C 47.32, H 3.59, N 12.41.

Röntgenstrukturanalyse: siehe 7.5.12 (S. 331).

7.4.45 Synthese von 5-Mesityl-1,3-dimethyl-2-thio-2,3-dihydropyrrolo-imidazol-4,6-dion (4.36)



In einem 100 ml Schlenkcolben wurden 150 mg (0.404 mmol) 5-Mesityl-1,3-dimethyl-4,6-dioxo-3,4,5,6-tetrahydropyrrolo-imidazolium tetrafluoroborat zusammen mit 13 mg (0.404 mmol, 1 eq.) Schwefel und 50 mg (0.446 mmol, 1.1 eq.) Kalium-*tert*-butanolat vorgelegt. Bei -80 °C wurden langsam 20 ml trockenes THF zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde über einen Zeitraum von 6 h auf Raumtemperatur erwärmt und anschließend für 16 h bei dieser Temperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand in 20 ml Dichlormethan aufgenommen und über Celite filtriert. Das Filtrat wurde vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand im Hochvakuum getrocknet.

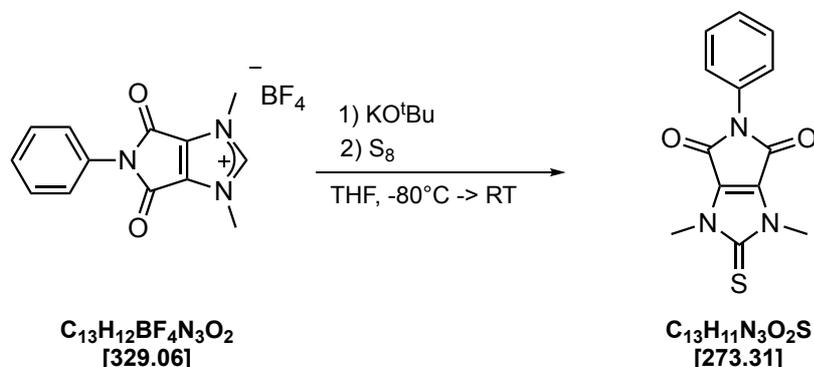
Gelber Feststoff (94 mg, 0.30 mmol, 74 %).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): δ 2.12 (s, 6H, Mes-Me), 2.32 (s, 3H, Mes-Me), 3.78 (s, 6H, N-Me), 6.96 – 6.99 (m, 2H, Mes-H) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 75 MHz): δ 18.2 (s, CH_3 , Mes-Me), 21.3 (s, CH_3 , Mes-Me), 33.8 (s, CH_3 , N-Me), 126.2 (s, C_q), 129.4 (s, C_q), 129.5 (s, CH, Mes-CH), 137.3 (s, C_q), 140.0 (s, C_q), 157.6 (s, C_q , C=O), 173.6 (s, C_q , $\text{N}\overline{\text{C}}\text{N}$) ppm.

MS (EI, 70 eV, m/z (%)): 316 (18), 315 (M^+ , 100), 271 (31), 270 (19), 257.6 (10), 255.7 (29), 199 (13), 198 (77), 191.7 (12), 183 (54), 159.8 (26), 157 (11), 127.8 (28).

7.4.46 Synthese von 1,3-Dimethyl-5-phenyl-2-thioxo-2,3-dihydropyrrolo[3,4-*d*]imidazol-4,6(1*H*,5*H*)-dion (4.35)



In einem 50 ml Schlenkcolben wurden 150 mg (0.46 mmol) 1,3-Dimethyl-5-phenylpyrrolo[3,4-*d*]imidazolium-4,6(1*H*,5*H*)-dion tetrafluoroborat zusammen mit 14 mg (0.46 mmol, 1 eq.) Schwefel und 56 mg (0.50 mmol, 1.1 eq.) Kalium-*tert*-butanolat vorgelegt. Bei -80 °C wurden langsam 12 ml trockenes THF zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde über einen Zeitraum von 5 Stunden auf RT erwärmt und anschließend bei dieser Temperatur über Nacht gerührt. Die Suspension wurde über Kieselgur filtriert und das Filtrat am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt. Es wurde mit einer 4 g *Reveleris* Silica Kartusche an einem Grace Reveleris Flash System (*n*-Hexan / EE) chromatographiert. Gleiche Fraktionen wurden vereint, das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand im Hochvakuum getrocknet.

Oranger Feststoff (59 mg, 0.22 mmol, 47 %), Smp.: 186 °C.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ 3.78 (s, 6H, N-Me), 7.26 – 7.32 (m, 2H, Ph), 7.35 – 7.43 (m, 1H, Ph_{para}), 7.43 – 7.52 (m, 2H, Ph) ppm.

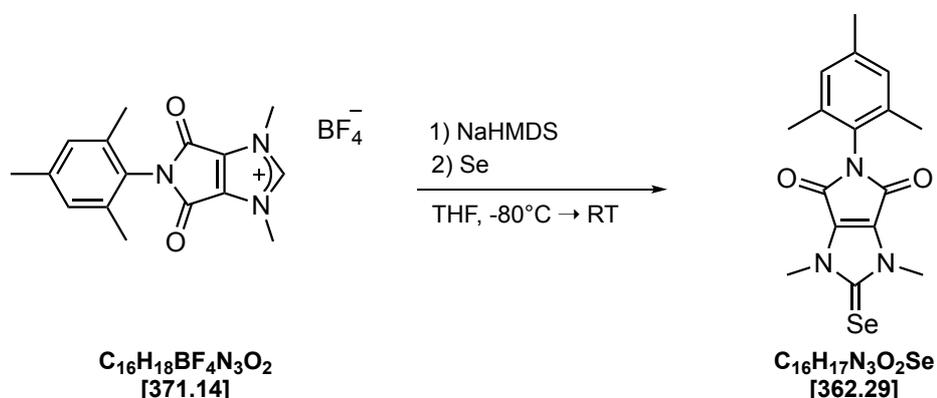
¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃, 75 MHz): δ 33.7 (s, CH₃, N-Me), 126.9 (s, CH, CH_{Ph}), 128.4 (s, CH, CH_{Ph}), 129.3 (s, CH, CH_{Ph}), 129.4 (s, C_q, C_{Ph}), 131.1 (s, C_q, NCCN_{Im}), 157.4 (s, C_q, C=O), 173.7 (s, C_q, NCN) ppm.

EI MS (70 eV, m/z (%)): 272.9 ([M]⁺, 76), 156.0 (100).

Analyse (CHNS) ber. für $C_{13}H_{11}N_3O_2S$ (273.31): [%] C 57.13, H 4.06, N 15.37, S 11.73 gef.:
C 57.40, H 4.17, N 15.18, S 11.53.

Röntgenstrukturanalyse: siehe 7.5.13 (S. 332).

7.4.47 Synthese von 5-Mesityl-1,3-dimethyl-2-selenoxo-2,3-dihydropyrrolo-imidazol-4,6-dion (4.38)



In einem 100 ml Schlenkkolben wurden 150 mg (0.40 mmol) 5-Mesityl-1,3-dimethyl-4,6-dioxo-3,4,5,6-tetrahydropyrrolo-imidazolium tetrafluoroborat zusammen mit 32 mg (0.40 mmol, 1 eq.), Selen in 15 ml trockenem THF vorgelegt. Bei -80 °C wurden langsam 243 μl (0.48 mmol, 1.2 eq.) 2M NaHMDS Lösung in THF zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde über einen Zeitraum von 6 h auf Raumtemperatur erwärmt und anschließend für 16 h bei dieser Temperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand in 20 ml Dichlormethan aufgenommen und anschließend über Kieselgur filtriert. Das Filtrat wurde auf die Hälfte des ursprünglichen Volumens eingeeengt und mit 25 ml *n*-Hexan versetzt, wobei ein hellbrauner Feststoff ausfiel. Die überstehende Lösung wurde abdekantiert, der Rückstand wurde mit 10 ml *n*-Hexan gewaschen und anschließend im Hochvakuum getrocknet.

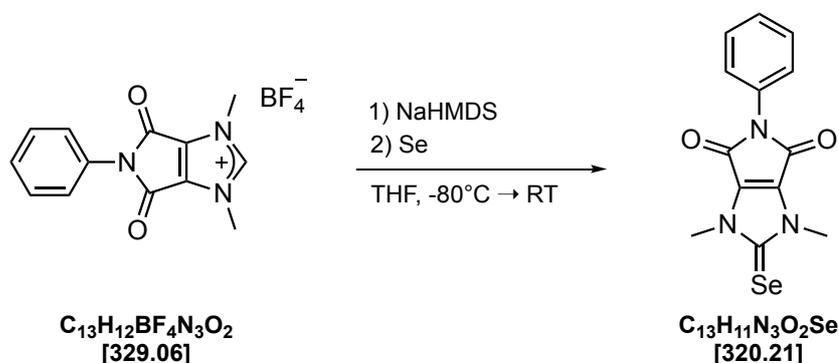
Oranger Feststoff (60 mg, 0.166 mmol, 41 %).

$^1\text{H-NMR}$ (Aceton- d_6 , 300 MHz): δ 2.13 (s, 6H, Mes-Me), 2.30 (s, 3H, Mes-Me), 3.77 (s, 6H, N-Me), 6.99 – 7.02 (m, 2H, Mes-H) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Aceton- d_6 , 75 MHz): δ 18.0 (s, CH_3 , Mes-Me), 21.0 (s, CH_3 , Mes-Me), 35.5 (s, CH_3 , N-Me), 129.7 (s, CH, Mes-CH), 138.4 (s, C_q), 140.1 (s, C_q), 158.1 (s, C_q , C=O), 171.1 (s, C_q , C=Se) ppm.

$^{77}\text{Se-NMR}$ (Aceton- d_6 , 114 MHz): δ 98.1 (s, Se=C) ppm.

7.4.48 Synthese von 1,3-Dimethyl-5-phenyl-2-selenoxo-2,3-dihydropyrrolo[3,4-d]imidazol-4,6-dion (4.37)



In einem 100 ml Schlenkcolben wurden 200 mg (0.61 mmol) 1,3-Dimethyl-5-phenylpyrrolo[3,4-d]imidazolium-4,6-dion tetrafluoroborat zusammen mit 134 mg (1.70 mmol, 2.8 eq.) Selen in 35 ml trockenem THF vorgelegt. Bei -80°C wurde langsam eine mit 2.5 ml THF verdünnte NaHMDS-Lösung (340 μl , 2M in THF, 0.67 mmol, 1.1 eq.) zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde über einen Zeitraum von 6 h langsam auf Raumtemperatur erwärmt und anschließend bei dieser Temperatur für 16 h gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Anschluss unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand in 20 ml Dichlormethan aufgenommen und über Kieselgur filtriert. Das Lösungsmittel wurde entfernt und der braune Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt. Es wurde mit einer 12 g Reveleris-Silica Kartusche an einem Grace Reveleris Flash System (*n*-Hexan / EE) chromatographiert. Das Lösungsmittel wurde entfernt und das Produkt im Hochvakuum getrocknet.

Oranger Feststoff (110 mg, 0.34 mmol, 56 %).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): δ 3.85 (s, 6H, N-Me), 7.26 – 7.32 (m, 2H, Ph), 7.36 – 7.43 (m, 1H, Ph), 7.44 – 7.51 (m, 2H, Ph) ppm.

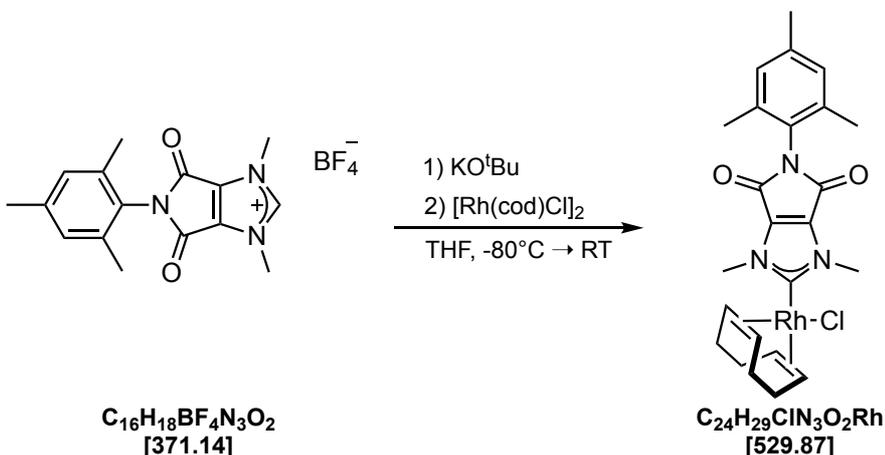
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CDCl_3 , 75 MHz): δ 35.5 (s, CH_3 , N-Me), 126.8 (s, CH, Ph), 128.5 (s, CH, Ph), 129.4 (s, CH, Ph), 130.9 (s, C_q), 131.4 (s, C_q), 158.8 (s, C_q , C=O), 171.2 (s, C_q , $\text{N}\underline{\text{C}}\text{N}$) ppm.

$^{77}\text{Se-NMR}$ (Aceton- d_6 , 114 MHz): δ 102.3 (s, Se=C) ppm.

Röntgenstrukturanalyse: siehe 7.5.14 (S. 333).

7.4.49 Synthese von [(C.7)Rh(η^4 -cod)Cl] (4.41)

Chloro(η^4 -cycloocta-1,5-dien)(5-mesityl-1,3-dimethyl-4,6-dioxo-3,4,5,6-tetrahydropyrroloimidazol-2-yliden)rhodium(I)



In einem 100 ml Schlenk Kolben wurden 150 mg (0.40 mmol) 5-Mesityl-1,3-dimethyl-4,6-dioxo-3,4,5,6-tetrahydropyrroloimidazolium tetrafluoroborat zusammen mit 100 mg (0.20 mmol, 0.5 eq.) Chloro-(1,5-cyclooctadien)-rhodium(I)-dimer und 50 mg (0.45 mmol, 1.1 eq.) Kalium-*tert*-butanolat vorgelegt. Bei -80 °C wurden langsam 20 ml trockenes THF zugegeben. Es wurde über einen Zeitraum von 6 h auf Raumtemperatur erwärmt und anschließend für 16 h bei dieser Temperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand in 20 ml Dichlormethan aufgenommen und über Kieselgur filtriert. Das Filtrat wurde auf ein Drittel des ursprünglichen Volumens eingeeengt und anschließend mit 30 ml *n*-Hexan versetzt. Die überstehende Lösung wurde vom entstandenen Feststoff abdekantiert, dieser zweimal mit 10 ml *n*-Hexan gewaschen und anschließend im Hochvakuum getrocknet.

Gelber Feststoff (163 mg, 0.31 mmol, 77 %).

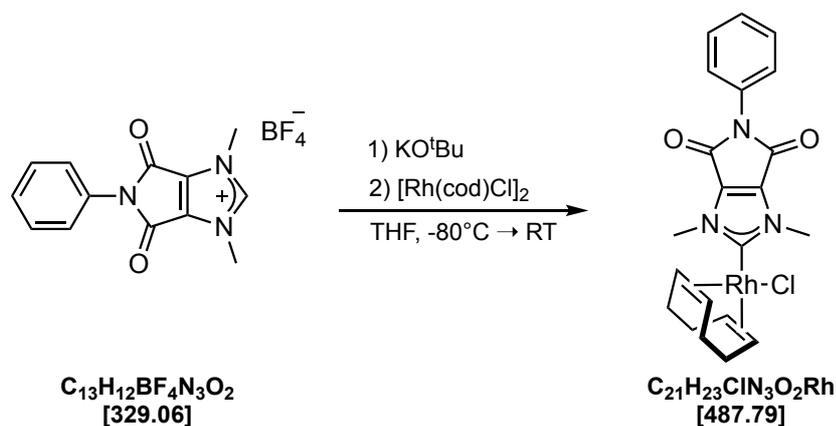
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): δ 2.00 – 2.28 (m, 4H, $\text{COD}_{\text{aliph.}}$), 2.10 (s, 3H, Mes-Me), 2.14 (s, 3H, Mes-Me), 2.31 (s, 3H, Mes-Me), 2.34 – 2.57 (m, 4H, $\text{COD}_{\text{aliph.}}$), 3.37 – 3.47 (m, 2H, $\text{COD}_{\text{olef.}}$), 4.30 (s, 6H, N-Me), 5.14 – 5.25 (m, 2H, $\text{COD}_{\text{olef.}}$), 6.94 (s, 1H, Mes-H), 6.97 (s, 1H, Mes-H) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 75 MHz): δ 18.2 (s, CH_3 , Mes-Me), 18.5 (s, CH_3 , Mes-Me), 21.3 (s, CH_3 , Mes-Me), 28.9 (s, CH_2 , $\text{COD}_{\text{aliph.}}$), 33.0 (s, CH_2 , $\text{COD}_{\text{aliph.}}$), 37.0 (s, CH_3 , N-Me), 69.0 (d, $^1J_{\text{C-Rh}} = 14.3$ Hz, CH, $\text{COD}_{\text{olef.}}$), 101.9 (d, $^1J_{\text{C-Rh}} = 6.6$ Hz, CH, $\text{COD}_{\text{olef.}}$), 126.2 (s, C_q), 129.3 (s, CH, Mes-CH), 129.6 (s, CH, Mes-CH), 135.2 (s, C_q), 137.0 (s, C_q), 137.7 (s, C_q), 140.0 (s, C_q), 156.6 (s, C_q , C=O), 202.6 (d, $^1J_{\text{C-Rh}} = 52.2$ Hz, C_q , NCN) ppm.

HR MS (ESI [+], CH_3CN) ber. für $\text{C}_{24}\text{H}_{29}\text{N}_3\text{O}_2\text{Rh}$: 494.1315, gef.: 494.1318 ($[\text{M-Cl}]^+$).

7.4.50 Synthese von [(C.6)Rh(η^4 -cod)Cl] (4.39)

Chloro(η^4 -cycloocta-1,5-dien)(1,3-dimethyl-5-phenylpyrrolo[3,4-d]imidazol-4,6-dion-2-yliden)rhodium(I)



In einem 100 ml Schlenkcolben wurden 200 mg (0.61 mmol) 1,3-Dimethyl-5-phenylpyrrolo[3,4-d]imidazolium-4,6-dion tetrafluoroborat zusammen mit 150 mg (0.305 mmol, 0.5 eq.) Chloro-(1,5-cyclooctadien)-rhodium(I)-dimer und 75 mg (0.67 mmol, 1.1 eq.) Kalium-*tert*-butanolat vorgelegt. Bei -80 °C wurden langsam 20 ml trockenes THF zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde über einen Zeitraum von 5 h auf Raumtemperatur erwärmt und anschließend eine Stunde bei RT nachgerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand in 20 ml DCM aufgenommen und über Kieselgur filtriert. Das Filtrat wurde auf ein Drittel des ursprünglichen Volumens eingengt und mit 30 ml *n*-Hexan versetzt. Die überstehende Lösung wurde vom entstandenen Feststoff abdekantiert und der Rückstand im Hochvakuum getrocknet.

Gelber Feststoff (152 mg, 0.31 mmol, 51 %).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): δ 1.95 – 2.11 (m, 4H, $\text{COD}_{\text{aliph.}}$), 2.35 – 2.55 (m, 4H, $\text{COD}_{\text{aliph.}}$), 3.34 – 3.43 (m, 2H, $\text{COD}_{\text{olef.}}$), 4.30 (s, 6H, N-Me), 5.13 – 5.24 (m, 2H, $\text{COD}_{\text{olef.}}$), 7.20 -7.28 (m, 2H, Ph), 7.34 – 7.49 (m, 3H, Ph) ppm.

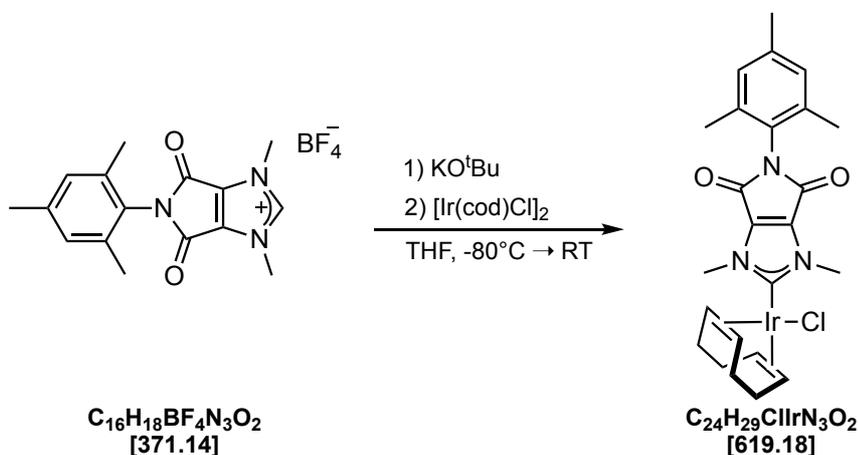
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CDCl_3 , 75 MHz): δ 28.9 (s, CH_2 , $\text{COD}_{\text{aliph.}}$), 33.0 (s, CH_2 , $\text{COD}_{\text{aliph.}}$), 36.9 (s, CH_3 , N-Me), 68.9 (d, $^1J_{\text{C-Rh}} = 14.3$ Hz, CH, $\text{COD}_{\text{olef.}}$), 101.9 (d, $^1J_{\text{C-Rh}} = 6.6$ Hz, CH, $\text{COD}_{\text{olef.}}$),

127.1 (s, CH, Ph), 128.5 (s, CH, Ph), 129.4 (s, CH, Ph), 130.9 (s, C_q), 135.2 (s, C_q), 156.5 (s, C_q, C=O), 203.1 (d, ¹J_{C-Rh} = 52.1 Hz, C_q, NCN) ppm.

Analyse (CHNS) ber. für C₂₁H₂₃ClN₃O₂Rh (487.79): [%] C 51.71, H 4.75, N 8.61, gef.: C 51.08, H 4.91, N 8.28.

7.4.51 Synthese von $[(C.7)Ir(\eta^4-cod)Cl]$ (4.42)

Chloro(η^4 -cycloocta-1,5-dien)(5-mesityl-1,3-dimethyl-4,6-dioxo-3,4,5,6-tetrahydropyrroloimidazol-2-yliden)iridium(I)



In einem 100 ml Schlenkcolben wurden 150 mg (0.40 mmol) 5-Mesityl-1,3-dimethyl-4,6-dioxo-3,4,5,6-tetrahydropyrrolo-imidazolium tetrafluoroborat zusammen mit 134 mg (0.20 mmol, 0.5 eq.) Chloro-(1,5-cyclooctadien)-iridium(I)-dimer und 50 mg (0.45 mmol, 1.1 eq.) Kalium-*tert*-butanolat vorgelegt. Bei -80 °C wurden langsam 20 ml trockenes THF zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde über einen Zeitraum von 6 h auf Raumtemperatur erwärmt und anschließend für 16 h bei dieser Temperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Anschluss unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand in 20 ml DCM aufgenommen und über Celite filtriert. Das Filtrat wurde auf die Hälfte des ursprünglichen Volumens eingengt und mit 35 ml *n*-Hexan versetzt. Die überstehende Lösung wurde vom entstandenen Feststoff abdekantiert, dieser anschließend zweimal mit je 10 ml *n*-Hexan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

Gelber Feststoff (100 mg, 0.16 mmol, 40 %).

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ 1.69 – 1.96 (m, 4H, COD_{aliph.}), 2.12 (s, 3H, Mes-Me), 2.15 (s, 3H, Mes-Me), 2.31 (s, 3H, Mes-Me), 2.17 - 2.39 (m, 4H, COD_{aliph.}), 2.98 – 3.08 (m, 2H, COD_{olef.}), 4.17 (s, 6H, N-Me), 4.79 – 4.89 (m, 2H, COD_{olef.}), 6.96 (s, 1H, Mes-H), 6.98 (s, 1H, Mes-H) ppm.

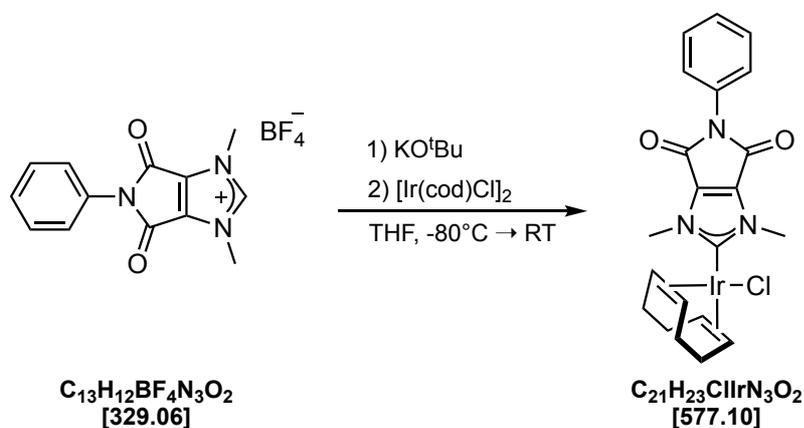
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 75 MHz): δ 18.3 (s, CH_3 , Mes-Me), 18.4 (s, CH_3 , Mes-Me), 21.3 (s, CH_3 , Mes-Me), 29.5 (s, CH_2 , $\text{COD}_{\text{aliph.}}$), 33.6 (s, CH_2 , $\text{COD}_{\text{aliph.}}$), 36.8 (s, CH_3 , N-Me), 52.6 (s, CH , $\text{COD}_{\text{olef.}}$), 89.4 (s, CH , $\text{COD}_{\text{olef.}}$), 126.2 (s, C_q), 129.4 (s, CH , Mes-CH), 129.6 (s, CH , Mes-CH), 135.0 (s, C_q), 137.0 (s, C_q), 137.7 (s, C_q), 140.0 (s, C_q), 157.0 (s, C_q , $\text{C}=\text{O}$), 197.5 (s, C_q , $\text{N}\underline{\text{C}}\text{N}$) ppm.

MS (ESI [+], CH_3CN): m/z 625.4 ($[\text{M}-\text{Cl}+\text{MeCN}]^+$, 100).

HR MS (ESI [+], CH_3CN) ber. für $\text{C}_{24}\text{H}_{29}\text{N}_3\text{O}_2\text{Ir}$: 584.1889, gef.: 584.1874 ($[\text{M}-\text{Cl}]^+$).
ber. für $\text{C}_{26}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{O}_2\text{Ir}$: 625.2155, gef.: 625.2163 ($[\text{M}-\text{Cl}+\text{MeCN}]^+$).

7.4.52 Synthese von $[(C.6)Ir(\eta^4-cod)Cl]$ (4.40)

Chloro(η^4 -cycloocta-1,5-dien)(1,3-dimethyl-5-phenylpyrrolo[3,4-*d*]imidazol-4,6-dion-2-yliden)iridium(I)



In einem 100 ml Schlenkcolben wurden 200 mg (0.61 mmol) 1,3-Dimethyl-5-phenylpyrrolo[3,4-*d*]imidazolium-4,6-dion tetrafluoroborat zusammen mit 204 mg (0.305 mmol, 0.5 eq.) Chloro(1,5-cyclooctadien)iridium(I)-dimer und 75 mg (0.67 mmol, 1.1 eq.) Kalium-*tert*-butanolat vorgelegt. Bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ wurden langsam 20 ml trockenes THF zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde über einen Zeitraum von 6 h langsam auf RT erwärmt und anschließend über einen Zeitraum von 16 h bei dieser Temperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand in 20 ml DCM aufgenommen und über Kieselgur filtriert. Das Filtrat wurde auf ein Drittel des ursprünglichen Volumens eingeeengt und mit 30 ml *n*-Hexan versetzt. Die überstehende Lösung wurde vom gebildeten Feststoff abdekantiert, der Rückstand zweimal mit je 10 ml *n*-Hexan gewaschen und anschließend im Hochvakuum getrocknet.

Gelb/brauner Feststoff (229 mg, 0.40 mmol, 65 %).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): δ 1.62 – 1.92 (m, 4H, $\text{COD}_{\text{aliph.}}$), 2.16 – 2.34 (m, 4H, $\text{COD}_{\text{aliph.}}$), 2.91 – 3.01 (m, 2H, $\text{COD}_{\text{olef.}}$), 4.15 (s, 6H, N-Me), 4.76 – 4.87 (m, 2H, $\text{COD}_{\text{olef.}}$), 7.22 – 7.28 (m, 2H, Ph), 7.34 – 7.41 (m, 1H, Ph), 7.41 – 7.49 (m, 2H, Ph) ppm.

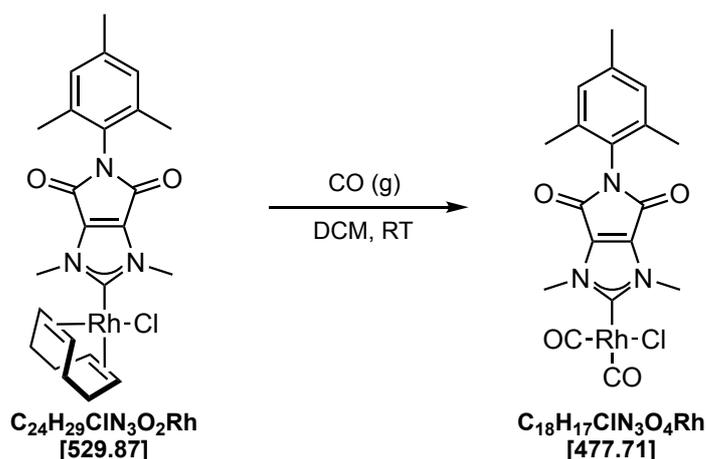
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CDCl_3 , 75 MHz): δ 29.5 (s, CH_2 , $\text{COD}_{\text{aliph.}}$), 33.6 (s, CH_2 , $\text{COD}_{\text{aliph.}}$), 36.7 (s, CH_3 , N-Me), 52.5 (s, CH, $\text{COD}_{\text{olef.}}$), 89.4 (s, CH, $\text{COD}_{\text{olef.}}$), 127.0 (s, CH, Ph), 128.5 (s, CH,

Ph), 129.4 (s, CH, Ph), 131.0 (s, C_q), 134.9 (s, C_q), 156.8 (s, C_q, C=O), 197.9 (s, C_q, NCN) ppm.

Röntgenstrukturanalyse: siehe 7.5.15 (S. 334).

7.4.53 Synthese von [(C.7)Rh(CO)₂Cl]

Chloro(dicarbonyl)(5-mesityl-1,3-dimethyl-4,6-dioxo-3,4,5,6-tetrahydropyrrolo-imidazol-2-yliden)rhodium(I)



In einem 25 ml Schlenkrohr wurden 30 mg (0.057 mmol) Chloro(η^4 -cycloocta-1,5-dien)(5-mesityl-1,3-dimethyl-4,6-dioxo-3,4,5,6-tetrahydropyrrolo-imidazol-2-yliden)rhodium(I) in 4 ml Dichlormethan vorgelegt. Es wurde über einen Zeitraum von 5 Minuten Kohlenmonoxid durch die Lösung geleitet. Dabei verfärbte sich die zunächst orange Lösung nach bräunlich-gelb. Das Lösungsmittel wurde im Hochvakuum entfernt.

Braun-gelber Feststoff (quantitativ).

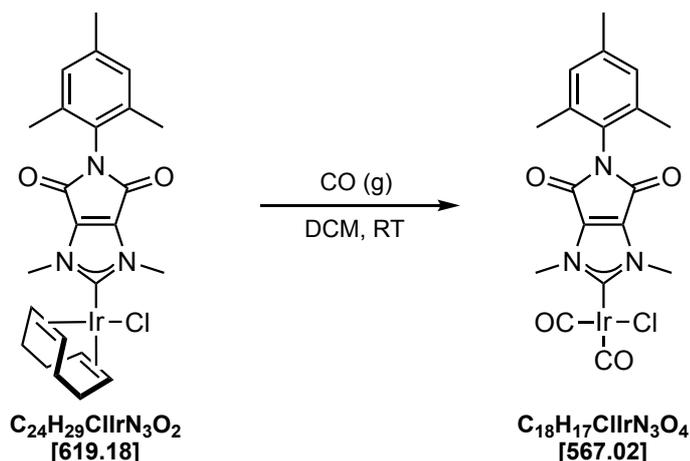
¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ 2.14 (s, 6H, Mes-Me), 2.32 (s, 3H, Mes-Me), 4.17 (s, 6H, N-Me), 6.97 – 7.00 (m, 2H, Mes-H) ppm.

IR (CH₂Cl₂, [cm⁻¹]): $\tilde{\nu}$ 2090 (v CO), 2009 (v CO), 1737 (N-C=O).

TEP [cm⁻¹]: 2060.

7.4.54 Synthese von [(C.7)Ir(CO)₂Cl] (4.44)

Chloro(dicarbonyl)(5-mesityl-1,3-dimethyl-4,6-dioxo-3,4,5,6-tetrahydropyrrolo-imidazol-2-yliden)iridium(I)



In einem 25 ml Schlenkrohr wurden 25 mg (0.040 mmol) Chloro(η^4 -cycloocta-1,5-dien)(5-mesityl-1,3-dimethyl-4,6-dioxo-3,4,5,6-tetrahydropyrrolo-imidazol-2-yliden)iridium(I) in 4 ml Dichlormethan vorgelegt. Es wurde über einen Zeitraum von 5 Minuten Kohlenmonoxid durch die Lösung geleitet. Dabei verfärbte sich die zunächst orange Lösung nach gelb. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand im Hochvakuum getrocknet.

Gelber Feststoff (quantitativ).

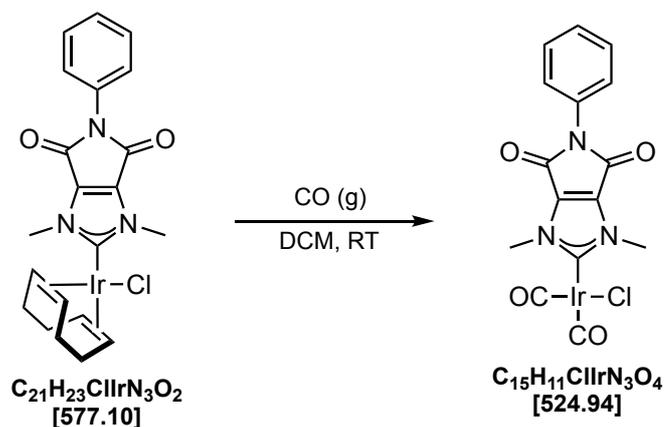
¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ 2.15 (s, 6H, Mes-Me), 2.33 (s, 3H, Mes-Me), 4.15 (s, 6H, N-Me), 6.99 (s, 2H, Mes-H) ppm.

IR (CH₂Cl₂, [cm⁻¹]): $\tilde{\nu}$ 2077 (ν CO), 1992 (ν CO), 1739 (N-C=O).

TEP [cm⁻¹]: 2060.

7.4.55 Synthese von [(C.6)Ir(CO)₂Cl] (4.43)

Chloro(dicarbonyl)(5-phenyl-1,3-dimethyl-4,6-dioxo-3,4,5,6-tetrahydropyrrolo-imidazol-2-yliden)iridium(I)



In einem 25 ml Schlenkrohr wurden 25 mg (0.043 mmol) Chloro(η^4 -cycloocta-1,5-dien)(1,3-dimethyl-5-phenylpyrrolo[3,4-*d*]imidazol-4,6-dion-2-yliden)iridium(I) in 5 ml trockenem DCM vorgelegt. Durch die gelbe Reaktionslösung wurde über einen Zeitraum von 5 min Kohlenmonoxid geleitet, wobei die Farbe der Lösung deutlich aufhellte. Das Lösungsmittel wurde im Anschluss unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand im Hochvakuum getrocknet.

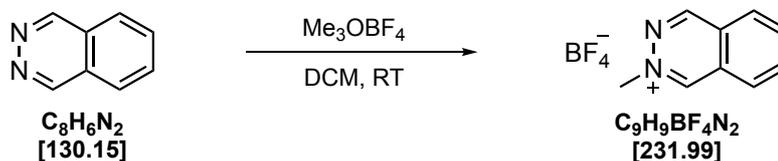
Gelber Feststoff (quantitativ).

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ 4.13 (s, 6H, N-Me), 7.26 – 7.33 (m, 2H, N-Ph), 7.41 – 7.54 (m, 3H, N-Ph) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃, 75 MHz): δ 37.7 (s, CH₃, N-Me), 127.0 (s, CH, Ph), 128.9 (s, CH, Ph), 129.5 (s, CH, Ph), 130.6 (s, C_q), 135.2 (s, C_q), 156.2 (s, C_q, N-C=O), 167.3 (s, C_q, Ir-CO), 180.4 (s, C_q, Ir-CO), 189.6 (s, C_q, N-CN) ppm.

IR (CH₂Cl₂, [cm⁻¹]): $\tilde{\nu}$ 2077 (ν CO), 1992 (ν CO), 1745 (N-C=O).

TEP [cm⁻¹]: 2060.

7.4.56 Synthese von 2-Methylphthalaziniumtetrafluoroborat (C.12^H)

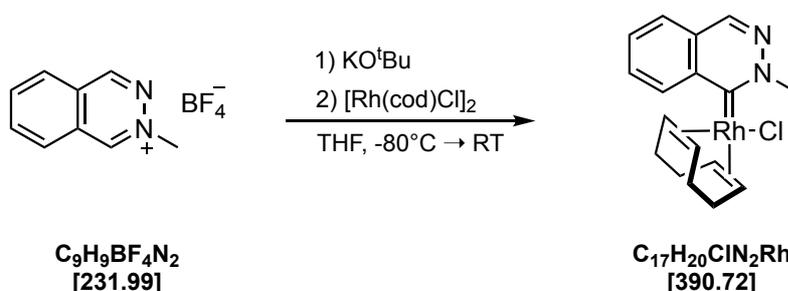
In einem 100 ml Schlenkkolben wurden 250 mg (1.92 mmol) Phthalazin in 15 ml trockenem Dichlormethan vorgelegt. Es wurden 341 mg (2.31 mmol, 1.2 eq.) Trimethyloxoniumtetrafluoroborat zugegeben und der Reaktionsansatz wurde für 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die überstehende Lösung wurde vom gebildeten Feststoff abdekantiert und der Feststoff wurde dreimal mit je 10 ml Dichlormethan gewaschen. Das Produkt wurde im Hochvakuum getrocknet.

Beiger Feststoff (376 mg, 1.62 mmol, 84 %).

¹H-NMR (CD₃CN, 500 MHz): δ 4.59 (d ⁴J_{H-H} = 0.7 Hz, 3H, N-Me), 8.37 (ddd, ³J_{H-H} = 8.2 Hz, ³J_{H-H} = 6.4 Hz, ⁴J_{H-H} = 1.9 Hz, 1H, Phzn), 8.44 – 8.51 (m, 2H, Phzn), 8.44 – 8.51 (m, 1H, Phzn), 9.77 (s, 1H, N-CH), 10.03 (s, 1H, ⁺N-CH) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (CD₃CN, 126 MHz): δ 52.2 (s, CH₃, N-Me), 128.9 (s, C_q), 129.2 (s, C_q), 129.4 (s, CH), 131.2 (s, CH), 137.7 (s, CH), 140.6 (s, CH), 152.4 (s, ⁺N-CH), 155.9 (s, N-CH) ppm.

HR MS (ESI [+], CH₃CN) ber. für C₉H₉N₂: 145.0766, gef. 145.0761.

7.4.57 Synthese von $[(C.12)Rh(\eta^4-cod)Cl]$ (4.86)Chloro(η^4 -cycloocta-1,5-dien)(2-methylphthalazin-1-yliden)rhodium(I)

In einem 100 ml Schlenkkolben wurden 300 mg (1.29 mmol) 2-Methylphthalazinium-tetrafluoroborat zusammen mit 319 mg (0.65 mmol, 0.5 eq.), 174 mg (1.55 mmol) Kalium-*tert*-butanolat, sowie 319 mg (0.65 mmol) Chloro-(1,5-cyclooctadien)-rhodium(I)-dimer vorgelegt. Bei -80 °C wurden langsam 20 ml trockenes THF zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde über einen Zeitraum von 1.5 h auf -60 °C erwärmt. Im Anschluss wurde das Kältebad entfernt und für 2.5 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Hochvakuum entfernt. Der Rückstand wurde in 20 ml DCM aufgenommen und über Kieselgur filtriert. Das Filtrat wurde vom Lösungsmittel befreit und im säulenchromatographisch gereinigt. Die Isolierung des Produktes erfolgte mittels Flash-Chromatographie an Kieselgel als stationärer Phase. Es wurde zunächst mit *n*-Hexan/EtOAc 5:1 als mobile Phase eluiert, um nicht umgesetztes [Rh(cod)Cl]₂, sowie weitere Nebenprodukte abzutrennen. Anschließend wurde das gewünschte Produkt durch Elution mit THF isoliert.

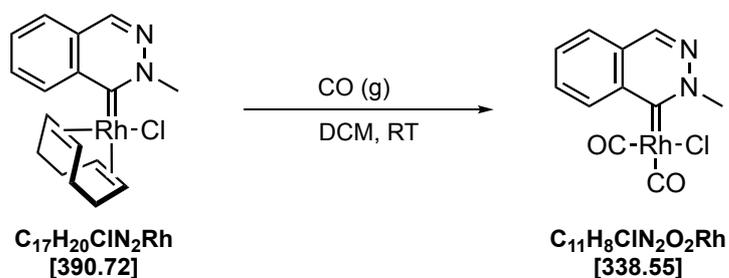
Oranger Feststoff (116 mg, 0.30 mmol, 23 %).

¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz): δ 2.13 – 1.92 (m, 4H, COD_{aliph.}), 2.61 – 2.37 (m, 4H, COD_{aliph.}), 3.19 – 3.12 (m, 1H, COD_{olef.}), 3.29 – 3.22 (m, 1H, COD_{olef.}), 5.09 (s, 3H, N-Me), 5.20 – 5.14 (m, 1H, COD_{olef.}), 5.26 – 5.20 (m, 1H, COD_{olef.}), 7.90 (ddd, ³J_{H-H} = 8.3 Hz, 7.1 Hz, ⁴J_{H-H} = 1.2 Hz, 1H), 8.03 (ddd, ³J_{H-H} = 8.3 Hz, 7.1 Hz, ⁴J_{H-H} = 1.2 Hz, 1H), 8.68 (s, 1H), 9.71 (dd, ³J_{H-H} = 8.2 Hz, ⁴J_{H-H} = 1.1 Hz, 1H) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 126 MHz): δ 28.8 (s, CH_2 , $\text{COD}_{\text{aliph.}}$), 29.1 (s, CH_2 , $\text{COD}_{\text{aliph.}}$), 32.4 (s, CH_2 , $\text{COD}_{\text{aliph.}}$), 33.1 (s, CH_2 , $\text{COD}_{\text{aliph.}}$), 69.0 ($^1J_{\text{C-Rh}} = 14.9$ Hz, CH, $\text{COD}_{\text{olef.}}$), 71.2 ($^1J_{\text{C-Rh}} = 14.7$ Hz, CH, $\text{COD}_{\text{olef.}}$), 100.3 ($^1J_{\text{C-Rh}} = 6.1$ Hz, CH, $\text{COD}_{\text{olef.}}$), 100.5 ($^1J_{\text{C-Rh}} = 6.3$ Hz, CH, $\text{COD}_{\text{olef.}}$), 224.1 (d, $^1J_{\text{C-Rh}} = 43.8$ Hz, C_q , NCC) ppm.

7.4.58 Synthese von $[(C.12)Rh(CO)_2Cl]$ (4.87)

Chloro(dicarbonyl)(2-methylphthalazin-1-yliden)rhodium(I)

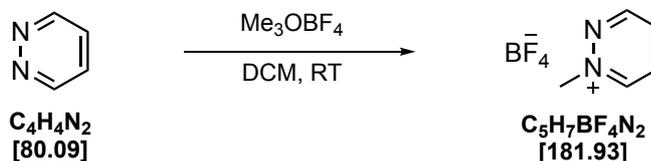


Durch eine Lösung von 55 mg (0.162 mmol) Chloro(η4-cycloocta-1,5-dien)(2-methylphthalazin-1-yliden)rhodium(I) in 5 ml Dichlormethan wurde bei Raumtemperatur über einen Zeitraum von 10 Minuten Kohlenmonoxid geleitet. Das Lösungsmittel wurde im Hochvakuum entfernt.

Oranger Feststoff.

IR (CH_2Cl_2 , $[cm^{-1}]$): $\tilde{\nu}$ 2082 (ν CO), 2003 (ν CO).

TEP $[cm^{-1}]$: 2054.

7.4.59 Synthese von 1-Methylpyridazinium tetrafluoroborat (C.10^H)

In einem 100 ml Schlenkkolben wurden 1016 mg (6.87 mmol) Trimethyloxoniumtetrafluoroborat in 25 ml trockenem Dichlormethan vorgelegt. Es wurden 500 mg (6.24 mmol) Pyridazin langsam zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde für 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die überstehende Lösung wurde vom gebildeten Feststoff abdekantiert und der Feststoff dreimal mit je 15 ml Dichlormethan gewaschen. Das Produkt wurde im Hochvakuum getrocknet.

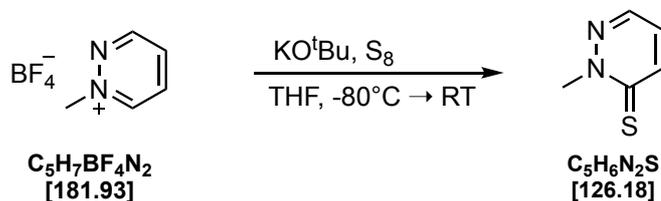
Weißgrauer Feststoff (950 mg, 5.22 mmol, 84 %).

¹H-NMR (CD₃CN, 500 MHz): δ 4.58 (s, 3H, N-Me), 8.41 – 8.45 (m, 1H, Pdz), 8.50 (ddd, ³J_{H-H} = 8.1 Hz, ³J_{H-H} = 5.9 Hz, ⁴J_{H-H} = 2.0 Hz, 1H, Pdz), 9.37 – 9.42 (m, 1H, Pdz), 9.43 (d, ³J_{H-H} = 5.9 Hz, 1H, ⁺NCH) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (CD₃CN, 126 MHz): δ 53.6 (s, CH₃, N-Me), 137.0 (s, CH, CH_{Pdz}), 137.7 (s, CH, CH_{Pdz}), 151.2 (s, CH, CH_{Pdz}), 155.5 (s, CH, CH_{Pdz}) ppm.

Analyse (CHNS) ber. für C₅H₇BF₄N₂ (181.93): [%] C 33.01, H 3.88, N 15.40, gef.: C 32.73, H 3.81, N 15.51.

7.4.60 Synthese von 2-Methylpyridazin-3(2H)-thion (4.69)



In einem 50 ml Schlenkkolben wurden 200 mg (1.10 mmol) 1-Methylpyridazinium tetrafluoroborat, 70 mg (0.14 mmol, 0.25 eq.) Schwefel und 148 mg (1.32 mmol, 1.2 eq.) Kalium-*tert*-butanolat vorgelegt. Bei -80°C wurden langsam 20 ml trockenes THF zugegeben. Die Reaktionslösung wurde über einen Zeitraum von 6 Stunden auf Raumtemperatur erwärmt und anschließend bei dieser Temperatur über Nacht gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Hochvakuum entfernt. Die Reinigung des Produktes erfolgte mittels Flash-Chromatographie (DCM) an Kieselgel als stationärer Phase.

Gelber Feststoff (85 mg, 0.67 mmol, 61 %), TLC (DCM (SiO₂), R_f = 0.29), Smp.: 109 °C.

¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz): δ 4.16 (s, 3H, N-Me), 6.93 (dd, ³J_{H-H} = 8.9 Hz, ³J_{H-H} = 4.1 Hz, 1H, Pdz), 7.80 (dd, ³J_{H-H} = 8.9 Hz, ⁴J_{H-H} = 1.9 Hz, 1H, Pdz), 8.04 (dd, ³J_{H-H} = 4.1 Hz, ⁴J_{H-H} = 1.9 Hz, 1H, Pdz) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃, 126 MHz): δ 48.3 (s, CH₃, N-Me), 123.5 (s, CH, CH_{Pdz}), 141.5 (s, CH, CH_{Pdz}), 143.3 (s, CH, CH_{Pdz}), 180.9 (s, C_q, C=S) ppm.

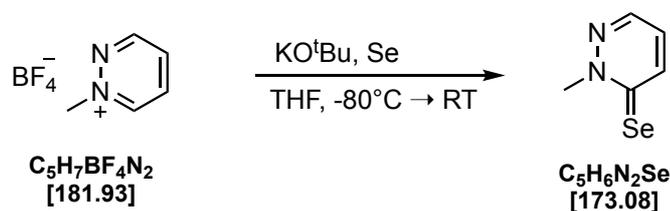
EI MS (70 eV, m/z (%)): 126 ([M]⁺, 100).

HR MS (ESI) ber. für C₅H₇N₂S: 127.0330, gef. 127.0325.

Analyse (CHNS) ber. für C₅H₆N₂S (126.18): [%] C 47.70, H 4.79, N 22.20, S 25.41, gef.: C 48.04, H 4.82, N 21.84, S 24.88.

Röntgenstrukturanalyse: siehe 7.5.25 (S. 344).

7.4.61 Synthese von 2-Methylpyridazine-3(2H)-selenon (4.71)



In einem 50 ml Schlenkkolben wurden 200 mg (1.10 mmol) 1-Methylpyridaziniumtetrafluoroborat, 174 mg (2.20 mmol, 2 eq.) Selen und 148 mg (1.32 mmol, 1.2 eq.) Kalium-*tert*-butanolat vorgelegt. Bei -80°C wurden langsam 20 ml trockenes THF zugegeben. Die Reaktionslösung wurde über einen Zeitraum von 6 Stunden auf Raumtemperatur erwärmt und anschließend bei dieser Temperatur über Nacht gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Hochvakuum entfernt. Der schwarz braune Rückstand wurde in DCM gelöst und über Kieselgur filtriert. Das Lösungsmittel wurde im Hochvakuum entfernt. Die Reinigung des Produktes erfolgte mittels Flash-Chromatographie (DCM) an Kieselgel als stationärer Phase.

Oranger Feststoff (38 mg, 0.22 mmol, 20 %), TLC (DCM (SiO_2), $R_f = 0.31$), **Smp.:** 129°C .

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz): δ 4.22 (s, 3H, N-Me), 6.91 (dd, $^3J_{\text{H-H}} = 8.8$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 4.3$ Hz, 1H, Pdz), 8.13 (dd, $^3J_{\text{H-H}} = 8.8$ Hz, $^4J_{\text{H-H}} = 1.9$ Hz, 1H, Pdz), 8.18 (dd, $^3J_{\text{H-H}} = 4.3$ Hz, $^4J_{\text{H-H}} = 1.9$ Hz, 1H, Pdz) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CDCl_3 , 126 MHz): δ 51.8 (s, CH_3 , N-Me), 121.6 (s, CH), 143.8 (s, CH), 148.1 (s, CH), 179.4 (s, C_q , C=Se) ppm.

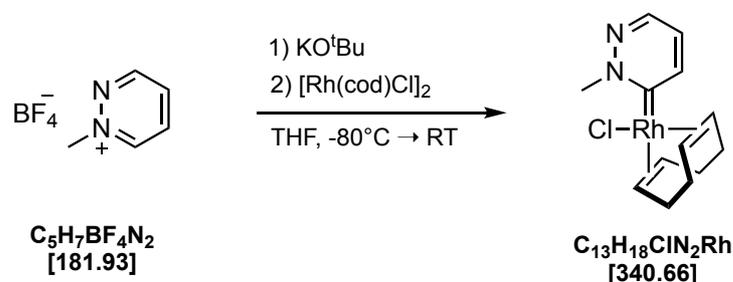
$^{77}\text{Se-NMR}$ (Aceton- d_6 , 114 MHz): δ 617 (s, Se=C) ppm.

EI MS (70 eV, m/z (%)): 174 ($[\text{M}]^+$, 100).

HR MS (ESI) ber. für $\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_2\text{Se}$: 174.9774, gef. 174.9770.

Analyse (CHNS) ber. für $\text{C}_5\text{H}_6\text{N}_2\text{Se}$ (173.08): [%] C 34.70, H 3.49, N 16.19, gef.: C 34.65, H 3.51, N 15.65.

Röntgenstrukturanalyse: siehe 7.5.26 (S.345)

7.4.62 Synthese von $[(C_{10})Rh(\eta^4-cod)Cl]$ (4.73)Chloro(η^4 -cycloocta-1,5-dien)(2-methylpyridazin-3-yliden)rhodium(I)

In einem 100 ml Schlenkkolben wurden 200 mg (1.10 mmol) 1-Methylpyridaziniumtetrafluoroborat, 148 mg (1.32 mmol) Kalium-*tert*-butanolat, sowie 271 mg (0.55 mmol) Chloro-(1,5-cyclooctadien)-rhodium(I)-dimer vorgelegt. Bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ wurden langsam 20 ml trockenes THF zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde über einen Zeitraum von sieben Stunden langsam auf RT erwärmt und anschließend über Nacht bei dieser Temperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Hochvakuum entfernt. Die Isolierung des Produktes erfolgte mittels Flash-Chromatographie an Kieselgel als stationärer Phase. Hier wurde zunächst mit DCM als mobile Phase nicht umgesetztes $[Rh(cod)Cl]_2$ abgetrennt. Anschließend wurde das gewünschte Produkt durch Elution mit THF isoliert.

Roter Feststoff (84 mg, 0.25 mmol, 22 %).

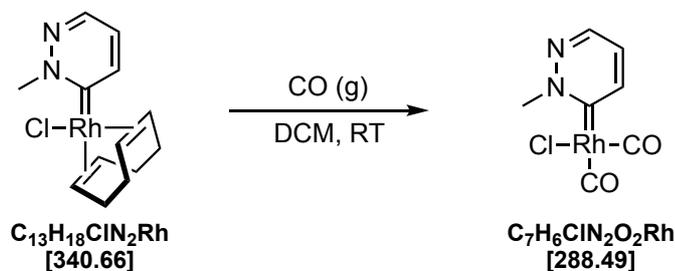
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): δ 1.90 – 2.09 (m, 4H, $\text{COD}_{\text{aliph.}}$), 2.37 – 2.52 (m, 4H, $\text{COD}_{\text{aliph.}}$), 3.16 – 3.21 (m, 2H, $\text{COD}_{\text{olef.}}$), 4.97 (s, 3H, N-Me), 5.03-5.13 (m, 2H, $\text{COD}_{\text{olef.}}$), 6.97 (dd, $^3J_{\text{H-H}} = 8.4\text{ Hz}$, $^3J_{\text{H-H}} = 4.6\text{ Hz}$, 1H, Pdz), 8.34 (dd, $^3J_{\text{H-H}} = 4.6\text{ Hz}$, $^4J_{\text{H-H}} = 2.1\text{ Hz}$, 1H, Pdz), 8.51 (ddd, $^3J_{\text{H-H}} = 8.4\text{ Hz}$, $^4J_{\text{H-H}} = 2.1\text{ Hz}$, $^4J_{\text{H-Rh}} = 0.8\text{ Hz}$, 1H, Pdz) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 75 MHz): δ 28.7 (s, CH_2 , $\text{COD}_{\text{aliph.}}$), 29.0 (s, CH_2 , $\text{COD}_{\text{aliph.}}$), 32.5 (s, CH_2 , $\text{COD}_{\text{aliph.}}$), 33.2 (s, CH_2 , $\text{COD}_{\text{aliph.}}$), 55.9 (s, CH_3 , N-Me), 67.3 (d, $^1J_{\text{C-Rh}} = 14.5\text{ Hz}$, CH, $\text{COD}_{\text{olef.}}$), 71.6 (d, $^1J_{\text{C-Rh}} = 15.5\text{ Hz}$, CH, $\text{COD}_{\text{olef.}}$), 100.5 – 100.9 (m, 2 CH, $\text{COD}_{\text{olef.}}$), 121.29 (s, CH, CH_{Pdz}), 145.8 (s, CH, CH_{Pdz}), 146.3 (s, CH, CH_{Pdz}), 218.1 (d, $^1J_{\text{C-Rh}} = 43.8\text{ Hz}$, C_q , NCC) ppm.

Röntgenstrukturanalyse: siehe 7.5.27 (S. 346).

7.4.63 Synthese von $[(C_{10})Rh(CO)_2Cl]$ (4.76)

Chloro(dicarbonyl)(2-methylpyridazin-3-yliden)rhodium(I)



In einem 50 ml Schlenkrohr wurden 30 mg (0.088 mmol) Chloro(η^4 -cycloocta-1,5-dien)(2-methylpyridazin-3-yliden)rhodium(I) in 5 ml Dichlormethan vorgelegt. Durch die tief rote Lösung wurde für einen Zeitraum von 5 Minuten Kohlenmonoxid geleitet, wobei die Farbe der Lösung nach orange umschlug. Das Lösungsmittel wurde anschließend entfernt und der Feststoff im Hochvakuum getrocknet.

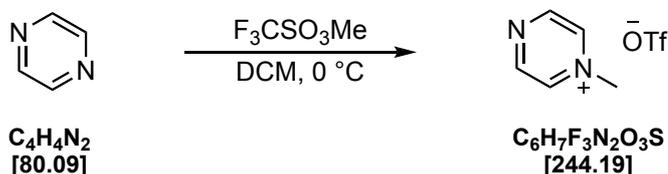
Gelber Feststoff (quantitativ).

1H -NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): δ 4.79 (s, 3H, N-Me), 7.37 (dd, $^3J_{H-H} = 8.3$ Hz, $^3J_{H-H} = 4.7$ Hz, 1H, Pdz), 8.54 (ddd, $^3J_{H-H} = 8.3$ Hz, $^4J_{H-H} = 2.1$ Hz, $^3J_{H-Rh} = 1.0$ Hz, 1H, Pdz), 8.68 (dd, $^3J_{H-H} = 4.7$ Hz, $^4J_{H-H} = 2.2$ Hz, 1H, Pdz) ppm.

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR ($CDCl_3$, 75 MHz): δ 57.5 (s, CH_3 , N-Me), 124.5 (s, CH, CH_{PdZ}), 146.5 (s, CH, CH_{PdZ}), 148.4 (s, CH, CH_{PdZ}), 183.2 (d, $^1J_{C-Rh} = 76.5$ Hz, C_q , CO), 186.0 (d, $^1J_{C-Rh} = 52.4$ Hz, C_q , CO), 203.6 (d, $^1J_{C-Rh} = 37.7$ Hz, C_q , \underline{NCC}) ppm.

IR (CH_2Cl_2 , $[cm^{-1}]$): $\tilde{\nu}$ 2083 (v CO), 2002 (v CO).

TEP $[cm^{-1}]$: 2054.

7.4.64 Synthese von 1-Methyl-pyrazinium trifluoromethansulfonat (C.13^H)

In einem 100 ml Schlenkkolben wurden 961 mg (12.0 mmol) Pyrazin in 30 ml DCM vorgelegt. Bei 0 °C wurden langsam 2360 mg (14.40 mmol, 1.58 ml, 1.2 eq.) Methyltrifluormethansulfonat zugetropft, wodurch sich die Reaktionslösung rasch trübte. Es wurde über Nacht bei RT gerührt. Der entstandene Feststoff wurde abfiltriert, dreimal mit je 15 ml DCM gewaschen und anschließend im Hochvakuum getrocknet.

Farbloser Feststoff (2406 mg, 9.85 mmol, 82 %).

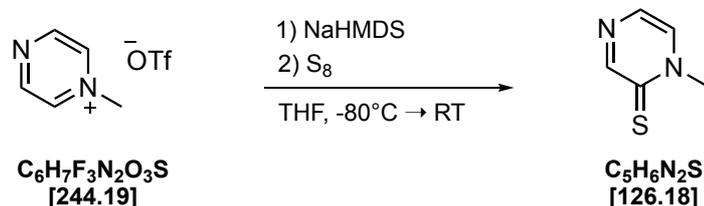
¹H-NMR (CD₃CN, 300 MHz): δ 4.35 - 4.42 (m, 3H, N-Me), 8.73 (d, ³J_{H-H} = 3.0 Hz, 2H, N-CH), 9.35 - 9.41 (m, 2H, N⁺-CH) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (CD₃CN, 75 MHz): δ 50.1 (m, CH₃, N-Me), 122.0 (q, ¹J_{C-F} = 320.5 Hz, C_q, ⁻OTf), 138.7 (t, ²J_{C-14N} = 9.1 Hz, CH, N-CH), 151.9 (t, J = 1.45 Hz, CH, N⁺-CH) ppm.

¹⁹F{¹H}-NMR (CD₃CN, 282 MHz): δ -79.3 (s, 3F, ⁻OTf) ppm.

HR MS (ESI [+], MeCN/H₂O) ber. für C₅H₇N₂: 95.0609, gef.: 95.0604.

7.4.65 Synthese von 1-Methylpyrazin-2(1H)-thion (4.79)



In einem 100 ml Schlenk Kolben wurden 300 mg (1.23 mmol) 1-Methyl-pyrazinium trifluormethansulfonat zusammen mit 197 mg (1.23 mmol) Schwefel in 20 ml trockenem THF vorgelegt. Bei -80°C wurde langsam eine mit 3 ml THF verdünnte NaHMDS-Lösung (735 μl , 2M in THF, 1.47 mmol, 1.2 eq.) zum Reaktionsansatz getropft. Die Reaktionsmischung wurde für 1h bei -80°C gerührt. Anschließend wurde das Kältebad entfernt und für weitere 60 Minuten bei RT nachgerührt. Das Lösungsmittel wurde im Hochvakuum entfernt und der braune Reaktionsrückstand säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt. Es wurde zweimal mit einer 12 g Reveleris-Silica Kartusche an einem Grace Reveleris Flash System (*n*-Hexan / EE) chromatographiert. Das Lösungsmittel wurde entfernt und das Produkt im Hochvakuum getrocknet.

Gelb-brauner Feststoff (39 mg, 0.31 mmol, 25 %), TLC (*n*-Hexan / EE 1:1 (SiO_2), $R_f = 0.26$), **Smp.:** 132°C .

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): δ 3.86 (s, 3H, N-Me), 7.37 (dd, $^3J_{\text{H-H}} = 4.3 \text{ Hz}$, $^4J_{\text{H-H}} = 1.2 \text{ Hz}$, 1H, CH_{Pyz}), 7.66 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 4.3 \text{ Hz}$, 1H, $\text{MeNCH}_{\text{Pyz}}$), 8.80 (d, $^4J_{\text{H-H}} = 1.2 \text{ Hz}$, 1H, $\text{S}=\text{C}-\text{CH}_{\text{Pyz}}$) ppm.

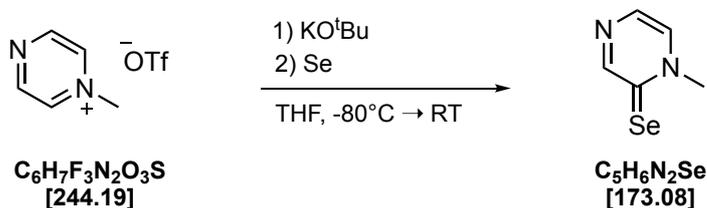
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CDCl_3 , 75 MHz): δ 45.2 (s, CH_3 , N-Me), 130.4 (s, CH), 131.8 (s, CH), 159.4 (s, CH), 176.0 (s, C_q , C=S) ppm.

HRMS (ESI [+], CH_3CN) ber. für $\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_2\text{S}^+$: 127.0330, gef.: 127.0326 ($[\text{M}+\text{H}]^+$).

Analyse (CHNS) ber. für $\text{C}_5\text{H}_6\text{N}_2\text{S}$ (126.18): [%] C 47.60, H 4.79, N 22.20, S 25.41, gef.: C 47.57, H 4.63, N 21.99, S 25.23.

Röntgenstrukturanalyse: siehe 7.5.28 (S.347)

7.4.66 Synthese von 1-Methylpyrazin-2(1H)-selenon (4.82)



In einem 100 ml Schlenkkolben wurden 500 mg (2.05 mmol) 1-Methyl-pyrazin-trifluor-methansulfonat, 808 mg (10.24 mmol, 5 eq.) Selen und 279 mg (2.46 mmol, 1.2 eq.) Kalium-*tert*-butanolat vorgelegt. Bei -80 °C wurden langsam 35 ml trockenes THF zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde über einen Zeitraum von ca. sieben Stunden langsam auf RT erwärmt und anschließend über Nacht bei dieser Temperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Hochvakuum entfernt, der dunkle Rückstand in DCM aufgenommen und über Kieselgur filtriert. Das braun-gelbe Filtrat wurde eingeeengt und mittels Flash-Chromatographie (DCM / THF 5:1) an Kieselgel als stationärer Phase gereinigt. Die Produktfraktionen wurden vereinigt und das Lösungsmittel vollständig entfernt.

Orange-roter Feststoff (10 mg, 0.058 mmol, 3 %).

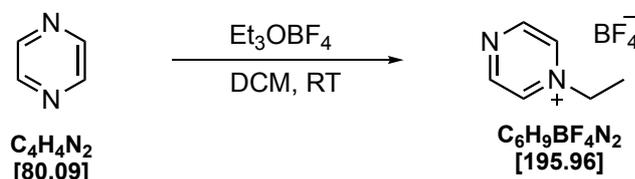
¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ 3.88 (s, 3H, N-Me), 7.55 (dd, ³J_{H-H} = 4.3 Hz, ⁴J_{H-H} = 1.2 Hz, 1H, Pyz), 7.85 (d, ³J_{H-H} = 4.3 Hz, 1H, Pyz), 9.07 (d, ⁴J_{H-H} = 1.2 Hz, 1H, Pyz) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃, 75 MHz): δ 49.1 (s, CH₃, N-Me), 133.3 (s, CH, CH_{Pyz}), 133.4 (s, CH, CH_{Pyz}), 163.9 (s, CH, CH_{Pyz}), 175.7 (s, C_q, C=Se) ppm.

⁷⁷Se-NMR (Aceton-*d*₆, 115 MHz): δ 596.5 (s, C=Se) ppm.

HR MS (ESI [+], CH₃CN) ber. für C₅H₇N₂Se⁺: 174.9774, gef.: 174.9770 (M+H⁺).

Röntgenstrukturanalyse: siehe 7.5.29 (S.348)

7.4.67 Synthese von 1-Ethyl-pyrazinium tetrafluoroborat (C.14^H)

In einem 100 ml Schlenkcolben wurden 500 mg (6.24 mmol) Pyrazin in 20 ml DCM vorgelegt. Zu dieser Lösung wurden 1.4 g (7.49 mmol, 1.2 eq.) Triethyloxoniumtetrafluoroborat gegeben. Die Reaktionsmischung wurde 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, wobei ein farbloser Feststoff ausfiel. Der Feststoff wurde abfiltriert, fünfmal mit je 20 ml Dichlormethan gewaschen und anschließend im Hochvakuum getrocknet.

Farbloser Feststoff (1.08 g, 5.51 mmol, 88 %).

¹H-NMR (CD₃CN, 300 MHz): δ 1.63 (tt, ³J_{H-H} = 7.4 Hz ³J_{H-14N} = 2.4 Hz, 3H, Me), 4.64 (q, ³J_{H-H} = 7.4 Hz, 2H, CH₂), 8.75 (d, ³J_{H-H} = 3.8 Hz, 2H, N-CH), 9.33 - 9.45 (m, 2H, N⁺-CH) ppm.

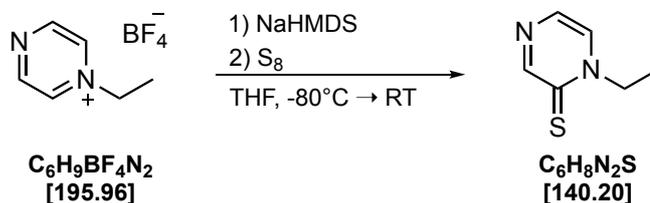
¹³C{¹H}-NMR (CD₃CN, 75 MHz): δ 16.0 (s, CH₃), 59.4 (t, ¹J_{C-14N} = 3.9 Hz, CH₂), 137.6 (t, ²J_{C-14N} = 8.9 Hz, CH), 152.2 (s, CH) ppm.

¹⁹F{¹H}-NMR (CD₃CN, 282 MHz): δ -151.6 (s, BF₄⁻) ppm.

HR MS (ESI [+], CH₃CN) ber. für C₆H₉N₂⁺: 109.0760, gef.: 109.0760.

Analyse (CHNS) ber. für C₆H₉BF₄N₂ (195.96): [%] C 36.78, H 4.63, N 14.30, gef.: C 36.49, H 4.72, N 14.06.

7.4.68 Synthese von 1-Ethylpyrazine-2(1H)-thion (4.80)



In einem 100 ml Schlenkcolben wurden 300 mg (1.53 mmol) 1-Ethylpyrazinium tetrafluoroborat zusammen mit 245 mg (7.66 mmol, 5 eq.) Schwefel in 20 ml trockenem THF vorgelegt. Bei -80 °C wurde langsam eine mit 3 ml THF verdünnte NaHMDS-Lösung (920 µl, 2M in THF, 1.84 mmol, 1.2 eq.) zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde für 1 h bei -80 °C gerührt. Anschließend wurde das Kältebad entfernt und für 1 h bei RT nachgerührt. Das Lösungsmittel wurde im Hochvakuum entfernt und der braune Rückstand wurde säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt. Es wurde zweimal mit einer 12 g Reveleris-Silica Kartusche an einem Grace Reveleris Flash System (*n*-Hexan / EE) chromatographiert. Das Lösungsmittel wurde entfernt und das Produkt im Hochvakuum getrocknet.

Gelber Feststoff (51 mg, 0.36 mmol, 24%), TLC (*n*-Hexan / EE 1:1 (SiO₂), R_f = 0.31), **Smp.:** 61 °C.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ 1.46 (t, ³J_{H-H} = 7.3 Hz, 3H, Me), 4.42 (q, ³J_{H-H} = 7.2 Hz, 2H, CH₂), 7.33 (dd, ³J_{H-H} = 4.3 Hz, ⁴J_{H-H} = 1.2 Hz, 1H, Pyz), 7.6 (d, ³J_{H-H} = 4.3 Hz, 1H, Pyz), 8.76 - 8.79 (m, 1H, Pyz) ppm.

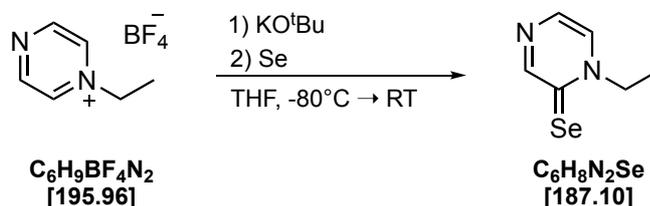
¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃, 75.48 MHz): δ 12.9 (s, CH₃, Me), 51.6 (s, CH₂), 130.4 (s, CH, CH_{Pyz}), 130.8 (s, CH, CH_{Pyz}), 159.8 (s, CH, CH_{Pyz}), 175.2 (s, C_q, C=S) ppm.

MS (ESI [+], CH₃CN): m/z 141.20 [M+H]⁺.

Analyse (CHNS) ber. für C₆H₈N₂S (140.20): [%] C 51.40, H 5.75, N 19.98, S 22.87, gef.: C 51.52, H 5.84, N 20.02, S 22.60.

Röntgenstrukturanalyse: siehe 7.5.30 (S.349)

7.4.69 Synthese von 1-Ethylpyrazine-2(1H)-selenon (4.83)



In einem 100 ml Schlenkcolben wurden 300 mg (1.53 mmol) 1-Ethyl-pyrazinium tetrafluoroborat zusammen mit 604 mg (7.66 mmol, 5 eq.) Selen und 206 mg (1.84 mmol, 1.2 eq.) Kalium-*tert*-butanolat vorgelegt. Bei -80°C wurden langsam 25 ml trockenes THF zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde über einen Zeitraum von ca. sieben Stunden langsam auf RT erwärmt und anschließend über Nacht bei dieser Temperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Hochvakuum entfernt, der dunkle Rückstand in DCM aufgenommen und über Kieselgur filtriert. Das braun-gelbe Filtrat wurde eingeeengt und mittels Flash-Chromatographie (*n*-Hexan / EE) Kieselgel als stationärer Phase gereinigt (12 g *Reveleris* Silica, *Grace Reveleris* Flash System). Die Produktfraktionen wurden vereinigt und das Lösungsmittel vollständig entfernt.

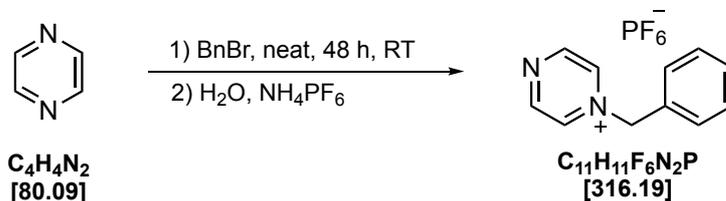
Orange-roter Feststoff (10 mg, 0.053 mmol, 4 %).

$^1\text{H-NMR}$ (Aceton- d_6 , 600 MHz): δ 1.44 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.2$ Hz, 3H, CH₃), 4.54 (q, $^3J_{\text{H-H}} = 7.2$ Hz, 2H, CH₂), 7.94 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 4.3$ Hz, 1H, Pyz), 8.09 (dd, $^3J_{\text{H-H}} = 4.3$ Hz, $^4J_{\text{H-H}} = 1.2$ Hz, 1H, Pyz), 8.87 (d, $^4J_{\text{H-H}} = 1.2$ Hz, 1H, Pyz) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (Aceton- d_6 , 151 MHz): δ 13.2 (s, CH₃, Me), 55.4 (s, CH₂, N-CH₂), 134.5 (s, CH, CH_{Pyz}), 134.5 (s, CH, CH_{Pyz}), 164.0 (s, CH, CH_{Pyz}), 174.8 (s, C_q, C=Se) ppm.

$^{77}\text{Se-NMR}$ (Aceton- d_6 , 115 MHz, $0.25 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ KSeCN in D₂O): δ 563.3 (s, Se=C) ppm.

HR MS (ESI [+], CH₃CN) ber. für C₆H₉N₂Se: 188.9931, gef.: 188.9925 [M+H]⁺.

7.4.70 Synthese von 1-Benzylpyrazinium hexafluorophosphat (C.15^H)

In einem 100 ml Schlenkkolben wurden 500 mg (6.24 mmol) Pyrazin in 10 ml Benzylbromid für 48 h bei Raumtemperatur gerührt. Der dabei gebildete farblose Feststoff wurde in Diethylether aufgenommen, über eine Pore 3 Fritte filtriert und mit reichlich Diethylether gewaschen. Der Rückstand wurde in 20 ml Wasser gelöst und die Lösung mit 1,52 g (9.4 mmol, 1,5 eq.) Ammoniumhexafluorophosphat versetzt. Der ausgefallene farblose Feststoff wurde abfiltriert, mit reichlich Wasser gewaschen und anschließend im Hochvakuum getrocknet.

Farbloser Feststoff (570 mg, 1.56 mmol, 29 %).

¹H-NMR (CD₃CN, 300 MHz): δ 5.75 - 5.80 (m, 2H, CH₂), 7.51 - 7.54 (m, 5H, Ph), 8.70 - 8.76 (m, 2H, Pyz), 9.35 - 9.42 (m, 2H, ⁺N-CH) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (CD₃CN, 75 MHz): δ 66.2 - 66.5 (m, CH₂, N-CH₂), 130.7 (s, CH, Ph), 131.1 (s, CH, Ph), 131.5 (s, CH, Ph), 131.9 (s, C_q, Ph), 137.2 - 137.6 (m, CH, N-CH_{Pyz}), 152.3 - 152.5 (m, CH, CH_{Pyz}) ppm.

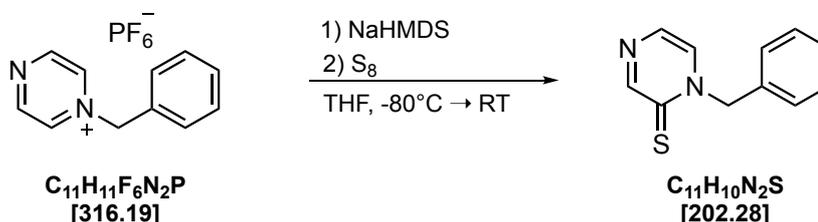
³¹P{¹H}-NMR (CD₃CN, 121 MHz): δ -144.6 (sept, ¹J_{F-F} = 707 Hz, PF₆⁻) ppm.

MS (ESI [+], CH₃CN): m/z 171.20 [M]⁺, 91.1 [C₇H₇]⁺.

MS (ESI [-], CH₃CN): m/z 145.1 [PF₆]⁻.

Analyse (CHNS) ber. für C₁₁H₁₁F₆N₂P (316.19): [%] C 41.79, H 3.51, N 8.86, gef.: C 41.90, H 3.69, N 8.75.

7.4.71 Synthese von 1-Benzylpyrazin-2(1H)-thion (4.81)



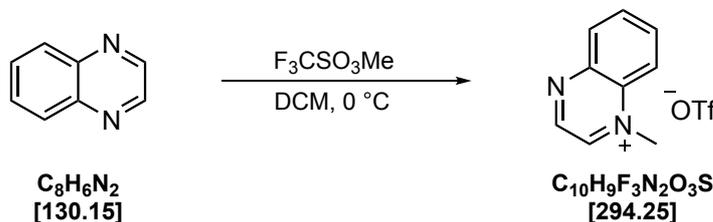
In einem 100 ml Schlenkkolben wurde 300 mg (0.95 mmol) 1-Benzylpyraziniumhexafluorophosphat zusammen mit 152 mg (4.74 mmol, 5 eq.) Schwefel in 20 ml trockenem THF vorgelegt. Bei -80 °C wurde langsam eine mit 3 ml THF verdünnte NaHMDS-Lösung (570 µl, 2M in THF, 1.14 mmol, 1.2 eq.) zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde für 1 h bei -80 °C gerührt. Anschließend wurde das Kältebad entfernt und für 1 h bei RT nachgerührt. Das Lösungsmittel wurde im Hochvakuum entfernt und der Rückstand wurde säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt. Es wurde mit einer 12 g *Reveleris* Silica Kartusche an einem Grace Reveleris Flash System (*n*-Hexan / EE) chromatographiert. Gleiche Fraktionen wurden vereint und das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt.

Gelber Feststoff (23 mg, 0.11 mmol, 12 %).

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ 5.56 (s, 2H, CH₂), 7.22 (dd, ³J_{H-H} = 4.4 Hz, ⁴J_{H-H} = 1.2 Hz, 1H, Pyz), 7.30 - 7.36 (m, 2H, Ph), 7.44 - 7.36 (m, 3H, Ph), 7.60 (d, ³J_{H-H} = 4.40 Hz, 1H, Pyz), 8.84 (d, ⁴J_{H-H} = 1.2 Hz, 1H, Pyz) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃, 75 MHz): δ 58.4 (s, CH₂, Benzyl), 129.0 (s, CH, Ph), 129.1 (s, CH, Ph), 129.3 (s, CH, Ph), 130.3 (s, CH, CH_{Pyz}), 130.5 (s, C_q), 133.4 (s, CH, CH_{Pyz}), 159.6 (s, CH, CH_{Pyz}), 176.2 (s, C_q, C=S) ppm.

HR MS (ESI [+], CH₃CN) ber. für C₁₁H₁₁N₂S: 203.0643, gef: 203.0637 [M+H]⁺.

7.4.72 Synthese von 1-Methylchinoxalinium trifluormethansulfonat (C.16^H)

In einem 100 ml Schlenkcolben wurden 1.0 g (7.68 mmol) Chinoxalin in 30 ml trockenem DCM vorgelegt. Die Reaktionslösung wurde mittels Eisbad auf 0 °C gekühlt und es wurden 1.5 g (9.22 mmol, 1 eq.) Methyltrifluormethansulfonat zugetropft. Es wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Der entstandene Feststoff wurde abfiltriert, dreimal mit je 20 ml DCM gewaschen und anschließend im Hochvakuum getrocknet.

Hellgrüner Feststoff (1.25 g, 4.25 mmol, 55 %).

¹H-NMR (CD₃CN, 300 MHz): δ 4.67 (s, 3H, N-Me), 8.24 - 8.37 (m, 2H, Chin), 8.42 - 8.47 (m, 1H, Chin), 8.50 - 8.55 (m, 1H, Chin), 9.08 (d, ³J_{H-H} = 2.9 Hz, 1H, N-CH), 9.54 (d, ³J_{H-H} = 2.8 Hz, 1H, ⁺N-CH) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃, 75 MHz): δ 47.0 (s, CH₃, N-Me), 120.0 (s, CH, CH_{Chin}), 122.1 (q, ¹J_{C-F} = 320.8 Hz, ⁻OTf), 132.5 (s, CH, CH_{Chin}), 135.2 (s, CH, CH_{Chin}), 137.5 (s, CH, CH_{Chin}), 141.44 (t, ²J_{C-14N} = 10.5 Hz, N-CH), 147.1 (s, C_q), 148.4 (s, CH, N⁺-CH) ppm.

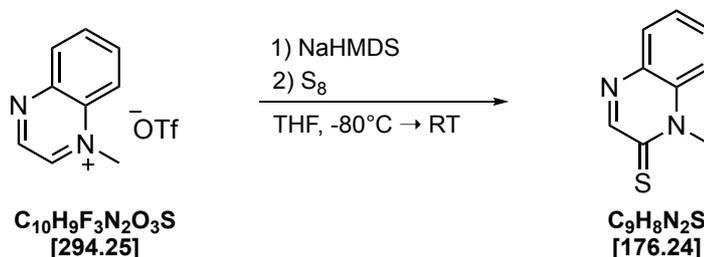
¹⁹F{¹H}-NMR (CDCl₃, 282 MHz): δ -79.4 (s, ⁻OTf) ppm.

MS (ESI [+], CH₃CN): m/z 145.3 [M]⁺.

MS (ESI [-], CH₃CN): m/z 149.2 [OTf]⁻.

Analyse (CHNS) ber. für C₁₀H₉F₃N₂O₃S (294.25): [%] C 40.82, H 3.08, N 9.52, S 10.90, gef.: C 40.69, H 3.02, N 9.43, S 10.99.

7.4.73 CSynthese von 1-Methylchinoxalin-2(1H)-thion (4.84)



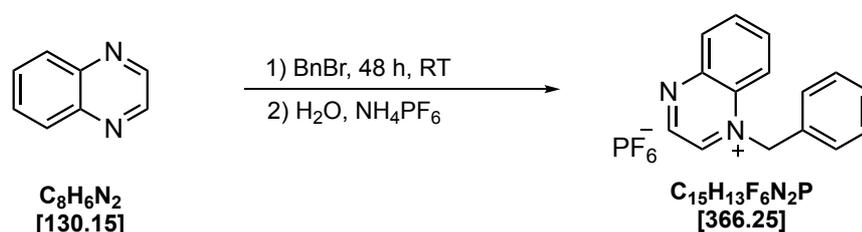
In einem 100 ml Schlenk Kolben wurden 300 mg (1.02 mmol) 1-Methylchinoxaliniumtrifluormethansulfonat zusammen mit 163 mg (5.10 mmol, 5 eq.) Schwefel in 20 ml trockenem THF vorgelegt. Bei -80 °C wurde langsam eine mit 3 ml THF verdünnte NaHMDS-Lösung (610 µl, 2M in THF, 1.22 mmol, 1.2 eq.) zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde für 1 h bei -80 °C gerührt. Anschließend wurde das Kältebad entfernt und für 1 h bei RT nachgerührt. Das Lösungsmittel wurde im Hochvakuum entfernt und der Rückstand wurde säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt. Es wurde mit einer 12 g *Reveleris* Silica Kartusche an einem Grace Reveleris Flash System (*n*-Hexan / EE) chromatographiert. Gleiche Fraktionen wurden vereint und das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt.

Gelber Feststoff (40 mg, 0.23 mmol, 23 %), TLC (*n*-Hexan / EE 2:1 (SiO₂), R_f = 0.44), **Smp.:** 123 °C.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ 4.19 (s, 3H, N-Me), 7.45 (ddd, ³J_{H-H} = 8.0, 7.2 Hz, ⁴J_{H-H} = 1.3 Hz, 1H, Chin), 7.54 (dd, ³J_{H-H} = 8.6 Hz, ⁴J_{H-H} = 1.3 Hz, 1H, Chin), 7.66 (ddd, ³J_{H-H} = 8.6, 7.1 Hz, ⁴J_{H-H} = 1.6 Hz, 1H, Chin), 7.93 (dd, ³J_{H-H} = 8.0 Hz, ⁴J_{H-H} = 1.6 Hz, 1H, Chin), 8.84 (s, 1H, N-CH) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃, 75 MHz): δ 37.0 (s, CH₃, N-Me), 114.8 (s, CH, CH_{Chin}), 125.8 (s, CH, CH_{Chin}), 131.0 (s, CH, CH_{Chin}), 131.5 (s, CH, CH_{Chin}), 134.0 (s, C_q), 137.1 (s, C_q), 156.7 (s, CH, N-CH), 177.9 (s, C_q, C=S) ppm.

MS (ESI [+], CH₃CN): m/z 177.30 [M+H]⁺.

7.4.74 Synthese von 1-Benzylchinoxalinium-hexafluorophosphat (C.17^H)

In einem 100 ml Schlenkkolben wurden 500 mg (3.84 mmol) Chinoxalin in 10 ml Benzylbromid für 48 h bei Raumtemperatur gerührt. Der dabei gebildete farblose Feststoff wurde in Diethylether aufgenommen, über eine Pore 3 Fritte filtriert und mit reichlich Diethylether gewaschen. Der Rückstand wurde in 20 ml Wasser gelöst und die Lösung mit 934 mg (5.76 mmol, 1,5 eq.) Ammoniumhexafluorophosphat versetzt. Der ausgefallene, farblose Feststoff wurde abfiltriert, mit reichlich Wasser gewaschen und anschließend im Hochvakuum getrocknet.

Farbloser Feststoff (355 mg, 0.97 mmol, 25 %).

¹H-NMR (CD₃CN, 300 MHz): δ 6.22 (s, 2H, CH₂), 7.41 - 7.56 (m, 5H, Ph), 8.22 - 8.33 (m, 2H, Chin), 8.46 - 8.60 (m, 2H, Chin), 8.97 (d, ³J_{H-H} = 3.0 Hz, 1H, N-CH), 9.56 (d, ³J_{H-H} = 3.0 Hz, 1H, ⁺N-CH) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (CD₃CN, 75 MHz): δ 62.5 (s, CH₂, N-CH₂), 120.0 (s, CH, CH_{Chin}), 130.2 (s, CH, Ph), 130.6 (s, CH, Ph), 131.1 (s, CH, Ph), 131.6 (s, C_q, Ph), 132.9 (s, CH, CH_{Chin}), 135.2 (s, CH, CH_{Chin}), 137.7 (s, CH, CH_{Chin}), 140.2 (t, ²J_{C-14N} = 9.3 Hz, N-CH), 147.7 (s, C_q), 148.7 (s, CH, N⁺-CH) ppm.

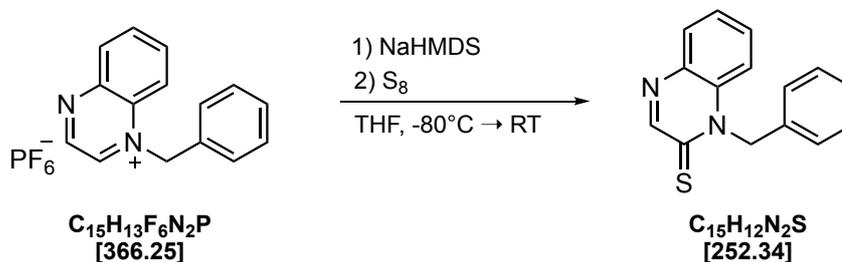
¹⁹F{¹H}-NMR (CD₃CN, 282 MHz): δ -72.9 (d, ¹J_{F-P} = 705.9 Hz, PF₆⁻) ppm.

³¹P{¹H}-NMR (CD₃CN, 121 MHz): δ -144.7 (sept, ¹J_{P-F} = 705.9 Hz, PF₆⁻) ppm.

MS (ESI [+], CH₃CN): m/z 221.30 [M]⁺, 91.1 [C₇H₇]⁺. **MS** (ESI [-], CH₃CN): m/z 145.1 [PF₆]⁻.

Analyse (CHNS) ber. für C₁₅H₁₃F₆N₂P (366.25): [%] C 49.19, H 3.58, N 7.65, gef.: C 49.34, H 3.41, N 7.46.

7.4.75 Synthese von 1-Benzylchinoxalin-2(1H)-thion (4.85)



In einem 100 ml Schlenkcolben wurden 300 mg (0.82 mmol) 1-Benzylchinoxaliniumhexafluorophosphat zusammen mit 131 mg (4.10 mmol, 5 eq.) Schwefel in 20 ml trockenem THF vorgelegt. Bei -80 °C wurde langsam eine mit 3 ml THF verdünnte NaHMDS-Lösung (490 µl, 2M in THF, 0.98 mmol, 1.2 eq.) zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde für 1 h bei -80 °C gerührt. Anschließend wurde das Kältebad entfernt und für 1 h bei RT nachgerührt. Das Lösungsmittel wurde im Hochvakuum entfernt und der Rückstand wurde säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt. Es wurde mit einer 12 g *Reveleris* Silica Kartusche an einem Grace Reveleris Flash System (*n*-Hexan / EE) chromatographiert. Gleiche Fraktionen wurden vereint und das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt.

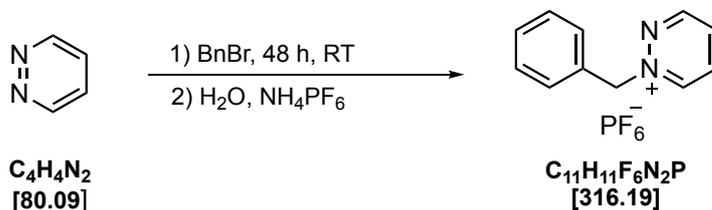
Gelber Feststoff (32 mg, 0.13 mmol, 15 %), TLC (*n*-Hexan / EE 2:1 (SiO₂), R_f = 0.55), **Smp.:** 124 °C.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ 6.07 (s, 2H, CH₂), 7.12 - 7.20 (m, 2H, Chin), 7.20 - 7.41 (m, 5H, Ph), 7.42 - 7.52 (m, 1H, Chin), 7.86 - 7.93 (m, 1H, Chin), 8.88 (s, 1H, N-CH) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃, 75.48 MHz): δ 52.8 (s, CH₂, N-CH₂), 115.6 (s, CH), 125.8 (s, CH), 126.6 (s, CH, Ph), 127.9 (s, CH), 129.1 (s, CH, Ph), 130.8 (s, CH), 131.5 (s, CH), 133.5 (s, C_q), 133.8 (s, C_q), 137.2 (s, C_q), 156.7 (s, CH, N-CH), 178.3 (s, C_q, C=S) ppm.

HR MS (ESI [+], CH₃CN) ber. für C₁₅H₁₃N₂S: 253.0799, gef.: 253.0795 [M+H]⁺.

Analyse (CHNS) ber. für C₁₅H₁₂N₂S (252.34): [%] C 71.40, H 4.79, N 11.10, S 12.71, gef.: C 71.13, H 4.94, N 11.05, S 12.76.

7.4.76 Synthese von 1-Benzylpyridazinium hexafluorosphat (C.11^H)

In einem 100 ml Schlenkcolben wurden 1.0 g (12.5 mmol) Pyridazin in 50 ml Benzylbromid für 48 h bei Raumtemperatur gerührt. Der dabei gebildete farblose Feststoff wurde in Diethylether aufgenommen, über eine Pore 3 Fritte filtriert und mit reichlich Diethylether gewaschen. Der Rückstand wurde in 20 ml Wasser gelöst und die Lösung mit 3.05 g (18.75 mmol, 1,5 eq.) Ammoniumhexafluorosphat versetzt. Der ausgefallene, farblose Feststoff wurde abfiltriert, mit reichlich Wasser gewaschen und anschließend im Hochvakuum getrocknet.

Beiger Feststoff (2.59 g, 7.07 mmol, 56 %).

¹H-NMR (CD₃CN, 300 MHz): δ 5.94 (s, 2H, CH₂), 7.43 – 7.57 (m, 5H, Ph), 8.41 (ddd, ³J_{H-H} = 8.4 Hz, ³J_{H-H} = 4.9 Hz, ⁴J_{H-H} = 1.4 Hz, 1H, Pdz), 8.49 (ddd, ³J_{H-H} = 8.0 Hz, ³J_{H-H} = 5.8 Hz, ⁴J_{H-H} = 2.1 Hz, 1H, Pdz), 9.40 (d, ³J_{H-H} = 3.9 Hz, 1H, Pdz), 9.47 - 9.52 (m, 1H, ⁺NCH) ppm.

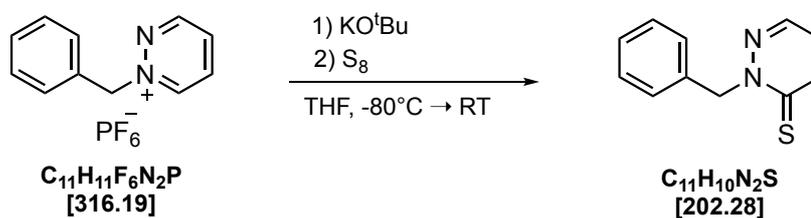
¹³C{¹H}-NMR (CD₃CN, 75 MHz): δ 69.7 (s, CH₂), 130.3 (s, CH, Ph), 130.8 (s, CH, Ph), 131.0 (s, CH, Ph), 132.9 (s, C_q, Ph), 137.3 (s, CH, CH_{Pdz}), 138.1 (s, CH, CH_{Pdz}), 150.3 (s, CH, CH_{Pdz}), 155.8 (s, CH, CH_{Pdz}) ppm.

³¹P{¹H}-NMR (CD₃CN, 121MHz): δ -144.6 (sept., ¹J_{P-F} = 706.6 Hz, PF₆⁻) ppm.

MS (ESI [+], CH₃CN): m/z 171.20 [M]⁺.

Analyse (CHNS) ber. für C₁₁H₁₁F₆N₂P (316.19): [%] C 41.79, H 3.51, N 8.86, gef.: C 41.87, H 3.54, N 8.80.

7.4.77 Synthese von 2-Benzylpyridazine-3(2H)-thion (4.70)



In einem 100 ml Schlenkkolben wurden 300 mg (0.95 mmol) 1-Benzylpyridazinium hexafluorophosphat zusammen mit 152 mg (4.75 mmol, 5 eq.) Schwefel und 128 mg (1.14 mmol, 1.2 eq.) Kalium-*tert*-butanolat vorgelegt. Bei -80°C wurden langsam 20 ml trockenes THF zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde über einen Zeitraum von 6 Stunden auf Raumtemperatur erwärmt und anschließend für 16 h bei dieser Temperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Hochvakuum entfernt, der dunkle Rückstand in DCM aufgenommen und über Kieselgur filtriert. Das braun-rote Filtrat wurde vom Lösungsmittel befreit und das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt. Es wurde mit einer 12 g Reveleris-Silica-Kartusche an einem Grace Reveleris Flash System (*n*-Hexan / EE) chromatographiert. Gleiche Fraktionen wurden vereint, vom Lösungsmittel befreit und der Feststoff im Hochvakuum getrocknet.

Gelber Feststoff (42 mg, 0.208 mmol, 22 %), TLC (*n*-Hexan / EE 2:1 (SiO₂), $R_f = 0.33$), **Smp:** 100.5 °C.

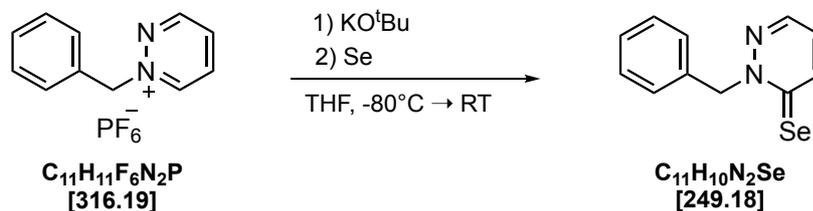
¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ 5.85 (s, 2H, N-CH₂), 6.81 (dd, $^3J_{\text{H-H}} = 9.0$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 4.1$ Hz, 1H, Pdz), 7.20 - 7.33 (m, 3H, Ph), 7.39 - 7.46 (m, 2H, Ph), 7.76 (dd, $^3J_{\text{H-H}} = 9.0$ Hz, $^4J_{\text{H-H}} = 1.9$ Hz, 1H, Pdz), 8.01 (dd $^3J_{\text{H-H}} = 4.1$ Hz, $^4J_{\text{H-H}} = 1.9$ Hz, 1H, Pdz) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃, 75 MHz): δ 61.1 (s, CH₂, N-CH₂), 123.0 (s, CH, Pdz), 128.2 (s, CH, Ph), 128.6 (s, CH, Ph), 129.0 (s, CH, Ph), 135.0 (s C_q, Ph), 141.9 (s, CH, Pdz), 143.9 (s, CH, Pdz), 181.1 (s, C_q, C=S) ppm.

HR MS (ESI [+], CH₃CN) ber. für C₁₁H₁₀N₂S: 203.0643, gef.: 202.0638 [M+H]⁺.

Analyse (CHNS) ber. für C₁₁H₁₀N₂S (202.28): [%] C 65.32, H 4.98, N 13.85, S 15.85 gef.: C 65.03, H 4.69, N 13.74, S 15.93.

7.4.78 Synthese von 2-Benzylpyridazine-3(2H)-selenon (4.72)



In einem 100 ml Schlenk Kolben wurden 300 mg (0.95 mmol) 1-Benzylpyridazinium hexafluorophosphat zusammen mit 370 mg (4.75 mmol, 5 eq.) Selen und 128 mg (1.14 mmol, 1.2 eq.) Kalium-*tert*-butanolat vorgelegt. Bei -80°C wurden langsam 20 ml trockenes THF zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde über einen Zeitraum von sieben Stunden auf Raumtemperatur erwärmt und für 16 h bei dieser Temperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand in DCM aufgenommen und über Kieselgur filtriert. Das Filtrat wurde vom Lösungsmittel befreit und das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt. Es wurde mit einer 12 g Reveleris-Silica-Kartusche an einem Grace Reveleris Flash System (*n*-Hexan / EE) chromatographiert. Gleiche Fraktionen wurden vereint, vom Lösungsmittel befreit und der Feststoff im Hochvakuum getrocknet.

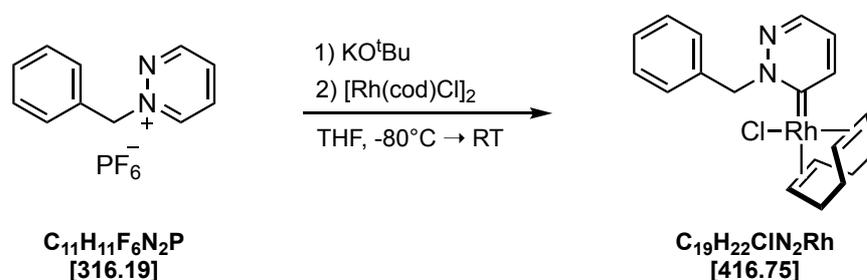
Orange-roter Feststoff (7 mg, 0.028 mmol, 3 %).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz): δ 6.01 (s, 2H, N-CH₂), 6.84 (dd, $^3J_{\text{H-H}} = 8.7$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 4.2$ Hz, 1H, Pdz), 7.29 - 7.38 (m, 3H, Ph), 7.49 - 7.55 (m, 2H, Ph), 8.15 (dd, $^3J_{\text{H-H}} = 8.7$ Hz, $^4J_{\text{H-H}} = 2.2$ Hz, 1H, Pdz), 8.19 (dd, $^3J_{\text{H-H}} = 4.4$ Hz, $^4J_{\text{H-H}} = 2.1$ Hz, 1H, Pdz) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CDCl_3 , 126 MHz): δ 64.4 (s, CH₂, N-CH₂), 121.0 (s, CH, CH_{Pdz}), 128.4 (s, CH, Ph), 128.7 (s, CH, Ph), 129.2 (s, CH, Ph), 134.8 (s, C_q, Ph), 144.3 (s, CH, CH_{Pdz}), 148.9 (s, CH, CH_{Pdz}), 180.3 (s, C_q, C=Se) ppm.

$^{77}\text{Se-NMR}$ (Aceton-*d*₆, 115 MHz, 0.25 mol·l⁻¹ KSeCN in D₂O): δ 608.4 (s, Se=C) ppm.

HR MS (ESI [+], CH₃CN) ber. für C₁₁H₁₁N₂Se: 25.0087, gef.: 251.0083 [M+H]⁺.

7.4.79 Synthese von $[(C.11)Rh(\eta^4-cod)Cl]$ (4.74)Chloro(η^4 -cycloocta-1,5-dien)(2-benzylpyridazin-3-yliden)rhodium(I)

In einem 100 ml Schlenkkolben wurden 300 mg (0.95 mmol) 1-Benzylpyridaziniumhexafluorophosphat, 233 mg (0.47 mmol, 0.5 eq.) Chloro(1,5-cyclooctadien)rhodium(I)-dimer und 128 mg (1.14 mmol, 1.2 eq.) Kalium-*tert*-butanolat vorgelegt. Bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ wurden langsam 20 ml trockenes THF zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde über einen Zeitraum von ca. sieben Stunden auf RT erwärmt und anschließend über Nacht bei dieser Temperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Hochvakuum entfernt. Der resultierende orange-rote Feststoff wurde mittels Flash-Chromatographie an Kieselgel als stationärer Phase gereinigt, wobei zunächst mit *n*-Hexan, später mit THF eluiert wurde.

Oranger Feststoff (43 mg, 0.103 mmol, 8 %).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): δ 1.71 - 2.20 (m, 4H, $\text{COD}_{\text{aliph.}}$), 2.27 - 2.65 (m, 4H, $\text{COD}_{\text{aliph.}}$), 2.90 - 3.03 (m, 1H, $\text{COD}_{\text{olef.}}$), 3.16 - 3.29 (m, 1H, $\text{COD}_{\text{olef.}}$), 5.05 - 5.22 (m, 2H, $\text{COD}_{\text{olef.}}$), 6.37 (d, $^2J_{\text{H-H}} = 13.9\text{ Hz}$, 1H, N- CH_2), 6.91 (d, $^2J_{\text{H-H}} = 13.9\text{ Hz}$, 1H, N- CH_2), 6.98 (dd, $^3J_{\text{H-H}} = 8.4\text{ Hz}$, $^3J_{\text{H-H}} = 4.5\text{ Hz}$, 1H, Pdz), 7.33 - 7.45 (m, 3H, Ph-H), 7.51 - 7.57 (m, 2H, Ph-H), 8.39 (dd, $^3J_{\text{H-H}} = 4.5\text{ Hz}$, $^4J_{\text{H-H}} = 2.1\text{ Hz}$, 1H, Pdz), 8.58 (ddd, $^3J_{\text{H-H}} = 8.4$, $^4J_{\text{H-H}} = 2.2\text{ Hz}$, $^3J_{\text{H-Rh}} = 0.8\text{ Hz}$, 1H, N- CH_{Pdz}) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CDCl_3 , 75 MHz): δ 28.3 (s, CH_2 , $\text{COD}_{\text{aliph.}}$), 29.2 (s, CH_2 , $\text{COD}_{\text{aliph.}}$), 32.4 (s, CH_2 , $\text{COD}_{\text{aliph.}}$), 33.2 (s, CH_2 , $\text{COD}_{\text{aliph.}}$), 67.6 (d, $^1J_{\text{C-Rh}} = 15\text{ Hz}$, CH, $\text{COD}_{\text{olef.}}$), 71.4 (s, CH_2 , N- CH_2), 73.6 (d, $^1J_{\text{C-Rh}} = 15\text{ Hz}$, CH, $\text{COD}_{\text{olef.}}$), 100.7 (d, $^1J_{\text{C-Rh}} = 6\text{ Hz}$, CH, $\text{COD}_{\text{olef.}}$), 101.1 (d, $^1J_{\text{C-Rh}} = 6\text{ Hz}$, CH, $\text{COD}_{\text{olef.}}$), 121.2 (s, CH, CH_{Pdz}), 128.4 (s, CH, Ph), 128.8 (s, CH, Ph),

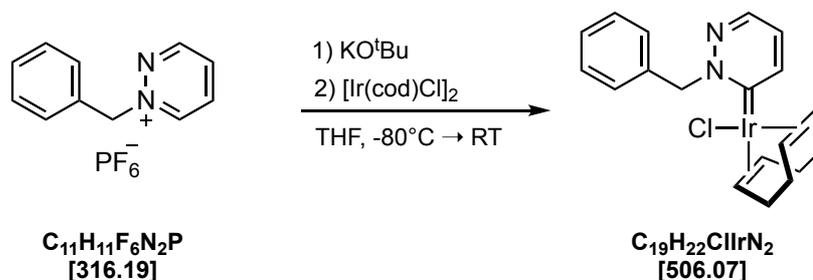
7. Experimenteller Teil

128.9 (s, CH, Ph), 136.0 (s, C_q, Ph_{ipso.}), 146.16 (s, CH, CH_{Pdz}), 146.6 (s, CH, CH_{Pdz}), 218.8 (d, ¹J_{C-Rh} = 44 Hz, C_q, NCC) ppm.

HR MS (ESI [+], CH₃CN) ber. für C₁₉H₂₂RhN₂: 381.0838, gef.: 381.0831 [M⁺-Cl].

Analyse (CHNS) ber. für C₁₉H₂₂ClN₂Rh (416.75): [%] C 54.76, H 5.32, N 6.72, gef.: C 54.51, H 5.61, N 6.62.

Röntgenstrukturanalyse: siehe 7.5.33 (S. 352).

7.4.80 Synthese von $[(C.11)Ir(\eta^4\text{-cod})Cl]$ (4.75)Chloro(η^4 -cycloocta-1,5-dien)(2-benzylpyridazin-3-yliden)iridium(I)

Die Synthese erfolgte in Analogie zum zuvor dargestellten Rhodiumkomplex (4.74). 300 mg (0.95 mmol) 1-Benzylpyridaziniumhexafluorophosphat wurde in Gegenwart von 318 mg (0.47 mmol, 0.5 eq.) Chloro(1,5-cyclooctadien)iridium(I)-dimer mit 128 mg (1.14 mmol, 1.2 eq.) Kalium-*tert*-butanolat deprotoniert. Die Reinigung erfolgte mittels Flash-Chromatographie an Kieselgel als stationärer Phase, wobei zunächst mit *n*-Hexan, später mit THF eluiert wurde.

Roter Feststoff (57 mg, 0.113 mmol, 12 %).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz): δ 1.82 - 1.99 (m, 4H, $\text{COD}_{\text{aliph.}}$), 2.17 - 2.43 (m, 4H, $\text{COD}_{\text{aliph.}}$), 2.51 - 2.58 (m, 1H, $\text{COD}_{\text{olef.}}$), 2.78 - 2.84 (m, 1H, $\text{COD}_{\text{olef.}}$), 4.73 - 4.78 (m, 1H, $\text{COD}_{\text{olef.}}$), 4.79 - 4.84 (m, 1H, $\text{COD}_{\text{olef.}}$), 6.12 (d, $^2J_{\text{H-H}} = 13.8$ Hz, 1H, N-CH₂), 6.62 (d, $^2J_{\text{H-H}} = 13.8$ Hz, 1H, N-CH₂), 7.12 (dd, $^3J_{\text{H-H}} = 8.5$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 4.5$ Hz, 1H, Pdz), 7.31 - 7.40 (m, 3H, Ph-H), 7.49 - 7.57 (m, 2H, Ph-H), 8.35 (dd, $^3J_{\text{H-H}} = 4.5$ Hz, $^4J_{\text{H-H}} = 2.1$ Hz, 1H, Pdz), 8.39 (dd, $^3J_{\text{H-H}} = 8.5$ Hz, $^4J_{\text{H-H}} = 2.2$ Hz, 1H, N-CH_{Pdz}) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 126 MHz): δ 28.6 (s, CH₂, $\text{COD}_{\text{aliph.}}$), 30.0 (s, CH₂, $\text{COD}_{\text{aliph.}}$), 33.1 (s, CH₂, $\text{COD}_{\text{aliph.}}$), 34.1 (s, CH₂, $\text{COD}_{\text{aliph.}}$), 52.0 (s, CH, $\text{COD}_{\text{olef.}}$), 57.8 (s, CH, $\text{COD}_{\text{olef.}}$), 70.8 (s, CH₂, N-CH₂-), 87.1 (s, CH, $\text{COD}_{\text{olef.}}$), 88.2 (s, CH, $\text{COD}_{\text{olef.}}$), 122.6 (s, CH, CH_{Pdz}), 128.4 (s, CH, Ph_{para}), 128.7 (s, CH, Ph), 129.1 (s, CH, Ph), 135.7 (s, C_q, Ph_{ipso}), 146.1 (s, CH, CH_{Pdz}), 146.9 (s, CH, CH_{Pdz}), 211.1 (s, C_q, N $\underline{\text{C}}\text{C}$) ppm.

EI MS (70 eV, m/z (%)): 506 ($[\text{M}]^+$), 398 ($[\text{M}-\text{Cl}]^+$).

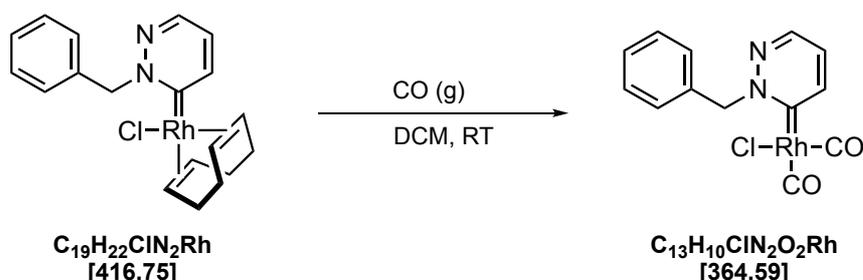
HR MS (ESI [+], CH₃CN) ber. für C₁₉H₂₂N₂Ir: 417.1412, gef.: 471.1409 (M⁺-Cl).

Analyse (CHNS) ber. für C₁₉H₂₂ClN₂Ir (506.07): [%] C 45.09, H 4.38, N 5.54, gef.: C 44.83, H 4.25, N 5.30.

Röntgenstrukturanalyse: siehe 7.5.34 (S.353)

7.4.81 Synthese von [(C.11)Rh(CO)₂Cl] (4.77)

Chloro(dicarbonyl)(2-benzylpyridazin-3-yliden)rhodium(I)



Durch eine Lösung von 10 mg (0.024 mmol) Chloro(η^4 -cycloocta-1,5-dien)(2-benzylpyridazin-3-yliden)rhodium(I) in 3 ml Dichlormethan wurde bei Raumtemperatur über einen Zeitraum von 10 Minuten Kohlenmonoxid geleitet. Während der Reaktion verfärbte sich die Reaktionslösung von rot/orange nach gelb. Das Lösungsmittel wurde im Hochvakuum entfernt. Der Umsatz der Reaktion betrug 99% nach NMR-Spektroskopie.

Gelber Feststoff (quantitativ).

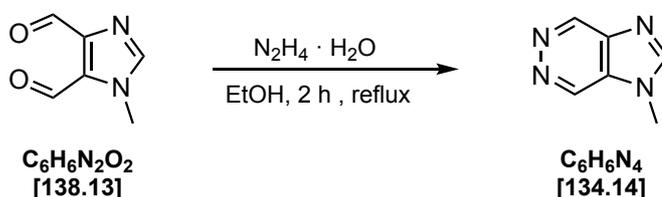
¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz): δ 6.34 (s, 2H, N-CH₂-), 7.34 (dd, ³J_{H-H} = 8.3 Hz, ³J_{H-H} = 4.6 Hz, 1H, Pdz), 7.36 - 7.44 (m, 3H, Ph), 7.51 - 7.56 (m, 2H, Ph), 8.57 (ddd, ³J_{H-H} = 8.3 Hz, ⁴J_{H-H} = 2.2 Hz, ³J_{H-Rh} = 1.1 Hz, 1H, Pdz), 8.69 (dd, ³J_{H-H} = 4.7 Hz, ⁴J_{H-H} = 2.1 Hz, 1H, N-CH₂-Pdz) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃, 126 MHz): δ 72.7 (s, CH₂, N-CH₂-), 124.5 (s, CH, CH_{Pdz}), 129.0 (s, CH, Ph), 129.2 (s, CH, Ph_{para}), 129.3 (s, CH Ph), 134.5 (s, C_q, Ph_{ipso}), 146.7 (s, CH, CH_{Pdz}), 148.7 (s, CH, CH_{Pdz}), 183.0 (d, ¹J_{C-Rh} = 77 Hz, C_q, Rh-CO), 186.0 (d, ¹J_{C-Rh} = 52 Hz, C_q, Rh-CO), 204.6 (d, ¹J_{C-Rh} = 38 Hz, C_q, NCC) ppm.

IR (CH₂Cl₂, [cm⁻¹]): $\tilde{\nu}$ 2083 (ν CO), 2004 (ν CO).

TEP [cm⁻¹]: 2055.

7.4.82 Synthese von 1-Methyl-1H-imidazo[4,5-d]pyridazin (4.52)



In einem 250 ml Schlenkkolben wurden 2000 mg (14.48 mmol) 1-Methyl-1H-imidazol-4,5-dicarbaldehyd in 100 ml trockenem Ethanol vorgelegt. Die Lösung wurde unter Rühren mit 4.3 ml (87 mmol, 6 eq.) 64%iger Hydrazinhydratlösung versetzt. Es bildete sich rasch ein weißer Niederschlag. Die Reaktionsmischung wurde 2 h lang zum Rückfluss erhitzt, wobei der gebildete Niederschlag wieder in Lösung ging. Beim Abkühlen auf RT fiel das Produkt als weißer Niederschlag aus. Die Reaktionsmischung wurde für 30 min bei 0 °C im Eisbad gekühlt. Der Feststoff wurde abgesaugt und dreimal mit je 20 ml *n*-Hexan gewaschen und anschließend im Hochvakuum getrocknet.

Farbloser Feststoff (1207 mg, 9.0 mmol, 62 %), Smp.: 274 °C.

1H -NMR (D_2O , 300 MHz): δ 3.94 (s, 3H, N-Me), 8.39 (s, 1H, NCHN), 9.22 (d, $^5J_{H-H} = 1.5$ Hz, 1H, Pdz), 9.31 (d, $^5J_{H-H} = 1.5$ Hz, 1H, Pdz) ppm.

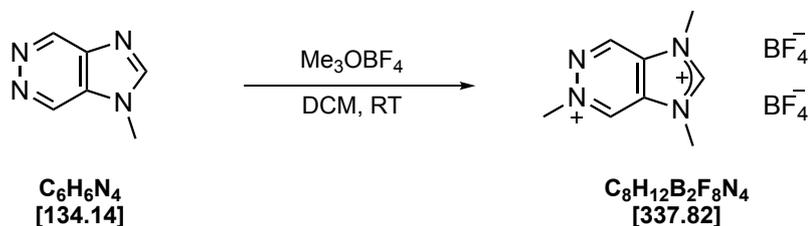
^{13}C -NMR (D_2O , 75 MHz): δ 31.5 (s, CH_3 , N-Me), 132.6 (s, C_q), 137.6 (s, CH, CH_{Pdz}), 139.8 (s, C_q), 144.0 (s, CH, CH_{Pdz}), 149.2 (s, CH, NCN) ppm.

MS (EI) m/z (%): 134 ($[M]^+$, 100).

Analyse (CHNS) ber. für $C_6H_6N_4$ (134.1): [%] C 53.72, H 4.51, N 41.77, gef.: C 53.62, H 4.32, N 40.98.

Röntgenstrukturanalyse: siehe 7.5.19 (S.338)

7.4.83 Synthese von 1,3,6-Trimethyl-1*H*-imidazo[4,5-*d*]pyridazin-3,6-dium bis(tetrafluoroborat) (C.9^{2Hb})



In einem 100 ml Schlenkcolben wurden 100 mg (0.75 mmol) 1-Methyl-1*H*-imidazo[4,5-*d*]pyridazin in 30 ml Dichlormethan vorgelegt. Anschließend wurden 222 mg (1.5 mmol, 2 eq) Trimethyloxoniumtetrafluoroborat zugegeben und für 2 Stunden bei RT gerührt. Zur vollständigen Ausfällung des Produktes wurden 20 ml Diethylether zugegeben. Die überstehende Lösung wurde vom ausgefallenen Feststoff abdekantiert, der Rückstand zweimal mit je 20 ml Et₂O gewaschen und anschließend im Hochvakuum getrocknet.

Farbloser Feststoff (208 mg, 0.62 mmol, 82 %).

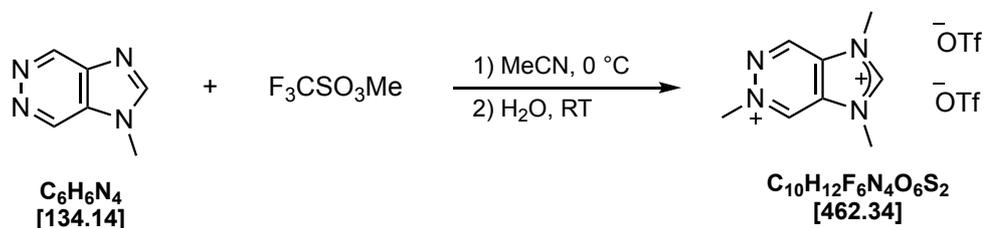
¹H-NMR (CD₃CN, 300 MHz): δ 4.29 (d, ⁴J_{H-H} = 0.6 Hz, 3H, N-Me_{Im}), 4.31 (d, ⁴J_{H-H} = 0.6 Hz, 3H, N-Me_{Im}), 4.75 (s, 3H, N-Me_{Pdz}), 9.63 - 9.67 (m, 1H, NCHN), 9.94 - 9.97 (m, 1H, CH_{Pdz}), 10.29 - 10.33 (m, 1H, ⁺NCH_{Pdz}) ppm.

¹³C-NMR (CD₃CN, 75 MHz): δ 36.7 (s, CH₃, N-Me_{Im}), 36.8 (s, CH₃, N-Me_{Im}), 54.1 (s, CH₃, N-Me_{Pdz}), 134.3 (s, C_q), 134.6 (s, C_q), 141.9 (s, CH, ⁺NCH_{Pdz}), 142.9 (s, CH, CH_{Pyr}), 153.0 (s, CH, NCHN) ppm.

HR MS (ESI [+], CH₃CN) ber. für C₈H₁₃N₄O: 181.1089, gef.: 181.1083 ([M+OH]⁺).

Röntgenstrukturanalyse: siehe 7.5.20(S.339)

7.4.84 Synthese von 1,3,6-Trimethyl-1*H*-imidazo[4,5-*d*]pyridazin-3,6-dium bis(trifluoromethansulfonat) (C.9^{2H}a)



In einem 10 ml Schlenkrohr wurden 300 mg (2.24 mmol) 1-Methyl-1*H*-imidazo[4,5-*d*]pyridazin in 6 ml Acetonitril vorgelegt. Bei 0 °C wurden langsam 630 μl (918 mg, 5.60 mmol, 2.5 eq.) Methyltrifluormethansulfonat zugetropft. Es wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt und 3 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Die Reaktionsmischung wurde in einen 100 ml Schlenk Kolben überführt, im Vakuum auf die Hälfte des Volumens eingengt und mit 20 ml Diethylether versetzt. Die überstehende Lösung wurde vom gebildeten Feststoff abdekantiert. Der gelbe Feststoff wurde zweimal mit je 10 ml Diethylether gewaschen und anschließend im Hochvakuum getrocknet. Der Feststoff wurde mit 5 ml Wasser versetzt und 20 min bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Wasser im Hochvakuum wieder entfernt. Der Rückstand wurde dreimal mit je 15 ml THF gewaschen und anschließend im Hochvakuum getrocknet.

Farbloser Feststoff (968 mg, 2.09 mmol, 94 %).

¹H-NMR (CD₃CN, 300 MHz): δ 4.31 (s, 3H, N-Me_{im}), 4.32 (s, 3H, N-Me_{im}), 4.75 (s, 3H, N-Me_{Pdz}), 9.78 (s, 1H, NCHN), 9.98 (s, 1H, Pdz), 10.45 (s, 1H, Pdz) ppm.

¹³C-NMR (CD₃CN, 75 MHz): δ 36.9 (s, CH₃, N-Me_{im}), 54.1 (s, CH₃, N-Me_{Pdz}), 121.8 (q, ¹J_{C-F} = 320 Hz, C_q, ⁻OTf), 134.3 (s, C_q), 134.6 (s, C_q), 142.1 (s, CH, ⁺NCH_{Pdz}), 143.0 (s, CH, CH_{Pdz}), 153.1 (s, CH, ⁺NCHN) ppm.

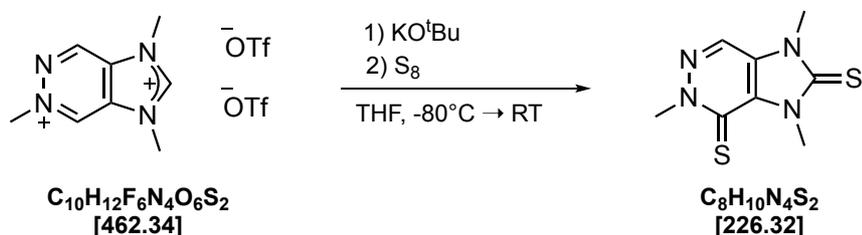
¹⁹F-NMR (CD₃CN, 282 MHz): δ -79.4 (s, ⁻OTf) ppm.

MS (MALDI-TOF) *m/z* (%): 164.2 [M]⁺, 149.2 [M-Me]⁺.

HR MS (ESI [+], CH₃CN) ber. für C₈H₁₃N₄O: 181.1089, gef.: 181.1085 ([M+OH]⁺).

Analyse (CHNS) ber. für C₁₀H₁₂F₆N₄O₆S₂ (462.34): [%] C 25.98, H 2.62, N 12.12, S 13.87, gef.: C 26.00, H 2.56, N 12.37, S 13.90.

Röntgenstrukturanalyse: siehe 7.5.21 (S.340)

7.4.85 Synthese von 1,3,5-Trimethyl-3,5-dihydro-1*H*-imidazo[4,5-*d*]pyridazin-2,4-dithion (4.54)

In einem 100 ml Schlenkkolben wurden 200 mg (0.43 mmol) 1,3,6-Trimethyl-1*H*-imidazo[4,5-*d*]pyridazin-3,6-dium bis(trifluormethansulfonat) zusammen mit 55 mg (0.22 mmol, 0.5 eq.) Schwefel und 58 mg (0.52 mmol, 1.2 eq.) Kalium-*tert*-butanolat vorgelegt. Bei -80 °C wurden langsam 12 ml trockenes THF zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde über einen Zeitraum von ca. sieben Stunden langsam auf RT erwärmt und anschließend über Nacht bei dieser Temperatur gerührt. Die Reaktionsmischung wurde auf wenig Kieselgel aufgezogen und mittels Flash-Chromatographie (*n*-Hexan / EE 2:1) an Kieselgel gereinigt.

Hellgelber Feststoff (52 mg, 0.23 mmol, 53 %), TLC (*n*-Hexan / EE 2:1 (SiO₂), R_f = 0.39), **Smp.:** 241 °C.

¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 300 MHz): δ 3.72 (s, 3H, N-Me), 4.13 (s, 3H, N-Me), 4.25 (s, 3H, N-Me), 8.83 (s, 1H, CH_{Pdz}) ppm.

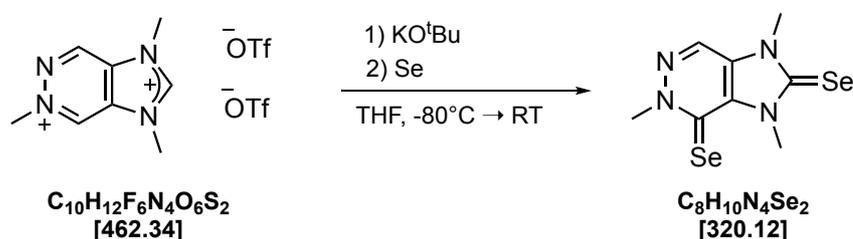
¹³C{¹H}-NMR (DMSO-*d*₆, 75 MHz): δ 32.0 (s, CH₃, N-Me), 34.3 (s, CH₃, N-Me), 47.1 (s, CH₃, N-Me), 126.0 (s, C_q), 128.5 (s, CH, CH_{Pdz}), 133.4 (s, C_q), 165.5 (s, C_q, C=S), 171.6 (s, C_q, C=S) ppm.

MS (ESI [+], CH₃CN) *m/z* [%]: 227.3 ([M+H]⁺, 92), 195.3 ([M+H - S]⁺, 14).

Analyse (CHNS) ber. für C₈H₁₀N₄S₂ (226.32): [%] C 42.46, H 4.45, N 24.76, S 28.33, gef.: C 42.62, H 4.17, N 23.90, S 28.13.

Röntgenstrukturanalyse: siehe 7.5.22(S.341).

7.4.86 Synthese von 1,3,5-Trimethyl-3,5-dihydro-1*H*-imidazo[4,5-*d*]pyridazin-2,4-diselenon (4.55)



In einem 50 ml Schlenkcolben wurden 200 mg (0.43 mmol) 1,3,6-Trimethyl-1*H*-imidazo[4,5-*d*]pyridazin-3,6-dium bis(trifluormethansulfonat) zusammen mit 171 mg (2.16 mmol, 5 eq.) Selen und 107 mg (0.95 mmol, 2.2 eq.) Kalium-*tert*-butanolat vorgelegt. Bei -80°C wurden langsam 15 ml trockenes THF zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde über einen Zeitraum von ca. 6 Stunden langsam auf RT erwärmt und anschließend bei dieser Temperatur über Nacht gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Hochvakuum entfernt, der Rückstand in Acetonitril gelöst und anschließend über Celite filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt. Es wurde mit einer 12 g Reveleris-Silica Kartusche an einem Grace Reveleris Flash System (*n*-Hexan / EE) chromatographiert. Das Lösungsmittel wurde entfernt und das Produkt im Hochvakuum getrocknet.

Oranger Feststoff (59 mg, 0.184 mmol, 43 %), TLC (*n*-Hexan / EE 2:1 (SiO₂), $R_f = 0.29$), **Smp.:** 251 °C.

¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz): δ 3.90 (s, 3H, N-Me), 4.35 (s, 3H, N-Me), 4.62 (s, 3H, N-Me), 8.28 (s, 1H, CH_{Pdz}) ppm.

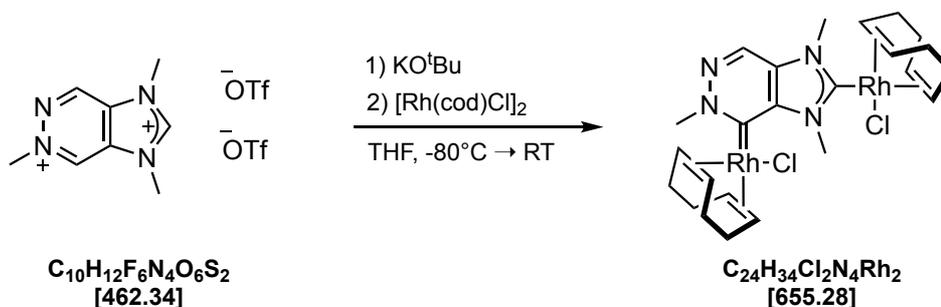
¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃, 126 MHz): δ 33.9 (s, CH₃, N-Me), 37.8 (s, CH₃, N-Me), 51.3 (s, CH₃, N-Me), 124.9 (s, C_q), 127.3 (s, CH, CH_{Pdz}), 139.8 (s, C_q), 164.7 (s, C_q, C=Se), 172.8 (s, C_q, C=Se) ppm.

⁷⁷Se-NMR (Aceton-*d*₆, 115 MHz): δ 149.7 (s, Se=C_{lm}), 469.5 (s, Se=C_{Pdz}) ppm.

Röntgenstrukturanalyse: siehe 7.5.23 (S.342).

7.4.87 Synthese von $[(C.9)di(Rh(\eta^4\text{-cod})Cl)]$ (4.56)

(1,3,5-Trimethyl-1H-imidazo[4,5-d]pyridazine-2,4-diyliden)-di-(Chloro(η^4 -cycloocta-1,5-dien)rhodium(I))



In einem 50 ml Schlenkcolben wurden 250 mg (0.54 mmol) 1,3,6-Trimethyl-1*H*-imidazo[4,5-*d*]pyridazin-3,6-dium bis(trifluormethansulfonat) zusammen mit 267 mg (0.54 mmol, 1 eq.) Chloro(1,5-cyclooctadien)rhodium(I)-dimer und 134 mg (1.19 mmol, 2.2 eq.) Kalium-*tert*-butanolat vorgelegt. Bei -80 °C wurden langsam 20 ml trockenes THF zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde über einen Zeitraum von 6 Stunden langsam auf RT erwärmt und anschließend für 16 h bei dieser Temperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand in 20 ml DCM aufgenommen und über Celite filtriert. Das Filtrat wurde auf die Hälfte des ursprünglichen Volumens eingeeengt und mit 35 ml *n*-Hexan versetzt. Die überstehende Lösung wurde vom gebildeten Feststoff abdekantiert, dieser zweimal mit je 10 ml *n*-Hexan gewaschen und anschließend im HV getrocknet. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgte mittels Flash-Chromatographie (*n*-Hexan / THF) an Kieselgel als stationärer Phase.

Oranger Feststoff (277 mg, 0.42 mmol, 78 %).

1H -NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): δ 1.84 - 2.23 (m, 8H, $COD_{aliph.}$), 2.31 - 2.67 (m, 8H, $COD_{aliph.}$), 3.12 - 3.24 (m, 2H, $COD_{olef.}$), 3.27 - 3.36 (m, 1H, $COD_{olef.}$), 3.39 - 3.50 (m, 1H, $COD_{olef.}$), 4.38 (s, 3H, N-Me), 5.19 (s, 3H, N-Me), 5.20 - 5.34 (m, 4H, $COD_{olef.}$), 5.60 (s, 3H, N-Me), 8.45 (s, 1H, Pdz) ppm.

^{13}C -NMR (CD_3CN , 75 MHz): δ 28.2 (s, CH_2 , $COD_{aliph.}$), 28.8 (s, CH_2 , $COD_{aliph.}$), 29.0 (s, CH_2 , $COD_{aliph.}$), 29.7 (s, CH_2 , $COD_{aliph.}$), 31.9 (s, CH_2 , $COD_{aliph.}$), 32.7 (s, CH_2 , $COD_{aliph.}$), 33.2 (s,

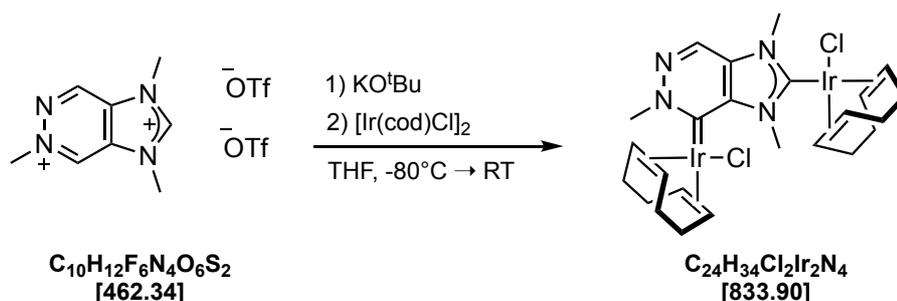
CH₂, COD_{aliph.}), 33.5 (s, CH₂, COD_{aliph.}), 35.5 (s, CH₃, N-Me), 39.0 (s, CH₃, N-Me), 57.0 (s, CH₃, N-Me), 69.5 (d, $^1J_{C-Rh} = 14$ Hz, CH, COD_{olef.}), 69.7 (d, $^1J_{C-Rh} = 7.3$ Hz, CH, COD_{olef.}), 69.9 (d, $^1J_{C-Rh} = 7.7$ Hz, CH, COD_{olef.}), 70.9 (d, $^1J_{C-Rh} = 14.5$ Hz, CH, COD_{olef.}), 100.1 (d, $^1J_{C-Rh} = 6.3$ Hz, CH, COD_{olef.}), 100.8 (d, $^1J_{C-Rh} = 6.7$ Hz, CH, COD_{olef.}), 102.3 (d, $^1J_{C-Rh} = 6.7$ Hz, CH, COD_{olef.}), 102.6 (d, $^1J_{C-Rh} = 6.4$ Hz, CH, COD_{olef.}), 124.0 (s, C_q), 130.4 (s, CH, CH_{Pdz}), 144.1 (s, C_q), 202.1 (d, $^1J_{C-Rh} = 43.6$ Hz, C_q, NCC), 206.4 (d, $^1J_{C-Rh} = 51.7$ Hz, CH, NCN) ppm.

EI MS (70 eV, m/z (%)): 654 (M⁺).

Röntgenstrukturanalyse: siehe 7.5.24 (S.343).

7.4.88 Synthese von [(C.9)di(Ir(η^4 -cod)Cl)] (4.57)

(1,3,5-Trimethyl-1H-imidazo[4,5-d]pyridazine-2,4-diyliden)-di-(Chloro(η^4 -cycloocta-1,5-dien)iridium(I))



In einem 100 ml Schlenkkolben wurden 300 mg (0.65 mmol) 1,3,6-Trimethyl-1H-imidazo[4,5-d]pyridazin-3,6-diiium bis(trifluormethansulfonat) zusammen mit 436 mg (0.65 mmol, 1 eq.) Chloro(1,5-cyclooctadien)iridium(I)-dimer und 160 mg (1.43 mmol, 2.2 eq.) Kalium-*tert*-butanolat vorgelegt. Bei -80 °C wurden langsam 25 ml trockenes THF zugegeben. Die Reaktionsmischung färbte sich rasch dunkelrot. Es wurde über einen Zeitraum von 6 Stunden langsam auf RT erwärmt und anschließend für 16 h bei dieser Temperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand in 30 ml DCM aufgenommen und über Celite filtriert. Das Filtrat wurde auf die Hälfte des ursprünglichen Volumens eingengt und mit 35 ml *n*-Hexan versetzt. Die überstehende Lösung wurde vom gebildeten Feststoff abdekantiert, dieser zweimal mit je 15 ml *n*-Hexan gewaschen und anschließend im HV getrocknet.

Oranger Feststoff (395 mg, 0.47 mmol, 73 %).

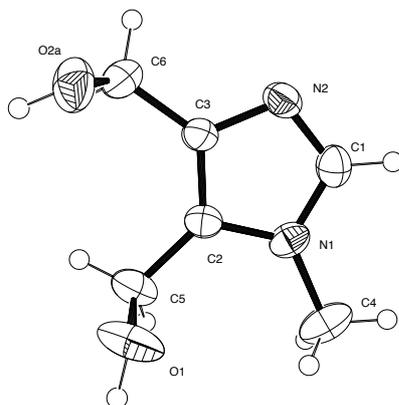
¹H-NMR (CDCl₃, 600 MHz): δ 1.50 - 2.04 (m, 8H, COD_{aliph.}), 2.20 - 2.44 (m, 8H, COD_{aliph.}), 2.65 - 2.72 (m, 1H, COD_{olef.}), 2.76 - 2.82 (m, 1H, COD_{olef.}), 2.85 - 2.91 (m, 1H, COD_{olef.}), 2.98 - 3.03 (m, 1H, COD_{olef.}), 4.24 (s, 3H, N-Me), 4.75 - 4.96 (m, 4H, COD_{olef.}), 4.89 (s, 3H, N-Me), 5.29 (s, 3H, N-Me), 8.46 (s, 1H, Pdz) ppm.

¹³C-NMR (CD₃CN, 151 MHz): δ 28.5 (s, CH₂, COD_{aliph.}), 29.3 (s, CH₂, COD_{aliph.}), 29.5 (s, CH₂, COD_{aliph.}), 30.3 (s, CH₂, COD_{aliph.}), 32.2 (s, CH₂, COD_{aliph.}), 33.3 (s, CH₂, COD_{aliph.}), 33.7 (s,

CH₂, COD_{aliph.}), 34.4 (s, CH₂, COD_{aliph.}), 35.2 (s, CH₃, N-Me), 39.8 (s, CH₃, N-Me), 53.2 (s, CH, COD_{olef}), 53.6 (s, CH, COD_{olef}), 53.9 (s, CH, COD_{olef}), 55.0 (s, CH, COD_{olef}), 56.7 (s, CH₃, N-Me), 87.2 (s, CH, COD_{olef}), 87.3 (s, CH, COD_{olef}), 89.8 (s, CH, COD_{olef}), 90.1 (s, CH, COD_{olef}), 126.2 (s, C_q), 130.0 (s, CH, CH_{PdZ}), 144.6 (s, C_q), 195.5 (s, C_q, NCC), 199.6 (s, C_q, NCN) ppm.

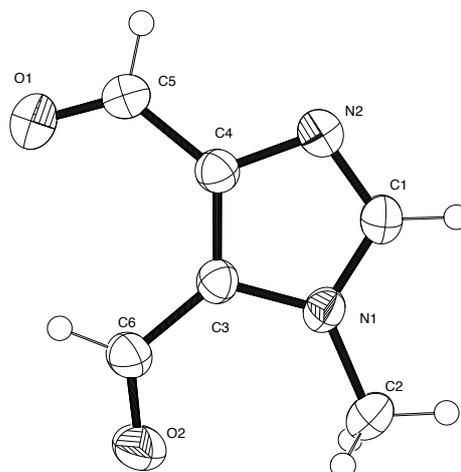
7.5 Daten der Einkristallstrukturanalysen

7.5.1 (1-Methyl-1H-imidazol-4,5-diyl)dimethanol (4.5)



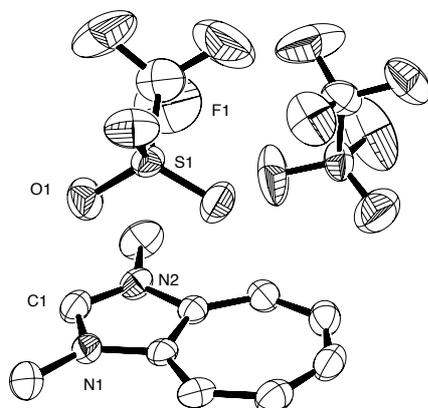
Empirische Formel	$C_6H_{10}N_2O_2$
Molekulargewicht	142.16
Kristallgröße [mm ³]	0.200 x 0.150 x 0.150
Strahlung und Wellenlänge	Mo-K α , 0,71073 Å
Temperatur [K]	296(2)
Messbereich θ [°]	2.771 bis 33.071
Vollständigkeit	99.6 %
h; k; l Grenzen	-12,12; -12,12; -19,19
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	C 2/c (15)
Gitterparameter	a [Å] 9.5741(12) α [°] 90 b [Å] 9.9980(13) β [°] 99.199(3) c [Å] 14.8891(19) γ [°] 90
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	1406.9(3)
Z	8
Berechnete Dichte [g cm ⁻³]	1.342
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.102
F (000)	608
Max./min. Transmission	0.7468 / 0.5825
Gemessene Reflexe	7219
Unabhängige Reflexe (R_{int})	1526 (0.0309)
Reflexe/Einschränkungen/Parameter	1526 / 0 / 120
Max. /Min. Elektronendichte (eÅ ⁻³)	0.221 / -0.257
Endgültiger R-Wert ($I > 2\sigma(I)$)	$R_1 = 0.0449$ $wR_2 = 0.1188$
R-Wert (sämtliche Daten)	$R_1 = 0.0485$ $wR_2 = 0.1226$
Goodness-of-fit-on F^2	1.067

7.5.2 1-Methyl-1H-imidazol-4,5-dicarbaldehyd (4.0)



Empirische Formel	C ₆ H ₆ N ₂ O ₂		
Molekulargewicht	138.13		
Kristallgröße [mm ³]	0.40 x 0.30 x 0.10		
Strahlung und Wellenlänge	Mo-K _α , 0,71073 Å		
Temperatur [K]	296(2)		
Messbereich θ [°]	3.099 bis 28.195		
Vollständigkeit	99.7 %		
h; k; l Grenzen	-5,5; -9,8; -18,31		
Kristallsystem	Orthorhombisch		
Raumgruppe	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ (19)		
Gitterparameter	a [Å]	3.8712(16)	α [°] 90
	b [Å]	6.840(3)	β [°] 90
	c [Å]	23.770(9)	γ [°] 90
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	629.4(4)		
Z	4		
Berechnete Dichte [g cm ⁻³]	1.458		
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.112		
F (000)	288		
Max./min. Transmission	1.0000 / 0.8519		
Gemessene Reflexe	3988		
Unabhängige Reflexe (R _{int})	1563 (0.0255)		
Reflexe/Einschränkungen/Parameter	1563 / 0 / 92		
Max. /Min. Elektronendichte (eÅ ⁻³)	0.178 / -0.209		
Endgültiger R-Wert (I>2σ(I))	R ₁ = 0.0416	wR ₂ = 0.1037	
R-Wert (sämtliche Daten)	R ₁ = 0.0479	wR ₂ = 0.1071	
Goodness-of-fit-on F ²	1.114		

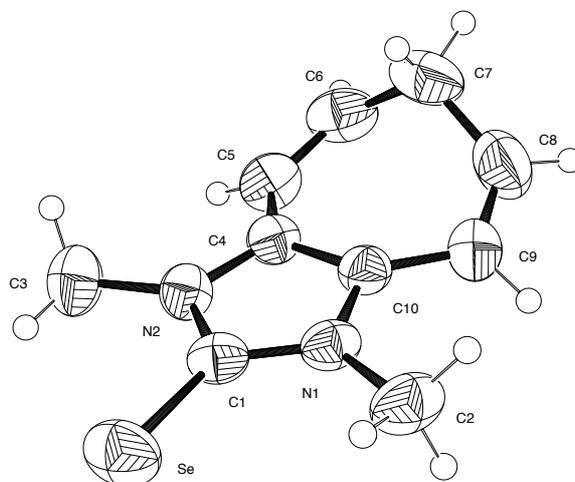
Synthese von **4.0** auf Seite 211.

7.5.3 1,3-Dimethylcyclohepta[d]imidazol-1,3-dium-bis(trifluormethansulfonat) (C.1^H)

Empirische Formel	C ₁₂ H ₁₂ F ₆ N ₂ O ₆ S ₂		
Molekulargewicht	458.36		
Kristallgröße [mm ³]	0.250 x 0.250 x 0.250		
Strahlung und Wellenlänge	Cu-K _α , 1.54178 Å		
Temperatur [K]	296(2)		
Messbereich θ [°]	4.127 bis 66.001		
Vollständigkeit	97.7 %		
h; k; l Grenzen	-7,6; -12,13; -20,23		
Kristallsystem	Monoklin		
Raumgruppe	P 21/c (14)		
Gitterparameter	a [Å]	6.8205(4)	α [°] 90
	b [Å]	12.3993(7)	β [°] 90.480(3)
	c [Å]	21.2683(12)	γ [°] 90
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	1798.58(18)		
Z	4		
Berechnete Dichte [g cm ⁻³]	1.693		
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	3.599		
F (000)	928		
Max./min. Transmission	0.7528 / 0.4470		
Gemessene Reflexe	13229		
Unabhängige Reflexe (R _{int})	2602 (0.0295)		
Reflexe/Einschränkungen/Parameter	2602 / 0 / 290		
Max. /Min. Elektronendichte (eÅ ⁻³)	0.523 / -0.664		
Endgültiger R-Wert (I > 2σ(I))	R ₁ = 0.0751 wR ₂ = 0.2063		
R-Wert (sämtliche Daten)	R ₁ = 0.0775 wR ₂ = 0.2092		
Goodness-of-fit-on F ²	1.039		

Synthese von C.1^H auf Seite 247.

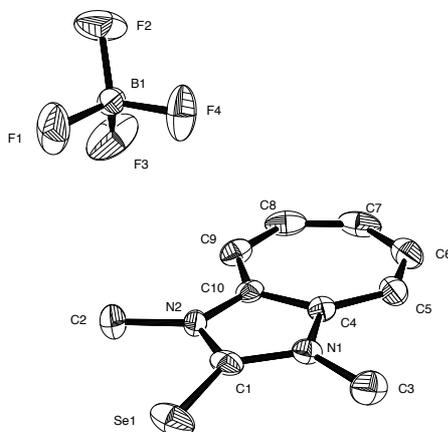
7.5.4 1,3-Dimethyl-3,6-dihydrocyclohepta[d]imidazol-2-selenon (4.12)



Empirische Formel	C ₁₀ H ₁₂ N ₂ Se		
Molekulargewicht	239.18		
Kristallgröße [mm ³]	0.25 × 0.25 × 0.10		
Strahlung und Wellenlänge	Mo-K _α , 0,71073 Å		
Temperatur [K]	296(2)		
Messbereich θ [°]	2.283 bis 24.664		
Vollständigkeit	100 %		
h; k; l Grenzen	-8,8; -14,14; -23,23		
Kristallsystem	Orthorhombisch		
Raumgruppe	P 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ (19)		
Gitterparameter	a [Å]	5.8033(8)	α [°] 90
	b [Å]	10.5327(15)	β [°] 90
	c [Å]	16.799(3)	γ [°] 90
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	1026.8(3)		
Z	4		
Berechnete Dichte [g cm ⁻³]	1.547		
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	3.612		
F (000)	480		
Max./min. Transmission	0.7460 / 0.5454		
Gemessene Reflexe	19341		
Unabhängige Reflexe (R _{int})	2955 (0.0287)		
Reflexe/Einschränkungen/Parameter	2955 / 0 / 120		
Max. /Min. Elektronendichte (eÅ ⁻³)	0.738 / -0.299		
Endgültiger R-Wert (I > 2σ(I))	R ₁ = 0.0407	wR ₂ = 0.1036	
R-Wert (sämtliche Daten)	R ₁ = 0.0571	wR ₂ = 0.1114	
Goodness-of-fit-on F ²	1.063		

Synthese von **4.12** auf Seite 250.

7.5.5 1,3-Dimethyl-cyclohepta[d]imidazolium-2-selenon tetrafluoroborat (4.15)

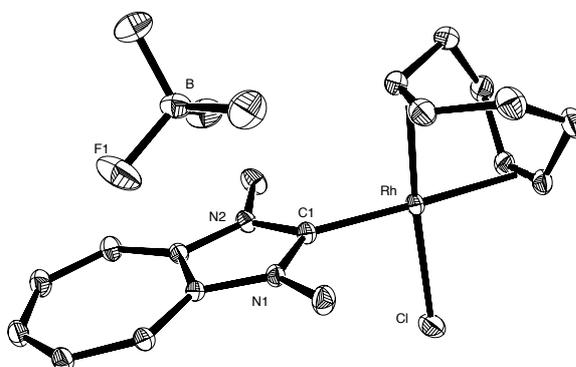


Empirische Formel	$C_{10}H_{11}BF_4N_2Se$
Molekulargewicht	324.98
Kristallgröße [mm ³]	0.200 × 0.100 × 0.050
Strahlung und Wellenlänge	Mo-K _α , 0,71073 Å
Temperatur [K]	140(2)
Messbereich θ [°]	2.542 bis 26.512
Vollständigkeit	98.3 %
h; k; l Grenzen	-12,15; -8,8; -21,19
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	P 21/n (14)
Gitterparameter	a [Å] 12.1299(18) α [°] 90
	b [Å] 6.2796(10) β [°] 94.965(6)
	c [Å] 16.088(3) γ [°] 90
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	1220.8(3)
Z	4
Berechnete Dichte [g cm ⁻³]	1.768
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	3.107
F (000)	640
Max./min. Transmission	0.7457 / 0.5641
Gemessene Reflexe	12836
Unabhängige Reflexe (R_{int})	2422 (0.0257)
Reflexe/Einschränkungen/Parameter	2422 / 0 / 165
Max. /Min. Elektronendichte (eÅ ⁻³)	1.550 / -0.550
Endgültiger R-Wert ($I > 2\sigma(I)$)	$R_1 = 0.0506$ $wR_2 = 0.1353$
R-Wert (sämtliche Daten)	$R_1 = 0.0603$ $wR_2 = 0.1399$
Goodness-of-fit-on F^2	1.113

Synthese von **4.15** auf Seite 253.

7.5.6 [(C.1)Rh(η^4 -cod)Cl]BF₄ (4.16)

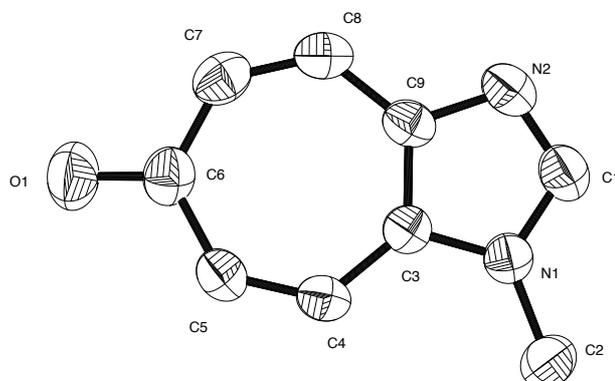
Chloro(η^4 -cycloocta-1,5-dien)(1,3-dimethyl-cyclohepta[d]imidazolium-2-yliden)-rhodium(I) tetrafluoroborat



Empirische Formel	C ₁₈ H ₂₃ BClF ₄ N ₂ Rh		
Molekulargewicht	492.55		
Kristallgröße [mm ³]	0.400 x 0.300 x 0.200		
Strahlung und Wellenlänge	Mo-K α , 0,71073 Å		
Temperatur [K]	140(2)		
Messbereich θ [°]	3.28 bis 41.66		
Vollständigkeit	99.9 %		
h; k; l Grenzen	-14,12; --38,38; -20,21		
Kristallsystem	Monoklin		
Raumgruppe	P 21/c (14)		
Gitterparameter	a [Å]	8.0887(4)	α [°] 90
	b [Å]	20.7670(10)	β [°] 106.634(2)
	c [Å]	11.8752(6)	γ [°] 90
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	1911.30(16)		
Z	4		
Berechnete Dichte [g cm ⁻³]	1.712		
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	1.076		
F (000)	992		
Max./min. Transmission	0.7482 / 0.6779		
Gemessene Reflexe	83649		
Unabhängige Reflexe (R _{int})	12052 (0.0224)		
Reflexe/Einschränkungen/Parameter	12052 / 0 / 336		
Max. /Min. Elektronendichte (eÅ ³)	1.019 / -0.592		
Endgültiger R-Wert ($I > 2\sigma(I)$)	$R_1 = 0.0230$	$wR_2 = 0.0550$	
R-Wert (sämtliche Daten)	$R_1 = 0.0276$	$wR_2 = 0.0575$	
Goodness-of-fit-on F ²	1.074		

Synthese von **4.16** auf Seite 254.

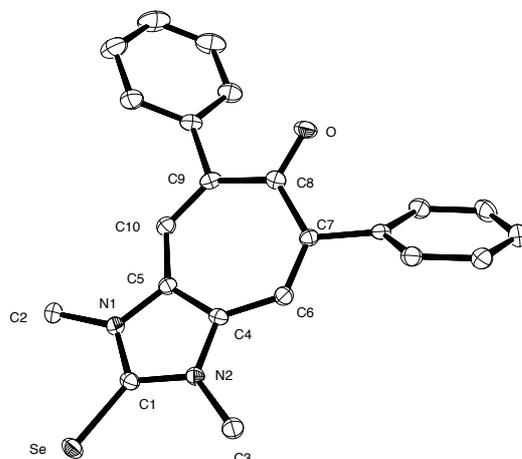
7.5.7 1-Methylcyclohepta[d]imidazol-6(1H)-on (4.18)



Empirische Formel	C ₉ H ₈ N ₂ O		
Molekulargewicht	160.17		
Kristallgröße [mm ³]	0.30 x 0.01 x 0.05		
Strahlung und Wellenlänge	Mo-K _α , 0,71073 Å		
Temperatur [K]	296(2)		
Messbereich θ [°]	2.52 bis 28.70		
Vollständigkeit	100 %		
h; k; l Grenzen	-5,5; -16,16; -22,22		
Kristallsystem	Orthorhombisch		
Raumgruppe	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ (Nr. 19)		
Gitterparameter	a [Å]	4.0028(18)	α [°] 90
	b [Å]	11.839(5)	β [°] 90
	c [Å]	16.189(7)	γ [°] 90
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	767.1(6)		
Z	4		
Berechnete Dichte [g cm ⁻³]	1.387		
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.094		
F (000)	336		
Max./min. Transmission	0.7458 / 0.3869		
Gemessene Reflexe	9399		
Unabhängige Reflexe (R _{int})	2115 (0.0478)		
Reflexe/Einschränkungen/Parameter	3110 / 0 / 110		
Max. /Min. Elektronendichte (eÅ ⁻³)	0.143 / -0.121		
Endgültiger R-Wert (I > 2σ(I))	R ₁ = 0.0425 wR ₂ = 0.1033		
R-Wert (sämtliche Daten)	R ₁ = 0.0580 wR ₂ = 0.1120		
Goodness-of-fit-on F ²	1.068		

Synthese von **4.18** auf Seite 213.

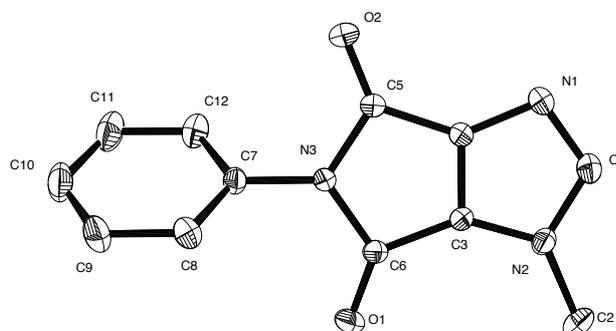
7.5.8 1,3-Dimethyl-5,7-diphenyl-2-selenoxo-2,3-dihydrocyclohepta[d]imidazol-6(1H)-on (4.22)



Empirische Formel	C ₂ H ₁₈ N ₂ OSe		
Molekulargewicht	405.36		
Kristallgröße [mm ³]	0.20 x 0.20 x 0.05		
Strahlung und Wellenlänge	Mo-K _α , 0,71073 Å		
Temperatur [K]	140(2)		
Messbereich θ [°]	2.80 bis 27.28		
Vollständigkeit	98.6 %		
h; k; l Grenzen	-25,28; -9,9; -16,12		
Kristallsystem	Monoklin		
Raumgruppe	P21/c (14)		
Gitterparameter	a [Å]	22.034(3)	α [°] 90
	b [Å]	7.4103(11)	β [°] 97.287(5)
	c [Å]	13.0782(18)	γ [°] 90
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	2118.2(5)		
Z	4		
Berechnete Dichte [g cm ⁻³]	1.537		
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	2.042		
F (000)	992		
Max./min. Transmission	0.7455 / 0.6583		
Gemessene Reflexe	28528		
Unabhängige Reflexe (R _{int})	4743 (0.0379)		
Reflexe/Einschränkungen/Parameter	4743 / 0 / 264		
Max. /Min. Elektronendichte (eÅ ³)	1.939 / -0.829		
Endgültiger R-Wert (I > 2σ(I))	R ₁ = 0.0553		wR ₂ = 0.1591
R-Wert (sämtliche Daten)	R ₁ = 0.0663		wR ₂ = 0.1649
Goodness-of-fit-on F ²	1.104		

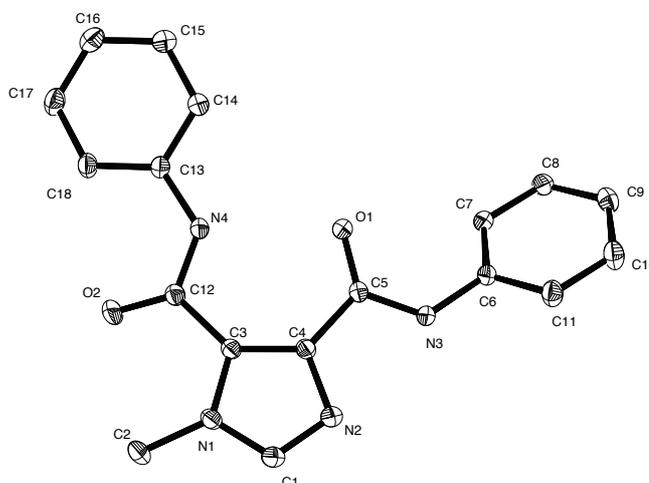
Synthese von **4.22** auf Seite 230.

7.5.10 1-Methyl-5-phenylpyrrolo[3,4-d]imidazol-4,6(1H,5H)-dion (4.31)



Empirische Formel	C ₁₂ H ₉ N ₃ O ₂		
Molekulargewicht	227.22		
Kristallgröße [mm ³]	0.400 x 0.350 x 0.200		
Strahlung und Wellenlänge	Mo-K _α , 0,71073 Å		
Temperatur [K]	140(2)		
Messbereich θ [°]	2.649 bis 34.535		
Vollständigkeit	99.9 %		
h; k; l Grenzen	-13,13; -12,12; -48,48		
Kristallsystem	Orthorhombisch		
Raumgruppe	Pbca (61)		
Gitterparameter	a [Å]	8.9284(6)	α [°] 90
	b [Å]	7.9000(6)	β [°] 90
	c [Å]	30.255(2)	γ [°] 90
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	2134.0(3)		
Z	8		
Berechnete Dichte [g cm ⁻³]	1.414		
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.100		
F (000)	944		
Max./min. Transmission	0.7468 / 0.6865		
Gemessene Reflexe	32329		
Unabhängige Reflexe (R _{int})	4408 (0.0295)		
Reflexe/Einschränkungen/Parameter	4408 / 0 / 190		
Max. /Min. Elektronendichte (eÅ ⁻³)	0.438 / -0.363		
Endgültiger R-Wert (I>2σ(I))	R ₁ = 0.0463	wR ₂ = 0.1244	
R-Wert (sämtliche Daten)	R ₁ = 0.0534	wR ₂ = 0.1307	
Goodness-of-fit-on F ²	1.090		

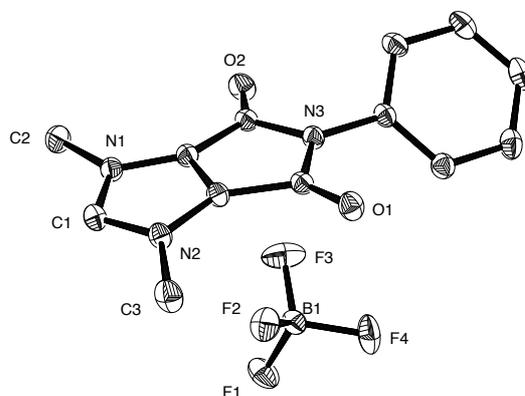
Synthese von **4.31** auf Seite 260.

7.5.11 1-Methyl-N⁴,N⁵-diphenyl-1*H*-imidazol-4,5-dicarboxamid (4.32)

Empirische Formel	C ₁₈ H ₁₆ N ₄ O ₂		
Molekulargewicht	320.35		
Kristallgröße [mm ³]	0.500 x 0.400 x 0.200		
Strahlung und Wellenlänge	Mo-K _α , 0,71073 Å		
Temperatur [K]	150(2)		
Messbereich θ [°]	2.476 bis 34.680		
Vollständigkeit	100 %		
h; k; l Grenzen	-26,25; -13,13; -33,32		
Kristallsystem	Orthorhombisch		
Raumgruppe	Pbca (61)		
Gitterparameter	a [Å]	16.4532(14)	α [°] 90
	b [Å]	8.7705(7)	β [°] 90
	c [Å]	21.1645(18)	γ [°] 90
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	3054.1(4)		
Z	8		
Berechnete Dichte [g cm ⁻³]	1.393		
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.094		
F (000)	1344		
Max./min. Transmission	0.7469 / 0.6169		
Gemessene Reflexe	46907		
Unabhängige Reflexe (R _{int})	6453 (0.0380)		
Reflexe/Einschränkungen/Parameter	6453 / 0 / 281		
Max. /Min. Elektronendichte (eÅ ³)	0.519 / -0.284		
Endgültiger R-Wert (I > 2σ(I))	R ₁ = 0.0428 wR ₂ = 0.1184		
R-Wert (sämtliche Daten)	R ₁ = 0.0519 wR ₂ = 0.1256		
Goodness-of-fit-on F ²	1.029		

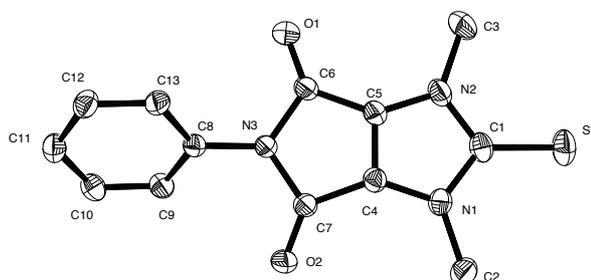
Synthese von **4.32** auf Seite 260.

7.5.12 1,3-Dimethyl-4,6-dioxo-5-phenyl-3,4,5,6-tetrahydropyrrolo[3,4-d]imidazol-1-ium-tetrafluoroborate (C.6^H)



Empirische Formel	$C_{13}H_{12}BF_4N_3O_2$
Molekulargewicht	329.07
Kristallgröße [mm ³]	0.60 x 0.40 x 0.20
Strahlung und Wellenlänge	Mo-K α , 0,71073 Å
Temperatur [K]	140(2)
Messbereich θ [°]	2.8735 bis 33.3185
Vollständigkeit	99.9 %
h; k; l Grenzen	-22,22; -20,19; -12,12
Kristallsystem	Orthorhombisch
Raumgruppe	Pna2 ₁ (33)
Gitterparameter	a [Å] 14.1782(12) α [°] 90
	b [Å] 12.7711(10) β [°] 90
	c [Å] 7.8060(6) γ [°] 90
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	1413.4(2)
Z	4
Berechnete Dichte [g cm ⁻³]	1.546
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.140
F (000)	672
Max./min. Transmission	0.7469 / 0.6192
Gemessene Reflexe	22547
Unabhängige Reflexe (R_{int})	5823 (0.0337)
Reflexe/Einschränkungen/Parameter	5823 / 1 / 210
Max. /Min. Elektronendichte (eÅ ⁻³)	0.305 / -0.286
Endgültiger R-Wert ($I > 2\sigma(I)$)	$R_1 = 0.0372$ $wR_2 = 0.0947$
R-Wert (sämtliche Daten)	$R_1 = 0.0434$ $wR_2 = 0.0989$
Goodness-of-fit-on F^2	1.013

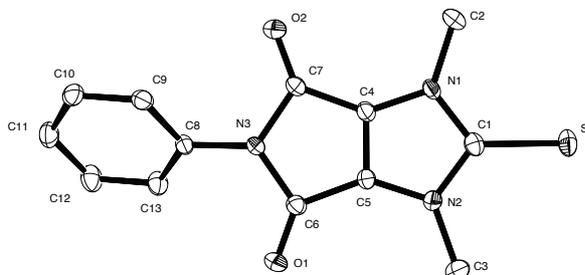
Synthese von **C.6^H** auf Seite 264.

7.5.13 1,3-Dimethyl-5-phenyl-2-thioxo-2,3-dihydropyrrolo[3,4-*d*]imidazol-4,6(1*H*,5*H*)-dion (4.35)

Empirische Formel	C ₁₃ H ₁₁ N ₃ O ₂ S		
Molekulargewicht	273.31		
Kristallgröße [mm ³]	0.350 x 0.150 x 0.100		
Strahlung und Wellenlänge	Mo-K _α , 0,71073 Å		
Temperatur [K]	296(2)		
Messbereich θ [°]	2.556 bis 34.115		
Vollständigkeit	100 %		
h; k; l Grenzen	-10,11; -12,12; -17,17		
Kristallsystem	Monoklin		
Raumgruppe	Pn (N7)		
Gitterparameter	a [Å]	7.0628(6)	α [°] 90
	b [Å]	7.9699(7)	β [°] 95.018(4)
	c [Å]	11.4500(10)	γ [°] 90
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	642.05(10)		
Z	2		
Berechnete Dichte [g cm ⁻³]	1.414		
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.253		
F (000)	284		
Max./min. Transmission	0.7467 / 0.5707		
Gemessene Reflexe	22544		
Unabhängige Reflexe (R _{int})	4997 (0.0363)		
Reflexe/Einschränkungen/Parameter	4997 / 2 / 174		
Max. /Min. Elektronendichte (eÅ ⁻³)	0.239 / -0.202		
Endgültiger R-Wert (I > 2σ(I))	R ₁ = 0.0426 wR ₂ = 0.1122		
R-Wert (sämtliche Daten)	R ₁ = 0.0517 wR ₂ = 0.1198		
Goodness-of-fit-on F ²	1.031		

Synthese von **4.35** auf Seite 266.

7.5.14 1,3-Dimethyl-5-phenyl-2-selenoxo-2,3-dihydropyrrolo[3,4-d]imidazol-4,6-dion (4.37)

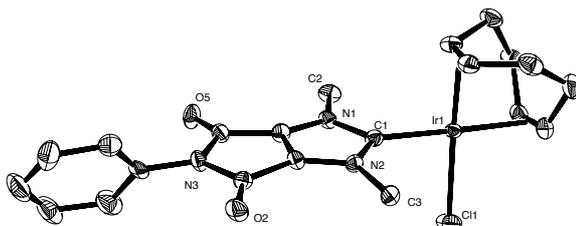


Empirische Formel	C ₁₃ H ₁₁ N ₃ O ₂ Se		
Molekulargewicht	320.21		
Kristallgröße [mm ³]	0.200 x 0.150 x 0.150		
Strahlung und Wellenlänge	Mo-K _α , 0,71073 Å		
Temperatur [K]	140(2)		
Messbereich θ [°]	2.643 bis 29.152		
Vollständigkeit	99.8 %		
h; k; l Grenzen	-12,10; -13,11; -29,29		
Kristallsystem	Monoklin		
Raumgruppe	P 21/n (14)		
Gitterparameter	a [Å]	8.1355(15)	α [°] 90
	b [Å]	8.4329(16)	β [°] 92.954(5)
	c [Å]	19.007(4)	γ [°] 90
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	1302.3(4)		
Z	4		
Berechnete Dichte [g cm ⁻³]	1.633		
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	2.884		
F (000)	640		
Max./min. Transmission	0.7466 / 0.6272		
Gemessene Reflexe	13320		
Unabhängige Reflexe (R _{int})	5022 (0.0366)		
Reflexe/Einschränkungen/Parameter	5022 / 0 / 174		
Max. /Min. Elektronendichte (eÅ ⁻³)	0.480 / -0.567		
Endgültiger R-Wert (I>2σ(I))	R ₁ = 0.0358	wR ₂ = 0.0721	
R-Wert (sämtliche Daten)	R ₁ = 0.0600	wR ₂ = 0.0781	
Goodness-of-fit-on F ²	1.024		

Synthese von **4.37** auf Seite 269.

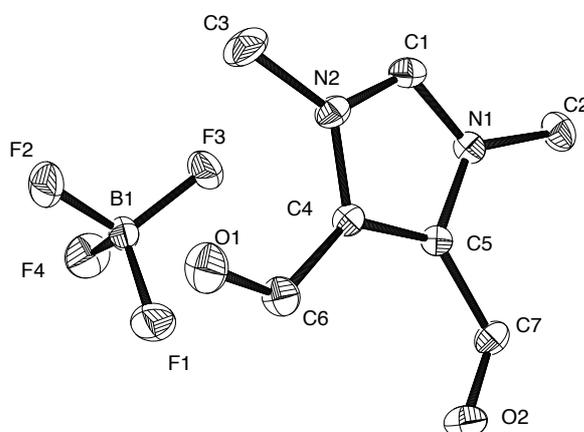
7.5.15 [(C.6)Ir(η^4 -cod)Cl] (4.40)

Chloro(η^4 -cycloocta-1,5-dien)(1,3-dimethyl-5-phenylpyrrolo[3,4-*d*]imidazol-4,6-dion-2-yliden)iridium(I)



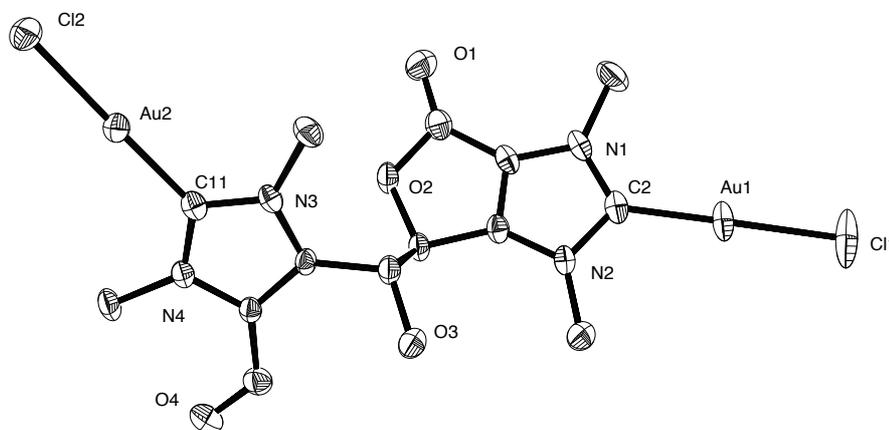
Empirische Formel	C ₂₁ H ₂₃ ClIrN ₃ O ₂		
Molekulargewicht	577.07		
Kristallgröße [mm ³]	0.400 x 0.300 x 0.100		
Strahlung und Wellenlänge	Mo-K α , 0,71073 Å		
Temperatur [K]	140(2)		
Messbereich θ [°]	2.240 bis 33.003		
Vollständigkeit	99.8 %		
h; k; l Grenzen	-18,19; -19,19; -20,20		
Kristallsystem	Monoklin		
Raumgruppe	P 21/c (14)		
Gitterparameter	a [Å]	12.342(2)	α [°] 90
	b [Å]	12.978(2)	β [°] 106.171(2)
	c [Å]	13.184(2)	γ [°] 90
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	2028.3(6)		
Z	4		
Berechnete Dichte [g cm ⁻³]	1.890		
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	6.736		
F (000)	1120		
Max./min. Transmission	0.7465 / 0.6096		
Gemessene Reflexe	32255		
Unabhängige Reflexe (R _{int})	7787 (0.0660)		
Reflexe/Einschränkungen/Parameter	7787 / 0 / 255		
Max. /Min. Elektronendichte (eÅ ⁻³)	14.557 / -11.894		
Endgültiger R-Wert (I > 2 σ (I))	R ₁ = 0.1055 wR ₂ = 0.3002		
R-Wert (sämtliche Daten)	R ₁ = 0.1174 wR ₂ = 0.3053		
Goodness-of-fit-on F ²	1.137		

Synthese von **4.40** auf Seite 276.

7.5.16 1,3-Dimethyl-4,5-diformylimidazolium tetrafluoroborat (C.8^Ha)

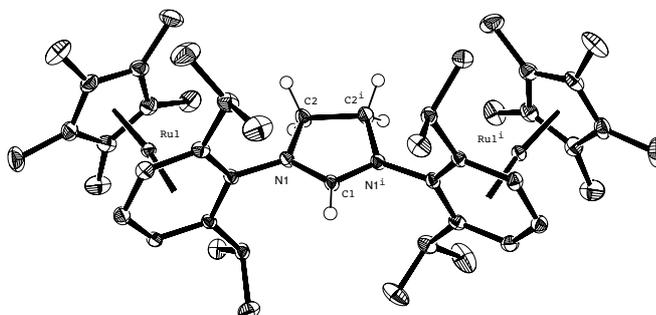
Empirische Formel	C ₇ H ₉ BF ₄ N ₂ O ₂		
Molekulargewicht	239.97		
Kristallgröße [mm ³]	0.40 x 0.20 x 0.20		
Strahlung und Wellenlänge	Mo-K _α , 0,71073 Å		
Temperatur [K]	140(2)		
Messbereich θ [°]	2.3525 bis 34.6785		
Vollständigkeit	99.9 %		
h; k; l Grenzen	-9,9; -20,20; -20,20		
Kristallsystem	Orthorhombisch		
Raumgruppe	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ (19)		
Gitterparameter	a [Å]	6.1300(6)	α [°] 90
	b [Å]	12.7059(13)	β [°] 90
	c [Å]	13.1081(13)	γ [°] 90
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	1020.95(18)		
Z	4		
Berechnete Dichte [g cm ⁻³]	1.561		
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.158		
F (000)	488		
Max./min. Transmission	0.7468 / 0.6795		
Gemessene Reflexe	10960		
Unabhängige Reflexe (R _{int})	4123 (0.0191)		
Reflexe/Einschränkungen/Parameter	4123 / 0 / 147		
Max. /Min. Elektronendichte (eÅ ⁻³)	0.382 / -0.238		
Endgültiger R-Wert (I>2σ(I))	R ₁ = 0.0354 wR ₂ = 0.0897		
R-Wert (sämtliche Daten)	R ₁ = 0.0375 wR ₂ = 0.0909		
Goodness-of-fit-on F ²	1.083		

Synthese von C.8^Ha auf Seite 232.

7.5.17 (4-((Chloro(1,3-dimethyl-5-formylimidazol-2-yliden)gold(I))(hydroxy)methyl)-(chloro(1,3-dimethyl-6-oxo-4,6-dihydro-furo[3,4-d]imidazol-2-yliden)gold(I)) (4.51)


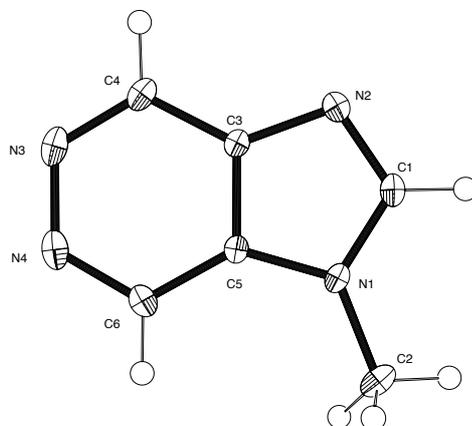
Empirische Formel	$C_{28}H_{30}Au_4Cl_4N_8O_8$		
Molekulargewicht	1536.26		
Kristallgröße [mm ³]	0.10 x 0.10 x 0.10		
Strahlung und Wellenlänge	Mo-K α , 0,71073 Å		
Temperatur [K]	140(2)		
Messbereich θ [°]	2.2555 bis 35.814		
Vollständigkeit	99.8 %		
h; k; l Grenzen	-9,9; -14,14; -17,17		
Kristallsystem	Triklin		
Raumgruppe	$P\bar{1}$ (2)		
Gitterparameter	a [Å]	7.0970(13)	α [°] 97.566(9)
	b [Å]	11.325(2)	β [°] 91.514(9)
	c [Å]	13.042(2)	γ [°] 100.296(9)
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	1021.0(3)		
Z	1		
Berechnete Dichte [g cm ⁻³]	2.499		
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	14.640		
F (000)	702		
Max./min. Transmission	0.7473 / 0.5685		
Gemessene Reflexe	25205		
Unabhängige Reflexe (R_{int})	4919 (0.0455)		
Reflexe/Einschränkungen/Parameter	4919 / 0 / 239		
Max. /Min. Elektronendichte (eÅ ⁻³)	3.976 / -1.489		
Endgültiger R-Wert ($I > 2\sigma(I)$)	$R_1 = 0.0292$ $wR_2 = 0.0708$		
R-Wert (sämtliche Daten)	$R_1 = 0.0320$ $wR_2 = 0.0723$		
Goodness-of-fit-on F^2	1.047		

7.5.18 [1,3-Bis(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl- η^6 -2,6-diisopropylphenyl-ruthenium(II))4,5-dihydroimidazolium]- tris(hexafluorophosphat) (4.66)



Empirische Formel	C ₄₇ H ₆₉ F ₁₈ N ₂ P ₃ Ru ₂		
Molekulargewicht	1299.09		
Kristallgröße [mm ³]	0.200 x 0.150 x 0.100		
Strahlung und Wellenlänge	Mo-K α , 0,71073 Å		
Temperatur [K]	140(2)		
Messbereich θ [°]	2.575 bis 33.549		
Vollständigkeit	99.9 %		
h; k; l Grenzen	-23,25; -41,41; -24,14		
Kristallsystem	Monoklin		
Raumgruppe	C 2/c (15)		
Gitterparameter	a [Å]	16.6495(9)	α [°] 90
	b [Å]	26.6565(14)	β [°] 118.873(3)
	c [Å]	15.9488(9)	γ [°] 90
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	6198.5(6)		
Z	4		
Berechnete Dichte [g cm ⁻³]	1.392		
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.649		
F (000)	2640		
Max./min. Transmission	0.7466 / 0.6771		
Gemessene Reflexe	67043		
Unabhängige Reflexe (R _{int})	12221 (0.0417)		
Reflexe/Einschränkungen/Parameter	12221 / 0 / 354		
Max. /Min. Elektronendichte (eÅ ³)	2.250 / -2.248		
Endgültiger R-Wert ($I > 2\sigma(I)$)	R_1	0.0472	wR_2 = 0.1234
R-Wert (sämtliche Daten)	R_1	0.0592	wR_2 = 0.1291
Goodness-of-fit-on F ²	1.033		

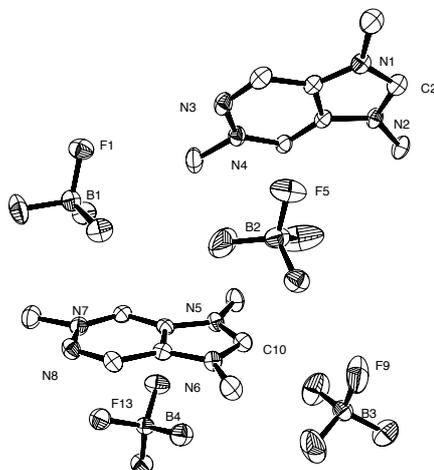
Synthese von **4.66** auf Seite 257

7.5.19 1-Methyl-1*H*-imidazo[4,5-*d*]pyridazin (4.52)

Empirische Formel	C ₆ H ₆ N ₄		
Molekulargewicht	134.15		
Kristallgröße [mm ³]	0.100 x 0.050 x 0.040		
Strahlung und Wellenlänge	Mo-K _α , 0,71073 Å		
Temperatur [K]	150(2)		
Messbereich θ [°]	2.746 bis 42.459		
Vollständigkeit	99.3 %		
h; k; l Grenzen	-12,12; -10,12; -14,14		
Kristallsystem	Monoklin		
Raumgruppe	P 21/m (11)		
Gitterparameter	a [Å]	6.2981(12)	α [°] 90
	b [Å]	6.4712(12)	β [°] 105.568(10)
	c [Å]	7.7008(14)	γ [°] 90
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	302.34(10)		
Z	2		
Berechnete Dichte [g cm ⁻³]	1.474		
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.100		
F (000)	140		
Max./min. Transmission	0.7486 / 0.6826		
Gemessene Reflexe	13180		
Unabhängige Reflexe (R _{int})	2427 (0.0337)		
Reflexe/Einschränkungen/Parameter	2427 / 0 / 62		
Max. /Min. Elektronendichte (eÅ ⁻³)	0.617 / -0.256		
Endgültiger R-Wert (I > 2σ(I))	R ₁ = 0.0413 wR ₂ = 0.1203		
R-Wert (sämtliche Daten)	R ₁ = 0.0494 wR ₂ = 0.1274		
Goodness-of-fit-on F ²	1.082		

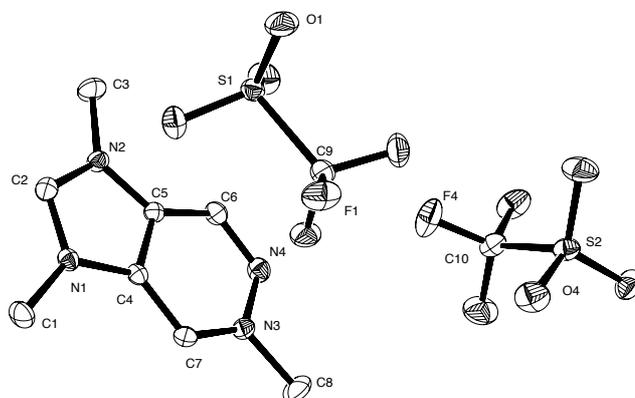
Synthese von **4.52** siehe Seite 310.

7.5.20 1,3,6-Trimethyl-1H-imidazo[4,5-d]pyridazin-3,6-dium-bis(tetrafluoroborat)
(C.9^{2Hb})



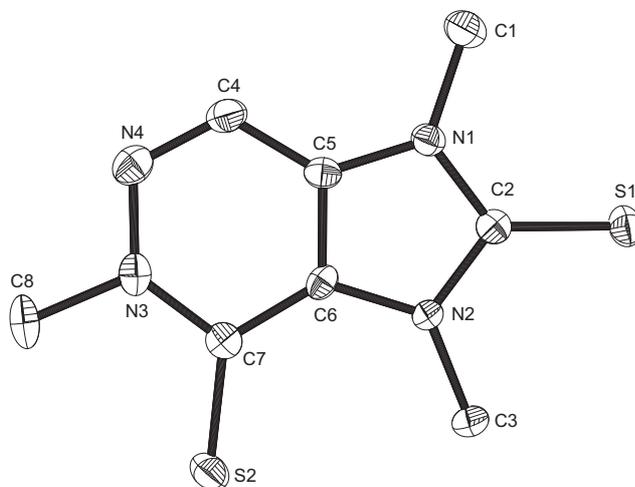
Empirische Formel	C ₁₆ H ₂₄ B ₄ F ₁₆ N ₈		
Molekulargewicht	675.67		
Kristallgröße [mm ³]	0.450 x 0.250 x 0.250		
Strahlung und Wellenlänge	Mo-K _α , 0,71073 Å		
Temperatur [K]	150(2)		
Messbereich θ [°]	2.17 bis 35.542		
Vollständigkeit	98.4 %		
h; k; l Grenzen	-16,16; -13,13; -27,27		
Kristallsystem	Monoklin		
Raumgruppe	P 21/c (14)		
Gitterparameter	a [Å]	12.4173(13)	α [°] 90
	b [Å]	10.5229(11)	β [°] 90.558(6)
	c [Å]	20.750(2)	γ [°] 90
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	2711.2(5)		
Z	4		
Berechnete Dichte [g cm ⁻³]	1.655		
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.178		
F (000)	1360		
Max./min. Transmission	0.7443 / 0.6611		
Gemessene Reflexe	51332		
Unabhängige Reflexe (R _{int})	6466 (0.0586)		
Reflexe/Einschränkungen/Parameter	6466 / 0 / 403		
Max. /Min. Elektronendichte (eÅ ⁻³)	0.674 / -0.646		
Endgültiger R-Wert (I>2σ(I))	R ₁ = 0.1386 wR ₂ = 0.3979		
R-Wert (sämtliche Daten)	R ₁ = 0.1415 wR ₂ = 0.3992		
Goodness-of-fit-on F ²	1.101		

Synthese von C.9^{2Hb} siehe Seite 311.

7.5.21 1,3,6-Trimethyl-1*H*-imidazo[4,5-*d*]pyridazin-3,6-dium bis(trifluoromethansulfonat) (C.9^{2H}a)

Empirische Formel	C ₁₀ H ₁₂ F ₆ N ₄ O ₆ S ₂		
Molekulargewicht	462.36		
Kristallgröße [mm ³]	0.400 x 0.200 x 0.100		
Strahlung und Wellenlänge	Mo-K _α , 0,71073 Å		
Temperatur [K]	140(2)		
Messbereich θ [°]	2.727 bis 30.026		
Vollständigkeit	100 %		
h; k; l Grenzen	-12,12; -17,17; -21,21		
Kristallsystem	Monoklin		
Raumgruppe	P 21/c (14)		
Gitterparameter	a [Å]	9.1270(11)	α [°] 90
	b [Å]	12.6791(14)	β [°] 103.934(5)
	c [Å]	15.3911(15)	γ [°] 90
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	1728.7(3)		
Z	4		
Berechnete Dichte [g cm ⁻³]	1.777		
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.409		
F (000)	936		
Max./min. Transmission	0.7460 / 0.6999		
Gemessene Reflexe	34925		
Unabhängige Reflexe (R _{int})	5040 (0.0330)		
Reflexe/Einschränkungen/Parameter	5040 / 0 / 256		
Max. /Min. Elektronendichte (eÅ ³)	0.461 / -0.366		
Endgültiger R-Wert (I > 2σ(I))	R ₁ = 0.0311 wR ₂ = 0.0816		
R-Wert (sämtliche Daten)	R ₁ = 0.0374 wR ₂ = 0.0858		
Goodness-of-fit-on F ²	1.035		

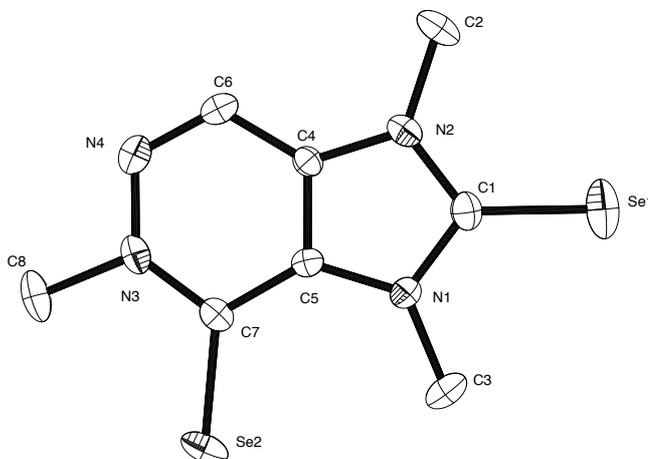
Synthese von C.9^{2H}a siehe Seite 312.

7.5.22 1,3,5-Trimethyl-3,5-dihydro-1*H*-imidazo[4,5-*d*]pyridazin-2,4-dithion (4.54)

Empirische Formel	C ₈ H ₁₀ N ₄ S ₂		
Molekulargewicht	226.32		
Kristallgröße [mm ³]	0.150 x 0.100 x 0.100		
Strahlung und Wellenlänge	Mo-K _α , 0,71073 Å		
Temperatur [K]	150(2)		
Messbereich θ [°]	2.612 bis 22.554		
Vollständigkeit	99.8 %		
h; k; l Grenzen	-8,9; -15,17; -12,12		
Kristallsystem	Monoklin		
Raumgruppe	P 21/c (14)		
Gitterparameter	a [Å]	7.570(2)	α [°] 90
	b [Å]	13.660(4)	β [°] 97.439(15)
	c [Å]	9.580(3)	γ [°] 90
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	982.4(5)		
Z	4		
Berechnete Dichte [g cm ⁻³]	1.530		
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.505		
F (000)	472		
Max./min. Transmission	0.7459 / 0.6314		
Gemessene Reflexe	8463		
Unabhängige Reflexe (R _{int})	2135 (0.0875)		
Reflexe/Einschränkungen/Parameter	2135 / 0 / 130		
Max. /Min. Elektronendichte (eÅ ⁻³)	0.414 / -0.402		
Endgültiger R-Wert (I>2σ(I))	R ₁ = 0.0531	wR ₂ = 0.1129	
R-Wert (sämtliche Daten)	R ₁ = 0.0972	wR ₂ = 0.1340	
Goodness-of-fit-on F ²	1.026		

Synthese von **4.54** siehe Seite 314.

7.5.23 1,3,5-Trimethyl-3,5-dihydro-1H-imidazo[4,5-d]pyridazine-2,4-diselenon (4.55)

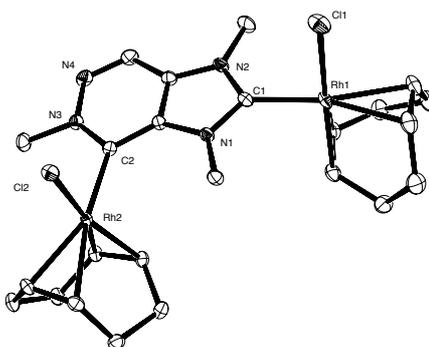


Empirische Formel	$C_8H_{10}N_4Se_2$		
Molekulargewicht	320.12		
Kristallgröße [mm ³]	0.40 x 0.10 x 0.10		
Strahlung und Wellenlänge	Mo-K α ,	0,71073 Å	
Temperatur [K]	140(2)		
Messbereich θ [°]	2.50 bis 26.32		
Vollständigkeit	99.8%		
h; k; l Grenzen	-24,24; -13,13; -19,20		
Kristallsystem	Monoklin		
Raumgruppe	C2/c (Nr. 15)		
Gitterparameter	a [Å]	17.201(3)	α [°] 90
	b [Å]	9.913(3)	β [°] 123.57(2)
	c [Å]	14.320(4)	γ [°] 90
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	2034.3(10)		
Z	8		
Berechnete Dichte [g cm ⁻³]	2.090		
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	7.234		
F (000)	1232		
Max./min. Transmission	0.7456 / 0.5631		
Gemessene Reflexe	17548		
Unabhängige Reflexe (Rint)	2944 (0.0403)		
Reflexe/Einschränkungen/Parameter	2944 / 0 / 130		
Max. /Min. Elektronendichte (eÅ ³)	1.172 / -1.104		
Endgültiger R-Wert ($I > 2\sigma(I)$)	R1 = 0.0378 wR2 = 0.0903		
R-Wert (sämtliche Daten)	R1 = 0.0605 wR2 = 0.0985		
Goodness-of-fit-on F2	1.047		

Synthese **4.55** siehe Seite 315.

7.5.24 [(C.9)di(Rh(η^4 -cod)Cl)] (4.56)

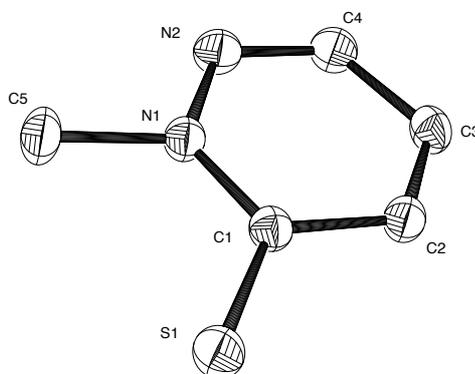
(1,3,5-Trimethyl-1H-imidazo[4,5-*d*]pyridazine-2,4-diyliden)-di-(chloro(η^4 -cycloocta-1,5-dien)rhodium(I))



Empirische Formel	C ₂₅ H ₃₈ Cl ₂ N ₄ ORh ₂		
Molekulargewicht	687.31		
Kristallgröße [mm ³]	0.550 x 0.300 x 0.300		
Strahlung und Wellenlänge	Mo-K α , 0,71073 Å		
Temperatur [K]	140(2)		
Messbereich θ [°]	7.859 bis 50.110		
Vollständigkeit	87.3 %		
h; k; l Grenzen	-24,24; -19,17; -22,22		
Kristallsystem	Monoklin		
Raumgruppe	P 21/c (14)		
Gitterparameter	a [Å]	15.6379(9)	α [°] 90
	b [Å]	12.1381(7)	β [°] 104.9520(10)
	c [Å]	14.3581(8)	γ [°] 90
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	2633.1(3)		
Z	4		
Berechnete Dichte [g cm ⁻³]	1.734		
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	1.482		
F (000)	1392		
Max./min. Transmission	0.7500 / 0.6502		
Gemessene Reflexe	23984		
Unabhängige Reflexe (R _{int})	10111 (0.0199)		
Reflexe/Einschränkungen/Parameter	10111 / 0 / 316		
Max. /Min. Elektronendichte (eÅ ³)	1.754 / -1.175		
Endgültiger R-Wert ($I > 2\sigma(I)$)	R_1	0.0299	wR_2 = 0.0903
R-Wert (sämtliche Daten)	R_1	0.0365	wR_2 = 0.1217
Goodness-of-fit-on F ²	1.162		

Synthese von **4.56** siehe Seite 316.

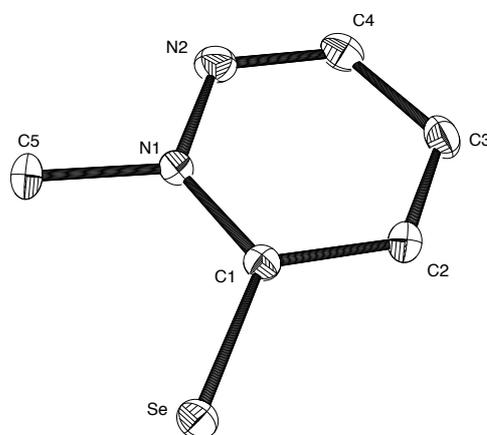
7.5.25 2-Methylpyridazin-3(2H)-thion (4.69)



Empirische Formel	C ₅ H ₆ N ₂ S		
Molekulargewicht	126.18		
Kristallgröße [mm ³]	0.080 x 0.080 x 0.050		
Strahlung und Wellenlänge	Mo-K _α , 0,71073 Å		
Temperatur [K]	140(2)		
Messbereich θ [°]	2.7715 bis 25.3365		
Vollständigkeit	99.5 %		
h; k; l Grenzen	-9,8; -15,15; -8,7		
Kristallsystem	Orthorhombisch		
Raumgruppe	Pbcm (57)		
Gitterparameter	a [Å]	7.349(2)	α [°] 90
	b [Å]	12.288(4)	β [°] 90
	c [Å]	6.643(2)	γ [°] 90
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	600.0(4)		
Z	4		
Berechnete Dichte [g cm ⁻³]	1.397		
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.422		
F (000)	264		
Max./min. Transmission	0.7454 / 0.6452		
Gemessene Reflexe	5983		
Unabhängige Reflexe (R _{int})	672 (0.0417)		
Reflexe/Einschränkungen/Parameter	672 / 0 / 59		
Max. /Min. Elektronendichte (eÅ ⁻³)	0.201 / -0.345		
Endgültiger R-Wert (I > 2 σ (I))	R ₁ = 0.0319 wR ₂ = 0.0731		
R-Wert (sämtliche Daten)	R ₁ = 0.0427 wR ₂ = 0.0779		
Goodness-of-fit-on F ²	1.030		

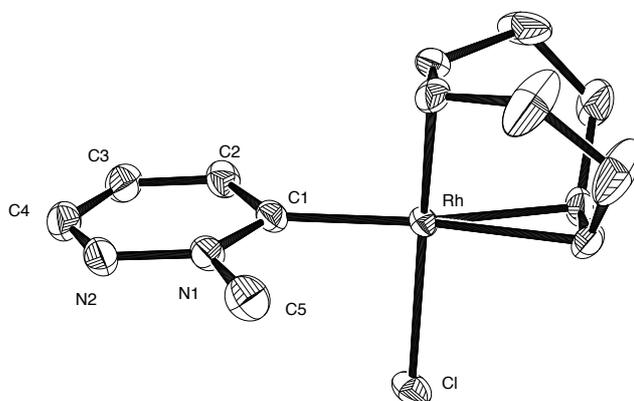
Synthese von **4.69** auf Seite 286.

7.5.26 2-Methylpyridazine-3(2H)-selenon (4.71)



Empirische Formel	C ₅ H ₆ N ₂ Se		
Molekulargewicht	173.08		
Kristallgröße [mm ³]	0.200 × 0.050 × 0.050		
Strahlung und Wellenlänge	Mo-K _α , 0,71073 Å		
Temperatur [K]	100(2)		
Messbereich θ [°]	3.007 bis 32.728		
Vollständigkeit	100 %		
h; k; l Grenzen	-11,11; -17,17; -11,11		
Kristallsystem	Monoklin		
Raumgruppe	P 21/c (14)		
Gitterparameter	a [Å]	7.6281(4)	α [°] 90
	b [Å]	11.6781(6)	β [°] 117.362(3)
	c [Å]	7.7732(4)	γ [°] 90
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	614.98(6)		
Z	4		
Berechnete Dichte [g cm ⁻³]	1.869		
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	5.991		
F (000)	336		
Max./min. Transmission	0.7465 / 0.6492		
Gemessene Reflexe	12933		
Unabhängige Reflexe (R _{int})	2203 (0.0363)		
Reflexe/Einschränkungen/Parameter	2203 / 0 / 97		
Max. /Min. Elektronendichte (eÅ ⁻³)	0.750 / -0.475		
Endgültiger R-Wert (I>2σ(I))	R ₁ = 0.0264	wR ₂ = 0.0464	
R-Wert (sämtliche Daten)	R ₁ = 0.0416	wR ₂ = 0.0498	
Goodness-of-fit-on F ²	1.024		

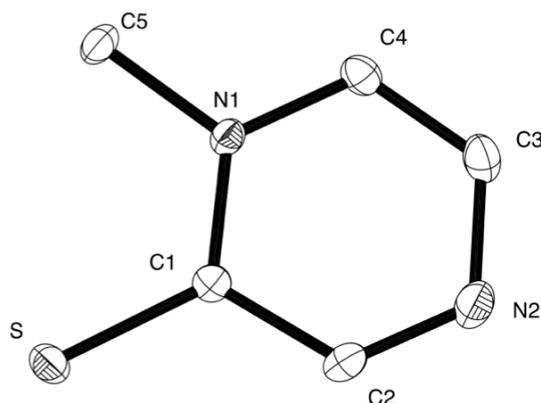
Synthese von **4.71** auf Seite 287.

7.5.27 [(C.10)Rh(η^4 -cod)Cl] (4.73)Chloro(η^4 -cycloocta-1,5-dien)(2-methylpyridazin-3-yliden)rhodium(I)

Empirische Formel	$C_{13}H_{18}ClN_2Rh$
Molekulargewicht	340.65
Kristallgröße [mm^3]	0.300 x 0.300 x 0.200
Strahlung und Wellenlänge	Mo-K α , 0,71073 Å
Temperatur [K]	100(2)
Messbereich θ [°]	3.1645 bis 44.896
Vollständigkeit	99.7 %
h; k; l Grenzen	-23,23; -9,9; -15,15
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	P 21/c (14)
Gitterparameter	a [Å] 17.0212(16) α [°] 90
	b [Å] 6.9566(7) β [°] 94.288(4)
	c [Å] 10.8680(10) γ [°] 90
Volumen der Elementarzelle [$Å^3$]	1283.3(2)
Z	4
Berechnete Dichte [$g\ cm^{-3}$]	1.763
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	1.517
F (000)	688
Max./min. Transmission	0.7492 / 0.6773
Gemessene Reflexe	28634
Unabhängige Reflexe (R_{int})	3726 (0.0193)
Reflexe/Einschränkungen/Parameter	3726 / 0 / 155
Max. /Min. Elektronendichte ($eÅ^3$)	1.171 / -0.832
Endgültiger R-Wert ($I > 2\sigma(I)$)	$R_1 = 0.0278$ $wR_2 = 0.0713$
R-Wert (sämtliche Daten)	$R_1 = 0.0285$ $wR_2 = 0.0725$
Goodness-of-fit-on F^2	1.083

Synthese von **4.73** siehe Seite 288.

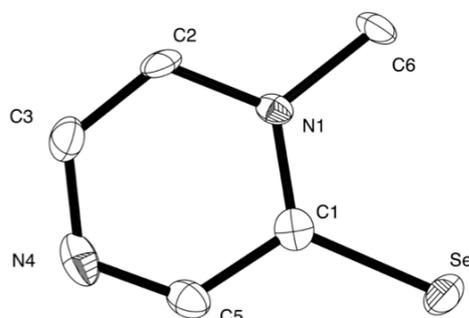
7.5.28 1-Methylpyrazin-2(1H)-thion (4.79)



Empirische Formel	C ₅ H ₆ N ₂ S		
Molekulargewicht	126.18		
Kristallgröße [mm ³]	0.30 x 0.10 x 0.10		
Strahlung und Wellenlänge	Mo-K _α , 0,71073 Å		
Temperatur [K]	140(2)		
Messbereich θ [°]	3.23 bis 35.41		
Vollständigkeit	99.8%		
h; k; l Grenzen	-4,5; -8,8; -17,17		
Kristallsystem	Monoklin		
Raumgruppe	P2 ₁ (Nr. 4)		
Gitterparameter	a [Å]	4.0264(2)	α [°] 90
	b [Å]	5.7241(3)	β [°] 98.515(3)
	c [Å]	12.7492(7)	γ [°] 90
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	290.60(3)		
Z	2		
Berechnete Dichte [g cm ⁻³]	1.442		
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.435		
F (000)	132		
Max./min. Transmission	0.7471 / 0.7110		
Gemessene Reflexe	6568		
Unabhängige Reflexe (R _{int})	1629 (0.0233)		
Reflexe/Einschränkungen/Parameter	1629 / 1 / 74		
Max. /Min. Elektronendichte (eÅ ⁻³)	0.315 / -0.153		
Endgültiger R-Wert (I>2σ(I))	R ₁ = 0.0232 wR ₂ = 0.0569		
R-Wert (sämtliche Daten)	R ₁ = 0.0247 wR ₂ = 0.0577		
Goodness-of-fit-on F ²	1.073		

Synthese von **4.79** siehe Seite 291.

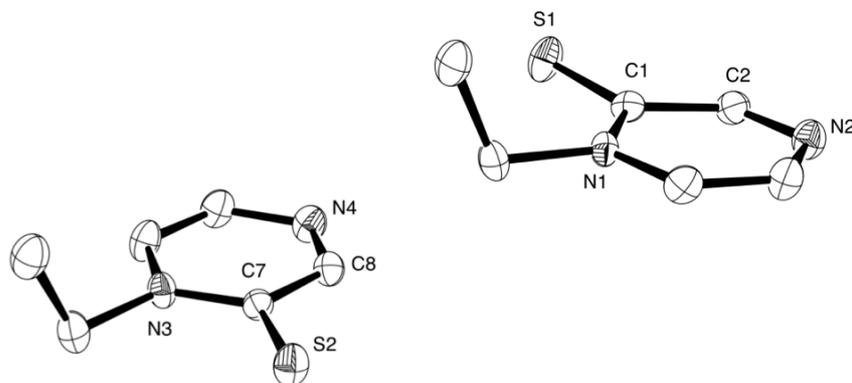
7.5.29 1-Methylpyrazin-2(1H)-selenon (4.82)



Empirische Formel	C ₅ H ₆ N ₂ Se		
Molekulargewicht	173.08		
Kristallgröße [mm ³]	0.30 x 0.10 x 0.05		
Strahlung und Wellenlänge	Mo-K _α , 0,71073 Å		
Temperatur [K]	140(2)		
Messbereich θ [°]	3.23 bis 30.98		
Vollständigkeit	99.8%		
h; k; l Grenzen	-5,5; -7,7; -16,16		
Kristallsystem	Monoklin		
Raumgruppe	P2 ₁ (Nr. 4)		
Gitterparameter	a [Å]	4.1699(2)	α [°] 90
	b [Å]	5.8903(3)	β [°] 98.910(3)
	c [Å]	12.7654(7)	γ [°] 90
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	309.76(3)		
Z	2		
Berechnete Dichte [g cm ⁻³]	1.856		
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	5.947		
F (000)	168		
Max./min. Transmission	0.7469 / 0.6202		
Gemessene Reflexe	5856		
Unabhängige Reflexe (R _{int})	1460 (0.0240)		
Reflexe/Einschränkungen/Parameter	1460 / 1 / 74		
Max. /Min. Elektronendichte (eÅ ³)	1.514 / -1.875		
Endgültiger R-Wert (I > 2σ(I))	R ₁ = 0.0489 wR ₂ = 0.1285		
R-Wert (sämtliche Daten)	R ₁ = 0.0502 wR ₂ = 0.1290		
Goodness-of-fit-on F ²	1.322		

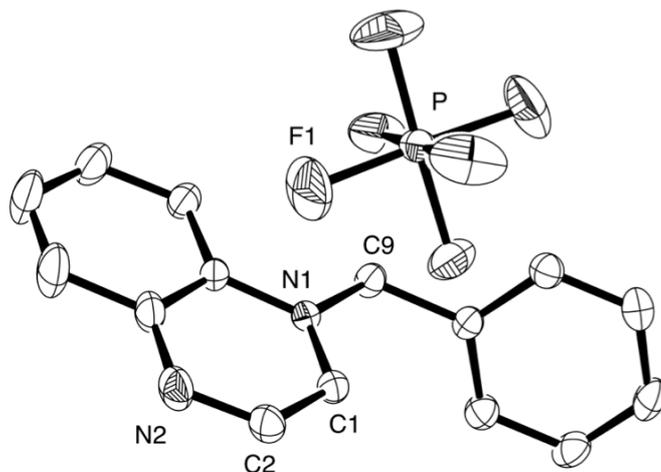
Synthese von **4.82** siehe Seite 292.

7.5.30 1-Ethylpyrazin-2(1H)-thion (4.80)

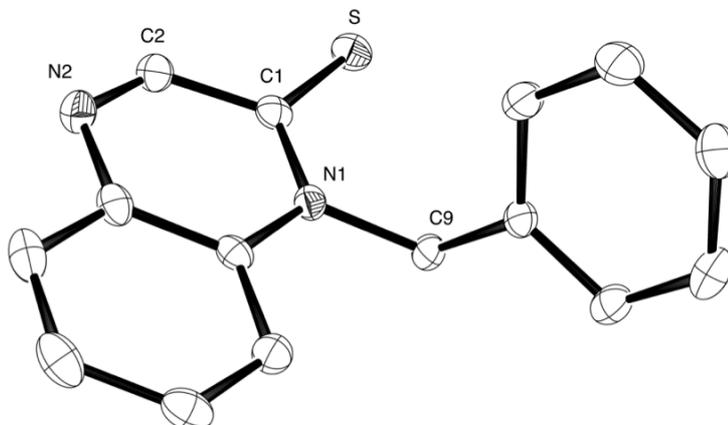


Empirische Formel	$C_6H_8N_2S$
Molekulargewicht	140.20
Kristallgröße [mm^3]	0.15 x 0.10 x 0.05
Strahlung und Wellenlänge	Mo-K α , 0,71073 Å
Temperatur [K]	140(2)
Messbereich θ [°]	2.416 bis 25.698
Vollständigkeit	95.9%
h; k; l Grenzen	-12,12; -18,20; -9,9
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	P 21/c (Nr. 14)
Gitterparameter	a [Å] 10.1651(12) α [°] 90
	b [Å] 16.8611(16) β [°] 106.697(5)
	c [Å] 8.4307(9) γ [°] 90
Volumen der Elementarzelle [$Å^3$]	1384.1(3)
Z	8
Berechnete Dichte [$g\ cm^{-3}$]	1.346
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	0.373
F (000)	592
Max./min. Transmission	0.7455 / 0.7018
Gemessene Reflexe	15372
Unabhängige Reflexe (R_{int})	2505 (0.0549)
Reflexe/Einschränkungen/Parameter	2505 / 0 / 165
Max. /Min. Elektronendichte ($eÅ^3$)	0.279 / -0.268
Endgültiger R-Wert ($I > 2\sigma(I)$)	$R_1 = 0.0380$ $wR_2 = 0.0804$
R-Wert (sämtliche Daten)	$R_1 = 0.0666$ $wR_2 = 0.0910$
Goodness-of-fit-on F^2	1.043

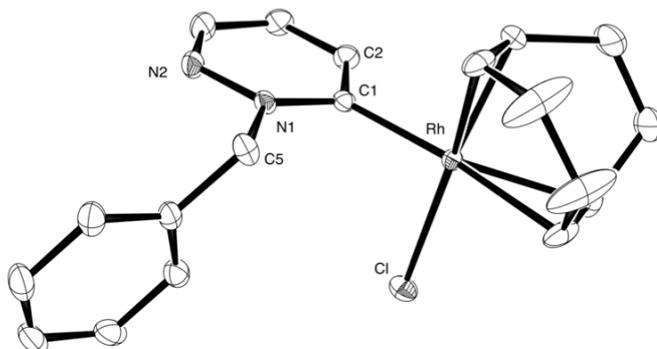
Synthese von **4.80** siehe Seite 294.

7.5.31 1-Benzylchinoxalin-1-ium hexafluorophosphat (C.17^H)

Empirische Formel	C ₁₅ H ₁₃ F ₆ N ₂ P		
Molekulargewicht	366.24		
Kristallgröße [mm ³]	1.00 x 0.30 x 0.20		
Strahlung und Wellenlänge	Mo-K _α , 0,71073 Å		
Temperatur [K]	140(2)		
Messbereich θ [°]	2.35 bis 34.39		
Vollständigkeit	99.9%		
h; k; l Grenzen	-12,12; -26,26; -10,10		
Kristallsystem	Monoklin		
Raumgruppe	P 21/c (Nr. 14)		
Gitterparameter	a [Å]	9.6287(5)	α [°] 90
	b [Å]	20.1865(11)	β [°] 91.936(2)
	c [Å]	7.9432(5)	γ [°] 90
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	1543.04(15)		
Z	4		
Berechnete Dichte [g cm ⁻³]	1.577		
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.243		
F (000)	744		
Max./min. Transmission	0.7468 / 0.6982		
Gemessene Reflexe	15195		
Unabhängige Reflexe (R _{int})	3726 (0.0211)		
Reflexe/Einschränkungen/Parameter	3726 / 0 / 217		
Max. /Min. Elektronendichte (eÅ ⁻³)	0.812 / -0.472		
Endgültiger R-Wert (I > 2σ(I))	R ₁ = 0.0504 wR ₂ = 0.1368		
R-Wert (sämtliche Daten)	R ₁ = 0.0537 wR ₂ = 0.1398		
Goodness-of-fit-on F ²	1.032		

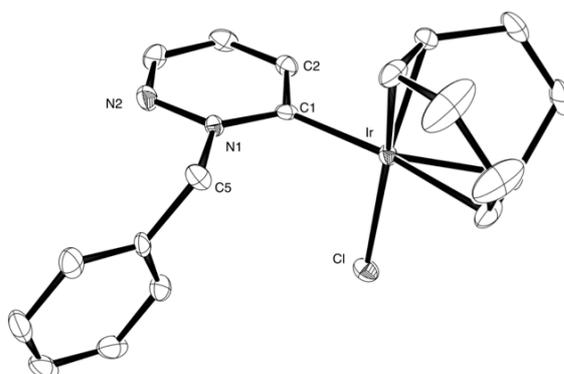
7.5.32 Benzylchinoxalin-2(1*H*)-thion (4.85)

Empirische Formel	C ₁₅ H ₁₂ N ₂ S		
Molekulargewicht	252.33		
Kristallgröße [mm ³]	0.15 x 0.10 x 0.05		
Strahlung und Wellenlänge	Mo-K _α , 0,71073 Å		
Temperatur [K]	140(2)		
Messbereich θ [°]	2.65 bis 28.58		
Vollständigkeit	99.8%		
h; k; l Grenzen	-18,17; -7,8; -18,21		
Kristallsystem	Monoklin		
Raumgruppe	P2 ₁ /c (Nr. 14)		
Gitterparameter	a [Å]	13.3764(11)	α [°] 90
	b [Å]	5.9806(5)	β [°] 108.581(5)
	c [Å]	16.0450(15)	γ [°] 90
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	1216.67(19)		
Z	4		
Berechnete Dichte [g cm ⁻³]	1.378		
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.247		
F (000)	528		
Max./min. Transmission	0.7457 / 0.6681		
Gemessene Reflexe	18357		
Unabhängige Reflexe (R _{int})	3110 (0.0421)		
Reflexe/Einschränkungen/Parameter	3110 / 0 / 163		
Max. /Min. Elektronendichte (eÅ ⁻³)	0.355 / -0.311		
Endgültiger R-Wert (I > 2σ(I))	R ₁ = 0.0398	wR ₂ = 0.0889	
R-Wert (sämtliche Daten)	R ₁ = 0.0576	wR ₂ = 0.0969	
Goodness-of-fit-on F ²	1.030		

7.5.33 [(C.11)Rh(η^4 -cod)Cl] (4.74)Chloro(η^4 -cycloocta-1,5-dien)(2-benzylpyridazin-3-yliden)rhodium(I)

Empirische Formel	C ₁₉ H ₂₂ ClN ₂ Rh		
Molekulargewicht	416.74		
Kristallgröße [mm ³]	0.30 x 0.15 x 0.1		
Strahlung und Wellenlänge	Mo-K _α , 0,71073 Å		
Temperatur [K]	140(2)		
Messbereich θ [°]	2.91 bis 31.32		
Vollständigkeit	99.9%		
h; k; l Grenzen	-23,31; -9,10; -15,14		
Kristallsystem	Monoklin		
Raumgruppe	P2 ₁ /c (Nr. 14)		
Gitterparameter	a [Å]	21.7839(10)	α [°] 90
	b [Å]	7.3928(3)	β [°] 96.064(2)
	c [Å]	10.6169(5)	γ [°] 90
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	1700.22(13)		
Z	4		
Berechnete Dichte [g cm ⁻³]	1.628		
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	1.162		
F (000)	848		
Max./min. Transmission	0.7462 / 0.7071		
Gemessene Reflexe	38236		
Unabhängige Reflexe (R _{int})	5545 (0.0254)		
Reflexe/Einschränkungen/Parameter	5545 / 0 / 214		
Max. /Min. Elektronendichte (eÅ ³)	0.868 / -0.716		
Endgültiger R-Wert (I > 2 σ (I))	R ₁ = 0.0262 wR ₂ = 0.0600		
R-Wert (sämtliche Daten)	R ₁ = 0.0306 wR ₂ = 0.0620		
Goodness-of-fit-on F ²	1.045		

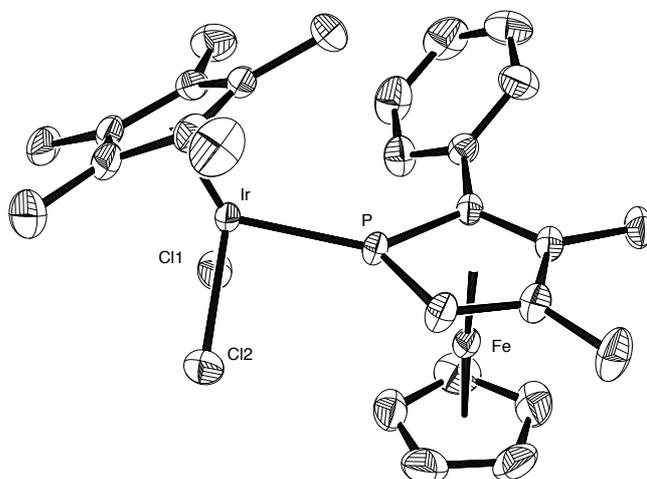
Synthese von **4.74** siehe Seite 305.

7.5.34 [(C.11)Ir(η^4 -cod)Cl] (4.75)Chloro(η^4 -cycloocta-1,5-dien)(2-benzylpyridazin-3-yliden)iridium(I)

Empirische Formel	C ₁₉ H ₂₂ ClIrN ₂		
Molekulargewicht	506.03		
Kristallgröße [mm ³]	0.20 x 0.10 x 0.05		
Strahlung und Wellenlänge	Mo-K α , 0,71073 Å		
Temperatur [K]	140(2)		
Messbereich θ [°]	2.82 bis 27.71		
Vollständigkeit	99.5%		
h; k; l Grenzen	-28,28; -9,9; -13,12		
Kristallsystem	Monoklin		
Raumgruppe	P2 ₁ /c (Nr. 14)		
Gitterparameter	a [Å]	21.7763(15)	α [°] 90
	b [Å]	7.4110(5)	β [°] 96.210(4)
	c [Å]	10.6166(8)	γ [°] 90
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	1703.3(2)		
Z	4		
Berechnete Dichte [g cm ⁻³]	1.973		
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	7.996		
F (000)	976		
Max./min. Transmission	0.7456 / 0.6016		
Gemessene Reflexe	24581		
Unabhängige Reflexe (R _{int})	3966 (0.0506)		
Reflexe/Einschränkungen/Parameter	3966 / 0 / 208		
Max. /Min. Elektronendichte (eÅ ⁻³)	2.058 / -1.042		
Endgültiger R-Wert ($I > 2\sigma(I)$)	$R_1 = 0.0271$	$wR_2 = 0.0596$	
R-Wert (sämtliche Daten)	$R_1 = 0.0371$	$wR_2 = 0.0634$	
Goodness-of-fit-on F ²	1.047		

Synthese von **4.75** siehe Seite 307.

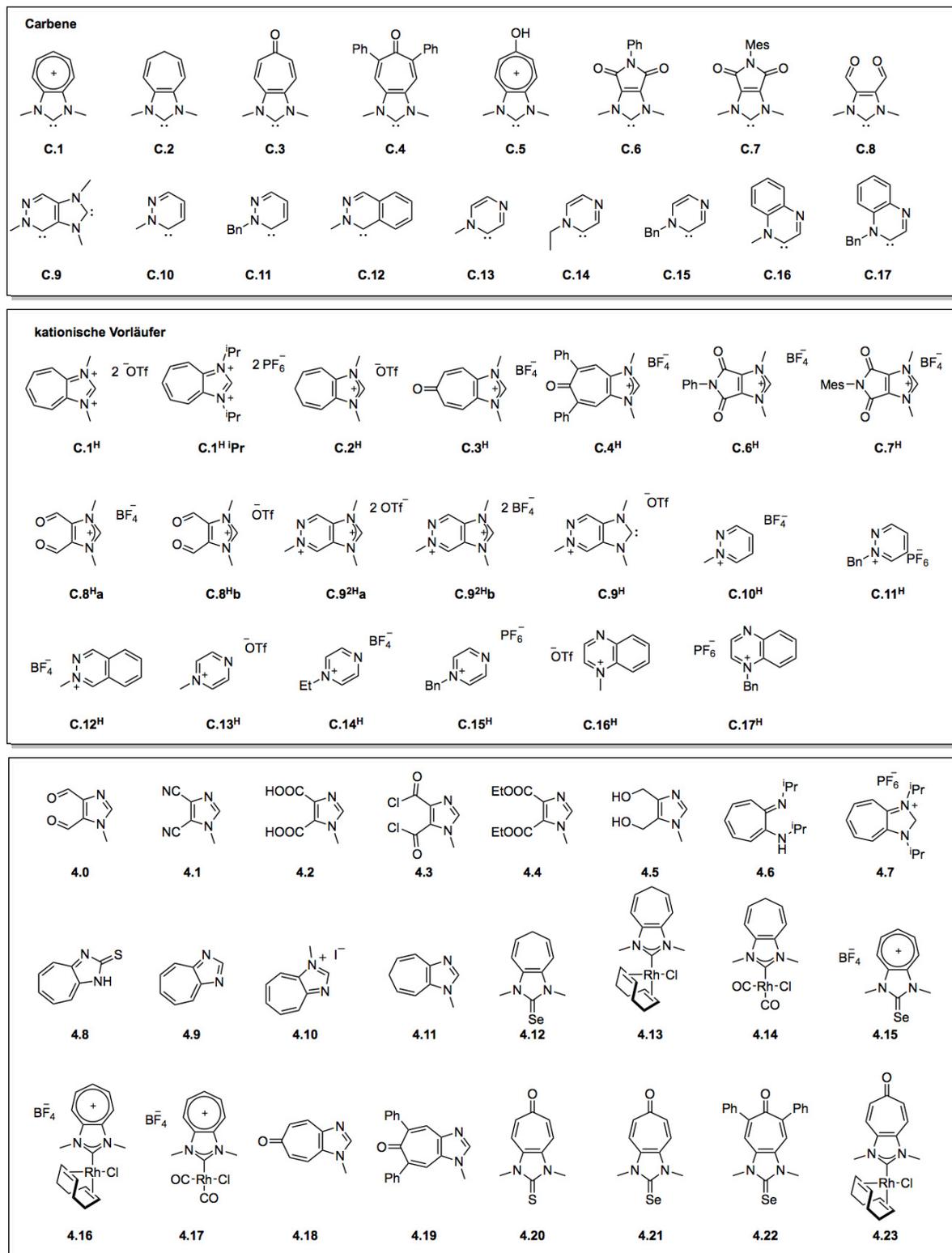
7.5.35 Dichloro[1-(3,4-dimethylphosphaferrocene-P-2-yl)phenyl]- (pentamethylcyclopentadienyl)-iridium(III)

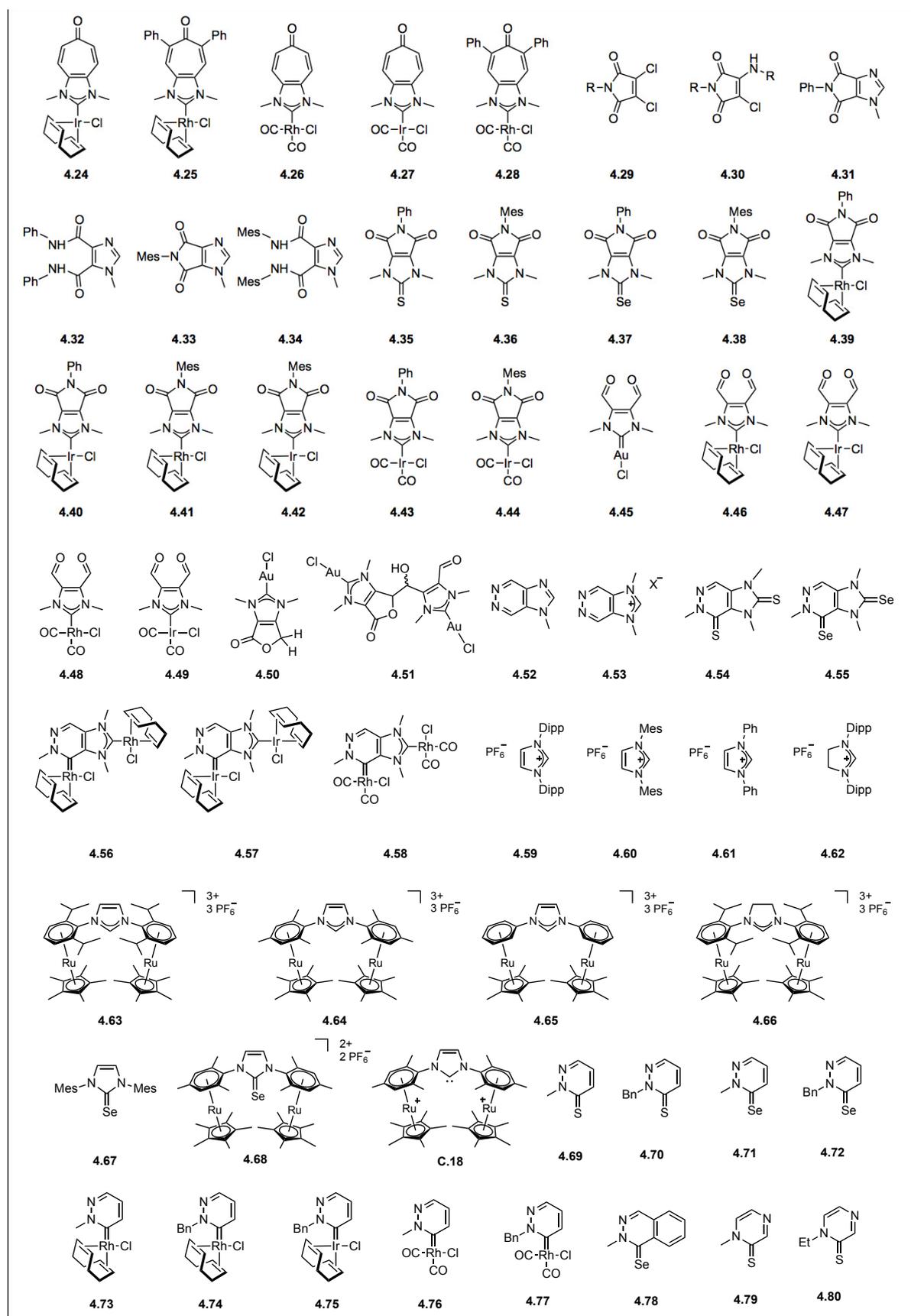


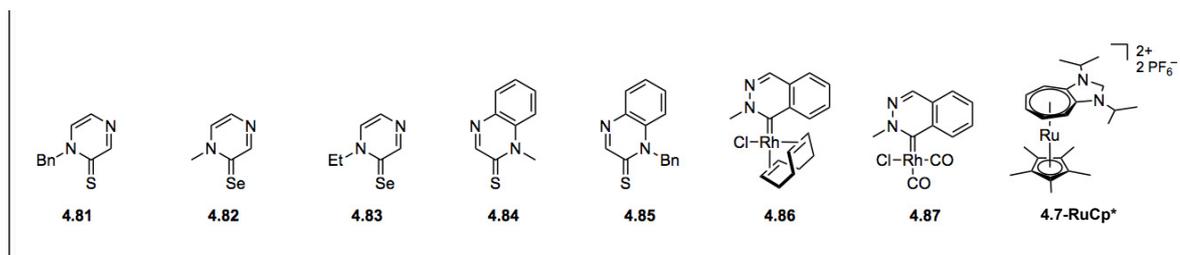
Empirische Formel	$C_{27}H_{32}Cl_2FeIrP$
Molekulargewicht	706.44
Kristallgröße [mm ³]	0.60 x 0.50 x 0.30
Strahlung und Wellenlänge	Mo-K α , 0,71073 Å
Temperatur [K]	296(2)
Messbereich θ [°]	2.309 bis 34.4165
Vollständigkeit	99.9 %
h; k; l Grenzen	-24,24; -16,16; -25,25
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /c (14)
Gitterparameter	a [Å] 15.391(2) α [°] 90 b [Å] 10.6375(15) β [°] 102.873(3) c [Å] 16.184(2) γ [°] 90
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	2583.2(6)
Z	4
Berechnete Dichte [g cm ⁻³]	1.816
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	5.991
F (000)	1384
Max./min. Transmission	0.7469 / 0.2785
Gemessene Reflexe	27522
Unabhängige Reflexe (R_{int})	10448 (0.0385)
Reflexe/Einschränkungen/Parameter	10448 / 0 / 296
Max. /Min. Elektronendichte (eÅ ⁻³)	1.627 / -3.379
Endgültiger R-Wert ($I > 2\sigma(I)$)	$R_1 = 0.0324$ $wR_2 = 0.0742$
R-Wert (sämtliche Daten)	$R_1 = 0.0431$ $wR_2 = 0.0783$
Goodness-of-fit-on F^2	1.040

8 Anhang

8.1 Molekülverzeichnis







9 Literaturverzeichnis

- [1] M. Swiatek, *Versuche Zur Synthese Von Cycloheptatrienon- Anellierten N-Heterocyclischen Carbenen*, Masterarbeit, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, **2012**.
- [2] J. Nau, *4,5-Diformylimidazol Als Baustein Für N-Heterocyclische Carbenkomplexe*, Bachelorarbeit, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, **2013**.
- [3] K. Ries, *Zur Chemie Imidanellierter N-Heterocyclischer Carbene*, Bachelorarbeit, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, **2014**.
- [4] C. Schneider, *Synthese Und Reaktivität Von Pyrazin- Und Pyridazin- Basierten N-Heterocyclischen Carbenen*, Bachelorarbeit, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, **2017**.
- [5] C. Sagan, A. Druyan, *The Demon-Haunted World: Science as a Candle in the Dark*, Ballantine Books, New York, **1997**.
- [6] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, *Phys. Rev. Lett.* **1988**, *61*, 2472–2475.
- [7] G. Binasch, P. Grünberg, F. Saurenbach, W. Zinn, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **1989**, *39*, 4828–4830.
- [8] A. J. Arduengo, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361–363.
- [9] W. A. Herrmann, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 1290–1309; W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1342–1363.
- [10] M. Fèvre, J. Pinaud, Y. Gnanou, J. Vignolle, D. Taton, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 2142–31.
- [11] B. M. Neilson, C. W. Bielawski, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 12693–12699.
- [12] M. S. Viciu, S. P. Nolan, *Top. Organomet. Chem.* **2005**, *14*, 241–278.
- [13] W. Baratta, J. Schütz, E. Herdtweck, W. A. Herrmann, P. Rigo, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 5570–5575.
- [14] J. Y. Zeng, M.-H. Hsieh, H. M. Lee, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 5662–5671.
- [15] M. S. Sanford, M. Ullman, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 749–750.
- [16] L. Cavallo, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 8965–8973.
- [17] G. C. Vougioukalakis, R. H. Grubbs, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 1746–1787.
- [18] E. A. B. Kantchev, C. J. O'Brien, M. G. Organ, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 2768–2813; E. A. B. Kantchev, C. J. O'Brien, M. G. Organ, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 2824–2870.
- [19] M. Scholl, S. Ding, C. W. Lee, R. H. Grubbs, *Org. Lett.* **1999**, *1*, 953–956.
- [20] M. N. Hopkinson, C. Richter, M. Schedler, F. Glorius, *Nature* **2014**, *510*, 485–496.

- [21] L. Mercs, M. Albrecht, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, 39, 1903–10.
- [22] B. Hildebrandt, W. Frank, C. Ganter, *Organometallics* **2011**, 30, 3483–3486.
- [23] T. Hölzel, M. Otto, H. Buhl, C. Ganter, *Organometallics* **2017**, 36, 4443–4450.
- [24] M. Wahl, *Beiträge Zur Chemie Funktionalisierter N-Heterocyclischer Carbene Mit Chinazolin Als Grundbaustein, Dissertation*, Heinrich-Heine-Düsseldorf, **2015**.
- [25] J. B. Dumas, E. Peligot, *Ann. Chim. Phys.* **1835**, 58, 5–74.
- [26] A. Igau, H. Grutzmacher, A. Baceiredo, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 6463–6466.
- [27] F. E. Hahn, M. C. Jahnke, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, 47, 3122–3172; F. E. Hahn, M. C. Jahnke, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 3166–3216.
- [28] A. Geuther, *Annalen der Chemie und Pharmacie* **1862**, 123, 1–2.
- [29] K. Reimer, F. Tiemann, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1876**, 9, 1268–1278.
- [30] K. Reimer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1876**, 9, 423–424.
- [31] E. O. Fischer, A. Maasböl, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1964**, 3, 580–581; E. O. Fischer, A. Maasböl, *Angew. Chem.* **1964**, 76, 645–645.
- [32] L. Tschugajeff, M. Skanawy Grigorjewa, A. Posnjak, M. Skanawy Grigorjewa, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1925**, 148, 37–42.
- [33] G. Rouschias, B. L. Shaw, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1970**, 183.
- [34] A. Burke, A. L. Balch, J. H. Enemark, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 2555–2557.
- [35] W. M. Butler, J. H. Enemark, J. Parks, A. L. Balch, *Inorg. Chem.* **1973**, 12, 451–457.
- [36] H. W. Wanzlick, H. J. Schönherr, *Angew. Chem.* **1968**, 80, 154–154; H. W. Wanzlick, H. J. Schönherr, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1968**, 7, 141–142.
- [37] K. Öfele, *J. Organomet. Chem.* **1968**, 12, 42–43.
- [38] H. W. Wanzlick, E. Schikora, *Angew. Chem.* **1960**, 72, 494.
- [39] F. E. Hahn, L. Wittenbecher, D. Le Van, R. Fröhlich, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, 39, 541–544; F. E. Hahn, L. Wittenbecher, D. Le Van, R. Fröhlich, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 551–554.
- [40] D. M. Lemal, R. A. Lovald, K. I. Kawano, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 86, 2518–2519.
- [41] D. J. Cardin, B. Cetinkaya, M. F. Lappert, L. Manojlović-Muir, K. W. Muir, *J. Chem. Soc. D* **1971**, 0, 400–401.
- [42] T. Kato, H. Gornitzka, A. Baceiredo, A. Savin, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 998–999.
- [43] H. J. Schönherr, H. W. Wanzlick, *Eur. J. Org. Chem.* **1970**, 731, 176–179.
- [44] A. J. Arduengo, H. V. R. Dias, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 5530–5534.

- [45] J. R. Goerlich, R. Krafczyk, W. J. Marshall, A. J. Arduengo, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1998**, *37*, 1963–1965; A. J. Arduengo, J. R. Goerlich, R. Krafczyk, W. J. Marshall, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2062–2064.
- [46] R. W. Alder, P. R. Allen, M. Murray, A. G. Orpen, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1996**, *35*, 1121–1123; R. W. Alder, P. R. Allen, M. Murray, A. G. Orpen, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1211–1213.
- [47] A. J. Arduengo, J. R. Goerlich, W. J. Marshall, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11027–11028.
- [48] W. A. Herrmann, C. Köcher, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1997**, *36*, 2162–2187; W. A. Herrmann, C. Köcher, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2256–2282.
- [49] M. D. Sanderson, J. W. Kamplain, C. W. Bielawski, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 16514–16515.
- [50] S. Saravanakumar, A. I. Oprea, M. K. Kindermann, P. G. Jones, J. W. Heinicke, *Chem. - Eur. J.* **2006**, *12*, 3143–3154.
- [51] D. J. Nelson, S. P. Nolan, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 6723–6753.
- [52] T. Dröge, F. Glorius, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 6940–6952; T. Dröge, F. Glorius, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 7094–7107.
- [53] A. J. Arduengo, J. R. Goerlich, W. J. Marshall, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1997**, *1997*, 365–374.
- [54] V. Lavallo, Y. Canac, C. Präsang, B. Donnadiou, G. Bertrand, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 5705–5709; V. Lavallo, Y. Canac, C. Präsang, B. Donnadiou, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 5851–5855.
- [55] M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 256–266.
- [56] G. D. Frey, V. Lavallo, B. Donnadiou, W. W. Schoeller, G. Bertrand, *Science* **2007**, *316*, 439–441.
- [57] W. A. Herrmann, M. Denk, J. Behm, W. Scherer, F. R. Klingan, H. Bock, B. Solouki, M. Wagner, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1992**, *31*, 1485–1488; W. A. Herrmann, M. Denk, J. Behm, W. Scherer, F. R. Klingan, H. Bock, B. Solouki, M. Wagner, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1489–1492.
- [58] R. Lennon, R. Hayashi, R. W., A. V. Belyakov, M. Denk, H. P. Verne, A. Haaland, M. Wagner, N. Metzler, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2691–2692.
- [59] B. Gehrhus, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, J. Heinicke, D. Bläser, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *521*, 211–220.
- [60] M. Driess, S. Yao, M. Brym, C. van Wüllen, D. Lentz, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9628–9629.
- [61] H. Braunschweig, B. Gehrhus, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, *Z. Anorg. Allg.*

- Chem.* **1995**, 621, 1922–1928.
- [62] N. Marion, S. Díez-González, S. P. Nolan, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, 46, 2988–3000; N. Marion, S. Díez-González, S. P. Nolan, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 3046–3058.
- [63] D. Enders, O. Niemeier, A. Henseler, *Chem. Rev.* **2007**, 107, 5606–5655.
- [64] P. J. Altmann, K. Riener, F. E. Kühn, W. A. Herrmann, *Chemie in unserer Zeit* **2015**, 49, 260–269.
- [65] S. Díez-González, N. Marion, S. P. Nolan, *Chem. Rev.* **2009**, 109, 3612–3676.
- [66] R. Hoffmann, G. D. Zeiss, G. W. Van Dine, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 1485–1499.
- [67] W. Kirmse, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, 43, 1767–1769; W. Kirmse, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 1799–1801.
- [68] C. A. Tolman, *Chem. Rev.* **1977**, 77, 313–348.
- [69] A. Poater, B. Cosenza, A. Correa, S. Giudice, F. Ragone, V. Scarano, L. Cavallo, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 2009, 1759–1766.
- [70] A. C. Hillier, W. J. Sommer, B. S. Yong, J. L. Petersen, L. Cavallo, S. P. Nolan, *Organometallics* **2003**, 22, 4322–4326.
- [71] H. Clavier, S. P. Nolan, *Chem. Commun.* **2010**, 46, 841–21.
- [72] D. Bourissou, O. Guerret, F. P. Gabbaï, G. Bertrand, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 39–92.
- [73] J. C. Green, B. J. Herbert, *Dalton Trans.* **2005**, 12, 1214–7.
- [74] M. Srebro, A. Michalak, *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 5361–5369.
- [75] 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, 1895–1904.
- [76] S. Wolf, H. Plenio, *J. Organomet. Chem.* **2009**, 694, 1487–1492.
- [77] A. R. Chianese, X. Li, M. C. Janzen, J. W. Faller, R. H. Crabtree, *Organometallics* **2003**, 22, 1663–1667.
- [78] 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, 202–210.
- [79] H. V. Huynh, Y. Han, R. Jothibas, J. A. Yang, *Organometallics* **2009**, 28, 5395–5404.
- [80] O. Back, M. Henry-Ellinger, C. D. Martin, D. Martin, G. Bertrand, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, 52, 2939–2943; O. Back, M. Henry-Ellinger, C. D. Martin, D. Martin, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2013**, 125, 3011–3015.
- [81] A. Liske, K. Verlinden, H. Buhl, K. Schaper, C. Ganter, *Organometallics* **2013**, 32,

- 5269–5272.
- [82] K. Verlinden, H. Buhl, W. Frank, C. Ganter, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, 2015, 2416–2425.
- [83] D. M. Khramov, V. M. Lynch, C. W. Bielawski, *Organometallics* **2007**, 26, 6042–6049.
- [84] T. Sato, Y. Hirose, D. Yoshioka, T. Shimojo, S. Oi, *Chem. - Eur. J.* **2013**, 19, 15710–15718.
- [85] M. Braun, W. Frank, C. Ganter, G. J. Reiß, *Organometallics* **2010**, 29, 4418–4420.
- [86] M. Braun, W. Frank, C. Ganter, *Organometallics* **2012**, 31, 1927–1934.
- [87] L. Benhamou, E. Chardon, G. Lavigne, S. Bellemin-Laponnaz, V. César, *Chem. Rev.* **2011**, 111, 2705–2733.
- [88] C. Kison, T. Opatz, *Synthesis* **2006**, 2006, 3727–3738.
- [89] H. Sato, T. Fujihara, Y. Obora, M. Tokunaga, J. Kiyosu, Y. Tsuji, *Chem. Commun.* **2007**, 40, 269–271.
- [90] I. C. Calder, T. M. Spotswood, W. H. F. Sasse, *Tetrahedron Lett.* **1963**, 4, 95–100.
- [91] I. C. Calder, W. H. F. Sasse, *Aust. J. Chem.* **1965**, 18, 1819–1833.
- [92] S. Würtz, F. Glorius, *Acc. Chem. Res.* **2008**, 41, 1523–1533.
- [93] S. Saba, A. M. Brescia, M. K. Kaloustian, *Tetrahedron Lett.* **1991**, 32, 5031–5034.
- [94] B. Bildstein, M. Malaun, H. Kopacka, K. Wurst, K.-H. Ongania, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 572, 177–187.
- [95] M. Mayr, K. Wurst, K.-H. Ongania, M. R. Buchmeiser, *Chem. - Eur. J.* **2004**, 10, 1256–1266.
- [96] K. M. Kuhn, R. H. Grubbs, *Org. Lett.* **2008**, 10, 2075–2077.
- [97] M. G. Hobbs, T. D. Forster, J. Borau-Garcia, C. J. Knapp, H. M. Tuononen, R. Roesler, *New J. Chem.* **2010**, 34, 1295–1308.
- [98] G. Lavigne, V. César, N. Lugan, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 2010, 361–365.
- [99] T. W. Hudnall, J. P. Moerdyk, C. W. Bielawski, *Chem. Commun.* **2010**, 46, 4288–4290.
- [100] A. Makhoulfi, W. Frank, C. Ganter, M. Wahl, *Organometallics* **2013**, 32, 854–861.
- [101] G. V. Boyd, A. J. H. Summers, *J. Chem. Soc., C* **1971**, 409–414.
- [102] A. M. Magill, K. J. Cavell, B. F. Yates, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 8717–8724.
- [103] F. E. Hahn, L. Wittenbecher, R. Boese, D. Bläser, *Chem. - Eur. J.* **1999**, 5, 1931–1935.
- [104] D. Enders, K. Breuer, G. Raabe, J. Runsink, J. H. Teles, J. P. Melder, K. Ebel, S. Brode, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1119–1122; G. Raabe, J. Runsink, J. H. Teles, D. Enders, K. Breuer, J. P. Melder, K. Ebel, S. Brode, *Angew. Chem., Int. Ed.*

- 1995**, 34, 1021–1023.
- [105] G. E. Dobereiner, C. A. Chamberlin, N. D. Schley, R. H. Crabtree, *Organometallics* **2010**, 29, 5728–5731.
- [106] H. M. J. Wang, I. J. B. Lin, *Organometallics* **1998**, 17, 972–975.
- [107] J. C. Garrison, W. J. Youngs, *Chem. Rev.* **2005**, 105, 3978–4008.
- [108] I. J. B. Lin, C. S. Vasam, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, 251, 642–670.
- [109] J. C. Y. Lin, R. T. W. Huang, C. S. Lee, A. Bhattacharyya, W. S. Hwang, I. J. B. Lin, *Chem. Rev.* **2009**, 109, 3561–3598.
- [110] V. César, J.-C. Tourneux, N. Vujkovic, R. Brousses, N. Lugan, G. Lavigne, *Chem. Commun.* **2012**, 48, 2349–2351.
- [111] C. Färber, M. Leibold, C. Bruhn, M. Maurer, U. Siemeling, *Chem. Commun.* **2012**, 48, 227–229.
- [112] S. Hitzel, C. Färber, C. Bruhn, U. Siemeling, *Organometallics* **2013**, 33, 425–428.
- [113] A. Fürstner, G. Seidel, D. Kremzow, C. W. Lehmann, *Organometallics* **2003**, 22, 907–909.
- [114] D. S. McGuinness, K. J. Cavell, B. F. Yates, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 8317–8328.
- [115] B. Hildebrandt, G. J. Reiß, C. Ganter, *J. Organomet. Chem.* **2010**, 695, 474–477.
- [116] M. F. Lappert, *J. Organomet. Chem.* **1988**, 358, 185–213.
- [117] M. F. Lappert, *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 5467–5473.
- [118] G. Merling, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1891**, 24, 3108–3126.
- [119] W. Von E Doering, L. H. Knox, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, 76, 3203–3206.
- [120] J. V. Crivello, *Synth. Commun.* **1973**, 3, 9–12.
- [121] K. Conrow, D. W. Wiley, B. C. McKusick, *Org. Synth.* **1963**, 43, 101–103.
- [122] M. S. Singh, *Reactive Intermediates in Organic Chemistry: Structure, Mechanism, and Reactions*, Wiley-VCH, Weinheim, **2014**.
- [123] G. K. Surya Prakash, P. Von R Schleyer, *Stable Carbocation Chemistry*, John Wiley & Sons, Hoboken, NJ, **1997**.
- [124] C. J. Urch, *Triphenylmethyl Hexafluorophosphate*, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, **2001**.
- [125] H. J. Dauben Jr., F. A. Gadecki, K. M. Harmon, D. L. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, 79, 4557–4558.
- [126] P. L. Pauson, *Chem. Rev.* **1955**, 55, 9–136.
- [127] H. J. Dauben Jr, H. J. Ringold, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, 73, 876.
- [128] E. Garfunkel, I. D. Reingold, *J. Org. Chem.* **1979**, 44, 3725–3725.
- [129] K. S. Kwong, B. E. Kahr, M. Menard, G. Cummings, J. A. Kowalski, I. D. Reingold,

- Synth. Commun.* **1993**, *23*, 1463–1466.
- [130] I. D. Reingold, L. J. DiNardo, *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 3544–3545.
- [131] D. J. M. Lyons, R. D. Crocker, T. V. Nguyen, D. Enders, *Green Chem.* **2017**, *19*, 3993–3996.
- [132] A. G. Anderson Jr, B. M. Steckler, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 4941–4946.
- [133] M. Satô, K. Matsui, T. Matsuda, T. Nozoe, S. Itô, *Proc. Jpn. Acad.* **1953**, *29*, 565–569.
- [134] T. Nozoe, T. Mukai, I. Murata, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 3352–3353.
- [135] T. Nozoe, T. Mukai, I. Murata, *Proc. Jpn. Acad.* **1954**, *30*, 482–485.
- [136] T. Mukai, H. Tsuruta, Y. Momotari, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1967**, *40*, 1967–1972.
- [137] S. Ebine, K. Takahashi, T. Nozoe, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1988**, *61*, 2690–2692.
- [138] H. Nakao, N. Soma, Y. Sato, G. Sunagawa, *Chem. Pharm. Bull.* **1965**, *13*, 473–482.
- [139] H. Nakao, G. Sunagawa, *Chem. Pharm. Bull.* **1965**, *13*, 465–472.
- [140] S. Urban, M. Tursky, R. Fröhlich, F. Glorius, *Dalton Trans.* **2009**, *46*, 6934–6940.
- [141] E. L. Rosen, C. D. Varnado Jr., A. G. Tennyson, D. M. Khramov, J. W. Kamplain, D. H. Sung, P. T. Cresswell, V. M. Lynch, C. W. Bielawski, *Organometallics* **2009**, *28*, 6695–6706.
- [142] A. Nasr, A. Winkler, M. Tamm, *Coord. Chem. Rev.* **2016**, *316*, 68–124.
- [143] O. Guerret, S. Solé, H. Gornitzka, G. Trinquier, M. Teichert, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 6668–6669.
- [144] O. Guerret, S. Solé, H. Gornitzka, G. Trinquier, G. Bertrand, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *600*, 112–117.
- [145] C. Buron, L. Stelzig, O. Guerret, H. Gornitzka, V. Romanenko, G. Bertrand, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *664*, 70–76.
- [146] E. Mas-Marzá, J. A. Mata, E. Peris, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 3729–3731;
E. Mas-Marzá, J. A. Mata, E. Peris, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 3803–3805.
- [147] A. Zanardi, R. Corberán, J. A. Mata, E. Peris, *Organometallics* **2008**, *27*, 3570–3576.
- [148] M. Viciano, M. Sanaú, E. Peris, *Organometallics* **2007**, *26*, 6050–6054.
- [149] T. J. Curphey, K. S. Prasad, *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 2259–2266.
- [150] B. Hildebrandt, *Diplomarbeit*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, **2009**.
- [151] C. Müller, *Diplomarbeit*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, **2008**.
- [152] B. Hildebrandt, *Experimentelle Und Theoretische Untersuchungen Zu Kationischen N-Heterocyclischen Carbenen*, *Dissertation*, Heinrich-Heine-Düsseldorf, **2012**.
- [153] P. Brüggemann, *Elektronenarme N-Heterocyclische Carbene Auf Der Basis Von*

- Chinazolin, Masterarbeit*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, **2017**.
- [154] B. Hildebrandt, C. Ganter, *J. Organomet. Chem.* **2012**, *717*, 83–87.
- [155] B. Hildebrandt, S. Raub, W. Frank, C. Ganter, *Chem. - Eur. J.* **2012**, *18*, 6670–6678.
- [156] H. Buhl, C. Ganter, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 5417–5419.
- [157] K. Schwedtmann, R. Schoemaker, F. Hennersdorf, A. Bauzá, A. Frontera, R. Weiss, J. J. Weigand, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 11384–11396.
- [158] M. Ruamps, N. Lugan, V. César, *Organometallics* **2017**, *36*, 1049–1055.
- [159] S. Ibáñez, M. Poyatos, E. Peris, *ChemCatChem* **2016**, *8*, 3790–3795.
- [160] K. Arumugam, J. Chang, V. M. Lynch, C. W. Bielawski, *Organometallics* **2013**, *32*, 4334–4341.
- [161] S. Ibáñez, M. Poyatos, L. N. Dawe, D. Gusev, E. Peris, *Organometallics* **2016**, *35*, 2747–2758.
- [162] L. Hettmanczyk, L. Suntrup, S. Klenk, C. Hoyer, B. Sarkar, *Chem. - Eur. J.* **2016**, *23*, 576–585.
- [163] B. Rao, H. Tang, X. Zeng, L. Liu, M. Melaimi, G. Bertrand, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, *54*, 14915–14919; B. Rao, H. Tang, X. Zeng, L. Liu, M. Melaimi, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 15128–15132.
- [164] V. Lavallo, G. D. Frey, B. Donnadieu, M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 5224–5228; V. Lavallo, G. D. Frey, B. Donnadieu, M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 5302–5306.
- [165] M. Melaimi, R. Jazzar, M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2017**, *56*, 10046–10068; M. Melaimi, R. Jazzar, M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 10180–10203.
- [166] T. W. Hudnall, C. W. Bielawski, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 16039–16041.
- [167] Z. R. McCarty, D. N. Lastovickova, C. W. Bielawski, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 5447–5450.
- [168] D. Martin, Y. Canac, V. Lavallo, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 5023–5030.
- [169] U. S. D. Paul, C. Sieck, M. Haehnel, K. Hammond, T. B. Marder, U. Radius, *Chem. - Eur. J.* **2016**, *22*, 11005–11014.
- [170] S. Roy, K. C. Mondal, H. W. Roesky, *Acc. Chem. Res.* **2016**, *49*, 357–369.
- [171] A. A. Tukov, A. T. Normand, M. S. Nechaev, *Dalton Trans.* **2009**, *47*, 7015–7028.
- [172] J. Zhang, X. Qin, J. Fu, X. Wang, X. Su, F. Hu, J. Jiao, M. Shi, *Organometallics* **2012**, *31*, 8275–8282.
- [173] G. A. Blake, J. P. Moerdyk, C. W. Bielawski, *Organometallics* **2012**, *31*, 3373–

3378.

- [174] S. Brooker, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 2002, 2535–2547.
- [175] V. Gierz, A. Urbanaite, A. Seyboldt, D. Kunz, *Organometallics* **2012**, 31, 7532–7538.
- [176] V. Gierz, A. Seyboldt, C. Maichle-Mößmer, K. W. Törnroos, M. T. Speidel, B. Speiser, K. Eichele, D. Kunz, *Organometallics* **2012**, 31, 7893–7901.
- [177] T. Guo, S. Dechert, S. Meyer, F. Meyer, *Organometallics* **2012**, 31, 8537–8543.
- [178] J. M. Lassaletta, A. Magriz, S. Gómez-Bujedo, E. Álvarez, R. Fernández, *Organometallics* **2010**, 29, 5941–5945.
- [179] S. Gómez-Bujedo, M. Alcarazo, C. Pichon, E. Álvarez, R. Fernández, J. M. Lassaletta, *Chem. Commun.* **2007**, 100, 1180–1182.
- [180] C.-S. Lee, R. R. Zhuang, J.-C. Wang, W.-S. Hwang, I. J. B. Lin, *Organometallics* **2012**, 31, 4980–4987.
- [181] R. R. Naredla, B. P. Dash, D. A. Klumpp, *Org. Lett.* **2013**, 15, 4806–4809.
- [182] A. Schmidt, B. Snovydyovych, T. Habeck, P. Dröttboom, M. Gjikaj, A. Adam, *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, 2007, 4909–4916.
- [183] M. Roselló-Merino, J. Díez, S. Conejero, *Chem. Commun.* **2010**, 46, 9247–9249.
- [184] C. T. Bahner, L. L. Norton, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, 72, 2881–2882.
- [185] H. Lund, P. Lunde, *Acta Chem. Scand.* **1967**, 21, 1067–1080.
- [186] A. E. Blood, C. R. Noller, *J. Org. Chem.* **1957**, 22, 844–845.
- [187] H. Schubert, W. D. Rudolf, *Z. Chem.* **1971**, 11, 175–176.
- [188] M. Hassanein, M. El Borai, *Org. Prep. Proced. Int.* **1982**, 14, 409–414.
- [189] M. El Borai, M. Hassanein, *J. Prakt. Chem.* **1983**, 325, 853–856.
- [190] J. F. O'Connell, J. Parquette, W. E. Yelle, W. Wang, H. Rapoport, *Synthesis* **1988**, 10, 767–771.
- [191] M. P. Hay, W. R. Wilson, W. A. Denny, *Tetrahedron* **2000**, 56, 645–657.
- [192] E. F. Godefroi, H. J. J. Loozen, J. T. J. Luderer-Platje, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1972**, 91, 1383–1392.
- [193] M. Santagostino, M. Frigerio, *Tetrahedron Lett.* **1994**, 35, 8019–8022.
- [194] A. Ozanne, L. Pouységou, D. Depernet, B. François, S. Quideau, *Org. Lett.* **2003**, 5, 2903–2906.
- [195] K. J. Bouck, P. G. Rasmussen, *Macromolecules* **1993**, 26, 2077–2084.
- [196] T. P. Bannenberg, D. Tapu, W. J. Marshall, *Chem. Lett.* **2005**, 34, 1010–1011.
- [197] A. J. Arduengo, D. Tapu, W. J. Marshall, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, 44, 7240–7244; A. J. Arduengo, D. Tapu, W. J. Marshall, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 7406–7410.

- [198] W. R. Brasen, H. E. Holmquist, R. E. Benson, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 3125–3135.
- [199] W. R. Brasen, H. E. Holmquist, R. E. Benson, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 995–996.
- [200] M. Dochnahl, K. Löhnwitz, J.-W. Pissarek, M. Biyikal, S. R. Schulz, S. Schön, N. Meyer, P. W. Roesky, S. Blechert, *Chem. - Eur. J.* **2007**, *13*, 6654–6666.
- [201] P. W. Roesky, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 1881–1894.
- [202] P. W. Roesky, *Chem. Soc. Rev.* **2000**, *29*, 335–345.
- [203] M. Pittracher, U. Frisch, H. Kopacka, B. Bildstein, K. Wurst, C. Müller, L. Oehninger, I. Ott, E. Wuttke, S. Scheerer, et al., *Organometallics* **2014**, *33*, 1630–1643.
- [204] S. Sinhababu, R. K. Siwatch, G. Mukherjee, G. Rajaraman, S. Nagendran, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 9240–9248.
- [205] R. K. Siwatch, S. Kundu, D. Kumar, S. Nagendran, *Organometallics* **2011**, *30*, 1998–2005.
- [206] R. K. Siwatch, S. Nagendran, *Organometallics* **2012**, *31*, 3389–3394.
- [207] W. Jin, Z. Wang, H. V. R. Dias, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 6074–6079.
- [208] A. Makhloufi, W. Frank, C. Ganter, *Organometallics* **2012**, *31*, 2001–2008.
- [209] L. R. Orelli, M. B. Garcia, I. A. Perillo, *Heterocycles* **2000**, *53*, 2437–2450.
- [210] J. A. Mata, E. Peris, M. Poyatos, A. Prades, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 7808–7811; A. Prades, M. Poyatos, J. A. Mata, E. Peris, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 7666–7669.
- [211] I. Murata, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1960**, *33*, 56–58.
- [212] Y. Yamashita, T. Suzuki, Y. Kobayashi, T. Mukai, *Synth. Met.* **1991**, *45*, 213–220.
- [213] D. N. Kevill, G. M. L. Lin, *Tetrahedron Lett.* **1978**, *11*, 949–952.
- [214] L. M. Hodges, J. Gonzalez, J. I. Koontz, W. H. Myers, W. D. Harman, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 2125–2146.
- [215] W. Von E Doering, L. H. Knox, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 352–356.
- [216] K. Conrow, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 5461–5467.
- [217] I. M. Downie, H. Heaney, G. Kemp, D. King, M. Wosley, *Tetrahedron* **1992**, *48*, 4005–4016.
- [218] M. B. Stringer, D. Wege, *Aust. J. Chem.* **1978**, *31*, 1607–1617.
- [219] G. Wittig, H. Eggers, P. Duffner, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1958**, *619*, 10–27.
- [220] K. Friedrich, H.-G. Henning, *Chem. Ber.* **1959**, *92*, 2756–2760.
- [221] J. A. V. Er, A. G. Tennyson, J. W. Kamplain, V. M. Lynch, C. W. Bielawski, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, *2009*, 1729–1738.

- [222] W. Tochtermann, *Konformative Beweglichkeit Von Siebenring-Systemen*, Springer, Berlin, Heidelberg, Berlin/Heidelberg, **1970**.
- [223] R. E. Davis, A. Tulinsky, *Tetrahedron Lett.* **1962**, 3, 839–846.
- [224] R. E. Davis, A. Tulinsky, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, 88, 4583–4588.
- [225] Z. Hussain, H. Hopf, L. Pohl, T. Oeser, A. K. Fischer, P. G. Jones, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 2006, 5555–5569.
- [226] E. W. Abel, M. A. Bennett, R. Burton, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.* **1958**, 34, 4559–4563.
- [227] T. W. Hudnall, A. G. Tennyson, C. W. Bielawski, *Organometallics* **2010**, 29, 4569–4578.
- [228] W. A. Herrmann, J. Schütz, G. D. Frey, E. Herdtweck, *Organometallics* **2006**, 25, 2437–2448.
- [229] N. Kuhn, G. Henkel, T. Kratz, *Z. Naturforsch.* **1993**, 48, 973–977.
- [230] D. J. Nelson, A. Collado, S. Manzini, S. Meiries, A. M. Z. Slawin, D. B. Cordes, S. P. Nolan, *Organometallics* **2014**, 33, 2048–2058.
- [231] D. J. Williams, M. R. Fawcett Brown, R. R. Raye, D. VanDerveer, Y. T. Pang, R. L. Jones, K. L. Bergbauer, *Heteroatom Chemistry* **1993**, 4, 409–414.
- [232] M. J. Barrow, O. S. Mills, G. Filippini, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1973**, 66–67.
- [233] R. V. Williams, W. D. Edwards, P. Zhang, D. J. Berg, R. H. Mitchell, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 16742–16752.
- [234] M. Traetteberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 86, 4265–4270.
- [235] C. Janiak, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 3885–3896.
- [236] K. L. Mittal, M. K. Ghosh, *Polyimides : Fundamentals and Applications*, Marcel Dekker Inc, New York, **1996**.
- [237] H.-Z. Li, J.-S. Zhang, Y.-M. Zhou, T.-S. Li, *Synth. Commun.* **2002**, 32, 927–930.
- [238] B. Martin, H. Sekljic, C. Chassaing, *Org. Lett.* **2003**, 5, 1851–1853.
- [239] K. Mogilaiah, G. R. Reddy, *Indian J. Chem.* **2004**, 43B, 882–884.
- [240] T. Vidal, A. Petit, A. Loupy, R. N. Gedye, *Tetrahedron* **2000**, 56, 5473–5478.
- [241] V. Rodeschini, N. S. Simpkins, F. Zhang, *Org. Synth.* **2007**, 84, 306–316.
- [242] D. E. Jacob, R. J. Kunnath, M. Lopez, *Res. J. Chem. Environ.* **2006**, 10, 45–47.
- [243] S. M. Sondhi, R. Rani, A. D. Diwvedi, P. Roy, *J. Heterocycl. Chem.* **2009**, 46, 1369–1374.
- [244] Y. Zhang, *Olmestartan Medoxomil Intermediate Preparation Method and Olmestartan Medoxomil Synthesis Method*, **2013**, CN 103319461 A.
- [245] T. Steiner, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, 41, 48–76; T. Steiner, *Angew. Chem.*

- 2002**, 114, 50–80.
- [246] J. Fraga-Dubreuil, G. Çomak, A. W. Taylor, M. Poliakoff, *Green Chem.* **2007**, 9, 1067–1072.
- [247] D. V. Ramana, T. E. Yuvaraj, K. R. Reddy, *Indian J. Heterocycl. Chem.* **2002**, 12, 103–108.
- [248] S. Leuthäuser, D. Schwarz, H. Plenio, *Chem. - Eur. J.* **2007**, 13, 7195–7203.
- [249] I. Kownacki, M. Kubicki, K. Szubert, B. Marciniak, *J. Organomet. Chem.* **2008**, 693, 321–328.
- [250] A. Makhloufi, W. Frank, C. Ganter, *Organometallics* **2012**, 31, 7272–7277.
- [251] M. Jonek, J. Diekmann, C. Ganter, *Chem. - Eur. J.* **2015**, 21, 15759–15768.
- [252] A. Johnson, M. C. Gimeno, *Chem. Commun.* **2016**, 52, 9664–9667.
- [253] S. Zhu, R. Liang, L. Chen, C. Wang, Y. Ren, H. Jiang, *Tetrahedron Lett.* **2012**, 53, 815–818.
- [254] A. Schönberg, A. Mustafa, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, 77, 5755–5756.
- [255] D. C. Gerbino, D. Augner, N. Slavov, H.-G. Schmalz, *Org. Lett.* **2012**, 14, 2338–2341.
- [256] T. Sato, K. Tamura, K. Maruyama, O. Ogawa, T. Imamura, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1976**, 779–783.
- [257] J. C. Netto-Ferreira, J. C. Scaiano, *Can. J. Chem.* **1993**, 71, 1209–1215.
- [258] L. Plíštil, T. Šolomek, J. Wirz, D. Heger, P. Klán, *J. Org. Chem.* **2006**, 71, 8050–8058.
- [259] F. Ullah, G. Bajor, T. Veszprémi, P. G. Jones, J. W. Heinicke, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 2751–2754; F. Ullah, G. Bajor, T. Veszprémi, P. G. Jones, J. W. Heinicke, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, 46, 2697–2700.
- [260] M. Tretiakov, Y. G. Shermolovich, A. P. Singh, P. P. Samuel, H. W. Roesky, B. Niepötter, A. Visscher, D. Stalke, *Dalton Trans.* **2013**, 42, 12940–12946.
- [261] U. Koelle, M. H. Wang, G. Raabe, *Organometallics* **1991**, 10, 2573–2577.
- [262] X. D. He, B. Chaudret, F. Dahan, Y. S. Huang, *Organometallics* **1991**, 10, 970–979.
- [263] U. Koelle, *Chem. Rev.* **1998**, 98, 1313–1334.
- [264] P. S. Pregosin, *NMR in Organometallic Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, **2012**.
- [265] K. L. Rinehart Jr., R. J. Curby Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, 79, 3290–3291.
- [266] M. Ahmed, C. Buch, L. Routaboul, R. Jackstell, H. Klein, A. Spannenberg, M. Beller, *Chem. - Eur. J.* **2007**, 13, 1594–1601.
- [267] A. Albert, G. B. Barlin, *J. Chem. Soc.* **1962**, 3129–3141.

- [268] G. F. Duffin, J. D. Kendall, *J. Chem. Soc.* **1959**, 3789–3799.
- [269] G. B. Barlin, A. C. Young, *J. Chem. Soc. B* **1971**, 1261–1264.
- [270] N. F. A. El-Ghaffar, M. S. Kadah, G. H. Sayed, A. M. Radwan, S. N. A. Elal, *J. Chem. Pharm. Res.* **2012**, *4*, 4562–4569.
- [271] D. Tapu, D. A. Dixon, C. Roe, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3385–3407.
- [272] X. Cattoën, H. Gornitzka, D. Bourissou, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1342–1343.
- [273] M. Alcarazo, S. J. Roseblade, A. R. Cowley, R. Fernández, J. M. Brown, J. M. Lassaletta, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 3290–3291.
- [274] M. W. Gribble, J. A. Ellman, R. G. Bergman, *Organometallics* **2008**, *27*, 2152–2155.
- [275] R. Jothibas, H. V. Huynh, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 2986–2988.
- [276] D. G. Gusev, *Organometallics* **2009**, *28*, 6458–6461.
- [277] B. Rao, H. Tang, X. Zeng, L. Liu, M. Melaimi, G. Bertrand, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, *54*, 14915–14919; B. Rao, H. Tang, X. Zeng, L. Liu, M. Melaimi, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 15128–15132.
- [278] J. S. Cha, O. O. Kwon, M. K. Jeoung, *Bull. Korean Chem. Soc.* **1994**, *15*, 1021–1023.
- [279] J. A. Connor, E. J. Rasburn, *J. Organomet. Chem.* **1970**, *24*, 441–443.
- [280] W. A. Herrmann, K. Öfele, S. K. Schneider, E. Herdtweck, S. D. Hoffmann, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 3859–3862; W. A. Herrmann, K. Öfele, S. K. Schneider, E. Herdtweck, S. D. Hoffmann, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3943–3947.
- [281] C. Taubmann, E. Tosh, K. Öfele, E. Herdtweck, W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* **2008**, *693*, 2231–2236.
- [282] W. A. Herrmann, K. Öfele, C. Taubmann, E. Herdtweck, S. D. Hoffmann, *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 3846–3854.
- [283] W. M. Jones, C. L. Ennis, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 6391–6397.
- [284] G. D. Frey, J. D. Masuda, B. Donnadiu, G. Bertrand, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 9444–9447; G. D. Frey, J. D. Masuda, B. Donnadiu, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 9634–9637.
- [285] V. Lavallo, Y. Canac, B. Donnadiu, W. W. Schoeller, G. Bertrand, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 3488–3491; V. Lavallo, Y. Canac, B. Donnadiu, W. W. Schoeller, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3568–3571.
- [286] J. J. Li, C. Limberakis, D. A. Pflum, *Modern Organic Synthesis in the Laboratory: a Collection of Standard Experimental Procedures*, Oxford University Press, Oxford (NY), **2007**.

- [287] APEX2, *Data Collection Program for the CCD Area-Detector System, Version 2.1-0*, Bruker Analytical X-Ray Systems, Madison (WI), **2006**.
- [288] SAINT, *Data Reduction and Frame Integration Program for the CCD Area-Detector System*, Bruker Analytical X-Ray Systems, Madison (WI), **2006**.
- [289] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* **2007**, *A64*, 112–122.
- [290] G. M. Sheldrick, *Program SADABS*, University of Göttingen, Göttingen, **1996**.
- [291] L. J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.* **1997**, *30*, 565–565.
- [292] M. N. Burnett, C. K. Johnson, *ORTEP-III: Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plot Program for Crystal Structure Illustrations*, Oak Ridge National Laboratory Report ORNL-6895, Oak Ridge (TN), **1996**.
- [293] R. A. Minns, *Org. Synth.* **1977**, *57*, 117–120.
- [294] C. F. Hiskey, W. Von E Doering, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 5688–5693.
- [295] T. Nozoe, K. Imafuku, B.-Z. Yin, M. Honda, Y. Goto, T. Andoh, Y. Hara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1988**, 2531–2539.
- [296] J. F. Bagli, T. Bogri, B. Palameta, R. Martel, W. Robinson, T. Pugsley, W. Lippmann, *J. Med. Chem.* **1979**, *22*, 1186–1193.
- [297] S. Itô, J. Tsunetsugu, T. Kanno, H. Sugiyama, *Tetrahedron* **1965**, *41*, 3659–3663.
- [298] S. K. Mal, L. Bohé, S. Achab, *Tetrahedron* **2008**, *64*, 5904–5914.
- [299] P. C. Kunz, I. Thiel, A. L. Noffke, F. Mohr, G. J. Reiß, B. Spingler, *J. Organomet. Chem.* **2012**, *697*, 33–40.
- [300] J. P. Collman, Y.-L. Yan, J. Lei, P. H. Dinolfo, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 923–926.
- [301] K. Takahashi, K. Suzuki, H. Ishiguro, T. Zaima, K. Mitsuhashi, *Nippon Kagaku Kaishi* **1974**, *4*, 801–803.
- [302] T. M. Trnka, J. P. Morgan, M. S. Sanford, T. E. Wilhelm, M. Scholl, T.-L. Choi, S. Ding, M. W. Day, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 2546–2558.
- [303] Y. Li, B. Sun, W. Yang, *Appl. Catal., A* **2016**, *515*, 164–169.
- [304] L. Jafarpour, E. D. Stevens, S. P. Nolan, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *606*, 49–54.
- [305] H. Clavier, A. Correa, L. Cavallo, E. C. Escudero-Adán, J. Benet-Buchholz, A. M. Z. Slawin, S. P. Nolan, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, *2009*, 1767–1773.
- [306] L. Hintermann, *Beilstein J. Org. Chem.* **2007**, *3*, 1–5.
- [307] C. M. Fendrick, L. D. Schertz, V. W. Day, T. J. Marks, *Organometallics* **1988**, *7*, 1828–1838.
- [308] A. Mercier, W. C. Yeo, J. Chou, P. D. Chaudhuri, G. Bernardinelli, E. P. Kündig, *Chem. Commun.* **2009**, *28*, 5227–5229.
- [309] B. Steinmetz, W. A. Schenk, *Organometallics* **1999**, *18*, 943–946.

- [310] J. Choudhury, S. Podder, S. Roy, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 6162–6163.
- [311] R. Uson, A. Laguna, M. Laguna, D. A. Briggs, H. H. Murray, J. P. Fackler Jr., *Inorg. Synth.* **1989**, *26*, 85–91.
- [312] J. Bylund, M. E. Ek, J. Holenz, A. Kers, L. Öhberg, *Bis-(Sulfonylamino) Derivatives for Treatment of Pain and Inflammation*, **2013**, WO2010/132016A1.
- [313] M. Frigerio, S. Sputore, M. Santagostino, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 4537–4538.
- [314] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **1988**, *37*, 785–789.
- [315] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648–5652.
- [316] A. Schäfer, C. Huber, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 5829–5835.
- [317] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, T. Vreven, JR., K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, J. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, Ö. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. g. Baboul, S. Clifford, J. Ciolowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzales, J. Pople, *Gaussian 03, Revision E.01*.

Ich versichere an Eides Statt, dass die Dissertation von mir selbstständig und ohne unzulässige fremde Hilfe unter Beachtung der „Grundsätze zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis an der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf“ erstellt worden ist. Die Dissertation wurde in der vorgelegten oder in ähnlicher Form noch bei keiner anderen Institution eingereicht. Ich habe bisher keine erfolglosen Promotionsversuche unternommen.

Düsseldorf den 04. August 2018

(Sebastian Appel)