

Cyclische (Aryl)(Amido)Carbene: neuartige Carbene auf Basis von Chinazolinon und seinen Derivaten

Inaugural-Dissertation

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

vorgelegt von

Peter Brüggemann

aus Bonn

Düsseldorf, April 2021

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

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

Referent: Prof. Dr. C. Ganter
Korreferent: Prof. Dr. C. Janiak

Tag der mündlichen Prüfung: 18. Juni 2021

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Oktober 2017 bis April 2021 am Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie, in der Abteilung für Metallorganische Chemie, der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. C. Ganter angefertigt.

Wissenschaftliche Veröffentlichungen

Peter Brüggemann, Michaela Wahl, Sebastian Schwengers, Hannes Buhl, Christian Ganter, *Access to a Cationic, Electron-Poor N-Heterocyclic Carbene with a Quinazolinium Core by Postsynthetic Modification of Related Neutral Derivatives*, *Organometallics* **2018**, *37*, 4276–4286.

Sebastian Appel, Peter Brüggemann, Christian Ganter, *A Tropylium Annulated N-Heterocyclic Carbene*, *Chem. Commun.* **2020**, *56*, 9020–9023.

Posterbeiträge

Peter Brüggemann, Michaela Wahl, Sebastian Schwengers, Christian Ganter, *A novel and very electron-poor cationic NHC based on quinazoline*, 16th Ferrocene Colloquium 2018, Berlin, Deutschland.

Betreute Abschlussarbeiten

Sven Polle, Bachelorarbeit, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, 2018.

„Beiträge zur Chemie des Dicyanoimidazols“

Marius Molter, Bachelorarbeit, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, 2019.

„Versuche zur Darstellung von zyklischen Aryl-Amido-Carbenen und verwandten Verbindungen“

Karol Mzyk, Bachelorarbeit, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, 2020.

„Versuche zur Darstellung neuartiger cyclischer (Aryl)(Amido)Carbene auf Basis von Chinazolin-2-on“

Esther Dittmann, Bachelorarbeit, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, 2021.

„Synthese eines neuartigen cyclischen (Amino)(Aryl)Carbens auf Basis von Chinazolin“

Leonie Dittmann, Bachelorarbeit, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, 2021.

„Beiträge zur Chemie des 1,2-Dihydrochinazolins und seiner Derivate“

Holzhacken ist deshalb so beliebt, weil man bei dieser Tätigkeit den Erfolg sofort sieht.

Albert Einstein

Danksagung

Ich bedanke mich herzlich bei Herrn Prof. Dr. C. Ganter für die freundliche Aufnahme in seinen Arbeitskreis sowohl für die Bachelorarbeit, Masterarbeit als auch für die Promotion und die stets offene Tür für Fragen jeglicher Art.

Ich bedanke mich außerdem bei Herrn Prof. Dr. C. Janiak für die Aufnahme in das Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie und für die Anfertigung des Zweitgutachtens.

Ein besonderer Dank geht auch an meine Bachelorstudenten Sven Polle, Marius Molter, und Karol Mzyk – meinem *thero'shan*, ... meinem ehrenwerten Schüler und... persönlichen Barista. Eure unermüdliche Unterstützung und euer großes Engagement haben das Vorankommen dieser Arbeit stark beschleunigt. Ich danke auch meinen Bachelorstudentinnen Esther Dittmann und Leonie Dittmann, die ich während der finalen Phase meiner Promotion betreuen durfte. Vielen Dank.

Außerdem gilt mein Dank meinen Arbeitskollegen und ehemaligen Bürogenossen Dr. Sebastian Appel, Dr. Hannes Buhl, Dr. Torsten Hölzel, Linda Kronenberg, Joscha Nellesen, Maurice Pütz und Philipp Schmeinck für ihre ständige Hilfsbereitschaft, dem angenehmen Arbeitsklima sowie den vielen und interessanten Gesprächsthemen.

Ich möchte mich außerdem bei Frau M. Beuer, Herrn M. Aian und Herrn PD Dr. K. Schaper für die Aufnahme der NMR-Spektren bedanken. Herrn R. Bürgel und Herrn Dr. P. Tommes danke ich für die Anfertigung der Massenspektren. Für die Durchführung der Elementaranalysen danke ich Frau G. Zerta aus dem Institut für Pharmazeutischen Chemie.

Zudem möchte ich mich bei all denjenigen bedanken, die mich während des Promotionsstudiums unterstützt und motiviert haben. Dies gilt besonders für meine Familie und meinen Freundeskreis. Mein weiterer Dank gehört meinen Kommilitonen und besten Freunden – den Mitgliedern des *Chaotischen Quartetts* – Angelo Altavilla, Bernd Günter Kasper und Mirko Lindic ausgesprochen, die mich seit fast neun Jahren durch das Chemiestudium begleiten.

Für meine Eltern.

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|----------|--|-----------|
| 1 | Einleitung | 1 |
| 2 | Grundlagen der NHC-Chemie | 3 |
| 2.1 | Warum sind N-heterocyclische Carbene stabil? | 3 |
| 2.2 | Charakterisierung von NHCs – Bestimmung der elektronischen und sterischen Eigenschaften | 7 |
| 2.2.1 | Bestimmung der elektronischen Eigenschaften | 7 |
| 2.2.2 | Bestimmung der sterischen Eigenschaften..... | 11 |
| 2.3 | Darstellung von N-heterocyclischen Carbenen | 13 |
| 2.3.1 | Synthese der Präkursoren | 13 |
| 2.3.2 | Synthese freier Carbene und Komplexierung mit Metallen..... | 15 |
| 3 | Aktueller Stand der Forschung | 19 |
| 3.1 | Meilensteine der Carbenchemie – Geschichte der NHCs | 19 |
| 3.2 | Modifikationsmöglichkeiten N-heterocyclischer Carbene | 23 |
| 3.2.1 | Einfluss der Ringgröße und der Stickstoffsubstituenten | 23 |
| 3.2.2 | Einfluss der Heteroatome und des Rückgrats..... | 26 |
| 3.3 | Diaminocarbene (NHCs) | 28 |
| 3.3.1 | Diaminocarbene auf Basis von Imidazol und Triazol – Einfluss einer positiven Elementarladung | 28 |
| 3.3.2 | Diaminocarbene auf Basis von Chinazolin..... | 32 |
| 3.4 | Monoaminocarbene | 36 |
| 3.4.1 | Cyclische (Alkyl)(Amino)Carbene (CAACs) | 36 |
| 3.4.2 | Cyclische (Amino)(Aryl)Carbene (CAArCs) | 39 |
| 3.5 | Diamidocarbene (DACs) | 43 |
| 3.6 | Monoamidocarbene (MACs) | 47 |
| 3.6.1 | Cyclische mono-(Amino)(Amido)Carbene (MAACs) | 47 |
| 3.6.2 | Cyclische (Alkyl)(Amido)Carbene (CAAmCs) | 51 |
| 3.6.3 | Cyclische (Aryl)(Amido)Carbene (CArAmCs) | 52 |
| 3.7 | Zusammenfassender Überblick | 56 |

| | | |
|----------|---|------------|
| 4 | Motivation und Aufgabenstellung | 59 |
| 5 | Diskussion der Ergebnisse | 61 |
| 5.1 | Chinazolin-basierte Carbene | 61 |
| 5.1.1 | 3,4-Dihydrochinazolin als Ausgangsverbindung für Carbene | 62 |
| 5.1.1.1 | Kationische NHCs durch Postfunktionalisierung von 3,4-Dihydrochinazolin .. | 62 |
| 5.1.1.2 | Deprotonierungsversuche von postmodifiziertem Chinazolin-2-yliden | 68 |
| 5.1.2 | Chinazolin als Ausgangsverbindung für Carbene..... | 70 |
| 5.1.2.1 | Dimethylchinazolinidinium-Kation: Deprotonierung und Folgechemie..... | 70 |
| 5.1.2.2 | Reduktion von Chinazolin | 75 |
| 5.2 | Chinazolin-2-on-basierte Carbene | 84 |
| 5.2.1 | 2-Aminobenzylamin als Ausgangsverbindung für CArAmCs..... | 84 |
| 5.2.2 | 2-Aminobenzaldehyd als Ausgangsverbindung für CArAmCs | 90 |
| 6 | Zusammenfassung | 105 |
| 7 | Summary..... | 111 |
| 8 | Ausblick | 117 |
| 9 | Experimenteller Teil | 123 |
| 9.1 | Allgemeine Arbeitstechniken | 123 |
| 9.2 | Verwendete Analytik..... | 124 |
| 9.2.1 | NMR-Spektroskopie..... | 124 |
| 9.2.2 | Massenspektrometrie | 125 |
| 9.2.3 | Elementaranalyse | 125 |
| 9.2.4 | IR-Spektroskopie | 125 |
| 9.2.5 | Röntgenstrukturanalyse..... | 125 |
| 9.3 | Verwendete Chemikalien | 126 |
| 9.4 | Überblick über die synthetisierten Verbindungen..... | 127 |
| 9.5 | Synthesen und spektroskopische Daten | 128 |
| 9.5.1 | 1,3-Dimethyl-3,4-dihydrochinazoliniumiodid (5.2I)..... | 128 |
| 9.5.2 | Chlorido(1,5-cyclooctadien)(1,3-dimethyl-1,2,3,4-tetrahydrochinazolin-2-yliden)rhodium(I) (5.5) | 129 |

| | | |
|--------|---|-----|
| 9.5.3 | Chlorido(1,5-cyclooctadien)(1,3-Dimethyl-1,2,3,4-tetrahydrochinazolin-2-yliden)iridium(I) (5.6) | 130 |
| 9.5.4 | Dicarbonylchlorido(1,3-dimethyl-1,2,3,4-tetrahydrochinazolin-2-yliden)rhodium(I) (5.7)..... | 131 |
| 9.5.5 | Dicarbonylchlorido(1,3-Dimethyl-1,2,3,4-tetrahydrochinazolin-2-yliden)iridium(I) (5.8) | 132 |
| 9.5.6 | 1,3-Dimethylchinazolin-2(1 <i>H</i>)-thioniumtetrafluoroborat (5.9BF ₄) | 133 |
| 9.5.7 | 1,3-Dimethylchinazolin-2(1 <i>H</i>)-selenoniumtetrafluoroborat (5.10BF ₄)..... | 134 |
| 9.5.8 | [Chlorido(1,5-cyclooctadien)(1,3-dimethyl-1,2-dihydrochinazolinium-2-yliden)rhodium(I)]tetrafluoroborat (5.11BF ₄)..... | 135 |
| 9.5.9 | 4- ^t Butoxy-3,4-dihydrochinazolin-2(1 <i>H</i>)-thion (5.15)..... | 136 |
| 9.5.10 | 1,3-Dimethylchinazolindiumbistriflat (5.16(TfO) ₂) | 137 |
| 9.5.11 | 4-Methoxy-1,3-dimethyl-3,4-dihydrochinazoliniumtriflat (5.17TfO) | 138 |
| 9.5.12 | 4-Ethoxy-1,3-dimethyl-3,4-dihydrochinazoliniumtriflat (5.18TfO) | 139 |
| 9.5.13 | 4-Methoxy-1,3-dimethyl-3,4-dihydrochinazolin-2(1 <i>H</i>)-thion (5.19)..... | 140 |
| 9.5.14 | 4-Methoxy-1,3-dimethyl-3,4-dihydrochinazolin-2(1 <i>H</i>)-selenon (5.20) | 141 |
| 9.5.15 | Chlorido(1,5-cyclooctadien)(4-methoxy-1,3-dimethyl-1,2,3,4-tetrahydrochinazolin-2-yliden)rhodium(I) (5.21) | 142 |
| 9.5.16 | Chlorido(1,5-cyclooctadien)(4-methoxy-1,3-dimethyl-1,2,3,4-tetrahydrochinazolin-2-yliden)iridium(I) (5.22)..... | 143 |
| 9.5.17 | Dicarbonylchlorido(4-methoxy-1,3-dimethyl-1,2,3,4-tetrahydrochinazolin-2-yliden)rhodium(I) (5.23)..... | 144 |
| 9.5.18 | Dicarbonylchlorido(4-methoxy-1,3-dimethyl-1,2,3,4-tetrahydrochinazolin-2-yliden)iridium(I) (5.24) | 145 |
| 9.5.19 | 1,3-Dimethylchinazolin-2(1 <i>H</i>)-thioniumtetrafluoroborat (5.9BF ₄) | 146 |
| 9.5.20 | 1,3-Dimethylchinazolin-2(1 <i>H</i>)-selenoniumtetrafluoroborat (5.10BF ₄)..... | 147 |
| 9.5.21 | [Chlorido(1,5-cyclooctadien)(1,3-dimethyl-1,2-dihydrochinazolinium-2-yliden)rhodium(I)]triflat (5.11TfO) | 148 |
| 9.5.22 | [Dicarbonylchlorido(1,3-dimethyl-1,2-dihydrochinazolinium-2-yliden)rhodium(I)]triflat (5.12TfO) | 149 |
| 9.5.23 | 1,4-Dihydrochinazolin (5.29) | 150 |
| 9.5.24 | 1,3-Dimethyl-3,4-dihydrochinazoliniumiodid (5.21) | 151 |
| 9.5.25 | 1,4-Dihydrochinazolin-4-d (5.30)..... | 152 |
| 9.5.26 | 1,3-Dimethyl-3,4-dihydrochinazolinium-4-d-iodid (5.22I) | 153 |
| 9.5.27 | 1,3-Dimethyl-3,4-dihydrochinazolinium-4-d-hexafluorophosphat (5.22PF ₆).. | 154 |

| | | |
|--------|---|-----|
| 9.5.28 | 3,4-Dihydrochinazolin-2(1 <i>H</i>)-on (5.31) | 155 |
| 9.5.29 | 1,3-Dimethylchinazolin-2,4(1 <i>H</i> ,3 <i>H</i>)-dion | 156 |
| 9.5.30 | 1,3-Dimethyl-3,4-dihydrochinazolin-2(1 <i>H</i>)-on (5.32)..... | 157 |
| 9.5.31 | 1,3-Diethyl-3,4-dihydrochinazolin-2(1 <i>H</i>)-on (5.33)..... | 158 |
| 9.5.32 | 1,3-Dibenzyl-3,4-dihydrochinazolin-2(1 <i>H</i>)-on (5.34)..... | 159 |
| 9.5.33 | 1,3-Dimethylchinazolin-2(1 <i>H</i>)-oniumtetrafluoroborat (5.35BF ₄)..... | 160 |
| 9.5.34 | 1,3-Diethylchinazolin-2(1 <i>H</i>)-oniumtetrafluoroborat (5.36BF ₄)..... | 161 |
| 9.5.35 | 1,3-Dibenzylchinazolin-2(1 <i>H</i>)-oniumtetrafluoroborat (5.37BF ₄)..... | 162 |
| 9.5.36 | 4- ^t Butoxy-3,4-dihydrochinazolin-2(1 <i>H</i>)-on (5.38) | 163 |
| 9.5.37 | 1,3-Diphenyl-3,4-dihydrochinazolin-2(1 <i>H</i>)-on (5.39)..... | 164 |
| 9.5.38 | 1,3-Diphenylchinazolin-2(1 <i>H</i>)-oniumtetrafluoroborat (5.40BF ₄)..... | 165 |
| 9.5.39 | 3-(2,6-Diisopropylphenyl)-4-hydroxy-3,4-dihydro-2 <i>H</i> -benzo[<i>e</i>][1,3]-oxazin-2-on | 166 |
| 9.5.40 | 4-Chlor-3-(2,6-diisopropylphenyl)-coumaraz-2-on | 167 |
| 9.5.41 | 2-[(2,6-Diisopropylphenyl)imino]methyl]anilin (5.41) | 168 |
| 9.5.42 | 2-[(Mesitylimino)methyl]anilin (5.42) | 169 |
| 9.5.43 | 4-Hydroxy-3-(2,6-diisopropylphenyl)-3,4-dihydrochinazolin-2(1 <i>H</i>)-on (5.43)..... | 170 |
| 9.5.44 | 4-Hydroxy-3-mesityl-3,4-dihydrochinazolin-2(1 <i>H</i>)-on (5.44) | 171 |
| 9.5.45 | 2-[(2,6-Diisopropylphenyl)imino]methyl]- <i>N</i> -phenylanilin (5.45)..... | 172 |
| 9.5.46 | 2-[(Mesitylimino)methyl]- <i>N</i> -phenylanilin (5.46) | 173 |
| 9.5.47 | 4-Hydroxy-3-(2,6-diisopropylphenyl)-1-phenyl-3,4-dihydrochinazolin-2(1 <i>H</i>)-on (5.47) | 174 |
| 9.5.48 | 4-Hydroxy-3-mesityl-1-phenyl-3,4-dihydrochinazolin-2(1 <i>H</i>)-on (5.48)..... | 175 |
| 9.5.49 | 3-(2,6-Diisopropylphenyl)-1-phenylchinazolin-2(1 <i>H</i>)-oniumchlorid (5.49Cl) . | 176 |
| 9.5.50 | 3-(2,6-Diisopropylphenyl)-1-phenylchinazolin-2(1 <i>H</i>)-oniumtriflat (5.49TfO) . | 177 |
| 9.5.51 | 3-(2,6-Diisopropylphenyl)-1-phenylchinazolin-2(1 <i>H</i>)-oniumtetrafluoroborat (5.49BF ₄)..... | 178 |
| 9.5.52 | 3-Mesityl-1-phenylchinazolin-2(1 <i>H</i>)-oniumtriflat (5.50TfO) | 179 |
| 9.5.53 | 3-Mesityl-1-phenylchinazolin-2(1 <i>H</i>)-oniumtetrafluoroborat (5.50BF ₄)..... | 180 |
| 9.5.54 | 4- ^t Butoxy-3-(2,6-diisopropylphenyl)-1-phenyl-3,4-dihydrochinazolin-2(1 <i>H</i>)-on (5.51) | 181 |
| 9.5.55 | 4- ^t Butoxy-3-mesityl-1-phenyl-3,4-dihydrochinazolin-2(1 <i>H</i>)-on (5.52) | 182 |
| 9.5.56 | 3-(2,6-Diisopropylphenyl)-1-phenyl-4-thioxo-3,4-dihydrochinazolin-2(1 <i>H</i>)-on (5.53) | 183 |

| | | |
|------------|---|------------|
| 9.5.57 | 3-Mesityl-1-phenyl-4-thioxo-3,4-dihydrochinazolin-2(1 <i>H</i>)-on (5.54) | 184 |
| 9.5.58 | 3-(2,6-Diisopropylphenyl)-1-phenyl-4-selenoxo-3,4-dihydrochinazolin-2(1 <i>H</i>)-on (5.55) | 185 |
| 9.5.59 | 3-Mesityl-1-phenyl-4-selenoxo-3,4-dihydrochinazolin-2(1 <i>H</i>)-on (5.56) | 186 |
| 9.5.60 | Chlorido(1,5-cyclooctadien)[3-(2,6-diisopropylphenyl)-1-phenyl-3,4-dihydrochinazolin-2(1 <i>H</i>)-on-4-yliden]rhodium(I) (5.57) | 187 |
| 9.5.61 | Chlorido(1,5-cyclooctadien)(3-mesityl-1-phenyl-3,4-dihydrochinazolin-2(1 <i>H</i>)-on-4-yliden)rhodium(I) (5.58) | 188 |
| 9.5.62 | Dicarbonylchlorido[3-(2,6-diisopropylphenyl)-1-phenyl-3,4-dihydrochinazolin-2(1 <i>H</i>)-on-4-yliden]rhodium(I) (5.59) | 189 |
| 9.5.63 | Dicarbonylchlorido(3-mesityl-1-phenyl-3,4-dihydrochinazolin-2(1 <i>H</i>)-on-4-yliden)rhodium(I) (5.60) | 190 |
| 9.6 | Daten der Einkristallstrukturanalysen | 191 |
| 9.6.1 | 1,3-Dimethyl-3,4-dihydrochinazoliniumiodid (5.2I) | 191 |
| 9.6.2 | 1,3-Dimethylchinazolin-2(1 <i>H</i>)-thioniumtetrafluoroborat (5.9BF ₄) | 192 |
| 9.6.3 | 4-Methoxy-1,3-dimethyl-3,4-dihydrochinazoliniumtriflat (5.17TfO) | 193 |
| 9.6.4 | 4-Hydroxy-1,3-dimethyl-3,4-dimethylchinazolin-2(1 <i>H</i>)-on | 194 |
| 9.6.5 | 1,3-Dimethylchinazolin-2(1 <i>H</i>)-oniumtetrafluoroborat (5.35BF ₄) | 195 |
| 9.6.6 | (2,6-Diisopropyl)salicylaldehyd | 196 |
| 9.6.7 | 3-(2,6-Diisopropylphenyl)-4-hydroxy-3,4-dihydro-2 <i>H</i> -benzo[e][1,3]-oxazin-2-on | 197 |
| 9.6.8 | 2-[(2,6-Diisopropylphenyl)imino]methyl)anilin (5.41) | 198 |
| 9.6.9 | 4-Hydroxy-3-(2,6-diisopropylphenyl)-1-phenyl-3,4-dihydrochinazolin-2(1 <i>H</i>)-on (5.47) | 199 |
| 9.6.10 | 3-(2,6-Diisopropylphenyl)-1-phenylchinazolin-2(1 <i>H</i>)-oniumchlorid (5.49Cl) .. | 200 |
| 9.6.11 | 3-(2,6-Diisopropylphenyl)-1-phenylchinazolin-2(1 <i>H</i>)-oniumtriflat (5.49TfO) .. | 201 |
| 9.6.12 | 3-(2,6-Diisopropylphenyl)-1-phenyl-4-thioxo-3,4-dihydrochinazolin-2(1 <i>H</i>)-on (5.53) | 202 |
| 10 | Literaturverzeichnis | 203 |

Abkürzungsverzeichnis

| | |
|--------------------|---|
| % V_{bur} | verdecktes Volumen (in %) |
| acac | Acetylacetonat |
| Ad | Adamantyl |
| Ar | Aryl |
| AO | Atomorbital |
| av | average (Durchschnitt) |
| ber. | Berechnet |
| BICAAC | bicyclisches (Alkyl)(Amino)Carben |
| Bn | Benzyl |
| br | breit |
| BTC | Bis(trichlormethyl)carbonat, Triphosgen |
| CAAC | cyclisches (Alkyl)(Amino)Carben |
| CAAmC | cyclisches (Alkyl)(Amido)Carben |
| CAArC | cyclisches (Amino)(Aryl)Carben |
| CArAmC | cyclisches (Aryl)(Amido)Carben |
| COD | <i>cis,cis</i> -1,5-Cyclooctadien |
| COSY | Correlation Spectroscopy |
| Cp* | Pentamethylcyclopentadienyl |
| Cy | Cyclohexyl |
| δ | chemische Verschiebung (in ppm) |
| DAC | Diamidocarben |
| DACH | 1,2-Diaminocyclohexan |
| DCM | Dichlormethan |
| DEPT | Distortionless Enhancement by Polarization Transfer |
| DFT | Dichtefunktionaltheorie |
| DHQ | Dihydrochinazolin |
| DHQ ⁺ | Dihydrochinazolinium |
| DIBAL | Diisobutylaluminiumhydrid |
| Dipp | 2,6-Diisopropylphenyl |

Abkürzungsverzeichnis

| | |
|--------------|---|
| DMSO | Dimethylsulfoxid |
| DNP | Dinitrophenol, Dinitrophenyl |
| EA | Elementaranalyse |
| ESI | Elektrospray-Ionisation |
| eq | Äquivalent |
| gef. | gefunden |
| Gew.% | Gewichtsprozent, Massenanteil |
| HMBC | Heteronuclear Multiple Bond Correlation |
| HRMS | High Resolution Mass Spectrometry (hochaufgelöste Massenspektrometrie) |
| HSQC | Heteronuclear Single Quantum Coherence |
| HOMO | Highest Occupied Molecular Orbital (höchstes besetztes Molekülorbital) |
| HEP | Huynh Elektronischer Parameter |
| I | induktiver Effekt |
| <i>i</i> -Pr | <i>iso</i> -Propyl, Isopropyl |
| IAd | 1,3-Bis(1-adamantyl)imidazol-2-yliden |
| ICy | 1,3-Bis(cyclohexyl)imidazol-2-yliden |
| IMes | 1,3-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)imidazol-2-yliden |
| IPr | 1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazol-2-yliden |
| IR | Infrarot |
| IUPAC | International Union of Pure and Applied Chemistry |
| <i>J</i> | Kopplungskonstante (in Hz) |
| L | variabler Ligand |
| LAH | Lithiumaluminiumhydrid |
| LEP | Lever Elektronischer Parameter |
| LDA | Lithiumdiisopropylamid |
| LUMO | Lowest Unoccupied Molecular Orbital (tiefstes unbesetztes Molekülorbital) |
| M | mesomerer Effekt, Metallatom |
| M | Molarität (in mol·L ⁻¹) |
| m | Multipllett |
| <i>m/z</i> | Masse-zu-Ladung-Verhältnis |
| MAAC | mono (Amino)(Amido)Carben |
| XX | |

| | |
|------------------------|--|
| MAC | Monoamidocarben |
| MALDI | Matrix-Assistierte Laser-Desorption-Ionisierung |
| Me | Methyl |
| Mes | 2,4,6-Trimethylphenyl, Mesityl |
| MHMDS | Alkalimetallhexamethyldisilazid |
| MO | Molekülorbital |
| MS | Massenspektrometrie |
| MW | Mikrowelle |
| NBS | <i>N</i> -Bromsuccinimid |
| NHC | N-heterocyclisches Carben |
| NMR | Nuclear Magnetic Resonance (Kernspinresonanzspektroskopie) |
| Np | <i>neo</i> -Pentyl, Neopentyl |
| ORTEP | Oak Ridge Thermal-Ellipsoid Plot |
| OS | Oxidationsstufe |
| Ph | Phenyl |
| R | variabler Molekülrest |
| R_f | Retentionsfaktor |
| rt | Raumtemperatur |
| S/T | Singulett-Triplett |
| TEP | Tolman Elektronischer Parameter |
| TFA | Trifluoressigsäure |
| TfO / TfO ⁻ | Trifluormethansulfonat, Triflat |
| THF | Tetrahydrofuran |
| TMS | Trimethylsilyl |
| TOF | Time Of Flight |
| Tr / Tr ⁺ | Triphenylmethyl, Trityl / Triphenylcarbenium, Tritylium |
| $\tilde{\nu}$ | Wellenzahl (in cm ⁻¹) |
| WW | Wechselwirkung |
| quart. | quartär, quarternär |
| X | variabler Ligand / Rest |
| xs | excess (Überschuss) |

1 Einleitung

„Chemie ist die Lehre von den Stoffen, aber ich sehe sie lieber als die Lehre von der Umwandlung von Stoffen.“

Walter H. White

Die Chemie wird als derjenige Teil der naturwissenschaftlichen Lehren verstanden, der sich mit dem Aufbau und den Eigenschaften von Materie sowie deren Transformation beschäftigt. In den letzten Jahrhunderten hat sich das Verständnis über die Natur und ihre Gesetzmäßigkeiten nicht nur radikal geändert, sondern wurde auch durch einen enormen Wissenszuwachs begleitet. Diese Entwicklung ebnete nicht nur den Weg für eine breite Grundlagenforschung, sondern wurde auch durch die anwendungsorientierte Forschung ergänzt.

Die Chemie ist dabei – entgegen des Alltagsverständnisses – nicht nur auf Reagenzgläser, Laboratorien und großtechnische Prozesse beschränkt. Vielmehr ist sie im Alltag eines jeden Menschen anzutreffen, ob beim Autofahren, Kochen oder Zähneputzen. Die Chemie ist also ein allgegenwärtiger Begleiter und hat durch bahnbrechende Erfindungen, beispielsweise auf den Gebieten der Petrochemie, Pharmakologie, oder der Saatgutwissenschaft maßgeblich zum Wohlstand und rapiden Wachstum der Menschheit beigetragen.^[1] Mit dem schnellen Bevölkerungswachstum geht ein gesteigerter Bedarf an Wasser, Nahrung und Energie einher. Die Menschheit steht deswegen in Zeiten immer knapper werdender Ressourcen (z. B. fossile Brennstoffe) und zunehmender Belastung der Umwelt vor besonderen Herausforderungen, wenn sie den Planeten künftigen Generationen mit Verantwortung nachhaltig hinterlassen möchte.

„Aus der Atomindustrie kann man aussteigen, aus der Chemieindustrie nicht.“

Joseph 'Joschka' Fischer

Die Erderwärmung beispielsweise stellt dabei nur eines der zentralen Probleme dar, mit denen die Menschen konfrontiert sind. Mit Unterzeichnung des *Übereinkommens von Paris* haben sich die führenden Industrienationen auf einen maximalen Temperaturanstieg von 1.5 °C gegenüber vorindustriellen Werten verpflichtet. Der Ausstieg aus der Atomindustrie bis 2022 (§ 7 13. AtGÄndG) und aus der Kohleverstromung bis spätestens 2038 (§ 1 Abs. 1 KVBG) bildet also eine solide Grundlage in der Energiewende. Die Verbrennung von fossilen Brennstoffen soll bis 2040 gänzlich eingestellt und die Energiegewinnung bis 2050 auf regenerative Verfahren umgestellt werden.^[2] Dennoch erfordert es weiteren Handlungsbedarf über die Reduktion der anthropogenen Treibhausgasemission hinaus.

Da die Chemie die Grundlage für viele Prozesse bildet, nimmt sie eine Schlüsselrolle in der Energiewende ein und scheint mit ihren vielfältigen Disziplinen ein möglicher Wegweiser aus der gegenwärtigen Problemlage zu sein. In Zukunft gilt es, Energie durch effiziente und verbrauchsgünstige Technologien einzusparen. In diesem Zusammenhang haben die Begriffe der organischen LED und der Solarzelle bereits an Bekanntheit gewonnen. Ebenso wird der Katalyse in Hinblick auf umweltschonende Prozesse eine Rolle zugeschrieben.

„Ein Katalysator ist ein Stoff, der die Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion erhöht, ohne selbst dabei verbraucht zu werden und ohne die endgültige Lage des thermodynamischen Gleichgewichts dieser Reaktion zu verschieben.“

Friedrich Wilhelm Ostwald

Präziser formuliert: ein Katalysator eröffnet einen alternativen Reaktionspfad durch Erniedrigung der Aktivierungsenergie eines chemischen Prozesses. Hierdurch hat – bei gleichbleibender Temperatur – eine größere Teilchenzahl die nötige kinetische Energie, um die Aktivierungsbarriere zu überwinden; die Reaktion verläuft schneller. Die Bedeutsamkeit der Katalyse wird dadurch gekennzeichnet, dass heutzutage über 90 % aller chemischen Prozesse katalysiert sind, wobei der Großteil einer heterogenen Katalyse (z. B. Doppelkontaktverfahren,^[3,4] Ostwaldverfahren^[5]) unterliegt, bei der Reaktanten und Katalysator in unterschiedlichen Aggregatzuständen vorliegen. Im Gegensatz dazu stehen die homogen katalysierten Prozesse, die in gleicher Phase stattfinden. Zu diesen werden beispielsweise die Säure-Base-Katalyse und die Metallkomplex-Katalyse gezählt. Bei letzterer werden die Katalysatoren durch Komplexverbindungen definierter Struktur, bestehend aus einem Übergangsmetall und koordinierten Liganden, beschrieben. Diese nehmen nicht aktiv an der Katalyse teil, können aber durch ihre stereoelektronischen Eigenschaften direkten Einfluss auf die Produktbildung ausüben (s. *ansa*-Zirconocendichloride).^[6]

Bei der Gruppe der N-heterocyclischen Carbene (NHCs) handelt es sich um solch eine koordinierende Substanzklasse. Die NHCs konnten sich in den letzten Jahrzehnten gegenüber gängigen Liganden wie den Phosphanen durchaus behaupten.^[7,8] Sie finden nicht nur Verwendung in der metallorganischen Komplexkatalyse,^[9–12] sondern gehen auch *p*-Block-Element-Addukte^[13] ein und bilden Organokatalysatoren aus.^[14]

In den letzten Jahren haben sich die N-heterocyclischen Carbene wahrlich von *Labor-kuriositäten* zu effizienten Synthesewerkzeugen etabliert.^[15] Die stetige Erweiterung des Spektrums dieser Substanzklasse und ihre Charakterisierung ist Gegenstand aktueller und zukünftiger Untersuchungen, um ein tieferes Verständnis zu erlangen. Diese Arbeit soll einen kleinen Beitrag auf diesem Forschungsgebiet leisten.

2 Grundlagen der NHC-Chemie

Für den Begriff des Carbens hat die International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) eine eigene Definition^[16] eingeführt. Nach dem Stand von 2005 lautet sie wie folgt:

„The electrically neutral species H_2C : and its derivatives, in which the carbon is covalently bonded to two univalent groups of any kind or a divalent group and bears two nonbonding electrons, which may be spin-paired or spin-non-paired.“

The IUPAC Compendium of Chemical Terminology, “Gold Book”

Demnach handelt es sich bei einem Carben um eine divalente Kohlenstoffspezies, die nicht nur elektronisch neutral, sondern auch unvollständig ist. Aufgrund ihres Elektronensextetts ist diese Substanzklasse sehr kurzlebig und reaktiv, und galt lange Zeit als nicht isolierbar. So reichen erste Versuche zur Darstellung von Methylen, dem einfachsten denkbaren Carben, durch Dumas^[17] bis ins Jahr 1835 zurück. Dieser versuchte durch Dehydratisierung von Methanol Zugang zu Methylen zu erhalten. Auch weitere Versuche durch Geuther^[18] (1862), Nef^[19] (1897) und Scheibler^[20] (1926) waren nicht erfolgreich. Erst durch die bemerkenswerten Leistungen von Bertrand^[21] (1988) und Arduengo gelang die Isolierung des ersten stabilen, kristallinen Carbens im Jahr 1991 (s. Kapitel 3.1).^[22] Bei Arduengos Carben, welches auch allgemein als N-heterocyclisches Carben (NHC) bezeichnet wird, handelt es sich um einen Heterocyclus mit zwei dem Carbenkohlenstoffatom benachbarten Stickstoffatomen. Mit dieser bahnbrechenden Entdeckung wurde eine ganze Welle an Forschungsthemen und Publikationen auf den Bereichen der Übergangsmetallkatalyse,^[23] der Organokatalyse,^[24] und der Charakterisierung etc. ausgelöst. Darunter wurde auch die Frage beantwortet...

2.1 Warum sind N-heterocyclische Carbene stabil?

Carbene können als Kohlenstoffspezies betrachtet werden, die aus der Bindungsbildung zwischen einem hybridisierten Kohlenstoffatom und zwei Atomen bzw. Atomgruppen zusammengesetzt sind.^[25] Das Kohlenstoffatom trägt vier Elektronen zu der Verbindung bei. Davon werden zwei Elektronen für die Ausbildung der Atombindungen benötigt und zwei Elektronen verbleiben als nicht-bindend. Für den Fall, dass das Kohlenstoffatom in einer sp -Hybridisierung vorliegt, ergibt sich das Extrem eines linearen Carbens mit zwei entarteten p -Orbitalen (p_x , p_y). Diese werden gemäß des Pauli-Prinzips und der Hundschen Regeln je einfach mit parallelem Spin besetzt (p_x^1 , p_y^1). Hieraus ergibt sich für das Diradikal ein Triplett-Zustand, was in einem elektrophilen Reaktionsverhalten resultiert (Abbildung 2.1). Dieser Fall stellt jedoch die absolute Ausnahme dar.

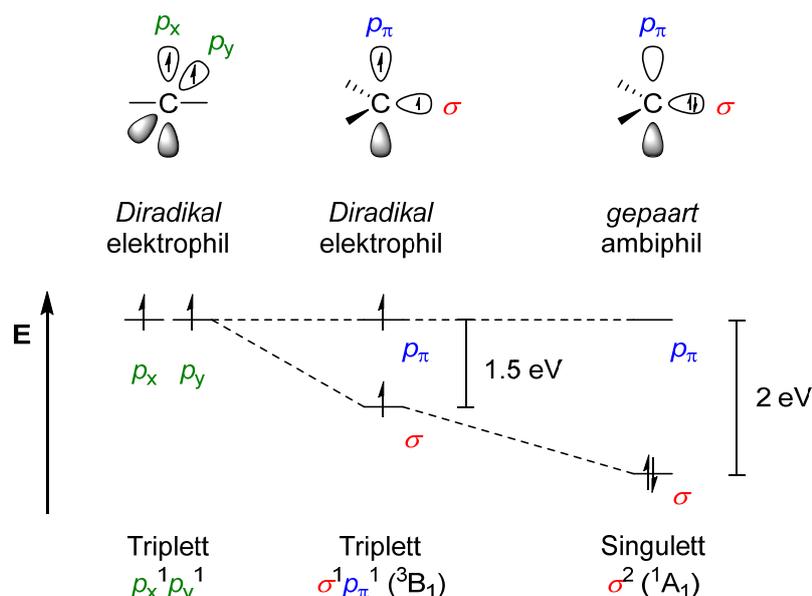


Abbildung 2.1: Zusammenhang zwischen Carbenwinkel und Aufspaltung der Grenzorbitale.

Die Mehrheit der Carbene ist demnach gewinkelt. Das Kohlenstoffatom liegt in einer sp^2 -Hybridisierung vor. Die gewinkelte Struktur wirkt sich auch auf die energetische Lage der zuvor entarteten Orbitale (p_x , p_y) aus. Während ein p -Orbital energetisch nahezu unverändert bleibt – dieses Orbital wird nun als p_π -Orbital bezeichnet –, erhält das neu gebildete sp^2 -Hybridorbital einen partiellen s -Charakter und erfährt eine energetische Stabilisierung. Dieses wird als σ -Orbital bezeichnet. Für die gewinkelte Struktur sind nun vier Besetzungszustände denkbar; ein Triplett-Zustand ($p_\pi^1\sigma^1$) und drei Singulett-Zustände (σ^2 , p_π^2 , $p_\pi^1\sigma^1$ antiparalleler Spin), von denen nur die Grundzustände ($p_\pi^1\sigma^1$ und σ^2) von Bedeutung sind (Abbildung 2.1). Quantenchemische Berechnungen haben gezeigt, dass der Triplett-Grundzustand ($p_\pi^1\sigma^1$) bei einem Energieunterschied von bis zu 1.5 eV zwischen den Grenzorbitalen begünstigt wird.^[26] Die Multiplizität des Grundzustandes bestimmt die Reaktivität der Carbene.^[27] Gewinkelte Triplett-Carbene ($p_\pi^1\sigma^1$) liegen als Diradikale vor und reagieren als Elektrophile. Singulett-Carbene (σ^2) jedoch weisen ein ambiphiles Reaktionsverhalten auf; das leere p_π -Orbital (LUMO) hat einen elektrophilen Charakter, während sich das mit zwei Elektronen gefüllte σ -Orbital (HOMO) wie ein Nukleophil verhält. Die Spinpaarung der nicht-bindenden Elektronen im σ -Orbital tritt ab einer Energiedifferenz (HOMO–LUMO-Abstand) von 2 eV auf.

Die Multiplizität des Grundzustands wird in Abhängigkeit von den stereoelektronischen Eigenschaften der α -ständigen Carben-Substituenten bestimmt. Hierbei spielen mesomere (+M, –M) und induktive Effekte (+I, –I) eine zentrale Rolle. Für die energetische Lage der Grenzorbitale gilt, dass elektronenschiebende Effekte die Energie erhöhen, während elektronenziehende Effekte einen senkenden Einfluss haben (Abbildung 2.2).

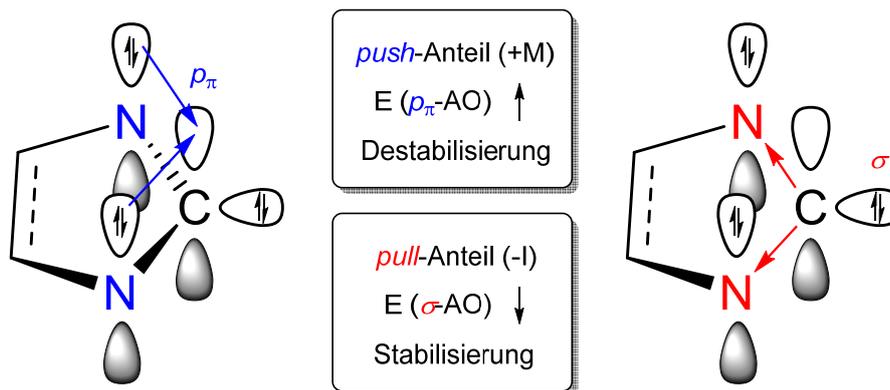
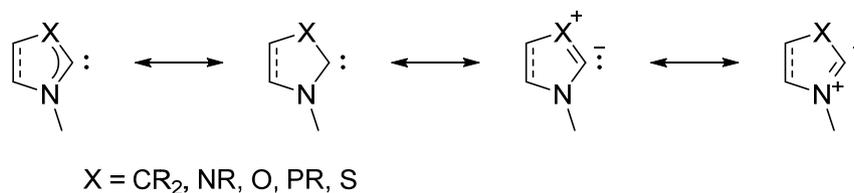


Abbildung 2.2: Konzept des push-pull-Effekts zur Stabilisierung von Diaminocarbenen (NHCs). Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde auf die Darstellung von N-Substituenten verzichtet.

Dieser als *push-pull*-Mechanismus bekannte Effekt wird bei den N-heterocyclischen Carbenen (NHCs) durch die flankierenden Stickstoffatome ausgeübt (Abbildung 2.2). Ihr positiver mesomerer Effekt (+M) schiebt Elektronendichte über das π -System in das leere p_{π} -Orbital, wodurch dieses eine Destabilisierung erfährt. Die Lage des σ -Orbitals bleibt unverändert. Gleichzeitig sorgt der negative induktive Effekt (-I) für eine energetische Absenkung des σ -Orbitals. Die Kombination beider Effekte sorgt für eine Vergrößerung des σ - p_{π} -Abstandes (oft HOMO-LUMO-Abstand). Die N-heterocyclischen Carbene liegen für gewöhnlich aufgrund ihrer gewinkelten Struktur und der flankierenden Stickstoffatome (+M- und -I-Effekt) als stabile Singulett-Carbene vor.



Schema 2.1: Plausible Resonanzstrukturen eines Carbens mit Heteroatomen.

Für NHCs lassen sich diverse Resonanzstrukturen formulieren, die mitunter den nukleophilen Anteil des ambiphilen Charakters verdeutlichen (Schema 2.1). Dieser ist im Wesentlichen von der energetischen Lage des σ -Orbitals abhängig (HOMO). Die Nukleophilie korreliert dabei mit einer hohen HOMO-Energie. Umgekehrt ist ein NHC mit niedriger HOMO-Energie weniger nukleophil. Da NHCs Elektronenmangelverbindungen sind, sollten sie auch elektrophile Eigenschaften aufweisen. Die Elektrophilie ist ausgeprägter, wenn das p_{π} -Orbital (LUMO) energetisch niedrig liegt.

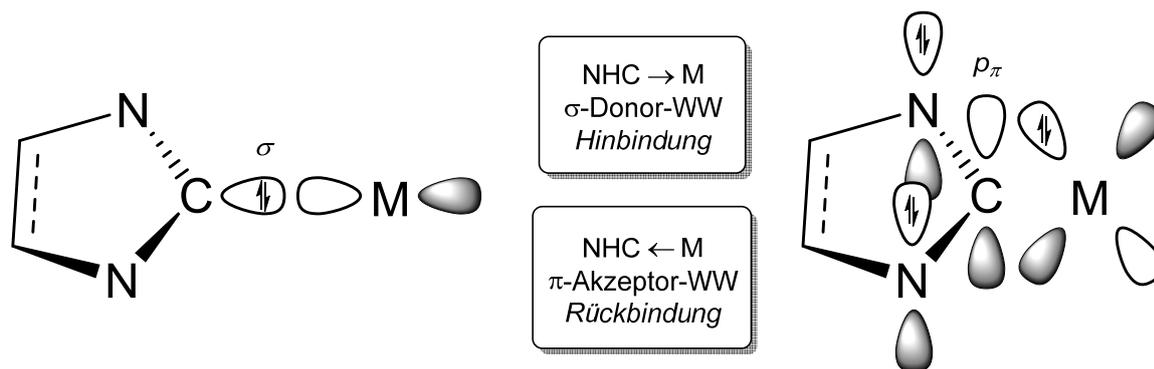


Abbildung 2.3: Bindungssituation in NHC-Metallkomplexen. Veranschaulichung des σ -Donor- und π -Akzeptorcharakters. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde auf die Darstellung von N-Substituenten verzichtet.

Bei den klassischen NHCs (Diaminocarbenen) wird der elektrophile Charakter durch die π -donierende Interaktion der Stickstoffatome mit dem leeren p_{π} -Orbital (Destabilisierung) des Carbenkohlenstoffs jedoch fast vollständig aufgehoben. Aus diesem Grund wurden N-heterocyclische Carbene lange Zeit als reine σ -Donoren mit nur geringem π -Akzeptorcharakter (Rückbindungsvermögen) betrachtet.^[28] Durch zahlreiche theoretische und experimentelle Arbeiten^[29,30] konnte aber gezeigt werden, dass NHCs über einen nicht zu vernachlässigenden Akzeptoranteil verfügen. Die Bindung eines NHCs zu einem Übergangsmetall besteht demnach im Wesentlichen aus zwei Bindungsanteilen, welche in Abbildung 2.3 graphisch verdeutlicht sind.

2.2 Charakterisierung von NHCs – Bestimmung der elektronischen und sterischen Eigenschaften

Aufgrund ihres Elektronenreichtums und ihrer Struktur sind NHCs äußerst interessante Liganden und vor allem in der Übergangsmetallkatalyse,^[31] aber auch Organokatalyse,^[32] weit verbreitet. Das Verständnis über ihre physikochemischen Eigenschaften (z. B. Sterik und Elektronik) ist für das Design und die Anwendung in neuartigen Prozessen unerlässlich. In den letzten Jahren haben sich verschiedene spektroskopische Verfahren etabliert, die eine Quantifizierung der stereoelektronischen Eigenschaften erlauben. Der Einfluss eines Liganden auf die elektronische Natur des Zentralatoms wird dabei durch elektronendonierende und -akzeptierende Effekte beschrieben.

2.2.1 Bestimmung der elektronischen Eigenschaften

Eine von Huynh *et al.* beschriebene Methode erlaubt es, Aussagen über die Donoreigenschaften eines NHCs zu treffen.^[33,34] Bei der Bestimmung des *Huynh Electronic Parameter* (HEP) wird die chemische Verschiebung des carbenoiden Kohlenstoffatoms von Benzimidazolyriden in einem heteroleptischen Bis-(NHC)-Pd(II)-Komplex gemessen. Dabei ist die Verschiebung im ¹³C-NMR-Spektrum direkt von der Donorstärke des *trans*-ständigen Carbens abhängig (Abbildung 2.4, links).

Ein elektronenreiches NHC ist als guter σ -Donor in der Lage Elektronendichte auf das Metallatom zu übertragen. Das Metall fungiert als π -Donor und gibt den Elektronenreichtum an das Carben-Kohlenstoff des Benzimidazolyridens weiter. Es kommt zu einer Abschirmung, was zu einer Resonanz im Hochfeld des ¹³C-NMR-Spektrums führt. Umgekehrt bewirkt ein elektronenarmes NHC einen Elektronenmangel am gegenüberliegenden Carben-Kohlenstoff. Das Carben-Kohlenstoffatom des Benzimidazolyridens ist entschirmt und das Signal resoniert zu tiefem Feld.

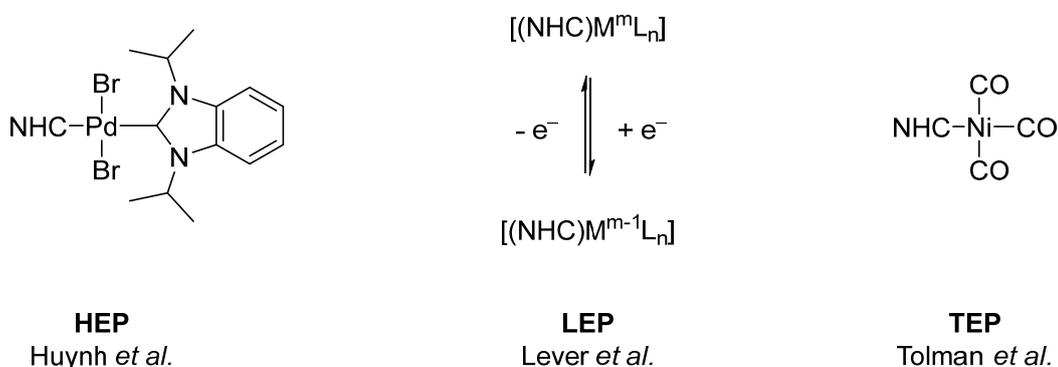


Abbildung 2.4: Verfahren zur Bestimmung der Donorstärke eines NHC-Liganden.

Der HEP-Wert fungiert demnach als Sonde für die Quantifizierung der Donorstärke eines Liganden. Hierbei ist zu beachten, dass der HEP-Wert ein Maß für die *gesamte* Donorstärke ist, also die Summe aus σ -Donorvermögen (Basizität) und π -Akzeptorvermögen (Azidität).

Eine weitere Methode basiert auf der von Lever *et al.* entwickelten Messung der elektrochemischen Eigenschaften von Ruthenium-Komplexen.^[35–38] Der *Lever Electronic Parameter* (LEP) quantifiziert den Beitrag eines Liganden zum Redox-System seines Komplexes. Er wurde ursprünglich als ein Sechstel des Redox-Potentials eines Ru^{II}/Ru^{III}-Komplexes der Form [RuL₆] definiert. Jedoch werden oft Redox-Potentiale analoger Metall-Komplexe direkt verglichen, die den untersuchten Liganden (NHC) beinhalten.

Ein stark σ -donierender Ligand führt zu einer leichteren Oxidation des Metall-Komplexes, was durch einen kleineren E₀-Wert reflektiert wird. Umgekehrt erschweren wenig donierende Liganden die Oxidation, was zu erhöhten E₀-Werten führt.

Der *Tolman Electronic Parameter* (TEP) stellt die wohl gebräuchlichste Methode zur Charakterisierung des Elektronenreichtums eines Liganden in Übergangsmetallkomplexen dar.^[39] Ursprünglich wurde diese Methode entwickelt, um Phosphane auf ihre elektronischen Eigenschaften hin zu untersuchen. Das Prinzip lässt sich aber problemlos auf andere Liganden, darunter auch die NHCs, übertragen. Dem TEP-Wert liegt folgendes Prinzip zugrunde: mittels IR-spektroskopischer Untersuchung werden die Lagen der Carbonylvalenzschwingungen eines Carbonylkomplexes der Form [(NHC)Ni(CO)₃] untersucht, welche eine *indirekte* Aussage über die Donorstärke des entsprechenden NHCs erlauben.

Je größer der σ -Donorcharakter eines NHC-Liganden ist, desto elektronenreicher ist auch das Metallzentrum. Dieses kann die erhöhte Elektronendichte über eine π -Rückbindung (M \rightarrow CO) in das π^* -MO des Carbonylliganden abgeben. Durch die Besetzung des antibindenden Orbitals sinkt die Bindungsordnung, was in einer Längung der C–O-Bindung resultiert und somit auch in niedrigeren Wellenzahlen der entsprechenden Valenzschwingungsbanden (Abbildung 2.5). Ein elektronenarmer NHC-Ligand führt demnach zu umgekehrten Ergebnissen. Er verringert die Elektronendichte am Metall, was wiederum eine Erhöhung der C–O-Bindungsordnung bewirkt. Hieraus resultieren höhere Wellenzahlen für die CO-Streckschwingungen.

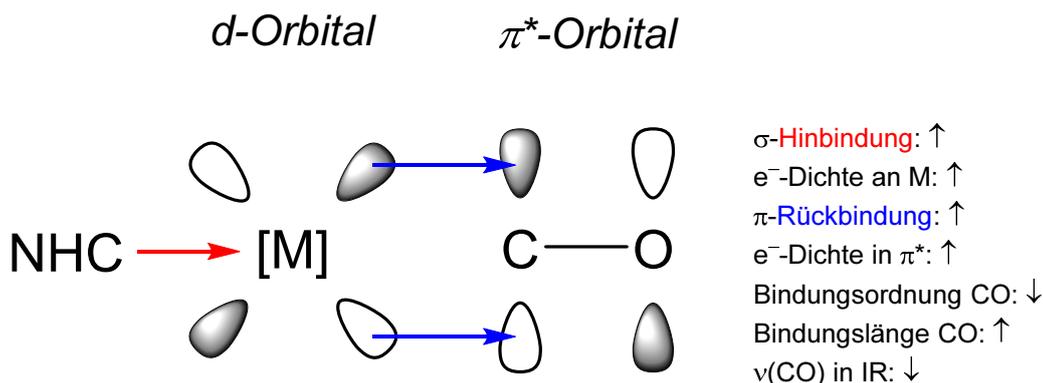
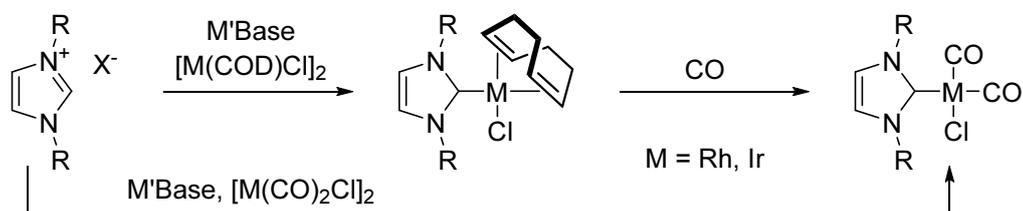


Abbildung 2.5: Veranschaulichung der relevanten Wechselwirkungen zwischen NHC-Ligand, Übergangsmetall und Carbonylligand, die die CO-Streckschwingung im IR-Spektrum beeinflussen.

Aufgrund der hohen Toxizität von Nickeltetracarbonyl, welches für die Synthese der NHC-Metall-Carbonylkomplexe benötigt wird, wurden alternative Verfahren entwickelt, die auf Rhodium- bzw. Iridium-Komplexen des Typs $[(\text{NHC})\text{M}(\text{CO})_2\text{Cl}]$ basieren (Schema 2.2). Crabtree,^[40] Nolan^[41] und Plenio^[42] entwickelten geeignete Gleichungen ((1) und (2)), die eine Korrelation zwischen den Nickelkomplexen und ihren Rhodium- bzw. Iridiumanaloga erlauben. Somit ist eine einheitliche Quantifizierung der Donorstärke gewährleistet.



Schema 2.2: Synthese von Rhodium- und Iridium-CO-Komplexen.

Die vergleichsweise einfachen Synthesen der Metallcarbonylkomplexe und die Schnelligkeit der IR-spektroskopischen Vermessung haben diese Methode zu einem gängigen Verfahren in der Carbenchemie werden lassen. Im Laufe der letzten Jahre wurde eine Vielzahl an Verbindungen charakterisiert, die in Übersichtsartikeln zusammengefasst wurden.^[43]

$$\text{Rh zu Ni: } TEP [\text{cm}^{-1}] = 0.8001 * \tilde{\nu}_{\text{CO}}^{\text{av}} \text{Rh} [\text{cm}^{-1}] + 420.0 [\text{cm}^{-1}] \quad (1)$$

$$\text{Ir zu Ni: } TEP [\text{cm}^{-1}] = 0.8475 * \tilde{\nu}_{\text{CO}}^{\text{av}} \text{Ir} [\text{cm}^{-1}] + 336.2 [\text{cm}^{-1}] \quad (2)$$

Es gilt zu beachten, dass auch der TEP-Wert ein Maß für die *Gesamtdonorstärke* eines NHC-Liganden ist, also die Summe aus σ -Donor- und π -Akzeptorvermögen. Eine genaue Differenzierung zwischen σ -Basizität und π -Azidität ist nicht möglich, da der TEP-Wert nur von der Elektronendichte am Metallatom abhängt. Erst in Kombination mit dem *reinen* π -Akzeptorvermögen ist eine Einschätzung des *reinen* σ -Donoranteils möglich.

Nahezu zeitgleich sind von Bertrand^[44] und Ganter^[45,46] zwei Verfahren entwickelt worden, die zur Evaluierung des *reinen* π -Akzeptorcharakters dienen. Während Bertrand auf die Synthese von NHC-Phosphiniden-Verbindungen setzte, wurden von Ganter die entsprechenden Selen-Addukte gewählt. Beide Methoden basieren auf der chemisch unterschiedlichen Umgebung des Heteroatoms (³¹P, ⁷⁷Se), je nach π -Rückbindungsanteil des carbenoiden Kohlenstoffatoms. Die Phosphiniden- und Selen-Addukte können dabei durch die mesomeren Grenzstrukturen **A** und **B** beschrieben werden (Abbildung 2.6). Mit steigendem π -Akzeptorcharakter gewinnt die Resonanzstruktur **A** an Bedeutung. Aufgrund des größeren Rückbindungsanteils vom Heteroatom zum Carben-Kohlenstoff, wird der Doppelbindungscharakter ausgeprägter. Die Elektronendichte am Heteroatom wird gleichzeitig verringert, der Atomkern folglich entschirmt, und das Signal resoniert im entsprechenden Heteroatom-NMR-Spektrum zu tiefem Feld. Umgekehrt führt ein wenig π -akzeptierender NHC-Ligand zu einem abgeschirmten Heteroatom im Sinne einer zwitterionischen Struktur mit erhöhtem Einfachbindungscharakter (Strukturen **B**). Durch die erhöhte Elektronendichte ist das Heteroatom elektronisch abgeschirmt und resoniert im Hochfeld.

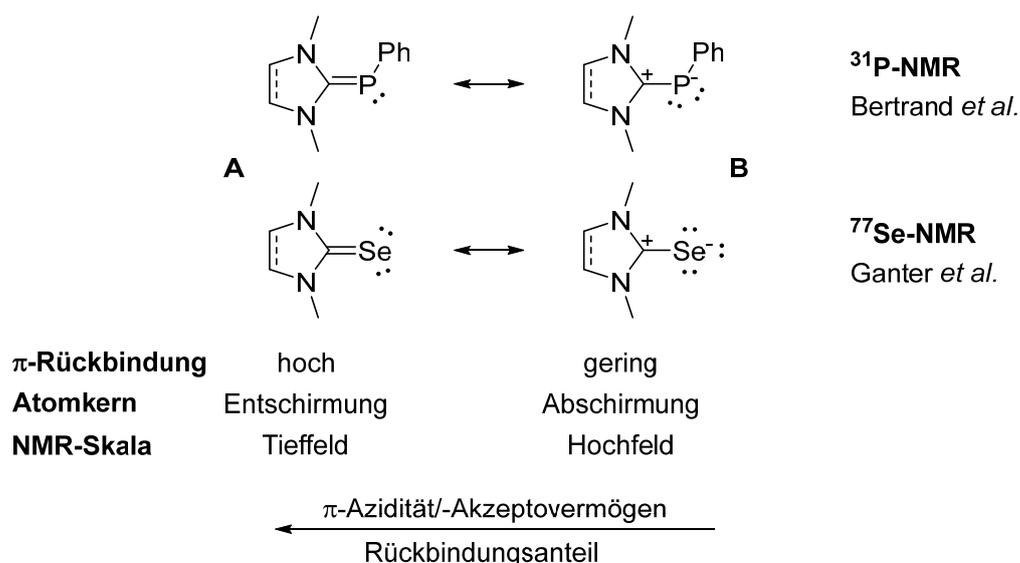


Abbildung 2.6: Verfahren zur Bestimmung der Akzeptorstärke von NHC-Liganden.

Ganter *et al.* konnten zudem zeigen, dass die $^1J_{\text{CSe}}$ -Kopplungskonstante mit dem *reinen* σ -Donorcharakter einhergeht.^[46] Die Kopplungskonstante kann dem $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der entsprechenden Verbindung in Form von ^{77}Se -Satelliten entnommen werden. Die natürliche Häufigkeit von ^{13}C liegt bei nur 1.1 % und jene von ^{77}Se bei 7.5 %. Die Wahrscheinlichkeit, dass zwei Atomkerne in der Konstellation $^{13}\text{C}=\text{Se}$ vorzufinden sind, liegt demnach bei 0.08 %, was den Einsatz von äußerst vielen Pulsen erfordert. Zudem zeigt das Carben-Kohlenstoff eine lange Relaxationszeit, die jedoch durch Zugabe von $[\text{Cr}(\text{acac})_3]$ deutlich reduziert werden kann. Dennoch benötigt es ca. 70000 Pulse und 2.5 Tage Messzeit für die Charakterisierung einer Verbindung. Dieses Experiment ist folglich nicht für den routinemäßigen NMR-Betrieb zur Untersuchung von Selenaddukten geeignet. Dennoch wurde mithilfe dieser Methode eine wichtige Korrelation gefunden: Ein ausgeprägter σ -Donorcharakter resultiert in einer kleinen $^1J_{\text{CSe}}$ -Kopplungskonstante und ein schlechter σ -Donor weist eine große Kopplungskonstante auf.

Eine ähnliche Korrelation wurde auch für die $^1J_{\text{HC}}$ -Kopplungskonstanten in den ^1H -NMR-Spektren der entsprechenden kationischen NHC-Vorläufer gefunden.^[46] Diese Methode bildet aufgrund der verringerten Messzeit eine gute Alternative zur Bestimmung der $^1J_{\text{CSe}}$ -Kopplungskonstanten. Auch hier gilt, dass eine kleine Kopplungskonstante mit einem ausgeprägten σ -Donorcharakter einhergeht.

Die Kombination von sterischen und elektronischen Effekten erlaubt die Synthese freier Carbene und deren Metallkomplexe bzw. Nichtmetalladdukte. Die Darstellungsmethoden und Reaktivitäten im Rahmen des aktuellen Stands der Forschung folgen in Kapitel 2.3 und Kapitel 3.

2.2.2 Bestimmung der sterischen Eigenschaften

N-heterocyclische Carbene werden nicht nur durch thermodynamische Effekte wie den *push-pull*-Effekt stabilisiert, sondern auch durch sterische Faktoren. Dabei schützt die abstoßende Wirkung großer N-Substituenten das Carbenzentrum vor unerwünschten Reaktionen. Der direkte Vergleich mit den ebenfalls stark σ -donierenden Phosphanliganden zeigt den Unterschied beider Ligandklassen auf (Abbildung 2.7). Während die drei Substituenten eines gebundenen Phosphans in einer pyramidalen, kegelförmigen Anordnung vom Metallzentrum wegzeigen, sind die Stickstoffsubstituenten eines N-heterocyclischen Carbens auf das Metallatom gerichtet und umspannen dieses förmlich.

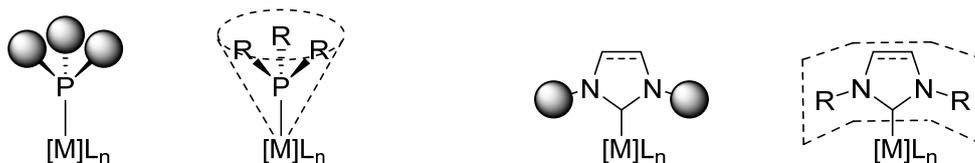


Abbildung 2.7: Räumliche Orientierung und sterischer Anspruch von Phosphanen und NHCs.

Da beide Liganden unterschiedliche Geometrien aufweisen, bedarf es auch unterschiedlicher Methoden, den Raumanpruch dieser zu beschreiben. Für die Beschreibung und Quantifizierung von Phosphanen wurde von Tolman der Begriff des Kegelwinkels eingeführt und wird als Raumwinkel θ definiert, der am Scheitelpunkt zwischen Metall und den äußersten Kanten der Ligandenatome am Umfang des Kegels gebildet wird.^[39,47,48]

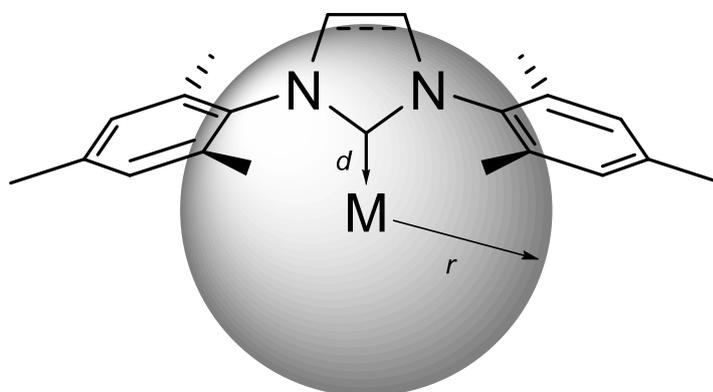


Abbildung 2.8: Graphische Darstellung des verdeckten Volumens $\%V_{bur}$.

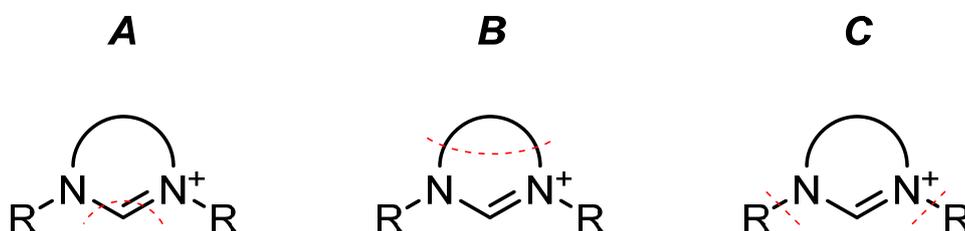
Die Quantifizierung des sterischen Anspruchs der NHCs und ihrer N-Substituenten erfolgt anhand des von Cavallo^[49] und Nolan^[50,51] entwickelten Modells des verdeckten Volumens ($\%V_{bur}$). Als verdecktes Volumen wird der von dem NHC-Liganden prozentual verdeckte Teil einer mit definierten Parametern konstruierten Sphäre bezeichnet (Abbildung 2.8). Dabei werden der Abstand d zwischen Carben-Kohlenstoff und dem Metallatom ($d = 200$ pm), und der Radius r der Kugel ($r = 350$ pm) fest definiert. Das verdeckte Volumen lässt sich dann mit Hilfe der Atomkoordinaten berechnen, die aus Kristallstrukturanalysen oder DFT-Berechnungen erhalten wurden. Hierfür finden Programme wie beispielsweise SambVca Verwendung, die von Cavallo *et al.* entwickelt wurden.^[49] Ganz allgemein gilt, dass ein sterisch anspruchsvoller Ligand ein großes verdecktes Volumen einnimmt. Ein ausführlicher Übersichtsartikel zum verdeckten Volumen $\%V_{bur}$ wurde 2010 von Nolan veröffentlicht.^[51]

2.3 Darstellung von N-heterocyclischen Carbenen

Die Darstellungsmöglichkeiten für geeignete NHC-Vorläufer sowie die Erzeugung der entsprechenden Carbene bzw. *in situ* Generierung und Abfang mit geeigneten Reagenzien sind zahlreich. Ihre vollständige Erörterung würde den Rahmen dieser Arbeit sprengen. An dieser Stelle wird deshalb auf einige ausführliche Übersichtsartikel verwiesen.^[52–54]

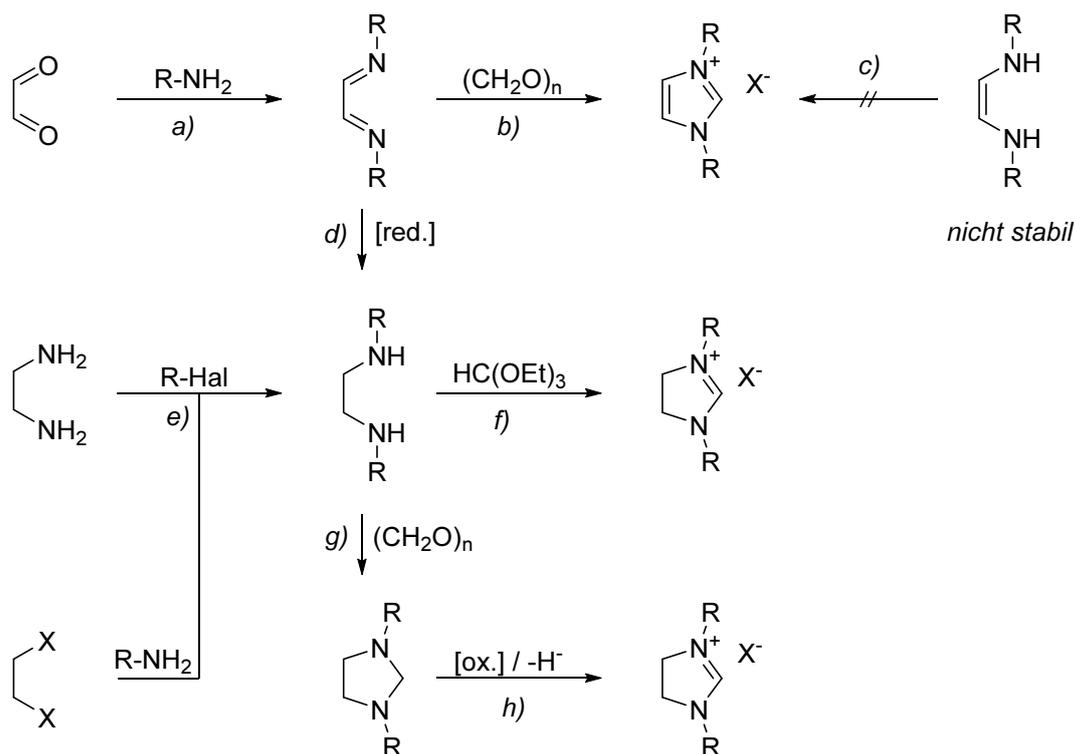
2.3.1 Synthese der Präkursoren

Basierend auf der Einheit, die synthetisch zuletzt in den Heterocyclen eingeführt wird, lassen sich verschiedene Synthesestrategien (A–C) ableiten. Diese sind in Schema 2.3 durch retrosynthetische Schnitte verdeutlicht.



Schema 2.3: Synthesestrategien für NHC-Präkursoren durch: **A** Einführung eines C1-Bausteins, **B** Einführung des Rückgrats, **C** N-Funktionalisierung bestehender Heterocyclen.

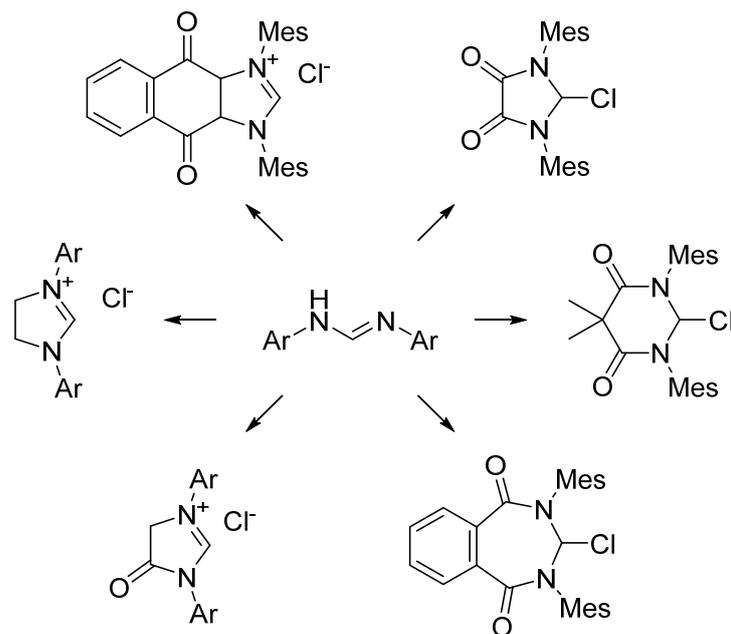
Bei der wohl am verbreitetsten Methode handelt es sich um die Einführung eines C1-Bausteins im finalen Schritt des Heterocyclenaufbaus (**A**). Hierfür finden Diamine und Diimine, aber auch gemischte Formen Verwendung. Der Aufbau des Cyclus ist dabei nicht allein auf fünfgliedrige Systeme beschränkt, soll aber anhand von Imidazolium- und Imidazolinium-Salzen verdeutlicht werden (Schema 2.4). Im Allgemeinen geht die Synthese der Imidazoliumsalze von Glyoxal aus,^[55] welches zunächst mit primären Aminen bzw. Anilinen in ein symmetrisches Diazabutadien überführt wird *a*). Der Ringschluss erfolgt mit C1-Bausteinen wie *p*-Formaldehyd,^[56,57] Diiodmethan,^[58] Chlormethylpivalat^[59,60] oder Chlormethoxyethan^[60,61] *b*). Eine Darstellung aus Ethendiamin ist nicht möglich, da dieses nicht stabil ist *c*), wohl aber ausgehend von vicinalen Diaminoarylen.^[62–64] Der Zugang zu Imidazoliniumsalzen kann über mehrere Routen erfolgen. Sowohl die Reduktion von Diazabutadienen *d*) als auch die Umsetzung von Ethylendiaminen oder Dihalogenalkanen mit Alkylhalogeniden bzw. primären Aminen führt zu den entsprechend substituierten Ethylendiaminen *e*). Der Ringschluss zum Imidazoliniumsalz kann analog zu den Diiminen vollzogen werden *f*). Bei Umsetzung mit einem Orthoester wird die Synthese von katalytischen Mengen Säure begleitet. Falls der Ringschluss mit *p*-Formaldehyd durchgeführt wird, wird das gesättigte Imidazolidin-Derivat erhalten *g*), welches nachfolgend durch Oxidation bzw. Hydridabspaltung umgewandelt wird *h*).



Schema 2.4: Strategie **A**: Aufbau des Cyclus durch Einführung des Präcarbenzentrums.

Eine weitere Darstellungsmethode geht von einer Vier-Komponenten-Reaktion aus. Diese von Arduengo patentierte Ein-Topf-Synthese verläuft in zwei Schritten.^[65] Zunächst wird aus einem Formaldehyd und zwei Äquivalenten primären Amin ein *N,N'*-disubstituiertes Aminal (Methyldiamin) gebildet. Darauffolgend wird das Rückgrat durch Kondensation mit Glyoxal eingeführt, was in einem Imidazolium-Salz resultiert (Strategie **B**).

Auch die Umsetzungen von Dielektrophilen mit *N,N'*-diarylierten Formamidin-Fragmenten bilden entsprechende Vorläufer im Sinne der Synthesestrategie **B** unter Schließung des Rückgrats. Auf diese Weise ist ein weites Spektrum an rückgratmodifizierten Strukturen zugänglich (Schema 2.5). Beispielsweise liefert die Alkylierung von *N,N'*-Diarylformamidin mit 1,2-Dichlorethan^[66] ein Aryl-substituiertes Imidazolium-Salz, und die Bisacylierung mit Disäurechloriden^[67–69] resultiert in Vorläufern, die für die Erzeugung von Diamidocarbenen (DACs) benötigt werden (Kapitel 3.5). Auch die Cyclisierung durch eine Acylierungs-Alkylierungs-Sequenz mit Chloracetylchlorid^[70,71] bildet einen entsprechenden Vorläufer (Kapitel 3.6.1).



Schema 2.5: Strategie **B**: Vereinigung von Rückgrat und einem *N,N'*-disubstituierten Formamidin.

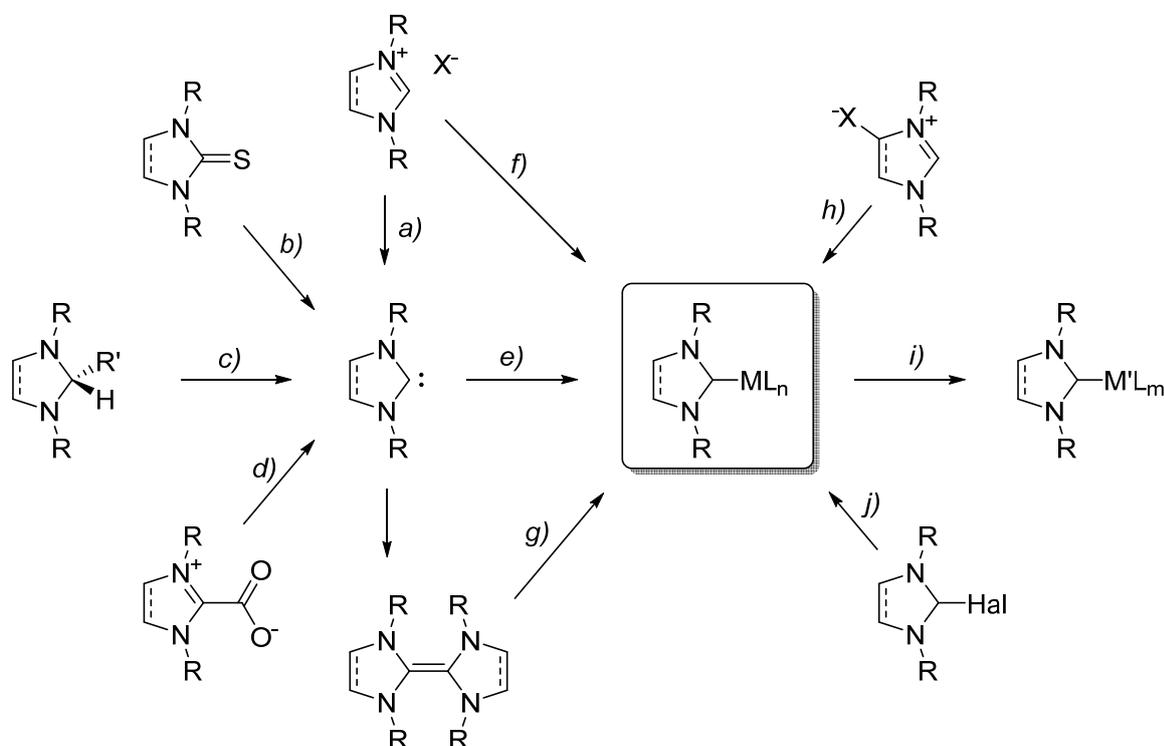
Neben den Methoden von Typ **A** oder **B** existieren noch weitere Herangehensweisen wie die Alkylierung von bereits bestehenden Cyclen nach Strategie **C** (bspw. Kapitel 3.3.2, Schema 3.9 und Schema 3.10, und Kapitel 3.4.2, Schema 3.16 und Schema 3.19) oder die Cyclisierung durch Einführung der *N*-Funktionalität (bspw. Kapitel 3.4.2, Schema 3.19 und 3.6.2, Schema 3.29).

2.3.2 Synthese freier Carbene und Komplexierung mit Metallen

Unter den zahlreichen Darstellungsmöglichkeiten für *in situ* erzeugte bzw. freie Carbene ist die wohl am weitesten vertretene Methode die Deprotonierung eines Azoliumsalzes (Schema 2.6, Schritt *a*). An die Base werden verschiedene Anforderungen gestellt. Zum einen sollte eine sterisch anspruchsvolle Base wie Lithium-, Natrium- oder Kaliumhexamethyldisilazid (MHMDS), Lithiumdiisopropylamid (LDA) oder Kalium-*tert*-butanolat (KO^tBu) verwendet werden, um eine nukleophile Addition an die C=N-Bindung des Vorläufers zu verhindern. Zum anderen muss eine Base verwendet werden, die stark genug ist, um die vergleichsweise wenig aziden NCHN-Protonen ($pK_s \sim 20$)^[72] zu abstrahieren. Von daher kann zurecht gesagt werden, dass es sich bei den verwendeten Basen um nicht-nukleophile, starke Basen mit hohem sterischen Anspruch handelt.

Ebenso können Thioharnstoffe durch reduktive Entschwefelung mit elementarem Kalium in die entsprechenden Carbene überführt werden *b*).^[73–75] Die benötigten cyclischen Thioderivate sind beispielsweise über Kondensationsreaktionen von *N,N'*-Disubstituierten Thioharnstoffen mit α -Hydroxyketonen zugänglich. Weitere Darstellungsmöglichkeiten

gehen von der Abspaltung kleiner Moleküle aus (c) und d)). Hierzu zählen die α -Eliminierung^[76] und die Decarboxylierung^[77–80] im Rahmen einer Thermolyse, wobei je nach Austrittsgruppe entweder Kohlendioxid (CO₂) oder Alkoxide in Form von Alkoholen entstehen.



Schema 2.6: Synthesestrategien für die Erzeugung von NHCs und deren Addukte: **a)** Deprotonierung mit nicht-nukleophiler Base, **b)** reduktive Desulfurierung, **c)** α -Eliminierung, **d)** Decarboxylierung, **e)** Komplexierung, **f)** Metallverbindung mit integrierter Base, **g)** C=C-Aktivierung, **h)** Tautomerisierung, **i)** Transmetallierung, **j)** oxidative Addition.

Da die Isolierung und Charakterisierung des freien Carbens nicht immer gelingt, wurden Methoden entwickelt, um diese mit entsprechende Abfangreagenzien in ihre Übergangsmetallkomplexe bzw. Nichtmetall-Addukte zu überführen. Hierfür kann sowohl vom isolierten, freien Carben oder der *in situ* erzeugten Spezies im Sinne einer Ein-Topf-Synthese ausgegangen werden e). Dies stellt bei weitem die am häufigsten verwendete Methode dar, sofern das Carben nicht zu einer spontanen Dimerisierung neigt. Wie schon von Wanzlick^[81] und Öfele^[82] gezeigt (Kapitel 3.1, Schema 3.4), kann die Deprotonierung auch durch das Abfangreagenz selbst erfolgen. Dabei finden basische Metallkomplexe der Form $ML_n(\text{Base})$ Anwendung, die ohne Zugabe einer externen Base auskommen f). Ein bekanntes Beispiel dieses Reaktionstyps ist die Umsetzung eines Azoliumsalzes mit basischem Silber(I)-oxid, die einen NHC-Silber(I)-Komplex liefert.^[83–85] Dieser kann in einer Transmetallierungsreaktion zur Übertragung auf eine Vielzahl an Metallen,^[85] insbesondere Münzmetalle,^[86] eingesetzt werden i). Die milden Bedingungen und die Bildung von leicht

entfernbaren Silberhalogeniden lassen diese Reaktion mit nahezu quantitativen Ausbeuten verlaufen. Auch elektronenreiche Entetraamine, die Dimerisierungsprodukte freier N-heterocyclischer Carbene, können im Rahmen einer C=C-Bindungsaktivierung in entsprechende NHC-Metallkomplexe überführt werden *g*). In dieser von Lappert etablierten Methode kommt es zur Metallinsertion unter Aktivierung der olefinischen Doppelbindung des Dimers.^[87–89]

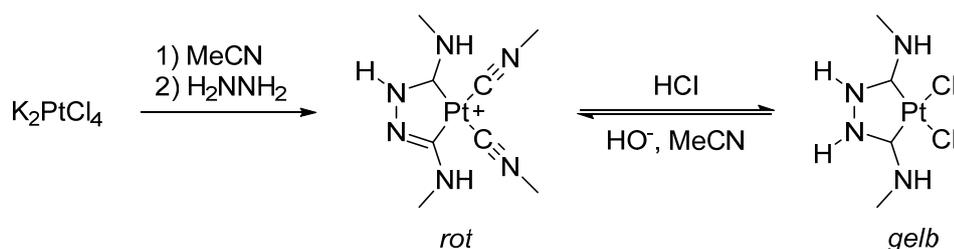
Zu den weniger verbreiteten Methoden gehört unter anderem die Tautomerisierung^[90–92] einer zwitterionischen Verbindung *h*). Zu dem Azoliumsalz existiert eine tautomere Form mit interner Base (X^-). Die Deprotonierung des Amidinprotons wird durch die integrierte Base in Anwesenheit von Metallverbindungen bewirkt, welche die tautomere NHC-Form durch Komplexierung stabilisieren. Ebenso ungewöhnlich sind Methoden, die sich der oxidativen Addition^[93–96] bedienen *j*). Imidazoliumsalze oder ihre Chlorderivate addieren dabei unter Erhöhung der Oxidationsstufe ($\Delta OS +II$) und einer C–H- bzw. C–Cl-Bindungsaktivierung an beispielsweise Pt(0)- oder Pd(0)-Komplexe. Dies führt meist zu quadratisch planaren Komplexen der Form $[(NHC)M^II XL_2]$ (mit $M = Pt, Pd$; $X = H, Cl$), die über eine klassische Deprotonierungsreaktion nicht zugänglich sind.

3 Aktueller Stand der Forschung

3.1 Meilensteine der Carbenchemie – Geschichte der NHCs

Die Geschichte der N-heterocyclischen Carbenchemie hat ihre Ursprünge weit vor der Isolierung des ersten freien Carbens durch Arduengo^[22] (1991) und reicht bis in die Anfänge des 20. Jahrhunderts zurück, als Tschugajeff (1925) Kaliumtetrachloroplatinat mit Isonitril und Hydrazin zur Reaktion brachte, um einen mit Hydrazin verbrückten, zweikernigen Platinkomplex zu erhalten (nicht gezeigt).^[97] Entgegen seiner Erwartung synthetisierte er einen Komplex (*rotes Salz*), der sich durch Zugabe von Salzsäure reversibel zu einem neutralen Platinkomplex mit bidentatem Liganden umsetzen ließ (*gelbes Salz*), den wahrscheinlich ersten in Reinform isolierten Biscarbenkomplex (Schema 3.1). Die Kristallstruktur von Tschugajeffs Komplex wurde aber erst 1970 aufgeklärt und somit der Beweis geliefert, dass es sich um ein acyclisches Diaminocarben handelt.^[98,99]

Tschugajeff (1925)

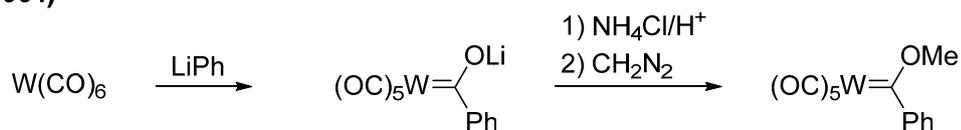


Schema 3.1: Synthese von Tschugajeffs Carbenkomplexen.

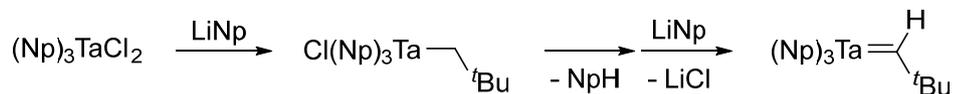
Anfang der 1960er Jahre erfuhr die Carbenchemie einen weiteren Aufschwung durch die Präsentation eines Carbenkomplexes, welcher durch einen nukleophilen Angriff von Phenyllithium an Wolframhexacarbonyl und anschließender O-Alkylierung erhalten wurde (1964).^[100] Diese als Fischer-Typ bezeichneten Carbenkomplexe sind heteroatomstabilisiert und werden mit späten Übergangsmetallen in niedrigen Oxidationsstufen gebildet. Sie zeigen ein elektrophiles Reaktionsverhalten.

Auf Fischers Carbenkomplex folgte nur eine Dekade später ein Alkylidenkomplex durch Schrock (1974).^[101] Die Synthese erfolgte durch α -H-Eliminierung von Neopentan aus dem kurzlebigen Intermediat $\text{Ta}(\text{Np})_4\text{Cl}$, welches aus der Umsetzung von $\text{Ta}(\text{Np})_3\text{Cl}_2$ mit Neopentyllithium erhalten wurde (Schema 3.2). Diese Komplexe haben als Schrock-Typ Bekanntheit erlangt und werden mit frühen Übergangsmetallen in hohen Oxidationsstufen gebildet. Schrock-Carbene haben einen nukleophilen Charakter.

Fischer (1964)



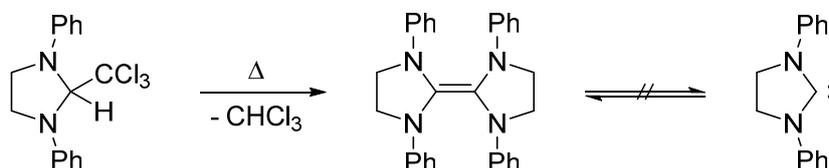
Schrock (1974)



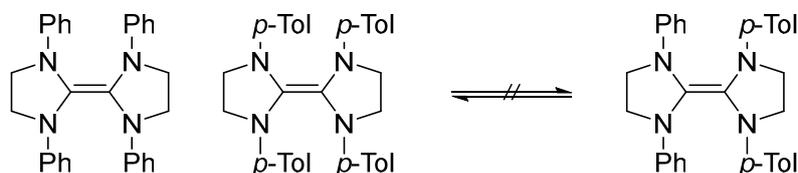
Schema 3.2: Synthesen der ersten Fischer- und Schrock-Carbene.

Ende der 1960er Jahre berichteten Wanzlick^[81] und Öfele^[82] über die Darstellung von NHC-Übergangsmetallkomplexen (1968). Wanzlicks Bemühungen, ein freies NHCs zu isolieren, reichen jedoch bis 1960 zurück.^[102,103] Entgegen seiner Erwartung lieferte die thermische α -Eliminierung von Chloroform kein freies Carben, sondern eine dimere Spezies, das *Entetraamin*. Er nahm an, dass das freie Carben mit seinem Dimer im Gleichgewicht liegen müsse. Diese Annahme konnte Lemal 1964 durch Kreuzexperimente widerlegen (Schema 3.3).^[104] Das Erhitzen einer äquimolaren Mischung aus zwei unterschiedlich substituierten Tetraaminoethenen lieferte kein gekreuztes Dimer.

Wanzlick (1960)

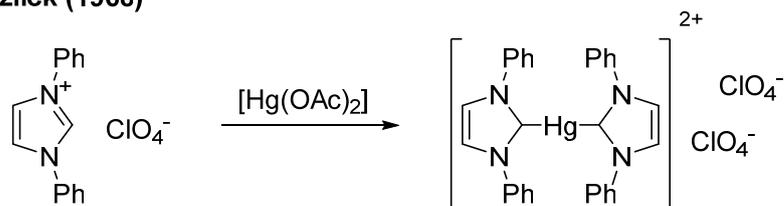
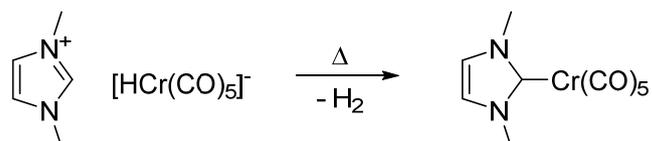


Lemal (1964)



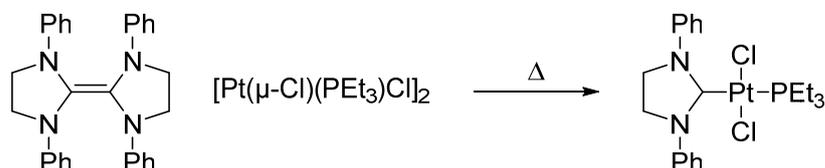
Schema 3.3: Versuch zur Darstellung eines freien Carbens und Kreuzexperiment.

Sowohl Wanzlick als auch Öfele wählten für die Darstellung ihrer NHC-Komplexe Imidazoliumsalze, die sich jedoch in ihren Anionen unterschieden. Beide Spezies wurden *in situ* mit geeigneten Übergangsmetallverbindungen deprotoniert und komplexiert, welche eine interne Base beinhalteten. Während Wanzlick^[81] für die Darstellung Quecksilber(II)-acetat wählte, erfolgte die Deprotonierung nach Öfele^[82] durch das Hydridopentacarbonylchromat(II)-Anion des Imidazoliumsalzes (Schema 3.4).

Wanzlick (1968)**Öfele (1968)**

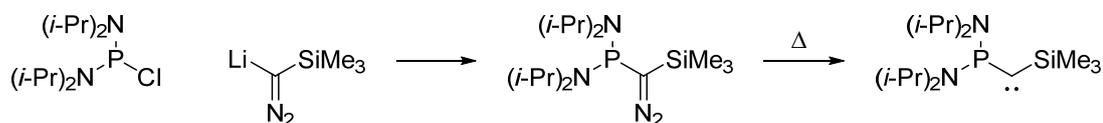
Schema 3.4: Synthese der ersten NHC-Übergangsmetallkomplexe nach Wanzlick und Öfele.

Ausgehend von einem elektronenreichen Olefin – wie zuvor von Wanzlick und Lemal beschrieben – gelang es Lappert 1971 erstmals einen stabilen Komplex mit Imidazolidin-2-yliden als Ligand durch Umsetzung mit koordinativ ungesättigtem Di- μ -chloro-dichloro-bis(triethylphosphin)diplatin(II) unter thermischer Einwirkung zu erhalten (Schema 3.5).^[87] Die Erzeugung eines NHC-Komplexes aus seinem Dimer ist heute eine gängige Methode in der Carbenchemie und allgemein als Lappert-Methode bekannt (vgl. Kapitel 2.3.2).^[88]

Lappert (1971)

Schema 3.5: Synthese eines stabilen Imidazolidin-2-ylidenkomplexes nach Lappert.

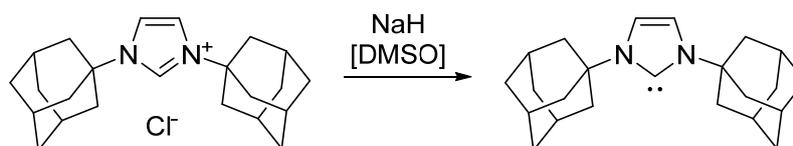
Im Jahr 1988 gelang es der Arbeitsgruppe um Bertrand, ein freies Carben in einer zweistufigen Reaktion zu isolieren, welches nur durch Heteroatome stabilisiert wird. (Schema 3.6).^[21] Die Aufklärung der Struktur und der Beweis, dass es sich um ein freies Phosphin-substituiertes Silylcarben handelt, wurde durch Bertrand aber erst im Jahr 2000 anhand einer derivatisierten Verbindung nachgeliefert.^[105]

Bertrand (1988)

Schema 3.6. Das erste freie acyclische, Heteroatom-stabilisierte Carben nach Bertrand.

Der wohl größte Meilenstein in der Geschichte der N-heterocyclischen Carbene gelang Arduengo nur drei Jahre später (1991).^[22] Die Reaktion eines mit Adamantylresten N-substituierten Imidazoliumsalzes mit Natriumhydrid in Gegenwart von katalytischen Mengen DMSO resultierte in einer Deprotonierung. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde das Carben als ein weißer Feststoff erhalten. Somit wurde über das erste stabile, kristalline NHC berichtet, welches unter Schutzatmosphäre in Substanz, aber auch in Lösung, stabil ist (Schema 3.7).

Arduengo (1991)



Schema 3.7: Synthese des ersten kristallinen und stabilen NHCs (IAd) durch Arduengo.

Mit der Isolierung lieferte Arduengo den Beweis, dass Carbene nicht nur als reaktive Intermediate in chemischen Reaktionen auftreten (z. B. Simmons-Smith-Reaktion),^[106,107] sondern auch in Substanz unter bestimmten Bedingungen gelagert werden können.

Diese Entdeckung legte den Grundstein für ein neues Themengebiet in der metallorganischen Chemie und angrenzenden Disziplinen, und markierte den Start zur Suche nach neuen und immer ausgefalleneren Carbenen sowie das Bedürfnis nach der Beantwortung der Frage *Warum sind N-heterocyclische Carbene stabil?* (Kapitel 2.1) und deren Charakterisierung (Kapitel 2.2).

3.2 Modifikationsmöglichkeiten N-heterocyclischer Carbene

Bei der Planung und Gestaltung neuartiger NHCs können sehr unterschiedliche Parameter verändert werden, um die sterischen und elektronischen (stereoelektronischen) Eigenschaften dieser gezielt zu steuern. So können NHCs unter anderem durch Einbringen diverser Reste an den flankierenden Stickstoffatomen, durch Modifikation der Ringgröße, durch Hinzufügen einer Elementarladung oder durch Variation der Heteroatome gezielt modifiziert und den eigenen Bedürfnissen angepasst werden (Abbildung 3.1).

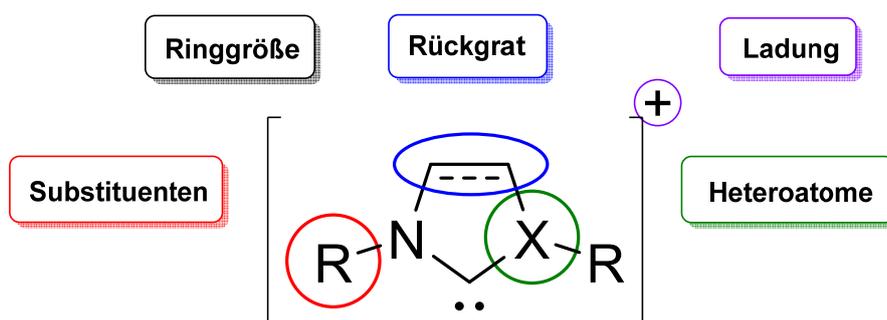


Abbildung 3.1: Möglichkeiten der Modifikation N-heterocyclischer Carbene.

3.2.1 Einfluss der Ringgröße und der Stickstoffsubstituenten

Die Mehrheit der N-heterocyclischen Carbene liegt in einem Singulett-Grundzustand vor, der durch die cyclische Struktur begünstigt wird. Dabei weisen die NHCs meist einen fünfgliedrigen Cyclus basierend auf Imidazol und dessen Derivaten auf. In der Literatur sind aber auch zahlreiche Beispiele für ringerweiterte NHCs zu finden. Eine Vergrößerung des Rings bis hin zu sechs- oder siebengliedrigen Cyclen wirkt sich direkt auf die Geometrie, d. h. auf den NCN-Winkel, aus. Zum einen wird das Carbenzentrum besser durch die Reste abgeschirmt, und zum anderen wird mit Vergrößerung des NCN-Winkels eine Zunahme des Elektronenreichtums beobachtet, was sich in einem niedrigen TEP-Wert widerspiegelt (Abbildung 3.2). So ist bekannt, dass eine Vergrößerung des NCN-Winkels mit einer Zunahme des p -Charakters sowohl des HOMO als auch des LUMO einhergeht,^[28,108] wodurch der S/T-Abstand schrumpft (NHC-5: 72.7 kcal/mol, NHC-6: 59.4 kcal/mol).^[108]

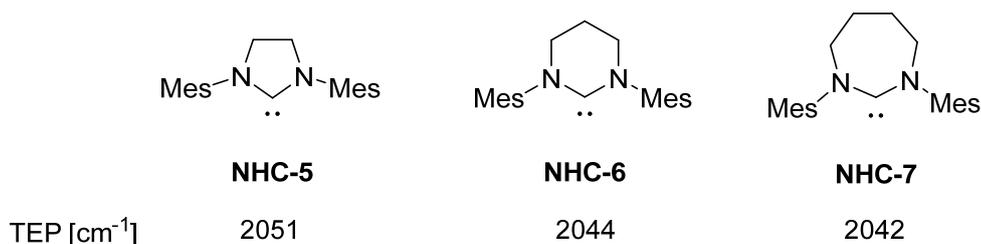


Abbildung 3.2: TEP-Werte unterschiedlich großer Diaminocarbene mit gesättigtem Rückgrat. Buchmeiser et al. berichten für NHC-6 einen TEP-Wert von 2038 cm⁻¹.^[109–113]

Ferner wurde ein Zusammenhang zwischen NCN-Bindungswinkel und der Verschiebung des Carben-Signals im ^{13}C -NMR-Spektrum gefunden.^[114] Demnach korreliert ein großer NCN-Winkel mit einem zu tiefem Feld verschobenen Signal.

Ebenso wie dem NCN-Bindungswinkel wird auch den N-Substituenten ein gewisser Anteil zur elektronischen Situation und der Stabilisierung des Carbenzentrums zugesprochen. Die N-Substituenten der NHCs tragen nicht nur aufgrund ihrer frontalen Ausrichtung zur sterischen Abschirmung des Carbenzentrums bei, sondern haben auch einen wesentlichen Einfluss auf die elektronische Situation.

Für die in Abbildung 3.3 gezeigten Imidazolylidene wird eine Abnahme des verdeckten Volumens ($\%V_{\text{bur}}$) von links nach rechts beobachtet. Der sterische Anspruch der Substituenten nimmt von 2,6-Diisopropylphenyl über Adamantyl und Mesityl hin zu Cyclohexyl ab. Ungeachtet des Raumanpruchs der Substituenten sind die TEP-Werte nahezu konstant, was den annähernd identischen NCN-Winkeln der Imidazolylidene geschuldet ist.

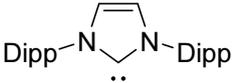
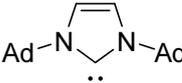
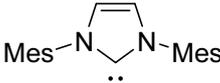
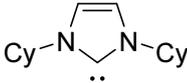
| | | | | |
|--------------------------------|---|---|--|---|
| |  |  |  |  |
| | IPr | IAd | IMes | ICy |
| TEP [cm^{-1}] | 2052 | 2050 | 2051 | 2050 |
| $\%V_{\text{bur}}$ (Au) | 44.5 | 39.8 | 36.5 | 27.4 |
| N-C-N [$^{\circ}$] | 101.4 | 102.2 | 101.4 | - |
| δ ^{13}C [ppm] | 220.6 | 211.4 | 219.7 | - |

Abbildung 3.3: Vergleich der verdeckten Volumina von (NHC)AuCl-Komplexen mit Au–NHC-Bindungslängen von 2.00 Å. Vergleich der TEP-Werte. Zusammenhang zwischen NCN-Winkel und Verschiebung im ^{13}C -NMR-Spektrum.^[51,115,116]

Mit einer Veröffentlichung aus dem Jahr 2007 konnte Plenio zeigen, dass durch geschickte Variation von *para*-ständigen funktionellen Gruppen in einem N-Arylsubstituenten direkt Einfluss auf die Elektronendichte am Carbenzentrum genommen werden kann. Der sterische Anspruch der Aryl-Substituenten war dabei konstant. Als Referenz diente die unsubstituierte Verbindung 1,3-Bis(2,6-dimethylphenyl)imidazol-2-yliden, deren TEP-Wert zu 2055 cm^{-1} ermittelt wurde. Die Spanne reicht von 2052 cm^{-1} für die elektronenschiebende NEt_2 -Gruppe bis hin zu 2059 cm^{-1} für die elektronenziehende Arylsulfon-Gruppe. Dieser Trend zeigte sich sowohl für ungesättigtes Imidazolylidene als auch für das gesättigte Derivat Imidazolinylidene (Abbildung 3.4).

| ungesättigt | | | gesättigt | |
|--------------------|-------------------------|--|--------------------|-------------------------|
| R | TEP [cm ⁻¹] | | R | TEP [cm ⁻¹] |
| NEt ₂ | 2052 | | NEt ₂ | 2053 |
| Me | 2054 | | Me | 2055 |
| H | 2055 | | H | 2055 |
| Br | 2058 | | Br | 2057 |
| SOAr | 2059 | | SOAr | 2058 |
| SO ₂ Ar | 2059 | | SO ₂ Ar | 2059 |

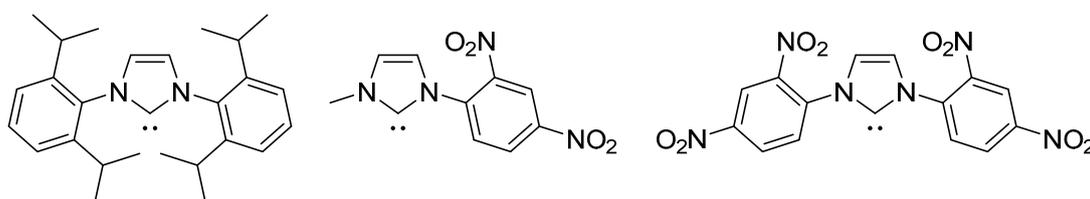
Abbildung 3.4: Einfluss verschiedener Substituenten auf den TEP-Wert nach Plenio.^[117] Berechnung des TEP-Wertes mit: $TEP = 0.722 \tilde{\nu}_{CO}^{av/IR} [cm^{-1}] + 593 [cm^{-1}]$.

Auch Rösler konnte zeigen, dass durch Funktionalisierung der Arylsubstituenten ein erheblicher Einfluss auf die Donoreigenschaften ausgeübt werden kann.^[118] Hierfür synthetisierte er eine Reihe von Rhodium-Komplexen mit anionischem 2-^tButylmalonyl-Rückgrat und Diphenyl-Substituenten mit unterschiedlichen Fluorierungsgraden (-I-Effekt). Der nicht-fluorierte NHC-Komplex (2,6-Diphenyl-maloNHC) zeigte einen Mittelwert von 2035 cm⁻¹ für die Carbonylstreckschwingungen des entsprechenden Dicarbonylkomplexes, was einem TEP-Wert von 2048 cm⁻¹ entspricht. Das 2,6-Difluorphenyl-Derivat sorgt für einen starken Anstieg der mittleren Schwingungsfrequenz um 14 Wellenzahlen auf 2049 cm⁻¹ (TEP: 2059 cm⁻¹). Über das Difluorderivat hinaus auf die höher fluorierten Verbindungen wird jedoch nur ein geringerer Anstieg beobachtet. Für diese wurden die gemittelten Frequenzen zu 2050 cm⁻¹ (TEP: 2060 cm⁻¹) für das 2,4,6-Trifluorphenyl-Derivat und 2053 cm⁻¹ (TEP: 2063 cm⁻¹) für das Pentafluor-Derivat ermittelt. Die berechneten TEP-Werte sind jedoch unter Vorbehalt zu betrachten, da die infrarotspektroskopischen Untersuchungen nicht ausgehend von den NHC-Rh(COD)Cl-Komplexen erfolgten, sondern die Aqua-Komplexe vom Typ NHC-Rh(COD)(H₂O) Verwendung fanden. Dennoch folgt der Einfluss des Fluorierungsgrads dem erwarteten Trend (Abbildung 3.5).

| | | | | |
|--------------------------|------|------|--|------|
| | | | | |
| $\nu_{av}(CO) [cm^{-1}]$ | 2049 | 2050 | | 2053 |
| TEP [cm ⁻¹] | 2059 | 2060 | | 2063 |

Abbildung 3.5: Einfluss von Fluorphenylsubstituenten auf den TEP-Wert nach Rösler.

Von Sato *et al.* wurde eine andere Richtung eingeschlagen.^[119] Sie nutzten den Elektronenzug (–M-Effekt) der Nitrogruppe aus, um Einfluss auf das Carbenzentrum zu nehmen. Unterschiedlich N-Aryl-funktionalisierte NHCs wurden synthetisiert. Der TEP-Wert der nicht-Nitro-substituierten Verbindung (IPr) wurde zu 2050 cm⁻¹ neu bestimmt und diente als Referenz für den Vergleich mit den Dinitrophenyl-Verbindungen (DNP). Bereits die Anbringung eines Dinitrophenyl-Substituenten lässt den TEP-Wert um 8 Wellenzahlen auf 2058 cm⁻¹ ansteigen (Abbildung 3.6). Der Elektronenmangel kann abermals durch einen zweiten DNP-Substituenten auf einen TEP-Wert von 2063 cm⁻¹ erhöht werden. Die Abnahme der Donorstärke und Zunahme der Akzeptorstärke spiegeln sich zudem in der Länge der C_{Carben}–Rh-Bindungen wider. Mit 199.9 pm ist die Carben-Metall-Bindung im zweifach DNP-substituierten NHC um 1.8 pm kürzer als im einfach arylierten Imidazolyliden (201.7 pm) und sogar 5.0 pm kürzer im Vergleich zum IPr-Rh-Komplex (204.9 pm).

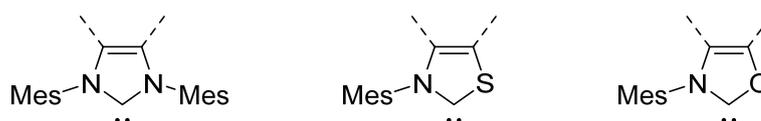


| | | | |
|-------------------------|-------|-------|-------|
| TEP [cm ⁻¹] | 2050 | 2058 | 2063 |
| C-Rh [pm] | 204.9 | 201.7 | 199.9 |

Abbildung 3.6. Einfluss von Dinitrosubstituenten auf den TEP-Wert nach Sato.

3.2.2 Einfluss der Heteroatome und des Rückgrats

Die Wahl des Heterocyclus hat einen gravierenden Einfluss auf die Donorstärke des Carbens. So kann ein Anstieg des TEP-Wertes von Imidazol über Thiazol bis hin zu Oxazol von +10 cm⁻¹ beobachtet werden (Abbildung 3.7). Diese Daten wurden quantenchemisch ermittelt. Der generelle Trend wird aber durch die experimentell bestimmten Werte für die disubstituierten Spezies untermauert. Für das Oxazolderivat wurde bisher kein TEP-Wert berichtet, obwohl dieses bereits von Zhang / Shi synthetisiert wurde.



| | | | |
|-------------------------|--------|--------|-------|
| TEP [cm ⁻¹] | 2054* | 2062* | 2065* |
| | 2047** | 2054** | - |

Abbildung 3.7: TEP-Werte von Fünfring-NHCs mit verschiedenen Heteroatomen. *) quantenchemisch berechnet, unsubstituiert^[120] **) experimentell bestimmt, disubstituiert.^[43,121,122]

Durch systematische NMR- und IR-spektroskopische Untersuchungen von symmetrisch 4,5-disubstituierten Imidazolylienen zeigte Bielawski 2007, dass die Rückbindung in NHC-Metallkomplexen nicht zu vernachlässigen ist, sondern gezielt gesteuert werden kann.^[123] Die Analyse einiger mit Kohlenmonoxid begaster Rhodiumkomplexe ergab, dass ein steigender Elektronenmangel am Carbenzentrum mit der Stärke des Elektronenzugs der Substituenten korreliert. Infolge dessen gelang es, den TEP-Wert von Imidazolylienen sukzessiv bis hin zu 4,5-Dicyanoimidazolylienen um 10 cm^{-1} zu erhöhen. Diese Verbindung zählt somit zu den elektronenärmeren, bekannten NHCs (Abbildung 3.8).

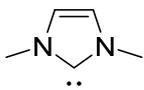
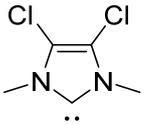
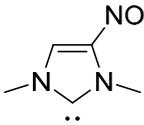
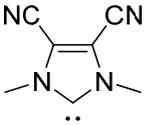
| | | | | |
|--------------------------|---|---|--|---|
| |  |  |  |  |
| TEP [cm^{-1}] | 2057 | 2061 | 2063 | 2067 |
| C-Rh [pm] | 202.3 | 202.1 | 200.5 | 200.6 |

Abbildung 3.8: TEP-Werte und C-Rh-Bindungslängeneiniger substituierter Imidazolyliene.^[123]

Die Imidazolyliene wurden auch röntgenkristallographisch charakterisiert und die C–Rh-Bindungslänge innerhalb eines [NHC-Rh(COD)Cl]-Komplexes betrachtet. Der elektronenziehende Charakter der untersuchten Carbene steigt sukzessiv an ($\text{H} < \text{Cl} < \text{NO}_2 < \text{CN}$), was sich direkt in den Bindungslängen widerspiegelt. Während sich die $\text{C}_{\text{Carben}}\text{--Rh}$ -Bindung verkürzt, werden sowohl die $\text{C}_{\text{Carben}}\text{--N}$ -Bindung als auch die *trans*-ständige Rh-Olefin-Bindung aufgrund der steigenden π -Azidität gelängt. Die Betrachtung der Bindungslängen kann folglich als ein Maß für den Rückbindungscharakter und die π -Azidität gesehen werden (Abbildung 3.9).

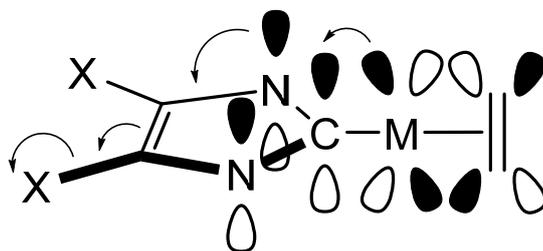


Abbildung 3.9: Die π -Rückbindung ($\text{M} \rightarrow \text{C}_{\text{Carben}}$) wird durch den Elektronenzug der Substituenten X gestärkt. Gleichzeitig werden die Bindungen $\text{N}\text{--}\text{C}_{\text{Carben}}$ und $\text{M}\text{--}\text{Olefin}$ geschwächt.

3.3 Diaminocarbone (NHCs)

Der wohl populärste Vertreter unter den N-heterocyclischen Carbenen ist die Modellverbindung des Imidazolylidens und Derivate dessen. Obwohl seit der Entdeckung des ersten stabilen Carbens (IAd) durch Arduengo (1991) schon drei Dekaden verstrichen sind, ist dieses Grundgerüst immer noch Bestandteil aktueller Forschungsinteressen. Über die allgemeine Darstellung von Diaminocarbenen wurde bereits in Kapitel 2.3 berichtet. Im Folgenden sollen die Synthesen und stereoelektronischen Eigenschaften weiterer prominenter Verbindungen im Rahmen der NHC-Chemie vorgestellt und in ihren Kontext eingeordnet werden. Der Fokus soll auf Carbenen liegen, die aufgrund ihrer Struktur und elektronischen Eigenschaften zum Thema (siehe Kapitel 4) dieser Arbeit passen.

3.3.1 Diaminocarbone auf Basis von Imidazol und Triazol – Einfluss einer positiven Elementarladung

Neben dem Austausch der Heteroatome und den Modifikationsmöglichkeiten des Rückgrats hat die Einführung einer Elementarladung – wie im Folgenden gezeigt wird – den wohl direktesten Einfluss auf die elektronischen Eigenschaften von NHCs.

Das erste freie von Benzimidazol abgeleitete Carben wurde von Hahn (1999) in einer Drei-Stufen-Synthese ausgehend von 1,2-Diaminobenzol dargestellt ($R = \text{Np}$).^[75] Das Produkt der zweiten Stufe, ein Thioharnstoff, wurde mit Alkalimetallen zum freien, stabilen Carben reduziert. Sowohl das σ -Donorvermögen als auch das π -Akzeptorvermögen des Carbens wurden durch Darstellung des entsprechenden NHC-Rh(COD)Cl-Komplexes bzw. des Selenoharnstoffes ermittelt ($R = i\text{-Pr}$). Der TEP-Wert beläuft sich auf 2054 cm^{-1} und liegt im Bereich der Standard-NHCs.^[124,125] Gleichzeitig weist die chemische Verschiebung von 67 ppm im ^{77}Se -NMR-Spektrum auf eine sehr geringe π -Azidität hin (Abbildung 3.10).^[46]

Durch Anlagerung eines metallorganylischen (Cp^*Ru)⁺-Fragments an den benzanellierten Ring gelang es Ganter *et al.* 2011 einen dikationischen Sandwich-Komplex zu erzeugen, der nach Deprotonierung ein kationisches NHC mit metallorganischem Rückgrat lieferte.^[124–126] Die IR-spektroskopische Untersuchung zeigte, dass das kationische Carben einen verhältnismäßig geringen σ -Donorcharakter hat, was sich in einem TEP-Wert von 2061 cm^{-1} äußert (Abbildung 3.10). Die Darstellung des Selenoharnstoffes ist bisweilen nicht erfolgt, jedoch wird ein signifikanter π -Akzeptorcharakter erwartet.

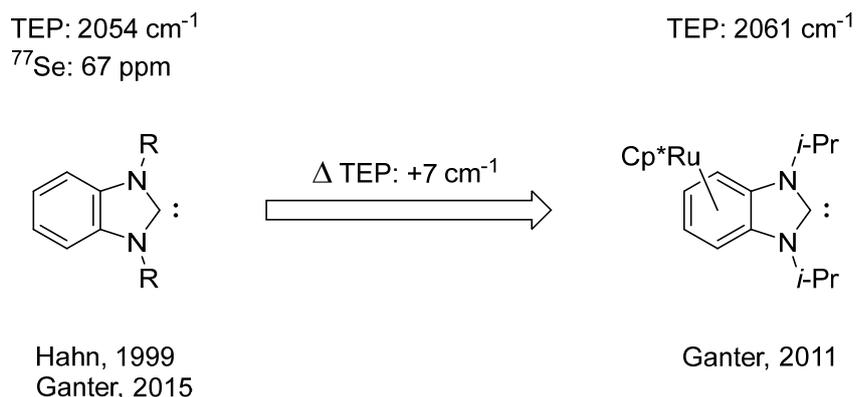


Abbildung 3.10: Vergleich der TEP-Werte der Imidazolyliene nach Hahn^[75] und Ganter.^[46,124,125]

Im Jahr 2013 folgte ein weiteres Beispiel für ein anelliertes, kationisches Carben.^[127] Ausgehend von Imidazopyridin sollten zwei Effekte, ein negativer mesomerer Effekt und die Einbringung einer positiven Elementarladung, dazu dienen, die Elektronendichte am Carbenzentrum zu reduzieren. Die Darstellung des dikationischen Vorläufers, aus dem monokationischen Imidazopyridinium-Salz, gelang in einer mikrowellenunterstützten Synthese mit Methyltriflat als Alkylierungsreagenz. Im Vergleich zum neutralen Analogon (2055 cm⁻¹) konnte das σ -Donorvermögen des Kations, ähnlich wie im Fall der benzanellierten NHCs, stark reduziert werden (2067 cm⁻¹). Für das Kation sind bisher noch keine ⁷⁷Se-NMR-Daten verfügbar, wohl aber Berechnungen, die auf eine chemische Verschiebung von 245 ppm schließen lassen. Dies entspräche einer Zunahme von +62 ppm (Abbildung 3.11). Der Vergleich zwischen dem neutralen, benzanellierten NHC (67 ppm) aus Abbildung 3.10 und dem Pyridin-anellierten Imidazolyliiden (183 ppm) zeigt eine Zunahme des Akzeptorvermögens (Δ ⁷⁷Se 116 ppm).

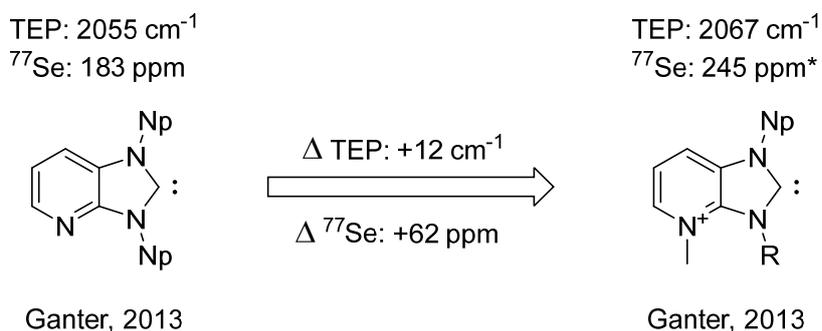


Abbildung 3.11: Vergleich der elektronischen Eigenschaften von Pyridin-anellierten Imidazolylienen nach Ganter. *) ⁷⁷Se-NMR-Verschiebung berechnet.^[46,127]

Wie Weigand (2016)^[128] und César (2017)^[129] zeigten, können positive Ladungen auch exocyclisch an funktionelle Gruppen angebracht werden. Die in Abbildung 3.12 visualisierten kationischen NHCs wurden durch eine einfache Synthesesequenz erhalten. Die Umsetzung von Phosphino- bzw. Amino-substituierten Imidazoliumsalzen mit Methyltriflat als starkem Alkylierungsreagenz lieferte die entsprechenden Phosphonium- bzw. Ammonium-Dikationen. Anschließende Deprotonierung erzeugte die Carbene *in situ*, welche mit geeigneten Reagenzien abgefangen wurden. Auch wenn der σ -Donorcharakter gesenkt und die π -Azidität durch Alkylierung der Amino-Gruppe gesteigert werden konnte, handelt es sich bei Césars NHC insgesamt um einen mäßigen σ -Donor und ebenso schwachen π -Akzeptor (Abbildung 3.12). Dieser ist, obgleich kationisch, vergleichbar mit neutralen Standard-NHCs. Das ladungstragende Atom steht nicht in Konjugation mit dem Rückgrat und beeinflusst das Carbenzentrum nur indirekt. Gleiches gilt auch für Weigands Phosphonium-NHC. Für dieses ist bisher keine ⁷⁷Se-Verschiebung bekannt.

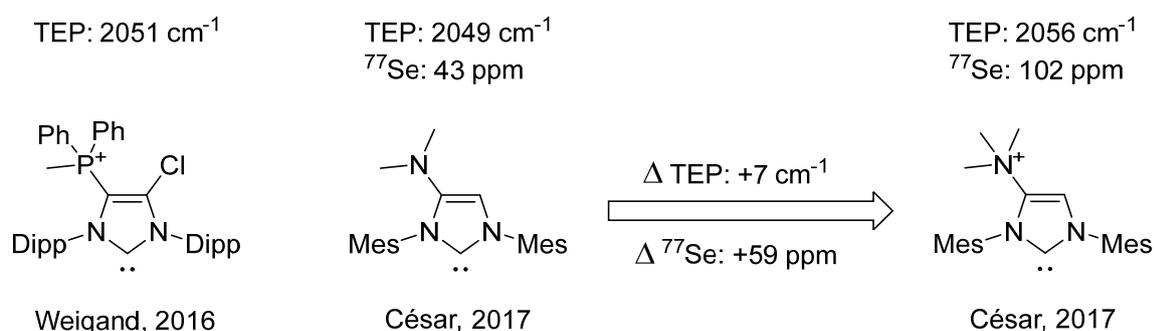


Abbildung 3.12: Vergleich der elektronischen Eigenschaften von NHCs mit exocyclischer, kationischer Ladung nach Weigand und César.^[128,129]

Noch im selben Jahr präsentierte Ganter (2017) ein äußerst elektronenarmes, kationisches N-heterocyclisches Carben: ein Tetramethyl-1,2,4-triazoliumyliden.^[130] Der synthetische Zugang erfolgte durch Alkylierung von 1,3-Dimethyl-1,2,4-triazol mit überschüssigem Methyltriflat zum dikationischen Vorläufer.^[131,132] Das Carben wurde durch Deprotonierung *in situ* erzeugt und mit elementarem Selen bzw. [Rh(COD)Cl]₂ abgefangen. Für einen Vergleich wurde zudem das neutrale Carben durch eine einfache Alkylierung und anschließender Deprotonierung hergestellt.^[133] Die chemische Verschiebung im ⁷⁷Se-NMR-Spektrum des Selen-Addukts (138 ppm) zeigt, dass das kationische NHC nur mäßig π -azide ist (Abbildung 3.13). Die Selenverschiebung des neutralen Carbens wurde zu 25 ppm bestimmt. Die IR-spektroskopische Bestimmung des TEP-Wertes von 2073 cm⁻¹ stellt den bis dato höchsten bekannten Wert für ein N-heterocyclisches Carben dar. Ausgehend vom neutralen NHC entspricht dies einer Zunahme von 14 Wellenzahlen und das Triazoliumyliden kann als ein sehr schlechter σ -Donor angesehen werden. Durch DFT-Berechnungen wurden die experimentellen Ergebnisse zudem untermauert.

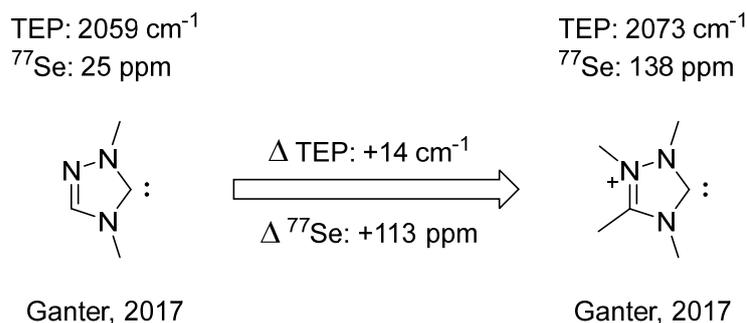


Abbildung 3.13: Vergleich der elektronischen Eigenschaften von Triazolylidenen nach Ganter.^[130]

Ergänzend zu den in der Literatur beschriebenen Cyclopentadienyl-anellierten^[134–136] und benzanellierten^[137] NHCs wurde von Ganter (2020) ein Imidazolyliden mit Tropylium-anelliertem Rückgrat vorgestellt. In ersten Experimenten wurde versucht, dialkyliertes 1,3-Diazaazulen zu deprotonieren.^[138] Während der Erfolg dieses Vorhabens ausblieb, gelang es, die positive Ladung durch postsynthetische Modifizierung eines neutralen Carbenaddukts einzuführen (Abbildung 3.14). Dieses wurde ausgehend von Diaminomaleonitril in 9 Schritten synthetisiert. Nach Charakterisierung des neutralen Selenharnstoffs bzw. Rhodium-Metallkomplexes erfolgte die Postmodifikation zum Kation durch Hydridabstraktion mittels Trityliumtetrafluoroborat (TrBF₄). Eine erneute spektroskopische Untersuchung ergab, dass das kationische NHC ein stark reduziertes σ -Donorvermögen (2070 cm⁻¹) und einen erhöhten π -Akzeptorcharakter (470 ppm) aufweist. Insgesamt konnte, durch Einführung der positiven Ladung, der TEP-Wert um 17 cm⁻¹ und die ⁷⁷Se-NMR-Verschiebung um 450 ppm angehoben werden. Die experimentellen Ergebnisse wurden zudem durch quantenchemische Berechnungen gestützt. Durch die Hydridabstraktion werden die relevanten Grenzorbitale um 4.57 eV für das HOMO und 7.09 eV für das LUMO auf –10.44 eV bzw. –7.22 eV herabgesenkt.

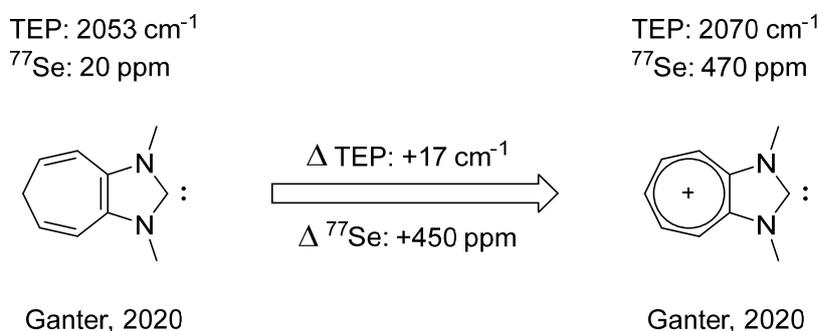


Abbildung 3.14: Vergleich der elektronischen Eigenschaften von Tropylium-anellierten Imidazolylidenen nach Ganter.^[138]

3.3.2 Diaminocarbone auf Basis von Chinazolin

Während die große Mehrheit der NHCs auf den fünfgliedrigen Ringsystemen des Imidazols und Derivaten dessen aufbaut, sind Sechsring-Carbene in der Literatur vergleichsweise wenig vertreten. Diese umfassen beispielsweise Struktur motive von gesättigtem Tetrahydropyrimidin,^[139] Pyrimidin,^[140] Perimidin^[141] oder Chinazolin^[142–144] (Abbildung 3.15). Die Stickstoff-gebundenen Substituenten dieser sechsgliedrigen NHC-Gerüste werden im Vergleich zu den Fünfringen weiter zum Carbenzentrum bewegt, was mit einer größeren Abschirmung und mehr sterischem Schutz einhergeht (siehe Kapitel 3.2.1).

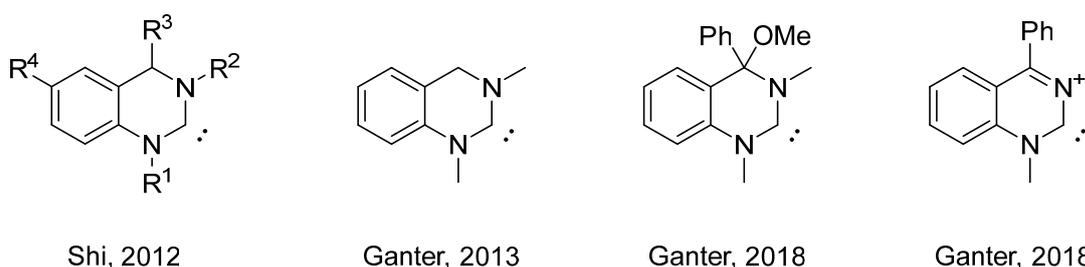
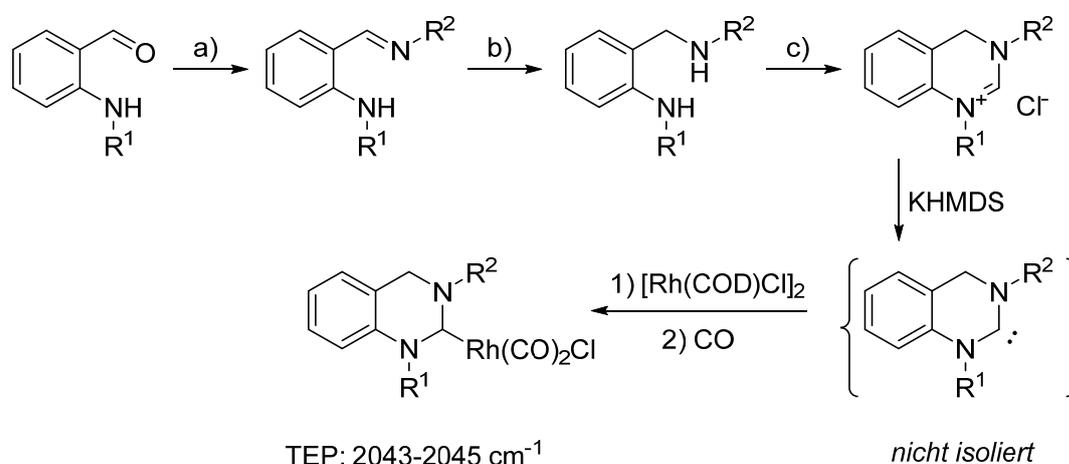


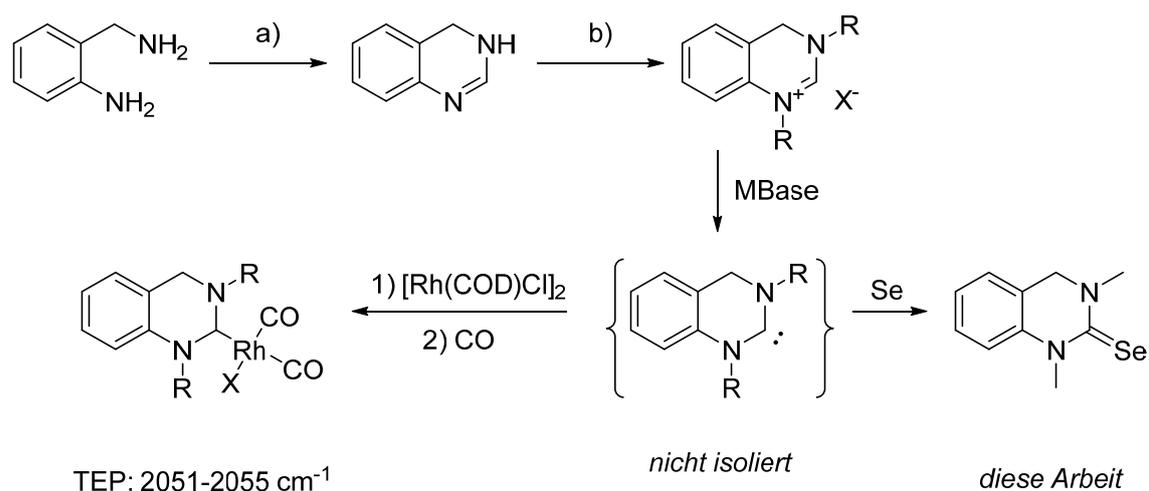
Abbildung 3.15: Zusammenstellung einiger Diaminocarbone auf Basis von Chinazolin.^[142–144]

Shi *et al.* berichteten über eine Reihe neuartiger Carbenkomplexe mit 3,4-Dihydrochinazolin-Struktur durch *in situ* Deprotonierung.^[142] Ein ausgewählter Syntheseweg ist in Schema 3.8 gezeigt und umfasst die Schlüsselschritte der Iminbildung in ethanolischer Lösung *a*), der Reduktion des Benzaldimins mittels LAH in THF *b*), und des Ringschlusses mit Orthoformiat zum 3,4-Dihydrochinazoliniumsalz *c*). Die TEP-Werte der Carbonylkomplexe (2043–2045 cm^{-1}) zeigen, dass die entsprechenden Carbene stärker elektronendonierend sind als fünfgliedrige Standard-NHCs (2051–2055 cm^{-1}), aber schwächer als beispielsweise das Tetrahydropyrimidinylid (2038 cm^{-1}).



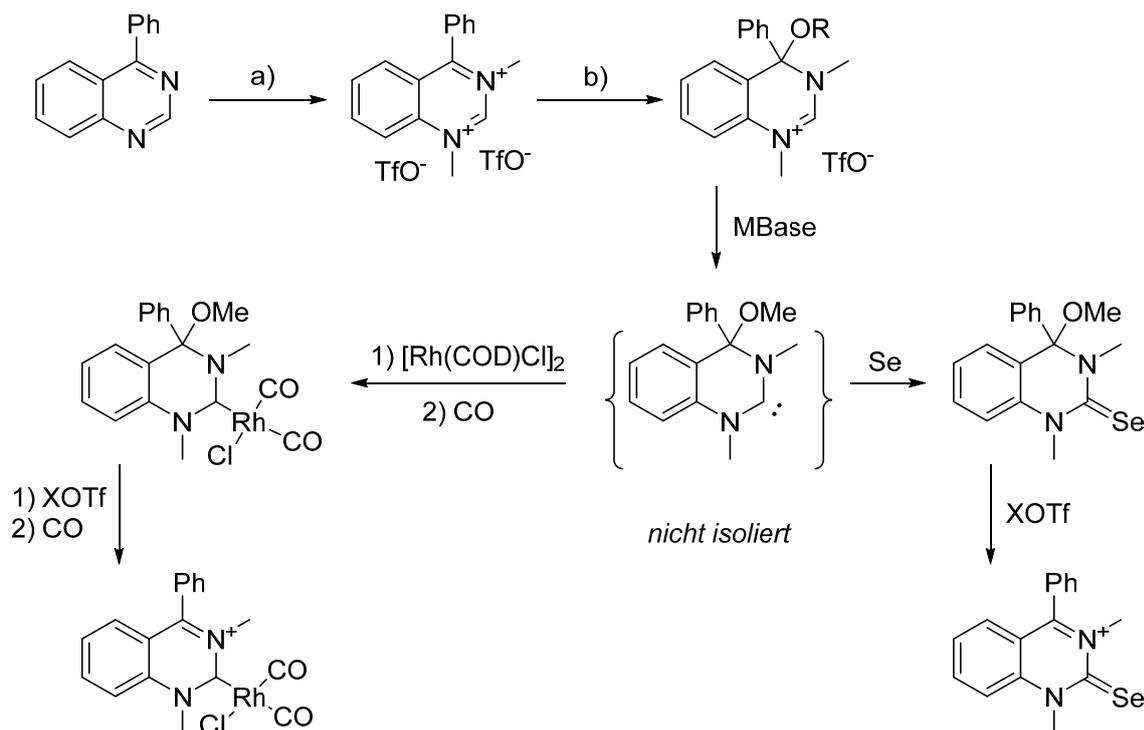
Schema 3.8: Synthese und Reaktivität von 3,4-Dihydrochinazoliniumsalzen nach Shi; **a**) $R^2\text{-NH}_2$, EtOH, **b**) LiAlH_4 , THF, **c**) HC(OEt)_3 , NH_4Cl , $R^1 = i\text{-Pr}$, Bn, Cy, 3,5- $\text{Me}_2\text{-Phenyl}$, $R^2 = \text{Bn}$, Cy, 3,5- $\text{Me}_2\text{-Phenyl}$.^[142]

Ganter *et al.* lieferten 2013 mit einer Drei-Stufen-Synthese eine alternative Herangehensweise zur Darstellung von komplexierten 3,4-Dihydrochinazolinylidenen. Ausgehend von einfach zugänglichem 2-Aminobenzylamin wurde mit Triethylorthoformiat unter lösungsmittelfreien Bedingungen zu 3,4-Dihydrochinazolin cyclisiert *a*).^[143] Die anschließende Umsetzung mit Alkylhalogeniden im basischen Milieu lieferte die kationischen Amidiniumsalze *b*), aus denen durch *in situ* Deprotonierung mit starken Basen die NHCs erzeugt wurden. Für die entsprechenden Dicarbonylkomplexe wurden TEP-Werte im Bereich von 2051–2055 cm^{-1} gefunden, die auf ein gutes σ -Donorvermögen hinweisen. Jedoch gibt es erhebliche Unterschiede zwischen diesen Werten, die in Dichlormethan gemessen wurden, und denen von Shi *et al.* Diese setzten KBr-Presslinge ein, um die Substanzen im Feststoff zu analysieren. Die Darstellung eines Selenoharnstoffes zur Bestimmung der Akzeptoreigenschaften erfolgte bisher weder durch Shi noch durch Ganter. Eine Aussage über die π -Azidität des 3,4-Dihydrochinazolin-2-ylidens ist somit nicht möglich, wurde jedoch im Rahmen *dieser Arbeit* bestimmt (siehe Kapitel 5.1.1.1, Abbildung 5.6).



Schema 3.9: Synthese und Reaktivität von 3,4-Dihydrochinazoliniumsalzen nach Ganter; **a**) $\text{HC}(\text{OEt})_3$, neat, **b**) RX , KO^tBu , MeCN , $\text{RX} = \text{MeI}$, EtBr , BnBr , $\text{MBase} = \text{KO}^t\text{Bu}$, NaHMDS .^[143]

Das Strukturmotiv des Chinazolins wurde von Ganter (2018) erneut aufgegriffen, um in drei einfachen Schritten, ausgehend von 4-Phenylchinazolin, zu disubstituiertem 3,4-Dihydrochinazolin-2-yliden zu gelangen.^[144] Im ersten Schritt wurde das Chinazolin-Derivat mit Methyltriflat dialkyliert *a*). Die Elektrophilie des resultierenden Dikations konnte durch Addition von einwertigen Alkoholen an die $\text{C}=\text{N}$ -Bindung reduziert werden *b*), was einen geeigneten Vorläufer für die Carbensynthese lieferte. Die Deprotonierung *in situ* und der Abfang mit Selen bzw. $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ resultierte in dem entsprechenden neutralen Chalkogenaddukt bzw. NHC-Metallkomplex. Durch Umsetzung mit stöchiometrischen Mengen (1.0 eq) TMSOTf bzw. dem Säureanalogon (HOTf) gelang die postsynthetische Abspaltung der Alkoxy-Gruppe (Schema 3.10).



Schema 3.10: Darstellung und Reaktivität von 3,4-Dihydrochinazoliniumsalzen; **a)** MeOTf, CH_2Cl_2 , **b)** ROH, neat, ROH = MeOH, EtOH, MBase = KO^tBu, NaHMDS, XOTf = TMSOTf, HOTf.^[144]

Die Ligandeneigenschaften beider Carbene wurden durch IR- und ^{77}Se -NMR-Spektroskopie untersucht. Die spektroskopischen Analysen zeigten, dass das kationische Carben ein bemerkenswert starker π -Akzeptor (768 ppm) und ein überaus schwacher σ -Donor (2073 cm^{-1}) ist (Abbildung 3.16). Das neutrale NHC (361 ppm, 2054 cm^{-1}) zeigt eine für Sechsringcarbene typische ^{77}Se -Verschiebung und weist einen TEP-Wert von Standard-Imidazolyriden auf. Das ^{77}Se -NMR-Signal des Kations resoniert demnach um 407 ppm zu tieferem Feld und der TEP-Wert konnte um 19 Wellenzahlen gesteigert werden. Damit zählt das 4-Phenylchinazoliniumyliden neben dem Tetramethyltriazoliumyliden (Abbildung 3.13) bis dato zu den Carbene mit den geringsten σ -Donoreigenschaften.

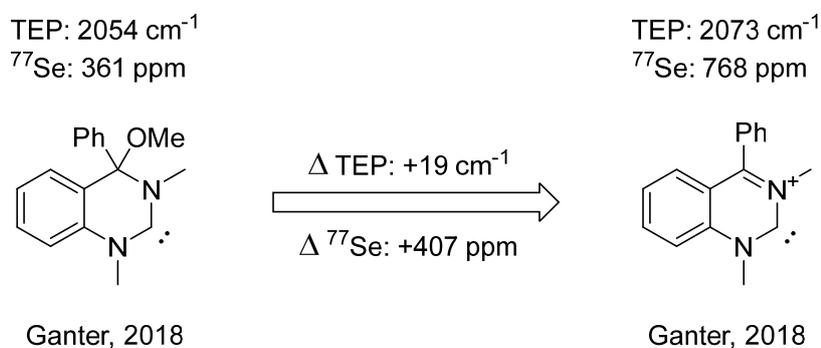
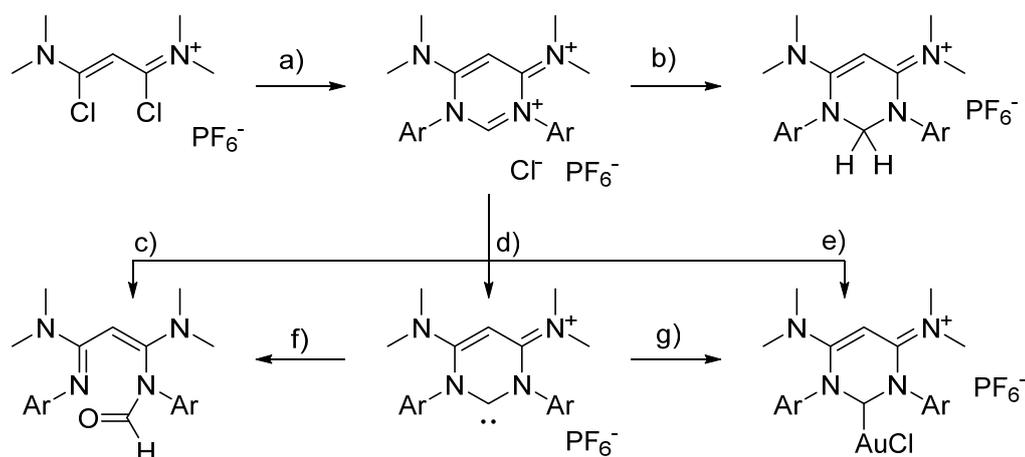


Abbildung 3.16: Vergleich der elektronischen Eigenschaften der Chinazolin-basierten NHCs nach Ganter.^[144]

Nur wenig zuvor berichteten Martin *et al.* (2017) über die Darstellung eines kationischen Carbens auf Pyrimidin-Basis, ausgehend von einem dikationischen Vorläufer – eine Synthesestrategie, die sich für das 4-Phenylchinazoliniumyliden von Ganter *et al.* als nicht zugänglich erwies (vgl. Schema 3.10).^[140] Für die Synthese des Präkursors wurde das Hexafluorophosphat-Salz des 1,3-Dichlor-1,3-bis(dimethylamin)vinamidiniums mit *N,N*-diarylsubstituiertem TMS-Formamidin zum dikationischen Pyrimidinium kondensiert (Schema 3.11, Schritt *a*), welches mit seinem monokationischen Chlor-Addukt im Gleichgewicht liegt (nicht gezeigt). Im Allgemeinen zeigen alle bekannten dikationischen Pyrimidinium-Salze ein überaus hohes Maß an Elektrophilie und neigen auch unter streng inerten Bedingungen zur Zersetzung.^[145] Martin *et al.* gelang es, den elektrophilen Charakter des Pyrimidiniums durch elektronenschiebende Dimethylamino-Gruppen im Rückgrat zu reduzieren und den Vorläufer in eine gut handhabbare Form zu überführen. Das monokationische, freie Carben war somit durch einfache Protonenabstraktion aus dem dikationischen Salz gut zugänglich (Schritt *d*). Weitere Reaktivitäten sind in Schema 3.11 gezeigt.



Schema 3.11: Darstellung und Reaktivität des Pyrimidinium-Präkursors und des freien Carbens nach Martin; **a**) TMS-Formamidin, THF, **b**) $\text{BH}_3\cdot\text{THF}$, **c**) 1) H_2O , 2) K_2CO_3 , **d**) BuLi , THF, **e**) BuLi , $\text{THT}\cdot\text{AuCl}$, **f**) H_2O , **g**) $\text{THT}\cdot\text{AuCl}$.^[140]

So ist beispielsweise ein linearer Gold(I)chlorid-Komplex direkt aus dem Präkursor zugänglich, aber auch aus dem isolierten freien Carben (Schritte *e*) und *g*). Sowohl das freie Carben als auch der Präkursor hydrolysieren unter Ringöffnung zum entsprechenden Formamid (Schritte *c*) und *f*). Die Reaktion des Vorläufers mit $\text{BH}_3\cdot\text{THF}$ wandelt die Formamidinium-Einheit in ein Amino um (Schritt *b*).

3.4 Monoaminocarbene

Für eine gute elektronische Stabilisierung des Carbenzentrums, die für die Isolierung des freien Carbens vorausgesetzt wird, ist es nicht zwingend notwendig, dass dieses von zwei Stickstoffatomen flankiert wird. So kann eines der Heteroatome beispielsweise durch eine Alkyl- oder Aryl-Gruppe ersetzt werden. Im ersten Fall wird die Klasse der cyclischen (Alkyl)(Amino)Carbene (CAACs) erhalten, im zweiten die cyclischen (Amino)(Aryl)Carbene (CAACs). Auch die Einbringung einer Amido-Funktionalität ist möglich und führt zu den cyclischen mono-(Amino)(Amido)Carbenen (MAACs). Diese können sowohl den Monoaminocarbenen als auch den Monoamidocarbenen (MACs) gezählt werden. Auf diese Substanzklasse wird in Kapitel 3.6.1 näher eingegangen.

3.4.1 Cyclische (Alkyl)(Amino)Carbene (CAACs)

Bei den CAACs^[146,147] wird ein π -donierender (+M) und elektronegativer (-I) Aminosubstituent gegen eine σ -donierende (+I), jedoch nicht π -donierende (+M), Alkylgruppe ersetzt. Als Folge dieses elektronischen Unterschieds liegt das LUMO tiefer und das HOMO höher als in Diaminocarbenen (NHCs). CAACs weisen einen kleineren Singulett-Triplett-Abstand auf. Damit besitzen diese Carbene außerordentliche elektronische Eigenschaften; sie zeigen zugleich nukleophiles (σ -Donor) als auch elektrophiles (π -Akzeptor) Reaktionsverhalten. In Abbildung 3.17 sind einige von Bertrand *et al.* synthetisierten CAACs gezeigt, die zudem in freier Form isoliert und charakterisiert wurden.

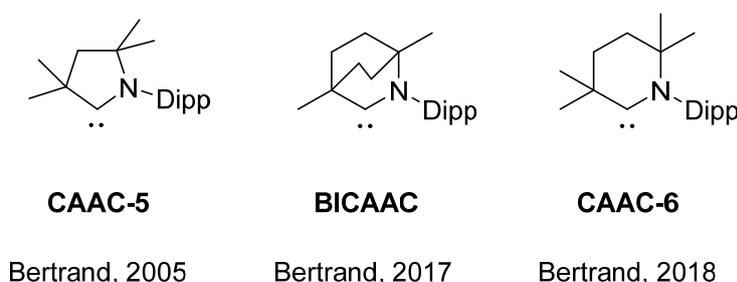
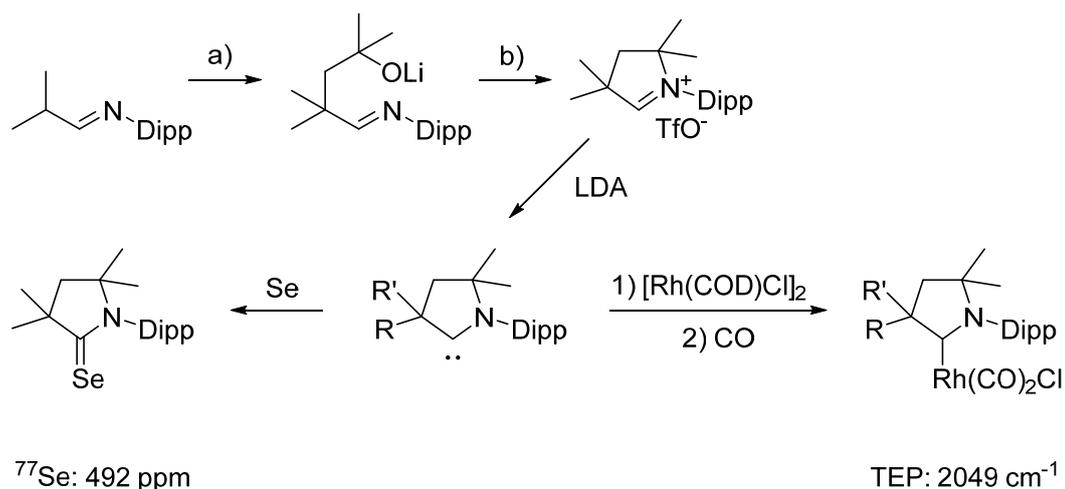


Abbildung 3.17: Zusammenstellung cyclischer (Alkyl)(Amino)Carbene nach Bertrand.^[108,148,149]

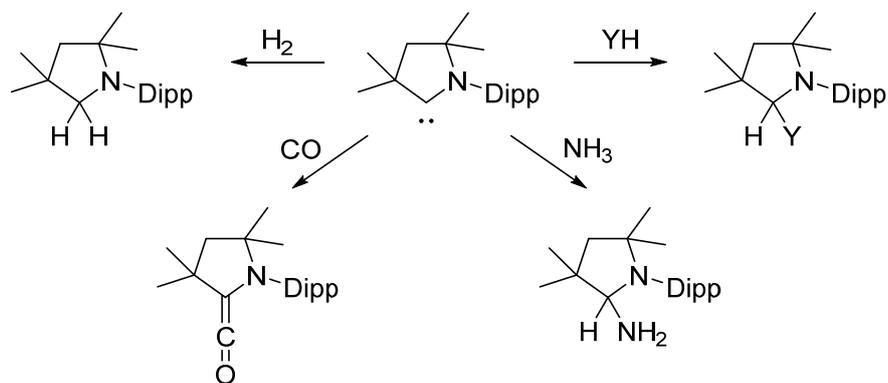
Innerhalb von einem Jahr berichtete Bertrand nicht nur über ein stabiles acyclisches (Alkyl)(Amino)Carben (2004),^[150] das durch Alkylierung eines Enamins und direkter Deprotonierung erhalten wurde, sondern auch über das erste cyclische (Alkyl)(Amino)Carben (2005).^[148] Das für die Synthese von CAAC-5 verwendete Imin wurde durch Kondensation von 2,6-Diisopropylanilin und 2-Methylpropanal erhalten. Das Imin wurde mit LDA deprotoniert und unter Ringöffnung von 2,2-Dimethyloxiran als entsprechendes Alkoxid erhalten *a*). Mit Triflatanhydrid erfolgte der Ringschluss zum Iminium-Salz *b*), welches mit LDA zum freien Carben deprotoniert wurde (Schema 3.12).



Schema 3.12: Synthese und Reaktivität des CAAC-5-Precursors nach Bertrand; **a)** 1) LDA, Et_2O , 2) 2,2-Dimethyloxiran, Et_2O , **b)** Tf_2O , Et_2O .^[108,148]

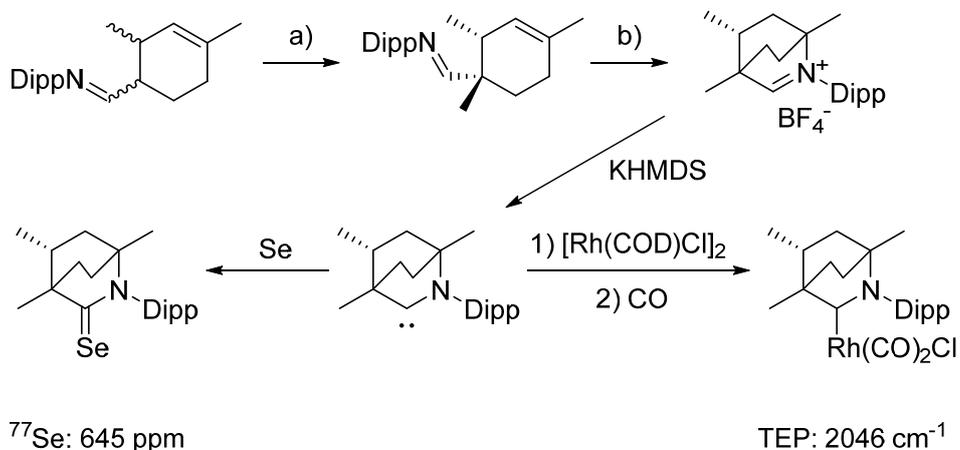
Auch wenn der TEP-Wert von 2049 cm^{-1} nur geringfügig unter denen der Standard-NHCs liegt, so kann CAAC-5 dennoch ein nukleophiler Charakter zugeschrieben werden, da hier die Gesamtdonorstärke wiedergegeben wird. Mit Bestimmung der reinen π -Azidität gelingt auch eine Aussage über die reine σ -Basizität. Die deutlich erhöhte Elektrophilie gegenüber den NHCs spiegelt sich demnach in einem zu tiefem Feld resonierenden Signal im ^{77}Se -NMR-Spektrum wider (492 ppm).

Die Kombination aus der gesteigerten Elektrophilie und dem geringen Singulett-Triplett-Abstand ($\Delta_{\text{ST}} < 50 \text{ kcal/mol}$) verleiht CAAC-5 einen ambiphilen Charakter. So wurde herausgefunden, dass dieses eine Reihe von kleinen Molekülen aktiviert und Verbindungen mit enthalpisch starken Bindungen spalten kann (Schema 3.13). So reagiert beispielsweise ein sterisch anspruchsvolles CAAC-5 mit Kohlenstoffmonoxid zum entsprechenden Keten. Ebenso erfolgreich wurden CAACs mit molekularem Wasserstoff, Ammoniak oder bestimmten Phosphanen und Silanen zur Reaktion gebracht. Diese Reaktionen sind äquivalent zu oxidativen Additionen, wie sie von Übergangsmetallen bekannt sind.^[147,151]



Schema 3.13: Aktivierung kleiner Moleküle durch CAAC-5; $\text{YH} = \text{Ph}_2\text{PH}$, PhSiH_3 .^[147]

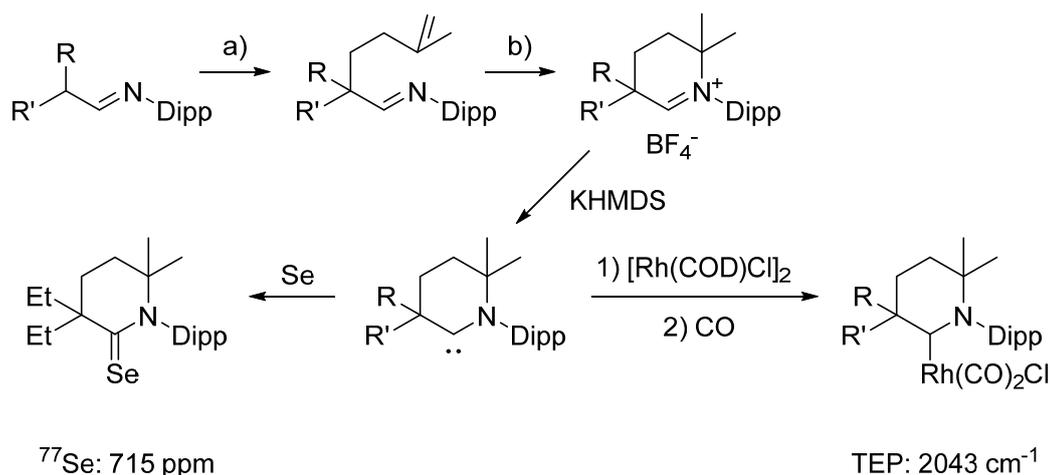
Erst kürzlich gelang der Arbeitsgruppe um Bertrand die Erzeugung eines bicyclischen (Alkyl)(Amino)Carbens (BICAAC).^[149] Die Synthesestrategie für den Zugang zum BICAAC wurde von jener abgeleitet, die bereits für die Darstellung eines spirocyclischen CAAC^[152] Verwendung fand. Die Darstellung eines diastereomerenreinen Alkenyl-Imins gelang ausgehend von kommerziell erhältlichem Trivalental in zwei Schritten: säurekatalysierte Iminbildung mit 2,6-Diisopropylanilin (nicht gezeigt) und Alkylierung *a*). Unter stark sauren Bedingungen wurde das Aldimin in einer intramolekularen 6-*endo*-Cyclisierung und anschließend Ionenaustausch in das Iminiumsalz überführt *b*), welches durch Deprotonierung zum freien Carben führte (Schema 3.14).



Schema 3.14: Synthese und Reaktivität des BICAAC-Precursors nach Bertrand; **a**) 1) *n*-Buli, Et₂O, 2) MeI, Et₂O, **b**) 1) HCl, Et₂O, 2) NaBF_{4(aq)}.^[108,149]

Nur kurze Zeit später folgte dem Bericht über das BICAAC (2017) eine Veröffentlichung seitens Bertrand zur Darstellung eines sechsgliedrigen CAAC (2018), das mit 36.5 kcal/mol einen noch kleineren S/T-Abstand als CAAC-5 (48.3 kcal/mol) und BICAAC (44.8 kcal/mol) aufweist.^[108] Dies äußert sich in einer sehr hohen Reaktivität. CAAC-6 reagiert beispielsweise in einer intramolekularen Cyclopropanierungsreaktion, wobei das Carben in eine nicht-aktivierte Csp³-H-Bindung inseriert wird.

Die Darstellung des freien CAAC-6 erfolgte durch eine angepasste Synthese von CAAC-5 (Schema 3.15). Die Kondensation von substituierten Aldehyden mit 2,6-Diisopropylanilin führte zu Iminen, die mittels Butyllithium deprotoniert und mit 4-Iod-2-methylbut-1-en alkyliert wurden *a*). Unter Einwirkung von etherischer HCl-Lösung bei erhöhter Temperatur und darauffolgendem Anionenaustausch wurde der sechsgliedrige Iminium-Vorläufer erhalten. Dieser konnte problemlos mittels KHMDS zum entsprechenden freien Carben deprotoniert werden.



Schema 3.15: Synthese des CAAC-6-Precursors nach Bertrand; **a**) 1) *n*-BuLi, Et₂O, 2) 4-Iod-2-methyl-but-1-en, Et₂O, **b**) 1) HCl, Et₂O, 2) NaBF₄, DCM, R & R' = Et, Cy, Ad.^[108]

Unter Berücksichtigung der spektroskopischen Daten weist CAAC-6 (715 ppm) die größte ^{77}Se -Verschiebung auf, gefolgt von BICAAC (645 ppm) und CAAC-5 (492 ppm). Die TEP-Werte von CAAC-6 (2043 cm^{-1}) und CAAC-5 (2049 cm^{-1}) sind in Einklang mit der Abhängigkeit des σ -Donorvermögens vom Winkel am Carbenzentrum (Kapitel 3.2.1). Diese Daten deuten eindeutig darauf hin, dass CAAC-6 eine höhere π -Akzeptanz aufweist als BICAAC und CAAC-5. In Kombination mit den TEP-Werten kann darauf geschlossen werden, dass CAAC-6 auch am stärksten σ -spendend ist.

3.4.2 Cyclische (Amino)(Aryl)Carbene (CAArCs)

Der Ersatz des Alkylsubstituenten der CAACs durch eine Aryleinheit führt zu der Substanzklasse der cyclischen (Amino)(Aryl)Carbene (CAArCs). Dies hat zur Folge, dass das LUMO noch weiter herabgesenkt wird als bei den CAACs und der S/T-Abstand zunehmend verringert wird.^[153] Für vergleichbare CAArCs resultiert hieraus eine erhöhte Elektrophilie (π -Azidität) des Carben-Zentrums unter Beibehaltung der hohen Nukleophilie (σ -Basizität) der CAACs. Der Benzolring eröffnet zudem neue Möglichkeiten, die elektronischen Eigenschaften der Carbene durch Einführen von elektronenschiebenden oder -ziehenden (+/–M) Substituenten gezielt einzustellen, was sie zu vielversprechenden Liganden in der Übergangsmetall-Katalyse macht (Abbildung 3.18).

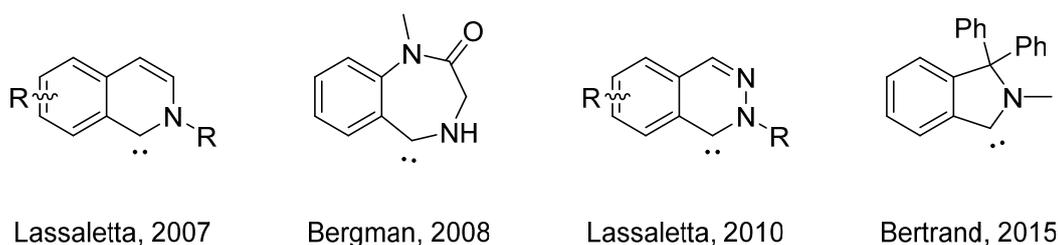
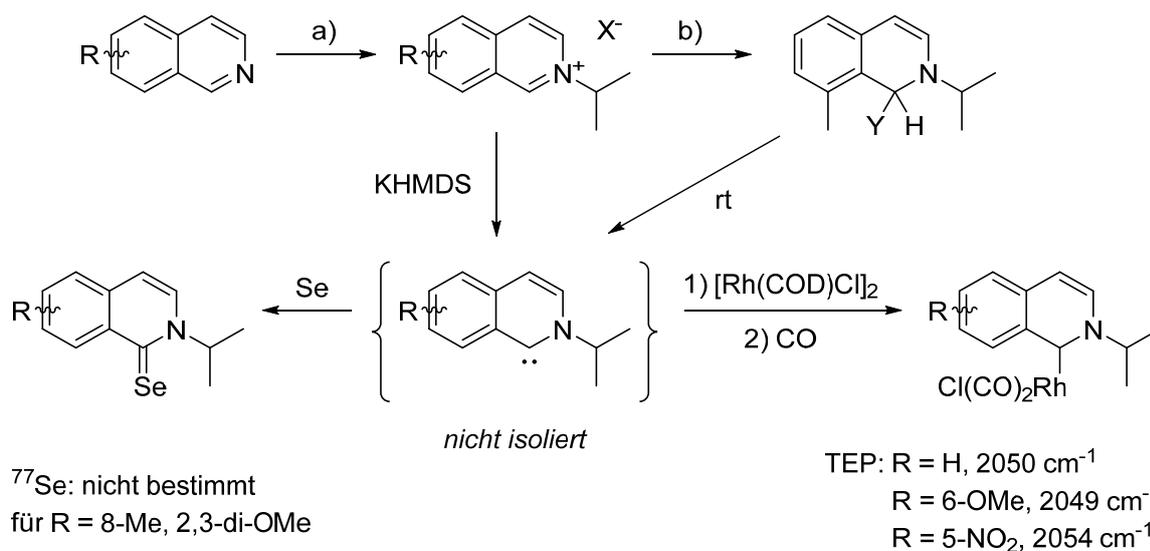


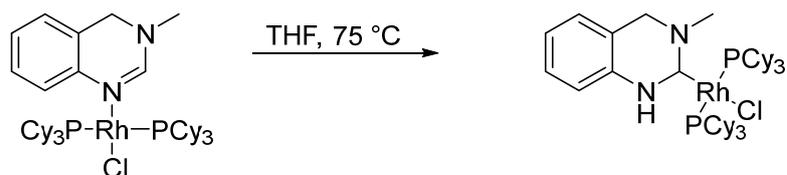
Abbildung 3.18: Zusammenstellung einiger cyclischer (Amino)(Aryl)Carbene.^[153–156]

Obwohl acyclische (Amino)(Aryl)Carbene bereits durch die Arbeiten von Bertrand^[157,158] bekannt waren, wurde das erste cyclische (Amino)(Aryl)Carben erst im Jahr 2007 von Lassaletta vorgestellt.^[154] Nahezu zeitgleich wurde von Bertrand eine Methode zur Darstellung von Iminium- und Imidazoliumsalzen als Vorläufer für CAACs und CAACs berichtet.^[159] Lassalettas CAAC basiert auf Isochinolin und dessen substituierten Derivaten (Schema 3.16). Eine einfache Alkylierung mit 2-Chlor- oder 2-Iodpropan ergab die entsprechenden Vorläufer **a**). Alle Versuche, das freie Carben zu isolieren oder nachzuweisen, schlugen fehl. Jedoch zeigte sich, dass die Basenanionen eine nukleophile Addition an die C=N-Bindung vollzogen und die jeweiligen Basenaddukte gebildet wurden, was auf die erhöhte Elektrophilie der CAACs zurückzuführen ist **b**). Ein ähnliches Verhalten wurde bereits von Bertrand *et al.* für ein Salz des Phenanthridins beobachtet. Unabhängig von der gewählten Base, erfolgte die Addition des Basenanions stets an die C=N-Bindung, oder in 9-Position unter Aufhebung des aromatischen Systems.^[160] In keinem Fall gelang die Deprotonierung zum CAAC. Lassaletta hingegen zeigte, dass die Zugabe von Chalkogenen zum isolierten Basenaddukt die entsprechenden Thio- bzw. Selenolactame lieferte. Auch in einer Ein-Stufenreaktion gelang die Deprotonierung und der Abfang des *in situ* erzeugten CAAC mit geeigneten Reagenzien. Die Gesamtdonorstärke liegt für die unsubstituierte Verbindung (2050 cm⁻¹) gemäß der Erwartung zwischen den Werten für das Nitro-Derivat (2054 cm⁻¹) und dem Methoxy-Derivat (2049 cm⁻¹), die für eine Verringerung (-M) bzw. Vergrößerung (+M) der σ -Basizität sorgen. Für Isochinolin-1-yliden kann jedoch keine Aussage über die π -Azidität gemacht werden, da die Selenaddukte zwar synthetisiert, aber bisher nicht ⁷⁷Se-NMR-spektroskopisch untersucht wurden.



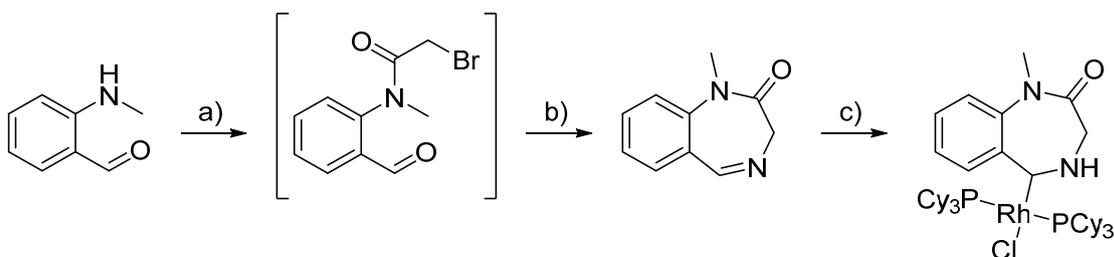
Schema 3.16: Synthese und Reaktivität einiger Isochinoliniumsalze nach Lassaletta; **a**) *i*-PrX, PhMe, **b**) KY, PhMe, R = H, 5-NO₂, 6-OMe, 6,7-di-OMe, 8-Me, X = I, Cl, KY = KHMDs, KO^tBu.^[154]

Bergman *et al.* berichteten 2006 über die Tautomerisierung eines N-gebundenen Metallkomplexes zum korrespondierenden Carbenkomplex durch eine von Rhodium(I)-induzierte C–H-Aktivierung.^[161] Als Substrat diente 3-Methyl-3,4-dihydrochinazolin (Schema 3.17). Bergman zeigte, dass nur das N1-Stickstoffatom an der Carbenbildung beteiligt ist. Hieraus folgte die Vermutung, dass ungesättigte Heterocyclen mit nur einem Stickstoffatom eine ähnliche Reaktion zeigen sollten. Die Suche nach weiteren Heterocyclen, die diese Tautomerisierungsreaktion aufweisen, wurde ausgeweitet.



Schema 3.17: Rh(I)-induzierte Tautomerisierung.

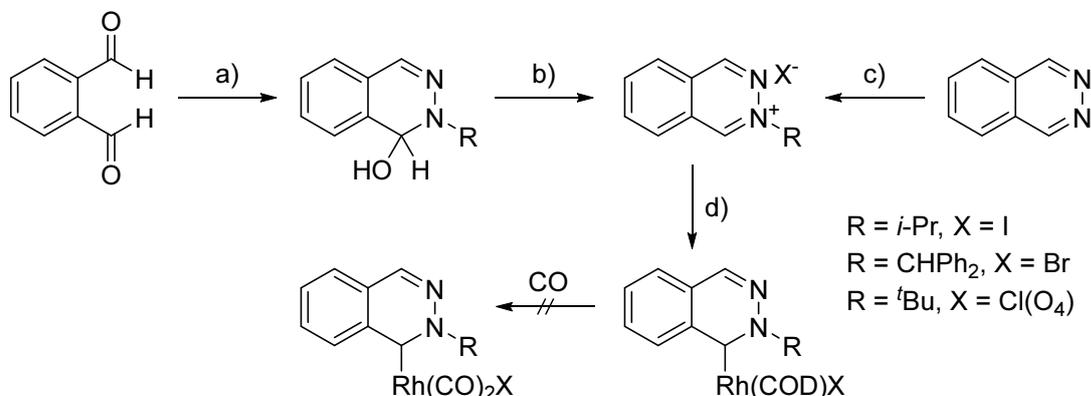
So folgte 2008 eine Veröffentlichung über die Synthese eines siebengliedrigen cyclischen (Amino)(Aryl)Carben-Komplexes. Die Darstellung des Carbens erfolgte ausgehend von 2-Methylaminobenzaldehyd (Schema 3.18). Die Carbenbildung stellt ein seltenes Beispiel für die Tautomerisierung eines derivatisierten 1,4-Diazepins mittels C–H-Aktivierung dar.^[155] Die Induzierung der Umlagerung und die Stabilisierung des Carbens erfolgt durch das stark π -basische $\text{Rh}(\text{PCy}_3)_2\text{Cl}$ -Fragment. Über die σ -Basizität und π -Azidität des CAArC ist bisher nichts bekannt.



Schema 3.18: Synthese (Amino)(Aryl)Carbens, basierend auf 1,4-Benzodiazepin, nach Bergman; **a)** BrCH_2CBrO , NEt_3 , CH_2Cl_2 , **b)** NH_3 , THF , **c)** $[\text{Rh}(\text{COE})_2\text{Cl}]_2$, PCy_3 , THF .^[155]

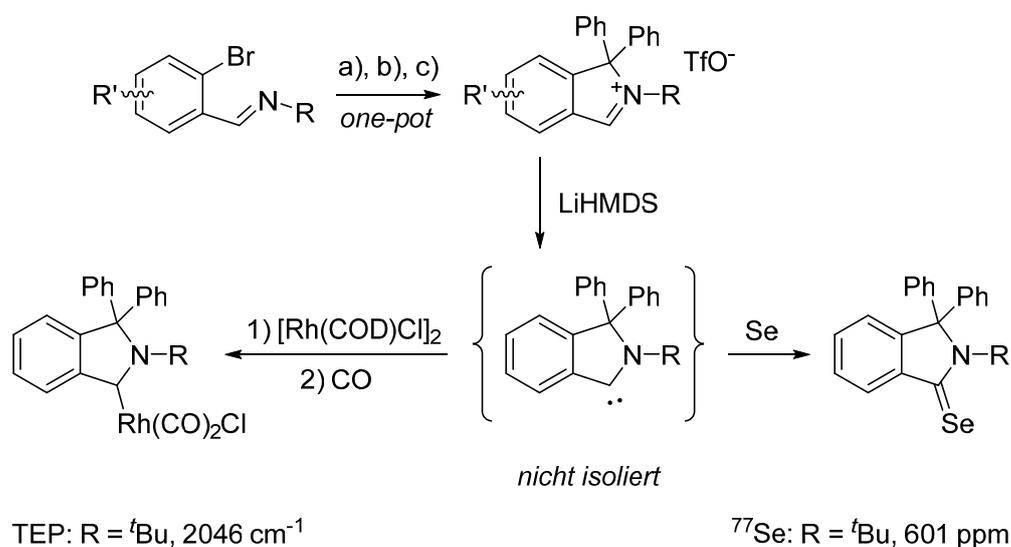
Durch Koordination eines $\text{Rh}(\text{COD})\text{X}$ -Fragments an ein *in situ* erzeugtes Phthalazin-1-yliden gelang Lassaletta *et al.* 2010 die Darstellung eines weiteren CAArC (Schema 3.19).^[156] Die Synthesen der entsprechenden Phthalazinium-Vorläufer wurden durch Kondensation von Phthalsäure mit monosubstituierten Hydrazinen **a)** und anschließender Dehydratisierung mittels Perchlorsäure **b)** vollzogen (für $\text{R} = \text{}^t\text{Bu}$, $p\text{-PhOMe}$). Einfache, sterisch weniger gehinderte Alkylgruppen ($\text{R} = \text{Me}$, $i\text{-Pr}$) wurden durch direkte Alkylierung von Phthalazin **c)** angebracht. Obwohl die Dicarboxylkomplexe des strukturell ähnlichen Isochinolinylidens (Schema 3.16) erfolgreich mittels IR-Spektroskopie charakterisiert

wurden, gingen die Phthalazinyliiden-Komplexe nach mehrstündiger Begasung mit Kohlenmonoxid keinen Ligandenaustausch ein. Über die π -Akzeptoreigenschaften kann ebenso keine Aussage getroffen werden, da die Selenaddukte nicht literaturbekannt sind.



Schema 3.19: Darstellung einiger Phthalaziniumsalze und Abfangreaktionen mit Rhodium nach Lassaletta; **a)** $\text{RNHNH}_2 \cdot \text{HCl}, \text{H}_2\text{O}$, **b)** $\text{HClO}_4, \text{MeCN}$, **c)** RX, THF , **d)** $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2, \text{KO}^t\text{Bu}, \text{THF}$.^[156]

Mit der Darstellung von Übergangsmetallkomplexen, die ein 1,1-disubstituiertes Isoindolin-3-yliden beinhalten, erzielte Bertrand 2015 den entscheidenden Durchbruch auf dem Gebiet der CAaRC-Chemie.^[153] Die dreistufige Ein-Topf-Synthese ist in Schema 3.20 gezeigt. Obwohl die Isolierung des freien Carbens nicht gelang, war eine erstmals vollständige Charakterisierung der σ -Donor- und π -Akzeptoreigenschaften eines CAaRC möglich. Diese zeigen, dass die σ -Basizität der CAaRCs ($2046\text{--}2049\text{ cm}^{-1}$) nicht nur die der Standard-NHCs ($2051\text{--}2055\text{ cm}^{-1}$) übertrifft, sondern eine große Ähnlichkeit zu denen der CAACs ($2043\text{--}2049\text{ cm}^{-1}$) aufweist. Auch die π -Azidität (601 ppm) übertrifft die des vergleichbaren CAAC-5 (492 ppm) und folglich auch die der NHCs um ein Vielfaches.^[45,46]



Schema 3.20: Synthese und Reaktivität einiger substituierter Isoindoliniumsalzen nach Bertrand; **a)** $n\text{-BuLi}$, **b)** PhCOPh , **c)** $\text{Tf}_2\text{O}, \text{Et}_2\text{O}$, $R = t\text{Bu}, \text{Ad}$, $R' = \text{H}, \text{OMe}$.^[153]

3.5 Diamidocarbone (DACs)

Mit Einführung von einer oder zwei Carbonylfunktionalitäten in direkter Nachbarschaft zur NCN-Einheit wird die Klasse der Monoamidocarbone (MACs) bzw. Diamidocarbone (DACs) erhalten. Die MACs sollen aufgrund ihrer größeren strukturellen Vielfalt in einem gesonderten Kapitel behandelt werden. Ebenso bilden sie auch die Grundlage und die Motivation zu dieser Arbeit.

Bei näherer Betrachtung der bisher beschriebenen Diamidocarbone (Abbildung 3.19) fallen viele Parallelen auf. So teilen sie nicht nur ein ähnliches synthetisches Konzept – die Darstellung erfolgt in allen Fällen aus der Kondensation eines Formamidins mit einer Dicarbonsäure bzw. dem Säurechlorid –, sondern zeigen auch ein hohes Maß an Elektrophilie, was auf einen geringen HOMO–LUMO-Abstand zurückgeführt wird.

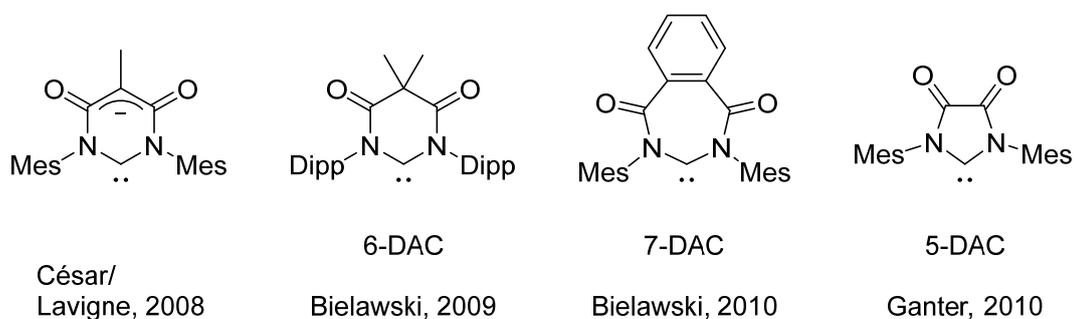
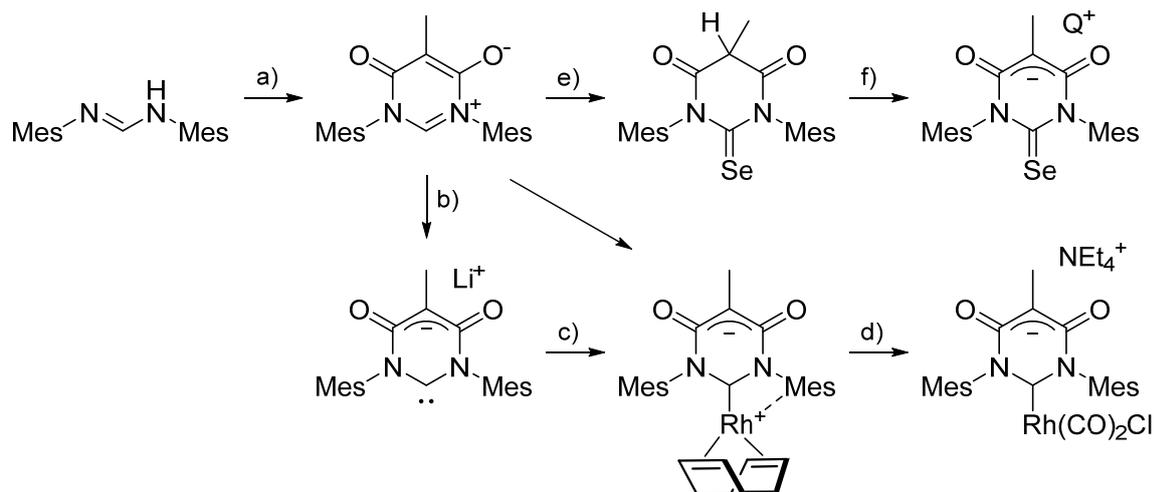


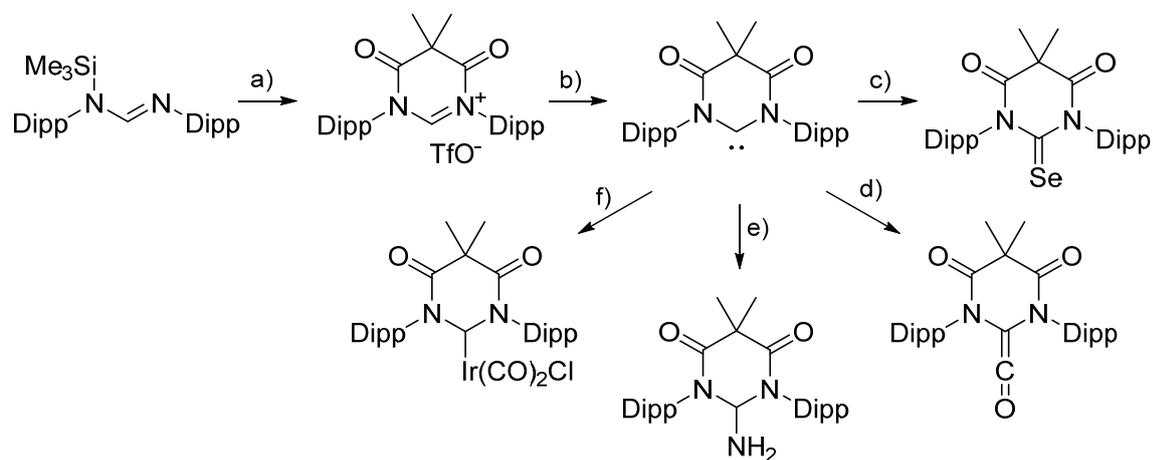
Abbildung 3.19: Zusammenstellung einiger Diamidocarbone.^[67,69,162–166]

Das erste synthetisierte Diamidocarbon geht auf die Arbeitsgruppe um César aus dem Jahr 2008 zurück (Schema 3.21).^[162] Die Reaktion von Mes-Formamidin und 2-Methylmalonsäure resultiert in einer zwitterionischen Struktur *a*), die durch Deprotonierung das in Substanz stabile, anionische DAC liefert *b*). Die Darstellung und Charakterisierung der entsprechenden Dicarbonylverbindung gelang über die Zwischenstufe des 14-e⁻-Komplexes der Form Rh(DAC)COD (Schritte *c* und *d*). Die spektroskopischen Daten gaben Aufschluss darüber, dass das anionische DAC (TEP: 2043 cm⁻¹) wesentlich elektronenreicher ist als die meisten bekannten sechsgliedrigen NHCs.^[163] Die Bestimmung der π -Azidität erfolgte im Jahr 2017 experimentell durch die Aufnahme der ⁷⁷Se-NMR-Verschiebung der Selenoharnstoffe.^[167] Während die Verschiebung der Neutralverbindung von César zu 822 ppm bestimmt wurde, reichen die Werte für das anionische DAC – je nach Kation Q⁺ – von 348 bis 389 ppm (Abbildung 3.20). Obwohl die Selenverschiebung für ein anionisches Carben recht hoch ist, kann über die Wahl des Kations eine Feinabstimmung des π -Akzeptorcharakters vorgenommen werden.



Schema 3.21: Synthese und Reaktivität des anionischen DAC (malonNHC) nach César und Lavigne; **a)** Malonsäure, DCC, **b)** *n*-BuLi, THF, **c)** $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$, THF, **d)** NEt_4Cl , CO, THF, **e)** 1) *n*-BuLi, Se, THF, 2) HCl, THF, **f)** QBase, THF, Q = Li, K, NEt_4 .^[162,163,167]

Nahezu zeitgleich berichteten Bielawski^[67] und César^[164] über die Darstellung eines neutralen, sechsgliedrigen Diamidocarbens. Für beide Synthesen wurde von substituiertem Formamidin und Dimethylmalonsäuredichlorid ausgegangen. Für César's Mesityl-substituierten Vorläufer wurde eine schwache Koordination des Chloridanions an das NCHN-Fragment beobachtet, was sich in einem C–Cl-Abstand von 188.8 pm bemerkbar macht, der damit deutlich länger ist als in vergleichbaren Csp^3 –Cl-Bindungen (~ 176 pm).^[168]



Schema 3.22: Synthese und Reaktivität des 6-DAC nach Bielawski; **a)** 1) Dimethylmalonat, PhMe, 2) TMSOTf, **b)** NaHMDS, C_6H_6 , **c)** Se, THF, **d)** CO, C_7D_8 , **e)** $\text{NH}_3(l)$, PhMe, **f)** 1) $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$, C_6D_6 , 2) CO, CH_2Cl_2 .^[46,67,168–171]

Das 6-DAC zeigte Reaktivität gegenüber zahlreichen kleinen Molekülen wie Kohlenstoffmonoxid und Isonitrilen. Zudem wurde im Rahmen von [2+1]-Cycloadditionen,^[171] N–H-,^[168] P–H-^[169] bzw. C–H-Insertionen^[170] entsprechende Produkte erhalten, die mit Standard-NHCs nicht zugänglich sind (Schema 3.22).

Die Bestimmung der σ -Basizität^[67,164] des 6-DAC ergab, dass die für NHCs typische nukleophile Reaktivität beibehalten wird, während die Donoreigenschaften des Liganden durch die den Stickstoffatomen benachbarten Carbonylgruppen geschwächt werden (Abbildung 3.20). Dies macht sich auch in der ^{77}Se -NMR-Verschiebung bemerkbar.^[46] Das Signal resoniert mit 847 ppm zu tiefem Feld, was einer Steigerung von ca. 500 ppm im Vergleich zum anionischen DAC entspricht (Abbildung 3.20). Das 6-DAC ist somit ein noch stärkerer π -Akzeptor als das vergleichbare CAAC-6 (715 ppm).

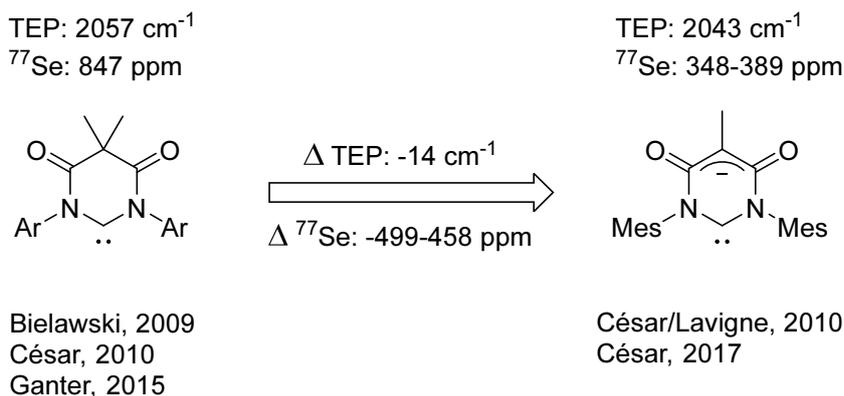
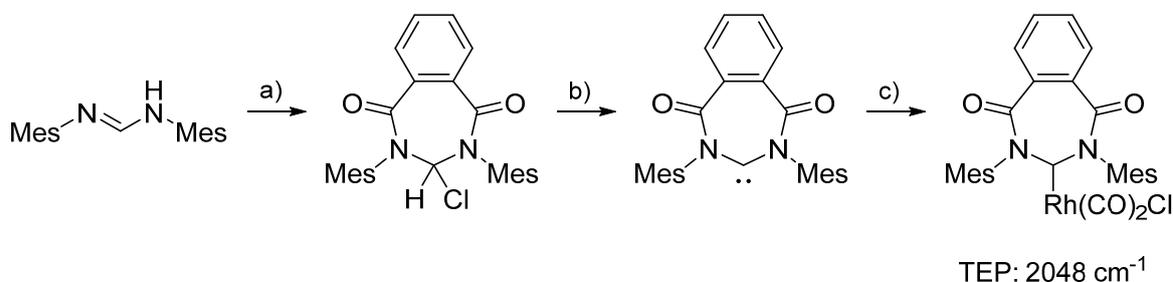


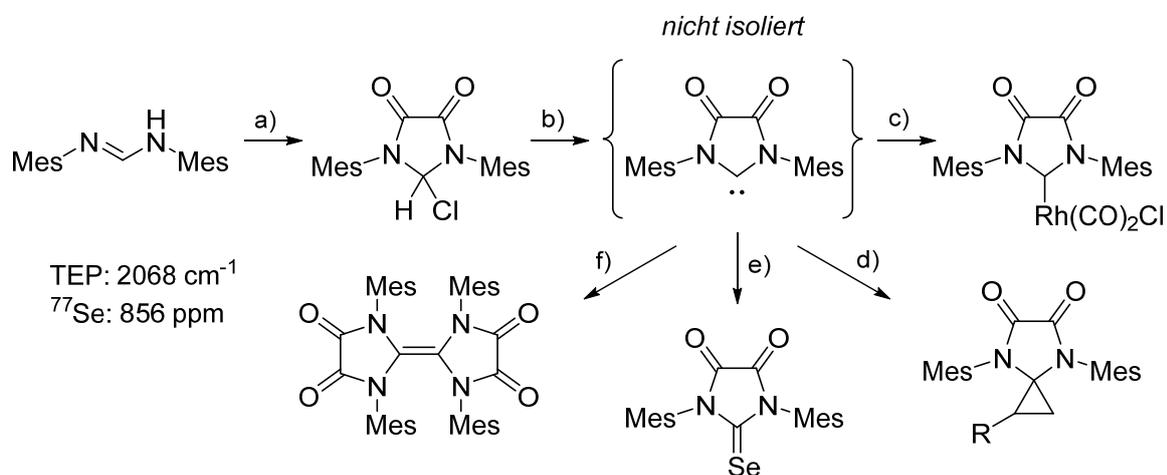
Abbildung 3.20: Vergleich der elektronischen Eigenschaften der 6-DACs.^[46,67,163,164,167]

Ein Jahr später wurde von Bielawski (2010) ein weiterer Vertreter aus der neuartigen Klasse der DACs vorgestellt.^[69] Der 7-DAC-Vorläufer wird ausgehend von Phthalsäuredichlorid mit Mes-Formamidin in einer Kondensationsreaktion gebildet *a*). Durch Eliminierung von HCl aus dem Chloraddukt mit NaHMDS gelang die Isolierung des freien Carbens *b*), welches in den entsprechenden DAC-Rh(CO)₂Cl-Komplex überführt werden konnte (Schema 3.23). Die IR-spektroskopische Analyse ergab, dass das siebengliedrige DAC (2048 cm^{-1}) ein besserer σ -Donor ist als das 6-DAC (2057 cm^{-1}), was in Einklang mit den unterschiedlichen NCN-Winkeln ist. Der entsprechende Selenoharnstoff wurde bisher nicht synthetisiert. Eine Aussage über den π -Akzeptorcharakter ist folglich nicht möglich.



Schema 3.23: Synthese und Reaktivität des 7-DAC nach Bielawski, **a**) Phthalsäuredichlorid, NEt_3 , CH_2Cl_2 , **b**) NaHMDS, C_6H_6 , **c**) 1) $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$, PhMe , 2) CO , CH_2Cl_2 .^[69]

Mit der Vorstellung eines fünfgliedrigen Diamidocarbens (5-DAC) mit Oxalamid-Rückgrat gelang es Ganter *et al.* 2010 die systematische Reihe der Diamidocarbene um ein Analogon zu bereichern.^[165] Das HCl-Addukt wurde in nahezu quantitativer Ausbeute durch die Kondensation von Mes-Formamidin mit Oxalsäuredichlorid erhalten (Schema 3.24). Obwohl das freie Carben nicht isoliert werden konnte, wurde eine Dimerisierung zum Entetraamid beobachtet, was einem kleinen HOMO–LUMO-Abstand geschuldet ist. Neben der Reaktion mit ^tButylnitril konnte das *in situ* erzeugte 5-DAC auch mit Olefinen wie Styrol und Methylacrylat im Rahmen einer Cyclopropanierung umgesetzt werden (Schema 3.24).^[165,166] Das 5-DAC (TEP: 2068 cm⁻¹) ist nicht nur in Hinblick auf die σ -Donorfähigkeit die elektronenärmste Verbindung aus der Reihe der Diamidocarbene, sondern übertrifft diese auch im π -Akzeptorcharakter (856 ppm).^[46]



Schema 3.24: Synthese und Reaktivität des 5-DAC nach Ganter; **a)** C₂Cl₂O₂, CHCl₃, **b)** NaHMDS, THF, **c)** 1) [Rh(COD)Cl]₂, THF, 2) CO, CH₂Cl₂, **d)** Olefin, THF, **e)** Se, THF, **f)** THF, R = Ph, CO₂Me.^[46,165,166]

3.6 Monoamidocarbene (MACs)

Ähnlich wie die Monoaminocarbene (CAACs, CAACs) können auch die Monoamidocarbene (MACs), welche über eine einzige Amidofunktionalität verfügen, in weitere Unterkategorien eingeteilt werden. Je nach Substituenten wird zwischen den cyclischen mono-(*Amino*)(Amido)Carbenen (MAACs), cyclischen (*Alkyl*)(Amido)Carbenen (CAACs) und cyclischen (*Aryl*)(Amido)Carbenen (CAACs) unterschieden.

3.6.1 Cyclische mono-(Amino)(Amido)Carbene (MAACs)

Mit nur einer dem Carbenzentrum benachbarten Amidofunktionalität können die cyclischen mono-(Amino)(Amido)Carbene (MAACs) als Zwischenstufen auf dem Weg von Diaminocarbene (NHCs) zu Diamidocarbene (DACs) verstanden werden (Abbildung 3.21). Durch die Quantifizierung der elektronischen Eigenschaften sollte ein besseres Verständnis über die Effekte von Carbonylgruppen als Bestandteile des Cyclus erreicht werden.

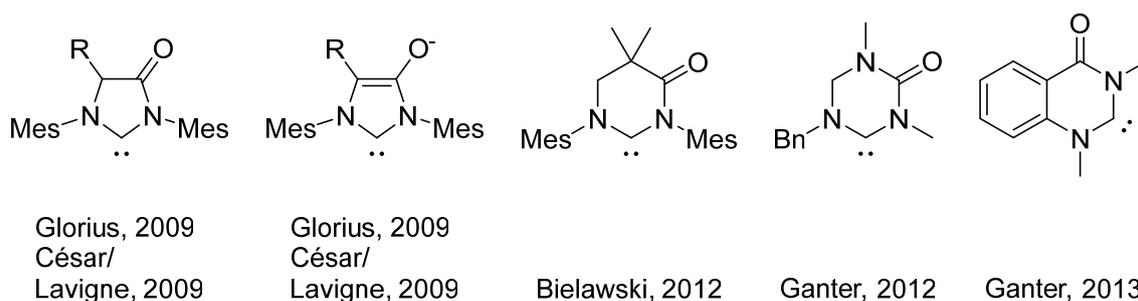
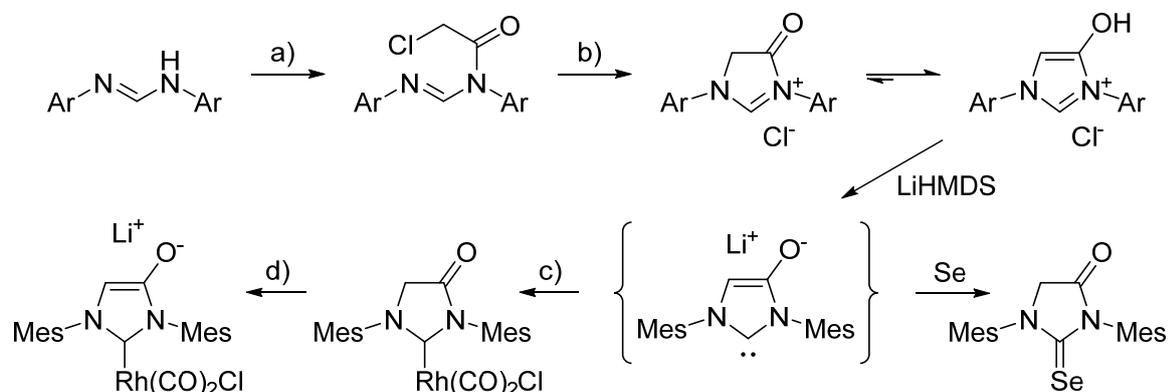


Abbildung 3.21: Zusammenstellung einiger Monoamidocarbene.^[70,71,143,172–174]

Nahezu zeitgleich wurde das erste fünfgliedrige MAAC im Jahr 2009 unabhängig von Glorius^[172] und César^[70,71] publiziert. Obwohl die Syntheserouten unterschiedlich sind, gingen beide Arbeitsgruppen von demselben Substrat aus. Glorius setzte zunächst *N,N'*-Dimesitylformamidin mit α -Bromessigsäurephenylester um (nicht gezeigt).^[172] Unter Abspaltung von Methanol wurde der kationische Vorläufer erhalten, der mit LiHMDS *in situ* zu einem anionischen Carben deprotoniert wurde. Dieses wurde an ein Ir(COD)Cl-Fragment koordiniert und unter Zugabe von NH_4Cl in den neutralen MAAC-Ir-Komplex überführt. Nach Begasung mit Kohlenmonoxid wurde die Carbonylverbindung (Lactam-Form) durch IR-abhängige Titration mit LiHMDS in das Enolat überführt.

César und Lavigne nutzen für ihre Synthese Chloracetylchlorid, welches in zwei Stufen zunächst mit *N,N'*-Dimesitylformamidin zu einem Acylformamidin *a*) umgesetzt und dann intramolekular cyclisiert wurde *b*) (Schema 3.25).^[70,71] Das Gleichgewicht liegt, begünstigt durch die Aromatizität des Imidazols, auf der Seite der Enol-Form. Durch eine geschickte Sequenz aus doppelter De- und Reprotonierung (Schritt *c*)), gekoppelt mit der Koordination

an ein Rh(COD)Cl-Fragment bzw. Abfang mit elementarem Selen, konnten die elektronischen Eigenschaften dieses MAAC untersucht werden. Die postsynthetische Behandlung mit einem weiteren Äquivalent LiHMDS lieferte analog zu Glorius das anionische Carben mit Enolat-Funktionalität im Rückgrat *d*).



Schema 3.25: Synthese nach César/Lavigne, **a**) CAC, NEt₃, EtOAc, **b**) DMF oder PhMe, **c**) 1) [Rh(COD)Cl]₂, THF, 2) HCl, 3) CO, CH₂Cl₂ **d**) LiHMDS, THF, Ar = Dipp, Mes.^[70,71]

Obwohl Glorius' MAAC einen Phenyl-Substituenten im Rückgrat beherbergt, unterscheiden sich die spektroskopischen Daten nicht von Césars Carben. Mit einem ermittelten TEP-Wert von 2058 cm⁻¹ ist das neutrale MAAC elektronenärmer als die vergleichbaren Standard-NHCs IMes oder SIMes.^[71,172] Das Gleichgewicht liegt auf der Seite der Keto-Form, welche einen Elektronenzug auf das Carbenzentrum ausübt. Ganter *et al.* bestimmten später die ⁷⁷Se-NMR-Verschiebung zu 184 ppm.^[46] Damit liegt das neutrale MAAC in Hinblick auf σ -Basizität und π -Azidität zwischen IMes (2052 cm⁻¹, 116 ppm), das über keine elektronenziehenden Gruppen verfügt, und dem 5-DAC (2068 cm⁻¹, 856 ppm), welches zwei Amido-Einheiten beherbergt. Für das deprotonierte Analogon gilt, dass die Enolat-Form mehr Elektronendichte in Richtung Carben-Kohlenstoffatom schiebt, was sich in einem niedrigen TEP-Wert von 2044 cm⁻¹ äußert (Abbildung 3.22).

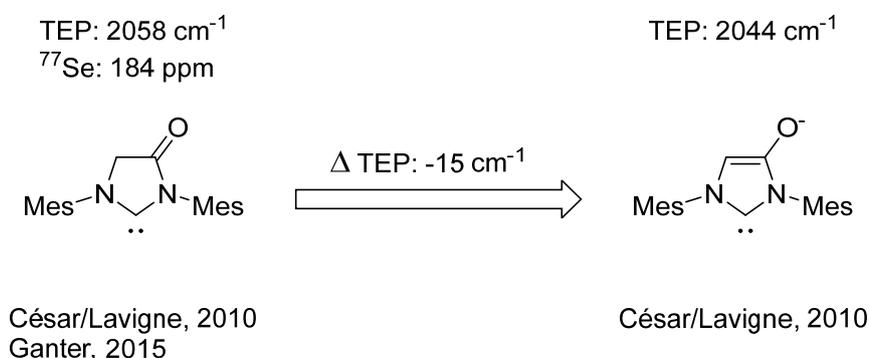
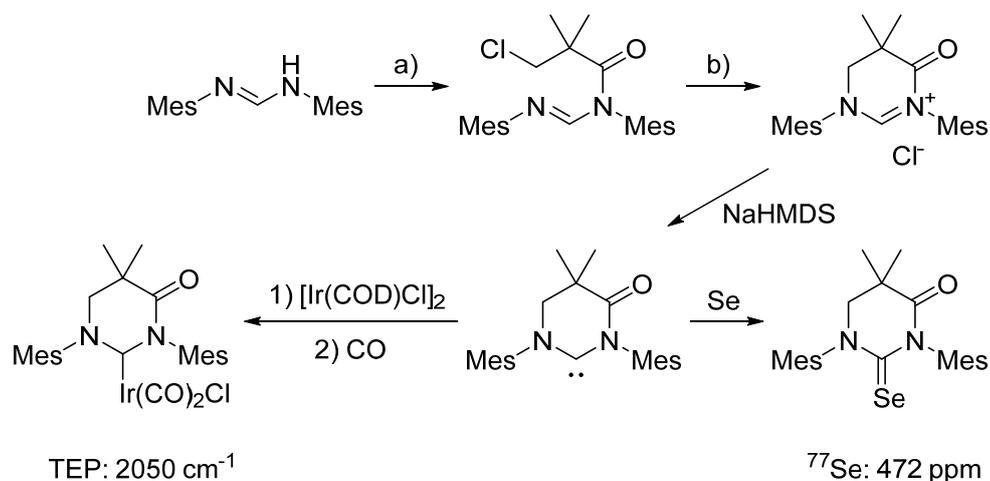


Abbildung 3.22: Vergleich der elektronischen Eigenschaften der Imidazolylidene nach César und Lavigne. Die ⁷⁷Se-NMR-Verschiebung des Anions ist nicht bekannt.^[46,70,71]

Die Klasse der MAACs konnte 2012 durch Bielawski *et al.* um einen weiteren Vertreter bereichert werden.^[173] Für die Darstellung des sechsgliedrigen Carbens wurde von 3-Chlor-2,2-dimethylpivaloylchlorid ausgegangen, das in Analogie zu Césars fünfgliedrigen MAAC mit *N,N'*-Dimesitylformamidin kondensiert wurde. Durch Einbringen von Methylgruppen in Nachbarschaft zur Carbonyleinheit wurde einer Protonenabstraktion in α -Position vorgebeugt, was zu einer sauberen Deprotonierung an der Amidinium-Funktionalität führte. Das freie Carben zeigte nicht nur gegenüber Elektrophilen wie CS_2 , sondern auch Nucleophilen (z. B. Isonitrilen) eine Reaktivität. Durch Abfang mit $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ oder elementarem Selen konnten die elektronischen Eigenschaften bestimmt werden.^[46]



Schema 3.26: Synthese eines freien Mono(Amino)(Amido)Carbens und dessen Abfangreaktionen mit Iridium und Selen nach Bielawski; **a)** 3-Chlorpivaloylchlorid, NEt_3 , CH_2Cl_2 , **b)** Toluol.^[46,173]

Für die systematische Reihe der Sechsring-Carbene wird ein ähnlicher Trend beobachtet, wie er bei den kleineren fünfgliedrigen Carbenen zu finden ist (Abbildung 3.23): Mit der Einführung von einer oder gar zwei Amidogruppen steigt die elektronenziehende Wirkung auf das Carbenzentrum, was sich in einer Abnahme der σ -Basizität und einer Zunahme der π -Azidität widerspiegelt.^[46,173]

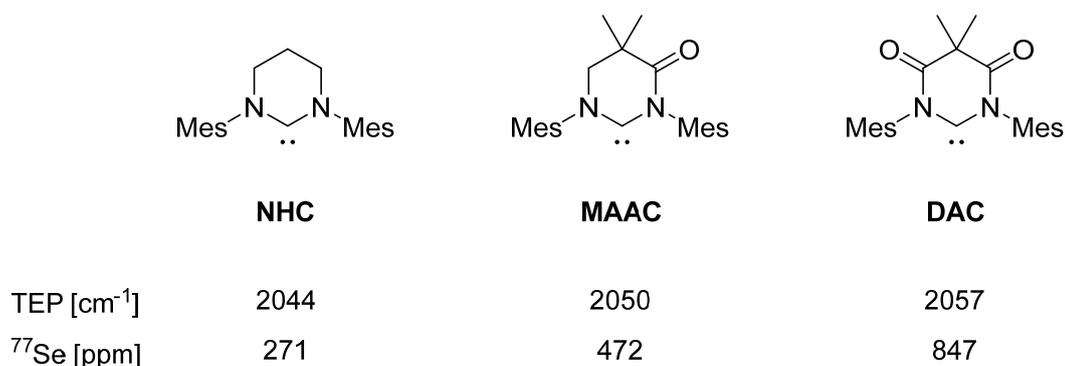
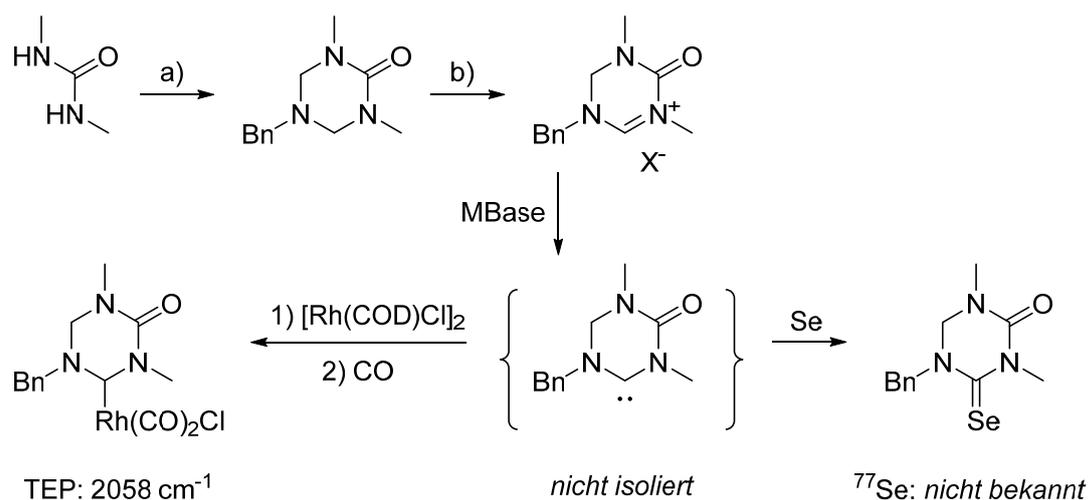


Abbildung 3.23: Einfluss der Carbonylgruppe auf die σ -Basizität und π -Azidität am Beispiel von sechsgliedrigen Carbenen.^[46,173]

Durch Kondensation von *N,N*-Dimethylharnstoff, Benzylamin und zwei Äquivalenten Formalddehyd gelang Ganter 2012 die Synthese eines cyclischen, Triazin-basierten Harnstoffs in einer Vier-Komponenten-Reaktion gemäß Schema 3.27 (Schritt a)).^[174] Die Erzeugung des kationischen Vorläufers wurde durch Hydridabspaltung mittels *N*-Bromsuccinimid in guter Ausbeute von 89 % erreicht (Schritt b)), wie bereits von Buchmeiser *et al.* für analoge Diamine beschrieben.^[111]



Schema 3.27: Synthese eines cyclischen Harnstoffs mit Triazin-Grundgerüst und Carbenabfänge nach Ganter; a) *Bn*-NH₂, CH₂O, b) NBS, Monoglyme, MBASE = NaHMDS, KO^tBu.^[174]

Das aus dem Präkursor *in situ* erzeugte Carben wurde durch geeignete Reagenzien abgefangen und charakterisiert. Der TEP-Wert des NHC-Rhodium-Dicarbonylkomplexes beläuft sich auf 2058 cm⁻¹, was einem Zuwachs von 6 cm⁻¹ gegenüber dem Triazin-basierten Diaminocarben entspricht (Abbildung 3.24, links).^[174] Der direkte Vergleich mit Césars 1,3,5-Triazindionyliden zeigt, dass die Einführung einer weiteren endocyclischen Carbonylgruppe in das Triazin-Gerüst keinen zusätzlichen Einfluss auf die Elektronenarmut hat (vgl. Abbildung 3.23).^[175] Hierbei gilt es zu beachten, dass die in Abbildung 3.24 gezeigten Verbindungen sich in ihren N-Substituenten unterscheiden. Während das Triazinyliden (links) und das Triazinonyliden (mittig) mit Alkylsubstituenten im Rückgrat versehen sind, trägt die Imid-Einheit des Triazindionylidens (rechts) keinen Substituenten.

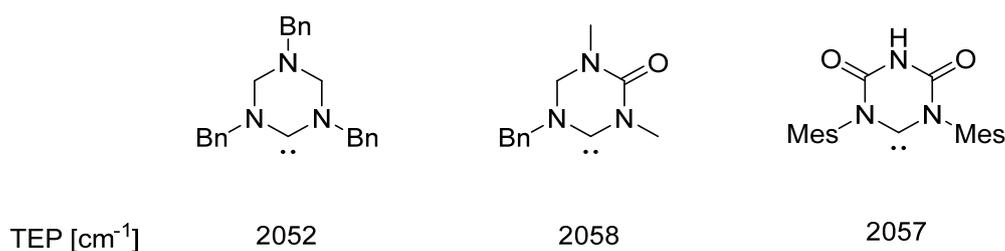
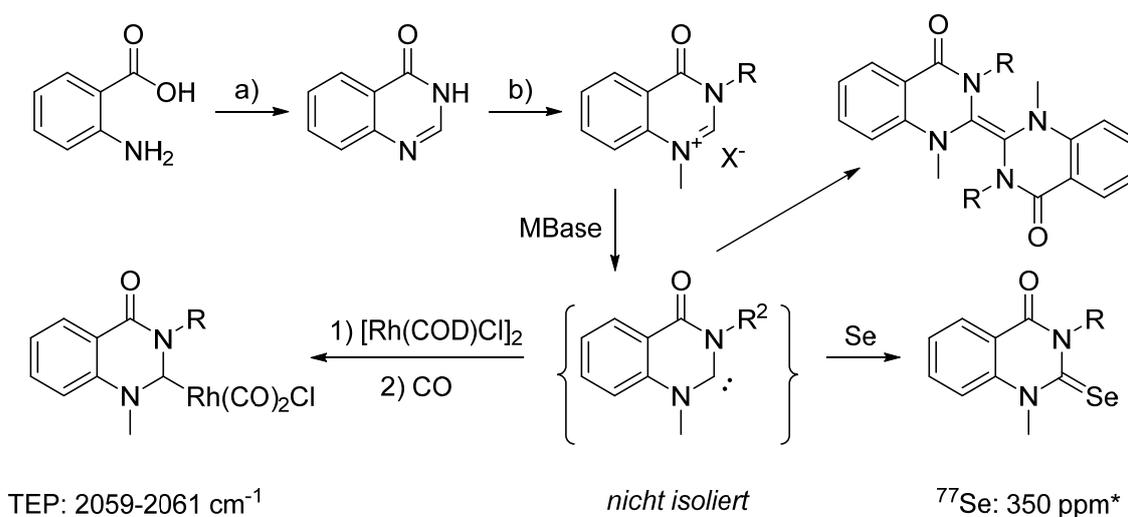


Abbildung 3.24: Einfluss der Carbonylgruppe auf die σ Basizität Triazin-basierter Carbene.^[174,175]

Im Jahr 2013 präsentierten Ganter *et. al.* eine weitere Interpretation eines mono-(Amino)-(Amido)Carbens.^[143] Als Schutz vor einer Deprotonierung der α -CH-aziden Protonen wurde ein benzanelliertes Rückgrat gewählt. Damit basiert das MAAC auf Chinazolin-4-on und der entsprechende Vorläufer wurde durch Cyclisierung von Anthranilsäure mit Formamid und anschließender Alkylierung erhalten. Das Carben konnte nicht in Substanz isoliert werden, neigte aber zur Dimerisierung. Die IR-spektroskopische Analyse der Rhodium-Dicarbonylkomplexe ergab, dass die anellierte MAACs ($2059\text{-}2061\text{ cm}^{-1}$) schlechtere σ -Donoren sind als ihre strukturverwandten Diaminocarbone ($2051\text{-}2055\text{ cm}^{-1}$).



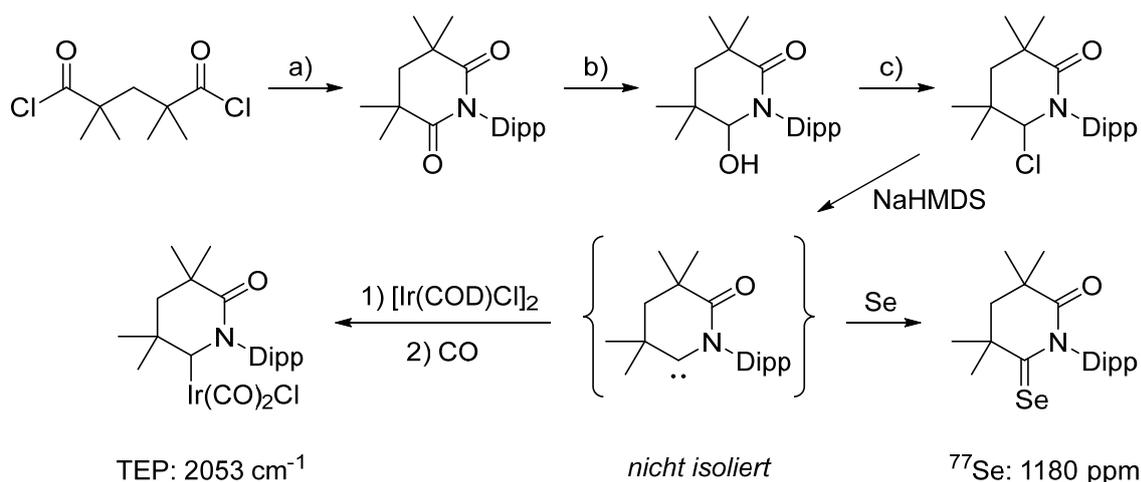
Schema 3.28: Synthese von Chinazolinoniumsätzen und Carbenabfänge nach Ganter, **a)** HC(O)NH_2 , **b)** 1) RX , KOH , MeCN , 2) MeOTf , Et_2O oder Me_3OBF_4 , MeCN , $\text{R} = \text{Me}$, Et , Bn , $\text{X} = \text{TfO}$, BF_4 , $\text{MBase} = \text{NaHMDS}$, KO^tBu .^[143] *) vorläufiger Wert.^[176]

Die spektroskopische Charakterisierung der verschiedenen mono-(Amino)(Amido)Carben-Verbindungen zeigt, dass die elektronischen Eigenschaften zwischen denen der NHCs und der DACs liegen. Mit der Zunahme an Carbonylgruppen im Rückgrat wird ein sich additiv verhaltener Elektronenzug auf das Carbenzentrum erreicht. Die elektronischen Eigenschaften erstrecken sich somit über einen weiten Bereich.

3.6.2 Cyclische (Alkyl)(Amido)Carbene (CAAmCs)

Die Synthese des ersten – und bis heute einzigen – cyclischen (Alkyl)(Amido)Carbens (CAAmC) geht auf Arbeiten von Bielawski *et al.* aus dem Jahr 2016 zurück.^[177] Der entsprechende Vorläufer wurde in guter Ausbeute in einer dreistufigen Synthese ausgehend von Tetramethylglutaryldichlorid zunächst mit 2,6-Diisopropylanilin cyclisiert *a)*. Hierauf folgte eine Reduktion mittels Diisobutylaluminiumhydrid (DIBAL) zum Monoalkohol *b)* und eine anschließende Behandlung mit Thionylchlorid *c)*. Das *in situ* erzeugte Carben zeigte sowohl gegenüber elektrophilen ($[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$, Se) als auch nukleophilen (Alkinen) Agenzien Reaktivität.

Das Selenolactam (1180 ppm) weist in der Reihe der ^{77}Se -Carben-Addukte das (bis 2016) am weitesten tieffeldverschobene Signal auf. Die π -Azidität übertrifft sogar die des 6-DAC (847 ppm) und des 5-DAC (856 ppm). Gleichzeitig bleibt die hohe σ -Basizität (2053 cm^{-1}) eines klassischen NHCs erhalten, was diesem CAAmC einen ambiphilen Charakter verleiht, wie beispielsweise durch eine intramolekulare C–H-Insertion bei niedriger Temperatur gezeigt wurde.



Schema 3.29: Synthese eines sechsgliedrigen CAAmCs nach Bielawski; **a)** Dipp-NH₂, NEt₃, CH₂Cl₂, **b)** DIBAL-H, CH₂Cl₂, **c)** SOCl₂, DMF_(cat.), THF.^[177]

3.6.3 Cyclische (Aryl)(Amido)Carbene (CArAmCs)

Die jüngste Entwicklung in der Chemie der Monoamidocarbenen wurde durch Lee (2018)^[178] und Bielawski / Hudnall (2019)^[179,180] besprochen, die beide erstmalig eine Amidofunktionalität mit einer Benzanellierung in einem cyclischen Carben vereinten. Als Ergebnis dieser Kombination wurde die Klasse der cyclischen (Aryl)(Amido)Carbene (CArAmCs) geschaffen. Die Anellierung eines Arylsubstituenten führt zu einer Absenkung des LUMO bei gleichzeitiger Anhebung des HOMO, was in einem äußerst kleinen Singulett-Triplett-Abstand resultiert. Hierdurch wird die π -Azidität auf ein neues Maximum angehoben und ermöglicht den Zugang zu außergewöhnlich elektrophilen Carbenen (Abbildung 3.25).

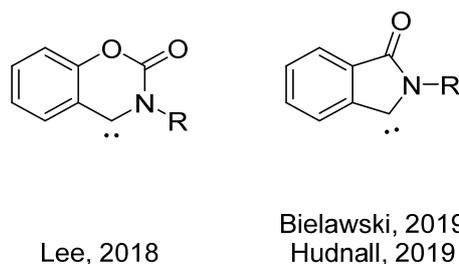
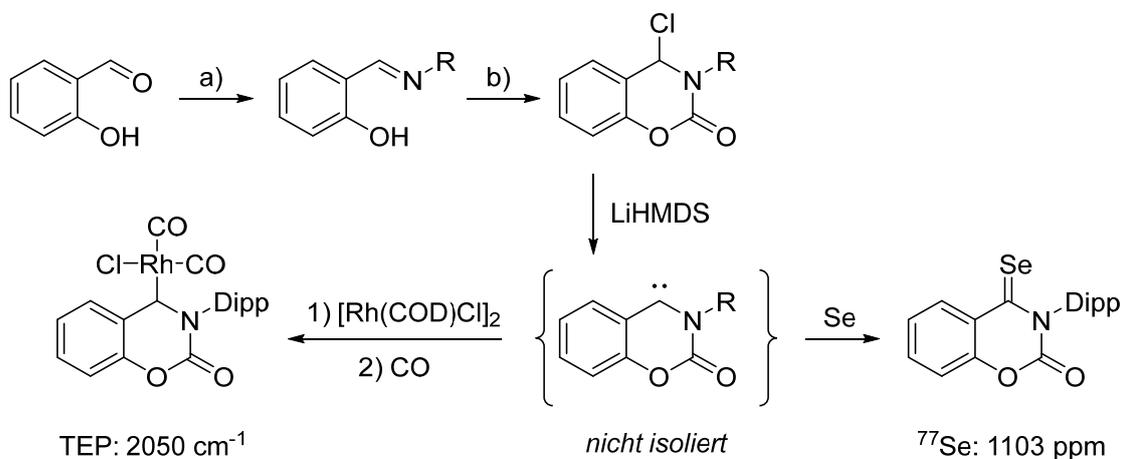


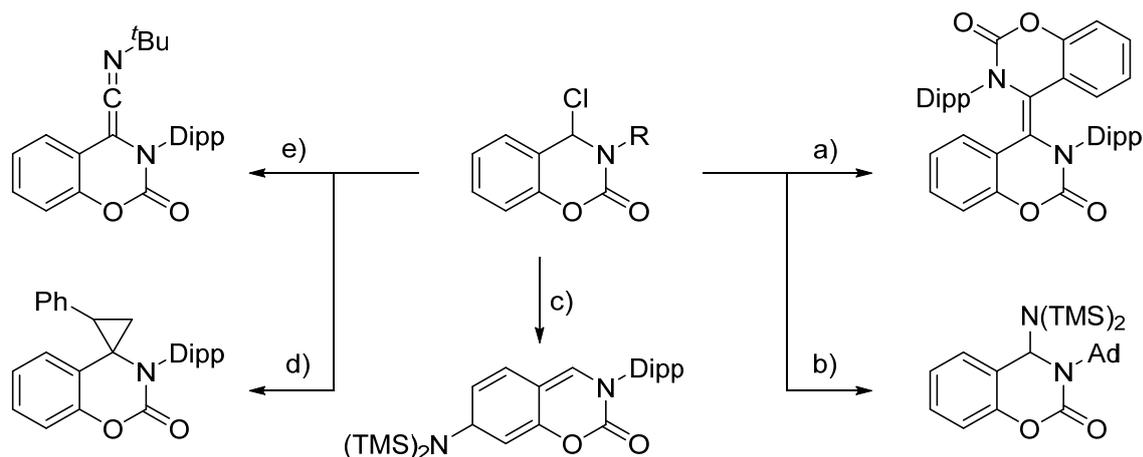
Abbildung 3.25: Cyclische (Aryl)(Amido)Carbene nach Lee, Bielawski und Hudnall.^[178–180]

Lee *et al.* brachten nach einer Vorschrift von Grubbs *et al.* Salicylaldehyd mit diversen Amin- bzw. Anilinderivaten zur Reaktion, um die entsprechenden Aldimine zu erhalten.^[178] Durch Cyclisierung mit 0.4 Äquivalenten Triphosgen wurde Zugang zum Vorläufer in Form des HCl-Addukts erhalten (Schema 3.30). Eine röntgenkristallographische Analyse zeigte, dass der kationische Präkursor (CArAmC·H⁺) elektrophiler ist als beispielsweise 6-DAC·H⁺, was sich in einer kurzen C–Cl-Bindung von 185.4 pm äußert (6-DAC·HCl: 188.2 pm). Diese Annahme wurde durch quantenchemische Berechnungen gestützt. So spiegelt sich die hohe Elektrophilie des Carbens in den LUMO–HOMO-Energien (–2.43 und –5.96 eV) und dem geringen S/T-Abstand (26.7 kcal/mol) wider.



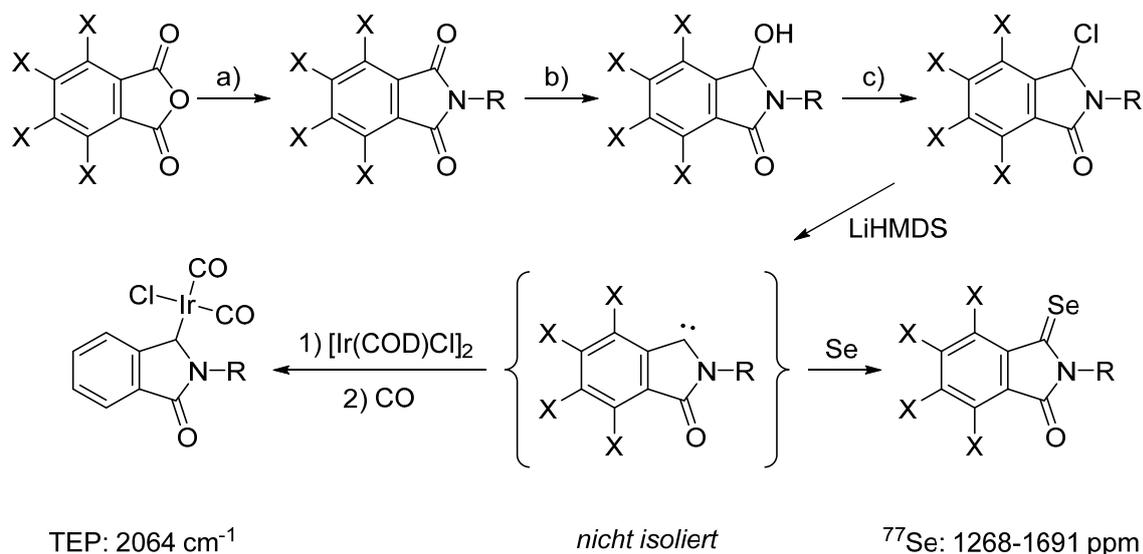
Schema 3.30: Darstellung einiger Präkursoren und Abfangreaktionen mit Selen und Rhodium nach Lee; **a)** R-NH₂, EtOH, **b)** BTC, NEt₃, THF, R = Ad, Dipp, Mes.^[178]

Das Selen-Addukt bestätigt: mit einer chemischen Verschiebung von 1103 ppm liegt das sechsgliedrige CArAmC nach Lee in einer ähnlichen Größenordnung wie das CAAmC (1180 ppm) nach Bielawski. Das Zusammenspiel aus sehr hoher ⁷⁷Se-Verschiebung und einem moderaten TEP-Wert (2050 cm⁻¹) verleiht dem CArAmC mit Carbamoyl-Funktionalität einen amphiphilen Charakter, der durch elektronenziehende oder -schiebende Gruppen im arylischen Ring sogar feinreguliert werden kann. Neben den nukleophilen Reaktionen mit Abfangreagenzien wie Schwefel, Selen oder [Rh(COD)Cl]₂ (Schema 3.30) geht das Carben auch bereitwillig Reaktionen mit elektronenreichen Verbindungen wie Isonitrilen und Olefinen ein (Schema 3.31, Schritte *d*) und *e*). Wird dem *in situ* erzeugten Carben kein Abfangreagenz hinzugefügt, zeigt sich in Abhängigkeit des Vorläufers und des N-Substituenten ein unterschiedliches Reaktionsverhalten. So dimerisiert das mit dem sterisch anspruchsvollen 2,6-Diisopropylphenylrest substituierte 4-Chlorcoumarazon *a*), während beim Adamantyl-Derivat das Basenanion (Hexamethyldisilazid) an die C=N-Bindung addiert *b*). Im Fall eines elektrophileren Vorläufers der Form CArAmC·H⁺TfO⁻ addiert die Base am C7-Kohlenstoffatom unter Aufhebung des aromatischen Systems *c*).



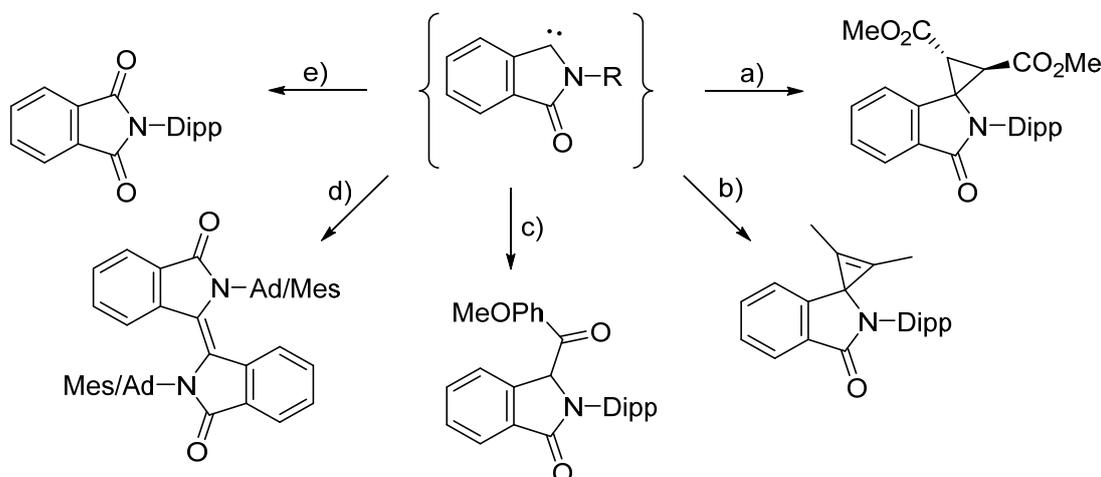
Schema 3.31: Weitere Abfangreaktionen des CArAmCs; **a)** LiHMDS, **b)** LiHMDS, **c)** LiHMDS, **d)** LiHMDS, Styrol, **e)** LiHMDS, ^tBuNC.^[178]

Bielawski setzte in seiner Herangehensweise auf ein fünfgliedriges CArAmC, das auf Phthalimid basiert.^[179] Hierfür wurden substituierte Phthalsäureanhydride in Gegenwart geeigneter Anilinderivate zu den entsprechenden Phthalimiden umgesetzt (Schema 3.32, Schritt a)). Nach Reduktion zu den Monoalkoholen mittels NaBH₄ b), wurden die Hydroxygruppen durch Reaktion mit Thionylchlorid gegen ein kovalent gebundenes Chloratom substituiert c), welches auf die elektrophile Natur des zugrunde liegenden Carbens hindeutet. Die Deprotonierung zum Carben erfolgte *in situ* mittels LiHMDS als starke und sterisch anspruchsvolle Base.



Schema 3.32: Darstellung einiger Precursor und Abfangreaktionen mit Iridium und Selen nach Bielawski; **a)** R-NH₂, AcOH, **b)** NaBH₄, THF:MeOH, **c)** SOCl₂, THF, X = H, Cl, Br, R = Ad, Dipp, Mes.^[179]

Wurden dem *in situ* erzeugten Carben Chalkogene (Schwefel, Selen) oder $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ beigefügt, so wurden die entsprechenden Abfangprodukte erhalten, die Aufschluss über die elektronischen Eigenschaften gaben. So ergaben die spektroskopischen Analysen, dass das CArAmC ein relativ schlechter σ -Donor ist (2064 cm^{-1}). Viel bemerkenswerter jedoch ist die hohe π -Akzeptorfähigkeit. Diese überträgt mit einer chemischen Verschiebung von 1268 ppm im ^{77}Se -NMR-Spektrum den für Lees CArAmC gemessenen Wert um 165 ppm . Die perchlorierten bzw. perbromierten Analoga erreichen sogar eine erstaunliche Verschiebung von 1688 bzw. 1691 ppm zu tiefem Feld. Damit ist das fünfgliedrige (Aryl)(Amido)Carben das bis dato π -azideste bekannte Carben.



Schema 3.33: Abfang des *in situ* generierten Carbens mit Olefinen sowie Additionsreaktionen und Dimerisierung; **a)** Dimethylmaleinat oder Dimethylfumarat, **b)** But-2-in, **c)** 4-Methoxybenzaldehyd, **d)** LiHMDS, **e)** O_2 .^[179]

Aufgrund dieser äußerst elektrophilen Charakteristik wurden erfolgreich Reaktionen mit Nucleophilen wie Alkenen oder Alkinen (Schritte **a**) und **b**), aber auch in Form einer C–H-Insertion beobachtet. In der Umsetzung mit Dimethylmaleinat oder Dimethylfumarat zeigte sich, dass nur das *trans*-Produkt der Cyclopropanierung gebildet wurde, was auf einen Triplett-ähnlicher Charakter des Carbens hindeutet. Weitere Reaktionsprodukte sind in Schema 3.33 gezeigt.

3.7 Zusammenfassender Überblick

Im Folgenden sollen die wesentlichen Ergebnisse der vorangegangenen Kapitel in Bezug auf den TEP-Wert und die ^{77}Se -NMR-Verschiebung zusammengefasst werden (Abbildung 3.26). Die Diaminocarbene auf Basis von Imidazol wurden nicht berücksichtigt:

- Die σ -Basizität der **Diaminocarbene** auf Chinazolin-Basis liegt im Bereich der Standard-NHCs ($\sim 2054\text{ cm}^{-1}$) und wird durch Einbringung einer kationischen Ladung drastisch gesenkt (2073 cm^{-1}). Der Unterschied zu Shis TEP-Werten ($\sim 2044\text{ cm}^{-1}$) kann auf die KBr-Prestechnik zurückgeführt werden.
- Die **Monoaminocarbene** (CAACs und CAACs) verfügen über eine erhöhte Donorstärke ($2043\text{--}2050\text{ cm}^{-1}$), da der fehlende $-I$ -Effekt des N-Atoms das HOMO-Energieniveau anhebt und den Carbenen nukleophileren Charakter verleiht.
- Die Nukleophilie der **Diamidocarbene** (DACs) nimmt sukzessiv mit steigendem NCN-Winkel von 5-DAC über 6-DAC bis hin zu 7-DAC zu. Durch Einführung einer anionischen Ladung wird die σ -Basizität des 6-DAC enorm gesteigert (2043 cm^{-1}).
- Die σ -Basizität der **Monoamidocarbene** erstreckt sich über einen weiten Bereich der TEP-Skala ($2044\text{--}2064\text{ cm}^{-1}$). Für die MAACs gilt wie für die DACs, dass durch Vergrößerung des Carbenwinkels die Donorfähigkeit zunimmt. Auch hier resultiert eine anionische Ladung in einer starken Zunahme der Gesamtdonorstärke.

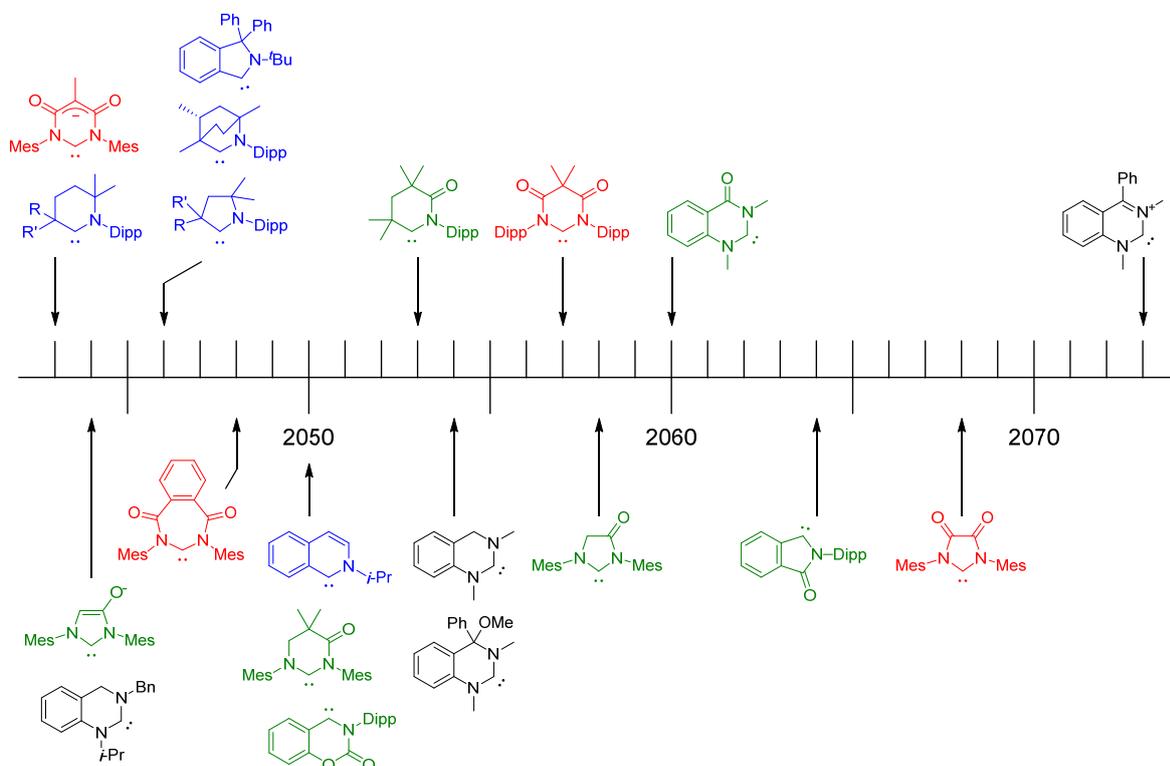


Abbildung 3.26: Übersicht über die TEP-Werte in $[\text{cm}^{-1}]$ einiger Carbene; Diaminocarbene (schwarz), Monoaminocarbene (blau), Diamidocarbene (rot), Monoamidocarbene (grün).

Für die ^{77}Se -NMR-Verschiebung und die damit einhergehende π -Azidität lassen sich folgende Trends erkennen (Abbildung 3.27):

- Die π -Akzeptorfähigkeit von **Diaminocarbenen** ist nur mäßig gut, kann aber durch eine kationische Ladung gesteigert werden (361 ppm \rightarrow 768 ppm).
- Die **Monoaminocarbene** (CAACs und CAACs) verfügen über eine erhöhte Akzeptorstärke (492–715 ppm); der fehlende +M-Effekt des N-Atoms senkt das LUMO-Energieniveau und verleiht den Carbenen elektrophileren Charakter.
- Die **Diamidocarbene** (DACs) unterscheiden sich kaum in ihrer π -Azidität (\sim 850 ppm). Diese ist insgesamt größer als die der Monoaminocarbene, sofern keine negative Ladung in das Rückgrat eingebracht wird (\sim 370 ppm).
- Die π -Azidität der **Monoamidocarbene** (MAACs, CAAmC, CArAmCs) erstreckt sich, ebenso wie ihre σ -Basizität, über einen weiten Bereich der ^{77}Se -NMR-Skala (184–1691 cm^{-1}). Mit steigender Anzahl an Amidogruppen steigt auch die π -Akzeptorfähigkeit der Carbene von NHC-6 (271 ppm) über MAAC-6 (472 ppm) bis hin zu 6-DAC (847 ppm). CArAmCs und das (einzige) CAAmC sind außerordentlich gute π -Akzeptoren, die einen amphiphilen Charakter aufweisen und bis heute die Liste der π -azidesten Carbene dominieren.

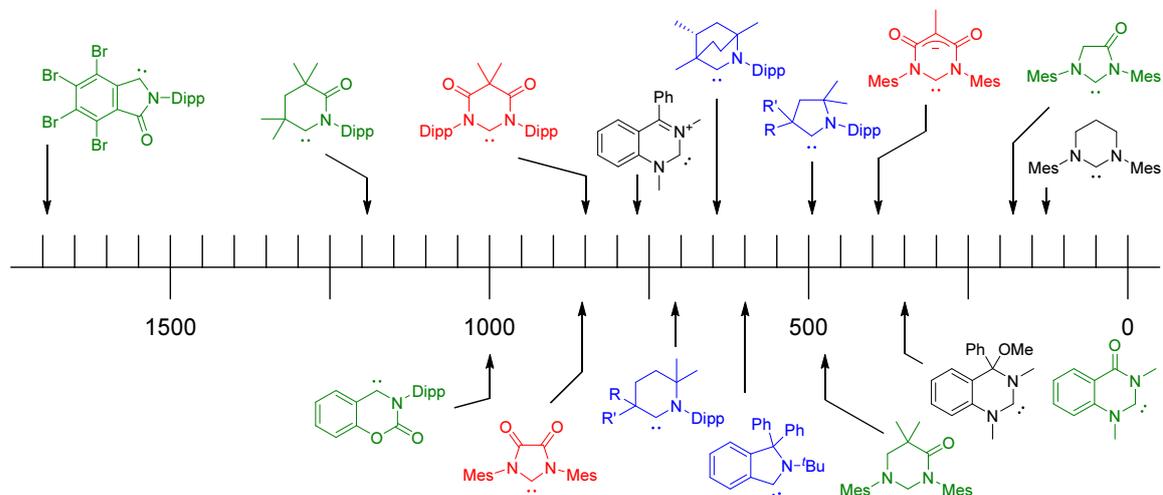
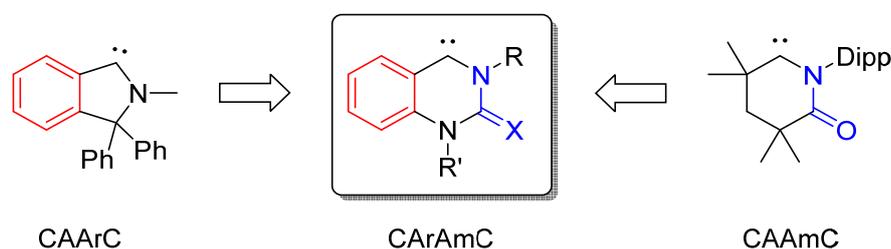


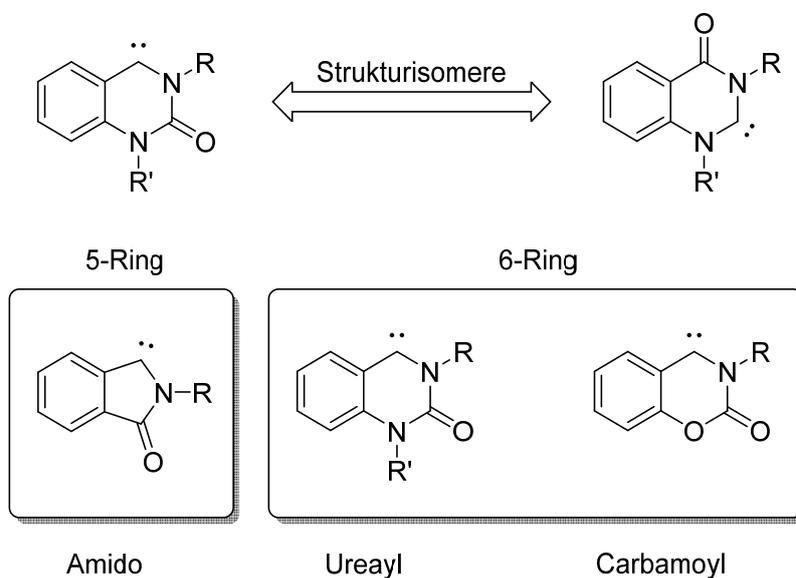
Abbildung 3.27: Übersicht über die ^{77}Se -NMR-Verschiebungen in [ppm] einiger Carbene; Diaminocarbene (schwarz), Monoaminocarbene (blau), Diamidocarbene (rot), Monoamidocarbene (grün).

4 Motivation und Aufgabenstellung

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, neuartige N-heterocyclische Carbene (NHCs) zu synthetisieren und zu charakterisieren. Da der Schwerpunkt des Arbeitskreises Ganter unter anderem auf kationischen bzw. elektronenarmen NHCs liegt, soll das Grundgerüst so gewählt werden, dass mindestens ein elektronenziehender Effekt eingebaut wird. Dies kann durch Einführung einer Amidfunktionalität erreicht werden, wie sie bei den CAAMCs vorliegt. Durch Kombination mit einer Benzanellierung – wie sie die CAArCs aufweisen – entsteht somit die Klasse der *cyclischen (Aryl)(Amido)Carbene* (CArAmCs).



Zu Beginn der Laborarbeiten stellte die Idee zur Synthese eines CArAmCs eine Neuheit dar, zu der noch keine Forschung existierte. Dies änderte sich ab 2018 durch die Publikationen von Lee^[178] und im Folgejahr von Bielawski^[179] und Hudnall,^[180] welche über die ersten Vertreter berichteten. Auch wenn das obige CArAmC nicht das erste seiner Art ist, so ist es dennoch von hohem Interesse, da es sich hierbei um ein Strukturisomer zu einem bekannten, auf Anthranilsäure basierenden, MAAC^[143] handelt und ein direkter Vergleich beider Carbenklassen lohnenswert erscheint. Zusätzlich wird das Portfolio der CArAmCs durch ein Beispiel eines 6-Ring-Carbens erweitert. Diese unterscheiden sich nicht nur in ihren Heteroatomen, sondern auch in der Rückgratfunktionalisierung.



5 Diskussion der Ergebnisse

In den folgenden Kapiteln werden die im Rahmen dieser Arbeit gewonnenen Ergebnisse vorgestellt, detailliert erläutert und, wenn möglich, mit Daten aus der Literatur verglichen.

5.1 Chinazolin-basierte Carbene

In diesem Teil der Arbeit werden Synthesen zur Darstellung von Präkursoren und Versuche zur Erzeugung von N-heterocyclischen Carbene vorgestellt, welche sich von Chinazolin ableiten. Chinazolin ist eine heterocyclische, organische Verbindung mit der Summenformel $C_8H_6N_2$. Es kann als ein Naphthalin beschrieben werden, bei dem zwei CH-Fragmente in 1- und 3-Position durch Stickstoffatome substituiert sind, also ein 1,3-Diazanaphthalin. Da beide Stickstoffatome im selben Cyclus vorzufinden sind, klassifiziert der Begriff 1,3-Benzodiazin bzw. Benzo[*d*]pyrimidin dieses Molekül genauer (Abbildung 5.1). Chinazolin bildet mit seinen 10 π -Elektronen ein Hückel-aromatisches System und liegt in einer planaren Struktur vor.

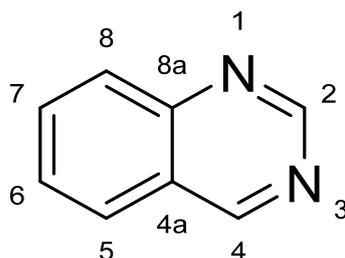


Abbildung 5.1: Nomenklatur nach dem Hantzsch-Widman-Patterson-System.^[181–183]

Seit der erstmaligen Synthese von Chinazolin durch Bischler (1895),^[184] der Chinazolin-2-carbonsäure einer Decarboxylierung unterwarf, und Gabriel (1903),^[185] welcher Chinazolin ausgehend von *o*-Nitrobenzylamin durch Reduktion mit Iodwasserstoff und rotem Phosphor, anschließender Cyclisierung mit Ameisensäure und einer Oxidation erhielt, sind zahlreiche Syntheseverfahren für die Darstellung von Chinazolin und dessen Derivate entwickelt worden.^[186,187] Auch wenn Chinazolin in seiner Grundform keine technische Bedeutung hat, so hat es vor allem im medizinischen Bereich Verwendung gefunden. Es sind bereits über 200 Chinazolin-basierte Verbindungen bekannt,^[188,189] die biologische Aktivität u. a. in der Bekämpfung von Malaria, Tumorerkrankungen, Bakterien und Pilzen zeigen.^[190] Wichtige Zytostatika in der Behandlung von Tumoren sind die Arzneistoffe *Gefitinib*, *Lapatinib* und *Erlotinib*, die ihre Wirksamkeit durch die Inhibierung der Protein-kinase des EGF-Rezeptors, welcher das Zellwachstum steuert, entfalten (Abbildung 5.2).^[191]

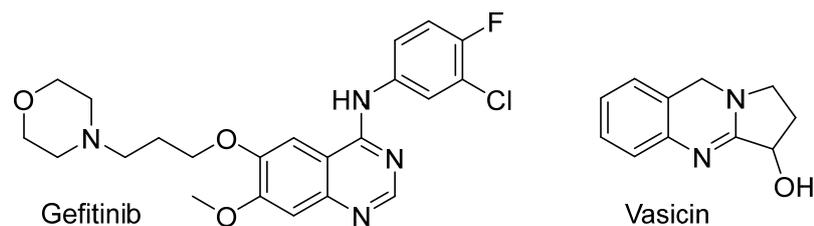


Abbildung 5.2: Einige biologisch aktive Wirkstoffe auf Chinazolinbasis.

Dihydrochinazoline (DHQs), reduzierte Derivate des Chinazolins, stellen ebenso wie Chinazoline eine Stoffklasse mit großem pharmakologischem Interesse dar. Eine Substanz mit Anti-Tumor-Aktivität ist zum Beispiel der Naturstoff Vasicin aus der Gruppe der Chinazolin-Alkaloide (Abbildung 5.2). Die Anwendungsgebiete von DHQ-basierten Substanzen sind weit gestreut. Sie weisen ferner antimikrobielle,^[192] antiparasitäre^[193] und antimykotische^[194] Eigenschaften auf, können aber auch in katalytischen Reaktionen, beispielsweise der Reduktion von Ketonen,^[195] Verwendung finden.

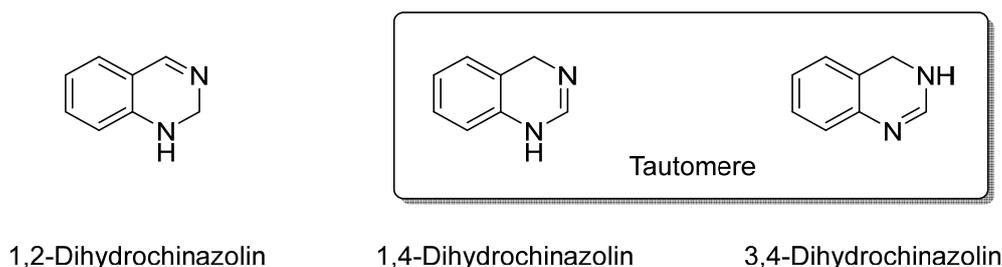


Abbildung 5.3: Übersicht über die strukturisomeren Dihydrochinazoline.

All diesen Verbindungen ist gemeinsam, dass sie ausschließlich auf der Grundstruktur von 3,4-DHQ aufbauen. Ferner lassen sich zwei weitere Isomere formulieren (1,2-DHQ und 1,4-DHQ), welche strukturisomer zu 3,4-DHQ sind, wobei 1,4-DHQ und 3,4-DHQ Tautomere bilden, welche im weiteren Verlauf dieser Arbeit noch einmal in den Vordergrund treten werden (Abbildung 5.3).

5.1.1 3,4-Dihydrochinazolin als Ausgangsverbindung für Carbene

5.1.1.1 Kationische NHCs durch Postfunktionalisierung von 3,4-Dihydrochinazolin

Mit dem Begriff der postsynthetischen Modifikation wird ein Reaktionsschritt beschrieben, der an einer bereits dargestellten Zielverbindung zusätzlich durchgeführt wird, um den Umfang an struktureller Vielfalt zu erweitern. In der einschlägigen Literatur sind Beispiele bekannt, in denen Carbene nachträglich durch photochemische Cycloadditionen,^[196] Abspaltung von Methanolat^[144] oder Hydrid^[138] modifiziert wurden.

So war unter anderem ein Ziel dieser Arbeit, durch postsynthetische Modifikation des literaturbekannten Dihydrochinazolin-2-ylidens, ein kationisches Carben zu erzeugen, um das Portfolio der elektronenarmen NHCs zu erweitern (Abbildung 5.4).

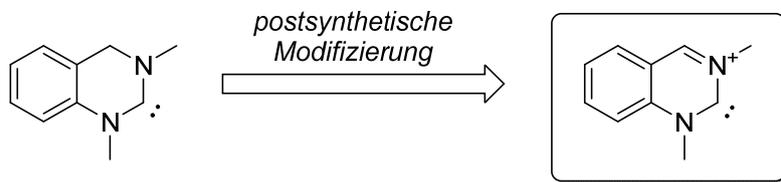
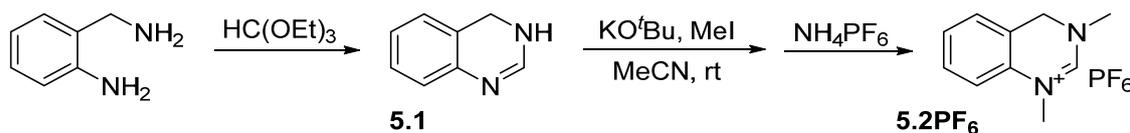


Abbildung 5.4: Motivation für die Synthese von Chinazolinium-2-yliden.

Zunächst wurde die in der Literatur^[143] beschriebene Synthese zur Darstellung des kationischen Präkursors **5.2PF₆** verfolgt, welche sich aus den Teilschritten des Ring-schlusses von 2-Aminobenzylamin mit Triethylorthoformiat zu **5.1** (3,4-DHQ), Alkylierung mit Methyljodid und anschließendem Anionenaustausch mit NH₄PF₆ in wässriger Lösung zusammensetzt (Schema 5.1).



Schema 5.1: Synthesesequenz des Präkursors **5.2PF₆**.

Anders als berichtet, konnte die Ausbeute des Anionenaustauschs nicht mit 98 % reproduziert werden, sondern lag bei ca. 50 %. Auch die Isolierung von Verbindung **5.3** gelang nur mit der Hälfte der berichteten Ausbeute (Schema 5.2). Obwohl die ¹H-NMR-Spektren von **5.2I** und **5.2PF₆** keine – im Protonenspektrum signalgebenden – Nebenprodukte zeigten, stimmten die experimentellen Werte der CHN-Verbrennungsanalyse nicht mit den theoretisch berechneten Werten überein. Nach ausgiebiger Revision der Synthesevorschrift wurde gefunden, dass die schlechte Ausbeute dem anorganischen Salz Kaliumiodid geschuldet war, welches bei der Synthese als Nebenprodukt entstand. Anders als die Vorschrift der Autoren vermuten lässt, wurde dieses während der Aufreinigung nicht vom Produkt **5.2I** abgetrennt: durch Zugabe von Diethylether zu einer konzentrierten Lösung des Rohgemisches in Acetonitril fällt sowohl **5.2I** als auch Kaliumiodid aus, was in der Summe einer Scheinausbeute von 98 % entspricht.

Verbindung **5.2I** zeigt jedoch mäßige Löslichkeit in Dichlormethan, wohingegen Kaliumiodid in diesem Solvens gänzlich unlöslich ist. Dies erlaubte eine kontinuierliche Fest-Flüssig-Extraktion über Nacht mittels Soxhlet-Apparatur unter Einsatz moderater Mengen Dichlormethan. Verbindung **5.2I** wurde als ein weißer Feststoff gewonnen. Die tatsächliche

Ausbeute dieser Reaktion wurde zu 45 % bestimmt und sollte in Zukunft auf diesen Wert korrigiert werden. Mit der sauberen Verbindung **5.2I** gelang auch der Anionenaustausch zu **5.2PF₆** in nahezu quantitativer Ausbeute (Schema 5.1).

Durch langsame Diffusion von Diethylether in eine konzentrierte Lösung aus **5.2I** in Acetonitril konnten geeignete Kristalle für eine Röntgenstrukturbestimmung erhalten werden. Die Substanz kristallisierte in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbca* mit 8 Formeleinheiten in der Elementarzelle. Das Grundgerüst des Dihydrochinazolins liegt nahezu planar in einer Ebene, wobei das C2-Atom um 24.69 pm aus der Molekülebene herausragt und einen Diederwinkel von 16.76° mit dieser aufspannt. Der Bindungswinkel der NCHN-Einheit hat einen Wert von 124.24° und liegt im selben Größenbereich wie vergleichbare Verbindungen.^[142–144] Für den Winkel N2–C2–C3 wird ein Wert von 111.32° gefunden, was einer Abweichung um 1.82° vom perfekten Tetraederwinkel entspricht. Alle Längen sind für die an der Bindung beteiligten Atome unter Betrachtung der Hybridisierung charakteristisch.^[197,198] So liegt die Länge der Bindung C2–C3 bei 150.16 pm. Dies ist in Einklang mit der mittleren Länge einer Csp^3-Csp^2 -Bindung (150 pm). Ferner liegen die Bindungen C1–N1 und C1–N2 (Csp^2-Nsp^2) der durch Resonanz stabilisierten NCHN-Einheit bei 132.51 pm und 130.77 pm. Die C8–N1-Bindung (Csp^2-Nsp^2) liegt mit 142.17 pm ebenso wie die Bindungen C9–N1 und C10–N2 (Csp^3-Nsp^2) mit 146.81 pm und 146.24 pm im Bereich einer C–N-Einfachbindung, obwohl sie sich im Hybridisierungsgrad des Kohlenstoffatoms unterscheiden. Der ionische Charakter von **5.2I** wird durch den großen Abstand (369.2 pm) des Iodids zum Chinazolinium-Kation untermauert.

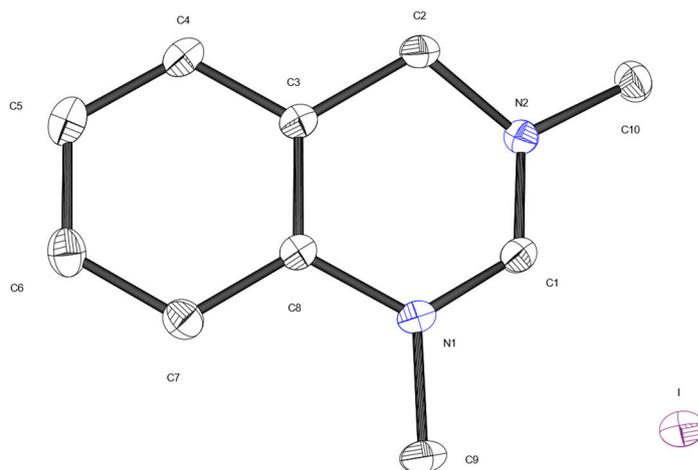


Abbildung 5.5: Molekülstruktur des Salzes **5.2I** im Festkörper. Schwingungsellipsoide für 40 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Protonen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

Tabelle 5.1: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°] von Verbindung **5.2I**.

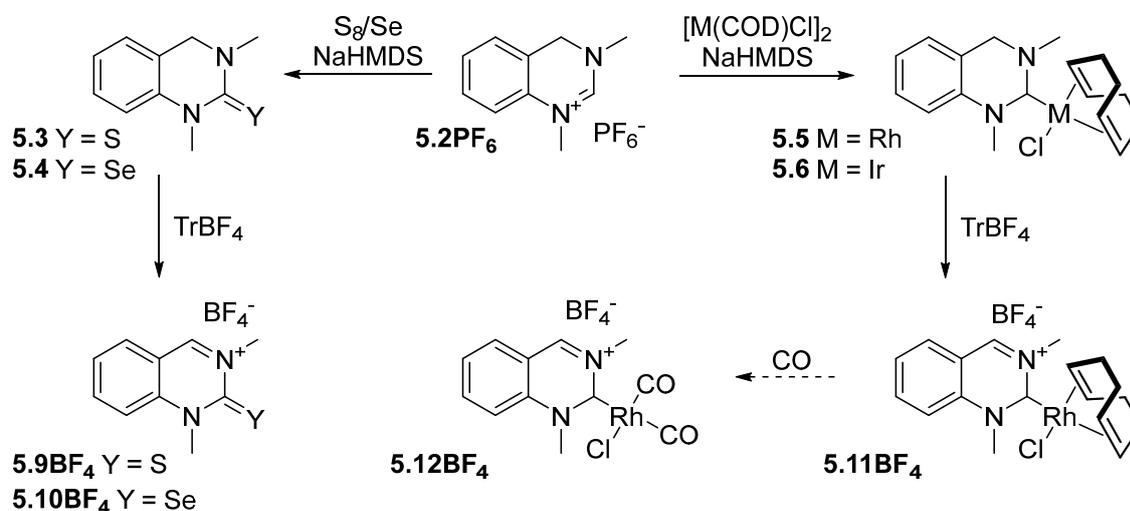
| Bindung | Länge [pm] | Bindungen | Winkel [°] |
|---------|------------|-----------|------------|
| C1–N1 | 132.51(15) | N1–C1–N2 | 124.24(10) |
| C1–N2 | 130.77(15) | – | – |
| C2–N2 | 146.58(14) | N2–C2–C3 | 111.32(9) |

Die Deprotonierung von **5.2PF₆** durch Natriumhexamethyldisilazid (NaHMDS) in Gegenwart von elementarem Schwefel bzw. Selen, oder den metallorganischen Verbindungen [Rh(COD)Cl]₂ bzw. [Ir(COD)Cl]₂ verlief ohne weitere Komplikationen gemäß der Literaturvorschriften.^[143] Die COD-Komplexe **5.5** und **5.6** wurden erstmalig in ihrer Chlorido-Form isoliert und charakterisiert. Für die Darstellung der entsprechenden Dicarbonylkomplexe **5.7** und **5.8** wurden Dichlormethanlösungen von **5.5** und **5.6** einem schwachen Strom aus Kohlenmonoxid ausgesetzt und der COD-Ligand quantitativ gegen Carbonylliganden ausgetauscht (nicht gezeigt). Die IR-spektroskopische Untersuchung lieferte für Komplex **5.7** zwei scharfe Schwingungsbanden bei 2081.3 cm⁻¹ und 2001.0 cm⁻¹, und für Komplex **5.8** bei 2063 cm⁻¹ und 1989 cm⁻¹, die umgerechnet denselben TEP-Wert von 2053 cm⁻¹ ergeben. Die TEP-Werte von **5.7** und **5.8** sind mit den Werten der Literatur (2051–2055 cm⁻¹) konsistent.^[143] Abweichungen können durch die Anwesenheit eines anderen Halogenids als Liganden erklärt werden.

Über den π -Akzeptorcharakter des für diese Verbindungen zugrunde liegenden Carbens wurde bisher noch nicht berichtet. Daher wurde für die Bestimmung ein ⁷⁷Se-NMR-Spektrum von **5.4** in Aceton-d₆ mit KSeCN als internen Standard aufgenommen. Der gemessene Wert beläuft sich auf eine Verschiebung von 310 ppm und liegt somit in der Größenordnung des 4-Methoxy-4-phenyldihydrochinazolinylidens (361 ppm) und weiterer sechsgliedriger Diaminocarbene.^[46,144,167]

Der nächste Schritt bestand aus der Postfunktionalisierung der Carbenspezies durch Hydridabstraktion mittels Tritylium-Kation. Hierzu wurden die Harnstoffderivate **5.3** bzw. **5.4** mit stöchiometrischen Mengen an Triphenylmethyltetrafluoroborat (TrBF₄) unter streng inerten Bedingungen vorgelegt und mit wenig trockenem Dichlormethan versetzt, so dass eine konzentrierte Lösung entstand (Schema 5.2). Nach wenigen Minuten trat eine intensive Färbung ein und über Nacht schieden sich die ionischen Produkte **5.9BF₄** und **5.10BF₄** als intensiv gelb oder rot gefärbte Feststoffe in elementaranalysenreiner Form aus der Lösung ab. Die Fällung wurde durch Zugabe von Diethylether bzw. *n*-Hexan vervollständigt und die Produkte durch Dekantieren der überstehenden Lösung in sehr

guten Ausbeuten (88–91 %) isoliert. Beide Substanzen wurden NMR-spektroskopisch, massenspektrometrisch und durch CHN-Verbrennungsanalyse charakterisiert.



Schema 5.2: *In situ* Deprotonierung von **5.2PF₆**, Carbenabfang und postsynthetische Modifikation.

Als Folge der kationischen Ladung werden, verglichen mit den neutralen Verbindungen **5.3** und **5.4**, alle Signale im Protonenspektrum zu tiefem Feld verschoben. Besonders auffällig ist dies für die Signale der ArCHN-Funktionalität, die jeweils ein scharfes Singulett bei 9.80 ppm (**5.9BF₄**) und 9.72 ppm (**5.10BF₄**) zeigen, welche auf eine starke Entschirmung der C4–H-Protonen hindeuten. Die ¹J_{HC}-Kopplungen der aziden Protonen zu den Kohlenstoffatomen werden aus den ¹³C-Satelliten der ¹H-NMR-Spektren zu 193 Hz und 192 Hz bestimmt. Am deutlichsten ist die Auswirkung der kationischen Ladung in der ⁷⁷Se-NMR-Verschiebung der Verbindungen **5.4** und **5.10BF₄** zu sehen. Mit einer chemischen Verschiebung von 695 ppm zu tiefem Feld ist das kationische Carben ein wesentlich besserer π-Akzeptor als sein neutrales Gegenstück (Δ 385 ppm) und kann in seiner π-Azidität mit dem 4-Phenylchinazoliniumyliden (768 ppm) verglichen werden (Abbildung 5.6).^[144]

Im direkten Vergleich zwischen den literaturbekannten und den hier vorgestellten Verbindungen zeigt sich auch, dass die Phenylgruppe einen wesentlichen Einfluss auf das Rückbindungsvermögen hat. Für die neutrale Verbindung steigt die ⁷⁷Se-Verschiebung durch Einbringung des Phenylrings von 310 ppm auf 361 ppm (Δ 51 ppm) und für das Kation von 695 ppm auf 768 ppm (Δ 73 ppm) an (vgl. Abbildung 3.16).

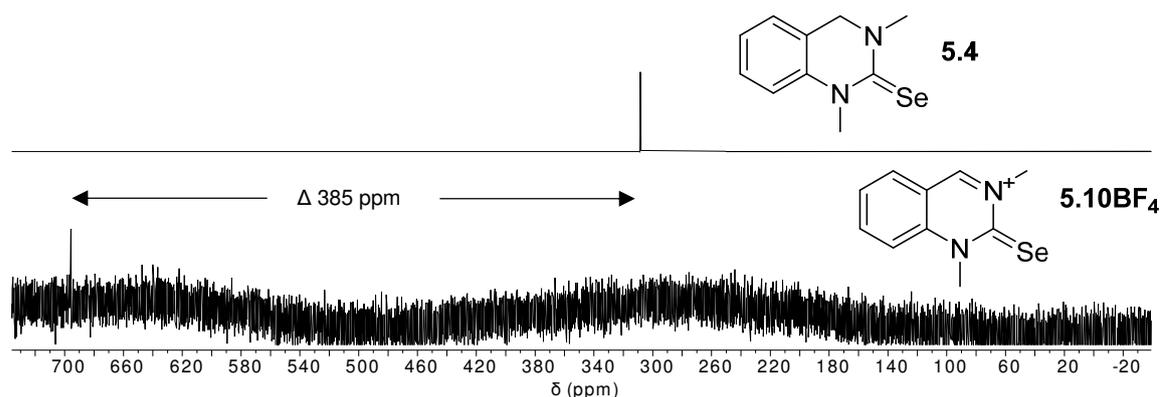


Abbildung 5.6: Vergleich der ^{77}Se -NMR-Spektren der Selenoharnstoffe ($\text{CDCl}_3 / \text{CD}_3\text{CN}$, 115 MHz).

Von **5.9BF₄** wurden Kristalle durch Diffusion von Diethylether in eine konzentrierte Acetonitrillösung erhalten. Das Ergebnis der röntgenkristallographischen Analyse zeigt eine absolut planare Struktur über beide Ringe (Abbildung 5.7). Die C=S-Bindung liegt mit 165.18 pm etwas unter dem für Thioharnstoffe typischen Bereich (168.4 pm)^[197,198] und spannt mit den Atomen der Carbamideinheit Winkel von 124.45° (N1–C1–S) und 120.07° (N2–C1–S) auf. Hieraus ergibt sich in Kombination mit dem N1–C1–N2 Winkel von 115.48° eine Winkelsumme von 360°, welche die sp^2 -Hybridisierung perfekt wiedergibt. Der Vergleich mit dem 3,4-DHQ⁺-Derivat (**5.21**) zeigt, dass der Wert für den N2–C2–C3-Winkel (121.57°) vom Tetraederwinkel abweicht und mit einer sp^2 -Hybridisierung konform ist. Der kationische Charakter spiegelt sich zudem in einer kurzen C2–C3-Bindung von 139.70 pm wider, die auf eine partielle Doppelbindung und eine Delokalisierung der Ladung über das Rückgrat hindeutet.

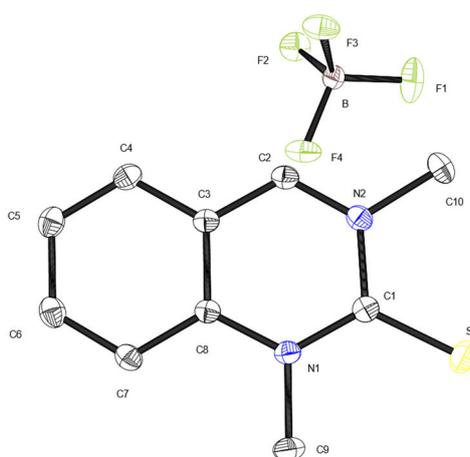


Abbildung 5.7: Molekülstruktur von **5.9BF₄** im Festkörper. Schwingungsellipsoide für 40 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Protonen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

Tabelle 5.2: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°] von Verbindung **5.9BF₄**.

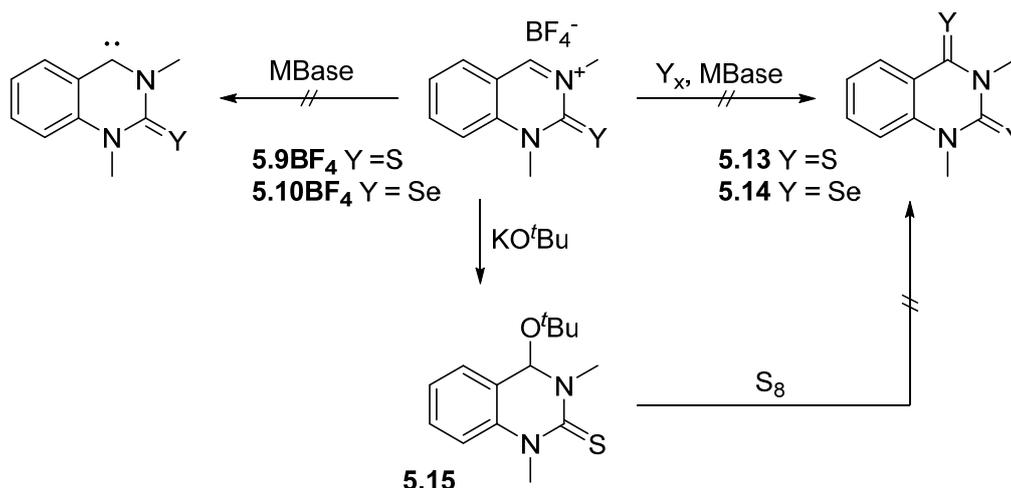
| Bindung | Länge [pm] | Bindungen | Winkel [°] |
|---------|------------|-----------|------------|
| C1–N1 | 136.84(14) | N1–C1–N2 | 115.48(9) |
| C1–N2 | 141.57(14) | N2–C1–S | 120.07(8) |
| C2–N2 | 131.55(14) | N2–C2–C3 | 121.57(9) |

Durch die Bestimmung des TEP-Wertes lässt sich eine Aussage über das Donorvermögen des zugrundeliegenden kationischen Carbens treffen. Hierfür wurde versucht – auf analoge Weise zu den Chalkogenderivaten – Zugang zu kationischen Metall-COD-Komplexen zu erhalten. Diese sollten durch Behandlung der neutralen Verbindungen **5.5** und **5.6** mit Trityliumtetrafluoroborat erzeugt werden. Die Isolierung und Charakterisierung eines entsprechenden Iridium-Derivats gelangen nicht. Eine Zersetzung der NMR-Proben trat trotz inerter Bedingungen sehr schnell ein. Auch zeigte sich, dass die Substanz nicht über Nacht unter inerten Bedingungen gelagert werden konnte. Im Gegensatz hierzu zeigte die Rhodium-Verbindung **5.11BF₄** eine größere Stabilität gegenüber nicht gänzlich inerten Lagerbedingungen und konnte isoliert und charakterisiert werden. Die NMR-spektroskopischen Analysen zeigen Tieffeldverschiebungen für alle Signale, verglichen mit der neutralen Verbindung. Dies ist in Einklang mit der kationischen Ladung und einer einhergehenden Entschirmung der entsprechenden Atome. Ein Dublett für das Carben-Kohlenstoffatom ist im ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum nicht zu sehen.

Durch Einleiten von Kohlenmonoxid in eine Lösung von **5.11BF₄** sollte der entsprechende NHC-Metall-Carbonyl-Komplex dargestellt werden. Die Charakterisierung von Verbindung **5.12BF₄** gelang nicht, da in jedem getesteten (deuterierten) Lösungsmittel bereits nach wenigen Minuten Zersetzung eintrat. Die Aussagekraft der NMR- und IR-Spektren ist nicht gewährleistet.

5.1.1.2 Deprotonierungsversuche von postmodifiziertem Chinazolin-2-yliden

Im nächsten Schritt sollten die kationischen Thio- und Selenoharnstoffe **5.9BF₄** und **5.10BF₄** bezüglich ihrer Eignung als Präkursoren für einen Carbenabfang untersucht werden (Schema 5.3). Die *in situ* Deprotonierung wurde mit NaHMDS und KO^tBu als starken und sterisch anspruchsvollen Basen bei –80 °C nach Standardvorschrift in THF durchgeführt. In keinem der Experimente konnten die Verbindungen **4.13** und **5.14** – Chalkogenaddukte von CArAmCs mit Thioureayl- bzw. Selenoureayl-Funktionalität im Rückgrat – mittels Massenspektrometrie und NMR-Spektrometrie nachgewiesen werden.



Schema 5.3: Reaktivität der kationischen Harnstoffderivate **5.9BF₄** und **5.10BF₄**.

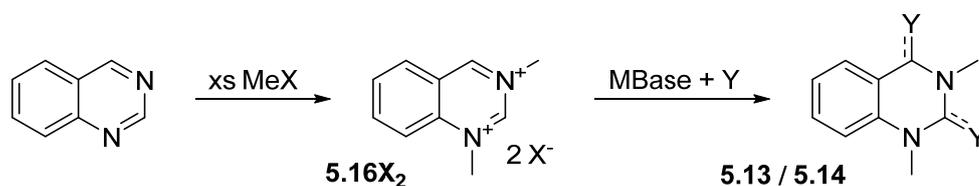
Experimente, die zum Ziel hatten den Präkursor **5.9BF₄** zu deprotonieren und die dimere Spezies bzw. das freie Carben zu erzeugen, zeigten, dass das Basenanion von KO^tBu nukleophil an die C=N-Doppelbindung des Vorläufers addiert (Schema 5.3). Eine ähnliche Addition wurde bereits von Bertrand und Lassaletta für die CAArCs auf Basis von Phenanthridin^[160] und Isochinolin^[154] beschrieben und auch von Lee für das Coumaraz-2-on-Derivat (CArAmC) beobachtet.^[178] Verbindung **5.15** wurde nur NMR-spektroskopisch charakterisiert, da sich in Analogie zu Lassalettas Bericht zeigte, dass das Basenaddukt sowohl in Lösung als auch im Festkörper empfindlich auf Luft reagiert und sich rasch zersetzt. Die Addition der Base spiegelt sich im ¹H-NMR-Spektrum durch eine Hochfeldverschiebung des ursprünglichen N=CH-Protons wider. Das Signal des aziden Protons von Verbindung **5.9BF₄** resoniert zu tiefem Feld bei 9.80 ppm. Dies kann durch die über das Rückgrat delokalisierte positive Ladung begründet werden. Im Kontrast hierzu ist das Proton des neutralen Addukts **5.15** bei signifikant höherem Feld zu finden (5.54 ppm), was die erfolgreiche Addition des Anions bestätigt.

Weitere Experimente zur Erzeugung der Dithiospezies **5.13** im Rahmen einer sequentiellen Zweistufenreaktion, ausgehend von **5.9BF₄**, und **5.15** als isoliertes Zwischenprodukt, wurden durchgeführt. Hierbei wurde versucht, das Basenaddukt mit einem Überschuss an elementarem Schwefel in THF umzusetzen. Die ^tButoxy-Gruppe des Substrats bildet eine interne Base und sollte leicht abzuspalten sein, um den Präkursor *in situ* zu deprotonieren. Reaktionen sowohl bei niedriger (−80 °C) als auch erhöhter (Raum-)Temperatur lieferten jedoch nicht das gewünschte Produkt **5.13**.

5.1.2 Chinazolin als Ausgangsverbindung für Carbene

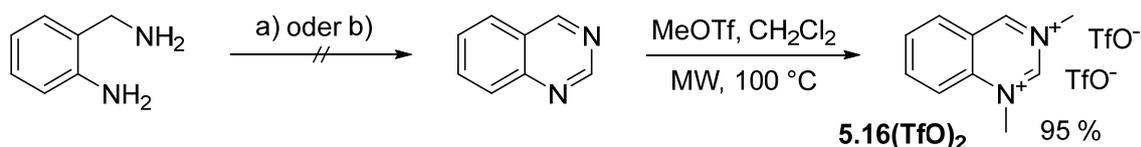
5.1.2.1 Dimethylchinazolindiium-Kation: Deprotonierung und Folgechemie

Nach den gescheiterten Darstellungen der Verbindungen **5.13** und **5.14** (Schema 5.3) sollte eine neue Strategie, ausgehend von Chinazolin als Substrat, verfolgt werden. Durch direkte Alkylierung sollte ein dikationisches Chinazoliniumsalz (ChinX_2) zugänglich sein, welches zwei Präcarbenkohlenstoffatome aufweist (**5.16X₂**). Durch geschickte Deprotonierung und Abfang mit geeigneten Reagenzien sollte es möglich sein **5.13** und **5.14** in nur zwei Syntheseschritten darzustellen (Schema 5.4).



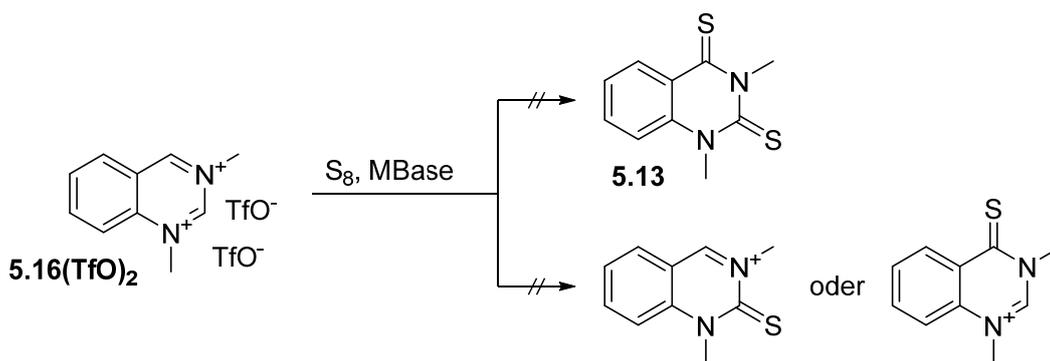
Schema 5.4: Geplante Zwei-Schritt-Synthese eines Dicarbens.

Aus Gründen der Wirtschaftlichkeit wurde versucht, Chinazolin nach literaturbekannten Synthesen aus leicht verfügbarem 2-Aminobenzylamin herzustellen. So beschreiben Das *et al.* oxidationsmittel-, basen- und metallfreie Methoden, und Malakar *et al.* organokatalysierte Strategien für die Darstellung verschiedener Chinazolinderivate unter aeroben Bedingungen in guten bis sehr guten Ausbeuten (Schema 5.5).^[199,200] Im Rahmen dieser Arbeit war es jedoch nicht möglich, die Ergebnisse zu reproduzieren – so vielversprechend und ökologisch diese Methoden auch sein mögen. Chinazolin wurde kommerziell erworben und durch Sublimation in Hochvakuum für die weitere Umsetzung mit Alkylhalogeniden gereinigt. Da mit Iodmethan bei Raumtemperatur keine Reaktion erfolgte, wurde Chinazolin mit einem Überschuss an Methyltriflat in der Mikrowelle umgesetzt (Schema 5.5). Während der Reaktion fiel das Produkt als dikationisches Triflatsalz aus dem Lösungsmittel aus. Nach Waschen mit Dichlormethan, *n*-Hexan und Diethylether wurde ein weißer Feststoff erhalten, der eine hohe Empfindlichkeit gegenüber Luftfeuchtigkeit zeigte.



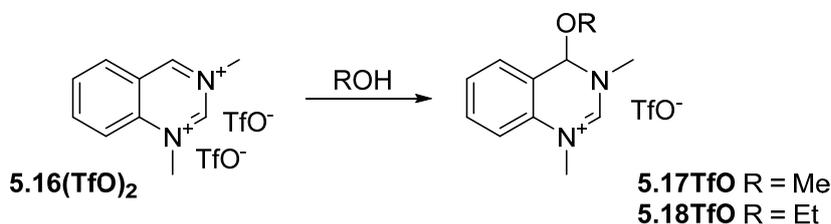
Schema 5.5: Fehlgeschlagene Synthesen von Chinazolin unter aeroben Bedingungen nach Das und Malakar; **a)** $(\text{CO}_2\text{H})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, 1,4-Dioxan, 120 °C, 6 h, 85 %, **b)** CH_2O , 30 mol% Organokatalysator, MeCN, 110 °C, 16 h, 78–88 %. Alkylierung von Chinazolin in der Mikrowelle (100 °C, 300 W, 10 bar).

Nach der Charakterisierung wurde versucht, **5.16(TfO)₂** unter variierenden Reaktionsbedingungen in die Dithioverbindung **5.13** zu überführen. Der Versuch, das Dikation mit NaHMDS zu deprotonieren, schlug ebenso fehl wie mit KO^tBu als starker Base. Weder konnten die doppelte noch die einfache Protonenabstraktion an C2- oder C4-Position und die daraus resultierenden Thioverbindungen massenspektrometrisch bzw. NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Der Zugang zu Verbindung **5.13** blieb sowohl durch die Deprotonierung eines Monokations (Schema 5.3) als auch eines Dikations (Schema 5.6) bis auf weiteres verwehrt.



Schema 5.6: Deprotonierungsversuche des Dikations **5.16(TfO)₂**.

Im Zuge der Aufreinigung von Verbindung **5.16(TfO)₂** wurde beobachtet, dass diese nicht nur mit Wasser (Luftfeuchtigkeit) reagierte, sondern auch eine hohe Affinität zu kleinen Nukleophilen zeigte.^[144] Die Addition von einfachen Alkoholen an die C=N-Doppelbindung senkte die Elektrophilie des Chinazoliumdikations erheblich, so dass die Monokationen **5.17TfO** und **5.18TfO** unter aeroben Bedingungen in Anwesenheit von Luftfeuchtigkeit gehandhabt werden konnten (Schema 5.7). Die Verbindungen wurden vollständig charakterisiert.



Schema 5.7: Addition einfacher Alkohole an die C=N-Bindung von **5.16(TfO)₂**.

Durch langsame Diffusion von Diethylether in eine Acetonitrillösung von **5.17TfO** konnten für die Einkristallstrukturbestimmung geeignete Kristalle erhalten werden. Die gelöste Struktur ist in Abbildung 5.8 dargestellt und liefert einen Konstitutionsbeweis für die angenommene Struktur. Das bicyclische System ist fast vollständig planar und zeigt für das

Amidinium-Fragment C–N-Bindungen ähnlicher Länge als Hinweis auf die kationische Natur und die Delokalisierung der positiven Ladung. Die NCN-Einheit spannt dabei einen Bindungswinkel von 124.07° auf. Weitere ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 5.3 gelistet. Insgesamt sind die bestimmten Parameter ähnlich mit denen von Verbindung **5.21** (Abbildung 5.5) und denen, die von Zhang und Ganter für verwandte Dihydrochinazolinium-Verbindungen berichtet wurden.^[142,144]

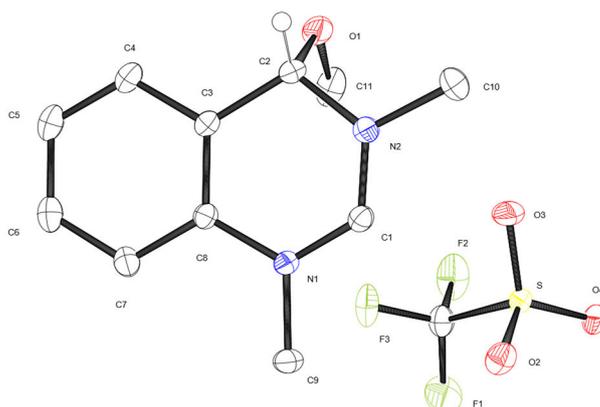


Abbildung 5.8: Molekülstruktur von **5.17TfO** im Festkörper. Schwingungsellipsoide für 40 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Protonen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

Tabelle 5.3: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°] des Kations **5.17TfO**.

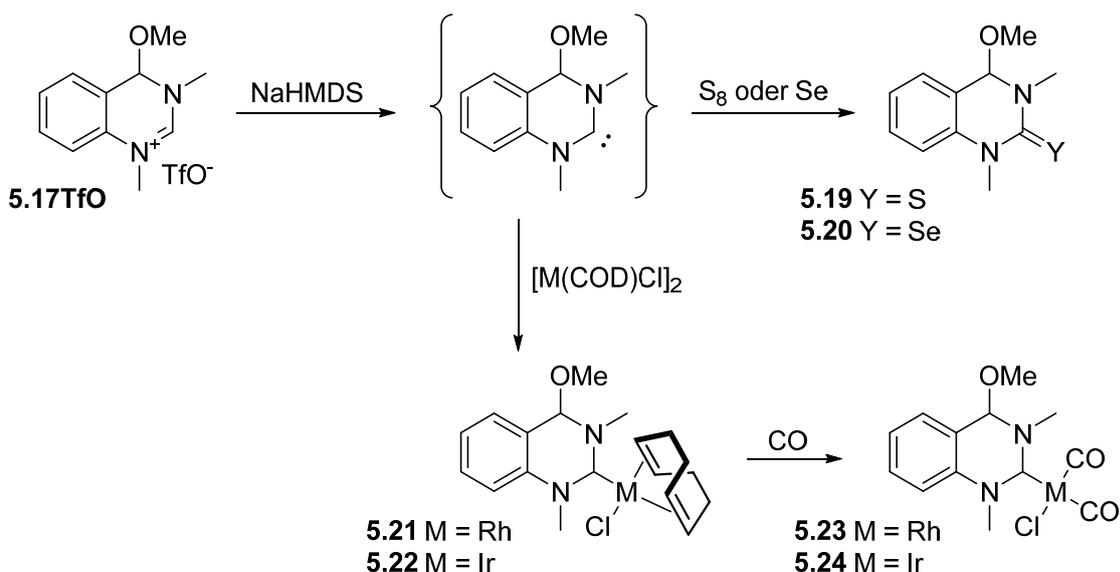
| Bindung | Länge [pm] | Bindungen | Winkel [°] |
|---------|------------|-----------|------------|
| C1–N1 | 131.90(9) | N1–C1–N2 | 124.07(6) |
| C1–N2 | 131.16(9) | C2–O1–C11 | 114.79(6) |
| C2–N2 | 146.24(9) | N2–C2–C3 | 110.31(5) |

Für die Bestimmung der elektronischen Eigenschaften des zugrunde liegenden Carbens wurde das substituierte Imidazoliumsalz **5.17TfO** durch die sterisch anspruchsvolle Base NaHMDS deprotoniert und in Anwesenheit von $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ oder $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ zu den entsprechenden NHC-Metall-Komplexen umgesetzt. In Gegenwart von elementarem Schwefel oder grauem Selen wurden die analogen Thio- bzw. Selenoharnstoffe erhalten. Die Verbindungen wurden nach chromatographischer Aufreinigung als gelbe Öle (**5.19** und **5.20**) bzw. gelbe Feststoffe (**5.21** und **5.22**) in moderaten bis guten Ausbeuten (58–82 %) erhalten. Die Verbindung wurde vollständig charakterisiert.

Das $^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum liefert für Verbindung **5.20** ein scharfes Singulett bei 338 ppm in CDCl_3 , was erwartungsgemäß in der Größenordnung von bekannten Sechsring-Carbenen^[167] liegt, darunter auch **5.4** (310 ppm) und das 4-Phenylderivat (361 ppm).^[144]

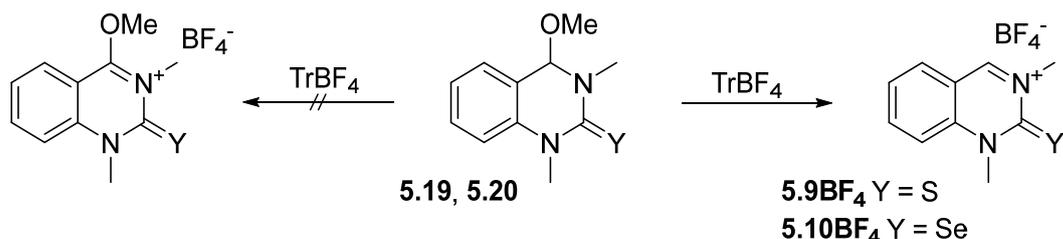
Die NHC-Metall-Komplexe weisen in den NMR-Spektren einen doppelten Signalsatz auf und zeigen das Vorhandensein von zwei Diastereomeren in einem Verhältnis von 60:40 für **5.21** bzw. 80:20 für **5.22** an. Dies ist auf das stereogene Zentrum an C4-Position im Rückgrat zurückzuführen, bei gleichzeitig eingeschränkter Rotation des Carbenliganden um die C–M-Einfachbindung. Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigen die Carbenkohlenstoffe Resonanzen bei 212.2 ppm ($^1J_{\text{CRh}} = 47.3$ Hz) und 211.3 ppm ($^1J_{\text{CRh}} = 47.6$ Hz) für den Rhodiumkomplex, und 205.1 ppm und 204.5 ppm für die Iridiumverbindung. Während die Signale für die aliphatischen und olefinischen Kohlenstoffatome im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum aus je 8 scharfen Singulett (4 pro Signalsatz) bestehen, zeigt sich im ^1H -NMR-Spektrum eine Überlappung der entsprechenden Protonensignale.

Die Metallkomplexe wurden durch Einleiten eines schwachen Stroms aus Kohlenmonoxid in eine Dichlormethanolösung in die entsprechenden Dicarbonylkomplexe überführt. Die NMR-spektroskopische Analyse zeigt den quantitativen Austausch von COD durch Kohlenmonoxid durch das Fehlen der Signale von koordiniertem Cyclooctadien. Stattdessen sind im Protonen- und Kohlenstoffspektrum je zwei Signale für freies COD auszumachen. Die IR-spektroskopische Vermessung von **5.23** und **5.24** liefert je zwei scharfe Schwingungsbanden für die zum Carbenliganden *trans*- und *cis*-ständigen Carbonylliganden. Aus den mittleren Schwingungsbanden werden TEP-Werte von 2054 cm^{-1} (**5.23**) und 2055 cm^{-1} (**5.24**) berechnet; eine Größenordnung, die für Diaminocarbene gängig ist (vgl. **5.7** und **5.8**).^[43,143,144,201]



Schema 5.8: Synthese und Reaktivität des *in situ* erzeugten Carbens.

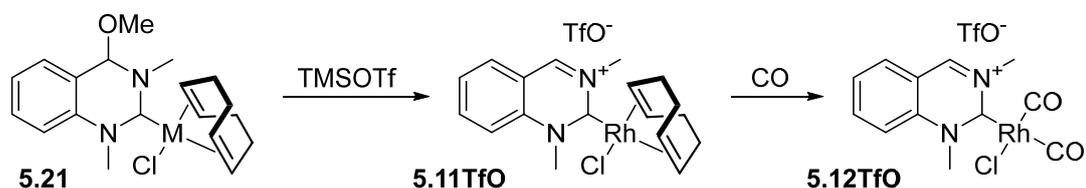
Im darauffolgenden Schritt wurde ein Vergleich mit den kationischen Derivaten **5.9** bis **5.12** angestrebt. Im Folgenden sollten die Verbindungen **5.19** und **5.20** durch Hydridabspaltung postsynthetisch so modifiziert werden, dass kationische Verbindungen mit Methoxy-Funktionalitäten erhalten werden (Schema 5.9, links). Hierfür wurden die Substrate mit Tritylium-Kation in Dichlormethan zur Reaktion gebracht. Es zeigte sich, dass die Methoxy-Einheit die bessere Austrittsgruppe darstellte und unter Bildung von Methoxytriphenylmethan (MeOTr) die zuvor beschriebenen ionischen Verbindungen **5.9BF₄** und **5.10BF₄** erhalten wurden (Schema 5.9, rechts).



Schema 5.9: Experimente zur postsynthetischen Modifizierung der Chalkogenabfänge.

Für die Metallkomplexe **5.21** und **5.22** zeigte sich ein ähnliches Verhalten wie in Kapitel 5.1.1.1 beschrieben. So gelang es nicht, die BF₄-Salze in guter Reinheit zu isolieren. Alternative Versuche zur Abstraktion des Methoxy-Fragments wurden mit Trimethylsilyltriflat (TMSOTf) durchgeführt, was zu Verbindung **5.11TfO** in elementaranalysenreiner Form führte. Die Verwendung von Trifluormethansulfonsäure ist ebenfalls denkbar und sollte ebenso **5.11TfO** als Produkt liefern. Das kationische Iridium-Analogon wurde nicht

isoliert, da für das Triflat-Salz genau wie für das BF_4 -Salz eine hohe Empfindlichkeit gegenüber Luftfeuchtigkeit und Restwasser in Lösungsmitteln beobachtet wurde.



Schema 5.10: Darstellung des kationischen Rhodium-COD-Komplexes mit Triflat-Anion und Umwandlung in den entsprechenden Dicarboxylkomplex.

Die NMR-Spektren von **5.11TfO** weisen einen einfachen Signalsatz auf, was auf das Fehlen des stereogenen Zentrums zurückgeführt werden kann. Das Signal des ArCHN-Protons erfährt eine Tieffeldverschiebung und resoniert im ^1H -NMR-Spektrum bei 10.08 ppm. Das Carbonsignal ist im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum sowohl für das BF_4 -Salz als auch für das TfO-Salz nicht zu sehen. Insgesamt sind die ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Verbindungen **5.11BF₄** und **5.11TfO** aber in Übereinstimmung.

Mit dem isolierten Triflat-Salz war es nun möglich, den entsprechenden Dicarboxylkomplex zu erhalten. Durch Einleiten von Kohlenmonoxid in eine Nitromethanlösung wurde **5.11TfO** in **5.12TfO** umgewandelt und charakterisiert. Bei Verwendung gängiger (deuterierter) organischer Lösungsmittel wie Dichlormethan, Chloroform, Aceton oder Acetonitril trat während des Ligandenaustauschs eine starke Zersetzung des Substrats ein. Es trugen folglich zwei Parameter zum Erfolg dieser Synthese bei. Zum einen scheint das Anion die Empfindlichkeit gegenüber Luft und Feuchtigkeit maßgeblich zu beeinflussen. Zum anderen trägt auch die Wahl des Lösungsmittels zur Stabilität der Substanz bei. Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt sich das Carbonsignal bei 209.7 ppm und spaltet mit einer $^1J_{\text{CRh}}$ -Kopplungskonstante von 46.6 Hz zum Dublett auf. Für die Quantifizierung der σ -Donorfähigkeit wurden die CO-Schwingungsbanden im IR-Spektrum – gemessen in Nitromethan – zu 2099.4 cm^{-1} und 2025.6 cm^{-1} bestimmt, die umgerechnet einen TEP-Wert von 2070 cm^{-1} ergeben. Damit ist das NHC elektronenärmer als das 5-DAC (2069 cm^{-1}),^[46] und fügt sich in die Reihe der elektronenärmsten Carbene ein, die bis heute bekannt sind. Vergleichbare NHCs sind das Tropylium-anellierte Imidazoliumyliden (2070 cm^{-1}),^[138] das 4-Phenylchinazoliniumyliden (2073 cm^{-1})^[144] und das Triazoliumyliden (2073 cm^{-1}).^[130]

5.1.2.2 Reduktion von Chinazolin

Nach der zweiten fehlgeschlagenen Synthesestrategie, zur Erzeugung von CArAmCs mit funktionellen Seleno- bzw. Thioharnstofffragmenten im Rückgrat, wurde nach einer Möglichkeit gesucht, das Chinazolingrundgerüst dennoch an C4-Position in ein Carben zu

überführen. Hierfür sollte auf eine Amidfunktionalität im Rückgrat verzichtet und das Kohlenstoffatom in 2-Position in eine Methyleneinheit umgewandelt werden. Das so erhaltene CAArC besitzt das Skelett von 1,2-DHQ, welches ein Strukturisomer zum 3,4-DHQ-basierten Diaminocarben aus Kapitel 5.1.1 bildet (Abbildung 5.9). Ein Vergleich der elektronischen Eigenschaften hinsichtlich Donor- und Akzeptorvermögen ist aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit besonders erstrebenswert, da sie gänzlich unterschiedlichen NHC-Typen zugeordnet werden.

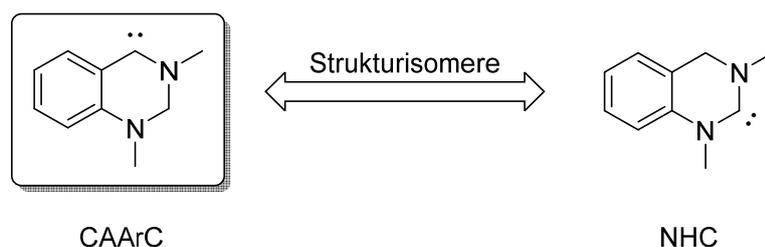
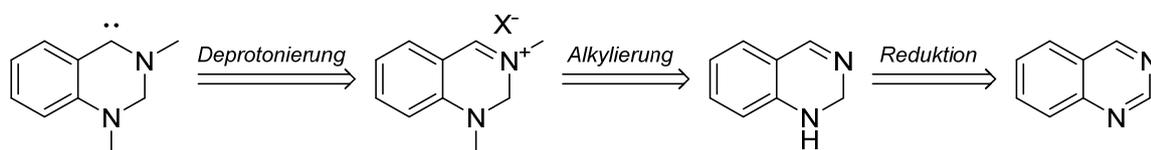


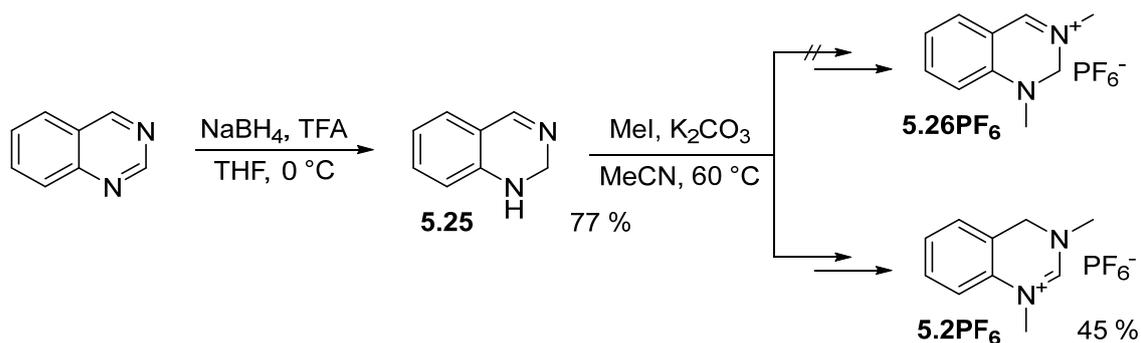
Abbildung 5.9: Motivation für die Synthese eines 1,2-Dihydrochinazolin-4-ylidens (links).

Für die Darstellung des beschriebenen Carbens wurde ein dreistufiges, retrosynthetisches Konzept entwickelt. Die retrosynthetische Addition eines Protons an das Carben liefert den kationischen Vorläufer, welcher durch Alkylierung des neutralen 1,2-DHQ zugänglich sein sollte. Die formale Abstraktion eines Hydrids und eines Protons führt zu Chinazolin; dem Edukt für die geplante Synthesesequenz (Schema 5.11).



Schema 5.11: Retrosynthetische Überlegungen zur Darstellung des CAArCs.

Nach einer Vorschrift von Osteryoung wurde Chinazolin mit Natriumborhydrid und Trifluor-essigsäure in THF umgesetzt.^[202] Anders als in der Literatur beschrieben, wurde diese stark exotherme Reaktion unter Kühlung bei 0 °C durchgeführt und die Reaktanten über einen Zeitraum von 180 Minuten reagieren gelassen (Schema 5.12). Im Anschluss wurde Verbindung **5.25** (1,2-DHQ) mit einem Überschuss an Methyljodid in Gegenwart von Kaliumcarbonat als Base bei erhöhter Temperatur in Acetonitril alkyliert. Durch einen nachfolgenden, wässrigen Anionenaustausch mit Ammoniumhexafluorophosphat (NH₄PF₆) wurde eine elementaranalysenreine Probe erhalten, die NMR-spektroskopisch untersucht wurde. Der Vergleich der NMR-Spektren mit denen von Verbindung **5.2⁺** zeigte, dass – entgegen der Erwartung – nicht 1,2-DHQ⁺ (**5.26⁺**), sondern das Strukturisomer 3,4-DHQ⁺ (**5.2⁺**) entstanden ist.

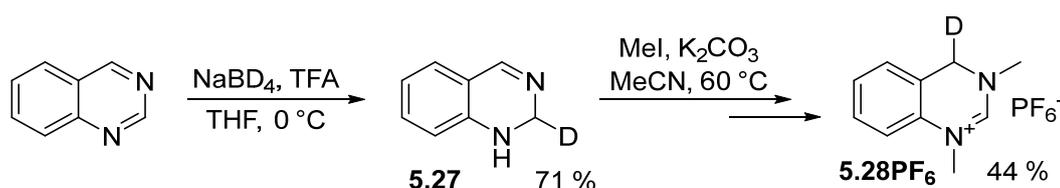


Schema 5.12: Reduktion von Chinazolin, Alkylierung und Ionenaustausch.^[202]

Um den Sachverhalt dieser scheinbaren Isomerisierung aufzuklären, wurde zunächst eine Arbeitshypothese formuliert:

Während des Reaktionsschritts der Alkylierung wandert ein Proton, Wasserstoffatom oder Hydrid von der C2-Position des Edukts zu der C4-Position.

Für die Überprüfung dieser Theorie wurde die Reduktion mit Natriumbordeuterid (NaBD₄) wiederholt. Die Reaktion zu **5.27** verlief nach der zuvor beschriebenen Synthese in ähnlich guter Ausbeute von 71 % (Schema 5.13, erster Schritt). Die NMR-Spektren der deuterierten und der undeuterierten Verbindung sind kongruent und unterscheiden sich nicht in der Lage der Signale (Abbildung 5.10). Allerdings zeigt sich für **5.27** sowohl im ¹H-NMR-Spektrum bei 4.73 ppm als auch im ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum bei 40.4 ppm je ein Triplet, welches durch eine ²J_{HD}- bzw. ¹J_{CD}-Kopplung der monodeuterierten Methylengruppe (CHD) hervorgerufen wird.



Schema 5.13: Reduktion zur isotopenmarkierten Verbindung **5.27** in Anlehnung an Osteryoung und scheinbare Isomerisierung durch Deuteriumwanderung zu **5.28**⁺.

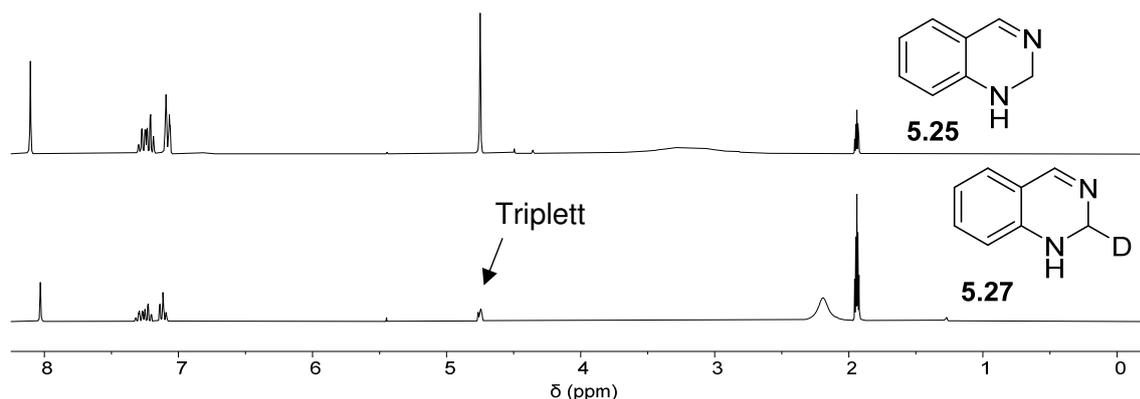


Abbildung 5.10: Ausschnitte aus den ^1H -NMR-Spektren der Verbindungen **5.25** (oben) und **5.27** (unten) (CD_3CN , 300 MHz). Das Triplett der CHD-Einheit von **5.27** resoniert bei 4.73 ppm.

Im nächsten Schritt wurde Verbindung **5.27** unter gleichen Bedingungen in zwei Syntheseschritten in das Hexafluorophosphat-Salz, mit einer Gesamtausbeute von 44 %, überführt (Schema 5.13, zweiter Schritt). Die Isolierung und Reinigung des Iodid-Salzes erfolgte analog zu **5.21** mittels Soxhlet-Extraktion; im Anschluss wurde per Ionenaustausch das Hexafluorophosphat-Salz generiert. Auch Verbindung **5.28PF₆** zeigt im ^1H -NMR- bei 4.73 ppm und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei 49.4 ppm je ein Triplett (Abbildung 5.11 und Abbildung 5.12). Auffälligerweise sind die chemischen Verschiebungen dieser Triplets mit denen der CH_2 -Gruppe von **5.2PF₆** in beiden Spektren deckungsgleich.

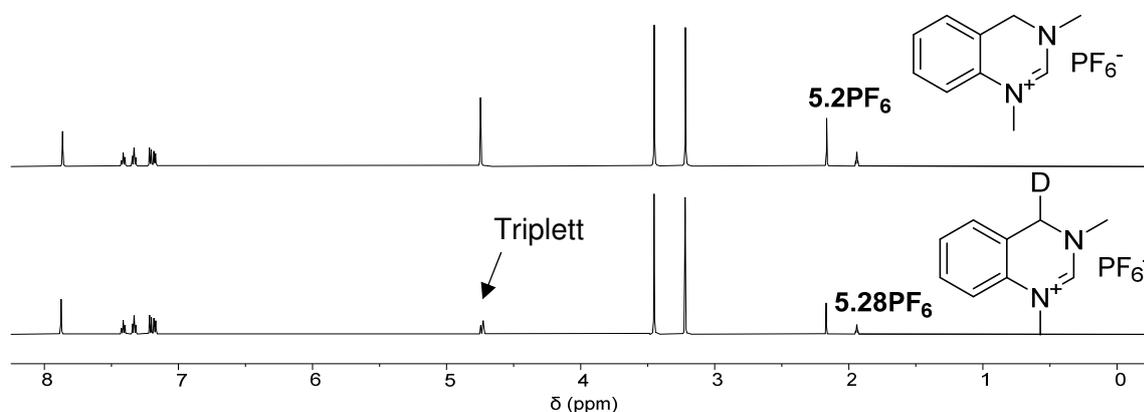


Abbildung 5.11: ^1H -NMR-Spektren der Verbindungen **5.2PF₆** (oben) und **5.28PF₆** (unten) (CD_3CN , 600 MHz). Das Triplett der CHD-Einheit von **5.28PF₆** resoniert bei 4.73 ppm.

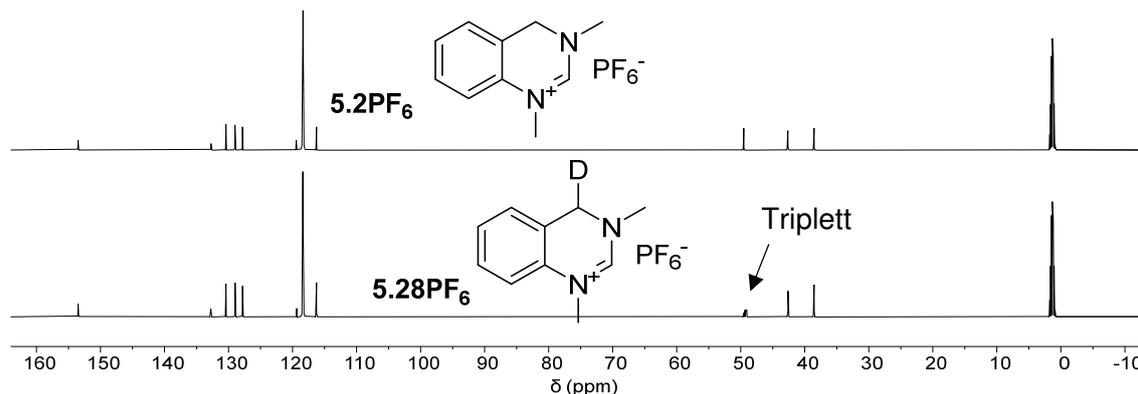
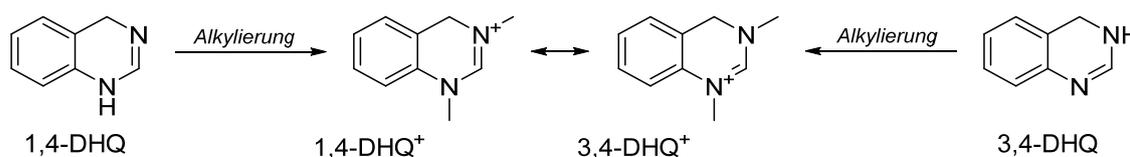


Abbildung 5.12: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Verbindungen **5.2PF₆** (oben) und **5.28PF₆** (unten) (CD_3CN , 600 MHz). Das Triplett der CHD-Einheit von **5.28PF₆** resoniert bei 49.4 ppm.

Dies würde bedeuten, dass nach der Deprotonierung bzw. vor der eigentlichen Alkylierung eine selektive Migration des Deuteriums von der Monodeuteromethylengruppe (CHD) in C2-Position zum C4-Kohlenstoffatom stattgefunden hat (Schema 5.13, zweiter Schritt). Diese Annahme steht aber im starken Widerspruch zum kinetischen Isotopeneffekt. Demnach hat eine chemische Bindung mit einem Deuteron (hier: C–D) eine niedrigere Nullpunktsschwingungsenergie und folglich eine höhere Dissoziationsenergie als eine vergleichbare Bindung zu einem Proton (C–H). Grund hierfür ist, dass Deuterium ungefähr doppelt so schwer ist wie Wasserstoff. Basierend auf den Beobachtungen der oben geschilderten Experimente ist eine Migration des Deuteriums nicht plausibel. Die Ursache der scheinbaren Isomerisierung könnte demnach im Reaktionsschritt der Reduktion selbst stecken. Es wurde eine neue Arbeitshypothese formuliert:

Bei der Reduktion von Chinazolin mit NaBH_4 in Gegenwart von TFA greift das Hydrid das C4-Kohlenstoffatom an. Es entsteht das zu 3,4-DHQ tautomere 1,4-DHQ. Durch Alkylierung werden beide Spezies in ihre kationischen Derivate 3,4-DHQ⁺ bzw. 1,4-DHQ⁺ überführt, welche durch Mesomerie miteinander verknüpft sind.

Dieser Zusammenhang wird durch Schema 5.14 verdeutlicht. Im Folgenden wird davon ausgegangen, dass es sich bei der zu identifizierenden Substanz um 1,4-DHQ handelt, was es jedoch zu beweisen gilt.



Schema 5.14: Resonanzstabilisierung von 1,4-DHQ⁺ und 3,4-DHQ⁺ nach Alkylierung der Tautomere 1,4-DHQ und 3,4-DHQ.

Durch einen direkten Vergleich der ^1H -NMR-Spektren von 1,4-DHQ und 3,4-DHQ soll auf den Unterschied der Verbindungen hingewiesen werden (Abbildung 5.13). Das ^1H -NMR-Spektrum von 1,4-DHQ in DMSO- d_6 zeigt ein typisches, scharfes Singulett bei 8.32 ppm, welches von dem NCHN-Proton erzeugt wird. Im Gegensatz dazu steht die chemische Verschiebung des CH-Protons in 3,4-DHQ (7.10 ppm), welches in den Signalbereich des arylischen Rückgrats (7.12–6.70 ppm) hineinragt. Generell sind alle Signale, einschließlich des Singuletts der CH_2 -Gruppe, in 1,4-DHQ zu tiefem Feld verschoben. Die aziden NH-Protonen beider Verbindungen sind nicht zu sehen.

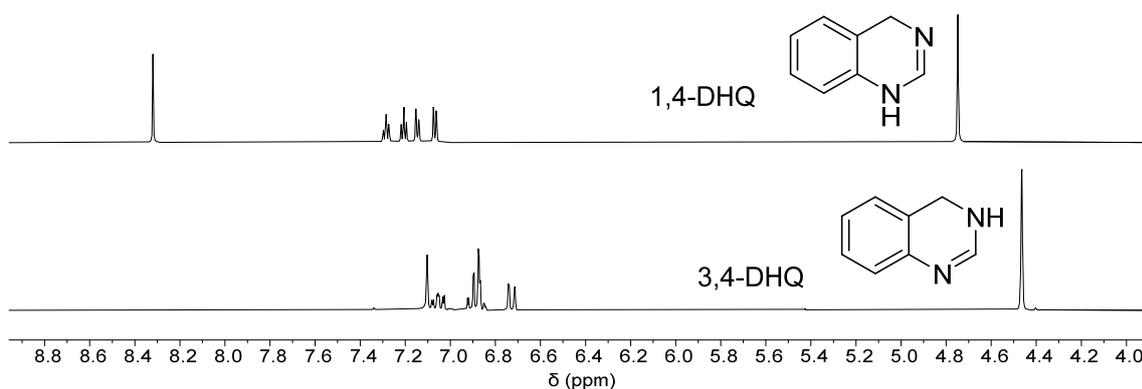


Abbildung 5.13: Ausschnitte aus den ^1H -NMR-Spektren der vermeintlichen Verbindung 1,4-DHQ (oben) und der Vergleichssubstanz 3,4-DHQ (unten) (DMSO- d_6 , 600 MHz).

Abbildung 5.13 bestätigt, dass es sich bei 1,4-DHQ und 3,4-DHQ um zwei gänzlich unterschiedliche Substanzen handelt, die uneindeutig über ihre NMR-Spektren unterschieden werden können. Ferner soll gezeigt werden, dass es sich bei der unbekanntem Verbindung (vermeintliches 1,4-DHQ) nicht um 1,2-DHQ handelt.

Es wurden $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-, DEPT-135-, HSQC-, COSY- und HMBC-Spektren aufgenommen, um die Substanz möglichst genau beschreiben zu können. Dabei lässt sich mit Hilfe der ersten drei Experimente eine Zuordnung der $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale zu den arylischen und quaternären Kohlenstoffatomen sowie dem NCHN- und den CH_2 -Kohlenstoffatomen erzielen (Abbildung 5.14). Von besonderem Interesse ist das HMBC-Spektrum, welches sensitiv für skalare $^2J_{\text{HC}}$ - und $^3J_{\text{HC}}$ -Kopplungen ist und wichtige Informationen über die Konstitution einer Verbindung enthält (Abbildung 5.15).

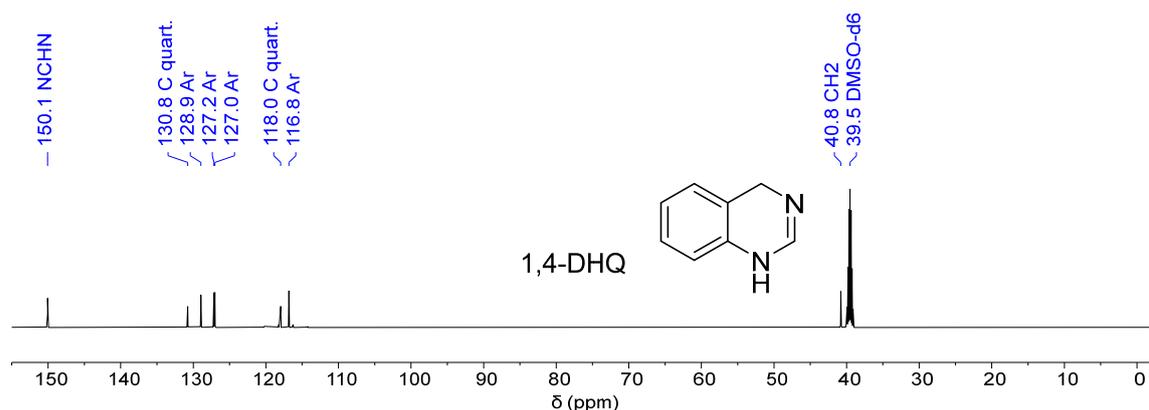


Abbildung 5.14: Ausschnitt aus dem $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der vermeintlichen Verbindung 1,4-DHQ in (DMSO- d_6 , 150 MHz). Zuordnung der Signale mittels DEPT-135- und HSQC-Spektrum.

Für das Proton der Amidineinheit (8.32 ppm) treten drei Kreuzsignale auf (roter Kasten in Abbildung 5.16). Die *zwei starken* Signale werden den $^3J_{\text{HC}}$ -Kopplungen zwischen dem NCHN-Proton und dem Kohlenstoffatom der CH_2 -Gruppe (40.8 ppm) bzw. dem quaternären C8a-Kohlenstoffatom (130.8 ppm) zugeschrieben (**1** & **3**). Die $^4J_{\text{HC}}$ -Kopplung zum quaternären C4a-Kohlenstoffatom (118.0 ppm) ist nur sehr *schwach* ausgeprägt (**2**), da 4J -Kopplungen in HMBC-Spektren für gewöhnlich nicht zu sehen sind.

Die vertikale Spur der Methylenprotonen (4.75 ppm) zeigt *vier starke* Kreuzsignale (grüner Kasten), wovon zwei von den $^2J_{\text{HC}}$ - und $^3J_{\text{HC}}$ -Kopplungen zu den quartären Kohlenstoffatomen C4a (118.0 ppm) und C8a (130.8 ppm) erzeugt werden (**5** & **7**). Aufgrund der hohen Intensität des dritten Kreuzsignals ist nur eine $^3J_{\text{HC}}$ -Kopplung zwischen der Methylengruppe und dem C5-Kohlenstoffatom plausibel (**6**). Folglich wird diesem im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum eine chemische Verschiebung von 127.2 bzw. 127.0 ppm zugeteilt. Eine genauere Aussage lässt sich nicht machen, da die Signale zu dicht beieinander liegen. Das vierte Signal (**8**) spiegelt die $^3J_{\text{HC}}$ -Kopplung zum NCHN-Kohlenstoffatom wider.

Zudem wird im HMBC-Spektrum ein weiteres *starkes* Kreuzsignal beobachtet, das die bisherige Annahme unterstützt (blauer Kasten). Es handelt sich hierbei um die $^3J_{\text{HC}}$ -Rückkopplung des C5-H-Protons zum Kohlenstoffatom der Methyleneinheit (**4**).

Sowohl die Hin- und Rückkopplungen zwischen der CH_2 -Gruppe und der arylischen C5-H-Einheit als auch die *starken* Kreuzsignale zwischen den CH_2 -Protonen und den quartären Kohlenstoffatomen sind nur für 1,4-DHQ zu erwarten und werden durch das HMBC-Experiment bestätigt. Für 1,2-DHQ würden die kürzesten skalaren Wechselwirkungen zwischen der CH_2 -Brücke und den arylischen C-H-Atomen in C5- und C8-Position durch $^5J_{\text{HC}}$ - bzw. $^4J_{\text{HC}}$ -Kopplungen beschrieben, welche nicht durch die Theorie vorhergesagt werden (violette Pfeile in Abbildung 5.17).

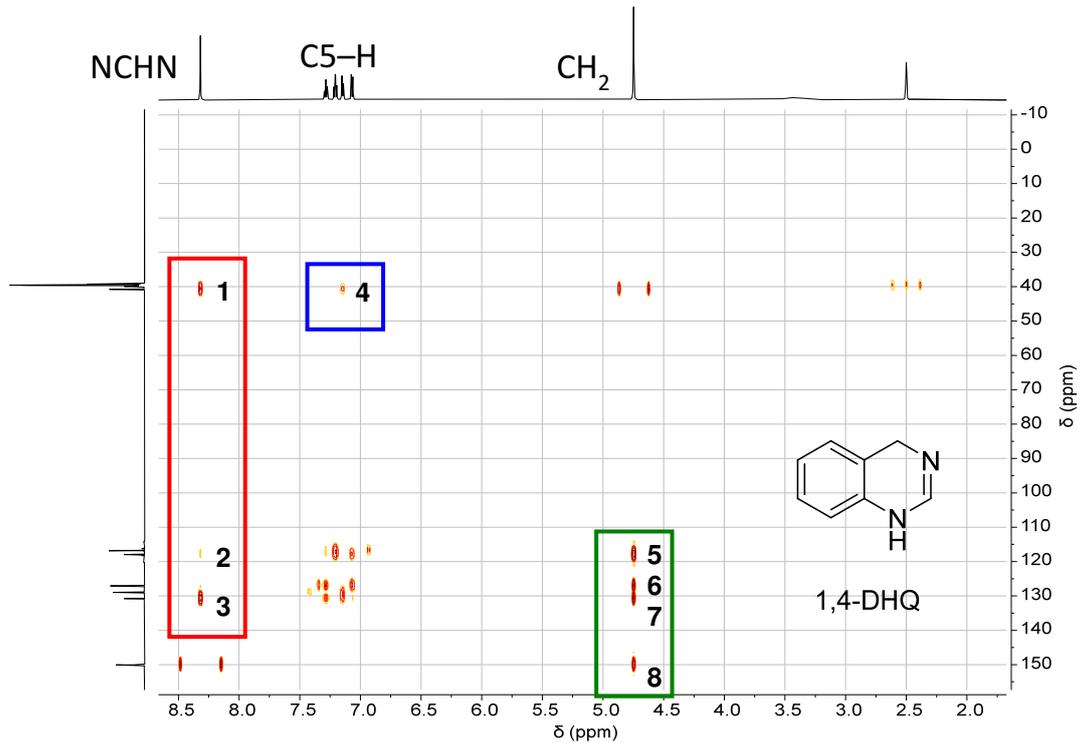


Abbildung 5.15: HMBC-Spektrum von 1,4-DHQ (DMSO-d₆, 600 MHz / 150 MHz).

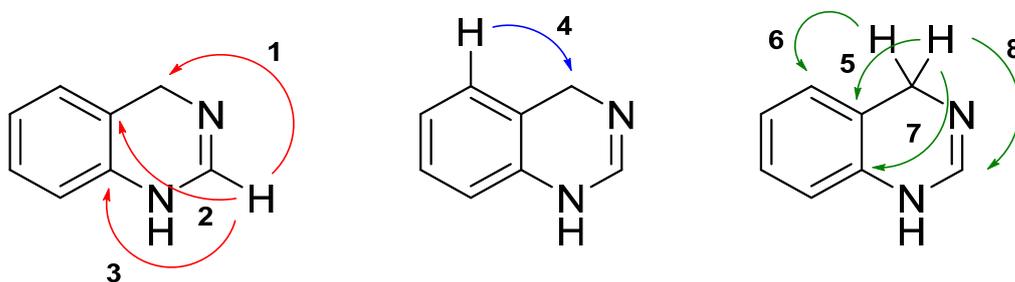


Abbildung 5.16: Zuordnung der skalaren Kopplungen in 1,4-DHQ ausgehend von dem/den Proton/en: des NCHN-Fragments (rot), der C5-H-Einheit (blau) und der Methylenbrücke (grün).

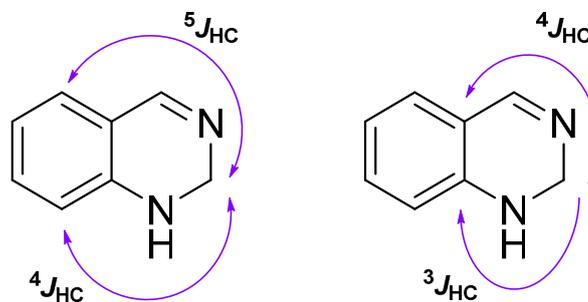
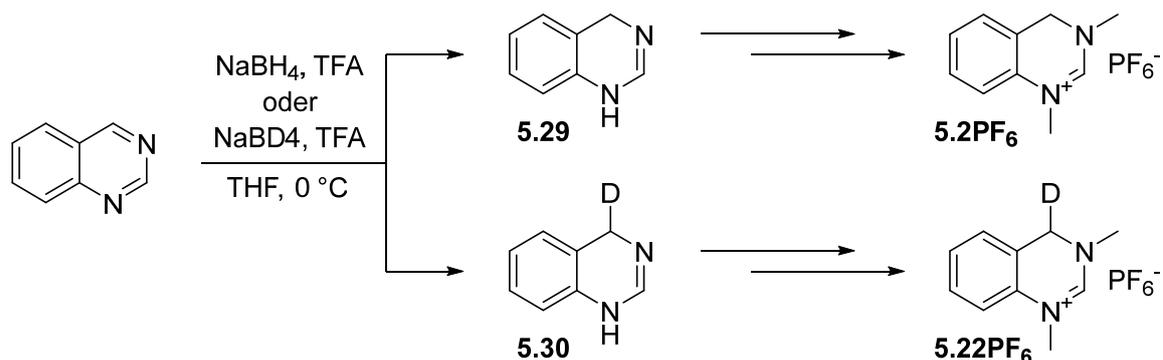


Abbildung 5.17: Die skalaren Korrelationen in 1,2-DHQ: Die $^4J_{\text{HC}}$ - und $^5J_{\text{HC}}$ -Kopplungen zwischen der CH_2 -Gruppe und den arylischen C-H-Einheiten sind nicht mit der Theorie eines HMBC-Spektrums konform (links). Für die Kopplungen zwischen der CH_2 -Gruppe und den quartären Kohlenstoffatomen werden ein starkes ($^3J_{\text{HC}}$) und ein schwaches ($^4J_{\text{HC}}$) Kreuzsignal erwartet (rechts). Diese Erwartungen sind nicht im HMBC-Spektrum wiederzufinden.

Die Befunde der Reduktion von Chinazolin mit Natriumborhydrid sind in Schema 5.15 graphisch zusammengefasst. Anders als von Osteryoung angegeben entsteht bei dieser Reaktion 1,4-DHQ (**5.29**). Durch anschließende Deprotonierung und Alkylierung wird 1,4-DHQ in 1,4-DHQ⁺ überführt. 1,4-DHQ⁺ ist eine mesomere Grenzstruktur von 3,4-DHQ⁺, dem alkylierten Produkt des 3,4-DHQ (Schema 5.14). Die Alkylierung von 1,4-DHQ und 3,4-DHQ resultiert also in demselben Kation **5.2⁺**.



Schema 5.15: Reduktion von Chinazolin zu 1,4-DHQ und nachfolgender Alkylierung zu 3,4-DHQ⁺.

Durch die ausführliche Auswertung des HMBC-Spektrums wird 1,4-DHQ eindeutig als solches identifiziert. Zukünftige Experimente sollen die Charakterisierung aber weiter festigen (siehe Kapitel 6). Das bedeutet, dass sich die Carbenchemie an 1,2-Dichydrochinazolin an dieser Stelle in einer Sackgasse befindet. Demnach ist der Zugang zu einem Chinazolin-4-yliden auf diesem Weg nicht möglich.

5.2 Chinazolin-2-on-basierte Carbene

5.2.1 2-Aminobenzylamin als Ausgangsverbindung für CArAmCs

In Kapitel 5.1 wurden Versuche dargestellt, cyclische (Aryl)(Amido)Carbene mit Thio- bzw. Selenourea-Funktionalität darzustellen. Ausgehend von 3,4-DHQ erfolgte in zwei Schritten die Synthese der Harnstoffderivate, welche durch Postmodifikation nachfolgend weiter umgesetzt wurden. Der Nachweis bzw. die Isolierung des zugehörigen CArAmCs war durch Deprotonierung allerdings nicht möglich.

Im Folgenden soll über einen Ansatz berichtet werden, der zum Ziel hatte, ein CArAmC auf Chinazolin-2-on-Basis, dem Sauerstoffanalogon, zu generieren (Schema 5.17). Dieses bildet ein Strukturisomer zum Chinazolin-4-onyliden. Ein Vergleich der elektronischen Eigenschaften des cyclischen (Aryl)(Amido)Carbens (CArAmC) mit dem bekannten cyclischen mono-(Amino)(Amido)Carben (MAAC) wurde angestrebt. Die in diesem Kapitel vorgestellten Ergebnisse sind teilweise in Zusammenarbeit mit Marius Molter im Rahmen seiner Bachelorarbeit entstanden.^[203]

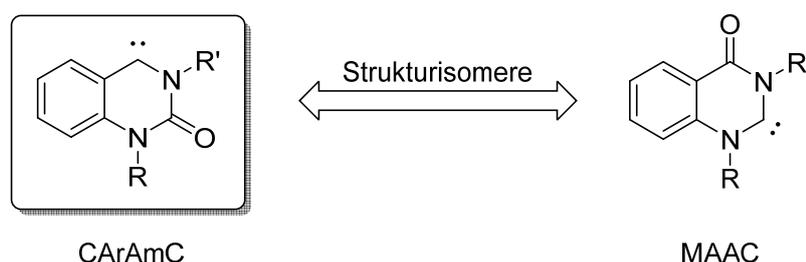
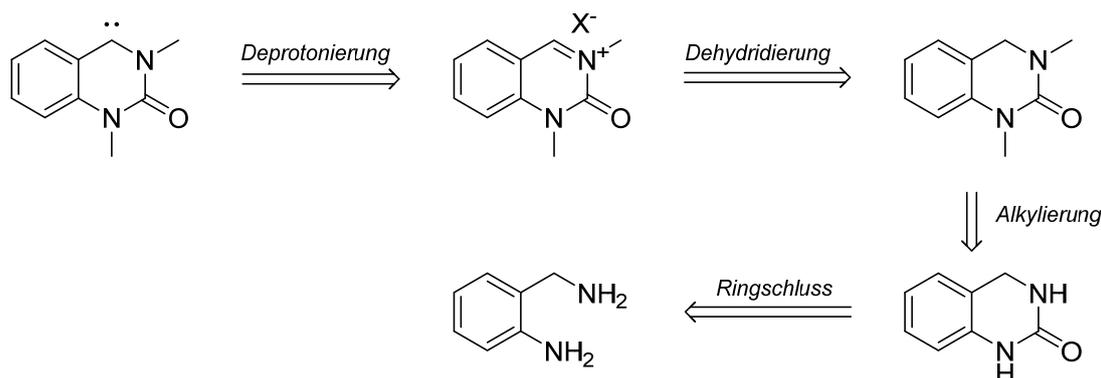


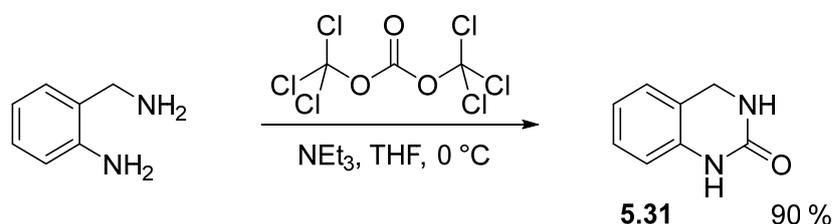
Abbildung 5.18: Motivation für die Synthese eines CArAmCs auf Basis von Chinazolin-2-on (links).

Die retrosynthetische Zerlegung des Zielmoleküls sieht zunächst eine Addition eines Protons an das carbene Kohlenstoffatom vor, um zum kationischen Präkursor zu gelangen. Analog zu den postsynthetischen Modifizierungen aus Kapitel 5.1 lässt sich aus dem Präkursor durch Hydridaddition die neutrale 3,4-Dihyrospezies generieren. Die Alkylierung erfolgt nach Protonenabstraktion durch geeignete Basen mit Alkylhalogeniden. Der Ringschluss wird formal durch Umsetzung von 2-Aminobenzylamin mit Phosgen erreicht (Schema 5.16).



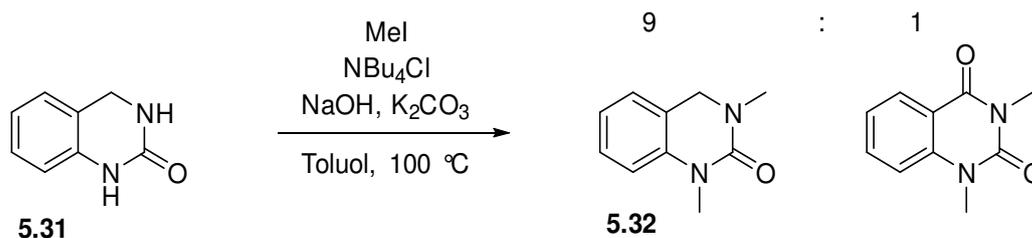
Schema 5.16: Retrosynthetische Überlegungen zur Darstellung des CArAmCs.

2-Aminobenzylamin stellt das Substrat dar (vgl. Kapitel 5.1.1.1), welches preiswert und leicht erhältlich ist. In Anlehnung an Hartmann *et al.* wurde die Synthese optimiert und 2-Aminobenzylamin mit 0.4 Äquivalenten Triphosgen und einem Überschuss Triethylamin in THF zum entsprechenden Harnstoff umgesetzt (Schema 5.17).^[204] Der bei der Reaktion freigesetzte Chlorwasserstoff wurde durch NEt₃ als Hilfsbase abgefangen und das anfallende Ammoniumsalz während der wässrigen Aufarbeitung quantitativ entfernt. Durch den Einsatz von nur 0.4 Äquivalenten Triphosgen wurde zudem eine bessere Atomökonomie erreicht. Die analytischen Daten waren mit der Literatur konsistent.



Schema 5.17: Darstellung von Verbindung **5.31** in Anlehnung an Hartmann.^[204]

Von Falk *et al.* wurde berichtet, dass Harnstoffe in aprotisch-dipolaren Lösungsmitteln in Gegenwart von Natriumhydroxid N-alkyliert werden.^[205,206] Dies geschieht unter Phasentransferkatalyse in Toluol. Bei der Umsetzung von **5.31** mit Methyljodid unter den beschriebenen Bedingungen wurde ein Stoffgemisch im Verhältnis 9:1 erhalten, bestehend aus **5.32** und substituiertem Chinazolin-2,4-dion (Schema 5.18). Nach chromatographischer Reinigung an Kieselgel konnte nur das 2,4-Dion in einer Ausbeute von 10 % isoliert und charakterisiert werden. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt vier Signale zwischen 8.24 ppm und 7.21 ppm für die Protonen des arylischen Rückgrats und zwei scharfe Singulets für die Methylgruppen bei 3.62 ppm und 3.27 ppm. In Kombination mit einem DEPT-135-Spektrum lassen sich die Signale der vier quaternären Kohlenstoffatome im ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum zuordnen. Die CHN-Verbrennungsanalyse und das EI-Massenspektrum bestätigen zudem, dass das 2,4-Dion isoliert wurde.



Schema 5.18: Phasentransferkatalysierte Alkylierungsversuche von **5.31** in Analogie zu Falk.

Aus der NMR-Probe des 2,4-Dions konnten Kristalle erhalten werden, die für eine Röntgenstrukturbestimmung geeignet waren. Die Struktur im Festkörper ist in Abbildung 5.19 dargestellt und zeigt – entgegen der Erwartung – eine Hydroxyl-Gruppe an C4-Position, was jedoch nicht in Einklang mit den analytischen Daten ist. Das sp^3 -hybridisierte Kohlenstoffatom ragt mit einem Abstand von 33.93 pm in einem Diederwinkel von 23.10° aus der Ringebene des Dihydropyrimidins heraus. Der Bindungsabstand von 144.91 pm weist darauf hin, dass die Atome C2 und N2 nicht an einer Amidresonanz zu O2 beteiligt sind. Ferner liegt der C2–O2-Abstand mit 142.06 pm in einer Größenordnung, die für Alkohole typisch ist (143 pm). Weitere Bindungsabstände und -winkel sind in Tabelle 5.4 gelistet. Die Bildung des 2,4-Dions und der Hydroxy-Verbindung konnten bisher nicht plausibel erklärt werden, da der Fokus auf die Synthese des alkylierten 3,4-Dihydrochinazolinons gelegt wurde.

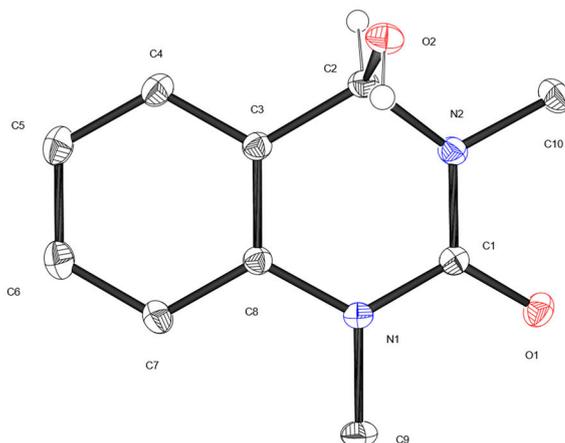
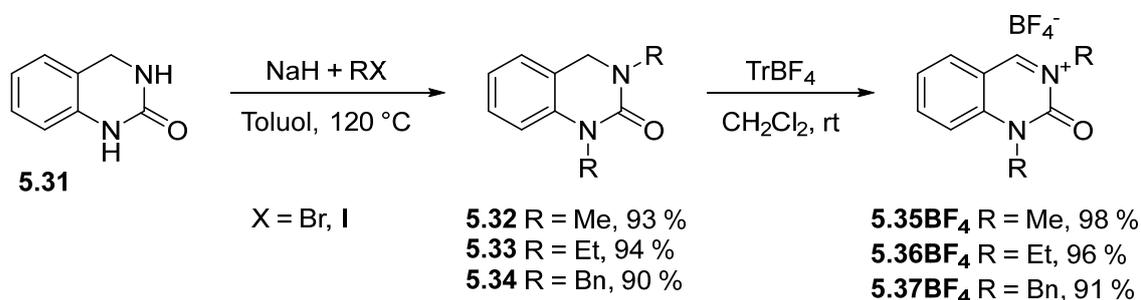


Abbildung 5.19: Struktur von 4-Hydroxy-1,3-dimethyl-3,4-dihydrochinazolin-2(1H)-on im Festkörper. Schwingungsellipsoide für 40 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Protonen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

Tabelle 5.4: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°] der Hydroxy-Verbindung.

| Bindung | Länge [pm] | Bindungen | Winkel [°] |
|---------|------------|-----------|------------|
| C1–N1 | 137.57(13) | N1–C1–N2 | 118.15(9) |
| C1–N2 | 135.50(14) | N2–C1–O1 | 120.80(10) |
| C2–N2 | 144.91(14) | N2–C2–C3 | 110.37(8) |

Da die in Schema 5.18 geschilderte Synthese nicht zielführend war, wurde im nächsten Schritt die Optimierung der Alkylierungsbedingungen angestrebt. Im Folgenden wurde auf den Phasentransferkatalysator verzichtet und nur eine einzige Metallbase eingesetzt. Die besten Ergebnisse wurden mit Natriumhydrid in Toluol bei 120 °C erzielt. Durch Einsatz verschiedener Halogenalkane wurden die Verbindungen **5.32** bis **5.35** in sehr guten Ausbeuten isoliert und vollständig charakterisiert. Aus diesen wurden die kationischen Verbindungen **5.35BF₄** bis **5.37BF₄** durch Hydridabstraktion unter Verwendung von Trityliumtetrafluoroborat generiert. Die erfolgreiche Dehydrierung zeigte sich während der Reaktion durch das Ausfallen gelber Niederschläge.

Schema 5.19: Optimierte Alkylierung von Verbindung **5.31** und Synthese der kationischen NHC-Vorläufer **5.35BF₄** bis **5.37BF₄** durch Dehydrierung.

Es gelang, durch Lösungsmitteldiffusion von Diethylether in eine Acetonitrillösung, von **5.35BF₄** Kristalle für eine Röntgenstrukturanalyse zu erhalten. Die Struktur ist in Abbildung 5.20 gezeigt. Der Heterocyclus weist erwartungsgemäß eine absolut planare Struktur auf. Alle Bindungswinkel liegen annähernd bei 120°, was auf die sp^2 -Hybridisierung der Ringatome zurückzuführen ist. Die Csp^2 – Nsp^2 -Bindungen unterscheiden sich allerdings in ihren Längen. Die C1–N1-Bindung (136.95 pm) ist deutlich kürzer als die C1–N2-Bindung (141.80 pm), was darauf hindeutet, dass das N1-Stickstoffatom eine stärkere Amidresonanz zeigt als das N2-Stickstoffatom. Dieses ist an der Stabilisierung der kationischen Ladung beteiligt, die sich nach der Hydridabspaltung formal auf dem C2-Kohlenstoffatom

befindet. Die C2–N2-Bindung (131.48 pm) liegt im Bereich einer $Csp^2=N$ -Bindung. Weitere wichtige Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 5.5 aufgeführt.

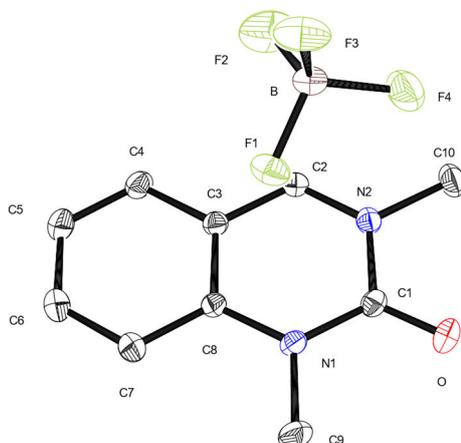
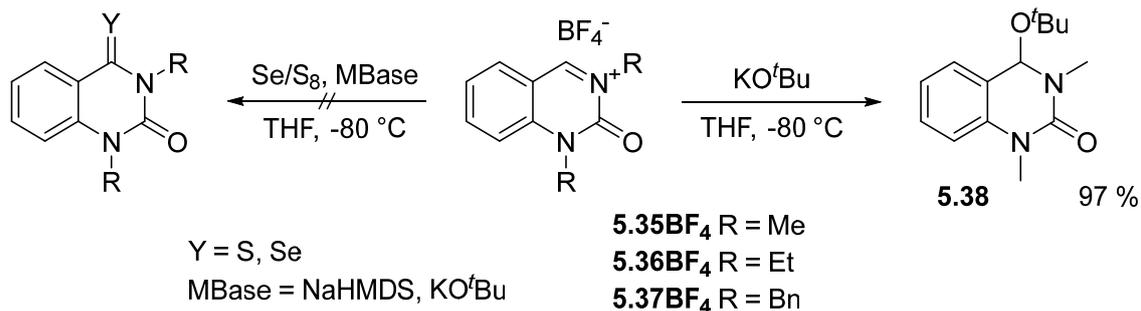


Abbildung 5.20: Molekülstruktur von **5.35BF₄** im Festkörper. Schwingungsellipsoide für 40 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Protonen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

Tabelle 5.5: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°] von Verbindung **5.35BF₄**.

| Bindung | Länge [pm] | Bindungen | Winkel [°] |
|---------|------------|-----------|------------|
| C1–N1 | 136.95(17) | N1–C1–N2 | 115.76(11) |
| C1–N2 | 141.80(18) | N2–C1–O | 119.71(13) |
| C2–N2 | 131.48(18) | N2–C2–C3 | 121.32(12) |

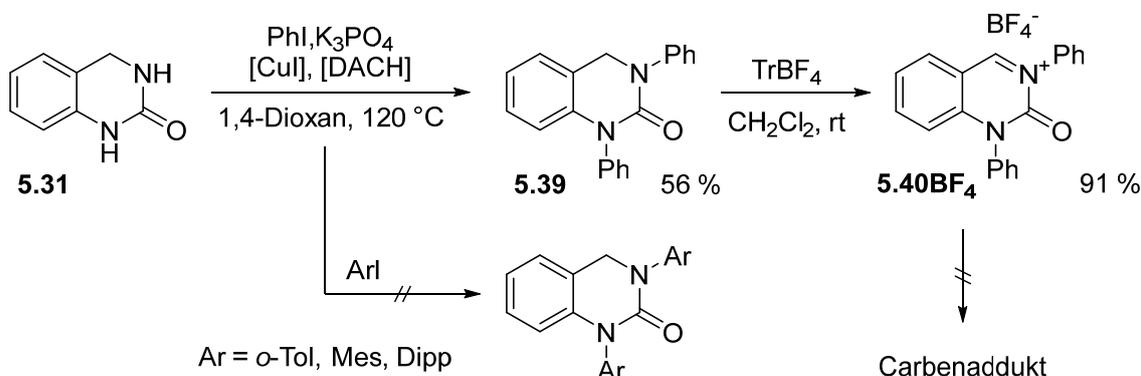
Im Folgenden wurde, analog zu den Thio- und Selenoharnstoffen **5.9BF₄** und **5.10BF₄**, der Versuch unternommen, die entsprechenden Carbene aus den Präkursoren **5.35BF₄** bis **5.37BF₄** zu erzeugen. Massenspektrometrische und NMR-spektroskopische Analysen lieferten nach der Aufarbeitung der mit anspruchsvollen Metallbasen (NaHMDS bzw. KO^tBu) versetzten Präkursoren keinen Hinweis auf eine erfolgreiche Umsetzung mit Schwefel oder Selen zu den entsprechenden Addukten (Schema 5.20, links). Wohl aber gelang es, das ^tButanolat-Anion an die C=N-Doppelbindung in sehr guter Ausbeute zu addieren und zu charakterisieren (Schema 5.20, rechts). Für den cyclischen Harnstoff **5.38** wurde ebenso wie für das Thio-Derivat **5.15** eine hohe Luftempfindlichkeit in Substanz und Lösung beobachtet.



Schema 5.20: Reaktivität der NHC-Präkursoren **5.35BF₄** bis **5.37BF₄**.

Die Deprotonierungsversuche der Harnstoffe **5.35BF₄** bis **5.37BF₄** und der Chalkogenderivate **5.9BF₄** und **5.10BF₄** führten nicht zu den gewünschten CArAmCs, was vermutlich auf die geringe sterische Abschirmung des C4-Kohlenstoffatoms durch die *N*-Alkylreste zurückzuführen ist. Hierdurch stieg das Bedürfnis nach starren und sterisch anspruchsvollen N3-Substituenten.

Klassischerweise verläuft die Aminierung von Arenen über den Mechanismus der nukleophilen aromatischen Substitution. Dies erfordert allerdings drastische Reaktionsbedingungen und eine Aktivierung des Aromaten durch elektronenziehende Substituenten sowie eine gut zu substituierende Austrittsgruppe.^[154] Durch die Entwicklung metallkatalysierter Verfahren durch Jourdan / Ullmann / Goldberg,^[207–210] und Chan / Evans / Lam,^[211–213] und Buchwald / Hartwig,^[214,215] wurde ein gänzlich neuer Zugang zu Arylaminen bzw. Arylamiden erschlossen. Während für die Ullmann-Goldberg-Reaktion^[216,217] und Buchwald-Hartwig-Kupplung Arylhalogenide Verwendung finden, werden in der Chan-Lam-Variante Arylboronsäuren eingesetzt. Aus allgemeiner Sicht waren die niedrigeren Kosten der Kupfer(I)-Quellen und die leicht erhältlichen Liganden ausschlaggebend für den Einsatz von Reaktionen vom Ullmann-Typ gegenüber der kostspieligen Palladium-Systeme der Buchwald-Hartwig-Variante.



Schema 5.21: Kupfervermittelte *N*-Arylierungen von **5.31** und Dehydrierung von **5.39**.

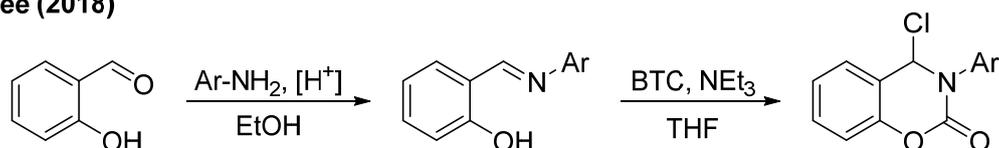
Das Substrat **5.31** wurde mit Iodbenzol, einem Überschuss basischem Kaliumphosphat, und katalytischen Mengen Kupfer(I)iodid und racemischem *trans*-Diaminocyclohexan in 1,4-Dioxan bei 120 °C zur Reaktion gebracht (Schema 5.21). Nach chromatographischer Reinigung an Kieselgel wurde **5.39** elementaranalysenrein erhalten. Es war nicht möglich die Ausbeute von 56 % durch Variation der Parameter Base, Lösungsmittel, Temperatur, Kupferquelle oder Ligand zu erhöhen. Auch zeigte die Reaktion eine Intoleranz gegenüber der Verwendung von Arylhalogeniden mit Alkylsubstituenten in *ortho*-Position. In diesen Fällen wurde kein Produkt isoliert. Dies ist vermutlich auf sterische Wechselwirkungen mit der Harnstoffgruppe zurückzuführen.^[217]

Analog zu den in Schema 5.19 beschriebenen Reaktionen erfolgte die Hydridabstraktion mit TrBF_4 zum kationischen Präkursor **5.40BF₄**, welcher vollständig charakterisiert wurde. Das Carben konnte auch mit einem Phenyl-Substituenten unter den zuvor beschriebenen Reaktionsbedingungen nicht *in situ* erzeugt und mit den Chalkogenen abgefangen werden (Schema 5.21). Das cyclische (Aryl)(Amido)Carben blieb somit weiterhin unzugänglich.

5.2.2 2-Aminobenzaldehyd als Ausgangsverbindung für CArAmCs

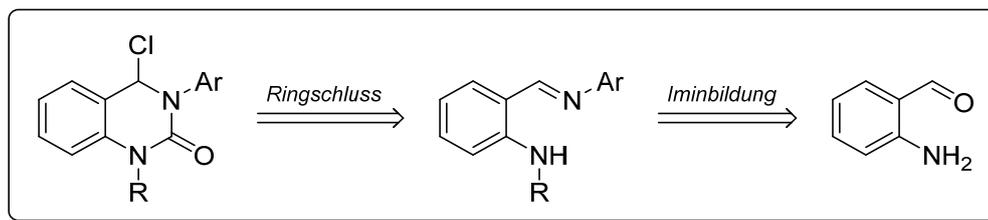
Die Ergebnisse aus den Kapiteln 5.1.1 (Schema 5.3) und 5.2.1 (Schema 5.20 und Schema 5.21) ließen erkennen, dass der sterische Anspruch des Substituenten in N3-Position noch weiter erhöht werden musste, was jedoch nicht durch die kupfervermittelte Arylierung gelang. Aus diesem Grund wurde eine neue Syntheseroute erschlossen, bei der die sterisch anspruchsvollen Reste vor dem Ringschluss eingeführt wurden. Als Vorlage diente die Iminbildung aus Salicylaldehyd und dem entsprechenden Anilin-Derivat in ethanolischer Lösung,^[218] gefolgt von einem Ringschluss mit Triphosgen (Schema 5.22).^[178] Übertragen auf 3,4-Dihydrochinazolin-2-on bedeutete dies, dass 2-Aminobenzaldehyd als Ausgangsverbindung diente und sequentiell in zwei Stufen aryliert bzw. alkyliert werden musste. Im Anschluss sollte der Ringschluss mit Triphosgen erfolgen (Schema 5.23). Die in diesem Kapitel vorgestellten Ergebnisse sind teilweise in Zusammenarbeit mit Karol Mzyk im Rahmen seiner Bachelorarbeit entstanden.^[219]

Lee (2018)



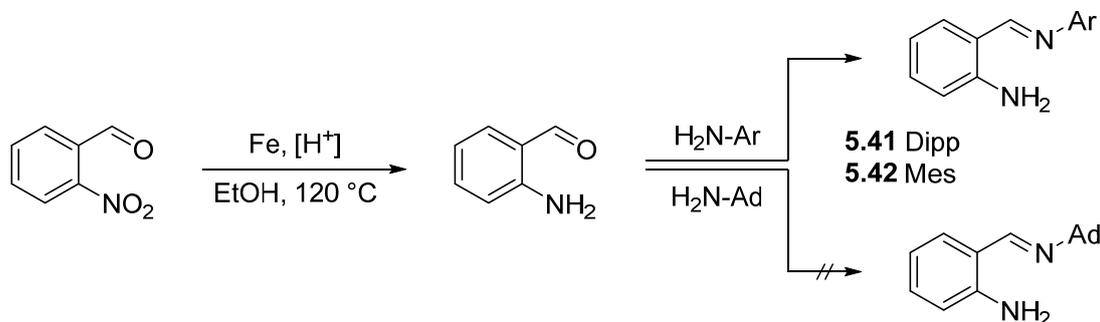
Schema 5.22: Darstellung des Carbamoyl-basierten CArAmC-Vorläufers nach Lee.^[178]

diese Arbeit



Schema 5.23: Übertragung des Synthesekonzepts nach Lee auf die Synthese eines Präkursors mit Ureayl-Funktionalität.

Die Verwendung von Eisenstaub in Kombination mit Salzsäure in ethanolischer Lösung bietet einen praktischen Ansatz, um 2-Aminobenzaldehyd leicht und kostengünstig durch Reduktion von 2-Nitrobenzaldehyd zu erhalten. Die Reaktion lässt sich im Multigrammmaßstab durchführen. Im nächsten Schritt wurde die Carbonylgruppe der Amino-Verbindung, in Anlehnung an eine Vorschrift nach Grubbs, säurekatalysiert zum entsprechenden Aldimin umgesetzt (Schema 5.24).^[218] Die Produkte **5.41** und **5.42** wurden durch Chromatographie an Kieselgel aufgereinigt und charakterisiert. Die Ausbeuten lagen zwischen 75 und 83 %. Der Versuch der Umsetzung des Benzaldehyds mit Adamantylamin war nicht erfolgreich.

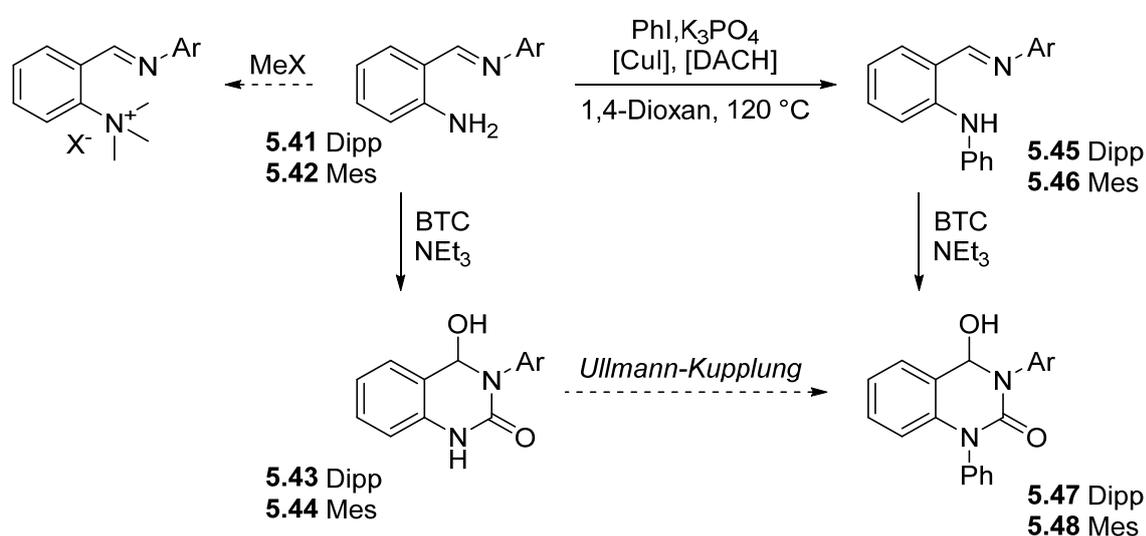


Schema 5.24: Reduktion von Nitrobenzaldehyd und anschließende Iminbildung.^[218,220]

Von Verbindung **5.41** wurden Kristalle durch langsames Verdampfen einer konzentrierten Hexanlösung erhalten. Die Struktur im Festkörper ist in Abbildung 5.21 gezeigt. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ mit zwei unabhängigen Molekülen in der asymmetrischen Einheit. Die Struktur des Iminfragments ist nahezu planar. Die C–N-Bindungsabstände entsprechen den Erwartungen (Tabelle 5.6). Zwischen der Amino-Gruppe und dem Imin-Stickstoffatom wird eine Wasserstoffbrücke von 272.0 pm Länge beobachtet und einem Winkel von 135.7° zwischen Donor, Wasserstoffatom und Akzeptor (N–H \cdots N). Der Ring des Dipp-Substituenten steht mit einem Diederwinkel von 88.12° fast orthogonal zur gemittelten Ebene des 2-Amino-substituierten Benzaldiminfragments. Für das zweite unabhängige Molekül ergibt sich ein Diederwinkel von 68.42° .

Für ein besseres Verständnis des eingeschlagenen Synthesewegs (Schema 5.23) wurden die von Lee *et al.* beschriebenen Reaktionen der Iminbildung, des Ringschlusses und des Carbenabfangs mit Selen reproduziert. Im Zuge dieser Synthesesequenz gelang es, von dem Dipp-substituierten Salicylaldimin, geeignete Kristalle zu erhalten, die einer Röntgenstrukturanalyse unterzogen wurden. Die Verbindung kristallisierte in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbca* mit nur einem unabhängigen Molekül in der asymmetrischen Einheit. Das Grundgerüst ist nahezu planar, ähnlich dem Aminoanalogon **5.41**, und steht in einem Diederwinkel von 78.51° relativ zum Dipp-Ring. Die Wasserstoffbrücke ist 259.8 pm lang und spannt einen Winkel von 148.2° zwischen Donor und Akzeptor auf.

Ausgehend von den Aldiminen **5.41** und **5.42** boten sich mehrere Reaktionspfade zum Präkursor an (Schema 5.25). Die Funktionalisierung der Aminogruppe sollte dabei im ersten Schritt angegangen werden. Eine klassische Alkylierung mittels Methyljodid oder Methyltriflat schien nicht zielführend, da ein selektiv monoalkyliertes Amin nicht zu erwarten war. Vielmehr würde aufgrund der zunehmenden Nukleophilie ein quartäres Ammoniumsalz entstehen. An dieser Stelle wurde auf die N-Arylierung mittels Reaktion vom Ullmann-Typ zurückgegriffen und die Aminogruppe der Aldimine in die sekundären Amine **5.45** und **5.46** umgewandelt. Nach chromatographischer Reinigung an Kieselgel wurden beide Verbindungen als gelbe Öle in sehr guten Ausbeuten von 98 % erhalten.



Schema 5.25: Synthesestrategien für N-Funktionalisierung und Ringschluss zum Chinazolinon. Die gestrichelten Wege wurden nicht weiterverfolgt.

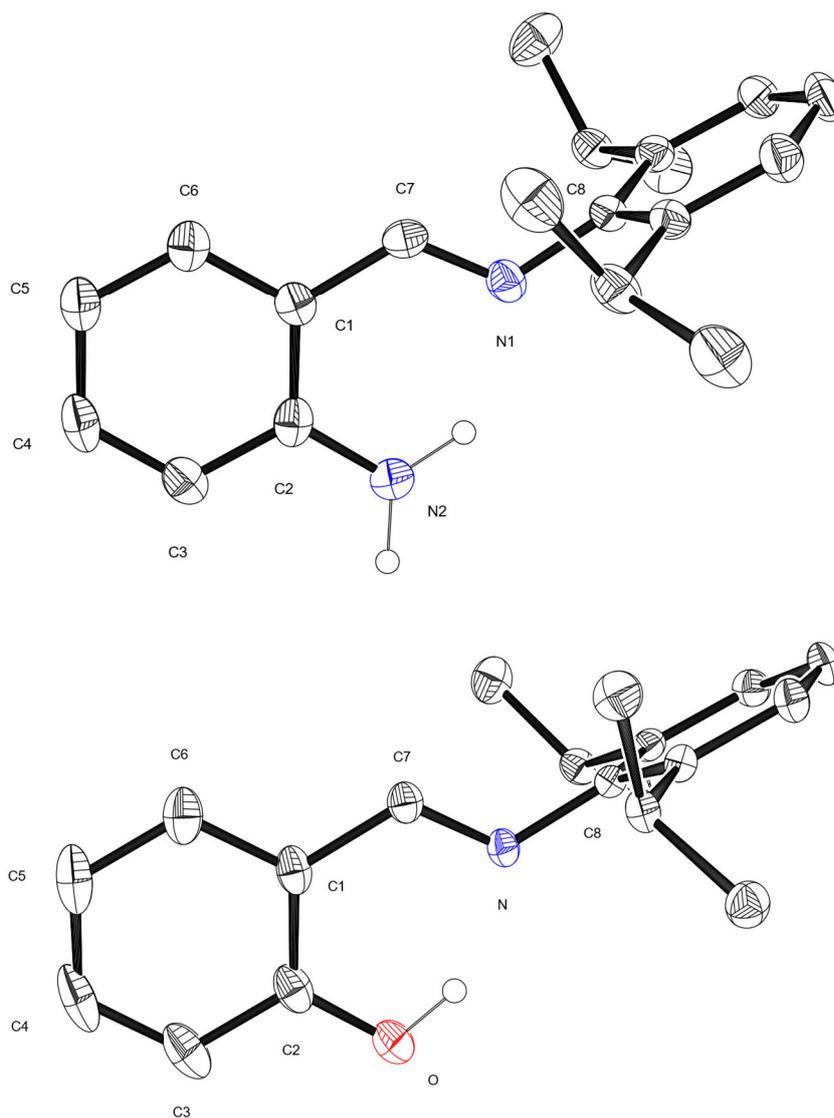


Abbildung 5.21: Molekülstrukturen von **5.41** (oben) und dem Hydroxy-Analogon (unten) im Festkörper. Schwingungsellipsoide für 40 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Protonen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

Tabelle 5.6: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°] von Verbindung **5.41** (oben) und dem Hydroxy-Analogon (unten).

| Bindung | Länge [pm] | Bindungen | Winkel [°] |
|---------|------------|-----------|------------|
| C2–N2 | 136.5(2) | C1–C2–N2 | 121.43(17) |
| C7–N1 | 126.6(2) | C1–C7–N1 | 124.55(16) |
| NH⋯N1 | 272.0 | N2–H⋯N1 | 135.7 |
| C2–O | 134.9(2) | C1–C2–O | 121.41(14) |
| C7–N | 127.5(2) | C1–C7–N | 121.86(14) |
| OH⋯N | 259.8 | O–H⋯N | 148.2 |

Als Nächstes erfolgte der Ringschluss mit Triphosgen in THF mit Triethylamin als Hilfsbase – wie bereits zuvor von Hartmann und Lee beschrieben. Die Reaktion wurde wässrig aufgearbeitet, um die Verbindungen **5.47** und **5.48** in moderaten Ausbeuten von 48 % bzw. 59 % zu isolieren. Durch Umfällung bzw. chromatographischer Reinigung konnte eine elementaranalysenreine Probe von **5.47** erhalten werden, jedoch nicht von **5.48**.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **5.47** zeigt zwei Dubletts bei chemischen Verschiebungen von 5.91 ppm und 2.84 ppm mit derselben Kopplungskonstante ($^2J_{\text{HH}} = 6.6 \text{ Hz}$), was in Kombination mit der wässrigen Aufarbeitung auf eine Hydroxy-Gruppe an C4-Position schließen lässt. Eine ähnliche Beobachtung wurde auch für das Dipp-Salicylaldimin gemacht. Es entsteht, wenn mit Wasser gequenchet wird, nicht das von Lee beschriebene Chloraddukt, sondern das entsprechende Hydroxyaddukt.^[178] Im Protonenspektrum von **5.47** lässt sich ein doppelter Signalsatz für die *ortho*-ständigen Isopropylgruppen erkennen. Die Kombination aus eingeschränkter Drehbarkeit des Dipp-Restes durch die Carbonylgruppe, und dem Stereozentrum an C4-Position lässt die Alkylsubstituenten diastereotop erscheinen. Die Methylgruppen innerhalb einer Isopropylgruppe sind folglich auch diastereotop. Für die Methylgruppen sind also vier Dubletts (je 3H) und für die CH-Protonen zwei Septetts (je 1H) zu beobachten.

Eine alternative Route wird durch den direkten Ringschluss der Aldimine **5.41** und **5.42** mit Triphosgen unter sonst gleichen Bedingungen beschrieben, gefolgt von einer Funktionalisierung des N1-Stickstoffatoms im zweiten Schritt (Schema 5.25). Zwar konnten die Produkte **5.43** und **5.44** isoliert und der Erfolg der Synthese mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie bestätigt werden, jedoch zeigten sich größere Mengen Lösungsmittel im Spektrum, die auch durch lange Trocknungszeiten im Hochvakuum nicht entfernt werden konnten. In Hinblick auf die anschließende Alkylierung bzw. Arylierung stünden zudem die funktionellen Gruppen miteinander in Konkurrenz. Dieser Weg wurde nicht weiterverfolgt.

Von **5.47** und dem Carbamoyl-Analogen wurden Kristalle für eine Röntgenstrukturanalyse erhalten. Die Strukturen sind in Abbildung 5.22 dargestellt und ausgewählte Bindungslängen und -winkel in Tabelle 5.7 zusammengefasst. Beide Verbindungen weisen einen nahezu planaren Grundkörper auf. Lediglich das C2-Kohlenstoffatom ragt um 18.56 pm (Diederwinkel: 12.25°) für Verbindung **5.47** und 22.47 pm (Diederwinkel: 14.58°) für die Carbamoyl-Verbindung aus der Ebene des Bicyclus heraus. Die Diederwinkel der Heterocyclen zum Ring des Dipp-Substituenten wurden zu 79.45° und 81.97° bestimmt. Die Bindungslängen in **5.47** sind vergleichbar mit denen von 4-Hydroxychinazolin-2-on in Abbildung 5.19. So zeigt sich etwa die Amidresonanz des Harnstoffs in gleichen Bindungslängen zwischen dem Carbonyl-Kohlenstoffatom und den flankierenden Stickstoffatomen.

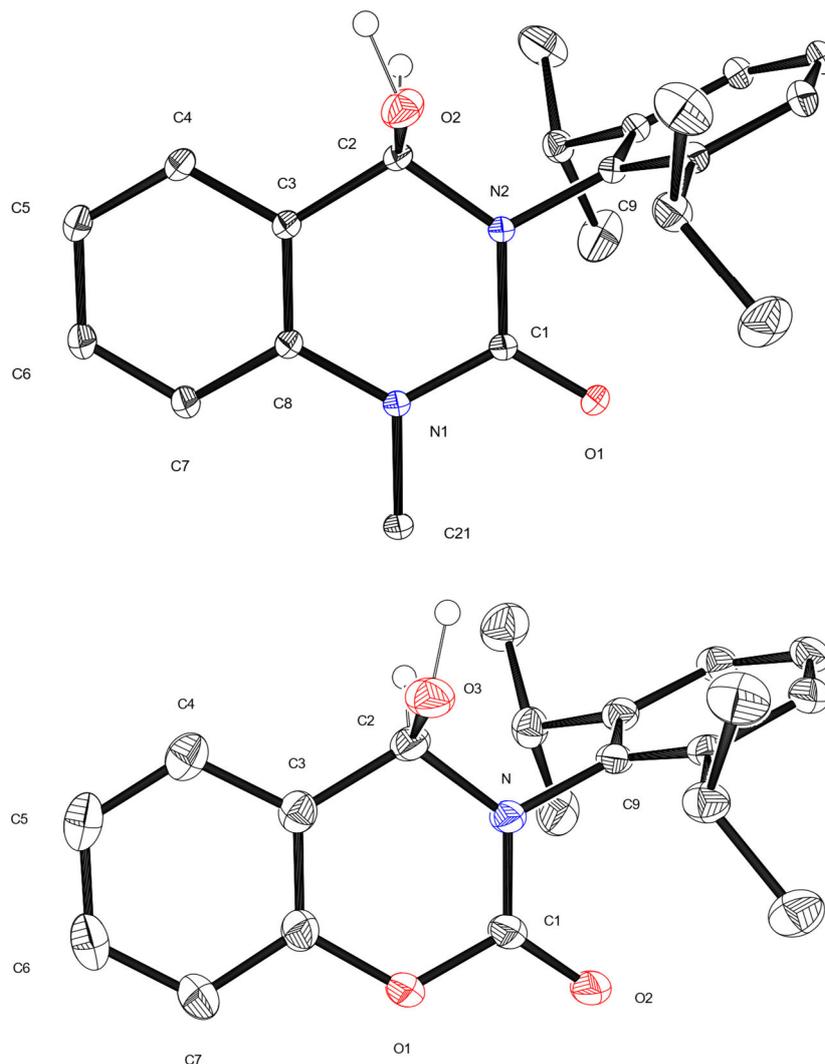


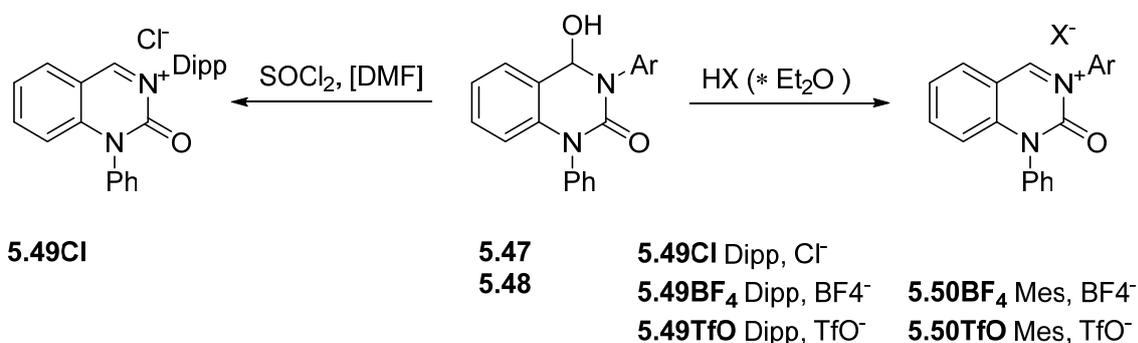
Abbildung 5.22: Molekülstruktur von **5.47** (oben) und dem Carbamoyl-Analogon (unten) im Festkörper. Schwingungsellipsoide für 40 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Protonen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen. N1-Phenylsubstituent von **5.47** nicht abgebildet.

Tabelle 5.7: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°] von Verbindung **5.47** (oben) und 4-Hydroxycoumaraz-2-on (unten).

| Bindung | Länge [pm] | Bindungen | Winkel [°] |
|---------|------------|-----------|------------|
| C1–N1 | 137.89(11) | N1–C1–N2 | 117.33(8) |
| C1–N2 | 136.41(11) | N1–C1–O1 | 120.90(8) |
| C2–N2 | 145.39(12) | N2–C2–C3 | 110.90(7) |
| C1–N | 134.14(16) | O1–C1–N | 118.28(11) |
| C1–O1 | 136.42(16) | O1–C1–O2 | 117.07(12) |
| C2–N2 | 147.03(16) | N–C2–C3 | 109.66(10) |

Durch Einsatz stöchiometrischer Mengen Thionylchlorid konnte die Hydroxy-Gruppe von **5.47** leicht in die entsprechende Chlor-Verbindung umgewandelt werden, welche als weißer Feststoff isoliert wurde (Schema 5.26, links). Die NMR-spektroskopischen Analysen gaben Aufschluss darüber, dass das Chloratom in **5.49Cl** in Lösung nicht kovalent gebunden ist (vgl. Lee^[178] und Bielawski^[179]), sondern als Chlorid-Anion vorliegt. Das ¹H-NMR-Spektrum weist aufgrund des fehlenden stereogenen Zentrums eine höhere Symmetrie (C_s) auf, was sich in weniger Signalen für die Isopropylgruppen widerspiegelt. Aufgrund der Carbonyl-Gruppe ist die Rotation des Dipp-Substituenten eingeschränkt und die Isopropylreste verhalten sich zueinander enantiotop. Innerhalb einer Isopropylgruppe sind die Methylreste diastereotop. Sie können weder durch Drehung noch durch Spiegelung ineinander überführt werden. Folglich werden zwei Dubletts (je 6H) für die Methylprotonen und ein Septett (2H) für das CH-Proton beobachtet (Abbildung 5.23).

Alternativ führte auch die Umsetzung von **5.47** und **5.48** mit starken Säuren zu den Kationen **5.49⁺** bzw. **5.50⁺** (Schema 5.26, rechts). Bei Verwendung von HBF₄ bzw. HOTf fielen die entsprechenden ionischen Verbindungen (**5.49BF₄**, **5.49TfO**, **5.50BF₄**, **5.50TfO**) aus Diethylether aus und wurden elementaranalysenrein als gelbe, lumineszierende Feststoffe erhalten; auch bei Verwendung von verunreinigten Substraten. Die Isolierung von reinem **5.50Cl** gelang bisher nicht, da sich das Chlorid-Salz nicht aus Diethylether abschied und eine Reinigung somit nicht erreicht werden konnte (vgl. Synthese von **5.48**).



Schema 5.26: Darstellung der kationischen Präkursoren.

Die physikochemischen Eigenschaften von Verbindung **5.49Cl** unterscheiden sich stark von denen der Verbindungen **5.49BF₄** und **5.49TfO**. Während die Chlorid-Verbindung ein weißer Feststoff mit guter Löslichkeit in Chloroform ist, treten die Tetrafluoroborat- und Triflat-Salze als gelbe, lumineszente Feststoff auf, die sich in Acetonitril lösen. Auch in den ¹H-NMR-Spektren zeigen sich diese Unterschiede (Abbildung 5.23). Der größte Unterschied lässt sich für die Protonen der ArCHN-Einheiten ausmachen. Während für **5.49BF₄** ein Signal bei 9.89 ppm zu finden ist, erfährt das gleiche Proton in **5.49Cl** eine Verschiebung zu hohem Feld, resoniert bei 6.48 ppm und spaltet zum Dublett auf (8.4 Hz).

Im selben Bereich wird beispielsweise für das Hydroxy-Addukt **5.47** das Proton des gleichen Kohlenstoffatoms beobachtet (5.92 ppm). Während die Lage des ArCHN-Signals von **5.49Cl** auf ein kovalent gebundenes Chloratom hinweist, werden für die Methylprotonen der Isopropylgruppe nur zwei Dubletts beobachtet, was auf eine hohe Symmetrie und somit einen kationischen Charakter hindeutet. Des Weiteren erstrecken sich die Signale der arylischen Protonen der BF_4^- -Verbindung über einen größeren Bereich (8.41–6.98 ppm) als jene der Cl-Verbindung (7.60–7.13 ppm). Die chemischen Verschiebungen der Signale der Isopropylreste sind in beiden Spektren nahezu identisch und resonieren bei ca. 3.0 ppm als ein Septett (CH) bzw. 1.2 ppm als zwei Dubletts (Me).

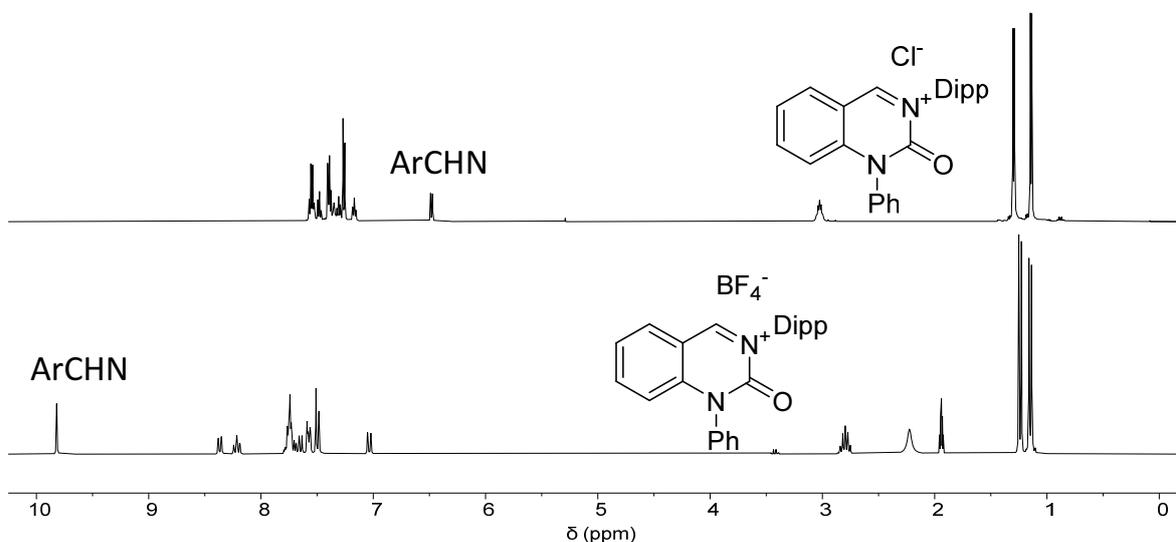


Abbildung 5.23: ^1H -NMR-Spektren der Verbindungen **5.49Cl** (CDCl_3 , 300 MHz) und **5.49BF₄** (CD_3CN , 300 MHz) im Vergleich.

Durch langsames Verdampfen einer Dichlormethanlösung wurden Kristalle von **5.49Cl** für eine Röntgenstrukturbestimmung erhalten. Die gelöste Struktur ist in Abbildung 5.24 gezeigt. Das sp^3 -hybridisierte C2-Kohlenstoffatom ragt mit einem Abstand von 36.72 pm in einem Diederwinkel von 25.96° aus der Ringebene des Dihydropyrimidins heraus. Der Abstand der C–Cl-Bindung ist mit 190.7 pm größer als der des 6-DAC·HCl (188.2 pm)^[168] oder des vergleichbaren 4-Chlorcoumaraz-2-on (185.4 pm)^[178] und ist somit am weitesten vom Durchschnitt einer $\text{C}sp^3$ –Cl-Bindung (176 pm)^[221] entfernt. Gleichzeitig liegt die Länge der C2–N2-Bindung (139.8 pm) zwischen denen der Verbindungen **5.9BF₄** (131.55 pm) und **5.35BF₄** (131.48 pm), und denen von 4-Hydroxychinazolin-2-on (144.91 pm) und **5.47** (145.39 pm). Die kationische Ladung, welche sich formal am N3-Stickstoffatom befindet, wird durch den Elektronenschub vom N1-Stickstoffatom delokalisiert (Schema 5.27). Aus den aufgeführten Ergebnissen, in Kombination mit den NMR-Spektren, ergibt sich, dass der Präkursor weniger elektrophil ist als 4-Chlorcoumaraz-2-on oder 6-DAC·HCl, und das Chlorid-Anion weniger stark bindet.



Schema 5.27: Delokalisierung der kationischen Ladung reduziert die Elektrophilie in C4-Position.

Durch Lösungsmitteldiffusion von Diethylether in eine Acetonitrillösung von **5.49TfO** gelang es, Kristalle für eine Röntgenstrukturanalyse zu erhalten (Abbildung 5.25). Die Verbindung weist eine nahezu planare Struktur mit Bindungswinkeln von ca. 120° auf. Die Csp^2-Nsp^2 -Bindungen unterscheiden sich, genauso wie bei den ionischen Verbindungen **5.9BF₄** und **5.35BF₄**, in ihren C–N-Bindungslängen der Harnstoffgruppe. Die C1–N1-Bindung (137.7 pm) ist deutlich kürzer als die C1–N2-Bindung (143.0 pm), da letztere an der Stabilisierung der kationischen Ladung beteiligt ist, die sich nach der Hydroxidabspaltung formal auf dem C2-Kohlenstoffatom befindet. Die C2–N2-Bindung (132.4 pm) ist deshalb kürzer als in vergleichbaren Verbindungen wie **5.2I** (146.58 pm) oder **5.17TfO** (146.24 pm) und liegt im Bereich einer $Csp^2=N$ -Bindung (Tabelle 5.8).

Mit den isolierten Verbindungen **5.49BF₄** und **5.50BF₄** wurde versucht, das freie Carben durch Deprotonierung mit sterisch anspruchsvollen und starken Basen wie NaHMDS und KO^tBu zu erzeugen. Das freie Carben oder eine dimerisierte Spezies wurden jedoch nicht beobachtet, wohl aber die Bildung der Basenaddukte **5.51** und **5.52** (Schema 5.28). Während Lee von einem luft- und temperaturunempfindlichen Basenaddukt berichtete,^[178] zeigte sich für die Ureayl-basierten Analoga eine ähnliche Instabilität gegenüber Luft, wie bei den von Bertrand und Lassaletta dargestellten Verbindungen,^[154,160] was vermutlich durch die geringere Elektrophilie am Präcarbenkohlenstoffatom erklärt werden kann.

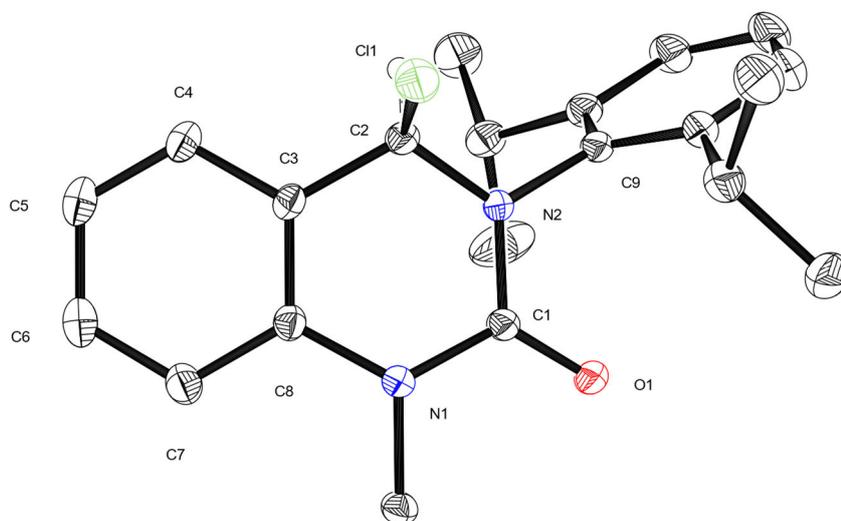


Abbildung 5.24: Molekülstruktur von **5.49Cl**. Schwingungsellipsoide für 40 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Protonen und Phenylringe sind aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

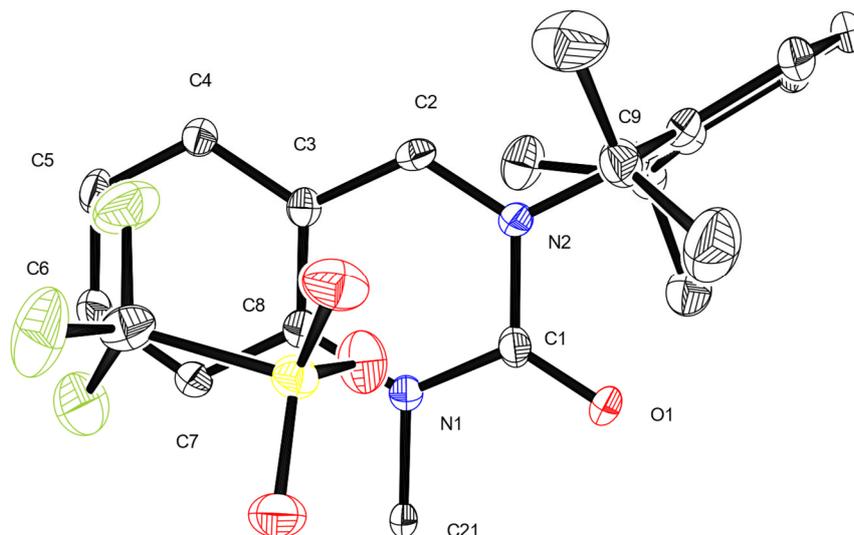
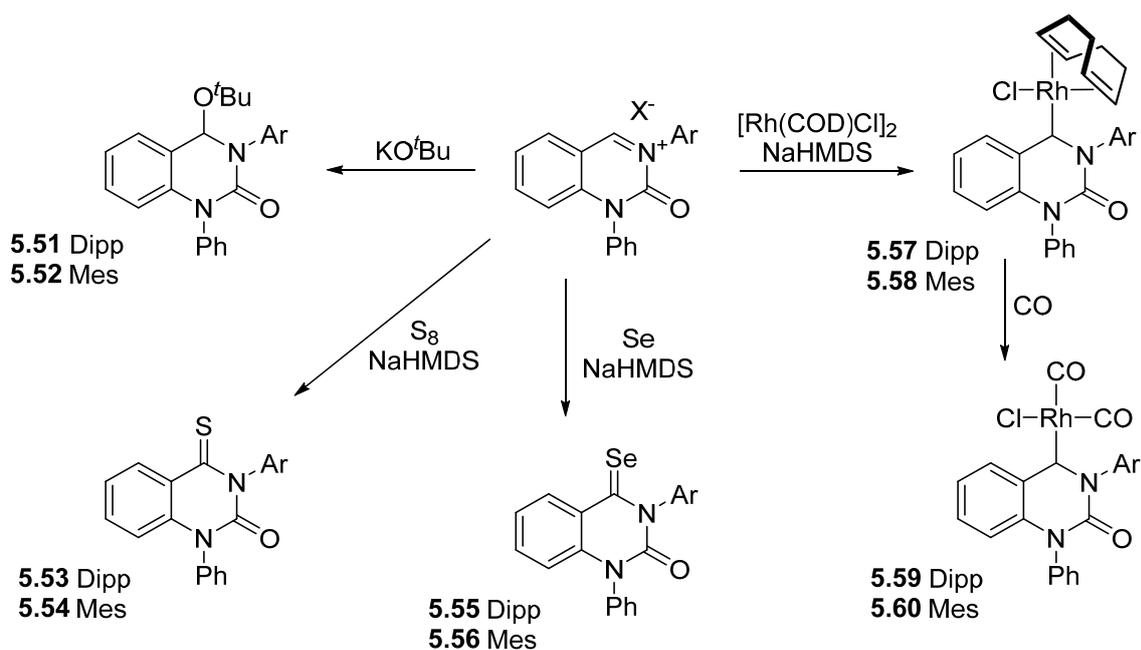


Abbildung 5.25: Molekülstruktur **5.49TfO**. Schwingungsellipsoide für 40 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Protonen und Phenylringe sind aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

Tabelle 5.8: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°] von Verbindung **5.49Cl** (oben) und Verbindung **5.49TfO** (unten).

| Bindung | Länge [pm] | Bindungen | Winkel [°] |
|---------|------------|-----------|------------|
| C1–N1 | 138.6(3) | N1–C1–N2 | 115.98(15) |
| C1–N2 | 138.3(3) | N2–C1–O1 | 121.8(2) |
| C2–N2 | 139.8(3) | N2–C2–C3 | 111.46(17) |
| C1–O1 | 121.2(3) | – | – |
| C1–N1 | 137.7(6) | N1–C1–N2 | 114.2(4) |
| C1–N2 | 143.0(6) | N2–C1–O1 | 124.4(4) |
| C2–N2 | 132.4(6) | N2–C2–C3 | 121.4(4) |
| C1–O1 | 120.8(5) | – | – |

Durch Zugabe geeigneter Chalkogenide zu dem *in situ* erzeugten Carben wurde dieses abgefangen und die Thioamide **5.53** und **5.54** bzw. Selenoamide **5.55** und **5.56** erzeugt (Schema 5.28). Nach chromatographischer Reinigung wurden diese elementaranalysenrein als blaue bzw. gelbe Feststoffe in Ausbeuten von 17–64 % erhalten und zusätzlich durch NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie charakterisiert.



Schema 5.28: Reaktivität der Ureayl-Vorläufer **5.49*** und **5.50***.

Kristalle von Verbindung **5.53**, erhalten durch Diffusion von *n*-Hexan in eine Chloroformlösung, wurden durch eine Röntgenstrukturanalyse charakterisiert. Abbildung 5.26 zeigt die gelöste Struktur, welche einen absolut planaren Grundkörper aufweist. Alle Bindungswinkel liegen nahe bei 120°. Die C–N-Bindungen der Harnstoffeinheit unterscheiden sich in ihrer Länge, wobei die C1–N2-Bindung (141.46 pm) um 3.93 pm länger ist als die C1–N1-Bindung (137.43 pm), was darauf zurückzuführen ist, dass das N2-Stickstoffatom gleichzeitig an der Amidresonanz der Thioamidgruppe beteiligt ist (C2–N2 138.43 pm). Die C–S-Bindung ist mit 164.73 pm etwas länger als in dem vergleichbaren Schwefeladdukt des Coumaraz-2-onylidens (162.7 ppm), aber kürzer als eine durchschnittliche C–S-Bindung in Thioharnstoffen (168 pm),^[197,198] was auf den Elektronenmangel am Carbenkohlenstoffatom hinweist.

Die ⁷⁷Se{¹H}-NMR-Spektren der Selenoamide liefern für beide Verbindungen je ein scharfes Singulett. Die chemischen Verschiebungen von 936 ppm für **5.55** und 891 ppm für **5.56** weisen auf eine hohe Entschirmung des Selenatoms hin. Jedoch fällt die π-Akzeptorstärke des zugrunde liegenden Carbens geringer aus als die des sechsgliedrigen CAAmC (1180 ppm)^[177] und der fünf- und sechsgliedrigen CArAmCs von Lee (1103 ppm)^[178] und Bielawski (1268 ppm bis 1691 ppm),^[179] welche als die bisher π-azidesten Carbene bekannt sind (vgl. Kapitel 3.6).

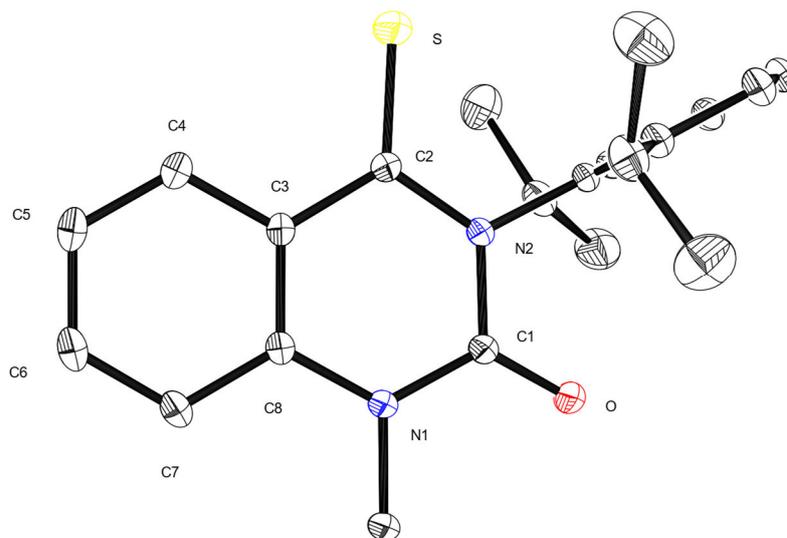


Abbildung 5.26: Molekülstruktur von **5.53** im Festkörper. Protonen und Phenylring sind aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen. Schwingungsellipsoide für 40 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tabelle 5.9: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°] von Verbindung **5.53**.

| Bindung | Länge [pm] | Bindungen | Winkel [°] |
|---------|------------|-----------|------------|
| C1–N1 | 137.53(14) | N1–C1–N2 | 116.31(9) |
| C1–N2 | 141.46(14) | N2–C1–O | 120.68(10) |
| C2–N2 | 138.43(14) | N2–C2–C3 | 115.42(10) |
| C2–S | 164.73(12) | N2–C2–S | 121.49(9) |

In Gegenwart von $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ reagierten die *in situ* erzeugten Carbene zu den entsprechenden NHC-Metall-Komplexen. Die Verbindungen **5.57** und **5.58** waren stabil genug, um sie unter atmosphärischen Bedingungen per Chromatographie aufzureinigen und in Ausbeuten von 28 % bzw. 44 % zu isolieren. Die ^1H -NMR-Spektren beider Verbindungen zeigen je vier Signale für die aliphatischen und die olefinischen Protonen des COD-Liganden. Zusätzlich sind für **5.57** vier Dubletts und zwei Septetts für die Isopropylgruppen des Dipp-Substituenten und für **5.58** drei Singulets für die Methylgruppen des Mes-Substituenten zu beobachten, was darauf schließen lässt, dass eine Rotation sowohl der N-Substituenten als auch des $\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}$ -Fragmentes aus sterischen Gründen nicht möglich ist. Die Carbenkohlenstoffatome sind elektronisch stark entschirmt und resonieren im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei tiefem Feld bei 263.4 ppm für **5.57** und 263.8 ppm für **5.58**.

Durch Einleiten von Kohlenmonoxid in Methylenchloridlösungen von **5.57** und **5.58** wurden die Dicarbonylkomplexe **5.59** und **5.60** erhalten, die IR-spektroskopisch untersucht wurden, um die σ -Donorstärke zu ermitteln. Die IR-Spektroskopie lieferte je zwei intensive Banden

für die C=O-Valenzschwingungen bei 2083.0 cm⁻¹ und 2004.0 cm⁻¹ für **5.59**, sowie 2082.5 cm⁻¹ und 2003.5 cm⁻¹ für **5.60**, die TEP-Werte von je 2055 cm⁻¹ ergaben. Damit liegt das Donorvermögen zwischen dem Coumaraz-2-onyliden (2050 cm⁻¹)^[178] und dem fünfgliedrigen CArAmC auf Phthalimidbasis (2064 cm⁻¹).^[179] Es liegt in der Größenordnung der benanellierten sechsgliedrigen Diaminocarbone (2053–2055 cm⁻¹)^[142,144] und des sechsgliedrigen CAAmC (2053 cm⁻¹) nach Bielawski.^[177]

Der Vergleich mit dem strukturverwandten MAAC zeigt, dass das CArAmC mit cyclischer Harnstofffunktionalität sowohl ein besserer Donor als auch Akzeptor ist (Abbildung 5.27). Ähnlich wie eingangs in Kapitel 3.4.1 und 3.4.2 für die CAACs und CAACs erwähnt, sorgt das Fehlen eines flankierenden Stickstoffatoms zu einer Erhöhung von Elektrophilie und Nukleophilie zugleich. Dieses Prinzip ist auch auf die Monoamidocarbone anwendbar. Während das Carbenzentrum des Anthranilsäure-basierten MAAC neben der Amidogruppe von einer Aminoereinheit umgeben ist, wird das CArAmC von einem anellierten Arylrest flankiert, der die Lage des LUMO-Energieniveaus drastisch senkt, was mit einer Zunahme der Elektrophilie einhergeht. Zukünftige quantenchemische Berechnungen sollen die experimentellen Beobachtungen untermauern.

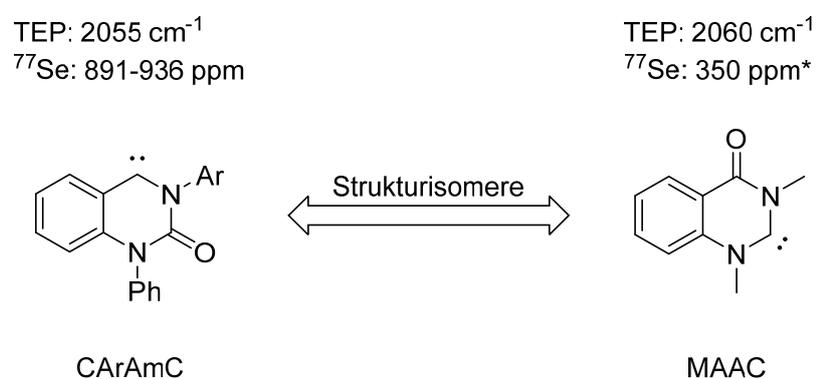
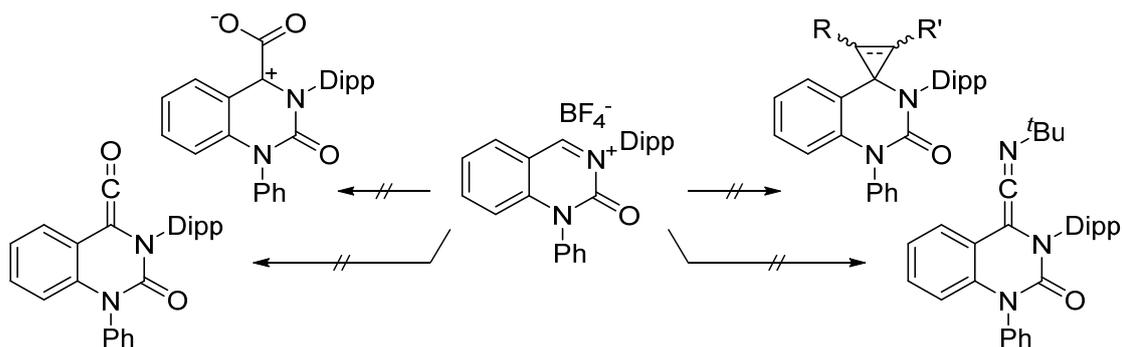


Abbildung 5.27: Vergleich der elektronischen Eigenschaften des CArAmC mit Ureayl-Funktionalität mit dem auf Anthranilsäure-basierten MAAC. *) bei dieser Se-Verschiebung handelt es sich um einen vorläufigen Wert, der noch in Zukunft auf Richtigkeit überprüft wird.^[143,176]

Basierend auf den obigen Ergebnissen wurde die Reaktivität des Carbens gegenüber elektronenreichen Verbindungen und kleinen Molekülen getestet, um festzustellen, ob es elektronenarm genug ist, so dass es als Elektrophil reagiert. Es wurde eine Reihe an Cycloadditionen durchgeführt (Schema 5.29). Die Deprotonierung erfolgte mittels NaHMDS (2 M in THF) und überschüssigem Olefin (Styrol, Dimethylfumarat, *cis*- und *trans*-Stilben oder But-2-in) bei tiefen Temperaturen.



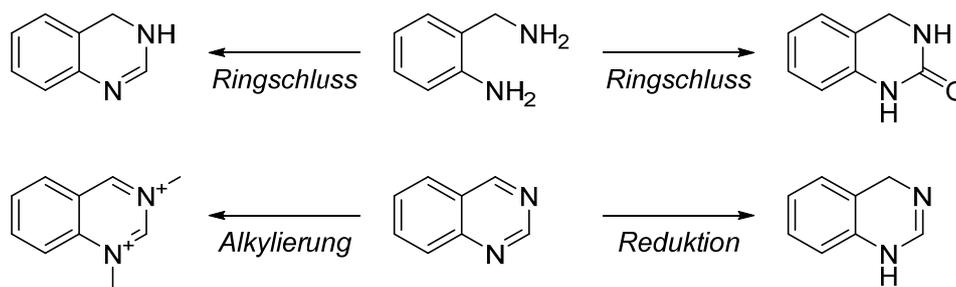
Schema 5.29: Weitere Reaktivität des Ureayl-Vorläufers **5.49***.

Weder die massenspektrometrische noch die NMR-spektroskopischen Analysen der Rohprodukte lieferten einen Hinweis auf eine erfolgreiche Cyclopropanierung. Auch die Umsetzung des *in situ* erzeugten Carbens mit ^tBu Isocyanid oder gasförmigen Kohlenmonoxid bzw. Kohlendioxid führte nicht zum entsprechenden Ketimin, Keten oder Betain. Diese Ergebnisse zeigen, dass das LUMO des entsprechenden Carbens energetisch nicht tief genug liegt, um als Elektrophil zu reagieren.

6 Zusammenfassung

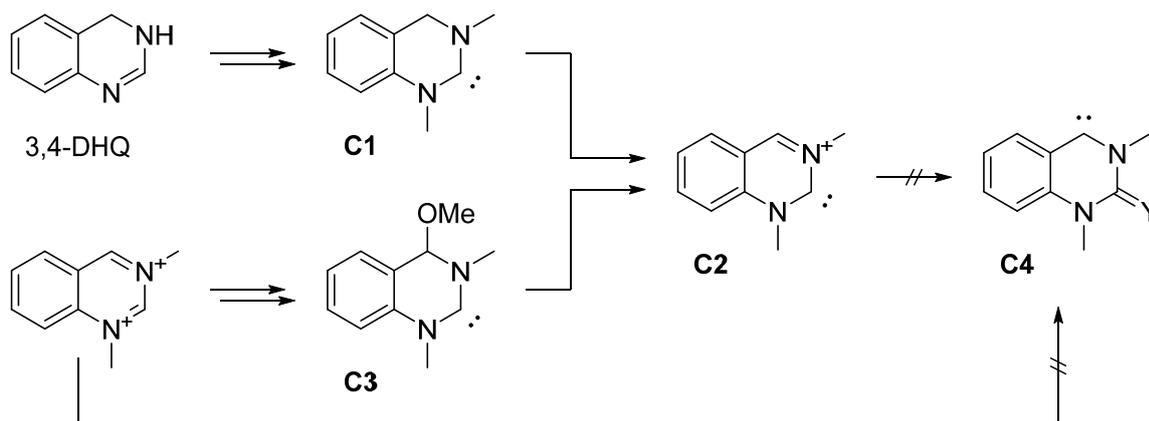
Ziel der vorliegenden Arbeit war die Synthese und Charakterisierung von elektronenarmen bzw. kationischen N-heterocyclischen Carbenen auf Basis von Chinazolin und daraus abgeleiteten Verbindungen. Dies sollte durch Modifizierung bzw. Postfunktionalisierung des Rückgrats erreicht werden. Der Fokus lag auf einer neuartigen Klasse von Carbenen, den cyclischen (Aryl)(Amido)Carbenen (CArAmCs). Die CArAmCs zeichnen sich durch eine Aryl- und eine Amidofunktionalität aus, die das Carbenzentrum flankieren.

Der Aufbau des Grundgerüsts wurde durch Ringschluss von 2-Aminobenzaldehyd mit unterschiedlichen Reagenzien erzielt. So lieferte die Umsetzung mit Triethylorthoformiat 3,4-Dihydrochinazolin (3,4-DHQ) und die Umsetzung mit Triphosgen 3,4-Dihydrochinazolin-2(1*H*)-on (Schema 6.1, oben). Ein alternativer Zugang zu dieser Art von Carbenchemie wurde durch Alkylierung von Chinazolin erreicht. Die Reduktion von Chinazolin mit NaBH₄ lieferte 1,4-DHQ (Schema 6.1, unten).



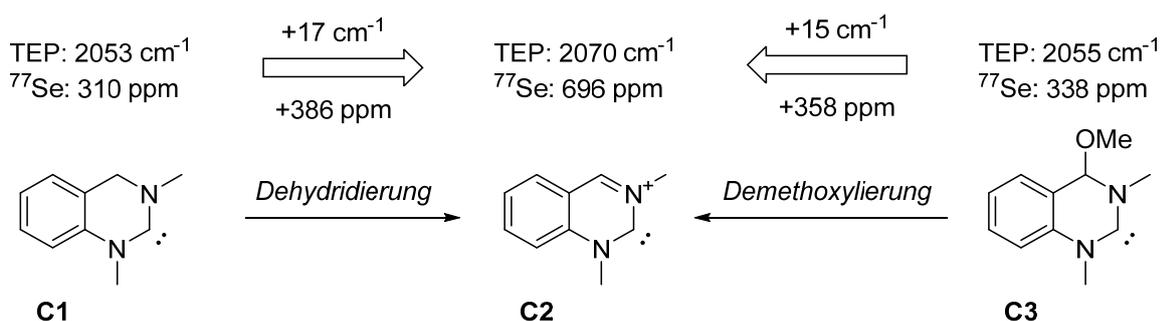
Schema 6.1: Zugang zur Carbenchemie, ausgehend von 2-Aminobenzylamin und Chinazolin.

Die Produkte des Ringschlusses und der direkten Alkylierung (Schema 6.1, links) wurden jeweils in zweistufigen Reaktionssequenzen zu den entsprechenden neutralen Diaminocarbenen **C1** und **C3** umgesetzt (Schema 6.2). Die *in situ* erzeugten Carbene wurden dann mit geeigneten Agenzien abgefangen und durch postsynthetische Modifikation – **C1** wurde dehydriert und **C3** wurde demethoxyliert – jeweils in das kationische Carben **C2** überführt. Ausgehend von dieser Verbindung war es jedoch nicht möglich, das Dicarben **C4** durch Protonenabstraktion zu erhalten. Auch der direkte Weg durch doppelte Deprotonierung, ausgehend von Dimethylchinazolinidinium, war nicht erfolgreich.



Schema 6.2: Postmodifizierung der Diaminocarbene **C1** bzw. **C3** führt zum kationischen Diaminocarben **C2**. Deprotonierung zum gemischten Dicarben **C4** ist nicht möglich.

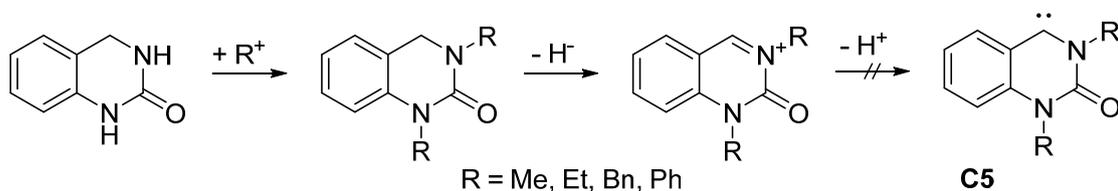
Die Carbene **C1** und **C3** weisen ein für Standard-NHCs und sechsgliedrige NHCs typisches σ -Donorvermögen auf (Schema 6.3). Dies macht sich durch die TEP-Werte von 2053 cm^{-1} und 2055 cm^{-1} bemerkbar. Gleichzeitig weisen beide Verbindungen eine ebenso für Sechsringcarbene typische chemische Verschiebung von 310 ppm für **C1** und 338 ppm für **C3** im $^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ihrer Se-Addukte auf.^[46,167] Mit Einführung der kationischen Ladung wird die Donorstärke stark reduziert, was sich in einem Anstieg des TEP-Wertes um 17 cm^{-1} bzw. 15 cm^{-1} bemerkbar macht. Das Carben **C2** zählt mit dem sehr hohen TEP-Wert von 2070 cm^{-1} zu den elektronenärmsten bekannten Carbene. Auch die Veränderung der ^{77}Se -NMR-Verschiebung zu 696 ppm weist auf einen für Diaminocarbene hohen Akzeptorcharakter hin und spiegelt die Elektronenarmut durch die positive Ladung wider.



Schema 6.3: Vergleich der TEP-Werte und ^{77}Se -NMR-Verschiebungen.

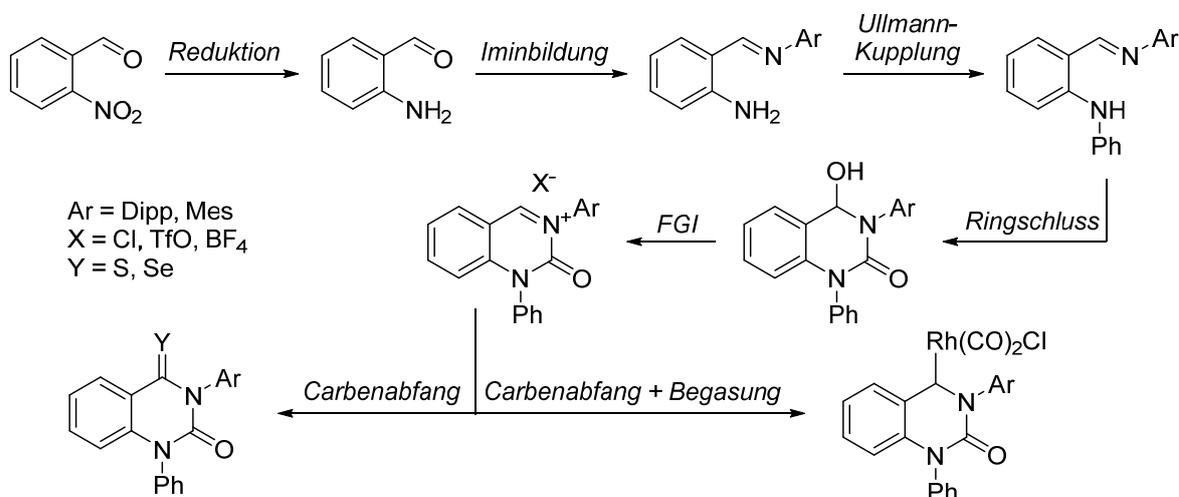
Der Schwerpunkt dieser Arbeit lag auf der Darstellung eines Vertreters der neuartigen Substanzklasse der CArAmCs. Der benzanellierte, cyclische Harnstoff (Schema 6.1) wurde sequentiell in zwei Stufen zuerst N-alkyliert bzw. in einer kupfervermittelten Reaktion vom Ullmann-Typ N-aryliert und dann durch Hydridabstraktion mittels Trityliumtetrafluoroborat in die kationischen Präkursoren überführt (Schema 6.4). Die Deprotonierungsversuche der Vorläufer zu den entsprechenden CArAmCs **C5** blieben jedoch erfolglos, was darauf

schließen ließ, dass die sterische Abschirmung des C4-Kohlenstoffatoms nicht ausreichte, um das Carben *in situ* zu erzeugen und abzufangen. Eine ähnliche Beobachtung wurde bereits bei der Deprotonierung der Schwefel- bzw. Selenaddukte des Carbens **C2** zu den entsprechenden Carbenen **C4** gemacht, welche als Chalkogenanaloga des cyclischen (Aryl)(Amido)Carbens **C5** bezeichnet werden können (Schema 6.2).



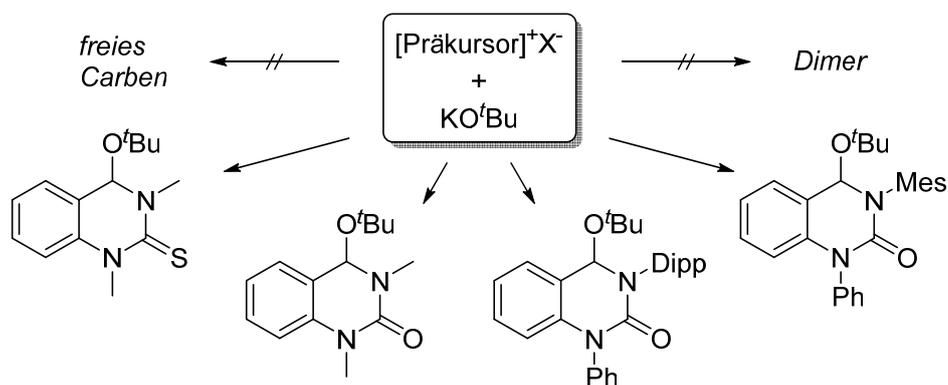
Schema 6.4: N-Funktionalisierung und Dehydrierung zum kationischen Präkursor.

Da es durch Ullmann-Kupplung nicht gelang, sterisch anspruchsvollere Reste in N1- oder N3-Position anzubringen – die Verwendung von Arylhalogeniden mit *ortho*-ständigen Substituenten führten zu 0 % Ausbeute –, musste eine neue Strategie verfolgt werden, um die entsprechenden Präkursoren aufzubauen. Die Reduktion von 2-Nitrobenzaldehyd mit pulverisiertem Eisen stellte eine kostengünstige Methode zur Synthese der entsprechenden Aminoverbindung dar, welche mit sterisch anspruchsvollen Anilinderivaten zu den Aldiminen umgesetzt wurde. Nach Funktionalisierung des Stickstoffatoms in N1-Position wurden die cyclischen Harnstoffe durch Kondensation mit Triphosgen aufgebaut. Die Hydroxy-Addukte reagierten mit anorganischen Säuren unter Abspaltung von Wasser zu den kationischen Präkursoren. Mit starken und sterisch anspruchsvollen Basen (NaHMDS, KO^tBu) gelang die Erzeugung der Carbene *in situ*, die in Anwesenheit von geeigneten Reagenzien abgefangen wurden (Schema 6.5).



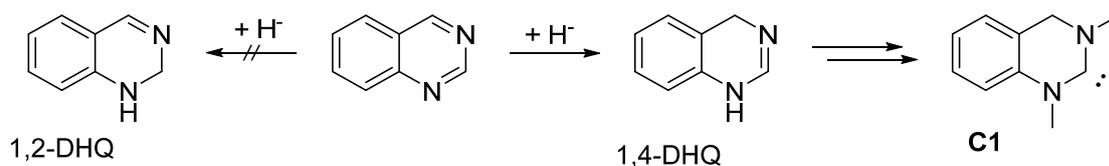
Schema 6.5: Übersicht über die erschlossene Synthese neuartiger CArAmCs.

Obwohl das zugrundeliegende Carben mit einem TEP-Wert von 2055 cm^{-1} die Donorstärke eines Standard-NHC besitzt, zeichnet es sich durch eine überaus große π -Azidität aus, was sich in einer ^{77}Se -NMR-Verschiebung zu tiefem Feld von 936 ppm (Ar = Dipp) und 891 ppm (Ar = Mes) äußert. Damit sind die von Chinazolin-2-on abgeleiteten CARAmCs etwas weniger elektrophil als das vergleichbare Coumaraz-2-onyliden (1103 ppm).^[178] Dies spiegelt sich auch in einer ungewöhnlich langen C–Cl-Bindung (191 pm) des Chlorid-Präkursors wider, der das Chlorid-Anion im Festkörper nur schwach bindet. Die geringe Elektrophilie zeigte sich zudem in der Reaktivität des Präkursors bzw. des Carbens. So war es nicht möglich, das freie Carben oder eine dimere Spezies zu erzeugen. Wohl aber konnten die *t*-Butoxy-Addukte isoliert werden, die jedoch alle aufgrund der schwachen Bindung zum C4-Kohlenstoffatom eine hohe Empfindlichkeit gegenüber atmosphärischen Bedingungen zeigten (Schema 6.6). Das *in situ* erzeugte Carben zeigte gegenüber kleinen Molekülen oder Olefinen keine Reaktivität.



Schema 6.6: Deprotonierung der Präkursoren führt immer zum luftempfindlichen Basenaddukt.

Ein weiteres Ziel dieser Arbeit war es Chinazolin, nach literaturbekannter Vorschrift, mit NaBH_4 zu reduzieren, um Zugang zu einem neuartigen CAArC auf Basis von 1,2-DHQ zu erhalten. Wie durch NMR-Spektroskopie gezeigt werden konnte, entstand – anders als in der Literatur^[202] beschrieben – selektiv das tautomere 1,4-DHQ (Schema 6.7). Die folgenden Schritte, bestehend aus Alkylierung und Deprotonierung, würden aber zum 3,4-Dihydrochinazolin-2-yliden (**C1**) führen. Eine Carbenchemie basierend auf reinem 1,2-DHQ war bisher nicht möglich.



Schema 6.7: Reduktion von Chinazolin führt zu 1,4-DHQ, nicht 1,2-DHQ.

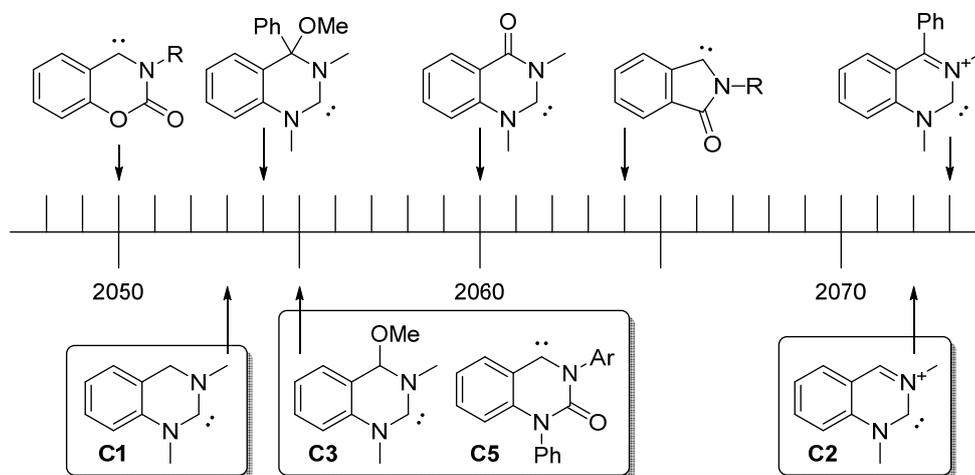


Abbildung 6.1: Vergleich des σ -Donorcharakters (TEP-Werte [cm^{-1}]) der in dieser Arbeit diskutierten Carbene (unten) mit bereits in der Literatur beschriebenen Diaminocarbenen und CArAmCs (oben).^[144,178,179]

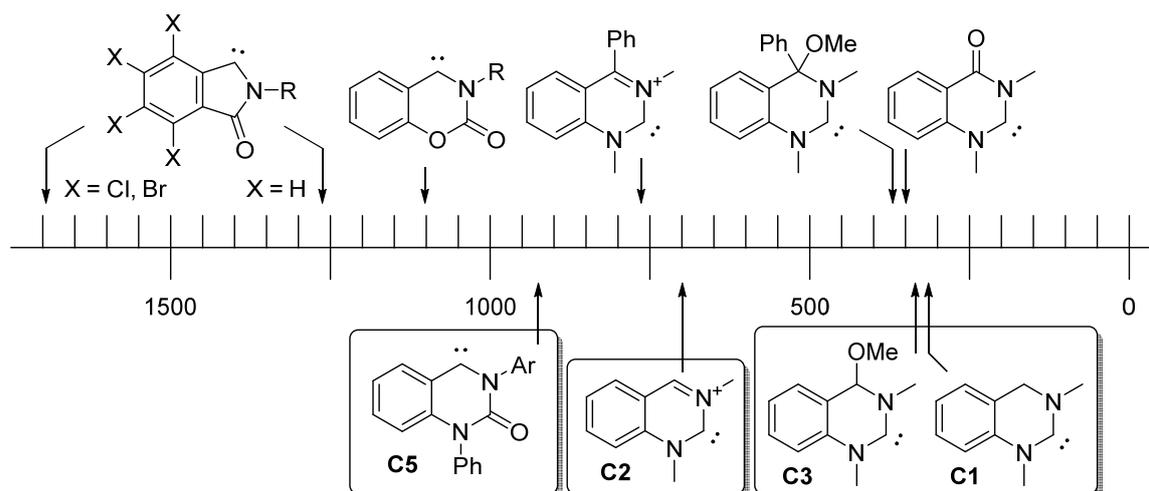
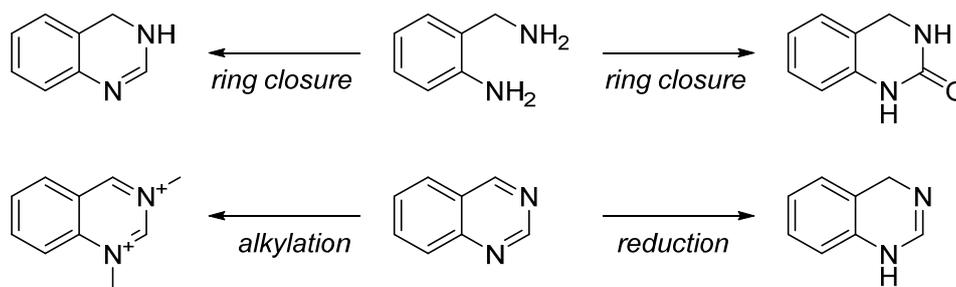


Abbildung 6.2: Vergleich des π -Akzeptorcharakters ($\delta^{77}\text{Se-NMR}$ [ppm]) der in dieser Arbeit diskutierten Carbene (unten) mit bereits in der Literatur beschriebenen Diaminocarbenen und CArAmCs (oben).^[144,178,179]

7 Summary

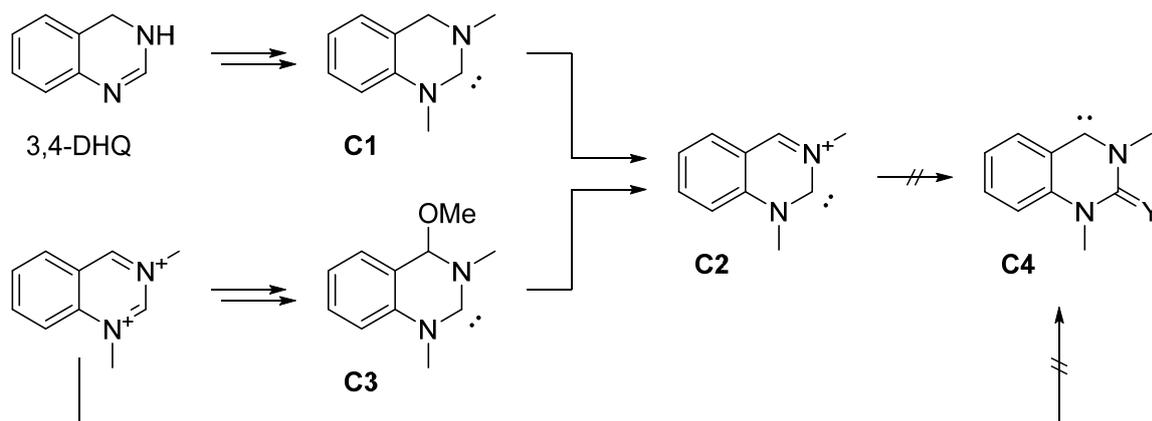
The aim of the present work was the synthesis and characterization of electron-deficient or cationic N-heterocyclic carbenes based on quinazoline and compounds derived from it. This was to be achieved by modification or post-functionalization of the backbone. The focus was laid on a novel class of carbenes, the cyclic (aryl)(amido)carbenes (CArAmCs). CArAmCs are classified by an aryl and amido functionality both flanking the carbene center.

Derivatization of the backbone was attained by ring closure of 2-aminobenzaldehyde with different reagents. Thus, reaction with triethyl orthoformate afforded 3,4-dihydroquinazoline (3,4-DHQ) and reaction with triphosgene afforded 3,4-dihydroquinazolin-2-one (Scheme 7.1, top). An alternative approach to carbene chemistry was achieved by alkylation of quinazoline (*vide infra*). Reduction of quinazoline with NaBH₄ afforded 1,4-DHQ (Scheme 7.1, bottom).



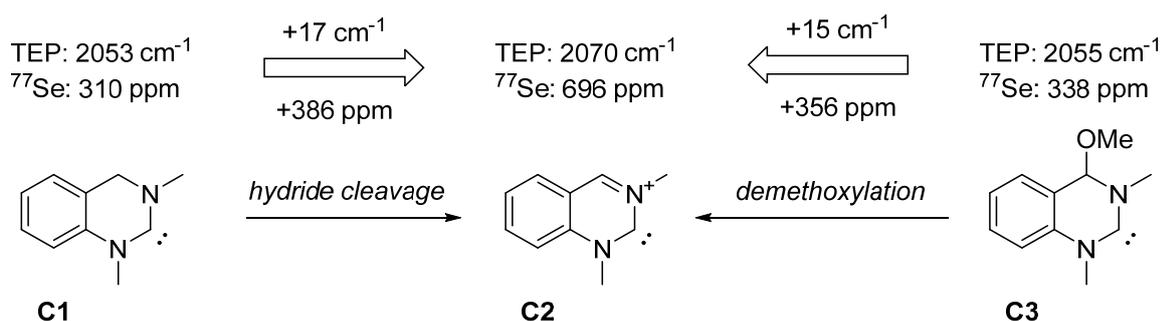
Scheme 7.1: Access to carbene chemistry starting from 2-aminobenzylamine and quinazoline.

The products of ring closure and direct alkylation (Scheme 7.1, left) were each converted in two-step reaction sequences to the corresponding neutral diaminocarbenes **C1** and **C3** (Scheme 7.2). The carbenes generated *in situ* were then trapped by appropriate agents and converted to the cationic carbene **C2** by post synthetic modification – **C1** by hydride cleavage and **C3** by cleaving of a methoxy moiety – in each case. However, starting from this compound, it was not possible to obtain the dicarbene **C4** by proton abstraction. The direct route by double deprotonation, starting from dimethylquinazolinium, was also unsuccessful.



Scheme 7.2: Post synthetic modification of the diaminocarbenes **C1** and **C3**, respectively, leads to the cationic diaminocarbene **C2**. However, deprotonation to the mixed dicarbene **C4** is not possible.

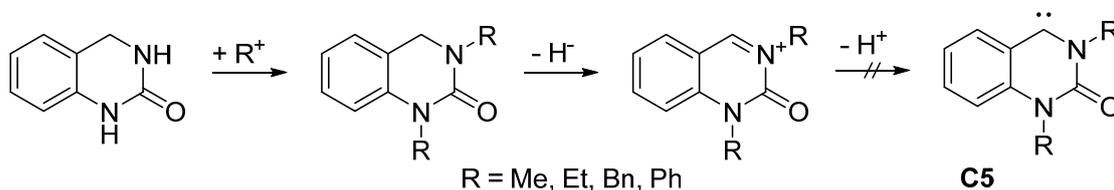
Carbenes **C1** and **C3** exhibit a σ -donor strength typical of standard NHCs and six-membered NHCs (Scheme 7.3). This is noticeable by the TEP values of 2053 cm^{-1} and 2055 cm^{-1} . At the same time, both compounds exhibit a chemical shift of 310 ppm for **C1** and 338 ppm for **C3** in the $^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum of their corresponding Se adducts, which is equally typical for six-ring carbenes.^[46,167] With the introduction of the cationic charge, the donor strength is strongly reduced, which is reflected in an increase of the TEP value by 17 cm^{-1} and 15 cm^{-1} , respectively. Carbene **C2**, having a very high TEP value of 2070 cm^{-1} , is among the most electron-poor carbenes known so far. The change in the ^{77}Se NMR chemical shift to 696 ppm also indicates a high acceptor character for diaminocarbenes and reflects the electron poverty due to the positive charge.



Scheme 7.3: Comparison of TEP values and ^{77}Se NMR shifts.

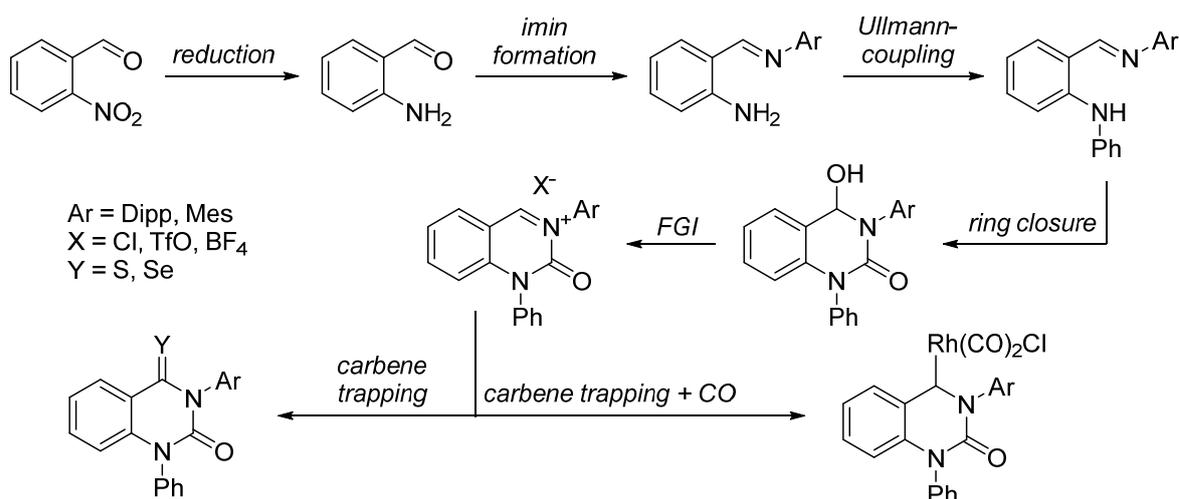
The focus of this work was laid on the preparation of a representative of the novel substance class of CArAmCs. The benzanellated cyclic urea (Scheme 7.1) was sequentially N-alkylated or N-arylated by a copper-mediated Ullmann-type reaction first, then converted to the cationic precursors by hydride abstraction using tritylium tetrafluoroborate (Scheme 7.4). However, attempts of generating the corresponding CArAmCs **C5** by deprotonation were unsuccessful, suggesting that the steric shielding of the **C4** carbon atom was not

sufficient. A similar observation has already been made in the deprotonation of the sulfur or selenium adducts of carbene **C2** to the corresponding carbenes **C4**, which can be referred to as chalcogen analogues of cyclic (aryl)(amido)carbene **C5** (Scheme 7.2).



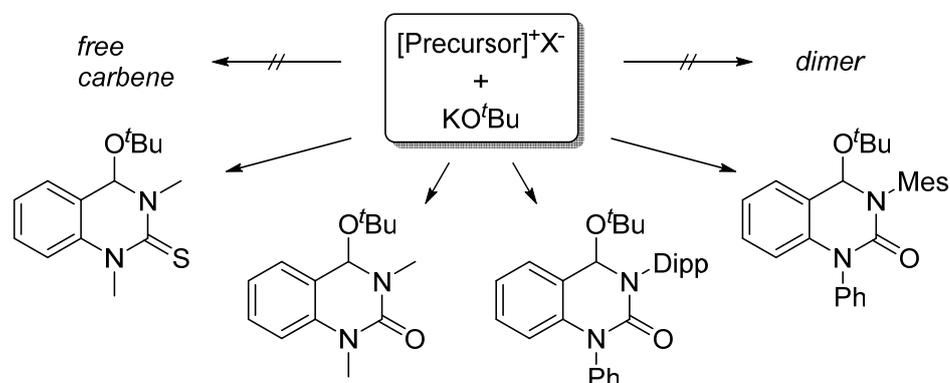
Scheme 7.4: N-functionalization and dehydration to the cationic precursor.

Since it was not possible to attach bulkier and sterically more demanding substituents to N1 or N3 nitrogen atoms by Ullmann coupling – the use of aryl halides with *ortho*-substituents led to 0 % yield – a new strategy had to be followed to build up the corresponding precursors. Reduction of 2-nitrobenzaldehyde with powdered iron provided a cost-effective method for synthesis of the corresponding amino compound, which was reacted with sterically demanding aniline derivatives to give the aldimines. After functionalization of the nitrogen atom in N1 position, the cyclic ureas were built up by condensation with triphosgene. The hydroxy adducts reacted with inorganic acids with elimination of water to give the cationic precursors. Strong and sterically demanding bases (NaHMDS, KOtBu) were used to generate the carbenes *in situ*, which were captured in the presence of appropriate reagents (Scheme 7.5).



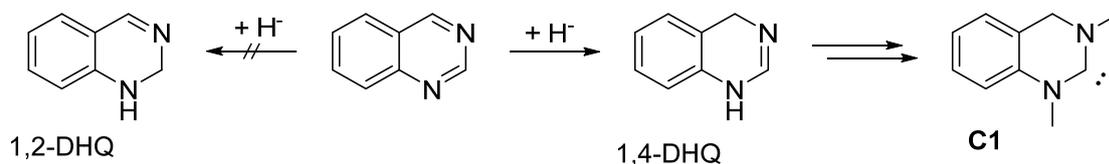
Scheme 7.5: Overview of the accessed synthesis of novel CArAmCs.

Although the underlying carbene has the donor strength of a standard NHC represented by a TEP value of 2055 cm^{-1} , it is characterized by an exceedingly large π -acidity, as evidenced by a very high ^{77}Se NMR shift of 936 ppm (Ar = Dipp) and 891 ppm (Ar = Mes). Thus, the quinazolin-2-one derived CArAmCs are somewhat less electrophilic than the comparable coumaraz-2-onylidene (1103 ppm).^[178] This is also reflected by an unusually long C–Cl bond (191 pm) of the chloride precursor weakly binding the chloride anion in the solid state. The low electrophilicity was also reflected in the reactivity of the precursor or carbene. Thus, it was not possible to generate the free carbene or a dimeric species. However, it was possible to isolate the *t*-butoxy adducts, all of which showed high sensitivity to atmospheric conditions due to weak bonding to the C4 carbon atom (Scheme 7.6). The carbene generated *in situ* showed no reactivity towards small molecules or olefins.



Scheme 7.6: Deprotonation of precursors always leads to the air-sensitive base adducts.

Another aim of this work was to reduce quinazoline, according to literature procedure, with NaBH_4 to access a novel CAArC based on 1,2-DHQ. As shown by NMR spectroscopy, contrary to the literature,^[202] the tautomeric 1,4-DHQ was selectively formed (Scheme 7.7). However, the following steps, consisting of alkylation and deprotonation, would lead to the 3,4-dihydroquinazolin-2-ylidene (**C1**). So far, carbene chemistry based on pure 1,2-DHQ has not yet been accessed, but remains a subject of future interest.



Scheme 7.7: Reduction of quinazoline leads to 1,4-DHQ, not 1,2-DHQ.

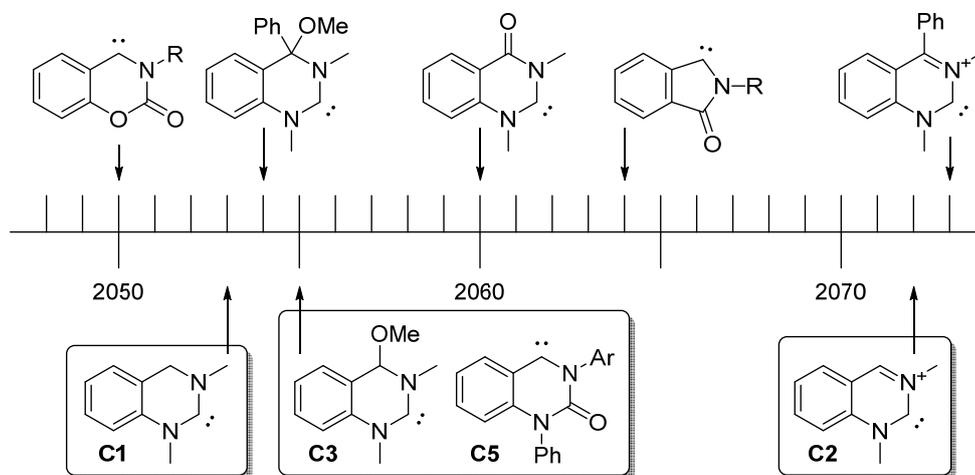


Figure 7.1: Comparison of the donor strength (TEP values [cm^{-1}]) of the carbenes discussed in this work (bottom) with diaminocarbenes and CArAmCs already described in the literature (top).^[144,178,179]

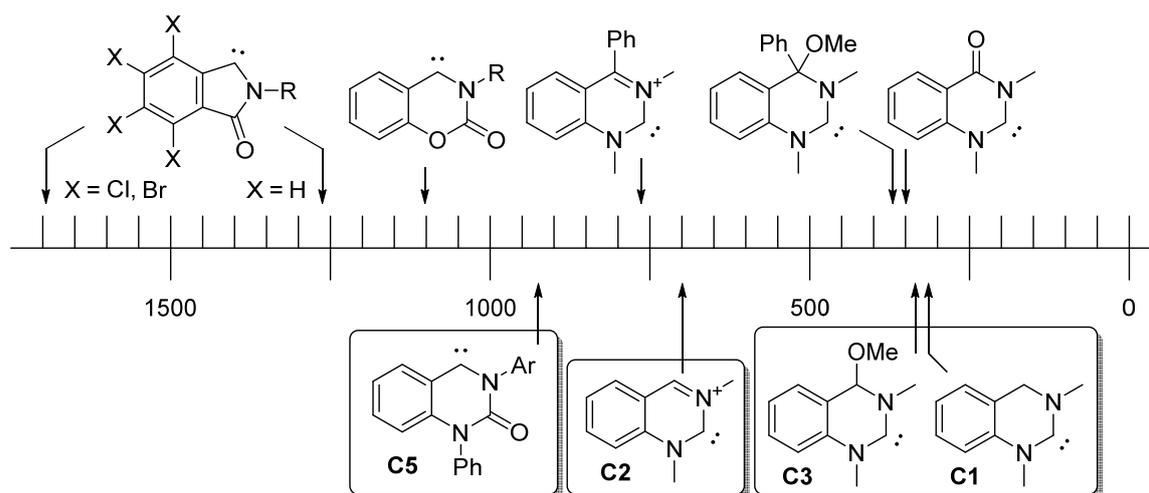
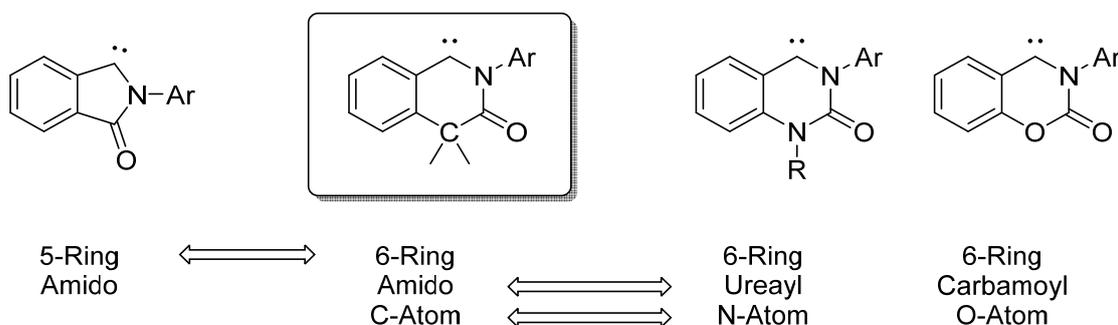


Figure 7.2: Comparison of the acceptor character ($\delta^{77}\text{Se}$ NMR [ppm]) of the carbenes discussed in this work (bottom) with diaminocarbenes and CArAmCs already described in the literature (top).^[144,178,179]

8 Ausblick

Bislang sind nur wenige Beispiele der neuen Klasse der cyclischen (Aryl)(Amido)Carbene bekannt.^[178,179] Die Synthese neuer, rückgratmodifizierter CArAmCs sollte demnach im Fokus zukünftiger Forschungsinteressen stehen, da diese Carbengattung ein überaus hohes Maß an Elektrophilie aufweist, aber gleichzeitig mäßige σ -Donoreigenschaften besitzt. In Schema 8.1 ist ein auf Isochinolin-3-on basierendes CArAmC abgebildet, welches sich aufgrund der Struktur perfekt in die Reihe der bisher synthetisierten Carbene einfügt (Schema 8.1). Ein Vergleich mit dem Phthalimid-basierten NHC ist aufgrund der Ringerweiterung und derselben Amidfunktionalität im Rückgrat lohnenswert. Das Isochinolin-3-onylid unterscheidet sich von den 6-Ring-CArAmCs, basierend auf Chinazolin-2-on und Coumaraz-2-on, durch das (Hetero-)Atom im Rückgrat.

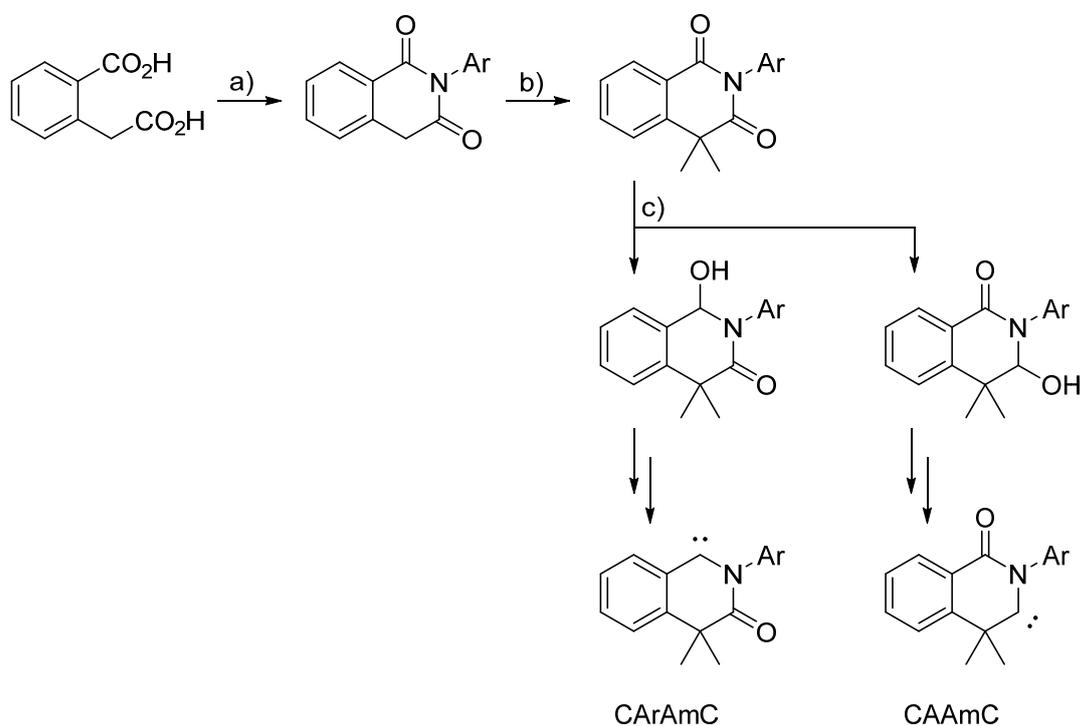


Schema 8.1: Motivation für die Synthese eines CArAmCs auf Basis von Isochinolin-3-on.

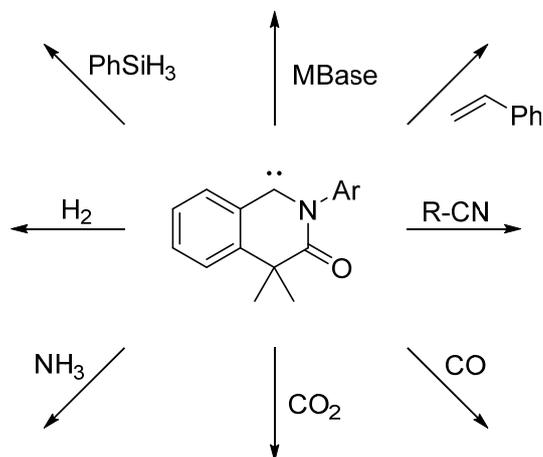
Das Kohlenstoffatom des Dialkylmethylenfragments steht aufgrund der Hybridisierung nicht in Konjugation mit dem benzenellierten Ring, und sollte das Carbenzentrum weniger stabilisieren als die Stickstoff- und Sauerstoffanaloge. Demnach sollte das Carbenzentrum des Isochinolin-3-onylids elektrophiler als das des Chinazolin-2-onylids sein und sogar eine größere Elektrophilie als das Coumaraz-2-onylid aufweisen. An dieser Stelle könnten quantenchemische DFT-Berechnungen zu den HOMO–LUMO-Energien und den Singulett-Triplett-Abständen weitere Auskünfte über die elektronischen Eigenschaften und das zu erwartende Reaktionsverhalten liefern.

In Schema 8.2 ist eine Synthesesequenz zur Erschließung des gewünschten Carbens, ausgehend von Homophthalsäure, gezeigt. Im ersten Schritt wird die Dicarbonsäure mit einem Amin bzw. Anilinderivat zum entsprechenden Dion umgesetzt (Schritt a),^[222] gefolgt von einer Deprotonierung der α -CH-aziden Protonen der Methylenbrücke und Umsetzung mit Iodmethan zum 4,4-dialkylierten Dion (Schritt b).^[223,224] Der Schlüsselschritt für die Erzeugung des angestrebten CArAmCs besteht aus der selektiven Reduktion der Carbonylgruppe in C1-Position mit NaBH_4 . Alternativ ist die Erzeugung einer Hydroxy-

Gruppe am C3-Kohlenstoffatom denkbar, was schlussendlich in einem Carben der Gattung der CAAmCs resultiert, von dem bisher nur ein Beispiel bekannt ist (Schritt c)).^[177] Sollte die Reduktion unspezifisch verlaufen, müsste das Produktgemisch mittels Chromatographie oder äquivalenten Methoden aufgereinigt werden, was einen Zugang zu beiden Reaktionszweigen aus Schema 8.2 eröffnet. Unabhängig vom eingeschlagenen Reaktionspfad kann das jeweilige Hydroxy-Addukt mit Thionylchlorid zum entsprechenden Chloraddukt umgesetzt werden. Unter Verwendung starker anorganischer Säuren (HBF₄, HOTf), sollten kationische Vorläufer mit schwach koordinierenden Anionen erhalten werden, aus denen durch Deprotonierung das Carben *in situ* erzeugt wird.



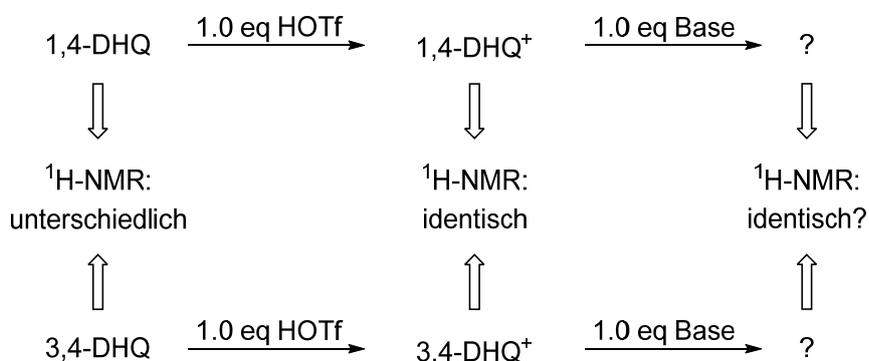
Schema 8.2: Vorschlag für eine Synthesesequenz zur Erzeugung neuartiger Carbene.^[224]



Schema 8.3: Mögliche Versuche zur Reaktivität des Isochinolin-3-onylidens.

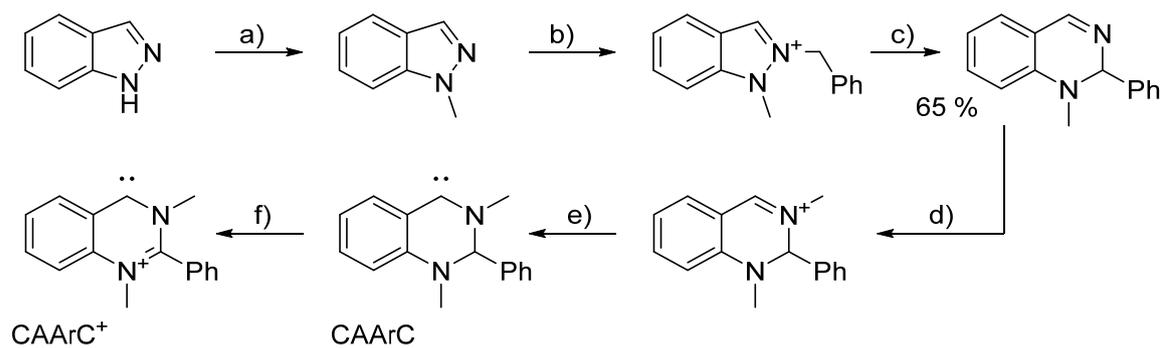
Für das angestrebte CArAmC würden sich aufgrund der erwarteten, stark ausgeprägten Elektrophilie jene Versuche anbieten, die Addukte sterisch anspruchsvoller Basen zu isolieren und diese auf ihre Stabilität gegenüber Luft hin zu untersuchen. Ferner sollte untersucht werden, ob das CArAmC in der Lage ist Cyclopropanierungsreaktionen einzugehen und kleine Moleküle zu aktivieren oder enthalpisch starke Bindungen zu spalten (Schema 8.3).

Bisher wurde nur durch Auswertung eines HMBC-NMR-Spektrums belegt, dass bei der Reduktion von Chinazolin mit NaBH_4 nicht 1,2-DHQ entsteht, sondern das strukturisomere 1,4-DHQ. In Zukunft sollen weitere Experimente durchgeführt werden, um uneindeutig belegen zu können, dass es sich bei dem Reduktionsprodukt um 1,4-DHQ handelt. Hierfür soll gezeigt werden, dass es sich bei der Substanz um das Tautomer von 3,4-DHQ handelt. Ein einfaches NMR-Experiment kann Aufschluss hierüber geben. Die ^1H -NMR-Spektren beider Substanzen sind merklich unterschiedlich (Abbildung 5.13, Schema 8.4). Durch Umsetzung mit einer starken Säure werden die Verbindungen in ihre protonierten, kationischen Formen überführt (Schema 8.4). Die Verbindungen $1,4\text{-DHQ}^+$ und $3,4\text{-DHQ}^+$ sollten – so die Erwartung – identische ^1H -NMR-Spektren liefern, da es sich in beiden Fällen nur um Resonanzstrukturen derselben Verbindung handelt (Schema 5.14, Schema 8.5).



Schema 8.4: NMR-Experiment zur Identitätsbestätigung von 1,4-DHQ.

Ferner sollten durch Zugabe von Base wieder neutrale Spezies entstehen, deren ^1H -NMR-Spektren es zu vergleichen gilt. So sollte es einfach sein, die Identität der neuen Verbindung bzw. des Gemisches durch Vergleich mit den bekannten NMR-Spektren von 1,4-DHQ und 3,4-DHQ ausfindig zu machen. Es wird vermutet, dass durch Deprotonierung von kationischem $1,4\text{-DHQ}^+$ bzw. $3,4\text{-DHQ}^+$ stets die Neutralverbindung 1,4-DHQ entsteht (vgl. Einstellung auf pH 7 während der Synthese von **5.29**, Kapitel 9.5.23). Das würde bedeuten, dass eine einfache Umwandlung von 3,4-DHQ zum stabileren Tautomer 1,4-DHQ in wässrigem Medium stattfindet (Schema 8.5).



Schema 8.7: Vorschlag für eine Synthesesequenz eines CAArcs auf 1,2-DHQ-Basis.

Bei dem resultierenden kationischen Carben handelt es sich um ein cyclisches (Amino)-(Aryl)Carben (CAArc), welches ein Strukturisomer zu dem bekannten Diaminocarben (NHC) auf 4-Phenylchinazolinium-Basis darstellt. Ein Vergleich der elektronischen Eigenschaften in Hinblick auf σ -Donor- und π -Akzeptorfähigkeit sollte demnach angestrebt werden, da CAArcs im Vergleich zu Diaminocarbenen und CAACs aufgrund ihrer strukturellen Modifikation (Aryl-Gruppe) eine erhöhte Elektrophilie zeigen.^[147,153] Die positive Ladung wird vermutlich merklich dazu beitragen.

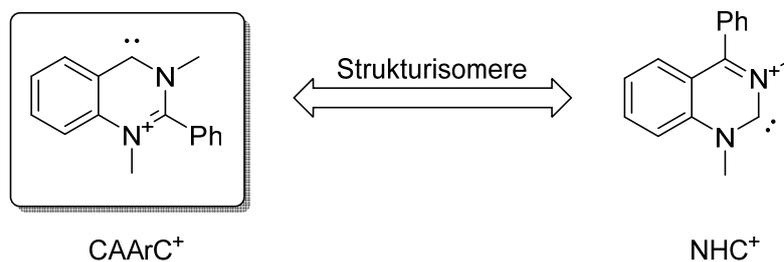


Abbildung 8.1: Motivation für die Synthese eines kationischen CAArcs auf Basis von 1,2-DHQ.

9 Experimenteller Teil

9.1 Allgemeine Arbeitstechniken

Sofern nicht anders beschrieben, wurden alle Experimente unter Ausschluss von Luftsauerstoff und Feuchtigkeit in mehrfach sekurierten Glasgeräten (Schlenkkolben, Mikrowellengefäß mit Septumkappe etc.) mittels Standardschlenktechnik durchgeführt. Die Schlenkgefäße wurden mehrfach sekuriert, währenddessen im Hochvakuum (10^{-3} mbar) ausgeheizt und unter Schutzgas gelagert. Als Inertgas diente über kolloidalem Siliziumdioxid (Kieselgel) und Phosphorpentoxid (Sicapent®) getrockneter Stickstoff von 99.999 % Reinheit.

Feststoffe wurden zunächst in den Reaktionsgefäßen eingewogen und anschließend sekuriert. In diesem Fall wurde auf ein Ausheizen während des Sekuriervorgangs verzichtet. Flüssige Chemikalien und Lösungsmittel wurden danach mittels Kunststoff-spritzen und Kanülen aus Edelstahl in bereits sekurierte Gefäße im Stickstoffgegenstrom – ggfs. mittels eines Septums – eingebracht. Für aggressive Chemikalien z. B. $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ und HOTf oder Substanzen, die im Mikromaßstab Verwendung fanden, wurden gasdichte *Hamilton 1700 Series* Mikroliterspritzen eingesetzt. Weitere inerte Arbeiten wurden an einer Handschuhbox des Typs *MBraun LabMaster 130* durchgeführt.

Die zur Synthese verwendeten (vorgetrockneten) Lösungsmittel wurden für mindestens zwei Stunden unter Schutzgas in einer Umlaufdestille für Lösungsmittel getrocknet, im Anschluss gesammelt und unter Stickstoffatmosphäre über geeignetem Molekularsieb gelagert. Dichlormethan wurde über CaH_2 , *n*-Hexan über Natrium, und Diethylther und Tetrahydrofuran über Natrium mit Benzophenon als Indikator getrocknet. Aceton und Acetonitril wurden einer *MBraun MB-SPS-800* Lösungsmitteltrocknungsanlage im Stickstoffgegenstrom entnommen. Weitere Lösungsmittel wurden nach gängigen literaturbekannten Vorschriften absolutiert, entgast und unter Schutzgas über geeignetem Molekularsieb gelagert.

Molekularsiebe (3 Å und 4 Å), Aluminiumoxid (Alox) der Aktivitätsstufe I und das für die Säulenchromatographie verwendete Kieselgel / Silica (SiO_2 , 40–60 µm, 60 Å) wurden für mindestens 12 Stunden im Muffelofen bzw. Trockenschrank bei 200 °C getrocknet und im Hochvakuum über Nacht in ausgeheizten Schlenkgefäßen abgekühlt. Anschließend wurde das Aluminiumoxid mit 5 Gew.% H_2O desaktiviert.

Filtrationen wurden gegebenenfalls unter Zuhilfenahme von Filterhilfsmitteln (Kieselgur, Aluminiumoxid oder Silica) durchgeführt. Bei Verwendung von Kieselgur (Celite® 535) wurde dieses zuvor mit dem für die Filtration genutzten Lösungsmittel auf der Filterfritte gewaschen und anschließend im Hochvakuum getrocknet.

Reaktionen bei tieferen Temperaturen wurden mit Kältemischungen, hergestellt aus organischen Lösungsmitteln technischer Reinheit und flüssigem Stickstoff, gekühlt, wobei der Gefrierpunkt der jeweiligen Flüssigkeit der Reaktionstemperatur entsprach. Reaktionen bei höheren Temperaturen wurden in Heizbädern mit Wasser oder Silikonöl als Medium durchgeführt.

Die chromatographischen Trennungen wurden alle als Säulen-Flash-Chromatographie durchgeführt. Die Beschickung der Säule mit der stationären Phase (Alox bzw. Kieselgel) erfolgte immer durch Aufschlammung des Säulenmaterials mit Laufmittel und Pressung zur dichten Packung durch Stickstoffüberdruck. Die Elution wurde mit 0.3 bar Überdruck zum Umgebungsdruck ausgeführt. Als Treibgas diente Stickstoff von 99.999 % Reinheit.

9.2 Verwendete Analytik

9.2.1 NMR-Spektroskopie

Alle NMR-Spektren wurden bei Raumtemperatur (298 K) an einem *Bruker Avance III – 300*, *Bruker Avance DRX – 500* oder *Bruker Avance III – 600* aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen δ sind in ppm angegeben und wurden für ^1H -NMR-Spektren auf das jeweilige Restprotonensignal des deuterierten Lösungsmittels als internen Standard referenziert ($\delta = 7.26$ (CDCl_3), 1.94 (CD_3CN), 4.33 (CD_3NO_2), 5.32 (CD_2Cl_2) ppm).

Die Auswertung der NMR-Spektren erfolgte nach der folgenden Systematik: chemische Verschiebung in ppm (Multiplizität, Kopplungskonstante(n) in Hertz, Integralgröße, Zuordnung [zusätzliche Information(en)]).

Für die Spinmultiplizitäten wurden die folgenden Abkürzungen verwendet: Singulett (s), Dublett (d), Triplett (t), Quartett (q), Septett (sept). Für die Ermittlung von quartären ($\text{C}_{\text{quart.}}$), tertiären (CH bzw. Ar), sekundären (CH_2) und primären (CH_3 bzw. Me) Kohlenstoffatomen und deren Zuordnung wurden DEPT-135-, HSQC-, HMBC- und COSY-Spektren aufgenommen und ausgewertet.

9.2.2 Massenspektrometrie

Alle massenspektrometrischen Untersuchungen wurden in der Abteilung für Massenspektrometrie der Wissenschaftlichen Einrichtung Chemie durchgeführt. EI-Massenspektren wurden an einem Triple-Quadrupol-Massenspektrometer *Finnigan MAT TSQ 7000*, ESI-Massenspektren an einem Ion-Trap-API-Massenspektrometer *Finnigan LCQ Deca*, hochaufgelöste ESI-Massenspektren an einem *Bruker Daltonics UHR-QTOF maXis 4G* und MALDI-TOF/TOF-Massenspektren an einem *Bruker ultrafleXtreme* gemessen.

9.2.3 Elementaranalyse

Die Anfertigung der Elementaranalysen erfolgte im Mikroanalytischen Labor am Institut für Pharmazeutische Chemie der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf mittels eines *Elementar vario MICRO cube*.

9.2.4 IR-Spektroskopie

Infrarotspektroskopische Untersuchungen der Dicarbonylkomplexe der allgemeinen Form $\text{NHC-M}(\text{CO})_2\text{Cl}$ wurden an einem FTIR-Spektrometer *Shimadzu IRAffinity-1* mit IR-transparenten Flüssigkeitsküvetten aus Natriumchlorid-Glas von 100 μL Gesamtvolumen durchgeführt.

9.2.5 Röntgenstrukturanalyse

Potentielle Kristalle wurden unter einem Stereomikroskop *Leica M80* mit integrierter CMOS Mikroskopkamera *Leica IC90 E* und Polarisationsfilter auf ihre Eignung für eine röntgen-diffraktometrische Strukturbestimmung hin untersucht. Die Fixierung erfolgte auf einem Nylonloop mittels Immersionsöl des Typs NVH. Die Vermessung der Kristalle erfolgte an einem *Bruker APEX Duo* CCD-Diffraktometer mit *multi-layer mirror-monochromated* $\text{Mo-K}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 0.7107 \text{ \AA}$). Die Datensammlung und Zellverfeinerung erfolgte mit APEX2 (Bruker),^[228] die Datenreduktion mit SAINT (Bruker).^[229] Die Absorptionskorrektur wurde mit SADABS (Bruker)^[230] durchgeführt, die Strukturlösung erfolgte mit direkten Methoden (SHELXS),^[231] die Verfeinerung wurde mittels SHELXL^[232] in ShelXle^[233] durchgeführt. Die nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Wasserstoffatome für aromatische CH, olefinische bzw. aliphatische CH-, CH₂- und CH₃-Gruppen wurden geometrisch positioniert und mittels *riding-hydrogen model* verfeinert. Bilder der Kristallstrukturen wurden mit ORTEP-3 für Windows^[234] nach der CPK-Farbgebung^[235,236] erstellt. Torsions- und Diederwinkel wurden mittels PLATON ermittelt.^[237–240]

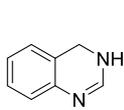
9.3 Verwendete Chemikalien

Die folgenden Chemikalien wurden nach literaturbekannten Vorschriften oder in Anlehnung dieser synthetisiert:

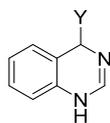
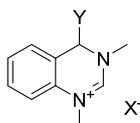
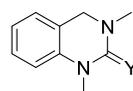
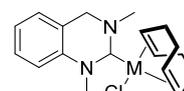
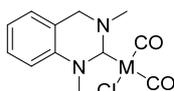
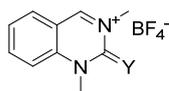
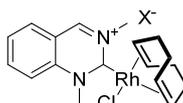
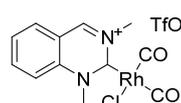
- a) 3,4-Dihydrochinazolin^[241,242]
- b) 1,3-Dimethyl-3,4-dihydrochinazoliniumiodid^[143]
- c) 1,3-Dimethyl-3,4-dihydrochinazoliniumhexafluorophosphat^[143]
- d) 1,3-Dimethyl-3,4-dihydrochinazolin-2(1*H*)-thion^[143]
- e) 1,3-Dimethyl-3,4-dihydrochinazolin-2(1*H*)-selenon^[143]
- f) 1,2-Dihydrochinazolin (→ 1,4-Dihydrochinazolin)^[202]
- g) 3,4-Dihydrochinazolin-2(1*H*)-on^[204]
- h) *N*-(2,6-Diisopropylphenyl)salicylaldimin^[218]
- i) 2-Aminobenzaldehyd^[220]

Alle weiteren Chemikalien standen dem Arbeitskreis des Instituts zur Verfügung oder wurden auf kommerziellem Wege erworben und ohne weitere Aufreinigung eingesetzt.

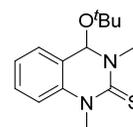
9.4 Überblick über die synthetisierten Verbindungen



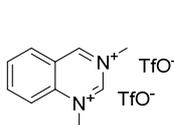
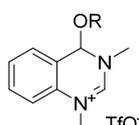
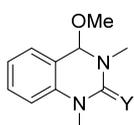
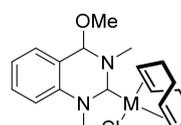
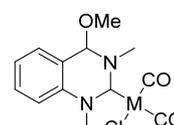
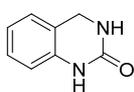
5.1


 5.29 Y = H
 5.30 Y = D

 5.21 Y = H
 5.22 Y = D
 5.22PF₆ Y = D

 5.3 Y = S
 5.4 Y = Se

 5.5 M = Rh
 5.6 M = Ir

 5.7 M = Rh
 5.8 M = Ir

 5.9BF₄ Y = S
 5.10BF₄ Y = Se

 5.11BF₄
 5.11TfO


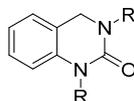
5.12TfO

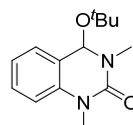


5.15

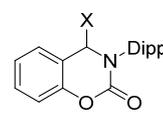

 5.16(TfO)₂

 5.17TfO R = Me
 5.18TfO R = Et

 5.19 Y = S
 5.20 Y = Se

 5.21 M = Rh
 5.22 M = Ir

 5.23 M = Rh
 5.24 M = Ir


5.31

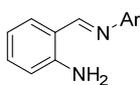
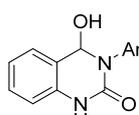
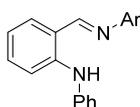
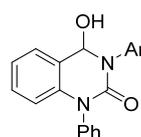
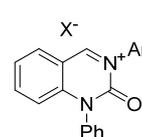
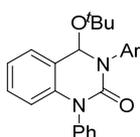
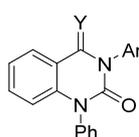
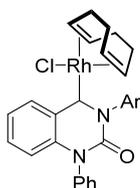
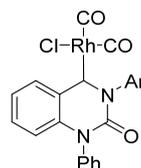

 5.32 R = Me
 5.33 R = Et
 5.34 R = Bn
 5.39 R = Ph

 5.35BF₄ R = Me
 5.36BF₄ R = Et
 5.37BF₄ R = Bn
 5.40BF₄ R = Ph


5.38

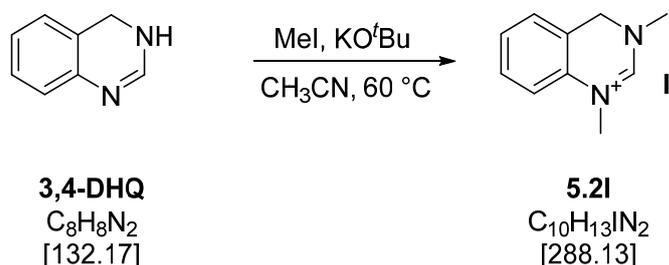


X = OH, Cl


 5.41 Ar = Dipp
 5.42 Ar = Mes

 5.43 Ar = Dipp
 5.44 Ar = Mes

 5.45 Ar = Dipp
 5.46 Ar = Mes

 5.47 Ar = Dipp
 5.48 Ar = Mes

 5.49Cl Ar = Dipp
 5.49BF₄ Ar = Dipp
 5.49TfO Ar = Dipp
 5.50BF₄ Ar = Mes
 5.50TfO Ar = Mes

 5.51 Ar = Dipp
 5.52 Ar = Mes

 5.53 Y = S, Ar = Dipp
 5.54 Y = S, Ar = Mes
 5.55 Y = Se, Ar = Dipp
 5.56 Y = Se, Ar = Mes

 5.57 Ar = Dipp
 5.58 Ar = Mes

 5.59 Ar = Dipp
 5.60 Ar = Mes

9.5 Synthesen und spektroskopische Daten

9.5.1 1,3-Dimethyl-3,4-dihydrochinazoliniumiodid (5.2I)



Obwohl diese Synthese bereits literaturbekannt ist,^[149] wird sie der Vollständigkeit halber dennoch beschrieben, da durch Soxhlet-Extraktion eine Optimierung erreicht wurde.

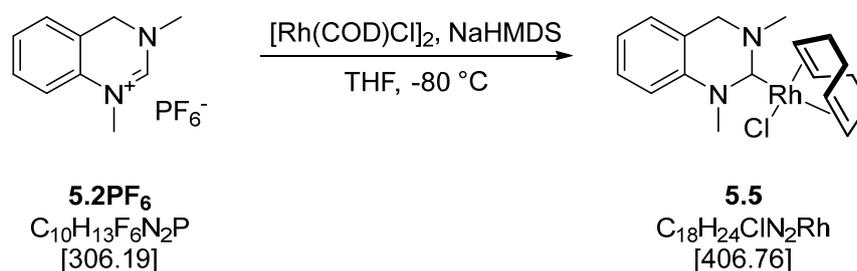
In einem 100-mL-Schlenkkolben wurden 1.71 g (12.9 mmol) 3,4-Dihydrochinazolin und 1.60 g (14.2 mmol) KO^tBu vorgelegt und in 20 mL Acetonitril suspendiert. Hierzu wurden 2.4 mL (38.9 mmol) Iodmethan tropfenweise hinzugegeben und über Nacht bei 60 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Gemisch im Vakuum eingeeengt und ein weißer Feststoff durch Zugabe von Et₂O (20 mL) ausgefällt. Der Niederschlag wurde filtriert und im Vakuum getrocknet. Das Produkt wurde vom anorganischen Nebenprodukt (KI) durch Soxhlet-Extraktion über Nacht (100 mL CH₂Cl₂) befreit. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum verblieb **5.2I** als weißer Feststoff.

Auswaage: 1.67 g (5.81 mmol) = 45 %, weißer Feststoff.

¹H-NMR (DMSO-d₆, 300 MHz): δ 8.61 (s, 1H, NCHN), 7.41 (t, 1H, $J_{HH} = 7.6$ Hz, Ar), 7.36–7.30 (m, 3H, Ar), 4.80 (s, 2H, CH₂), 3.45 (s, 3H, Me), 3.23 (s, 3H, Me) ppm.

Kristallstruktur: Kapitel 9.6.1, Seite 191.

9.5.2 Chlorido(1,5-cyclooctadien)(1,3-dimethyl-1,2,3,4-tetrahydrochinazolin-2-yliden)rhodium(I) (5.5)



In einem 100-mL-Schlenkkolben wurden 130 mg (425 μmol) **5.2PF₆** und 105 mg (212 μmol) $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ vorgelegt und in 20 mL THF gelöst. Bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ wurden 233 μL (468 μmol) NaHMDS (2 M in THF) langsam hinzugegeben und die Reaktionsmischung im Kältebad über Nacht auf Raumtemperatur aufgetaut. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt, der Rückstand in CH_2Cl_2 aufgenommen und über Aluminiumoxid (2 \times 3 cm) filtriert. Das Filtrat wurde im Vakuum eingeeengt und **5.5** durch Zugabe von 20 mL *n*-Hexan ausgefällt. Das Lösungsmittel wurde gänzlich im Vakuum entfernt.

Auswaage: 134 mg (329 μmol) = 78 %, gelber Feststoff.

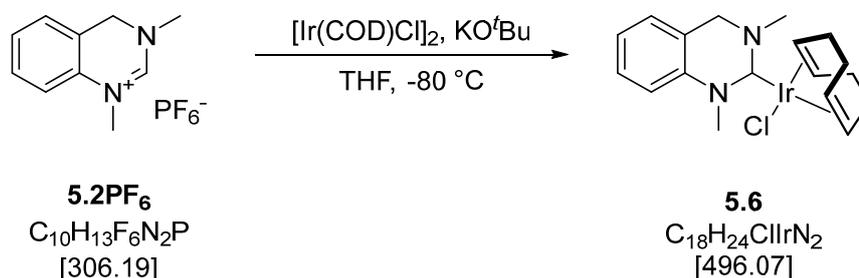
¹H-NMR (CDCl_3 , 600 MHz): δ 7.24 (t, 1H, $J_{\text{HH}} = 7.8\text{ Hz}$, Ar), 7.05 (t, 1H, $J_{\text{HH}} = 7.4\text{ Hz}$, Ar), 6.98 (d, 1H, $J_{\text{HH}} = 8.2\text{ Hz}$, Ar), 6.94 (d, 1H, $J_{\text{HH}} = 7.5\text{ Hz}$, Ar), 5.01–4.93 (m, 2H, $\text{COD}_{\text{ol.}}$), 4.46 (d, 1H, $J_{\text{HH}} = 14.7\text{ Hz}$, CH_2), 4.37 (s, 3H, Me), 4.35 (d, 1H, $J_{\text{HH}} = 14.7\text{ Hz}$, CH_2), 4.07 (s, 3H, Me), 3.34–3.26 (m, 2H, $\text{COD}_{\text{ol.}}$), 2.46–2.28 (m, 4H, $\text{COD}_{\text{al.}}$), 1.99–1.87 (m, 4H, $\text{COD}_{\text{al.}}$) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (CDCl_3 , 150 MHz): δ [C_{Carben} nicht beobachtet], 135.1 (s, $\text{C}_{\text{quart.}}$), 128.7 (s, Ar), 125.8 (s, Ar), 124.5 (s, Ar), 119.7 (s, $\text{C}_{\text{quart.}}$), 112.8 (s, Ar), 97.8 (d, $J_{\text{CRh}} = 6.7\text{ Hz}$, $\text{COD}_{\text{ol.}}$), 97.6 (d, $J_{\text{CRh}} = 6.8\text{ Hz}$, $\text{COD}_{\text{ol.}}$), 69.3 (d, $J_{\text{CRh}} = 10.8\text{ Hz}$, $\text{COD}_{\text{ol.}}$), 69.2 (d, $J_{\text{CRh}} = 10.8\text{ Hz}$, $\text{COD}_{\text{ol.}}$), 49.9 (s, CH_2), 46.0 (s, Me), 41.6 (s, Me), 32.8 (s, $\text{COD}_{\text{al.}}$), 32.7 (s, $\text{COD}_{\text{al.}}$), 29.0 (s, $\text{COD}_{\text{al.}}$), 28.9 (s, $\text{COD}_{\text{al.}}$) ppm.

MS (MALDI): m/z 371.1 $[\text{M}]^+$.

EA ($\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{ClN}_2\text{Rh}$, 406.76): ber. C 53.13, H 5.95, N 6.89 %, gef. C 53.16, H 5.61, N 5.77 %.

9.5.3 Chlorido(1,5-cyclooctadien)(1,3-Dimethyl-1,2,3,4-tetrahydrochinazolin-2-yliden)iridium(I) (5.6)



In einem 100-mL-Schlenkkolben wurden 200 mg (653 μmol) **5.2PF₆**, 219 mg (327 μmol) $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ und 80 mg (718 μmol) KO^tBu vorgelegt. Bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ wurden 20 mL THF langsam hinzugegeben und die Reaktionsmischung im Kältebad über Nacht auf Raumtemperatur aufgetaut. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt, der Rückstand in CH_2Cl_2 aufgenommen und über Aluminiumoxid (2 \times 3 cm) filtriert. Das Filtrat wurde im Vakuum eingedunstet und **5.6** durch Zugabe von 20 mL *n*-Hexan ausgefällt. Das Lösungsmittel wurde gänzlich im Vakuum entfernt.

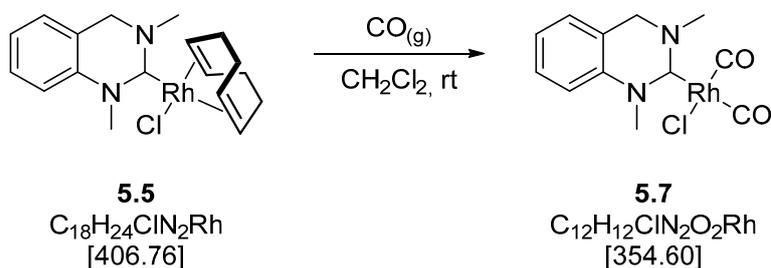
Auswaage: 243 mg (490 μmol) = 75 %, gelber Feststoff.

¹H-NMR (CDCl_3 , 300 MHz): δ 7.28 (t, 1H, $J_{\text{HH}} = 8.4\text{ Hz}$, Ar), 7.08 (td, 1H, $J_{\text{HH}} = 7.4, 0.9\text{ Hz}$, Ar), 7.03–6.94 (m, 2H, Ar), 4.79–4.67 (m, 2H, $\text{COD}_{\text{ol.}}$), 4.44 (q, 2H, $J_{\text{HH}} = 14.7\text{ Hz}$, CH_2), 4.08 (s, 3H, Me), 3.76 (s, 3H, Me), 3.09–3.00 (m, 2H, $\text{COD}_{\text{ol.}}$), 2.26–2.01 (m, 4H, $\text{COD}_{\text{al.}}$), 1.83–1.69 & 1.45–1.29 (m & m, 4H, $\text{COD}_{\text{al.}}$) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (CDCl_3 , 75 MHz): δ 205.5 (s, C_{Carben}), 136.6 (s, $\text{C}_{\text{quart.}}$), 128.7 (s, Ar), 125.8 (s, Ar), 124.5 (s, Ar), 120.1 (s, $\text{C}_{\text{quart.}}$), 113.1 (s, Ar), 81.7 (s, $\text{COD}_{\text{ol.}}$), 81.4 (s, $\text{COD}_{\text{ol.}}$), 56.0 (s, $\text{COD}_{\text{ol.}}$), 55.9 (s, $\text{COD}_{\text{ol.}}$), 45.3 (s, Me), 40.8 (s, Me), 33.0 (s, $\text{COD}_{\text{al.}}$), 32.6 (s, $\text{COD}_{\text{al.}}$), 30.5 (s, $\text{COD}_{\text{al.}}$), 30.2 (s, $\text{COD}_{\text{al.}}$) ppm.

MS (MALDI): m/z 461.2 $[\text{M}-\text{Cl}]^+$, 496.2 $[\text{M}]^+$.

9.5.4 Dicarbonylchlorido(1,3-dimethyl-1,2,3,4-tetrahydrochinazolin-2-yliden)-rhodium(I) (5.7)



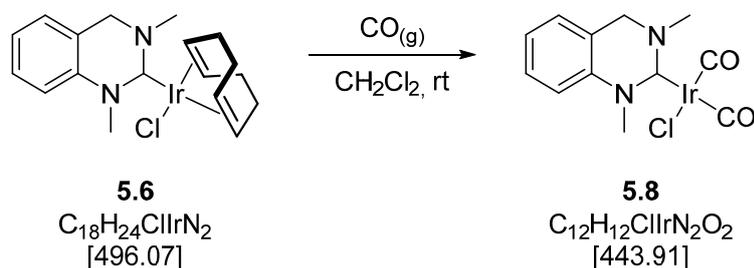
In einem 10-mL-Mikrowellengefäß mit Septumkappe wurden unter inerten Bedingungen 30 mg (74 μ mol) **5.5** in 2 mL (deuteriertem) Dichlormethan vorgelegt und über mehrere Minuten hinweg mit einem schwachen Strom aus Kohlenmonoxid begast. Die Ausbeute war gemäß NMR quantitativ (als die Reaktion in CD_2Cl_2 durchgeführt wurde, verschwand der 1H -NMR-Signalsatz des Ausgangs-COD-Komplexes nach einigen Minuten, während sich ein neuer Signalsatz für den Dicarbonylkomplex zusammen mit Signalen für freigesetztes COD entwickelte).

1H -NMR (CD_2Cl_2 , 500 MHz): δ 7.33 (t, 1H, $J_{HH} = 7.8$ Hz, Ar), 7.17 (td, 1H, $J_{HH} = 7.5, 1.0$ Hz, Ar), 7.09–7.04 (m, 2H, Ar), 5.56 (CO_{frei}), 4.58–4.49 (m, 2H, CH_2), 3.96 (s, 3H, Me), 3.69 (s, 3H, Me), 2.36 (CO_{frei}) ppm.

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (CD_2Cl_2 , 125 MHz): δ 200.4 (d, $J_{CRh} = 40.3$ Hz, C_{Carben}), 187.2 (d, $J_{CRh} = 53.9$ Hz, CO), 183.3 (d, $J_{CRh} = 75.8$ Hz, CO), 135.3 (s, $C_{quart.}$), 129.5 (s, Ar), 129.2 (s, CO_{frei}), 126.6 (s, Ar), 126.0 (s, Ar), 120.1 (s, $C_{quart.}$), 114.0 (s, Ar), 50.7 (s, CH_2), 46.9 (s, Me), 42.7 (s, Me), 28.6 (s, CO_{frei}) ppm.

IR (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu} = 2081.3$ (s, $\nu[C=O]$), 2001.0 (s, $\nu[CO]$) cm^{-1} .

TEP (CH_2Cl_2): 2053 cm^{-1} .

9.5.5 Dicarbonylchlorido(1,3-Dimethyl-1,2,3,4-tetrahydrochinazolin-2-yliden)-iridium(I) (5.8)

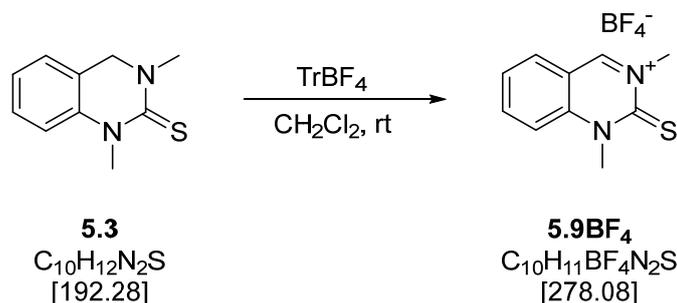
In einem 10-mL-Mikrowellengefäß mit Septumkappe wurden unter inerten Bedingungen 30 mg (61 μ mol) **5.6** in 2 mL (deutერიertem) Chloroform vorgelegt und über mehrere Minuten hinweg mit einem schwachen Strom aus Kohlenmonoxid begast. Die Ausbeute war gemäß NMR quantitativ (als die Reaktion in $CDCl_3$ durchgeführt wurde, verschwand der 1H -NMR-Signalsatz des Ausgangs-COD-Komplexes nach einigen Minuten, während sich ein neuer Signalsatz für den Dicarbonylkomplex zusammen mit Signalen für freigesetztes COD entwickelte).

1H -NMR ($CDCl_3$, 500 MHz): δ 7.34 (t, 1H, $J_{HH} = 7.8$ Hz, Ar), 7.18 (td, 1H, $J_{HH} = 7.5, 1.0$ Hz, Ar), 7.07–7.02 (m, 2H, Ar), 5.59 (m, COD_{frei}), 4.56 (d, 1H, $J_{HH} = 14.8$ Hz, CH₂), 4.51 (d, 1H, $J_{HH} = 14.9$ Hz, CH₂), 3.85 (s, 3H, Me), 3.56 (s, 3H, Me), 2.37 (m, COD_{frei}) ppm.

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR ($CDCl_3$, 125 MHz): δ [C_{Carben} nicht beobachtet], 135.8 (s, $C_{quart.}$), 129.2 (s, Ar), 128.9 (s, COD_{frei}), 126.1 (s, Ar), 125.8 (s, Ar), 119.5 (s, $C_{quart.}$), 113.8 (s, Ar), 51.1 (s, CH₂), 46.2 (s, Me), 41.6 (s, Me), 28.2 (s, COD_{frei}) ppm.

IR: $\tilde{\nu} = 2063.0$ (s, $\nu[C=O]$), 1989.0 (s, $\nu[CO]$) cm^{-1} .

TEP (CH_2Cl_2): 2053 cm^{-1} .

9.5.6 1,3-Dimethylchinazolin-2(1*H*)-thioniumtetrafluoroborat (5.9BF₄)

In einem 10-mL-Mikrowellengefäß mit Septumkappe wurden unter inerten Bedingungen 85 mg (442 µmol) **5.3** und 153 mg (464 µmol) TrBF₄ vorgelegt. Hierzu wurden 2 mL trockenes Dichlormethan gegeben und die Reaktionsmischung über Nacht gerührt, wobei ein gelber Niederschlag ausfiel. Die Fällung wurde durch Zugabe von 4 mL *n*-Hexan vervollständigt und der Feststoff **5.9BF₄** durch Zentrifugation von der überstehenden Lösung befreit. Nach Waschen mit *n*-Hexan (2 × 5 mL) wurde der Niederschlag im Vakuum getrocknet.

Auswaage: 108 mg (388 µmol) = 88 %, gelber Feststoff.

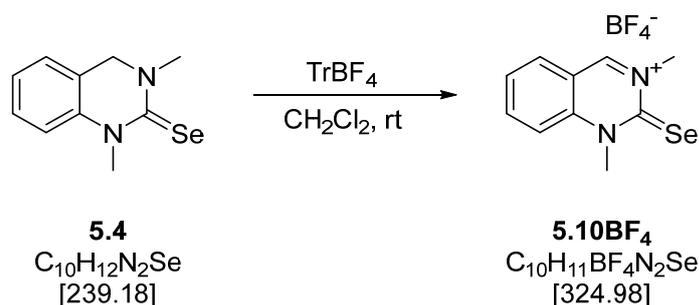
¹H-NMR (CD₃CN, 300 MHz): δ 9.80 (s, ArCHN), 8.35 (ddd, 1H, $J_{\text{HH}} = 8.9, 7.2, 1.6$ Hz, Ar), 8.25 (dd, 1H, $J_{\text{HH}} = 8.1, 1.2$ Hz), 7.89 (d, 1H, $J_{\text{HH}} = 9.0$ Hz, Ar), 7.76 (ddd, 1H, $J_{\text{HH}} = 8.0, 7.2, 0.7$ Hz, Ar), 4.28 (s, 3H, N(1)-Me), 4.22 (s, 3H, N(3)-Me) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (CD₃CN, 75 MHz): δ 172.9 (s, C=S), 162.3 (s, ArCHN), 162.3 (s, C_{quart.}), 145.4 (s, Ar), 134.4 (s, Ar), 128.7 (s, Ar), 117.9 (s, Ar), 116.9 (s, C_{quart.}), 50.5 (s, N(3)-Me), 42.1 (s, N(1)-Me) ppm.

MS (ESI [+]): m/z 191.3 [M]⁺.

EA (C₁₀H₁₁BF₄N₂S, 278.08): ber. C 43.19, H 3.99, N 10.07, S 11.53 %, gef. C 43.02, H 4.11, N 9.92, S 11.24 %.

Kristallstruktur: Kapitel 9.6.2, Seite 192.

9.5.7 1,3-Dimethylchinazolin-2(1*H*)-selenoniumtetrafluoroborat (5.10BF₄)

In einem 10-mL-Mikrowellengefäß mit Septumkappe wurden unter inerten Bedingungen 114 mg (477 µmol) **5.4** und 165 mg (501 µmol) TrBF₄ vorgelegt. Hierzu wurden 2 mL trockenes Dichlormethan gegeben und die Reaktionsmischung über Nacht gerührt, wobei ein roter Niederschlag ausfiel. Die Fällung wurde durch Zugabe von 4 mL *n*-Hexan vervollständigt und der Feststoff **5.10BF₄** durch Zentrifugation von der überstehenden Lösung befreit. Nach Waschen mit *n*-Hexan (2 × 5 mL) wurde der Niederschlag im Vakuum getrocknet.

Auswaage: 141 mg (434 µmol) = 91 %, ziegelroter Feststoff.

¹H-NMR (CD₃CN, 300 MHz): δ 9.72 (s, 1H, ArCHN), 8.34 (ddd, 1H, $J_{HH} = 8.9, 7.2, 1.6$ Hz, Ar), 8.18 (dd, 1H, $J_{HH} = 8.1, 1.3$ Hz, Ar), 7.95 (d, 1H, $J_{HH} = 9.0$ Hz, Ar), 7.79 (ddd, 1H, $J_{HH} = 8.0, 7.2, 0.7$ Hz, Ar), 4.34 (s, 3H, Me), 4.31 (s, 3H, Me) ppm.

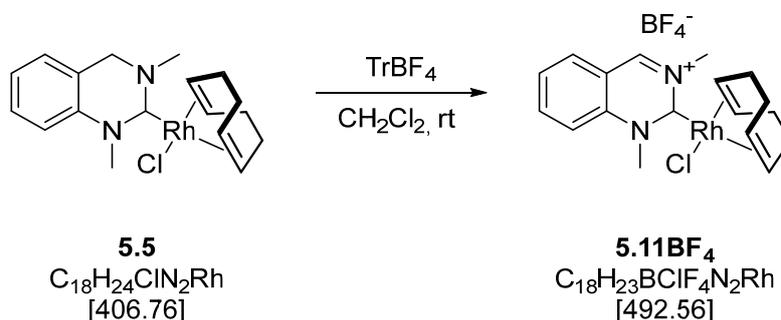
¹³C{¹H}-NMR (CD₃CN, 150 MHz): δ 176.5 (s, C=Se), 161.0 (s, ArCHN), 146.3 (s, C_{quart.}), 145.7 (s, Ar), 134.5 (s, Ar), 129.3 (s, Ar), 120.5 (s, Ar), 117.8 (s, C_{quart.}), 53.9 (s, N(3)-Me), 46.0 (s, N(1)-Me) ppm.

⁷⁷Se{¹H}-NMR (CD₃CN, 114 MHz): δ 695 (s, C=Se) ppm.

MS (ESI [+]): 239.0 [M]⁺.

EA (C₁₀H₁₁BF₄N₂Se, 324.98): ber. C 36.96, H 3.41, N 8.62 %, gef. C 36.71, H 3.41, N 8.34 %.

9.5.8 [Chlorido(1,5-cyclooctadien)(1,3-dimethyl-1,2-dihydrochinazolinium-2-yliden)rhodium(I)]tetrafluoroborat (5.11BF₄)



In einem 10-mL-Mikrowellengefäß mit Septumkappe wurden unter inerten Bedingungen 84 mg (207 µmol) **5.5** und 68 mg (207 µmol) TrBF₄ vorgelegt. Hierzu wurden 2 mL trockenes Dichlormethan gegeben und die Reaktionsmischung über Nacht gerührt, wobei ein gelber Niederschlag ausfiel. Die Fällung wurde durch Zugabe von 4 mL *n*-Hexan vervollständigt und der Feststoff **5.11BF₄** durch Zentrifugation von der überstehenden Lösung befreit. Nach Waschen mit *n*-Hexan (2 × 5 mL) wurde der Niederschlag im Vakuum getrocknet.

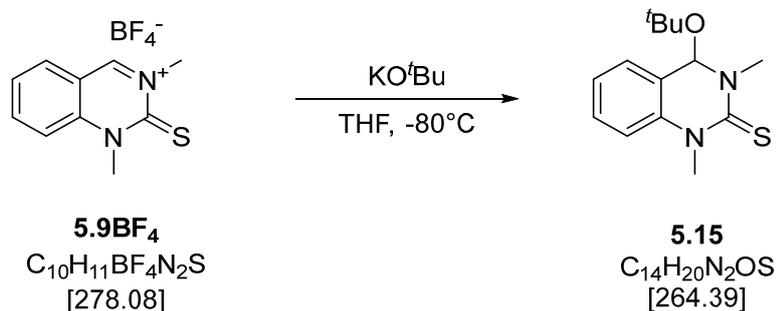
Auswaage: 81 mg (164 µmol) = 79 %, gelber Feststoff.

¹H-NMR (CD₂Cl₂, 500 MHz): δ 9.85 (s, 1H, ArCHN), 8.39–8.32 (m, 2H, Ar), 8.10 (d, 1H, *J*_{HH} = 8.8 Hz, Ar), 7.88 (t, 1H, *J*_{HH} = 7.6 Hz, Ar), 5.30 (s, 3H, Me), 5.21 (m, 2H, COD_{ol.}), 5.15 (s, 3H, Me), 3.75–3.64 (m, 2H, COD_{ol.}), 2.62–2.43 (m, 4H, COD_{al.}), 2.20–2.00 (m, 4H, COD_{al.}) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (CD₂Cl₂, 125 MHz): δ [C_{Carben} nicht beobachtet], 159.5 (s, ArCHN), 145.1 (s, Ar), 142.9 (s, C_{quart.}), 134.4 (s, Ar), 131.2 (s, Ar), 121.3 (s, C_{quart.}), 116.9 (s, Ar), 104.6 (d, *J*_{CRh} = 34.8 Hz, COD_{ol.}), 74.6 (d, *J*_{CRh} = 138.1 Hz, COD_{ol.}), 52.5 (s, Me), 48.2 (s, Me), 33.1 (s, COD_{al.}), 32.4 (s, COD_{al.}), 29.4 (s, COD_{al.}), 29.0 (s, COD_{al.}) ppm.

MS (MALDI): *m/z* 370.1 [M–Cl]⁺, 405.1 [M]⁺.

EA (C₁₈H₂₃BClF₄N₂Rh, 492.56): ber. C 43.89, H 4.71, N 5.69 %, gef. C 42.70, H 4.78, N 5.42 %.

9.5.9 4-^tButoxy-3,4-dihydrochinazolin-2(1*H*)-thion (5.15)

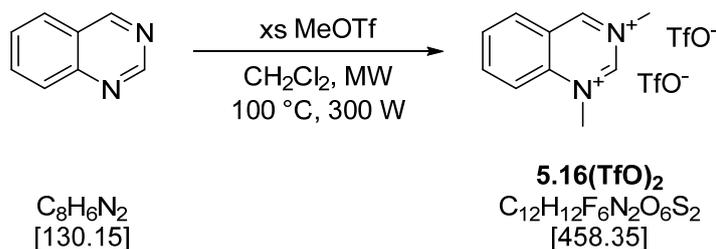
In einem 100-mL-Schlenkkolben wurden 111 mg (399 μmol) **5.9BF₄** und 49 mg (437 μmol) KO^tBu vorgelegt. Bei –80 °C wurden langsam 20 mL THF hinzugegeben und die Reaktionsmischung im Kältebad über Nacht auf Raumtemperatur aufgetaut. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt, der Rückstand in 5 mL Toluol suspendiert und der Niederschlag durch Zentrifugation vom Lösungsmittel separiert. Die überstehende Lösung wurde im Vakuum eingeeengt und **5.15** durch Zugabe von 20 mL *n*-Hexan ausgefällt. Der Feststoff wurde im Hochvakuum getrocknet.

Auswaage: 100 mg (378 μmol) = 94 %, gelber Feststoff.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 7.37 (ddd, J_{HH} = 9.0, 7.4, 1.1 Hz, 1H, Ar), 7.27 (dd, J_{HH} = 7.5, 1.6 Hz, 1H, Ar), 7.07 (td, J_{HH} = 7.5, 1.1 Hz, 1H, Ar), 7.00 (d, J_{HH} = 8.3 Hz, 1H, Ar), 5.62 (s, 1H, CH), 3.44 (s, 3H, Me), 3.16 (s, 3H, Me), 1.30 (s, 9H, ^tBuO) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 154.6 (s, C_{quart.}), 138.7 (s, C_{quart.}), 128.8 (s, Ar.), 126.2 (s, Ar), 122.6 (s, C_{quart.}), 121.4 (s, Ar), 113.1 (s, Ar), 82.0 (s, CH), 74.0 (s, C_{quart.}), 35.1 (s, Me), 30.3 (s, Me), 29.5 (s, ^tBuO) ppm.

MS (MALDI): m/z 191.08 [M–^tBuO]⁺.

9.5.10 1,3-Dimethylchinazolindiiumbistriflat (5.16(TfO)₂)

In einem 10-mL-Mikrowellengefäß mit Septumkappe wurden unter inerten Bedingungen 200 mg (1.54 mmol) Chinazolin in 2 mL CH₂Cl₂ gelöst und mit 500 µL (4.42 mmol) MeOTf versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde für 15 Minuten bei 100 °C (max. 300 W, 10 bar) in der Mikrowelle bestrahlt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde durch Zugabe von 5 mL Et₂O **5.16(TfO)₂** als ein weißer Feststoff ausgefällt, welcher durch Waschen mit CH₂Cl₂ (4 × 5 mL) und Et₂O (5 mL) gereinigt wurde. Der Feststoff wurde im Vakuum getrocknet.

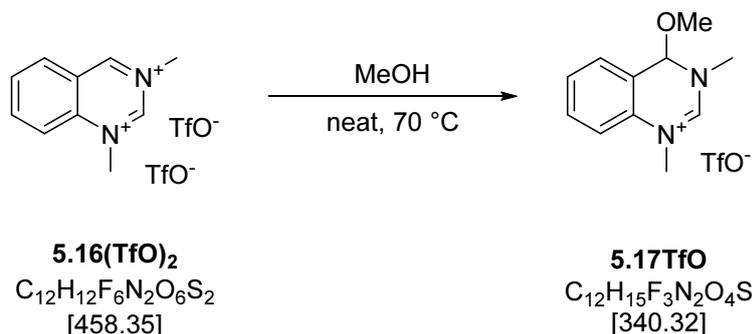
Auswaage: 672 mg (1.47 mmol) = 95 %, weißgrauer Feststoff.

¹H-NMR (CD₃CN, 600 MHz): δ 10.53 (brs, 1H, CH), 10.38 (brs, 1H, CH), 9.14–8.36 (brm, 4H, Ar), 4.71 (brs, 3H, Me), 4.62 (brs, 3H, Me) ppm.

MS (EI): *m/z* [keine Ionisierung].

EA (C₁₂H₁₂F₆N₂O₆S₂, 458.35): ber. C 31.45, H 2.64, N 6.11, S 13.99 %, gef. C 31.35, H 2.68, N 5.91, S 13.98 %.

9.5.11 4-Methoxy-1,3-dimethyl-3,4-dihydrochinazoliniumtriflat (5.17TfO)



In einem 10-mL-Mikrowellengefäß mit Septumkappe wurden unter inerten Bedingungen 300 mg (655 μmol) **5.16(TfO)₂** auf 70 °C erhitzt. Hierzu wurde gerade so viel trockenes Methanol (1 mL) gegeben, dass eine konzentrierte Lösung entstand. Nach 15 Minuten wurde die Lösung auf Raumtemperatur gekühlt, woraufhin **5.17TfO** als ein weißer Feststoff ausfiel. Die Fällung wurde durch Zugabe von 5 mL Et₂O vervollständigt und der Niederschlag mittels Zentrifugation von der Lösung befreit. Nach Waschen mit Et₂O (3 \times 5 mL) wurde der Feststoff im Vakuum getrocknet.

Auswaage: 201 mg (591 μmol) = 90 %, weißer Feststoff.

¹H-NMR (CD₃CN, 600 MHz): δ 8.38 (s, 1H, NCHN), 7.66 (ddd, 1H, $J_{\text{HH}} = 8.6, 7.2, 1.8$ Hz, Ar), 7.57–7.50 (m, 2H, Ar), 7.44 (d, 1H, $J_{\text{HH}} = 8.3$ Hz, Ar), 6.22 (s, 1H, CH), 3.65 (s, 3H, Me), 3.44 (s, 3H, Me), 3.03 (s, 3H, Me) ppm.

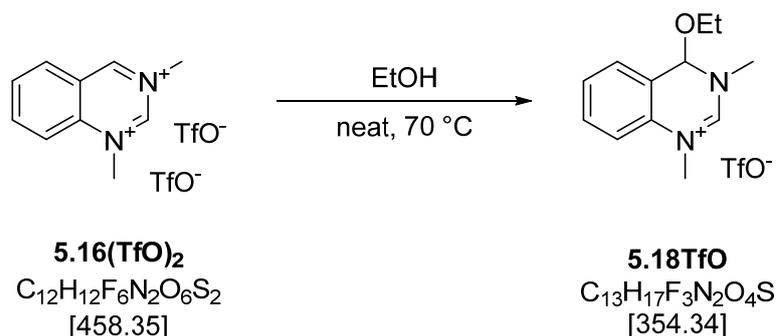
¹³C{¹H}-NMR (CD₃CN, 150 MHz): δ 153.6 (s, NCHN), 133.8 (s, C_{quart.}), 132.3 (s, Ar), 129.6 (s, Ar), 129.5 (s, Ar), 122.1 (q, $J_{\text{CF}} = 321$ Hz, TfO⁻), 119.1 (s, C_{quart.}), 116.5 (s, Ar), 84.6 (s, CH), 51.6 (s, Me), 40.2 (s, Me), 39.4 (s, Me) ppm.

MS (ESI [+]): m/z 191.3 [M]⁺.

EA (C₁₂H₁₅F₃N₂O₄S, 340.32): ber. C 42.35, H 4.44, N 8.23, S 9.42 %, gef. C 42.38, H 4.41, N 8.14, S 9.68 %.

Kristallstruktur: Kapitel 9.6.3, Seite 193.

9.5.12 4-Ethoxy-1,3-dimethyl-3,4-dihydrochinazoliniumtriflat (5.18TfO)



In einem 10-mL-Mikrowellengefäß mit Septumkappe wurden unter inerten Bedingungen 377 mg (822 μ mol) **5.16(TfO)₂** auf 70 °C erhitzt. Hierzu wurde gerade so viel trockenes Ethanol (1 mL) gegeben, dass eine konzentrierte Lösung entstand. Nach 15 Minuten wurde die Lösung auf Raumtemperatur gekühlt, woraufhin **5.18TfO** als ein weißer Feststoff ausfiel. Die Fällung wurde durch Zugabe von 5 mL Et₂O vervollständigt und der Niederschlag mittels Zentrifugation von der Lösung befreit. Nach Waschen mit Et₂O (3 × 5 mL) wurde der Feststoff im Vakuum getrocknet.

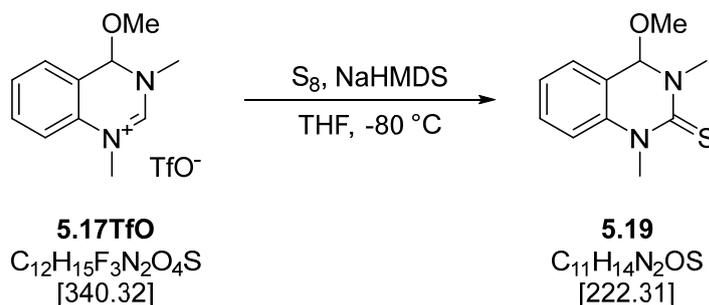
Auswaage: 256 mg (722 μ mol) = 88 %, weißer Feststoff.

¹H-NMR (CD₃CN, 600 MHz): δ 8.41 (s, 1H, NCHN), 7.64 (ddd, 1H, J_{HH} = 8.6, 5.7, 3.3 Hz, Ar), 7.55–7.51 (m, 2H, Ar), 7.43 (d, 1H, J_{HH} = 8.3 Hz, Ar), 6.21 (s, 1H, CH), 3.65 (s, 3H, Me), 3.46 (s, 3H, Me), 3.39 (dq, 1H, J_{HH} = 9.0, 7.0 Hz, CH₂), 3.17 (dq, 1H, J_{HH} = 9.0, 7.0 Hz, CH₂), 1.09 (t, 3H, J_{HH} = 7.0 Hz, Me) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (CD₃CN, 150 MHz): δ 153.3 (s, NCHN), 133.5 (s, C_{quart.}), 132.2 (s, Ar), 129.5 (s, Ar), 129.5 (s, Ar), 122.1 (q, J_{CF} = 321 Hz, TfO⁻), 119.9 (s, C_{quart.}), 116.4 (s, Ar), 84.1 (s, CH), 61.3 (s, CH₂), 40.3 (s, Me), 39.3 (s, Me), 15.2 (s, Me) ppm.

MS (ESI [+]): m/z 205.2 [M]⁺.

EA (C₁₃H₁₇F₃N₂O₄S, 354.34): ber. C 44.07, H 4.84, N 7.91, S 9.05 %, gef. C 43.93, H 4.86, N 7.79, S 9.17 %.

9.5.13 4-Methoxy-1,3-dimethyl-3,4-dihydrochinazolin-2(1*H*)-thion (5.19)

In einem 100-mL-Schlenkkolben wurden 200 mg (588 μ mol) **5.17TfO** und 25 mg (780 μ mol) elementarer Schwefel vorgelegt und in 20 mL THF suspendiert. Bei -80 °C wurden 325 μ L (650 μ mol) NaHMDS (2 M in THF) langsam hinzugegeben und die Reaktionsmischung im Kältebad über Nacht auf Raumtemperatur aufgetaut. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt, der Rückstand in CH₂Cl₂ aufgenommen und über Kieselgur (2 \times 3 cm) filtriert. Das Filtrat wurde im Vakuum eingeeengt und **5.19** durch Chromatographie an Kieselgel (SiO₂, 2 \times 5 cm, CH₂Cl₂) gereinigt.

Auswaage: 98 mg (441 μ mol) = 75 %, gelbes Öl.

¹H-NMR (CDCl₃, 600 MHz): δ (ddd, 1H, $J_{\text{HH}} = 8.6, 7.4, 1.6$ Hz, Ar), 7.29 (dd, 1H, $J_{\text{HH}} = 7.5, 1.6$ Hz, Ar), 7.18 (td, 1H, $J_{\text{HH}} = 7.4, 1.0$ Hz, Ar), 7.09 (d, 1H, $J_{\text{HH}} = 8.3$ Hz, Ar), 5.75 (s, 1H, CH), 3.91 (s, 3H, Me), 3.63 (s, 3H, Me), 3.07 (s, 3H, Me) ppm.

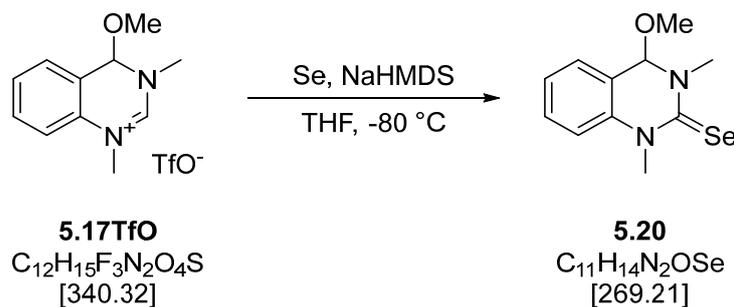
¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃, 75 MHz): δ 179.1 (s, C=S), 137.8 (s, C_{quart.}), 130.2 (s, Ar), 127.4 (s, Ar), 123.6 (s, Ar), 118.7 (s, C_{quart.}), 114.1 (s, Ar), 86.6 (s, CH), 51.7 (s, Me), 43.2 (s, Me), 38.0 (s, Me) ppm.

MS (ESI [+]): m/z 191.3 [M-OMe]⁺.

MS (MALDI): m/z 191.2 [M-OMe]⁺.

EA (C₁₁H₁₄N₂OS, 222.31): ber. C 59.43, H 6.35, N 12.60, S 14.42 %, gef. C 58.15, H 6.29, N 12.95, S 14.42 %.

9.5.14 4-Methoxy-1,3-dimethyl-3,4-dihydrochinazolin-2(1H)-selenon (5.20)



In einem 100-mL-Schlenkkolben wurden 207 mg (609 μ mol) **5.17TfO** und 62 mg (785 μ mol) graues Selen vorgelegt und in 20 mL THF suspendiert. Bei -80 °C wurden 340 μ L (680 μ mol) NaHMDS (2 M in THF) langsam hinzugegeben und die Reaktionsmischung im Kältebad über Nacht auf Raumtemperatur aufgetaut. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt, der Rückstand in CH_2Cl_2 aufgenommen und über Kieselgur (2 \times 3 cm) filtriert. Das Filtrat wurde im Vakuum eingeeengt und **5.20** durch Zugabe von 20 mL *n*-Hexan ausgefällt. Das Produkt wurde im Vakuum getrocknet.

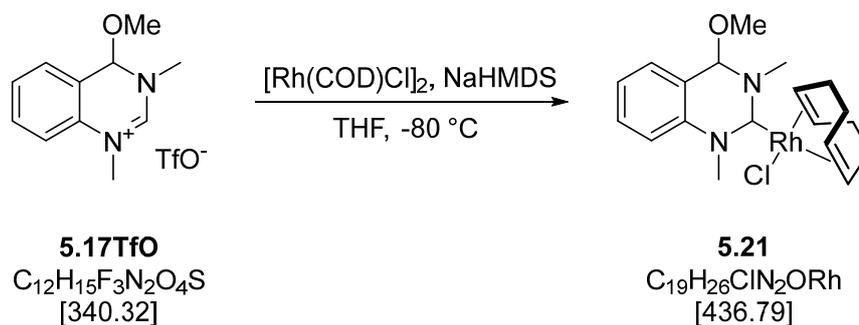
Auswaage: 132 mg (490 μ mol) = 81 %, gelbes Öl.

1H -NMR ($CDCl_3$, 600 MHz): δ 7.41 (ddd, 1H, $J_{HH} = 8.7, 7.4, 1.7$ Hz, Ar), 7.25 (dd, 1H, $J_{HH} = 7.5, 1.3$ Hz, Ar), 7.19 (td, 1H, $J_{HH} = 7.4, 1.0$ Hz, Ar), 7.11 (d, 1H, $J_{HH} = 8.4$ Hz, Ar), 5.79 (s, 1H, CH), 4.00 (s, 3H, Me), 3.72 (s, 3H, Me), 3.03 (s, 3H, Me) ppm.

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR ($CDCl_3$, 150 MHz): δ 179.7 (s, C=Se), 136.8 (s, $C_{quart.}$), 130.3 (s, Ar), 127.4 (s, Ar), 124.3 (s, Ar), 118.5 (s, $C_{quart.}$), 114.4 (s, Ar), 85.9 (s, CH), 51.9 (s, Me), 46.7 (s, Me), 41.7 (s, Me) ppm.

$^{77}Se\{^1H\}$ -NMR ($CDCl_3$, 114 MHz): δ 338 (s, C=Se) ppm.

EA ($C_{11}H_{14}N_2OSe$, 269.21): ber. C 49.08, H 5.24, N 10.41 %, gef. C 49.68, H 5.37, N 10.41 %.

9.5.15 Chlorido(1,5-cyclooctadien)(4-methoxy-1,3-dimethyl-1,2,3,4-tetrahydrochinazolin-2-yliden)rhodium(I) (5.21)


In einem 100-mL-Schlenkcolben wurden 197 mg (579 μmol) **5.17TfO** und 143 mg (290 μmol) $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ vorgelegt und in 20 mL THF gelöst. Bei -80 $^\circ\text{C}$ wurden 318 μL (637 μmol) NaHMDS (2 M in THF) langsam hinzugegeben und die Reaktionsmischung im Kältebad über Nacht auf Raumtemperatur aufgetaut. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt, der Rückstand in CH_2Cl_2 aufgenommen und über Kieselgur filtriert. Das Filtrat wurde im Vakuum eingeeengt und über Aluminiumoxid (2 \times 3 cm, CH_2Cl_2) gereinigt. Das Filtrat wurde im Vakuum eingeeengt und **5.21** durch Zugabe von 20 mL *n*-Hexan ausgefällt. Das Lösungsmittel wurde gänzlich im Vakuum entfernt und der Feststoff getrocknet.

Auswaage: 198 mg (453 μmol) = 82 %, gelber Feststoff.

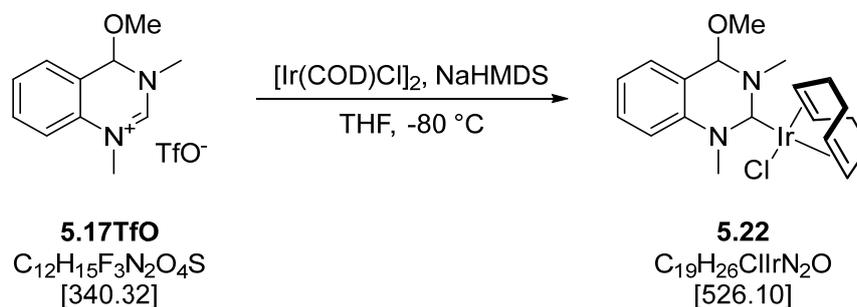
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): δ 7.31–7.21 (m, 1H, Ar), 7.15–7.01 (m, 2H, Ar), 7.01–6.94 (m, 1H, Ar), 5.71 & 5.65 (s & s, 1H, CH), 4.91–4.75 (m, 2H, COD_{ol}), 4.42 & 4.37 (s & s, 3H, Me), 4.09 (s, 3H, Me), 3.35–3.08 (m, 2H, COD_{ol}), 2.72 & 2.59 (s & s, 3H, Me), 2.38–2.14 (m, 4H, COD_{al}), 1.88–1.68 (m, 4H, COD_{al}) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CDCl_3 , 75 MHz): δ 212.2 (d, $J_{\text{CRh}} = 47.3$ Hz, C_{Carben}), 211.3 (d, $J_{\text{CRh}} = 47.6$ Hz, C_{Carben}), 136.2 (s, C_{quart}), 135.8 (s, C_{quart}), 130.2 (s, Ar), 130.2 (s, Ar), 128.4 (s, Ar), 128.0 (s, Ar), 125.0 (s, Ar), 124.9 (s, Ar), 118.0 (s, C_{quart}), 117.8 (s, C_{quart}), 113.0 (s, Ar), 112.5 (s, Ar), 98.2 (d, $J_{\text{CRh}} = 6.8$ Hz, COD_{ol}), 98.1 (d, $J_{\text{CRh}} = 6.8$ Hz, COD_{ol}), 97.9 (d, $J_{\text{CRh}} = 6.8$ Hz, COD_{ol}), 97.7 (d, $J_{\text{CRh}} = 6.8$ Hz, COD_{ol}), 83.8 (s, CH), 82.7 (s, CH), 69.6 (d, $J_{\text{CRh}} = 14.6$ Hz, COD_{ol}), 69.4 (d, $J_{\text{CRh}} = 14.6$ Hz, COD_{ol}), 69.0 (d, $J_{\text{CRh}} = 14.6$ Hz, COD_{ol}), 69.0 (d, $J_{\text{CRh}} = 14.6$ Hz, COD_{ol}), 49.2 (s, Me), 48.4 (s, Me), 44.2 (s, Me), 43.1 (s, Me), 42.5 (s, Me), 42.1 (s, Me), 32.9 (s, COD_{al}), 32.8 (s, COD_{al}), 32.5 (s, COD_{al}), 32.2 (s, COD_{al}), 29.1 (s, COD_{al}), 28.9 (s, COD_{al}), 28.7 (s, COD_{al}), 28.5 (s, COD_{al}) ppm.

MS (MALDI): m/z 401.1 $[\text{M}-\text{Cl}]^+$, 436.1 $[\text{M}]^+$.

EA ($\text{C}_{19}\text{H}_{26}\text{ClN}_2\text{ORh}$, 436.79): ber. C 52.25, H 6.00, N 6.41 %, gef. C 52.66, H 6.36, N 6.50 %.

9.5.16 Chlorido(1,5-cyclooctadien)(4-methoxy-1,3-dimethyl-1,2,3,4-tetrahydrochinazolin-2-yliden)iridium(I) (5.22)



In einem 100-mL-Schlenkkolben wurden 100 mg (294 μmol) **5.17TfO** und 99 mg (147 μmol) $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ vorgelegt und in 20 mL THF gelöst. Bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ wurden 162 μL (323 μmol) NaHMDS (2 M in THF) langsam hinzugegeben und die Reaktionsmischung im Kältebad über Nacht auf Raumtemperatur aufgetaut. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt, der Rückstand in CH_2Cl_2 aufgenommen und über Kieselgur filtriert. Das Filtrat wurde im Vakuum eingeeengt und über Aluminiumoxid (2 \times 3 cm, CH_2Cl_2) gereinigt. Das Filtrat wurde im Vakuum eingeeengt und **5.22** durch Zugabe von 20 mL *n*-Hexan ausgefällt. Das Lösungsmittel wurde gänzlich im Vakuum entfernt und der Feststoff getrocknet.

Auswaage: 89 mg (169 μmol) = 58 %, gelber Feststoff.

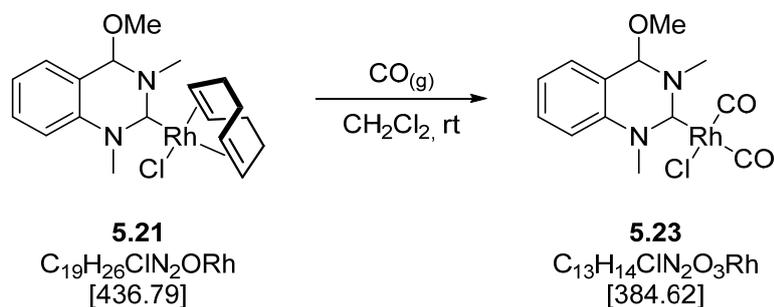
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): δ 7.43 (ddd, $J_{\text{HH}} = 8.6, 7.0, 1.9$ Hz, 1H, Ar), 7.31–7.17 (m, 2H, Ar), 7.17–7.09 (m, 1H, Ar), 5.89 & 5.81 (s & s, 1H, CH), 4.65–4.51 (m, 2H, $\text{COD}_{\text{ol.}}$), 4.35 & 4.32 (s & s, 3H, Me), 4.04 & 4.04 (s & s, 3H, Me), 2.96–2.91 (m, 2H, $\text{COD}_{\text{ol.}}$), 2.90–2.79 (s & s, 3H, Me), 2.34–2.10 (m, 4H, $\text{COD}_{\text{al.}}$), 1.87–1.47 (m, 4H, $\text{COD}_{\text{al.}}$) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 75 MHz): δ 205.1 (s, C_{Carben}), 204.5 (s, C_{Carben}), 137.2 (s, $\text{C}_{\text{quart.}}$), 136.8 (s, $\text{C}_{\text{quart.}}$), 130.3 (s, Ar), 130.3 (s, Ar), 128.5 (s, Ar), 128.1 (s, Ar), 125.0 (s, Ar), 124.9 (s, Ar), 118.1 (s, $\text{C}_{\text{quart.}}$), 117.9 (s, $\text{C}_{\text{quart.}}$), 113.4 (s, Ar), 112.8 (s, Ar), 84.7 (s, $\text{COD}_{\text{ol.}}$), 84.2 (s, $\text{COD}_{\text{ol.}}$), 83.9 (s, CH), 83.8 (s, $\text{COD}_{\text{ol.}}$), 83.4 (s, CH), 83.3 (s, $\text{COD}_{\text{ol.}}$), 53.4 (s, $\text{COD}_{\text{ol.}}$), 53.3 (s, $\text{COD}_{\text{ol.}}$), 52.8 (s, $\text{COD}_{\text{ol.}}$), 52.7 (s, $\text{COD}_{\text{ol.}}$), 49.2 (s, Me), 48.4 (s, Me), 43.9 (s, Me), 42.7 (s, Me), 42.1 (s, Me), 41.7 (s, Me), 33.8 (s, $\text{COD}_{\text{al.}}$), 33.4 (s, $\text{COD}_{\text{al.}}$), 33.3 (s, $\text{COD}_{\text{al.}}$), 32.8 (s, $\text{COD}_{\text{al.}}$), 29.8 (s, $\text{COD}_{\text{al.}}$), 29.4 (s, $\text{COD}_{\text{al.}}$), 29.4 (s, $\text{COD}_{\text{al.}}$), 29.0 (s, $\text{COD}_{\text{al.}}$) ppm.

MS (MALDI): m/z 495.1 $[\text{M}-\text{OMe}]^+$, 526.1 $[\text{M}]^+$.

EA ($\text{C}_{19}\text{H}_{26}\text{ClIrN}_2\text{O}$, 526.10): ber. C 43.38, H 4.98, N 5.32 %, gef. C 43.04, H 5.22, N 5.24 %.

9.5.17 Dicarbonylchlorido(4-methoxy-1,3-dimethyl-1,2,3,4-tetrahydrochinazolin-2-yliden)rhodium(I) (5.23)



In einem 10-mL-Mikrowellengefäß mit Septumkappe wurden unter inerten Bedingungen 30 mg (69 μ mol) **5.21** in 2 mL deuteriertem Chloroform oder Dichlormethan vorgelegt und über mehrere Minuten hinweg mit einem schwachen Strom aus Kohlenmonoxid begast. Die Ausbeute war gemäß NMR quantitativ (als die Reaktion in $CDCl_3$ durchgeführt wurde, verschwand der 1H -NMR-Signalsatz des Ausgangs-COD-Komplexes nach einigen Minuten, während sich ein neuer Signalsatz für den Dicarbonylkomplex zusammen mit Signalen für freigesetztes COD entwickelte).

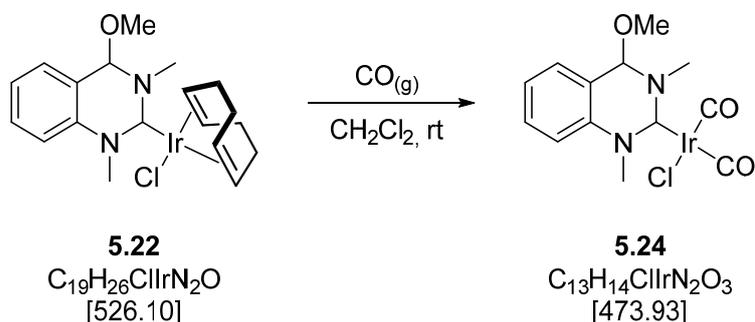
1H -NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): δ 7.55–7.45 (m, 1H, Ar), 7.39–7.28 (m, 2H, Ar), 7.23–7.17 (m, 1H, Ar), 5.99 & 5.95 (s & s, 1H, CH), 5.58 (m, CO_{frei}), 4.17 & 4.17 (s & s, 3H, Me), 3.87 & 3.86 (s & s, 3H, Me), 2.95 & 2.87 (s & s, 3H, Me), 2.36 (m, CO_{frei}) ppm.

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR ($CDCl_3$, 75 MHz): δ 200.8 (d, $J_{CRh} = 40.6$ Hz, C_{Carben}), 300.0 (d, $J_{CRh} = 40.8$ Hz, C_{Carben}), 188.8 (d, $J_{CRh} = 54.2$ Hz, CO), 185.8 (d, $J_{CRh} = 54.1$ Hz, CO), 183.0 (d, $J_{CRh} = 10.6$ Hz, CO), 182.0 (d, $J_{CRh} = 10.8$ Hz, CO), 135.5 (s, $C_{quart.}$), 135.2 (s, $C_{quart.}$), 130.6 (s, Ar), 130.5 (s, Ar), 128.6 (s, CO_{frei}), 128.5 (s, Ar), 128.3 (s, Ar), 126.1 (s, Ar), 126.0 (s, Ar), 118.0 (s, $C_{quart.}$), 117.9 (s, $C_{quart.}$), 113.6 (s, Ar), 113.2 (s, Ar), 84.1 (s, CH), 83.2 (s, CH), 49.3 (s, Me), 48.7 (s, Me), 44.5 (s, Me), 44.2 (s, Me), 43.2 (s, Me), 42.8 (s, Me), 28.0 (s, CO_{frei}) ppm.

IR (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu} = 2083.0$ (s, $\nu[C=O]$), 2002.1 (s, $\nu[C=O]$) cm^{-1} .

TEP (CH_2Cl_2): 2054 cm^{-1} .

9.5.18 Dicarbonylchlorido(4-methoxy-1,3-dimethyl-1,2,3,4-tetrahydrochinazolin-2-yliden)iridium(I) (5.24)



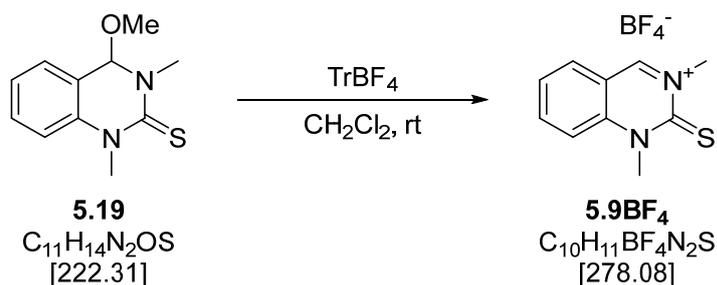
In einem 10-mL-Mikrowellengefäß mit Septumkappe wurden unter inerten Bedingungen 30 mg (57 μ mol) **5.22** in 2 mL (deuteriertem) Dichlormethan vorgelegt und über mehrere Minuten hinweg mit einem schwachen Strom aus Kohlenmonoxid begast. Die Ausbeute war gemäß NMR quantitativ (als die Reaktion in CD_2Cl_2 durchgeführt wurde, verschwand der 1H -NMR-Signalsatz des Ausgangs-COD-Komplexes nach einigen Minuten, während sich ein neuer Signalsatz für den Dicarbonylkomplex zusammen mit Signalen für freigesetztes COD entwickelte).

1H -NMR (CD_2Cl_2 , 300 MHz): δ 7.59–7.32 (m, 3H, Ar), 7.25 (d, $J_{HH} = 8.2$ Hz, 1H, Ar), 5.97 & 5.95 (s & s, 1H, CH), 5.56 (m, COD_{frei}), 4.13 & 4.12 (s & s, 3H, Me), 3.85 & 3.84 (s & s, 3H, Me), 2.97 & 2.91 (s & s, 3H, Me), 2.35 (m, COD_{frei}) ppm.

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (CD_2Cl_2 , 75 MHz): δ 195.8 (s, C_{Carben}), 195.6 (s, C_{Carben}), 181.4 (s, CO), 181.4 (s, CO), 168.9 (s, CO), 168.8 (s, CO), 136.8 (s, C_{quart.}), 136.7 (s, C_{quart.}), 131.3 (s, Ar), 131.2 (s, Ar), 129.2 (s, COD_{frei}), 129.0 (s, Ar), 129.0 (s, Ar), 126.9 (s, Ar), 126.8 (s, Ar), 118.8 (s, C_{quart.}), 118.7 (s, C_{quart.}), 114.6 (s, Ar), 114.4 (s, Ar), 85.3 (s, CH), 84.6 (s, CH), 50.3 (s, Me), 49.5 (s, Me), 45.1 (s, Me), 44.9 (s, Me), 43.6 (s, Me), 43.2 (s, Me), 28.7 (s, COD_{frei}) ppm.

IR (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu} = 2069.2$ (s, $\nu[C=O]$), 1986.5 (s, $\nu[C=O]$) cm^{-1} .

TEP (CH_2Cl_2): 2055 cm^{-1} .

9.5.19 1,3-Dimethylchinazolin-2(1*H*)-thioniumtetrafluoroborat (5.9BF₄)

In einem 10-mL-Mikrowellengefäß mit Septumkappe wurden unter inerten Bedingungen 122 mg (549 μmol) **5.19** und 181 mg (549 μmol) TrBF₄ vorgelegt. Hierzu wurden 2 mL trockenes Dichlormethan gegeben und die Reaktionsmischung über Nacht gerührt, wobei ein gelber Niederschlag **5.9BF₄** ausfiel. Die Fällung wurde durch Zugabe von 4 mL *n*-Hexan vervollständigt und der Feststoff durch Zentrifugation von der überstehenden Lösung befreit. Zur Aufreinigung wurde der Feststoff in 2 mL CH₂Cl₂ gelöst und durch Zugabe zu 5 mL Et₂O umgefällt. Nach Waschen mit *n*-Hexan (2 \times 5 mL) wurde der Niederschlag im Vakuum getrocknet.

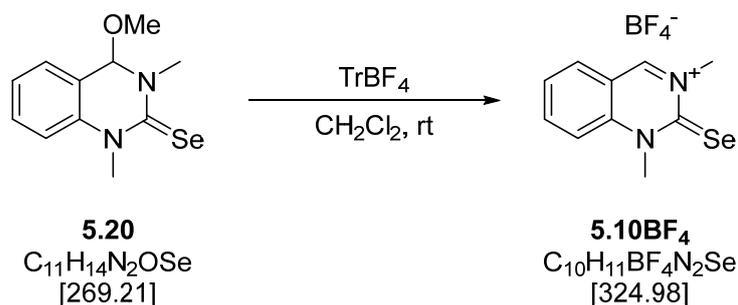
Auswaage: 131 mg (471 μmol) = 86 %, gelber Feststoff.

¹H-NMR (CDCl₃, 600 MHz): δ 9.81 (s, 1H, ArCHN), 8.35 (ddd, $J_{\text{HH}} = 8.8, 7.1, 1.6$ Hz, 1H, Ar), 8.25 (dd, $J_{\text{HH}} = 8.1, 1.6$ Hz, 1H, Ar), 7.89 (d, $J_{\text{HH}} = 8.8$ Hz, 1H, Ar), 7.76 (t, $J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, 1H, Ar), 4.28 (s, 3H, Me), 4.22 (s, 3H, Me) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃, 75 MHz): δ 173.1 (s, C=S), 162.4 (s, ArCHN), 146.4 (s, C_{quart.}), 145.5 (s, Ar), 134.6 (s, Ar), 128.8 (Ar), 118.0 (s, Ar), 117.1 (s, C_{quart.}), 50.5 (s, Me), 42.2 (s, Me) ppm.

MS (ESI [+]): m/z 191.3 [M]⁺.

EA (C₁₀H₁₁BF₄N₂S, 278.08): ber. C 43.19, H 3.99, N 10.07, S 11.53 %, gef. C 42.99, H 4.10, N 9.91, S 11.26 %.

9.5.20 1,3-Dimethylchinazolin-2(1*H*)-selenoniumtetrafluoroborat (5.10BF₄)

In einem 10-mL-Mikrowellengefäß mit Septumkappe wurden unter inerten Bedingungen 144 mg (535 µmol) **23** und 177 mg (535 µmol) TrBF₄ vorgelegt. Hierzu wurden 2 mL trockenes Dichlormethan gegeben und die Reaktionsmischung über Nacht gerührt, wobei ein gelber Niederschlag **5.10BF₄** ausfiel. Die Fällung wurde durch Zugabe von 4 mL *n*-Hexan vervollständigt und der Feststoff durch Zentrifugation von der überstehenden Lösung befreit. Nach Waschen mit Et₂O (2 × 5 mL) und *n*-Hexan (2 × 5 mL) wurde der Niederschlag im Vakuum getrocknet.

Auswaage: 156 mg (480 µmol) = 90 %, ziegelroter Feststoff.

¹H-NMR (CDCl₃, 600 MHz): δ 9.79 (s, 1H, ArCHN), 8.37 (t, *J*_{HH} = 8.0 Hz, 1H, Ar), 8.23 (d, *J*_{HH} = 8.1 Hz, 1H, Ar), 7.99 (d, *J*_{HH} = 8.8 Hz, 1H, Ar), 7.82 (t, *J*_{HH} = 7.6 Hz, 1H, Ar), 4.37 (s, 3H, Me), 4.34 (s, 3H, Me) ppm.

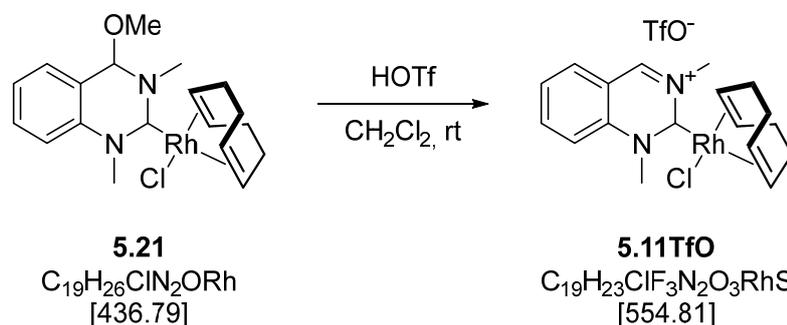
¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃, 75 MHz): δ 176.5 (s, C=Se), 161.0 (s, ArCHN), 146.3 (s, C_{quart.}), 145.7 (s, Ar), 134.5 (s, Ar), 129.3 (s, Ar), 120.5 (s, Ar), 117.8 (s, C_{quart.}), 53.9 (s, Me), 46.0 (s, Me) ppm.

⁷⁷Se{¹H}-NMR (CD₃CN, 114 MHz): δ 695 (s, C=Se) ppm.

MS (ESI [+]): *m/z* 239.2 [M]⁺.

EA (C₁₀H₁₁BF₄N₂Se, 324.98): ber. C 36.96, H 3.41, N 8.62 %, gef. C 37.19, H 3.45, N 8.62 %.

9.5.21 [Chlorido(1,5-cyclooctadien)(1,3-dimethyl-1,2-dihydrochinazolinium-2-yliden)rhodium(I)]triflat (5.11TfO)



In einem 10-mL-Mikrowellengefäß mit Septumkappe wurden unter inerten Bedingungen 43 mg (98 µmol) **5.21** in 1 mL CH_2Cl_2 vorgelegt und mit 18 µL (98 µmol) HOTf versetzt. Nach 2 Stunden wurde durch Zugabe von 4 mL *n*-Hexan **5.11TfO** als Feststoff ausgefällt. Der Niederschlag wurde durch Zentrifugation von der überstehenden Lösung befreit. Nach Waschen mit *n*-Hexan (2 × 5 mL) wurde der Niederschlag im Vakuum getrocknet.

Auswaage: 43 mg (78 µmol) = 79 %, brauner Feststoff.

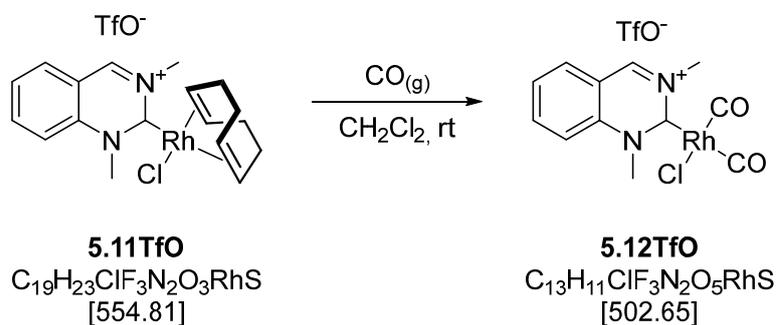
1H -NMR ($CDCl_3$, 500 MHz): δ 10.08 (s, 1H, ArCHN), 8.42 (dd, $J_{HH} = 8.2, 1.6$ Hz, 1H, Ar), 8.32 (ddd, $J_{HH} = 8.8, 7.2, 1.5$ Hz, 1H, Ar), 7.99 (d, $J_{HH} = 8.8$ Hz, 1H, Ar), 7.85 (t, $J_{HH} = 7.6$ Hz, 1H, Ar), 5.28 (s, 3H, Me), 5.27–5.16 (m, 2H, COD_{ol.}), 5.21 (s, 3H, Me), 3.66–3.55 (m, 2H, COD_{ol.}), 2.54–2.32 (m, 4H, COD_{al.}), 2.13–1.98 (m, 4H, COD_{al.}) ppm.

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR ($CDCl_3$, 125 MHz): δ [C_{Carben} nicht beobachtet], 159.6 (s, $C_{quart.}$), 145.0 (s, Ar), 143.2 (s, $C_{quart.}$), 134.7 (s, Ar), 131.2 (s, Ar), 121.4 (s, Ar), 121.3 (q, $J_{CF} = 320$ Hz, TfO^-), 116.7 (s, ArCHN), 105.4 (d, $J_{CRh} = 6.0$ Hz, COD_{ol.}), 105.1 (d, $J_{CRh} = 6.2$ Hz, COD_{ol.}), 74.7 (d, $J_{CRh} = 13.7$ Hz, COD_{ol.}), 73.7 (d, $J_{CRh} = 13.6$ Hz, COD_{ol.}), 52.9 (s, Me), 48.3 (s, Me), 33.4 (s, COD_{al.}), 32.6 (s, COD_{al.}), 29.6 (s, COD_{al.}), 29.1 (s, COD_{al.}) ppm.

MS (MALDI): m/z 470.1 $[M-Cl]^+$, 405.1 $[M]^+$.

EA ($C_{19}H_{23}ClF_3N_2O_3RhS$, 554.81): ber. C 41.13, H 4.18, N 5.05, S 5.78 %, gef. C 40.86, H 4.27, N 4.79, S 6.04 %.

9.5.22 [Dicarbonylchlorido(1,3-dimethyl-1,2-dihydrochinazolinium-2-yliden)rhodium(I)]triflat (5.12TfO)



In einem 10-mL-Mikrowellengefäß mit Septumkappe wurden unter inerten Bedingungen 30 mg (54 μ mol) **5.11TfO** in 2 mL deuteriertem Nitromethan (Dichlormethan) vorgelegt und über mehrere Minuten hinweg mit einem schwachen Strom aus Kohlenmonoxid begast. Die Ausbeute war gemäß NMR quantitativ (als die Reaktion in CD_3NO_2 durchgeführt wurde, verschwand der 1H -NMR-Signalsatz des Ausgangs-COD-Komplexes nach einigen Minuten, während sich ein neuer Signalsatz für den Dicarbonylkomplex zusammen mit Signalen für freigesetztes COD entwickelte).

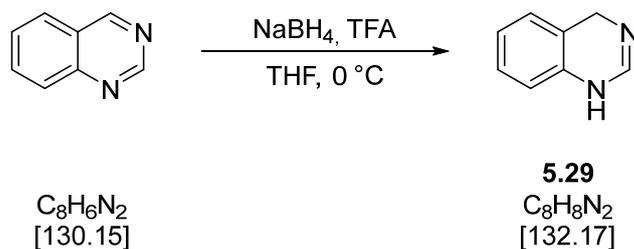
1H -NMR (CD_3NO_2 , 500 MHz): δ 10.26 (s, ArCHN), 8.78 (ddd, $J_{HH} = 8.8, 7.1, 1.7$ Hz, 1H, Ar), 8.72 (dd, $J_{HH} = 8.2, 1.6$ Hz, 1H, Ar), 8.59 (d, $J_{HH} = 8.8$ Hz, 1H, Ar), 8.30 (t, $J_{HH} = 7.6$ Hz, 1H, Ar), 5.54 (m, COD_{frei}), 5.27 (s, Me), 5.07 (s, Me), 2.35 (m, COD_{frei}) ppm.

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (CD_3NO_2 , 125 MHz): δ 209.7 (d, $J_{CRh} = 46.6$ Hz, C_{Carben}), 186.3 (d, $J_{CRh} = 55.9$ Hz, CO), 181.9 (d, $J_{CRh} = 73.9$ Hz, CO), 161.7 (s, ArCHN), 147.5 (s, Ar), 143.9 (s, C_{quart.}), 134.8 (s, Ar), 134.0 (s, Ar), 130.1 (s, COD_{frei}), 123.5 (s, C_{quart.}), 122.5 (q, $J_{CF} = 320$ Hz, TfO⁻), 119.2 (s, Ar), 54.4 (s, Me), 50.2 (s, Me), 29.1 (s, COD_{frei}) ppm.

IR (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu} = 2099.4$ (s, $\nu[C=O]$), 2025.6 (s, $\nu[C=O]$) cm^{-1} .

TEP (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu} = 2070$ cm^{-1} .

9.5.23 1,4-Dihydrochinazolin (5.29)



Verbindung **5.29** wurde nach einer in der Literatur beschriebenen Synthese dargestellt.^[202]

In einem 100-mL-Schlenkcolben wurden 1000 mg (26.4 mol) NaBH_4 in 20 mL THF vorgelegt. Bei 0 °C wurden nacheinander 5 mL (64.9 mmol) TFA und 1000 mg (7.68 mmol) frisch sublimiertes Chinazolin, gelöst in 5 mL THF, hinzugegeben. Der Reaktionsansatz wurde für 3 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und mit 20 mL Wasser gequenchet. Nach Einstellen des pH-Wertes auf pH 7 bis 8 mit 50%iger Natronlauge wurde mit CH_2Cl_2 extrahiert (3 × 20 mL) und die vereinten organischen Phasen über Na_2SO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt, der Rückstand in 20 mL Et_2O suspendiert, filtriert und im Vakuum getrocknet.

Auswaage: 780 mg (5.90 mmol) = 77 %, weißer Feststoff.

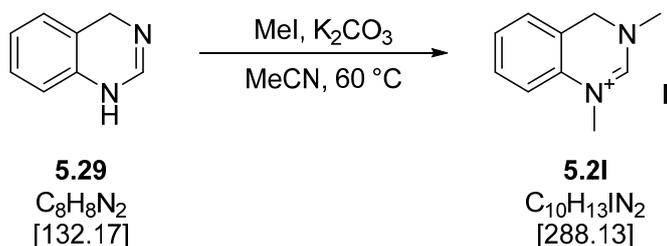
$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN , 300 MHz): δ [NH nicht beobachtet], 8.10 (s, ArCHN), 7.27 (td, 1H, $J_{\text{HH}} = 7.6, 1.7$ Hz, Ar), 7.21 (td, 1H, $J_{\text{HH}} = 7.5, 1.5$ Hz, Ar), 7.12–7.05 (m, 2H, Ar), 4.75 (s, 2H, CH_2) ppm.

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO-d_6 , 300 MHz): δ 11.40 (brs, 1H, NH), 8.32 (s, 1H, ArCHN), 7.29 (td, 1H, $J_{\text{HH}} = 7.6, 1.7$ Hz, Ar), 7.21 (td, 1H, $J_{\text{HH}} = 7.4, 1.4$ Hz, Ar), 7.15 (dd, 1H, $J_{\text{HH}} = 7.5, 1.2$ Hz, Ar), 7.07 (dd, 1H, $J_{\text{HH}} = 7.8, 1.1$ Hz, Ar), 4.75 (s, 2H, CH_2) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (DMSO-d_6 , 75 MHz): δ 150.0 (s, ArCHN), 130.7 (s, $\text{C}_{\text{quart.}}$), 130.7 (s, Ar), 128.9 (s, Ar), 127.1 (s, Ar), 127.0 (s, Ar), 117.9 (s, $\text{C}_{\text{quart.}}$), 116.8 (s, Ar), 40.8 (s, CH_2) ppm.

MS (EI): m/z 132.1 [M]⁺.

9.5.24 1,3-Dimethyl-3,4-dihydrochinazoliniumiod (5.2I)



In einem 100-mL-Schlenkkolben wurden 200 mg (1.51 mmol) **5.29** und 230 mg (1.67 mmol) K_2CO_3 vorgelegt und in 20 mL MeCN suspendiert. Es wurden 200 μL (3.18 mmol) Iodmethan hinzugegeben und die Reaktionsmischung bei 60 $^\circ\text{C}$ über Nacht gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Gemisch im Vakuum eingeengt und 20 mL Et_2O hinzugegeben. Der Niederschlag wurde abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Das Produkt wurde vom anorganischen Nebenprodukt (KI) durch Soxhlet-Extraktion über Nacht (50 mL CH_2Cl_2) befreit. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum verblieb **5.2I** als weißer Feststoff.

Auswaage: 198 mg (687 μmol) = 45 %, weißer Feststoff.

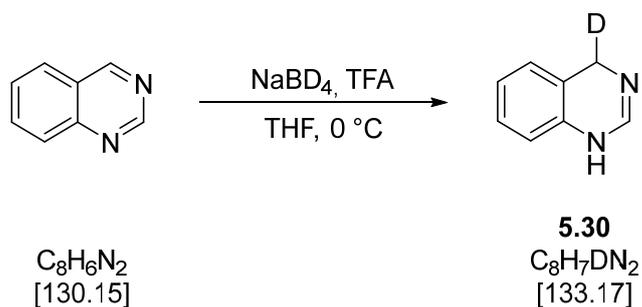
$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN , 300 MHz): δ 8.31 (s, 1H, NCHN), 7.45–7.37 (m, 1H, Ar), 7.32 (td, 1H, $J_{\text{HH}} = 7.5, 1.3$ Hz, Ar), 7.23–7.15 (m, 2H, Ar), 4.76 (s, 2H, CH_2), 3.49 (s, 3H, N(1)-Me), 3.26 (s, 3H, N(3)-Me) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CD_3CN , 75 MHz): δ 153.4 (s, NCHN), 132.8 (s, $\text{C}(8\text{a})_{\text{quart.}}$), 130.3 (s, Ar), 128.8 (s, Ar), 127.8 (s, Ar), 119.4 (s, $\text{C}(4\text{a})_{\text{quart.}}$), 116.2 (s, Ar), 49.6 (s, CH_2), 42.5 (s, N(3)-Me), 38.4 (s, N(1)-Me) ppm.

MS (ESI [+]): m/z 161.2 $[\text{M}]^+$.

EA ($\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{IN}_2$, 288.13): ber. C 41.69, H 4.55, N 9.72 %, gef. C 41.92, H 4.64, N 9.47 %.

9.5.25 1,4-Dihydrochinazolin-4-d (5.30)



Verbindung **5.30** wurde nach einer in der Literatur beschriebenen Synthese dargestellt.^[202] In einem 100-mL-Schlenkkolben wurden 1000 mg (23.9 mmol) NaBD₄ in 20 mL THF vorgelegt. Bei 0 °C wurden nacheinander 5 mL (64.9 mmol) TFA und 1000 mg (7.68 mmol) frisch sublimiertes Chinazolin, gelöst in 5 mL THF, hinzugegeben. Der Reaktionsansatz wurde für 3 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und mit 20 mL Wasser gequenchet. Nach Einstellen des pH-Wertes auf 7 bis 8 mit 50%iger Natronlauge wurde mit CH₂Cl₂ extrahiert (3 × 20 mL) und die vereinten organischen Phasen über Na₂SO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt, der Rückstand in 20 mL Et₂O suspendiert, filtriert und im Vakuum getrocknet, um **5.30** als weißen Feststoff zu erhalten.

Auswaage: 727 mg (5.46 mmol) = 71 %, weißer Feststoff.

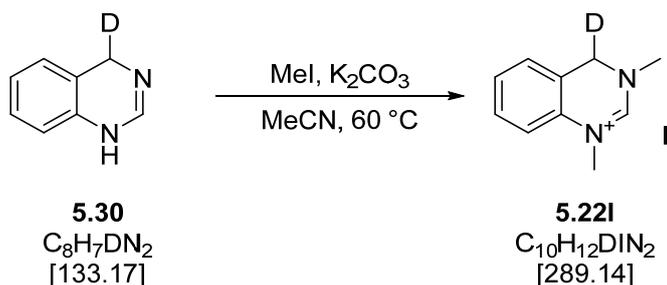
¹H-NMR (DMSO-d₆, 300 MHz): δ 11.36 (brs, 1H, NH), 8.32 (s, 1H, ArCHN), 7.29 (td, 1H, *J*_{HH} = 7.3, 1.2 Hz, Ar), 7.21 (td, 1H, *J*_{HH} = 7.4, 1.3 Hz, Ar), 7.15 (d, 1H, *J*_{HH} = 7.1 Hz, Ar), 7.06 (dd, 1H, *J*_{HH} = 7.7, 1.1 Hz, Ar), 4.75 & 4.73 (s & s, 1H, CH₂ [undeuterierte Spezies] & CHD) ppm.

¹H-NMR (CD₃CN, 300 MHz): δ [NH nicht beobachtet], 8.03 (s, 1H, ArCHN), 7.33–7.26 (m, 1H, Ar), 7.23 (td, 1H, *J*_{HH} = 7.5, 1.6 Hz, Ar), 7.16–7.06 (m, 2H, Ar), 4.76 & 4.75 (s, & m, 1H, CH₂ [undeuterierte Spezies] & CHD) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (DMSO-d₆, 75 MHz): δ 150.0 (s, ArCHN), 130.7 (s, C_{quart.}), 128.8 (s, Ar), 127.0 (s, Ar), 126.9 (s, Ar), 117.7 (s, C_{quart.}), 116.7 (s, Ar), 40.7 (s, CH₂ [undeuterierte Spezies]), 40.4 (t, *J*_{CD} = 22.1 Hz, CHD) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (CD₃CN, 75 MHz): δ 151.0 (s, ArCHN), [C_{quart.} nicht beobachtet], 130.2 (s, Ar), 128.5 (s, Ar), 128.1 (s, Ar), [C_{quart.} nicht beobachtet], 118.1 (s, Ar), 42.5 (s, CH₂ [undeuterierte Spezies]), 42.2 (t, *J*_{CD} = 22.0 Hz, CHD) ppm.

HRMS (ESI [+]): *m/z* 134.0824 (ber. 134.0823 für C₈H₈DN₂⁺, [M+H]⁺).

9.5.26 1,3-Dimethyl-3,4-dihydrochinazolinium-4-d-iodid (**5.22I**)

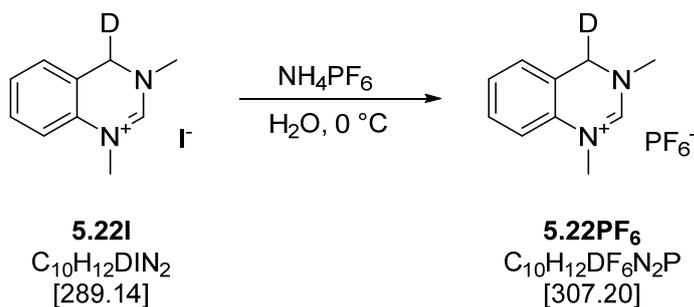
In einem 100-mL-Schlenkkolben wurden 500 mg (3.76 mmol) **5.30** und 570 mg (4.13 mmol) K_2CO_3 vorgelegt und in 20 mL MeCN suspendiert. Es wurden 490 μ L (7.89 mmol) Iodmethan hinzuge tropft und die Reaktionsmischung bei 60 °C über Nacht gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Gemisch im Vakuum eingeeengt und 20 mL Et_2O hinzugegeben. Der Niederschlag wurde abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Das Produkt wurde vom anorganischen Nebenprodukt (KI) durch Soxhlet-Extraktion über Nacht (50 mL CH_2Cl_2) befreit. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum verblieb **5.22I** als weißer Feststoff. Durch Anionenaustausch mit NH_4PF_6 wurde **5.22I** weiter aufgereinigt.

1H -NMR (DMSO- d_6 , 500 MHz): δ 8.66 (s, 1H, NCHN), 7.39 (t, 1H, $J_{HH} = 7.8$ Hz, Ar), 7.30 (td, 1H, $J_{HH} = 7.5, 1.0$ Hz, Ar), 7.27 (d, 1H, $J_{HH} = 8.1$ Hz, Ar), 7.22 (d, 1H, $J_{HH} = 7.5$ Hz, Ar), 4.81 & 4.79 (s & s, 1H, CH_2 [undeuterierte Spezies] & CHD), 3.45 (s, 3H, N(1)-Me), 3.23 (s, 3H, N(3)-Me) ppm.

1H -NMR (CD_3CN , 500 MHz): δ 8.44 (s, 1H, NCHN), 7.41 (t, 1H, $J_{HH} = 7.8$ Hz, Ar), 7.32 (td, 1H, $J_{HH} = 7.6, 1.0$ Hz, Ar), 7.21 (d, 1H, $J_{HH} = 8.2$ Hz, Ar), 7.18 (d, 1H, $J_{HH} = 7.6$ Hz, Ar), 4.76 & 4.74 (s & s, 1H, CH_2 [undeuterierte Spezies] & CHD), 3.50 (s, 3H, N(1)-Me), 3.27 (s, 3H, N(3)-Me) ppm.

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (DMSO- d_6 , 125 MHz): δ 152.6 (s, NCHN), 131.7 (s, $C(8a)_{quart.}$), 128.9 (s, Ar), 127.2 (s, Ar), 126.5 (s, Ar), 118.2 (s, $C(4a)_{quart.}$), 115.0 (s, Ar), 48.0 (s, CH_2 [undeuterierte Spezies]), 47.7 (t, $J_{CD} = 22.3$ Hz, CHD), 41.3 (s, N(3)-Me), 37.2 (s, N(1)-Me) ppm.

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (CD_3CN , 125 MHz): δ 153.7 (s, NCHN), 133.0 (s, $C(8a)_{quart.}$), 130.4 (s, Ar), 128.9 (s, Ar), 127.8 (s, Ar), 119.4 (s, $C(4a)_{quart.}$), 116.2 (s, Ar), 49.2 (s, CH_2 [undeuterierte Spezies]), 49.4 (t, $J_{CD} = 22,5$ Hz, CHD), 42.5 (s, N(3)-Me), 38.4 (s, N(1)-Me) ppm.

9.5.27 1,3-Dimethyl-3,4-dihydrochinazolinium-4-d-hexafluorophosphat (5.22PF₆)

Verbindung **5.22I** wurde durch Anionenaustausch mit NH_4PF_6 gereinigt. Zu einer konzentrierten Lösung von 200 mg (692 μ mol) **5.22I** in Wasser wurden 138 mg (846 μ mol) NH_4PF_6 gegeben, woraufhin ein weißer Niederschlag ausfiel. Es wurde für 15 Minuten bei Raumtemperatur gerührt, der Niederschlag **5.22PF₆** filtriert und mit Wasser (2 \times 10 mL) und Et_2O (10 mL) gewaschen. Der Feststoff wurde im Vakuum getrocknet.

Auswaage: 179 mg (583 μ mol) = 84 %, weißer Feststoff.

¹H-NMR (CD_3CN , 300 MHz): δ 7.87 (s, 1H, NCHN), 7.41 (t, 1H, $J_{HH} = 7.7$ Hz, Ar), 7.33 (td, 1H, $J_{HH} = 7.5, 1.3$ Hz, 7.5, 1.2 Hz, Ar), 7.25–7.14 (m, 2H, Ar), 4.75 & 4.73 (s & m, 1H, CH_2 [undeuterierte Spezies] & CHD), 3.45 (s, 3H, N(1)-Me), 3.22 (s, 3H, N(3)-Me) ppm.

¹H-NMR (CD_3CN , 600 MHz): δ 7.88 (s, 1H, NCHN), 7.41 (t, 1H, $J_{HH} = 8.1$ Hz, Ar), 7.33 (t, 1H, $J_{HH} = 7.5$ Hz, Ar), 7.21 (d, 1H, $J_{HH} = 8.2$ Hz, Ar), 7.18 (d, 1H, $J_{HH} = 7.6$ Hz, Ar), 4.75 & 4.73 (s & s, 1H, CH_2 [undeuterierte Spezies] & CHD), 3.45 (s, 3H, N(1)-Me), 3.22 (s, 3H, N(3)-Me) ppm.

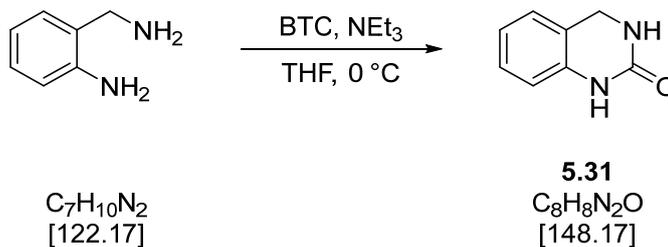
¹³C{¹H}-NMR (CD_3CN , 75 MHz): δ 153.7 (s, NCHN), 133.0 (s, $C(8a)_{quart.}$), 130.6 (s, Ar), 129.2 (s, Ar), 128.0 (s, Ar), 119.5 (s, $C(4a)_{quart.}$), 116.4 (s, Ar), 49.7 (s, CH_2 [undeuterierte Spezies]), 49.4 (t, $J_{CD} = 22.7$ Hz, CHD), 42.7 (s, N(3)-Me), 38.7 (s, N(1)-Me) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (CD_3CN , 150 MHz): δ 153.5 (s, NCHN), 132.8 (s, $C(8a)_{quart.}$), 130.4 (s, Ar), 129.0 (s, Ar), 127.8 (s, Ar), 119.4 (s, $C(4a)_{quart.}$), 116.3 (s, Ar), 49.5 (s, CH_2 [undeuterierte Spezies]), 49.2 (t, $J_{CD} = 22.5$ Hz, CHD), 42.6 (s, N(3)-Me), 38.5 (s, N(1)-Me) ppm.

HRMS (ESI [+]): m/z 162.1137 (ber. 162.1136 für $C_{10}H_{12}DN_2^+$, $[M]^+$).

EA ($C_{10}H_{12}DF_6N_2P$, 307.20): ber. C 39.10, H 4.59, N 9.12 %, gef. C 38.97, H 4.22, N 9.11 %.

9.5.28 3,4-Dihydrochinazolin-2(1H)-on (5.31)



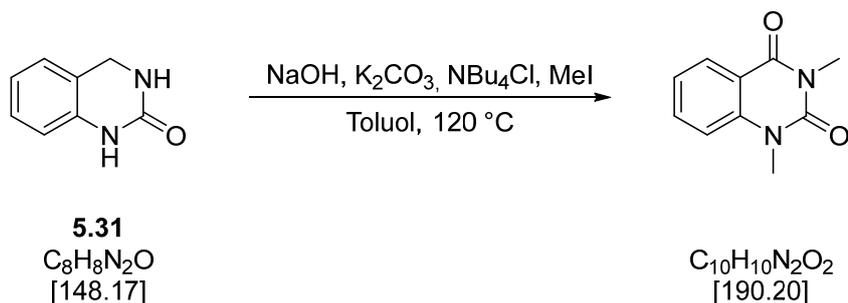
Verbindung **5.31** wurde nach einer modifizierten, literaturbekannten Synthese in guten bis sehr guten Ausbeuten dargestellt. Die Analytik entspricht den Angaben in der Literatur.^[204]

In einem 250-mL-Schlenkkolben wurden 1.50 g (12.3 mmol) 2-Aminobenzylamin vorgelegt und in 60 mL THF gelöst. Bei 0 °C wurden nacheinander 3.6 mL (25.8 mmol) NEt_3 und 1.46 g (4.9 mmol) Triphosgen, gelöst in 10 mL THF, hinzugegeben. Die Suspension wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und durch Zugabe von 60 mL Wasser gequencht. Die Lösung wurde mit CH_2Cl_2 (2 × 20 mL) extrahiert, die vereinten organischen Phasen über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt.

Das Produkt kann eventuell bei längerer Lagerung die Farbe von weiß nach leicht gelb ändern. Dies hat keinen Einfluss auf die Reinheit gemäß $^1\text{H-NMR}$ -Daten. Es wird jedoch empfohlen, die Verbindung **5.31** unter inerter Atmosphäre zu lagern.

Auswaage: 1.64 g (11.1 mmol) = 90 %, weißer Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 300 MHz): δ 8.98 (s, 1H, NH), 7.13–7.03 (m, 2H, Ar), 6.48 (td, $J_{\text{HH}} = 7.7, 1.1$ Hz, 1H, Ar), 6.77 (brs, 1H, NH), 6.76 (d, $J_{\text{HH}} = 7.9$ Hz, 1H, Ar), 4.29 (s, 2H, CH_2) ppm.

9.5.29 1,3-Dimethylchinazolin-2,4(1*H*,3*H*)-dion

In einem 100-mL-Schlenkkolben wurden 1.508 g (10.12 mmol) **5.31**, 1.619 g (40.48 mmol) NaOH, 71 mg (0.51 mmol) K_2CO_3 und 36 mg (0.13 mmol) NBu_4Cl vorgelegt und in 30 mL Toluol vermengt. Hierzu wurden 2.5 mL Methyljodid gegeben und der Reaktionsansatz bei 120 °C über Nacht gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde mit 30 mL Wasser gequench und mit CH_2Cl_2 (4 × 40 mL) extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde säulenchromatographisch (SiO_2 , 4 × 15 cm, *n*-Hexan/EtOAc 1:1, $R_f = 0.39$) gereinigt.

Auswaage: 210 mg (1.09 mmol) = 10 %, weißer Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): δ 8.24 (ddd, $J_{\text{HH}} = 7.8, 1.7, 0.5$ Hz, 1H, Ar), 7.68 (ddd, $J_{\text{HH}} = 8.4, 7.3, 1.7$ Hz, 1H, Ar), 7.27 (ddd, $J_{\text{HH}} = 8.0, 7.3, 1.0$ Hz, 1H, Ar), 7.21 (d, $J_{\text{HH}} = 8.4$ Hz, 1H, Ar), 3.62 (s, 3H, Me), 3.50 (s, 3H, Me) ppm.

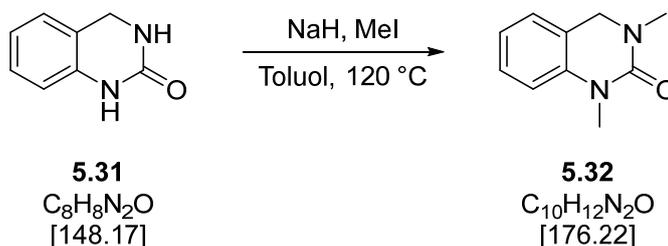
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CDCl_3 , 75 MHz): δ 162.2 (s, $\text{C}_{\text{quart.}}$), 157.8 (s, $\text{C}_{\text{quart.}}$), 140.5 (s, $\text{C}_{\text{quart.}}$), 135.2 (s, Ar), 129.0 (s, Ar), 123.1 (s, Ar), 115.6 (s, $\text{C}_{\text{quart.}}$), 113.6 (s, Ar), 30.9 (s, Me), 28.6 (s, Me) ppm.

MS (ESI [+]): m/z 191.3 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

EA ($\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$, 190.20): ber. C 63.15, H 5.30, N 14.73 %, gef. C 63.14, H 5.79, N 14.85 %.

Kristallstruktur: Kapitel 9.6.4, Seite 194.

9.5.30 1,3-Dimethyl-3,4-dihydrochinazolin-2(1H)-on (5.32)



In einem 100-mL-Schlenkkolben wurden 1.998 g (13.5 mmol) **5.31** und 1.30 g (54.2 mmol) NaH vorgelegt und in 30 mL Toluol suspendiert. Hierzu wurden 3.4 mL (54.0 mmol) Methyljodid gegeben und die Reaktionsmischung über Nacht bei 120 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde mit 20 mL Wasser gequench und die wässrige Phase mit CH₂Cl₂ (4 × 40 mL) extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Es verblieb ein gelbes Öl, das langsam zu **5.32** kristallisierte.

Auswaage: 2.20 g (12.5 mmol) = 93 %, gelbes Öl bzw. Feststoff.

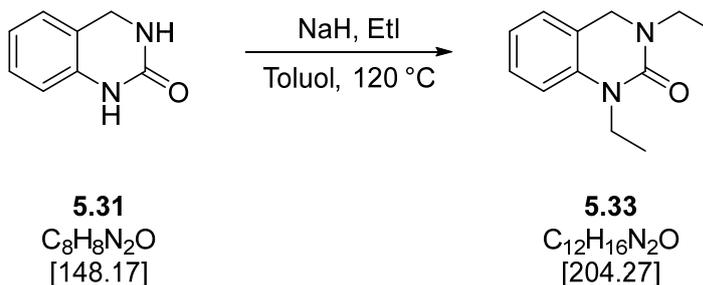
¹H-NMR (DMSO-d₆, 300 MHz): δ 7.29–7.22 (m, 1H, Ar), 7.13 (dd, $J_{\text{HH}} = 7.4, 1.0$ Hz, 1H, Ar), 6.96 (td, $J_{\text{HH}} = 7.5, 1.0$ Hz, 1H, Ar), 6.90 (d, $J_{\text{HH}} = 8.2$ Hz, 1H, Ar), 4.34 (s, 2H, CH₂), 3.17 (s, 3H, Me), 2.88 (s, 3H, Me) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃, 75 MHz): δ 154.6 (s, C_{quart.}), 139.3 (s, C_{quart.}), 128.0 (s, Ar), 125.4 (s, Ar), 121.4 (s, Ar), 120.1 (s, C_{quart.}), 112.6 (s, Ar), 49.2 (s, CH₂), 35.1 (s, Me), 29.9 (s, Me) ppm.

MS (MALDI): m/z 177.1 [M+H]⁺.

EA (C₁₀H₁₂N₂O, 176.22): ber. C 68.16, H 6.86, N 15.90 %, gef. C 66.54, H 6.77, N 15.77 %.

9.5.31 1,3-Diethyl-3,4-dihydrochinazolin-2(1H)-on (5.33)



In einem 100-mL-Schlenkkolben wurden 2.00 g (13.5 mmol) **5.31** und 1.30 g (54.1 mmol) NaH vorgelegt und in 30 mL Toluol suspendiert. Hierzu wurden 4.4 mL (54.1 mmol) Ethyliodid gegeben und die Reaktionsmischung über Nacht bei 120 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde mit 20 mL Wasser gequenchet und die wässrige Phase mit CH_2Cl_2 (4 × 40 mL) extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Es verblieb ein gelbes Öl, das langsam zu **5.33** kristallisierte.

Auswaage: 2.59 g (12.5 mmol) = 94 %, gelbes Öl bzw. gelber Feststoff.

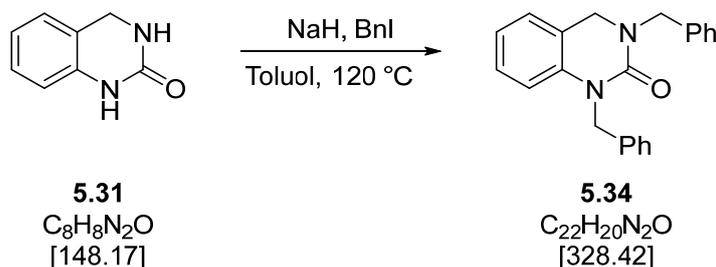
1H -NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): δ 7.27–7.20 (m, 1H, Ar), 7.06 (dd, $J_{HH} = 7.4, 0.9$ Hz, 1H, Ar), 6.95 (td, $J_{HH} = 7.4, 0.9$ Hz, 1H, H_{Ar}), 6.87 (d, $J_{HH} = 8.2$ Hz, 1H, Ar), 4.36 (s, 2H, CH_2), 3.92 (q, $J_{HH} = 7.0$ Hz, 2H, CH_2), 3.49 (q, $J_{HH} = 7.0$ Hz, 2H, CH_2), 1.26 (t, $J_{HH} = 7.0$ Hz, 3H, Me), 1.20 (t, $J_{HH} = 7.0$ Hz, 3H, Me) ppm.

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR ($CDCl_3$, 75 MHz): δ 154.3 (s, $C_{quart.}$), 138.6 (s, $C_{quart.}$), 128.2 (s, Ar), 125.8 (s, Ar), 121.4 (s, Ar), 120.1 (s, $C_{quart.}$), 112.8 (s, Ar), 47.6 (s, CH_2), 42.8 (s, CH_2), 37.8 (s, CH_2), 12.9 (s, Me), 12.2 (s, Me) ppm.

MS (MALDI): m/z 205.3 $[M]^+$.

EA ($C_{12}H_{16}N_2O$, 204.27): ber. C 70.56, H 7.90, N 13.71 %, gef. C 68.78, H 7.65, N 13.13 %.

9.5.32 1,3-Dibenzyl-3,4-dihydrochinazolin-2(1H)-on (5.34)



In einem 100-mL-Schlenkkolben wurden 999 mg (6.74 mmol) **5.31** und 650 mg (27.1 mmol) NaH vorgelegt und in 30 mL Toluol suspendiert. Hierzu wurden 3.2 mL (26.9 mmol) Benzyljodid gegeben und die Reaktionsmischung über Nacht bei 120 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde mit 20 mL Wasser gequenchet und die wässrige Phase mit CH_2Cl_2 (4 × 40 mL) extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, um **5.34** zu erhalten.

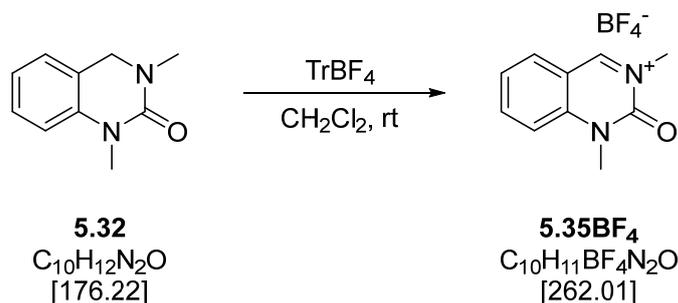
Auswaage: 2.00 g (6.09 mmol) = 90 %, weißer Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): δ 7.38–7.15 (m, 10H, Ar), 7.07–7.00 (ddd, $J_{\text{HH}} = 8.2, 7.4, 1.8$ Hz, 1H Ar), 6.94–6.90 (m, 1H, Ar), 6.85 (td, $J_{\text{HH}} = 7.4, 1.0$ Hz, 1H, Ar), 6.68 (dd, $J_{\text{HH}} = 7.4, 1.0$ Hz, 1H, Ar), 5.16 (s, 2H, CH_2), 4.70 (s, 2H, CH_2), 4.32 (s, 2H, CH_2) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CDCl_3 , 75 MHz): δ 155.1 (s, $\text{C}_{\text{quart.}}$), 138.5 (s, $\text{C}_{\text{quart.}}$), 137.9 (s, $\text{C}_{\text{quart.}}$), 137.0 (s, $\text{C}_{\text{quart.}}$), 128.8 (s, Ar), 128.8 (s, Ar), 128.3 (s, Ar), 128.2 (s, Ar), 127.6 (s, Ar), 127.0 (s, Ar), 126.4 (s, Ar), 125.7 (s, Ar), 121.9 (s, Ar), 119.7 (s, $\text{C}_{\text{quart.}}$), 114.0 (s, Ar), 51.7 (s, CH_2), 47.8 (s, CH_2), 47.0 (s, CH_2) ppm.

MS (MALDI): m/z 329.3 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

EA ($\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}$, 328.42): ber. C 80.46, H 6.41, N 8.53 %, gef. C 80.70, H 6.23, N 8.73 %.

9.5.33 1,3-Dimethylchinazolin-2(1H)-oniumtetrafluoroborat (5.35BF₄)

In einem 10-mL-Mikrowellengefäß mit Septumkappe wurden unter inerten Bedingungen 82 mg (465 µmol) **5.32** und 153 mg (465 µmol) TrBF₄ vorgelegt. Hierzu wurden 2 mL trockenes Dichlormethan gegeben und die Reaktionsmischung über Nacht gerührt, wobei ein gelber Niederschlag ausfiel. Die Fällung wurde durch Zugabe von 4 mL *n*-Hexan vervollständigt und der Feststoff durch Zentrifugation von der überstehenden Lösung befreit. Nach Waschen mit *n*-Hexan (2 × 5 mL) wurde der Niederschlag im Vakuum getrocknet.

Auswaage: 119 mg (454 µmol) = 98 %, gelber Feststoff.

¹H-NMR (CD₃CN, 300 MHz): δ 9.64 (s, 1H, ArCHN), 8.31 (ddd, $J_{\text{HH}} = 8.9, 7.2, 0.8$ Hz, 1H, Ar), 8.21 (ddd, $J_{\text{HH}} = 8.1, 1.6, 0.6$ Hz, 1H, Ar), 7.77 (dq, $J_{\text{HH}} = 8.9, 0.7$ Hz, 1H, Ar), 7.69 (ddd, $J_{\text{HH}} = 8.1, 7.2, 0.6$ Hz, 1H, Ar), 3.94 (s, 3H, Me), 3.86 (s, 3H, Me) ppm.

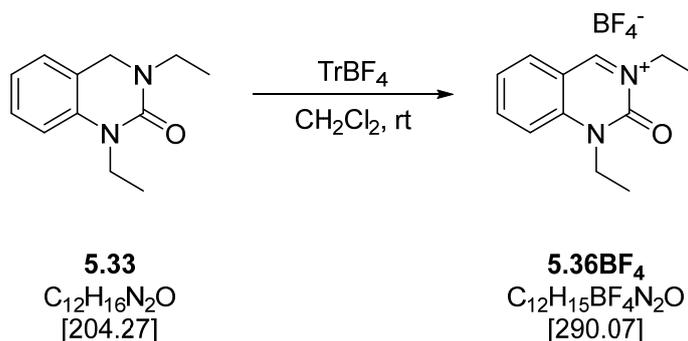
¹³C{¹H}-NMR (CD₃CN, 75 MHz): δ 166.2 (s, ArCHN), 146.7 (s, C_{quart.}), 144.7 (s, Ar), 134.4 (s, Ar), 127.0 (s, Ar), 116.9 (s, Ar), 114.7 (s, C_{quart.}), 42.8 (s, Me), 33.8 (s, Me) ppm.

¹⁹F{¹H}-NMR (CD₃CN, 282 MHz): δ -152 (s, BF₄⁻) ppm.

MS (ESI [+]): m/z 175.3 [M]⁺.

EA (C₁₀H₁₁BF₄N₂O, 262.01): ber. C 45.84, H 4.23, N 10.69 %, gef. C 45.43, H 3.96, N 10.03 %.

Kristallstruktur: Kapitel 9.6.5, Seite 195.

9.5.34 1,3-Diethylchinazolin-2(1*H*)-oniumtetrafluoroborat (5.36BF₄)

In einem 10-mL-Mikrowellengefäß mit Septumkappe wurden unter inerten Bedingungen 217 mg (1.06 mmol) **5.33** und 351 mg (1.06 mmol) TrBF₄ vorgelegt. Hierzu wurden 2 mL trockenes Dichlormethan gegeben und die Reaktionsmischung über Nacht gerührt, wobei ein gelber Niederschlag ausfiel. Die Fällung wurde durch Zugabe von 4 mL *n*-Hexan vervollständigt und der Feststoff durch Zentrifugation von der überstehenden Lösung befreit. Nach Waschen mit *n*-Hexan (2 × 5 mL) wurde der Niederschlag im Vakuum getrocknet.

Auswaage: 301 mg (1.04 mmol) = 96 %, hellgelber Feststoff.

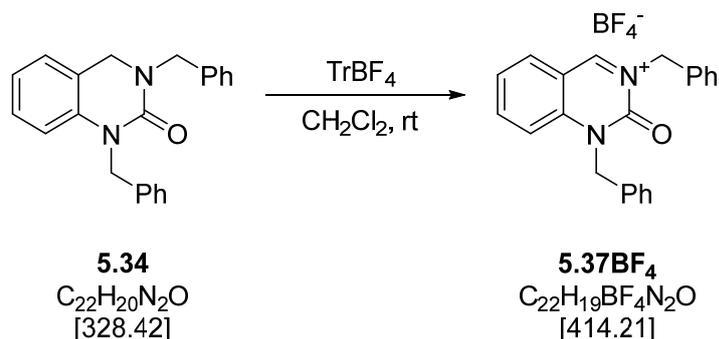
¹H-NMR (CD₃CN, 300 MHz): δ 9.64 (s, 1H, ArCHN), 8.27 (ddd, $J_{HH} = 8.8, 7.2, 1.6$ Hz, 1H, Ar), 8.21 (ddd, $J_{HH} = 8.1, 1.6, 0.6$ Hz, 1H, Ar), 7.77 (dd, $J_{HH} = 8.9, 0.8$ Hz, 1H, Ar), 7.65 (ddd, $J_{HH} = 8.0, 7.2, 0.8$ Hz, 1H, Ar), 4.42 (q, $J_{HH} = 7.2$ Hz, 2H, CH₂), 4.39 (q, $J_{HH} = 7.2$ Hz, 2H, CH₂), 1.54 (t, $J_{HH} = 7.2$ Hz, 3H, Me), 1.40 (t, $J_{HH} = 7.2$ Hz, 3H, Me) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (CD₃CN, 75 MHz): δ 165.1 (s, ArCHN), 145.9 (s, C_{quart.}), 144.7 (s, Ar), 134.7 (s, Ar), 126.8 (s, Ar), 116.5 (s, C_{quart.}), 115.4 (s, Ar), 51.5 (s, CH₂), 42.9 (s, CH₂), 13.8 (s, Me), 12.1 (s, Me) ppm.

¹⁹F{¹H}-NMR (CD₃CN, 282 MHz): δ -152 (s, BF₄⁻) ppm.

MS (ESI [+]): m/z 203.3 [M]⁺.

EA (C₁₂H₁₅BF₄N₂O, 290.07): ber. C 49.69, H 5.21, N 9.66 %, gef. C 49.70, H 5.30, N 9.59 %.

9.5.35 1,3-Dibenzylchinazolin-2(1H)-oniumtetrafluoroborat (5.37BF₄)

In einem 10-mL-Mikrowellengefäß mit Septumkappe wurden unter inerten Bedingungen 142 mg (432 μ mol) **5.34** und 143 mg (432 μ mol) TrBF₄ vorgelegt. Hierzu wurden 2 mL trockenes Dichlormethan gegeben und die Reaktionsmischung über Nacht gerührt, wobei ein gelber Niederschlag ausfiel. Die Fällung wurde durch Zugabe von 4 mL *n*-Hexan vervollständigt und der Feststoff durch Zentrifugation von der überstehenden Lösung befreit. Nach Waschen mit *n*-Hexan (2 × 5 mL) wurde der Niederschlag im Vakuum getrocknet.

Auswaage: 162 mg (391 μ mol) = 91 %, gelber Feststoff.

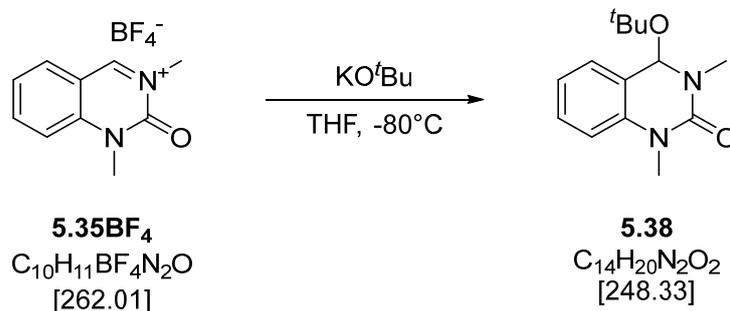
¹H-NMR (CD₃CN, 300 MHz): δ 9.71 (s, $J_{HH} = 8.8, 7.2, 1.6$ Hz, 1H, ArCHN), 8.26–8.16 (m, 2H, Ar), 7.71–7.61 (m, 2H, Ar), 7.60–7.52 (m, 2H, Ar), 7.52–7.44 (m, 3H, Ar), 7.42–7.30 (m, 5H, Ar), 5.60 (s, 2H, CH₂), 5.55 (s, 2H, CH₂) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (CD₃CN, 75 MHz): δ 165.8 (s, ArCHN), 148.3 (s, C_{quart.}), 146.3 (s, C_{quart.}), 145.3 (s, Ar), 135.2 (s, Ar), 134.6 (s, Ar), 132.7 (s, C_{quart.}), 130.7 (s, Ar), 130.5 (s, Ar), 130.1 (s, Ar), 129.9 (s, Ar), 129.2 (s, C_{quart.}), 128.0 (s, Ar), 127.2 (s, Ar), 116.9 (s, Ar), 115.5 (s, C_{quart.}), 58.9 (s, CH₂), 50.7 (s, CH₂) ppm.

¹⁹F{¹H}-NMR (CD₃CN, 282 MHz): δ –151 (s, BF₄[–]) ppm.

MS (ESI [+]): m/z 327.4 [M]⁺.

EA (C₂₂H₁₉BF₄N₂O, 414.21): ber. C 63.79, H 4.62, N 6.76 %, gef. C 63.75, H 4.87, N 6.84 %.

9.5.36 4-^tButoxy-3,4-dihydrochinazolin-2(1*H*)-on (5.38)

In einem 100-mL-Schlenkkolben wurden 306 mg (1.17 mmol) **5.35BF₄** und 144 mg (1.28 mmol) KO^tBu vorgelegt. Bei –80 °C wurden 20 mL THF langsam hinzugegeben und die Reaktionsmischung im Kältebad über Nacht auf Raumtemperatur aufgetaut. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt, der Rückstand in 4 mL Toluol aufgenommen und der Niederschlag durch Zentrifugation und Dekantieren isoliert. Das Restlösungsmittel wurde im Hochvakuum entfernt, um **5.38** zu erhalten.

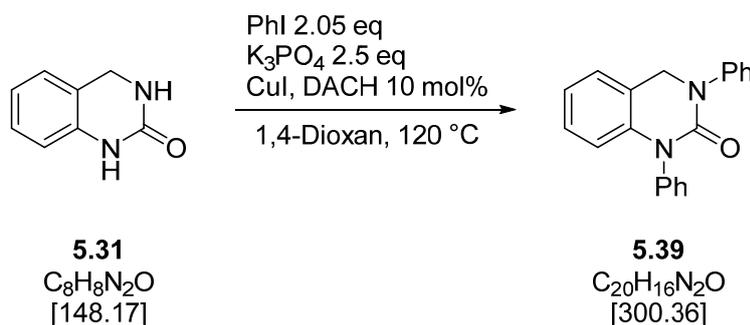
Auswaage: 283 mg (1.14 mmol) = 97 %, gelber Feststoff.

¹H-NMR (CDCl₃, 600 MHz): δ 7.29 (ddd, *J*_{HH} = 8.2, 7.4, 1.5 Hz, 1H, Ar), 7.20 (dd, *J*_{HH} = 7.5, 1.5 Hz, 1H, Ar), 7.00 (td, *J*_{HH} = 7.5, 1.1 Hz, 1H, Ar), 6.92 (d, *J*_{HH} = 8.2 Hz, 1H, Ar), 5.55 (s, 1H, CH), 3.36 (s, 3H, Me), 3.10 (s, 3H, Me), 1.23 (s, 9H, ^tBuO) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃, 150 MHz): δ 154.7 (s, C=O), 138.7 (s, C_{quart.}), 128.9 (s, Ar), 126.2 (s, Ar), 122.6 (s, C_{quart.}), 121.4 (s, Ar), 113.2 (s, Ar), 82.0 (s, CH), 74.0 (s, C_{quart.}), 35.1 (s, Me), 30.3 (s, Me), 29.5 (s, O^tBu) ppm.

MS (MALDI): *m/z* 175.3 [M–O^tBu]⁺.

9.5.37 1,3-Diphenyl-3,4-dihydrochinazolin-2(1H)-on (5.39)



In einem 10-mL-Mikrowellengefäß mit Septumkappe wurden unter inerten Bedingungen 148 mg (1000 μmol) **5.31**, 531 mg (2500 μmol) K_3PO_4 und 19 mg (100 μmol) CuI vorgelegt. Hierzu wurden 3 mL 1,4-Dioxan, 247 μL (2200 μmol) Iodbenzol und 12 μL (100 μmol) racemisches *trans*-1,2-Diaminocyclohexan gegeben. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht bei 120 $^\circ\text{C}$ gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde über Kieselgel (2 \times 3 cm, EtOAc) filtriert. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand chromatographiert (SiO_2 , 2 \times 20 cm, *n*-Hexan/EtOAc 4:1, $R_f = 0.29$).

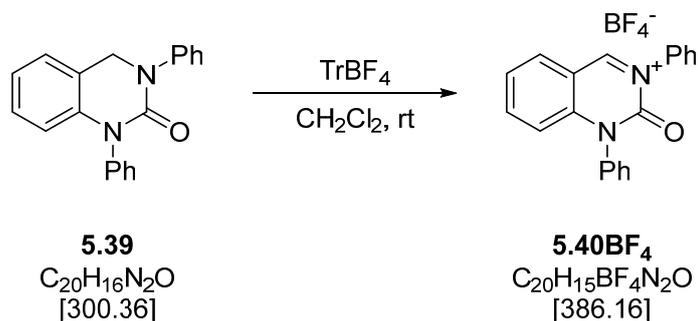
Auswaage: 167 mg (556 μmol) = 56 %, weißer Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): δ 7.57–7.36 (m, 9H, Ar), 7.27–7.20 (m, 1H, Ar), 7.19–7.09 (m, 2H, Ar), 7.02 (td, $J_{\text{HH}} = 7.4, 1.1 \text{ Hz}$, 1H, Ar), 6.36 (dd, $J_{\text{HH}} = 8.1, 0.8 \text{ Hz}$, 1H, Ar), 4.96 (s, 2H, CH_2) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CDCl_3 , 75 MHz): δ 153.7 (s, $\text{C}_{\text{quart.}}$), 142.7 (s, $\text{C}_{\text{quart.}}$), 140.5 (s, $\text{C}_{\text{quart.}}$), 138.3 (s, $\text{C}_{\text{quart.}}$), 130.0 (s, Ar), 129.7 (s, Ar), 128.9 (s, Ar), 128.2 (s, Ar), 128.1 (s, Ar), 126.0 (s, Ar), 125.5 (s, Ar), 125.2 (s, Ar), 122.4 (s, Ar), 120.1 (s, $\text{C}_{\text{quart.}}$), 115.3 (s, Ar), 51.0 (s, CH_2) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z 300 $[\text{M}]^+$.

EA ($\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}$, 300.36): ber. C 79.98, H 5.37, N 9.33 %, gef. C 79.39, H 5.03, N 9.24 %.

9.5.38 1,3-Diphenylchinazolin-2(1*H*)-oniumtetrafluoroborat (5.40BF₄)

In einem 10-mL-Mikrowellengefäß mit Septumkappe wurden unter inerten Bedingungen 117 mg (390 µmol) **5.39** und 129 mg (390 µmol) TrBF₄ vorgelegt. Hierzu wurden 2 mL trockenes Dichlormethan gegeben und die Reaktionsmischung über Nacht gerührt, wobei ein gelber Niederschlag ausfiel. Die Fällung wurde durch Zugabe von 4 mL *n*-Hexan vervollständigt und der Feststoff durch Zentrifugation von der überstehenden Lösung befreit. Nach Waschen mit *n*-Hexan (2 × 5 mL) wurde der Niederschlag im Vakuum getrocknet.

Auswaage: 137 mg (355 µmol) = 91 %, gelber Feststoff.

¹H-NMR (CD₃CN, 600 MHz): δ 9.83 (s, 1H, ArCHN), 8.31 (dd, $J_{\text{HH}} = 8.1, 1.2$ Hz, 1H, Ar), 8.14 (ddd, $J_{\text{HH}} = 8.7, 7.2, 1.5$ Hz, 1H, Ar), 7.77–7.66 (m, 9H, Ar), 7.56–7.52 (m, 2H, Ar), 6.94 (d, $J_{\text{HH}} = 8.8$ Hz, 1H, Ar), ppm.

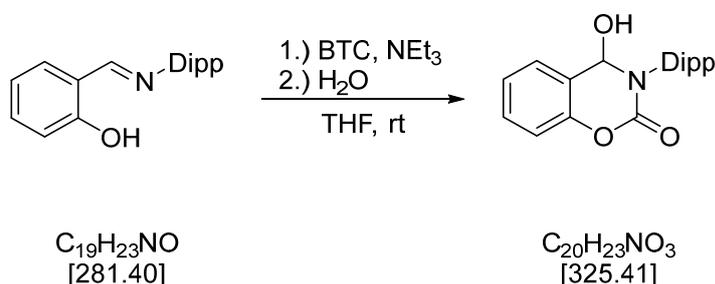
¹³C{¹H}-NMR (CD₃CN, 75 MHz): δ 167.2 (s, ArCHN), 148.5 (s, C_{quart.}), 147.8 (s, C_{quart.}), 145.8 (s, Ar), 139.0 (s, C_{quart.}), 136.1 (s, C_{quart.}), 135.1 (s, Ar), 132.5 (s, Ar), 131.9 (s, Ar), 131.9 (s, Ar), 130.9 (s, Ar), 128.6 (s, Ar), 127.5 (s, Ar), 127.1 (s, Ar), 117.8 (s, Ar), 115.5 (s, C_{quart.}) ppm.

¹⁹F{¹H}-NMR (CD₃CN, 282 MHz): –146.3 (s, BF₄[–]) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z 300 [M]⁺.

EA (C₂₀H₁₅BF₄N₂O, 386.16): ber. C 62.21, H 3.92, N 7.25 %, gef. C 62.29, H 3.98, N 7.12.

9.5.39 3-(2,6-Diisopropylphenyl)-4-hydroxy-3,4-dihydro-2H-benzo[e][1,3]-oxazin-2-on



In einem 100-mL-Schlenkcolben wurden 844 mg (3.00 mmol) (2,6-Diisopropyl)salicylaldehyd vorgelegt und in 20 mL THF gelöst. Bei 0 °C wurden nacheinander 832 µL (6.00 mmol) NEt₃ und 356 mg (1.2 mmol) Triphosgen, gelöst in 5 mL THF, zugegeben. Die Suspension wurde bei Raumtemperatur über Nacht gerührt und mit 20 mL Wasser gequenchet. Nach Extraktion mit CH₂Cl₂ (2 × 20 mL) wurden die vereinten organischen Phasen über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt.

Auswaage: 933 mg (2.87 mol) = 90 %, weißer Feststoff.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ 7.48–7.36 (m, 3H, Ar), 7.31–7.16 (m, 4H, Ar), 5.84 (d, *J*_{HH} = 7.7 Hz, 1H, ArCHN), 3.27 (sept, *J*_{HH} = 6.8 Hz, 1H, CH_{*i*-Pr}), 3.23 (d, *J*_{HH} = 7.9 Hz, 1H, OH), 2.80 (sept, *J*_{HH} = 6.8 Hz, 1H, CH_{*i*-Pr}), 1.24 (d, *J*_{HH} = 6.8 Hz, 3H, Me_{*i*-Pr}), 1.24 (d, *J*_{HH} = 6.8 Hz, 3H, Me_{*i*-Pr}), 1.23 (d, *J*_{HH} = 6.8 Hz, 3H, Me_{*i*-Pr}), 1.10 (d, *J*_{HH} = 6.8 Hz, 3H, Me_{*i*-Pr}) ppm.

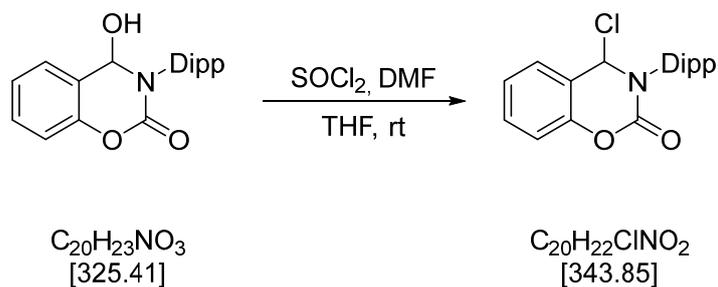
¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃, 75 MHz): δ 149.3 (s, C_{quart.}), 149.0 (s, C_{quart.}), 148.8 (s, C_{quart.}), 145.0 (s, C_{quart.}), 133.8 (s, C_{quart.}), 131.1 (s, Ar), 129.6 (s, Ar), 127.4 (s, Ar), 124.9 (s, Ar), 124.9 (s, Ar), 124.6 (s, Ar), 119.4 (s, C_{quart.}), 116.8 (s, Ar), 82.2 (s, ArCHN), 29.1 (s, CH_{*i*-Pr}), 28.8 (s, CH_{*i*-Pr}), 25.1 (s, Me_{*i*-Pr}), 24.6 (s, Me_{*i*-Pr}), 24.2 (s, Me_{*i*-Pr}), 23.5 (s, Me_{*i*-Pr}) ppm.

MS (ESI [+]): *m/z* 308 [M–OH]⁺.

EA (C₂₀H₂₃NO₃, 325.41): ber. C 73.82, H 7.12, N 4.30 %, gef. C 72.56, H 6.81, N 4.37 %.

Kristallstruktur: Kapitel 9.6.7, Seite 197.

9.5.40 4-Chlor-3-(2,6-diisopropylphenyl)-coumaraz-2-on



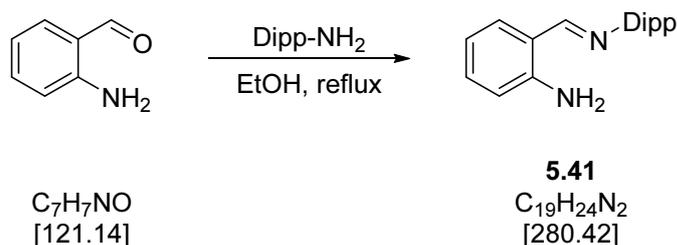
In einem 50-mL-Schlenkcolben wurden 325 mg (1.00 mmol) 4-Hydroxycoumarazon vorgelegt und in 15 mL THF gelöst. Hierzu wurden nacheinander 1 Tropfen DMF und 80 μL (1.10 mmol) SOCl_2 gegeben. Der Reaktionsansatz wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt, der Rückstand mit *n*-Hexan ($2 \times 10 \text{ mL}$) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Die analytischen Daten sind in Übereinstimmung mit der Literatur.

Auswaage: 238 mg (692 μmol) = 69 %, weißer Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): δ 7.44–7.27 (m, 3H, Ar), 7.24–7.14 (m, 4H, Ar), 6.56 (s, 1H, ArCHN), 2.91 (brs, 2H, $\text{CH}_{i\text{-Pr}}$), 1.20 & 1.09 (d & s, $J_{\text{HH}} = 6.7 \text{ Hz}$, 12H, $\text{Me}_{i\text{-Pr}}$) ppm.

9.5.41 2-[[2,6-Diisopropylphenyl]imino]methyl}anilin (5.41)



In einem 100-mL-Kolben wurden 2.800 g (23.11 mmol) 2-Aminobenzaldehyd in 20 mL trockenem Ethanol gelöst. Nach Zugabe von 4.58 mL (24.5 mmol) 2,6-Diisopropylanilin und ein Tropfen Ameisensäure wurde das Gemisch für 2 Stunden bei 80 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das Rohprodukt mittels Chromatographie gereinigt (SiO₂, 4 x 15 cm, *n*-Hexan/EtOAc 30:1, *R_f* = 0.30).

Es wurde beobachtet, dass sich die NMR-Proben der Verbindung **5.41** zersetzten, wenn sie nicht unter inerten Bedingungen hergestellt wurden. Ein Farbwechsel von gelb nach orange trat ein.

Auswaage: 5.4 g (19.26 mmol) = 83 %, farblose bis blassgelbliche Kristalle.

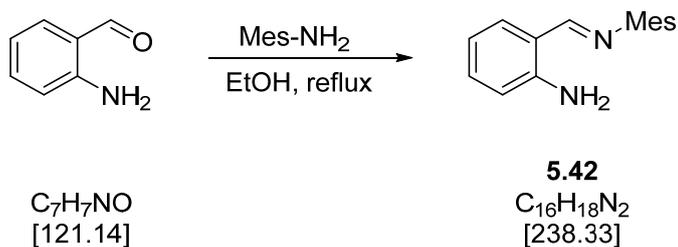
¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz): δ 8.34 (s, 1H, CHO), 7.38–7.18 (m, 5H, Ar), 1.96 (m, 2H, Ar), 6.58 (brs, 2H, NH₂), 3.13 (sept, *J*_{HH} = 6.7 Hz, 2H, CH_{*i*-Pr}), 1.27 (d, *J*_{HH} = 6.7 Hz, 12H, Me_{*i*-Pr}) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃, 125 MHz): δ 165.5 (s, Ar), 149.3 (s, C_{quart.}), 149.1 (s, C_{quart.}), 138.2 (s, C_{quart.}), 134.4 (s, Ar), 131.9 (s, Ar), 123.2 (s, Ar), 117.5 (s, C_{quart.}), 116.3 (s, Ar), 115.9 (s, Ar), 28.1 (s, CH_{*i*-Pr}), 23.7 (s, Me_{*i*-Pr}) ppm.

MS (EI, 70 eV): *m/z* 280 [M]⁺.

EA (C₁₉H₂₄N₂, 280.42): ber. C 81.38, H 8.63, N 9.99 %, gef. C 81.40, H 8.47, N 10.00 %.

Kristallstruktur: Kapitel 9.6.8, Seite 198.

9.5.42 2-[(Mesitylimino)methyl]anilin (**5.42**)

In einem 100-mL-Kolben wurden 525 mg (4.33 mmol) 2-Aminobenzaldehyd in 20 mL absolutiertem Ethanol gelöst. Nach Zugabe von 1.83 mL (13.0 mmol) Mesitylamin und ein Tropfen Ameisensäure wurde das Gemisch für 2 Stunden bei 80 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das Rohprodukt mittels Chromatographie gereinigt (SiO₂, 4 x 15 cm, *n*-Hexan/EtOAc 40:1, *R_f* = 0.30).

Es wurde beobachtet, dass sich die NMR-Proben der Verbindung **5.42** zersetzten, wenn sie nicht unter inerten Bedingungen hergestellt wurden. Ein Farbwechsel von gelb nach orange trat ein.

Auswaage: 771 mg (3.24 mmol) = 75 %, gelbes Öl.

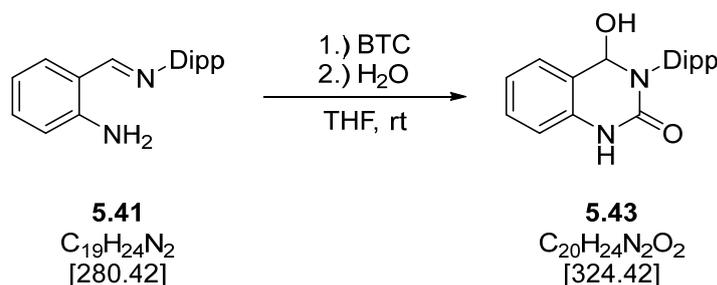
¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ 8.45 (s, 1H, ArCHN), 7.49–7.36 (m, 1H, Ar), 7.14 (s, 2H, Ar), 6.97–6.48 (m, 2H, Ar), 6.71 (brs, 2H, NH₂), 2.53 (s, 3H, Me), 2.38 (s, 6H, Me) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃, 125 MHz): δ 165.8 (s, ArCHN), 148.9 (s, C_{quart.}), 148.7 (s, C_{quart.}), 134.2 (s, Ar), 133.0 (s, C_{quart.}), 131.7 (s, Ar), 128.8 (s, Ar), 127.4 (s, C_{quart.}), 117.4 (s, C_{quart.}), 116.0 (s, Ar), 115.8 (s, Ar), 20.8 (s, Me), 18.5 (s, Me) ppm.

MS (ESI [+]): *m/z* 239 [M+H]⁺.

EA (C₁₆H₁₈N₂, 238.33): ber. C 80.63, H 7.61, N 11.75 %, gef. C 80.53, H 7.37, N 11.57 %.

9.5.43 4-Hydroxy-3-(2,6-diisopropylphenyl)-3,4-dihydrochinazolin-2(1H)-on (5.43)



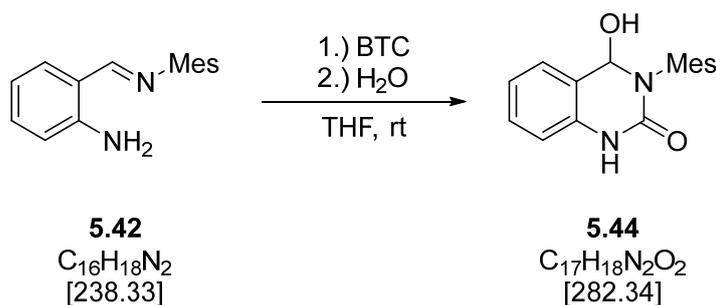
Ein 100-ml-Schlenkkolben wurde mit 240 mg (856 μ mol) **5.41** beschickt und 10 ml THF hinzugefügt. Dazu wurden 130 mg (438 μ mol) Triphosgen, gelöst in 2 mL THF, gegeben, woraufhin sich ein Niederschlag bildete. Die Suspension wurde über Nacht gerührt und durch Zugabe von 10 mL Wasser gequenchet. Die Lösung wurde mit EtOAc (2 \times 10 mL) extrahiert, die vereinten organischen Phasen über wasserfreiem Na_2SO_4 getrocknet und alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde durch Chromatographie (SiO_2 , 2 \times 20 cm, *n*-Hexan/EtOAc 2:1, R_f = 0,30) gereinigt.

Auswaage: 318 mg >100 %, hellgelber Feststoff.

1H -NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): δ 9.08 (s, 1H, NH), 7.44–7.36 (m, 1H, Ar), 7.33–7.20 (m, 4H, Ar), 7.03 (t, J_{HH} = 7.4 Hz, 1H, Ar), 6.80 (d, J_{HH} = 7.9 Hz, 1H, Ar), 5.85 (brs, 1H, ArCHN), 3.33 (sept, J_{HH} = 6.7 Hz, 1H, CH_{i-Pr}), 3.03 (brs, 1H, OH), 2.85 (sept, J_{HH} = 6.7 Hz, 1H, CH_{i-Pr}), 1.29 (d, J_{HH} = 6.7 Hz, 3H, Me_{i-Pr}), 1.24 (d, J_{HH} = 6.7 Hz, 3H, Me_{i-Pr}), 1.20 (d, J_{HH} = 6.7 Hz, 3H, Me_{i-Pr}), 1.08 (d, J_{HH} = 6.7 Hz, 3H, Me_{i-Pr}) ppm.

Dieses Produkt wurde aufgrund von Einschränkungen bei weiteren Synthesereaktionen nicht weiter charakterisiert. Die Azidität des Amidprotons steht im Widerspruch zur Abstraktion des Hydroxidprotons. Darüber hinaus konnten große Mengen an restlichem Lösungsmittel (EtOAc oder THF) nicht aus dem Endprodukt **5.43** entfernt werden. Daher musste ein anderer Weg gefunden werden, um Zugang zu einem geeigneten Carbovorläufer zu erhalten.

9.5.44 4-Hydroxy-3-mesityl-3,4-dihydrochinazolin-2(1H)-on (5.44)

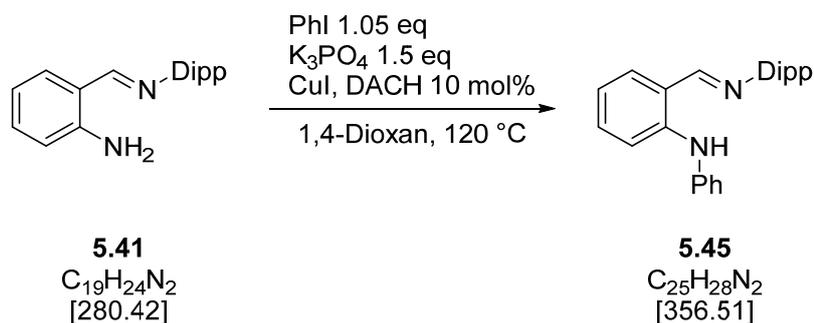


Ein 100-ml-Schlenkkolben wurde mit 628 mg (2.64 mmol) **2b** beschickt und 15 ml THF hinzugefügt. Dazu wurden 312 mg (1.06 mmol) Triphosgen, gelöst in 2 mL THF, gegeben, woraufhin sich ein Niederschlag bildete. Die Suspension wurde über Nacht gerührt und durch Zugabe von 20 mL Wasser gequenchet. Die Lösung wurde mit CH_2Cl_2 (3×10 mL) extrahiert, die vereinten organischen Phasen über wasserfreiem Na_2SO_4 getrocknet und alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde durch Chromatographie (SiO_2 , 3×15 cm, *n*-Hexan/EtOAc 30:1, $R_f = 0.30$) gereinigt.

Auswaage: 301 mg = 40 %, hellgelber Feststoff.

1H -NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): δ 8.81 (s, 1H, NH), 7.29–6.70 (3 m, 6H, Ar), 5.85 (d, $J_{HH} = 7.7$ Hz, 1H, CH), 3.33 (d, $J_{HH} = 7.7$ Hz, OH), 2.39 (s, 3H, Me), 2.31 (s, 3H, Me), 2.07 (s, 3H, Me) ppm.

Dieses Produkt wurde aufgrund von Einschränkungen bei weiteren Synthesereaktionen nicht weiter charakterisiert. Die Azidität des Amidprotons steht im Widerspruch zur Abstraktion des Hydroxidprotons. Darüber hinaus konnten große Mengen an restlichem Lösungsmittel (EtOAc oder THF) nicht aus dem Endprodukt **5.44** entfernt werden. Daher musste ein anderer Weg gefunden werden, um Zugang zu einem geeigneten Carbenvorläufer zu erhalten.

9.5.45 2-[[2,6-Diisopropylphenyl]imino]methyl]-*N*-phenylanilin (5.45)

In einem 100-mL-Schlenkkolben wurden 280 mg (1000 μmol) **5.41**, 318 mg (1500 μmol) K_3PO_4 und 19 mg (100 μmol) CuI vorgelegt. Hierzu wurden nacheinander 10 mL trockenes 1,4-Dioxan, 112 μL (1000 μmol) Iodbenzol und 12 μL (100 μmol) racemisches *trans*-1,2-Diaminocyclohexan gegeben und der Reaktionsansatz über Nacht bei 120 $^\circ\text{C}$ gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Suspension über Kieselgel (SiO_2 , $2 \times 3 \text{ cm}$, EtOAc) filtriert. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand chromatographisch (SiO_2 , $2 \times 10 \text{ cm}$, *n*-Hexan/EtOAc 100:1, $R_f = 0.29$) gereinigt.

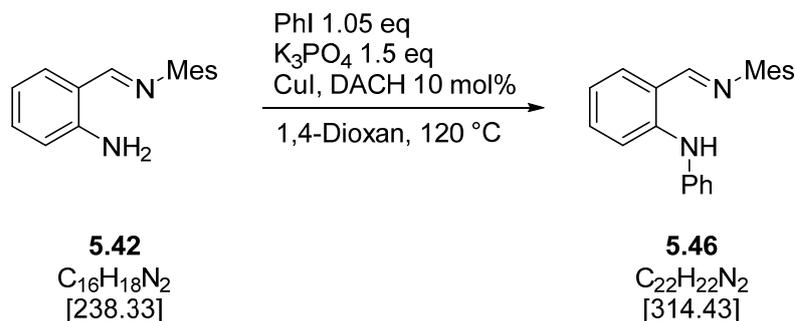
Auswaage: 350 mg (982 μmol) = 98 %, gelbes Öl.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 600 MHz): δ 11.17 (brs, 1H, NH), 8.32 (s, 1H, ArCHN), 7.44 (d, $J_{\text{HH}} = 8.4 \text{ Hz}$, 1H, Ar), 7.39–7.34 (m, 3H, Ar), 7.33–7.29 (m, 3H, Ar), 7.21–7.18 (m, 2H, Ar), 7.17–7.13 (m, 1H, Ar), 7.09 (tt, $J_{\text{HH}} = 7.2, 1.2 \text{ Hz}$, 1H, Ar), 6.84 (td, $J_{\text{HH}} = 7.6, 0.9 \text{ Hz}$, 1H, Ar), 3.06 (sept, $J_{\text{HH}} = 6.8 \text{ Hz}$, 2H, $\text{CH}_{i\text{-Pr}}$), 1.20 (d, $J_{\text{HH}} = 6.8 \text{ Hz}$, 12H, $\text{Me}_{i\text{-Pr}}$) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CDCl_3 , 150 MHz): δ 165.7 (s, $\text{C}_{\text{quart.}}$), 148.6 (s, $\text{C}_{\text{quart.}}$), 146.6 (s, $\text{C}_{\text{quart.}}$), 141.1 (s, $\text{C}_{\text{quart.}}$), 138.3 (s, $\text{C}_{\text{quart.}}$), 135.1 (s, Ar), 132.2 (s, Ar), 129.4 (s, Ar), 124.7 (s, Ar), 123.3 (s, Ar), 122.3 (s, Ar), 118.1 (s, $\text{C}_{\text{quart.}}$), 117.1 (s, Ar), 112.9 (s, Ar), 28.2 (s, $\text{CH}_{i\text{-Pr}}$), 23.7 (s, $\text{Me}_{i\text{-Pr}}$) ppm.

MS (ESI [+]): m/z 357.3 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

EA ($\text{C}_{25}\text{H}_{28}\text{N}_2$, 356.51): ber. C 84.23, H 7.92, N 7.86 %, gef. C 84.14, H 7.74, N 7.64 %.

9.5.46 2-[(Mesitylimino)methyl]-*N*-phenylanilin (5.46)

In einem 100-mL-Schlenkkolben wurden 1.473 g (6.18 mmol) **5.42**, 1.443 g (6.80 mmol) K_3PO_4 und 118 mg (618 μmol) CuI vorgelegt. Hierzu wurden nacheinander 20 mL trockenes 1,4-Dioxan, 727 μL (6.49 mmol) Iodbenzol und 74 μL (618 μmol) racemisches *trans*-1,2-Diaminocyclohexan gegeben und der Reaktionsansatz über Nacht bei 120 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Suspension über Kieselgel (SiO_2 , 2 × 3 cm, EtOAc) filtriert. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand chromatographisch (SiO_2 , 4 × 10 cm, *n*-Hexan/EtOAc 40:1, $R_f = 0.50$) gereinigt.

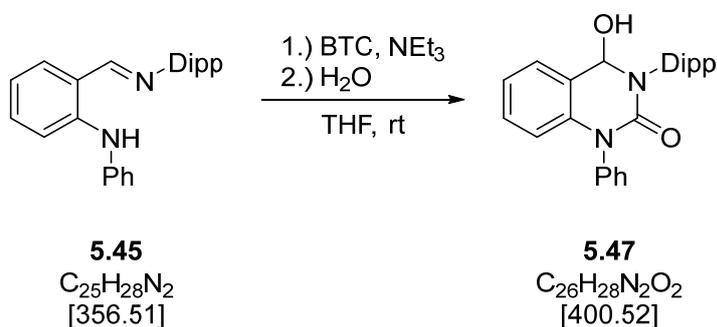
Auswaage: 1.897 mg (6.03 mmol) = 98 %, gelbes Öl.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): δ 11.30 (s, 1H, NH), 8.37 (s, 1H, ArCHN), 7.48 (d, $J_{\text{HH}} = 8.4$ Hz, 1H, Ar), 7.43–7.29 (m, 6H, Ar), 7.14–7.07 (m, 1H, Ar), 6.97 (brs, 2H, Ar), 6.86 (td, $J_{\text{HH}} = 7.4$, 1.1 Hz, 1H, Ar), 2.35 (s, 3H, Me), 2.23 (s, 6H, Me) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CDCl_3 , 75 MHz): δ 165.9 (s, ArCHN), 148.0 (s, $\text{C}_{\text{quart.}}$), 146.4 (s, $\text{C}_{\text{quart.}}$), 141.2 (s, $\text{C}_{\text{quart.}}$), 134.9 (s, Ar), 133.6 (s, $\text{C}_{\text{quart.}}$), 132.0 (s, Ar), 129.4 (s, Ar), 129.0 (s, Ar), 127.9 (s, $\text{C}_{\text{quart.}}$), 123.1 (s, Ar), 122.0 (s, Ar), 118.4 (s, Ar), 117.1 (s, $\text{C}_{\text{quart.}}$), 112.9 (s, Ar), 20.4 (s, Me), 18.7 (s, Me) ppm.

MS (ESI [+]): m/z 315 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

EA ($\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{N}_2$, 314.43): ber. C 84.04, H 7.05, N 8.91 %, gef. C 81.49, H 6.46, N 8.46 %.

9.5.47 4-Hydroxy-3-(2,6-diisopropylphenyl)-1-phenyl-3,4-dihydrochinazolin-2(1H)-on (5.47)


In einem 100-mL-Schlenkcolben wurden 2.05 g (5.75 mmol) **5.45** vorgelegt und in 40 mL THF gelöst. Bei 0 °C wurden nacheinander 1.59 mL (11.5 mmol) NEt_3 und 853 mg (2.88 mmol) Triphosgen, gelöst in 5 mL THF, hinzugegeben. Die Suspension wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und durch Zugabe von 20 mL Wasser gequencht. Die Lösung wurde mit CH_2Cl_2 (3 × 10 mL) extrahiert, die vereinten organischen Phasen über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wurde durch Waschen mit *n*-Hexan (3 × 20 mL) gereinigt, um **5.47** in ausreichender Reinheit zu erhalten. Eine elementaranalysenreine Probe wurde durch chromatographische Reinigung (SiO_2 , 2 × 20 cm, *n*-Hexan/EtOAc 5:1, $R_f = 0.23$) erhalten.

Auswaage: 1.11 g (2.76 mmol) = 48 %, weißer Feststoff.

1H -NMR ($CDCl_3$, 500 MHz): δ 7.51 (t, $J_{HH} = 7.6$ Hz, 2H, Ar), 7.44–7.40 (m, 1H, Ar), 7.38–7.32 (m, 4H, Ar), 7.27 (dd, $J_{HH} = 7.8, 1.5$ Hz, 1H, Ar), 7.24–7.20 (m, 2H, Ar), 7.08 (td, $J_{HH} = 7.5, 1.0$ Hz, 1H, Ar), 6.41 (d, $J_{HH} = 8.3$ Hz, 1H, Ar), 5.91 (d, $J_{HH} = 6.6$ Hz, 1H, ArCHN), 3.41 (sept, $J_{HH} = 6.7$ Hz, 1H, Me_{i-Pr}), 2.91 (sept, $J_{HH} = 6.7$ Hz, 1H, Me_{i-Pr}), 2.84 (d, $J_{HH} = 6.6$ Hz, 1H, OH), 1.29 (d, $J_{HH} = 6.7$ Hz, 3H, Me_{i-Pr}), 1.24 (d, $J_{HH} = 6.7$ Hz, 3H, Me_{i-Pr}), 1.22 (d, $J_{HH} = 6.7$ Hz, 3H, Me_{i-Pr}), 1.11 (d, $J_{HH} = 6.7$ Hz, 3H, Me_{i-Pr}) ppm.

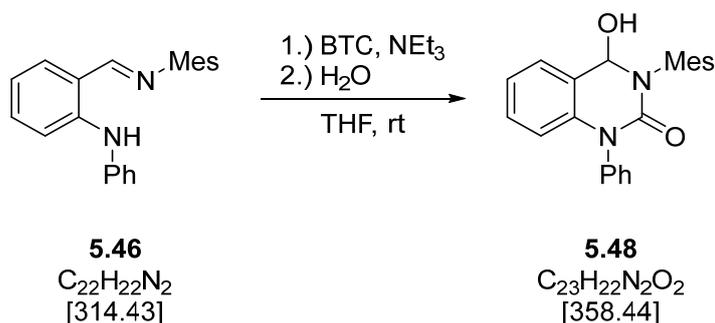
$^{13}C\{^1H\}$ -NMR ($CDCl_3$, 125 MHz): δ 151.1 (s, $C_{quart.}$), 149.6 (s, $C_{quart.}$), 145.4 (s, $C_{quart.}$), 139.4 (s, $C_{quart.}$), 138.1 (s, $C_{quart.}$), 136.0 (s, $C_{quart.}$), 130.0 (s, Ar), 129.8 (s, Ar), 129.8 (s, Ar), 128.9 (s, Ar), 128.3 (s, Ar), 127.5 (s, Ar), 124.5 (s, Ar), 124.1 (s, Ar), 122.4 (s, Ar), 120.8 (s, $C_{quart.}$), 115.4 (s, Ar), 83.3 (s, ArCHN), 29.2 (s, CH_{i-Pr}), 29.0 (s, CH_{i-Pr}), 24.9 (s, Me_{i-Pr}), 24.6 (s, Me_{i-Pr}), 24.6 (s, Me_{i-Pr}), 23.3 (s, Me_{i-Pr}) ppm.

MS (EI): m/z 383 $[M-OH]^+$, 400 $[M]^+$.

EA ($C_{26}H_{28}N_2O_2$, 400.52): ber. C 77.97, H 7.05, N 6.99 %, gef. C 76.29, H 6.86, N 7.01 %.

Kristallstruktur: Kapitel 9.6.9, Seite 199.

9.5.48 4-Hydroxy-3-mesityl-1-phenyl-3,4-dihydrochinazolin-2(1H)-on (5.48)

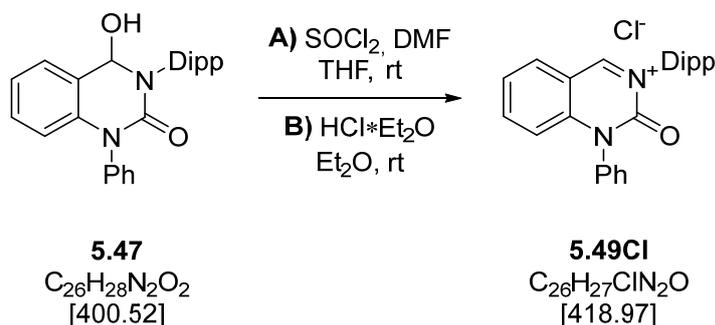


In einem 100-mL-Schlenkcolben wurden 1.90 g (6.03 mmol) **5.46** vorgelegt und in 40 mL THF gelöst. Bei 0 °C wurden nacheinander 1.25 mL (9.05 mmol) NEt_3 und 716 mg (2.41 mmol) Triphosgen, gelöst in 5 mL THF, hinzugegeben. Die Suspension wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und durch Zugabe von 20 mL Wasser gequenchet. Die Lösung wurde mit CH_2Cl_2 (3 × 10 mL) extrahiert, die vereinten organischen Phasen über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wurde durch Waschen mit *n*-Hexan (3 × 20 mL) oder durch Säulenchromatographie (SiO_2 , 4 × 15 cm, *n*-Hexan/EtOAc 3:1, $R_f = 0.25$) gereinigt.

Auswaage: 1266 mg (3.53 mmol) = 59 %, weißer Feststoff.

Analytik: Von Produkt **5.48** sind keine analytischen Daten vorhanden, da dieses weder elementaranalysenrein noch in ausreichender spektroskopischer Reinheit isoliert werden konnte. Vermutlich tritt während der chromatographischen Reinigung eine Zersetzung ein.

Produkt **5.48** kann problemlos zur Synthese von **5.50TfO** und **5.50BF₄** eingesetzt werden.

9.5.49 3-(2,6-Diisopropylphenyl)-1-phenylchinazolin-2(1*H*)-oniumchlorid (5.49Cl)

Methode A): In einem 50-mL-Schlenkkolben wurden 200 mg (499 μ mol) **5.47** vorgelegt und in 15 mL THF gelöst. Hierzu wurden nacheinander 1 Tropfen DMF und 40 μ L (549 μ mol) $SOCl_2$ gegeben. Der Reaktionsansatz wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt, der Rückstand mit *n*-Hexan (2 \times 10 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Auswaage: 186 mg (444 μ mol) = 89 %, weißer Feststoff.

Methode B): In einem 50-mL-Schlenkkolben wurden 183 mg (457 μ mol) **5.47** vorgelegt und in 20 mL Diethylether gelöst. Hierzu wurden 503 μ L (503 μ mol) $HCl \cdot Et_2O$ (1 M in Et_2O) gegeben und der Reaktionsansatz über Nacht gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt, der Feststoff mit *n*-Hexan (2 \times 10 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Auswaage: 139 mg (332 μ mol) = 73 %, weißer Feststoff.

1H -NMR ($CDCl_3$, 500 MHz): δ 7.55 (q, $J_{HH} = 7.2$ Hz, 3H, Ar), 7.48 (t, $J_{HH} = 7.4$ Hz, 1H, Ar), 7.41–7.37 (m, 1H, Ar), 7.35 (brs, 1H, Ar), 7.31 (t, $J_{HH} = 7.7$ Hz, 1H, Ar), 7.26 (d, $J_{HH} = 7.7$ Hz, 2H, Ar), 7.17 (t, $J_{HH} = 7.4$ Hz, 1H, Ar), 6.48 (d, $J_{HH} = 8.3$ Hz, 1H, ArCHN), 3.02 (sept, $J_{HH} = 6.7$ Hz, 2H, CH_{i-Pr}), 1.30 (d, $J_{HH} = 6.7$ Hz, 6H, Me_{i-Pr}), 1.14 (d, $J_{HH} = 6.7$ Hz, 6H, Me_{i-Pr}) ppm.

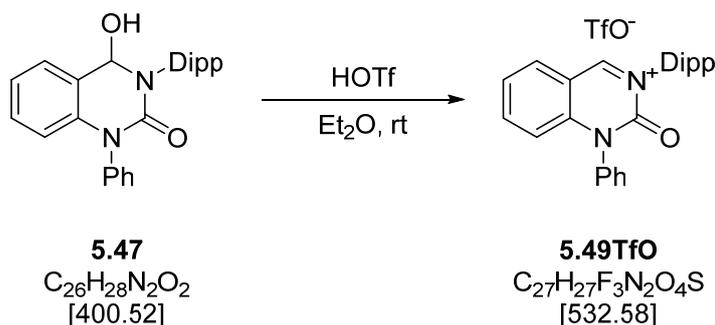
$^{13}C\{^1H\}$ -NMR ($CDCl_3$, 125 MHz): δ 150.6 (s, $C_{quart.}$), 147.1 (s, $C_{quart.}$), 140.2 (s, $C_{quart.}$), 137.4 (s, $C_{quart.}$), 135.6 (s, $C_{quart.}$), 131.3 (s, Ar), 130.1 (s, Ar), 129.7 (s, Ar), 129.7 (s, Ar), 128.9 (s, Ar), 126.6 (s, Ar), 124.8 (s, Ar), 123.4 (s, Ar), 120.8 (s, $C_{quart.}$), 115.9 (s, Ar), 88.5 (s, ArCHN), 29.4 (s, CH_{i-Pr}), 24.8 (s, Me_{i-Pr}), 24.0 (s, Me_{i-Pr}) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z 383 $[M]^+$.

EA ($C_{26}H_{27}ClN_2O$, 418.97): ber. C 74.42, H 6.39, N 6.68 %, gef. C 74.54, H 6.50, N 6.69 %.

Kristallstruktur: Kapitel 9.6.10, Seite 200.

9.5.50 3-(2,6-Diisopropylphenyl)-1-phenylchinazolin-2(1H)-oniumtriflat (5.49TfO)



In einem 50-mL-Schlenkkolben wurden 159 mg (397 μ mol) **5.47** vorgelegt und in 20 mL Diethylether gelöst. Hierzu wurden 38 μ L (437 μ mol) HOTf gegeben, woraufhin ein gelber Feststoff ausfiel. Die Suspension über Nacht gerührt und der Feststoff durch Dekantieren von der überstehenden Lösung befreit. Nach Waschen mit Et₂O (2 \times 10 mL) wurde der Niederschlag im Vakuum getrocknet.

Auswaage: 187 mg (351 μ mol) = 88 %, gelber, lumineszenter Feststoff.

¹H-NMR (CD₃CN, 300 MHz): δ 9.89 (s, 1H, ArCHN), 8.39 (d, $J_{HH} = 8.1$ Hz, 1H, Ar), 8.21 (ddd, $J_{HH} = 8.8, 7.2, 1.6$ Hz, 1H, Ar), 7.80–7.55 (m, 7H, Ar), 7.50 (d, $J_{HH} = 7.8$ Hz, 2H, Ar), 7.03 (d, $J_{HH} = 8.8$ Hz, 1H, Ar), 2.80 (sept, $J_{HH} = 6.7$ Hz, 2H, CH_{*i*-Pr}), 1.24 (d, $J_{HH} = 6.7$ Hz, 6H, Me_{*i*-Pr}), 1.15 (d, $J_{HH} = 6.8$ Hz, 6H, Me_{*i*-Pr}) ppm.

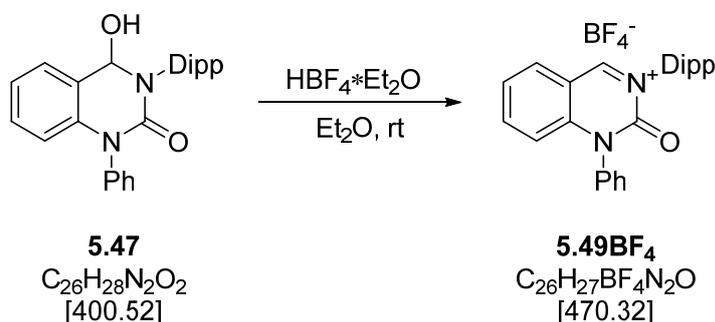
¹³C{¹H}-NMR (CD₃CN, 75 MHz): δ 167.7 (s, ArCHN), 150.0 (s, C_{quart.}), 147.9 (s, C_{quart.}), 146.8 (s, Ar), 145.8 (s, C_{quart.}), 135.9 (s, C_{quart.}), 135.4 (s, Ar), 134.5 (s, C_{quart.}), 133.1 (Ar), 132.1 (s, Ar), 132.0 (s, Ar), 128.6 (s, Ar), 127.9 (s, Ar), 126.2 (s, Ar), 122.1 (q, $J_{CF} = 320.8$ Hz, TfO⁻), 118.2 (s, Ar), 116.1 (s, C_{quart.}), 29.6 (s, CH_{*i*-Pr}), 24.0 (s, Me_{*i*-Pr}), 23.9 (s, Me_{*i*-Pr}) ppm.

¹⁹F{¹H}-NMR (CD₃CN, 282 MHz): δ -79.3 (s, TfO⁻) ppm.

HRMS (ESI [+]): m/z 383.2216 (ber. 383.2118 für C₂₆H₂₇N₂O⁺, [M]⁺).

EA (C₂₇H₂₇F₃N₂O₄S, 532.58): ber. C 60.89, H 5.11, N 5.26, S 6.02 %, gef. C 60.64, H 5.07, N 5.20, S 6.11 %.

Kristallstruktur: Kapitel 9.6.11, Seite 201.

9.5.51 3-(2,6-Diisopropylphenyl)-1-phenylchinazolin-2(1H)-oniumtetrafluoroborat (5.49BF₄)


In einem 50-mL-Schlenkkolben wurden 180 mg (449 μ mol) **5.47** vorgelegt und in 20 mL Et₂O gelöst. Hierzu wurden 65 μ L (472 μ mol) HBF₄·Et₂O gegeben, woraufhin ein gelber Feststoff ausfiel. Die Suspension über Nacht gerührt und der Feststoff durch Dekantieren von der überstehenden Lösung befreit. Nach Waschen mit Et₂O (2 × 10 mL) wurde der Niederschlag im Vakuum getrocknet.

Auswaage: 186 mg (395 μ mol) = 88 %, gelber, lumineszenter Feststoff.

¹H-NMR (CD₃CN, 300 MHz): δ 9.82 (s, 1H, ArCHN), 8.37 (dd, J_{HH} = 8.2, 1.1 Hz, 1H, Ar), 8.21 (ddd, J_{HH} = 8.7, 7.2, 1.5 Hz, 1H, Ar), 7.80–7.62 (m, 5H, Ar), 7.62–7.54 (m, 2H, Ar), 7.50 (d, J_{HH} = 7.8 Hz, 2H, Ar), 7.04 (d, J_{HH} = 8.8 Hz, 1H, Ar), 2.80 (sept, J_{HH} = 6.7 Hz, 2H, CH_{*i*-Pr}), 1.24 (d, J_{HH} = 6.8 Hz, 6H, Me_{*i*-Pr}), 1.15 (d, J_{HH} = 6.8 Hz, 6H, Me_{*i*-Pr}) ppm.

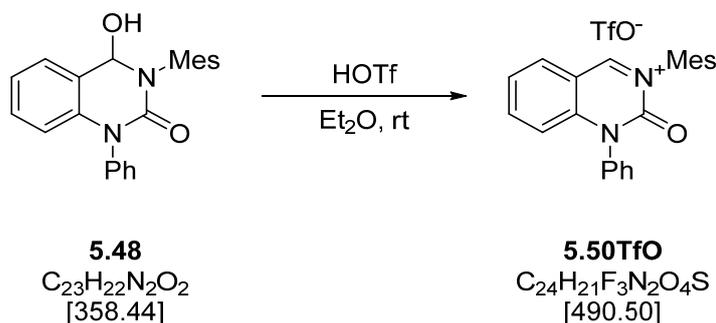
¹³C{¹H}-NMR (CD₃CN, 75 MHz): δ 167.6 (s, ArCHN), 150.0 (s, C_{quart.}), 147.9 (s, C_{quart.}), 146.8 (s, Ar), 145.8 (s, C_{quart.}), 135.9 (s, C_{quart.}), 135.4 (s, Ar), 134.5 (s, C_{quart.}), 133.1 (s, Ar), 132.1 (s, Ar), 132.0 (s, Ar), 128.5 (s, Ar), 127.9 (s, Ar), 126.2 (s, Ar), 118.2 (s, Ar), 116.1 (s, C_{quart.}), 29.6 (s, CH_{*i*-Pr}), 24.0 (s, Me_{*i*-Pr}), 23.9 (s, Me_{*i*-Pr}) ppm.

¹⁹F{¹H}-NMR (CD₃CN, 282 MHz): δ = -151.6 (s, BF₄⁻) ppm.

HRMS (ESI [+]): m/z 383.2116 (ber. 383.2118 für C₂₆H₂₇N₂O⁺, [M]⁺).

EA (C₂₆H₂₇BF₄N₂O, 470.32): ber. C 66.40, H 5.79, N 5.96 %, gef. C 66.46, H 5.42, N 5.94 %.

9.5.52 3-Mesityl-1-phenylchinazolin-2(1H)-oniumtriflat (5.50TfO)



In einem 50-mL-Schlenkcolben wurden 200 mg (558 μ mol) **5.48** vorgelegt und in 20 mL Diethylether gelöst. Hierzu wurden 176 μ L (614 μ mol) HOTf gegeben, woraufhin ein gelber Feststoff ausfiel. Die Suspension wurde über Nacht gerührt und der Feststoff durch Dekantieren von der überstehenden Lösung befreit. Nach Waschen mit Et₂O (2 \times 10 mL) wurde der Niederschlag im Vakuum getrocknet.

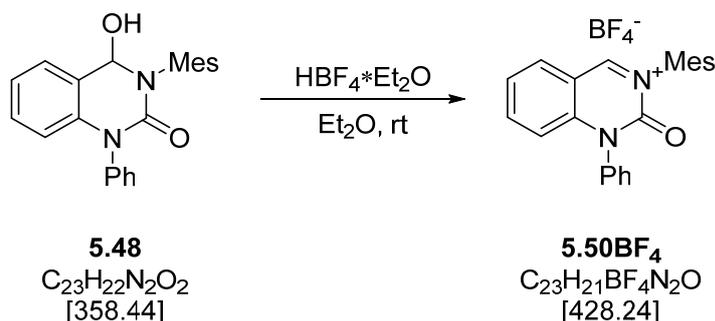
Auswaage: 253 mg (516 μ mol) = 92 %, gelber, lumineszenter Feststoff.

¹H-NMR (CD₃CN, 300 MHz): δ 9.79 (s, 1H, ArCHN), 8.33 (dd, J_{HH} = 8.1, 1.5 Hz, 1H, Ar), 8.18 (ddd, J_{HH} = 8.8, 7.2, 1.5 Hz, 1H, Ar), 7.79–7.68 (m, 4H, Ar), 7.61–7.56 (m, 2H, Ar), 7.18 (brs, 2H, Ar), 7.00 (d, J_{HH} = 8.6 Hz, 1H, Ar), 2.38 (s, 3H, Me), 2.21 (s, 6H, Me) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (CD₃CN, 75 MHz): δ 168.8 (s, ArCHN), 149.7 (s, C_{quart.}), 147.0 (s, C_{quart.}), 146.5 (s, Ar), 142.8 (s, C_{quart.}), 135.9 (s, C_{quart.}), 135.4 (s, Ar), 135.1 (s, C_{quart.}), 132.0 (s, Ar), 131.9 (s, Ar), 130.9 (s, Ar), 128.7 (s, Ar), 127.7 (s, Ar), 118.2 (s, Ar), 116.0 (s, C_{quart.}), 21.2 (s, Me), 18.0 (s, Me) ppm.

HRMS (ESI [+]): m/z 341.1656 (ber. 341.1648 für C₂₃H₂₁N₂O⁺, [M]⁺).

EA (C₂₄H₂₁F₃N₂O₄S, 490.50): ber. C 58.77, H 4.32, N 5.71, S 6.54 %, gef. C 58.72, H 4.30, N 6.35 %.

9.5.53 3-Mesityl-1-phenylchinazolin-2(1*H*)-oniumtetrafluoroborat (5.50BF₄)

In einem 100-mL-Schlenkkolben wurden 550 mg (1534 μmol) **5.48** vorgelegt und in 40 mL Et₂O gelöst. Hierzu wurden 230 μL (1688 μmol) HBF₄·Et₂O gegeben, woraufhin ein gelber Feststoff ausfiel. Die Suspension wurde über Nacht gerührt und der Feststoff durch Dekantieren von der überstehenden Lösung befreit. Nach Waschen mit Et₂O (2 \times 10 mL) und *n*-Hexan (2 \times 10 mL) wurde der Niederschlag im Vakuum getrocknet.

Auswaage: 627 mg (1464 μmol) = 95 %, gelber, lumineszenter Feststoff.

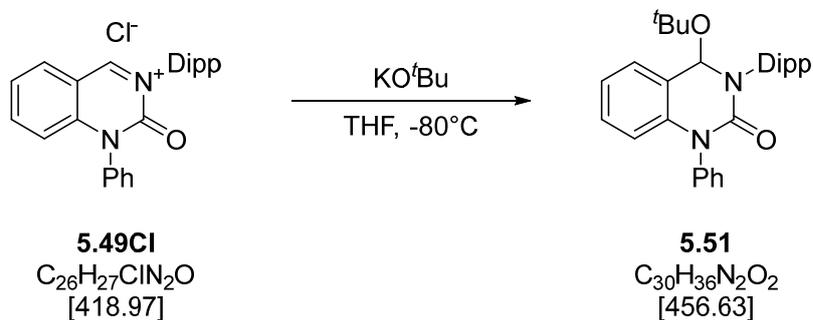
¹H NMR (CD₃CN, 300 MHz): δ 9.77 (s, 1H, ArCHN), 8.32 (dd, $J_{\text{HH}} = 8.2, 1.5$ Hz, 1H, Ar), 8.18 (ddd, $J_{\text{HH}} = 8.8, 7.2, 1.5$ Hz, 1H, Ar), 7.80–7.67 (m, 4H, Ar), 7.63–7.55 (m, 2H, Ar), 7.18 (brs, 2H, Ar), 7.01 (d, $J_{\text{HH}} = 8.8$ Hz, 1H, Ar), 2.04 & 2.38 (brs & brs, 9H, Me & Me) ppm.

¹³C{¹H} NMR (CD₃CN, 75 MHz): δ 168.7 (s, Ar), 149.7 (s, C_{quart.}), 147.0 (s, C_{quart.}), 146.5 (s, Ar), 142.8 (s, C_{quart.}), 140.7 (s, C_{quart.}), 135.9 (s, C_{quart.}), 135.4 (s, Ar), 135.1 (s, C_{quart.}), 132.0 (s, Ar), 132.0 (s, Ar), 130.9 (s, Ar), 128.7 (s, Ar), 127.8 (s, Ar), 118.2 (s, Ar), 116.0 (s, C_{quart.}), 21.2 (s, Me), 18.0 (s, Me) ppm.

HRMS (ESI [+]): m/z 341.1656 (ber. 341.1648 für C₂₃H₂₁N₂O⁺, [M]⁺).

EA (C₂₃H₂₁BF₄N₂O, 428.24): ber. C 64.51, H 4.94, N 6.54 %, gef. C 63.18, H 5.19, N 6.81 %.

9.5.54 4-^tButoxy-3-(2,6-diisopropylphenyl)-1-phenyl-3,4-dihydrochinazolin-2(1*H*)-on
(5.51)



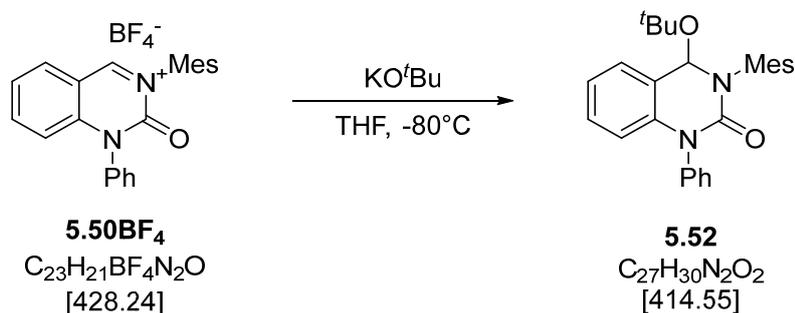
In einem 100-mL-Schlenkkolben wurden 150 mg (358 μmol) **5.49Cl** und 45 mg (401 μmol) KO^tBu vorgelegt. Bei -80°C wurden langsam 20 mL THF hinzugegeben und die Reaktionsmischung im Kältebad über Nacht auf Raumtemperatur aufgetaut. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt, der Rückstand in CH_2Cl_2 aufgenommen und über Kieselgur filtriert. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand chromatographisch gereinigt (SiO_2 , 2×15 cm, *n*-Hexan/EtOAc 10:1, $R_f = 0.20$).

Auswaage: 33 mg (72 μmol) = 20 %, weißer Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): δ 7.53–7.46 (m, 2H, Ar), 7.43–7.35 (m, 3H, Ar), 7.35–7.28 (m, 2H, Ar), 7.27–7.20 (m, 1H, Ar), 7.20–7.12 (m, 2H, Ar), 7.03 (td, $J_{\text{HH}} = 7.4, 1.1$ Hz, 1H, Ar), 6.42 (dd, $J_{\text{HH}} = 8.2, 1.1$ Hz, 1H, Ar), 5.67 (s, 1H, CH), 3.69 (sept, $J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 1H, $\text{CH}_{i\text{-Pr}}$), 2.72 (sept, $J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 1H, $\text{CH}_{i\text{-Pr}}$), 1.31 (d, $J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 3H, $\text{Me}_{i\text{-Pr}}$), 1.22 (d, $J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 3H, $\text{Me}_{i\text{-Pr}}$), 1.14 (d, $J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 3H, $\text{Me}_{i\text{-Pr}}$), 1.10 (s, 9H, O^tBu), 1.01 (d, $J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 3H, $\text{Me}_{i\text{-Pr}}$) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CDCl_3 , 75 MHz): δ 152.2 (s, $\text{C}_{\text{quart.}}$), 150.3 (s, $\text{C}_{\text{quart.}}$), 146.3 (s, $\text{C}_{\text{quart.}}$), 140.9 (s, $\text{C}_{\text{quart.}}$), 138.5 (s, $\text{C}_{\text{quart.}}$), 136.9 (s, $\text{C}_{\text{quart.}}$), 130.1 (s, Ar), 129.5 (s, Ar), 128.9 (s, Ar), 128.6 (s, Ar), 127.9 (s, Ar), 126.3 (s, Ar), 124.6 (s, Ar), 123.7 (s, Ar), 123.4 (s, $\text{C}_{\text{quart.}}$), 121.6 (s, Ar), 115.8 (s, Ar), 84.6 (s, CH), 74.2 (s, $\text{C}_{\text{quart.}}$), 29.2 (s, Me), 28.9 (s, $\text{CH}_{i\text{-Pr}}$), 28.4 (s, $\text{CH}_{i\text{-Pr}}$), 25.4 (s, $\text{Me}_{i\text{-Pr}}$), 25.1 (s, $\text{Me}_{i\text{-Pr}}$), 24.5 (s, $\text{Me}_{i\text{-Pr}}$), 23.7 (s, $\text{Me}_{i\text{-Pr}}$) ppm.

MS (MALDI): m/z 383.37 [$\text{M-O}^t\text{Bu}$] $^+$, 764.46 [Dimer] $^+$.

9.5.55 4-^tButoxy-3-mesityl-1-phenyl-3,4-dihydrochinazolin-2(1*H*)-on (5.52)

In einem 10-mL-Mikrowellengefäß werden 100 mg (234 µmol) **5.50BF₄** und 30 mg (267 µmol) KO^tBu vorgelegt. Bei –80 °C wurden langsam 4 mL THF hinzugegeben und die Reaktionsmischung im Kältebad über Nacht auf Raumtemperatur aufgetaut. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt, der Rückstand in CH₂Cl₂ aufgenommen und über Kieselgur filtriert. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt.

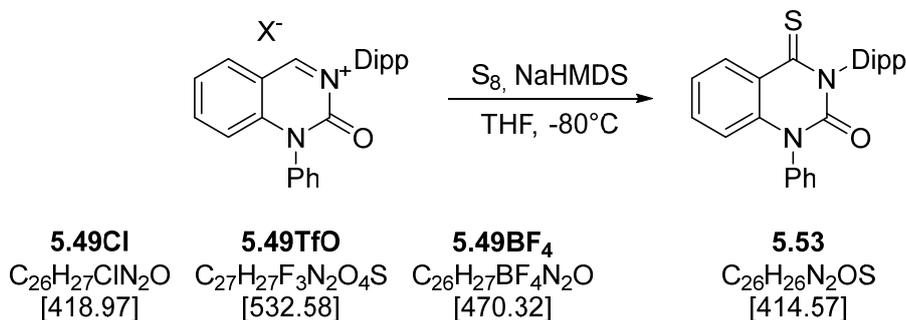
Auswaage: 65 mg (157 µmol) = 67 %, weißer Feststoff.

¹H NMR: δ (CDCl₃, 300 MHz): δ 7.54–7.48 (m, 1H, Ar), 7.46–7.40 (m, 3H, Ar), 7.37–7.32 (m, 1H, Ar), 7.20–7.13 (m, 1H, Ar), 7.05 (td, *J*_{HH} = 7.5, 1.2 Hz, 1H, Ar), 6.92 (d, *J*_{HH} = 5.9 Hz, 2H, Ar), 6.42 (d, *J*_{HH} = 8.2 Hz, 1H, Ar), 5.75 (s, 1H, CH), 2.43 (s, 3H, Me), 2.29 (s, 3H, Me), 2.16 (s, 3H, Me), 1.07 (s, 9H, O^tBu) ppm.

¹³C{¹H} NMR: δ (CDCl₃, 75 MHz): δ 151.4 (s, C_{quart.}), 140.3 (s, C_{quart.}), 139.4 (s, C_{quart.}), 138.3 (s, C_{quart.}), 137.1 (s, C_{quart.}), 136.3 (s, C_{quart.}), 134.2 (s, C_{quart.}), 130.1 (s, Ar), 129.6 (s, Ar), 129.4 (s, Ar), 129.0 (s, Ar), 128.7 (s, Ar), 128.1 (s, Ar), 126.4 (s, Ar), 122.6 (s, C_{quart.}), 121.8 (s, Ar), 115.6 (s, Ar), 82.8 (s, CH), 75.0 (s, C_{quart.}), 29.1 (s, O^tBu), 21.1 (s, Me), 19.7 (s, Me), 18.7 (s, Me) ppm.

MS (MALDI): *m/z* 341.17 [M–O^tBu]⁺.

9.5.56 3-(2,6-Diisopropylphenyl)-1-phenyl-4-thioxo-3,4-dihydrochinazolin-2(1H)-on (5.53)



Aus 5.49Cl: In einem 100-mL-Schlenkkolben wurden 89 mg (212 μmol) **5.49Cl** und 9 mg (276 μmol) elementarer Schwefel vorgelegt und in 20 mL THF suspendiert. Bei -80°C wurden 117 μL (233 μmol) NaHMDS (2 M in THF) langsam hinzugegeben und die Reaktionsmischung im Kältebad über Nacht auf Raumtemperatur aufgetaut. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt, der Rückstand in CH_2Cl_2 aufgenommen und über Kieselgur (2 \times 3 cm) filtriert. Das Filtrat wurde im Vakuum eingeeengt und der Rückstand chromatographisch (SiO_2 , 2 \times 10 cm, *n*-Hexan/EtOAc 15:1, $R_f = 0.14$) gereinigt.

Auswaage: 56 mg (135 μmol) = 64 %, blassgelber Feststoff.

Aus 5.49TfO: 116 mg (218 μmol) **5.49TfO**, 9 mg (283 μmol) Schwefel, 120 μL (240 μmol) NaHMDS (2 M in THF). **Auswaage:** 32 mg (77 μmol) = 36 %, blassgelber Feststoff.

Aus 5.49BF₄: 90 mg (191 μmol) **5.49BF₄**, 8 mg (249 μmol) Schwefel, 105 μL (210 μmol) NaHMDS (2 M in THF). **Auswaage:** 33 mg (80 μmol) = 42 %, blassgelber Feststoff.

¹H-NMR (CDCl_3 , 300 MHz): δ 8.72 (dd, $J_{\text{HH}} = 8.2, 1.2$ Hz, 1H, Ar), 7.58–7.16 (m, 11H, Ar), 6.58 (dd, $J_{\text{HH}} = 8.5, 0.7$ Hz, 1H, Ar), 2.67 (sept, $J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 2H, $\text{CH}_{i\text{-Pr}}$), 1.18 (d, $J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 6H, $\text{Me}_{i\text{-Pr}}$), 1.10 (d, $J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 6H, $\text{Me}_{i\text{-Pr}}$) ppm.

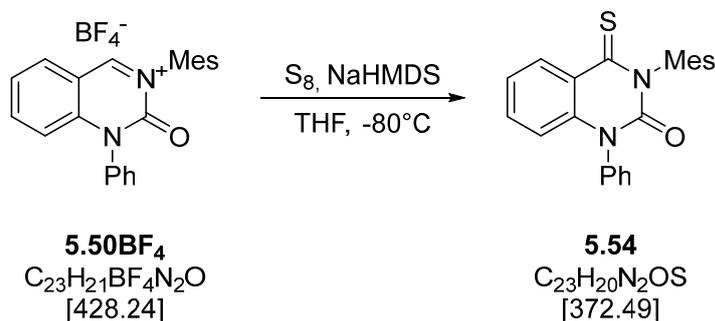
¹³C{¹H}-NMR (CDCl_3 , 75 MHz): δ 192.2 (s, C=S), 148.0 (s, $\text{C}_{\text{quart.}}$), 144.7 (s, $\text{C}_{\text{quart.}}$), 139.0 (s, $\text{C}_{\text{quart.}}$), 136.3 (s, $\text{C}_{\text{quart.}}$), 135.8 (s, $\text{C}_{\text{quart.}}$), 134.8 (s, Ar), 133.6 (s, Ar), 130.5 (s, Ar), 129.5 (s, Ar), 129.5 (s, Ar), 128.9 (s, Ar), 124.4 (s, Ar), 123.9 (s, Ar), 121.9 (s, $\text{C}_{\text{quart.}}$), 115.8 (s, Ar), 29.2 (s, $\text{CH}_{i\text{-Pr}}$), 24.3 (s, $\text{Me}_{i\text{-Pr}}$), 24.0 (s, $\text{Me}_{i\text{-Pr}}$) ppm.

HRMS (ESI [+]): m/z 415.1845 (ber. 415.1839 für $\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{OS}^+$, $[\text{M}+\text{H}]^+$).

EA ($\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{OS}$, 414.57): ber. C 75.33, H 6.32, N 6.76, S 7.73 %, gef. C 75.07, H 6.40, N 6.57, S 7.38 %.

Kristallstruktur: Kapitel 9.6.12, Seite: 202.

9.5.57 3-Mesityl-1-phenyl-4-thioxo-3,4-dihydrochinazolin-2(1H)-on (5.54)



In einem 100-mL-Schlenkkolben wurden 90 mg (210 μmol) **5.50BF₄** und 8 mg (249 μmol) elementarer Schwefel vorgelegt und in 20 mL THF suspendiert. Bei -80°C wurden 105 μL (210 μmol) NaHMDS (2 M in THF) langsam hinzugegeben und die Reaktionsmischung im Kältebad über Nacht auf Raumtemperatur aufgetaut. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt, der Rückstand in CH_2Cl_2 aufgenommen und über Kieselgur (2 \times 3 cm) filtriert. Das Filtrat wurde im Vakuum eingeeengt und der Rückstand chromatographisch gereinigt (SiO_2 , 2 \times 10 cm, *n*-Hexan/EtOAc 15:1, $R_f = 0.14$).

Auswaage: 33 mg (89 μmol) = 42 %, blassgelber Feststoff.

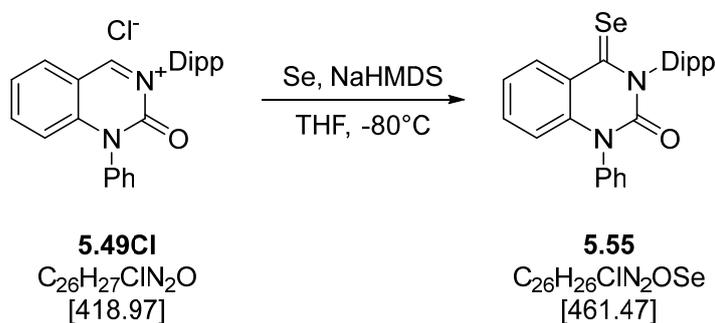
¹H NMR (CDCl_3 , 300 MHz): δ 8.80 (dd, $J_{\text{HH}} = 8.2, 1.5$ Hz, Ar), 7.64–7.48 (m, 4H, Ar), 7.40–7.35 (m, 2H, Ar), 7.26 (td, $J_{\text{HH}} = 7.9, 1.1$ Hz, 1H, Ar), 7.01 (s, 2H, Ar), 6.65 (dd, $J_{\text{HH}} = 8.4, 1.1$ Hz, 1H, Ar), 2.34 (s, 3H, Me), 2.15 (s, 3H, Me) ppm.

¹³C{¹H} NMR (CDCl_3 , 75 MHz): δ 190.9 (s, C=S), 147.6 (s, C_{quart.}), 139.4 (s, C_{quart.}), 138.5 (s, C_{quart.}), 136.2 (s, C_{quart.}), 135.9 (s, C_{quart.}), 134.9 (s, Ar), 134.3 (s, C_{quart.}), 133.5 (s, Ar), 130.4 (s, Ar), 129.6 (s, Ar), 128.9 (s, Ar), 124.0 (s, Ar), 122.1 (s, C_{quart.}), 115.9 (s, Ar), 21.3 (s, Me), 17.7 (s, Me) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z 372 [M]⁺.

HRMS (ESI [+]): m/z 373.1371 (ber. 373.1369 für $\text{C}_{23}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{OS}^+$, [M+H]⁺).

9.5.58 3-(2,6-Diisopropylphenyl-1-phenyl-4-selenoxo-3,4-dihydrochinazolin-2(1H)-on (5.55)



In einem 100-mL-Schlenkcolben wurden 86 mg (205 μmol) **5.49Cl** und 21 mg (267 μmol) graues Selen vorgelegt und in 20 mL THF suspendiert. Bei -80°C wurden 113 μL (226 μmol) NaHMDS (2 M in THF) langsam hinzugegeben und die Reaktionsmischung im Kältebad über Nacht auf Raumtemperatur aufgetaut. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt, der Rückstand in CH_2Cl_2 aufgenommen und über Kieselgur ($2 \times 3\text{ cm}$) filtriert. Das Filtrat wurde im Vakuum eingeeengt und der Rückstand chromatographisch gereinigt (SiO_2 , $2 \times 20\text{ cm}$, *n*-Hexan/EtOAc 25:1, $R_f = 0.17$).

Auswaage: 16 mg (35 μmol) = 17 %, blauer Feststoff.

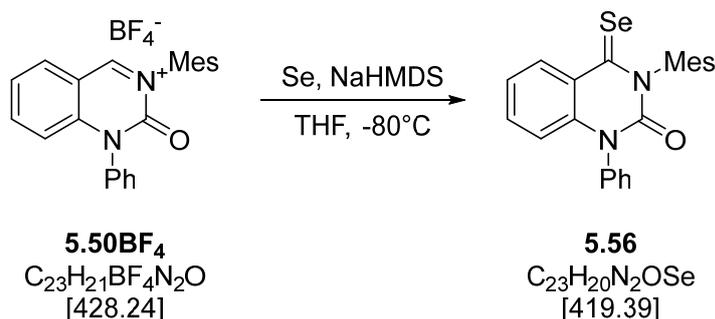
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): δ 8.76 (dd, $J_{\text{HH}} = 8.3, 1.2\text{ Hz}$, 1H, Ar), 7.56–7.42 (m, 4H, Ar), 7.40–7.33 (m, 1H, Ar), 7.27–7.18 (m, 5H, Ar), 7.17–7.10 (m, 1H, Ar), 6.52 (dd, $J_{\text{HH}} = 8.5, 0.7\text{ Hz}$, 1H, Ar), 2.68 (sept, $J_{\text{HH}} = 6.8\text{ Hz}$, 2H, $\text{CH}_{i\text{-Pr}}$), 1.17 (d, $J_{\text{HH}} = 6.8\text{ Hz}$, 6H, $\text{Me}_{i\text{-Pr}}$), 1.07 (d, $J_{\text{HH}} = 6.8\text{ Hz}$, 6H, $\text{Me}_{i\text{-Pr}}$) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CDCl_3 , 75 MHz): δ 197.9 (s, C=Se), 147.7 (s, $\text{C}_{\text{quart.}}$), 144.4 (s, $\text{C}_{\text{quart.}}$), 138.1 (s, $\text{C}_{\text{quart.}}$), 138.0 (s, $\text{C}_{\text{quart.}}$), 137.2 (s, Ar), 136.3 (s, $\text{C}_{\text{quart.}}$), 134.8 (s, Ar), 130.5 (s, Ar), 129.6 (s, Ar), 129.5 (s, Ar), 128.7 (s, Ar), 125.8 (s, $\text{C}_{\text{quart.}}$), 124.6 (s, Ar), 124.5 (s, Ar), 116.2 (s, Ar), 29.4 (s, $\text{CH}_{i\text{-Pr}}$), 24.3 (s, $\text{Me}_{i\text{-Pr}}$), 24.3 (s, $\text{Me}_{i\text{-Pr}}$), 24.0 (s, $\text{Me}_{i\text{-Pr}}$) ppm.

$^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CDCl_3 , 114 MHz): δ 936 (s, C=Se [mit 0.25 M KSeCN-Standard]), 938 (s, C=Se [ohne KSeCN-Standard]) ppm.

HRMS (ESI [+]): m/z 463.1288 (ber. 463.1283 für $\text{C}_{26}\text{H}_{27}\text{N}_2\text{OSe}^+$, $[\text{M}+\text{H}]^+$).

9.5.59 3-Mesityl-1-phenyl-4-selenoxo-3,4-dihydrochinazolin-2(1H)-on (5.56)



In einem 100-mL-Schlenkcolben wurden 110 mg (257 μmol) **5.50BF₄** und 23 mg (291 μmol) rotes Selen vorgelegt und in 20 mL THF suspendiert. Bei -80°C wurden 123 μL (246 μmol) NaHMDS (2 M in THF) langsam hinzugegeben und die Reaktionsmischung im Kältebad über Nacht auf Raumtemperatur aufgetaut. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt, der Rückstand in CH_2Cl_2 aufgenommen und über Kieselgur (2 \times 3 cm) filtriert. Das Filtrat wurde im Vakuum eingeeengt und der Rückstand chromatographisch gereinigt (SiO_2 , 2 \times 20 cm, *n*-Hexan/EtOAc 10:1, $R_f = 0.31$).

Auswaage: 20 mg (48 μmol) = 19 %, blauer Feststoff.

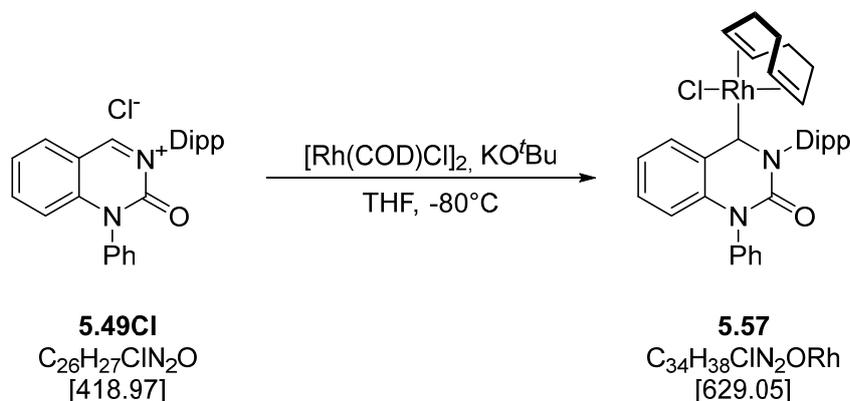
¹H-NMR (CDCl_3 , 600 MHz): δ 8.85 (dd, $J_{\text{HH}} = 8.3, 1.5$ Hz, 1H, Ar), 7.61–7.57 (m, 3H, Ar), 7.55–7.51 (m, 1H, Ar), 7.39–7.35 (m, 2H, Ar), 7.21 (ddd, $J_{\text{HH}} = 8.3, 7.1, 1.1$ Hz, 1H, Ar), 6.99 (brs, 2H, Ar), 6.60 (d, $J_{\text{HH}} = 8.5$ Hz, 1H Ar), 2.33 (s, 3H, Me), 2.16 (s, 6H, Me) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (CDCl_3 , 150 MHz): δ 196.5 (s, C=Se), 147.3 (s, C_{quart.}), 138.6 (s, C_{quart.}), 138.1 (s, C_{quart.}), 137.0 (s, Ar), 136.2 (s, C_{quart.}), 134.9 (s, Ar), 134.1 (s, C_{quart.}), 130.4 (s, Ar), 129.7 (s, Ar), 129.7 (s, Ar), 128.8 (s, Ar), 125.9 (s, C_{quart.}), 124.7 (s, Ar), 116.2 (s, Ar), 21.4 (s, Me), 17.9 (s, me) ppm.

⁷⁷Se{¹H}-NMR (CDCl_3 , 114 MHz): 891 (s, C=Se [ohne KSeCN-Standard]) ppm.

HRMS (ESI [+]): m/z 421.0823 (ber. 421.0814 für $\text{C}_{23}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{OSe}^+$, $[\text{M}+\text{H}]^+$).

9.5.60 Chlorido(1,5-cyclooctadien)[3-(2,6-diisopropylphenyl)-1-phenyl-3,4-dihydrochinazolin-2(1*H*)-on-4-yliden]rhodium(I) (5.57)



In einem 100-mL-Schlenkkolben wurden 100 mg (239 μmol) **5.49Cl**, 59 mg (119 μmol) $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ und 30 mg (263 μmol) KO^tBu vorgelegt. Bei -80°C wurden 20 mL THF hinzugegeben und die Reaktionsmischung im Kältebad über Nacht auf Raumtemperatur aufgetaut. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt, der Rückstand in CH_2Cl_2 aufgenommen und über Kieselgur filtriert. Das Filtrat wurde im Vakuum eingedampft und der Rückstand chromatographisch gereinigt (SiO_2 , 2×20 cm, *n*-Hexan/EtOAc 5:1, $R_f = 0.17$).

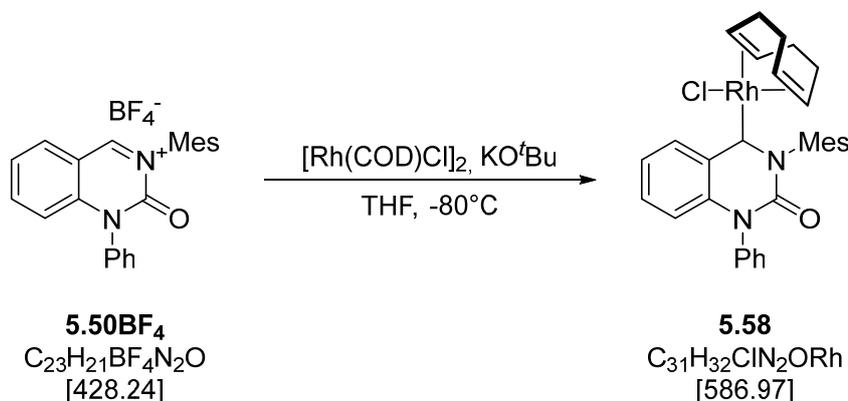
Auswaage: 42 mg (67 μmol) = 28 %, gelbbrauner Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): δ 10.09–9.99 (m, 1H, Ar), 7.64–7.47 (m, 7H, Ar), 7.41–7.35 (m, 1H, Ar), 7.25–7.14 (m, 2H, Ar), 6.62–6.53 (m, 1H, Ar), 5.28–5.15 (m, 1H, COD_{ol}), 5.13–5.02 (m, 1H, COD_{ol}), 3.90–3.81 (m, 1H, COD_{ol}), 3.75 (sept., 1H, $J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, CH), 2.89–2.77 (m, 1H, COD_{ol}), 2.77–2.63 (m, 1H, COD_{al}), 2.24–2.08 (m, 2H, COD_{al}), 2.18 (sept. 1H, $J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, $\text{CH}_{i\text{-Pr}}$), 2.06–1.95 (m, 2H, COD_{al}), 1.73–1.63 (m, 1H, COD_{al}), 1.57 (d, 3H, $J_{\text{HH}} = 6.5$ Hz, $\text{Me}_{i\text{-Pr}}$), 1.44–1.36 (m, 2H, COD_{al}), 1.15 (d, 3H, $J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, $\text{Me}_{i\text{-Pr}}$), 1.11 (d, 3H, $J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, $\text{Me}_{i\text{-Pr}}$), 1.10 (d, 3H, $J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, $\text{Me}_{i\text{-Pr}}$) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CDCl_3 , 75 MHz): δ 263.4 (d, $J_{\text{CRh}} = 43.6$ Hz, C_{Carben}), 148.0 (s, $\text{C}_{\text{quart.}}$), 146.7 (s, $\text{C}_{\text{quart.}}$), 146.7 (s, $\text{C}_{\text{quart.}}$), 143.9 (s, $\text{C}_{\text{quart.}}$), 143.3 (s, Ar), 139.7 (s, $\text{C}_{\text{quart.}}$), 135.9 (s, Ar), 135.4 (s, $\text{C}_{\text{quart.}}$), 130.7 (s, Ar), 130.4 (s, Ar), 129.9 (s, Ar), 129.8 (s, Ar), 128.8 (s, Ar), 128.5 (s, $\text{C}_{\text{quart.}}$), 128.0 (s, Ar), 125.3 (s, Ar), 123.9 (s, Ar), 123.1 (s, Ar), 115.1 (s, Ar), 102.8 (d, $J_{\text{CRh}} = 5.5$ Hz, COD_{ol}), 102.4 (d, $J_{\text{CRh}} = 5.8$ Hz, COD_{ol}), 71.7 (d, $J_{\text{CRh}} = 14.6$ Hz, COD_{ol}), 69.7 (d, $J_{\text{CRh}} = 14.0$ Hz, COD_{ol}), 35.1 (s, COD_{al}), 29.8 (s, COD_{al}), 29.7 (s, COD_{al}), 29.3 (s, $\text{CH}_{i\text{-Pr}}$), 29.1 (s, $\text{CH}_{i\text{-Pr}}$), 26.4 (s, COD_{al}), 26.1 (s, $\text{Me}_{i\text{-Pr}}$), 25.2 (s, $\text{Me}_{i\text{-Pr}}$), 24.1 (s, $\text{Me}_{i\text{-Pr}}$), 22.8 (s, $\text{Me}_{i\text{-Pr}}$) ppm.

MS (MALDI): m/z 593.258 $[\text{M}-\text{Cl}]^+$.

9.5.61 Chlorido(1,5-cyclooctadien)(3-mesityl-1-phenyl-3,4-dihydrochinazolin-2(1*H*)-on-4-yliden)rhodium(I) (5.58)



In einem 100-mL-Schlenkkolben wurden 285 mg (666 μmol) **5.50BF₄**, 164 mg (333 μmol) $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ und 82 mg (733 μmol) KO^tBu vorgelegt. Bei -80°C wurden 20 mL THF hinzugegeben und die Reaktionsmischung im Kältebad über Nacht auf Raumtemperatur aufgetaut. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt, der Rückstand in CH_2Cl_2 aufgenommen und über Kieselgur filtriert. Das Filtrat wurde im Vakuum bis zur Trockene eingengt und der Rückstand chromatographisch gereinigt (SiO_2 , 2×20 cm, *n*-Hexan/EtOAc 5:1, $R_f = 0.17$).

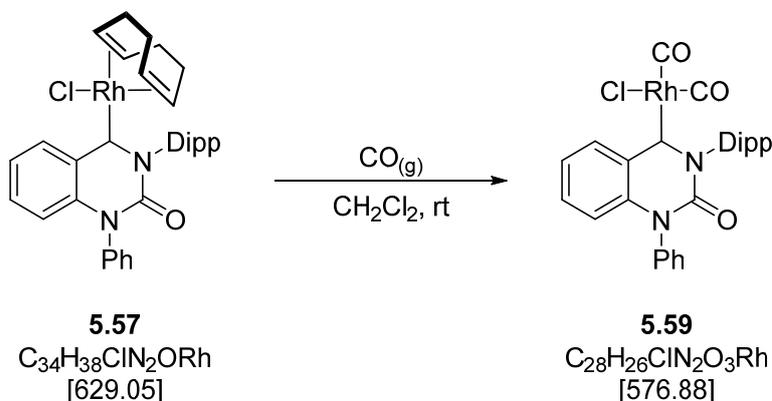
Auswaage: 173 mg (295 μmol) = 44 %, gelbbrauner Feststoff.

¹H-NMR (CDCl_3 , 600 MHz): δ 9.86 (dd, 1H, $J_{\text{HH}} = 7.9, 1.7$ Hz, Ar), 7.60–7.48 (m, 5H, Ar), 7.33–7.29 (m, 1H, Ar), 7.25–7.21 (m, 1H, Ar), 7.16 (brs, 2H, Ar), 6.99 (brs, 1H, Ar), 6.59 (d, 1H, $J_{\text{HH}} = 8.5$ Hz, Ar), 6.10–5.00 (m, 2H, COD_{ol}), 3.93–3.85 (m, 1H, COD_{ol}), 3.02–2.94 (m, 1H, COD_{ol}), 2.83–2.74 (m, 1H, COD_{al}), 2.52 (s, 3H, Me), 2.41 (s, 3H, Me), 2.25–2.19 (m, 1H, COD_{al}), 2.10–2.00 (m, 2H, COD_{al}), 1.97 (s, 3H, Me), 1.89–1.81 (m, 1H, COD_{al}), 1.65–1.59 (m, 1H, COD_{al}), 1.51–1.44 (m, 2H, COD_{al}) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (CDCl_3 , 150 MHz): δ 263.8 (d, $J_{\text{CRh}} = 42.7$ Hz, C_{Carben}), 145.7 (s, C_{quart}), 142.9 (s, Ar), 139.4 (C_{quart}), 138.6 (s, C_{quart}), 136.7 (s, C_{quart}), 136.0 (s, Ar), 135.6 (s, C_{quart}), 135.6 (s, C_{quart}), 133.2 (s, C_{quart}), 130.6 (s, Ar), 130.3 (s, Ar), 130.2 (s, Ar), 129.7 (s, Ar), 128.5 (s, Ar), 128.3 (s, Ar), 128.0 (s, Ar), 128.0 (s, C_{quart}), 123.9 (s, Ar), 115.2 (s, Ar), 103.3 (d, $J_{\text{CRh}} = 5.5$ Hz, COD_{ol}), 102.1 (d, $J_{\text{CRh}} = 5.4$ Hz, COD_{ol}), 73.3 (d, $J_{\text{CRh}} = 15.1$ Hz, COD_{ol}), 67.2 (d, $J_{\text{CRh}} = 14.0$ Hz, COD_{ol}), 35.7 (s, COD_{al}), 30.1 (s, COD_{al}), 29.1 (s, COD_{al}), 25.8 (COD_{al}), 21.2 (s, $\text{Me}_{i\text{-Pr}}$), 19.6 (s, $\text{Me}_{i\text{-Pr}}$), 18.7 (s, $\text{Me}_{i\text{-Pr}}$) ppm.

MS (MALDI): m/z 551.21 $[\text{M}-\text{Cl}]^+$.

9.5.62 Dicarbonylchlorido[3-(2,6-diisopropylphenyl)-1-phenyl-3,4-dihydrochinazolin-2(1*H*)-on-4-yliden]rhodium(I) (5.59)



In einem 10-mL-Mikrowellengefäß mit Septumkappe wurden unter inerten Bedingungen 30 mg (48 μ mol) **5.57** in 2 mL deuteriertem Dichlormethan oder Chloroform vorgelegt und über mehrere Minuten hinweg mit einem schwachen Strom aus Kohlenmonoxid begast. Die Ausbeute war gemäß NMR quantitativ (als die Reaktion in $CDCl_3$ durchgeführt wurde, verschwand der 1H -NMR-Signalsatz des Ausgangs-COD-Komplexes nach einigen Minuten, während sich ein neuer Signalsatz für den Dicarbonylkomplex zusammen mit Signalen für freigesetztes COD entwickelte).

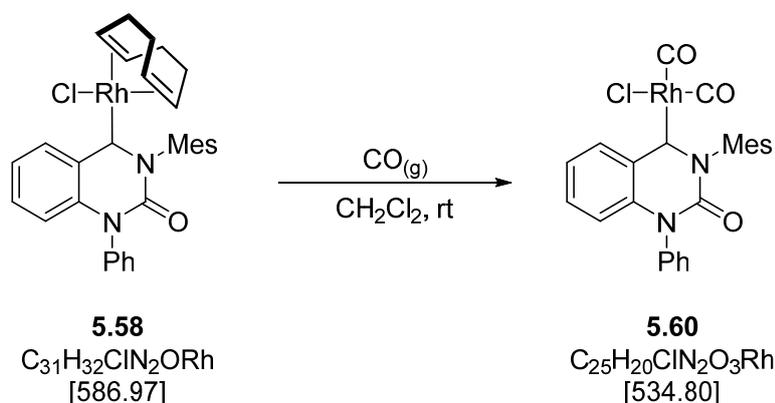
1H -NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): δ 9.35 (dd, $J_{HH} = 8.1, 1.5$ Hz, 1H, Ar), 7.75 (ddd, $J_{HH} = 8.7, 7.3, 1.7$ Hz, 1H, Ar), 7.71–7.49 (m, 6H, Ar), 7.44–7.28 (m, 5H, Ar), 6.72 (d, $J_{HH} = 8.6$ Hz, 1H, Ar), 5.56 (m, COD_{frei}), 3.11 (sept, $J_{HH} = 6.7$ Hz, 1H, CH_{*i*-Pr}), 2.64 (sept, $J_{HH} = 6.7$ Hz, 1H, CH_{*i*-Pr}), 2.35 (m, COD_{frei}), 1.38 (d, $J_{HH} = 6.7$ Hz, 3H, Me_{*i*-Pr}), 1.35 (d, $J_{HH} = 6.7$ Hz, 3H, Me_{*i*-Pr}), 1.10 (d, $J_{HH} = 6.7$ Hz, 3H, Me_{*i*-Pr}), 1.07 (d, $J_{HH} = 6.7$ Hz, 3H, Me_{*i*-Pr}) ppm.

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR ($CDCl_3$, 75 MHz): δ 248.0 (d, $J_{CRh} = 38.9$ Hz, C_{Carben}), 186.9 (d, $J_{CRh} = 52.2$ Hz, CO), 183.6 (d, $J_{CRh} = 76.3$ Hz, CO), 147.3 (s, C_{quart.}), 147.0 (s, C_{quart.}), 143.9 (s, C_{quart.}), 143.7 (s, Ar), 140.3 (s, C_{quart.}), 139.2 (s, Ar), 139.0 (s, C_{quart.}), 135.9 (s, C_{quart.}), 131.4 (s, Ar), 131.3 (s, Ar), 131.0 (s, Ar), 130.8 (s, Ar), 129.2 (s, COD_{frei}), 128.7 (s, Ar), 128.4 (s, Ar), 127.0 (s, C_{quart.}), 125.6 (s, Ar), 124.9 (s, Ar), 124.5 (s, Ar), 115.9 (s, Ar), 29.6 (s, CH_{*i*-Pr}), 29.6 (s, CH_{*i*-Pr}), 28.6 (s, COD_{frei}), 25.7 (s, Me_{*i*-Pr}), 25.5 (s, Me_{*i*-Pr}), 24.2 (s, Me_{*i*-Pr}), 22.8 (s, Me_{*i*-Pr}) ppm.

IR (CD_2Cl_2): $\tilde{\nu} = 2083.0$ (s, $\nu[C=O]$), 2004.0 (s, $\nu[C=O]$) cm^{-1} .

TEP (CD_2Cl_2): 2055 cm^{-1} .

9.5.63 Dicarbonylchlorido(3-mesityl-1-phenyl-3,4-dihydrochinazolin-2(1*H*)-on-4-yliden)rhodium(I) (5.60)



In einem 10-mL-Mikrowellengefäß mit Septumkappe wurden unter inerten Bedingungen 30 mg (51 μ mol) **5.58** in 2 mL (deuteriertem) Dichlormethan vorgelegt und über mehrere Minuten hinweg mit einem schwachen Strom aus Kohlenmonoxid begast. Die Ausbeute war gemäß NMR quantitativ (als die Reaktion in CD_2Cl_2 durchgeführt wurde, verschwand der 1H -NMR-Signalsatz des Ausgangs-COD-Komplexes nach einigen Minuten, während sich ein neuer Signalsatz für den Dicarbonylkomplex zusammen mit Signalen für freigesetztes COD entwickelte).

1H -NMR (CD_2Cl_2 , 600 MHz): δ 9.30 (dd, $J_{HH} = 8.1, 1.6$ Hz, 1H, Ar), 7.75 (ddd, $J_{HH} = 8.7, 7.2, 1.6$ Hz, 1H, Ar), 7.69–7.62 (m, 3H, Ar), 7.53 (ddd, $J_{HH} = 8.2, 7.2, 1.1$ Hz, 1H, Ar), 7.41–7.38 (m, 1H, Ar), 7.37–7.34 (m, 1H, Ar), 7.09–7.07 (m, 2H, Ar), 6.73 (dd, $J_{HH} = 8.5, 1.1$ Hz, 1H, Ar), 5.56 (m, COD_{frei}), 2.41 (s, 3H, Me), 2.36 (s, 3H, Me), 2.30 (m, COD_{frei}), 2.14 (s, 3H, Me) ppm.

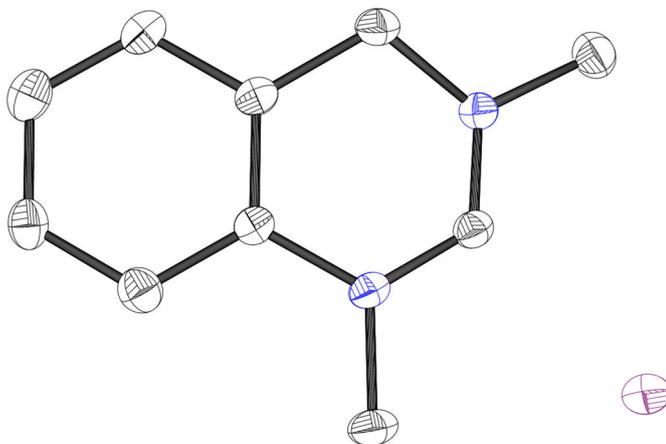
$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (CD_2Cl_2 , 75 MHz): δ 246.9 (d, $J_{CRh} = 37.2$ Hz, C_{Carben}), 186.9 (d, $J_{CRh} = 52.2$ Hz, CO), 183.6 (d, $J_{CRh} = 76.5$ Hz, CO), 146.3 (s, C_{quart.}), 143.4 (s, Ar), 140.3 (s, C_{quart.}), 140.2 (s, C_{quart.}), 139.2 (s, Ar), 139.2 (s, C_{quart.}), 135.8 (s, C_{quart.}), 135.7 (s, C_{quart.}), 133.2 (s, C_{quart.}), 131.3 (s, Ar), 131.2 (s, Ar), 130.8 (s, Ar), 130.5 (s, Ar), 129.9 (s, Ar), 129.1 (s, COD_{frei}), 128.7 (s, Ar), 128.6 (s, Ar), 126.8 (s, C_{quart.}), 124.6 (s, Ar), 115.9 (s, Ar), 28.6 (s, COD_{frei}), 21.5 (s, Me), 19.2 (s, Me), 18.3 (s, Me) ppm.

IR (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu} = 2082.5$ (s, $\nu[C=O]$), 2003.5 (s, $\nu[C=O]$) cm^{-1} .

TEP (CH_2Cl_2): 2055 cm^{-1} .

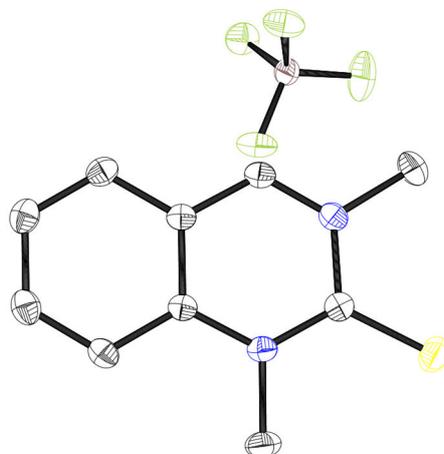
9.6 Daten der Einkristallstrukturanalysen

9.6.1 1,3-Dimethyl-3,4-dihydrochinazoliniumiodid (5.2I)



| | | | |
|--|---|--------------------------|----------|
| empirische Formel | C ₁₀ H ₁₃ IN ₂ | | |
| Molekulargewicht [g·mol ⁻¹] | 288.12 | | |
| Kristallgröße [mm ³] | 1.000 × 0.200 × 0.200 | | |
| Strahlung und Wellenlänge | Mo-K _α , 0,71073 Å | | |
| Temperatur [K] | 140(2) | | |
| Messbereich θ [°] | 2.635 bis 37.755 | | |
| Vollständigkeit | 0.999 (in %) | | |
| h; k; l Grenzen | -16,17; -14,14; -35,17 | | |
| Kristallsystem | orthorhombisch | | |
| Raumgruppe | Pbca (Nr. 61) | | |
| Gitterparameter | a [Å] | 10.9622(7) | α [°] 90 |
| | b [Å] | 9.0500(6) | β [°] 90 |
| | c [Å] | 21.8072(13) | γ [°] 90 |
| Volumen der Elementarzelle [Å ³] | 2163.4(2) | | |
| Z | 8 | | |
| berechnete Dichte [g·cm ⁻³] | 1.769 | | |
| Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹] | 2.918 | | |
| F (000) | 1120 | | |
| max./min. Transmission | 0.7474 / 0.6709 | | |
| gemessene Reflexe | 35854 | | |
| unabhängige Reflexe (R _{int}) | 4898 (0.0224) | | |
| Reflexe/Einschränkungen/Parameter | 4898 / 0 / 120 | | |
| max./min. Elektronendichte [eÅ ⁻³] | 1.599 / -0.345 | | |
| endgültiger R-Wert (I > 2σ(I)) | R ₁ = 0.0204 | wR ₂ = 0.0883 | |
| R-Wert (sämtliche Daten) | R ₁ = 0.0257 | wR ₂ = 0.0988 | |
| Goodness-of-fit-on F ² | 0.798 | | |

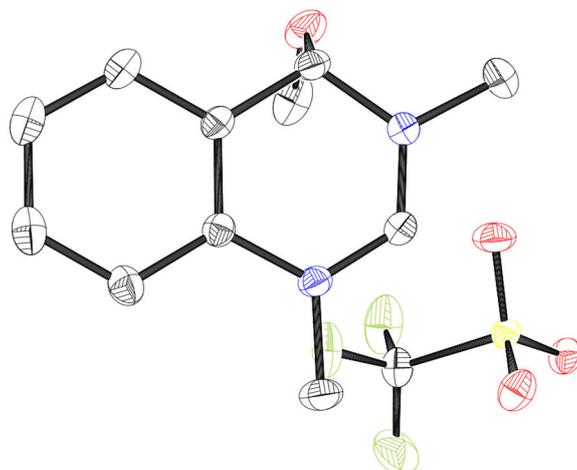
Synthese von **5.2I** siehe Kapitel 9.5.1, Seite 128.

9.6.2 1,3-Dimethylchinazolin-2(1H)-thioniumtetrafluoroborat (5.9BF₄)


| | | | |
|--|--|------------|-----------------|
| empirische Formel | C ₁₀ H ₁₁ BF ₄ N ₂ S | | |
| Molekulargewicht [g·mol ⁻¹] | 278.08 | | |
| Kristallgröße [mm ³] | 0.300 × 0.300 × 0.100 | | |
| Strahlung und Wellenlänge | Mo-K _α , 0,71073 Å | | |
| Temperatur [K] | 140(2) | | |
| Messbereich θ [°] | 3.003 bis 32.948 | | |
| Vollständigkeit | 0.994 (in %) | | |
| h; k; l Grenzen | -14,16; -11,11; -19,20 | | |
| Kristallsystem | monoklin | | |
| Raumgruppe | P2 ₁ /n (Nr. 14) | | |
| Gitterparameter | a [Å] | 11.1175(4) | α [°] 90 |
| | b [Å] | 7.6823(2) | β [°] 92.795(2) |
| | c [Å] | 13.5842(4) | γ [°] 90 |
| Volumen der Elementarzelle [Å ³] | 1158.82(6) | | |
| Z | 4 | | |
| berechnete Dichte [g·cm ⁻³] | 1.594 | | |
| Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹] | 0.313 | | |
| F (000) | 568 | | |
| max./min. Transmission | 0.7466 / 0.7034 | | |
| gemessene Reflexe | 14579 | | |
| unabhängige Reflexe (R _{int}) | 4173 (0.0199) | | |
| Reflexe/Einschränkungen/Parameter | 4173 / 0 / 165 | | |
| max./min. Elektronendichte [eÅ ⁻³] | 0.538 / -0.348 | | |
| endgültiger R-Wert (I > 2σ(I)) | R ₁ = 0.0371 wR ₂ = 0.1027 | | |
| R-Wert (sämtliche Daten) | R ₁ = 0.0445 wR ₂ = 0.1092 | | |
| Goodness-of-fit-on F ² | 1.063 | | |

Synthese von **5.9BF₄** siehe Kapitel 9.5.6, Seite 133 und Kapitel 9.5.19, Seite 146.

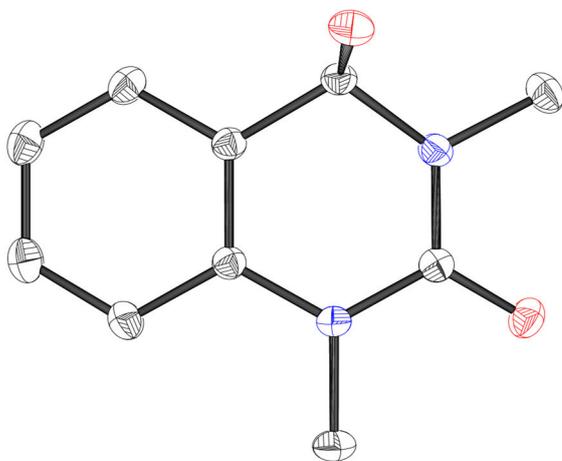
9.6.3 4-Methoxy-1,3-dimethyl-3,4-dihydrochinazoliniumtriflat (5.17TfO)



| | | | |
|---|--|------------|-----------------|
| empirische Formel | C ₁₁ H ₁₅ F ₃ N ₂ O ₄ S | | |
| Molekulargewicht [g·mol ⁻¹] | 340.32 | | |
| Kristallgröße [mm ³] | 0.200 × 0.200 × 0.200 | | |
| Strahlung und Wellenlänge | Mo-K _α , 0,71073 Å | | |
| Temperatur [K] | 140(2) | | |
| Messbereich θ [°] | 2.4935 bis 37.033 | | |
| Vollständigkeit | 1.000 (in %) | | |
| h; k; l Grenzen | -20,20; -22,22; -27,30 | | |
| Kristallsystem | monoklin | | |
| Raumgruppe | C ₂ /c (Nr. 15) | | |
| Gitterparameter | a [Å] | 12.2245(4) | α [°] 90 |
| | b [Å] | 13.5223(4) | β [°] 91.767(2) |
| | c [Å] | 17.9651(6) | γ [°] 90 |
| Volumen der Elementarzelle [Å ³] | 2968.28(16) | | |
| Z | 8 | | |
| berechnete Dichte [g·cm ⁻³] | 1.523 | | |
| Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹] | 0.270 | | |
| F (000) | 1408 | | |
| max./min. Transmission | 0.7473 / 0.7163 | | |
| gemessene Reflexe | 53699 | | |
| unabhängige Reflexe (<i>R</i> _{int}) | 7614 (0.0214) | | |
| Reflexe/Einschränkungen/Parameter | 7614 / 0 / 202 | | |
| max./min. Elektronendichte [eÅ ⁻³] | 0.472 / -0.270 | | |
| endgültiger <i>R</i> -Wert (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)) | <i>R</i> ₁ = 0.0338 <i>wR</i> ₂ = 0.1001 | | |
| <i>R</i> -Wert (sämtliche Daten) | <i>R</i> ₁ = 0.0392 <i>wR</i> ₂ = 0.1054 | | |
| Goodness-of-fit-on <i>F</i> ² | 1.054 | | |

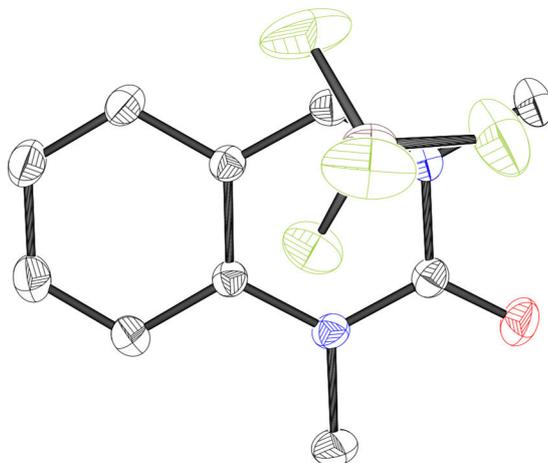
Synthese von **5.17TfO** siehe Kapitel 9.5.11, Seite 138.

9.6.4 4-Hydroxy-1,3-dimethyl-3,4-dimethylchinazolin-2(1H)-on



| | | | |
|---|--|------------|----------|
| empirische Formel | C ₁₀ H ₁₂ N ₂ O ₂ | | |
| Molekulargewicht [g·mol ⁻¹] | 192.22 | | |
| Kristallgröße [mm ³] | 0.500 × 0.100 × 0.100 | | |
| Strahlung und Wellenlänge | Mo-K _α , 0,71073 Å | | |
| Temperatur [K] | 140(2) | | |
| Messbereich θ [°] | 2.717 bis 34.598 | | |
| Vollständigkeit | 1.000 (in %) | | |
| h; k; l Grenzen | -24,24; -12,12; -12,11 | | |
| Kristallsystem | orthorhombisch | | |
| Raumgruppe | Pca21 (Nr. 29) | | |
| Gitterparameter | a [Å] | 14.9940(6) | α [°] 90 |
| | b [Å] | 7.9937(3) | β [°] 90 |
| | c [Å] | 7.6724(3) | γ [°] 90 |
| Volumen der Elementarzelle [Å ³] | 919.59(6) | | |
| Z | 4 | | |
| berechnete Dichte [g·cm ⁻³] | 1.388 | | |
| Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹] | 0.099 | | |
| F (000) | 408 | | |
| max./min. Transmission | 0.7469 / 0.6961 | | |
| gemessene Reflexe | 27415 | | |
| unabhängige Reflexe (<i>R</i> _{int}) | 3959 (0.0289) | | |
| Reflexe/Einschränkungen/Parameter | 3959 / 1 / 133 | | |
| max./min. Elektronendichte [eÅ ⁻³] | 0.362 / -0.162 | | |
| endgültiger <i>R</i> -Wert (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)) | <i>R</i> ₁ = 0.0334 <i>wR</i> ₂ = 0.0881 | | |
| <i>R</i> -Wert (sämtliche Daten) | <i>R</i> ₁ = 0.0363 <i>wR</i> ₂ = 0.0905 | | |
| Goodness-of-fit-on F ² | 1.061 | | |

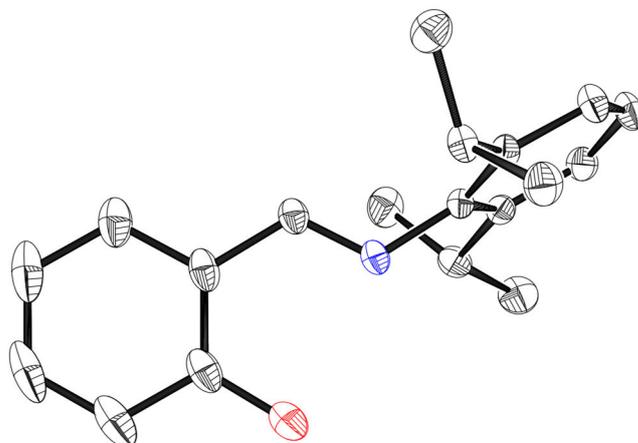
Diese Verbindung wurde als Nebenprodukt bei der Synthese von **5.32** erhalten (siehe Kapitel 9.5.29, Seite 156).

9.6.5 1,3-Dimethylchinazolin-2(1*H*)-oniumtetrafluoroborat (5.35BF₄)

| | | | |
|---|--|-------------|----------|
| empirische Formel | C ₁₀ H ₁₁ BF ₄ N ₂ O | | |
| Molekulargewicht [g·mol ⁻¹] | 262.02 | | |
| Kristallgröße [mm ³] | 0.400 × 0.400 × 0.400 | | |
| Strahlung und Wellenlänge | Mo-K _α , 0,71073 Å | | |
| Temperatur [K] | 140(2) | | |
| Messbereich θ [°] | 2.495 bis 34.858 | | |
| Vollständigkeit | 1.000 (in %) | | |
| h; k; l Grenzen | -15,15; -27,26; -11,10 | | |
| Kristallsystem | orthorhombisch | | |
| Raumgruppe | <i>Pna</i> 2 ₁ (Nr. 33) | | |
| Gitterparameter | a [Å] | 9.1844(6) | α [°] 90 |
| | b [Å] | 17.8372(11) | β [°] 90 |
| | c [Å] | 6.9821(4) | γ [°] 90 |
| Volumen der Elementarzelle [Å ³] | 1143.84(12) | | |
| Z | 4 | | |
| berechnete Dichte [g·cm ⁻³] | 1.522 | | |
| Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹] | 0.142 | | |
| F (000) | 536 | | |
| max./min. Transmission | 0.7471 / 0.6389 | | |
| gemessene Reflexe | 26269 | | |
| unabhängige Reflexe (<i>R</i> _{int}) | 4482 (0.0289) | | |
| Reflexe/Einschränkungen/Parameter | 4482 / 1 / 165 | | |
| max./min. Elektronendichte [eÅ ⁻³] | 0.562 / -0.301 | | |
| endgültiger <i>R</i> -Wert (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)) | <i>R</i> ₁ = 0.0404 <i>wR</i> ₂ = 0.1137 | | |
| <i>R</i> -Wert (sämtliche Daten) | <i>R</i> ₁ = 0.0429 <i>wR</i> ₂ = 0.1163 | | |
| Goodness-of-fit-on F ² | 1.101 | | |

Synthese von **5.35BF₄** siehe Kapitel 9.5.33, Seite 160.

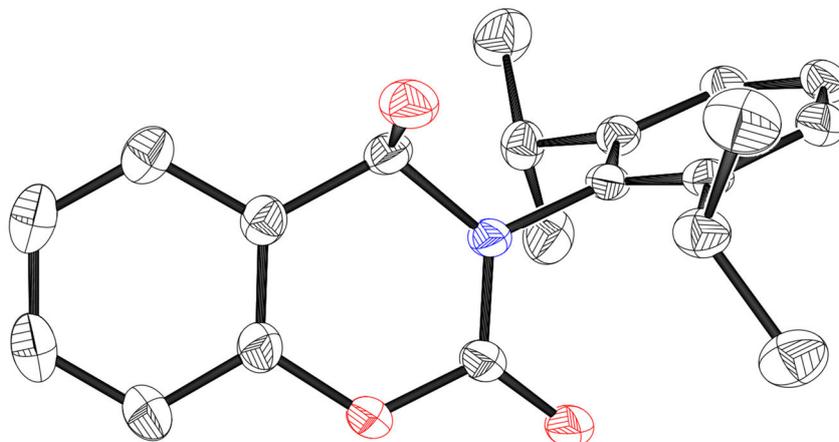
9.6.6 (2,6-Diisopropyl)salicylaldimin



| | | | |
|---|--|-------------|----------|
| empirische Formel | C ₁₉ H ₂₃ NO | | |
| Molekulargewicht [g·mol ⁻¹] | 281.38 | | |
| Kristallgröße [mm ³] | 1.000 × 1.000 × 0.200 | | |
| Strahlung und Wellenlänge | Mo-K _α , 0,71073 Å | | |
| Temperatur [K] | 140(2) | | |
| Messbereich θ [°] | 2.182 bis 28.730 | | |
| Vollständigkeit | 0.992 (in %) | | |
| h; k; l Grenzen | -10,9; -11,11; -44,39 | | |
| Kristallsystem | orthorhombisch | | |
| Raumgruppe | <i>Pbca</i> (Nr. 61) | | |
| Gitterparameter | a [Å] | 8.6380(14) | α [°] 90 |
| | b [Å] | 10.0587(15) | β [°] 90 |
| | c [Å] | 37.346(7) | γ [°] 90 |
| Volumen der Elementarzelle [Å ³] | 3244.9(10) | | |
| Z | 8 | | |
| berechnete Dichte [g·cm ⁻³] | 1.152 | | |
| Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹] | 0.070 | | |
| F (000) | 1216 | | |
| max./min. Transmission | 1.0000 / 0.7250 | | |
| gemessene Reflexe | 11489 | | |
| unabhängige Reflexe (<i>R</i> _{int}) | 2826 (0.0513) | | |
| Reflexe/Einschränkungen/Parameter | 2826 / 0 / 198 | | |
| max./min. Elektronendichte [eÅ ⁻³] | 0.167 / -0.192 | | |
| endgültiger <i>R</i> -Wert (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)) | <i>R</i> ₁ = 0.0444 <i>wR</i> ₂ = 0.1209 | | |
| <i>R</i> -Wert (sämtliche Daten) | <i>R</i> ₁ = 0.0522 <i>wR</i> ₂ = 0.1278 | | |
| Goodness-of-fit-on F ² | 1.058 | | |

Synthese des **Salicylaldimins** nach Grubbs.^[218]

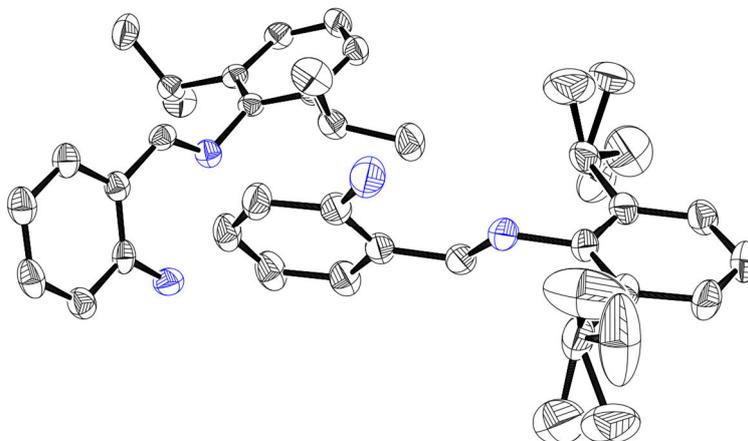
9.6.7 3-(2,6-Diisopropylphenyl)-4-hydroxy-3,4-dihydro-2H-benzo[e][1,3]-oxazin-2-on



| | | | |
|--|---|------------|-----------------|
| empirische Formel | C ₂₀ H ₂₃ NO ₃ | | |
| Molekulargewicht [g·mol ⁻¹] | 325.39 | | |
| Kristallgröße [mm ³] | 0.500 × 0.200 × 0.200 | | |
| Strahlung und Wellenlänge | Mo-K _α , 0,71073 Å | | |
| Temperatur [K] | 140(2) | | |
| Messbereich θ [°] | 2.325 bis 28.578 | | |
| Vollständigkeit | 0.999 (in %) | | |
| h; k; l Grenzen | -15,15; -17,17; -16,16 | | |
| Kristallsystem | monoklin | | |
| Raumgruppe | P21/c (Nr. 14) | | |
| Gitterparameter | a [Å] | 11.4961(7) | α [°] 90 |
| | b [Å] | 12.6969(8) | β [°] 96.557(2) |
| | c [Å] | 12.1878(8) | γ [°] 90 |
| Volumen der Elementarzelle [Å ³] | 1767.35(19) | | |
| Z | 4 | | |
| berechnete Dichte [g·cm ⁻³] | 1.223 | | |
| Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹] | 0.082 | | |
| F (000) | 696 | | |
| max./min. Transmission | 1.0000 / 0.9488 | | |
| gemessene Reflexe | 26232 | | |
| unabhängige Reflexe (R _{int}) | 4595 (0.0292) | | |
| Reflexe/Einschränkungen/Parameter | 4595 / 0 / 223 | | |
| max./min. Elektronendichte [eÅ ⁻³] | 0.301 / -0.192 | | |
| endgültiger R-Wert (I > 2σ(I)) | R ₁ = 0.0466 wR ₂ = 0.1110 | | |
| R-Wert (sämtliche Daten) | R ₁ = 0.0618 wR ₂ = 0.1181 | | |
| Goodness-of-fit-on F ² | 1.057 | | |

Synthese von **4-Hydroxycoumaraz-2-on** siehe Kapitel 9.5.39, Seite 166.

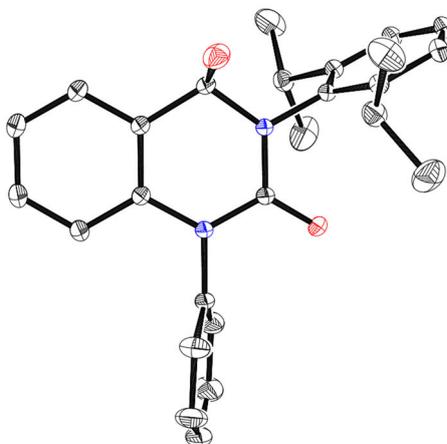
9.6.8 2-[[2,6-Diisopropylphenyl]imino]methyl}anilin (5.41)



| | | | |
|--|---|-----------|-----------------|
| empirische Formel | C ₁₉ H ₂₄ N ₂ | | |
| Molekulargewicht [g·mol ⁻¹] | 280.40 | | |
| Kristallgröße [mm ³] | 0.700 × 0.200 × 0.200 | | |
| Strahlung und Wellenlänge | Mo-K _α , 0,71073 Å | | |
| Temperatur [K] | 140(2) | | |
| Messbereich θ [°] | 2.645 bis 27.798 | | |
| Vollständigkeit | 0.985 (in %) | | |
| h; k; l Grenzen | -36,36; -14,14; -21,27 | | |
| Kristallsystem | monoklin | | |
| Raumgruppe | C2/c (Nr. 15) | | |
| Gitterparameter | a [Å] | 28.538(6) | α [°] 90 |
| | b [Å] | 11.313(3) | β [°] 99.814(9) |
| | c [Å] | 11.313(3) | γ [°] 90 |
| Volumen der Elementarzelle [Å ³] | 6643(3) | | |
| Z | 8 | | |
| berechnete Dichte [g·cm ⁻³] | 1.121 | | |
| Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹] | 0.066 | | |
| F (000) | 2432 | | |
| max./min. Transmission | 1.0000 / 0.6888 | | |
| Gemessene Reflexe | 27840 | | |
| unabhängige Reflexe (R _{int}) | 7095 (0.0595) | | |
| Reflexe/Einschränkungen/Parameter | 7095 / 0 / 449 | | |
| max./min. Elektronendichte [eÅ ⁻³] | 0.505 / -0.357 | | |
| endgültiger R-Wert (I > 2σ(I)) | R ₁ = 0.0639 wR ₂ = 0.1633 | | |
| R-Wert (sämtliche Daten) | R ₁ = 0.0802 wR ₂ = 0.1772 | | |
| Goodness-of-fit-on F ² | 1.022 | | |

Synthese von **5.41** siehe Kapitel 9.5.41, Seite 168.

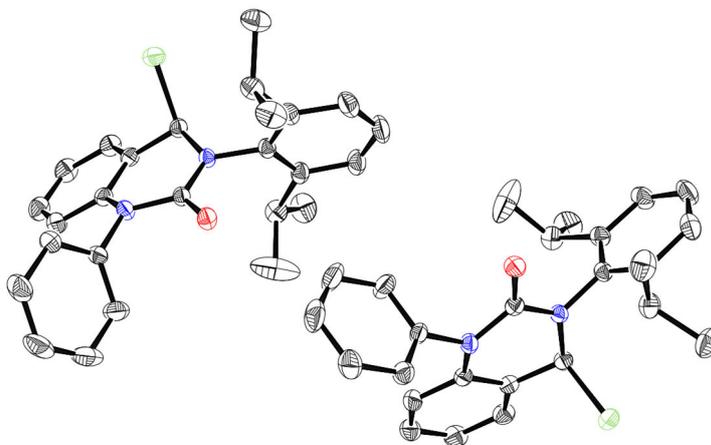
9.6.9 4-Hydroxy-3-(2,6-diisopropylphenyl)-1-phenyl-3,4-dihydrochinazolin-2(1H)-on (5.47)



| | | | |
|---|--|-----------|----------|
| empirische Formel | C ₂₆ H ₂₈ N ₂ O ₂ | | |
| Molekulargewicht [g·mol ⁻¹] | 400.50 | | |
| Kristallgröße [mm ³] | 0.500 × 0.500 × 0.300 | | |
| Strahlung und Wellenlänge | Mo-K _α , 0,71073 Å | | |
| Temperatur [K] | 140(2) | | |
| Messbereich θ [°] | 2.214 bis 33.263 | | |
| Vollständigkeit | 1.000 (in %) | | |
| h; k; l Grenzen | -19,20; -23,23; -28,32 | | |
| Kristallsystem | orthorhombisch | | |
| Raumgruppe | <i>Pbca</i> (Nr. 61) | | |
| Gitterparameter | a [Å] | 13.952(2) | α [°] 90 |
| | b [Å] | 15.145(3) | β [°] 90 |
| | c [Å] | 20.767(3) | γ [°] 90 |
| Volumen der Elementarzelle [Å ³] | 4388.1(13) | | |
| Z | 8 | | |
| berechnete Dichte [g·cm ⁻³] | 1.212 | | |
| Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹] | 0.077 | | |
| F (000) | 1712 | | |
| max./min. Transmission | 0.7466 / 0.7069 | | |
| gemessene Reflexe | 108247 | | |
| unabhängige Reflexe (<i>R</i> _{int}) | 8454 (0.0331) | | |
| Reflexe/Einschränkungen/Parameter | 8454 / 0 / 283 | | |
| max./min. Elektronendichte [eÅ ⁻³] | 1.055 / -0.388 | | |
| endgültiger <i>R</i> -Wert (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)) | <i>R</i> ₁ = 0.0524 <i>wR</i> ₂ = 0.1519 | | |
| <i>R</i> -Wert (sämtliche Daten) | <i>R</i> ₁ = 0.0607 <i>wR</i> ₂ = 0.1606 | | |
| Goodness-of-fit-on <i>F</i> ² | 1.039 | | |

Synthese von **5.47** siehe Kapitel 9.5.47, Seite 174.

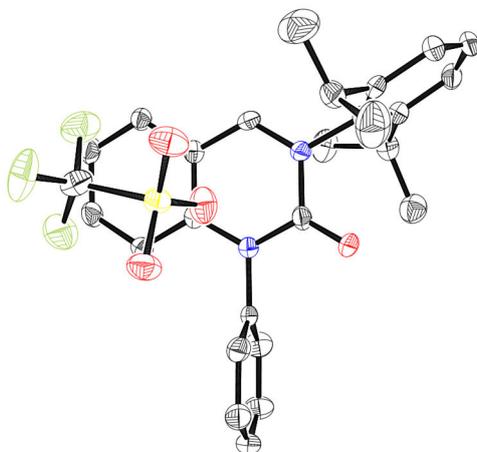
9.6.10 3-(2,6-Diisopropylphenyl)-1-phenylchinazolin-2(1H)-oniumchlorid (5.49Cl)



| | | | |
|--|---|-----------|-------------------|
| empirische Formel | C ₂₆ H ₂₇ ClN ₂ O | | |
| Molekulargewicht [g·mol ⁻¹] | 418.95 | | |
| Kristallgröße [mm ³] | 0.500 × 0.500 × 0.300 | | |
| Strahlung und Wellenlänge | Mo-K _α , 0,71073 Å | | |
| Temperatur [K] | 140(2) | | |
| Messbereich θ [°] | 2.628 bis 36.693 | | |
| Vollständigkeit | 0.935 (in %) | | |
| h; k; l Grenzen | -14,14; -19,19; -22,20 | | |
| Kristallsystem | triklin | | |
| Raumgruppe | P1 (Nr. 1) | | |
| Gitterparameter | a [Å] | 8.689(3) | α [°] 108.984(14) |
| | b [Å] | 11.652(4) | β [°] 100.389(15) |
| | c [Å] | 13.271(4) | γ [°] 109.459(18) |
| Volumen der Elementarzelle [Å ³] | 1133.4(6) | | |
| Z | 1 | | |
| berechnete Dichte [g·cm ⁻³] | 1.228 | | |
| Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹] | 0.188 | | |
| F (000) | 444 | | |
| max./min. Transmission | 0.7472 / 0.6502 | | |
| gemessene Reflexe | 30993 | | |
| unabhängige Reflexe (R _{int}) | 17302 (0.0381) | | |
| Reflexe/Einschränkungen/Parameter | 17302 / 3 / 549 | | |
| max./min. Elektronendichte [eÅ ⁻³] | 0.948 / -0.857 | | |
| endgültiger R-Wert (I > 2σ(I)) | R ₁ = 0.0499 wR ₂ = 0.1359 | | |
| R-Wert (sämtliche Daten) | R ₁ = 0.0817 wR ₂ = 0.1856 | | |
| Goodness-of-fit-on F ² | 1.289 | | |

Synthese von **5.49Cl** siehe Kapitel 9.5.49, Seite 176.

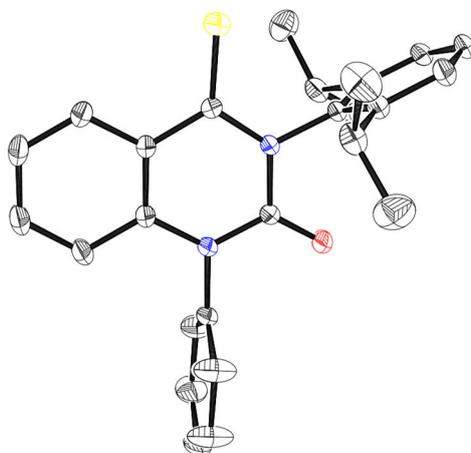
9.6.11 3-(2,6-Diisopropylphenyl)-1-phenylchinazolin-2(1H)-oniumtriflat (5.49TfO)



| | | | |
|--|--|-------------|--------------------------|
| empirische Formel | C ₂₇ H ₂₇ F ₃ N ₂ O ₄ S | | |
| Molekulargewicht [g·mol ⁻¹] | 532.56 | | |
| Kristallgröße [mm ³] | 0.500 × 0.200 × 0.200 | | |
| Strahlung und Wellenlänge | Mo-K _α , 0,71073 Å | | |
| Temperatur [K] | 140(2) | | |
| Messbereich θ [°] | 2.269 bis 21.127 | | |
| Vollständigkeit | 0.999 (in %) | | |
| h; k; l Grenzen | -15,15; -9,9; -18,18 | | |
| Kristallsystem | orthorhombisch | | |
| Raumgruppe | Pca2 ₁ (Nr. 29) | | |
| Gitterparameter | a [Å] | 15.4204(14) | α [°] 90 |
| | b [Å] | 9.2757(10) | β [°] 90 |
| | c [Å] | 17.9522(17) | γ [°] 90 |
| Volumen der Elementarzelle [Å ³] | 2567.8(4) | | |
| Z | 4 | | |
| berechnete Dichte [g·cm ⁻³] | 1.378 | | |
| Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹] | 0.184 | | |
| F (000) | 1112 | | |
| max./min. Transmission | 1.0000 / 0.8862 | | |
| gemessene Reflexe | 26071 | | |
| unabhängige Reflexe (R _{int}) | 2816 (0.0466) | | |
| Reflexe/Einschränkungen/Parameter | 2816 / 1 / 338 | | |
| max./min. Elektronendichte [eÅ ⁻³] | 0.187 / -0.223 | | |
| endgültiger R-Wert (I > 2σ(I)) | R ₁ = 0.0312 | | wR ₂ = 0.0764 |
| R-Wert (sämtliche Daten) | R ₁ = 0.0327 | | wR ₂ = 0.0780 |
| Goodness-of-fit-on F ² | 1.148 | | |

Synthese von **5.49TfO** siehe Kapitel 9.5.50, Seite 177.

**9.6.12 3-(2,6-Diisopropylphenyl)-1-phenyl-4-thioxo-3,4-dihydrochinazolin-2(1H)-on
(5.53)**



| | | | |
|--|---|-------------|-----------------|
| empirische Formel | C ₂₆ H ₂₆ N ₂ OS | | |
| Molekulargewicht [g·mol ⁻¹] | 414.55 | | |
| Kristallgröße [mm ³] | 0.500 × 0.500 × 0.400 | | |
| Strahlung und Wellenlänge | Mo-K _α , 0,71073 Å | | |
| Temperatur [K] | 140(2) | | |
| Messbereich θ [°] | 2.580 bis 30.704 | | |
| Vollständigkeit | 0.995 (in %) | | |
| h; k; l Grenzen | -13,13; -10,16; -18,18 | | |
| Kristallsystem | triklin | | |
| Raumgruppe | P-1 (Nr. 2) | | |
| Gitterparameter | a [Å] | 9.3435(10) | α [°] 67.511(5) |
| | b [Å] | 11.4757(13) | β [°] 80.776(5) |
| | c [Å] | 13.1679(15) | γ [°] 86.038(5) |
| Volumen der Elementarzelle [Å ³] | 1287.6(3) | | |
| Z | 2 | | |
| berechnete Dichte [g·cm ⁻³] | 1.069 | | |
| Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹] | 0.143 | | |
| F (000) | 440 | | |
| max./min. Transmission | 1.0000 / 0.9426 | | |
| gemessene Reflexe | 25746 | | |
| unabhängige Reflexe (R _{int}) | 7873 (0.0316) | | |
| Reflexe/Einschränkungen/Parameter | 7873 / 0 / 375 | | |
| max./min. Elektronendichte [eÅ ⁻³] | 0.752 / -0.591 | | |
| endgültiger R-Wert (I > 2σ(I)) | R ₁ = 0.0505 wR ₂ = 0.1460 | | |
| R-Wert (sämtliche Daten) | R ₁ = 0.0614 wR ₂ = 0.1568 | | |
| Goodness-of-fit-on F ² | 1.058 | | |

Synthese von **5.53** siehe Kapitel 9.5.56, Seite 183.

10 Literaturverzeichnis

- [1] V. Smil, *Enriching the Earth: Fritz Haber, Carl Bosch, and the Transformation of World Food Production*, The MIT Press, Cambridge, Massachusetts, **2004**.
- [2] N. Höhne, T. Kuramochi, S. Sterl, L. Röschel, *Was Bedeutet Das Pariser Abkommen Für Den Klimaschutz in Deutschland?*, Greenpeace, Hamburg, **2016**.
- [3] C. J. E. De Haen, US 687834, **1901**.
- [4] F. Slama, H. Wolf (General Chemical Company), US 1371004, **1914**.
- [5] W. Ostwald, GB 190200698, **1902**.
- [6] B. Wang, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 242–258.
- [7] S. T. Nguyen, L. K. Johnson, R. H. Grubbs, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3974–3975.
- [8] M. Scholl, S. Ding, C. W. Lee, R. H. Grubbs, *Org. Lett.* **1999**, *1*, 953–956.
- [9] C. Samořłowicz, M. Bieniek, K. Grela, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3708–3742.
- [10] G. C. Vougioukalakis, R. H. Grubbs, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 1746–1787.
- [11] O. M. Ogba, N. C. Warner, D. J. O'Leary, R. H. Grubbs, *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47*, 4510–4544.
- [12] G. C. Fortman, S. P. Nolan, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 5151–5169.
- [13] N. Kuhn, A. Al-Sheikh, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 829–857.
- [14] D. Enders, O. Niemeier, A. Henseler, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 5606–5655.
- [15] S. Díez-Gonzalez, *N-Heterocyclic Carbenes: From Laboratory Curiosities to Efficient Synthetic Tools*, RSC Publishing, Cambridge, **2011**.
- [16] G. P. Moss, P. A. S. Smith, D. Tavernier, *Pure Appl. Chem.* **1995**, *67*, 1307–1375.
- [17] J.-B. A. Dumas, E.-M. Péligot, *Ann. Chim. Phys.* **1835**, *58*, 5–74.
- [18] A. Geuther, *Ann. Chem. Pharm.* **1862**, *123*, 113–121.
- [19] J. U. Nef, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1896**, *298*, 202–374.
- [20] H. Scheibler, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1926**, *59*, 1022–1032.
- [21] A. Igau, H. Grutzmacher, A. Baceiredo, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6463–6466.
- [22] A. J. Arduengo III, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361–363.
- [23] E. Peris, *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 9988–10031.
- [24] M. Fèvre, J. Pinaud, Y. Gnanou, J. Vignolle, D. Taton, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 2142–2172.
- [25] W. W. Schoeller, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1980**, 124–125.
- [26] R. Hoffmann, G. D. Zeiss, G. W. Van Dine, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 1485–1499.
- [27] G. B. Schuster, *Adv. Phys. Org. Chem.* **1986**, *22*, 311–361.
- [28] D. Bourissou, O. Guerret, F. P. Gabbaï, G. Bertrand, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 39–91.
- [29] J. C. Green, B. J. Herbert, *Dalt. Trans.* **2005**, 1214–1220.
- [30] M. Srebro, A. Michalak, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 5361–5369.
- [31] Q. Liang, D. Song, *Chem. Soc. Rev.* **2020**, *49*, 1209–1232.
- [32] D. M. Flanigan, F. Romanov-Michailidis, N. A. White, T. Rovis, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 9307–9387.
- [33] H. V. Huynh, Y. Han, R. Jothibas, J. A. Yang, *Organometallics* **2009**, *28*, 5395–

- 5404.
- [34] Q. Teng, H. V. Huynh, *Dalt. Trans.* **2017**, 46, 614–627.
- [35] A. B. P. Lever, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 1271–1285.
- [36] A. B. P. Lever, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 1980–1985.
- [37] S. S. Fielder, M. C. Osborne, A. B. P. Lever, W. J. Pietro, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 6990–6993.
- [38] L. Perrin, E. Clot, O. Eisenstein, J. Loch, R. H. Crabtree, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 5806–5811.
- [39] C. A. Tolman, *Chem. Rev.* **1977**, 77, 313–348.
- [40] A. R. Chianese, X. Li, M. C. Janzen, J. W. Faller, R. H. Crabtree, *Organometallics* **2003**, 22, 1663–1667.
- [41] 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.
- [42] S. Wolf, H. Plenio, *J. Organomet. Chem.* **2009**, 694, 1487–1492.
- [43] D. J. Nelson, S. P. Nolan, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, 42, 6723–6753.
- [44] O. Back, M. Henry-Ellinger, C. D. Martin, D. Martin, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 2939–2943.
- [45] A. Liske, K. Verlinden, H. Buhl, K. Schaper, C. Ganter, *Organometallics* **2013**, 32, 5269–5272.
- [46] K. Verlinden, H. Buhl, W. Frank, C. Ganter, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, 2015, 2416–2425.
- [47] C. A. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 2956–2965.
- [48] C. A. Tolman, W. C. Seidel, L. W. Gosser, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 53–60.
- [49] A. Poater, B. Cosenza, A. Correa, S. Giudice, F. Ragone, V. Scarano, L. Cavallo, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 2009, 1759–1766.
- [50] A. C. Hillier, W. J. Sommer, B. S. Yong, J. L. Petersen, L. Cavallo, S. P. Nolan, *Organometallics* **2003**, 22, 4322–4326.
- [51] H. Clavier, S. P. Nolan, *Chem. Commun.* **2010**, 46, 841–861.
- [52] S. Kamijo, Y. Yamamoto, *Chem. - Asian J.* **2007**, 2, 568–578.
- [53] F. E. Hahn, M. C. Jahnke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 3122–3172.
- [54] L. Benhamou, E. Chardon, G. Lavigne, S. Bellemin-Lapponnaz, V. César, *Chem. Rev.* **2011**, 111, 2705–2733.
- [55] H. Sato, T. Fujihara, Y. Obora, M. Tokunaga, J. Kiyosu, Y. Tsuji, *Chem. Commun.* **2007**, 269–271.
- [56] B. Bildstein, M. Malaun, H. Kopacka, K. Wurst, M. Mitterböck, K.-H. Ongania, G. Opromolla, P. Zanello, *Organometallics* **1999**, 18, 4325–4336.
- [57] L. Jafarpour, E. D. Stevens, S. P. Nolan, *J. Organomet. Chem.* **2000**, 606, 49–54.
- [58] I. C. Calder, T. M. Spotswood, W. H. P. Sasse, *Tetrahedron Lett.* **1963**, 4, 95–100.
- [59] F. Glorius, G. Altenhoff, R. Goddard, C. Lehmann, *Chem. Commun.* **2002**, 2704–2705.
- [60] C. Kison, T. Opatz, *Synthesis* **2006**, 3727–3738.
- [61] A. J. Arduengo III, R. Krafczyk, R. Schmutzler, H. A. Craig, J. R. Goerlich, W. J. Marshall, M. Unverzagt, *Tetrahedron* **1999**, 55, 14523–14534.

- [62] F. M. Rivas, U. Riaz, A. Giessert, J. A. Smulik, S. T. Diver, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 2673–2676.
- [63] D. M. Khramov, A. J. Boydston, C. W. Bielawski, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 1831–1834.
- [64] S. Saravanakumar, M. K. Kindermann, J. Heinicke, M. Köckerling, *Chem. Commun.* **2006**, 640–642.
- [65] A. J. Arduengo III (Du Pont), US 5077414, **1991**.
- [66] K. M. Kuhn, R. H. Grubbs, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 2075–2077.
- [67] T. W. Hudnall, C. W. Bielawski, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 16039–16041.
- [68] M. Braun, W. Frank, G. J. Reiss, C. Ganter, *Organometallics* **2010**, *29*, 4418–4420.
- [69] T. W. Hudnall, A. G. Tennyson, C. W. Bielawski, *Organometallics* **2010**, *29*, 4569–4578.
- [70] L. Benhamou, V. César, H. Gornitzka, N. Lugan, G. Lavigne, *Chem. Commun.* **2009**, 4720–4722.
- [71] L. Benhamou, N. Vujkovic, V. César, H. Gornitzka, N. Lugan, G. Lavigne, *Organometallics* **2010**, *29*, 2616–2630.
- [72] A. M. Magill, K. J. Cavell, B. F. Yates, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8717–8724.
- [73] N. Kuhn, T. Kratz, *Synthesis* **1993**, 561–562.
- [74] M. K. Denk, A. Thadani, K. Hatano, A. J. Lough, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 2607–2609.
- [75] F. E. Hahn, L. Wittenbecher, R. Boese, D. Bläser, *Chem. - Eur. J.* **1999**, *5*, 1931–1935.
- [76] D. Enders, K. Breuer, G. Raabe, J. Runsink, J. H. Teles, J.-P. Melder, K. Ebel, S. Brode, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 1021–1023.
- [77] J. D. Holbrey, W. M. Reichert, I. Tkatchenko, E. Bouajila, O. Walter, I. Tommasi, R. D. Rogers, *Chem. Commun.* **2003**, 28–29.
- [78] H. A. Duong, T. N. Tekavec, J. Louie, *Chem. Commun.* **2004**, 112–113.
- [79] A. M. Voutchkova, L. N. Appelhans, A. R. Chianese, R. H. Crabtree, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 17624–17625.
- [80] A. M. Voutchkova, M. Feliz, E. Clot, O. Eisenstein, R. H. Crabtree, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12834–12846.
- [81] H.-W. Wanzlick, H.-J. Schönherr, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1968**, *7*, 141–142.
- [82] K. Öfele, *J. Organomet. Chem.* **1968**, *12*, P42–P43.
- [83] H. M. J. Wang, I. J. B. Lin, *Organometallics* **1998**, *17*, 972–975.
- [84] J. C. Garrison, W. J. Youngs, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 3978–4008.
- [85] I. J. B. Lin, C. S. Vasam, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 642–670.
- [86] 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.
- [87] D. J. Cardin, B. Cetinkaya, M. F. Lappert, L. Manojlović-Muir, K. W. Muir, *J. Chem. Soc. D* **1971**, 400–401.
- [88] M. F. Lappert, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *358*, 185–213.
- [89] M. F. Lappert, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 5467–5473.
- [90] C. Färber, M. Leibold, C. Bruhn, M. Maurer, U. Siemeling, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 227–229.

- [91] V. César, J.-C. Tourneux, N. Vujkovic, R. Brousses, N. Lugan, G. Lavigne, *Chem. Commun.* **2012**, 48, 2349–2351.
- [92] S. Hitzel, C. Färber, C. Bruhn, U. Siemeling, *Organometallics* **2014**, 33, 425–428.
- [93] D. S. McGuinness, K. J. Cavell, B. F. Yates, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 8317–8328.
- [94] A. Fürstner, G. Seidel, D. Kremzow, C. W. Lehmann, *Organometallics* **2003**, 22, 907–909.
- [95] B. Hildebrandt, G. Reiß, C. Ganter, *J. Organomet. Chem.* **2010**, 695, 474–477.
- [96] A. Prades, M. Poyatos, J. A. Mata, E. Peris, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 123, 7808–7811.
- [97] L. Tschugajeff, M. Skanawy-Grigorjewa, A. Posnjak, M. Skanawy-Grigorjewa, *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **1925**, 148, 37–42.
- [98] G. Rouschias, B. L. Shaw, *J. Chem. Soc. D* **1970**, 183–183.
- [99] W. M. Butler, J. H. Enemark, J. Parks, A. L. Balch, *Inorg. Chem.* **1973**, 12, 451–457.
- [100] E. O. Fischer, A. Maasböl, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1964**, 3, 580–581.
- [101] R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 6796–6797.
- [102] H.-W. Wanzlick, E. Schikora, *Angew. Chem.* **1960**, 72, 494–494.
- [103] H.-W. Wanzlick, E. Schikora, *Chem. Ber.* **1961**, 94, 2389–2393.
- [104] D. M. Lemal, R. A. Lovald, K. I. Kawano, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 86, 2518–2519.
- [105] T. Kato, H. Gornitzka, A. Baceiredo, A. Savin, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 998–999.
- [106] H. E. Simmons, R. D. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, 80, 5323–5324.
- [107] H. E. Simmons, R. D. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, 81, 4256–4264.
- [108] C. M. Weinstein, G. P. Junor, D. R. Tolentino, R. Jazzar, M. Melaimi, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, 140, 9255–9260.
- [109] R. Dorta, N. M. Scott, C. Costabile, L. Cavallo, C. D. Hoff, S. P. Nolan, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 2485–2495.
- [110] H. Türkmen, B. Çetinkaya, *J. Organomet. Chem.* **2006**, 691, 3749–3759.
- [111] M. Mayr, K. Wurst, K.-H. Ongania, M. R. Buchmeiser, *Chem. - Eur. J.* **2004**, 10, 1256–1266.
- [112] M. Iglesias, D. J. Beetstra, B. Kariuki, K. J. Cavell, A. Dervisi, I. A. Fallis, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 2009, 1913–1919.
- [113] D. Martin, N. Lassauque, B. Donnadiu, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 6172–6175.
- [114] M. Nonnenmacher, D. Kunz, F. Rominger, T. Oeser, *Chem. Commun.* **2006**, 1378–1380.
- [115] P. De Frémont, N. M. Scott, E. D. Stevens, S. P. Nolan, *Organometallics* **2005**, 24, 2411–2418.
- [116] T. Dröge, F. Glorius, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 6940–6952.
- [117] S. Leuthäuber, D. Schwarz, H. Plenio, *Chem. - Eur. J.* **2007**, 13, 7195–7203.
- [118] M. G. Hobbs, C. J. Knapp, P. T. Welsh, J. Borau-Garcia, T. Ziegler, R. Roesler, *Chem. - Eur. J.* **2010**, 16, 14520–14533.
- [119] T. Sato, Y. Hirose, D. Yoshioka, S. Oi, *Organometallics* **2012**, 31, 6995–7003.

- [120] D. G. Gusev, *Organometallics* **2009**, *28*, 6458–6461.
- [121] I. Piel, M. D. Pawelczyk, K. Hirano, R. Fröhlich, F. Glorius, *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, *2011*, 5475–5484.
- [122] J. Zhang, J. Fu, X. Su, X. Wang, S. Song, M. Shi, *Chem. - Asian J.* **2013**, *8*, 552–555.
- [123] D. M. Khramov, V. M. Lynch, C. W. Bielawski, *Organometallics* **2007**, *26*, 6042–6049.
- [124] B. Hildebrandt, W. Frank, C. Ganter, *Organometallics* **2011**, *30*, 3483–3486.
- [125] B. Hildebrandt, S. Raub, W. Frank, C. Ganter, *Chem. - Eur. J.* **2012**, *18*, 6670–6678.
- [126] B. Hildebrandt, C. Ganter, *J. Organomet. Chem.* **2012**, *717*, 83–87.
- [127] H. Buhl, C. Ganter, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 5417–5419.
- [128] K. Schwedtmann, R. Schoemaker, F. Hennersdorf, A. Bauzá, A. Frontera, R. Weiss, J. J. Weigand, *Dalt. Trans.* **2016**, *45*, 11384–11396.
- [129] M. Ruamps, N. Lugan, V. César, *Organometallics* **2017**, *36*, 1049–1055.
- [130] T. Hölzel, M. Otto, H. Buhl, C. Ganter, *Organometallics* **2017**, *36*, 4443–4450.
- [131] A. R. Katritzky, M. Darabantu, D. C. Aslan, D. C. Oniciu, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 4323–4331.
- [132] S. Guo, H. V. Huynh, *Organometallics* **2012**, *31*, 4565–4573.
- [133] L. Myles, N. Gathergood, S. J. Connon, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 5316–5318.
- [134] A. J. Arduengo III, T. P. Bannenberg, D. Tapu, W. J. Marshall, *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 6847–6850.
- [135] A. J. Arduengo III, D. Tapu, W. J. Marshall, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7240–7244.
- [136] A. J. Arduengo III, D. Tapu, W. J. Marshall, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 16400–16401.
- [137] A. J. Arduengo, L. I. Iconaru, *Dalt. Trans.* **2009**, 6903–6914.
- [138] S. Appel, P. Brüggemann, C. Ganter, *Chem. Commun.* **2020**, *56*, 9020–9023.
- [139] M. Iglesias, D. J. Beetstra, J. C. Knight, L.-L. Ooi, A. Stasch, S. Coles, L. Male, M. B. Hursthouse, K. J. Cavell, A. Dervisi, I. A. Fallis, *Organometallics* **2008**, *27*, 3279–3289.
- [140] V. Regnier, Y. Planet, C. E. Moore, J. Pecaut, C. Philouze, D. Martin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 1031–1035.
- [141] K. Verlinden, C. Ganter, *J. Organomet. Chem.* **2014**, *750*, 23–29.
- [142] J. Zhang, X. Qin, J. Fu, X. Wang, X. Su, F. Hu, J. Jiao, M. Shi, *Organometallics* **2012**, *31*, 8275–8282.
- [143] A. Makhouloufi, M. Wahl, W. Frank, C. Ganter, *Organometallics* **2013**, *32*, 854–861.
- [144] P. Brüggemann, M. Wahl, S. Schwengers, H. Buhl, C. Ganter, *Organometallics* **2018**, *37*, 4276–4286.
- [145] T. J. Curphey, K. S. Prasad, *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 2259–2266.
- [146] M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 256–266.
- [147] M. Melaimi, R. Jazzar, M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 10046–10068.
- [148] V. Lavallo, Y. Canac, C. Präsang, B. Donnadiou, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5705–5709.

- [149] E. Tomás-Mendivil, M. M. Hansmann, C. M. Weinstein, R. Jazzar, M. Melaimi, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 7753–7756.
- [150] V. Lavallo, J. Mafhouz, Y. Canac, B. Donnadiou, W. W. Schoeller, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8670–8671.
- [151] D. Martin, M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 389–399.
- [152] X. Zeng, G. D. Frey, R. Kinjo, B. Donnadiou, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 8690–8696.
- [153] B. Rao, H. Tang, X. Zeng, L. Liu, M. Melaimi, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 14915–14919.
- [154] S. Gómez-Bujedo, M. Alcarazo, C. Pichon, E. Álvarez, R. Fernández, J. M. Lassaletta, *Chem. Commun.* **2007**, 1180–1182.
- [155] M. W. Gribble, J. A. Ellman, R. G. Bergman, *Organometallics* **2008**, *27*, 2152–2155.
- [156] A. Magriz, S. Gómez-Bujedo, E. Álvarez, R. Fernández, J. M. Lassaletta, *Organometallics* **2010**, *29*, 5941–5945.
- [157] S. Solé, H. Gornitzka, W. W. Schoeller, D. Bourissou, G. Bertrand, *Science* **2001**, *292*, 1901–1903.
- [158] X. Cattoën, H. Gornitzka, D. Bourissou, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1342–1343.
- [159] R. Jazzar, J.-B. Bourg, R. D. Dewhurst, B. Donnadiou, G. Bertrand, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 3492–3499.
- [160] X. Cattoën, D. Bourissou, G. Bertrand, *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 531–534.
- [161] S. H. Wiedemann, J. C. Lewis, J. A. Ellman, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 2452–2462.
- [162] V. César, N. Lugan, G. Lavigne, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 11286–11287.
- [163] V. César, N. Lugan, G. Lavigne, *Chem. - Eur. J.* **2010**, *16*, 11432–11442.
- [164] V. César, N. Lugan, G. Lavigne, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, *2010*, 361–365.
- [165] M. Braun, W. Frank, G. J. Reiss, C. Ganter, *Organometallics* **2010**, *29*, 4418–4420.
- [166] M. Braun, W. Frank, C. Ganter, *Organometallics* **2012**, *31*, 1927–1934.
- [167] M. Ruamps, N. Lugan, V. César, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, *2017*, 4167–4173.
- [168] T. W. Hudnall, J. P. Moerdyk, C. W. Bielawski, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 4288–4290.
- [169] D. T. Chase, J. P. Moerdyk, C. W. Bielawski, *Org. Lett.* **2014**, *16*, 812–815.
- [170] J. P. Moerdyk, D. Schilter, C. W. Bielawski, *Acc. Chem. Res.* **2016**, *49*, 1458–1468.
- [171] J. P. Moerdyk, C. W. Bielawski, *Nat. Chem.* **2012**, *4*, 275–280.
- [172] A. T. Biju, K. Hirano, R. Fröhlich, F. Glorius, *Chem. - Asian J.* **2009**, *4*, 1786–1789.
- [173] G. A. Blake, J. P. Moerdyk, C. W. Bielawski, *Organometallics* **2012**, *31*, 3373–3378.
- [174] A. Makhloufi, W. Frank, C. Ganter, *Organometallics* **2012**, *31*, 2001–2008.
- [175] N. Vujkovic, V. César, N. Lugan, G. Lavigne, *Chem. - Eur. J.* **2011**, *17*, 13151–13155.
- [176] P. Schmeinck, Bachelor's Thesis, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Düsseldorf (Germany), **2017**.
- [177] Z. R. McCarty, D. N. Lastovickova, C. W. Bielawski, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 5447–5450.
- [178] H. Song, H. Kim, E. Lee, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 8603–8607.

- [179] P. R. Sultane, G. Ahumada, D. Janssen-Müller, C. W. Bielawski, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 16320–16325.
- [180] M. Brenton Gildner, T. W. Hudnall, *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 12300–12303.
- [181] A. Hantzsch, J. H. Weber, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1887**, *20*, 3118–3132.
- [182] O. Widman, *J. Prakt. Chem.* **1888**, *38*, 185–201.
- [183] A. M. Patterson, L. T. Capell, *The Ring Index: A List of Ring Systems Used in Organic Chemistry*, Reinhold Publishing Corporation, New York, **1941**.
- [184] A. Bischler, M. Lang, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1895**, *28*, 279–293.
- [185] S. Gabriel, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1903**, *36*, 800–813.
- [186] D. J. Connolly, D. Cusack, T. P. O’Sullivan, P. J. Guiry, *Tetrahedron* **2005**, *61*, 10153–10202.
- [187] N. Gruber, J. E. Díaz, L. R. Orelli, *Beilstein J. Org. Chem.* **2018**, *14*, 2510–2519.
- [188] X.-F. Shang, S. L. Morris-Natschke, Y.-Q. Liu, X. Guo, X.-S. Xu, M. Goto, J. C. Li, G.-Z. Yang, K.-H. Lee, *Med. Res. Rev.* **2018**, *38*, 775–828.
- [189] X.-F. Shang, S. L. Morris-Natschke, G.-Z. Yang, Y.-Q. Liu, X. Guo, X.-S. Xu, M. Goto, J.-C. Li, J.-Y. Zhang, K.-H. Lee, *Med. Res. Rev.* **2018**, *38*, 1614–1660.
- [190] M. Asif, *Int. J. Med. Chem.* **2014**, *2014*, 1–27.
- [191] M. J. Eck, C.-H. Yun, *Biochim. Biophys. Acta Proteins Proteomics* **2010**, *1804*, 559–566.
- [192] R. Los, M. Wesolowska-Trojanowska, A. Malm, M. M. Karpińska, J. Matysiak, A. Niewiadomy, U. Głaszcz, *Heteroat. Chem.* **2012**, *23*, 265–275.
- [193] S. Patterson, M. S. Alphey, D. C. Jones, E. J. Shanks, I. P. Street, J. A. Frearson, P. G. Wyatt, I. H. Gilbert, A. H. Fairlamb, *J. Med. Chem.* **2011**, *54*, 6514–6530.
- [194] W.-J. Li, Q. Li, D.-L. Liu, M.-W. Ding, *J. Agric. Food Chem.* **2013**, *61*, 1419–1426.
- [195] D. Mercan, E. Çetinkaya, E. Şahin, *Inorg. Chim. Acta* **2013**, *400*, 74–81.
- [196] Y.-F. Han, G.-X. Jin, F. E. Hahn, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 9263–9266.
- [197] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1987**, S1–S19.
- [198] A. G. Orpen, L. Brammer, F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, R. Taylor, *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* **1989**, S1–S83.
- [199] S. Sharma, D. Bhattacharjee, P. Das, *Org. Biomol. Chem.* **2018**, *16*, 1337–1342.
- [200] R. Gujjarappa, S. K. Maity, C. K. Hazra, N. Vodnala, S. Dhiman, A. Kumar, U. Beifuss, C. C. Malakar, *Eur. J. Org. Chem.* **2018**, *2018*, 4628–4638.
- [201] H. V. Huynh, *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 9457–9492.
- [202] R. C. Bugle, R. A. Osteryoung, *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 1719–1720.
- [203] M. Molter, Bachelor’s Thesis, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Düsseldorf (Germany), **2018**.
- [204] C. M. Grombein, Q. Hu, S. Rau, C. Zimmer, R. W. Hartmann, *Eur. J. Med. Chem.* **2015**, *90*, 788–796.
- [205] K. A. Hackl, H. Falk, *Monatsh. Chem.* **1992**, *123*, 599–606.
- [206] K. A. Hackl, H. Falk, *Monatsh. Chem.* **1992**, *123*, 607–615.
- [207] F. Jourdan, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1885**, *18*, 1444–1456.
- [208] F. Ullmann, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1903**, *36*, 2382–2384.

- [209] I. Goldberg, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1906**, *39*, 1691–1692.
- [210] I. Goldberg, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1907**, *40*, 4541–4546.
- [211] D. M. T. Chan, K. L. Monaco, R.-P. Wang, M. P. Winters, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 2933–2936.
- [212] D. A. Evans, J. L. Katz, T. R. West, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 2937–2940.
- [213] P. Y. S. Lam, C. G. Clark, S. Saubern, J. Adams, M. P. Winters, D. M. T. Chan, A. Combs, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 2941–2944.
- [214] A. S. Guram, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7901–7902.
- [215] F. Paul, J. Patt, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 5969–5970.
- [216] F. Monnier, M. Taillefer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 6954–6971.
- [217] C. Sambigao, S. P. Marsden, A. J. Blacker, P. C. McGowan, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 3525–3550.
- [218] S. Chang, L. Jones, C. Wang, L. M. Henling, R. H. Grubbs, *Organometallics* **1998**, *17*, 3460–3465.
- [219] K. Mzyk, Bachelor's Thesis, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Düsseldorf (Germany), **2020**.
- [220] C. Zhang, C. K. De, D. Seidel, *Org. Synth.* **2012**, *89*, 274–282.
- [221] S. S. Batsanov, *Inorg. Mater.* **2001**, *37*, 871–885.
- [222] G. Kantin, D. Dar'in, M. Krasavin, *Eur. J. Org. Chem.* **2018**, *2018*, 4857–4859.
- [223] T. Zhiming, G. Daxin, C. Shoujun, W. Zhiheng (Shanghai De Novo Pharmatech Co., Ltd.), WO 2018/171633 A1, **2018**.
- [224] A. Nakagawa, S. Uno, M. Makishima, H. Miyachi, Y. Hashimoto, *Bioorg. Med. Chem.* **2008**, *16*, 7046–7054.
- [225] W. L. F. Armarego, T. J. Batterham, *J. Chem. Soc. B* **1966**, 750–753.
- [226] Q. Chen, Z. Mao, F. Guo, X. Liu, *Tetrahedron Lett.* **2016**, *57*, 3735–3738.
- [227] Q. Chen, Z. Mao, K. Gao, F. Guo, L. Sheng, Z. Chen, *J. Org. Chem.* **2018**, *83*, 8750–8758.
- [228] Bruker, APEX2, Program for Data Collection for the CCD Area-Detector System, Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin (USA), **2006**.
- [229] Bruker, SAINT, Program for Data Reduction and Frame Integration for the CCD Area-Detector System, Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin (USA), **2006**.
- [230] G. M. Sheldrick, SADABS, Program for Empirical Absorption Correction of Area Detector Data, University of Göttingen, Göttingen (Germany), **1996**.
- [231] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A: Found. Crystallogr.* **2008**, *A64*, 112–122.
- [232] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. C: Struct. Chem.* **2015**, *C71*, 3–8.
- [233] C. B. Hübschle, G. M. Sheldrick, B. Dittrich, *J. Appl. Crystallogr.* **2011**, *44*, 1281–1284.
- [234] L. J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.* **2012**, *45*, 849–854.
- [235] R. B. Corey, L. Pauling, *Rev. Sci. Instrum.* **1953**, *24*, 621–627.
- [236] W. L. Koltun, US 3170246, **1965**.
- [237] A. L. Spek, *J. Appl. Crystallogr.* **2003**, *36*, 7–13.
- [238] A. L. Spek, *Acta Crystallogr. Sect. D: Biol. Crystallogr.* **2009**, *D65*, 148–155.
- [239] A. L. Spek, *Inorg. Chim. Acta* **2018**, *470*, 232–237.

- [240] A. L. Spek, *Acta Crystallogr. Sect. E: Crystallogr. Commun.* **2020**, *E76*, 1–11.
- [241] B. A. Burdick, P. A. Benkovic, S. J. Benkovic, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 5716–5725.
- [242] J. C. Lewis, S. H. Wiedemann, R. G. Bergman, J. A. Ellman, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 35–38.

Eidesstattliche Erklärung (PO § 5 Absatz 1b; § 6 Absatz 5)

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

Peter Brüggemann

Düsseldorf, Juni 2021
