

***N,N'*-Bisarylchinazolin-4-on: Ein Grundgerüst für stabile
N-heterocyclische Carbene mit vielseitiger ambiphiler
Reaktivität**

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

vorgelegt von

Jean Maurice Pütz

aus Düsseldorf

Düsseldorf, August 2023

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

Berichtersteller:

1. Prof. Dr. Christian Ganter
2. PD Dr. Klaus Schaper

Tag der mündlichen Prüfung: 12. September 2023

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Januar 2020 bis August 2023 am Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie, in der Abteilung für Metallorganische Chemie, der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Christian Ganter angefertigt.

Veröffentlichungen

J. Maurice Pütz, Simone T. Hauer, Joscha Nellesen, Daniel Deißbeck, Thomas J. J. Müller, Jan Meisner, and Christian Ganter, *Organometallics* **2024**, 43, 2, 141–163. DOI: 10.1021/acs.organomet.3c00466

„Stable N-Heterocyclic Carbenes with the N,N'-Diarylquinazolin-4-one Backbone: Improved Synthesis, Electronic Properties, and Reactivity”

Posterbeiträge

Meryem Terzi, Jean Maurice Pütz, Christian Ganter, 28. Lecture Conference on Photochemistry **2022**, Universität Düsseldorf, Deutschland.

„Luminescent Copper(I)-Complexes Containing a Mono-Amido NHC-Ligand”

Betreute Abschlussarbeiten

Tim Gathge, Bachelorarbeit, Heinrich-Heine-Universität, **2022**

„Eignet sich 8-Aminochinolin zur Synthese von Chinazolinonylid-Derivaten mit Pincereigenschaften?”

Ich habe keine besondere Begabung, sondern bin nur leidenschaftlich neugierig.

Albert Einstein

Danksagung

Diese Arbeit und die letzten 4 Jahre im Allgemeinen wären ohne die Hilfe und Unterstützung vieler Menschen und flauschiger und schuppiger Weggefährten nicht möglich gewesen. Diese Gelegenheit möchte ich nutzen, um mich bei all jenen zu bedanken, die mir über die Jahre beigestanden waren.

Als aller erstes möchte ich mich bei Prof. Dr. *Christian Ganter* für die herzliche Aufnahme in das Institut und die stetige Unterstützung bedanken, die ich auch schon seit meinem Bachelorstudium erhalten haben. Vielen Dank für die tolle Betreuung und die stets offene Tür für Fragen und Ideen aller Art. Vielen Dank für die Offenheit gegenüber meinen Auslandsprojekten und die stetige Unterstützung meiner Bemühungen zu deren Umsetzung. Ich danke dir vielmals für die tolle Zeit!

Ich danke PD Dr. *Klaus Schaper* für die Bereitschaft das Zweitgutachten dieser Arbeit anzufertigen. Insbesondere bedanke ich mich auch bei Ihm für die tollen Hilfestellungen und Ratschläge bezüglich der NMR-Spektroskopie, Ideen zu möglichen mechanistischen Abläufen einiger Reaktionen dieser Arbeit und für die Unterstützung bei der Organisation neuer Versuche für Studierendenpraktika.

Ich möchte mich ebenfalls bei allen Kolleginnen und Kollegen für die tolle Arbeitsatmosphäre und die vielen Runden *Geoguessr* bedanken, die die Zeit neben der wissenschaftlichen Arbeit bereichert haben: Dr. *Torsten Hölzel*, Dr. *Peter Brüggemann*, *Linda Kronenberg*, *Philipp Schmeinck*, *Joscha Nellesen* und *Meryem Terzi*.

Ich danke meinem Bachelorabsolventen *Tim Gathge* und meinen DAAD RISE-Forschungspraktikanten *Eliana Roberts* (Bowdoin College, Brunswick, Maine, USA) und *Atang Sereto Pelowetse* (University of Toronto, Toronto, Ontario, Kanada) für ihren Enthusiasmus und ihre Ambition in der Durchführung ihrer Projekte.

Für die zahlreichen durchgeführten Messungen meiner analytischen Proben und ihre Geduld mit meinen ständigen Extrawünschen danke ich Herrn *Mohanad Aian* und Frau *Tanja Muth* (NMR-Spektroskopie), Herrn Dr. *Peter Tommes* und Herrn *Ralf Bürgel* (Massenspektrometrie) und Frau *Gaby Zerta* (Elementaranalyse).

Dr. *Vera Vasylyeva-Shor*, Dr. *Tobias Heinen* und Dr. *Daniel Komisarek* aus der Abteilung für Crystal Engineering von Dr. *Vera Vasylyeva-Shor* und Dr. *Dennis Woschko* aus dem Arbeitskreis von Prof. Dr. *C. Janiak* danke ich für enorme Hilfe bei den Röntgenstrukturanalysen.

Simone Hauer aus dem Arbeitskreis von Prof. Dr. *Thomas J. J. Müller* danke ich für die Durchführung und Auswertung der UV/Vis- und fluoreszenzspektroskopischen Messungen der organischen Verbindungen dieser Arbeit. *Tom Förster* aus dem Arbeitskreis von Jun.-Prof. Dr. *Markus Suta* danke ich für die Einweisung und Unterstützung bei den fluoreszenzspektroskopischen Messungen der Kupfer(I)-Komplexe dieser Arbeit.

Joscha Nellesen, Simone Hauer aus dem Arbeitskreis von Prof. Dr. *Thomas J. J. Müller*, und *Daniel Deißenberg* und Jun.-Prof. Dr. *Jan Meisner* aus dem Arbeitskreis von Jun.-Prof. Dr. *Jan Meisner* danke ich ebenfalls für die Durchführung und Hilfe bei der Auswertung der zahlreichen quantenchemischen Berechnungen.

Für die Hilfe bei technischen Fragen und die Bereitstellung weiterer Labor- und Glasgeräte danke ich den technischen Mitarbeitern des Institutes für Anorganische Chemie 1 Frau *Annette Ricken*, Frau *Birgit Tommes* und Herrn *Marcell Demandt*.

Ein ganz besonders großer Dank geht an meine Eltern und meine beiden Geschwister, die stets für mich da waren und mich über Studium und Promotion unterstützt haben. Für ihre flauschige und schuppige Gesellschaft danke ich den supersüßen Hunden Buddy und Peppa, den Kätzchen Yuki und Puki und dem König des Terrariums der Bartagame Fred. Außerdem möchte ich mich bei meinen tollen Freunden zutiefst bedanken: Torsten, Vanessa und Philipp für all die fantastischen Unternehmungen und Urlaube, Luis für den ausgezeichneten Star Wars und Lego Content, Michael für die lustigen Ablenkungen an Zockerabenden, Javad für die witzigen DnD Abende, Simone für ein offenes Ohr und super Kochideen und Cristina, Linda und Weiqi für all die schöne Zeit und getanzten Nächte.

Für meine Eltern und meine beiden Geschwister.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	1
2	Grundlagen von NHCs und Lumineszenz	5
2.1	Grundlagen von <i>N</i> -heterocyclischen Carbene	5
2.1.1	Von transient zu isolierbar – Was macht NHCs stabil?	5
2.1.1.1	Die Korrelation von Grenzorbitalen und Reaktivität.....	7
2.1.2	Quantifizierung der elektronischen und sterischen Eigenschaften	8
2.1.2.1	Bestimmung der elektronischen Eigenschaften.....	8
2.1.2.2	Bestimmung der sterischen Eigenschaften	11
2.1.3	Synthese und Verwendung von NHCs.....	12
2.1.3.1	Ein kurzer Überblick über die Darstellung von NHC-Vorläufern	12
2.1.3.2	Die Darstellungsmöglichkeiten von freien NHCs und deren Metallkomplexen... ..	14
2.1.4	Lumineszenz in der Chemie.....	16
2.1.4.1	Lumineszenz – Eine allgemeine Einführung	16
2.1.4.2	Lumineszenz in Metallkomplexen mit besonderem Blick auf Kupfer(I)-Komplexe	19
3	Stand der Forschung	21
3.1	NHCs – Eine kleiner Einblick in die Geschichte ihres Aufstiegs	21
3.2	Die Modifikationsmöglichkeiten von NHCs.....	24
3.2.1	Art der Ladung und Heteroatom	25
3.2.2	Effekt der Ringgröße.....	26
3.2.3	Einfluss von N-Substitutionsmuster und Rückgratmodifikation	26
3.3	Von NHC zu DAC und AAC – Unterschiede in elektronischer Situation und Reaktivität..	29
3.3.1	Diaminocarbene im Zusammenhang mit Chinazolin	29
3.3.2	Diamidocarbene (DACs)	31
3.3.3	(Amido)(amino)carbene (AACs)	34
3.4	Lumineszente Kupfer(I) Komplexe	41
4	Ergebnisse und Diskussion	45
4.1	Motivation und Aufgabenstellung	45
4.2	<i>N,N'</i> -Bisarylchinazolin-4-on – Das Grundgerüst eines amphiphilen, stabilen (Amido)(Amino)Carbens.....	47
4.2.1	Synthese eines elektronenreicheren NHC-Vorläufers	47
4.2.2	Synthese und Isolation eines neuen freien NHCs	54
4.2.3	Ein tieferer Blick in die elektronischen Eigenschaften	62

4.2.3.1	Bestimmung des π -Akzeptorcharakters	63
4.2.3.2	Gesamtdonorcharakter	64
4.2.3.3	Theoretische Untersuchungen	68
4.2.4	Der ambiphile Charakter von <i>N,N'</i> -Bisarylchinazolin-4-on	70
4.2.4.1	Weitere Untersuchungen zum nukleophilen Charakter von <i>N,N'</i> -Bisarylchinazolin-4-on	70
4.2.4.2	Elektrophile Reaktivität in der Bildung von Keteniminen	76
4.2.4.3	<i>N,N'</i> -Bisaryl-Chinazolin-4-on-basierte Carbene in der Aktivierung von polaren Element-H-Bindungen	87
4.2.4.4	Untersuchungen zur Aktivierung von molekularem Wasserstoff	94
4.2.5	Lumineszenz in <i>N,N'</i> -Bisarylchinazolin-4-on-basierten Verbindungen	98
4.2.5.1	Lumineszente Chinazolinon-Derivate	99
4.2.5.2	Lumineszente Kupfer(I)-Komplexe	104
5	Zusammenfassung	113
6	Summary	121
7	Ausblick	129
8	Experimentalteil	131
8.1	Allgemeine Arbeitstechniken	131
8.2	Verwendete Analytik	131
8.3	Methodik der quantenchemischen Berechnungen	132
8.4	Verwendete Chemikalien	133
8.5	Synthesen und spektroskopische Daten	135
8.5.1	Darstellung von MeO-2a	135
8.5.2	Darstellung von F-2a	136
8.5.3	Darstellung von Cl-2a	137
8.5.4	Darstellung von Br-2a	138
8.5.5	Darstellung von 3a-(d ¹)	139
8.5.6	Darstellung von MeO-3a	140
8.5.7	Darstellung von F-3a	141
8.5.8	Darstellung von Cl-3a	142
8.5.9	Darstellung von Br-3a	143
8.5.10	Darstellung von 3b-Cl ⁻	144
8.5.11	Darstellung von 3b-BPh ₄ ⁻	145
8.5.12	Darstellung von 4a	146
8.5.13	Darstellung von 4b	147

8.5.14	Darstellung von 4c.....	148
8.5.15	Darstellung von MeO-4a	149
8.5.16	Darstellung von 7a.....	150
8.5.17	Darstellung von 7b	151
8.5.18	Darstellung von 7c.....	152
8.5.19	Darstellung von 8a.....	153
8.5.20	Darstellung von 8b	154
8.5.21	Darstellung von 9c.....	155
8.5.22	Darstellung von 10a.....	156
8.5.23	Darstellung von 10b	157
8.5.24	Darstellung von 11a.....	159
8.5.25	Darstellung von 11b	160
8.5.26	Darstellung von 12	161
8.5.27	Darstellung von 13	162
8.5.28	Synthese von 14a	164
8.5.29	Darstellung von 14b	166
8.5.30	Darstellung von 15a.....	167
8.5.31	Darstellung von 15b	168
8.5.32	Darstellung von 16a.....	169
8.5.33	Darstellung von 17	171
8.5.34	Darstellung von 20	173
8.5.35	Darstellung von 22a.....	175
8.5.36	Darstellung von 22b	176
8.5.37	Darstellung von 23	177
8.5.38	Darstellung von 24a.....	178
8.5.39	Darstellung von 24b	179
8.5.40	Darstellung von 25	180
8.5.41	Darstellung von 26	182
8.5.42	Darstellung von 27a.....	183
8.5.43	Darstellung von 27b	184
8.5.44	Darstellung von 28	186
8.5.45	Darstellung von F-32a	188
8.5.46	Darstellung von Cl-32a	189
8.5.47	Darstellung von Br-32a.....	190

8.6	Daten der Einkristallstrukturanalyse	191
8.6.1	Verbindung 1a	191
8.6.2	Verbindung 2a (Struktur 1).....	192
8.6.3	Verbindung 2a (Struktur 2).....	193
8.6.4	Verbindung 2a (Struktur 3).....	194
8.6.5	Verbindung F-2a	195
8.6.6	Verbindung Br-2a	196
8.6.7	Verbindung 2b	197
8.6.8	Verbindung Cl-3a	198
8.6.9	Verbindung 3b (Struktur 1)	199
8.6.10	Verbindung 3b (Struktur 2)	200
8.6.11	Verbindung 3b (Struktur 3)	201
8.6.12	Verbindung 3b (Struktur 4)	202
8.6.13	Verbindung 3b-BPh ₄ ⁻ (Struktur 1).....	203
8.6.14	Verbindung 3b-BPh ₄ ⁻ (Struktur 2).....	204
8.6.15	Verbindung 3c	205
8.6.16	Verbindung 3d	206
8.6.17	Verbindung 4b (Struktur 1)	207
8.6.18	Verbindung 4b (Struktur 2)	208
8.6.19	Verbindung 5 (Struktur 1).....	209
8.6.20	Verbindung 5 (Struktur 2).....	210
8.6.21	Verbindung 6	211
8.6.22	Verbindung 7a	212
8.6.23	Verbindung 7c	213
8.6.24	Verbindung 8a	214
8.6.25	Verbindung 8b	215
8.6.26	Verbindung 9b	216
8.6.27	Verbindung 9c	217
8.6.28	Verbindung 10b	218
8.6.29	Verbindung 11a	219
8.6.30	Verbindung 13 (Struktur 1).....	220
8.6.31	Verbindung 13 (Struktur 2).....	221
8.6.32	Verbindung 16a (Struktur 1).....	222
8.6.33	Verbindung 16a (Struktur 2).....	223

8.6.34	Verbindung 16b.....	224
8.6.35	Verbindung 17.....	225
8.6.36	Verbindung 18.....	226
8.6.37	Verbindung 19.....	227
8.6.38	Verbindung 20.....	228
8.6.39	Verbindung 22b.....	229
8.6.40	Verbindung 23.....	230
8.6.41	Verbindung 24a (Struktur 1).....	231
8.6.42	Verbindung 24a (Struktur 2).....	232
8.6.43	Verbindung 24b.....	233
8.6.44	Verbindung 25.....	234
8.6.45	Verbindung 26.....	235
8.6.46	Verbindung 27b.....	236
8.6.47	Verbindung 28 (Struktur 1)	237
8.6.48	Verbindung 28 (Struktur 2)	238
8.6.49	Verbindung 30.....	239
9	Literaturverzeichnis.....	241

Abkürzungsverzeichnis

°	Grad
°C	Grad Celsius
% V _{bur}	Verdecktes Volumen
λ_{abs}	Absorptionswellenlänge
λ_{em}	Emissionswellenlänge
λ_{ex}	Anregungswellenlänge
λ_{PFI}	Wellenlänge der prompten Fluoreszenz
λ_{DFI}	Wellenlänge der verzögerten Fluoreszenz
λ_{Ph}	Phosphoreszenzwellenlänge
Å	Ångström
AAC	(Amido)(Amino)Carben
Ad	Adamantyl
Aliph	Aliphatisch
Ar	Aryl
Avg	Average (Durchschnitt)
BF ₄	Tetrafluoroborat
Bn	Benzyl
BPh ₄	Tetraphenylborat
BuLi	Butyllithium
CAAC	Cyclic Alkyl Amino Carbene
CCD	Charge-Coupled Device
CH ₃ CN	Acetonitril
Cs ₂ CO ₃	Caesiumcarbonat
Cy	Cyclohexyl

Abkürzungsverzeichnis

cm	Centimeter
cm ⁻¹	Wellenzahl
COD	1,5-Cyclooctadien
Cp	Cyclopentanyl
δ	chemische Verschiebung [ppm]
DABCO	1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan
DAC	Diamidocarbene
DCM	Dichlormethan
DBU	1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en
DFT	Dichte-Funktional-Theorem
Dipp	2,6-Diisopropylphenyl
ε	Extinktionskoeffizient [M ⁻¹ cm ⁻¹]
EA	Elementaranalyse
EI	Elektronenstoßionisation
ESI	Electron Spray Ionisation
Et	Ethyl
Et ₂ O	Diethylether
eV	Elektronenvolt
GC	Gaschromatographie
HMDS	Hexamethyldisilazan
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
HRMS	High Resolution Mass Spectrometry
HV	Hochvakuum
Hz	Hertz
±I	Induktiver Effekt

IC	Internal Conversion
IMes	1,3-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)imidazole-2-yliden
<i>i</i> Pr	Isopropyl
IPr	1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazole-2-yliden
IR	Infrarot
ISC	Intersystem Crossing
nJ	Kopplungskonstante über n Bindungen [Hz]
Kcal	Kilocalorie
KHMDS	Kalium-bis(trimethylsilyl)amid
KI	Künstliche Intelligenz
KO ^t Bu	Kalium <i>tert.</i> Butoxid
k_r	strahlende Ratenkonstante
L	Beliebiger Ligand
LiAlH ₄	Lithiumaluminiumhydrid
LEP	Lever Electronic Parameter
LC	Ligandzentriert
LiHMDS	Lithium-bis(trimethylsilyl)amid
LMCT	Ligand to Metal Charge Transfer
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
$\pm M$	mesomerer Effekt
M	Metallatom
M	Molarität [mol/L]
m/z	Masse-zu-Ladung-Verhältnis
MALDI-TOF	Matrix assisted Laser Desorption Ionization – Time of Flight
MC	Metallzentriert

Abkürzungsverzeichnis

Me	Methyl
MeCy	1-Methylcyclohexan
MeOH	Methanol
Mes	2,4,6-Trimethylphenyl
MLCT	Metal to Ligand Charge Transfer
MO	Molekülorbital
MS	Massenspektrometrie
MW	Mikrowelle
n/a	not available (nicht verfügbar)
NaBH ₄	Natriumborhydrid
NaCl	Natriumchlorid
NaH	Natriumhydrid
NaHMDS	Natrium-bis(trimethylsilyl)amid
NEt ₃	Trimethylamin
NHC	<i>N</i> -heterocyclisches Carben
nm	Nanometer
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
Np	Neopentyl
OAc ⁻	Acetat-Anion
OLED	Organic Light Emitting Diode
Olef	Olefinisch
OTf	Trifluormethansulfonat (Triflat)
φ	Quantenausbeute
pK _s	Säurekonstante
pm	Pikometer

ppm	parts per million
R	Beliebiger Rest
reflux	Refluxieren
R _f	Retentionsfaktor
rt	Raumtemperatur
rISC	reverse Intersyste, Crossing
S _n	Singulettzustand (n = \mathbb{N})
SOC	Spin Orbit Coupling
τ	Lebensdauer
θ	Beugungswinkel
TADF	Thermally Activated Delayed Fluorescence
^t Bu	<i>tert.</i> Butyl
^t BuLi	<i>tert.</i> Butyllithium
TEP	Tolman Electronic Parameter
THF	Tetrahydrofuran
T _n	Triplettzustand (n = \mathbb{N})
UV	Ultraviolett
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl
vgl.	vergleiche
Vis	Sichtbarer Spektralbereich (400 – 800 nm)
X	Beliebiger Substituent
z.B.	zum Beispiel

1 Einleitung

Das Fliegen, das Internet, künstliche Intelligenz (KI) oder auch Kernspaltung/-fusion, jedes dieser Gebiete durchlief Phasen, in der deren Umsetzung für lange Zeit als unmöglich erschien. Heutzutage jedoch zählen diese Gebiete zu den Meilensteinen des technologischen Fortschritts. Sie stehen als Exempel für die Natur des Menschen und insbesondere der von Wissenschaftlern das Unmögliche herauszufordern und Wege zu dessen Verwirklichung zu ebnen.

So sind beispielsweise für den Traum des Fliegens neben Folklore (Ikarus Flügel¹, Wan Hu's „Raketenstuhl“²) und Geschichten waghalsiger Konzepte von Flügeln aus Vogelfedern³ besonders die ersten Skizzen eines funktionsfähigen Fluggeräts von da Vinci⁴ aus dem Jahr 1487 Symbole für die Kreativität etwas Unmögliches anzugehen. Der monumentale Durchbruch des Fliegens gelang schließlich 1783 dem Physiker Pilâtre de Rozier und dem Marquis d'Arlandes durch einen Flug in einem Ballon der Brüder Montgolfier.⁵ Durch den Zugang zu neuer Technologie folgten bahnbrechende weitere Meilensteine des Fliegens daraufhin erst im 19. Jahrhundert: Das erste motorisierte Flugzeug der Brüder Wright⁶ im Jahr 1903 und der erste Mensch im Weltall - Juri Alexejewitsch Gagarin – im Jahr 1961.⁷

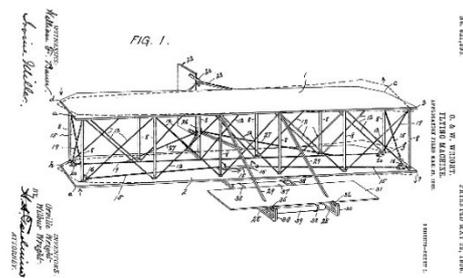
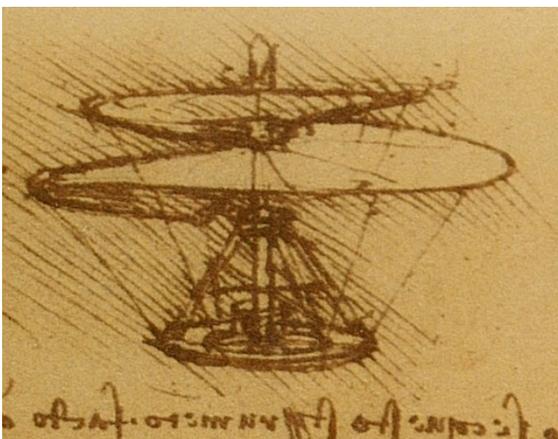


Abbildung 1: Da Vinci's skizziertes Konzept der „Luftschaube“ (links).^{4a} Zeichnung des „1902 Glider“ der Brüder Wright (rechts).⁸

Auch die heute nahezu allgegenwärtige Nutzung von künstlicher Intelligenz galt und gilt im Rahmen der Nachahmung einer menschenähnlichen Intelligenz als ein unmögliches Unterfangen. Ihr formeller Beginn auf der Dartmouth-Konferenz⁹ in 1956 prophezeite zunächst eine optimistische Aussicht auf die Möglichkeit, dass Maschinen intellektuelle Fähigkeiten besitzen könnten. Auf diese anfängliche Begeisterung folgten viele Phasen von Investitionen und starkem Vertrauensverlust (sog. KI-Winter).¹⁰ In ihrer Anfangsphase war die Entwicklung einer KI stark begrenzt durch

limitierte Lernmethoden und enormen Ansprüche an notwendiger Rechenkapazität. Erst Fortschritte auf den Gebieten von effizienter Datenverarbeitung¹¹ und maschineller Lernmethoden¹² sowie stärkerer Rechenleistung moderner Computer gaben dem Gebiet der KI einen Aufschwung, und erlaubten ihren heutigen Erfolg.

Die Transmutation chemischer Elemente – die Alchemie als Vorreiter der Chemie – war ebenfalls ein Vorhaben, an denen Jahrhunderte von Menschheitsgeschichte ohne Erfolg arbeiteten. Heute hingegen ist diese Transmutation – definiert als Kernspaltung bzw. -fusion – ein ausgefeiltes Werkzeug für die Energieerzeugung¹³ und die fortschreitende Erweiterung des Periodensystems¹⁴.

IUPAC Periodic Table of the Elements

INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY

For notes and updates to this table, see www.iupac.org. This version is dated 4 May 2022. Copyright © 2022 IUPAC, the International Union of Pure and Applied Chemistry.

Abbildung 2: Das Periodensystem der Elemente¹⁵

Ein weiteres Gebiet der Chemie, welches lange ein Stigma der Unmöglichkeit trug, ist die Chemie der Carbene. Ein Carben ist ein neutrales zweiwertiges Kohlenstoffatom, welches ein freies Elektronenpaar besitzt ($R_2C:$) (s. Kapitel 2.1). Dieser formelle Elektronenmangel des Kohlenstoffatoms führt zu einer hohen Reaktivität, die einen wichtigen Nutzen in der organischen Chemie fand (Vanillin-Synthese¹⁶, Wolff-Umlagerung¹⁷, Stetter-Reaktion¹⁸). Der Nachteil der hohen Reaktivität der Carbene besteht jedoch darin, dass diese für eine lange Zeit nur theoretisch als transiente Intermediate formuliert werden konnten. Insbesondere die Isolation einer hochreaktiven Spezies wie ein Carben erschien unmöglich. Einer der ersten Versuche ihrer Erzeugung reicht zurück bis 1835 als Dumas¹⁹ versuchte Methanol zu dehydratisieren, aber statt des Methylens den Dimethylether erhielt. Erst die erfolgreiche Bestimmung der Molekülstruktur eines kristallinen *N*-heterocyclischen Carbens (NHC) von *Arduengo* im Jahr 1991 brach den Mythos einer unmöglichen Isolation.²⁰

Eine der bedeutendsten Eigenschaften der NHCs ist ihre große strukturelle Variabilität, die die Designs von Strukturen mit maßgeschneiderten sterischen und elektronischen Eigenschaften erlaubt. So haben sich Carbene als anfangs transiente Spezies über NHCs zu einem vielseitigen Werkzeug in der Chemie entwickelt.

Heute finden NHCs breite Anwendung in Gebieten wie der Medizin, der Photophysik, der Polymerchemie und metallorganischer Katalyse.²¹ So fungieren NHCs in der Medizin anhand von Silber- oder Goldkomplexen oder oberflächenstabilisierter Nanopartikel in antibakterieller Therapie, in der Krebstherapie und in Biosensoren.²² Der Nutzen von NHCs in der Photophysik liegt insbesondere in dem Design neuartiger Emitter für *organic light emitting diodes* (OLEDs).²³ Solche Emitter zeichnen sich durch hohe Quantenausbeuten²⁴, thermische und chemische Stabilität sowie eine gute Einstellbarkeit der Emissionswellenlänge²⁵ aus. Die Polymerchemie hingegen profitiert von NHCs als effiziente Initiatoren oder als Katalysatoren für Polymere mit niedriger Polydispersität.²⁶

Letztlich liegt einer der größten Nutzen von NHCs in der metallorganischen Katalyse. Neben ihrer möglichen Verwendung in verschiedenen Kreuzkupplungsreaktionen²⁷ sind NHCs in Form des Grubbs-Katalysators 2. Generation von hoher Bedeutung für die Olefinmetathese. Dies spiegelt sich im Besonderen durch die Anerkennung von *Grubbs*²⁸, *Schrock*²⁹ und *Chauvin*³⁰ mit dem Chemienobelpreis im Jahr 2005 wider, die für die Entdeckung der Katalysatoren und deren Anwendung in der Olefinmetathese ausgezeichnet wurden.

Diese Arbeit soll einen kleinen Beitrag zu dem Forschungsgebiet der Substanzklasse der Carbene leisten. Einer Substanzklasse, die sich, von transient und unmöglich zu isolieren, zu einem bedeutsamen Bestandteil der modernen angewandten Forschung entwickelt hat.

2 Grundlagen von NHCs und Lumineszenz

2.1 Grundlagen von *N*-heterocyclischen Carbene

Diese Arbeit befasst sich thematisch mit dem Fachbereich der Carbenchemie, spezieller mit dem Teilbereich der Chemie von *N*-heterocyclischen Carbenen. Carbene sind klassifiziert als eine neutrale, divalente Kohlenstoffspezies, welche im Besitz eines Elektronensextetts ist. Die beiden ungepaarten Elektronen, welche nicht an der Bindungsbildung beteiligt sind, liegen dabei in einem Spin-gepaarten oder Spin-ungepaarten Zustand auf der Kohlenstoffspezies vor. Das Elektronensextett ist Ursache für die generelle Kurzlebigkeit und hohe Reaktivität eines Carbens und gestaltete die Isolation einer solchen Spezies für eine lange Zeit als unmöglich. Ebenfalls bestimmt das Elektronensextett bei klassischen Carbenen wie dem Methylen (:CH_2) und dem Dichlorcarben (:CCl_2) die Art der Reaktivität: Elektrophil. Äußerst früh, Mitte des 19. Jahrhunderts, nutzten bereits *Reimer* und *Tiemann* – unbewusst – die elektrophilen Eigenschaften von Carbenen für die Darstellung von Vanilin aus Guajacol.^{16,31} Eine erste gezielte Untersuchung der elektrophilen Reaktivität von Carbenen von *Hoffmann et al.* folgte aber erst 1954.³² Doch, eine kurze Lebensdauer und eine elektrophile Reaktivität stellten sich nicht als das Limit der Carbenchemie heraus. Im Jahr 1991 berichtete *Arduengo* von der Isolierung des ersten, stabilen, kristallinen Carbens, das in einen Heterocyclus eingebettet ist, in welchem das Carbenzentrum von zwei Stickstoffatomen benachbart wird.²⁰ Dies startete das Feld der *N*-heterocyclischen Carbenen (NHCs), welche sogar trotz ihres Elektronensextetts ein nukleophiles reaktives Verhalten aufweisen. Die Möglichkeit einer Isolierung des ersten freien Carbens (NHCs) wirft damit folgende Fragestellung auf:

2.1.1 Von transient zu isolierbar – Was macht NHCs stabil?

Wie bereits erwähnt, maßgebend für die Reaktivität eines Carbens ist das Elektronensextett, genauer gesagt, sind es beiden nicht-bindenden Elektronen. Ein Blick auf die Lage der, bei klassischen Carbenen und NHCs, beteiligten Orbitale liefert eine Erklärung für die bedeutenden Unterschiede in deren Reaktivitäten. In dem Fall, dass das Kohlenstoffatom eine *sp*-Hybridisierung besitzt, tritt der Fall eines linearen Carbens ein, in welchem zwei entartete *p*-Orbitale (p_x , p_y) im Grundzustand vorliegen. Diese beiden Orbitale werden gemäß der Hund'schen Regel und dem Pauli-Prinzip je einfach mit Elektronen mit parallelem Spin besetzt (p_x^1 , p_y^1). Das dadurch vorliegende Diradikal befindet sich in einem Triplett-Zustand und besitzt einen elektrophilen Charakter (Abbildung 3).

Ändert sich nun die geometrische Struktur von einem linearen zu einem gewinkelten Carben, so wechselt die *sp*-Hybridisierung zu einer *sp*²-Hybridisierung. Dies führt zu einer energetischen

Aufspaltung der anfangs entarteten p_x und p_y -Orbitale. Eines der Orbitale bleibt auf dem gleichen energetischen Level erhalten und wird als p_π -Orbital bezeichnet, während ein neu geformtes sp^2 -Hybridorbital – das σ -Orbital – eine energetische Absenkung und damit Stabilisierung durch den partiellen s -Charakter erfährt. Diese Orbitalaufspaltung ist nun zu vier verschiedenen denkbaren Besetzungszuständen in der Lage: Ein Triplett-Zustand (σ^1, p_π^1) und drei Singulett-Zustände ($\sigma^2; p_\pi^2; \sigma^1, p_\pi^1$). Der Zustand σ^2 symbolisiert dabei den typischen Grundzustand der meisten Singulett-Carbene.

Die Multiplizität des Grundzustandes ist nun die definierende Größe, welche die Art der Reaktivität eines Carbenzentrums vorgibt; wie im Falle des sp -hybridisierten Carbens führt auch bei dem sp^2 -hybridisierten Carben ein Triplett-Zustand zu einem Diradikal und damit einer elektrophilen Reaktivität. Liegt jedoch ein Singulett-Zustand vor, so ist ein ambiphiles oder zum Teil auch ausschließlich nukleophiles Verhalten zu beobachten.³³ Der Übergang von einem sp^2 -hybridisierten Triplett-Carben zu einem sp^2 -hybridisierten Singulett-Carben wurde durch quantenchemische Berechnungen näher untersucht. Die Berechnungen zeigten, dass ein HOMO-LUMO-Abstand von $\leq 1,5$ eV die Bildung des Triplett-Zustandes begünstigt, während ein HOMO-LUMO-Abstand ≥ 2 eV zu einer Spin-Paarung der nicht-bindenden Elektronen und damit einhergehender Bildung eines Singulett-Zustands führt.³⁴

Ein Einfluss auf die energetische Lage der Grenzorbitale wird primär durch die, dem freien Carben, α -ständigen Substituenten mit Hilfe des sogenannten *push-pull*-Effekt bewirkt. Bei NHCs besitzen die α -ständigen N -Substituenten einen $+M$ -Effekt, welcher die Elektronendichte des LUMO des Carbenzentrums erhöht, sodass dieses eine energetisch höhere Position einnimmt. Gleichzeitig besitzen die N -Substituenten, dank ihrer hohen Elektronegativität, einen $-I$ -Effekt, welcher die Elektronendichte des HOMO des Carbenzentrums verringert und damit energetisch absenkt. Sekundär bewirken sowohl eine vorhandene Aromatizität innerhalb des cyclischen Grundgerüsts als auch elektronenschiebende oder -ziehende Substituenten im Rückgrat einen zusätzlichen Einfluss auf Elektronendichte der Grenzorbitale des Carbenzentrums (s. Kapitel 3.2). Die Kombination aus der Erhöhung des LUMOs und der Absenkung des HOMOs ermöglichten damit einen HOMO-LUMO-Abstand von ≥ 2 eV, was den Zugang zu Singulett-Carbenen in Form von stabilen NHCs gewährt hat.

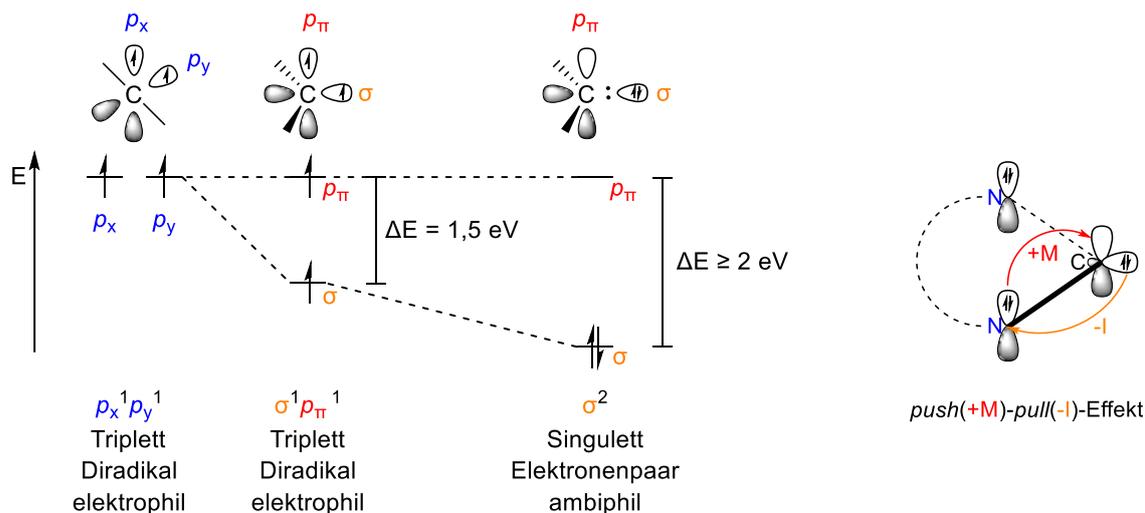


Abbildung 3: Korrelation von Hybridisierung, Energieabständen und Orbitalbesetzung (links). Visualisierung des push-pull-Effekts (rechts).

Trotz einer weiten energetischen Aufspaltung ihrer Grenzorbitale sind viele NHCs jedoch immer noch nicht frei isolierbar und neigen stattdessen zu Dimerisierungsreaktionen unter der Bildung von Entetraaminen. Diese Dimerisierungen wird häufig durch die Einführung von sterisch anspruchsvollen *N*-Substituenten (beispielsweise Mesityl (Mes) oder Diisopropylphenyl (Dipp)) unterbunden. Eine besondere Hilfe spielt hier die gewinkelte Struktur des sp^2 -hybridisierten RNC:NR-Carbenfragments: Die sterisch anspruchsvollen *N*-Substituenten R zeigen in Richtung des Carbenkohlenstoffs, was zu einer effektiven sterischen Abschirmung des Carbens führt (Abbildung 4).

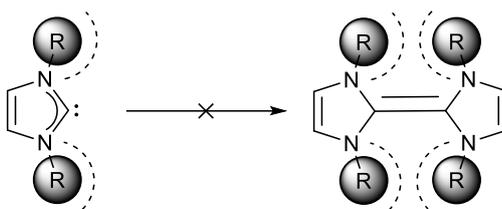


Abbildung 4: Verhinderung einer Dimerisierung eines *N*-heterocyclischen Carbens durch sterisch anspruchsvolle Reste.

2.1.1.1 Die Korrelation von Grenzorbitalen und Reaktivität

Die energetische Lage der Grenzorbitale ist nicht nur für den Unterschied von Triplet- zu Singulett-Carben wichtig, sondern liefert auch eine Erklärung für die Ambiphilie bzw. ausschließliche Nukleophilie verschiedener NHCs. Während eine elektrophile Reaktivität durch ein niedrig liegendes LUMO befördert wird, ist ein hoch liegendes HOMO förderlich für eine nukleophile Reaktivität. Bei Standard-NHCs bedeutet das, dass die Anhebung des LUMO durch den +M-Effekt so ausgeprägt ist, dass ein elektrophiler Charakter des Carbenzentrums nahezu vollständig aufgelöst werden kann. Im Gegensatz dazu ist die Absenkung des HOMO ausreichend schwach, dass

eine nukleophile Reaktivität weiterhin beobachtbar ist. Besonders zu betrachten sind die energetischen Lagen der Grenzorbitale außerdem in der Chemie von NHC-Metallkomplexen (Abbildung 5). Die NHC-Metall-Bindung besteht im Wesentlichen aus zwei Bindungsanteilen: Die π -Bindung, bei welcher das NHC einen π -Akzeptor Charakter (Rückbindungsvermögen) und das Metall einen π -Donor Charakter ausbilden, und die σ -Bindung (Hinbindungsvermögen), bei welcher das NHC die Funktion eines σ -Donors einnimmt. Der π -Akzeptorcharakter des NHCs korreliert mit der Lage dessen LUMO und der σ -Donorcharakter des NHCs korreliert mit der Lage dessen HOMO.

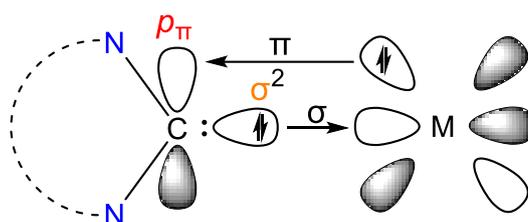


Abbildung 5: Hin- und Rückbindungsvermögen von NHC-Metallkomplexen.

Eine rein nukleophile Reaktivität der Standard-NHCs führte dabei zu der Annahme, dass diese reine σ -Donoren wären.³⁵ Zahlreiche Berichte aus dem Gebiet der NHC-Chemie haben jedoch zu der Erkenntnis geführt, dass NHCs, trotz ihrer nukleophilen Reaktivität, einen nicht vernachlässigbaren π -Akzeptor Charakter besitzen.³⁶

2.1.2 Quantifizierung der elektronischen und sterischen Eigenschaften

Die Darstellung von stabilen NHCs weckte ein hohes wissenschaftliches und industrielles Interesse, da diese als Liganden in der Komplexchemie in den Gebieten der Übergangsmetallkatalyse³⁷, dem Design von lumineszenten Komplexen³⁸, sowie in der Organokatalyse³⁹ Verwendung fanden. Ein exaktes Verständnis der elektronischen und sterischen Eigenschaften der NHCs ist dabei für die Entwicklung neuartiger Prozess auf diesen Gebieten unabdingbar. Zu diesem Zweck wurden verschiedene spektroskopische Methoden für eine akkurate Quantifizierung der stereoelektronischen Eigenschaften von NHCs entwickelt.

2.1.2.1 Bestimmung der elektronischen Eigenschaften

Die Bestimmung der elektronischen Eigenschaften fokussiert sich auf die Quantifizierung des/der Elektronenreichtums/-armut auf dem Carbenzentrum. Für die Bestimmung des σ -Gesamtdonorcharakters (Kombination aus σ -Donor- und π -Akzeptorbeiträgen) sind drei verschiedene Methoden zu erwähnen. So hat *Huynh* die Korrelation zwischen der Bestimmung der ^{13}C -NMR-Verschiebung des Carbenkohlenstoffs von 1,3-Bis(isopropyl)benzimidazol-yliden (BzIPr) in $[(\text{BzIPr})\text{Pd}(\text{NHC})\text{Br}_2]$ -Komplexen und dem σ -Donorcharakter des zu untersuchenden NHCs etabliert.⁴⁰ Die

Elektronendichte auf dem NHC korreliert dabei mit der Verschiebung des Carbenkohlenstoffs des BzIPr. Eine Verschiebung zu tiefem Felde des Carbenkohlenstoffs entsprach dabei einer Zunahme des Donorcharakters des zu untersuchenden NHCs. Eine Verschiebung zu hohem Felde spiegelt den gegensätzlichen Effekt wider. Die Verschiebungen von Standard-NHCs befanden sich dabei im Bereich zwischen 180 ppm und 176 ppm (Abbildung 6).

Lever hingegen berief sich auf eine elektrochemische Bestimmung der E_0 -Werte von Ru^{II}/Ru^{III} -Komplexen (Abbildung 6).⁴¹ Dabei führt eine starke σ -Donorfähigkeit eines NHCs zu einer leichteren Oxidation des Ru^{II}/Ru^{III} -Systems, was durch einen niedrigeren E_0 -Wert ausgedrückt. Eine schwache σ -Donorfähigkeit hat den umgekehrten Effekt. Die Darstellung des σ -Donorcharakters wird dabei durch den *Lever electronic parameter* (LEP) ausgedrückt, welcher aus den gemessenen E_0 -Werten umgerechnet wird.

Die populärste Methode zur Bestimmung des σ -Donorcharakters entwickelte *Tolman* in Form des *Tolman electronic parameters* (TEP).⁴² Ihren Ursprung fand diese Methode in der IR-spektroskopischen Bestimmung der CO-Streckschwingungen und Summierung aller Bindungsbeiträge von Komplexen der Art $[Ni(CO)_3PR_3]$. Im Laufe der Zeit wurde diese Methode zusätzlich auch für NHCs etabliert. Für die Bestimmung der CO-Streckschwingungen gilt, dass ein höheres Donorvermögens eines elektronendonierenden Liganden die Elektronendichte auf dem Metall erhöht, welche darauf die π -Rückbindung des Metalls auf die CO-Liganden verstärkt. Eine stärkere π -Rückbindung zu den CO-Liganden resultiert in einer Abnahme der CO-Bindungsstärke und dadurch beobachtbare Verschiebung deren Streckschwingung zu kleineren Wellenzahlen (Abbildung 6). Die Synthese dieser Nickelkomplexe ist jedoch toxisch und häufig nicht simpel, sodass sich mit der Zeit Komplexe der Art $[M(CO)_2(NHC)Cl]$ ($M = Rh, Ir$) zur Bestimmung des TEP-Werts durchgesetzt haben.

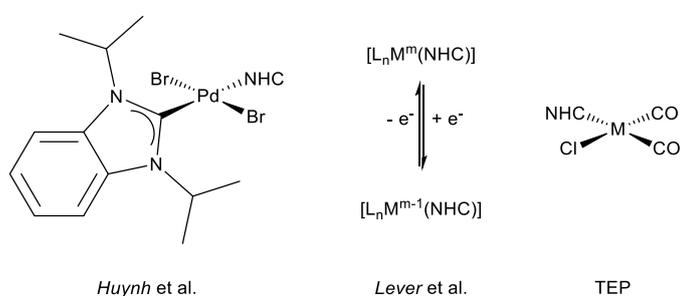


Abbildung 6: Verfügbare Methoden zur Bestimmung des Donorcharakters von NHCs.

Zum Zwecke einer Korrelation zwischen Nickel- und Rhodium-/Iridium-Komplexen haben *Plenio*⁴³, *Crabtree*⁴⁴ und *Nolan*⁴⁵ die Korrelationsgleichungen (1) und (2) aufgestellt. Die Verschiebungen von Standard-NHCs befinden sich im Bereich zwischen 2050 cm^{-1} und 2055 cm^{-1} .

$$\text{Rh zu Ni} \quad TEP [\text{cm}^{-1}] = 0,8001 * \tilde{\nu}_{\text{CO}}^{\text{av}} Rh [\text{cm}^{-1}] + 420,0 [\text{cm}^{-1}] \quad (1)$$

$$\text{Ir zu Ni} \quad TEP [\text{cm}^{-1}] = 0,8475 * \tilde{\nu}_{\text{CO}}^{\text{av}} Rh [\text{cm}^{-1}] + 336,2 [\text{cm}^{-1}] \quad (2)$$

Wie bereits erwähnt sind die bisher genannten Methoden nur in der Lage die σ -Gesamtdonorstärke zu bestimmen. Methoden zur Bestimmung der reinen σ -Donorstärke und des reinen π -Akzeptor Charakters wurden ebenfalls entwickelt und beruhen auf der NMR-Spektroskopie. Eine Methode für die Bestimmung der reinen σ -Donorstärke lieferte *Ganter* in Form der Messung der $^1J_{\text{CH}}$ -Kopplungskonstante aus den ^1H -NMR-Spektren der entsprechenden NHC Azoliumvorläufer.⁴⁶ Die Reichweite der $^1J_{\text{CH}}$ -Kopplungskonstanten erstreckt sich über 233⁴⁷ – 200⁴⁶ Hz, mit der Korrelation von höheren Kopplungskonstanten zu ausgeprägterem σ -Donorcharakter. Für die Bestimmung des reinen π -Akzeptorcharakters wurden in den letzten Jahren zwei Methoden etabliert, welche auf der Messung der jeweiligen NMR-Verschiebungen beruhen. *Bertrand et al.* setzten NHCs mit Phosphinen um und bestimmten deren jeweilige ^{31}P -NMR-Verschiebungen.⁴⁸ *Ganter et al.* folgten der gleichen Systematik mittels Selen.^{46,49} Die synthetisierten NHC-Seleno-Harnstoffe wurden anschließend mit ^{77}Se -NMR-Spektroskopie vermessen. Die NMR-Verschiebungen dieser Kerne sind abhängig von dem π -Rückbindungscharakter des jeweilig verwendeten Carbens. Eine Veranschaulichung dessen ist in Abbildung 7 gezeigt.

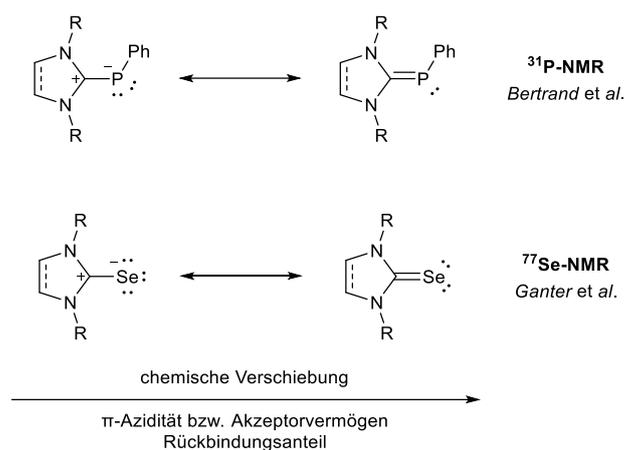


Abbildung 7: Grundlagen zur Bestimmung des π -Akzeptorvermögens nach *Bertrand* und *Ganter*.

Ein starker Rückbindungscharakter des Carbens resultiert in einem größeren Anteil der Resonanzstrukturen der Form $\text{C}=\text{P}-\text{R}$ und $\text{C}=\text{Se}$, was zu einer stärkeren Entschirmung der jeweiligen Kerne und damit einhergehender Tieffeldverschiebung führt. Ein schwächerer

Rückbindungscharakter bildet den Gegensatz und führt zu einem größeren Anteil der betainischen Resonanzstrukturen und somit schwächerer Entschirmung der jeweiligen Kerne. Die Messbereiche der Methoden erstrecken sich entsprechend auf $-100 - 150$ ppm (^{31}P -NMR) und $0 - 1200$ ppm (^{77}Se -NMR). Ein Vergleich der beiden Methoden liefert verschiedene Vor- und Nachteile der jeweiligen Methode: *Bertrand* besitzt einen Vorteil in der Messzeit: Phosphor ist ein isotopenreines Element mit einer Messzeit im Bereich von Minuten, während das ^{77}Se -Isotop mit einer Häufigkeit von nur 7.6 % Messzeiten meist im Rahmen von Stunden liegt. Die Methode von *Ganter* hingegen besitzt zwei Vorteile: Einerseits ist dank des größeren Messbereichs eine deutlich höhere Auflösung für die Einteilung der π -Akzeptorfähigkeit der NHCs vorhanden. Andererseits ist die Darstellung und Stabilität der Selenoharnstoffe in vielen Fällen deutlich besser als entsprechende Phosphinanaloga.

2.1.2.2 Bestimmung der sterischen Eigenschaften

Die Bedeutung von sterisch anspruchsvollen *N*-Liganden für NHCs wurde in Kapitel 2.1.1.1 bereits erwähnt. Der hohe sterische Anspruch der, in Richtung des Carbens zeigenden, *N*-Substituenten schirmt das Carbenzentrum von unerwünschten Nebenreaktionen ab. Eine Quantifizierung des sterischen Anspruchs von NHCs lieferten *Cavallo*⁵⁰ und *Nolan*⁵¹ mit dem Modell des verdeckten Volumens ($\%V_{bur}$). Das verdeckte Volumen ist definiert als der prozentual verdeckte Teil einer konstruierten Sphäre eines NHC-Metallkomplexes, bei der das Metallatom den Kern der Sphäre bildet (Abbildung 8).

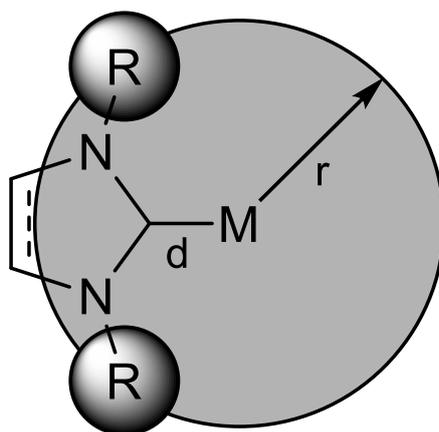


Abbildung 8: Illustration des verdeckten Volumens $\%V_{bur}$.

Für die Berechnung des verdeckten Volumens werden der Abstand d ($d = 200$ ppm) zwischen Carben-Kohlenstoff und Metallatom, und der Radius r der Sphäre ($r = 350$ ppm) fest definiert. *Cavallo et al.* entwickelten ein Programm (*SambVca*)⁵⁰, welches unter der Verwendung von Atomkoordinaten aus DFT-Berechnungen oder Kristallstrukturdaten unter Beachtung der konstanten Parameter d und r das verdeckte Volumen berechnet.

2.1.3 Synthese und Verwendung von NHCs

Die große Vielfalt zu formulierender NHCs ist gekoppelt mit einer entsprechenden Vielfalt von Darstellungsmöglichkeiten derer und derer Vorläufer. Eine übersichtliche Zusammenfassung, der am weitesten verbreitet genutzten Synthesemethoden, ist in mehreren Artikeln zu finden.⁵² In diesem Teil dieser Arbeit sollen die grundlegenden Möglichkeiten für die Synthese von NHCs anhand von Imidazolium- und Imidazolinium-basierter Beispiele beleuchtet werden.

2.1.3.1 Ein kurzer Überblick über die Darstellung von NHC-Vorläufern

Die Synthese von NHC-Vorläufern lässt sich im Allgemeinen in drei verschiedene Kategorien einteilen. Definierend ist dabei der letzte Syntheseschritt, welcher zu der letztendlichen Bildung des NHC-Vorläufers führt. Schematisch sind diese drei Kategorien in Abbildung 9 skizziert und der definierende Syntheseschritt ist durch eine rote Umrandung markiert.

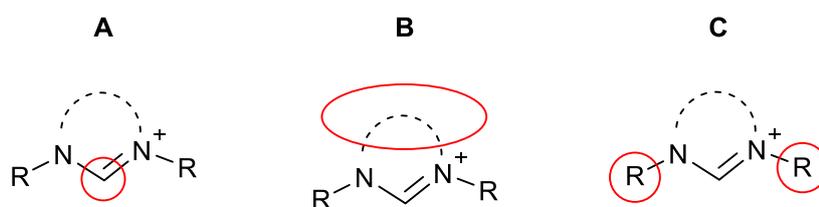


Abbildung 9: Strategien zur Darstellung von NHC-Vorläufern. **A:** Einführung eines C1-Bausteins. **B:** Einführung des Rückgrats. **C:** *N*-Funktionalisierung nach Fertigstellung des Grundgerüsts.

Kategorie **A** beschreibt den vollständigen Aufbau des Gerüsts des gewünschten Carbens mit Ausnahme des C1-Bausteins, welcher das zukünftige Carbenzentrum bilden wird (Abbildung 10). Für die Darstellung eines Imidazolium-Grundgerüsts wird von Glyoxal ausgegangen, welches mit einem primären Amin oder Anilin-Derivaten zu einem symmetrischen *N,N'*-substituierten Diazabutadien umgesetzt wird (a).⁵³ Die Synthese des Grundgerüsts für Imidazolinium-Präkursoren ist häufig über drei Methoden möglich: Erstens, es kann eine Reduktion des erwähnten Diazabutadiens erfolgen (b). Zweitens ist eine Umsetzung von Ethylendiamin mit primären Alkylhalogeniden möglich (c). Und drittens, es kann eine Umsetzung von 1,2-Dihalogenalkanen mit primären Aminen erfolgen (d).

In allen vier Fällen ist das Resultat ein *N,N'*-substituiertes 1,2-Diamin. Die Einführung des C1-Bausteins und der damit einhergehende Ringschluss ist ausgehend von den *N,N'*-substituierten 1,3-Diazabutadien und 1,2-Diaminen mit Reagenzien wie *p*-Formaldehyd⁵⁴, Chlormethylpivalat⁵⁵ oder Chlormethoxyethan⁵⁶ möglich. Die entstehenden Produkte sind Imidazolium NHC-Vorläufer (e) (aus 1,3-Diazabutadienen) und Imidazolidine (f) (aus 1,2-Diaminen). Im Falle der Imidazolidine ist noch eine nachträgliche Oxidation bzw. Hydrid-Abspaltung (g) für die Bildung der Imidazolium

NHC-Vorläufer notwendig. Ein direkter Syntheseweg ausgehend von den 1,2-Diaminen besteht in der Umsetzung dieser mit Triethylorthoformiat unter der Anwesenheit von katalytischen Mengen Säure (h).

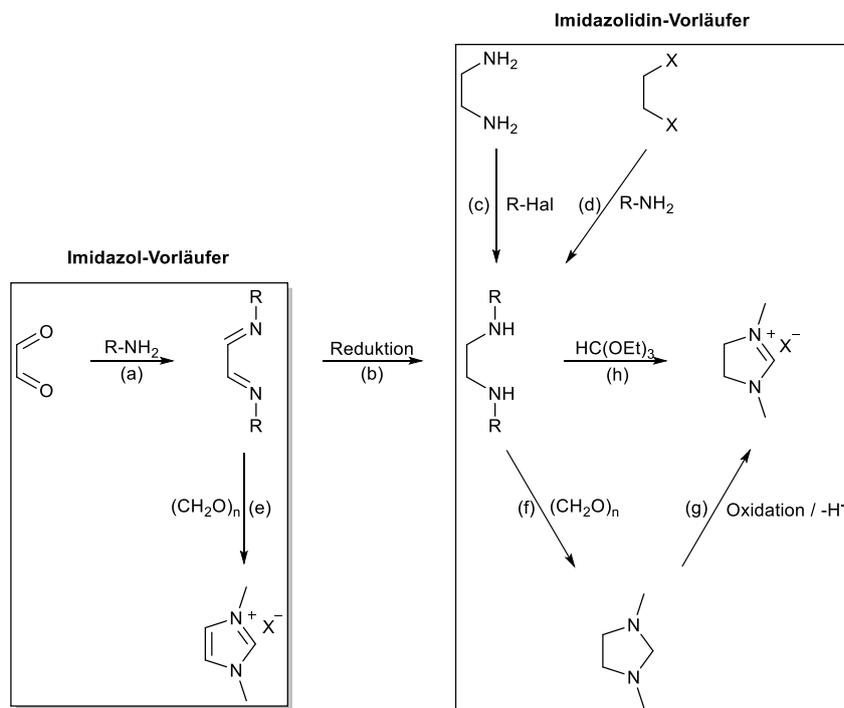


Abbildung 10: Syntheserouten nach Kategorie **A**: Erst der Aufbau des Rückgrats, anschließend die Einführung des Präcarbenzentrums.

Kategorie **B** beschreibt die separate Synthese des R-NCN-R Fragments (C ist das zukünftige Carbenzentrum) und des restlichen Grundgerüsts mit anschließender Cyclisierung durch Reaktion dieser beiden Fragmente. Eine effiziente Syntheseroute zur Darstellung des R-NCN-R Fragments lieferte *Grubbs* durch Umsetzung von primären Aminen bzw. Anilin-Derivaten mit Orthoestern in der Anwesenheit von katalytischen Mengen Säure.⁵⁷ Die daraus entstehenden *N,N'*-disubstituierten Formamidin-Fragmente können anschließend mit 1,2-Dichlorethan⁵⁷ (i), Chloracetylchlorid⁵⁸ (j), 1,2-Disäurechloriden⁵⁹ (k,l), oder 2-Halogen-Benzoylchloriden⁶⁰ (m) zu den entsprechenden Imidazolinium-Vorläufern umgesetzt werden (Abbildung 11). R-NCN-R Fragment und Grundgerüst müssen nicht in zwei separaten Synthesen vorbereitet werden, sondern können sogar im Laufe einer Vier-Komponenten-Reaktion erzeugt werden und weiterreagieren. *Arduengo* patentierte eine Ein-Topf-Synthese, in welcher zunächst Formaldehyd mit zwei Äquivalenten eines primären Amins ein *N,N'*-disubstituiertes Aminal bildet.⁶¹ Dieses bildet im Anschluss in einer Kondensationsreaktion mit Glyoxal das gewünschte Imidazolium-Salz.

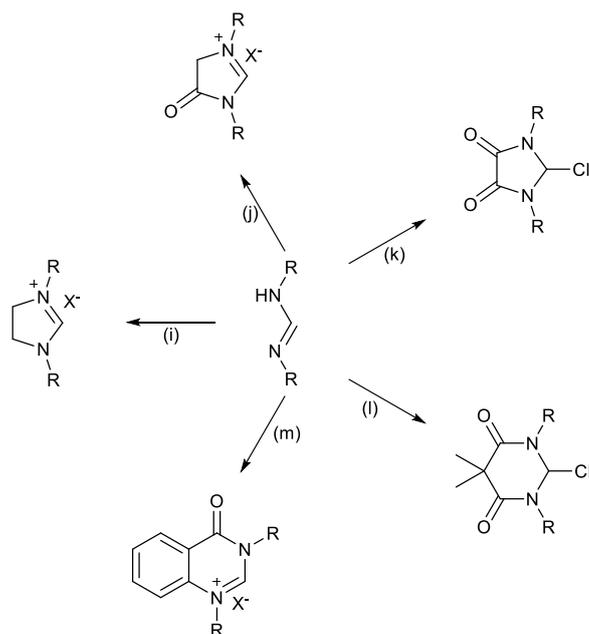


Abbildung 11: Syntheserouten nach Kategorie **B**: Parallele Synthese von Rückgrat und NCHN-Fragment.

Kategorie **C** stellt eine Quarternisierung eines fertigen Imidazol- oder Imidazolingerüsts dar. Die Einführung von Alkyl⁶² oder Tritylresten⁶³ sind dabei die möglichen Methoden, die für Quarternisierungen in Frage kommen können. Sie können ermöglicht werden durch die Reaktion der jeweiligen Grundgerüste mit Alkylhalogeniden, Methyltriflat, Trimethyloxoniumtetrafluorborat oder Triphenylmethyltetrafluorborat

Die in diesem Kapitel dargestellten NHC-Präkursoren (Azoliumsalze) umfassten ausschließlich 2-unsubstituierte Beispiele aus Gründen der Vereinfachung. Es eignen sich ebenfalls zahlreiche Beispiele 2-substituierter Grundgerüste für die Rolle als NHC-Präkursor, aus Gründen der Übersicht wird hier auf Berichte aus der Literatur verwiesen.

2.1.3.2 Die Darstellungsmöglichkeiten von freien NHCs und deren Metallkomplexen

Geschuldet ihrer hohen Reaktivität können die Darstellungsmöglichkeiten für Carbene in zwei Kategorien unterteilt werden: Synthese und Isolation der freien Carbene und *in situ* Erzeugung der (transienten) Carbene mit unmittelbar folgender Stabilisierung durch ein Abfangreagenz (Bsp. S, Se, Metallkomplex).

Ausgehend von 2-unsubstituierten NHC-Vorläufern existieren Möglichkeiten für die Erzeugung eines freien Carbens (a) und eines transienten Carbens mit nachfolgender Stabilisierung (a → b). Am häufigsten genutzt ist die Deprotonierung eines Azoliumsalzes, welche sowohl freie, isolierbare als auch nur transient beständige Carbene erzeugen kann. Diese Methode richtet zwei spezielle Bedingungen an die verwendeten Basen. Einerseits muss die Base natürlich eine ausreichende

Basizität besitzen, um das „azide“ $NCHN$ -Proton ($pK_s \approx 20$) abstrahieren zu können.⁶⁴ Andererseits muss die Base einen ausreichend großen sterischen Anspruch besitzen, um eine nukleophile Addition an die $C=N$ -Bindung des Vorläufers zu verhindern. Außerdem sollte beachtet werden, dass die verwendete Base nicht zu unkontrollierbaren Neben-(Zersetzungs-)reaktionen führt. Typische Beispiele für geeignete Basen sind MHMDS ($M = Li, Na, K$), Lithiumdiisopropylamid oder MO^tBu ($M = K, Na$). Butyllithium ($BuLi$) und LiO^tBu können auch geeignete Basen sein, tendieren jedoch häufiger zu den erwähnten Zersetzungsreaktionen. Die so erzeugten freien Carbene können im Anschluss durch die Zugabe von Metallverbindungen zu NHC-Metall-Komplexen umgesetzt werden.

Die zweite Möglichkeit ist spezifisch für ein notwendiges Strukturelement und damit nur in Einzelfällen anwendbar. Das Azoliumsalz muss als eine zwitterionische Verbindung vorliegen, welche über Tautomerisierung eine interne Base (X^-) erzeugen kann (c).⁶⁵ Die interne Base ist in der Lage in der Anwesenheit einer Metallverbindung das azide Proton zu deprotonieren. Das entstandene NHC wird im Anschluss durch die anwesende Metallverbindung in Folge von Komplexierung stabilisiert.

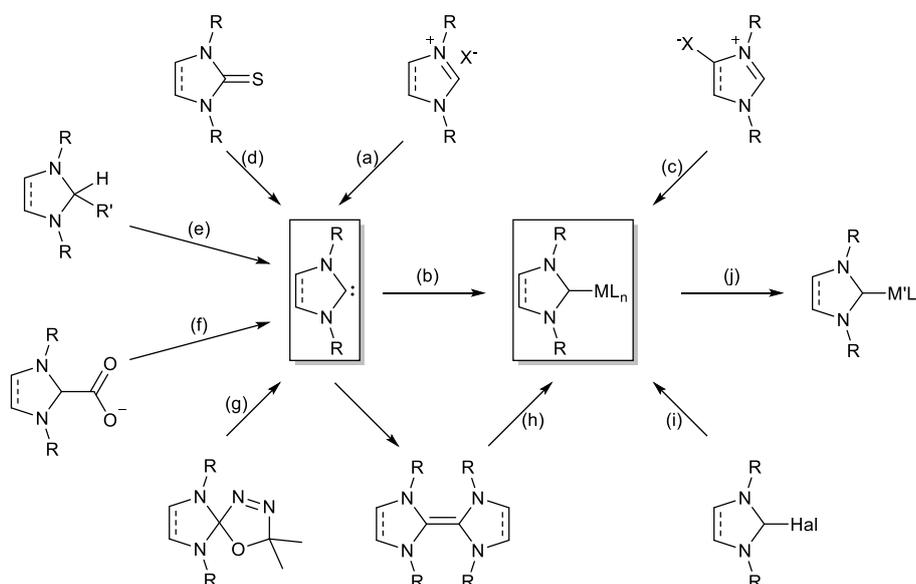


Abbildung 12: Darstellungsmöglichkeiten für NHCs und deren Metallkomplexe.

In Bezug auf 2-substituierte NHC-Vorläufer gibt es eine größere Vielfalt an Möglichkeiten, um ein freies oder transient beständiges Carben zu erzeugen. Es ist möglich Thioharnstoffe mit elementarem Kalium zu behandeln und ein Carben über eine reduktive Entschwefelung zu erzeugen (d).⁶⁶ Des Weiteren ist es möglich Carbene durch thermisch induzierte α -Eliminierung⁶⁷ (e), Decarboxylierung⁶⁸ (f) und Thermolyse von Oxadiazolinen⁶⁹ (g) zu erzeugen. Typische Austrittgruppen sind dabei Alkoxide, Kohlenstoffdioxid oder Aceton und Stickstoff. Auch in diesen

Fällen ist eine Darstellung von NHC-Metall-Komplexen durch die gleichzeitige Existenz oder anschließende Zugabe von Metallverbindungen möglich.

Weitere Methoden über den Nachweis der Bildung eines Carbens beinhalten die spezifische Darstellung von NHC-Metall-Komplexen. Gemäß Berichten aus der Literatur existiert für Dibenzotetraazafulvalene in Lösung ein Gleichgewicht zwischen dem Zustand des freien Carbens und dem Dimer. Die Zugabe eines geeigneten Metallfragments resultierte durch den Abfang der Carbenspezies in einem NHC-Metall-Komplex (h).⁷⁰ Die oxidative Addition eines NHC-Präkursors an eine Metallverbindung ist eine Methode, in welcher sowohl C-H-Bindungen als auch C-Halogen-Bindungen aktiviert werden konnten (i).⁷¹ Die gezielte Darstellung bestimmter NHC-Metall-Komplex ist außerdem über Transmetallierungsreaktionen möglich (j).⁷²

NHC-Metallkomplexe finden heutzutage u. A. auf den Gebieten der Katalyse und der lumineszenten Materialien eine ausgezeichnete Anwendung. Der *Grubbs*-Katalysator 2. Generation – ein Komplex vom Typ (NHC)RuCl₂R₂ – ist beispielsweise ein beliebter Katalysator für die Olefinmetathese. Lumineszente Ir(III)-Komplexe hingegen finden Anwendung im Bau von OLEDs.^{24,25b}

2.1.4 Lumineszenz in der Chemie

2.1.4.1 Lumineszenz – Eine allgemeine Einführung

Die Lumineszenz ist beschrieben als die Fähigkeit eines Stoffes Licht zu emittieren. Eine Emission wird dabei als ein strahlender Übergang aus einem angeregten Zustand eines Moleküls in den energetischen Grundzustand verstanden. Der Typus des angeregten Zustands unterteilt die Emission in zwei Kategorien: Die Fluoreszenz und die Phosphoreszenz. Die Emission wird als Fluoreszenz bezeichnet, wenn die Emission aus einem angeregten Singulettzustand (S_n) – antiparalleler Spin – in den Grundzustand erfolgt. Geschieht die Emission aus einem Triplettzustand (T_n) – paralleler Spin – wird der Prozess als Phosphoreszenz bezeichnet. Der bedeutendste Unterschied dieser beiden Emissionsarten besteht zwischen den jeweiligen Ratenkonstanten und daraus folgend Lebensdauern. Während für die Fluoreszenz hohe Ratenkonstanten ($\approx 10^8 \text{ s}^{-1}$) und kleine Lebensdauern ($\approx 10^{-9} \text{ s}$) beobachtet werden, sind für die Phosphoreszenz niedrigere und breiter gefächerte Ratenkonstanten ($\approx 10^3 - 10^0 \text{ s}^{-1}$) und längere Lebensdauern ($\approx 10^{-3} - 10^0 \text{ s}$) festzustellen. Ein weiterer wichtiger Begriff im Zusammenhang mit Lumineszenz ist die Quantenausbeute ϕ . Die Quantenausbeute beschreibt das Verhältnis von emittierten Photonen zur Menge der zur Anregung eingesetzten Photonen. Eine Quantenausbeute befindet sich in dem Bereich von $0 \leq \phi \leq 1$.

Damit eine Emission stattfinden kann, ist eine vorherige Anregung des Moleküls notwendig. Diese Anregung kann auf zahlreichen Wegen geschehen, von welchen hier einige wenige Beispiele genannt werden sollen. Eine Methode ist die Photolumineszenz, bei welcher die Anregung durch die Absorption von elektromagnetischer Strahlung vollzogen wird. Ein weiteres Phänomen ist die Elektrolumineszenz, bei welcher eine Anregung durch die Einwirkung von elektrischer Energie erfolgt. Besonders von Bedeutung für das Leben auf unserem Planeten ist die Chemilumineszenz mit der Unterkategorie der Biolumineszenz. Hier erfolgt die Anregung eines Moleküls durch die, bei einer chemischen Reaktion, freiwerdende Energie (Chemilumineszenz) in einem lebenden Organismus (Biolumineszenz).

Die Fluoreszenz wird typischerweise in Molekülen mit ausgedehnten π -Systemen, wie z.B. aromatischen Molekülen beobachtet und ist damit in vielen Aspekten des Lebens zu finden. In Abbildung 13 sind Beispiele für fluoreszente Moleküle gegeben.

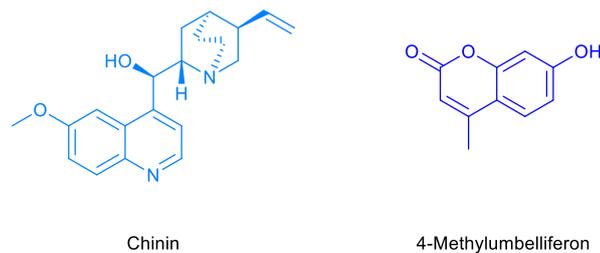


Abbildung 13: In der Natur vorkommende Fluorophore Chinin und 4-Methylumbelliferon.

Chinin wurde ursprünglich als eines der ersten effektiven Malariamedikamente verwendet und findet heutzutage Verwendung in dem populären Tonic Water. Eine Bestrahlung chininhaltiger Lösungen mit UV-Licht lässt eine Emission von blauem Licht (460 nm) beobachten.⁷³ 4-Methylumbelliferon findet unter anderem Anwendung in der Krebstherapie und ist einer der Auslöser für Fluoreszenz (441 nm) in den Panzern von Skorpionen.⁷⁴

Eine anschauliche Illustration der Prozesse, die mit Absorption und Emission von Licht zusammenhängen, liefert ein *Jablonski*-Diagramm (Abbildung 14).⁷⁵

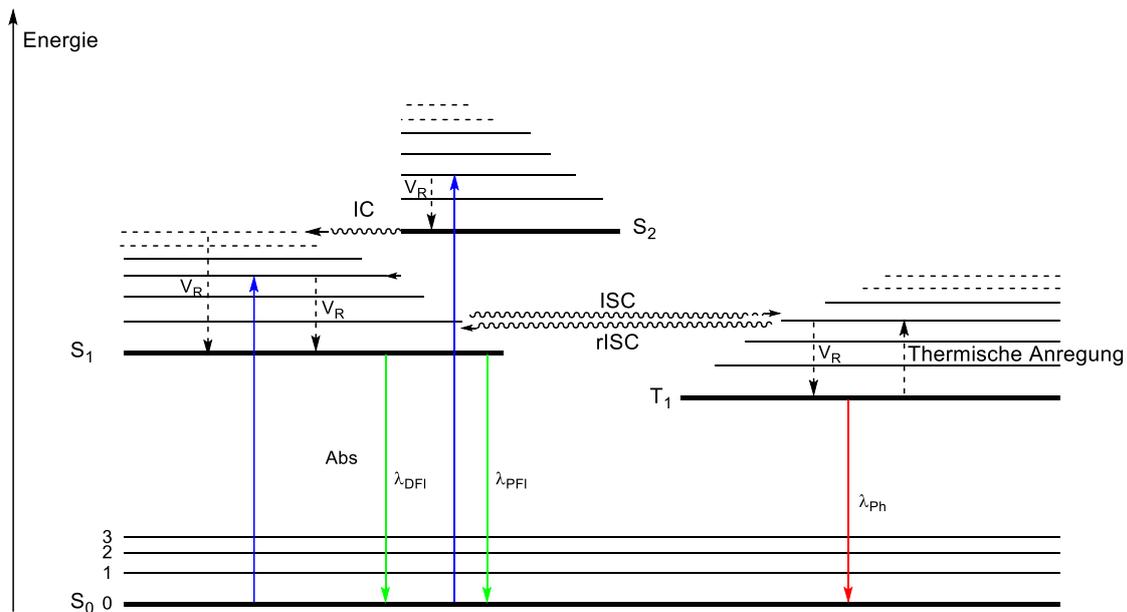


Abbildung 14: Verallgemeinertes *Jablonski*-Diagramm. Entnommen aus der eigenen Masterarbeit und angepasst.^{60c} Abs: Absorption, IC: Internal Conversion, ISC: Intersystem crossing, rISC: Reverse intersystem crossing, V_R : Vibronische Relaxation, DFI: Verzögerte (Delayed) Fluoreszenz, PFI: Prompte Fluoreszenz, Ph: Phosphoreszenz.

Das abgebildete *Jablonski*-Diagramm bildet drei Singulettzustände (S_{0-2}) und einen Triplettzustand (T_1) zusammen mit den dazugehörigen Schwingungsniveaus der einzelnen Zustände ab. Die Singulettzustände sind aufgeteilt in Grundzustand (S_0), erster angeregter Zustand (S_1) und zweiter angeregter Zustand (S_2). Die Absorption von Licht führt zu einer rapiden Anregung (Ratenkonstante $\approx 10^{15} \text{ s}^{-1}$) des Moleküls in einen der angeregten Singulettzustände (Blaue Pfeile). Die Anregung erfolgt gemäß des *Franck-Condon-Prinzips*⁷⁶ vertikal, da die hohe Geschwindigkeit dieses Vorgangs eine Verschiebung der Kernkoordinaten ausschließt. Typischerweise erfolgt eine Anregung in eines der höheren Schwingungsniveaus der angeregten Zustände, aus welchen die Moleküle durch schnelle vibronische Relaxation (V_R) in den Schwingungsgrundzustand der jeweiligen Zustände relaxieren. Der Übergang eines höheren Zustandes in einen energetisch niedrigeren Zustand gleicher Multiplizität (S_n zu S_{n-1}) wird „internal conversion (IC)“ genannt und erfolgt isoenergetisch mit nachfolgender V_R in den nächsten Schwingungsgrundzustand. Die Geschwindigkeit des IC ist abhängig von dem energetischen Abstand der beteiligten Schwingungsniveaus und erfolgt schneller je kleiner dieser Abstand ist. Hat ein angeregtes Molekül die notwendige Abfolge an IC- und V_R -Prozessen abgearbeitet, um den Schwingungsgrundzustand des S_1 -Zustandes zu erreichen, so kann ein strahlender Übergang des S_1 in den S_0 – die prompte Fluoreszenz (λ_{PFI}) – stattfinden.

Eine Phosphoreszenz wird erreicht, indem zunächst ein Prozess mit der Bezeichnung „intersystem crossing (ISC)“ stattfindet. Beim ISC findet ein isoenergetischer Übergang aus einem Singulettzustand in einen Triplettzustand statt, der durch eine Spinumkehr (quantenchemisch

verboten) begleitet wird. Bei ausreichend geringer energetischer Nähe von Singulett- und Triplettzustand ist der umgekehrte Prozess „reversed intersystem crossing (rISC)“ ebenfalls möglich. Innerhalb der Triplettzustände sind, wie in den Singulettzuständen, IC- und V_R -Prozesse erlaubt. Wird der Schwingungsgrundzustand des T_1 erreicht, ist ein strahlender Übergang von T_1 in S_0 – die Phosphoreszenz (λ_{ph}) – möglich. Das Verbot der Spinumkehr resultiert in einer geringeren Wahrscheinlichkeit für einen ISC-Prozess, wodurch die deutlich höhere Ratenkonstante und Lebensdauer für die Phosphoreszenz zu Stande kommt.

Die Vorgabe, dass eine Lumineszenz nur aus den Schwingungsgrundzustand des niedrigsten angeregten Zustands erfolgen kann, ist als *Kasha-Regel* bekannt.⁷⁷ Die *Kasha-Regel* ist auch die Ursache für das Phänomen, dass die Emission energieärmer (rotverschobener) ist, als die Absorption. Wie bereits beschrieben führt eine Absorption zu einer Anregung in höhere energetische Zustände. Anschließend geht ein Anteil der absorbierten Energie durch vibronische Relaxation als nicht-strahlender Prozess verloren bis der niedrigste angeregte Zustand erreicht wird, aus welchem dann emittiert werden kann. Der Energieunterschied zwischen Absorptions- und Emissionsmaximum wird als *Stokes-Verschiebung* bezeichnet.

Sowohl der ISC als auch der rISC sind Prozesse, die einen spinverbotenen und damit wenig wahrscheinlichen Übergang beschreiben. Jedoch ist der ISC besonders in Molekülen mit schwereren Elementen häufiger zu beobachten und eröffnet damit die Frage nach einem „warum?“. Eine Antwort liegt in der Spin-Bahn-Kopplung (spin orbit coupling, SOC). Die Spin-Bahn-Kopplung beruht auf der Wechselwirkung des Spins eines Elektrons mit dessen Bahndrehimpuls. Sie ist ein relativistischer Effekt, welcher in proportionaler Abhängigkeit zu der effektiven Kernladungszahl der Atome steht.⁷⁸ Je höher die effektive Kernladungszahl – je schwerer das Element – desto ausgeprägter der Effekt der Spin-Bahn-Kopplung und desto häufiger das Vorkommen eines ISC.

2.1.4.2 Lumineszenz in Metallkomplexen mit besonderem Blick auf Kupfer(I)-Komplexe

Die Lumineszenz in Metallkomplexen beruht auf den verschiedenen möglichen Übergängen zwischen dem Metallzentrum und der vorliegenden Liganden.

Essentiell sind vier unterschiedliche Übergänge zu erwähnen: Erstens ein Metallzentrierter-Übergang (MC) bei dem ein Elektron aus einem Metallorbital in ein Metallorbital angeregt wird ($\pi_M \rightarrow \sigma_{M^*}$). Zweitens ein Liganden-zentrierter-Übergang (LC) $\pi_L \rightarrow \pi_{L^*}$. Drittens ein Metall-Ligand-charge-transfer-Übergang (MLCT) $\pi_M \rightarrow \pi_{L^*}$. Und viertens ein Ligand-Metall-charge-transfer-Übergang $\pi_L \rightarrow \sigma_{M^*}$.

Innerhalb der letzten Jahre haben sich Kupfer(I)-Komplexe, dank ihrer Preiswertigkeit, vorteilhaften elektronischen Beschaffenheit und strukturellen Vielfältigkeit, als ein starker Konkurrent für die etablierten, jedoch teuren Ir(III)-Komplexe im Fokus der Untersuchungen für lumineszente Metallkomplexen etabliert.⁷⁹ Kupfer(I)-Ionen schließen durch ihre 10 d-Elektronen-Besetzung das Ereignis von nicht-strahlenden Prozessen durch MC-Übergänge aus. Zusätzlich erlaubt eine d^{10} -Elektronenkonfiguration mehrere mögliche Koordinationsgeometrien. So ist Kupfer(I) in der Lage tetraedrische, trigonal-planare oder auch lineare Komplexe zu bilden. Von besonderem Interesse bei Kupfer(I)-Komplexen ist zusätzlich das Phänomen der „thermally activated delayed fluorescence (TADF)“. TADF beschreibt allgemein eine auftretende Fluoreszenz nach Rückkehr aus einem T_1 -Zustandes in den S_1 -Zustandes durch rISC (Abbildung 14, λ_{DFI}). Voraussetzung für einen TADF-Prozess ist eine energetische Nähe der T_1 - und S_1 -Zustände und wird durch wachsende Nähe der beiden Zustände zusätzlich befördert. Untersuchungen haben ergeben, dass der energetische Abstand zwischen den beiden Zuständen nicht größer als 10^3 cm^{-1} sein sollte, damit ein schneller rISC durch thermische Energie gewährleistet werden kann.⁸⁰ Der bedeutende Nutzen des TADF-Prozesses liegt in einer deutlichen Erhöhung der Fluoreszenzquantenausbeute, wodurch sich Kupfer(I)-Komplexe als Kandidaten für die Anwendung in *organic light emitting diodes* (OLEDs) qualifiziert haben.

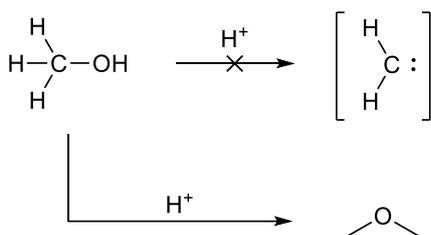
Kupfer(I)-Komplexe bringen jedoch nicht nur Vorteile. Wie *McMillin* 1985 in Zusammenhang mit tetraedischen, homoleptischen [Cu(I)diimin]-Komplexen bereits zeigte, wechseln Kupfer(I)-Komplexe bei Anregung zu einer quadratisch planaren Koordinationsgeometrie.⁸¹ Diese geometrische Verzerrung führte zu veränderten Ratenkonstanten für nicht-strahlende Prozesse, wodurch eine Abnahme der Quantenausbeute zu beobachten war.

Auf diese kurze Einführung in die Grundlagen der NHC-Chemie soll im Folgenden ein Einblick in die Fortschritte der äußerst aktiven Forschung auf dem Gebiet der NHC-Chemie folgen.

3 Stand der Forschung

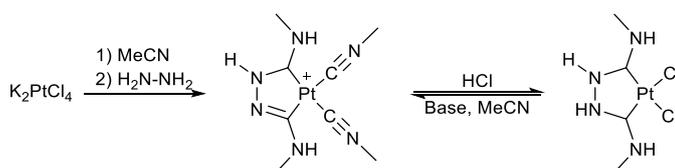
3.1 NHCs – Eine kleiner Einblick in die Geschichte ihres Aufstiegs

Die ersten Berichte über Untersuchungen an Carbenen gehen bis in das Jahr 1835 zurück. *Dumas* experimentierte mit der Dehydratisierung von Methanol zum Zwecke der Erzeugung von Methylen. *Dumas* Experimente blieben erfolglos, da die Dehydratisierung von Methanol zu der Bildung von Dimethylether führte (Schema 1).



Schema 1: Der Versuch einer Erzeugung des Methylen aus Methanol.

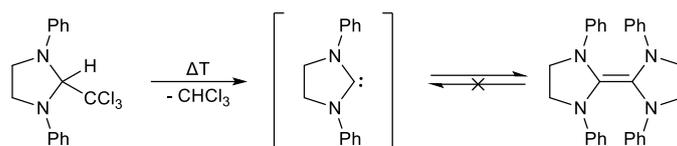
Erst knapp 100 Jahre nach *Dumas* Untersuchungen im Zusammenhang mit Carbenen treten die ersten Berichte über Untersuchungen in Verbindung mit NHCs ans Licht.¹⁹ Unabsichtlich gelang es *Tschugajeff* 1925 einen ersten NHC-Metall-Komplex (rotes Salz) durch die Umsetzung von Kaliumtetrachloroplatinat mit Methylisonitril und Hydrazin zu synthetisieren.⁸² Die Zugabe von Salzsäure formte reversibel einen neutralen Platinkomplex (gelbes Salz), welcher einen zweizähligen NHC-Chelat-Liganden trug und damit der erste, in Reinform isolierte, Biscarbenkomplex war (Schema 2). Die klare Identifikation dieses Komplexes gelang jedoch erst 1970 durch die Aufklärung der Molekülstruktur mit Röntgenstrukturanalyse.⁸³



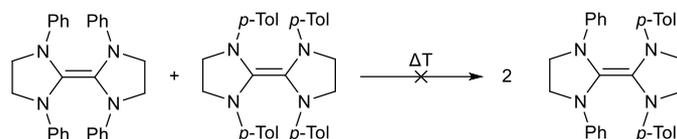
Schema 2: Darstellung der Carben-Metallkomplexe nach *Tschugajeff*.

Es benötigte weitere knapp vier Jahrzehnte bis die NHC-Chemie in den 1960er Jahren weiter Fahrt aufnahm. 1960 entdeckte *Wanzlick* bei der thermischen α -Eliminierung von Chloroform zum Zwecke der Isolation eines freien Carbens die Bildung eines Entetraamins.⁸⁴ Da es entgegen seiner ursprünglichen Erwartung bezüglich der Bildung des freien Carbens steht, stellte *Wanzlick* die Vermutung auf, dass das entsprechende freie Carben mit seinem Dimer im Gleichgewicht stünde. 1964 widerlegten *Lemal* und *Winberg* jedoch diese Vermutung mit Hilfe von Kreuzmetatheseexperimenten (Schema 3).⁸⁵

Wanzlick (1960)

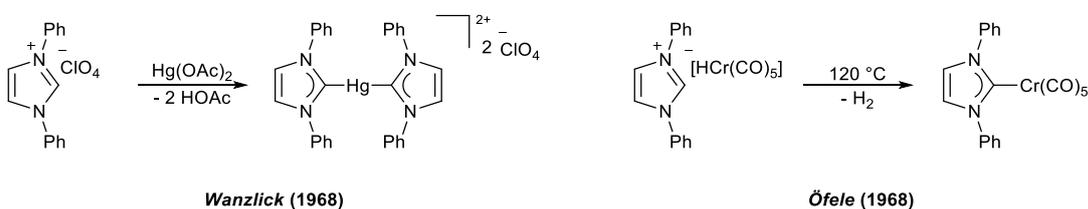


Lemal (1964)



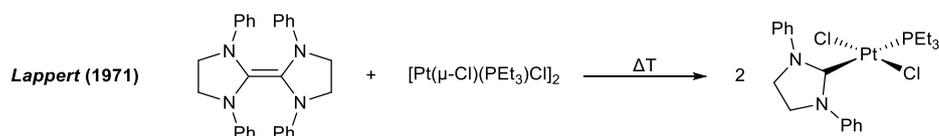
Schema 3: Versuche zur Darstellung eines freien Carbens (Wanzlick). Kreuzexperimente (Lemal).

Wenige Jahre später (1968) berichteten Wanzlick und Öfele von der erfolgreichen Darstellung von den ersten nachgewiesenen NHC-Metallkomplexe. Beide wählten das Imidazoliumsalz als Grundgerüst für ihre NHCs, mit dem Unterschied im gewählten Anion. Sowohl die Synthese von Wanzlicks Bis-NHC-Quecksilber-Komplex⁸⁶ als auch Öfeles NHC-Chrom-Komplex⁸⁷ erfolgten über eine *in situ* Erzeugung der freien Carben durch Deprotonierung und unmittelbarem Abfang derer durch entsprechenden Metallkomplexe (Schema 4).



Schema 4: Darstellung der ersten NHC-Metallkomplexe nach Wanzlick und Öfele.

1971 schaffte es Lappert als Erster einen NHC-Metall-Komplex auf Basis von Imidazolindin-2-yliden und eines Platinkomplexes darzustellen.^{70a} Die Synthese erfolgte über die thermische Spaltung des Carben-Dimers in Präsenz des koordinativ ungesättigtem Di- μ -chloro-dichlorobis(triethylphosphin)-diplatin(II) (Schema 5).

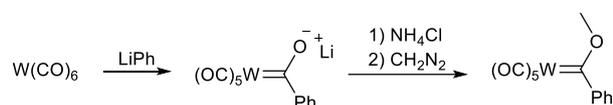


Schema 5: Darstellung eines NHC-Pt-Komplexes nach Lappert.

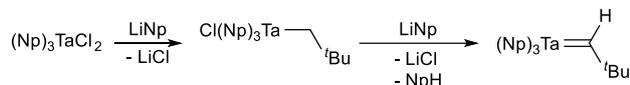
Nahezu zeitgleich zu den Ergebnissen von Wanzlick, Lemal, Öfele und Lappert berichtete Fischer 1964 von einem Heteroatom-Carbenkomplex, welcher nicht auf einem NHC basierte.⁸⁸ Fischers erster Carben-Wolframkomplex entstand durch den nukleophilen Angriff von Phenyllithium an

Wolframhexacarbonyl mit anschließender Methylierung des Sauerstoffatoms. *Fischers* Entdeckung führte zu der Etablierung der Fischer-Typ Carbenkomplexe, welche späte Übergangsmetalle in niedrigen Oxidationsstufen beinhalten (Schema 6). Der Carbenkohlenstoff in Fischer-Typ Komplexen ist von dessen Charakter her ein Singulett-Carben und besitzt eine elektrophile Reaktivität. Ein Jahrzehnt später, 1974, erfolgte ein Bericht von *Schrock* über die erfolgreiche Synthese von Alkyliden-Metall-Komplexen.⁸⁹ Diese geschah durch die α -H-Eliminierung von Neopentan (Np) aus einem Ta(Np)₄Cl-Komplex. Diese Komplexe wurden als Schrock-Typ Komplexe getauft, welche frühe Übergangsmetalle in hohen Oxidationsstufen beinhalten. Im Gegensatz zu den Fischer-Typ Carbenen sind die Schrock-Typ Carbene formal gesehen Triplett-Carbene mit einer nukleophilen Reaktivität (Schema 6).

Fischer (1964)

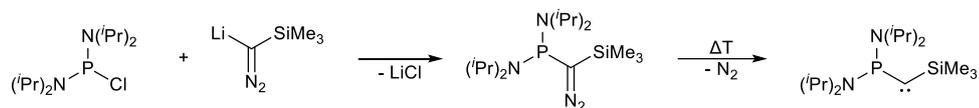


Schrock (1974)

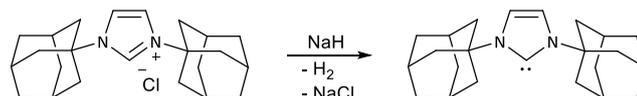
Schema 6: Darstellung der ersten *Fischer*- und *Schrock*-Carbene.

Auf die Etablierung dieser ersten Carbenkomplexe folgte schließlich im Jahr 1988 von *Bertrand et al.* der erste Bericht der Darstellung eines freien, heteroatomstabilisierten Carbens (Schema 7).⁹⁰ Die Beweisführung für das Vorliegen eines freien Carbens durch Strukturaufklärung zog sich jedoch noch bis in das Jahr 2000.⁹¹ Von daher war es *Arduengo*, welcher im Jahr 1991 den Grundstein für die moderne NHC-Chemie gelegt hatte, indem er als Erster von der Darstellung des ersten kristallinen NHCs berichtete.²⁰ Der hohe sterische Anspruch der beiden *N*-Adamantylsubstituenten (Ad) war die Isolation eines Vertreters dieser hochreaktiven Substanzklasse der Carbene zu verdanken (Schema 7).

Bertrand (1988)



Arduengo (1991)



Schema 7: Synthese des freien Carbens nach *Bertrand* und Synthese des ersten kristallinen NHCs nach *Arduengo*.

Arduengos und Bertrands Entdeckungen waren der Auslöser für ein rasant ansteigendes Interesse an der Forschung über NHCs. Der außerordentliche Nutzen von NHCs in Forschung und Industrie²⁶ machte rasch bemerkbar, so fanden NHCs in den letzten 30 Jahren weitreichende Anwendung in Katalyse^{37, 39}, lumineszente Materialien (OLEDs)³⁸ und Medizin²². Die jeweiligen Anwendungsgebiete besitzen spezielle Anforderungen an die strukturellen Designs der NHCs, sodass im nächsten Kapitel auf die Modifikationsmöglichkeiten der NHCs eingegangen werden soll.

3.2 Die Modifikationsmöglichkeiten von NHCs

Die große Varietät der Anwendungsgebiete von NHCs ist besonders der großen Flexibilität im Bezug auf ihre Modifikationsmöglichkeiten zu verdanken. So findet sich eine Vielzahl an NHCs mit Unterschieden in ihrer Ladung, Anzahl und Art der Heteroatome, Ringgröße, Variation ihres Rückgrats, und Art der *N*-Substituenten. Ein Eingriff in diese Parameter erlaubt die maßgeschneiderte Gestaltung des sterischen Anspruchs und des Typus der Reaktivität (nukleophil vs. elektrophil). Einen Einblick in die hohe Flexibilität der Modifikationsmöglichkeiten von NHCs soll in diesem Kapitel gegeben werden (Abbildung 15).

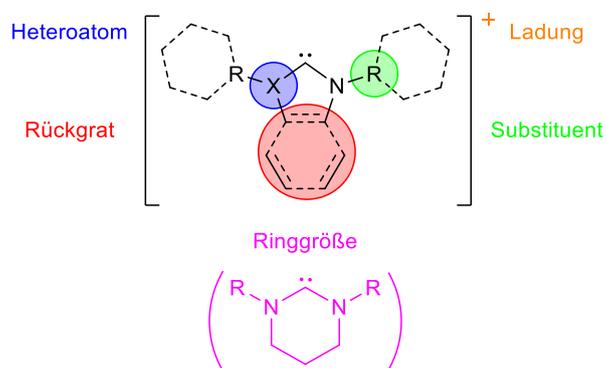


Abbildung 15: Illustration der Modifizierungsmöglichkeiten an NHCs.

3.2.1 Art der Ladung und Heteroatom

Eine erste Möglichkeit, die einen signifikanten Einfluss auf den Elektronenreichtum eines Carbens haben kann, ist die Einführung einer Ladung. Beispiele dafür lassen sich in den Arbeiten von *Ganter* (Tropylium)^{92,93}, *César*^{94,95} und *Glorius*⁹⁶ finden (Abbildung 16). So führte bei den Beispielen **3.1**, **3.2** und **3.3** die Einführung einer kationischen Ladung zu elektronenärmeren NHCs, was deutlich an ihren erhöhten TEP-Werten zu erkennen ist. Erwartungsgemäß führte die Einführung einer negativen Ladung zu einem vergrößerten Elektronenreichtum der NHCs **3.4** und **3.5** und damit zu einem verringerten TEP-Wert.

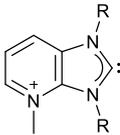
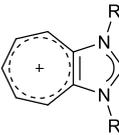
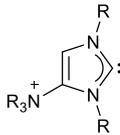
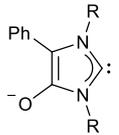
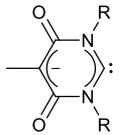
					
	3.1	3.2	3.3	3.4	3.5
TEP [cm ⁻¹]	Neutral: 2055 Ionisch: 2067	2053 2070	2049 2056	2058 2044	2057 2043

Abbildung 16: Eine Übersicht über literaturbekannte ionische NHCs **3.1**⁹², **3.2**⁹³, **3.3**⁹⁴, **3.4**⁹⁶ und **3.5**⁹⁵. Ihre zugehörigen TEP-Werte und die TEP-Werte ihrer neutralen Analoga sind angegeben.

Ein Vergleich der Beispiele **3.1** bzw. **3.2** mit **3.3** verdeutlicht außerdem, dass ein signifikanter Unterschied zwischen der Einführung einer endocyclischen Ladung und einer exocyclischen Ladung besteht. So scheint der Einfluss einer endocyclischen Ladung, die durch mesomere Grenzstrukturen auf die Carbenstruktur verteilt werden kann, auf den Elektronenreichtum des Carbens stärker zu sein als der Einfluss einer lokalisierten exocyclischen Ladung.

Ein weiterer Faktor, der einen bedeutenden Einfluss auf den Elektronenreichtum eines Carbens hat, ist die Art des Heterocyclus (Abbildung 17). Ein Vergleich der theoretisch und experimentell bestimmten Daten für die Verbindungen **3.5**, **3.6**, **3.7** und **3.8** weist auf eine Verringerung der Donorstärke von NHCs durch einen Wechsel von Pyrrolidin-basierten Carbenen zu Imidazolen, Thiazolen bzw. Oxazolen.

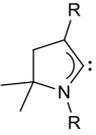
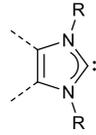
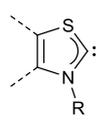
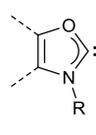
				
	3.6	3.7	3.8	3.9
TEP [cm ⁻¹]	Berechnet: - Experimentell: 2047**	2054* 2052**	2062* 2052 - 2054**	2065* -

Abbildung 17: Abhängigkeit der TEP-Werte von der Art des Heteroatoms bei verschiedenen Fünfring-Derivaten. * quantenchemisch berechnet⁹⁷, unsubstituiert ** experimentell ermittelt, substituierte Derivate.⁹⁸

3.2.2 Effekt der Ringgröße

Ein großer Anteil der bekannten NHCs basiert auf der Struktur eines fünfgliedrigen Rings, bei welchen das Motiv des von *Wanzlick*, *Öfele*, *Lappert* und *Arduengo* bereits genutzten Imidazol(in) als der populärste Vertreter angesehen werden kann. Seither wurde zusätzlich von einer großen Anzahl von sechsgliedrigen (Pyrimidin⁹⁹, Perimidin¹⁰⁰, Chinazolin⁶²), siebengliedrigen (Diazepin¹⁰¹) und viergliedriger¹⁰² (Diazetidin) NHCs berichtet. Der wichtige Aspekt der Ringgröße ist dessen Einfluss auf das Ausmaß des NCN-Winkels (C = Carbenkohlenstoff). Zum einen führt ein vergrößerter Winkel zu einer besseren sterischen Abschirmung durch die *N*-Substituenten, da diese stärker in Richtung des Carbenzentrums gebracht werden. Zum anderen wurde beobachtet, dass ein stumpferer Winkel in der Zunahme des Elektronenreichtums des Carbenkohlenstoffs resultiert. Dies hat einen merklichen Einfluss auf die Grenzorbitale und resultiert in einer Erhöhung der energetischen Lage des HOMO. Die Konsequenz davon ist eine Steigerung des σ -Donorcharakters (sinkender TEP-Wert bei steigendem NCN-Winkel) und eine Verringerung des S/T-Abstands (Abbildung 18).

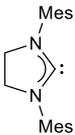
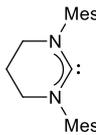
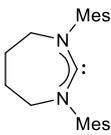
			
	3.10	3.11	3.12
TEP [cm ⁻¹]:	2051	2044	2042
S/T-Abstand [kcal/mol]:	72,7	59,4	-

Abbildung 18: TEP-Werte und S/T-Abstände von Daminocarbenen mit unterschiedlicher Ringgröße.^{46,101,103}

3.2.3 Einfluss von N-Substitutionsmuster und Rückgratmodifikation

Der positive Einfluss wachsender sterischer Abschirmung durch große *N*-Substituenten und deren Quantifizierung über das Modell des verdeckten Volumens (% V_{bur}) wurde bereits dargestellt (s. Kapitel 2.1.2.2). Doch ist dies die einzige Eigenschaft, die *N*-Substituenten zu der Struktur eines NHCs beitragen können? Ist ein Einfluss auf die elektronische Situation zu beobachten? Ein Vergleich verschiedener Derivate von Imidazolylidenen mit unterschiedlichen *N*-Substituenten zeigt trotz signifikanter Unterschiede im % V_{bur} (Methyl < Cy < Mes < Ad < Dipp) einen nahezu unbedeutenden Unterschied in den TEP-Werten. Dies kann darauf schließen lassen, dass die Wahl des *N*-Substituenten keinen signifikanten Einfluss auf die elektronische Situation des NHCs hätte (Abbildung 19).

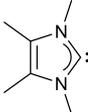
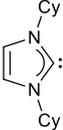
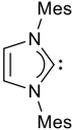
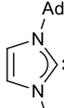
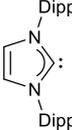
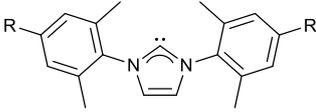
					
	3.13	3.14	3.15	3.16	3.17
TEP [cm ⁻¹]:	2052	2050	2051	2050	2052
%V _{bur} (Au):	26,1	27,4	36,5	39,8	44,5

Abbildung 19: Vergleich der TEP-Werte verschiedener Imidazolylidene mit deren verdeckten Volumina. Die verdeckten Volumina wurden anhand von NHC-Au-Komplexen mit NHC-Au-Bindungslängen von 2,00 Å bestimmt.^{51a,104}

Ein Bericht von *Plenio* aus dem Jahr 2007 führte jedoch den Gegenbeweis.¹⁰⁵ Die Gruppe von *Plenio* zeigte, dass eine kluge Wahl der *para*-ständigen Substituenten eines *N*-Arylsubstituenten einen direkten Einfluss auf die elektronische Situation des Carbenzentrums ausüben kann. 1,3-Bis(2,6-dimethylphenyl)-imidazol-2-yliden diente in dessen Arbeit mit einem TEP-Wert von 2055 cm⁻¹ als Referenzsubstanz. So wurde die Beobachtung gemacht, dass Substituenten mit einem elektronenschiebenden Charakter (Me, NEt₂) den TEP-Wert der NHCs verringern (besserer Donor) und Substituenten mit einem elektronenziehenden Charakter (Br, SOAr, SO₂Ar) den TEP-Wert erhöhen. (Abbildung 20).



steigender σ-Gesamtdonorcharakter →

R	NEt ₂	Me	H	Br	SOAr	SO ₂ Ar
TEP [cm ⁻¹]	2049	2051	2052	2053	2055	2056

Abbildung 20: Einfluss einer *para*-Substitution der *N*-Substituenten auf das Carbenzentrum quantifiziert durch die entsprechenden TEP-Werte.¹⁰⁵

Die Ergebnisse von *Plenio* wurden 2010 durch die Arbeiten von *Rösler* unterstützt und erweitert.¹⁰⁶ Die Gruppe von *Rösler* synthetisierte zu diesem Zweck eine Reihe von Derivaten eines Rhodium-Komplexes mit anionischem 2-^tButylmalonyl-NHC Liganden (TEP = 2048 cm⁻¹), dessen *N,N'*-Substituenten in Form von Phenylresten mit unterschiedlichen Fluorierungsgraden vorlagen. Erstens konnte erwartungsgemäß gezeigt werden, dass nicht nur das Substitutionsmuster des *para*-ständigen *N*-Substituenten einen bedeutenden Einfluss auf die elektronischen Eigenschaften des Carbenzentrums ausübt, sondern auch Substitutionen in *meta*- und *ortho*-Positionen einen merklichen Einfluss besitzen können (Abbildung 21). Zweitens wurde zusätzlich festgestellt, dass eine Substitution über das Difluorderivat (TEP = 2059 cm⁻¹) hinaus zu höher fluorierten Verbindungen zu einem nur noch geringen Einfluss auf die elektronische Situation des Carbens

führt. In Bezug auf die Arbeit von Rösler ist zu bemerken, dass die berechneten TEP-Werte auf Basis von Aqua-Komplexe des Typs NHC-Rh(COD)(H₂O) und nicht ausgehend von NHC-Rh(COD)Cl-Komplexen stattfanden, weswegen eine quantitative Betrachtung der TEP-Werte unter Vorbehalt zu beachten ist.

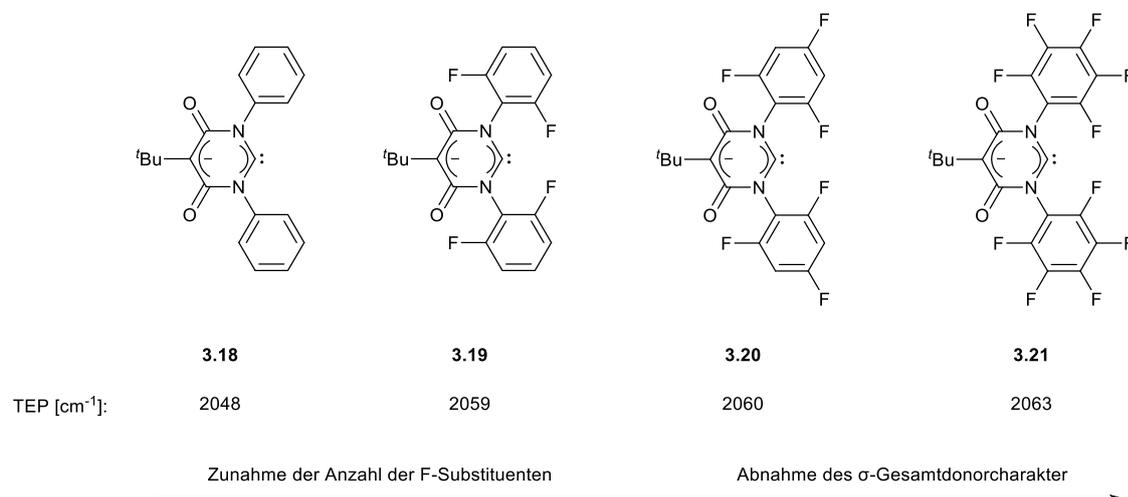


Abbildung 21: Einfluss der Anzahl der Fluorsubstituenten an den *N*-Phenylsubstituenten auf den TEP-Wert.¹⁰⁶

Eine Korrelation des Aufbaus des Substitutionsmusters zu einer Veränderung der elektronischen Eigenschaften eines NHCs wurde nicht nur bei verschiedenen substituierten *N*-Arylsubstituenten beobachtet, sondern auch bei Modifikationen im Rückgrat eines NHCs. Als Referenzstruktur kann hier das 1,3-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)imidazolidinone (IMes) mit einem TEP-Wert von 2051 cm⁻¹ genommen werden (Abbildung 22). Die Einführung verschiedener elektronenziehender Substituenten (F, NO₂, CN) in die 4,5-Positionen des Imidazol-Grundgerüsts führten zu einer deutlichen Zunahme des TEP-Wertes (schlechterer Donor, besserer Akzeptor). Gleichzeitig führte die Einführung elektronendonierender Substituenten (Me, Ph) zu einer Verringerung des TEP-Wertes (besserer Donor, schlechterer Akzeptor)

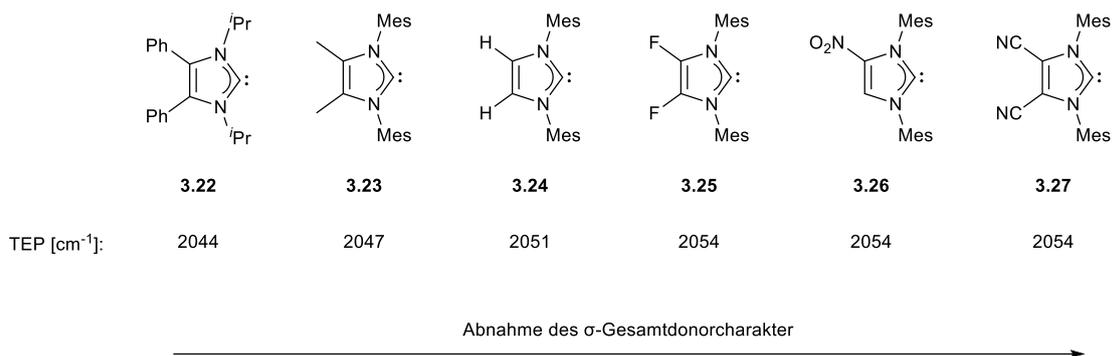


Abbildung 22: Einfluss auf die elektronischen Eigenschaften des Carbenzentrums durch Substitution des Carben-Rückgrats.^{105,107}

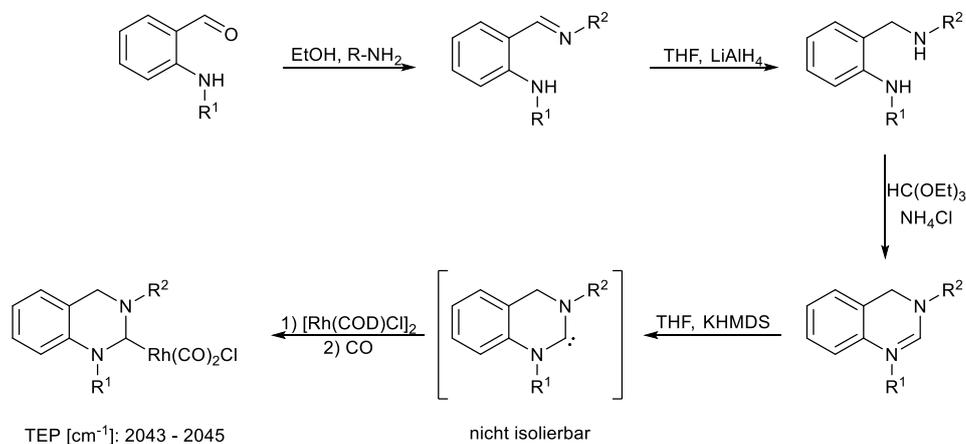
Abhängig von der Art der Substituenten gelingt sogar der Zugang zu einer neuen Klasse von NHCs. Die formale Substitution der Wasserstoffatome der *N*-benachbarten Kohlenstoffatome im Rückgrat eines NHCs mit Carbonylgruppen führt zu einer Umwandlung der bisherigen Aminofunktionalitäten zu Amid-Gruppen. Hier ist sowohl eine Monosubstitution als auch eine Disubstitution denkbar. In diesem Sinne etablierten nahezu zeitgleich *Glorius*⁹⁶ und *César*^{58a} im Jahr 2009 die ersten Vertreter der (Amido)(amino)carbene (AACs) und *Bielawski*^{59b} im Jahr 2009 die Klasse der Diamidocarbene (DACs). Die Einführung der Amidfunktionalität führt zu einer Einbindung der freien Elektronenpaare der Stickstoffatome in die Amidresonanz, wodurch insbesondere die Stabilisierung des Carbenzentrums über den +M-Effekt nachlässt. Eine nähere Betrachtung und Vergleich der elektronischen Eigenschaften und Reaktivitäten von Diaminocarbenen (klassische NHCs) zu AACs und DACs soll im Folgenden Kapitel gegeben werden.

3.3 Von NHC zu DAC und AAC – Unterschiede in elektronischer Situation und Reaktivität

3.3.1 Diaminocarbene im Zusammenhang mit Chinazolin

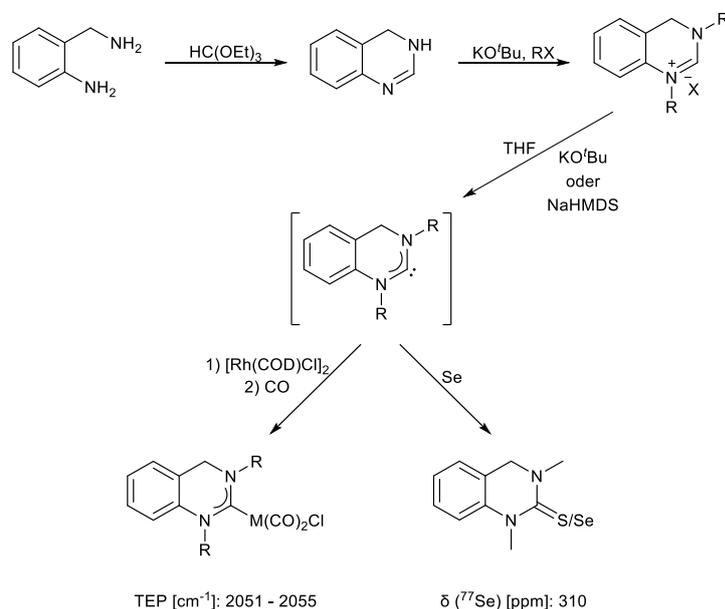
Die elektronische Beschaffenheit und daraus resultierende nukleophile Reaktivität von Diaminocarbenen wurde am Beispiel des Imidazolylidens bereits besprochen (s. Kapitel 2.1.1.1). Das Motiv des Chinazolins gehört in die Kategorie der Sechsringcarbene und fällt ebenfalls unter die Diaminocarbene. Es soll auf Grund von dessen Relevanz für diese Dissertation hier kurz näher beleuchtet werden. Methoden für die Darstellung von Chinazolin-basierten NHC-Präkursoren wurden von *Zhang, Shi* und *Ganter* etabliert. Die entsprechenden Präkursoren erzeugten nach

Deprotonierung mit MHMDS (M = Na, K) die transienten Carbenspezies, welche durch Umsetzung mit $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ und Kohlenstoffmonoxid die entsprechenden Rhodium(I)-Komplexe ergaben (Schema 8).



Schema 8. Syntheseroute für Chinazolin-basierte NHCs nach *Zhang* und *Shi* und Abfangreaktionen zu Rhodium(I)-Komplexen mit den dazugehörigen TEP-Werten. $\text{R}^1 = \text{iPr, Bn, Cy, 3,5-Dimethylphenyl}$, $\text{R}^2 = \text{Bn, Cy, 3,5-Dimethylphenyl}$.¹⁰⁸

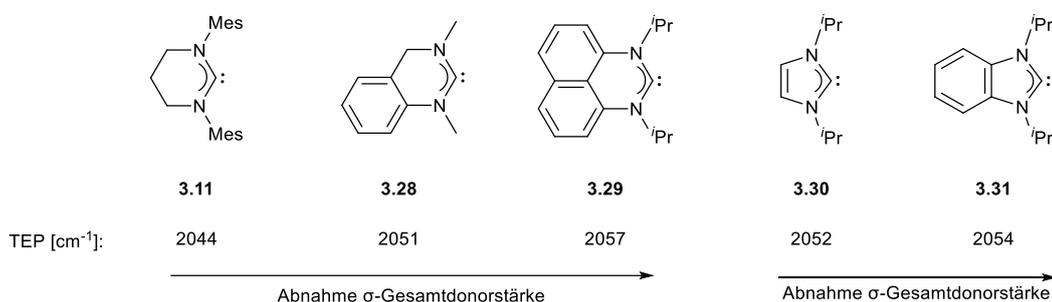
Ganter synthetisierte ebenfalls Chinazolin-basierte Rhodium/Iridium(I)-Komplexe und (Seleno)-Harnstoff-Derivate über ein modifiziertes Syntheseverfahren (Schema 9).⁶²



Schema 9: Syntheseroute für Chinazolin-basierte NHCs nach *Ganter* und Abfangreaktionen zu Rhodium(I)-Komplexen mit den dazugehörigen TEP-Werten und Selenoharnstoff mit der entsprechenden ^{77}Se -Verschiebung. $\text{RX} = \text{MeI, EtBr, BnBr}$, $\text{M} = \text{Rhodium oder Iridium}$.^{62,109}

Die TEP-Werte der Komplexe von *Shi* ($2043 - 2045 \text{ cm}^{-1}$) weichen signifikant von den TEP-Werten von *Ganter* ($2051 - 2055 \text{ cm}^{-1}$) ab. Die Ursache dafür kann an der Probenvorbereitung liegen, da *Shi* die Messungen als Feststoff in KBr-Presslingen durchführte, *Ganter* dessen Verbindungen jedoch in

Lösung (Dichlormethan) analysierte. Die TEP-Werte der Komplexe von *Ganter* befinden sich in einem Bereich für Standard-Fünfring-NHCs. Die TEP-Werte erlauben einen Einblick in den Effekt der Benzanellierung auf die elektronische Situation des Carbenzentrums im Vergleich zu einem unmodifizierten Sechsringcarben (Schema 10). Die Benzanellierung erweitert das delokalisierte π -System des NHCs, was in einer Stabilisierung des LUMOs resultiert. Dies sollte sich folglich in einer Verbesserung des π -Akzeptorcharakters des Carbens bemerkbar machen. Ein Vergleich der Carbene **3.11**, **3.28**, **3.29**, **3.30** und **3.31** zeigt eine Erhöhung des TEP-Werts (verbesserter Akzeptor) mit Zunahme des delokalisierten π -Systems und ist damit konform mit der theoretischen Erwartung.



Schema 10: Vergleich verschiedener Diaminocarbone für den Einfluss von Benzanellierungen auf die elektronische Situation des Carbenzentrums. Zur Quantifizierung sind die jeweiligen TEP-Werte angegeben.^{46,62}

3.3.2 Diamidocarbone (DACs)

Die Rückgratmodifikation in Form einer Benzanellierung führte zu einem stabilisierenden Effekt des LUMOs eines NHCs, jedoch noch zu keiner beobachteten Änderung des reaktiven Verhaltens. Wie im letzten Kapitel kurz angesprochen, ist es erst eine Rückgratmodifikation in Form der Einführung von Carbonylfunktionalitäten (und den daraus entstehenden Amidofunktionalitäten), die in der Beobachtung neuer reaktiven Eigenschaften resultiert. Die aus einer doppelten Substitution resultierende Klasse der NHCs wird als Diamidocarbon bezeichnet (Abbildung 23).

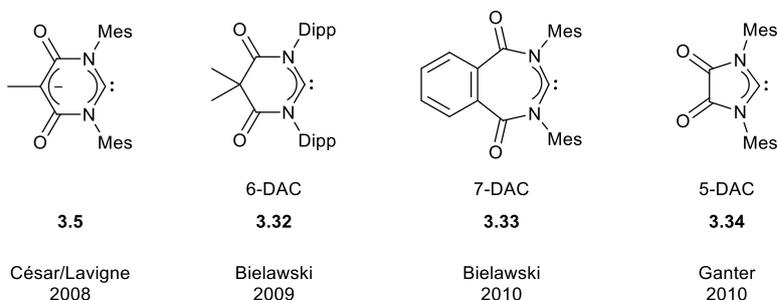
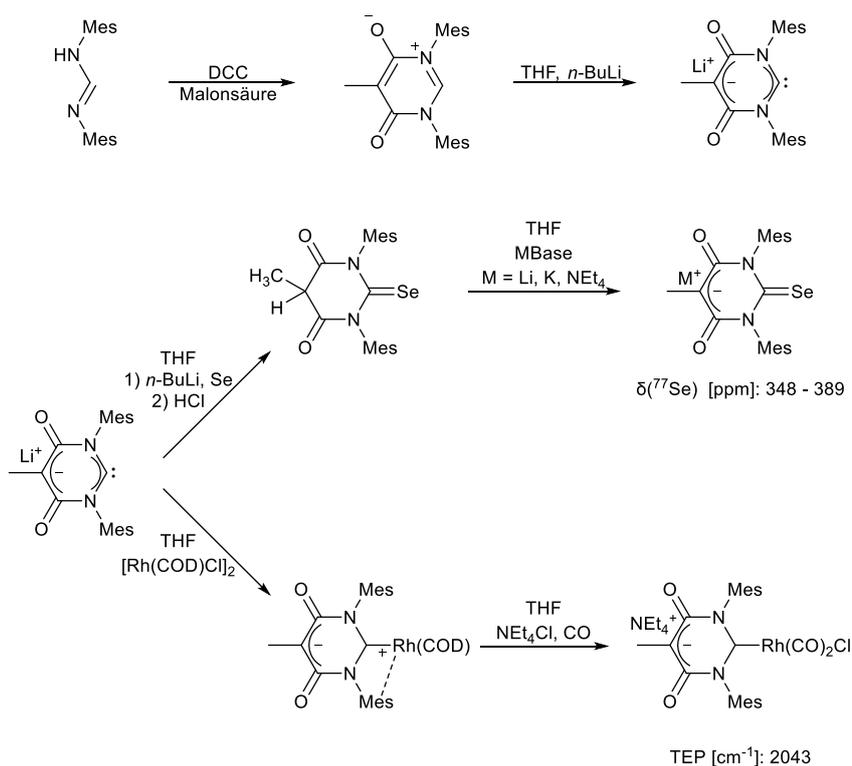


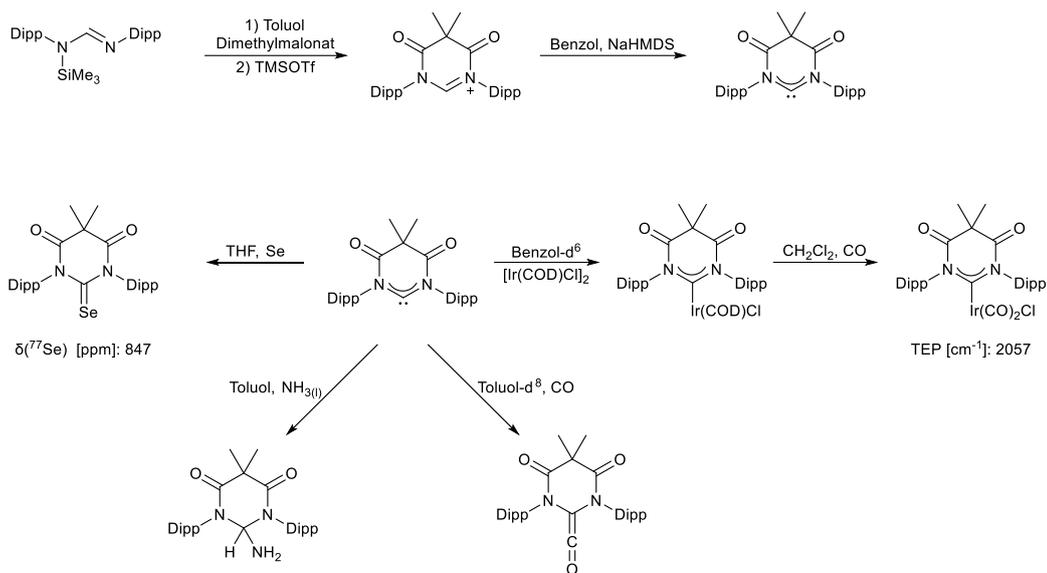
Abbildung 23: Beispiele einiger bekannter Diamidocarbone.^{59,95}

Die ersten Arbeiten zu DACs fertigte *César* im Jahr 2008 an.⁹⁵ Dieser setzte *N,N'*-Dimesitylformamidin mit 2-Methylmalonsäure um, um eine zwitterionische Struktur als NHC-Vorläufer zu erhalten. Nach Deprotonierung resultierte dieser NHC-Vorläufer in der Bildung eines, in Substanz stabilen, anionischen NHCs. Abfangreaktionen resultierten in der Bildung der entsprechenden Selenoharnstoffe und Rhodium(I)-Komplexe (Schema 11). Ein TEP-Wert von 2043 cm^{-1} steht für einen starken Donorcharakter dieses NHCs, während die Selenverschiebung (348 – 389 ppm) auf die Existenz eines nicht vernachlässigbaren π -Akzeptorcharakters deutet.



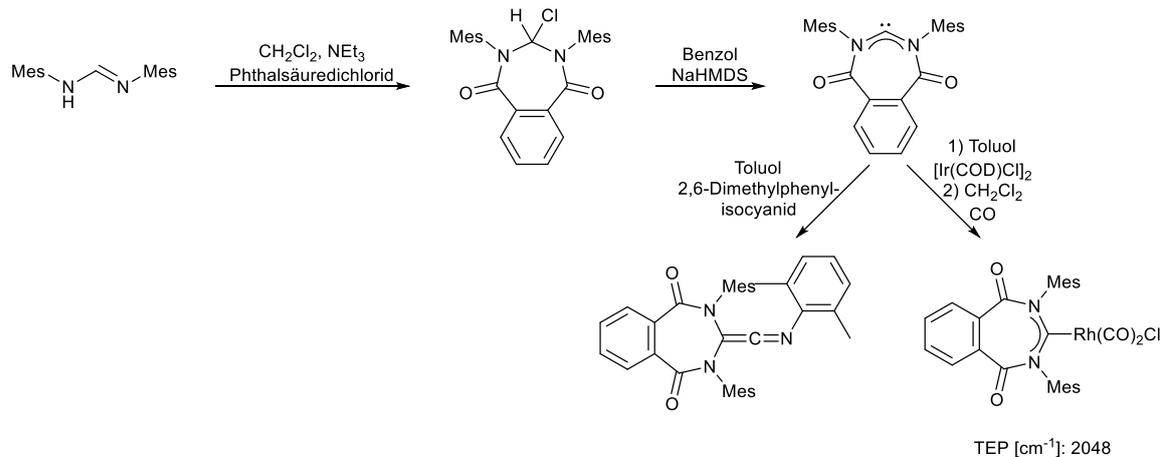
Schema 11: Synthese eines anionischen sechsgliedrigen NHCs und einige dessen Abfangprodukte nach *César* und *Lavigne*.^{95,110}

Kurze Zeit später berichteten *Bielawski*^{59b} und *César*¹¹¹ fast gleichzeitig von der Synthese eines neutralen, sechsgliedrigen Diamidocarbens (6-DAC), dessen Synthese über die Umsetzung von *N,N'*-Di(aryl)formamidin (Aryl = Mes, Dipp) mit Dimethylmalonsäuredichlorid erfolgte. Neben der darauffolgenden erwarteten Bildung der entsprechenden Selenoharnstoffe und Ir(I)-Komplexe, zeigte das 6-DAC zusätzlich eine ausgeprägte elektrophile Reaktivität durch Reaktionen mit Kohlenstoffmonooxid und Isonitrilen. Im Laufe der Jahre zeigte das 6-DAC außerdem die Fähigkeit zu NHC untypischen Reaktionen wie [2+1]-Cycloadditionen, C-H-, N-H- und P-H-Insertionen (Schema 12). Die Ermittlung der elektronischen Eigenschaften des 6-DAC resultierten in einer σ -Donorfähigkeit (TEP = 2057 cm^{-1}) im Bereich von Standard-NHCs und einer stark ausgeprägten π -Akzeptorstärke (847 ppm).



Schema 12: Synthese eines sechsgliedrigen DACs (6-DAC) und einige dessen Abfangprodukte nach *Bielwaski*.^{59b,46}

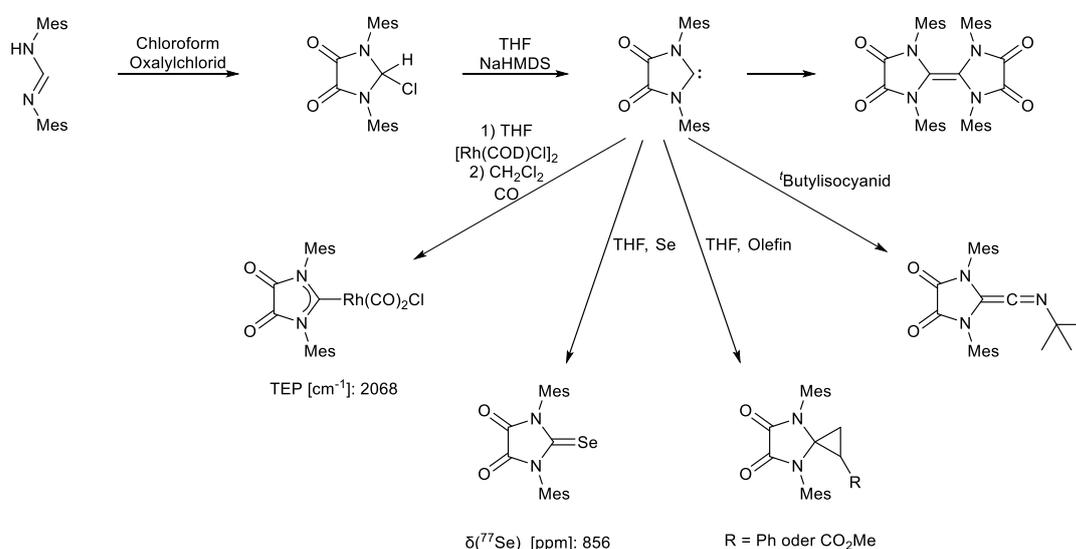
Im Jahr 2010 gelang *Bielawski* die Darstellung eines neutralen, siebengliedrigen Vertreters der DACs.^{59c} Die Darstellung des 7-DACs basiert auf der Umsetzung von *N,N'*-Dimesitylformamidin mit Phthalsäuredichlorid. Das 7-DAC besaß ebenfalls die Fähigkeit mit $[M(\text{COD})\text{Cl}]_2$ und anschließender Begasung mit CO zu reagieren. Es offenbarte zusätzlich eine elektrophile Reaktivität verdeutlicht anhand der Bildung entsprechender Ketenimine (Schema 13). Erwartungsgemäß war eine Zunahme der σ -Donorfähigkeit durch die Aufweitung des NCHN-Winkels von dem Übergang vom 6-DAC zum 7-DAC zu (2057 cm^{-1} vs. 2048 cm^{-1}) zu beobachten. Eine Aussage bezüglich der π -Akzeptorstärke kann nicht getroffen werden, da der entsprechende Selenoharnstoff bis zu diesem Zeitpunkt nicht dargestellt wurde.



Schema 13: Synthese eines siebengliedrigen DACs (7-DAC) und einige dessen Abfangprodukte nach *Bielawski*.

Ganter et al. wählten den entgegengesetzten Weg und reduzierten die Ringgröße auf einen 5-Ring.^{59a} Die Synthese des fünfgliedrigen Diamidocarben-Vorläufers erfolgte über die Umsetzung

von *N,N'*-Dimesitylformamidin mit Oxalylchlorid (Schema 14). Die Erzeugung eines in Substanz stabilen, fünfgliedrigen Diamidocarbens (5-DAC) durch Deprotonierung war jedoch nicht erfolgreich. Stattdessen wurde eine Dimerisierung zum entsprechenden Entetraamid beobachtet. Das reaktive Verhalten des 5-DAC entsprach denen des 6-DAC und 7-DAC. Neben der Bildung der jeweiligen Harnstoffe, Selenoharnstoffe und $[(\text{NHC})\text{M}(\text{I})(\text{COD})\text{Cl}]$ - bzw. $[(\text{NHC})\text{M}(\text{I})(\text{CO})_2\text{Cl}]$ -Komplexe ($\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$) zeigte das 5-DAC ebenfalls eine elektrophile Addition von Isonitrilen sowie [2+1]-Cycloadditionen mit Styrol und Methylacrylat. Der TEP-Wert des 5-DAC offenbart mit 2068 cm^{-1} einen äußerst schwachen σ -Donorcharakter, während eine Selenverschiebung von 856 ppm^{46} das 5-DAC als einen starken π -Akzeptor charakterisiert.



Schema 14: Synthese eines fünfgliedrigen DACs (5-DAC) und einige dessen Abfangprodukte nach *Ganter*.

3.3.3 (Amido)(amino)carbene (AACs)

Zwischen den klassischen NHCs und den DACs können die AACs eingeteilt werden. Das Carbenzentrum wird hier von einer Amido- und einer Aminofunktionalität flankiert. In Abbildung 24 sind einige erste Vertreter von AACs dargestellt.

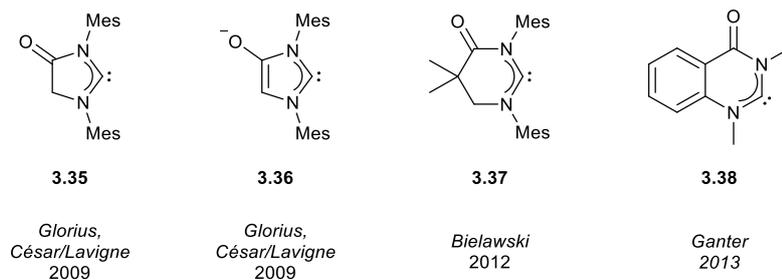
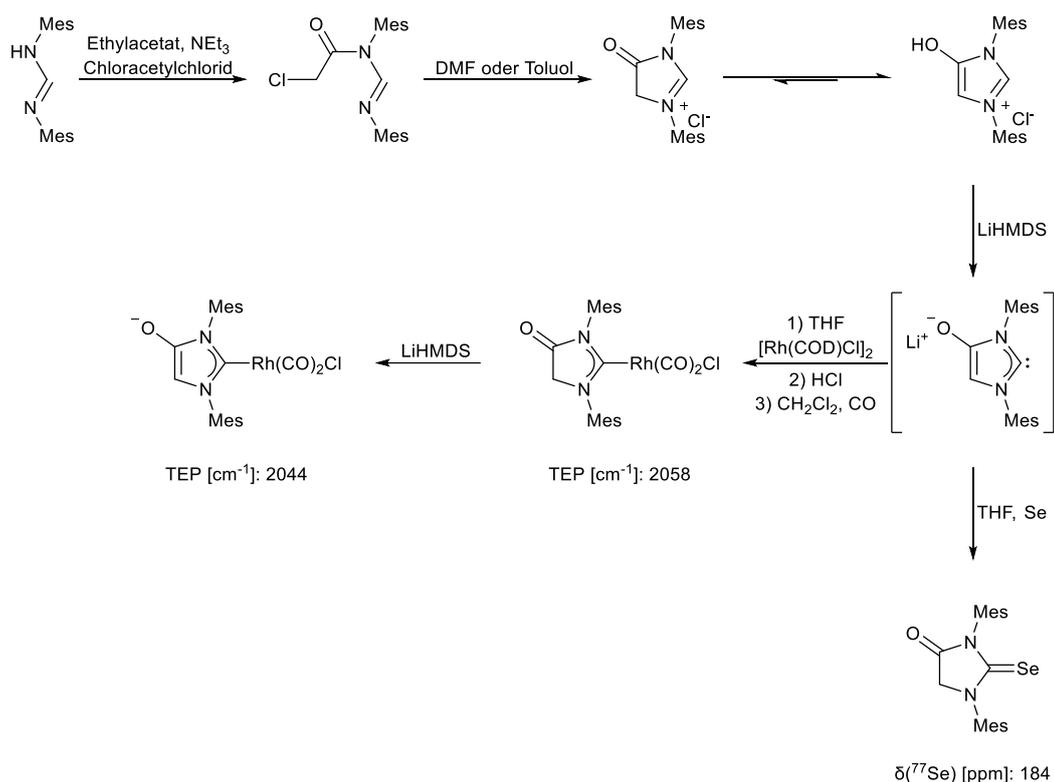


Abbildung 24: Beispiele literaturbekannter (Amido)(amino)carbene.^{58a,62,96,112}

Das erste fünfgliedrige AAC wurde im Jahr 2009 fast gleichzeitig und unabhängig von *Glorius*⁹⁶ und *César*^{58a} synthetisiert. Die synthetisierten AACs unterschieden sich lediglich in dem Substituenten in der 5-Position des Imidazol-Grundgerüsts. So verwendete *Glorius* Phenyl bzw. *n*-Butyl, während *César* einen Wasserstoffsubstituenten verwendete. Beide Gruppen gingen von *N,N'*-Dimesitylformamidin als NCHN-Fragment aus, wählten jedoch davon ausgehend unterschiedliche Syntheserouten (Schema 15). Die so erhaltenen Carbenvorläufer lagen im Gleichgewicht weit auf der Seite der Enol-Form vor, da diese durch die resultierende Aromatizität des Imidazols begünstigt ist. Anschließend führte die Zugabe von Lithium-bis(trimethylsilyl)amid (LiHMDS) bei beiden Carbenvorläufern zur Deprotonierung und Bildung der anionischen, nicht in Substanz stabilen (Amido)(amino)carbene. Abfangreaktionen zu [(NHC)M(I)(COD)Cl]- bzw. [(NHC)M(I)(CO)₂Cl]-Komplexen (M = Rh, Ir) und Selenoharnstoffen waren erfolgreich. Eine anschließende Reprotonierung durch die Zugabe von Säure (HCl bzw. NH₄Cl) war dabei notwendig, um die entsprechenden AAC-Verbindungen zu erhalten. Reaktionen mit Isonitrilen oder in Form von [2+1]-Cycloadditionen wurden für diese AACs nicht beobachtet.



Schema 15: Synthese von (Amido)(Amino)Carbenen und einiger deren Abfangprodukte nach *César* und *Lavigne*. Die ⁷⁷Selen-NMR-Verschiebung des neutralen AACs wurde von *Ganter* bestimmt.^{46,58a,96}

Eine Auswertung der TEP-Werte der Verbindungen von *Glorius* (2057 – 2058 cm⁻¹) und *César* (2058 cm⁻¹) führt zu dem Schluss, dass die Substituenten in der 5-Position einen vernachlässigbaren Einfluss auf den σ -Donorcharakter des Carbens haben. Die ⁷⁷Se-Verschiebung wurde etwas später

von *Ganter* zu 184 ppm bestimmt, welche auf einen geringen π -Akzeptorcharakter weist. Ein Vergleich der elektronischen Parameter der Imidazol-basierten AACs zu den strukturellen Analoga der klassischen NHC und DACs zeigt für NHC \rightarrow AAC \rightarrow DAC gemäß Erwartung eine graduelle Abnahme der σ -Donorstärke unter Zunahme des π -Akzeptorcharakters (Abbildung 25). Auffällig ist der geringe Unterschied des π -Akzeptorcharakters für NHC \rightarrow AAC und der signifikante Sprung für AAC \rightarrow DAC. Dies indiziert, dass eine Desaktivierung beider Carben-flankierender Aminofunktionalitäten notwendig sein mag, um den π -Akzeptorcharakter signifikant zu verstärken. Der geringe π -Akzeptorcharakter spiegelt sich auch in der Unfähigkeit dieser AACs wider Ketenimine zu bilden oder Cyclopropanierungen einzugehen.

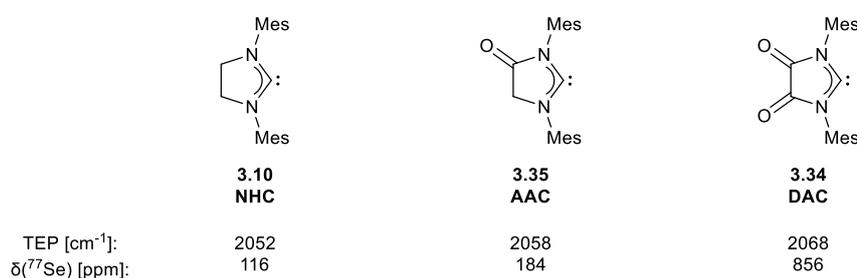
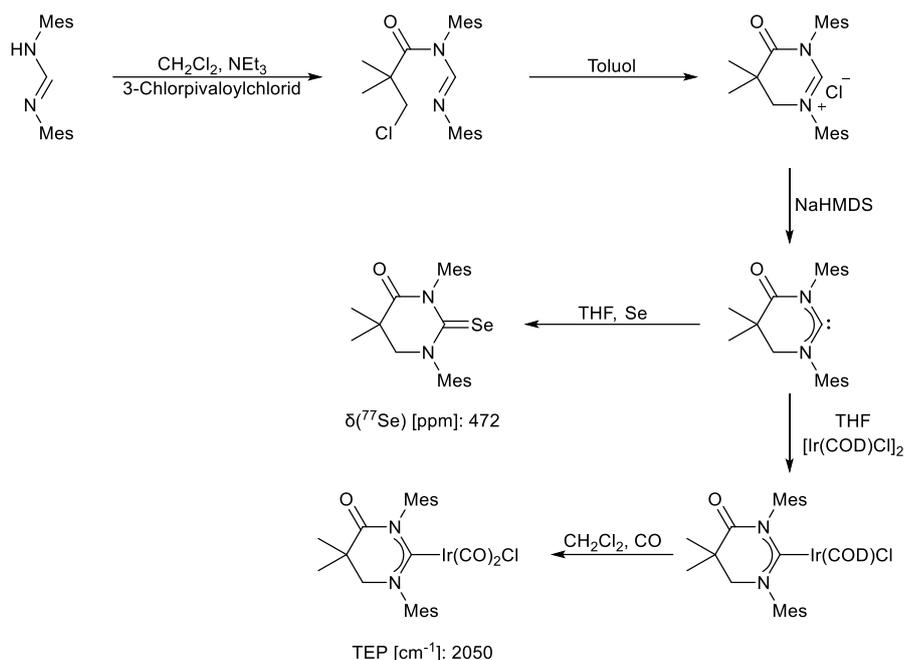


Abbildung 25: Vergleich verschiedener Fünfring-NHCs mit Blick auf den Einfluss der progressiven Einführung von Carbonylgruppen auf die elektronischen Eigenschaften des Carbenzentrums.⁴⁶

Wenige Jahre später erweiterte *Bielawski* die Bibliothek der AACs um ein sechsgliedriges Analogon.¹¹² Die Synthese dieses AACs ging von *N,N'*-Dimesitylformamidin und 3-Chlor-2,2-dimethylpivaloylchlorid aus (Schema 16). Durch die Erweiterung auf den Sechsering war die Stabilisierung einer Enol-Form durch Aromatisierung nicht mehr möglich und die beiden Methylgruppen verhinderten störende Nebenreaktionen durch α -CH-azide Protonen. Das, aus der Deprotonierung erhaltene, freie Carben offenbarte eine Ambiphile Reaktivität und reagierte bereitwillig mit Elektrophilen (Se, [Ir(COD)Cl]₂, CS₂) und Nukleophilen (Isonitrilen).



Schema 16: Synthese eines sechsgliedrigen (Amido)(Amino)Carbens und einiger dessen Abfangprodukte nach Bielawski.^{110,112}

Ein TEP-Wert von 2050 cm^{-1} und eine ^{77}Se -Selenverschiebung von 472 ppm platzieren die elektronischen Eigenschaften dieses AACs genau zwischen denen des klassischen NHCs und des DACs, in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen für die fünfgliedrigen Analoga (Abbildung 26). Ein bedeutender Unterschied ist, dass das sechsgliedrige AAC eine elektrophile Reaktivität beweist, die für das fünfgliedrige Beispiel unbeobachtet blieb. Dies ist, neben den elektronischen Parametern, ein guter Indikator für den positiven Effekt des erweiterten NCHN-Winkels der sechsgliedrigen Struktur auf die Nukleophilie des Carbens.

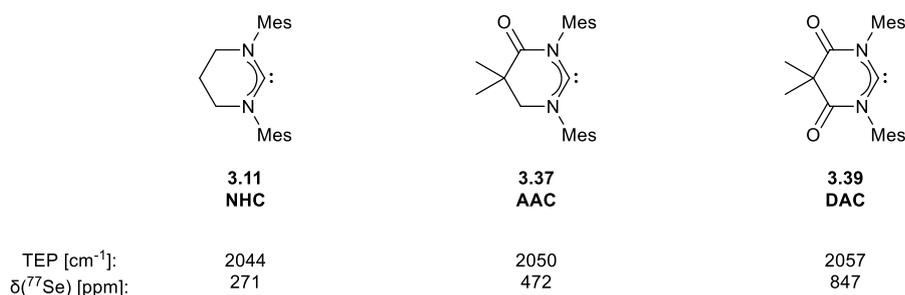
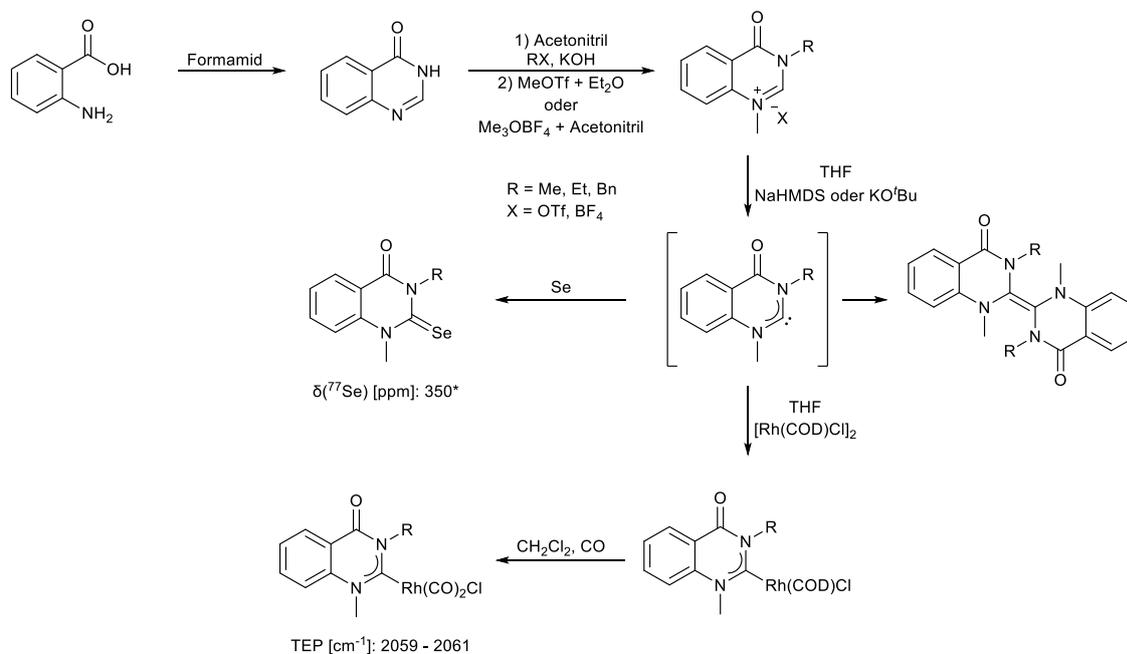


Abbildung 26: Vergleich verschiedener Sechsring-NHCs mit Blick auf den Einfluss der progressiven Einführung von Carbonylgruppen auf die elektronischen Eigenschaften des Carbenzentrums.^{46,110}

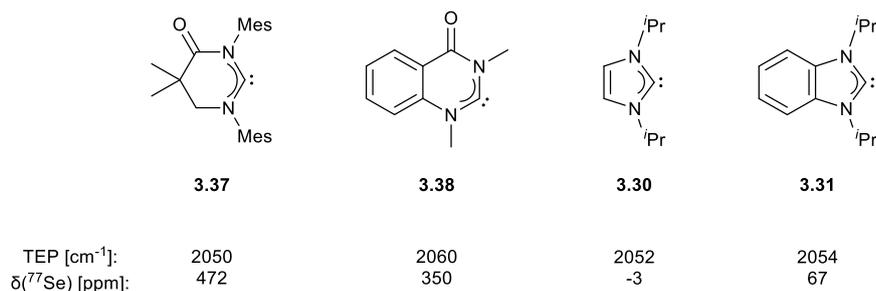
Im Jahr 2013 stellte *Ganter* einen weiteren Vertreter eines sechsgliedrigen AACs auf Basis des Chinazolin-4-ons vor.⁶² Das benzanellierte Rückgrat dieses AACs erwies sich als äußerst nützlich, um möglicher Stabilisierung einer Enol-Form oder Nebenreaktionen durch $\alpha\text{-CH-azide}$ Protonen vorzubeugen. Die Synthese basierte auf der Umsetzung von Anthranilsäure mit Formamid und

anschließender Quarternisierung durch Alkylierung (Schema 17). Die Deprotonierung des AAC-Vorläufers führte zur Bildung des entsprechenden Entetraamins durch Dimerisierung. Die *in situ* Erzeugung des Carbens in Anwesenheit von $[M(\text{COD})\text{Cl}]_2$ ($M = \text{Rh}, \text{Ir}$) oder Schwefel bzw. Selen führte schließlich zu den entsprechenden Abfangprodukten.

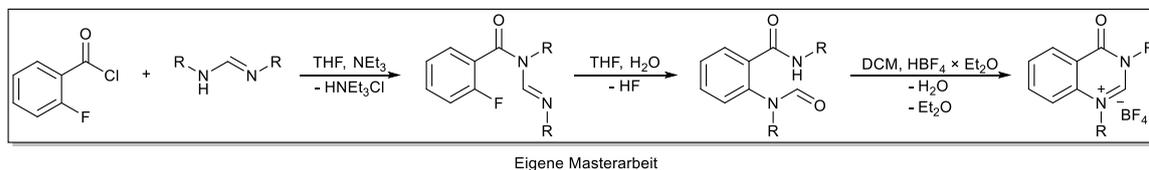
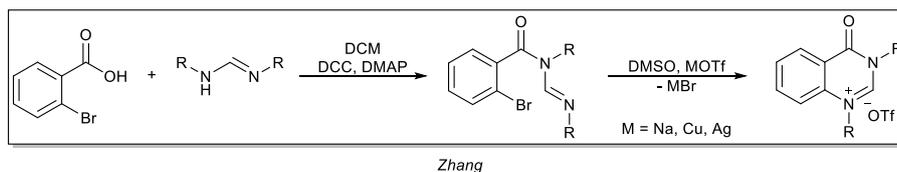


Schema 17: Synthese einiger sechsgliedriger benzanellierter (Amido)(Amino)Carben (Chinazolin-4-on) und einiger derer Abfangprodukte nach *Ganter*. * vorläufiger Wert.^{62,113}

Der TEP-Wert ($2059 - 2061 \text{ cm}^{-1}$) und die ^{77}Se -Verschiebung (350 ppm) markieren Chinazolin-4-on-basierten AACs als schwächere σ -Donoren und π -Akzeptoren als die strukturähnlichen AACs von *Bielawski*. Ein Vergleich der TEP-Werte offenbart einen Unterschied von $9 - 11 \text{ cm}^{-1}$, der durch die Einführung der Benzanellierung (Stabilisierung des LUMOs) ausgelöst wurde. Unter der Beachtung, dass die ^{77}Se -Verschiebung von **3.38** noch ein vorläufiger Wert ist, der Teil weiterer Untersuchungen ist, ist der gestiegene TEP-Wert, sogar in einem größeren Ausmaß, in Übereinstimmung mit den Beobachtungen, die für das klassische Imidazolylden gemacht wurden (Abbildung 27).

Abbildung 27: Vergleich der elektronischen Eigenschaften verschiedener benzenellierter NHCs.^{46,62,110,113}

Das Strukturmotiv des Chinazolin-4-ons wurde 2016 von *Zhang*^{60a} und 2019 im Laufe der eigenen Masterarbeit^{60c} erneut aufgegriffen. Beide Arbeiten beruhen dabei auf der Umsetzung eines 2-Halogen-Benzoylchlorids mit *N,N'*-Di(aryl)formamidin (Aryl = Mes, Dipp). *Zhang* wählte für die darauffolgende Umsetzung zum AAC-Vorläufer inerte Bedingungen, hohe Temperaturen und anteilige Metallkatalyse (Schema 18). In der eigenen Masterarbeit wurde diese Syntheseroute verbessert, sodass eine höhere Ausbeute bei einer niedrigeren Reaktionstemperatur erzielt werden konnte, während auf inerte Bedingungen und Metallkatalyse verzichtet werden konnte.

Schema 18: Darstellung von *N,N'*-Bisarylchinazolin-4-onen nach *Zhang* (oben) und *Ganter* (unten).^{60a,c}

Zhang berichtete von einer erfolgreichen Synthese eines Harnstoffs und eines Bis-AAC-Ag(I)-Komplexes durch *in situ* Erzeugung des Carbens. Die Bibliothek der Abfangprodukte wurde daraufhin in der eigenen Masterarbeit erweitert (Abbildung 28). Es wurden erfolgreich [(AAC)Ir(I)(COD)Cl]- bzw. [(AAC)Ir(I)(CO)₂Cl]-Komplexe, [(AAC)-Cu(I)-Iodid]- und [(AAC)-Cu(I)-Pyridin]BF₄-Komplexe und Selenoharnstoffe dargestellt. Ein Vergleich des TEP-Werts dieses AACs (2053 cm⁻¹) mit den strukturverwandten Analoga von *Ganter* (2059 – 2061 cm⁻¹) offenbart eine Verbesserung des σ-Donorcharakters durch Substitution der *N*-Alkylsubstituenten mit Arylsubstituenten. Gleichzeitig zeigen die ⁷⁷Se-Verschiebungen (545 – 654 ppm) eine Verbesserung des π-Akzeptorcharakters durch die Arylsubstituenten, welcher bedeutend abhängig von der Art des Aryls zu sein schien (Mes vs. Dipp). Eine Wechselwirkung der *N*-Substituenten mit dem Selenatom¹¹⁴ wurde nicht festgestellt, sodass eine Erklärung für dieses Verhalten bis zu diesem

Zeitpunkt noch nicht gefunden werden konnte. Eine Untersuchung bezüglich des Einflusses einer Rückgradmodifikation in Form einer Perfluorierung des benzenellierten Rings auf den π -Akzeptorcharakter des Carbens wurde angestrebt, jedoch gestaltete sich die Synthese der perfluorierten Derivate von **3.40** und **3.44** zu dem Zeitpunkt der Masterarbeit als herausfordernd. Ergebnisse bezüglich dessen werden im Laufe dieser Arbeit präsentiert. Die Ergebnisse der eigenen Masterarbeit ließen zusätzlich auf die Entstehung eines freien Carbens vermuten. Diese Vermutung konnte im Rahmen der Masterarbeit jedoch nicht vollständig bestätigt werden und soll in dieser Arbeit adressiert werden.

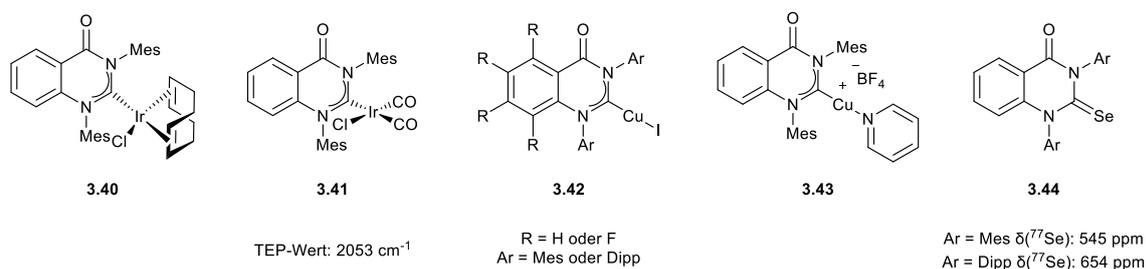


Abbildung 28: In der eigenen Masterarbeit dargestellte Carbenabfangprodukte ausgehend von einem *N,N'*-Bisarylchinazolin-4-on Grundgerüst.^{60c}

Die synthetisierten Komplexe vom Typus [(AAC)-Cu(I)-Iodid] und [(AAC)-Cu(I)-Pyridin]BF₄ offenbarten schwache lumineszente Eigenschaften in Lösung und eine ausgeprägte Lumineszenz im Pulver. Auf die Fortschritte in dem Bereich der lumineszenten Kupfer(I)-Komplexe soll im nächsten Unterkapitel ausführlicher eingegangen werden.

Dieses Kapitel diene dem Zweck eines Einblicks in die verschiedenen Möglichkeiten einen Einfluss auf die elektronischen Eigenschaften eines NHCs zu geben. Dabei wurden bisherige Erkenntnisse der elektronischen Eigenschaften von dem Übergang NHC → AAC → DAC präsentiert. Eines der Ziele dieser Arbeit ist es auf den Ergebnissen der eigenen Masterarbeit aufzubauen und diese Methodik noch ausgedehnter auf das Grundgerüst des Chinazolin-4-ons (AAC) anzuwenden. Dies soll eine weitere Untersuchung des Einflusses verschiedener *N*- und Rückgratsubstituenten auf die elektronischen Eigenschaften und die Reaktivität des Carbenzentrums erlauben. Außerdem soll die, in der Masterarbeit vermutete, Entstehung eines freien Carbens näher untersucht werden und, nach Möglichkeit, soll dieses isoliert werden.

3.4 Lumineszente Kupfer(I) Komplexe

Die ersten Schritte in der Untersuchung von lumineszenten Kupfer(I)-Komplexen begannen mit tetraedrischen Komplexen. Die Problematik der geometrischen Verzerrung im angeregten Zustand und der daraus resultierenden schwachen Quantenausbeute der Lumineszenz wurde bereits in Kapitel 2.1.4.2 erwähnt. Anstrengungen, um die Quantenausbeuten von Kupfer(I)-Komplexen zu steigern, orientierten sich seither in zwei Richtungen: Einerseits besteht die Möglichkeit die Liganden eines tetraedrischen Komplexes sterisch so anspruchsvoll zu designen, dass eine geometrische Verzerrung nicht mehr eintreten kann. Arbeiten auf diesem Gebiet begannen mit sterisch anspruchsvollen 2,9-substituierten Phenanthrolinliganden in kationischen Kupfer(I)-Komplexen¹¹⁵ (Abbildung 29); mit jedoch sehr geringen Quantenausbeuten. Verbesserte Kupfer(I)-Komplexe wurden daraufhin von *Yersin et al.* präsentiert.¹¹⁶ Die Verwendung von chelatisierenden Bisphosphanen, Pyrazolate oder Thiolaten lieferte heteroleptische, neutrale Kupfer(I)-Komplexe, die Quantenausbeuten von bis zu 90 % erreichten (Abbildung 29). Außerdem zeigten die Komplexe von *Yersin* anhand quantenchemischer Rechnungen einen geringen Abstand von S_1 zu T_1 (800 cm^{-1}), wodurch die Existenz eines TADF-Mechanismus als Beitrag zur Lumineszenz festgestellt werden konnte.

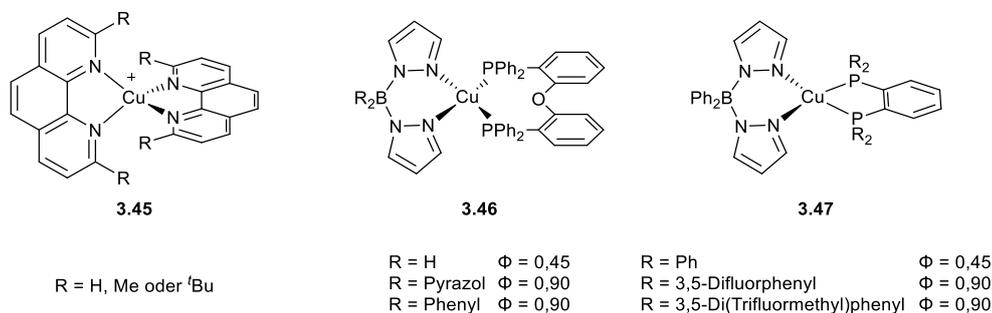
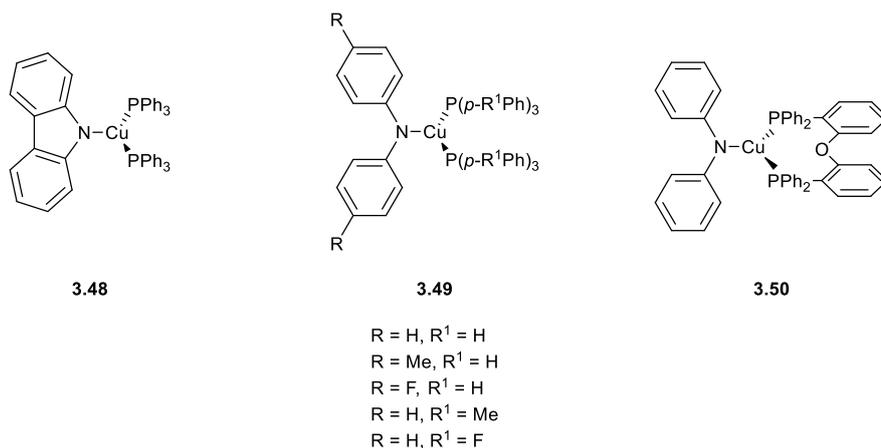
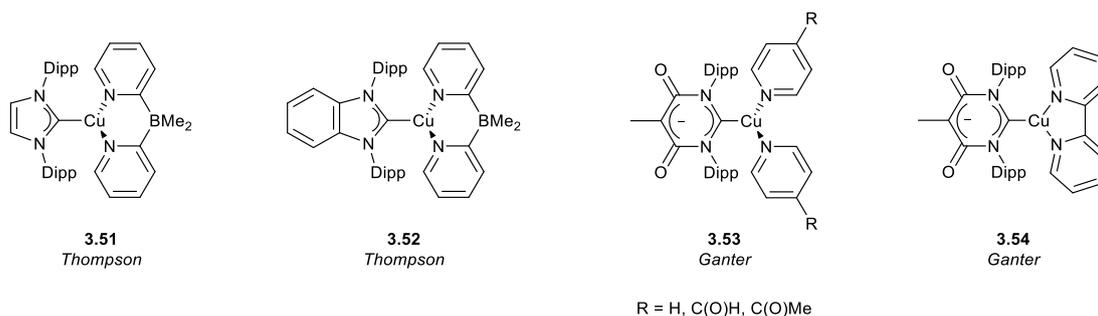


Abbildung 29: Beispiele literaturbekannter tetraedischer lumineszenter Kupfer(I)-Komplexe.¹¹⁵⁻¹¹⁶

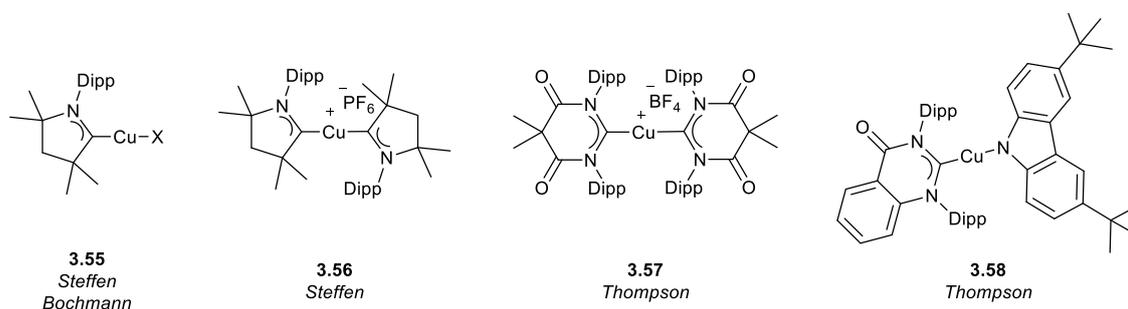
Andererseits sind Kupfer(I)-Komplexe, dank der $10d$ -Konfiguration von Kupfer(I), nicht auf eine tetraedrische Geometrie limitiert, sondern können auch trigonal planare oder lineare Koordinationsgeometrien einnehmen. Eine wichtige Rolle für die Förderung von trigonal planaren oder linearen Geometrien spielt hier ebenfalls der sterische Anspruch der Liganden. Die Arbeitsgruppen von *Peters*¹¹⁷ und *Thompson*¹¹⁸ haben sich als Vorreiter auf dem Gebiet der trigonal planaren Kupfer(I)-Komplexe etabliert. *Peters* berichtete 2010 von der erfolgreichen Darstellung verschiedener neutraler Bisarylamido-bisphosphan-Kupfer(I)-Komplexe, deren Emission von blauer bis gelber Lumineszenz reichte. Diese Komplexe erreichten bis zu 24 % Quantenausbeute in Lösung (MeCy) (Abbildung 30).

Abbildung 30: Synthetisierte trigonal planare Kupfer(I)-Komplexe von *Peters*.¹¹⁷

Thompson sah hingegen in den sterisch anspruchsvollen NHCs geeignete Kandidaten für die Synthese von lumineszenten Kupfer(I)-Komplexen und synthetisierte 2010 die ersten lumineszenten Kupfer(I)-Komplexe, welche ein NHC (1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazol-yliden (IPr)) enthielten (Abbildung 31).¹¹⁸ Die Quantenausbeute von *Thompsons'* Komplexen variierte stark, abhängig davon, ob diese in Lösung (0.5 %) oder im kristallinen Zustand (35 %) beobachtet wurden. Aufbauend auf diesen Ergebnissen berichtete *Thompson* 2014 von weiteren, stark lumineszenten, Kupfer(I)-Komplexen, die auf IPr ($\phi = 80\%$) und benzanellierten bzw. pyrazinanellierten Derivaten beruhen. Auffällig ist bei diesen Beispielen, dass die Anellierung in beiden Fällen zu einer bathochromen Verschiebung der Lumineszenz geführt hat. Theoretische Rechnungen haben gezeigt, dass das LUMO dieser Komplexe auf dem Carben zentriert ist, welches durch die zunehmende Größe des π -Systems abgesenkt wird. Der daraus resultierte geringere HOMO-LUMO-Abstand ist schließlich verantwortlich für die beobachtete bathochrome Verschiebung der Lumineszenz. In diesem Jahr, 2023, berichtete *Ganter* von der Synthese verschiedener trigonal planarer NHC-Kupfer(I)-(Pyridin)-Komplexe auf Basis eines anionischen NHCs (Abbildung 31).¹¹⁹ Die Arbeit von *Ganter* stellte heraus, dass eine Abnahme des Elektronenreichtums auf dem Pyridin-Liganden zu einer Stabilisierung der *charge-transfer* Zustände und dadurch induzierte bathochrome Verschiebung der Lumineszenz führt.

Abbildung 31: Lumineszente trigonal planare Kupfer(I)-Komplexe nach *Thompson* und *Ganter*.¹¹⁸⁻¹¹⁹

Die letzte zu beachtende Koordinationsgeometrie von $10d$ -Kupferkomplexen ist die lineare Anordnung zweier Liganden. Wesentliche Beiträge zur Chemie von linearen Kupfer(I)-Komplexen lieferten die Gruppen von *Steffen*¹²⁰, *Bochmann*¹²¹, *Thompson*¹²² und *Ganter*¹¹⁹. *Steffen* und *Bochmann* synthetisierten unabhängig, jedoch nahezu zeitgleich, NHC-Cu(I)-Halogen-Komplexe, welche eine grüne Lumineszenz mit einer Quantenausbeute von bis zu 60 % im Festkörper zeigten (Abbildung 32). 2019 und 2022 berichtete *Thompson* von der Darstellung zahlreicher NHC-M(I)-Carbazolid-Komplexe (M = Cu, Ag, Au), welche eine große Bandbreite an Emissionswellenlängen (400 – 658 nm) abdecken und Quantenausbeute von bis zu 100 % in Lösung (Toluol) oder Dünnschicht (Polystyrol) beobachten ließ. *Thompson* verwendete in seiner Arbeit von 2022^{60b} sogar das Strukturmotiv des Chinazolin-4-ons, welches Kernbestandteil dieser Dissertation ist. Die Arbeit von *Thompson* zeigte für Komplexe, die das Chinazolin-4-on Gerüst enthalten, Emissionen bei 546 – 610 nm, welche sogar Anteile von TADF-Prozessen als Beitrag zur Lumineszenz beinhalten. Die Quantenausbeuten betragen bis zu 95 % in Polystyrolfilmen, was den hohen Ratenkonstanten für strahlende Prozesse ($1.0 - 3.0 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$), die durch die Stabilisierung des LUMOs durch die Amid-Funktionalität und den anellierten Benzolring unterstützt wird, geschuldet sei.

Abbildung 32: Beispiele literaturbekannter linearer lumineszenter Kupfer(I)-Komplexe.^{60b,120-122}

Bemühungen für die Darstellung neuer, linearer Kupfer(I)-Komplexe finden auch in unserem Arbeitskreis seit geraumer Zeit statt. Die Masterarbeiten von *Lars Wallbaum*¹²³, *Annika Liske*¹²⁴, *Meryem Terzi*¹²⁵ und die eigene Masterarbeit^{60c} haben sich mit der Darstellung von lumineszenten

Kupfer(I)-Komplexen beschäftigt. Zusätzlich finden sich in den Publikationen von *Hölzel*⁶³ und *Schmeinck*¹¹⁹ weitere Untersuchungen zu leistungsstarken lumineszenten Kupfer(I)-Komplexen (Abbildung 33).

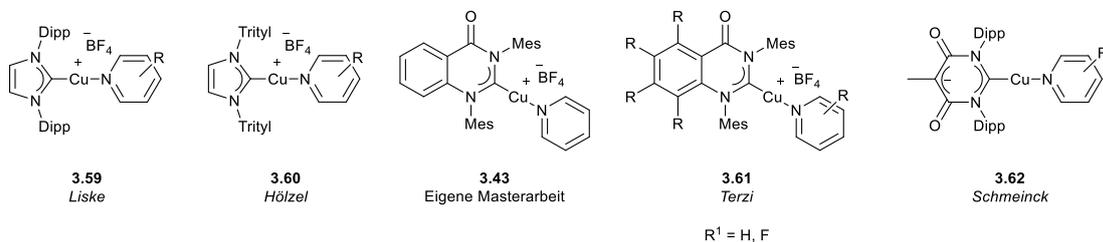


Abbildung 33: Beispiele linearer lumineszenter Kupfer(I)-Komplexe aus dem Arbeitskreis *Ganter*.^{60c,63,119,123-125}

Dieses Kapitel diente dem Zweck eines Einblicks in die verschiedenen Möglichkeiten lumineszente Kupfer(I)-Komplexe darzustellen. Ein Ziel dieser Arbeit ist es auf den Ergebnissen der eigenen Masterarbeit bezüglich Chinazolin-4-on-basierter lumineszenter AAC-Kupfer(I)-Komplexe aufzubauen. Zu diesem Zweck sollen in dieser Dissertation weitere rückgratmodifizierte AAC-Kupfer(I)-Iodid-Komplexe dargestellt und nach fluoreszenzspektroskopischer Analyse mit den bisherigen Ergebnissen verglichen werden. Die verschiedenen lumineszenten Chinazolin-4-on-basierten Derivate der AAC-Kupfer(I)-Halogen- und [(AAC)-Cu(I)-Pyridin]X-Komplexe (X = BF₄, OTf), welche von *Meryem Terzi* in ihrer Masterarbeit dargestellt wurden, sollen ebenfalls zum Vergleich genutzt werden. Eine Zusammenfassung dieser Ergebnisse soll einen Einblick in den Effekt der Halogensubstitution von Rückgrat oder Kupfer-Halogen auf die emittierte Lumineszenz geben.

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Motivation und Aufgabenstellung

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Darstellung und Isolierung neuer freier (Amido)(Amino)Carbene, die auf dem bekannten Strukturmotiv des Chinazolin-4-ons beruhen (Abbildung 34). Die freien AACs sollen aus den Carbenvorläufern synthetisiert werden, die im Laufe der eigenen Masterarbeit bereits dargestellt wurden.^{60c} Ausgehend von den freien AACs soll die Untersuchung der elektronischen Eigenschaften und deren Abhängigkeit von dem Aufbau der Rückgratmodifikation und der Art der *N*-Substituenten im Zuge von theoretischen Berechnungen und weiterer experimenteller Befunde (¹J_{C,H}-Kopplungskonstante, ⁷⁷Se-Verschiebung, TEP-Wert), vertieft werden.

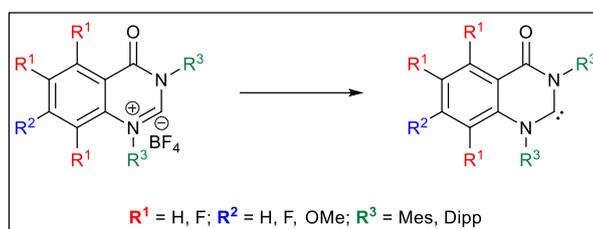


Abbildung 34: Darstellung der zu erzeugenden freien Carbene.

Zusätzlich soll die ambiphile Reaktivität der AACs durch theoretische Berechnungen und experimentelle Methoden untersucht werden. Nukleophile Eigenschaften sollen durch eine Umsetzung mit Kohlenstoffdioxid, Carbodiimiden, Nickelocen und Trifluorboran beleuchtet werden. Elektrophile Eigenschaften sollen durch eine Umsetzung mit Kohlenstoffmonoxid, Isonitrilen, molekularem Wasserstoff und polaren Element-H-Bindungen sowie deren Fähigkeit zu [2+1]-Cycloadditionen intensiv betrachtet werden (Abbildung 35). Hier soll ein tieferes Verständnis für den Einfluss der Rückgratmodifikation und der Art der *N*-Substituenten auf die Reaktivität der AACs gewonnen werden.

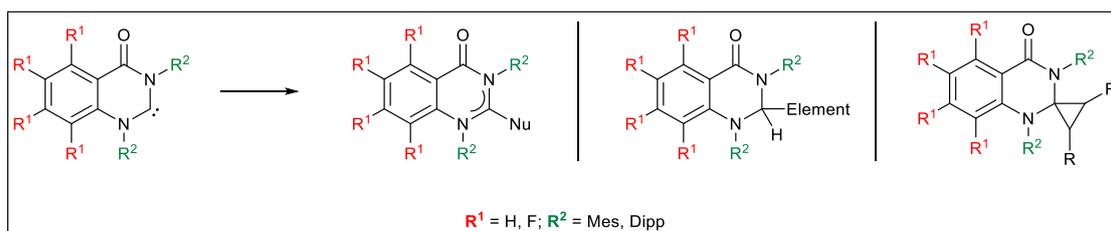


Abbildung 35: Darstellung der zu untersuchenden Reaktionen im Bezug auf eine ambiphile Reaktivität.

Letztlich soll ein Einblick in den Effekt einer Halogen-Rückgratmodifikation auf die lumineszenten Eigenschaften von NHC-Kupfer(I)-I-Komplexen getätigt und die Möglichkeit einer Feinjustierung der Wellenlänge der Lumineszenz durch den Halogensubstituenten näher betrachtet werden (Abbildung 36). Für dieses Ziel sollen entsprechende *N,N'*-Bismesityl-7-Hal-Chinazolinium-4-on Carbovorläufer (Hal = Cl, Br, I) synthetisiert werden. Diese sollen daraufhin nach bekanntem Syntheseprotokoll in die entsprechenden NHC-Kupfer(I)-I-Komplexe umgesetzt und mittels Fluoreszenzspektroskopie untersucht werden.

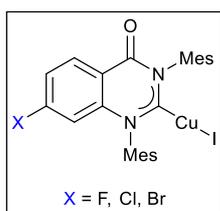


Abbildung 36: In dieser Arbeit zu synthetisierende NHC-Kupfer(I)-Komplexe

4.2 *N,N'*-Bisarylchinazolin-4-on – Das Grundgerüst eines ambiphilen, stabilen (Amido)(Amino)Carbens

4.2.1 Synthese eines elektronreicheren NHC-Vorläufers

Eine geeignete Syntheseroute zur Darstellung von *N,N'*-Bisarylchinazolin-4-on-basierten AAC-Vorläufern wurde 2016 von *Zhang*^{60a} etabliert und 2022 von *Thompson*^{60b} erfolgreich verwendet. 2019 wurde diese Syntheseroute in der eigenen Masterarbeit^{60c} effizienter gestaltet und erlaubte einen vereinfachterem Zugang zu unsubstituierten und Rückgrat-perfluorierten *N,N'*-Bisarylchinazolin-ium-4-on Derivaten.

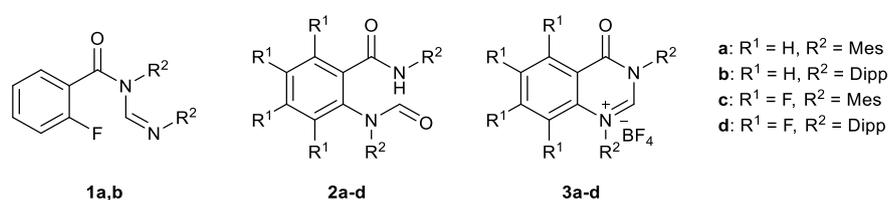
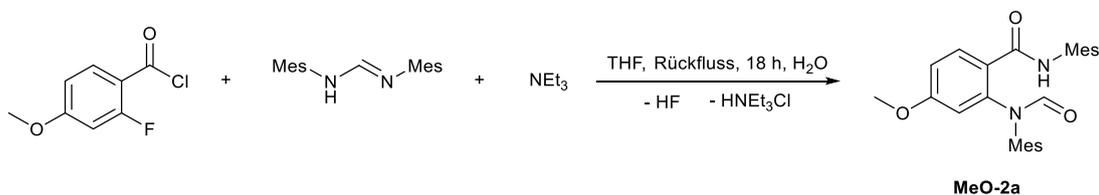


Abbildung 37: Synthetisierte Verbindungen aus der Syntheseroute für die Carbenvorläufer **3a-d** aus der eigenen Masterarbeit.

Das perfluorierte Derivat wurde als Muster für ein Gerüst mit elektronenziehenden Substituenten genutzt. Ein Gerüst für einen elektronendonierenden Substituenten blieb aus, sodass diese Lücke in dieser Arbeit geschlossen werden sollte. Aus diesem Grund wurde anhand eines weiter angepassten Syntheseprotokolls ein Äquivalent 2-Fluor-4-Methoxy-Benzoylchlorid zusammen mit einem Äquivalent *N,N'*-Dimesitylformamidin und leichtem Überschuss Triethylamin in Tetrahydrofuran (THF) für 18 h zum Rückfluss erhitzt. Nach Aufarbeitung konnte **MeO-2a** als weißer Feststoff in sehr guter Ausbeute erhalten werden (Schema 19). Zu erwähnen ist, dass die Luftfeuchtigkeit ausreichte, damit diese Reaktion einen quantitativen Umsatz lieferte. Eine absichtliche Zugabe von Wasser war für den Reaktionsablauf nicht notwendig.

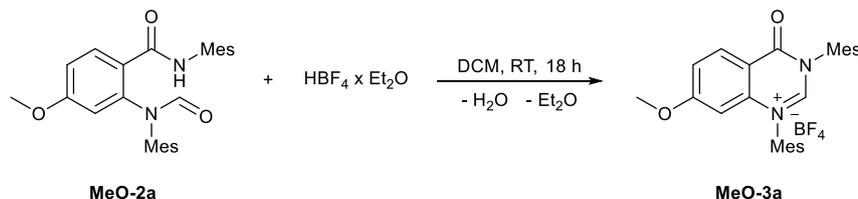


Schema 19: Synthese des Formamids **MeO-2a**.

Die Auswertung des ¹H-NMR-Spektrums zeigte die Existenz der zwei Signalsätze (Isomere), die ebenfalls in den, in der eigenen Masterarbeit, synthetisierten Analoga beobachtet wurden. Das

Singulett des Protons am Carbonylkohlenstoff liegt bei 8.12 ppm vor und das Singulett des Protons am Amidstickstoffatom ist bei 7.32 ppm zu sehen.

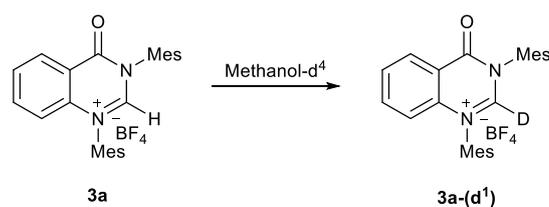
Eine anschließende Umsetzung von **MeO-2a** mit 1.5 Äquivalenten Tetrafluoroborsäure-Diethylether Komplex in Dichlormethan (DCM) bei Raumtemperatur für 18 h gewährte die erfolgreiche Gewinnung des AAC-Vorläufer **MeO-3a** als weißen Feststoff in sehr guter Ausbeute (Schema 20).



Schema 20: Synthese des Carbenvorläufers mit elektronendonierendem Substituenten **MeO-3a**.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **MeO-3a** entspricht den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der bekannten Analoga. Die ^1H -Resonanz des aziden NCHN-Protons (Singulett) ist bei 9,14 ppm zu sehen, während die für **MeO-3a** spezifische ^1H -Resonanz (Singulett) der Protonen der Methoxygruppe bei 3,84 ppm vorliegt.

Während der erneuten Synthesen der Carbenvorläufer wurde eine interessante Beobachtung durch die Aufnahme eines $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums von **3a** in Methanol- d^4 festgestellt. Das azide Proton zeigte einen schnellen H-D-Austausch mit dem verwendeten Lösungsmittel.



Schema 21: Beobachteter H-D-Austausch von **3a** in Methanol- d^4 .

Die Geschwindigkeit des H-D-Austauschs wurde daraufhin anhand der Abnahme des Integrals des aziden Protons (Singulett, $\delta = 10,2$ ppm) über einen Zeitraum von zwei Stunden nachverfolgt (Abbildung 38 - Abbildung 41, Tabelle 1). Die Spektren bis 70 Minuten wurden in Methanol- d^4 aufgenommen. Wegen einer besseren Löslichkeit für die Aufnahme eines $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums ist in Abbildung 39 das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum eines separaten Ansatzes nach zweistündiger Reaktionszeit mit Methanol- d^4 und nach Trocknung im Hochvakuum, in Acetonitril- d^3 dargestellt. Wie in Abbildung 39 zu erkennen ist, konnte ein Deuterierungsgrad von ca. 96 % in einem Zeitraum

von zwei Stunden erreicht werden. Die erfolgreiche Deuterierung ist insbesondere in dem aufgenommenen $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zu erkennen. Das vorherige Singulett ($\delta = 155,0$ ppm) des Kohlenstoffatoms am aziden Proton wurde durch die neue Nähe zu einem Deuteriumatom (Kernspin = 1) durch ein Triplett ersetzt. Abbildung 41 veranschaulicht, dass die Geschwindigkeit des H-D-Austausch exponentiell verläuft. Die hohe Geschwindigkeit des H-D-Austauschs ist bereits ein Indikator für den hohen aziden Charakter des aziden Protons (*vide infra*) und erlaubt damit einen Zugang zu deuterierten Carbenvorläufern, welcher für mechanistische Untersuchungen Verwendung finden soll (s. Kapitel 4.2.4.3).

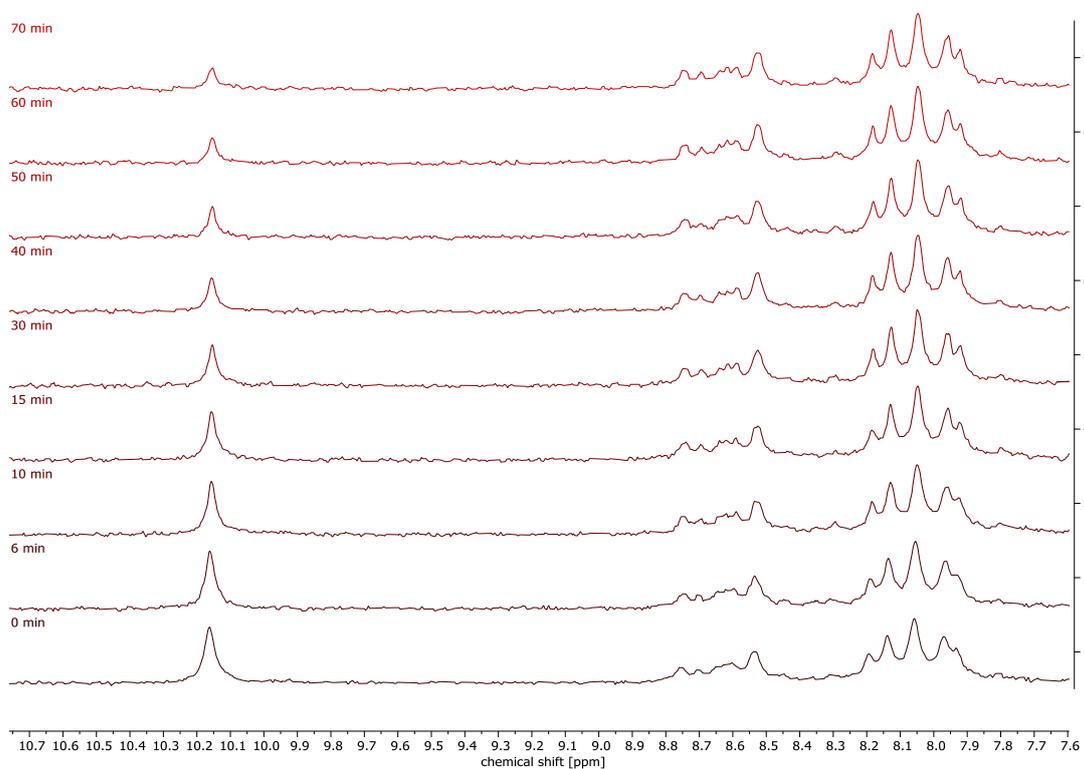


Abbildung 38: Überlagerte ^1H -NMR-Spektren des H-D-Austauschs von **3a** mit Methanol-d_4 in Methanol-d_4 bei 20°C . Dargestellt ist die zeitliche Abnahme der Intensität des Singulett des aziden Protons bei 10,2 ppm über 70 min.

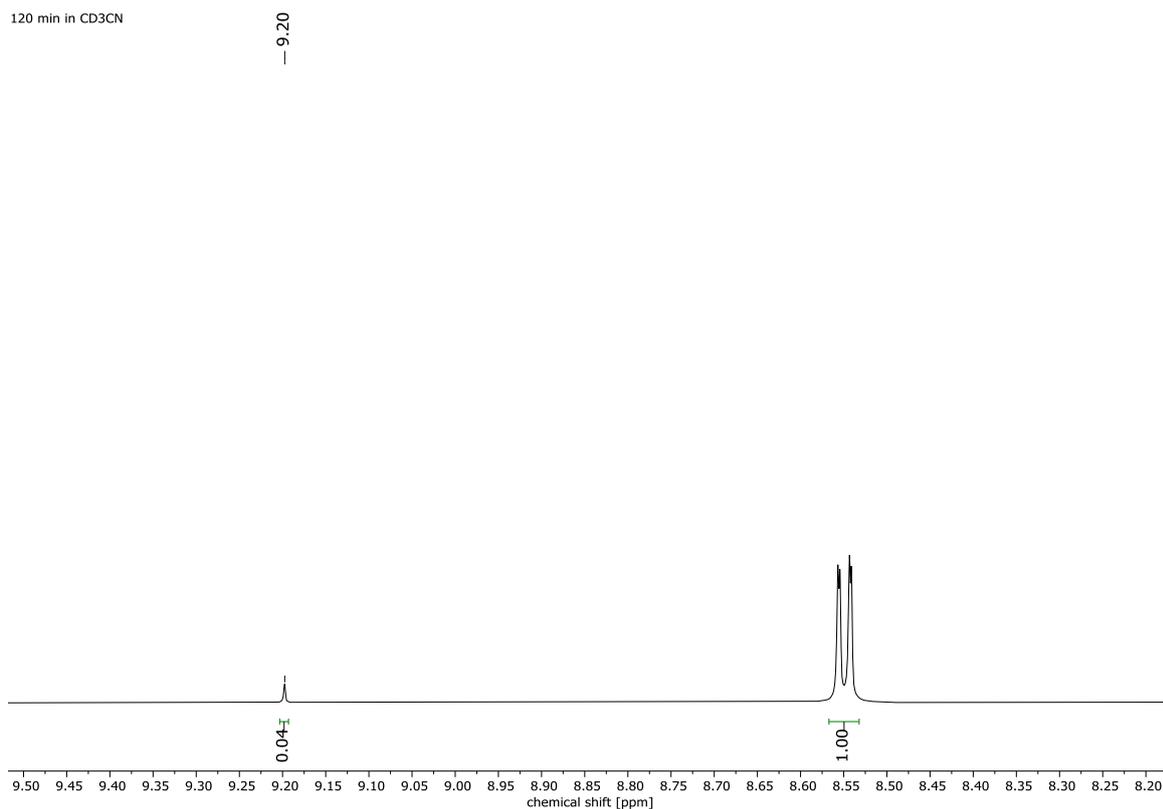


Abbildung 39: ¹H-NMR-Spektrum des H-D-Austauschs von **3a** mit Methanol-d₄ nach 120 min in Acetonitril-d₃.

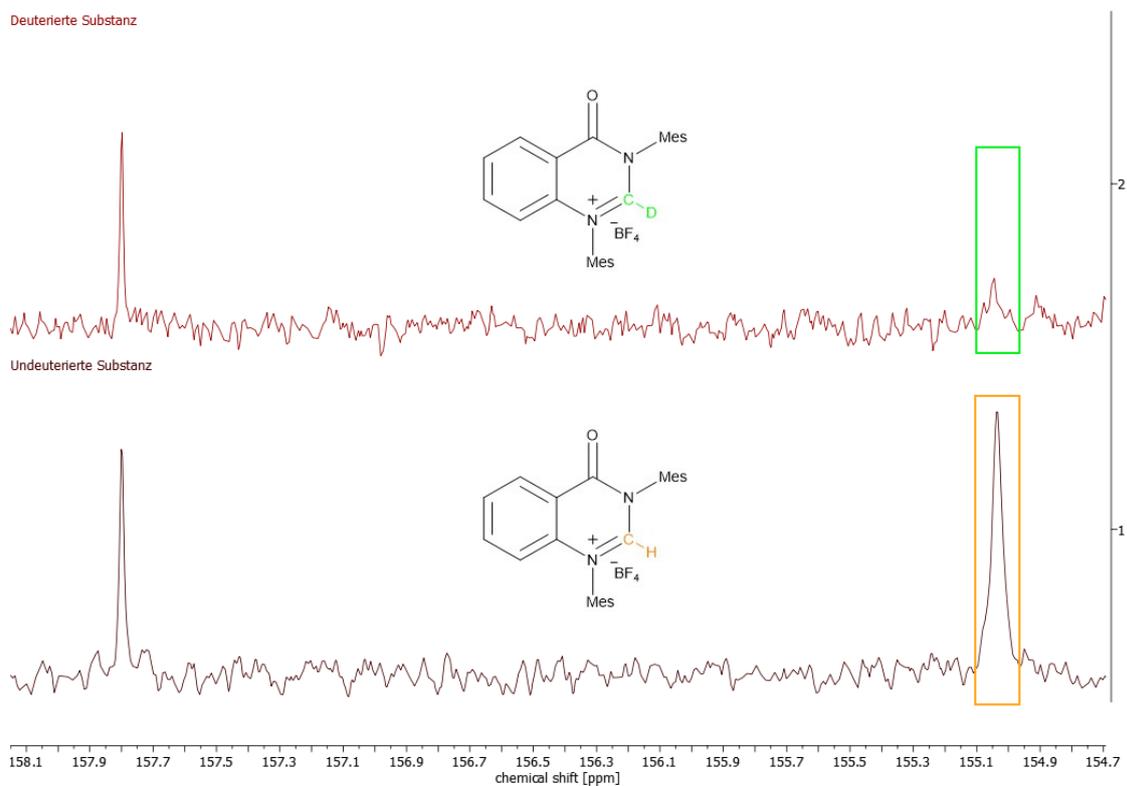


Abbildung 40: Überlagerte ¹³C{¹H}-NMR-Spektren des H-D-Austauschs von **3a** mit Methanol-d₄ aufgenommen in Acetonitril-d₃. Vor Deuterierung (unten) und nach 120 min Deuterierung (oben).

Tabelle 1: Zeitlicher Verlauf des H-D-Austauschs von **3a** mit Methanol-d⁴ in Methanol-d⁴ (bis 70 Minuten) und in Acetonitril-d³ (120 Minuten) bei 20 °C.

Zeit in min	0	6	10	15	30	40	50	60	70	120
Anteil undeutertiert [%]	63	60	49	45	34	29	22	19	17	4

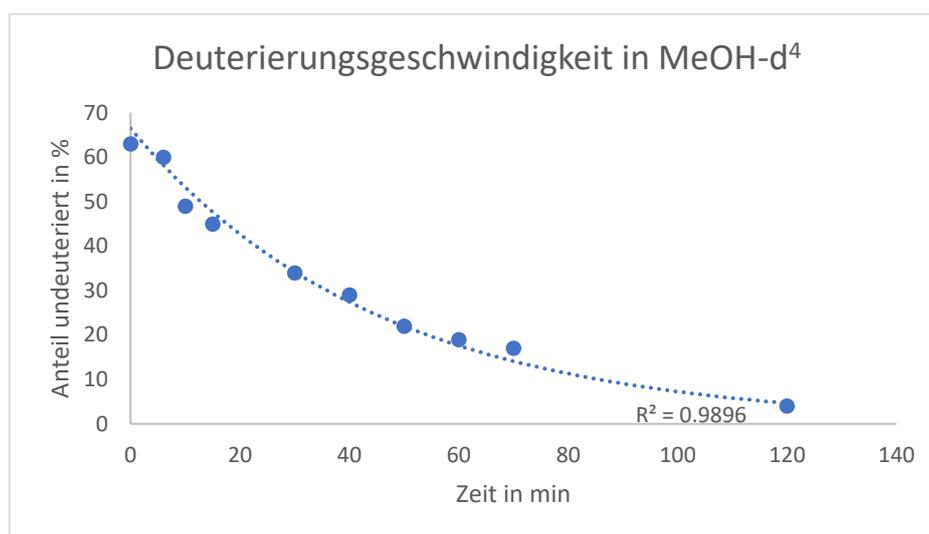


Abbildung 41: Graphische Darstellung des H-D-Austauschs von **3a** mit Methanol-d⁴ in Methanol-d⁴ (bis 70 Minuten) und in Acetonitril-d³ (120 Minuten) bei 20 °C.

Neben der Identifikation der Substanzen erlaubten die ¹H-NMR-Spektren der AAC-Vorläufer **3a-d** und **MeO-3a** zusätzlich eine Beurteilung des reinen σ -Donorcharakters der entsprechenden Carbene. So kategorisieren ¹J_{C,H}-Kopplungskonstanten von 213 Hz (**3a**), 210 Hz (**3b**), 214 Hz (**3c**), 212 Hz (**3d**) und 212 Hz (**MeO-3a**) die zu Grunde liegenden Carbene als gute σ -Donoren.⁴⁶

Außerdem konnte die Strukturaufklärung der Vorläufer **3b-d** durch den Erhalt zugehöriger Molekülstrukturen durch Röntgenstrukturanalyse vervollständigt werden (Abbildung 42 - Abbildung 44).

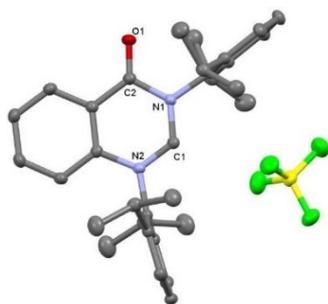


Abbildung 42: Molekülstruktur von **3b**. Thermische Ellip-soide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit dargestellt. Alle H-Atome und ein Acetonitrilmolekül sind zur Übersicht ausgeblendet.

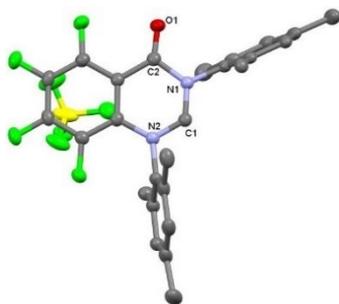


Abbildung 43: Molekülstruktur von **3c**. Thermische Ellip-soide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit dargestellt. Alle H-Atome und eine fehlgeordnete Orientierung des BF₄-Anions sind zur Übersicht ausgeblendet.

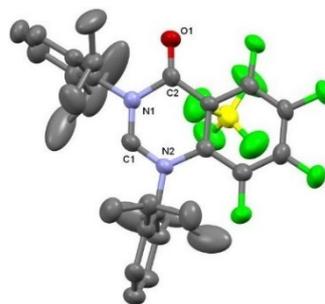


Abbildung 44: Molekülstruktur von **3d**. Thermische Ellip-soide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit dargestellt. Alle H-Atome und ein Acetonitrilmolekül sind zur Übersicht ausgeblendet.

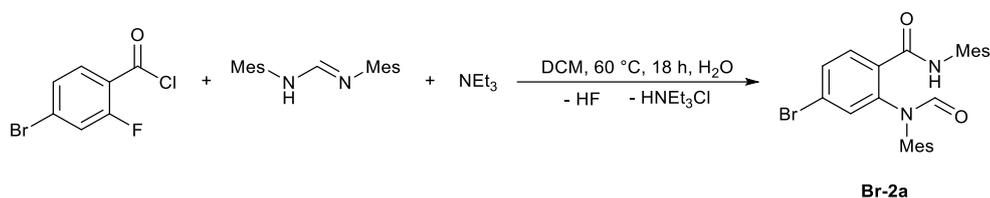
Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 2 zusammengefasst. Alle Bindungslängen und -winkel befinden sich in einem Bereich, den für diese typischerweise beobachtet wird.¹²⁶ Bei den gezeigten Strukturen kann ein signifikanter Einfluss der Substitution des arylischen Rückgrads oder der N-Substitution auf die Bindungslängen und -winkel nicht festgestellt werden.

Tabelle 2: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Molekülstrukturen von **3b-d**.

	3b	3c	3d
Bindungslänge [pm]			
O1-C2	120,66 (13)	120,5 (3)	119,8 (6)
C2-N1	142,51 (13)	143,0 (3)	143,2 (6)
N1-C1	133,47 (14)	132,9 (3)	133,4 (6)
C1-N2	131,69 (14)	131,6 (3)	130,5 (6)
Bindungswinkel [°]			
N1-C1-N2	122,67 (9)	123,7 (2)	124,5 (4)

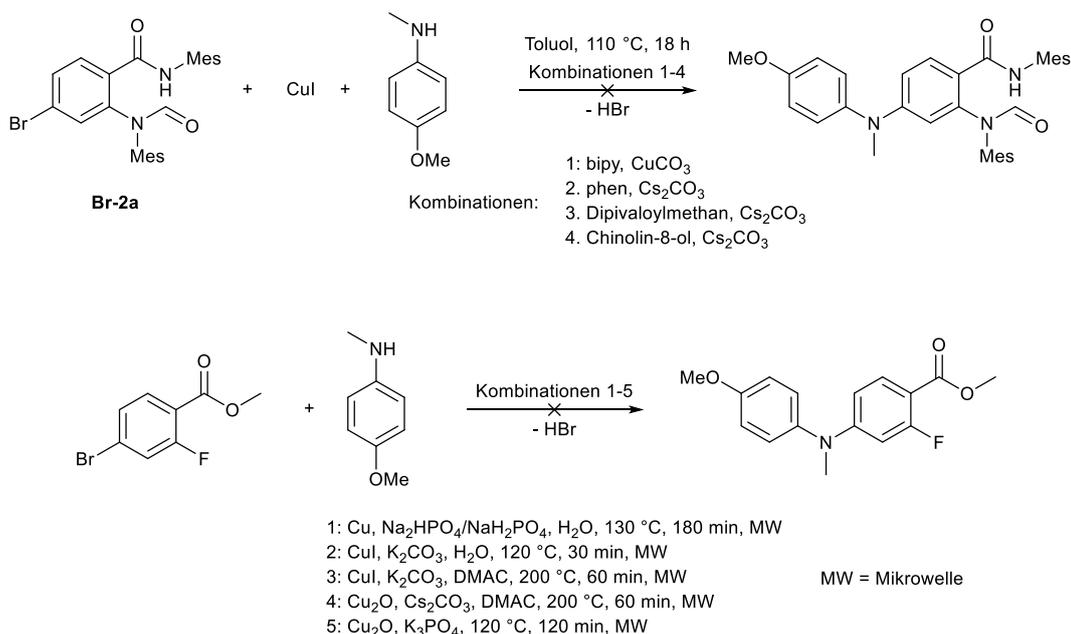
Des Weiteren wurde die Synthese weiterer AAC-Vorläufer mit elektronendonierenden Substituenten in der Position 7 des Chinazolin-4-on Gerüsts angestrebt. Dies sollte die Auswahl verfügbarer elektronenreicherer NHC-Vorläufer für Untersuchungen des Einflusses eines Elektronenreichtums auf die elektronische Situation des Carbenzentrums erweitern. Die Synthese der Brom-substituierten Verbindung erfolgte in Zusammenarbeit mit *Eliana Roberts* im Zuge eines Forschungspraktikums. Die Versuche zu den Ullman-Kupplungen waren Inhalt eines Forschungspraktikums von *Atang Peloewetse*. Als Ausgangspunkt wurden zunächst **Br-2a** (Schema

22) und 4-Brom-2-Fluor-Benzoesäuremethylester ausgehend von 4-Brom-2-Fluor-Benzoylchlorid und Methanol nach bekannter Literaturvorschrift synthetisiert.¹²⁷



Schema 22: Synthese von **Br-2a**.

Die Auswertung des ¹H-NMR-Spektrums von **Br-2a** lieferte die erwarteten Ergebnisse. Das Singulett des Protons am Carbonylkohlenstoff (8,10 ppm) und das Singulett des Protons am Amidstickstoffatom (7,36 ppm) waren klar zu identifizieren. Im nächsten Schritt wurde versucht **Br-2a** und 4-Brom-2-Fluor-Benzoesäuremethylester jeweils mit einer Kombination verschiedener Reaktionsbedingungen in der Art einer Ullmann-Reaktion zu den geplanten Produkten umzusetzen (Schema 23).^{27a,d,128,129}



Schema 23: Durchgeführte Reaktionen nach dem Typus einer Ullmann-Reaktion. Keiner der Versuche zeigte einen erfolgreichen Umsatz.

Unglücklicherweise zeigte keiner der Versuche eine ablaufende Reaktion, sodass in allen Ansätzen nach Ende der Reaktion die eingesetzten Edukte identifiziert wurden. Demnach scheint die Kupferkatalyse der Ullmann-Reaktion nicht ausreichend potent zu sein, um diese Kreuzkupplungsreaktion durchzuführen. Eine Möglichkeit die Kreuzkupplungsreaktion zum Erfolg

führen zu können, besteht noch in der Nutzung von Palladiumkatalyse in Form einer Buchwald-Hartwig-Kupplung.^{27b,c} Diese wurde im Laufe dieser Arbeit jedoch nicht weiterverfolgt.

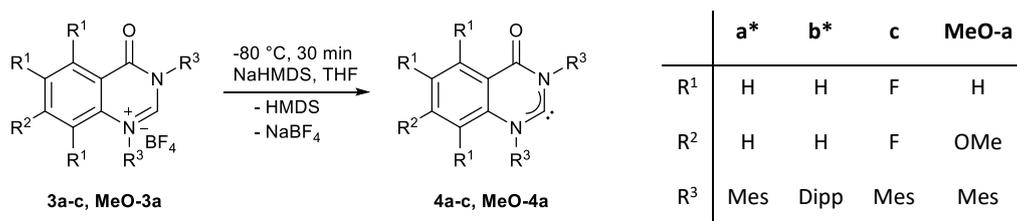
In diesem Kapitel konnte gezeigt werden, dass die Synthese eines AAC-Vorläufers mit einem elektronendonierenden Substituenten im arylischen Rückgrat (**MeO-3a**) erfolgreich war. Zusätzlich zu den unsubstituierten und elektronärmeren AAC-Vorläufer aus der eigenen Masterarbeit (**3a-d**) konnte damit ein elektronenreicherer AAC-Vorläufer dargestellt werden. Außerdem konnten anhand der Bestimmung der entsprechenden $^1J_{C,H}$ -Kopplungskonstanten die zu Grunde liegenden Carbene von **3a-d**, **MeO-3a** als gute σ -Donoren klassifiziert werden.

4.2.2 Synthese und Isolation eines neuen freien NHCs

Die erfolgreiche *in situ* Erzeugung eines auf *N,N'*-Bisarylchinazolin-4-on-basierenden Carbens ist 2016 von Zhang^{60a} anhand der Abfangreaktionen eines entsprechenden Harnstoffes und Bis(NHC)-Ag(I)-Komplexes bereits berichtet worden (s. Kapitel 3.3.3). Im Zeitraum der Anfertigung dieser Dissertation berichtete Thompson^{60b} 2022 von der Generierung verschiedener Derivate von NHC-M(I)-Komplexen (M = Cu, Ag, Au), die auf *N,N'*-Bisarylchinazolin-4-on basieren. Das Gerüst des *N,N'*-Bisarylchinazolin-4-on ist jedoch nicht nur auf diese Abfangreaktionen begrenzt. Auf die Erzeugung freier Carbene war keine der beiden Gruppen eingegangen. Im Folgenden soll von daher die Fähigkeit von *N,N'*-Bisarylchinazolin-4-onen freie Carbene zu bilden eingehend untersucht werden.

Die Umsetzung der AAC-Vorläufer **3a,b** mit einem schwachen Überschuss an Natriumbis(trimethylsilyl)amid (NaHMDS) in THF bei -80 °C in Abwesenheit jeglicher Abfangreagenzien erlaubte die erfolgreiche Synthese der Carbene **4a-c** und **MeO-4a** und Isolation der freien Carbene **4a,b** in guter Ausbeute (70 – 80 %) (Schema 24). Bestandteil der Untersuchung der Erzeugung der Carbene war eine ausgedehnte Selektion an Basen (NaHMDS, KO^tBu, Cs₂CO₃, DABCO, DBU, NEt₃, Diisopropylethylamin, BuLi, ^tBuLi), aus welcher sich NaHMDS als die verlässlichste Option herausstellte. Die freien Carbene erwiesen sich als stabil in inerter Atmosphäre und bei 25 °C für ein Minimum von 24 h. Aus bisher nicht aufgeklärten Gründen war die saubere Erzeugung von **4c** nur in Anwesenheit von *N,N'*-Diisopropylcarbodiimid möglich (Diese Beobachtung resultierte aus den Experimenten in Kapitel 4.2.4.1). Eine weitere Aufreinigung von **4c** und **MeO-4a** war wegen starker Feuchtigkeits- und Temperaturempfindlichkeit (Zersetzung ab >35 °C) und zu guter Löslichkeitseigenschaften in den verwendbaren Lösungsmitteln nicht möglich.

Das theoretische Carben ausgehend von **3d** konnte nicht erzeugt werden und eine *in situ* Erzeugung mit direkter Reaktion mit Abfangreagenzien (S, Se) resultierte in komplexen Produktgemischen. Das Carben **MeO-4a** hingegen erlaubten keine saubere Erzeugung typischer Abfangprodukte (z.B. Seleno-harnstoffe). Von daher werden im weiteren Teil dieser Arbeit Abfangreaktionen des theoretischen Carbens von **3d** oder von **MeO-4a** nicht weiter behandelt.



Schema 24: Synthese der Carbene **4a-c** und **MeO-4a**. Die Carbene **4a,b** konnten frei isoliert werden. Nachweise für die Erzeugung eines freien Carbens aus **3d** konnten nicht identifiziert werden. * isoliert.

Die Auswertung der jeweiligen ¹H-NMR-Spektren ergab eine Abwesenheit des zu tiefem Felde verschobenen Signals des aziden Protons der Carbenvorläufer (Beispiel in Abbildung 45). Unglücklicherweise ist aber die charakteristische, weit zu tiefem Felde verschobene, ¹³C-Resonanz des Carben-Kohlenstoffs im ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum nicht zu sehen. Trotz nicht erfolgreicher Isolation waren Hinweise auf die Erzeugung der freien Carbene **4c** und **MeO-4a** in den jeweiligen ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren vorzufinden. Die Zugabe von Abfangreagenzien zu Lösungen von **4c** in trockenem THF bestätigte die Existenz des freien Carbens zusätzlich. Auf die so erhaltenen Abfangprodukte wird im Laufe dieser Arbeit weiter eingegangen (*vide infra*).

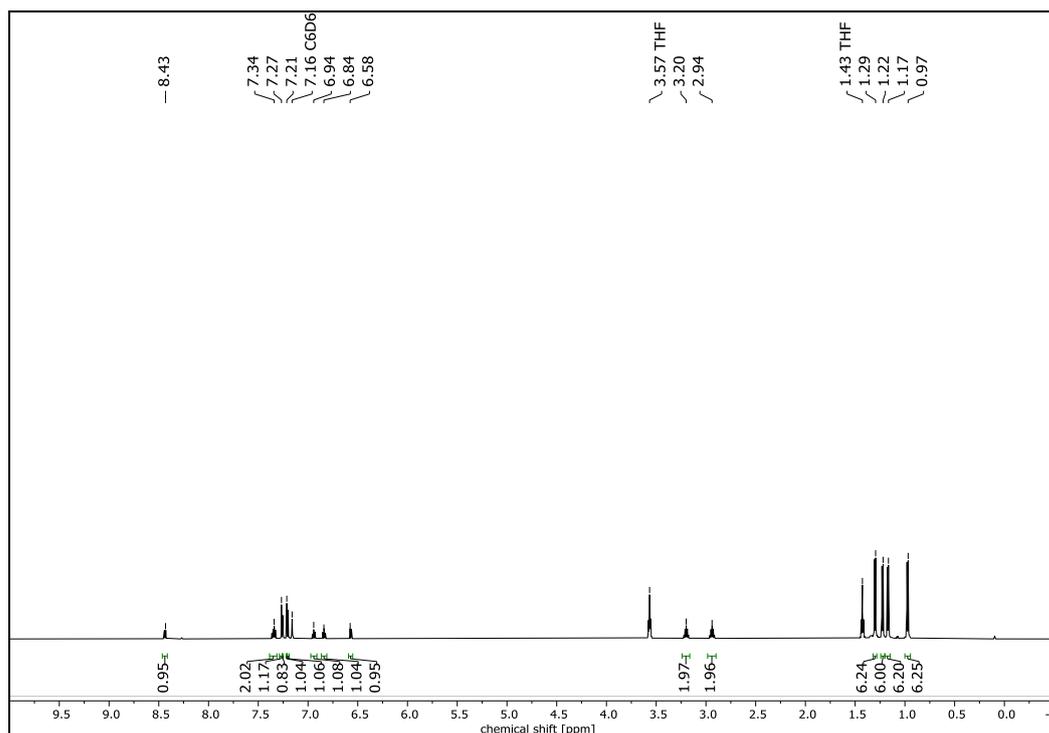


Abbildung 45: ^1H -NMR-Spektrum von **4b**.

Ein definitiver Nachweis der Synthese und Isolation eines freien Carbens gelang zusätzlich durch Einkristallstrukturanalyse von **4b**. Geeignete Einkristalle von **4b** wurden aus gesättigten Lösungen von **4b** sowohl in Benzol- d^6 als auch in Acetonitril- d^3 erhalten. Die Molekülstruktur von **4b** ist in Abbildung 46 (Benzol- d^6) und in Abbildung 47 (Acetonitril- d^3) dargestellt. Der Erhalt dieser Molekülstrukturen bekräftigt den Nutzen der sterisch anspruchsvollen Dipp-Substituenten für die Verhinderung von Carbendimerisierungs oder -zersetzungsreaktionen.

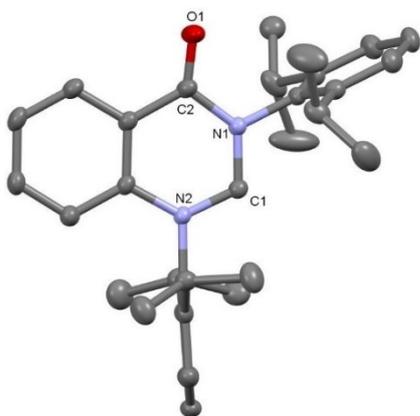


Abbildung 46: Molekülstruktur von **4b**. Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit dargestellt. Alle H-Atome und zwei Benzolmoleküle sind zur Übersicht ausgeblendet. Ausgewählte Bindungslängen (pm) und Winkel ($^\circ$): O1-C2 121,39 (14), C2-N1 141,03 (14), N1-C1 137,31 (14), C1-N2 134,80 (14), N1-C1-N2 114,44 (9).

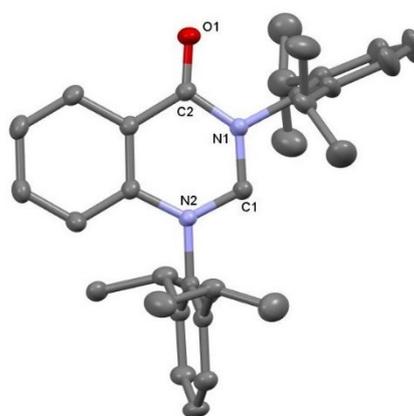


Abbildung 47: Molekülstruktur von **4b**. Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit dargestellt. Alle H-Atome und zwei fehlgeordnete Isopropylreste sind zur Übersicht ausgeblendet. Ausgewählte Bindungslängen (pm) und Winkel ($^\circ$): O1-C2 121,76 (13), C2-N1 140,77 (14), N1-C1 137,77 (14), C1-N2 134,83 (14), N1-C1-N2 113,97 (10).

Die Bindungslängen und -winkel beider Molekülstrukturen, die von **4b** erhalten wurden, stimmen gut miteinander überein. Ein Vergleich der Molekülstrukturen von **4b** mit **3b** zeigt eine Verlängerung der N1-C1-Bindung von ca. 3 – 4 pm und eine Verkleinerung des N1-C1-N2-Winkels von ca. 9°. Veränderungen der Bindungslängen und -winkel in diesem Maßstab bei dem Übergang von kationischem Carbenvorläufer zu zugehörigem neutralen Carben werden typischerweise beobachtet.^{59b,111}

Wie bereits erwähnt war die saubere Erzeugung des zugehörigen Carbens von **3d** durch Deprotonierung mit NaHMDS nicht möglich. Stattdessen ergab die Auswertung des ¹H-NMR-Spektrums ein komplexes Produktgemisch, welches eine weitere Analyse nicht gewährte. Ein Hinweis für eine der möglichen Nebenreaktionen, die eingetreten waren, ist jedoch durch eine, durch Röntgenstrukturanalyse erhaltene, Molekülstruktur erhalten worden (Abbildung 48). In Schema 25 sind die möglichen zugehörigen mesomeren Grenzstrukturen der erhaltenen Molekülstruktur dargestellt. Die Röntgenstrukturanalyse ist anhand von geeigneten, luftstabilen Einkristallen erfolgt, die durch Evaporation des Lösungsmittels aus, über Zeit nicht mehr inerten, Reaktionsansätzen der versuchten Erzeugung des freien Carbens in Benzol-d⁶ gewonnen wurden.

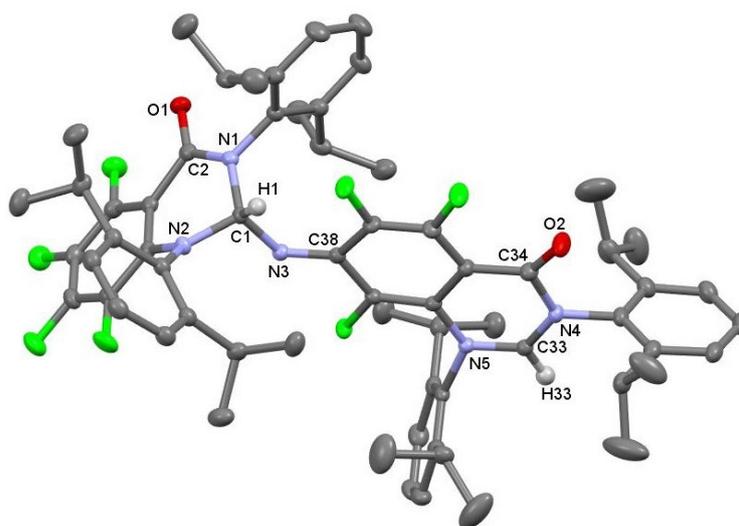
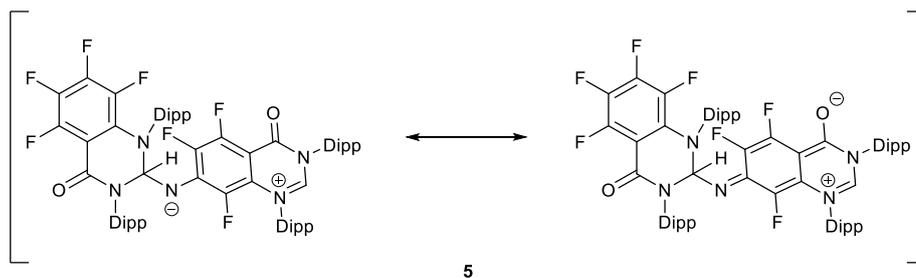


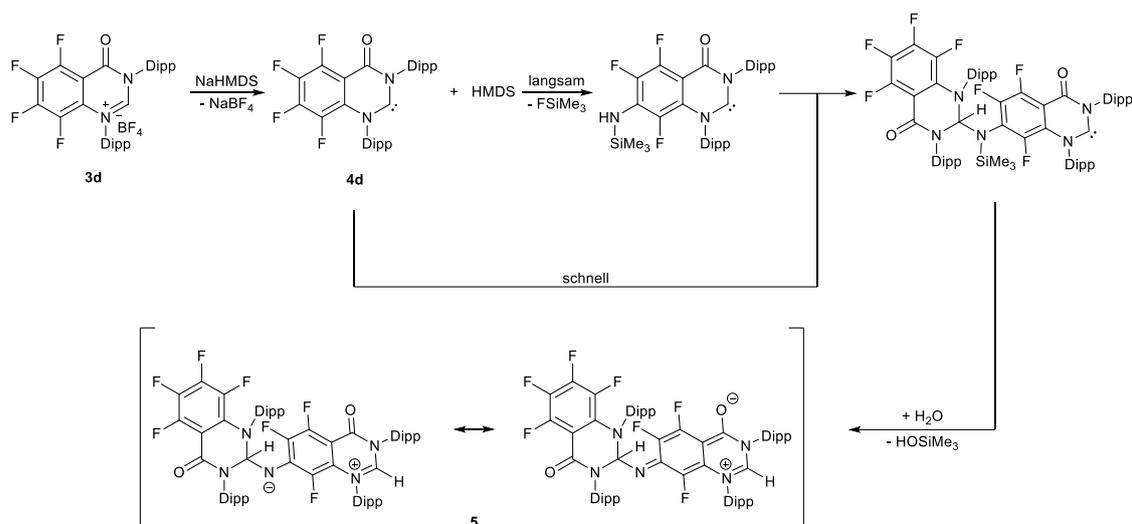
Abbildung 48: Molekülstruktur von **5**. Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit dargestellt. Alle H-Atome und drei Moleküle Acetonitril sind zur Übersicht ausgeblendet. Ausgewählte Bindungslängen (pm) und Winkel (°): O1-C2 123,22 (16), C2-N1 136,01 (16), N1-C1 149,72 (15), C1-N2 146,41 (15), C1-N3 143,97 (15), N3-C38 131,39 (16), C34-O2 121,18 (16), N1-C1-N2 108,70 (9).



Schema 25: Skelettformel und mesomere Grenzstrukturen von **5**.

Alle Bindungslängen und -winkel befinden sich in einem Bereich, der für diese typischerweise beobachtet wird.¹²⁶ Ein Merkmal, das beide der illustrierten mesomeren Grenzstrukturen (Schema 25) zur realen Bindungssituation von **5** beiträgt, ist die N3-C38-Bindungslänge. Mit ca. 131,39 pm entspricht diese weder der typischen Länge einer C-N-Einfach- noch einer C=N-Doppelbindung, sondern muss zwischen diesen beiden Extrema vorliegen.

Es war nicht möglich einen definitiven Nachweis für den Mechanismus der Bildung von **5** zu erhalten, jedoch kann unter Berücksichtigung der Ergebnisse aus der eigenen Masterarbeit eine Vermutung für den Mechanismus getroffen werden. In der Masterarbeit gab es Hinweise darauf, dass eine Umsetzung der perfluorierten AAC-Vorläufer **3c-d** mit NaHMDS, über einen unklaren Mechanismus, zu der Substitution eines der Fluorsubstituenten mit einer Amino-Gruppe führen kann. Die Substitution könnte sowohl durch NaHMDS als auch HMDS oder NH₃ (durch langsame Hydrolyse von HMDS¹³⁰ bei aeroben Bedingungen) hervorgerufen werden. Die delokalisierte positive Ladung des Vorläufers lässt außerdem die Möglichkeiten offen, dass diese Reaktion ausgehend sowohl vom Vorläufer als auch vom freien Carben stattfinden könnte. Ferner bestand im Zuge der eigenen Masterarbeit die Vermutung darin, dass die Substitution in Position 5 stattfindet, jedoch haben weitere Ergebnisse im Verlaufe dieser Arbeit zu dem Ergebnis geführt, dass die Position 7 die nukleophil angreifbarste Stelle des Systems ist (*vide infra*). Dies ist unterstützt durch die Arbeiten von Lipunova¹³¹. In Schema 26 ist ein möglicher Mechanismus vorgeschlagen.



Schema 26: Ein Vorschlag für einen Mechanismus der Bildung der erhaltenen Molekülstruktur aus der Deprotonierung von **3d**.

Nach diesem Mechanismus würde **3d** zunächst vollständig deprotoniert werden und das entsprechende freie Carben ergeben. Dieses würde in Position 7 durch das entstandene HMDS vergleichsweise langsam substituiert werden und parallel FSiMe_3 abspalten. Das HMDS-substituierte Intermediat würde anschließend durch parallel vorhandenes freies Carben im Verlauf einer N-H-Aktivierung schnell angegriffen werden (für näheres bezüglich N-H-Aktivierung s. Kapitel 4.2.4.3). Zu Ende geführt werden, würde der Mechanismus durch die Anwesenheit von langsam in den Ansatz diffundierte Feuchtigkeit und damit in der, durch Röntgenstrukturanalyse erhaltenen, Molekülstruktur resultieren. Bestätigt werden konnte dieser Mechanismus im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht.

Jedes der erzeugten freien Carbene ist äußerst empfindlich gegenüber Hydrolyse. Ein Kontakt mit Feuchtigkeit in der Atmosphäre führt generell zu der sofortigen Bildung von **2a-c**, **MeO-2a**. Eine Ausnahme war zu beobachten, als eine äußerst langsame Diffusion (über Tage) von Atmosphäre in eine Lösung von **4a** in Benzol- d_6 erlaubt wurde. An der Kontaktfläche von Lösung und Atmosphäre war die Bildung weniger, äußerst feiner Nadeln zu beobachten, die röntgenkristallographisch analysierbar waren. Die erhaltene Molekülstruktur ist in Abbildung 49 gezeigt.

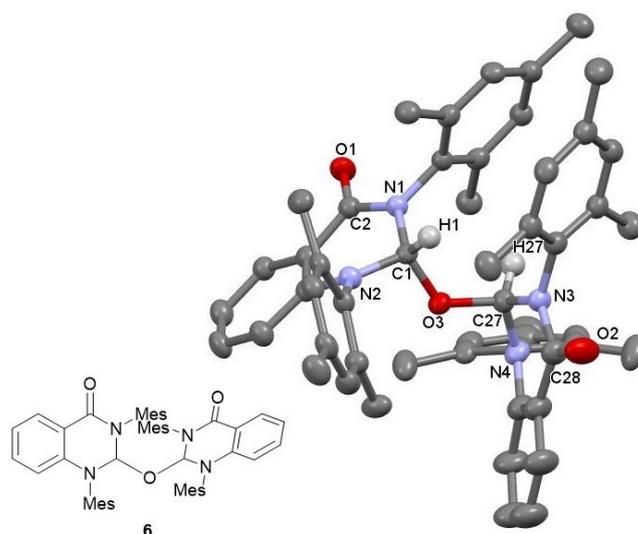
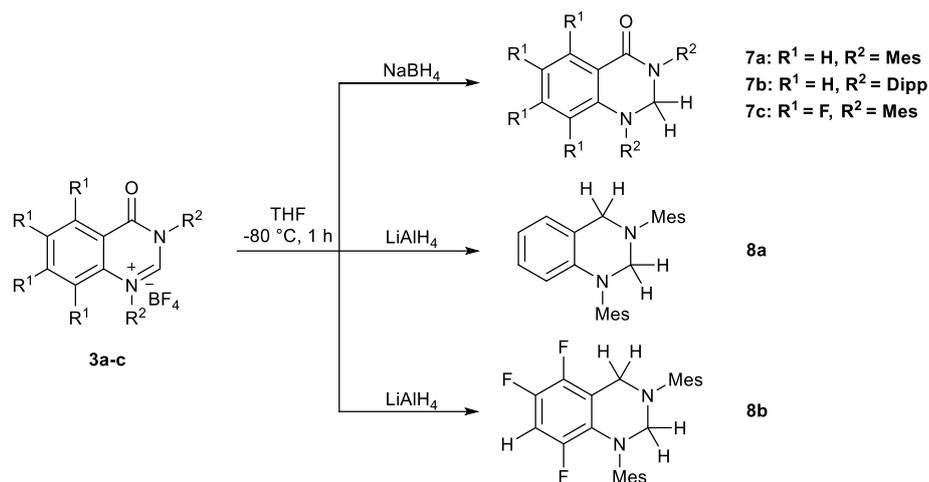


Abbildung 49: Skelettformel und Molekülstruktur von **6**. Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit dargestellt. Alle H-Atome (außer H1 und H27) und zwei Benzolmoleküle sind zur Übersicht ausgeblendet. Ausgewählte Bindungslängen (pm) und Winkel (°): O1-C2 122,9 (4), C2-N1 137,8 (4), N1-C1 146,9 (3), C1-N2 143,7 (4), C1-O3 143,8 (3), N1-C1-N2 110,8 (2).

Alle Bindungslängen und -winkel befinden sich in einem Bereich, der für diese typischerweise beobachtet wird.¹²⁶

Die Bildung von **6** kann formal als eine Addition von Wasser und zwei freien Carbenen gesehen werden. Der Mechanismus läuft demnach vermutlich anhand einer ersten O-H-Aktivierung von Wasser durch ein freies Carben, unmittelbar gefolgt von einer zweiten O-H-Aktivierung des Wasser-Carben-Addukts durch ein zweites Carben (für näheres bezüglich O-H-Aktivierung s. Kapitel 4.2.4.3). Eine gezielte Darstellung und damit verbundene Charakterisierung dieser Verbindung durch die langsame Zugabe eines halben Äquivalents Wasser zu einer Lösung des freien Carbens in trockenem Benzol-d⁶ war nicht erfolgreich. Die Auswertung des zugehörigen ¹H-NMR-Spektrums ergab die Bildung von **2a**. Die gleiche Art von Produkt beobachtete *Braun* ebenfalls bei der Untersuchung der Reaktivität des 5-DAC.¹³² *Braun* identifizierte dessen Analogon auch nur anhand einer, durch Röntgendiffraktometrie erhaltenen, Molekülstruktur. Eine gezielte Synthese dieser Verbindung resultierte in seinem Fall im Erhalt des entsprechenden Entetraamins.

Die Untersuchungen der Synthesemöglichkeiten der freien Carbene führten außerdem zu der Umsetzung der AAC-Vorläufer **3a-c** mit Natriumborhydrid und Lithiumaluminiumhydrid (Schema 27). Die Arbeitshypothese bestand darin, dass die Hydride neben ihrer reduzierenden Eigenschaften, ebenfalls als Base agieren und damit die Vorläufer deprotonieren können. Die dargestellten Verbindungen **7a-c** (NaBH₄) und **8a,b** (LiAlH₄) offenbaren jedoch, dass die reduktiven Eigenschaften überwiegen haben.



Schema 27: Synthese der Reduktionsprodukte **7a-c** und **8a,b**.

Die Synthese der Verbindungen **7a-c** und **8a,b** erfolgte über eine Umsetzung von **3a-c** mit jeweils vier Äquivalenten NaBH₄ bzw. LiAlH₄ in trockenem THF für zuerst 30 min bei -80 °C und anschließend einer Stunde bei 25 °C. In den jeweiligen ¹H-NMR-Spektren sind die aziden Protonen der Vorläufer nicht mehr sichtbar, während die jeweiligen Singulets der neu geformten Methylengruppen im Bereich von 4.51 – 4.24 zu beobachten sind. Die zusätzliche Reduktion der Amid-Funktionalität bei den Produkten **8a,b** durch die Verwendung des stärkeren Reduktionsmittels LiAlH₄ liegt dabei im Rahmen der Erwartungen. Neben der Reduktion der Amid-Funktionalität führte die Verwendung von LiAlH₄ bei **3c** außerdem zu einer Substitution des Fluoridatoms in Position 7 durch ein Wasserstoffatom. Dies ist im ¹H-NMR-Spektrum an einer neuen Resonanz mit einer ddd Struktur bei 6.72 ppm und im ¹⁹F{¹H}-NMR-Spektrum an nur noch drei verbliebenen ¹⁹F-Resonanzen zu erkennen. Die Nukleophilie des Hydrids von LiAlH₄ und die elektrophile Reaktivität der Position 7 des Chinazolin-4-on Gerüsts agieren in Tandem, um diese Reaktion zu begünstigen. Die ausgeprägte elektrophile Reaktivität der Position 7 wurde bereits von *Lipunova*¹³¹ berichtet. Die Bildung der Reduktionsprodukte **7a,b** und **8a,b** ist besonders durch die erhaltenen Molekülstrukturen bekräftigt, von denen die Strukturen von **7a** und **8b** in Abbildung 50 und Abbildung 51 jeweils gezeigt sind.

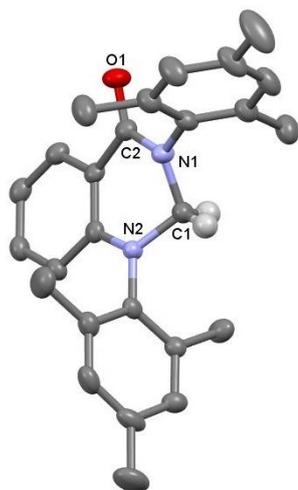


Abbildung 50: Molekülstruktur von **7a**. Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit dargestellt. Aromatische H-Atome sind zur Übersicht ausgeblendet. Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel (°): O1-C2 122,0 (3), C2-N1 136,4 (3), C1-N1 145,8 (3), C1-N2 145,8 (3), N1-C1-N2 137,4 (3).

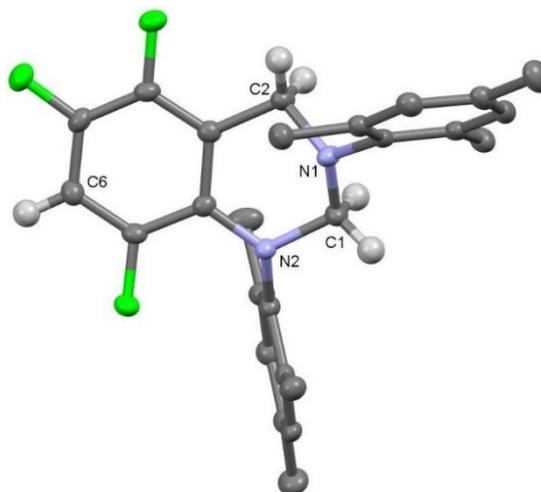


Abbildung 51: Molekülstruktur von **8b**. Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit dargestellt. Mes-H-Atome sind zur Übersicht ausgeblendet. Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel (°): C2-N1 145,0 (2), N1-C1 142,8 (2), C1-N2 147,9 (2), N1-C1-N2 109,56 (13).

Alle Bindungslängen und -winkel befinden sich in einem Bereich, der typischerweise für organische, sp^3 -hybridisierte Amine beobachtet wird.¹²⁶

Die Darstellung vier neuer luftempfindlicher Carbene (**4a-c**, **MeO-4a**), von welchen zwei (**4a,b**) in isolierter Form erhalten wurde, durch Deprotonierung der entsprechenden Vorläufer mit NaHMDS verlief erfolgreich. Der sterische Schutz, der durch die *N*-Arylsubstituenten, gewährleistet wurde, stellte sich als ausreichend heraus, damit Nebenreaktionen in Form von Dimerisierungen verhindert werden konnten. Der Versuch die Hydride von NaBH_4 oder LiAlH_4 als Base zu nutzen resultierte in den Reduktionsprodukten **7a-c** und **8a,b**.

4.2.3 Ein tieferer Blick in die elektronischen Eigenschaften

Die elektronischen Eigenschaften der Carbene **4a-d** wurden bereits im Zusammenhang mit der eigenen Masterarbeit^{60c} anteilig bestimmt und besprochen. Diese Arbeit soll der Expansion des bisherigen Kenntnisstandes und der Begründung einer fundierten Korrelation von Substitutionsmuster zu elektronischen Eigenschaften dienen. Ein Einblick in den reinen σ -Donorcharakter der Carbene **4a-d** und **MeO-4a** anhand ihrer $^1J_{\text{C,H}}$ -Kopplungskonstanten wurde bereits im vorherigen Kapitel gegeben.

4.2.3.1 Bestimmung des π -Akzeptorcharakters

Die erfolgreiche Darstellung der entsprechenden Selenoharnstoffe **9a,b** ausgehend von **3a,b** und deren ^{77}Se -Verschiebungen als Maßstab des π -Akzeptorcharakters wurden in der eigenen Masterarbeit bereits beschrieben (Abbildung 52).

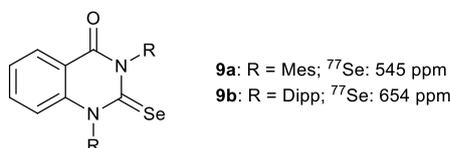
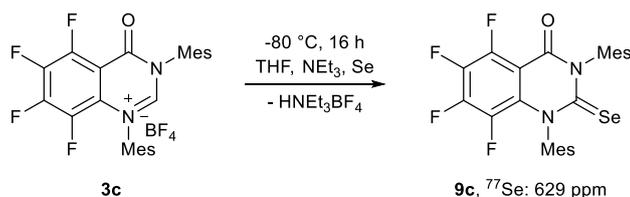


Abbildung 52: Dargestellte Selenoharnstoffe aus der eigenen Masterarbeit mit den entsprechenden ^{77}Se -NMR-Verschiebungen.

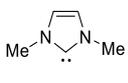
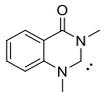
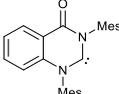
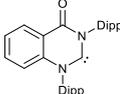
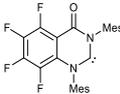
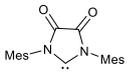
Die erfolgreiche Darstellung des Selenoharnstoffs **9c** ist im Laufe dieser Arbeit gelungen und erlaubt damit eine Beurteilung des Einflusses der F-Substitution auf den π -Akzeptorcharakter des Carbenzentrums (Schema 28).



Schema 28: Synthese des Selenoharnstoffs **9c**.

Die Synthese von **9c** erfolgte durch die Umsetzung von **3c** mit 1.5 Äquivalenten grauem Selen und einem leichten Überschuss trockenem Triethylamin in trockenem THF unter langsamem Erwärmen von $-80\text{ }^\circ\text{C}$ auf $25\text{ }^\circ\text{C}$. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt die fehlende ^1H -Resonanz für das azide Proton, während die ^{13}C -Resonanz des Kohlenstoffatoms, welches an das Selenatom angrenzt, im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei 179.6 ppm zu erkennen ist. Der Selenoharnstoff **9c** besitzt eine ^{77}Se -Verschiebung von 629 ppm und offenbart damit eine Verbesserung des Akzeptorcharakters von 84 ppm gegenüber dem nicht-fluorierten Derivat ($\delta(^{77}\text{Se}, \mathbf{9a}) = 545\text{ ppm}$). Überraschenderweise ist dieser Einfluss jedoch weniger ausgeprägt als bei dem Austausch der *N*-Substituenten von Mes zu Dipp ($\delta(^{77}\text{Se}, \mathbf{9b}) = 654\text{ ppm}$) (Schema 28). Werden diese ^{77}Se -Verschiebungen mit dem bekannten *N,N'*-Bismethyl-substituierten Analogon von **9a** verglichen (350 ppm)¹¹³, so offenbart sich eine bedeutende Abhängigkeit der ^{77}Se -Verschiebung von der Art des *N,N'*-Substituenten. In einem Vergleich mit rein nukleophilen Diaminocarbenen⁴⁶ und ambiphilen Diamidocarbenen^{46,110} lassen sich die π -Akzeptorstärken der *N,N'*-Bisaryl-Chinazolin-4-on-basierten Carbene an der Grenze zu ambiphilen Carbenen befindend einordnen (Tabelle 3).

Tabelle 3: ^{77}Se -Verschiebungen ausgewählter Carbene. Geringe π -Akzeptorstärke (links) für ein Diaminocarbon (Imidazoliden) und ausgeprägte π -Akzeptorstärke (rechts) für ein Diamidocarbon (5-DAC).

	A	B	4a	4b	4c	C
$\delta(^{77}\text{Se})$, ppm ^[a]	 3 ^[b]	 350	 545	 654	 629	 856

^[a] Für die entsprechenden Selenoharnstoffe ^[b] Wert für 3,4-Dimethyl-Derivat

Die erfolgreiche Synthese von **9c** unter Verwendung einer vergleichsweise schwachen Base wie Triethylamin (im Gegensatz zu NaHMDS) betont ein weiteres Mal die ausgeprägte Azidität des aziden Protons (vgl. Kapitel 4.2.1). Die ausgeprägte Azidität des aziden Protons wird im Laufe dieser Arbeit während der Untersuchung der Reaktivität noch von Bedeutung sein (s. Kapitel 4.2.4.3). Geeignete Einkristalle von **9c** für die Röntgenstrukturanalyse wurden durch langsames Verdampfen einer Lösung von **9c** in Diethylether erhalten. Die Molekülstruktur von **9c** ist in Abbildung 53 gezeigt. Die C1-N1 (138,1 (2) pm) und C1-N2 (137,1 (2) pm) Bindungen sind in ihren Längen sehr ähnlich. Der C1-Se1 Abstand (181.53 (16) pm) und der N1-C1-N2 Bindungswinkel (117.19 (14)°) entsprechen typischen Längen und Winkeln, welche für NHC-Selen-Addukte beobachtet werden.^{110,133}

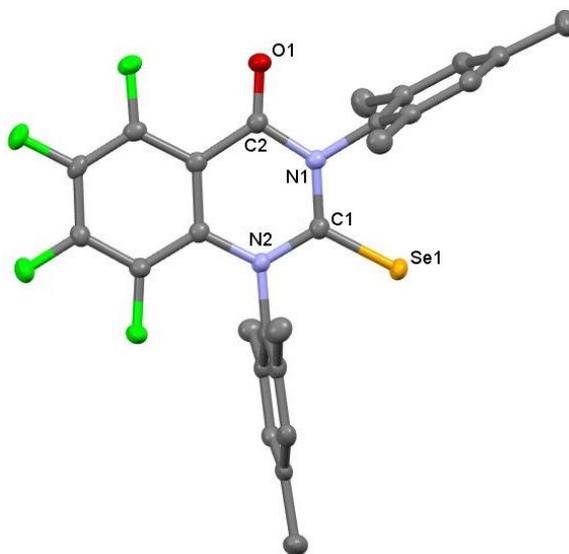
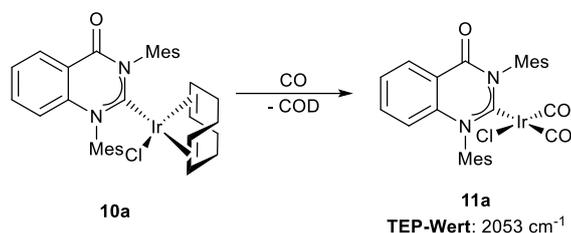


Abbildung 53: Molekülstruktur von **9c**. Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit dargestellt. Alle H-Atome und ein zweites Molekül in der asymmetrischen Einheit sind zur Übersicht ausgeblendet. Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel (°): O1-C2 120,99 (19), C2-N1 140,3 (2), N1-C1 138,1 (2), C1-N2 137,1 (2), C1-Se1 181,53 (16), N1-C1-N2 117,19 (14).

4.2.3.2 Gesamtdonorcharakter

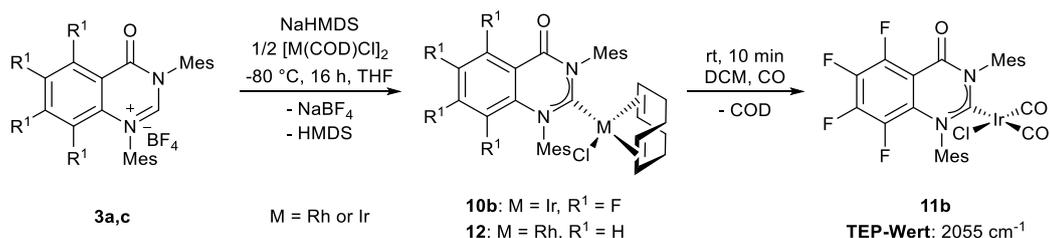
Ebenfalls wurde in der eigenen Masterarbeit der Gesamtdonorcharakter von **4a** anhand des ermittelten TEP-Werts (2053 cm^{-1}) von **11a** (trotz unvollständiger Charakterisierung von **10a** und

11a) bestimmt. Ein TEP-Wert von 2053 cm^{-1} ordnete **4a** einen Donorcharakter zu, welcher moderat und typisch für Standard-NHCs^{46,98a} ist (Schema 29).



Schema 29: Synthetisierte NHC-Ir-(COD)-Cl- und NHC-Ir-(CO)₂-Cl-Komplexe und ermittelter TEP-Wert aus der eigenen Masterarbeit.^{60c}

In dieser Arbeit gelang die vollständige Charakterisierung von **10a**, **11a** und des Rhodium-Analogen (**12**) sowie die Synthese und Charakterisierung der Rückgrat-perfluorierten Derivate **10b** und **11b** (Schema 30). Dies erlaubte somit eine Beurteilung des Einflusses der F-Substitution auf den Gesamtdonorcharakter des Carbenzentrums.



Schema 30: Synthese der NHC-M-(COD)-Cl- und NHC-Ir-(CO)₂-Cl-Komplexe (M= Rh, Ir) und ermittelter TEP-Wert für **11b**.

Die Darstellung von **10b** und **12** erfolgte durch die Deprotonierung von **3c** bzw. **3a** mit einem leichten Überschuss NaHMDS in trockenem THF bei -80 °C und darauffolgender Komplexbildung mit 1,5-Cyclooctadien-Rhodium(I)/Iridium(I)-Chlorid-Dimer. Nach langsamem Erwärmen auf 25 °C in einem Zeitraum von 16 h wurden die Verbindungen **10b** und **12** nach Aufreinigung in moderater Ausbeute erhalten. In den ¹H-NMR-Spektren sind die zu tiefem Felde verschobenen Singulets der aziden Protonen der Vorläufer nicht mehr zu sehen, während die charakteristischen 1,5-Cyclooctadien Multipletts bei hohem Felde zu beobachten sind. Die entsprechenden Carben-Kohlenstoffatome in den ¹³C{¹H}-NMR-Spektren sind bei 219.9 ppm (**10b**) und 191.1 ppm (**12**) zu erkennen. Die erfolgreiche Bildung der AAC-Rh(I)/Ir(I)-(COD)-Cl-Komplexe ist außerdem durch den Erhalt der Molekülstruktur von **10b** anhand von Röntgenkristallstrukturanalyse bestätigt worden (Abbildung 54).

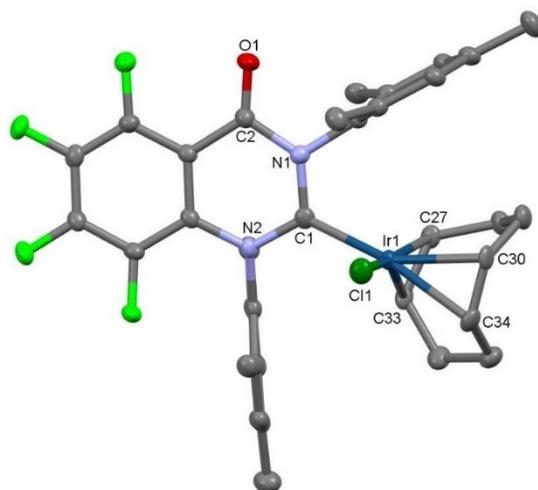
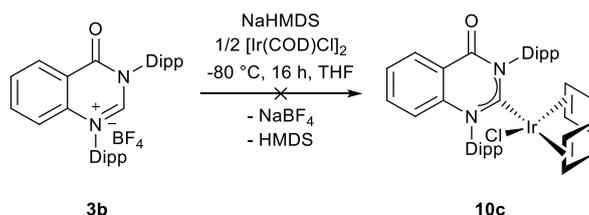


Abbildung 54 Molekülstruktur von **10b**. Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit dargestellt. Alle H-Atome und ein zweites Molekül in der asymmetrischen Einheit sind zur Übersicht ausgeblendet. Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel (°): O1-C2 121,3 (4), C2-N1 142,1 (5), N1-C1 138,2 (4), C1-N2 136,8 (4), C1-Ir1 202,8 (3), Ir1-C27 213,4 (3), Ir1-C30 218,1 (3), Ir1-C33 211,0 (3), Ir1-C34 221,5 (3), N1-C1-N2 115,4 (3).

Die geometrischen Parameter der Molekülstruktur sind mit Ausnahme der C1-Ir1-Bindungslänge (202.8 (3) pm) in einem Bereich, welcher typischerweise für NHC-Ir(I)-(COD)-Cl-Komplexe beobachtet wird.^{45,133} Die C1-Ir1-Bindungslänge ist kürzer als bei vergleichbaren Strukturen, was durch die Kombination eines starken σ -Donorcharakters ($^1J_{\text{C-H}} = 214$ Hz) und starken π -Akzeptorcharakter ($^{77}\text{Se} = 629$ ppm) zu begründen sein kann. Überraschenderweise war es nicht möglich den *N,N'*-Bis(diisopropyl)-substituierten analogen NHC-Ir(I)-(COD)-Cl-Komplex (**10c**) darzustellen (Schema 31).



Schema 31: Nicht erfolgreiche Synthese des *N,N'*-Bis(diisopropyl)-substituierten NHC-Ir(COD)-Cl-Derivats.

Eine Auswertung des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums des getrockneten Ansatzes von Schema 31 in Benzol- d_6 zeigte, dass das freie Carben unregiert neben dem 1,5-Cyclooctadien-Iridium-Chlorid-Dimer vorlag. Es ist naheliegend, dass der große sterische Anspruch der Dipp-Substituenten die Bildung des gewünschten Produkts verhinderte. Weitere Ansätze bezüglich der Aufklärung dieser Beobachtung wurden in dieser Arbeit nicht durchgeführt.

Die Begasung von **10a,b** mit Kohlenstoffmonoxid in Dichlormethan bei 25 °C für zehn Minuten führte zu einer Substitution des 1,5-Cyclooctadien Liganden durch zwei Kohlenstoffmonoxid Liganden (Schema 30). Die so erhaltenen AAC-Ir(I)-(CO) $_2$ -Cl-Komplexe zeigten jeweils eine

verschobene ^{13}C Resonanz des Carbenkohlenstoffatoms in den jeweiligen $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren zu 206.2 ppm (**11a**) und 209.6 ppm (**11b**). Die Bildung von **11a** ist außerdem durch Röntgenkristallstrukturaufklärung unterstützt (Abbildung 55).

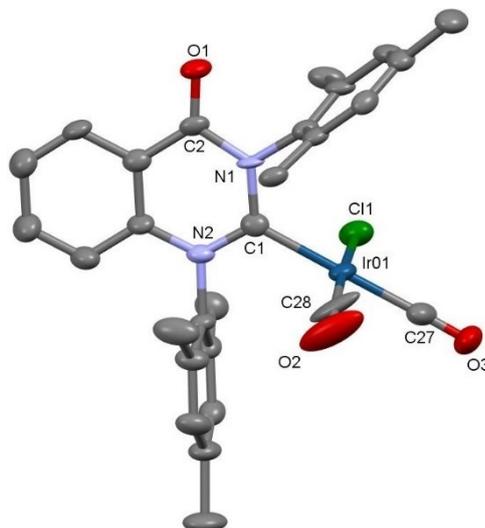


Abbildung 55: Molekülstruktur von **11a**. Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit dargestellt. Alle H-Atome und ein zweites Molekül in der asymmetrischen Einheit sind zur Übersicht ausgeblendet. Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel ($^{\circ}$): O1-C2 123.4 (6), C2-N1 141.3 (7), N1-C1 137.0 (6), C1-N2 134.1 (7), C1-Ir1 209.9 (5), Ir1-C27 189.3 (8), Ir1-C28 189.1 (6), C27-O3 104.5 (11), C28-O2 113.3 (8), N1-C1-N2 116.4 (5).

Alle Bindungslängen und -winkel befinden sich in einem Bereich, welcher standardmäßig für NHC-Ir(I)-(CO)₂-Cl-Komplexe beobachtet wird.¹³⁴

Die Aufnahme des IR-Spektrums von **11b** in Dichlormethan führte zu der Ermittlung der beiden erwarteten starken CO-Streckschwingungen. Die CO-Streckschwingungen von **11b** wurden anschließend in ihren entsprechenden TEP-Wert umgerechnet (Schema 30). TEP-Werte von 2053 cm^{-1} (**11a**) und 2055 cm^{-1} (**11b**) ordnen die zugehörigen Carbene als mittelstarke σ -Donoren ein und stufen diese damit als leicht bessere σ -Donoren^{46,98a} als vergleichbare *N,N'*-Bisalkylchinazolin-4-one (2059 – 2061 cm^{-1}) ein.⁶² Die TEP-Werte als Repräsentanten der Gesamtdonorstärke – die Kombination aus σ -Donor- und π -Akzeptorstärke – befinden sich in guter Übereinstimmung mit den Erkenntnissen aus den $^1\text{J}_{\text{C,H}}$ -Kopplungskonstanten von (**4a,c**) (Carbene sind gute Donoren) und den ^{77}Se -Verschiebungen von (**9a,c**) (Carbene sind gute Akzeptoren). Diese Resultate lassen ersichtlich werden, dass ein Austausch von *N*-Alkylsubstituenten mit *N*-Arylsubstituenten sowohl den Gesamtdonorcharakter als auch die π -Akzeptorstärke des Carbenzentrums verstärkt.

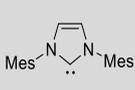
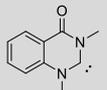
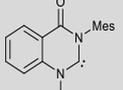
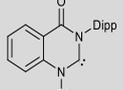
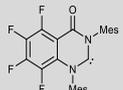
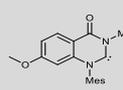
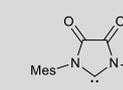
Außerdem ist ein besonderes Augenmerk auf die Beobachtung zu legen, dass der TEP-Wert der perfluorierten Verbindung (**11b**) bloße zwei Wellenzahlen größer ist als der TEP-Wert der unsubstituierten Referenzverbindung (**11a**). Dieses zunächst unerwartete Ergebnis kann daran

erklärt werden, dass Fluor neben dessen starken -I-Effekts ebenfalls einen nicht unbedeutenden +M-Effekt vorweist, welcher den -I-Effekt anteilig zu kompensieren vermag. Eine anschauliche Studie dazu wurde von *César* berichtet, welcher die elektronischen Eigenschaften von 4,5-Difluor-substituierten *N,N'*-Dimesitylimidazolylidenen untersuchte.^{107b} Für eine eindeutigere Beurteilung des Einflusses elektronenziehender Substituenten im arylischen Rückgrat auf die elektronische Situation des Carbenzentrums wäre somit die Wahl anderer funktioneller Gruppen notwendig. Passende Alternativen könnten Cyano- oder Nitrogruppen sein.

4.2.3.3 Theoretische Untersuchungen

Eine Rationalisierung der experimentellen Ergebnisse, die für die NHCs **4a-c** erhalten wurden, erfolgte mittels DFT Berechnungen der HOMO-, LUMO-, Singulett- und Triplet-Energien. Für die Berechnungen wurde das Programm Gaussian09¹³⁵ unter Verwendung des B3LYP-Funktional¹³⁶ und des def2-TZVP-Basissatzes¹³⁷ (Tabelle 4) verwendet. Für eine theoretische Betrachtung und einen Vergleich des Einflusses eines elektronendonierenden Substituenten auf die Eigenschaften des Carbenzentrums wurden ebenfalls DFT Berechnungen für **MeO-4a** angefertigt. Die theoretischen Berechnungen wurden freundlicherweise von *Joscha Nellesen* durchgeführt und für diese Arbeit bereitgestellt.

Tabelle 4: Charakteristische Daten für ausgewählte Carbene.

	A	B	4a	4b	4c	MeO-4a	C⁴⁶
							
E(LUMO), eV	0,62 ^[a]	-1,11 ^[b]	-1,13 ^[b]	-1,26 ^[b]	-1,56 ^[b]	-0,95 ^[b]	-3,10 ^[d]
E(HOMO), eV	-5,84	-5,96	-5,81	-5,88	-6,10	-5,71	-6,66 ^[d]
ΔE , eV	6,46	4,85	4,68	4,62	4,55	4,76	3,56 ^[d]
$\Delta E(S-T)$, kcal/mol	80,0	59,3	56,5	55,6	53,2	54,55	n/a
TEP, cm ⁻¹	2051 ¹³⁸	2060 ¹¹³	2053	n/a	2055	n/a	2068 ⁴⁶
$\delta(^{77}\text{Se})$, ppm ^[c]	35 ⁴⁶	350 ¹¹³	545	654	629	n/a	856 ⁴⁶
$^1J_{\text{C,H}}$, Hz	225 ⁴⁶	n/a	213	210	214	212	n/a

^[a] LUMO+5; ^[b] LUMO+1; ^[c] für die entsprechenden NHC-Se-Addukte; ^[d] Wert für 3,4-Dimethyl-Derivat.

Die Berechnungen haben ergeben, dass für jedes der Carbene das HOMO, LUMO (kleinerer Orbitalkoeffizient) und LUMO+1 (größerer Orbitalkoeffizient) vorwiegend auf dem Carben-Kohlenstoffatom lokalisiert sind und damit den Hauptanteil derer Donor- und Akzeptoreigenschaften bestimmen. Ein Vergleich der berechneten Ergebnisse zeigt, dass die Art

des *N*-Arylsubstituenten nur einen geringen Einfluss auf die Orbitalenergien ausübt, während eine Substitution des arylischen Rückgrats zu einer bedeutenden Absenkung (**4c**, 0,3 bis 0,4 eV) bzw. leichten Anhebung (**MeO-4a**, 0,1 bzw. 0,2 eV) der Orbitalenergien führt. Die, aus der Absenkung des HOMOs resultierende, abgeschwächte σ -Donorstärke von **4c** ist durch dessen erhöhten TEP-Wert experimentell bestätigt.

Im Widerspruch stehen die berechneten LUMO+1 Energien jedoch zu den experimentellen Ergebnissen der ^{77}Se -Verschiebungen. Die theoretischen Ergebnisse deklarieren das perfluorierte Derivat **4c** als das NHC, welches den besten π -Akzeptorcharakter und damit die am weitesten zu tiefem Felde verschobene ^{77}Se -Verschiebung besitzen sollte. Gleichzeitig sollten die π -Akzeptorstärken der Carbene **4a,b** sich in einem ähnlichen Bereich befinden. Allerdings zeigten die ^{77}Se -Verschiebungen mit **4a** (545 ppm) < **4c** (629 ppm) < **4b** (654 ppm) eine unerwartete Reihung der Zunahme des π -Akzeptorcharakters, da das perfluorierte Derivat genau in der Mitte platziert ist. Eine Untersuchung der Molekülstrukturen von **9a-c** durch Röntgenstrukturanalyse (vgl. Abbildung 53) ließ keine Erklärung dieser Beobachtung durch Interaktion der Arylsubstituenten mit den Selenatomen, die die Ursache für unerwartete ^{77}Se -Verschiebungen sein können, zu.^{63,114}

Die berechneten Singulett-Triplet-Abstände offenbaren, dass die Art des arylischen *N*-Substituenten (**4a** 55.0 kcal/mol, **4b** 55.1 kcal/mol) praktisch keinen Einfluss auf diesen ausübt. Gleichzeitig ist der Einfluss der Substituenten des arylischen Rückgrats merklich ausgeprägter. So führt die Perfluorierung (**4c** 52.3 kcal/mol) zu einer ausgeprägten Verkleinerung des S-T-Abstands, während der OMe-Substituent (**MeO-4a** 54.6 kcal/mol) den S-T-Abstand zumindest geringfügig verringert. Die ermittelten S-T-Abstände von 52 – 55 kcal/mol ordnen die *N,N'*-Bisarylchinazolin-4-on-basierten Carbene damit mittig im Vergleich zu den nukleophilen Imidazolyridenen (S-T-Abstände > 75 kcal/mol) und hochgradig amphiphilen (Alkyl)(Amido)Carbenen bzw. Diamidocarbenen (S-T-Abstände < 45 kcal/mol) ein.^{113,139}

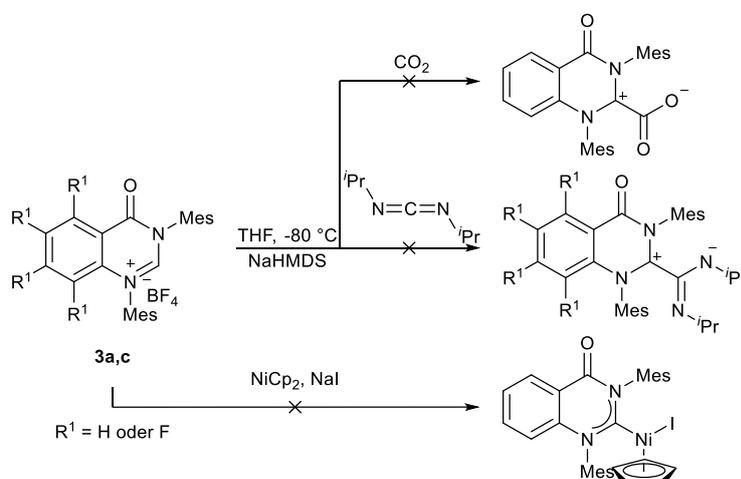
Die, in dieser Arbeit synthetisierten, NHCs **4a-c** und **MeO-4a** sind in Substanz stabil und konnten im Falle von **4a,b** isoliert werden. **4a-c** wurden als Carbene mit ausgeprägtem σ -Donor- und π -Akzeptor-charakter charakterisiert. Ihre ^{77}Se -Verschiebungen, HOMO-LUMO- sowie Singulett-Triplet-Abstände, platzieren diese an der Grenze zu bekannten Carbenen^{46,59a,b,132} mit einem amphiphilen Charakter. Dies weist auf ihr Potential als interessante Kandidaten für die Untersuchungen einer möglichen vorhandenen elektrophilen Reaktivität hin, welches im nächsten Kapitel tiefergehend untersucht werden soll.

4.2.4 Der amphiphile Charakter von *N,N'*-Bisarylchinazolin-4-on-yliden

Im allgemeinen Teil dieser Arbeit wurde bereits beschrieben, dass NHCs neben einer ausgeprägten Nucleophilie ebenfalls einen elektrophilen Charakter besitzen können, abhängig von deren strukturellem Aufbau (s. Kapitel 2.1.1.1). Die Nucleophilie von *N,N'*-Bisarylchinazolin-4-on-basierten NHCs wurde in den Publikationen von *Lipunova*¹³¹ und *Thompson*^{60b} sowie in der eigenen Masterarbeit^{60c} (**9a,b**) als auch im Verlauf dieser Arbeit (**9c**, **10a,b**, **11a,b**, **12**) bereits herausgearbeitet. Weitere literaturbekannte Reaktionen, die einen nucleophilen Charakter unterstreichen, sind die Umsetzungen von Carbenen mit Kohlenstoffdioxid¹⁴⁰, *N,N'*-Diisopropylcarbodiimid¹⁴¹, NiCp₂¹⁴² oder Bortrifluorid¹⁴³.

4.2.4.1 Weitere Untersuchungen zum nucleophilen Charakter von *N,N'*-Bisarylchinazolin-4-on-yliden

Motiviert durch die genannten literaturbekannten Reaktionen erfolgten die Umsetzungen von **4a** bzw. **4c** – erzeugt durch die Deprotonierung von jeweils **3a,c** mit NaHMDS in trockenem THF bei -80 °C – mit CO₂, *N,N'*-Diisopropylcarbodiimid und einer Kombination von NiCp₂ und NaI (Schema 32).

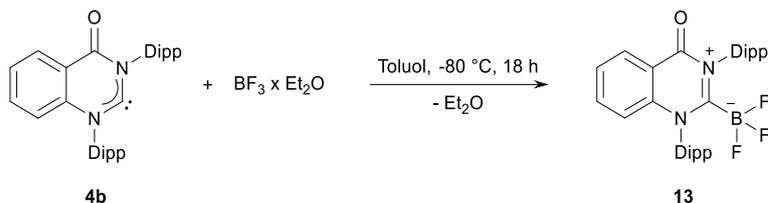


Schema 32: Nicht erfolgreiche Reaktionen im Zusammenhang mit nucleophiler Reaktivität der Carbene

Unglücklicherweise führte keine der Reaktionen zu der Isolierung der gewünschten Produkte. Die Umsetzung mit CO₂ endete wiederholt in der Bildung von **2a**. Während die Ursache dafür unklar bleibt, ist bekannt, dass NHC-CO₂-Komplexe thermisch instabil sind.^{140,144} Möglicherweise führte eine thermische Zersetzung und Luftkontakt zu der Beobachtung der Bildung von **2a**. Im Kontrast dazu konnte keine Reaktion bei der Umsetzung mit *N,N'*-Diisopropylcarbodiimid beobachtet werden. Gemäß Auswertung des entsprechenden ¹H-NMR-Spektrums lagen die beiden Edukte unregiiert nebeneinander vor. Die Umsetzung mit NiCp₂ und NaI, nach dem Beispiel der

Dissertation von *Markus Jonek*, führte hingegen zu einem chaotischen Produktgemisch, welches nicht weiter analysierbar war.

Die Reaktion von Carbenen mit Bortrifluorid ist ein weiteres Beispiel für eine nukleophile Reaktivität.¹⁴³ Das erwartete NHC-Bortrifluorid-Addukt war durch eine Umsetzung des isolierten Carbens **4b** mit Bortrifluorid-Diethylether-Komplex in trockenem Toluol bei -80 °C erhalten worden (Schema 33).



Schema 33: Synthese von **13**.

Die Reaktion resultierte in der Präzipitation eines farblosen Feststoffs, welcher durch Entfernen des Lösungsmittels im Hochvakuum und darauffolgendem Waschprozess mit trockenem Diethylether erhalten werden konnte. Die Analyse der $^1\text{H-NMR}$ -, $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ - und $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ - Spektren gestaltete sich darauf jedoch als uneindeutig. Das Aussehen der NMR-Spektren war gänzlich abhängig von dem verwendeten Lösungsmittel. So ergaben NMR-Spektren in Dichlormethan- d^2 saubere Signalsätze für zwei parallel vorhandene Substanzen. Eine dieser Substanzen konnte als der kationische Vorläufer **3b** mit BF_4^- -Gegenion identifiziert werden (20 % Anteil), während der zweite Signalsatz zu der erfolgreichen Bildung des geplanten Bortrifluorid-Addukt **13** (80 % Anteil) passte. Charakteristische Signale für **13** waren besonders in den $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ - und $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ - Spektren zu erkennen (Abbildung 56 und Abbildung 57).

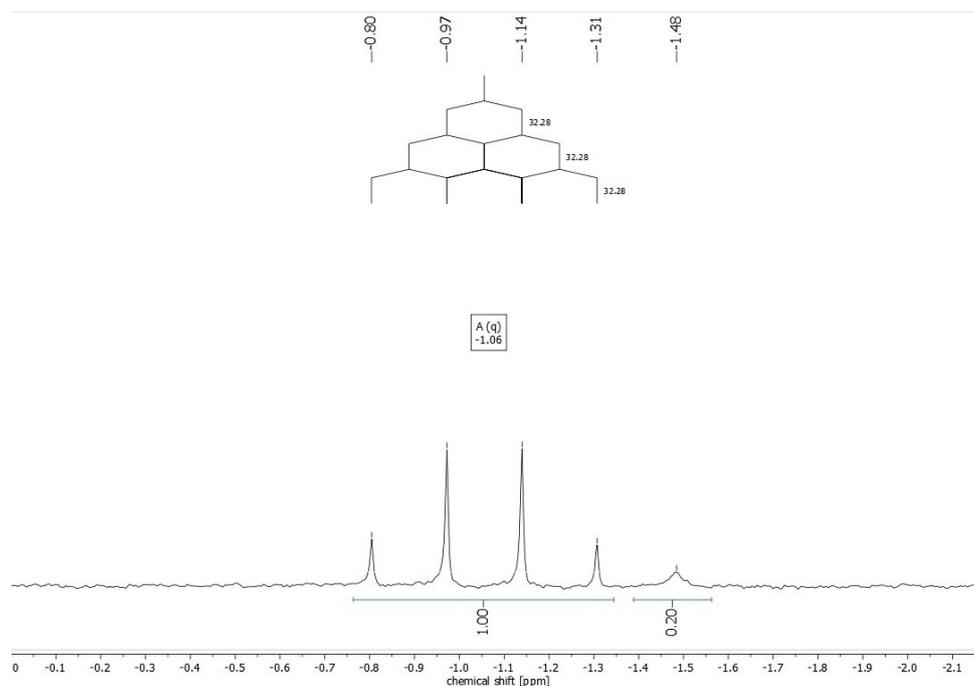


Abbildung 56: $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **13** mit Integralverhältnis der beiden entstandenen Produkte.

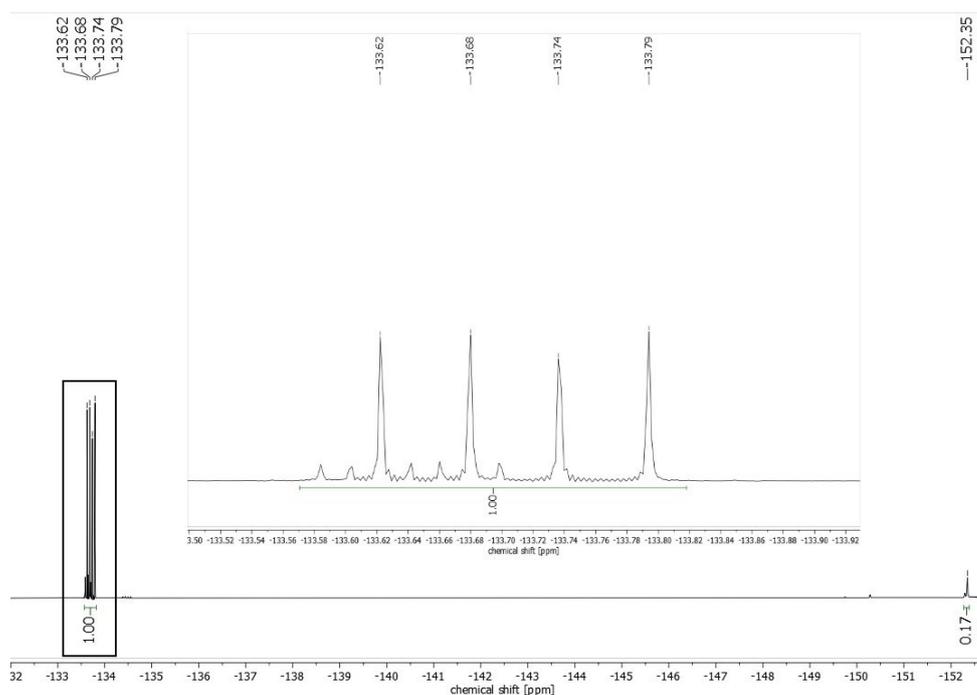


Abbildung 57: $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **13** mit Integralverhältnis der beiden entstandenen Produkte und zoom für die ^{19}F -Resonanz von **13**.

Das charakteristische Signal von **13** im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ist ein Quartet mit einer Kopplungskonstante von $^1J_{\text{B,F}} = 32.3$ Hz bei einer chemischen Verschiebung von -1.06 ppm. Das Multiplett bei ca. $1.40 - 1.55$ ppm ist dem BF_4 -Anion von **3b** zuzuordnen. Die charakteristischen Signale von **13** im $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum sind ein Quartett bei einer chemischen Verschiebung von -133.71 ppm (Kopplung mit ^{11}B , $^1J_{\text{F,B}} = 32,6$ Hz, 80 % Häufigkeit) und ein Septett bei einer

chemischen Verschiebung von -133,65 ppm (Kopplung mit ^{10}B , $^1J_{\text{F,B}} = 11,0$ Hz, 20 % Häufigkeit) mit gleichhohen Linien (gleiche Besetzungszahl der Zustände). Das Multiplett bei ca. -152,3 – 152,4 ppm ist dem BF_4^- -Anion von **3b** zuzuordnen.

NMR-Spektren in Acetonitril- d^3 oder THF- d^8 hingegen resultierten in komplett sauberen NMR-Spektren des kationischen Vorläufers **3b** mit BF_4^- -Gegenion. Überraschenderweise stellte sich heraus, dass **13** über Zeit (Stunden) luftempfindlich war und langsam **3b** bildete, obwohl für analoge Vertreter in der Literatur eine ausgeprägte Luftstabilität (Umkristallisation sogar in H_2O möglich) berichtet wurde.^{143b,145} Die erfolgreiche Bildung von **13** konnte glücklicherweise durch den Erhalt der Molekülstruktur anhand von Röntgenstrukturanalyse bestätigt werden (Abbildung 58). Hier sollte angemerkt werden, dass der Hauptanteil der erhaltenen Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse die Molekülstruktur des kationischen Vorläufers **3b** mit BF_4^- als Gegenion wiedergab und nicht die Struktur von **13**.

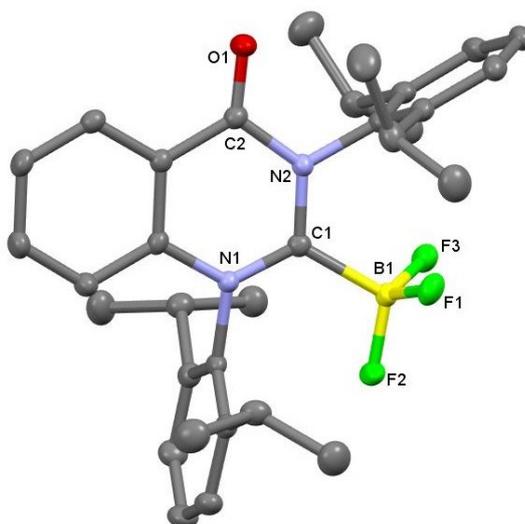
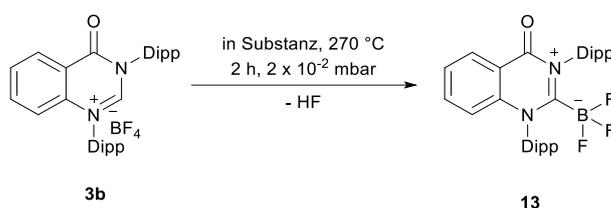


Abbildung 58: Molekülstruktur von **13**. Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit dargestellt. Alle H-Atome und ein Dichlormethanmolekül sind zur Übersicht ausgeblendet. Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel ($^\circ$): O1-C2 121,47 (17), C2-N2 142,59 (17), N2-C1 136,33 (18), C1-N1 133,46 (17), C1-B1 170,84 (19), N2-C1-N1 117,95 (11).

Die erhaltenen Bindungslängen und -winkel befinden sich in einem Bereich, welcher ebenfalls bei anderen Carben bzw. Carben-Addukt-Verbindungen beobachtet wurden (vgl. Molekülstrukturen von **4b** bzw. **10a**).^{45,59b,111,133} Die C1-B1 Bindungslänge (170,84 (19) pm) ist etwas länger als in ähnlichen Imidazolyliiden-Verbindungen in der Literatur beobachtet wurde (160,3 (3) pm – 165,7 (2) pm).^{143b,c,145} Einerseits kann dies in dem ausgeprägteren Donorvermögen der Imidazolyliiden-basierten Carbene begründet sein, der zu einer stärkeren σ -Bindung führt. Andererseits kann der Grund dafür in dem großen sterischen Anspruch der Dipp-Reste liegen, welcher eine kürzere Bindungslänge nicht erlaubt.

Trotz sorgfältiger Wiederholungen der Synthese von **13** bestätigten die erhaltenen NMR-Spektren konstant die parallele Bildung von **13** und **3b**. Aus diesem Grund wurde ein alternativer Synthesepfad eingeschlagen. Inspiriert von den Arbeiten von *Su*¹⁴⁵ und *Gabbai*^{143b} wurde **3b** bei 270 °C (Sandbad) bei 2×10^{-2} mbar für 2 Stunden erhitzt. Ein farbloser pulveriger Feststoff war daraufhin am Sublimationsfinger zu beobachten, während wenig farbloser Feststoff am Kolbenboden verblieb. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurden sowohl von dem Feststoff am Sublimationsfinger als auch von dem Feststoff am Kolbenboden ¹H-NMR-Spektren in Dichlormethan-d⁶ angefertigt.



Schema 34: Alternative Synthese von **13**.

Es wurde jedoch festgestellt, dass der Feststoff am Sublimationsfinger wieder in einem Gemisch aus **13** (40 %) und **3b** (60 %) resultierte, während der Feststoff am Kolbenboden sich als reines **3b** herausstellte.

Eine vernünftige Erklärung für die Bildung des kationischen Vorläufers **3b** bei der Synthese von **13** konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht formuliert werden. Von ähnlichen Beobachtungen wurde in der Literatur nicht berichtet. Insbesondere wirft die Synthese von **13** ausgehend vom freien Carben **4b** mehrere Fragen auf. In Anbetracht der sauberen ¹H-NMR-Spektren, in denen **3b** neben **13** vorliegt, kann ein möglicher Zersetzungsprozess von **4b** oder **13** ausgeschlossen werden. Außerdem erfolgte der einzige Kontakt mit Lösungsmitteln neben Toluol anhand des deuterierten NMR-Lösungsmittels. Das ¹H-NMR-Spektrum von **13** in Dichlormethan-d² gab jedoch keinen Hinweis auf die Existenz eines deuterierten Analogons von **3b**. Somit stellte sich die Frage, von wo wird das Proton für die wiederhergestellte NCHN-Position von **3b** genommen? Eine Deprotonierung des Toluols erscheint unwahrscheinlich. Zusätzlich stellte sich die Frage: Wie wird das BF₄-Anion gebildet?

Ein Vorschlag für einen Mechanismus beruht auf Beobachtungen aus der Synthese von **3a-F** aus der eigenen Masterarbeit (Abbildung 59).^{60c}

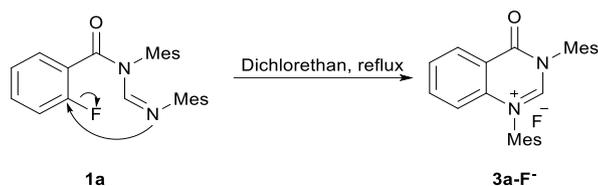
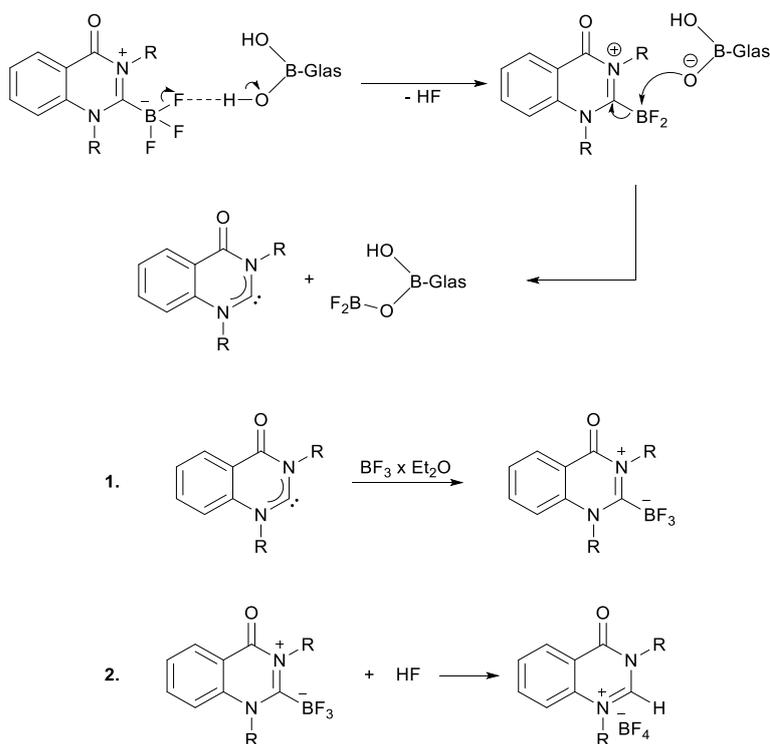


Abbildung 59: Synthese von **3a-F⁻** aus der eigenen Masterarbeit.

Die $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Rohspektren von **3a-F⁻** zeigten ein Multiplett bei ca. -151 ppm, welches anhand dessen Struktur und chemischer Verschiebung zu der Resonanz eines BF_4^- -Anions passte. Die einzige Quelle von Bor in der Synthese von **3a-F⁻** war das zur Synthese verwendete Borosilikatgefäß. Der Nutzen von Flusssäure in der Glasbearbeitung¹⁴⁶ ist allgemein bekannt und von Interaktionen von fluorierten Verbindungen mit Borosilikatgefäßen existieren Berichte in der Literatur¹⁴⁷. Demnach kann eine Interaktion des Fluorid-Anions mit dem Glasgefäß als plausibel angesehen werden. Dies kann darauf vermuten lassen, dass in dieser Reaktion ein Fluorid-Anion ebenfalls eine Interaktion mit dem Borosilikatgefäß eingeht. Auf Basis dieser Vermutung lässt sich ein Reaktionsmechanismus formulieren (Schema 35).



Schema 35: Ein vorgeschlagener verallgemeinerter Mechanismus für die parallele Bildung von **13** und **3b**. R ist ein beliebiger arylischer Substituent

Der vorgeschlagene Mechanismus basiert auf dem Review von *Pedersen*¹⁴⁷. Die Interaktion einer fluorierten Verbindung kann bei Kontakt zu Borosilikatglass zu der Freisetzung von Flusssäure führen. Durch eine anschließende Reaktion würde das freie Carben entstehen. Dieses würde in

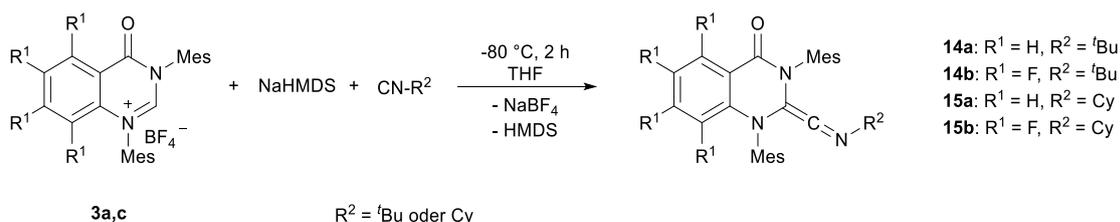
einem weiteren Schritt sofort mit einem weiteren Äquivalent Bortrifluorid-Diethylether-Komplex wieder zu einem NHC-BF₃-Addukt reagieren. Die freigesetzte Flusssäure würde gleichzeitig mit einem Äquivalent NHC-BF₃-Addukt zum entsprechenden Carbenvorläufer reagieren. Obwohl dieser Mechanismus limitiert in der Tatsache ist, dass zwei Äquivalente Bortrifluorid-Diethylether-Komplex notwendig wären, kann er als Ansatz für eine Erklärung gesehen werden, woher das Proton an der NCHN-Position des Carbenvorläufers stammen könnte. Eine Begründung für die Bildung von **3b** durch Luftkontakt von **13** kann dieser Mechanismus leider nicht geben. Eine Vermutung liegt in der Bildung von HOBf₃⁻ anstelle von BF₄⁻, jedoch war es nicht gelungen dies nachzuweisen.

Anhand der beschriebenen Resultate im Zusammenhang mit einer nukleophilen Reaktivität kann die Schlussfolgerung gezogen werden, dass *N,N'*-Bisarylchinazolin-4-on-basierte NHCs einen nukleophilen Charakter besitzen, welcher jedoch weniger ausgeprägt ist, als er für Standard-NHCs (beispielsweise Imidazolylidene) beobachtet wurde.

Die Ergebnisse von Kapitel 4.2.3.3 dienten als Motivation einen zusätzlichen möglichen elektrophilen Charakter von *N,N'*-Bisaryl-Chinazolin-4-on-basierten NHCs zu untersuchen und das Gerüst des *N,N'*-Bisaryl-Chinazolin-4-on der Bibliothek an ambiphilen Carbenen hinzuzufügen. Typische Reaktionen, durch welche eine elektrophile Reaktivität bestätigt werden kann, umfassen die Bildung von Keteniminen aus Isonitrilen, Cyclopropanierungen, C-H-Insertionsreaktionen und Addukt-Bildungen mit Kohlenstoffmonoxid.^{59,132}

4.2.4.2 Elektrophile Reaktivität in der Bildung von Keteniminen

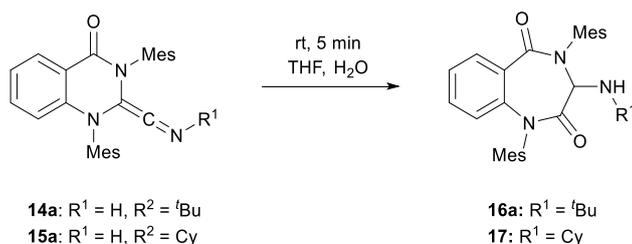
Der erste Schritt zur Überprüfung einer möglichen vorhandenen elektrophilen Reaktivität von **4a-c** erfolgte über deren Umsetzung mit Isonitrilen zu Keteniminen. Eine Deprotonierung von **4a,c** mit NaHMDS in trockenem THF bei -80 °C und anschließende Umsetzung mit *tert.* Butylisonitril oder Cyclohexylisonitril führte zu der Bildung der Ketenimine **14a,b** und **15a,b** in moderaten Ausbeuten (Schema 36).



Schema 36: Synthese der Ketenimine **14a,b** und **15a,b**.

Trotz eines vollständigen Umsatzes der Reaktion führte die außerordentlich gute Löslichkeit der Ketenimine in den meisten üblichen Lösungsmitteln unglücklicherweise zu einem starken Verlust der Ausbeute. Die ^1H -NMR-Spektren von **14a,b** und **15a,b** zeigen das Verschwinden des aziden Protons der entsprechenden Vorläufer, während das charakteristischste Merkmal in den $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren in der Entstehung eines neuen, weit zu tiefem Feld verschobenen, Singulett für die Keten-Kohlenstoffatome besteht. Ein bemerkenswerter Unterschied zwischen den erhaltenen Keteniminen liegt in deren Empfindlichkeit gegenüber Feuchtigkeit. So zeigen **14a** und **15a** bei 25 °C und Kontakt mit Luftfeuchtigkeit schnelle Folgereaktionen. Im Kontrast dazu sind **14b** und **15b** bis zu 50 °C stabil bei Kontakt mit atmosphärischer Feuchtigkeit.

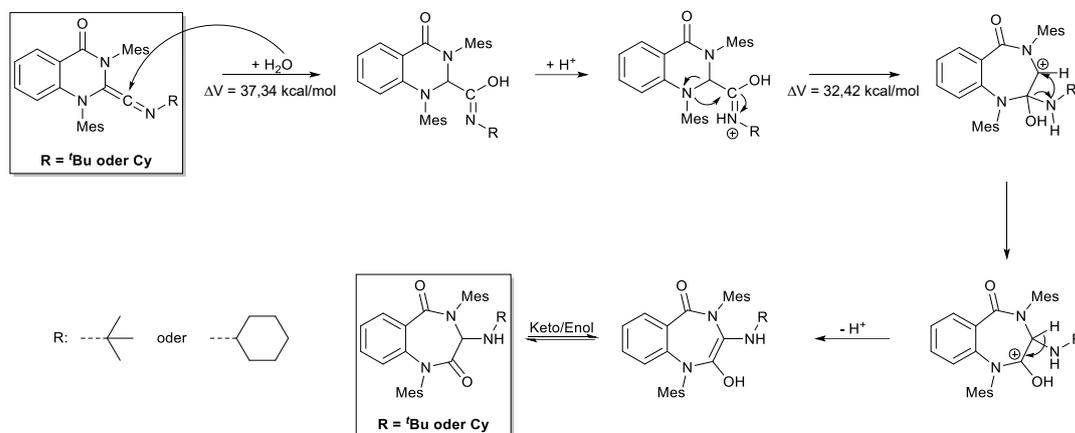
Die Reaktion von **14a** und **15a** mit destilliertem Wasser in THF bei 25 °C resultiert in einer Erweiterung des Sechsrings auf einen Siebenring und liefert reproduzierbar die wasser- und luftstabilen 1,4-Benzodiazepin-2,5-on Derivate **16** und **17** in vollem Umsatz (Schema 37).



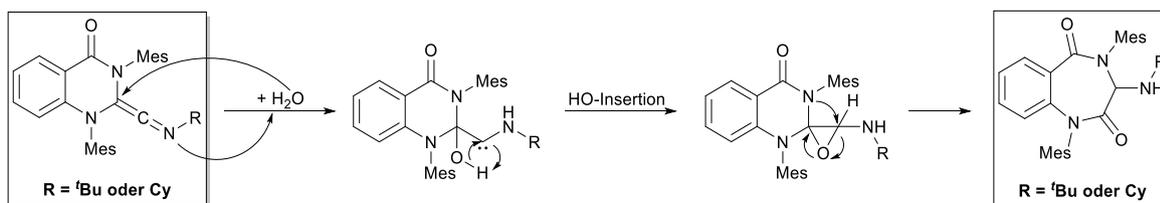
Schema 37: Synthese der ringerweiterten Verbindungen **16a** und **17**.

Eine intensive Literaturrecherche ergab keine Ergebnisse dafür, dass Ringerweiterungsreaktionen dieser Art bisher untersucht oder beobachtet worden waren. Jedoch berichteten *Radius*¹⁴⁸ und *Hill*¹⁴⁹ von Ringerweiterungsreaktionen, die Carbene-Be/B/Si Einheiten beinhalteten. Es wurden intensive Bemühungen zusammen mit *Daniel Deißbeck* und *Prof. Jan Meisner* angestellt den Reaktionsmechanismus dieser Ringerweiterung durch quantenchemische Berechnungen aufzuklären, jedoch ist es nicht gelungen einen zufriedenstellenden Mechanismus endgültig zu bestätigen. In Schema 38 ist ein gerechneter möglicher wahrscheinlicher Mechanismus auf Basis der Arbeiten von *Radius* und *Hill* gegeben. Die quantenchemischen Berechnungen wurden mit dem Programm *Terachem*¹⁵⁰ V.1.9. unter Verwendung des B3LYP-Funktional¹³⁶ und des 6-31G**-Basissatzes¹⁵¹ durchgeführt. In Schema 39 ist ein gerechneter Reaktionsmechanismus dargestellt, der anhand einer automatischen Reaktionsdiscovery mit dem Programm *Nanoreactor*¹⁵² und der XTB-Methode¹⁵³ durchgeführt wurde. Anzumerken ist hier, dass der letzte Reaktionsschritt nicht Teil der Rechnungen war, da auf weitere Investitionen in die Aufklärung des Mechanismus aus Zeitgründen verzichtet wurde. Der letzte Reaktionsschritt beruht demnach auf Vermutungen. Schema 40 enthält einen weiteren Vorschlag für einen Mechanismus auf Basis der Einfachheit der

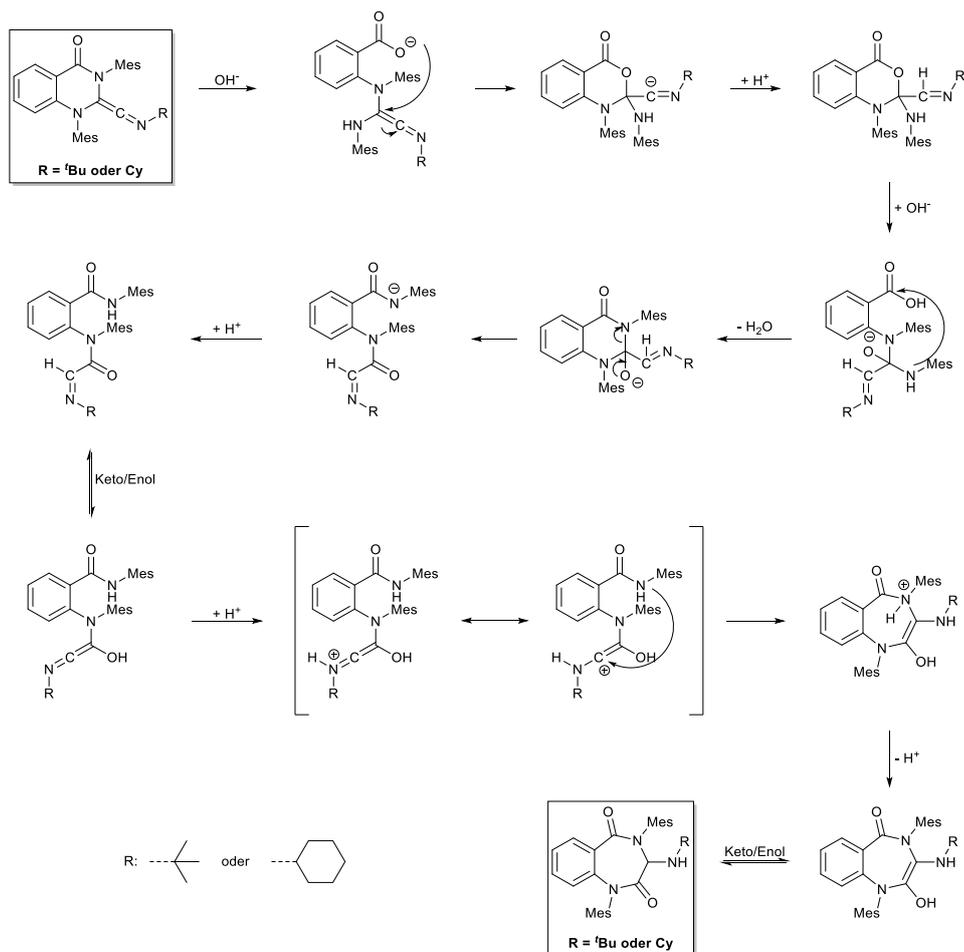
Amidspaltung in Chinazolin-4-on-Gerüsten gemäß einer Arbeit von *Deetz*¹⁵⁴, jedoch wurde dieser Mechanismus bisher nicht mit quantenchemischen Berechnungen näher untersucht.



Schema 38: Berechneter möglicher Mechanismus für die Bildung von **16** und **17** von *Deißenbeck* und *Meisner*.



Schema 39: Vorgeschlagener möglicher Mechanismus (erste zwei Reaktionsschritte) für die Bildung von **16** und **17** durch automatischer Reaktionsdiscover von *Deißenbeck* und *Meisner*.



Schema 40: Vorschlag eines möglichen Mechanismus für die Bildung von **16a** und **17** nach Inspiration von *Deetz*.

Die charakteristischste Resonanz in den ¹H-NMR-Spektren von **16a** und **17** besteht in jeweils einem neuen Dublett bei 5,34 ppm **16a** bzw. 5,31 ppm **17**, welche dem neuen Proton an der cyclischen NCHN-Position zugeordnet werden kann. Außerdem ist es gelungen die Molekülstrukturen von **16a** und **17** durch Röntgenstrukturanalyse zu bestätigen. Die Molekülstrukturen sind in Abbildung 60 (**16a**) und Abbildung 61 (**17**) dargestellt.

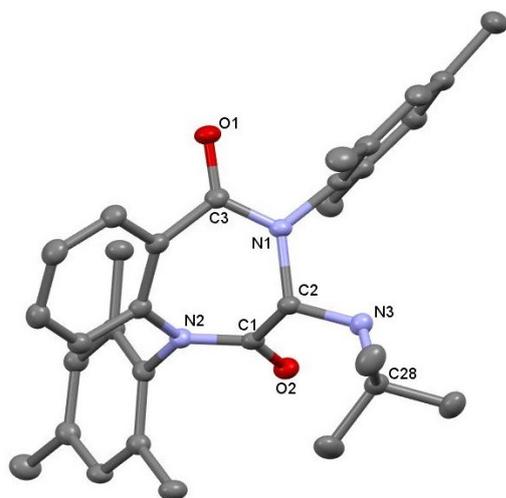


Abbildung 60: Molekülstruktur von **16a**. Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit dargestellt. Alle H-Atome und ein Benzolmolekül sind zur Übersicht ausgeblendet. Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel (°): O1-C3 123,11 (14), C3-N1 136,13 (14), N1-C2 150,05 (15), C2-C1 154,46 (17), C1-O2 122,03 (13), C1-N2 137,08 (16), C2-N3 142,69 (15), N3-C28 149,58 (16), N1-C2-C1 105,91 (9).

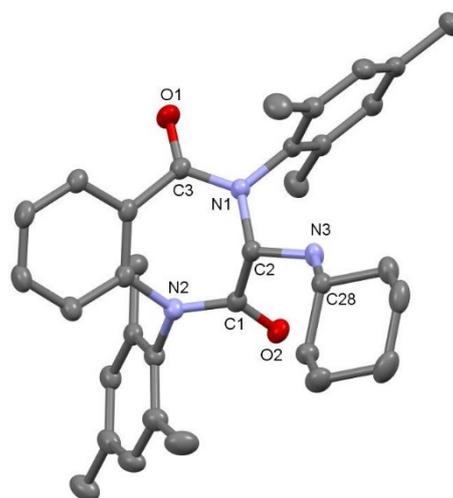


Abbildung 61: Molekülstruktur von **17**. Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit dargestellt. Alle H-Atome sind zur Übersicht ausgeblendet. Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel (°): O1-C3 122,59 (16), C3-N1 135,83 (17), N1-C2 150,05 (16), C2-C1 154,00 (17), C1-N2 137,16 (16), C1-O2 121,83 (15), C2-N3 142,11 (16), N1-C2-C1 105,58 (10).

Die C-N-Bindungslängen beider Strukturen befinden sich in Bereichen, welche typischerweise für die vorhandenen funktionellen Gruppen beobachtet wird.¹²⁶ Ein Vergleich der N1-C2-C1-Winkel (105,91 (9)° **16a**, 105,58 (10)° **17**) mit dem NCN-Winkel (122,6 (2)) des siebengliedrigen Carbens von *Bielawski*^{59c} zeigt einen drastisch verkleinerten Winkel. Der signifikante Unterschied der Winkel liegt vermutlich in der Hybridisierung des C2-Kohlenstoffs begründet. In den Strukturen von **16a** und **17** ist dieser sp^3 -hybridisiert, während die sp^2 -Hybridisierung des siebengliedrigen Carbens von *Bielawski* die Aufweitung des Winkels unterstützt.

Da das Ketenimin **14b** stabil bei dem Kontakt mit Atmosphäre bei bis zu 50 °C ist, wurde versucht eine entsprechende Ringerweiterung zu **16b** (Schema 41) durch die Umsetzung von **14b** mit destilliertem Wasser in THF unter Rückflusserhitzen zu erreichen. Das ¹H-NMR-Spektrum des Rohprodukts deutete jedoch auf ein komplexes Produktgemisch hin, welches durch die guten und ähnlichen Löslichkeitseigenschaften der Produkte innerhalb dieses Gemisches nicht möglich war weiter aufzureinigen. Von daher erfolgte innerhalb dieser Arbeit keine Isolation der Produkte. Glücklicherweise gelang jedoch durch die isothermale Evaporation einer Lösung dieses Produktgemisches in Benzol-*d*⁶ der Erhalt von Einkristallen, welche für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Die erhaltenen Molekülstrukturen sind in Abbildung 62 (**16b**) und Abbildung 63 (**18**) dargestellt.

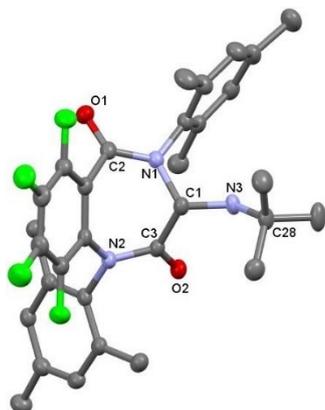


Abbildung 62: Molekülstruktur von **16b**. Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit dargestellt. Alle H-Atome und ein zweites Molekül in der asymmetrischen Einheit sind zur Übersicht ausgeblendet. Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel (°): O1-C2 122,6 (3), C2-N1 136,0 (2), N1-C1 151,5 (3), C1-C3 153,6 (4), C3-N2 138,7 (3), C3-O2 121,2 (3), C1-N3 142,0 (3), N3-C28 148,8 (3), N1-C1-C3 105,71 (17).

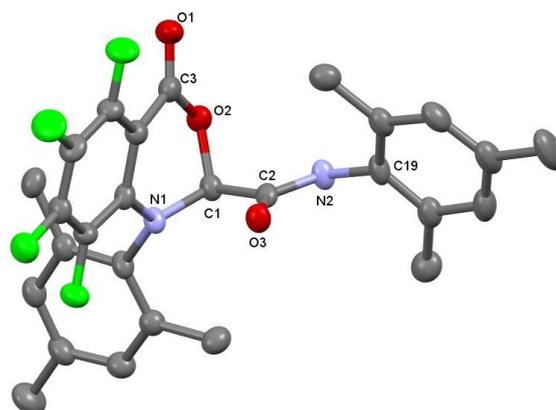
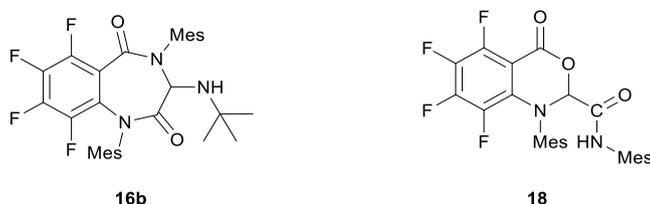


Abbildung 63: Molekülstruktur von **18**. Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit dargestellt. Alle H-Atome, ein Benzolmolekül und ein zweites Molekül in der asymmetrischen Einheit sind zur Übersicht ausgeblendet. Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel (°): O1-C3 119,3 (5), C3-O2 136,2 (4), O2-C1 146,2 (5), C1-N1 141,1 (5), C1-C2 154,0 (5), C2-O3 122,9 (4), C2-N2 133,0 (5), N2-C19 144,5 (5), O2-C1-N1 111,2 (3).

Die C-N-Bindungslängen beider Strukturen befinden sich in den Bereichen, welche typischerweise für die vorhandenen funktionellen Gruppen beobachtet wird.¹²⁶ Der NCC Winkel von **16b** (105,71 (17)°) ist ähnlich zu den beobachteten Winkeln von **16a** und **17**. Eine Skelettformel der erhaltenen Molekülstrukturen ist in Schema 41 illustriert.

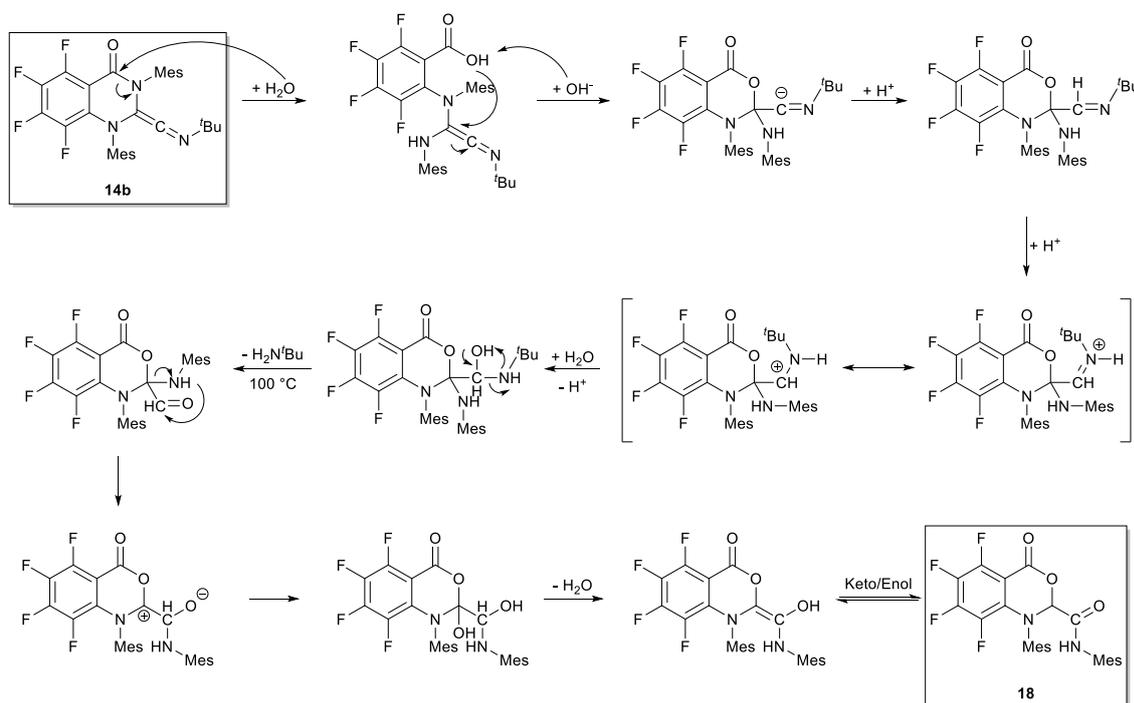


Schema 41: Skelettformeln der erhaltenen Molekülstrukturen von der Umsetzung von **14b** mit Wasser.

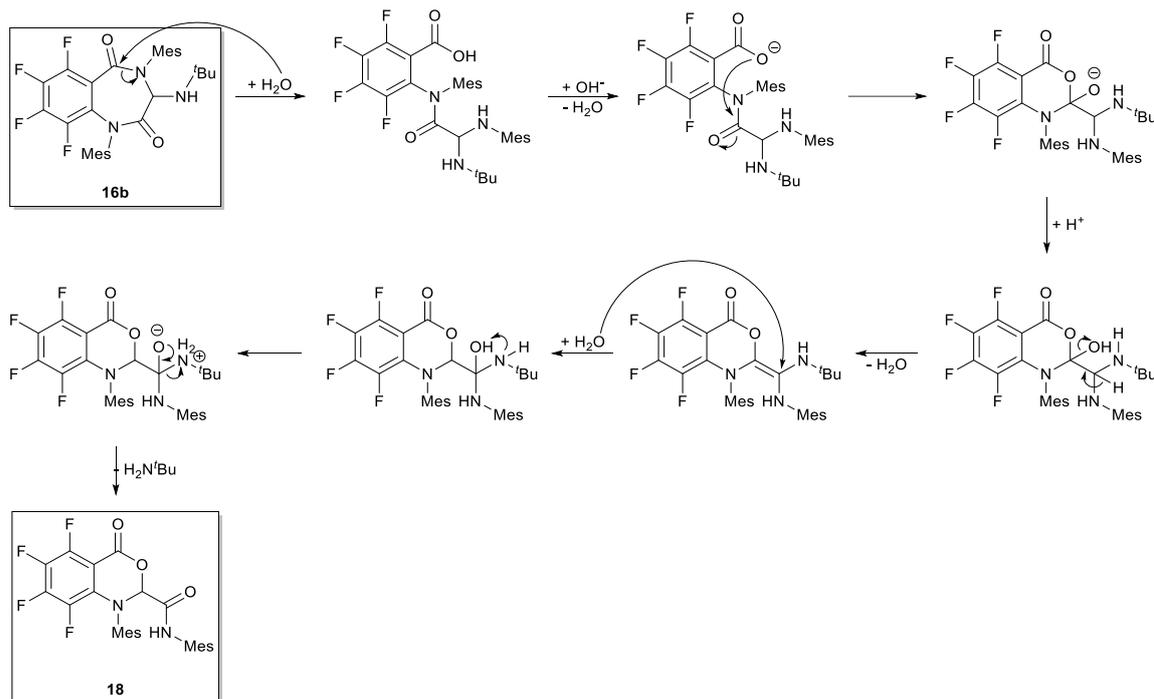
Die Molekülstruktur in Abbildung 62 bestätigt, dass die perfluorierten Derivate der Ketenimine **14a** und **15a** ebenfalls in der Lage sind die zuvor beobachteten Ringerweiterungsreaktionen einzugehen. Die notwendige höhere Temperatur für diese Reaktion impliziert, dass eine geringere Elektronendichte – hervorgerufen durch die Fluorsubstituenten – des Systems die Ringerweiterung erschwert. Dies bedeutet, dass bei einer weiteren Untersuchung des Reaktionsmechanismus ein besonderes Augenmerk auf mögliche Mechanismen gelegt werden könnte, die einen höheren Elektronenreichtum benötigen.

Die Molekülstruktur in Abbildung 63 hingegen zeigt ein unerwartetes Produkt. So wurde ausgehend von **14b** formal die cyclische Amidfunktionalität durch einen Ester ersetzt und ein H₂N-^tBu-Isonitril-

Fragment wurde abgespalten. Die Ringgröße (Sechsring) wurde dabei jedoch beibehalten. Eine Problematik ist, dass die gleichzeitige Identifikation der Bildung des Ringerweiterungsprodukts **16b** im gleichen Ansatz keine sichere Aussage darüber erlaubt, von welchem Edukt ausgehend **18** gebildet wurde. Quantenchemische Berechnungen wurden für diesen Reaktionsmechanismus im Rahmen dieser Arbeit nicht angefertigt. In Schema 42 und Schema 43 sind erste Vorschläge für Reaktionsmechanismen für die Bildung von **18**, ebenfalls aufbauend auf den Erkenntnissen von *Deetz*¹⁵⁴. Schema 42 geht von **14b** als Startpunkt aus, während Schema 43 die Reaktion ausgehend von **16b** behandelt.



Schema 42: Vorschlag eines Reaktionsmechanismus für die Bildung von **18** ausgehend von **14b**.



Schema 43: Vorschlag eines Reaktionsmechanismus für die Bildung von **18** ausgehend von **16b**.

Ein weiteres überraschendes Ergebnis wurde nach der Aufarbeitung von **15b** unter normalen atmosphärischen Bedingungen erhalten. Ein Rückschluss auf die Struktur der erhaltenen Substanz war zu diesem Zeitpunkt noch nicht möglich, jedoch waren drei charakteristischste Resonanzen im ^1H -NM-Spektrum des filtrierten und getrockneten Rohprodukts zu identifizieren. Diese Resonanzen bestehen aus zwei breiten Singulett (9.60 ppm und 7.61 ppm) und einem scharfen Singulett bei 7.43 ppm. Die erhaltene Menge Rohprodukt hatte unglücklicherweise für weitere Analytik nicht ausgereicht. Außerdem waren zwei breite Singulett, die weit zu tiefem Felde verschoben sind, ein typisches Merkmal für den Zerfall in **2c** und von daher wurde eine weitere Analytik zunächst nicht weiter verfolgt. Erst der Erhalt von geeigneten Einkristallen durch die langsame Evaporation der Ether-Waschlösung aus der Aufarbeitung dieser Substanz erlaubte die Bestimmung der Molekülstruktur durch Röntgenstrukturanalyse (Abbildung 64). Sowohl die Formulierung eines vernünftigen Mechanismus für die Bildung von **19** als auch eine Reproduktion der Synthese dieser Verbindung war nicht möglich. Von daher wurden weitere Untersuchungen zu dieser Verbindung nicht fortgesetzt. Alle Bindungslängen der Molekülstruktur von **19** befinden sich in den Bereichen, welche typischerweise für die vorhandenen funktionellen Gruppen beobachtet wird.¹²⁶ Das Vorliegen der beiden Imingruppen ist insbesondere durch die kurzen Bindungslängen von C3-N2 (127,7 (2) pm) und C1-N3 (126,4 (2) pm) bestätigt, die typischerweise für C=N-Doppelbindungen beobachtet werden.

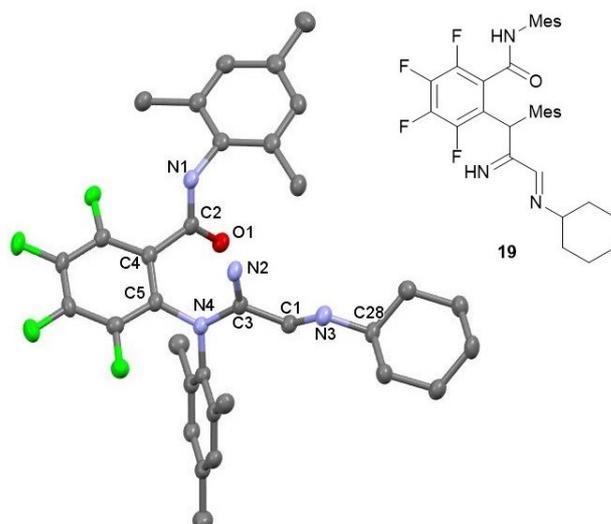


Abbildung 64: Skelettformel und Molekülstruktur von **19**. Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit dargestellt. Alle H-Atome sind zur Übersicht ausgeblendet. Ausgewählte Bindungslängen (pm): O1-C2 122,5 (2), C2-N1 135,1 (2), N4-C3 138,2 (2), C3-N2 127,7 (2), C3-C1 149,9 (2), C1-N3 126,4 (2), N3-C28 145,9 (2).

Ein weiteres interessantes Ergebnis im Zusammenhang mit den Ketenimininen wurde durch den Versuch erhalten **15a** zu sublimieren. Sobald **15a** als Feststoff oder in Lösung unter inerten Bedingungen auf 170 °C erhitzt wurde, wurde die Bildung des Konstitutionsisomers **20** (ein Azabutadien) beobachtet.



Schema 44: Synthese von **20**.

Bezüglich der Ausbeute wurde bei **20** die gleiche Situation festgestellt wie bei **15a**; die außerordentlich gute Löslichkeit in den typischen Lösungsmitteln führte trotz vollständigen Umsatzes zu einer geringen Ausbeute nach Aufarbeitung. Die Bildung von **20** kann als eine 1,3-sigmatrope Protonenwanderung verstanden werden, welche nach ausgiebiger Literaturrecherche für Ketenimine bisher nicht beobachtet wurde. Die Triebkraft für diese Protonenwanderung ergibt sich vermutlich aus Bildung eines konjugierten Azabutadien-Fragments. Eine 1,3-sigmatrope Umlagerung ist jedoch nach den Woodward-Hoffmann-Regeln¹⁵⁵ thermisch im Allgemeinen nicht erlaubt. Ketenimine könnten jedoch eine Ausnahme darstellen, da die Woodward-Hoffmann-Regeln auf den Protonentransfer ausgehend von einem sp^3 -Kohlenstoffatom auf ein sp^2 -Kohlenstoffatome ausgelegt sind und nicht auf sp -hybridisierte Kohlenstoffatome. Das sp -Kohlenstoffatom eines Ketenimins könnte von daher durch eine erniedrigte Reaktionsbarriere

eine thermische 1,3-sigmatrope Umlagerung erlauben. In Analogie kann Bezug auf die Arbeit von *Brown*¹⁵⁶ genommen werden, in welcher von thermischen [2+2]-Cycloadditionen, in welcher Ketene an Olefine unter der Bildung von Cyclobutanonen addieren, berichtet wurde. Thermische [2+2]-Cycloadditionen sind ebenfalls generell symmetrieverboten, jedoch berichtete *Brown* davon, dass das zusätzliche *p*-Orbital des *sp*-Kohlenstoffatoms an den Orbitalinteraktionen der Cycloaddition beteiligt war.

Das charakteristische Merkmal im ¹H-NMR-Spektrum von **20** ist, dass das vorherige Multipllett des *ipso*-ständigen Cyclohexylprotons durch ein neues Singulett des neuen Protons am vorherigen Ketenkohlenstoffatom bei 5.53 ppm ersetzt wurde. Die Molekülstruktur von **20** konnte durch Röntgenstrukturanalyse bestätigt werden (Abbildung 65).

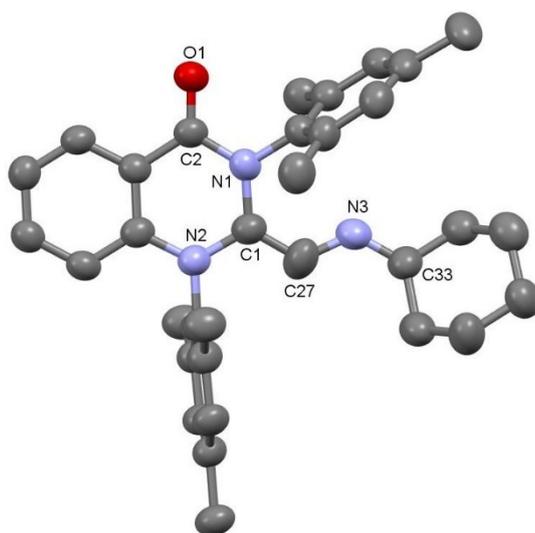
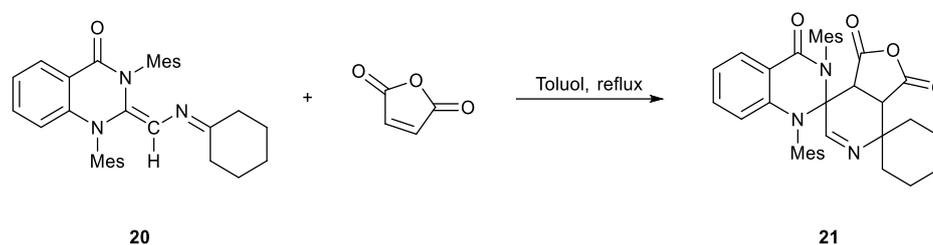


Abbildung 65: Molekülstruktur von **20**. Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit dargestellt. Alle H-Atome und ein zweites Molekül in der asymmetrischen Einheit sind zur Übersicht ausgeblendet. Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel (°): O1-C2 123,0 (4), C2-N1 138,5 (4), N1-C1 142,3 (4), C1-N2 139,3 (4), C1-C27 134,2 (6), C27-N3 132,7 (6), N3-C33 128,8 (6), N1-C1-N2 115,4 (3).

Die Bildung von **20** kann im Besonderen anhand der beiden neuen Bindungslängen von C27-N3 (132,7 (6) pm) und N3-C33 (128,8 (6) pm) identifiziert werden. Erstere entspricht der Länge einer C-N-Einfachbindung, die an einem delokalisierten System beteiligt ist, während zweitere eindeutig einer C=N-Doppelbindung entspricht.

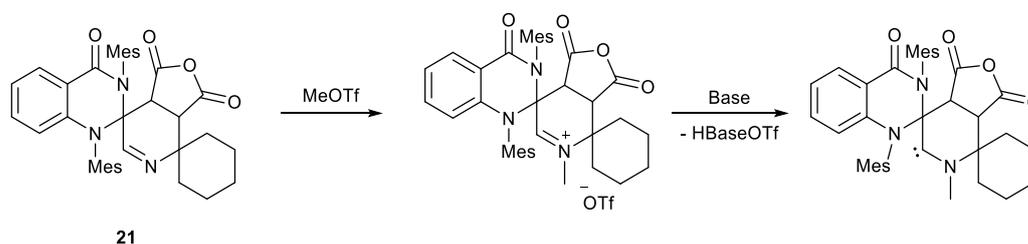
Wie bereits erwähnt ist das neu gebildete Strukturfragment ein (elektronenreiches) Azabutadiene. In Analogie zu Butadienen können Azabutadiene ebenfalls in der Lage sein [4+2]-Cycloadditionen (Diels-Alder-Reaktionen) einzugehen, weshalb die Fähigkeit von **20** [4+2]-Cyclo-additionen eingehen zu können auch untersucht werden sollte.¹⁵⁷ Aus diesem Grund wurde ein Äquivalent **20**

mit einem Äquivalent Maleinsäureanhydrid in trockenem Toluol unter inerten Bedingungen zum Rückfluss erhitzt.



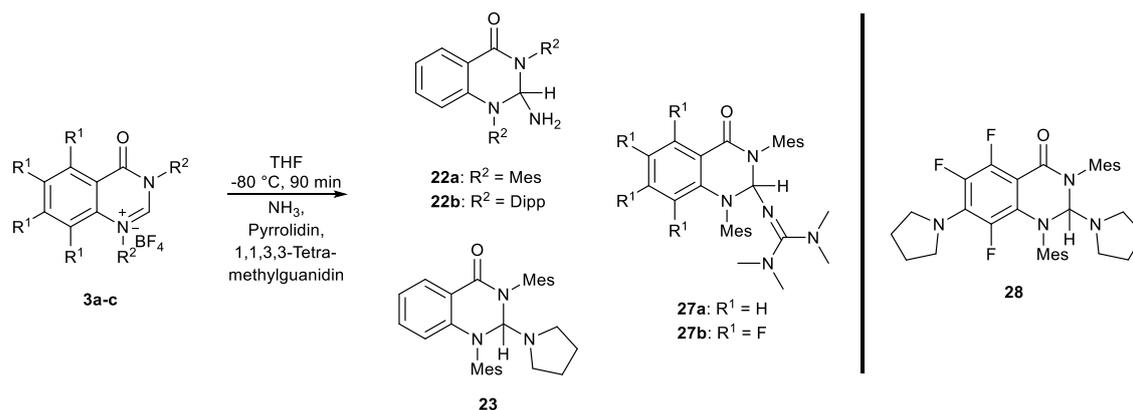
Schema 45: Versuchte Aza-Diels-Alder Reaktion von **20** und Maleinsäureanhydrid.

Nach Entfernen des Lösungsmittels im Hochvakuum wurden zur Reaktionskontrolle ein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum und EI bzw ESI (in CH_2Cl_2) Massenspektren aufgenommen. Die Auswertung des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums führte wegen eines unübersichtlichen Produktgemisches zu keinem Ergebnis. Eine Auswertung der Massenspektren bestätigte hingegen die Existenz eines Massenpeaks bei 589 g/mol (EI, **21**) bzw. 590 g/mol (ESI, **21**+ H^+), der **21** zugeordnet werden konnte (neben zahlreichen anderen, die nicht zugeordnet werden konnten). Eine Luftempfindlichkeit von **21**, gepaart mit erneuten ausgezeichneten Löslichkeitseigenschaften in den verwendbaren Lösungsmitteln, führte dazu, dass eine weitere Untersuchung dieser Reaktion nicht weiter angestrebt wurde. Nichtsdestotrotz wurde anhand der Massenanalyse ein Hinweis darauf erhalten, dass **20** zu [4+2]-Cycloadditionen in der Lage sein könnte. Ausgehend von **21** kann die Synthese eines Doppel-Spiro Carbenvorläufers formuliert werden (Schema 46), sodass diese Thematik in einer zukünftigen Arbeit von weiterem Interesse sein könnte und erneut aufgegriffen werden könnte. Beispiele für Spiro-Carbenvorläufer und Spiro-Carbene sind in der Literatur bekannt.^{98a,158}



Schema 46: Vorschlag für die mögliche Erzeugung eines Spiro-(Alkyl)(Amino)Carbens.

Der synthetische Erfolg der Ketenimine bestätigte die Elektrophilie der verwendeten Carbene **4a,c**. Dies steigerte die Erwartungen an eine ausgedehnte elektrophile Reaktivität der Carbene **4a-c**. Leider konnten jedoch keine typischen elektrophilen Reaktionen in Form von Cyclopropanierungen oder C-H-Insertionen, oder die Bildung von Kohlenstoffmonoxid-Addukten beobachtet werden.



Schema 49: Synthese von **22a,b**, **23**, **27a,b** und **28** ohne Verwendung einer externen Base.

Die Molekülstrukturen von **22b**, **23**, **24a,b**, **25**, **26** und **27b** konnten außerdem über Röntgenstruktur-analyse bestätigt werden. Die Molekülstrukturen von **22b** und **24a** sind zur Illustration in Abbildung 66 (**22b**) und Abbildung 67 (**24a**) dargestellt. Die restlichen Molekülstrukturen sind in Kapitel 8.6 gelistet. Im Fall von **22b** befindet sich die C1-N3-Bindungslänge in guter Übereinstimmung mit analogen Bindungslängen von *Bielawski*^{159c} (140,6 (3) pm) und *Bertrand*¹⁶⁰ (142,8 (7) pm). Alle anderen Bindungslängen und -winkel befinden sich in einem Bereich, welcher typischerweise für die vorhandenen funktionellen Gruppen beobachtet wird.¹²⁶

Eine Reaktion von Pyrrolidin wurde außerdem ausgehend von **3c** durchgeführt, was zu einem interessanten Ergebnis geführt hat. So resultierte die Umsetzung von **3c** mit einem Überschuss Pyrrolidin in trockenem THF bei -80 °C nicht nur in einer N-H-Aktivierung durch das Carben (analog zur Darstellung von **23**) sondern auch in einer nukleophilen aromatischen Substitution des in Position 7 ständigen Fluoratoms des arylischen Rückgrats durch einen Pyrrolidinylsubstituenten (Schema 49). Das erhaltene Produkt **28** ist ein farbloser Feststoff und wurde in einer guten Ausbeute erhalten. Im ¹H-NMR-Spektrum ist wieder das Singulett (5,45 ppm) des neuen Protons an der ehemaligen Carbenposition vorzufinden.

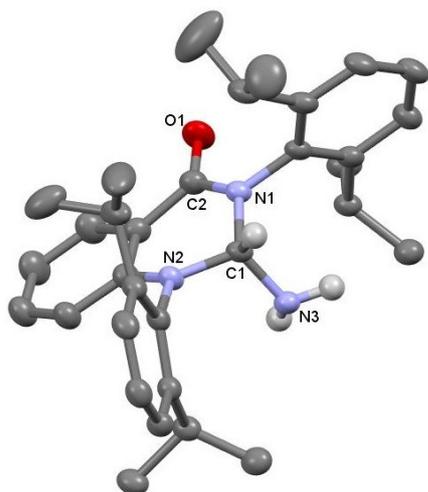


Abbildung 66: Molekülstruktur von **22b**. Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit dargestellt. Ein weiteres Molekül in der asymmetrischen Einheit und alle H-Atome außer der an C1 und N3 sind zur Übersicht ausgeblendet. Nur eine Orientierung des fehlgeordneten CHNH₂-Fragments ist abgebildet. Hochgradig fehlgeordnete Benzolmoleküle wurden durch Lösungsmittelmaskierung entfernt (Implementiert in OLEX2). Das resultierende lösungsmittelverfügbare Volumen von 188 Å³ pro asymmetrischer Formeleinheit enthielt 44 Elektronen, die 1,2 Benzolmolekülen pro asymmetrischer Formeleinheit entsprechen (Z = 4). Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel (°): O1-C2 123,0 (2), C2-N1 136,8 (3), N1-C1 148,9 (3), C1-N2 146,0 (3), C1-N3 144,2 (4), N1-C1-N2 109,7 (2).

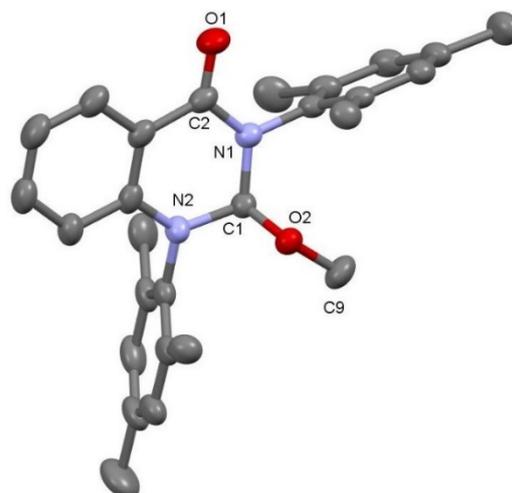


Abbildung 67: Molekülstruktur von **24a**. Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit dargestellt. Alle H-Atome sind zur Übersicht ausgeblendet. Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel (°): O1-C2 123,5 (2), C2-N1 136,8 (2), N1-C1 145,3 (2), C1-N2 143,2 (2), C1-O2 141,5 (2), N1-C1-N2 112,53 (13).

Die charakteristischsten Resonanzen für die Bildung von **28** sind zudem im ¹⁹F{¹H}-NMR-Spektrum gut zu beobachten. Von den ursprünglichen vier ¹⁹F-Resonanzen sind nur noch drei vorhanden. Die Molekülstruktur von **28** konnte ebenfalls durch Röntgenstrukturanalyse bestätigt werden (Abbildung 68).

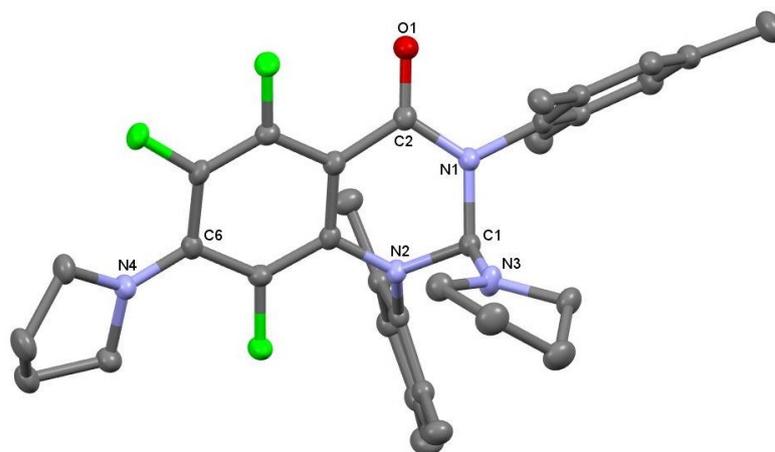


Abbildung 68: Molekülstruktur von **28**. Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit dargestellt. Alle H-Atome sind zur Übersicht ausgeblendet. Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel (°): O1-C2 123,01 (16), C2-N1 136,60 (17), N1-C1 149,81 (17), C1-N2 146,43 (17), C1-N3 141,28 (17), C6-N4 136,84 (17), N1-C1-N2 109,29 (10).

Alle Bindungslängen und -winkel befinden sich in einem Bereich, welcher typischerweise für die vorhandenen funktionellen Gruppen beobachtet wird.¹²⁶

Die Beobachtung einer Substitution an Position 7 eines perfluorierten Chinazolin-4-on Grundgerüsts ist in Übereinstimmung mit der Bildung von **8b** und den Ergebnissen der Arbeit von *Lipunova*.¹³¹ Dies bestätigt erneut, dass die Position 7 eines perfluorierten Chinazolin-4-on Grundgerüsts aktiviert für eine nukleophile aromatische Substitution ist.

In Anbetracht der Bildung von **22a,b** und **23** stellt sich die Frage, auf der Basis welchen Mechanismus die Aktivierungsreaktionen stattfinden. Erwartungsgemäß erfolgt ausgehend von dem freien Carben eine Aktivierung der N-H-Bindung. Wird von dem kationischen Vorgänger ausgegangen, so sind zwei Möglichkeiten wahrscheinlich: Zum einen könnte der Vorläufer durch ein Äquivalent Ammoniak oder Pyrrolidin deprotoniert werden. Daraus würde das freie Carben resultieren, welches anschließend mit einem zweiten Äquivalent Ammoniak oder Pyrrolidin im Zuge einer N-H-Bindungsaktivierung weiterreagieren könnte. Zum anderen ist ein nukleophiler Angriff von Ammoniak oder Pyrrolidin an den kationischen Vorläufer vorstellbar, auf welchen eine Deprotonierung der entstandenen Ammonium-Spezies folgen würde. Zum Zweck einer Aufklärung wurden von *Daniel Deißbeck* und Prof. *Jan Meisner* beide Reaktionspfade durch quantenchemische Berechnungen untersucht und für diese Arbeit zur Verfügung gestellt. Die quantenchemischen Berechnungen fanden unter der Verwendung des Programms Turbomole¹⁶¹ Version 7.2.1. mit dem B3LYP-Funktional¹³⁶ und dem def2-TZVP-Basisatz¹³⁷ statt. Für die Beachtung von Dispersion wurde D3 Dispersionskorrektur¹⁶² zusammen mit Becke-Johnson Dämpfung¹⁶³ angewandt. Die DL-Find¹⁶⁴ Optimierungsbibliothek wurde verwendet, welche in

Turbomole via dem ChemShell¹⁶⁵ Interface für Geometrie und Übergangsstrukturoptimierung implementiert ist.

Der erste Ansatz bestand darin, das Produkt des nukleophilen Angriffs von Ammoniak auf **3a** zu optimieren. Für das entsprechende Zwischenprodukt konnte jedoch keine stabile Struktur optimiert werden und die Dissoziationskurve des C-N-Abstands, die durch Restriktionsoptimierungen erstellt wurde, zeigte ein abstoßendes Potential. Der alternative Mechanismus, d.h. die Deprotonierung von **3a** durch Ammoniak, die zu **4a** und einem Ammoniumkation führen würde, ergab eine endotherme freie Energie von 25,3 kcal/mol, welche diese Reaktion als plausibel beschreibt. Gleichzeitig zu den quantenchemischen Berechnungen wurde diese Reaktion zusätzlich experimentell untersucht. So wurde der deuterierte NHC-Vorläufer **3a-(d¹)** (Kapitel 4.2.1) mit zwei Äquivalenten Pyrrolidin in THF bei 20 °C umgesetzt. Der verfolgte Ansatz dabei lautete wie folgt: Würde die Reaktion von **3a-(d¹)** mit Pyrrolidin über einen nukleophilen Angriff erfolgen, so sollte das Deuteriumatom an der NC(H/D)N-Position im Produkt dieser Reaktion weiterhin vorhanden sein. Erfolgt die Reaktion jedoch in einem zweiseitigen Prozess – also erst Deprotonierung durch ein Äquivalent Pyrrolidin, dann Bindungsaktivierung des *in situ* erzeugten Carbens mit einem zweiten Äquivalent Pyrrolidin – so sollte kein Deuteriumatom mehr an der NC(H/D)N-Position vorzufinden sein. Eine Auswertung des, aus dieser Reaktion erhaltenen, ¹H-NMR-Spektrums ergab zu 100 % das Vorliegen eines Wasserstoffatoms an der NCHN-Position. Anhand der theoretischen und experimentellen Ergebnisse kann angenommen werden, dass die Reaktion von **3a,b** mit Pyrrolidin über eine N-H-Bindungsaktivierung erfolgt und nicht über eine nukleophile Addition

Für die nukleophile Addition von Pyrrolidin an **3a** konnte hingegen eine optimierte Struktur erhalten werden, deren potentielle Energie um 2,0 kcal/mol stabiler ist als getrenntes Pyrrolidin und **3a**. Die freie Energie dieses kationischen Addukts zeigte eine geringe endotherme freie Energie von 15,3 kcal/mol, die durch thermische Beiträge (hauptsächlich entropische Effekte) verursacht wurde. Demnach konnte dieser Mechanismus – unter Beachtung weiterer Einbeziehung von Solvatisierungsprozessen, die jedoch aufgrund der Systemgröße zu herausfordernd zu berechnen waren – als plausibel anerkannt werden.

Die direkte Addition von Ammoniak an **4a**, wodurch **22a** entsteht, hatte eine Aktivierungsenergie (im Vergleich zu getrennten Eduktmolekülen) von 32,0 kcal/mol und eine freie Enthalpie von 12,1 kcal/mol. Diese Energien sind ähnlich zu bereits berichteten Energien der Ammoniakaktivierung durch Carbene von *Bertrand*.¹⁶⁰ Die Reaktion von **4b** mit Ammoniak zur Bildung von **22b** weist ähnliche Werte für die Aktivierungsenergie (37,2 kcal/mol) und freie

Enthalpie (-9,7 kcal/mol) auf. Für die Reaktion von **4a** mit Pyrrolidin (**23**, der Übergangszustand ist in Abbildung 69 dargestellt) wurde eine Aktivierungsenergie von 29,7 kcal/mol und eine freie Enthalpie von -16,7 kcal/mol bestimmt. Die Addition von Methanol an **4a** (**24a**) ergab eine noch geringere Aktivierungsenergie von 13,8 kcal/mol und eine freie Enthalpie von -19,2 kcal/mol. Die damit berechneten Werte für die Aktivierungsenergien und freien Enthalpien der Bildung von **22a,b**, **23** und **24a** ausgehend von **4a,b** befinden sich in einem Bereich, der die Element-H-Aktivierung der Carbene als plausibel anzuerkennen lässt.

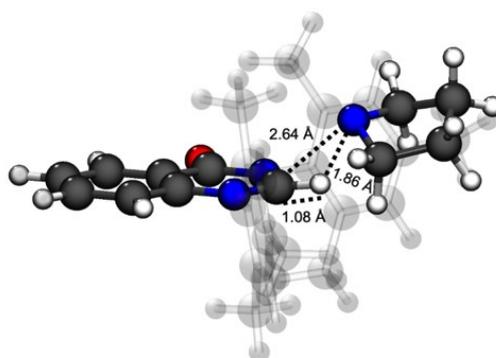


Abbildung 69: Übergangszustand der Addition von Pyrrolidin an **4a**. Die Bindungslängen der neu gebildeten C-H-Bindung (1,08 Å), der gebrochenen N-H-Bindung (1,86 Å) und der neu geformten C-N-Bindung (2,64 Å) sind angegeben.

Eine Betrachtung des Reaktionsablaufs zeigte, dass sowohl die N-H-Aktivierung (Ammoniak, Pyrrolidin) als auch die O-H-Aktivierung (Methanol) einem einstufigen Reaktionsmechanismus folgen. In diesem Mechanismus nähert sich das Proton des H-N/O-Fragments in einem ersten Schritt dem Kohlenstoffatom des Carbens an, gefolgt von der Bildung der C-N/O-Bindung. Die potenziellen Energien und Momentaufnahmen von Strukturen entlang der intrinsischen Reaktionskoordinate für die Methanol-Addition sind in Abbildung 70 dargestellt. Die Energien und Mechanismen für die restlichen Element-H Aktivierungsreaktionen (**24b**, **25**, **26**, **27a,b** und **28**) wurden nicht quantenchemisch berechnet. Die Vermutung liegt jedoch nahe, dass die Mechanismen zu deren Bildung ähnlich zu dem Mechanismus seien, der in Abbildung 70 dargestellt ist.

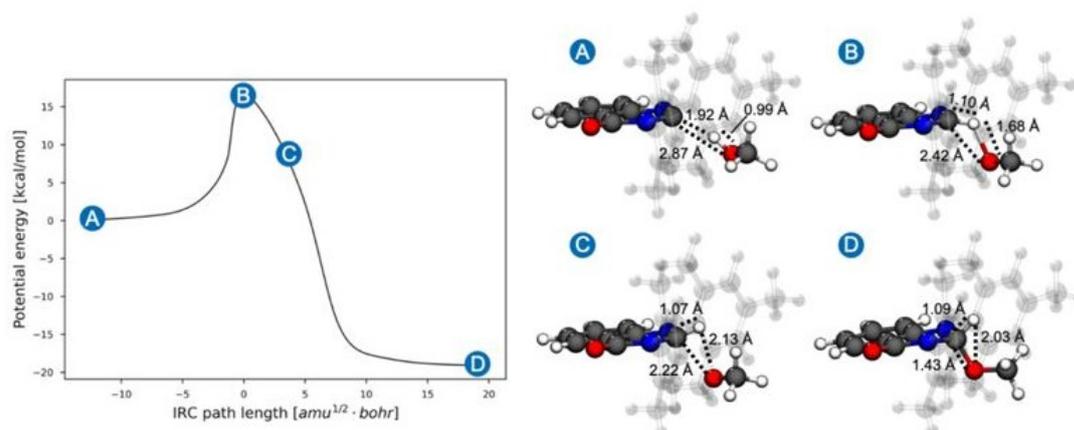
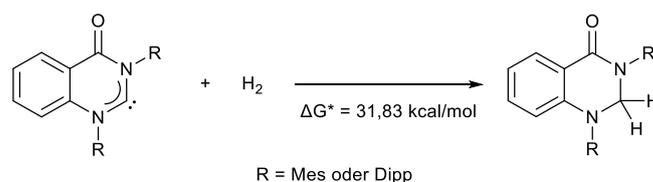


Abbildung 70: Potentielle Energie entlang der intrinsischen Reaktionskoordinaten der Reaktion von **4a** mit Methanol (relativ zu den getrennten Molekülen) (links). Visualisierung des Reaktionsmechanismus der Bildung von **24a** ausgehend von **4a** anhand von Schnappschüssen der Strukturen der beiden Moleküle entlang der intrinsischen Reaktionskoordinaten (rechts). Die entsprechenden Bindungslängen der neu gebildeten C-H-Bindung, der gebrochenen O-H-Bindung und der neu geformten C-O-Bindung sind in Å angegeben.

Anhand der dargestellten Ergebnisse kann damit die Reaktion der Carbene **4a,b** mit polaren Element-H-Bindungen als eine Element-H-Bindungsaktivierung klassifiziert werden.

4.2.4.4 Untersuchungen zur Aktivierung von molekularem Wasserstoff

Der präsentierte Erfolg der Aktivierung von Element-H-Bindungen eröffnete die Erwartung, dass die freien Carbene in der Lage sein könnten, molekularen Wasserstoff zu aktivieren. Die Möglichkeit zur H₂-Aktivierung durch elektrophile NHCs ist in der Literatur dokumentiert.¹⁶⁰



Schema 50: Geplante Aktivierung von H₂ durch ein freies *N,N'*-Bisarylchinazolin-4-on-basiertes Carben. Energiebarriere berechnet von *Deißenbeck* für die Reaktion mit R = Dipp.

Fundiert ist diese Erwartung durch quantenchemische Berechnungen von *Daniel Deißenbeck*, welche eine niedrigere Aktivierungsenergie für die H₂-Aktivierung als für die NH₃-Aktivierung bestimmten. Die quantenchemische Berechnungen fanden unter der Verwendung des Programms Turbomole¹⁶¹ Version 7.2.1. mit dem B3LYP-Funktional¹³⁶ und dem def2-TZVP-Basissatz¹³⁷ statt. Für die Beachtung von Dispersion wurde D3 Dispersionskorrektur¹⁶² zusammen mit Becke-Johnson Dämpfung¹⁶³ angewandt. Die DL-Find¹⁶⁴ Optimierungsbibliothek wurde verwendet, welche in Turbomole via dem ChemShell¹⁶⁵ Interface für Geometrie und Übergangsstrukturoptimierung implementiert ist.

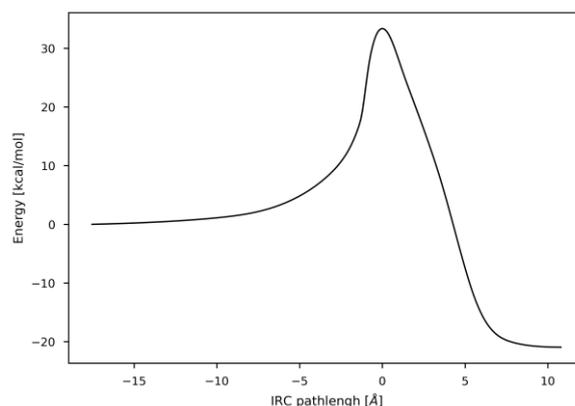
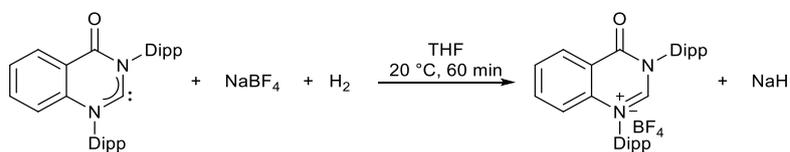


Abbildung 71: Reaktionspfad mit Energiebarriere für die H₂-Aktivierung durch **4b**.

Eine Umsetzung von **4b** mit molekularem Wasserstoff in trockenem THF bei 20 °C für 60 min resultierte unglücklicherweise in keinem Umsatz. Ein Blick in das ¹H-NMR-Spektrum nach beendeter Reaktion ergab lediglich das ¹H-NMR-Spektrum des freien Carbens. Dieses Resultat ist insbesondere unerwartet, da die Aktivierung von NH₃ – mit der höheren berechneten Aktivierungsbarriere – problemlos zu beobachten war.

Eine überraschende Beobachtung wurde gemacht, als eine Suspension des freien Carbens (Dipp) und Natriumtetrafluoroborat (NaBF₄) in trockenem THF bei 20 °C für 5 min mit H₂ begast und anschließend bei 0,5 mbar H₂-Überdruck für 60 min bei 20 °C gerührt wurde (Schema 51). (Die verwendete Suspension wurde erhalten, indem aus einem Syntheseansatz von **4b** ausgehend von **3b** nur das entstandene HMDS durch waschen mit Diethylether entfernt wurde). Ein Blick in die ¹H-NMR- und ¹⁹F{¹H}-NMR-Spektren des erhaltenen farblosen Feststoffs zeigte einen vollständigen Umsatz zu **3b**. Interessanterweise konnte der Erhalt von **3b** anstelle von **7b** bei Wiederholungen dieses Versuches verlässlich reproduziert werden. Dadurch konnte die, in Schema 51 dargestellte, neue Reaktionsgleichung formal formuliert werden.



Schema 51: Formale Reaktion gemäß des beobachteten Produkts beim Umsatz von **4b** mit H₂ in Anwesenheit von NaBF₄.

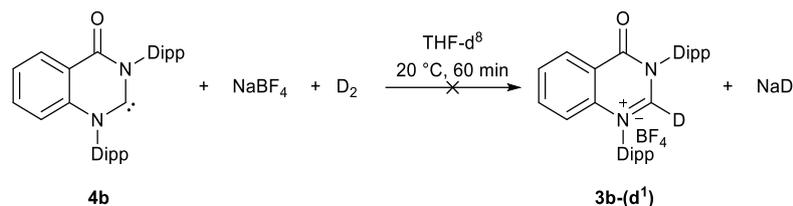
Die formulierte Reaktionsgleichung wirkt unerwartet, da gemäß einer ausgeglichenen Reaktionsgleichung neben (Vorläufer) auch Natriumhydrid (NaH) entstehen würde, welches Dank dessen reduktiver oder basischer Reaktionen mit **3b** reagieren könnte. Zur Versuchsaufklärung erfolgte ein Kontrollexperiment in der Form von einer separat durchgeführten Umsetzung von **3b** mit NaH (aus der Glovebox) in trockenem THF unter inerten Bedingungen

bei -80 °C (30 min) und 20 °C (90 min) im Zeitraum von zwei Stunden. Der Versuchskolben wurde mit geöffnetem Küken mit einem Rückschlagventil verbunden, sodass eventuell entstehendes Gas den Ansatz verlassen konnte.

Die Auswertung des zugehörigen $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums offenbarte das Vorliegen von **2b** und **3b**. Die Bildung von **2b** kann nur durch die Anwesenheit von Feuchtigkeit bzw. unreines NaH (Entstehung von NaOH durch Kontakt mit Luft) erklärt werden (eine Qualitätskontrolle bzw. Aufreinigung des verwendeten NaH war aus Zeitgründen leider nicht mehr möglich). Das Vorliegen von **3b** hingegen schließt eine Reduktion (beispielsweise zu **7b**) durch NaH aus. Die offene Apparatur erlaubte eine Flucht möglichen entstehenden Wasserstoffs aus dem Reaktionsansatz. Würde NaH daher als Base fungieren, so würde eher die Existenz von **4b** im $^1\text{H-NM}$ -Spektrum erwartet werden als die Existenz von **3b**. Eine schnelle erneute Bildung von **3b** durch die Reaktion von **4b** mit NaBF_4 und (entflohenem) H_2 in Form einer schnellen Gleichgewichtsreaktion erscheint unwahrscheinlich. Von daher kann angenommen werden, dass NaH mit dem Kation von **3b** nicht reagiert.

Im Laufe weiterer Untersuchungen dieses Ergebnisses war aufgefallen, dass die Bildung von **3b** nur beobachtet werden konnte, wenn die Synthese in trockenem THF oder Acetonitril durchgeführt wurde. Eine Begasung einer Suspension von **4b** und NaBF_4 in trockenem Toluol führte zu keinem Umsatz. Dies führte zu dem Schluss, dass eine gewisse Menge von NaBF_4 in Lösung notwendig war, damit die beobachtete Reaktion stattfinden konnte. Um die Notwendigkeit von NaBF_4 genauer zu untersuchen, wurden die Synthese von Carbenvorläufern mit anderen Anionen angestrebt.

Aus diesem Bestreben resultierten die Carbenvorläufer **3b-Cl⁻** und **3b-BPh₄⁻**. **3b-Cl⁻** wurde durch einen Ringschluss von **2b** mit konzentrierter Salzsäure in Dichlormethan bei 20 °C in guter Ausbeute erreicht (Schema 52). Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **3b-Cl⁻** ist sehr ähnlich zu dem von **3b**; die Resonanz des aziden Protons liegt bei 10,72 ppm. Die Synthese von **3b-BPh₄⁻** konnte durch einen Anionenaustausch von **3b-Cl⁻** mit Natriumtetraphenylborat in THF bei 40 °C in moderater Ausbeute erreicht werden. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum sind die zusätzlichen 20 Protonen des BPh_4^- -Anions in Form von drei Multipletts bei ca. 7,28 ppm, 7,00 ppm und 6,85 ppm vorzufinden, während die Verschiebung des aziden Protons bei 9,50 ppm liegt. Die Vorbereitung einer Suspension von **4b** mit NaCl bzw. NaBPh_4 in trockenem THF erfolgte analog zu der bereits beschriebenen Prozedur. Die Molekülstruktur von **3b-BPh₄⁻** konnte außerdem durch Röntgenstrukturanalyse bestätigt werden (Abbildung 72). Alle Bindungslängen und -winkel befinden sich in einem Bereich, welcher typischerweise für die vorhandenen funktionellen Gruppen beobachtet wird.¹²⁶



Schema 53: Versuchte Deuteriumaktivierung durch **4b** unter der Verwendung von D₂ und THF-d⁸.

Weitere Untersuchungen zur Formulierung eines plausiblen Mechanismus für die Bildung von **3b** ausgehend von der Begasung von **4b** mit Wasserstoff in der Anwesenheit von NaBF₄ sind im Umfang dieser Arbeit leider nicht mehr möglich gewesen. Die experimentellen Ergebnisse deuten darauf hin, dass ein Bor-haltiges Anion, welches sich mindestens zu einem kleinen Anteil in Lösung (z.B. THF oder Acetonitril) befinden muss, nötig zu sein schien damit die Reaktion abläuft. Allgemeiner gefasst führt dies zu der Vermutung, dass ein Natriumsalz vorhanden sein muss, welches sich zu kleinen Anteilen im Lösungsmittel löst.

In diesem Kapitel konnte gezeigt werden, dass *N,N'*-Bisarylchinazolin-4-on-basierte Carbene (**4a-c**) neben einer nukleophilen ebenfalls eine elektrophile Reaktivität aufweisen und damit in die Klasse der ambiphilen Carbenen eingeordnet werden können. Die elektrophile Reaktivität wurde durch die Erzeugung der Ketenimine **14a,b** und **15a,b** bestätigt. Die Unfähigkeit von **4a,c** Cyclopropanierungen, C-H-Insertionen und CO-Addukten einzugehen, unterstreicht hingegen die Grenzen des Ausmaßes derer Elektrophilie. Nichtsdestotrotz bewiesen **4a-c** eine ausgedehnte Fähigkeit zur Aktivierung von polaren Element-H-Bindungen (**22a,b**, **23**, **24a,b**, **25**, **26**, **27a,b** und **28**). Letztlich wurde ein mögliche H₂-Aktivierung in Form einer Reaktion von H₂ mit einem Gemisch aus **4b** und NaBF₄ beobachtet, dessen genauer Mechanismus jedoch noch aufzuklären gilt.

4.2.5 Lumineszenz in *N,N'*-Bisarylchinazolin-4-on-basierten Verbindungen

Eine Bestrahlung der bisher präsentierten Verbindungen mit UV-Licht offenbarte für einige der Derivate lumineszente Eigenschaften im blauen Emissionsbereich. Exemplarisch sollen **7a-c**, **23** und **28** bezüglich ihrer Absorptionsmaxima, Extinktionskoeffizienten und Emissionsmaxima sowohl in Lösung als auch im Feststoff durch UV/Vis- und Fluoreszenzspektroskopie charakterisiert werden. Dies geschah in Kooperation mit *Simone T. Hauer*, die die Messungen und die zugehörigen theoretischen Rechnungen freundlicherweise durchführte und einen maßgeblichen Beitrag zur Auswertung der Daten leistete. Außerdem wurden, aufbauend auf der eigenen Masterarbeit, weitere lumineszente *N,N'*-Bisarylchinazolin-4-on-Cu(I)-Komplexe dargestellt. Diese sollen

ebenfalls bezüglich ihrer Absorptions- und Emissionsmaxima im Feststoff durch UV/Vis- und Fluoreszenzspektroskopie charakterisiert werden. Zusammen mit der Masterarbeit von *Meryem Terzi* soll dies einen Einblick in den Einfluss der verschiedenen Substitutionsmöglichkeiten des Chinazolin-4-on Gerüsts auf die lumineszenten Eigenschaften gewähren.

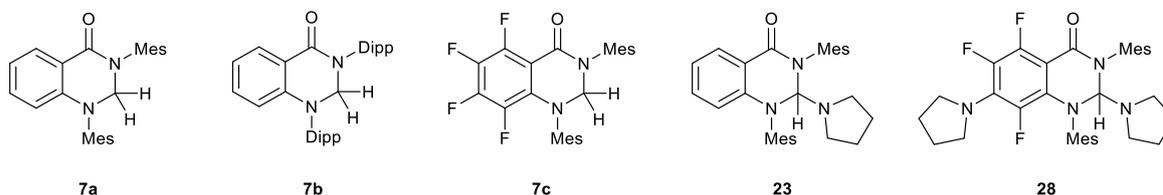


Abbildung 73: Auf ihre lumineszenten Eigenschaften zu untersuchende Verbindungen **7a-c**, **23** und **28**.

4.2.5.1 Lumineszente Chinazolin-4-on-Derivate

Eine Zusammenfassung der Ergebnisse der Charakterisierung durch UV/Vis- und Fluoreszenzspektroskopie der Verbindungen **7a-c**, **23** und **28** ist in Tabelle 5 und Abbildung 75 gegeben.

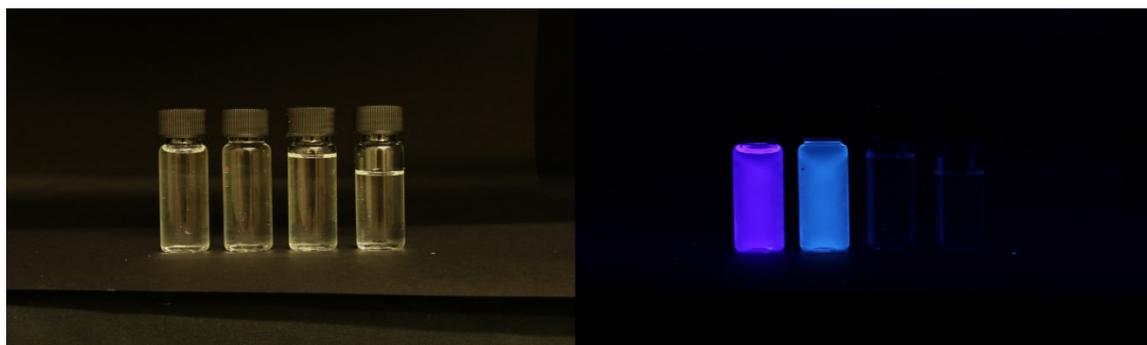


Abbildung 74: Verbindungen **7a,b**, **23** und **28** (links nach rechts) ohne UV-Bestrahlung (links) und bei Bestrahlung mit Licht mit einer Wellenlänge von 254 nm (rechts).

Die längstwelligsten breiten Absorptionsbanden von **7a-c**, **23** und **28** erstrecken sich über einen Bereich von 318 – 350 nm. Die Extinktionskoeffizienten ϵ der Verbindungen **7a-c** und **23** bewegen sich in einem Bereich von $4,1 \cdot 10^3$ bis $7,2 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Für Verbindung **28** ist hingegen ein bedeutend höherer Extinktionskoeffizienten von $41,1 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ zu beobachten. Die Veränderung der Extinktionskoeffizienten der Verbindungen **7a-c** und **23** zu **28** zu kürzeren Wellenlängen stehen in einer inversen Beziehung. Die Extinktionskoeffizienten von **7a-c** und **23** steigen bei kürzeren Wellenlängen signifikant bis in einen Bereich von $9,4 \cdot 10^3$ bis $43,8 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ an. Gleichzeitig sinkt der Extinktionskoeffizienten von **28** bei kürzeren Wellenlängen auf einen Wert von $28,5 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Die Ergebnisse der Fluoreszenzspektroskopie charakterisierte die Verbindungen **7a-c**, **23** und **28** sowohl in Lösung als auch im Feststoff als Emitter im blauen Spektralbereich (393 – 442 nm). Wie in Abbildung 74 qualitativ zu erkennen ist, ist die

Intensität der Emission von **7a** und **7b** bedeutend intensiver als die Emission von **23** und **28**. Bei einem Vergleich der Stammverbindung **7a** mit den substituierten Derivaten (**7b,c**, **23** und **24**) sind verschiedene Trends zu erkennen. So führte die Einführung der Fluoridsubstituenten (**7c**) im arylischen Rückgrat zu einer hypsochromen Verschiebung der Emission. Auch die Einführung der Pyrrolidinylsubstituenten im arylischen Rückgrat (**28**) oder an der Methylenposition (**23** und **28**) resultierten in einer hypsochromen Verschiebung der Emission. Begründet werden kann dies durch den ausgeprägten -I-Effekt der ausgewählten Substituenten. Eine Substitution des *N*-Aryls von *N*-Mes (**7a**) zu *N*-Dipp (**7b**) gab keinen Hinweis auf einen bedeutenden Einfluss auf die photophysikalischen Eigenschaften.

Tabelle 5: Photophysikalische Eigenschaften von *N,N'*-Bisarylchinazolin-4-on Derivaten **7a-c**, **23** und **28** (^a aufgenommen in CH₂Cl₂ bei T = 293 K, c = 10⁻⁵-10⁻⁷ M, λ_{exc} = λ_{max,abs}; ^b Δ $\tilde{\nu}$ = 1/λ_{max,abs} - 1/λ_{max,em}).

Verbindung	λ _{max,abs} ^a [nm] (ε [L mol ⁻¹ cm ⁻¹])	λ _{max,cal} [nm]	Oszillator stärke	Dominanteste Beiträge	λ _{max,em} ^a (Lösung) (Δ $\tilde{\nu}$ ^b [cm ⁻¹])	λ _{max,em} (Pulver)
7a	230 (28500, sh)	227	0.2255	HOMO-7 → LUMO	408 (4400)	404
		232	0.2438	HOMO-6 → LUMO		
	265 (10500, sh)	260	0.0743	HOMO-1 → LUMO		
	346 (4100)	336	0.1313	HOMO → LUMO		
7b	262 (9400, sh)	261	0.0165	HOMO → LUMO+4	408 (4100)	404
	350 (5400)	338	0.0921	HOMO → LUMO		
7c	230 (24300)	231	0.1076	HOMO-7 → LUMO	442 (6700)	435
	263 (11200, sh)	245	0.1660	HOMO-5 → LUMO		
		268	0.1620	HOMO → LUMO+1		
	341 (5900)	339	0.1485	HOMO → LUMO		
23	230.5 (43800)	231	0.1377	HOMO-7 → LUMO	393 (3800)	404
	271 (13000, sh)	270	0.0327	HOMO-2 → LUMO		
		278	0.0409	HOMO → LUMO+1		
	342 (7300)	329	0.1114	HOMO → LUMO		
28	230 (28500)	244	0.0128	HOMO-2 → LUMO+2	422 (7800)	416
	270 (24200)	276	0.1870	HOMO → LUMO+2		
	318 (41100)	307	0.6283	HOMO-1 → LUMO		
		332	0.1223	HOMO → LUMO		

Die Emissionsspektren der Verbindungen **7a-c**, **23** und **28** lassen breite Banden bei nahezu gleichen Emissionsmaxima sowohl in Lösung als auch im Feststoff erkennen. Dies weist auf einen praktisch vernachlässigbaren Einfluss der Solvatationshülle in Dichlormethan auf die Emissionseigenschaften hin (Tabelle 5, Abbildung 75 und Abbildung 76). Die Emissionsmaxima befinden sich im Bereich von 393 bis 442 nm mit Stokes Verschiebungen im Bereich von 3800 bis 7800 cm⁻¹. Die Unterschiede in

den Emissionsmaxima klassifizieren den Einfluss des Substitutionsmusters auf die photo-physikalischen Eigenschaften. So erzeugen die Fluorsubstituenten eine bathochrome Verschiebung, während die Pyrrolidinsubstituenten in einer hypsochromen Verschiebung resultieren. Verbindung **28** ist ein anschauliches Beispiel der Kombination dieser beiden Effekte, da die ausgeprägte bathochrome Verschiebung der Fluorsubstituenten (**7c**, 442 nm) anteilig durch die Pyrrolidinsubstituenten kompensiert wird und damit in einem Emissionsmaximum von 422 nm resultiert.

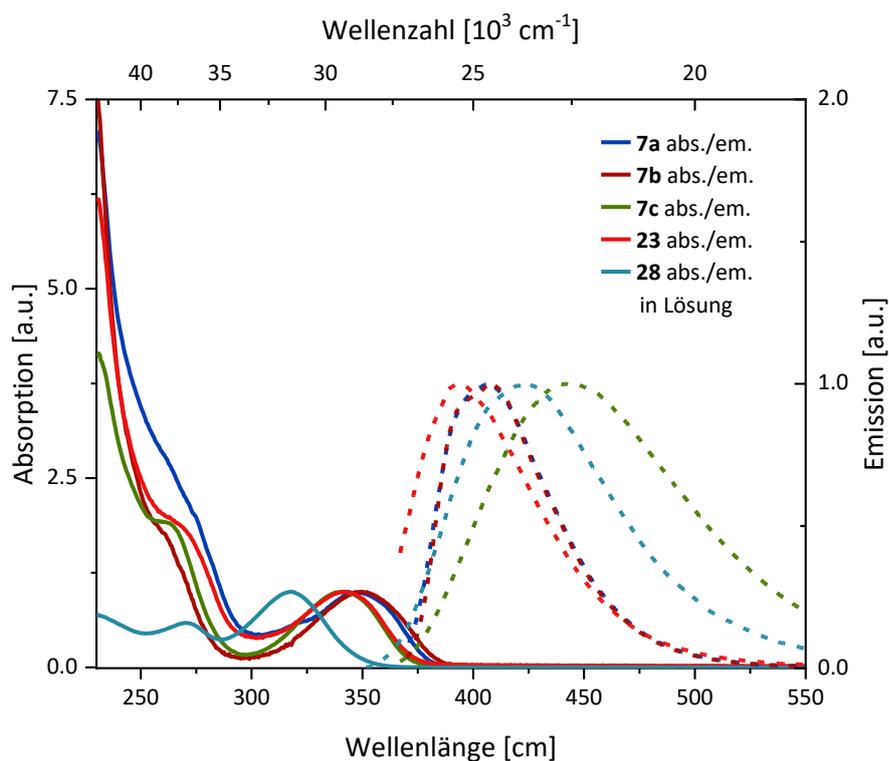


Abbildung 75: UV/vis Absorptions- (durchgezogene Linie) und Emissionsspektren (gestrichelte Linien) von ausgewählten Verbindungen (**7a-c**, **23** and **28**) in Lösung (aufgenommen in CH_2Cl_2 bei $T = 293 \text{ K}$, $c = 10^{-5}$ - 10^{-7} M , $\lambda_{\text{exc}} = \lambda_{\text{max,abs}}$).

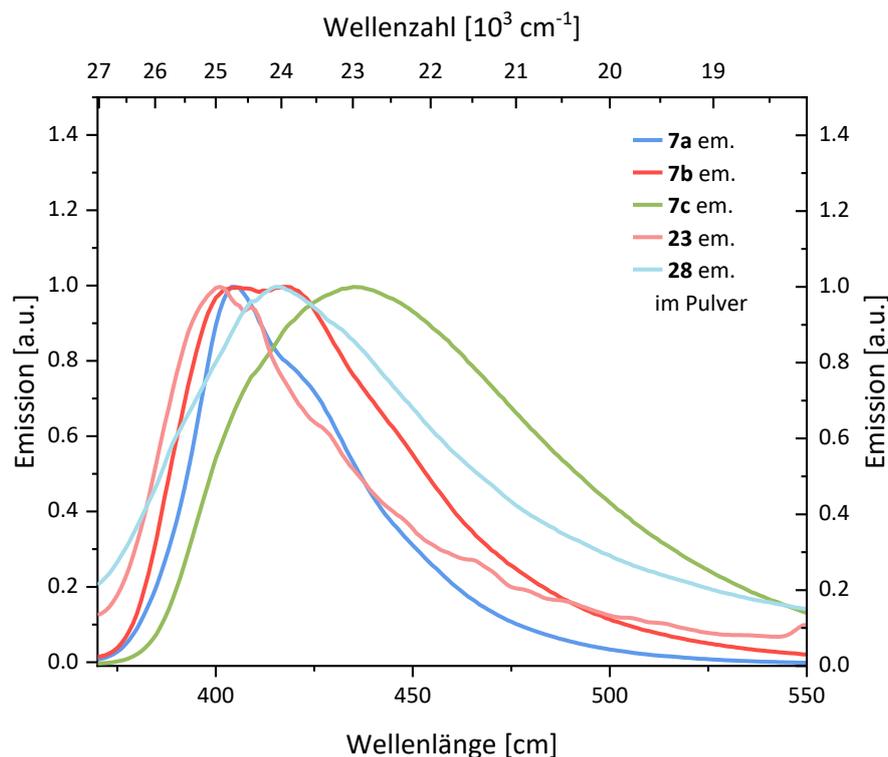


Abbildung 76 Emissionsspektren von ausgewählten Verbindungen (**7a-c**, **23** and **28**) im Pulver (bei $T = 293\text{ K}$, $\lambda_{\text{exc}} = \lambda_{\text{max,abs,lg}}$).

Um eine Zuordnung der experimentell ermittelten Absorptionen zu den zu Grunde liegenden elektronischen Übergängen zu ermöglichen, wurden TD-DFT Berechnungen unter Verwendung des B3LYP-Funktional¹³⁶ und des def2-TZVP-Basissatzes¹³⁷ (Tabelle 5) durchgeführt. Alle ermittelten Absorptionsbanden stimmen gut mit den experimentellen Ergebnissen überein. Dabei können jeder untersuchten Verbindung die langwelligsten Absorptionsbanden den HOMO \rightarrow LUMO-Übergängen zugeordnet werden. Bei Verbindung **28** sind außerdem signifikante Beteiligungen durch den HOMO-1 \rightarrow LUMO-Übergang festzustellen. In Abbildung 77 sind die Kohn-Sham Molekülgrenzorbitale dargestellt, welche auf einen geringen *charge-transfer* Charakter der Amidostickstoffatome auf die Carbonylgruppe bei photochemischer Anregung hinweisen.

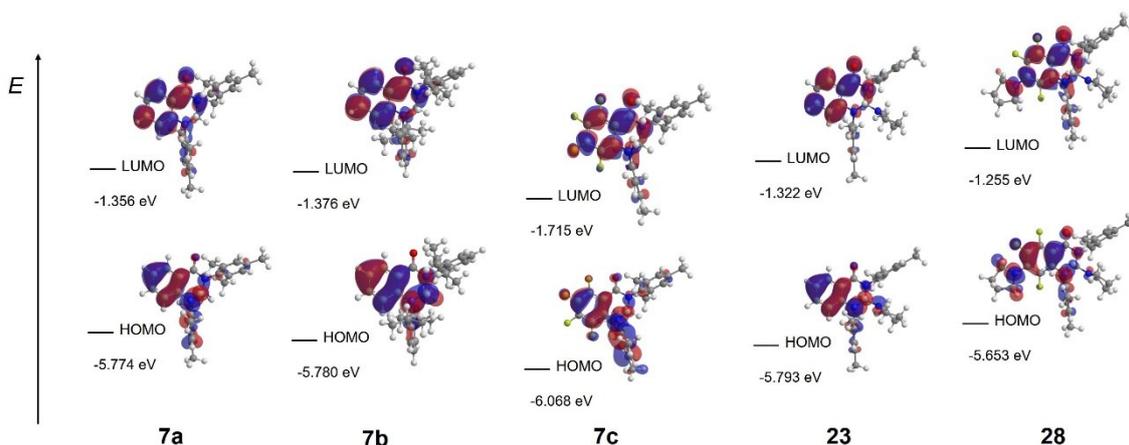


Abbildung 77: Ausgewählte Kohn–Sham Molekülgrenzorbitale von Verbindungen **7a-c**, **23** und **28** mit Dichlormethan als Lösungsmittel (Gaussian16 B3LYP/def2 TZVP).

Außerdem erlauben die berechneten energetischen Lagen der Grenzorbitale von **7a-c**, **23** und **28** einen relativen Vergleich mit den energetischen Lagen der Grenzorbitale der freien Carbene **4a-c** und **MeO-4a**. Wird das *N,N'*-Bismesityl-Derivat **7a** als Referenz definiert, so sind ähnliche Trends der energetischen Lagen der Grenzorbitale wie bei denen der freien Carbenen zu erkennen. Eine Substitution des *N*-Mes (**7a**) durch *N*-Dipp (**7b**) führt zu einer minimalen Absenkung beider Grenzorbitale (HOMO 0,200 eV, LUMO 0,060 eV), während die Absenkung der Grenzorbitale durch die Perfluorierung des arylischen Rückgrats (**7c**) signifikant ausgeprägter ist (HOMO 0,359 eV, LUMO 0,294 eV). Die Einführung eines Pyrrolidinylosubstituenten in der Position 7 des Chinazolin-4-on Grundgerüsts **28**, was wegen des elektronendonierenden Charakters dieses Substituenten qualitativ mit Carben **MeO-4a** verglichen werden kann, führt hingegen zu einer erwarteten leichten Anhebung der Grenzorbitale (HOMO 0,121 eV, LUMO 0,101 eV). Die energetischen Lagen von **28** sind natürlich zu einem gewissen Anteil ebenfalls noch von den restlichen F-Substituenten und von dem Pyrrolidinylosubstituenten in Position 2 beeinflusst. Besonders auffällig ist hier der Vergleich von **7c** und **28**. Die Einführung der beiden Pyrrolidinylosubstituenten führt zu einer deutlichen Anhebung der Grenzorbitale (HOMO 0,416 eV, LUMO 0,460 eV). Dies macht eine Einschätzung des Einflusses des Substituenten an Position 2 für die Gesamtbeurteilung der Substituenteneinflüsse interessant.

Ein Vergleich von **7a** mit **23** zeigt, dass der Pyrrolidinylosubstituent zu keiner simultanen Abhebung oder Absenkung der Grenzorbitale führt, sondern eine Anhebung des LUMO (0,034 eV) unter gleichzeitiger Absenkung des HOMO (0,019 eV) fördert, welche jedoch nur ein geringes Ausmaß besitzen.

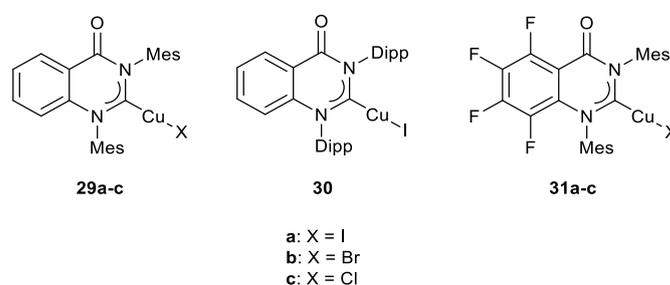
Demnach kann angenommen werden, dass ein bedeutender Anteil des Einflusses auf die energetische Lage der Grenzorbitale von **28** durch den Pyrrolidinylosubstituenten im arylischen

Rückgrat ausgeht. Die genannten Erkenntnisse über die Substituenteneinflüsse sind außerdem durch die visualisierten Orbitalkoeffizienten unterstützt (Abbildung 77). So sind starke Orbitalkoeffizienten für das gesamte Chinazolin-4-on Grundgerüst bestimmt worden, während größtenteils geringe bis keine Orbitalkoeffizienten auf den *N*-Substituenten oder am 2-Substituenten berechnet wurden. Dies lässt die Schlussfolgerung zu, dass das Substitutionsmuster des arylischen Rückgrats den bedeutenden Anteil des Einflusses auf die elektronische Situation des Gesamtgerüsts zu tragen vermag.

4.2.5.2 Lumineszente Kupfer(I)-Komplexe

Aufbauend auf den Ergebnissen der eigenen Masterarbeit und der Masterarbeit von *Meryem Terzi*¹²⁵ wurden im Laufe dieser Arbeit weitere lumineszente NHC-Kupfer(I)-Iodid-Komplexe dargestellt und auf ihre lumineszenten Eigenschaften untersucht. Das Ziel bestand darin die Ergebnisse aus der eigenen Masterarbeit zu vervollständigen und die Möglichkeit zur Feinjustierung der lumineszenten Eigenschaften von NHC-Cu(I)-I-Derivaten durch verschieden substituierte 7-Halogen-*N,N'*-Bismesityl-chinazolin-4-on (Halogen = Cl, Br, I) auszuarbeiten.

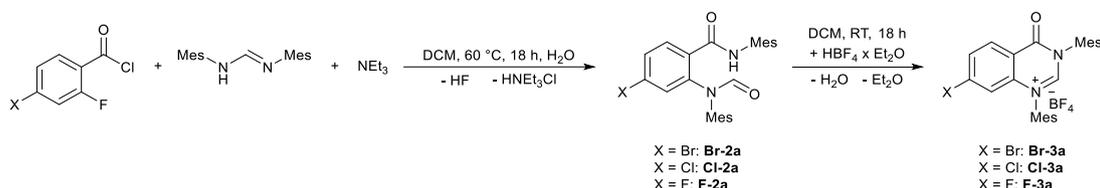
Die in der eigenen Masterarbeit (**29a**, **30** und **31a**) und der Masterarbeit von *Meryem Terzi* (**29b,c** und **31b,c**) dargestellten NHC-Kupfer(I)-Halogen-Komplexe sind in Schema 54 dargestellt.



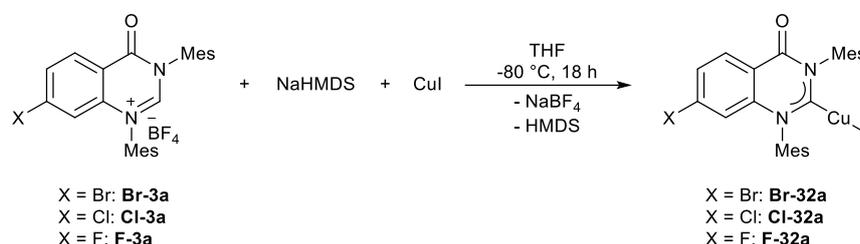
Schema 54: NHC-Kupfer(I)-Halogen-Komplexe aus der eigenen Masterarbeit und der Masterarbeit von *Meryem Terzi*.

Zusätzlich zu diesen wurden im Laufe dieser Arbeit die Komplexe **F-32a**, **Cl-32a** und **Br-32a** in Zusammenarbeit mit *Eliana Roberts* dargestellt. Die Synthese der entsprechenden Vorläufer folgte dem bekannten Syntheseprotokoll und ist in Schema 55 illustriert. Die Auswertung der entsprechenden ¹H-NMR-Spektren von **X-2a** und **X-3a** (X = Br, Cl, F) ergab die erwarteten Singulett der Protonen am Carbonylkohlenstoffatom (8,10 ppm **Br-2a**, 8,10 ppm **Cl-2a** und 8,12 ppm **F-2a**) und die erwarteten Singulett des aziden Protons des NCHN-Fragments (9,22 ppm **Br-3a**, 9,24 ppm **Cl-3a**, 9,26 ppm **F-3a**). Die Synthese der entsprechenden NHC-Kupfer(I)-Iodid-Komplexe **Br-32a**, **Cl-32a** und **F-32a** erfolgte über eine Umsetzung der Vorläufer **Br-3a**, **Cl-3a** und **F-3a** mit Kupfer(I)-Iodid und NaHMDS in trockenem THF bei -80 °C (Schema 56). Gemäß Erwartung sind die Singulett

der jeweiligen aziden Protonen in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren verschwunden. Allerdings ist die ^{13}C -Resonanz des Carbenkohlenstoffatoms in den jeweiligen $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren leider nicht zu erkennen. Die erfolgreiche Bildung von **F-32a**, **Cl-32a** und **Br-32a** ist dafür durch massenspektroskopische Analyse unterstützt.

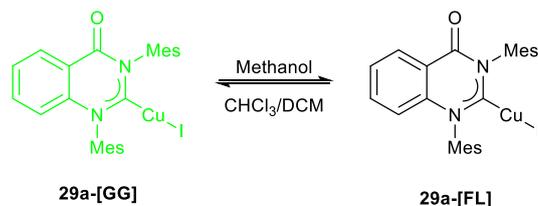


Schema 55: Synthese von **X-2a** und **X-3a** (X = Br, Cl, F).



Schema 56: Synthese von **Br-32a**, **Cl-32a** und **F-32a**.

Eine interessante Beobachtung konnte im Aufreinigungsprozess von **29a** gemacht werden. Wird **29a** gemäß der bekannten Syntheseroute^{60c} dargestellt, so wird **29a** als gelbgrüner Feststoff (**29a-[GG]**) erhalten. Als dieser Feststoff zum Zwecke der Aufreinigung in trockenem Methanol suspendiert wurde, so verlor dieser augenblicklich dessen Färbung und ein farbloser Feststoff (**29a-[FL]**) wurde erhalten. Eine Entfernung des Methanols *via* Hochvakuum und Zugabe von Dichlormethan resultierte in einer gelbgrünen Lösung bzw. Feststoff nach Evaporation des Lösungsmittels im Hochvakuum. Eine Anfertigung einer $^1\text{H-NMR}$ -Probe des farblosen und erneut gelbgrünen Feststoffs in deuteriertem Chloroform oder Acetonitril resultierte in einer gelbgrünen Lösung. Eine Auswertung der zugehörigen $^1\text{H-NMR}$ -Spektren offenbarte, dass sowohl der gelbgrüne als auch der farblose Feststoff das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **29a** ergaben ohne Anzeichen für die Bildung von Zersetzungsprodukten. Was bedeutete, dass der zu Grunde liegende Prozess, der zu der Farbänderung führte, reversibel zu sein schien (Schema 57).



Schema 57: Änderung der Farbe von **29a** im Feststoff durch Lösungsmittelzugabe.

Eine Änderung der chemischen Zusammensetzung von **29a** durch die Zugabe von Methanol konnte durch die erhaltenen ^1H -NMR-Spektren damit ausgeschlossen werden. Dies führte zu dem Schluss, dass die beobachtete Änderung von gelbgrün zu farblos das Resultat einer Änderung der Modifikation von **29a** im Pulver sein könnte.



Abbildung 78: Verbindungen **29a-[GG]** (links) und **29a-[FL]** (rechts) im Pulver. Feststoffe lassen sich abhängig vom verwendeten Lösungsmittel reversibel ineinander überführen.

*Sven Hößel*¹⁶⁶ befasste sich im Laufe seiner Bachelorarbeit mit einer naheliegenden Thematik. In Zusammenarbeit wurde herausgefunden, dass **29a** je nach Kristallisationsbedingungen verschieden farbige Einkristalle (gelbgrün und farblos) bildete. Die Ursache dafür offenbarte sich in den entsprechenden Molekülstrukturen. Die gelbgrünen Kristalle (**29a-[GG]**) zeigten eine Einlagerung von CHCl_3 , DCM oder THF (je nach Kristallisationsverfahren), während die farblosen Kristalle (**29a-[FL]**), aus Dimethoxyethan/*n*-Hexan kristallisiert) kein eingelagertes Lösungsmittel aufwiesen. Zusätzlich wurde festgestellt, dass **29a-[GG]** als zweikerniger Komplex vorlag, in welchem sich die Cu-I-Fragmente in einer rechteckigen Struktur anordneten. Bei **29a-[FL]** war dies nicht zu beobachten. Die Abwesenheit von Lösungsmittelmolekülen resultierte außerdem in einem geringeren Abstand der Schichten in der schichtartigen Struktur von **29a**.

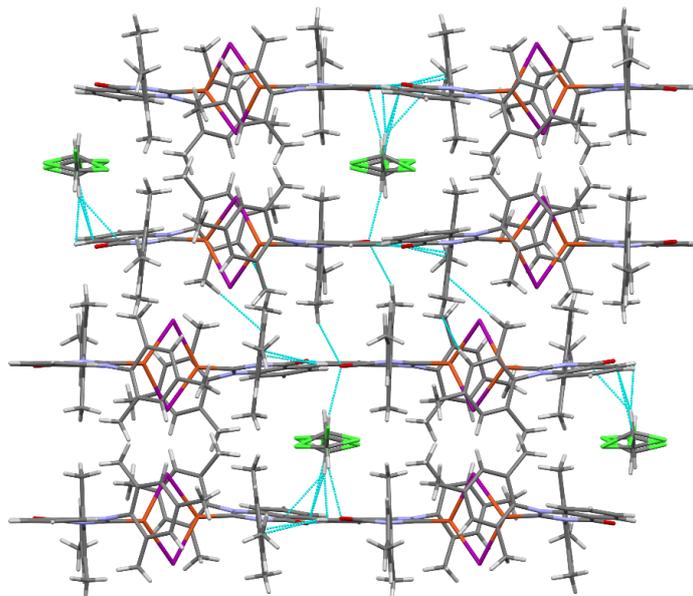


Abbildung 79: Erweiterte Kristallpackung von **29a-[GG]** (hier: Stabilisation der Schichten durch fehlgeordnete Chloroformmoleküle). Abbildung entnommen aus der Bachelorarbeit von *Sven Hößel*.¹⁶⁶

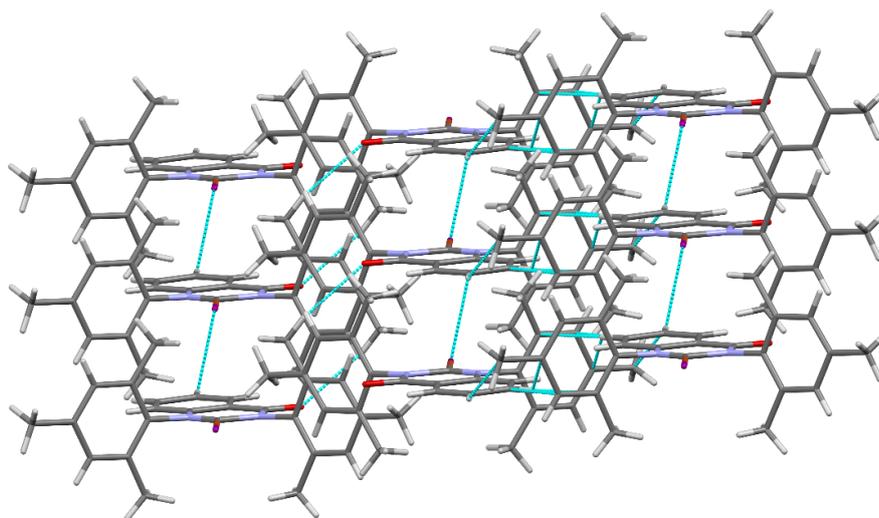


Abbildung 80: Erweiterte Kristallpackung von **29a-[FL]**. Abbildung entnommen aus der Bachelorarbeit von *Sven Hößel*.¹⁶⁶

Eine fluoreszenzspektroskopische Untersuchung der gemörserten Kristalle in der Arbeit von *Hößel* zeigte unterschiedliche Emissionsmaxima (527 nm (grün) **29a-[GG]**, 491 nm (cyan) (**29a-[FL]**) für die unterschiedlich farbigen Kristalle (Abbildung 81).



Abbildung 81: Verbindungen **29a-[GG]** (links) und **29a-[FL]** (rechts) im Pulver unter Bestrahlung mit Licht mit einer Wellenlänge von 254 nm bei 20 °C.

Eine fluoreszenzspektroskopische Untersuchung der beiden Modifikationen von **29a** im Feststoff in dieser Arbeit ergab Emissionsmaxima von 530 nm (**29a-[GG]**) und 493 nm (**29a-[FL]**) (Abbildung 82). Diese Emissionsmaxima entsprechen denen, die für die, von *Höβel* untersuchten, Kristalle erhalten wurden, was die Theorie einer Modifikationsänderung von **29a** durch die Zugabe von Methanol (bzw. beispielsweise Dichlormethan für eine reversible Änderung) untermauert.

Mehrere Arbeitsgruppen haben sich im Laufe der Zeit mit der Abhängigkeit der Emissionsmaxima von der morphologischen Zusammensetzung einer Substanz im Pulver und im Kristall beschäftigt.¹⁶⁷ Die hypsochrome Verschiebung des Emissionsmaximums kann unter anderem durch einen Wechsel von einem zweikernigen Komplex zu einem einkernigen Komplex verursacht worden sein. In der Literatur wurde beobachtet, dass mögliche, zur Lumineszenz beitragende, clusterzentrierte- oder MLCT-Übergänge wegen größerer Cu-Cu-Distanzen in einkernigen Komplexen nicht mehr ermöglichen werden.¹⁶⁸ Des Weiteren besteht die Möglichkeit, dass Effekte, die von dem eingelagerten Lösungsmittel oder der Distanz der Schichten, abhängig sind ebenfalls eine Rolle spielen. Eine solche Untersuchung war jedoch nicht Bestandteil des Umfangs dieser Arbeit.

Zusätzlich zu den Emissionsspektren von **29a-[GG]** und **29a-[FL]** im Feststoff wurden schließlich auch die Emissionsspektren von **30**, **31a**, **Br-32a**, **Cl-32a** und **F-32a** im Feststoff angefertigt (Abbildung 82). Die Emissionsspektren von **29a-[GG]**, **30** und **31a** wurden zwar bereits in der eigenen Masterarbeit einmal gemessen, jedoch wurden sie hier für bessere vergleichbare Bedingungen (Messingprobenträger in dieser Arbeit anstelle eines Quarzglasprobenträger in der Masterarbeit) erneut gemessen. In

Tabelle 6 sind die entsprechenden Emissionsmaxima gelistet. Weitere Emissionsmaxima von relevanten NHC-Kupfer(I)-Halogen-Komplexen im Feststoff aus der Masterarbeit von *Terzi* sind in Tabelle 7 aufgelistet.

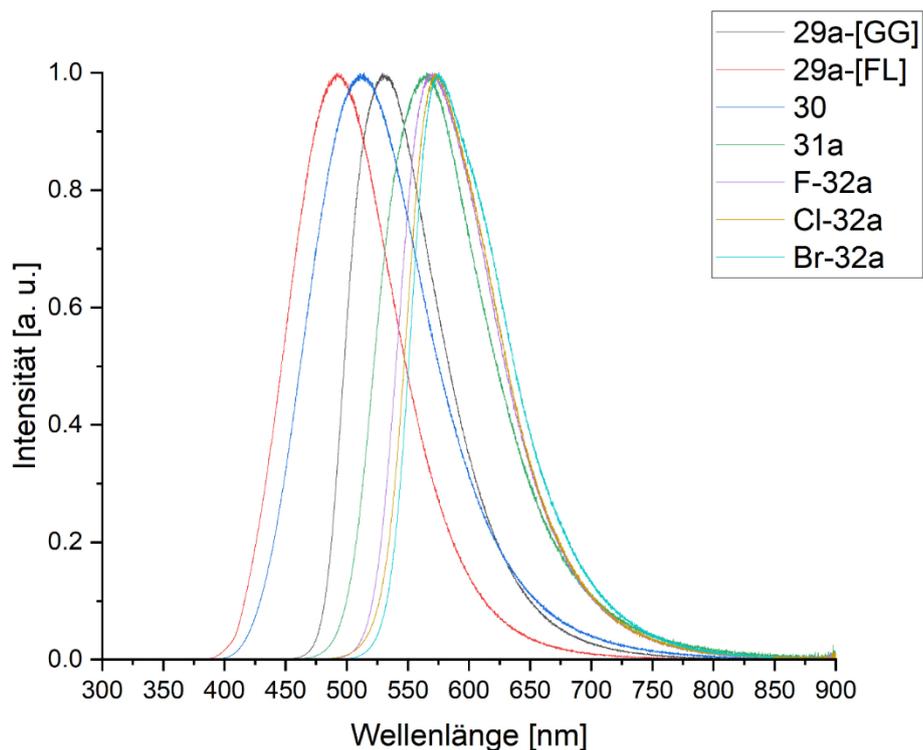


Abbildung 82: Emissionsspektren von **29a-[GG]**, **29a-[FL]**, **30**, **31a**, **F-32a**, **Cl-32a** und **Br-32a**. Gemessen bei 20 °C.



Abbildung 83: Verbindungen **29a-[GG]**, **29a-[FL]**, **30**, **31a**, **F-32a**, **Cl-32a** und **Br-32a** (links nach rechts) im Pulver unter Bestrahlung mit Licht mit einer Wellenlänge von 254 nm bei 20 °C.

Tabelle 6: Bestimmte Emissionsmaxima von **29a-[GG]**, **29a-[FL]**, **30**, **31a**, **F-32a**, **Cl-32a** und **Br-32a**.

	29a-[GG]	29a-[FL]	30	31a	F-32a	Cl-32a	Br-32a
$\lambda_{em,max}$ [nm]	530	493	515	566	570	575	576

Tabelle 7: Emissionsmaxima von **29b**, **29c**, **31b** und **31c**. Entnommen aus der Masterarbeit von *Meryem Terzi*.

	29b	29c	31b	31c
$\lambda_{em,max}$ [nm]	467	459	515	450

Alle vermessenen NHC-Kupfer(I)-Iodid-Komplexe erwiesen sich als ausgeprägte Breitbandemitter mit Emissionsmaxima die von 493 bis 576 nm reichten. Besonders auffällig ist die große hypsochrome Verschiebung der Lumineszenz von **29a-[GG]** im Vergleich zu **29a-[FL]**, die durch die bereits diskutierte Änderung der Modifikation von **29a** im Pulver hervorgerufen wurde.

Ebenso auffällig ist die Verschiebung des Emissionsmaximums von 15 nm, die durch die Substitution der Mes-Reste (**29a**) mit Dipp-Resten (**30**) hervorgerufen wurde. Dieses Ergebnis steht im Kontrast zu der Untersuchung der Verbindungen in Kapitel 4.2.5.1, in welcher herausgearbeitet wurde, dass die Art der *N,N'*-Bisarylsubstituenten keinen bedeutenden Einfluss auf das Emissionsmaxima haben sollen. Es kann vermutet werden, dass dieser Kontrast rein daraus entsteht, dass organische Verbindungen mit Organometallkomplexen verglichen werden, die sich durch grundlegend unterschiedliche elektronische Situationen unterscheiden können. Andererseits folgt der beobachtete Einfluss der *N,N'*-Bisarylsubstituenten den Beobachtungen, die für die Selenoharnstoffe **9a-c** (s. Kapitel 4.2.3.1) gemacht wurden. Die ⁷⁷Se-Verschiebungen waren ebenfalls stark abhängig von den *N*-Substituenten, während die *N*-Substituenten im Kontrast nur einen geringen Einfluss auf die HOMO- und LUMO-Energien hatten. Es besteht die Möglichkeit, dass ein ähnlicher Effekt der *N*-Substituenten die Selenoharnstoffe **9a-c** und NHC-Kupfer(I)-Iodid-Komplexe **29a** und **30** beeinflusst. Jedoch ist solch eine Beurteilung ohne weitere Untersuchungen bzw. theoretische Berechnungen, die im Laufe dieser Arbeit nicht weiterverfolgt wurden, nicht möglich.

Die Emissionsmaxima von **F-32a**, **Cl-32a** und **Br-32a** folgten dem Trend einer bathochromen Verschiebung durch elektronenziehende Substituenten, welcher bereits für **31a** beobachtet wurde. Auffällig ist hier, dass das Emissionsmaximum von **F-32a** weiter bathochrom verschoben ist als das Emissionsmaximum von **31a**. Dies lässt darauf schließen, dass der Beitrag der arylischen Rückgratsubstituenten zu dem Emissionsmaximum vollständig auf dem Substituenten in Position 7 beruhe und diese Position damit einen großen Einfluss besäße. Dies ist in Übereinstimmung mit den Resultaten der theoretischen Berechnungen aus Kapitel 4.2.5.1. Nur Position 7 besaß einen signifikant beitragenden Orbitalkoeffizienten in den Grenzorbitalen, die an der Lumineszenz beteiligt waren.

Bezüglich der Verwendung verschiedener Halogene als Substituent in Position 7 hat sich herausgestellt, dass die Art des Halogens (F, Cl oder Br) in Position 7 nur einen geringen Einfluss auf die Emissionswellenlänge ausübte. Dies steht im Kontrast zu den NHC-Kupfer(I)-Halogen-Komplexen von *Meryem Terzi*¹²⁵ (**29b,c** und **31b,c**), welche abhängig von dem verwendeten Halogen bedeutend unterschiedliche Emissionsmaxima aufweisen. Die ursprüngliche

geplante Feinjustierung einer der Emissionswellenlänge der Lumineszenz durch verschiedene Halogene in Position 7 stellt sich damit als nicht möglich heraus.

In diesem Kapitel konnte gezeigt werden, dass eine Justierung der Emissionsmaxima von lumineszenten *N,N'*-Bisarylchinazolin-4-on Derivaten durch die gezielte Einführung von elektronenziehenden oder elektronendonierenden Substituenten möglich sein kann. Dabei stellte sich heraus, dass der Einfluss des Rückgrat- bzw. *N*-Substitutionsmusters von der Art des Grundgerüsts (Organoverbindung vs. Organometallkomplex) abhängig ist. So hatte das Substitutionsmuster im Rückgrat des Chinazolin-4-ons einen ausgeprägten Einfluss bei den Organoverbindungen, während die *N*-Substituenten einen vernachlässigbaren Beitrag leisteten. Bei den Organometallkomplexen hingegen konnte für beide Substitutionsmuster ein bedeutender Beitrag zum Emissionsmaximum festgestellt werden. Außerdem wurde beobachtet, dass eine Änderung der Modifikation im Pulver von **29a** durch die Zugabe von Methanol induziert werden konnte. Die Änderung der Konfiguration resultierte schließlich in einer bedeutenden Verschiebung des Emissionsmaximums (37 nm). Letztlich wurde festgestellt, dass die Art des Halogenids (**F-32a**, **Cl-32a** und **Br-32a**) in Position 7 des Rückgrats nur einen geringfügigen Beitrag zu einer Verschiebung des Emissionsmaximum leistet.

5 Zusammenfassung

Das angestrebte Ziel dieser Arbeit war die Synthese und Isolation freier *N*-heterocyclischer Carbene basierend auf dem Strukturmotiv des (rückgratmodifizierten) *N,N'*-Bisarylchinazolin-4-ons (Aryl = Mesityl oder 2,6-Diisopropylphenyl). Die dargestellten Carbene sollten sowohl experimentell als auch mittels theoretischer Berechnungen auf ihre elektronischen Eigenschaften sowie ihre Reaktivität untersucht und kategorisiert werden. Das modifizierte Rückgrat diente dabei dem Zweck einer Untersuchung eines verringerten (Perfluorierung) bzw. erhöhten (Methoxygruppe) Elektronenreichtums auf die elektronischen Eigenschaften und Reaktivität des Carbenzentrums. Die dargestellten Kupfer(I)-Komplexe und ausgewählte organische Verbindungen besitzen lumineszente Eigenschaften, welche mittels UV/Vis- und Fluoreszenzspektroskopie untersucht wurden.

In dem ersten Kapitel dieser Arbeit (Kapitel 4.2.1) wurde die Darstellung eines NHC-Vorläufers mit elektronen-donierendem Substituenten im arylischen Rückgrat (**MeO-3a**) behandelt. Anschließend wurden die $^1J_{C,H}$ -Kopplungskonstanten der NHC-Vorläufer **3a-d** und **MeO-3a** als Maßstab des σ -Donorcharakters bestimmt (210 – 214 Hz). Diese ordneten die zu Grunde liegenden Carbenen als ausgeprägte σ -Donoren ein.

Das zweite Kapitel des Ergebnisteils dieser Arbeit (Kapitel 4.2.2) behandelte die Synthese und Isolation der freien Carbene. Die Darstellung der freien Carbene **4a-c** und **MeO-4a** erfolgte über eine Umsetzung der entsprechenden Vorläufer **3a-c** und **MeO-3a** mit NaHMDS unter dem absoluten Ausschluss von Feuchtigkeit. Dabei zeigte sich, dass die Wahl der verwendeten Base von großer Bedeutung war. So resultierte die Bildung der freien Carbene nur durch die Verwendung von NaHMDS. Andere typische Basen, die zu der Erzeugung von Carbenen genutzt werden (bspw. *n*-BuLi, KO^tBu), führten zu unerwünschten Nebenprodukten. Die reduzierenden Eigenschaften der Hydride von NaBH₄ bzw. LiAlH₄ überwogen deren basische Eigenschaften und resultierten in dem Erhalt der Reduktionsprodukte **7a-c** und **8a,b**. Die Carbene **4a,b** erlaubten eine Isolation in Substanz, welche durch den Erhalt zweier, röntgendiffraktometrisch bestimmter, Molekülstrukturen von **4b** unterstützt ist.

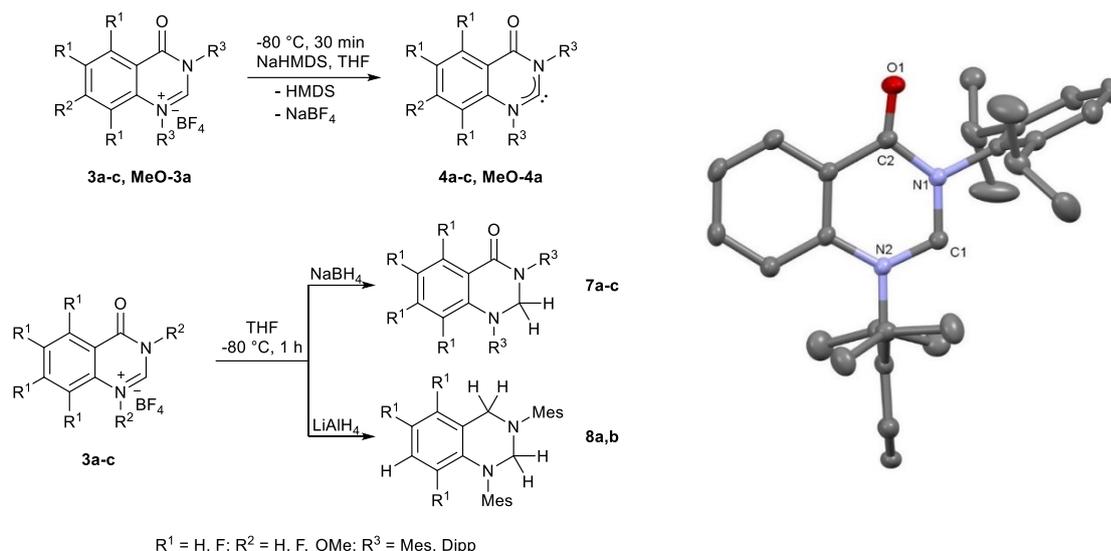
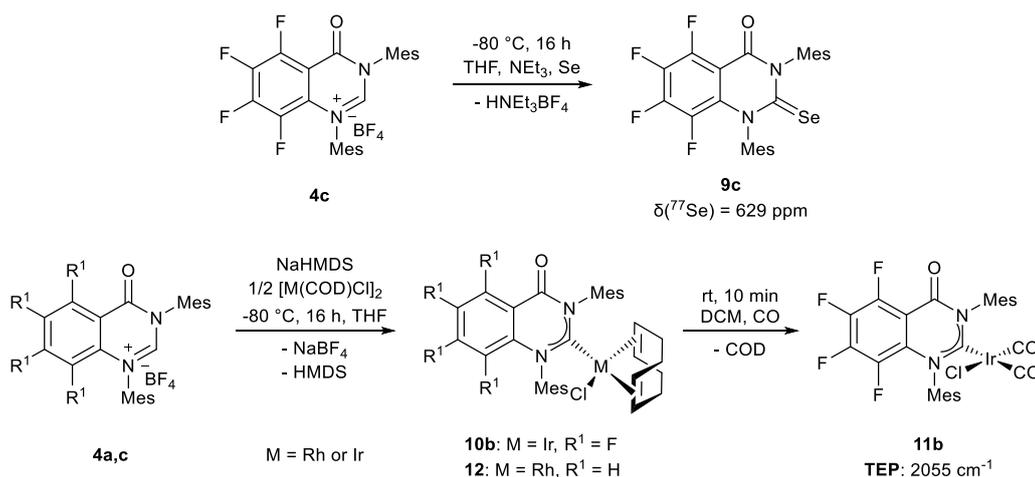


Abbildung 84: Synthese der Carbene **4a-c** und **MeO-4a** und Reduktionsprodukte **7a-c** und **8a,b** (links). Molekülstruktur von **4b** (rechts).

Die Untersuchung der elektronischen Eigenschaften von **4a-c** (Kapitel 4.2.3) offenbarte eine bedeutende Abhängigkeit der elektronischen Situation des Carbenzentrums von dem Substitutionsmuster sowohl der *N*-Substituenten als auch des arylischen Rückgrats. Die experimentelle Untersuchung verlief über die Bestimmung der ^{77}Se -NMR Verschiebungen (**9a**: 545 ppm; **9b**: 654 ppm; **9c**: 629 ppm) und die Bestimmung der TEP-Werte (**11a**: 2053 cm^{-1} ; **11b**: 2055 cm^{-1}). Die ^{77}Se -Verschiebungen ordneten die zugehörigen Carbene als gute π -Akzeptoren ein, während die TEP-Werte die zugehörigen Carbene als Carbene mit Standard Donoreigenschaften charakterisierten. Die erhaltenen ^{77}Se -Verschiebungen ließen darauf schließen, dass der Einfluss der *N*-Arylsubstituenten auf die elektronische Situation des Carbenzentrums signifikanter ist als der Substituenten des arylischen Rückgrats. Die TEP-Werte ließen einen solchen Vergleich nicht zu, da die Synthese des *N*-Dipp substituierten Derivats **10c** nicht möglich war. Dennoch, der geringe Unterschied der TEP-Werte von **11a** und **11b** offenbarte einen geringen Einfluss der elektronenziehenden Fluorsubstituenten auf das Carbenzentrum. Es ist jedoch zu beachten, dass Fluor neben seines starken -I-Effekts ebenfalls einen nicht unerheblichen +M-Effekt besitzt, welcher die elektronische Situation zusätzlich beeinflussen kann.



Schema 58: Synthese des Selenoharnstoffs **9c** mit ⁷⁷Se-Verschiebung und Synthese der Verbindungen **10b**, **11b** und **12** mit TEP-Wert.

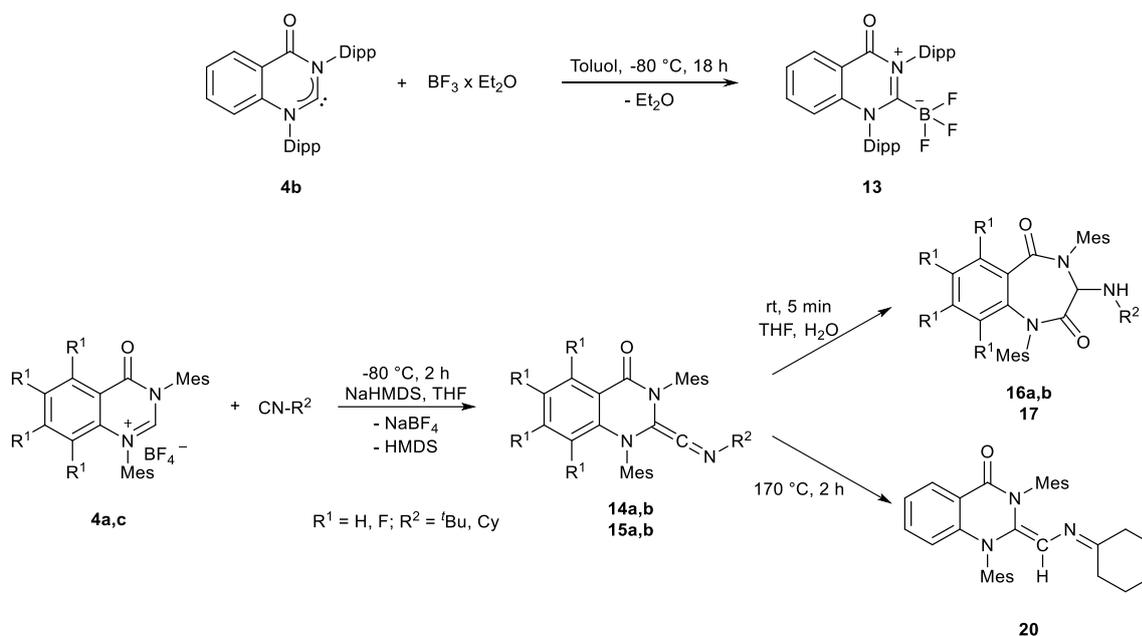
Die Ergebnisse der theoretischen Untersuchung der elektronischen Eigenschaften mittels DFT Berechnungen der HOMO, LUMO und Singulett/Triplett Energien kontrastieren geringfügig die experimentellen Ergebnisse. Der Wechsel der *N*-Arylsubstituenten (**4a** → **4b**) führte nur zu einer minimalen Absenkung der Energien der Grenzorbitale ($\Delta E \approx 0,1\text{ eV}$), während die Absenkung durch das perfluorierte Rückgrat (**4a** → **4c**) signifikanter war ($\Delta E \approx 0,3 - 0,4\text{ eV}$). Gleiches ist in einem Vergleich der Singulett-Triplett-Abstände zu bemerken. Eine Änderung des S/T-Abstands von **4a** zu **4b** ist mit 0,1 kcal/mol ist praktisch nicht vorhanden, während sich die S/T-Abstände von **4a** und **4c** deutlich um 2,7 kcal/mol voneinander unterscheiden. Nichtsdestotrotz sind die geringeren Grenzorbitalenergien von **4b** in Übereinstimmung mit dem experimentell höher bestimmten TEP-Wert (**11b**: 2055 cm⁻¹) und symbolisierten damit eine Abschwächung des σ -Donorcharakters durch Austausch des *N*-Arylsubstituenten von Mes zu Dipp.

Tabelle 8: HOMO, LUMO und S/T-Energien, TEP-Werte, ⁷⁷Se-Verschiebungen und ¹J_{C,H}-Kopplungskonstanten, ⁷⁷Se der, in dieser Arbeit synthetisierten, Carbene **4a-c** und **MeO-4a**.

	4a	4b	4c	MeO-4a
E(LUMO), eV	-1,13 ^[a]	-1,26 ^[a]	-1,56 ^[a]	-0,95 ^[a]
E(HOMO), eV	-5,81	-5,88	-6,10	-5,71
ΔE , eV	4,68	4,62	4,55	4,76
$\Delta E(S-T)$, kcal/mol	56,5	55,6	53,2	54,55
TEP, cm ⁻¹	2053	n/a	2055	n/a
$\delta(^{77}\text{Se})$, ppm ^[b]	545	654	629	n/a
¹ J _{C,H} , Hz	213	210	214	212

^a LUMO+1; ^b der entsprechenden Selenoharnstoffe

Die Reaktivität der Carbene **4a-c** wurde in Kapitel 4.2.4 untersucht. Die Nukleophilie von **4a,c** wurde bereits durch die Synthese der Verbindungen **9a-c**, **10a,b**, **11a,b** und **12** bestätigt (**9a,b** stammen aus der eigenen Masterarbeit). Trotz der nicht-aufgeklärten Nebenreaktionen in der Darstellung des BF_3 -Adduktes **13** unterstrich dessen erhaltene Molekülstruktur zusätzlich den nukleophilen Charakter *N,N'*-Bisaryl-chinazolin-4-on-basierter NHCs. Ein ambiphiler Charakter der Carbene wurde daraufhin durch die Durchführung elektrophiler Reaktionen überprüft. Bestandteil dieser Reaktionen waren die Umsetzung mit Isonitrilen und Kohlenstoffmonoxid sowie C-H-Insertionen und [2+1]-Cycloadditionen. Einzig die Umsetzung mit Isonitrilen zu den Ketenimininen **14a,b** und **15a,b** war jedoch erfolgreich und klassifizierte damit *N,N'*-Bisaryl-chinazolin-4-on-basierte NHC als Carbene mit ambiphiler Reaktivität. Die Ketenimine **14a,b** und **15a** zeigten darauf sogar eine interessante Folgechemie. So führte eine Umsetzung von **14a,b** und **15a** mit H_2O unter Ringerweiterung zu den luftstabilen 1,4-Benzodiazepin-2,5-on Derivaten **16a,b** und **17**.

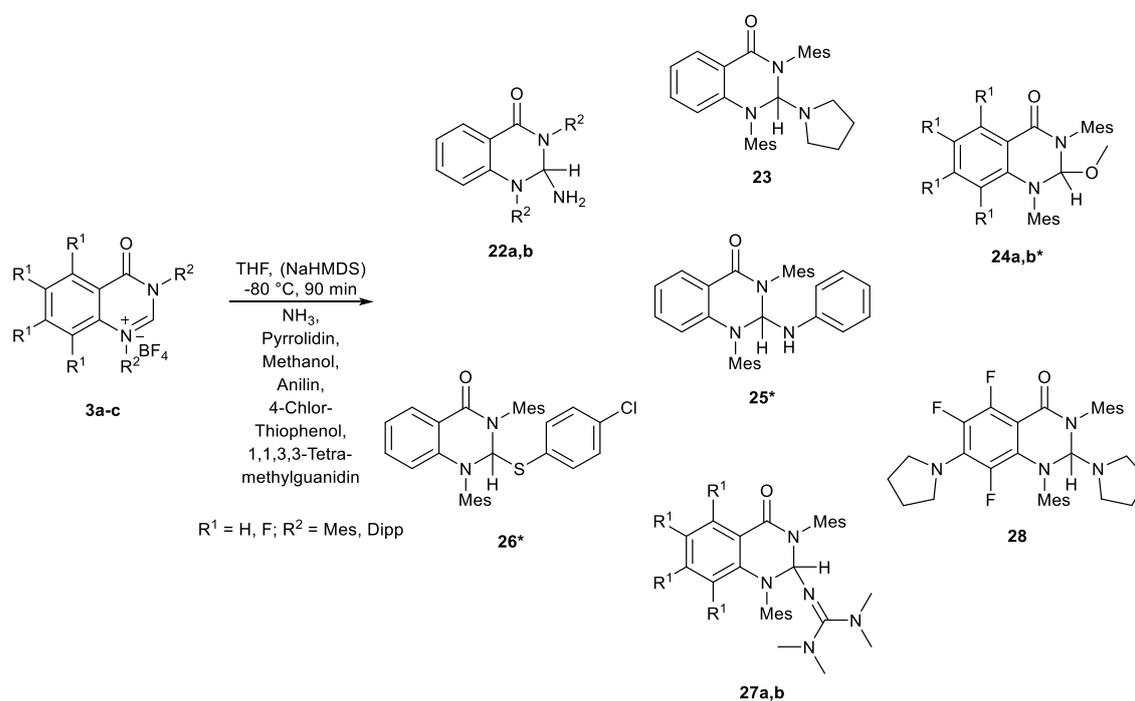


Schema 59: Übersicht der Synthesen von **13**, **14a,b**, **15a,b**, **16a,b**, **17** und **20**.

Bemühungen zur Aufklärung des Reaktionsmechanismus dieser Ringerweiterung *via* quantenchemischer Berechnungen führten leider zu keinem Erfolg. Außerdem zeigte **15a** bei Erhitzen auf 170°C eine formale (thermisch verbotene) 1,3-sigmatrope Umlagerung zu Verbindung **20**. Die Vermutung bestand, dass das zusätzliche *p*-Orbital des *sp*-Kohlenstoffatoms das thermische Verbot lockere und so diese 1,3-sigmatrope Umlagerung ermöglichte.

Des Weiteren konnte in Kapitel 4.2.4.3 festgestellt werden, dass die Carbene **4a-c** in der Lage sind polare Element-H-Bindungen zu aktivieren. Allen voran stehen hier die Verbindungen **22a,b** und **23**. Diese waren durch die Aktivierung von Ammoniak bzw. von Pyrrolidin durch die isolierten Carbene

4a,b entstanden und durch den Erhalt der Molekülstruktur von **22b** und **23** zusätzlich bestätigt. Weitere Element-H-Aktivierungen finden sich in den Verbindungen **24a,b**, **25**, **26**, **27a,b** und **28**. Deren Synthese war durch *in situ* Erzeugung der entsprechenden Carbene und darauffolgende Umsetzung mit den entsprechenden Abfangreagenzien möglich. Außerdem stellte sich heraus, dass für die Darstellung von **22a,b**, **23**, **27a,b** und **28** die Verwendung von NaHMDS als Base nicht notwendig war, da ein Überschuss der jeweiligen Abfangreagenzien ebenfalls in der Bildung der gewünschten Produkte resultierte. Darüber hinaus zeigte die Bildung von **28**, dass das Gerüst des *N,N'*-Bisaryl-chinazolin-4-ons empfindlich für nukleophile Angriffe in Position 7 ist.



Schema 60: Übersicht der synthetisierten Element-H Abfangreaktionen. * Verwendung von NaHMDS notwendig.

Ferner wurde anhand quantenchemischer Berechnungen untersucht, ob die Bildung von **22a,b**, **23** und **24a** ausgehend von **3a,b** bzw. **4a,b** über einen nukleophilen Mechanismus oder eine Element-H-Bindungsaktivierung stattfindet. Die Berechnungen haben gezeigt, dass, ausgehend von **4a,b**, ein einschrittiger Mechanismus vorzufinden ist, welcher eine Aktivierung der Element-H-Bindung durch die Carbene unterstützt. Bezüglich der Reaktion ausgehend von **3a,b** konnte anhand der theoretischen und experimentellen Ergebnisse auf einen zweischritten Prozess geschlossen werden:

1. Die Deprotonierung eines kationischen Vorläufers **3a,b** (bzw. **3a-(d¹)**) durch ein Äquivalent Pyrrolidin.
2. Eine Element-H-Aktivierung eines zweiten Äquivalents Pyrrolidin durch das so erzeugte Carben.

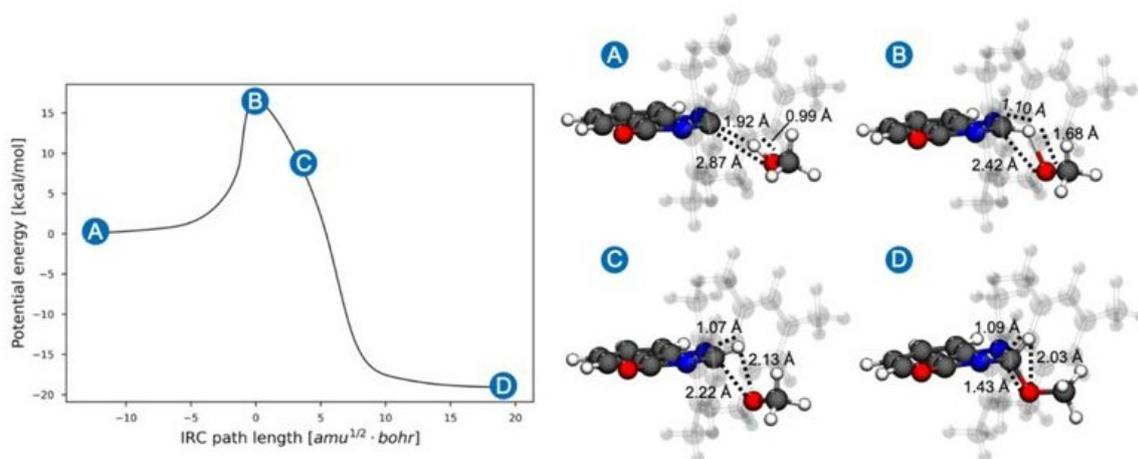


Abbildung 85: Potentielle Energie entlang der intrinsischen Reaktionskoordinaten der Reaktion von **4a** mit Methanol (relativ zu den getrennten Molekülen) (links). Visualisierung des Reaktionsmechanismus der Bildung von **24a** ausgehend von **4a** anhand von Schnappschüssen der Strukturen der beiden Moleküle entlang der intrinsischen Reaktionskoordinaten (rechts). Die entsprechenden Bindungslängen der neu gebildeten C-H-Bindung, der gebrochenen O-H-Bindung und der neu geformten C-O-Bindung sind in Å angegeben.

Kapitel 4.2.4.4 beschrieb eine Untersuchung der H₂-Aktivierung durch **4b**. Fundiert hatte diese Untersuchung auf quantenchemischen Rechnungen, die der Aktivierung von molekularem Wasserstoff eine geringe Aktivierungsbarriere zuschrieben als der Aktivierung von Ammoniak. Eine Umsetzung von **4b** mit Wasserstoffgas führte jedoch zu keinem Umsatz. Interessanterweise führte dennoch die Umsetzung von **4b** mit Wasserstoffgas in der Anwesenheit von NaBF₄ zu der Bildung der NHC-Vorläufer **3b**. Eine Erklärung für diese Beobachtung war im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht gelungen zu finden.

Das letzte Kapitel dieser Arbeit (Kapitel 4.2.5) behandelte die lumineszenten Eigenschaften der organischen Verbindungen **7a-c**, **23** und **28** sowie der Kupfer(I)-Komplexe **29a-[GG]**, **29a-[FL]**, **30**, **31a**, **F-32a**, **Cl-32a** und **Br-32a**. Die per UV/Vis- und Fluoreszenzspektroskopie untersuchten Verbindungen emittierten im Feststoff alle im blauen bis gelben Emissionsbereich (404 – 576 nm). Betrachtet wurde hier der Einfluss der *N*-Substituenten und der Substituenten des arylischen Rückgrats auf die Lage der Emissionsmaxima der emissiven Verbindungen. Dabei stellte sich heraus, dass beide Arten der Substitutionsmuster die Emissionsmaxima beeinflussen. So führte ein Wechsel des *N*-Mes-Substituenten (**29a-[GG]**) zu dem *N*-Dipp-Substituenten (**30**) zu einer hypsochromen Verschiebung von 15 nm. Die Perfluorierung (elektronenziehender Effekt) hingegen resultierte sowohl bei den organischen Verbindungen als auch bei den Kupfer(I)-Komplexen in einer bathochromen Verschiebung von 31 – 36 nm.

Im Besonderen war zu bemerken, dass, im Vergleich zu **29a-[GG]**, eine Perfluorierung (**31a**, $\Delta\lambda = 36$ nm) in etwa zu dem gleichen Ausmaß einer bathochromen Verschiebung führte wie ein einzelner Fluorsubstituent in Position 7 des arylischen Rückgrats (**F-32a**, $\Delta\lambda = 40$ nm). Die Verwendung

verschiedener Halogene (F, Cl, Br) in Position 7 führte zu praktisch keinem Einfluss auf Lage des Emissionsmaximums. Im Vergleich zu den elektronenziehenden Substituenten zeigte die Einführung eines elektronendonierenden Substituenten (Pyrrolidin) in Position 7 des arylischen Rückgrats (vgl. **7c** (435 nm) mit **28** (416 nm)) eine hypsochrome Verschiebung des Emissionsmaximums von 19 nm. Neben der experimentellen Ausarbeitungen unterstrichen ebenfalls theoretisch berechnete, hohe Orbitalkoeffizienten der Position 7 dessen signifikante Bedeutung für die lumineszenten Eigenschaften von *N,N'*-Bisarylchinazolin-4-on-basierten Systemen. Letztlich konnte eine, durch die Zugabe von Methanol induzierte, Änderung der Modifikation im Pulver von **29a-[GG]** zu **29a-[FL]** erreicht werden, wodurch eine Verschiebung des Emissionsmaximums um 37 nm zu beobachten war. Zusätzlich zu Berichten aus der Literatur diente diese Beobachtung als weiteres Beispiel für die Abhängigkeit der Lumineszenz von der morphologischen Eigenschaften einer lumineszenten Substanz.

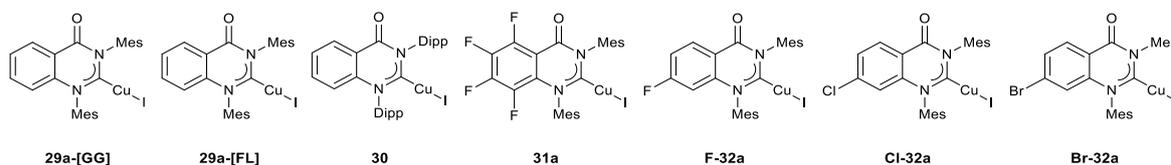


Abbildung 86. Übersicht der synthetisierten NHC-Kupfer(I)-Komplexe (oben). Aufnahme der lumineszierenden Kupfer(I)-Komplexe im Pulver bei Bestrahlung mit Licht mit einer Wellenlänge von 254 nm.

6 Summary

The aim of this work was the synthesis and isolation of free *N*-heterocyclic carbenes based on the structural motif of (backbone modified) *N,N'*-bisarylquinazolin-4-ones (Aryl = mesityl or 2,6-diisopropylphenyl). The presented carbenes were investigated and categorized in terms of their electronic properties and reactivity through both experimental investigation and theoretical calculations. The modified backbone served the purpose of studying the effects of reduced (perfluorination) or increased (methoxy-substituent) electron richness on the electronic properties and reactivity of the carbene center. The presented copper(I) complexes and selected organic compounds exhibited luminescent properties, which were examined using UV/Vis and fluorescence spectroscopy.

In the first chapter of this work (chapter 4.2.1), the synthesis of an NHC precursor with an electron-donating substituent in the aryl backbone (**MeO-3a**) was discussed. The $^1J_{C,H}$ coupling constants of the NHC precursors **3a-d** and **MeO-3a** were determined as a measure of the σ -donor character (210 - 214 Hz) thus classifying the underlying carbenes as strong σ -donors.

The second chapter (Chapter 4.2.2) covered the synthesis and isolation of the free carbenes. The preparation of free carbenes **4a-c** and **MeO-4a** was achieved through reactions of the respective precursors **3a-c** and **MeO-3a** with NaHMDS under the exclusion of moisture. It was observed that the choice of base was crucial, as the clean formation of free carbenes occurred only with NaHMDS. Other typical bases used for carbene generation (e.g. *n*-BuLi or KO^tBu) led to unwanted byproducts. The reducing properties of the hydrides of NaBH₄ or LiAlH₄ prevailed over their basic properties, resulting in the formation of the reduced products **7a-c** and **8a,b**. Carbenes **4a,b** were successfully isolated in substance, which is supported by the determination of two molecular structures of **4b** *via* single crystal X-ray diffraction experiments.

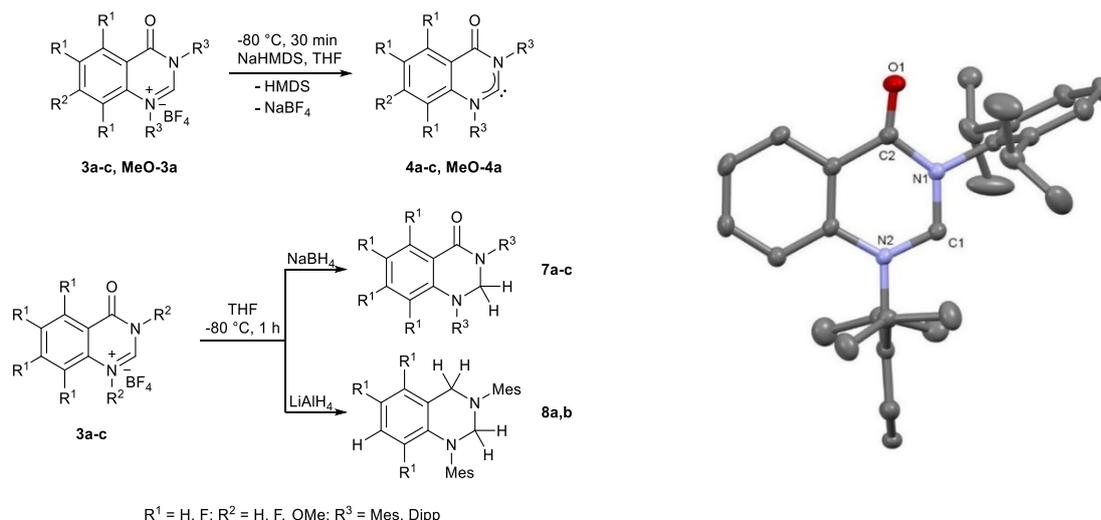
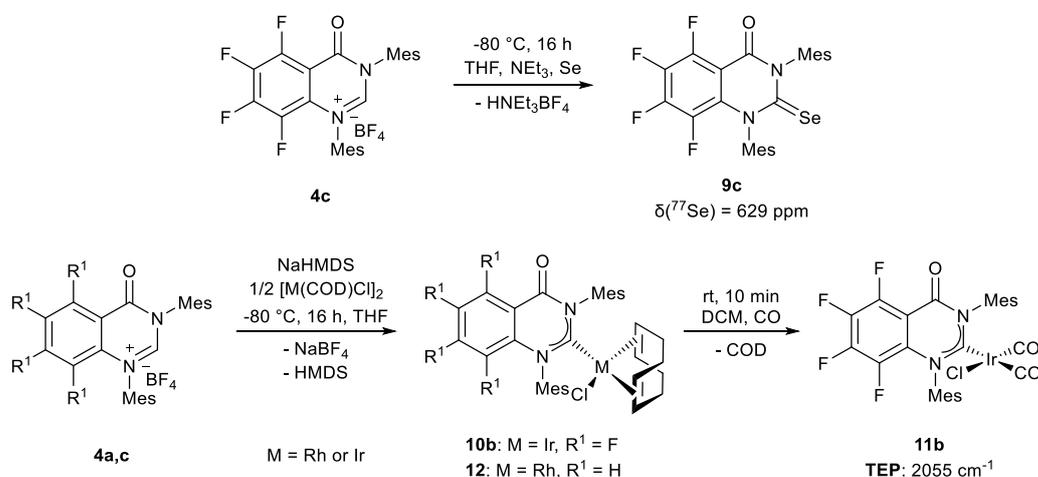


Figure 83: Overview of the synthesis of **4a-c**, **MeO-4a**, **7a-c** and **8a,b** (left). Molecular structure of **4b** (right).

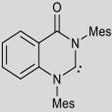
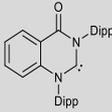
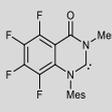
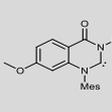
The investigation of the electronic properties of **4a-c** (Chapter 4.2.3) revealed a significant dependence of the electronic situation of the carbene center on the substitution patterns of both: The *N*-substituents and the aryl backbone. Experimental analysis involved determining the ⁷⁷Se NMR shifts (**9a**: 545 ppm; **9b**: 654 ppm; **9c**: 629 ppm) and the TEP values (**11a**: 2053 cm⁻¹; **11b**: 2055 cm⁻¹). The ⁷⁷Se shifts classified the corresponding carbenes as good π acceptors, while the TEP values characterized the carbenes as standard donors. The influence of the *N*-aryl substituents on the electronic situation of the carbene center appeared to be more significant than that of the substituents in the aryl backbone. The TEP values indicated only a minor influence of the electron-withdrawing fluorine substituents on the carbene center. However, it's important to note that fluorine, in addition to its strong -I effect, also possesses a +M effect, which can further affect the electronic situation of the carbene center.



Scheme 58: Synthesis of Se-adduct **9c** and corresponding ⁷⁷Se-shift and synthesis of compounds **10b**, **11b** and **12** with corresponding TEP-value.

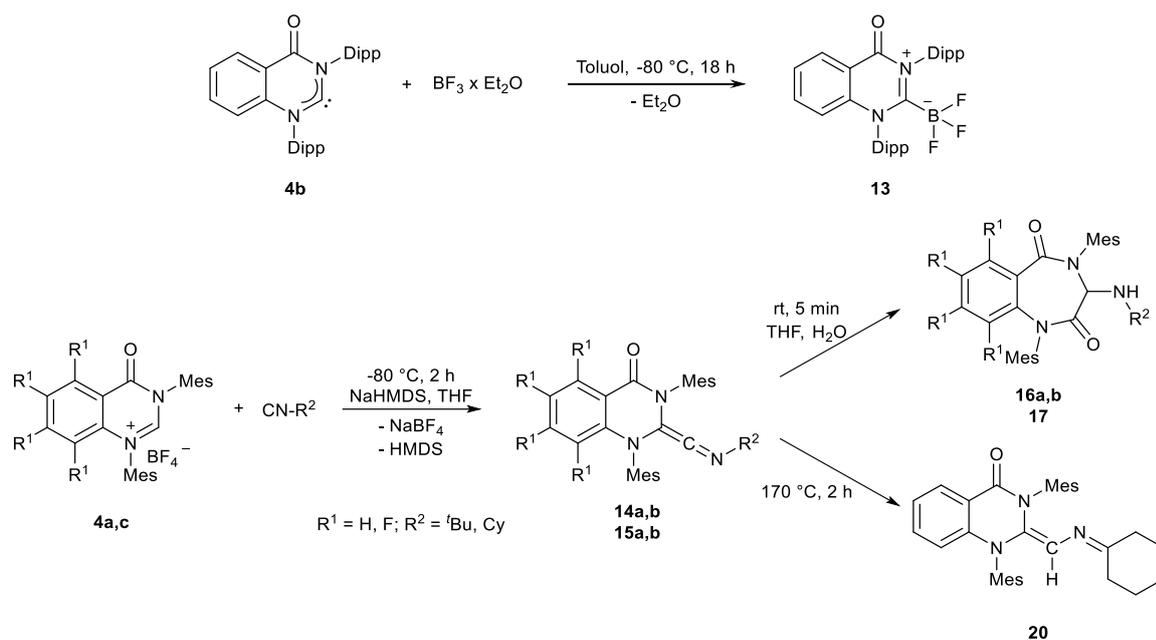
The results of theoretical investigations using DFT calculations of HOMO, LUMO, and singlet/triplet energies contrasted slightly with experimental results. Changing the *N*-aryl substituents (**4a** → **4b**) led to a slight lowering of the energies of the frontier orbitals ($\Delta E \approx 0.1$ eV), while the decrease in orbital energies due to the perfluorinated backbone (**4a** → **4c**) was more significant ($\Delta E \approx 0.3 - 0.4$ eV). A similar trend was observed in a comparison of the singlet-triplet distances. The change in the S/T distance from **4a** to **4b** was practically nonexistent (0.1 kcal/mol), while the S/T distances of **4a** and **4c** differed more significantly by 2.7 kcal/mol. However, the lower frontier orbital energies of **4b** aligned with the experimentally determined higher TEP value (**11b**: 2055 cm^{-1}), indicating a weakening of the σ -donor character by substituting the *N*-aryl substituent from Mes to Dipp.

Table 8: HOMO, LUMO and S/T energies, TEP-values, ^{77}Se -shifts und $^1J_{\text{C,H}}$ coupling constants of carbenes **4a-c** and **MeO-4a**.

	4a 	4b 	4c 	MeO-4a 
E(LUMO), eV	-1,13 ^[a]	-1,26 ^[a]	-1,56 ^[a]	-0,95 ^[a]
E(HOMO), eV	-5,81	-5,88	-6,10	-5,71
ΔE , eV	4,68	4,62	4,55	4,76
$\Delta E(\text{S-T})$, kcal/mol	56,5	55,6	53,2	54,55
TEP, cm^{-1}	2053	n/a	2055	n/a
$\delta(^{77}\text{Se})$, ppm ^[b]	545	654	629	n/a
$^1J_{\text{C,H}}$, Hz	213	210	214	212

^a LUMO+1; ^b of the respective Se-adducts

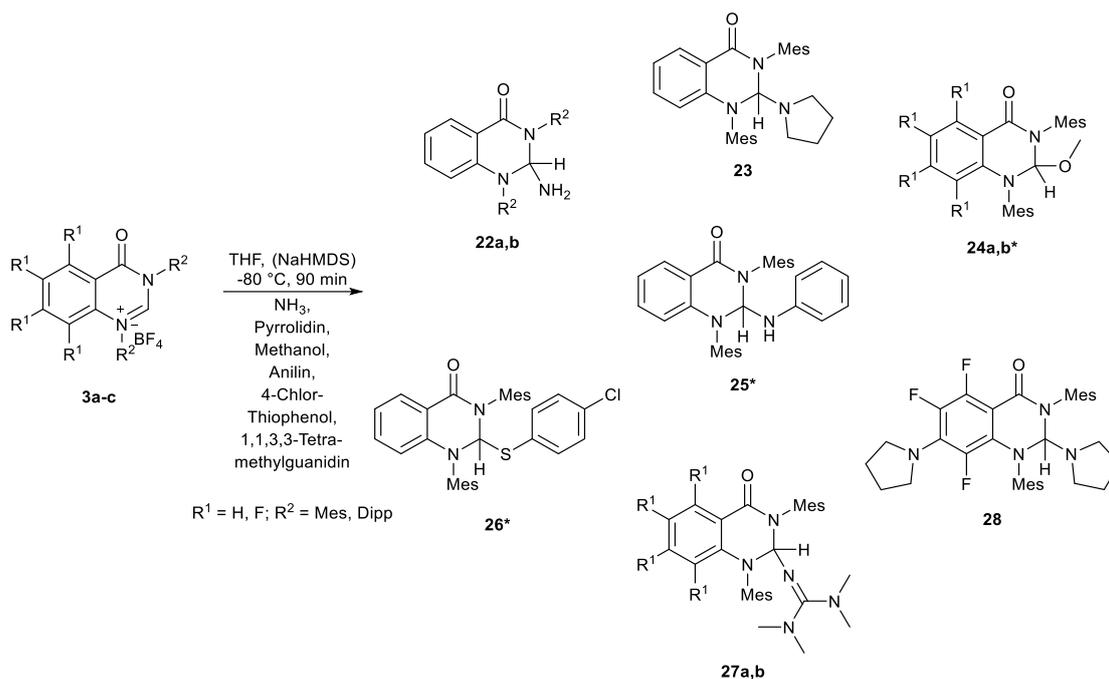
The reactivity of carbenes **4a-c** was examined in Chapter 4.2.4. The nucleophilicity of **4a,c** was confirmed through the synthesis of compounds **9a-c**, **10a,b**, **11a,b**, and **12** (with **9a,b** having been prepared in a previous work^{60c}). Despite the not fully elucidated side reactions in the synthesis of the BF_3 -adduct **13**, its resulting molecular structure further emphasized the nucleophilic character of *N,N'*-bisarylquinazolin-4-one-based NHCs. An ambiphilic nature of the carbenes was investigated through electrophilic reactions, including reactions with isonitriles and carbon monoxide, C-H insertions and [2+1] cycloadditions. However, only the reaction with isonitriles to form ketenimines **14a,b** and **15a,b** succeeded, classifying *N,N'*-bisarylquinazolin-4-one-based NHCs as carbenes with ambiphilic reactivity. Further, the ketenimines **14a,b** and **15a** exhibited interesting subsequent chemistry, yielding stable 1,4-benzodiazepin-2,5-one derivatives **16a,b** and **17** upon reaction with H_2O .



Scheme 59: Overview of the syntheses of **13**, **14a,b**, **15a,b**, **16a,b**, **17** and **20**.

Efforts to investigate the reaction mechanism of this ring expansion through quantum chemical calculations yielded no success. Additionally, **15a** demonstrated a formal (thermally forbidden) 1,3 sigmatropic rearrangement to compound **20** upon heating to 170°C . It was suspected that the additional *p*-orbital of the *sp*-carbon atom loosened the thermal prohibition, thus enabling this 1,3 sigmatropic rearrangement.

Furthermore, in Chapter 4.2.4.3, it was determined that carbenes **4a-c** are capable of activating polar element-H-bonds. Particularly, compounds **22a,b** and **23** were formed through the activation of ammonia and respectively pyrrolidine by isolated carbenes **4a,b**. This was additionally confirmed by the determination of the molecular structure of **22b** and **23** through single crystal X-ray diffraction experiments. Additional element-H activations were observed through the formation of compounds **24a,b**, **25**, **26**, **27a,b**, and **28**. These were synthesized by the *in situ* generation of the corresponding carbenes and subsequent reaction with the respective trapping reagents. Additionally, it was found that the synthesis of **22a,b**, **23**, **27a,b**, and **28** did not require the use of NaHMDS as a base, as an excess of the respective trapping reagents also led to the formation of the desired products. Lastly, the formation of **28** revealed the sensitivity of the *N,N'*-bisarylquinazolin-4-one backbone in regard to nucleophilic attacks at position 7.



Scheme 60: Overview of the synthesized element-H activation products. * Use of NaHMDS necessary.

Quantum chemical calculations were used to investigate whether the formation of **22a,b**, **23** and **24a** from **3a,b** or **4a,b** occurs through a nucleophilic mechanism or an element-H bond activation. The calculations showed that, starting from **4a,b**, a single-step mechanism is formulated, supporting element-H bond activation by the respective carbenes. Regarding the reaction starting from **3a,b**, the theoretical and experimental results indicated a two-step process:

- 1: Deprotonation of the cationic precursors **3a,b** (**3a-d¹**) by one equivalent of pyrrolidine.
- 2: Element-H bond activation of a second equivalent of pyrrolidine by the generated carbene.

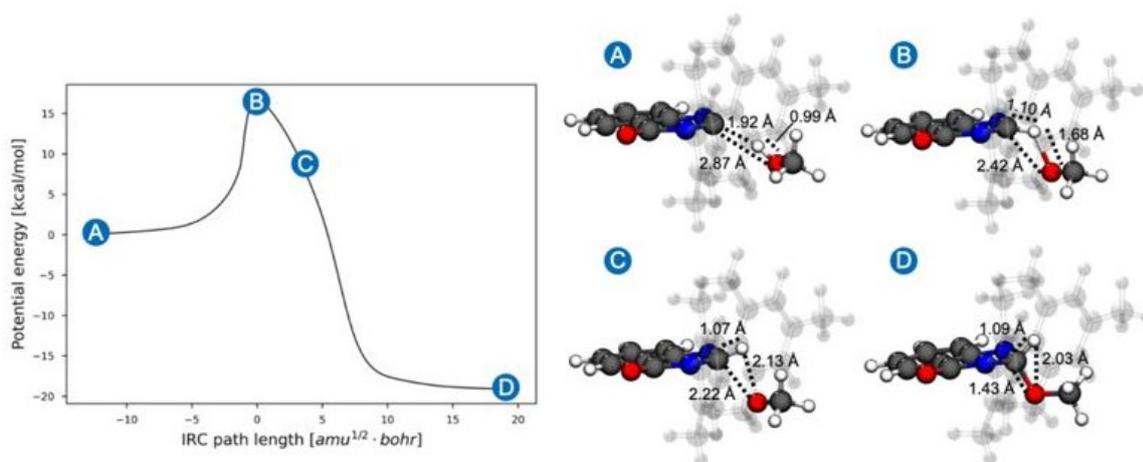


Figure 84: Potential energy along the intrinsic reaction path of **4a** with methanol (relative to the separated molecules) (top). Visualization of the reaction mechanism by snapshots of molecular structures along the intrinsic reaction path (bottom). Bond distances of the formed C-H-bond, the broken O-H-bond, and the formed C-O-bond are given in Å.

Chapter 4.2.4.4 examined the activation of H_2 by **4b**. This investigation was based on quantum chemical calculations suggesting a lower activation barrier for the activation of molecular hydrogen compared to ammonia. However, reacting **4b** with hydrogen gas did not lead to any conversion. Interestingly, reacting **4b** with hydrogen gas in the presence of $NaBF_4$ led to the formation of the NHC precursor **3b**. An explanation for this observation was not achieved within the scope of this work.

The last chapter of this work (chapter 4.2.5) focused on the luminescent properties of organic compounds **7a-c**, **23** and **28**, as well as copper(I) complexes **29a-[GG]**, **29a-[FL]**, **30**, **31a**, **F-32a**, **Cl-32a** and **Br-32a**. These compounds emitted as solids in the blue to yellow emission range (404 – 576 nm) and were investigated by UV/Vis and fluorescence spectroscopy. The investigation focused on the influence of the *N*-substituents and aryl backbone substituents on the position of the emission maxima. Both types of substitution patterns were found to affect the emission maxima. For example, changing the Mes substituent (**29a-[GG]**) to the Dipp substituent (**30**) resulted in a hypsochromic shift of 15 nm. Perfluorination (electron-withdrawing effect), on the other hand, led to a bathochromic shift of 31 - 36 nm in both; the organic compounds and copper(I) complexes.

Notably, compared to **29a-[GG]** a perfluorination (**31a**, $\Delta\lambda = 36$ nm) appeared to result in a similar bathochromic shift that a single fluorine substituent at position 7 of the aryl backbone (**F-32a**, $\lambda\Delta = 40$ nm) also achieved. The use of different halogens (F, Cl, Br) at position 7 had little effect on the position of the emission maximum (λ_{em} : 570 nm (**F-32a**), 575 nm (**Cl-32a**), 576 nm (**Br-32a**)). In comparison to the electron-withdrawing substituents, introducing an electron-donating substituent (pyrrolidine) at position 7 of the aryl backbone (**7c** (435 nm) compared to **28** (416 nm))

resulted in a hypsochromic shift of the emission maximum by 19 nm. Besides experimental findings, theoretically calculated high orbital coefficients of position 7 further emphasized its significant role in the luminescent properties of *N,N'*-bisarylquinazolin-4-one-based systems. Finally, a change in modification in the powder of **29a-[GG]** to **29a-[FL]**, induced by the addition of methanol, led to a shift of the emission maximum by 37 nm. This observation, in addition to literature reports, served as another example of the dependence of luminescence on the morphological properties of a luminescent substance.

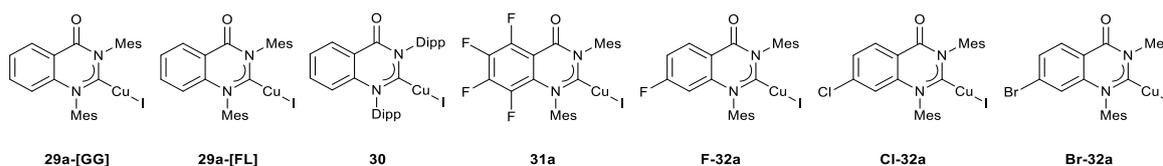


Figure 85: Overview of the synthesized NHC-copper(I)-complexes (top). Snapshot of the luminescent copper(I)-complexes as powder under UV-light with a wavelength of 254 nm (bottom).

7 Ausblick

Die in dieser Arbeit gewonnenen Einblicke in die elektronische Situation des Systems des *N,N'*-Bisarylchinazolin-4-ons können als Basis für weitere Untersuchungen zu der elektronischen Manipulation der zugehörigen Carbene dienen. Außerdem können die dargestellten Ergebnisse bezüglich der Reaktivität der Carbene als Grundlage für weitere mechanistische Untersuchungen von Aktivierungsreaktionen und für die Synthese interessanter (Carben-)Verbindungen verwendet werden.

Die Untersuchung der Substituenteneinflüsse des arylischen Rückgrats sowie der *N*-Substituenten auf die elektronische Situation des Carbenzentrums kann weiter ausgebaut werden. So besteht die Möglichkeit die Empfindlichkeit der Position 7 auf nukleophile Angriffe zu nutzen, um elektronendonierende Substituenten in das arylische Rückgrat einzubauen. Dies könnte entweder über die Addition von Nucleophilen zu **F-2a** oder durch Suzuki-/Buchwald-Hartwig-Kreuzkupplungen mit beispielweise 7-Brom-2-Fluor-Benzoesäuremethylester oder **Br-2a** erreicht werden. Ferner besteht die Möglichkeit, dass eine Intensivierung des elektrophilen Charakters von *N,N'*-Bisarylchinazolin-4-on-basierten Carbenen durch die Einführung elektronenarmer Arylsubstituenten erreicht werden kann. Dies könnte den Zugang zu, den in dieser Arbeit nicht beobachteten, [2+1]-Cycloadditionen oder CO-Adduktbildungen ermöglichen.

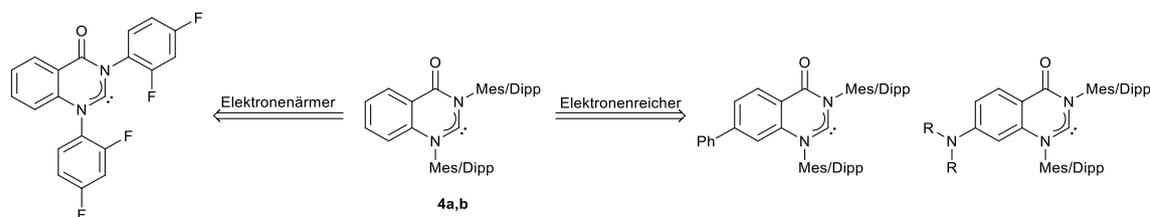


Abbildung 87: Weitere verfolgbare Struktur motive für die Untersuchung von Substituenteneinflüssen auf die elektronische Situation des Carbenzentrums *N,N'*-Bisarylchinazolin-4-on-basierter Carbene.

Die vollständige Aufklärung des Mechanismus der Bildung der ringerweiterten 1,4-Benzodiazepin-2,5-on Derivate **16a,b** und **17** kann Aufschluss über eine bisher nicht beobachtete Ringerweiterungsreaktion liefern und damit potentiell den chemischen Werkzeugkasten für die Synthese siebengliedriger Systeme erweitern. Zusätzlich besitzt diese Reaktion das Potential eine neue systematische Syntheseroute für diese – medizinisch wichtige – Substanzklasse¹⁶⁹ zu eröffnen.

Außerdem suggeriert die Molekülstruktur von **18** (aus der Umsetzung des Ketenimins **14b** mit Wasser), dass eine Abspaltung des HN^tBu -Restes erreichbar ist. Trotz Unklarheit bezüglich des genauen Mechanismus, kann damit die Synthese eines Carbenvorläufers vorgeschlagen werden,

welcher die Darstellung eines neuartigen Carbens in Aussicht stellen könnte. Zusammen mit dem in Kapitel 4.2.4.2 formulierten Vorschlag eines Spiro-NHC-Vorläufers ausgehend von **20** stellen die Ketenimine **14a,b** und **15a,b** damit vielversprechende Ausgangssubstanzen für eine interessante Folgechemie dar.

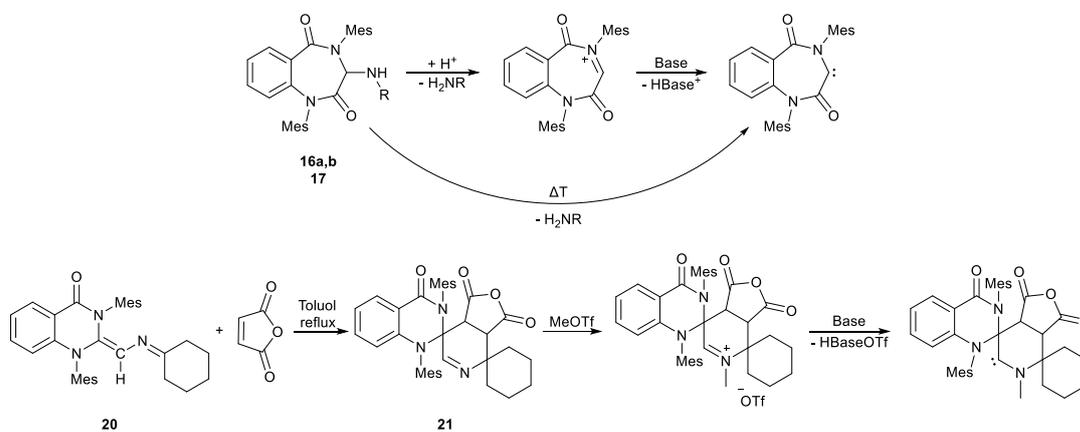


Abbildung 88: Vorschläge zur Synthese neuer Carbenvorläufer und Carbene basierend auf Ergebnissen aus dieser Arbeit.

Weitere Untersuchungen im Zusammenhang mit der 1,3-sigmatropen Umlagerung, die zu der Bildung von **20** führte, können dazu dienen den derzeitigen Wissensstand bezüglich der Woodward-Hoffmann-Regeln auf Strukturen, die ein *sp*-hybridisiertes Kohlenstoffatom beinhalten, zu erweitern. Es sollte ein besonderes Augenmerk bei dieser Untersuchung auf die Unterscheidung gelegt werden, ob die *sp*-Hybridisierung tatsächlich in der Lage sei das thermische Verbot dieses Prozesses zu lockern oder ob die beobachtete Reaktion nicht nach dem Prinzip einer typischen 1,3-sigmatropen Umlagerung abläuft.

Die Element-H Aktivierungsreaktionen besitzen ebenfalls einen vielversprechenden Ausblick. Sowohl eine Untersuchung der Reversibilität der Bildung der Ammoniak-Additionsprodukte **22a,b** als auch eine Aufklärung des Mechanismus der Reaktion des Carbens **4b** mit H_2 und NaBF_4 gäbe ein Maß für die Eignung *N,N'*-Bisarylchinazolin-4-on-basierter Carbene zur Aktivierung kleiner Moleküle.

8 Experimentalteil

8.1 Allgemeine Arbeitstechniken

Alle durchgeführten Synthesen wurden, wenn nicht anders angegeben, in mehrfach sekurierten Reaktionsgefäßen und unter einer Inertgasatmosphäre (Stickstoff) mittels Schlenktechnik durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach Standardverfahren unter Schutzgasbedingungen getrocknet, destilliert und anschließend über entsprechendem Molekularsieb gelagert. Tetrahydrofuran und Diethylether wurden über Natrium/Benzophenon, Toluol, *n*-Hexan und Methanol über Natrium und Chloroform und Dichlormethan über Calciumhydrid getrocknet. Aceton und Acetonitril wurden in einer Lösungsmitteltrocknungsanlage der Firma *MBraun* getrocknet und auf Molekularsieb und unter Stickstoff gelagert. Triethylamin und Bortrifluordiethyletherat wurden nach bekannter Literaturvorschrift getrocknet. Anilin, 1,1,3,3-Tetramethylguanidin und Pyrrolidin wurden über Molekularsieb 4 Å getrocknet. Alle anderen verwendeten Lösungsmittel wurden analytisch rein (p.a.) erworben und verwendet.

Die, für die NMR-Spektroskopie, verwendeten deuterierten Lösungsmittel wurden über aktiviertem Molsieb (24 h bei 300 °C und 2×10^{-2} mbar) getrocknet und unter Schutzgasatmosphäre (Stickstoff) gelagert. Reaktionen bei tiefen Temperaturen wurden durch Mischungen aus Aceton und flüssigem Stickstoff realisiert.

Das, für die Säulenchromatographie, verwendete Siliciumdioxid (Kieselgel) wurde vor der Verwendung mehrfach sekuriert. Filtrationsprozesse wurden, wenn nicht anders beschrieben, unter der Verwendung von *Celite 535*[®] durchgeführt.

8.2 Verwendete Analytik

Alle ^1H , ^{11}B , ^{13}C , ^{19}F und ^{77}Se -NMR-Spektren wurden auf den Geräten Avance III – 300 bzw. Avance III – 600 der Firma *Bruker* gemessen. Die ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektren wurden auf das Restsignal der nicht vollständig deuterierten Lösungsmittel referenziert.¹⁷⁰ Die $^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren wurden jeweils auf einen extern hinzugefügten KSeCN in D_2O Standard referenziert (4,0 M - 316,5 ppm; 0,25 M - 329,0 ppm). Die Auswertung der NMR Signale erfolgte nach dem folgenden Schema: chemische Verschiebung in ppm (Multiplizität, Kopplungskonstante in Hz, Integral, Zuordnung). Die Multiplizitäten wurden anhand folgender Abkürzungen angegeben: Singulett (s), breites Singulett (brs), Dublett (dd), Triplett (t), Quartett (q), Heptett (hep), Multipllett (m), Dublett von Dublett (dd), Dublett von Dublett von Dublett (ddd).

Die Massenspektroskopischen Analysen wurden an folgenden Geräten mit entsprechender Ionisierungsart durchgeführt: *Bruker Daltonics* UHR-QTOF maXis 4G (ESI), *Bruker Daltonics* MALDI-TOF Ultraflex (MALDI), *Finnigan MAT* TSQ 7000 (EI), *Jeol* JMS-Q1600 (EI).

IR-spektroskopische Messungen wurden an einem IR-Affinity-1 Spektrometer der Firma *Shimadzu* durchgeführt.

Die Elementaranalysen wurden am Institut für Pharmazeutische Chemie der Heinrich-Heine-Universität einem Elementar Vario *MICRO* cube angefertigt.

UV/Vis-Absorptionsmessungen wurden an einem *Perkin Elmer* Spectrometer *Lambda* 19 durchgeführt. Die Fluoreszenzspektren wurden an einem an einem FLS 1000 mit einer 450 W Gasentladungslampe der Firma *Edinburgh Instruments* angefertigt.

Einkristalle, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren, wurden mit NVH Öl auf einem Glasfaser Loop fixiert. Die Röntgenstrukturanalyse wurde an einem Bruker Apex Duo CCD Diffraktometer mit Mo-K α Strahlung ($\lambda = 0,7101 \text{ \AA}$) oder einem Rigaku XtaLab-Synergy S Diffraktometer mit Cu-K α Strahlung ($\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$) durchgeführt. Die Rohdaten des Bruker Apex Duo wurden mit dem Programm Apex 3¹⁷¹ und die Rohdaten des Rigaku XtaLab-Synergy S wurden mit dem Programm *CrysAlis^{Pro}* v42 (Rigaku Oxford Diffraction, 2020 Yarnton, UK) verarbeitet. Die Strukturverfeinerung wurde unter der Verwendung von *Olex 2* durchgeführt.¹⁷² Bilder der erhaltenen Molekülstrukturen wurden mit dem Programm *Mercury*¹⁷³ angefertigt.

8.3 Methodik der quantenchemischen Berechnungen

Die quantenchemischen Berechnungen der HOMO, LUMO, Singulett und Triplett Energien wurden unter der Verwendung des B3LYP¹³⁶ Hybridfunktional in Kombination mit dem def2-TZVP¹³⁷ Basissatzes durchgeführt. Das Programm Gaussian09¹³⁵ wurde für die Berechnungen im Zusammenhang mit **A**, **B** und **C** (s. Tabelle 4) sowie **4a-c** und **MeO-4a** verwendet. Das Programm Gaussian16¹⁷⁴ wurde für die Berechnungen im Zusammenhang mit **7a-c**, **23** und **28** verwendet. Alle Berechnungen im Zusammenhang mit der elektrophilen Reaktivität der präsentierten Carbene (Kapitel 4.2.4) wurden in der Gasphase unter der Verwendung des Programms Turbomole¹⁶¹ Version 7.2.1. mit dem B3LYP¹³⁶ Hybridfunktional in Kombination mit dem def2-TZVP¹³⁷ Basissatz durchgeführt. Für die Beachtung von Dispersion wurde D3 Dispersionskorrektur¹⁶² zusammen mit Becke-Johnson Dämpfung¹⁶³ angewandt. Die DL-Find¹⁶⁴ Optimierungsbibliothek wurde verwendet, welche in Turbomole via dem ChemShell¹⁶⁵ Interface für Geometrie und Übergangsstrukturoptimierung implementiert ist. Hesse-Matrizen wurden für alle stationären

Punkte berechnet um sicherzustellen, dass der Eigenwert aller Minimumstrukturen und Übergangszustände jeweils null oder negativ ist. Die freie Energie wurde unter Verwendung einer modifizierten starren Rotator harmonischen Oszillator Annäherung berechnet. Zur Vermeidung einer Divergenz des entropischen Terms wurden Frequenzen unter 100 cm^{-1} auf diesen Wert festgelegt. Für die Einbeziehung von Solvatationseffekten in der Reaktion von **3a** mit Ammoniak zu **4a** und einem Ammoniumkation wurden Berechnungen der Einpunktenergien mittels Conductor-like Screening Model (COSMO, ($\epsilon_{\text{THF}} = 7.58$)) durchgeführt. ⁴⁶

8.4 Verwendete Chemikalien

N,N'-Dimesitylformimidamid⁵⁷

N,N'-Bis(2,6-diisopropylphenyl)formimidamid⁵⁷

Chloro(1,5-cyclooctadien)rhodium(I) dimer¹⁷⁵

Chloro(1,5-cyclooctadien)iridium(I) dimer¹⁷⁶

2-Fluoro-*N*-mesityl-*N*-((mesitylimino)methyl)benzamid (**1a**)^{60c}

N-(2,6-Diisopropylphenyl)-*N*-(((2,6-diisopropylphenyl)imino)methyl)-2-fluorobenzamid (**1b**)^{60c}

N-Mesityl-2-(*N*-mesitylformamido)benzamid (**2a**)^{60c}

N-(2,6-Diisopropylphenyl)-*N*-(((2,6-diisopropylphenyl)imino)methyl)-2-fluorobenzamid (**2b**)^{60c}

2,3,4,5-Tetrafluoro-*N*-mesityl-6-(*N*-mesitylformamido)benzamid (**2c**)^{60c}

N-(2,6-Diisopropylphenyl)-2-(*N*-(2,6-diisopropylphenyl)formamido)-3,4,5,6-tetrafluorobenzamid (**2d**)^{60c}

1,3-Dimesityl-4-oxo-3,4-dihydrochinazolin-1-ium Tetrafluoroborat (**3a**)^{60c}

1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-4-oxo-3,4-dihydrochinazolin-1-ium Tetrafluoroborat (**3b**)^{60c}

5,6,7,8-Tetrafluoro-1,3-dimesityl-4-oxo-3,4-dihydrochinazolin-1-ium Tetrafluoroborat (**3c**)^{60c}

1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-5,6,7,8-tetrafluoro-4-oxo-3,4-dihydrochinazolin-1-ium
Tetrafluoroborat (**3d**)^{60c}

1,3-Dimesityl-2-selenoxo-2,3-dihydrochinazolin-4(1H)-on (**9a**)^{60c}

1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-2-selenoxo-2,3-dihydrochinazolin-4(1H)-on (**9b**)^{60c}

29a^{60c}

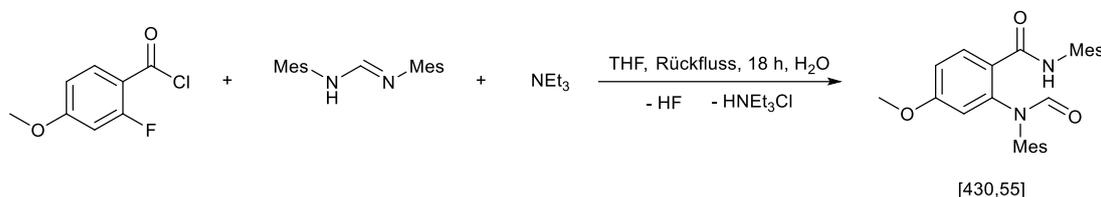
30^{60c}

31a^{60c}

Alle weiteren verwendeten Chemikalien wurden entweder kommerziell erworben oder waren bereits in diesem Arbeitskreis vorhanden. Alle neuen Verbindungen wurden nach den folgenden Vorschriften erstmalig dargestellt und charakterisiert.

8.5 Synthesen und spektroskopische Daten

8.5.1 Darstellung von MeO-2a



1,710 g (6,09 mmol) *N,N'*-Dimesitylformamidin wurden in einem 100 ml Rundkolben vorgelegt. Anschließend wurden nacheinander 50 ml THF, 1,150 g (6,09 mmol) 2-Fluor-4-methoxybenzoylchlorid und 935 μ l (6,71 mmol) Triethylamin hinzugefügt. Der Ansatz wurde unter Rückfluss für 18 Stunden gerührt. Nach dem Abkühlen des Ansatzes auf Raumtemperatur wurde dieser filtriert und das Lösungsmittel des Filtrats im Hochvakuum entfernt. Der Feststoff wurde dann in einer geringen Menge einer Mischung aus *n*-Hexan und Ethylacetat im Verhältnis 2:1 gelöst und über Kieselgel gereinigt ($R_f = 0,33$). Das Lösungsmittel wurde im Hochvakuum entfernt und der Feststoff wurde im Hochvakuum bei 45 °C für 6 Stunden getrocknet.

Ausbeute: 2,097 g (4,87 mmol, 80 %)

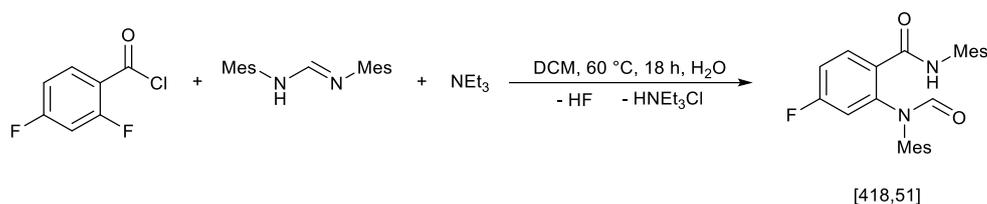
Anmerkung: Die NMR-Daten sind eine Mischung aus zwei Isomeren. ^1H -Resonanzen, die keinem Isomer zugeordnet sind, sind eine Mischung beider Isomere. Die ^{13}C -Resonanzen der Isomere lassen sich nicht voneinander unterscheiden, daher werden sie für beide angegeben. Integrale für Isomerengemische werden nur für das Hauptisomer angegeben.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 8.76 (s, 1H, (O)CH (Isomer 2)), 8.12 (s, 1H, (O)CH (Isomer 1)), 7.80 – 7.72 (m, 1H, H_{Ar}), 7.36 (s, 1H, N-H (Isomer 2)), 7.32 (s, 1H, N-H (Isomer 1)), 7.00 – 6.90 (m, 4H, H_{Ar}), 6.82 – 6.74 (m, 1H, H_{Ar}), 6.30 (d, $^4J_{\text{H,H}} = 2.6$ Hz, 1H, H_{Ar} (Isomer 2)), 6.25 (d, $^4J_{\text{H,H}} = 2.5$ Hz, 1H, H_{Ar} (Isomer 1)), 3.72 (s, 3H, OCH_3 (Isomer 1)), 3.71 (s, 3H, OCH_3 (Isomer 2)), 2.40 (s, 6H, H_{Aliph} (Isomer 1)), 2.36 – 2.21 (m, 9H, H_{Aliph}), 2.19 (s, 3H, H_{Aliph} (Isomer 1)) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75 MHz, CDCl_3): δ 166.9, 166.5, 163.3, 162.2, 162.1, 161.7, 141.3, 138.7, 138.3, 138.3, 137.6, 137.5, 136.6, 136.4, 135.8, 135.5, 135.2, 134.2, 131.6, 131.0, 130.9, 130.2, 130.0, 129.9, 129.3, 129.1, 125.2, 121.2, 111.2, 109.7, 55.54, 55.53, 21.1, 18.8, 18.7, 18.6 ppm.

HRMS (ESI +, CH_3CN) m/z 431.2327 (berechnet 431.2327 für $\text{C}_{27}\text{H}_{31}\text{N}_2\text{O}_3^+$, $[\text{M}+\text{H}]^+$).

8.5.2 Darstellung von F-2a



In einem 100 ml Rundkolben wurden 3,000 g (10,7 mmol) *N,N'*-Dimesitylformamidin vorgelegt. Nacheinander wurden 40 ml Dichlormethan, 1,314 ml (1,889 g, 10,7 mmol) 2,4-Difluorbenzoylchlorid und 1,630 ml (1,190 g, 11,7 mmol) Triethylamin unter Rühren hinzugefügt. Der Ansatz wurde bei 60 °C für 18 h gerührt. Nach Abkühlen auf 25 °C wurde der Ansatz filtriert und das Lösungsmittel des Filtrats im Hochvakuum entfernt. Der farblose Feststoff wurde in 10 ml kalten Methanol aufgenommen und filtriert. Der farblose Rückstand wurde mit 5 ml kalten Methanol und 10 ml kalten Diethylether gewaschen und anschließend im Hochvakuum bei 25 °C für 18 h getrocknet.

Ausbeute 4,071 g (9,7 mmol, 91 %)

Anmerkung: Die NMR-Daten sind eine Mischung aus zwei Isomeren. ¹H-Resonanzen, die keinem Isomer zugeordnet sind, sind eine Mischung beider Isomere. ¹³C-Resonanzen der beiden Isomere können nicht voneinander unterschieden werden, daher werden sie für beide Isomere angegeben. Integrale für Isomeregemische werden nur für das Hauptisomer angegeben.

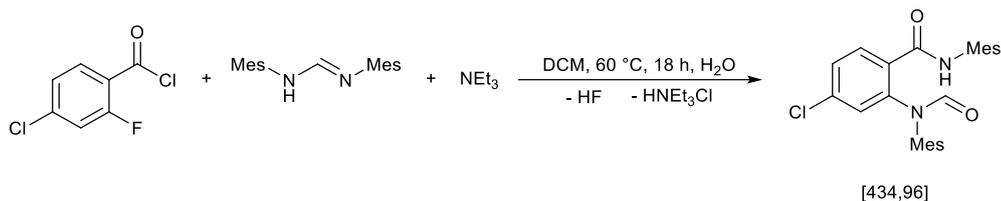
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 8.81 (s, 1H, (O)CH (Isomer 2)), 8.12 (s, 1H, (O)CH (Isomer 1)), 7.84 – 7.76 (m, 1H, H_{Ar}), 7.31 (bs, 1H, N-H (Isomer 1)), 7.03 – 6.91 (m, 6H, H_{Ar}), 6.52 – 6.45 (m, 1H, H_{Ar} (Isomer 2)), 6.44 – 6.38 (m, 1H, H_{Ar} (Isomer 1)), 2.40 (s, 6H, H_{Aliph} (Isomer 1)), 2.36 – 2.31 (m, 3H, H_{Aliph}), 2.31 – 2.25 (m, 9H, H_{Aliph}), 2.18 (s, 6H, H_{Aliph} (Isomer 2)) ppm.

¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 166.4, 163.2, 139.2, 137.6, 136.9, 135.3, 135.1, 130.2, 129.2, 113.0, 112.6, 21.2, 18.7, 18.5 ppm.

¹⁹F{¹H} NMR (282 MHz, CDCl₃): δ -106.4 (s, Isomer 2), -108.3 (s, Isomer 1) ppm.

HRMS (ESI +, CH₃CN) m/z 419.2131 (berechnet 419.2129 für C₂₆H₂₈FN₂O₂⁺, [M+H]⁺).

8.5.3 Darstellung von Cl-2a



In einem 100 ml Rundkolben wurden 3,000 g (10,7 mmol) *N,N'*-Dimesitylformamidin vorgelegt. Nacheinander wurden 40 ml Dichlormethan, 1,423 ml (2,080 g, 10.7 mmol) 2-Chlor-4-Fluorbenzoylchlorid und 1,630 ml (1,190 g, 11,7 mmol) Triethylamin unter Rühren hinzugefügt. Der Ansatz wurde bei 60 °C für 18 h gerührt. Nach Abkühlen auf 25 °C wurde der Ansatz filtriert und das Lösungsmittel des Filtrats im Hochvakuum entfernt. Der farblose Feststoff wurde in 10 ml kalten Methanol aufgenommen und filtriert. Der farblose Rückstand wurde mit 5 ml kalten Methanol und 10 ml kalten Diethylether gewaschen und anschließend im Hochvakuum bei 25 °C für 18 h getrocknet.

Ausbeute: 4,125 g (9,5 mmol, 89 %)

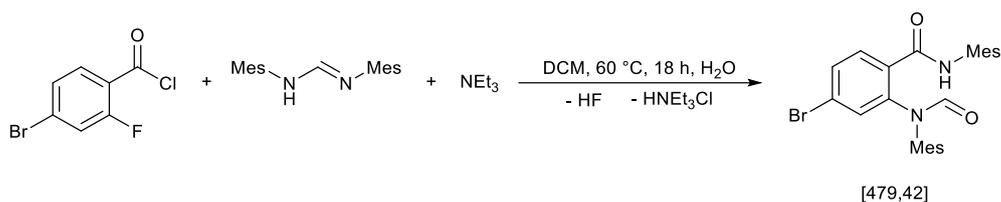
Anmerkung: Die NMR-Daten sind eine Mischung aus zwei Isomeren. ¹H-Resonanzen, die keinem Isomer zugeordnet sind, sind eine Mischung beider Isomere. ¹³C-Resonanzen der beiden Isomere können nicht voneinander unterschieden werden, daher werden sie für beide Isomere angegeben. Integrale für Isomerengemische werden nur für das Hauptisomer angegeben.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 8.76 (s, 1H, (O)CH (Isomer 2)), 8.10 (s, 1H, (O)CH (Isomer 1)), 7.76 – 7.67 (m, 1H, H_{Ar}), 7.45 (bs, 1H, N-H (Isomer 2)), 7.36 (bs, 1H, N-H (Isomer 1)), 7.30 – 7.21 (m, 1H, H_{Ar}), 7.02 – 6.96 (m, 2H, H_{Ar}), 6.95 – 6.91 (m, 2H, H_{Ar}), 6.76 – 6.73 (m, 1H, H_{Ar} (Isomer 2)), 6.69 – 6.66 (m, 1H, H_{Ar} (Isomer 1)), 2.39 (s, 6H, H_{Aliph} (Isomer 1)), 2.34 (s, 3H, H_{Aliph} (Isomer 1)), 2.32 (s, 3H, H_{Aliph} (Isomer 2)), 2.31 – 2.25 (m, 9H, H_{Aliph}) ppm.

¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 166.3, 163.25, 163.22, 139.1, 138.0, 137.5, 136.93, 136.85, 136.4, 135.4, 135.2, 135.1, 131.2, 130.8, 130.3, 130.0, 129.4, 129.2, 126.1, 124.12, 123.08, 112.6, 21.12, 21.04, 18.6 ppm.

HRMS (ESI +, CH₃CN) m/z 435.1833 (berechnet 435.1834 für C₂₆H₂₈ClN₂O₂⁺, [M+H]⁺).

8.5.4 Darstellung von Br-2a



In einem 100 ml Rundkolben wurden 3,000 g (10,7 mmol) *N,N'*-Dimesitylformamidin vorgelegt. Nacheinander wurden 40 ml Dichlormethan, 1,453 ml (2,541 g, 10,7 mmol) 2-Brom-4-Fluorbenzoylchlorid und 1,630 ml (1,190 g, 11,7 mmol) Triethylamin unter Rühren hinzugefügt. Der Ansatz wurde bei 60 °C für 18 h gerührt. Nach Abkühlen auf 25 °C wurde der Ansatz filtriert und das Lösungsmittel des Filtrats im Hochvakuum entfernt. Der farblose Feststoff wurde in 10 ml kalten Methanol aufgenommen und filtriert. Der farblose Rückstand wurde mit 5 ml kalten Methanol und 10 ml kalten Diethylether gewaschen und anschließend im Hochvakuum bei 25 °C für 18 h getrocknet.

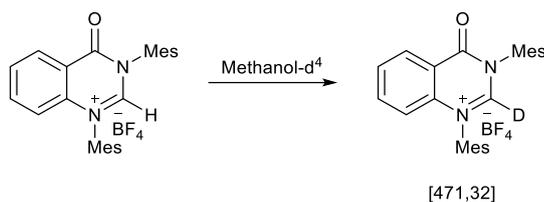
Ausbeute: 4,723 g (9,8 mmol, 92 %)

Anmerkung: Die NMR-Daten sind eine Mischung aus zwei Isomeren. ¹H-Resonanzen, die keinem Isomer zugeordnet sind, sind eine Mischung beider Isomere. ¹³C-Resonanzen der beiden Isomere können nicht voneinander unterschieden werden, daher werden sie für beide Isomere angegeben. Integrale für Isomeregemische werden nur für das Hauptisomer angegeben.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 8.76 (s, 1H, (O)CH (Isomer 2)), 8.10 (s, 1H, (O)CH (Isomer 1)), 7.70 – 7.60 (m, 1H, H_{Ar}), 7.46 – 7.37 (m, 1H, H_{Ar}), 7.36 (bs, 1H, N-H), 7.02 – 6.96 (m, 2H, H_{Ar}), 6.96 – 6.88 (m, 2H, H_{Ar}), 6.84 – 6.80 (m, 1H, H_{Ar} (Isomer 1)), 2.38 (s, 6H, H_{Aliph} (Isomer 1)), 2.34 (s, 3H, H_{Aliph} (Isomer 1)), 2.32 (s, 3H, H_{Aliph} (Isomer 2)), 2.31 – 2.25 (m, 9H, H_{Aliph}) ppm.

¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 166.4, 163.3, 139.1, 138.0, 137.5, 136.9, 136.3, 135.14, 135.10, 131.2, 131.1, 130.3, 130.1, 129.2, 129.1, 127.0, 124.9, 21.08, 21.06, 18.6 ppm.

HRMS (ESI +, CH₃CN) m/z 479.1329 (berechnet 479.1329 für C₂₆H₂₈BrN₂O₂, M⁺).

8.5.5 Darstellung von 3a-(d¹)


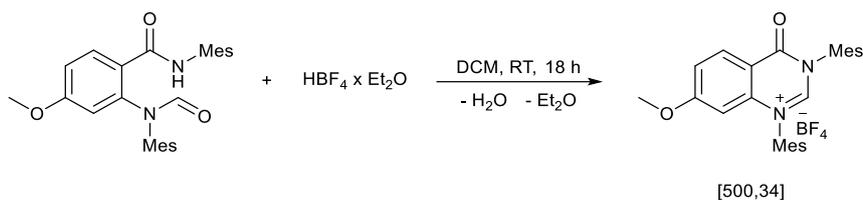
Ein 10 ml Mikrowellenröhrchen wurde mit 100,0 mg (0,21 mmol) **3a** befüllt, verschlossen und sekuriert. 0,5 ml trockenes Methanol-d⁴ wurden hinzugefügt und die Lösung wurde bei 25 °C für 2 Stunden gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Hochvakuum entfernt und der farblose Feststoff wurde bei 40 °C für 8 Stunden getrocknet.

Ausbeute: 100,2 mg (0,21 mmol, 100 %)

¹H NMR (300 MHz, Methanol-d⁴): δ 10.2 (s, 4 % 1H, NCHN), 8.64 (dd, ³J_{H,H} = 7.9 Hz, ⁴J_{H,H} = 1.6 Hz, 1H, H_{Ar}), 8.16 – 8.07 (m, 1H, H_{Ar}), 8.06 – 7.96 (m, 1H, H_{Ar}), 7.31 (s, 2H, H_{Ar}), 7.25 – 7.16 (m, 3H, H_{Ar}), 2.45 (s, 3H, H_{Ar}), 2.39 (s, 3H, H_{Ar}), 2.23 (s, 6H, H_{Ar}), 2.19 (s, 6H, H_{Ar}) ppm.

¹³C{¹H} NMR (150 MHz, CD₃CN): δ 157.8 (s, C_{Amide}), 143.7 (s, C_{Ar}), 142.8 (s, C_{Ar}), 139.4 (s, H-C_{Ar}), 139.1 (s, C_{Ar}), 136.43 (s, C_{Ar}), 136.40 (s, C_{Ar}), 132.7 (s, H-C_{Ar}), 132.6 (s, C_{Ar}), 132.0 (s, C_{Ar}), 131.7 (s, C_{Ar}), 131.0 (s, H-C_{Ar}), 130.8 (s, C_{Ar}), 130.6 (s, H-C_{Ar}), 122.0 (s, H-C_{Ar}), 120.0 (s, C_{Ar}), 21.24 (s, C_{Aliph}), 21.15 (s, C_{Aliph}), 18.1 (s, C_{Aliph}), 17.7 (s, C_{Aliph}) ppm.

8.5.6 Darstellung von MeO-3a



1,000 g (2,32 mmol) **MeO-2a** wurde in einem 100 ml Schlenk-Kolben in 20 ml Dichlormethan gelöst. Es wurden 348 μl (2,55 mmol) Tetrafluoroborsäure-Diethylether-Komplex hinzugefügt und die Lösung wurde bei Raumtemperatur für 18 Stunden gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Hochvakuum entfernt und der Rückstand wurde fünfmal mit 10 ml Diethylether gewaschen. Der farblose Feststoff wurde bei 40 °C für 2 Stunden getrocknet.

Ausbeute: 1,034 g (2,07 mmol, 89 %)

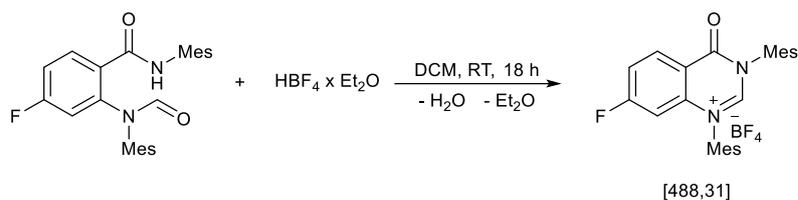
^1H NMR (300 MHz, CD_3CN): δ 9.14 (s, 1H, NCHN), 8.45 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 9.0$ Hz, 1H, H_{Ar}), 7.48 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 9.0$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 2.4$ Hz, 1H, H_{Ar}), 7.25 (s, 2H, H_{Ar}), 7.16 (s, 2H, H_{Ar}), 6.39 (d, $^4J_{\text{H,H}} = 2.4$ Hz, 1H, H_{Ar}), 3.84 (s, 3H, H_{Aliph}), 2.41 (s, 3H, H_{Aliph}), 2.37 (s, 3H, H_{Aliph}), 2.18 (s, 6H, H_{Aliph}), 2.15 (s, 6H, H_{Aliph}) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (150 MHz, CD_3CN): δ 168.3 (s, MeO- C_{Ar}), 157.1 (s, C_{Amide}), 155.3 (s, NCHN), 143.7 (s, C_{Ar}), 142.7 (s, C_{Ar}), 141.4 (s, C_{Ar}), 136.4 (s, C_{Ar}), 132.8 (s, H- C_{Ar}), 131.9 (s, C_{Ar}), 131.7 (s, C_{Ar}), 131.4 (s, H- C_{Ar}), 130.7 (s, H- C_{Ar}), 120.3 (s, H- C_{Ar}), 114.7 (s, C_{Ar}), 102.8 (s, H- C_{Ar}), 57.5 (s, $\text{CH}_3\text{-O}$), 21.3 (s, C_{Aliph}), 21.1 (s, C_{Aliph}), 18.10 (s, C_{Aliph}), 18.09 (s, C_{Aliph}), 17.67 (s, C_{Aliph}), 17.66 (s, C_{Aliph}) ppm.

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ NMR (282 MHz, CD_3CN): δ -151.9 – -152.0 (m, BF_4) ppm.

HRMS (ESI +, CH_3OH) m/z 413.2230 (berechnet 413.2224 für $\text{C}_{27}\text{H}_{29}\text{N}_2\text{O}_2$, M^+).

8.5.7 Darstellung von F-3a



In einem 100 ml Rundkolben wurden 1,700 g (4,06 mmol) **F-2a** vorgelegt. Dazu wurden nacheinander 30 ml Dichlormethan und 829 μ l (986,6 mg, 6,09 mmol) Tetrafluorborsäure-Diethyletherkomplexe hinzugefügt. Der Ansatz wurde bei 25 °C für 18 h gerührt. Das Lösungsmittel des Ansatzes wurde danach auf ca. 10 ml reduziert. Durch Zugabe von 50 ml Diethylether fällt ein farbloser Feststoff aus. Das Lösungsmittel wurde abdekantiert und der farblose Feststoff dreimal mit je 15 ml Diethylether gewaschen und anschließend im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 1,739 g (3,58 mmol, 88 %)

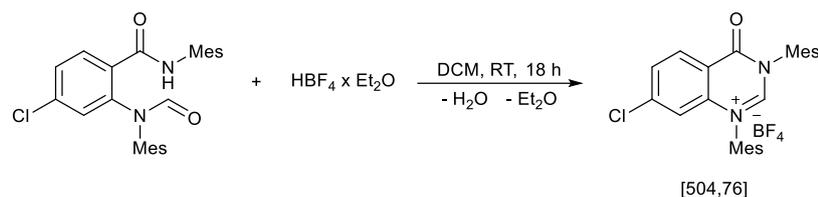
$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CD_3CN): δ 9.26 (s, 1H, NCHN), 8.60 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 9.0$ Hz, $^4J_{\text{H,F}} = 5.56$ Hz, 1H, H_{Ar}), 7.73 (ddd, $^3J_{\text{H,H}} = 8.9$ Hz, $^3J_{\text{H,F}} = 8.5$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 2.4$ Hz, 1H, H_{Ar}), 7.27 (s, 2H, H_{Ar}), 7.07 (s, 2H, H_{Ar}), 6.91 (dd, $^3J_{\text{H,F}} = 8.9$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 2.4$ Hz, 1H, H_{Ar}), 2.43 (s, 3H, H_{Ar}), 2.38 (s, 3H, H_{Ar}), 2.20 (s, 6H, H_{Ar}), 2.17 (s, 6H, H_{Ar}) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75 MHz, CDCl_3): δ 169.1 (d, $^1J_{\text{C,F}} = 260.8$ Hz, $\text{C}_{\text{C-F}}$), 157.0 (s, C_{Amide}), 156.2 (s, $\text{C}_{\text{Präcarbene}}$), 143.9 (s, C_{Ar}), 142.8 (s, C_{Ar}), 141.4 (d, $^3J_{\text{C,F}} = 12.1$ Hz, H-C_{Ar}), 136.43 (s, C_{Ar}), 136.37 (s, C_{Ar}), 134.4 (d, $^3J_{\text{C,F}} = 11.6$ Hz, C_{Ar}), 131.8 (s, H-C_{Ar}), 131.5 (s, C_{Ar}), 130.8 (s, C_{Ar}), 121.2 (d, $^2J_{\text{C,F}} = 23.4$ Hz, H-C_{Ar}), 118.9 (d, $^4J_{\text{C,F}} = 2.5$ Hz, C_{Ar}), 107.3 (d, $^2J_{\text{C,F}} = 28.3$ Hz, H-C_{Ar}), 21.32 (s, C_{Aliph}), 21.28 (s, C_{Aliph}), 21.20 (s, C_{Aliph}), 21.18 (s, C_{Aliph}), 18.2 (s, C_{Aliph}), 18.1 (s, C_{Aliph}), 17.7 (s, C_{Aliph}), 17.7 (s, C_{Aliph}) ppm.

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ NMR (282 MHz, CDCl_3): δ -151.6 – -151.8 (m, BF_4) ppm.

HRMS (ESI +, CH_3CN) m/z 401.2021 (berechnet 401.2029 für $\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{FN}_2\text{O}$, M^+).

8.5.8 Darstellung von Cl-3a



In einem 100 ml Rundkolben wurden 1,700 g (3,89 mmol) Mes-FA-Cl vorgelegt. Dazu wurden nacheinander 30 ml Dichlormethan und 794 μ l (944,9 mg, 5,84 mmol) Tetrafluorborsäure-Diethyletherkomplexe hinzugefügt. Der Ansatz wurde bei 25 °C für 18 h gerührt. Das Lösungsmittel des Ansatzes wurde danach auf ca. 10 ml reduziert. Durch Zugabe von 50 ml Diethylether fällt ein farbloser Feststoff aus. Das Lösungsmittel wurde abdekantiert und der farblose Feststoff dreimal mit je 15 ml Diethylether gewaschen und anschließend im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 1,773 g (3,53 mmol, 90 %)

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CD_3CN): δ 9.24 (s, 1H, NCHN), 8.50 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.7$ Hz, 1H, H_{Ar}), 7.95 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 8.6$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 1.8$ Hz, 1H, H_{Ar}), 7.29 – 7.26 (m, 2H, H_{Ar}), 7.19 – 7.17 (m, 2H, H_{Ar}), 7.15 – 7.13 (m, 1H, H_{Ar}), 2.43 (s, 3H, H_{Ar}), 2.38 (s, 3H, H_{Ar}), 2.19 (s, 6H, H_{Ar}), 2.16 (s, 6H, H_{Ar}) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75 MHz, CD_3CN): δ 157.2 (s, C_{Amide}), 156.1 (s, $\text{C}_{\text{preCarbene}}$), 145.5 (s, C_{Ar}), 144.0 (s, C_{Ar}), 142.9 (s, H-C_{Ar}), 140.1 (s, C_{Ar}), 136.5 (s, C_{Ar}), 136.4 (s, C_{Ar}), 133.2 (s, H-C_{Ar}), 132.5 (s, C_{Ar}), 131.64 (s, C_{Ar}), 131.56 (s, H-C_{Ar}), 130.8 (s, H-C_{Ar}), 120.8 (s, C_{Ar}), 119.7 (s, H-C_{Ar}), 21.4 (s, C_{Aliph}), 21.3 (s, C_{Aliph}), 21.2 (s, C_{Aliph}), 18.16 (s, C_{Aliph}), 18.12 (s, C_{Aliph}), 17.8 (s, C_{Aliph}), 17.7 (s, C_{Aliph}) ppm.

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ NMR (282 MHz, CD_3CN): δ -151.6 – -151.7 (m, BF_4) ppm.

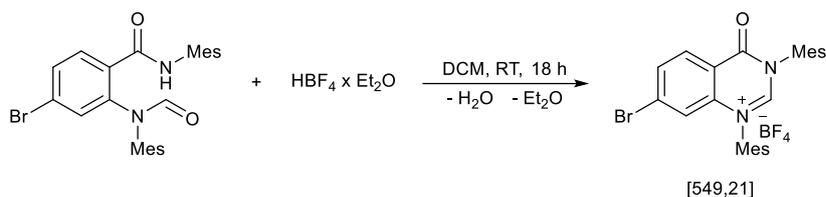
HRMS (ESI +, CH_3CN) m/z 417.1727 (berechnet 417.1728 für $\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{ClN}_2\text{O}$, M^+).

Elementaranalyse für $\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{BF}_4\text{ClN}_2\text{O}$ (504.76)

Berechnet(%): C 61.87, H 5.19, N 5.55.

Gefunden(%): C 61.62, H 5.20, N 5.39.

8.5.9 Darstellung von Br-3a



In einem 100 ml Rundkolben wurden 1,700 g (3,55 mmol) **Br-2a** vorgelegt. Dazu wurden nacheinander 30 ml Dichlormethan und 724 μ l (861,3 mg, 5,32 mmol) Tetrafluorborsäure-Diethyletherkomplexe hinzugefügt. Der Ansatz wurde bei 25 °C für 18 h gerührt. Das Lösungsmittel des Ansatzes wurde danach auf ca. 10 ml reduziert. Durch Zugabe von 50 ml Diethylether fällt ein farbloser Feststoff aus. Das Lösungsmittel wurde abdekantiert und der farblose Feststoff dreimal mit je 15 ml Diethylether gewaschen und anschließend im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 1,679 g (3,05 mmol, 86 %)

^1H NMR (300 MHz, CD_3CN): δ 9.22 (s, 1H, NCHN), 8.41 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.5$ Hz, 1H, H_{Ar}), 8.11 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 8.6$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 1.8$ Hz, 1H, H_{Ar}), 7.31 – 7.25 (m, 3H, H_{Ar}), 7.19 – 7.16 (m, 2H, H_{Ar}), 2.43 (s, 3H, H_{Ar}), 2.37 (s, 3H, H_{Ar}), 2.19 (s, 6H, H_{Ar}), 2.15 (s, 6H, H_{Ar}) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75 MHz, CD_3CN): δ 157.4 (s, C_{Amide}), 156.0 (s, $\text{C}_{\text{preCarbene}}$), 144.0 (s, C_{Ar}), 142.9 (s, C_{Ar}), 139.9 (s, H-C_{Ar}), 136.5 (s, C_{Ar}), 136.4 (s, C_{Ar}), 136.1 (s, C_{Ar}), 134.0 (s, H-C_{Ar}), 132.3 (s, C_{Ar}), 131.61 (s, C_{Ar}), 131.57 (s, H-C_{Ar}), 131.48 (s, C_{Ar}), 130.8 (s, H-C_{Ar}), 122.5 (s, C_{Ar}), 121.2 (s, H-C_{Ar}), 21.3 (s, C_{Aliph}), 21.2 (s, C_{Aliph}), 18.2 (s, C_{Aliph}), 18.1 (s, C_{Aliph}), 17.78 (s, C_{Aliph}), 17.75 (s, C_{Aliph}) ppm.

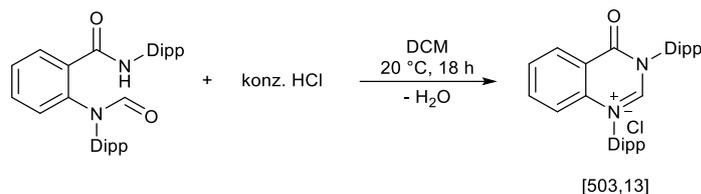
$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ NMR (282 MHz, CD_3CN): δ -151.7 – -151.8 (m, BF_4) ppm.

HRMS (ESI +, CH_3CN) m/z 461.1228 (berechnet 461.1223 für $\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{BrN}_2\text{O}$, M^+).

Elementaranalyse für $\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{BF}_4\text{BrN}_2\text{O}$ (549.21)

Berechnet(%): C 56.86, H 4.77, N 5.10.

Gefunden(%): C 56.61, H 4.90, N 4.88.

8.5.10 Darstellung von 3b-Cl⁻


1,790 g (3,69 mmol) **2b** wurden in einem 100 ml Schlenkcolben in 30 ml Dichlormethan gelöst. 461 μ l (5,54 mmol) konzentrierte Salzsäure wurden hinzugefügt und die Lösung wurde bei Raumtemperatur für 18 Stunden gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Hochvakuum entfernt und der Rückstand wurde fünfmal mit 10 ml Diethylether gewaschen. Der farblose Feststoff wurde dann bei 40 °C für 4 Stunden getrocknet.

Ausbeute: 1,363 g (2,71 mmol, 73 %).

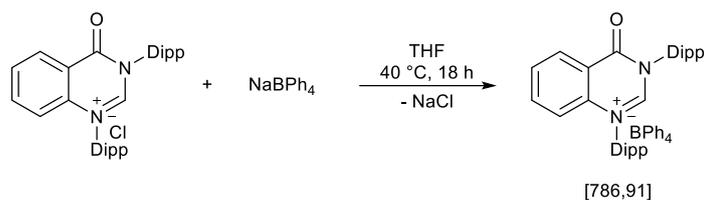
¹H NMR (300 MHz, CD₃CN): δ 10.72 (s, 1H, NCHN), 8.57 – 8.51 (m, 1H, H_{Ar}), 8.11 – 8.02 (m, 1H, H_{Ar}), 8.02 – 7.93 (m, 1H, H_{Ar}), 7.79 – 7.70 (m, 1H, H_{Ar-Dipp}), 7.67 – 7.59 (m, 1H, H_{Ar-Dipp}), 7.56 (d, ³J_{H,H} = 7.9 Hz, 2H, H_{Ar-Dipp}), 7.46 (d, ³J_{H,H} = 7.8 Hz, 2H, H_{Ar-Dipp}), 7.21 – 7.13 (m, 1H, H_{Ar}), 2.83 – 2.57 (m, 4H, CH_{Aliph-Dipp}), 1.27 – 1.19 (m, 12H, CH_{3-Aliph}), 1.16 (d, ³J_{H,H} = 6.7 Hz, 6H, CH_{3-Aliph}), 1.08 (d, ³J_{H,H} = 6.7 Hz, 6H, CH_{3-Aliph}) ppm.

¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CD₃CN): δ 158.8 (s, C_{Amide}), 155.0 (s, NCHN), 146.8 (s, C_{Ar-Dipp}), 146.7 (s, C_{Ar-Dipp}), 140.5 (s, C_{Ar}), 139.0 (s, H-C_{Ar}), 133.8 (s, C_{Ar-Dipp}), 132.9 (s, C_{Ar-Dipp}), 132.8 (s, H-C_{Ar}), 131.1 (s, C_{Ar-Dipp}), 130.7 (s, C_{Ar-Dipp}), 130.4 (s, H-C_{Ar}), 126.8 (s, C_{Ar-Dipp}), 126.0 (s, C_{Ar-Dipp}), 121.8 (s, C_{Ar}), 120.8 (s, H-C_{Ar}), 29.8 (s, CH_{Aliph-Dipp}), 29.6 (s, CH_{Aliph-Dipp}), 24.8 (s, CH_{3-Aliph}), 24.5 (s, CH_{3-Aliph}), 24.16 (s, CH_{3-Aliph}), 24.15 (s, CH_{3-Aliph}) ppm.

Elementaranalyse für C₃₂H₃₉ClN₂O (503.13)

Berechnet(%): C 76.39, H 7.81, N 5.57.

Gefunden(%): C 76.24, H 7.73, N 5.44.

8.5.11 Darstellung von 3b-BPh₄⁻


1,170 g (2,33 mmol) **3b-Cl** wurden in einem 250 ml Rundkolben in 40 ml THF gelöst. 3,980 g (11,63 mmol) Natriumteträphenylborat wurden hinzugefügt und die Suspension wurde bei 40 °C für 18 Stunden gerührt. Das Lösungsmittel wurde durch Evaporation im Hochvakuum auf die Hälfte reduziert. 40 ml destilliertes Wasser wurden zur Suspension gegeben. Die Mischung wurde mit einer 1:4-Lösung von THF:Wasser filtriert. Der farblose Rückstand wurde mit 10 ml destilliertem Wasser und 15 ml Diethylether gewaschen. Der farblose Rückstand wurde in 20 ml THF gelöst und in einen 100 ml Schlenk-Kolben überführt, der mit 10 ml Diethylether befüllt war. Das Lösungsmittel wurde abdekantiert und der Rückstand wurde bei 50 °C im Hochvakuum für 10 Stunden getrocknet.

Ausbeute: 683 mg (0,87 mmol, 37 %).

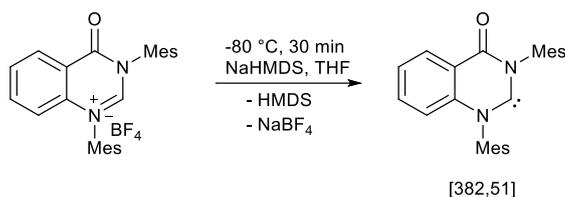
¹H NMR (300 MHz, CD₃CN): δ 9.50 (s, 1H, NCHN), 8.60 – 8.52 (m, 1H, H_{Ar}), 8.09 – 8.00 (m, 1H, H_{Ar}), 8.00 – 7.93 (m, 1H, H_{Ar}), 7.82 – 7.73 (m, 1H, H_{Ar-Dipp}), 7.70 – 7.62 (m, 1H, H_{Ar-Dipp}), 7.58 (d, ³J_{H,H} = 7.8 Hz, 2H, H_{Ar-Dipp}), 7.49 (d, ³J_{H,H} = 7.8 Hz, 2H, H_{Ar-Dipp}), 7.33 – 7.24 (m, 8H, H_{BPh}), 7.24 – 7.18 (m, 1H, H_{Ar}), 7.05 – 6.94 (m, 8H, H_{BPh}), 6.90 – 6.80 (m, 4H, H_{BPh}), 2.85 – 2.59 (m, 4H, CH_{Aliph-Dipp}), 1.25 – 1.15 (m, 18H, CH_{3-Aliph}), 1.10 (d, ³J_{H,H} = 6.7 Hz, 6H, CH_{3-Aliph}) ppm.

¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CD₃CN): δ 165.8 (s, C_{BPh}), 165.1 (s, C_{BPh}), 164.5 (s, C_{BPh}), 163.8 (s, C_{BPh}), 158.6 (s, C_{Amide}), 153.7 (s, NCHN), 146.9 (s, C_{Ar-Dipp}), 146.8 (s, C_{Ar-Dipp}), 140.3 (s, C_{Ar}), 139.1 (s, H-C_{Ar}), 136.77 (s, C_{BPh}), 136.75 (s, C_{BPh}), 136.73 (s, C_{BPh}), 136.71 (s, C_{BPh}), 134.1 (s, C_{Ar-Dipp}), 133.2 (s, C_{Ar-Dipp}), 133.1 (s, H-C_{Ar}), 131.1 (s, C_{Ar-Dipp}), 130.6 (s, C_{Ar-Dipp}), 130.5 (s, H-C_{Ar}), 127.1 (s, C_{Ar-Dipp}), 126.64 (s, C_{BPh}), 126.60 (s, C_{BPh}), 126.57 (s, C_{BPh}), 126.53 (s, C_{BPh}), 126.2 (s, C_{Ar-Dipp}), 122.8 (s, C_{BPh}), 122.0 (s, C_{Ar}), 121.0 (s, H-C_{Ar}), 29.8 (s, CH_{Aliph-Dipp}), 29.6 (s, CH_{Aliph-Dipp}), 24.8 (s, CH_{3-Aliph}), 24.6 (s, CH_{3-Aliph}), 24.19 (s, CH_{3-Aliph}), 24.14 (s, CH_{3-Aliph}) ppm.

HRMS (ESI +, CH₃OH) m/z 467.3057 (berechnet 467.3057 für C₃₂H₃₉N₂O, [M]⁺).

HRMS (ESI -, CH₃OH) m/z 319.1671 (berechnet 319.1664 für C₂₄H₂₀B, [M]⁻).

8.5.12 Darstellung von 4a



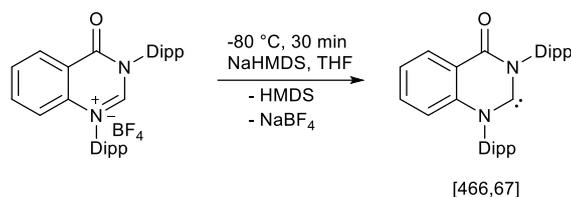
200,0 mg (0,43 mmol) **3a** wurden in einem 10 ml Mikrowellenröhrchen vorgelegt, verschlossen, sekuriert und auf $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Es wurden 1 ml trockenes THF und 234 μl (0,47 mmol) einer 2 M Lösung von NaHMDS in THF hinzugefügt und die gelbe Suspension wurde für 30 Minuten bei $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Die Kühlung wurde entfernt und der Ansatz wurde für 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Das Mikrowellenröhrchen wurde zentrifugiert und das Lösungsmittel abdekantiert. Der Feststoff wurde bei $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ für 1 Stunde getrocknet. 1,5 ml trockenes Toluol wurden zu dem Mikrowellenröhrchen gegeben. Das Mikrowellenröhrchen wurde erneut zentrifugiert und die Lösung wurde in ein separates inertes Mikrowellenröhrchen überführt. Das Lösungsmittel wurde im Hochvakuum entfernt und der Rückstand wurde viermal mit 1 ml trockenem Diethylether gewaschen. Der Feststoff wurde bei $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ für 12 Stunden getrocknet.

Ausbeute: 128,2 mg (0,34 mmol, 79 %).

$^1\text{H NMR}$ (600 MHz, THF- d^8): δ 8.31 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 7.9\text{ Hz}$, $^4J_{\text{H,H}} = 1.6\text{ Hz}$, 1H, H_{Ar}), 7.66 – 7.61 (m, 1H, H_{Ar}), 7.49 – 7.44 (m, 1H, H_{Ar}), 7.07 (s, 2H, H_{Ar}), 6.94 (s, 2H, H_{Ar}), 6.75 – 6.71 (m, 1H, H_{Ar}), 2.36 (s, 3H, H_{Aliph}), 2.30 (s, 3H, H_{Aliph}), 2.09 (s, 6H, H_{Aliph}), 2.05 (s, 6H, H_{Aliph}) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (150 MHz, THF- d^8): δ 258.7 (s, C_{Carben}), 157.2 (s, C_{Amide}), 140.9 (s, C_{Ar}), 140.7 (s, C_{Ar}), 140.2 (s, C_{Ar}), 139.0 (s, C_{Ar}), 137.6 (s, C_{Ar}), 135.9 (s, C_{Ar}), 135.7 (s, H-C_{Ar}), 135.2 (s, C_{Ar}), 130.4 (s, 2 x H-C_{Ar}), 129.6 (s, 2 x H-C_{Ar}), 129.2 (s, H-C_{Ar}), 126.8 (s, H-C_{Ar}), 121.0 (s, C_{Ar}), 116.9 (s, H-C_{Ar}), 21.28 (s, C_{Aliph}), 21.27 (s, C_{Aliph}), 18.5 (s, 2 x C_{Aliph}), 17.9 (s, 2 x C_{Aliph}) ppm.

8.5.13 Darstellung von 4b



300,0 mg (0,54 mmol) **3b** wurden in einem 10 ml Mikrowellenröhrchen vorgelegt, verschlossen, gesekuriert und auf -80 °C gekühlt. Es wurden 1 ml trockenes THF und 568 μl (0,57 mmol) einer 1 M Lösung von NaHMDS in THF hinzugefügt. Die blassgelbe Suspension wurde für 30 Minuten bei -80 °C und für 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Das Mikrowellenröhrchen wurde zentrifugiert und das Lösungsmittel abdekantiert. Der Feststoff wurde bei 25 °C für 1 Stunde getrocknet. 1,5 ml trockenes Toluol wurden zu dem Mikrowellenröhrchen gegeben. Das Mikrowellenröhrchen wurde erneut zentrifugiert und die Lösung wurde in ein separates inertes Mikrowellenröhrchen überführt. Das Lösungsmittel wurde im Hochvakuum entfernt und der Rückstand wurde viermal mit 1 ml trockenem Diethylether gewaschen. Der farblose Feststoff wurde bei 25 °C für 12 Stunden getrocknet.

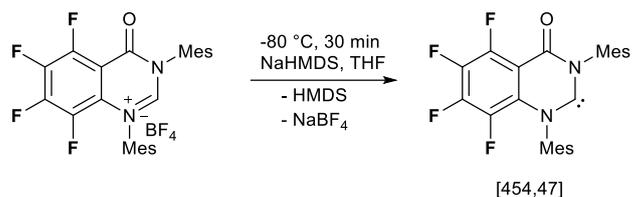
Ausbeute: 180,7 mg (0,38 mmol, 72 %).

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, C_6D_6): δ 8.44 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 7.7\text{ Hz}$, $^4J_{\text{H,H}} = 1.4\text{ Hz}$, 1H, H_{Ar}), 7.37 – 7.32 (m, 2H, $\text{H}_{\text{Ar-Dipp}}$), 7.26 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.3\text{ Hz}$, 2H, $\text{H}_{\text{Ar-Dipp}}$), 7.21 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.8\text{ Hz}$, 2H, $\text{H}_{\text{Ar-Dipp}}$), 6.96 – 6.92 (m, 1H, H_{Ar}), 6.86 – 6.82 (m, 1H, H_{Ar}), 6.58 – 6.56 (m, 1H, H_{Ar}), 3.20 (hept, $^3J_{\text{H,H}} = 6.9\text{ Hz}$, 2H, $\text{CH}_{\text{Aliph-Dipp}}$), 2.94 (hept, $^3J_{\text{H,H}} = 6.9\text{ Hz}$, 2H, $\text{CH}_{\text{Aliph-Dipp}}$), 1.31 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-Aliph}$), 1.29 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-Aliph}$), 1.23 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-Aliph}$), 1.22 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-Aliph}$), 1.18 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-Aliph}$), 1.17 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-Aliph}$), 0.98 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-Aliph}$), 0.97 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-Aliph}$) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75 MHz, C_6D_6): δ 255.1 (s, C_{Carben}), 157.9 (s, C_{Amide}), 145.9 (s, C_{Ar}), 145.3 (s, C_{Ar}), 141.3 (s, C_{Ar}), 139.7 (s, C_{Ar}), 139.1 (s, C_{Ar}), 134.3 (s, C_{Ar}), 134.3 (s, C_{Ar}), 129.6 (s, C_{Ar}), 129.0 (s, C_{Ar}), 128.8 (s, C_{Ar}), 128.4 (s, C_{Ar}), 126.1 (s, C_{Ar}), 126.1 (s, C_{Ar}), 124.8 (s, C_{Ar}), 124.0 (s, C_{Ar}), 119.8 (s, C_{Ar}), 117.2 (s, C_{Ar}), 117.1 (s, C_{Ar}), 29.3 (s, $\text{CH}_{\text{Aliph-Dipp}}$), 29.2 (s, $\text{CH}_{\text{Aliph-Dipp}}$), 29.0 (s, $\text{CH}_{\text{Aliph-Dipp}}$), 28.9 (s, $\text{CH}_{\text{Aliph-Dipp}}$), 24.5 (s, $\text{CH}_3\text{-Aliph}$), 24.5 (s, $\text{CH}_3\text{-Aliph}$), 24.3 (s, $\text{CH}_3\text{-Aliph}$), 24.3 (s, $\text{CH}_3\text{-Aliph}$), 24.0 (s, $\text{CH}_3\text{-Aliph}$), 24.0 (s, $\text{CH}_3\text{-Aliph}$), 23.8 (s, 2 x $\text{CH}_3\text{-Aliph}$) ppm.

MS (EI) m/z 466 M^+ .

8.5.14 Darstellung von 4c



100,0 mg (0,18 mmol) **3c** wurden in einem 10 ml Mikrowellenröhrchen vorgelegt, verschlossen, sekuriert und auf $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Anschließend wurden nacheinander 1 ml trockenes THF, 194 μl (0,19 mmol) einer 1 M Lösung von NaHMDS in THF und 29 μl (0,18 mmol) *N,N'*-Diisopropylcarbodiimid zugegeben und die rote Suspension wurde für 30 Minuten bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Die Kühlung wurde entfernt und die Mischung wurde für 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Das Mikrowellenröhrchen wurde zentrifugiert und das Lösungsmittel wurde in ein separates trockenes 10 ml Mikrowellenröhrchen überführt. Der Feststoff wurde zweimal mit 1 ml trockenem THF gewaschen, wobei der Überstand in ein separates, inertes Mikrowellenröhrchen überführt wurde. Das Lösungsmittel wurde im Hochvakuum entfernt und der Feststoff wurde bei $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ für 12 Stunden getrocknet.

Rohausbeute: 76,2 mg (0,17 mmol, 93 %).

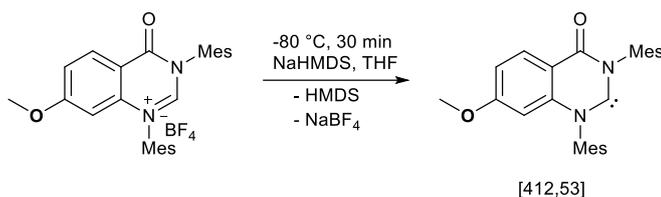
Anmerkung: Die ^{13}C -Resonanz für das Carben-Kohlenstoffatom wurde nicht beobachtet.

^1H NMR (300 MHz, C_6D_6): δ 6.86 (s, 2H, H_{Ar}), 6.77 (s, 2H, H_{Ar}), 2.19 (s, 6H, H_{Aliph}), 2.16 (s, 3H, H_{Aliph}), 2.14 (s, 3H, H_{Aliph}), 2.02 (s, 6H, H_{Aliph}) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (150 MHz, C_6D_6): δ 150.9 – 150.6 (m, C_{Amide}), 146.8 – 146.6 (m, C_{Ar}), 142.0 (d, $J_{\text{C,F}} = 3.3\text{ Hz}$, C_{Ar}), 139.0 (s, C_{Ar}), 138.2 (s, C_{Ar}), 137.8 (s, C_{Ar}), 134.4 (s, C_{Ar}), 133.91 (s, C_{Ar}), 133.85 (s, C_{Ar}), 129.6 (s, H- C_{Ar}), 129.4 (s, H- C_{Ar}), 21.1 (s, C_{Aliph}), 21.0 (s, C_{Aliph}), 18.2 (s, C_{Aliph}), 17.9 (s, C_{Aliph}) ppm.

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ NMR (282 MHz, C_6D_6): δ -134.2 (ddd, $^3J_{\text{F,F}} = 21.6\text{ Hz}$, $^5J_{\text{F,F}} = 13.9\text{ Hz}$, $^4J_{\text{F,F}} = 9.7\text{ Hz}$, 1F, $\text{F}_{\text{C,F}}$), -144.8 (ddd, $^3J_{\text{F,F}} = 22.6\text{ Hz}$, $^3J_{\text{F,F}} = 22.5\text{ Hz}$, $^4J_{\text{F,F}} = 9.7\text{ Hz}$, 1F, $\text{F}_{\text{C,F}}$), -149.8 (dd, $^3J_{\text{F,F}} = 22.9\text{ Hz}$, $^5J_{\text{F,F}} = 14.0\text{ Hz}$, 1F, $\text{F}_{\text{C,F}}$), -157.9 (dd, $^3J_{\text{F,F}} = 22.0\text{ Hz}$, $^3J_{\text{F,F}} = 22.0\text{ Hz}$, 1F, $\text{F}_{\text{C,F}}$) ppm.

8.5.15 Darstellung von MeO-4a



100,0 mg (0,20 mmol) **MeO-3a** wurden in einem 10 ml Mikrowellenröhrchen vorgelegt, verschlossen, sekuriert und auf -80 °C gekühlt. Anschließend wurden nacheinander 1 ml trockenes THF und 220 μ l (0,22 mmol) einer 1 M Lösung von NaHMDS in THF zugegeben und die Suspension wurde für 30 Minuten bei -80 °C gerührt. Die Kühlung wurde entfernt und die Mischung wurde für 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Das Mikrowellenröhrchen wurde zentrifugiert und das Lösungsmittel wurde in ein separates inertes 10 ml Mikrowellenröhrchen überführt. Der Feststoff wurde zweimal mit 1 ml trockenem THF gewaschen, wobei der Überstand in das separate Mikrowellenröhrchen überführt wurde. Das Lösungsmittel wurde im Hochvakuum entfernt und der Feststoff wurde bei 25 °C für 12 Stunden getrocknet.

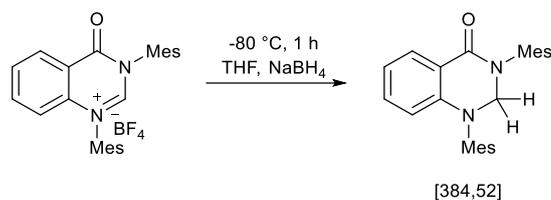
Rohausbeute: 73,9 mg (0,18 mmol, 90 %).

Anmerkung: Die ^{13}C -Resonanz für das Carben-Kohlenstoffatom wurde nicht beobachtet.

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, C_6D_6): δ 8.82 (d, 1H, $^3J_{\text{H,H}} = 8.5$ Hz), 6.88 (s, 2H), 6.79 (s, 2H), 6.60 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 8.8$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 2.4$ Hz, 1H, H_{Ar}), 6.23 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 2.4$ Hz, 1H, H_{Ar}), 3.00 (s, 3H, MeO), 2.28 (s, 6H, H_{Aliph}), 2.18 (s, 3H, H_{Aliph}), 2.13 (s, 3H, H_{Aliph}), 2.04 (s, 6H, H_{Aliph}) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (150 MHz, C_6D_6): δ 165.1 (s, MeO- C_{Ar}), 156.8 (s, C_{Amide}), 142.0 (s, C_{Ar}), 140.3 (s, C_{Ar}), 139.5 (s, C_{Ar}), 138.1 (s, C_{Ar}), 137.0 (s, C_{Ar}), 135.1 (s, C_{Ar}), 134.7 (s, C_{Ar}), 131.3 (s, H- C_{Ar}), 129.9 (s, H- C_{Ar}), 129.5 (s, H- C_{Ar}), 114.0 (s, C_{Ar}), 113.5 (s, H- C_{Ar}), 99.7 (s, H- C_{Ar}), 55.1 (s, OCH_3), 21.1 (s, C_{Aliph}), 18.4 (s, C_{Aliph}), 17.7 (s, C_{Aliph}) ppm.

8.5.16 Darstellung von 7a



100,0 mg (0,21 mmol) **3a** und 16,1 mg (0,43 mmol) Natriumborhydrid wurden in einem 10 ml Mikrowellenröhrchen vorgelegt, verschlossen, sekuriert und auf 80 °C gekühlt. Es wurde 1 ml trockenes THF zugegeben und die Mischung wurde für 30 Minuten bei -80 °C und 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Hochvakuum entfernt. Der Rückstand wurde in 2 ml Dichlormethan suspendiert und filtriert. Das Lösungsmittel des farblosen Filtrats wurde im Hochvakuum entfernt, der farblose Feststoff wurde dreimal mit 1 ml Diethylether gewaschen und bei 40 °C für 4 Stunden getrocknet.

Ausbeute: 77,7 mg (0,20 mmol, 95 %)

¹H NMR (300 MHz, C₆D₆): δ 8.56 (dd, ³J_{H,H} = 7.8 Hz, ⁴J_{H,H} = 1.6 Hz, 1H, H_{Ar}), 7.03 – 6.93 (m, 1H, H_{Ar}), 6.79 – 6.67 (m, 5H, H_{Ar} + 4 x H_{Ar}), 6.14 – 6.09 (m, 1H, H_{Ar}), 4.50 (s, 2H, NCH₂N), 2.23 (s, 6H, H_{Aliph}), 2.13 (s, 3H, H_{Aliph}), 2.13 (s, 3H, H_{Aliph}), 1.98 (s, 6H, H_{Aliph}) ppm.

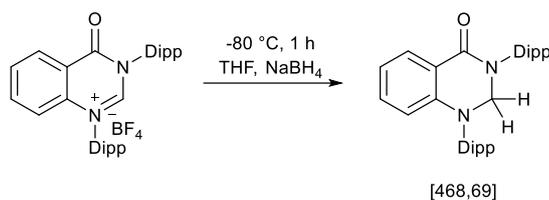
¹³C{¹H} NMR (75 MHz, C₆D₆): δ 162.0 (s, C_{Amide}), 147.8 (s, C_{Ar}), 137.6 (s, C_{Ar}), 137.5 (s, 2 x C_{Ar}), 137.3 (s, C_{Ar}), 137.1 (s, C_{Ar}), 136.7 (s, C_{Ar}), 136.3 (s, 2 x C_{Ar}), 133.7 (s, H-C_{Ar}), 130.4 (s, H-C_{Ar}), 130.3 (s, 2 x H-C_{Ar}), 129.6 (s, 2 x H-C_{Ar}), 118.8 (s, H-C_{Ar}), 117.1 (s, C_{Ar}), 112.8 (s, H-C_{Ar}), 65.6 (s, NCH₂N), 21.0 (s, C_{Aliph}), 20.9 (s, C_{Aliph}), 18.8 (s, 2 x C_{Aliph}), 18.7 (s, 2 x C_{Aliph}) ppm.

Elementaranalyse für C₂₆H₂₈N₂O (384.52)

Berechnet(%): C 81.21, H 7.34, N 7.29.

Gefunden(%): C 81.05, H 7.23, N 7.12.

8.5.17 Darstellung von 7b



400,0 mg (0,72 mmol) **3b** und 109,2 mg (2,89 mmol) Natriumborhydrid wurden in einem 10 ml Mikrowellenröhrchen vorgelegt, verschlossen, sekuriert und auf -80 °C gekühlt. Es wurde 1 ml trockenes THF zugegeben und die Mischung wurde für 30 Minuten bei 80 °C und 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Hochvakuum entfernt. Der Rückstand wurde in 2 ml Dichlormethan suspendiert und filtriert. Das Lösungsmittel des gelblichen Filtrats wurde im Hochvakuum entfernt. Der blassgelbe Feststoff wurde in 1 ml n-Hexan suspendiert und filtriert. Der farblose Rückstand wurde mit 10 ml Dichlormethan eluiert. Das Lösungsmittel des farblosen Filtrats wurde im Hochvakuum entfernt. Der farblose Feststoff wurde bei 40 °C für 4 Stunden getrocknet.

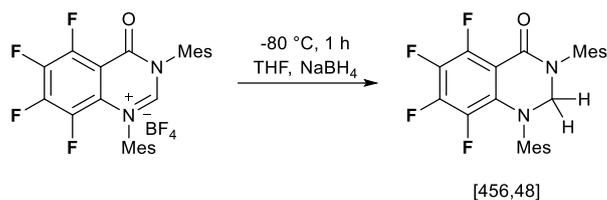
Ausbeute: 316,2 mg (0,68 mmol, 94 %)

¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): δ 8.01 (dd, ³J_{H,H} = 7.8 Hz, ⁴J_{H,H} = 1.6 Hz, 1H, H_{Ar}), 7.45 – 7.34 (m, 2H, H_{Ar}), 7.32 – 7.19 (m, 5H, H_{Ar}), 6.86 – 6.78 (m, 1H, H_{Ar}), 6.12 – 6.06 (m, 1H, H_{Ar}), 4.96 (s, 2H, NCH₂N), 3.35 – 3.16 (m, 4H, H_{Aliph}), 1.28 – 1.19 (m, 18H, H_{Aliph}), 1.11 (d, ³J_{H,H} = 6.8 Hz, 6H, H_{Aliph}) ppm.

¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CD₂Cl₂): δ 163.4 (s, C_{Amide}), 149.2 (s, C_{Ar}), 149.0 (s, C_{Ar}), 147.2 (s, C_{Ar}), 135.9 (s, C_{Ar}), 135.6 (s, C_{Ar}), 133.9 (s, C_{Ar}), 129.7 (s, C_{Ar}), 129.6 (s, C_{Ar}), 129.3 (s, C_{Ar}), 125.6 (s, C_{Ar}), 124.8 (s, C_{Ar}), 118.2 (s, C_{Ar}), 114.9 (s, C_{Ar}), 113.4 (s, H-C_{Ar}), 68.9 (s, NCH₂N), 29.6 (s, C_{Aliph}), 29.1 (s, C_{Aliph}), 24.8 (s, C_{Aliph}), 24.6 (s, C_{Aliph}), 24.5 (s, C_{Aliph}), 24.4 (s, C_{Aliph}) ppm.

HRMS (ESI +, CH₃CN) m/z 469.3210 (berechnet 469.3213 für C₃₂H₄₁N₂O⁺, [M+H⁺]⁺).

8.5.18 Darstellung von 7c



200,0 mg (0,37 mmol) **3c** und 55,8 mg (1,47 mmol) Natriumborhydrid wurden in einem 25 ml Schlenk-Kolben vorgelegt, sekuriert und auf -80 °C gekühlt. Es wurden 5 ml trockenes THF zugegeben und der Ansatz wurde für 30 Minuten bei -80 °C und 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Hochvakuum entfernt. Der Rückstand wurde in 2 ml trockenem Toluol suspendiert und filtriert. Das Lösungsmittel des farblosen Filtrats wurde im Hochvakuum entfernt und der farblose Feststoff wurde bei 45 °C für 4 Stunden getrocknet.

Ausbeute: 149,2 mg (0,40 mmol, 95 %)

Anmerkung: Die ^{13}C -Resonanzen für die C,F-Kohlenstoffatome können nicht eindeutig von der Baseline unterschieden werden.

^1H NMR (300 MHz, C_6D_6): δ 6.69 (s, 2H, H_{Ar}), 6.63 (s, 2H, H_{Ar}), 4.42 (s, 2H, NCH_2N), 2.09 (s, 6H, H_{Aliph}), 2.07 (s, 3H, H_{Aliph}), 2.06 (s, 3H, H_{Aliph}), 1.91 (s, 6H, H_{Aliph}) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75 MHz, C_6D_6): δ 140.0 (s, C_{Ar}), 140.0 (s, C_{Ar}), 137.8 (s, C_{Ar}), 136.8 (s, C_{Ar}), 135.9 (s, C_{Ar}), 135.5 (s, C_{Ar}), 134.6 (s, C_{Ar}), 134.6 (s, C_{Ar}), 129.9 (s, H-C_{Ar}), 129.7 (s, H-C_{Ar}), 67.9 (s, NCH_2N), 20.7 (s, C_{Aliph}), 20.7 (s, C_{Aliph}), 19.0 (s, C_{Aliph}), 18.5 (s, C_{Aliph}) ppm. $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ NMR (282 MHz, C_6D_6): δ -137.5 (ddd, $^3J_{\text{F,F}} = 22.0$ Hz, $^5J_{\text{F,F}} = 12.5$ Hz, $^4J_{\text{F,F}} = 7.9$ Hz, 1F, $\text{F}_{\text{C,F}}$), -151.3 (ddd, $^3J_{\text{F,F}} = 211.8$ Hz, $^3J_{\text{F,F}} = 20.2$ Hz, $^4J_{\text{F,F}} = 7.9$ Hz, 1F, $\text{F}_{\text{C,F}}$), -158.1 (ddd, $^3J_{\text{F,F}} = 20.0$ Hz, $^5J_{\text{F,F}} = 12.4$ Hz, $^4J_{\text{F,F}} = 3.8$ Hz, 1F, $\text{F}_{\text{C,F}}$), -167.5 (ddd, $^3J_{\text{F,F}} = 21.6$ Hz, $^3J_{\text{F,F}} = 21.6$ Hz, $^4J_{\text{F,F}} = 3.7$ Hz, 1F, $\text{F}_{\text{C,F}}$) ppm.

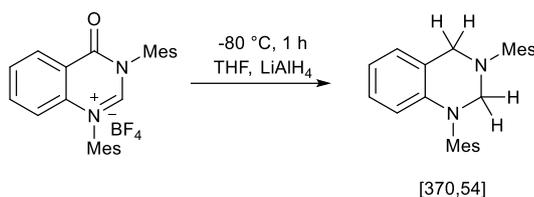
MS (EI) m/z 456 M^+ .

Elementaranalyse für $\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{F}_4\text{N}_2\text{O}$ (456.45)

Berechnet(%): C 68.41, H 5.30, N 6.14.

Gefunden(%): C 68.62, H 5.38, N 6.01.

8.5.19 Darstellung von 8a



250,0 mg (0,53 mmol) **3a** wurden in einem 10 ml Mikrowellenröhrchen vorgelegt, verschlossen, gesekuriert und auf -80 °C gekühlt. Es wurden 1 ml trockenes THF und 2,13 ml (2,13 mmol) einer 1 M Lösung von Lithiumaluminiumhydrid in THF zugegeben und die Mischung wurde für 30 Minuten bei -80 °C und 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Hochvakuum entfernt. Der Rückstand wurde in 2 ml Dichlormethan suspendiert und filtriert. Das Lösungsmittel des farblosen Filtrats wurde im Hochvakuum entfernt. Der farblose Feststoff wurde zweimal mit 0,5 ml kaltem Diethylether gewaschen und bei 40 °C für 4 Stunden getrocknet.

Ausbeute: 191,0 mg (0,42 mmol, 91 %).

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, C_6D_6): δ 7.00 – 6.92 (m, 1H, H_{Ar}), 6.92 – 6.86 (m, 1H, H_{Ar}), 6.82 – 6.79 (m, 2H, 2 x H_{Ar}), 6.77 – 6.74 (m, 2H, 2 x H_{Ar}), 6.74 – 6.66 (m, 1H, H_{Ar}), 6.28 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 8.2\text{ Hz}$, $^4J_{\text{H,H}} = 1.1\text{ Hz}$, 1H, H_{Ar}), 4.42 (s, 2H, NCH_2N), 4.24 (bs, 2H, $\text{NCH}_2\text{C}_{\text{Ar}}$), 2.21 (s, 6H, H_{Aliph}), 2.18 – 2.13 (m, 12H, H_{Aliph}) ppm.

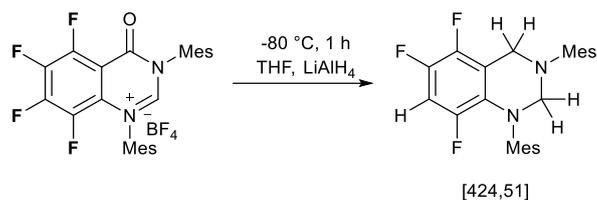
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75 MHz, C_6D_6): δ 144.3 (s, C_{Ar}), 143.9 (s, C_{Ar}), 138.9 (s, C_{Ar}), 138.1 (s, 2 x C_{Ar}), 137.0 (s, 2 x C_{Ar}), 136.6 (s, C_{Ar}), 135.0 (s, C_{Ar}), 130.1 (s, 2 x H-C_{Ar}), 130.0 (s, 2 x H-C_{Ar}), 127.8 (s, H-C_{Ar}), 126.7 (s, H-C_{Ar}), 120.4 (s, C_{Ar}), 116.8 (s, H-C_{Ar}), 112.2 (s, H-C_{Ar}), 67.2 (s, NCH_2N), 51.9 (s, $\text{NCH}_2\text{C}_{\text{Ar}}$), 21.0 (s, C_{Aliph}), 20.9 (s, C_{Aliph}), 19.5 (s, 2 x C_{Aliph}), 18.7 (s, 2 x C_{Aliph}) ppm.

Elementaranalyse für $\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{N}_2$ (370.54)

Berechnet(%): C 84.28, H 8.16, N 7.56.

Gefunden(%): C 84.08, H 7.91, N 7.41.

8.5.20 Darstellung von 8b



300,0 mg (0,55 mmol) **3c** und 2,77 ml (2,77 mmol) einer 1 M Lösung von Lithiumaluminiumhydrid in THF wurden zu einem 100 ml Schlenkkolben gegeben, verschlossen, sekuriert und auf $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Es wurden 9 ml trockenes THF zugegeben und der Ansatz wurde für 30 Minuten bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ und 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Hochvakuum entfernt. Der Rückstand wurde in 2 ml trockenem Dichlormethan suspendiert und filtriert. Das leicht gelbliche Filtrat wurde konzentriert und dann auf 20 ml kaltes n-Hexan getropft. Das Lösungsmittel wurde abdekantiert und der farblose Feststoff wurde bei $45\text{ }^{\circ}\text{C}$ für 4 Stunden getrocknet.

Ausbeute: 168,7 mg (0,39 mmol, 71 %).

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CD_2Cl_2): δ 6.87 (s, 2H, H_{Ar}), 6.85 (s, 2H, H_{Ar}), 6.72 (ddd, $^3J_{\text{H,F}} = 12.1\text{ Hz}$, $^3J_{\text{H,F}} = 10.4\text{ Hz}$, $^4J_{\text{H,F}} = 7.5\text{ Hz}$, 1H, H_{Ar}), 4.51 (s, 2H, NCH_2N), 4.42 (s, 2H, $\text{NCH}_2\text{C}_{\text{Ar}}$), 2.31 – 2.25 (m, 9H, H_{Aliph}), 2.24 (s, 3H, H_{Aliph}), 2.19 (s, 6H, H_{Aliph}) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75 MHz, CD_2Cl_2): δ 149.3 – 145.7 (m, $\text{C}_{\text{C,F}}$), 146.0 – 142.3 (m, $\text{C}_{\text{C,F}}$), 143.6 – 140.2 (m, $\text{C}_{\text{C,F}}$), 143.4 (s, C_{Ar}), 141.5 (s, C_{Ar}), 141.5 (s, C_{Ar}), 137.6 (s, C_{Ar}), 136.4 (s, C_{Ar}), 136.3 (s, C_{Ar}), 136.0 (s, C_{Ar}), 136.0 (s, C_{Ar}), 130.6 – 130.3 (m, C_{Ar}), 130.3 (s, H-C_{Ar}), 129.8 (s, H-C_{Ar}), 114.4 (dd, $^2J_{\text{C,F}} = 18.1\text{ Hz}$, $^3J_{\text{C,F}} = 4.1\text{ Hz}$, C_{Ar}), 104.0 – 103.3 (m, H-C_{Ar}), 69.3 (s, NCH_2N), 46.4 – 46.1 (m, NCH_2CPh), 21.1 (s, C_{Aliph}), 21.0 (s, C_{Aliph}), 19.7 (s, C_{Aliph}), 19.2 (s, C_{Aliph}) ppm.

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ NMR (282 MHz, CD_2Cl_2): δ -132.4 (dd, $^5J_{\text{F,F}} = 3.7\text{ Hz}$, $^4J_{\text{F,F}} = 2.5\text{ Hz}$, 1F, $\text{F}_{\text{C,F}}$), -149.7 (dd, $^3J_{\text{F,F}} = 23.0\text{ Hz}$, $^5J_{\text{F,F}} = 13.7\text{ Hz}$, 1F, $\text{F}_{\text{C,F}}$), -151.1 (dd, $^3J_{\text{F,F}} = 23.0\text{ Hz}$, $^4J_{\text{F,F}} = 2.5\text{ Hz}$, 1F, $\text{F}_{\text{C,F}}$) ppm.

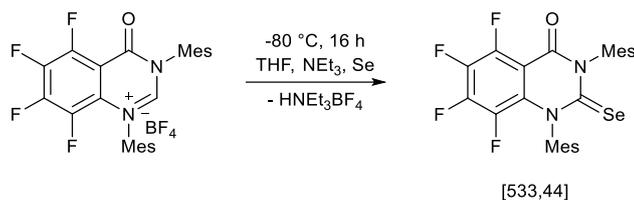
MS (EI) m/z 424 M^+ .

Elementaranalyse für $\text{C}_{26}\text{H}_{27}\text{F}_3\text{N}_2$ (424.51)

Berechnet(%): C 73.56, H 6.41, N 6.60.

Gefunden(%): C 73.47, H 6.49, N 6.43.

8.5.21 Darstellung von 9c



300,0 mg (0,55 mmol) **3c** und 65,5 mg (0,83 mmol) graues Selen wurden in einem 50 ml Schlenkcolben vorgelegt, sekuriert und auf $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Es wurden 10 ml THF und $85\text{ }\mu\text{l}$ (0,61 mmol) trockenes Triethylamin zugegeben und der Ansatz wurde unter langsamer Erwärmung auf Raumtemperatur für 18 Stunden gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Hochvakuum entfernt und der Rückstand wurde über Kieselgel mit Dichlormethan aufgereinigt ($R_f = 1$). Das Lösungsmittel wurde im Hochvakuum entfernt und der gelbe Feststoff wurde bei $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ für 5 Stunden getrocknet.

Ausbeute: 141,2 mg (0,27 mmol, 48 %).

^1H NMR (600 MHz, CDCl_3): δ 7.02 (s, 2H, H_{Ar}), 7.00 (s, 2H, H_{Ar}), 2.37 (s, 3H, H_{Aliph}), 2.35 (s, 3H, H_{Ar}), 2.15 (s, 6H, H_{Aliph}), 2.15 (s, 6H, H_{Aliph}) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (150 MHz, CDCl_3): δ 179.6 (s, $\text{C}_{\text{Carbene}}$), 153.0 – 152.8 (m, C_{Amide}), 148.9 – 147.0 (m, $\text{C}_{\text{C,F}}$), 139.7 (s, C_{Ar}), 139.0 (s, 2 x C_{Ar}), 138.7 – 136.9 (m, $\text{C}_{\text{C,F}}$), 136.1 (s, C_{Ar}), 135.6 – 133.7 (m, $\text{C}_{\text{C,F}}$), 134.9 (d, $J_{\text{C,F}} = 5.0\text{ Hz}$, $\text{C}_{\text{Ar-o-Mes}}$), 134.2 (s, C_{Ar}), 129.9 (s, 2 x H-C_{Ar}), 129.7 (s, 2 x H-C_{Ar}), 127.6 – 127.5 (m, C_{Ar}), 120.4 (s, 2 x C_{Ar}), 104.6 – 104.4 (m, C_{Ar}), 21.4 (s, C_{Aliph}), 17.9 (s, C_{Aliph}), 17.8 (s, C_{Aliph}) ppm.

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ NMR (564 MHz, CDCl_3): δ -134.7 – -134.9 (m, 1F, $\text{F}_{\text{C,F}}$), -141.4 – -141.6 (m, 1F, $\text{F}_{\text{C,F}}$), -143.9 – -144.0 (m, 1F, $\text{F}_{\text{C,F}}$), -157.6 – -157.8 (m, 1F, $\text{F}_{\text{C,F}}$) ppm.

$^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$ NMR (115 MHz, CDCl_3): δ 628.7 (s, CSe), 315.6 (s, KSeCN -reference) ppm.

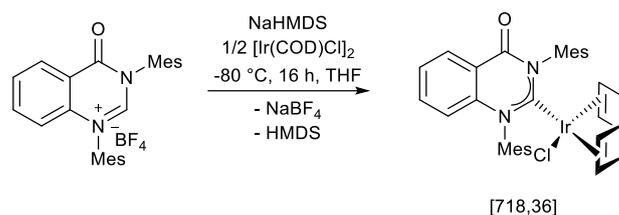
MS (EI) m/z 534 M^+ .

Elementaranalyse für $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{F}_4\text{N}_2\text{OSe}$ (533.44)

Berechnet(%): C 58.54, H 4.16, N 5.25.

Gefunden(%): C 58.70, H 4.20, N 5.09.

8.5.22 Darstellung von 10a



Ein 100 ml Schlenkkolben wurde mit 500,0 mg (1,06 mmol) **3a** und 356,5 mg (0,53 mmol) 1,5-Cyclooctadien-Iridium-Chlorid-Dimer befüllt, sekuriert und auf $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Es wurden 20 ml trockenes THF und 1,17 ml (1,17 mmol) einer 1 M Lösung von NaHMDS in THF zugegeben. Der Ansatz wurde unter langsamer Erwärmung auf Raumtemperatur für 18 Stunden gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Hochvakuum entfernt und der Rückstand wurde über Kieselgel mit einer 1:2 Mischung aus Diethylether und *n*-Hexan gereinigt ($R_f = 0,4$). Das Lösungsmittel des Filtrats wurde im Hochvakuum entfernt und der Rückstand wurde zweimal mit je 3 ml kaltem Methanol gewaschen. Der gelbe Feststoff wurde bei $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ für 7 Stunden getrocknet.

Ausbeute: 181,2 mg (0,25 mmol, 24 %)

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ 8.31 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 7.9\text{ Hz}$, $^4J_{\text{H,H}} = 1.6\text{ Hz}$, 1H, H_{Ar}), 7.61 – 7.54 (m, 1H, H_{Ar}), 7.45 – 7.39 (m, 1H, H_{Ar}), 7.14 (s, 1H, H_{Ar}), 7.07 (s, 1H, H_{Ar}), 7.05 (s, 1H, H_{Ar}), 6.99 (s, 1H, H_{Ar}), 6.61 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.6\text{ Hz}$, 1H, H_{Ar}), 4.23 – 4.16 (m, 2H, $\text{H}_{\text{Olef-COD}}$), 3.06 – 3.00 (m, 1H, $\text{H}_{\text{Olef-COD}}$), 3.00 – 2.95 (m, 1H, $\text{H}_{\text{Olef-COD}}$), 2.43 (s, 3H, H_{Aliph}), 2.40 (s, 6H, H_{Aliph}), 2.38 (s, 3H, H_{Aliph}), 2.04 (s, 3H, H_{Aliph}), 1.95 (s, 3H, H_{Aliph}), 1.47 – 1.15 (m, 8H, $\text{H}_{\text{Aliph-COD}}$) ppm.

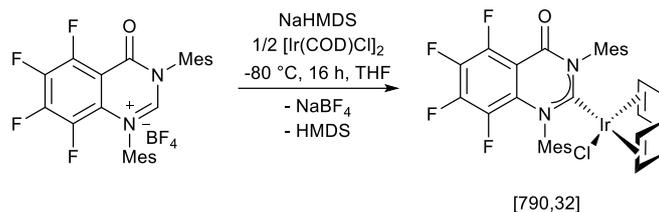
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75 MHz, CDCl_3): δ 215.2 (s, $\text{C}_{\text{Carbene}}$), 158.5 (s, C_{Amide}), 142.2 (s, C_{Ar}), 139.6 (s, C_{Ar}), 138.6 (s, C_{Ar}), 138.0 (s, C_{Ar}), 137.9 (s, C_{Ar}), 136.5 (s, C_{Ar}), 136.2 (s, C_{Ar}), 135.5 (s, H-C_{Ar}), 135.0 (s, C_{Ar}), 134.2 (s, C_{Ar}), 130.6 (s, H-C_{Ar}), 130.0 (s, H-C_{Ar}), 129.0 (s, $\text{H-C}_{\text{Ar}} + \text{H-C}_{\text{Ar}}$), 128.3 (s, H-C_{Ar}), 126.2 (s, H-C_{Ar}), 117.8 (s, C_{Ar}), 116.4 (s, H-C_{Ar}), 85.5 (s, $\text{C}_{\text{Olef-COD}}$), 84.9 (s, $\text{C}_{\text{Olef-COD}}$), 54.6 (s, $\text{C}_{\text{Olef-COD}}$), 54.4 (s, $\text{C}_{\text{Olef-COD}}$), 33.9 (s, $\text{C}_{\text{Aliph-COD}}$), 32.8 (s, $\text{C}_{\text{Aliph-COD}}$), 28.0 (s, $\text{C}_{\text{Aliph-COD}}$), 27.5 (s, $\text{C}_{\text{Aliph-COD}}$), 21.2 (s, 2 x C_{Aliph}), 20.5 (s, C_{Aliph}), 20.4 (s, C_{Aliph}), 19.7 (s, C_{Aliph}), 19.2 (s, C_{Aliph}) ppm.

Elementaranalyse für $\text{C}_{34}\text{H}_{38}\text{ClIrN}_2\text{O}$ (718.36)

Berechnet(%): C 56.85, H 5.33, N 3.90.

Gefunden(%): C 56.66, H 5.24, N 3.85.

8.5.23 Darstellung von 10b



Ein 100 ml Schlenkkolben wurde mit 300,0 mg (0,55 mmol) **3c** und 186 mg (0,28 mmol) 1,5-Cyclooctadien-Iridium-Chlorid-Dimer befüllt, sekuriert und auf -80 °C gekühlt. Es wurden 10 ml THF und 581 µl (0,58 mmol) einer 1 M Lösung von NaHMDS in THF tropfenweise zur Suspension gegeben. Die Suspension wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt und für 18 Stunden gerührt. Das Lösungsmittel der orangefarbenen Suspension wurde im Hochvakuum entfernt. Der Rückstand wurde in Dichlormethan suspendiert und über Kieselgel filtriert ($R_f = 1$). Das Lösungsmittel wurde im Hochvakuum entfernt. Der Rückstand wurde viermal mit je 3 ml Methanol gewaschen. Der leuchtend orangefarbene Feststoff wurde im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 214,1 mg (0,27 mmol, 49 %)

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, C_6D_6): δ 6.91 (s, 1H, H_{Ar}), 6.84 (s, 1H, H_{Ar}), 6.79 (s, 1H, H_{Ar}), 6.65 (s, 1H, H_{Ar}), 4.79 – 4.65 (m, 2H, $\text{H}_{\text{Olef-COD}}$), 3.09 – 3.01 (m, 1H, $\text{H}_{\text{Olef-COD}}$), 2.80 (s, 3H, H_{Aliph}), 2.76 – 2.67 (m, 1H, $\text{H}_{\text{Olef-COD}}$), 2.73 (s, 3H, H_{Aliph}), 2.20 (s, 3H, H_{Aliph}), 2.15 (s, 3H, H_{Aliph}), 1.98 (s, 3H, H_{Aliph}), 1.75 (s, 3H, H_{Aliph}), 1.58 – 1.16 (m, 8H, $\text{H}_{\text{Aliph-COD}}$) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75 MHz, C_6D_6): δ 219.9 (s, $\text{C}_{\text{Carbene}}$), 153.0 – 152.7 (m, C_{Amide}), 139.5 – 139.3 (m, C_{Ar}), 139.4 (s, C_{Ar}), 138.7 (s, C_{Ar}), 138.5 (s, C_{Ar}), 138.4 (d, $J_{\text{C,F}} = 5.9$ Hz, $\text{C}_{\text{Ar-o-Mes}}$), 136.2 (s, C_{Ar}), 134.3 (s, C_{Ar}), 134.3 (d, $^4J_{\text{C,F}} = 3.1$ Hz, $\text{C}_{\text{Ar-}i\text{psa-Mes}}$), 130.7 (s, 3 x H-C_{Ar}), 128.3 (s, C_{Ar}), 127.9 (s, H-C_{Ar}), 87.0 (s, $\text{C}_{\text{Olef-COD}}$), 86.8 (s, $\text{C}_{\text{Olef-COD}}$), 55.8 (s, $\text{C}_{\text{Olef-COD}}$), 55.7 (s, $\text{C}_{\text{Olef-COD}}$), 33.8 (s, $\text{C}_{\text{Aliph-COD}}$), 33.6 (s, $\text{C}_{\text{Aliph-COD}}$), 27.9 (s, 2 x $\text{C}_{\text{Aliph-COD}}$), 21.4 (s, C_{Aliph}), 21.0 (s, C_{Aliph}), 20.9 (s, 2 x C_{Aliph}), 19.8 (s, C_{Aliph}), 19.0 (s, C_{Aliph}) ppm.

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ NMR (282 MHz, C_6D_6): δ -133.53 (ddd, $^3J_{\text{F,F}} = 22.4$ Hz, $^5J_{\text{F,F}} = 13.5$ Hz, $^4J_{\text{F,F}} = 10.6$ Hz, 1F, $\text{F}_{\text{C,F}}$), -143.8 (m, 1F, $\text{F}_{\text{C,F}}$), -148.9 (ddd, $^3J_{\text{F,F}} = 22.2$ Hz, $^5J_{\text{F,F}} = 13.5$ Hz, $^4J_{\text{F,F}} = 2.0$ Hz, 1F, $\text{F}_{\text{C,F}}$), -156.5 (m, 1F, $\text{F}_{\text{C,F}}$) ppm.

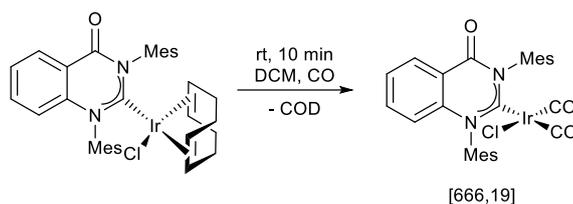
HRMS (ESI +, CH_2Cl_2) m/z 755.2230 (berechnet 755.2231 für $[\text{M-Cl}]^+$).

Elementaranalyse für $C_{34}H_{34}ClF_4IrN_2O$ (790.32):

Berechnet(%): C 51.67, H 4.34, N 3.54.

Gefunden(%): C 51.51, H 4.32, N 3.46.

8.5.24 Darstellung von 11a



Ein 10 ml Mikrowellenröhrchen wurde unter Schutzgas mit 60,0 mg (0,08 mmol) **10a** befüllt. Der Feststoff wurde in 2 ml trockenem Dichlormethan gelöst und die Lösung wurde für 10 Minuten unter kontinuierlichem Kohlenstoffmonoxidstrom gerührt. Das Lösungsmittel der grünen Lösung wurde im Hochvakuum entfernt. Der grüne Feststoff wurde zweimal mit je 2 ml Diethylether und einmal mit 0,5 ml *n*-Hexan gewaschen. Der grüne Feststoff wurde im Vakuum bei 34 °C für 12 Stunden getrocknet.

Ausbeute: 48,9 mg (0,07 mmol, 88 %)

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, C_6D_6): δ 8.28 – 8.22 (m, 1H, H_{Ar}), 6.89 – 6.76 (m, 6H, 4 x H_{Ar} + 2 x H_{Ar}), 6.45 – 6.38 (m, 1H, H_{Ar}), 2.55 (s, 3H, H_{Aliph}), 2.28 (s, 3H, H_{Aliph}), 2.27 (s, 3H, H_{Aliph}), 2.04 (s, 6H, H_{Aliph}), 2.01 (s, 3H, H_{Aliph}) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75 MHz, C_6D_6): δ 206.2 (s, $\text{C}_{\text{Carbene}}$), 178.9 (s, CCO), 170.1 (s, CCO), 158.0 (s, C_{Amide}), 141.3 (s, C_{Ar}), 140.5 (s, C_{Ar}), 139.5 (s, C_{Ar}), 137.1 (s, C_{Ar}), 137.1 (s, C_{Ar}), 136.2 (s, C_{Ar}), 135.8 (s, C_{Ar}), 134.6 (s, C_{Ar}), 134.3 (s, C_{Ar}), 130.9 (s, H- C_{Ar}), 130.5 (s, H- C_{Ar}), 130.0 (s, H- C_{Ar}), 129.4 (s, H- C_{Ar}), 129.2 (s, H- C_{Ar}), 119.0 (s, C_{Ar}), 117.3 (s, H- C_{Ar}), 21.1 (s, C_{Aliph}), 21.1 (s, C_{Aliph}), 20.0 (s, C_{Aliph}), 19.8 (s, C_{Aliph}), 18.6 (s, C_{Aliph}), 18.1 (s, C_{Aliph}) ppm.

Anmerkung: **11a** zeigte 0.25 Äquivalente *n*-Hexan im $^1\text{H NMR}$ -Spektrum, welches im Hochvakuum nicht zu entfernen war und damit in die Elementaranalyse mit einberechnet werden muss.

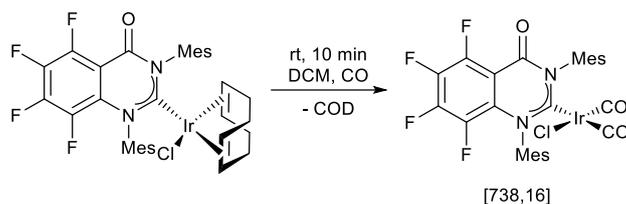
Elementaranalyse für $\text{C}_{29.5}\text{H}_{29.5}\text{ClIrN}_2\text{O}_3$ (687.74)

Berechnet(%): C 51.52, H 4.32, N 4.07.

Gefunden(%): C 51.90, H 4.14, N 4.19.

IR (CH_2Cl_2) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] 2068 (s, $\tilde{\nu}_{\text{CO,sym}}$), 1982 (s, $\tilde{\nu}_{\text{CO,asym}}$).

8.5.25 Darstellung von 11b



Ein 10 ml Mikrowellenröhrchen wurde unter Schutzgas mit 81,0 mg (0,10 mmol) **10b** befüllt. Der Feststoff wurde in 2 ml trockenem Dichlormethan gelöst und die orangefarbene Lösung wurde für 10 Minuten unter kontinuierlichem Kohlenstoffmonoxidstrom gerührt. Das Lösungsmittel der grünen Lösung wurde im Hochvakuum entfernt. Der grüne Feststoff wurde zweimal mit je 0,5 ml Diethylether und einmal mit 0,5 ml n-Hexan gewaschen. Der grüne Feststoff wurde im Vakuum bei 30 °C für 12 Stunden getrocknet.

Ausbeute: 62,0 mg (0,08 mmol, 82 %)

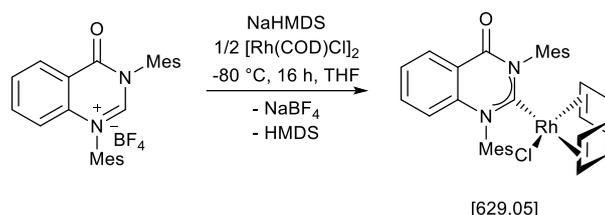
¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): δ 7.06 (s, 2H, H_{Ar}), 7.03 (s, 2H, H_{Ar}), 2.40 (s, 3H, H_{Aliph}), 2.38 (s, 3H, H_{Ar}), 2.24 (s, 3H, H_{Ar}), 2.20 (s, 9H, H_{Ar}) ppm.

¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CD₂Cl₂): δ 209.6 (s, C_{Carbene}), 178.5 (s, CO), 168.8 (s, CO), 141.3 (s, C_{Ar}), 140.6 (s, C_{Ar}), 138.7 (d, J_{C,F} = 4.5 Hz, C_{Ar}), 137.0 (s, C_{Ar}), 136.6 (d, J_{C,F} = 4.5 Hz, C_{Ar}), 134.9 (s, C_{Ar}), 134.8 (s, C_{Ar}), 134.3 (d, J_{C,F} = 3.8 Hz, C_{Ar}), 130.3 (s, H-C_{Ar}), 130.2 (s, H-C_{Ar}), 129.82 (s, H-C_{Ar}), 129.79 (s, H-C_{Ar}), 21.5 (s, C_{Aliph}), 19.8 (s, C_{Aliph}), 18.8 (s, C_{Aliph}) ppm.

HRMS (ESI +, CHCl₃) m/z 739.0953 (berechnet 739.0957 für C₂₈H₂₃ClF₄IrN₂O₃, [M+H⁺]⁺).

IR (CH₂Cl₂) $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] 2071 (s, $\tilde{\nu}_{\text{CO,sym}}$), 1986 (s, $\tilde{\nu}_{\text{CO,asym}}$).

8.5.26 Darstellung von 12



Ein 100 ml Schlenkkolben wurde mit 200,0 mg (0,43 mmol) **3a** und 104,8 mg (0,21 mmol) 1,5-Cyclooctadien-Rhodium-Chlorid-Dimer befüllt, sekuriert und auf -80 °C gekühlt. Es wurden 20 ml trockenes THF und 233 μ l (0,47 mmol) einer 1 M Lösung von NaHMDS in THF zugegeben. Der Ansatz wurde unter langsamer Erwärmung auf Raumtemperatur für 18 Stunden gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Hochvakuum entfernt und der Rückstand wurde zweimal mit je 2 ml Aceton gewaschen. Der orangefarbene Feststoff wurde bei 40 °C für 5 Stunden getrocknet.

Ausbeute: 90,1 mg (0,14 mmol, 33 %)

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ 8.31 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 7.9$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 1.6$ Hz, 1H, H_{Ar}), 7.58 (ddd, $^3J_{\text{H,H}} = 8.7$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 7.2$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 1.6$ Hz, 1H, H_{Ar}), 7.43 (ddd, $^3J_{\text{H,H}} = 8.1$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 7.2$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 1.0$ Hz, 1H, H_{Ar}), 7.23 (s, 1H, H_{Ar}), 7.16 (s, 1H, H_{Ar}), 7.07 (s, 1H, H_{Ar}), 7.02 (s, 1H, H_{Ar}), 6.65 – 6.60 (m, 1H, H_{Ar}), 4.56 – 4.46 (m, 2H, H_{Olef}), 3.36 – 3.25 (m, 2H, H_{Ar}), 2.52 (s, 3H, H_{Aliph}), 2.50 (s, 3H, H_{Aliph}), 2.46 (s, 3H, H_{Aliph}), 2.42 (s, 3H, H_{Aliph}), 2.00 (s, 3H, H_{Aliph}), 1.90 (s, 3H, H_{Aliph}), 1.64 – 1.32 (m, 8H, $\text{H}_{\text{Aliph,COD}}$) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75 MHz, CDCl_3): δ 157.4 (s, C_{Amide}), 141.5 (s, $\text{N-C}_{\text{Ar-Ph}}$), 139.7 (s, C_{Ar}), 138.7 (s, C_{Ar}), 138.5 (s, C_{Ar}), 138.5 (s, C_{Ar}), 137.1 (s, C_{Ar}), 136.9 (s, C_{Ar}), 135.4 (s, C_{Ar}), 135.3 (s, H-C_{Ar}), 134.5 (s, C_{Ar}), 130.9 (s, H-C_{Ar}), 130.4 (s, H-C_{Ar}), 129.1 (s, H-C_{Ar}), 128.5 (s, H-C_{Ar}), 126.6 (s, H-C_{Ar}), 118.2 (s, $(\text{O})\text{C-C}_{\text{Ar}}$), 116.4 (s, H-C_{Ar}), 98.0 (d, $^1J_{\text{C,Rh}} = 6.5$ Hz, C_{Olef}), 97.6 (d, $^1J_{\text{C,Rh}} = 6.9$ Hz, C_{Olef}), 70.5 (d, $^1J_{\text{C,Rh}} = 14.5$ Hz, C_{Olef}), 69.9 (d, $^1J_{\text{C,Rh}} = 13.9$ Hz, C_{Olef}), 32.9 (s, $\text{C}_{\text{Aliph,COD}}$), 31.8 (s, $\text{C}_{\text{Aliph,COD}}$), 27.7 (s, $\text{C}_{\text{Aliph,COD}}$), 27.3 (s, $\text{C}_{\text{Aliph,COD}}$), 21.3 (s, C_{Aliph}), 20.9 (s, C_{Aliph}), 20.6 (s, C_{Aliph}), 19.6 (s, C_{Aliph}), 19.0 (s, C_{Aliph}) ppm.

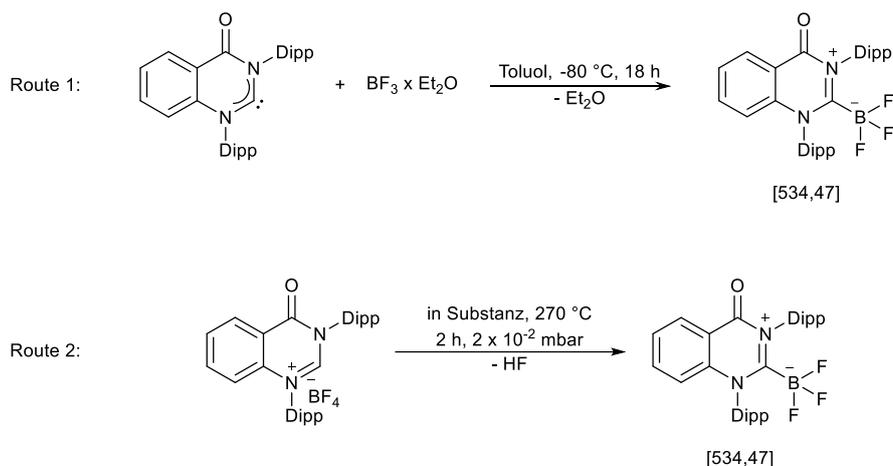
HRMS (ESI +, CH_2Cl_2) m/z 593.2041 (berechnet 593.2034 für $\text{C}_{32}\text{H}_{39}\text{N}_2\text{O}^+$, $[\text{M}+\text{H}^+]^+$).

Elementaranalyse für $\text{C}_{34}\text{H}_{38}\text{ClN}_2\text{ORh}$ (629.05)

Berechnet(%): C 64.92, H 6.09, N 4.45.

Gefunden(%): C 64.78, H 6.13, N 4.25.

8.5.27 Darstellung von 13



Route 1: In einem sekurierten 50 ml Schlenkcolben wurden 2 ml einer frisch präparierten Lösung von 150 mg (0,32 mmol) **4b** in trockenem Toluol vorgelegt. Der Ansatz wurde auf -80 °C gekühlt. 40,7 μl (45,6 mg, 0,32 mmol) Bortrifluorid-diethyletherat wurden zu der Lösung getropft. Der Ansatz wurde unter langsamem Erwärmen auf 25 °C für 18 h gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Hochvakuum entfernt und der farblose Rückstand wurde zweimal mit je 1 ml Diethylether gewaschen. Der farblose Feststoff wurde anschließend bei 40 °C im Hochvakuum getrocknet.

Rohausbeute: 144,6 mg (0,27 mmol, 85 %)

^1H NMR (600 MHz, CD_2Cl_2): δ 8.41 – 8.37 (m, 1H, H_{Ar}), 7.75 – 7.69 (m, 1H, H_{Ar}), 7.68 – 7.63 (m, 1H, H_{Ar}), 7.55 – 7.50 (m, 1H, $\text{H}_{\text{Ar-Dipp}}$), 7.44 – 7.39 (m, 1H, $\text{H}_{\text{Ar-Dipp}}$), 7.31 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.8\text{ Hz}$, 2H, $\text{H}_{\text{Ar-Dipp}}$), 7.22 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.8\text{ Hz}$, 2H, $\text{H}_{\text{Ar-Dipp}}$), 6.77 – 6.74 (m, 1H, H_{Ar}), 2.52 (hep, $^3J_{\text{H,H}} = 7.1\text{ Hz}$, 2H, $\text{CH}_{\text{Aliph-Dipp}}$), 2.45 (hep, $^3J_{\text{H,H}} = 7.1\text{ Hz}$, 2H, $\text{CH}_{\text{Aliph-Dipp}}$), 1.23 – 1.17 (m, 12H, $\text{CH}_3\text{-Aliph}$), 1.01 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 6.8\text{ Hz}$, 6H, $\text{CH}_3\text{-Aliph}$), 0.90 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 6.8\text{ Hz}$, 6H, $\text{CH}_3\text{-Aliph}$) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR (193 MHz, CD_2Cl_2): δ -1.06 (q, $^1J_{\text{B,F}} = 32.3\text{ Hz}$, B_{BF_3}) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (150 MHz, CD_2Cl_2): δ 146.2 (s, C_{Amide}), 145.6 – 145.5 (m, NCHBN), 136.7 (s, $\text{C}_{\text{Ar-Dipp}}$), 131.2 (s, C_{Ar}), 130.3 (s, H-C_{Ar}), 130.2 (s, $\text{C}_{\text{Ar-Dipp}}$), 129.2 (s, $\text{C}_{\text{Ar-Dipp}}$), 126.7 (s, H-C_{Ar}), 125.7 (s, $\text{C}_{\text{Ar-Dipp}}$), 125.1 (s, $\text{C}_{\text{Ar-Dipp}}$), 123.9 (s, H-C_{Ar}), 120.6 (s, $\text{C}_{\text{Ar-Dipp}}$), 120.2 (s, $\text{C}_{\text{Ar-Dipp}}$), 119.6 (s, C_{Ar}), 30.1 (s, $\text{CH}_{\text{Aliph-Dipp}}$), 29.6 (s, $\text{CH}_{\text{Aliph-Dipp}}$), 25.3 (s, $\text{CH}_3\text{-Aliph}$), 24.9 (s, $\text{CH}_3\text{-Aliph}$), 23.44 (s, $\text{CH}_3\text{-Aliph}$), 23.42 (s, $\text{CH}_3\text{-Aliph}$), 22.73 (s, $\text{CH}_3\text{-Aliph}$), 22.71 (s, $\text{CH}_3\text{-Aliph}$) ppm.

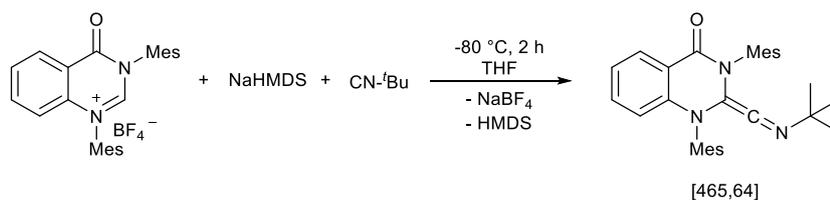
$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ NMR (564 MHz, CD_2Cl_2): δ -133.7 (q, $^1J_{\text{F,B}} = 32.7\text{ Hz}$, F_{BF_3}) ppm.

Route 2: In einem sekurierten 100 ml Schlenk-Sublimationskolben wurden 200 mg (0,36 mmol) **4b** sekuriert. Der Ansatz wurde in einem Sandbad platziert und für zwei Stunden auf 280 °C erhitzt. Nach ca. 30 Minuten wurde die Sublimation eines farblosen Feststoffrückstands am Kühlfinger beobachtet.

Rohausbeute: 89,3 mg (0,17 mmol, 47 %)

Gleiche Ergebnisse der NMR-Auswertung wie bei Route 1.

8.5.28 Synthese von 14a



In einem 100 ml Schlenkcolben wurden 100,0 mg (0,21 mmol) **3a** vorgelegt. Der Kolben wurde sekuriert und auf -80 °C abgekühlt. Der Feststoff wurde in 10 ml trockenem THF suspendiert. Anschließend wurden nacheinander 117 μ l (0,23 mmol) einer 2 M Lösung von NaHMDS in THF und 27 μ l (0,23 mmol) *tert.*-Butylisocyanid zu dem Ansatz hinzugefügt. Der Ansatz wurde für 30 Minuten bei -80 °C gerührt und dann während langsamem Erwärmen auf Raumtemperatur für 1 Stunde gerührt. Das Lösungsmittel der roten Suspension wurde im Hochvakuum entfernt. Der rote Feststoff wurde in trockenem Dichlormethan suspendiert und filtriert. Das Lösungsmittel des roten Filtrats wurde im Hochvakuum entfernt. Der rote Feststoff wurde mit 0,5 ml kaltem Diethylether, zweimal mit 1 ml kaltem n-Hexan gewaschen und bei 40 °C für 5 Stunden getrocknet.

Ausbeute: 71,3 mg (0,15 mmol, 73 %)

$^1\text{H NMR}$ (600 MHz, C_6D_6): δ 8.46 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 7.8$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 1.7$ Hz, 1H, H_{Ar}), 6.92 – 6.86 (m, 1H, H_{Ar}), 6.72 (s, 2H, H_{Ar}), 6.71 (s, 1H, H_{Ar}), 6.70 (s, H_{Ar}), 6.63 – 6.58 (m, 1H, H_{Ar}), 6.12 – 6.08 (m, 1H, H_{Ar}), 2.44 (s, 3H, H_{Aliph}), 2.41 (s, 3H, H_{Aliph}), 2.24 (s, 3H, H_{Aliph}), 2.19 (s, 3H, H_{Aliph}), 2.05 (s, 6H, H_{Aliph}), 0.57 (s, 9H, $\text{H}_{\text{Aliph-}t\text{-butyl}}$) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (150 MHz, C_6D_6): δ 206.4 (s, C=C=N), 158.9 (s, C_{Amide}), 145.5 (s, C_{Ar}), 139.3 (s, C=C=N), 138.8 (s, C_{Ar}), 138.2 (s, C_{Ar}), 137.7 (s, C_{Ar}), 136.7 (s, C_{Ar}), 135.8 (s, C_{Ar}), 134.7 (s, H- C_{Ar}), 133.7 (s, C_{Ar}), 133.5 (s, C_{Ar}), 130.1 (s, H- C_{Ar}), 130.0 (s, H- C_{Ar}), 129.9 (s, H- C_{Ar}), 129.4 (s, H- C_{Ar}), 129.3 (s, H- C_{Ar}), 119.3 (s, C_{Ar}), 119.1 (s, H- C_{Ar}), 114.1 (s, C_{Ar}), 111.7 (s, H- C_{Ar}), 59.9 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 28.7 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 21.0 (s, C_{Aliph}), 20.9 (s, C_{Aliph}), 18.3 (s, C_{Aliph}), 18.2 (s, C_{Aliph}), 17.9 (s, C_{Aliph}), 17.8 (s, C_{Aliph}) ppm.

MS (ESI, CH_2Cl_2) m/z 466.3 $[\text{M}+\text{H}^+]^+$.

HRMS (ESI +, THF) m/z 466.2858 (berechnet 466.2853 für $\text{C}_{31}\text{H}_{36}\text{N}_3\text{O}$, $[\text{M}+\text{H}^+]^+$).

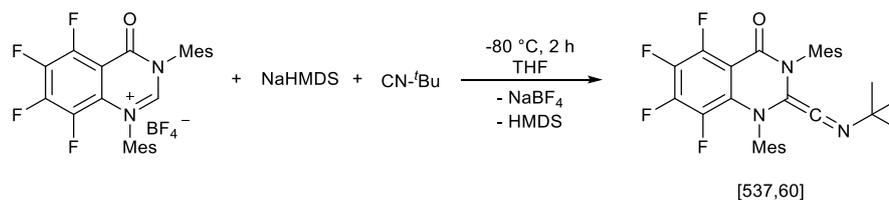
Anmerkung: Das Produkt ist äußerst feuchtigkeitsempfindlich und reagiert schnell mit Wasser. 0.5 Äquivalente Wasser müssen von daher in die Elementaranalyse mit einberechnet werden.

Elementaranalyse für $C_{31}H_{36}N_3O_{1.5}$ (474.65):

Berechnet(%): C 78.45, H 7.65, N 8.85.

Gefunden(%): C 78.39, H 7.56, N 8.74.

8.5.29 Darstellung von 14b



In einem 100 ml Schlenkcolben wurden 500,0 mg (0,92 mmol) **3c** vorgelegt. Der Kolben wurde sekuriert und auf -80 °C abgekühlt. Der Feststoff wurde in 10 ml trockenem THF suspendiert. Anschließend wurden nacheinander 110 µl (0,97 mmol) einer 1 M Lösung von NaHMDS in THF und 109 µl (0,97 mmol) *tert.*-Butylisocyanid zu dem Ansatz gegeben. Der Ansatz wurde für 30 Minuten bei -80 °C gerührt und dann während langsamem Erwärmen auf Raumtemperatur für 1 Stunde gerührt. Das Lösungsmittel der roten Suspension wurde im Hochvakuum entfernt. Der rote Feststoff wurde in trockenem Toluol suspendiert und filtriert. Das Lösungsmittel des roten Filtrats wurde im Hochvakuum entfernt. Der rote Feststoff wurde bei 50 °C für 12 Stunden im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 412,3 mg (0,77 mmol, 83 %)

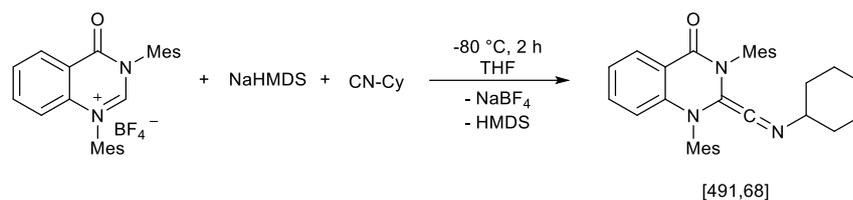
¹H NMR (300 MHz, C₆D₆): δ 6.68 (s, 2H, H_{Ar}), 6.63 (s, 2H, H_{Ar}), 2.33 (s, 6H, H_{Aliph}), 2.23 (s, 6H, H_{Aliph}), 2.04 (s, 3H, H_{Aliph}), 2.02 (s, 3H, H_{Aliph}) ppm.

¹³C{¹H} NMR (75 MHz, C₆D₆): δ 199.0 (s, C=C=N), 154.8 – 154.4 (m, C_{Ar}), 151.2 – 147.2 (m, C_{C,F}), 147.2 – 143.1 (m, C_{C,F}), 139.0 (s, C_{Ar}), 138.7 (s, C_{Ar}), 136.2 (d, J_{C,F} = 3.2 Hz, C_{Ar-o-Mes}), 133.0 (s, C_{Ar}), 132.5 – 132.2 (m, C_{Ar}), 129.5 (s, H-C_{Ar}), 117.2 (s, C=C=N), 101.2 – 100.8 (m, C_{Ar}), 60.5 (s, C(CH₃)₃), 28.4 (s, C(CH₃)₃), 20.9 (s, C_{Aliph}), 18.1 (s, C_{Aliph}) ppm.

¹⁹F{¹H} NMR (282 MHz, C₆D₆): δ -137.1 (ddd, ³J_{F,F} = 21.3 Hz, ⁵J_{F,F} = 11.4 Hz, ⁴J_{F,F} = 9.4 Hz, 1F, F_{C,F}), -149.5 (ddd, ³J_{F,F} = 21.5 Hz, ³J_{F,F} = 21.4 Hz, ⁴J_{F,F} = 9.2 Hz, 1F, F_{C,F}), -161.5 (ddd, ³J_{F,F} = 20.9 Hz, ⁵J_{F,F} = 11.3 Hz, ⁴J_{F,F} = 5.6 Hz, 1F, F_{C,F}), -170.9 (ddd, ³J_{F,F} = 22.2 Hz, ³J_{F,F} = 22.2 Hz, ⁴J_{F,F} = 5.6 Hz, 1F, F_{C,F}) ppm.

HRMS (ESI +, CH₂Cl₂) m/z 538.2481 (berechnet 538.2476 für C₃₁H₃₂F₄N₃O, [M+H]⁺).

8.5.30 Darstellung von 15a



Ein 10 ml Mikrowellenröhrchen wurde mit 500,0 mg (1,06 mmol) **3a** befüllt, verschlossen, sekuriert und auf -80 °C abgekühlt. Anschließend wurden nacheinander 2 ml trockenes THF und 585 μl (1,17 mmol) einer 2 M Lösung von NaHMDS in THF hinzugegeben. Der Ansatz wurde für 30 Minuten bei -80 °C gerührt und dann unter langsamem Erwärmen auf Raumtemperatur für 1 Stunde gerührt. 145 μl (1,17 mmol) Cyclohexylisocyanid wurden hinzugefügt und der Ansatz wurde weitere 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Hochvakuum entfernt und der Rückstand wurde in trockenem Toluol aufgenommen und filtriert. Das Lösungsmittel des Filtrats wurde im Hochvakuum entfernt und der Rückstand wurde mit trockenem THF in ein 10 ml Mikrowellenröhrchen unter Schutzgas überführt. Das Lösungsmittel wurde durch einen gleichmäßigen Strom von Stickstoffgas verdampft. Der orangefarbene Rückstand wurde zweimal mit 0,4 ml kaltem Diethylether gewaschen und bei 40 °C für 3 Stunden getrocknet.

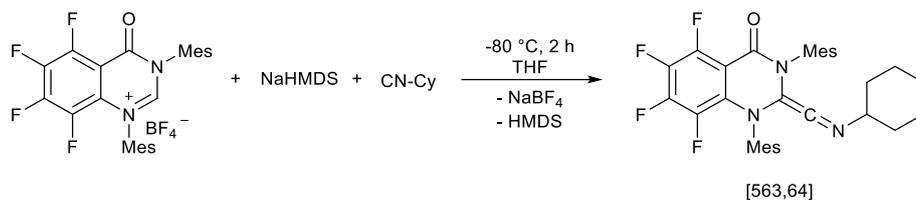
Ausbeute: 315,4 mg (0,64 mmol, 61 %)

^1H NMR (300 MHz, C_6D_6): δ 8.45 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 7.7\text{ Hz}$, $^4J_{\text{H,H}} = 1.7\text{ Hz}$, 1H, H_{Ar}), 6.95 – 6.86 (m, 1H, H_{Ar}), 6.78 – 6.69 (m, 4H, $\text{H}_{\text{Ar-H}}$), 6.67 – 6.57 (m, 1H, H_{Ar}), 6.16 – 6.05 (m, 1H, H_{Ar}), 2.73 (tt, $^3J_{\text{trans-H,H}} = 10.1\text{ Hz}$, $^3J_{\text{cis-H,H}} = 3.9\text{ Hz}$, 1H, H_{Ar}), 2.44 (s, 3H, H_{Aliph}), 2.41 (s, 3H, H_{Aliph}), 2.24 (s, 3H, H_{Aliph}), 2.20 (s, 3H, H_{Aliph}), 2.05 (s, 6H, H_{Aliph}), 1.46 – 1.32 (m, 2H, $\text{H}_{\text{Aliph-cyclohexyl}}$), 1.30 – 1.11 (m, 3H, $\text{H}_{\text{Aliph-cyclohexyl}}$), 0.96 – 0.56 (m, 5H, $\text{H}_{\text{Aliph-cyclohexyl}}$) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75 MHz, C_6D_6): δ 201.1 (s, $\text{C}=\underline{\text{C}}=\text{N}$), 159.1 (s, C_{Amide}), 145.6 (s, C_{Ar}), 138.9 (s, NCN), 138.8 (s, C_{Ar}), 138.2 (s, C_{Ar}), 137.4 (s, C_{Ar}), 136.8 (s, C_{Ar}), 135.9 (s, C_{Ar}), 134.7 (s, H-C_{Ar}), 133.7 (s, C_{Ar}), 133.5 (s, C_{Ar}), 130.3 (s, H-C_{Ar}), 130.0 (s, H-C_{Ar}), 129.9 (s, H-C_{Ar}), 129.6 (s, H-C_{Ar}), 129.3 (s, H-C_{Ar}), 119.1 (s, H-C_{Ar}), 117.1 (s, C_{Ar}), 114.1 (s, C_{Ar}), 111.8 (s, H-C_{Ar}), 66.2 (s, $\text{C}_{\text{Aliph-}ipso\text{-cyclohexyl}}$), 32.8 (s, 2 x $\text{C}_{\text{Aliph-cyclohexyl}}$), 25.9 (s, $\text{C}_{\text{Aliph-cyclohexyl}}$), 24.7 (s, 2 x $\text{C}_{\text{Aliph-cyclohexyl}}$), 21.0 (s, 2 x C_{Aliph}), 18.2 (s, C_{Aliph}), 18.2 (s, C_{Aliph}), 18.0 (s, C_{Aliph}), 17.8 (s, C_{Aliph}) ppm. MS (EI) m/z 491 M^+ .

HRMS (ESI +, THF) m/z 492.3014 (berechnet 492.3009 für $\text{C}_{33}\text{H}_{38}\text{N}_3\text{O}$, $[\text{M}+\text{H}]^+$).

8.5.31 Darstellung von 15b



Ein 10 ml Mikrowellenröhrchen wurde mit 200,0 mg (0,37 mmol) **3c** befüllt, verschlossen, sekuriert und auf -80 °C abgekühlt. Der Feststoff wurde in 1 ml trockenem THF suspendiert. Anschließend wurden nacheinander 387 μl (0,39 mmol) einer 1 M Lösung von NaHMDS in THF und 46 μl (0,37 mmol) tropfenweise zur Suspension gegeben. Der Ansatz wurde für 30 Minuten bei -80 °C gerührt und dann unter langsamem Erwärmen auf Raumtemperatur für 1 Stunde gerührt. Das Lösungsmittel der roten Suspension wurde im Hochvakuum entfernt. Der rote Feststoff wurde in trockenem Toluol suspendiert und filtriert. Das Lösungsmittel des roten Filtrats wurde im Hochvakuum entfernt. Der rote Feststoff wurde bei 40 °C für 12 Stunden im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 163,4 mg (0,29 mmol, 78 %)

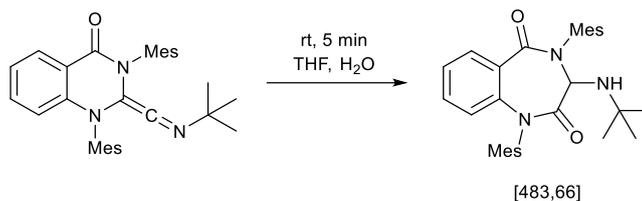
$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, C_6D_6): δ 6.70 (s, 2H, H_{Ar}), 6.64 (s, 2H, H_{Ar}), 2.66 (tt, $^3J_{\text{H,H}} = 10.1\text{ Hz}$, $^4J_{\text{H,H}} = 3.9\text{ Hz}$, 1H, H_{Aliph}), 2.34 (s, 6H H_{Aliph}), 2.24 (s, 6H H_{Aliph}), 2.04 (s, 3H H_{Aliph}), 2.02 (s, 3H H_{Aliph}), 1.41 – 1.03 (m, 5H, H_{Aliph}), 0.94 – 0.74 (m, 3H, H_{Aliph}), 0.66 – 0.46 (m, 2H, H_{Aliph}) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75 MHz, C_6D_6): δ 202.9 (s, $\text{C}=\text{C}=\text{N}$), 154.9 – 154.7 (m, C_{Amide}), 149.2 (d, $^1J_{\text{C,F}} = 257.8\text{ Hz}$, $\text{C}_{\text{C,F}}$), 138.9 (s, C_{Ar}), 138.6 (s, C_{Ar}), 136.2 (d, $J = 3.3\text{ Hz}$, C_{Ar}), 132.9 (s, C_{Ar}), 132.5 – 132.3 (m, C_{Ar}), 129.6 (s, $\text{H}-\text{C}_{\text{Ar}}$), 115.2 (s, $\text{C}=\text{C}=\text{N}$), 101.3 – 101.1 (m, C_{Ar}), 32.7 (s, C_{Aliph}), 25.9 (s, $\text{H}-\text{C}_{\text{Aliph}}$), 24.5 (s, $\text{H}-\text{C}_{\text{Aliph}}$), 20.95 (s, $\text{H}-\text{C}_{\text{Aliph}}$), 20.94 (s, $\text{H}-\text{C}_{\text{Aliph}}$), 18.04 (s, $\text{H}-\text{C}_{\text{Aliph}}$), 18.03 (s, $\text{H}-\text{C}_{\text{Aliph}}$) ppm.

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ NMR (282 MHz, C_6D_6): δ -137.0 (ddd, $^3J_{\text{F,F}} = 21.4\text{ Hz}$, $^5J_{\text{F,F}} = 11.4\text{ Hz}$, $^4J_{\text{F,F}} = 9.5\text{ Hz}$, 1F, $\text{F}_{\text{C,F}}$), -149.5 (ddd, $^3J_{\text{F,F}} = 21.5\text{ Hz}$, $^3J_{\text{F,F}} = 21.5\text{ Hz}$, $^4J_{\text{F,F}} = 9.2\text{ Hz}$, 1F, $\text{F}_{\text{C,F}}$), -161.2 (ddd, $^3J_{\text{F,F}} = 21.1\text{ Hz}$, $^5J_{\text{F,F}} = 11.3\text{ Hz}$, $^4J_{\text{F,F}} = 5.4\text{ Hz}$, 1F, $\text{F}_{\text{C,F}}$), -170.5 (ddd, $^3J_{\text{F,F}} = 22.2\text{ Hz}$, $^3J_{\text{F,F}} = 22.1\text{ Hz}$, $^4J_{\text{F,F}} = 5.5\text{ Hz}$, 1F, $\text{F}_{\text{C,F}}$) ppm. MS (EI) m/z 563 M^+ .

HRMS (ESI +, CH_3CN) m/z 564.2633 (berechnet 564.2633 für $\text{C}_{33}\text{H}_{34}\text{F}_4\text{N}_3\text{O}$, $[\text{M}+\text{H}^+]^+$).

8.5.32 Darstellung von 16a



Ein 10 ml Mikrowellenröhrchen wurde in der Glovebox mit 150,0 mg (0,32 mmol) **14a** befüllt. Nach Ausschleusen wurden dem Ansatz 1 ml THF und 100 μ l destilliertes Wasser hinzugegeben und die Lösung wurde für 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Hochvakuum entfernt und der Rückstand wurde dreimal mit 0,5 ml kaltem n-Hexan und einmal mit 0,5 ml kaltem Diethylether gewaschen. Der farblose Feststoff wurde bei 40 °C für 3 Stunden getrocknet.

Ausbeute: 84,2 mg (0,17 mmol, 54 %)

Anmerkung: Die NMR-Daten sind eine Mischung aus zwei Isomeren. ^1H -Resonanzen, die keinem Isomer zugeordnet sind, sind eine Mischung beider Isomere. Integrale für Isomerengemische werden nur für das Hauptisomer angegeben.

^1H NMR (300 MHz, C_6D_6): δ 8.25 – 8.17 (m, 1H, H_{Ar}), 6.95 – 6.81 (m, 4H, H_{Ar}), 6.77 – 6.68 (m, 2H, H_{Ar}), 6.59 – 6.54 (m, 1H, H_{Ar}), 5.34 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 10.9$ Hz, 1H, H_{Ar} (Isomer 1)), 5.18 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 10.5$ Hz, 1H, H_{Ar} (Isomer 2)), 2.62 (s, 3H, H_{Aliph} (Isomer 2)), 2.57 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 10.9$ Hz, 1H, N-H), 2.51 (s, 3H, H_{Aliph} (Isomer 2)), 2.39 (s, 3H, H_{Aliph} (Isomer 1)), 2.37 (s, 3H, H_{Aliph} (Isomer 1)), 2.31 (s, 3H, H_{Aliph} (Isomer 1)), 2.14 (s, 3H, H_{Aliph} (Isomer 1)), 2.09 (s, 3H, H_{Aliph} (Isomer 2)), 2.08 (s, 3H, H_{Aliph} (Isomer 1)), 1.99 (s, 3H, H_{Aliph} (Isomer 2)), 1.97 (s, 3H, H_{Aliph} (Isomer 1)), 0.82 (s, 9H, H_{Aliph} (Isomer 2)), 0.76 (s, 9H, H_{Aliph} (Isomer 1)) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75 MHz, C_6D_6): δ 169.1 (s, $(\text{O})\text{C}-\text{CHNH}$), 165.7 (s, $(\text{O})\text{C}-\text{C}_{\text{Ar}}$), 138.9 (s, C_{Ar}), 138.5 (s, C_{Ar}), 138.2 (s, C_{Ar}), 137.2 (s, C_{Ar}), 137.1 (s, C_{Ar}), 136.7 (s, C_{Ar}), 136.6 (s, C_{Ar}), 135.4 (s, C_{Ar}), 134.5 (s, C_{Ar}), 132.0 (s, H- C_{Ar}), 131.6 (s, C_{Ar}), 131.3 (s, H- C_{Ar}), 130.9 (s, H- C_{Ar}), 129.5 (s, H- C_{Ar}), 129.4 (s, H- C_{Ar}), 128.8 (s, H- C_{Ar}), 125.9 (s, H- C_{Ar}), 122.0 (s, H- C_{Ar}), 66.4 (s, $\text{C}-\text{NH}$), 50.5 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 29.9 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 21.0 (s, C_{Aliph}), 20.9 (s, C_{Aliph}), 19.63 (s, C_{Aliph}), 19.58 (s, C_{Aliph}), 19.3 (s, C_{Aliph}), 18.5 (s, C_{Aliph}) ppm.

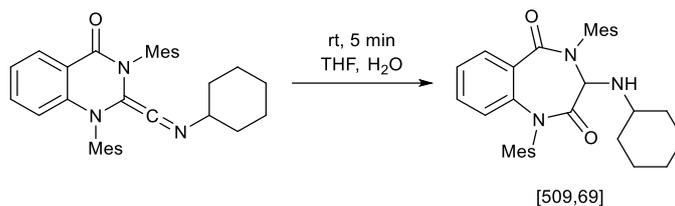
HRMS (ESI +, CHCl_3) m/z 484.2962 (berechnet 484.2959 für $\text{C}_{31}\text{H}_{38}\text{N}_3\text{O}_2$, $[\text{M}+\text{H}]^+$).

Elementaranalyse für $C_{31}H_{37}N_3O_2$ (483.66)

Berechnet(%): C 76.98, H 7.71, N 8.69.

Gefunden(%): C 76.82, H 7.80, N 8.44.

8.5.33 Darstellung von 17



Ein 10 ml Mikrowellenröhrchen wurde in der Glovebox mit 150,0 mg (0,31 mmol) **15a** befüllt. Nach Ausschleusen wurden 1 ml THF und 100 μ l destilliertes Wasser hinzugefügt und der Ansatz wurde bei Raumtemperatur für 30 Minuten gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Hochvakuum entfernt und der Rückstand wurde dreimal mit 0,2 ml Methanol gewaschen. Der farblose Feststoff wurde bei 40 °C für 4 Stunden getrocknet.

Ausbeute: 109,6 mg (0,22 mmol, 69 %)

Anmerkung: Die NMR-Daten sind eine Mischung aus zwei Isomeren. ^1H -Resonanzen, die keinem Isomer zugeordnet sind, sind eine Mischung beider Isomere. Integrale für Isomermischungen werden nur für das Hauptisomer angegeben.

^1H NMR (300 MHz, C_6D_6): δ 8.31 – 8.18 (m, 1H, H_{Ar}), 6.94 – 6.80 (m, 4H, 2 x H_{Ar} + 2 x H_{Ar}), 6.76 – 6.65 (m, 2H, H_{Ar} + H_{Ar}), 6.62 (s, 1H, H_{Ar} (Isomer 2)), 6.59 (s, 1H, H_{Ar} (Isomer 1)), 5.31 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 10.5$ Hz, 1H, $\text{C}(\text{O})\text{CH}\text{NHNH}$ (Isomer 1)), 5.17 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 11.3$ Hz, 1H, $\text{C}(\text{O})\text{CH}\text{NHNH}$ (Isomer 2)), 2.60 (s, 3H, H_{Aliph} (Isomer 2)), 2.51 (s, 3H, H_{Aliph} (Isomer 2)), 2.41 (s, 3H, H_{Aliph} (Isomer 1)), 2.39 – 2.33 (m, 4H, H_{Aliph} (Isomer 2) + NH), 2.30 (s, 3H, H_{Aliph} (Isomer 1)), 2.27 – 2.13 (m, 1H, $\text{H}_{\text{Aliph-}ipso\text{-cyclohexyl}}$), 2.14 (s, 3H, H_{Aliph} (Isomer 1)), 2.12 (s, 3H, H_{Aliph} (Isomer 2)), 2.09 (s, 3H, H_{Aliph} (Isomer 1)), 1.98 (s, 3H, H_{Aliph} (Isomer 2)), 1.96 (s, 3H, H_{Aliph} (Isomer 1)), 1.57 – 1.21 (m, 5H, $\text{H}_{\text{Aliph-cyclohexyl}}$), 0.99 – 0.65 (m, 5H, $\text{H}_{\text{Aliph-cyclohexyl}}$) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75 MHz, C_6D_6): δ 168.9 (s, $\text{N}\underline{\text{C}}(\text{O})\text{CH}$), 165.3 (s, $\text{C}_{\text{Ar}}\underline{\text{C}}(\text{O})\text{NCH}$), 139.0 (s, C_{Ar}), 138.8 (s, C_{Ar}), 138.2 (s, C_{Ar}), 137.4 (s, C_{Ar}), 136.6 (s, C_{Ar}), 136.6 (s, C_{Ar}), 135.4 (s, C_{Ar}), 134.5 (s, C_{Ar}), 132.0 (s, 2 x H-C_{Ar}), 130.9 (s, H-C_{Ar}), 129.5 (s, H-C_{Ar} + H-C_{Ar}), 128.7 (s, H-C_{Ar}), 125.7 (s, H-C_{Ar}), 121.6 (s, C_{Ar}), 69.3 (s, $\text{C}(\text{O})\text{CH}\text{NHNH}$), 56.6 (s, $\text{C}_{\text{Aliph-}ipso\text{-cyclohexyl}}$), 34.8 (s, $\text{C}_{\text{Aliph-cyclohexyl}}$), 33.6 (s, $\text{C}_{\text{Aliph-cyclohexyl}}$), 25.9 (s, $\text{C}_{\text{Aliph-cyclohexyl}}$), 25.2 (s, $\text{C}_{\text{Aliph-cyclohexyl}}$), 25.1 (s, $\text{C}_{\text{Aliph-cyclohexyl}}$), 21.1 (s, C_{Aliph}), 20.9 (s, C_{Aliph}), 19.5 (s, C_{Aliph}), 19.3 (s, C_{Aliph}), 18.9 (s, C_{Aliph}), 18.4 (s, C_{Aliph}) ppm.

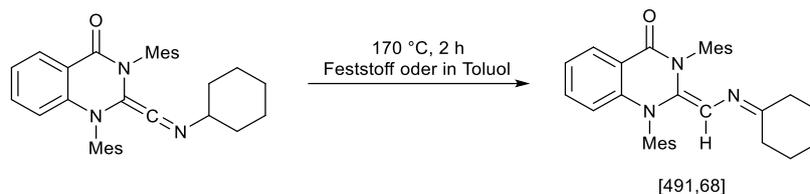
MS (EI) m/z 509 M⁺.

Elementaranalyse für C₃₃H₃₉N₃O₂ (509.69):

Berechnet(%): C 77.76, H 7.71, N 8.24.

Gefunden(%): C 77.48, H 7.52, N 7.97.

8.5.34 Darstellung von 20



Ein 50 ml Schlenkkolben wurde mit 521,0 mg (1,06 mmol) **15a** in der Glovebox befüllt und ausgeschleust. Der Feststoff wurde auf 170 °C erhitzt und für 4 Stunden belassen. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde der Feststoff in 0,4 ml Acetonitril gelöst und auf -50 °C abgekühlt. Das Lösungsmittel wurde abdekantiert und der orangefarbene Feststoff wurde bei 40 °C für 4 Stunden getrocknet.

Ausbeute: 122,5 mg (0,25 mmol, 24 %)

Anmerkung: Die NMR-Daten sind eine Mischung aus zwei Isomeren. Integrale für Isomermischungen werden nur für das Hauptisomer angegeben.

^1H NMR (300 MHz, C_6D_6): δ 8.42 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 7.3\text{ Hz}$, $^4J_{\text{H,H}} = 1.7\text{ Hz}$, 1H, H_{Ar}), 6.97 – 6.87 (m, 1H, H_{Ar}), 6.86 – 6.76 (m, 4H, H_{Ar}), 6.70 – 6.60 (m, 1H, H_{Ar}), 6.38 – 5.95 (m, 1H, H_{Ar}), 5.56 – 5.38 (m, 1H, C=CH-N=C), 2.43 – 2.31 (m, 6H, H_{Aliph}), 2.26 – 2.20 (m, 6H, H_{Aliph}), 2.14 – 2.08 (m, 6H, H_{Aliph}) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75 MHz, C_6D_6): δ 162.2 (s, NCN (Isomer 1)), 162.0 (s, NCN (Isomer 2)), 159.8 (s, C_{Amide} (Isomer 2)), 159.1 (s, C_{Amide} (Isomer 1)), 144.5 (s, C_{Ar} (Isomer 1)), 144.1 (s, C_{Ar} (Isomer 2)), 138.9 (s, C_{Ar} (Isomer 2)), 138.0 (s, C_{Ar} (Isomer 1)), 137.8 (s, C_{Ar} (Isomer 1)), 137.8 (s, C_{Ar} (Isomer 2)), 137.6 (s, 2 x C_{Ar} (Isomer 1)), 137.3 (s, 2 x C_{Ar} (Isomer 1)), 136.3 (s, C_{Ar} (Isomer 2)), 136.2 (s, C_{Ar} (Isomer 2)), 136.0 (s, 2 x C_{Ar} (Isomer 1)), 134.8 (s, C_{Ar} (Isomer 2)), 134.8 (s, H- C_{Ar} (Isomer 1)), 134.7 (s, H- C_{Ar} (Isomer 2)), 134.4 (s, 2 x C_{Ar} (Isomer 2)), 134.1 (s, C_{Ar} (Isomer 2)), 130.9 (s, 2 x H- C_{Ar} (Isomer 2)), 130.0 (s, 2 x H- C_{Ar} (Isomer 1)), 129.7 (s, H- C_{Ar} (Isomer 2)), 129.2 (s, 2 x H- C_{Ar} (Isomer 2)), 129.0 (s, 2 x H- C_{Ar} (Isomer 1)), 128.2 (s, H- C_{Ar} (Isomer 1)), 120.4 (s, H- C_{Ar} (Isomer 1)), 120.0 (s, H- C_{Ar} (Isomer 2)), 115.4 (s, C_{Ar} (Isomer 1)), 115.0 (s, C_{Ar} (Isomer 2)), 113.0 (s, H- C_{Ar} (Isomer 1)), 112.2 (s, H- C_{Ar} (Isomer 2)), 98.9 (s, $\text{C}_{\text{Olef-}ipso\text{-cyclohexyl}}$ (Isomer 1)), 98.7 (s, $\text{C}_{\text{Olef-}ipso\text{-cyclohexyl}}$ (Isomer 2)), 38.9 (s, $\text{C}_{\text{Aliph-cyclohexyl}}$), 28.2 (s, $\text{C}_{\text{Aliph-cyclohexyl}}$ (Isomer 2)), 28.1 (s, $\text{C}_{\text{Aliph-cyclohexyl}}$ (Isomer 1)), 27.5 (s, $\text{C}_{\text{Aliph-cyclohexyl}}$), 27.0 (s, $\text{C}_{\text{Aliph-cyclohexyl}}$ (Isomer 2)), 26.9 (s, $\text{C}_{\text{Aliph-cyclohexyl}}$ (Isomer 1)), 26.1 (s, $\text{C}_{\text{Aliph-cyclohexyl}}$ (Isomer 2)), 26.1 (s, $\text{C}_{\text{Aliph-cyclohexyl}}$ (Isomer 1)), 21.1 (s, 2 x C_{Aliph}), 18.6 (s, C_{Aliph} (Isomer 2)), 18.3 (s, C_{Aliph} (Isomer 1)), 17.8 (s, 2 x C_{Aliph} (Isomer 1)), 17.8 (s, 2 x C_{Aliph} (Isomer 2)) ppm.

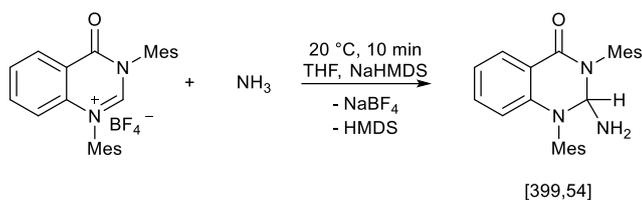
HRMS (ESI +, CH₂Cl₂) m/z 492.3014 (berechnet 492.3009 für C₃₃H₃₈N₃O, [M+H]⁺).

Elementaranalyse für C₃₃H₃₇N₃O (491.68)

Berechnet(%): C 80.61, H 7.59, N 8.55.

Gefunden(%): C 80.59, H 7.70, N 8.34.

8.5.35 Darstellung von 22a



250 mg (0,53 mmol) **3a** wurden in einem 10 ml Mikrowellenröhrchen vorgelegt, verschlossen, sekuriert und auf $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. 1 ml trockenes THF und 558 μl (0,56 mmol) einer 1 M Lösung von NaHMDS in THF wurden hinzugefügt. Der Ansatz wurde bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ erst für 30 Minuten und dann für 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Das Mikrowellenröhrchen wurde zentrifugiert und der Überstand wurde mit einer sekurierten Spritze entfernt. Der blassgelbe Rückstand wurde dreimal mit je 0,8 ml Diethylether gewaschen. Der farblose Rückstand wurde in trockenem Toluol suspendiert und zentrifugiert. Der Überstand wurde mit einer sekurierten Spritze in ein sekuriertes 10 ml Mikrowellenröhrchen überführt. Das Lösungsmittel wurde im Hochvakuum entfernt. Der farblose Feststoff wurde in 1 ml THF suspendiert. Die Suspension wurde für 10 Minuten unter ständigem Rühren mit gasförmigem NH_3 durchgeblubbert. Das Lösungsmittel wurde im Hochvakuum entfernt und der Feststoff wurde bei $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ für 2 Stunden getrocknet.

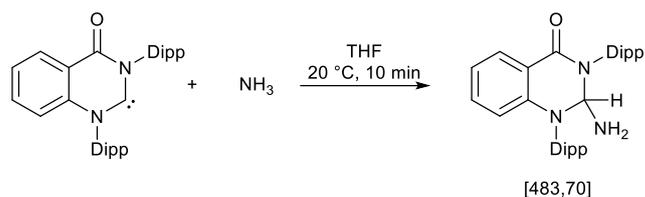
Ausbeute: 174,1 mg (0,43 mmol, 82 %)

$^1\text{H NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ 8.11 – 8.08 (m, 1H, H_{Ar}), 7.24 – 7.21 (m, 1H, H_{Ar}), 7.03 (s, 1H, H_{Ar}), 7.00 (s, 1H, H_{Ar}), 6.97 (s, 1H, H_{Ar}), 6.96 (s, 1H, H_{Ar}), 6.87 – 6.82 (m, 1H, H_{Ar}), 6.12 – 6.09 (m, 1H, H_{Ar}), 6.07 – 6.03 (m, 1H, NCHN), 2.34 (s, 3H, H_{Aliph}), 2.33 (s, 3H, H_{Aliph}), 2.30 (s, 6H, H_{Aliph}), 2.29 (s, 3H, H_{Aliph}), 2.17 (s, 3H, H_{Aliph}), 1.72 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.3\text{ Hz}$, 2H, NH_2) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75 MHz, CDCl_3): δ 162.2 (s, C_{Amide}), 145.5 (s, C_{Ar}), 138.9 (s, C_{Ar}), 137.9 (s, C_{Ar}), 137.70 (s, C_{Ar}), 137.68 (s, C_{Ar}), 137.6 (s, C_{Ar}), 135.5 (s, C_{Ar}), 135.2 (s, C_{Ar}), 134.0 (s, H-C_{Ar}), 133.9 (s, C_{Ar}), 130.5 (s, H-C_{Ar}), 130.0 (s, H-C_{Ar}), 129.8 (s, H-C_{Ar}), 129.51 (s, H-C_{Ar}), 129.45 (s, H-C_{Ar}), 118.3 (s, H-C_{Ar}), 114.7 (s, C_{Ar}), 113.1 (s, H-C_{Ar}), 81.2 (s, NCHN), 21.1 (s, C_{Aliph}), 19.5 (s, C_{Aliph}), 19.3 (s, C_{Aliph}), 19.2 (s, C_{Aliph}), 18.9 (s, C_{Aliph}) ppm.

HRMS (ESI +, CD_2Cl_2) m/z 400.2379 (berechnet 400.2383 für $\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{N}_3\text{O}^+$, $[\text{M}+\text{H}^+]^+$).

8.5.36 Darstellung von 22b



Ein 10 ml Mikrowellenröhrchen wurde in einer Glovebox mit 100 mg (0,18 mmol) **4b** befüllt. Nach Ausschleusen wurde 1 ml trockenes THF hinzugegeben und die Suspension wurde unter konstantem Rühren für 10 Minuten mit gasförmigem NH₃ begast. Das Lösungsmittel wurde im Hochvakuum entfernt, der Rückstand wurde einmal mit 0,5 ml kaltem trockenem Diethylether und einmal mit 1 ml kaltem trockenem *n*-Hexan gewaschen. Der farblose Feststoff wurde bei 30 °C für 12 Stunden getrocknet.

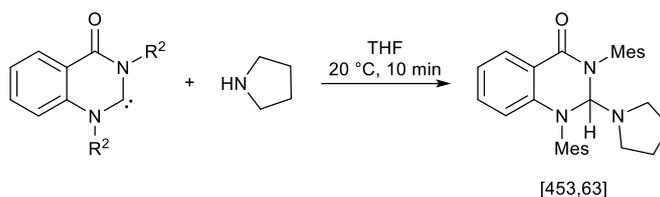
Ausbeute: 63,8 mg (0,13 mmol, 73 %)

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 8.16 – 8.09 (m, 1H, H_{Ar}), 7.49 – 7.19 (m, 7H, H_{Ar}), 6.91 – 6.82 (m, 1H, H_{Ar}), 6.21 – 6.09 (m, 2H, H_{Ar} + NCHN), 3.60 (hept, ³J_{H,H} = 7.0 Hz, 1H, H_{Aliph}), 3.44 (hept, ³J_{H,H} = 7.0 Hz, 1H, H_{Aliph}), 3.06 (hept, ³J_{H,H} = 6.9 Hz, 1H, H_{Aliph}), 2.91 (hept, ³J_{H,H} = 6.8 Hz, 1H, H_{Aliph}), 1.47 (d, ³J_{H,H} = 8.4 Hz, 2H, NH₂), 1.33 – 1.25 (m, 9H, H_{Aliph}), 1.22 (d, ³J_{H,H} = 6.9 Hz, 6H, H_{Aliph}), 1.18 (d, ³J_{H,H} = 6.9 Hz, 3H, H_{Aliph}), 1.14 (d, ³J_{H,H} = 6.7 Hz, 3H, H_{Aliph}), 1.06 (d, ³J_{H,H} = 6.8 Hz, 3H, H_{Aliph}) ppm.

¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 163.7 (s, C_{Amide}), 149.6 (s, C_{Ar}), 148.6 (s, C_{Ar}), 148.2 (s, C_{Ar}), 147.2 (s, C_{Ar}), 146.7 (s, C_{Ar}), 134.6 (s, H-C_{Ar}), 133.7 (s, C_{Ar}), 133.1 (s, C_{Ar}), 129.7 (s, H-C_{Ar}), 129.3 (s, H-C_{Ar}), 129.0 (s, H-C_{Ar}), 125.5 (s, H-C_{Ar}), 124.9 (s, H-C_{Ar}), 124.7 (s, H-C_{Ar}), 124.0 (s, H-C_{Ar}), 118.6 (s, H-C_{Ar}), 114.9 (s, C_{Ar}), 114.1 (s, H-C_{Ar}), 82.6 (s, NCHN), 29.9 (s, H-C_{Aliph}), 29.6 (s, H-C_{Aliph}), 29.4 (s, H-C_{Aliph}), 28.8 (s, H-C_{Aliph}), 25.6 (s, H-C_{Aliph}), 25.5 (s, H-C_{Aliph}), 24.7 (s, H-C_{Aliph}), 24.3 (s, H-C_{Aliph}), 24.0 (s, H-C_{Aliph}), 23.6 (s, H-C_{Aliph}) ppm.

HRMS (ESI +, CHCl₃) m/z 484.3321 (berechnet 484.3322 für C₃₂H₄₁N₃O⁺, [M+H]⁺).

8.5.37 Darstellung von 23



Ein 10 ml Mikrowellenröhrchen wurde in einer Glovebox mit 100 mg (0,21 mmol) **4b** befüllt. Nach Ausschleusen wurden 1 ml trockenes THF und unter Rühren 35 μ l (0,42 mmol) Pyrrolidin hinzugefügt. Die Lösung wurde bei 20 °C für 10 Minuten gerührt. Das Lösungsmittel des Filtrats wurde im Hochvakuum entfernt und der Rückstand wurde zweimal mit 2 ml trockenem Diethylether gewaschen. Der farblose Feststoff wurde bei 40 °C für 12 Stunden getrocknet.

Ausbeute: 82,1 mg (0,18 mmol, 86 %)

^1H NMR (300 MHz, C_6D_6): δ 8.63 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 7.8$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 1.7$ Hz, 1H, H_{Ar}), 7.07 – 6.97 (m, 1H, H_{Ar}), 6.84 – 6.69 (m, 5H, $\text{H}_{\text{Ar}} + 4 \times \text{H}_{\text{Ar}}$), 6.27 (s, 1H, NCHN), 6.25 – 6.19 (m, 1H, H_{Ar}), 2.68 – 2.50 (m, 4H, H_{Aliph}), 2.49 (s, 3H, H_{Aliph}), 2.30 (s, 3H, H_{Aliph}), 2.18 (s, 3H, H_{Aliph}), 2.12 (s, 3H, H_{Aliph}), 2.11 (s, 3H, H_{Aliph}), 1.96 (s, 3H, H_{Aliph}), 1.09 – 0.99 (m, 4H, H_{Aliph}) ppm.

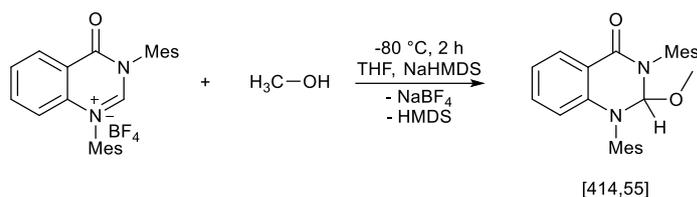
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75 MHz, C_6D_6): δ 162.8 (s, C_{Amide}), 147.2 (s, C_{Ar}), 138.7 (s, C_{Ar}), 138.6 (s, C_{Ar}), 138.2 (s, C_{Ar}), 138.1 (s, C_{Ar}), 137.0 (s, $2 \times \text{C}_{\text{Ar}}$), 136.7 (s, C_{Ar}), 135.8 (s, C_{Ar}), 135.6 (s, H- C_{Ar}), 130.4 (s, H- C_{Ar}), 130.2 (s, H- C_{Ar}), 130.0 (s, H- C_{Ar}), 129.7 (s, H- C_{Ar}), 129.5 (s, H- C_{Ar}), 119.0 (s, H- C_{Ar}), 118.0 (s, C_{Ar}), 114.4 (s, H- C_{Ar}), 87.0 (s, NCHN), 47.4 (s, C_{Aliph}), 24.9 (s, C_{Aliph}), 20.9 (s, $2 \times \text{C}_{\text{Aliph}}$), 19.9 (s, C_{Aliph}), 19.8 (s, C_{Aliph}), 19.7 (s, C_{Aliph}), 19.0 (s, C_{Aliph}) ppm.

Elementaranalyse für $\text{C}_{30}\text{H}_{35}\text{N}_3\text{O}$ (453.63)

Berechnet(%): C 79.43, H 7.78, N 9.26.

Gefunden(%): C 79.33, H 7.85, N 9.04.

8.5.38 Darstellung von 24a



150,0 mg (0,32 mmol) **3a** wurden in einem 10 ml Mikrowellenröhrchen vorgelegt, verschlossen, sekuriert und auf -80 °C abgekühlt. Zu dem Ansatz wurden 1 ml trockenes THF und 175 µl (0,35 mmol) einer 2 M Lösung von NaHMDS in THF hinzugefügt. Der Ansatz wurde dann bei -80 °C für 30 Minuten gerührt und anschließend für 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt. 0,5 ml (Überschuss) Methanol wurden zur Suspension gegeben und für 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Hochvakuum entfernt und der Rückstand wurde mit Dichlormethan filtriert. Das Lösungsmittel des Filtrats wurde im Hochvakuum entfernt und der Rückstand wurde zweimal mit 0,5 ml kaltem n-Hexan gewaschen. Der farblose Feststoff wurde bei 40 °C für 12 Stunden getrocknet.

Ausbeute: 124,3 mg (0,30 mmol, 94 %)

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 8.12 (dd, ³J_{H,H} = 7.8 Hz, ⁴J_{H,H} = 1.6 Hz, 1H, H_{Ar}), 7.29 – 7.20 (m, 1H, H_{Ar}), 7.01 (s, 2H, H_{Ar}), 6.97 (s, 1H, H_{Ar}), 6.94 (s, 1H, H_{Ar}), 6.89 – 6.81 (m, 1H, H_{Ar}), 6.15 – 6.08 (m, 1H, H_{Ar}), 5.62 (s, 1H, NCHN), 2.82 (s, 3H, H_{OMe}), 2.36 (s, 3H, H_{Aliph}), 2.34 (s, 3H, H_{Aliph}), 2.33 (s, 3H, H_{Aliph}), 2.30 (s, 3H, H_{Aliph}), 2.29 (s, 3H, H_{Aliph}), 2.26 (s, 3H, H_{Aliph}) ppm.

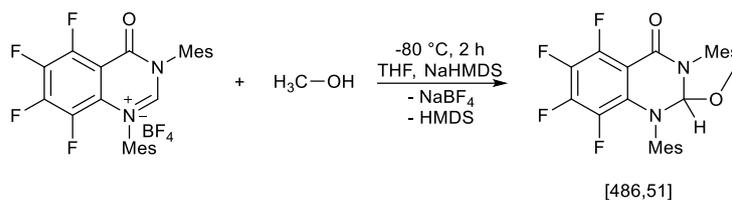
¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 160.5 (s, C_{Amide}), 144.0 (s, C_{Ar}), 140.3 (s, C_{Ar}), 139.2 (s, C_{Ar}), 138.4 (s, C_{Ar}), 137.9 (s, C_{Ar}), 136.6 (s, C_{Ar}), 134.9 (s, C_{Ar}), 134.5 (s, C_{Ar}), 134.1 (s, C_{Ar}), 134.0 (s, H-C_{Ar}), 130.3 (s, H-C_{Ar}), 130.2 (s, H-C_{Ar}), 129.9 (s, H-C_{Ar}), 129.4 (s, H-C_{Ar}), 129.1 (s, H-C_{Ar}), 117.6 (s, H-C_{Ar}), 112.8 (s, C_{Ar}), 112.2 (s, H-C_{Ar}), 101.6 (s, NCHN), 58.9 (s, C_{OMe}), 21.1 (s, 2 x C_{Aliph}), 19.2 (s, C_{Aliph}), 19.0 (s, C_{Aliph}), 18.5 (s, C_{Aliph}), 18.4 (s, C_{Aliph}) ppm.

Elementaranalyse für C₂₇H₃₀N₂O₂ (414.55)

Berechnet(%): C 78.23, H 7.29, N 6.76.

Gefunden(%): C 78.23, H 7.21, N 6.60.

8.5.39 Darstellung von 24b



300 mg (0,55 mmol) **3c** wurden in einem 10 ml Mikrowellenröhrchen vorgelegt, verschlossen, gesekuriert und auf 0 °C abgekühlt. 105 mg (2,77 mmol) Lithiummethanolat, gelöst in 1 ml (Überschuss) Methanol, wurden hinzugefügt und der Ansatz wurde bei 0 °C für 30 Minuten gerührt und anschließend für 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Hochvakuum entfernt und der Rückstand wurde mit trockenem Toluol filtriert. Das Lösungsmittel des Filtrats wurde im Hochvakuum bei 45 °C entfernt und der Rückstand wurde zweimal mit 0,5 ml kaltem n-Hexan gewaschen. Der farblose Feststoff wurde bei 40 °C für 6 Stunden getrocknet.

Ausbeute: 198,5 mg (0,41 mmol, 74 %)

Anmerkung: ^{13}C -Resonanzen für die C,F-Kohlenstoffe können nicht eindeutig von der Baseline unterschieden werden.

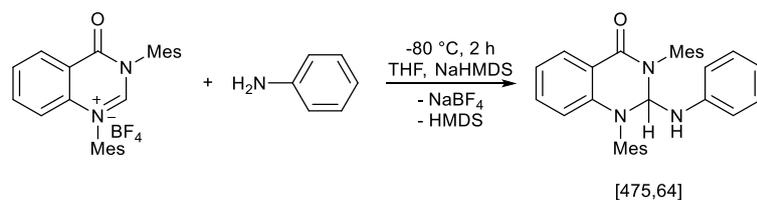
^1H NMR (300 MHz, C_6D_6): δ 6.79 (s, 1H, H_{Ar}), 6.76 (s, 1H, H_{Ar}), 6.64 (s, 1H, H_{Ar}), 6.60 (s, 1H, H_{Ar}), 5.22 (s, 1H, NCHON), 2.72 (s, 3H, H_{Aliph}), 2.48 (s, 3H, H_{Aliph}), 2.33 (s, 3H, H_{Aliph}), 2.08 (s, 3H, H_{Aliph}), 2.07 (s, 3H, H_{Aliph}), 1.98 (s, 3H, H_{Aliph}), 1.92 (s, 3H, H_{Aliph}) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75 MHz, C_6D_6): δ 155.7 – 155.5 (m, C_{Amide}), 138.7 (s, C_{Ar}), 138.1 (s, C_{Ar}), 137.8 (s, C_{Ar}), 137.6 (s, C_{Ar}), 137.6 (s, C_{Ar}), 135.3 (d, $J_{\text{C,F}} = 2.2$ Hz, $\text{C}_{\text{Ar-O-Mes}}$), 135.2 (s, C_{Ar}), 134.4 (s, C_{Ar}), 130.5 (s, H- C_{Ar}), 130.3 (s, H- C_{Ar}), 130.2 (s, H- C_{Ar}), 129.9 (s, H- C_{Ar}), 102.0 (s, 1H, NCHON), 57.8 (s, C_{OMe}), 20.8 (s, C_{Aliph}), 20.8 (s, C_{Aliph}), 19.4 (s, C_{Aliph}), 19.0 (s, C_{Aliph}), 19.0 (s, C_{Aliph}), 18.4 (s, C_{Aliph}) ppm.

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ NMR (282 MHz, C_6D_6): δ -138.4 (ddd, $^3J_{\text{F,F}} = 21.9$ Hz, $^5J_{\text{F,F}} = 12.2$ Hz, $^4J_{\text{F,F}} = 8.1$ Hz, 1F, $\text{F}_{\text{C,F}}$), -150.3 (ddd, $^3J_{\text{F,F}} = 21.6$ Hz, $^3J_{\text{F,F}} = 20.2$ Hz, $^4J_{\text{F,F}} = 80.0$ Hz, 1F, $\text{F}_{\text{C,F}}$), -157.8 (ddd, $^3J_{\text{F,F}} = 20.4$ Hz, $^5J_{\text{F,F}} = 12.2$ Hz, $^4J_{\text{F,F}} = 3.5$ Hz, 1F, $\text{F}_{\text{C,F}}$), -167.42 (ddd, $^3J_{\text{F,F}} = 21.9$ Hz, $^3J_{\text{F,F}} = 21.9$ Hz, $^4J_{\text{F,F}} = 3.5$ Hz, 1F, $\text{F}_{\text{C,F}}$) ppm. MS (EI) m/z 486 M^+ .

HRMS (ESI +, CHCl_3) m/z 487.2007 (berechnet 487.2003 für $\text{C}_{27}\text{H}_{27}\text{F}_4\text{N}_2\text{O}_2$, $[\text{M}+\text{H}^+]^+$).

8.5.40 Darstellung von 25



200,0 mg (0,43 mmol) **3a** wurden in einem 10 ml Mikrowellenröhrchen vorgelegt, verschlossen, sekuriert und auf $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt. Zu dem Ansatz wurden 1 ml trockenes THF und 234 μl (0,47 mmol) einer 2 M Lösung von NaHMDS in THF hinzugefügt. Der Ansatz wurde bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ für 30 Minuten gerührt und anschließend für 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt. 43 μl (0,47 mmol) Anilin wurden zur Suspension gegeben, welche dann für 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt wurde. Das Lösungsmittel wurde im Hochvakuum entfernt und der Rückstand wurde mit trockenem Toluol filtriert. Das Lösungsmittel des Filtrats wurde im Hochvakuum entfernt und der Rückstand wurde dreimal mit 1 ml kaltem trockenem Diethylether gewaschen. Der farblose Feststoff wurde bei $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ für 5 Stunden getrocknet.

Ausbeute: 109,9 mg (0,23 mmol, 54 %)

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, C_6D_6): δ 8.61 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 7.8\text{ Hz}$, $^4J_{\text{H,H}} = 1.7\text{ Hz}$, 1H, H_{Ar}), 7.08 – 6.99 (m, 1H, H_{Ar}), 6.81 – 6.74 (m, 1H, H_{Ar}), 6.73 – 6.61 (m, 6H, 4 $\text{H}_{\text{Ar-H}}$ + 2 $\text{H}_{\text{Ar-aniline}}$), 6.43 – 6.37 (m, 1H, H_{Ar}), 6.42 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 10.1\text{ Hz}$, 1H, NCHNN), 6.25 – 6.18 (m, 1H, H_{Ar}), 6.89 – 6.80 (m, 2H, $\text{H}_{\text{Ar-aniline}}$), 4.44 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 10.2\text{ Hz}$, 1H, NH), 2.35 (s, 3H, H_{Aliph}), 2.27 (s, 3H, H_{Aliph}), 2.13 (s, 3H, H_{Aliph}), 2.11 (s, 3H, H_{Aliph}), 2.01 (s, 3H, H_{Aliph}), 1.98 (s, 3H, H_{Aliph}) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75 MHz, C_6D_6): δ 160.8 (s, C_{Amide}), 145.4 (s, C_{Ar}), 144.9 (s, C_{Ar}), 139.1 (s, C_{Ar}), 138.4 (s, C_{Ar}), 138.0 (s, C_{Ar}), 137.4 (s, C_{Ar}), 136.3 (s, C_{Ar}), 136.3 (s, $\text{C}_{\text{Ar-aniline}}$), 135.3 (s, C_{Ar}), 135.1 (s, C_{Ar}), 134.1 (s, C_{Ar}), 130.7 (s, H- C_{Ar}), 130.5 (s, H- C_{Ar}), 130.1 (s, H- C_{Ar}), 130.0 (s, H- C_{Ar}), 129.7 (s, H- C_{Ar}), 129.1 (s, 2 x $\text{C}_{\text{Ar-aniline-H}}$), 129.1 (s, $\text{C}_{\text{Ar-aniline-H}}$), 118.9 (s, H- C_{Ar}), 115.1 (s, C_{Ar}), 113.5 (s, H- C_{Ar}), 113.0 (s, 2 x $\text{C}_{\text{Ar-aniline-H}}$), 84.1 (s, NCHNN), 20.9 (s, 2 x C_{Aliph}), 20.1 (s, C_{Aliph}), 19.6 (s, C_{Aliph}), 19.0 (s, C_{Aliph}), 18.9 (s, C_{Aliph}) ppm.

HRMS (ESI +, CH_3CN) m/z 476.2700 (berechnet 476.2696 für $\text{C}_{32}\text{H}_{34}\text{N}_3\text{O}$, $[\text{M}+\text{H}]^+$).

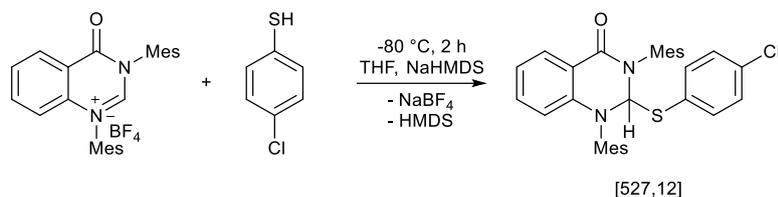
Anmerkung: Das Produkt ist äußerst hygroskopisch. 0.5 Äquivalente Wasser müssen in die Elementaranalyse mit einberechnet werden.

Elementaranalyse für $C_{32}H_{34}N_3O_{1.5}$ (484.64):

Berechnet(%): C 79.31, H 7.07, N 8.67.

Gefunden(%): C 79.06, H 6.95, N 8.36.

8.5.41 Darstellung von 26



300,0 mg (0,64 mmol) **3a** und 101,2 mg (0,70 mmol) 4-Chlorthiophenol wurden in einem 10 ml Mikrowellenröhrchen vorgelegt, verschlossen, sekuriert und auf -80 °C abgekühlt. 2 ml trockenes THF und 700 μl (0,70 mmol) einer 1 M Lösung von NaHMDS in THF wurden hinzugefügt. Der Ansatz wurde bei -80 °C für 30 Minuten gerührt und anschließend für 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Hochvakuum entfernt und der Rückstand wurde mit trockenem Toluol filtriert. Das Lösungsmittel des Filtrats wurde im Hochvakuum entfernt und der Rückstand wurde dreimal mit 0,4 ml kaltem trockenem Diethylether gewaschen. Der farblose Feststoff wurde bei 35 °C für 4 Stunden getrocknet.

Ausbeute: 208,3 mg (0,40 mmol, 61 %)

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CD_2Cl_2): δ 8.02 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 7.8\text{ Hz}$, $^4J_{\text{H,H}} = 1.7\text{ Hz}$, 1H, H_{Ar}), 7.32 – 7.24 (m, 1H, H_{Ar}), 7.06 (s, 2H, H_{Ar}), 6.97 (s, 2H, H_{Ar}), 6.92 – 6.83 (m, 3H, NCHN + H_{Ar} + $\text{H}_{\text{Ar-thiophenyl}}$), 6.46 (bs, 1H, $\text{H}_{\text{Ar-thiophenyl}}$), 6.23 – 6.16 (m, 1H, H_{Ar}), 6.10 – 5.98 (m, 2H, $\text{H}_{\text{Ar-thiophenyl}}$), 2.38 (s, 3H, H_{Aliph}), 2.35 (s, 3H, H_{Aliph}), 2.29 (s, 6H, H_{Aliph}), 2.28 (s, 3H, H_{Aliph}) ppm.

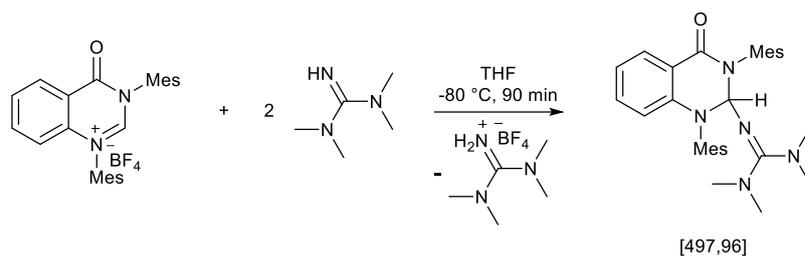
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75 MHz, CD_2Cl_2): δ 159.9 (s, C_{Amide}), 144.6 (s, C_{Ar}), 139.3 (s, C_{Ar}), 138.8 (s, C_{Ar}), 138.3 (s, 2 x C_{Ar}), 137.1 (s, $\text{C}_{\text{Ar-thiophenyl}}$ + $\text{C}_{\text{Ar-thiophenyl-H}}$), 135.3 (s, 2 x $\text{C}_{\text{Ar-thiophenyl-H}}$), 134.9 (s, 2 x C_{Ar}), 134.7 (s, C_{Ar}), 134.6 (s, C_{Ar}), 134.2 (s, H- C_{Ar}), 134.0 (s, $\text{C}_{\text{Ar-thiophenyl}}$), 131.0 (s, 2 x H- C_{Ar}), 130.1 (s, 2 x H- C_{Ar}), 129.3 (s, H- C_{Ar}), 128.9 (s, H- C_{Ar} + $\text{C}_{\text{Ar-thiophenyl-H}}$), 119.3 (s, NCHN), 113.2 (s, C_{Ar}), 112.8 (s, H- C_{Ar}), 21.3 (s, C_{Aliph}), 21.2 (s, C_{Aliph}), 19.8 (s, 2 x C_{Aliph}), 19.7 (s, 2 x C_{Aliph}) ppm.

Elementaranalyse für $\text{C}_{32}\text{H}_{31}\text{ClN}_2\text{OS}$ (527.12)

Berechnet(%): C 72.92, H 5.93, N 5.31, S 6.08.

Gefunden(%): C 72.71, H 6.02, N 5.22, S 5.86.

8.5.42 Darstellung von 27a



150,0 mg (0,32 mmol) **3a** wurden in einem 10 ml Mikrowellenröhrchen vorgelegt, verschlossen, sekuriert und auf -80 °C abgekühlt. 1 ml trockenes THF und 80 μl (0,64 mmol) 1,1,3,3-Tetramethylguanidin wurden hinzugefügt. Der Ansatz wurde erst bei -80 °C für 30 Minuten und anschließend für 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Hochvakuum entfernt und der Rückstand wurde mit trockenem Toluol filtriert. Das Lösungsmittel des Filtrats wurde im Hochvakuum entfernt und der Rückstand wurde dreimal mit einer 1:1 Lösung von THF und *n*-Hexan gewaschen. Der farblose Feststoff wurde bei 40 °C für 12 Stunden getrocknet.

Ausbeute: 146,7 mg (0,29 mmol, 92 %)

^1H NMR (300 MHz, C_6D_6): δ 8.71 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 7.7\text{ Hz}$, $^4J_{\text{H,H}} = 1.7\text{ Hz}$, 1H, H_{Ar}), 7.11 – 7.02 (m, 1H, H_{Ar}), 6.84 – 6.67 (m, 5H, H_{Ar}), 6.41 (s, 1H, NCHN), 6.25 – 6.18 (m, 1H, H_{Ar}), 2.66 (s, 3H, H_{Aliph}), 2.42 (s, 3H, H_{Aliph}), 2.39 (s, 3H, H_{Aliph}), 2.34 (s, 3H, H_{Aliph}), 2.23 (s, 3H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 2.10 (s, 3H, H_{Aliph}), 2.09 (s, 3H, H_{Aliph}), 1.50 (s, 3H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$) ppm.

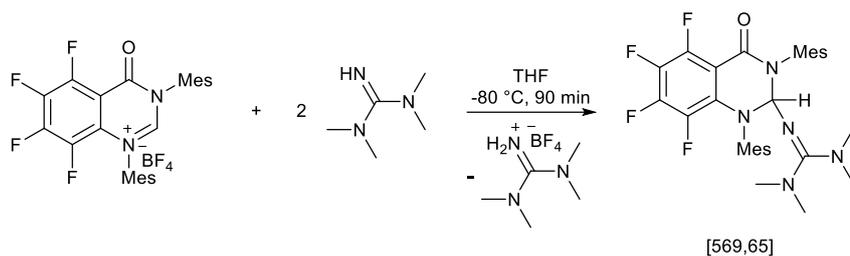
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75 MHz, C_6D_6): δ 161.1 (s, C_{Amide}), 159.2 (s, $\text{C}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_2$), 145.9 (s, C_{Ar}), 140.8 (s, C_{Ar}), 140.3 (s, C_{Ar}), 138.0 (s, C_{Ar}), 137.3 (s, C_{Ar}), 136.5 (s, C_{Ar}), 136.5 (s, C_{Ar}), 136.3 (s, C_{Ar}), 135.6 (s, C_{Ar}), 133.4 (s, H-C_{Ar}), 130.2 (s, H-C_{Ar}), 130.1 (s, H-C_{Ar}), 130.0 (s, H-C_{Ar}), 129.7 (s, H-C_{Ar}), 129.0 (s, H-C_{Ar}), 117.0 (s, H-C_{Ar}), 115.2 (s, C_{Ar}), 112.3 (s, H-C_{Ar}), 85.7 (s, NCHN), 39.2 (s, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 37.6 (s, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 20.9 (s, C_{Aliph}), 20.8 (s, C_{Aliph}), 20.4 (s, C_{Aliph}), 19.2 (s, C_{Aliph}), 18.9 (s, C_{Aliph}) ppm.

Elementaranalyse für $\text{C}_{31}\text{H}_{39}\text{N}_5\text{O}$ (497.69)

Berechnet(%): C 74.81, H 7.90, N 14.07.

Gefunden(%): C 75.07, H 7.78, N 13.83.

8.5.43 Darstellung von 27b



200,0 mg (0,37 mmol) **3c** wurden in einem 10 ml Mikrowellenröhrchen vorgelegt, verschlossen, sekuriert und auf -80 °C abgekühlt. 1 ml trockenes THF und 93 μl (0,74 mmol) 1,1,3,3-Tetramethylguanidin wurden hinzugefügt. Der Ansatz wurde bei 80 °C für 30 Minuten gerührt und anschließend für 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Hochvakuum entfernt und der Rückstand wurde mit trockenem Toluol filtriert. Das Lösungsmittel des Filtrats wurde im Hochvakuum entfernt und der Rückstand wurde zweimal mit 1,5 ml kaltem trockenem Diethylether gewaschen. Der farblose Feststoff wurde bei 35 °C für 7 Stunden getrocknet.

Ausbeute: 134,6 mg (0,24 mmol, 65 %)

^1H NMR (600 MHz, C_6D_6): δ 6.81 (s, 1H, C_{Ar}), 6.76 (s, 1H, H_{Ar}), 6.65 (s, 1H, H_{Ar}), 6.63 (s, 1H, H_{Ar}), 6.05 (s, 1H, NCHN), 2.49 (s, 3H, H_{Aliph}), 2.33 (s, 3H, H_{Aliph}), 2.23 (bs, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 2.14 (s, 3H, H_{Aliph}), 2.13 (s, 3H, H_{Aliph}), 2.08 (s, 3H, H_{Aliph}), 2.05 (s, 3H, H_{Aliph}), 1.75 (s, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (150 MHz, C_6D_6): δ 158.6 – 158.4 (m, C_{Amide}), 158.5 (s, $\text{N}=\underline{\text{C}}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)$), 157.4 – 157.2 (m, C_{Ar}), 149.3 – 147.3 (m, $\text{C}_{\text{C,F}}$), 144.8 – 142.8 (m, $\text{C}_{\text{C,F}}$), 140.4 (s, C_{Ar}), 139.9 – 139.1 (m, $\text{C}_{\text{C,F}}$), 139.2 (d, $J_{\text{C,F}} = 2.9\text{ Hz}$, C_{Ar}), 137.8 (d, $^4J_{\text{C,F}} = 2.6\text{ Hz}$, $\text{C}_{\text{Ar}}^{\text{ipso-Mes}}$), 137.2 (s, C_{Ar}), 137.1 (s, C_{Ar}), 136.2 (s, C_{Ar}), 135.5 (s, C_{Ar}), 135.3 (s, C_{Ar}), 132.8 – 132.6 (m, C_{Ar}), 130.3 (s, H- C_{Ar}), 130.1 (s, H- C_{Ar}), 130.1 (s, H- C_{Ar}), 129.6 (s, H- C_{Ar}), 108.3 – 108.1 (s, C_{Ar}), 87.6 (s, NCHN), 39.4 (s, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 38.4 (s, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 20.9 (s, C_{Aliph}), 20.8 (s, C_{Aliph}), 20.4 (s, C_{Aliph}), 19.8 (s, C_{Aliph}), 19.7 (s, C_{Aliph}), 18.7 (s, C_{Aliph}) ppm.

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ NMR (564 MHz, C_6D_6): δ -139.6 – -139.9 (m, 1F, $\text{F}_{\text{C,F}}$), -152.8 – -153.0 (m, 1F, $\text{F}_{\text{C,F}}$), -158.3 – -158.5 (m, 1F, $\text{F}_{\text{C,F}}$), -168.8 – -169.1 (m, 1F, $\text{F}_{\text{C,F}}$) ppm.

MS (EI) m/z 569 M^+ .

HRMS (ESI +, CHCl_3) m/z 570.2848 (berechnet 570.2851 für $\text{C}_{31}\text{H}_{36}\text{F}_4\text{N}_5\text{O}$, $[\text{M}+\text{H}^+]^+$).

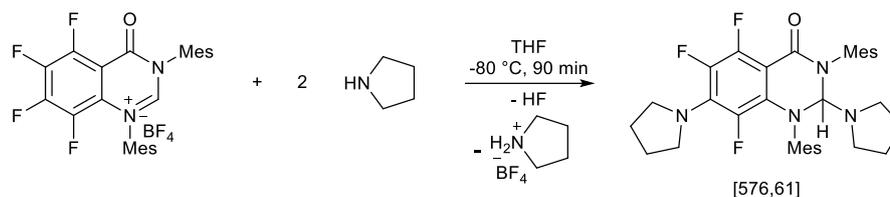
Anmerkung: Das Produkt ist äußerst hygroskopisch, 0.1 Äquivalente Wasser müssen in die Elementaranalyse mit einberechnet werden.

Elementaranalyse für $C_{31}H_{35.2}F_4N_5O_{1.1}$ (571.45)

Berechnet(%): C 65.16, H 6.21, N 12.26.

Gefunden(%): C 64.89, H 6.60, N 12.09.

8.5.44 Darstellung von 28



500,0 mg (0,92 mmol) **3c** wurden in einem 100 ml Schlenkcolben vorgelegt, sekuriert und auf -80 °C abgekühlt. 10 ml trockenes THF und 305 μ l (3,69 mmol) wurden hinzugefügt. Der Ansatz wurde erst bei -80 °C für 30 Minuten und dann für 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Hochvakuum entfernt und der Rückstand wurde mit trockenem Toluol filtriert. Das Lösungsmittel des Filtrats wurde im Hochvakuum entfernt und der Rückstand wurde viermal mit 1,5 ml einer Lösung im 1:1 Verhältnis von Diethylether und THF gewaschen. Der farblose Feststoff wurde bei 30 °C für 12 Stunden getrocknet.

Ausbeute: 324,6 mg (0,56 mmol, 61 %)

^1H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2): δ 6.97 (s, 1H, H_{Ar}), 6.94 (s, 1H, H_{Ar}), 6.87 (s, 1H, H_{Ar}), 6.79 (s, 1H, H_{Ar}), 5.45 (s, 1H, NCHNN), 3.68 – 3.42 (m, 4H, H_{Aliph}), 2.92 – 2.71 (m, 4H, H_{Aliph}), 2.40 (s, 3H, H_{Aliph}), 2.29 (s, 3H, H_{Aliph}), 2.28 (s, 6H, H_{Aliph}), 2.02 (s, 3H, H_{Aliph}), 1.97 (s, 3H, H_{Aliph}), 1.93 – 1.78 (m, 4H, H_{Aliph}), 1.77 – 1.66 (m, 4H, H_{Aliph}) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75 MHz, CD_2Cl_2): δ 158.6 – 158.3 (m, C_{Amide}), 150.1 – 146.4 (m, $\text{C}_{\text{C,F}}$), 142.9 (d, $J_{\text{C,F}} = 1.9$ Hz, $\text{C}_{\text{Ar-o-Mes}}$), 141.1 – 137.7 (m, $\text{C}_{\text{C,F}}$), 138.2 (s, C_{Ar}), 137.8 (s, C_{Ar}), 136.9 (s, C_{Ar}), 136.8 (d, $J_{\text{C,F}} = 1.9$ Hz, $\text{C}_{\text{Ar-o-Mes}}$), 136.5 (s, C_{Ar}), 135.3 (d, $J_{\text{C,F}} = 2.2$ Hz, C_{Ar}), 134.9 (s, C_{Ar}), 132.4 (s, C_{Ar}), 132.0 (s, C_{Ar}), 130.6 (s, C_{Ar}), 130.5 (s, C_{Ar}), 130.2 (s, C_{Ar}), 130.1 (s, C_{Ar}), 100.6 (d, $^2J_{\text{H,H}} = 17.4$ Hz, C_{Ar}), 89.9 (s, NCHNN), 52.2 – 51.8 (m, C_{Aliph}), 48.4 (s, C_{Aliph}), 26.3 (s, C_{Aliph}), 25.7 (s, C_{Aliph}), 21.1 (s, C_{Aliph}), 21.1 (s, C_{Aliph}), 20.3 (s, C_{Aliph}), 19.8 (s, C_{Aliph}), 19.5 (s, C_{Aliph}), 8.5 (s, C_{Aliph}) ppm.

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ NMR (282 MHz, CD_2Cl_2): δ -145.0 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 18.0$ Hz, $^5J_{\text{H,H}} = 10.1$ Hz, 1F, $\text{F}_{\text{C,F}}$), -146.9 (dd, $^5J_{\text{H,H}} = 10.1$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 6.9$ Hz, 1F, $\text{F}_{\text{C,F}}$), -159.8 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 18.1$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 6.9$ Hz, 1F, $\text{F}_{\text{C,F}}$) ppm.

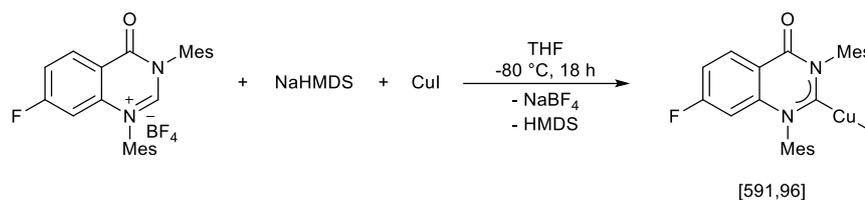
MS (EI) m/z 576 M^+ .

Elementaranalyse für $C_{34}H_{39}F_3N_4O$ (579.71)

Berechnet(%): C 70.81, H 6.82, N 9.72.

Gefunden(%): C 70.81, H 7.03, N 9.52.

8.5.45 Darstellung von F-32a



500,0 mg (1,02 mmol) **F-3a** und 273,0 mg (1,43 mmol) Kupfer(I)-Iodid wurden in einem 100 ml Schlenkcolben sekuriert und auf -80 °C gekühlt. Nacheinander wurden 20 ml Tetrahydrofuran und 1,126 ml (1,13 mmol) einer 1 M Lösung von NaHMDS in Tetrahydrofuran mit einer Spritze hinzugefügt. Die orange-gelbe Suspension wurde unter langsamem Erwärmen auf 25 °C für 17 h gerührt. Das Lösungsmittel wurde bei 25 °C im Hochvakuum entfernt. Der orange-gelbe Feststoff wurde darauf in ein 10 ml Mikrowellenröhrchen transferiert und zweimal mit je 2 ml Methanol, zweimal mit je 2 ml Diethylether und einmal mit 2 ml *n*-Hexan gewaschen. Der gelb-orange Feststoff wurde bei 40 °C für 18 h im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 386,4 mg (0,65 mmol, 64 %)

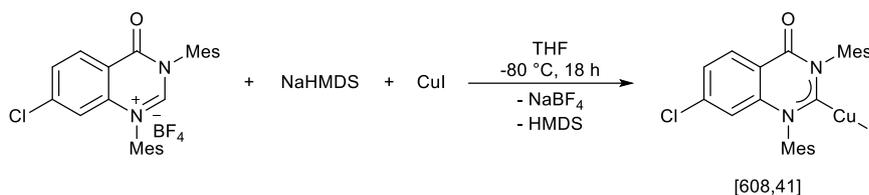
¹H NMR (C₆D₆, 300 MHz): δ 8.09 (dd, ³J_{H,H} = 8.8 Hz, ⁴J_{H,F} = 6.0 Hz, 1H, H_{Ar}), 6.88 (s, 2H, H_{Ar}), 6.75 (s, 2H, H_{Ar}), 6.42 (ddd, ³J_{H,H} = 8.5 Hz, ³J_{H,F} = 8.5 Hz, ⁴J_{H,H} = 2.4 Hz, 1H, H_{Ar}), 6.29 (dd, ³J_{H,F} = 9.6 Hz, ⁴J_{H,H} = 2.4 Hz, 1H, H_{Ar}), 2.26 (s, 9H, H_{Ar}), 2.21 (s, 3H, H_{Ar}), 1.97 (s, 6H, H_{Ar}) ppm.

¹³C{¹H} NMR (75 MHz, C₆D₆): δ 167.1 (d, ¹J_{C,F} = 257.1 Hz, C_{C-F}), 157.4 (s, C_{Amide}), 143.0 (d, ³J_{C,F} = 11.0 Hz, C_{Ar}), 139.4 (s, C_{Ar}), 138.5 (s, C_{Ar}), 136.7 (s, C_{Ar}), 136.0 (s, C_{Ar}), 135.0 (s, C_{Ar}), 134.8 (s, C_{Ar}), 132.3 (d, ³J_{C,F} = 10.7 Hz, H-C_{Ar}), 130.8 (s, H-C_{Ar}), 130.2 (s, H-C_{Ar}), 116.2 (d, ⁴J_{C,F} = 2.2 Hz, C_{Ar}), 115.1 (d, ²J_{C,F} = 23.7 Hz, H-C_{Ar}), 103.2 (d, ²J_{C,F} = 26.4 Hz, H-C_{Ar}), 21.53 (s, C_{Aliph}), 21.47 (s, C_{Aliph}), 18.8 (s, C_{Aliph}), 18.3 (s, C_{Aliph}), ppm.

¹⁹F{¹H} NMR (282 MHz, C₆D₆): δ -99.4 (s, F_{C-F}) ppm.

HRMS (ESI +, CH₃CN) m/z 504.15 (berechnet 504.1512 für C₂₈H₂₈FCuN₃O, [M-I+CH₃CN⁺]).

8.5.46 Darstellung von Cl-32a



511,0 mg (1,01 mmol) **Cl-3a** und 289,2 mg (1,52 mmol) Kupfer(I)-Iodid wurden in einem 100 ml Schlenkkolben sekuriert und auf -80 °C gekühlt. Nacheinander wurden 20 ml Tetrahydrofuran und 1,06 ml (1,06 mmol) einer 1 M Lösung von NaHMDS in Tetrahydrofuran mit einer Spritze hinzugefügt. Die gelbe Suspension wurde unter langsamem Erwärmen auf 25 °C für 17 h gerührt. Das Lösungsmittel wurde bei 25 °C im Hochvakuum entfernt. Der gelbe Feststoff wurde darauf in ein 10 ml Mikrowellenröhrchen transferiert und zweimal mit je 2 ml Methanol, zweimal mit je 2 ml Diethylether und einmal mit 2 ml *n*-Hexan gewaschen. Der gelb-orange Feststoff wurde bei 40 °C für 18 h im Hochvakuum getrocknet.

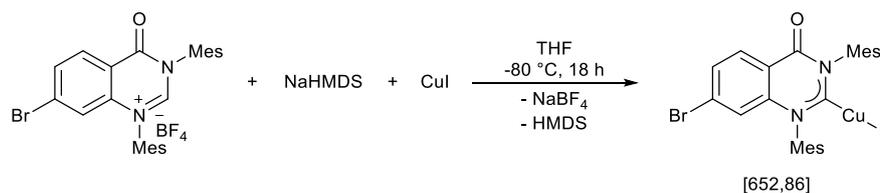
Ausbeute: 362,6 mg (0,60 mmol, 59 %)

¹H NMR (C₆D₆, 300 MHz): δ 8.01 (d, ³J_{H,H} = 8.3 Hz, 1H, H_{Ar}), 6.89 (s, 2H, H_{Ar}), 6.78 – 6.67 (m, 4H, H_{Ar}), 2.27 (s, 3H, H_{Ar}), 2.25 (s, 6H, H_{Ar}), 2.20 (s, 3H, H_{Ar}), 1.95 (s, 6H, H_{Ar}) ppm.

¹³C{¹H} NMR (75 MHz, C₆D₆): δ 157.6 (s, C_{Amid}), 142.1 (s, C_{Ar}), 141.9 (s, Cl-C_{Ar}), 140.2 (s, C_{Ar}), 140.1 (s, C_{Ar}), 139.6 (s, C_{Ar}), 138.4 (s, C_{Ar}), 136.7 (s, C_{Ar}), 135.9 (s, C_{Ar}), 135.0 (s, C_{Ar}), 134.8 (s, C_{Ar}), 130.7 (s, H-C_{Ar}), 130.1 (s, H-C_{Ar}), 118.0 (s, C_{Ar}), 116.2 (s, H-C_{Ar}), 21.51 (s, C_{Aliph}), 21.44 (s, C_{Aliph}), 18.7 (s, C_{Aliph}), 18.3 (s, C_{Aliph}), ppm.

HRMS (ESI +, CH₃CN) m/z 520.12 (berechnet 520.1217 für C₂₈H₂₈ClCuN₃O, [M-I+CH₃CN⁺]⁺).

8.5.47 Darstellung von Br-32a



500,0 mg (0,91 mmol) **Br-3a** und 260,0 mg (1,37 mmol) Kupfer(I)-Iodid wurden in einem 100 ml Schlenk Kolben sekuriert und auf $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Nacheinander wurden 20 ml Tetrahydrofuran und 956 μl (0,96 mmol) einer 1 M Lösung von NaHMDS in Tetrahydrofuran mit einer Spritze hinzugefügt. Die gelbe Suspension wurde unter langsamem Erwärmen auf $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ für 17 h gerührt. Das Lösungsmittel wurde bei $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ im Hochvakuum entfernt. Der gelbe Feststoff wurde darauf in ein 10 ml Mikrowellenröhrchen transferiert und zweimal mit je 5 ml Methanol, zweimal mit je 5 ml Diethylether und einmal mit 5 ml *n*-Hexan gewaschen. Der gelb-orange Feststoff wurde bei $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ für 18 h im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 350,5 mg (0,54 mmol, 59 %)

$^1\text{H NMR}$ (C_6D_6 , 300 MHz): δ 7.97 – 7.88 (m, 1H, H_{Ar}), 6.94 – 6.85 (m, 4H, H_{Ar}), 6.72 (s, 2H, H_{Ar}), 2.26 (s, 3H, H_{Ar}), 2.24 (s, 6H, H_{Ar}), 2.18 (s, 3H, H_{Ar}), 1.94 (s, 6H, H_{Ar}) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75 MHz, C_6D_6): δ 157.6 (s, C_{Amid}), 141.7 (s, C_{Ar}), 139.9 (s, Br- C_{Ar}), 138.8 (s, C_{Ar}), 136.7 (s, C_{Ar}), 135.8 (s, C_{Ar}), 134.9 (s, C_{Ar}), 134.7 (s, C_{Ar}), 130.9 (s, H- C_{Ar}), 130.8 (s, C_{Ar}), 130.7 (s, C_{Ar}), 130.5 (s, C_{Ar}), 130.3 (s, H- C_{Ar}), 119.2 (s, C_{Ar}), 118.3 (s, H- C_{Ar}), 21.53 (s, C_{Aliph}), 21.48 (s, C_{Aliph}), 18.7 (s, C_{Aliph}), 18.3 (s, C_{Aliph}), ppm.

Anmerkung: **Br-32a** zeigte 0.5 Äquivalente Wasser im $^1\text{H NMR}$ -Spektrum, welches im Hochvakuum nicht zu entfernen war und damit in die Elementaranalyse mit einberechnet werden muss.

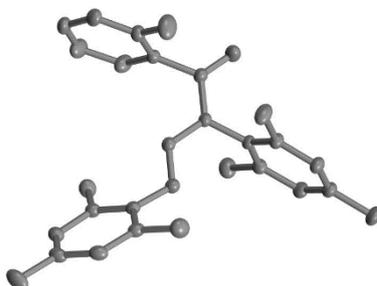
Elementaranalyse für $\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{CuBrIN}_2\text{O}_{1.5}$ (660.86)

Berechnet(%): C 47.25, H 3.97, N 4.24.

Gefunden(%): C 47.08, H 3.85, N 3.97.

8.6 Daten der Einkristallstrukturanalyse

8.6.1 Verbindung 1a

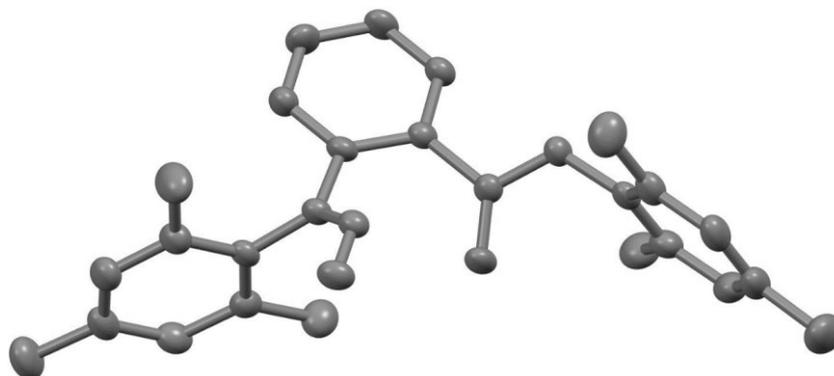


Summenformel	C ₂₆ H ₂₇ FN ₂ O
Molekulargewicht [g/mol]	402.49
Kristallform und -farbe	Block, farblos
Größe [mm]	0.5 × 0.5 × 0.4
Temperatur [K]	140
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	Cc
Gitterparameter [Å]	a [Å] 15.6970(12) α [°] 90 b [Å] 12.1063(9) β [°] 106.872(4) c [Å] 12.1459(9) γ [°] 90
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	2208.8(3)
Z	4
Berechnete Dichte [g/ml]	1.210
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.080
F (000)	856
Messbereich Θ [°]	2.52 – 35.98
Indexgrenzen	-25 ≤ h ≤ 25 -20 ≤ k ≤ 20 -20 ≤ l ≤ 19
Gemessene Reflexe	39229
Unabhängige Reflexe	9622
Beobachtete Reflexe (I > 2σ(I))	8849
Endgültiger R-Wert (I > 2σ(I)) ^a	0.0416
R-Wert (sämtliche Daten) ^a	0.1170
	0.1225
Vollständigkeit	0.999
Unabh. Refl/Einschränk./Parameter	9622/2/277
Goodness-of-fit-on F ² ^b	1.048

^a R1 = Σ ||F_o - |F_c|| / Σ |F_o|; wR2 = [Σ[w(F_o² - F_c²)² / Σ[(wF_o²)²]]^{1/2}; w = 1/[σ²(F_o²) + (aP)² + bP] mit P = (F_o² + 2F_c²) / 3

^b GooF = S = [Σw(F_o² - F_c²)² / (m - n)]^{1/2}. m = Zahl der Reflexe. n = Zahl der Parameter

8.6.2 Verbindung 2a (Struktur 1)

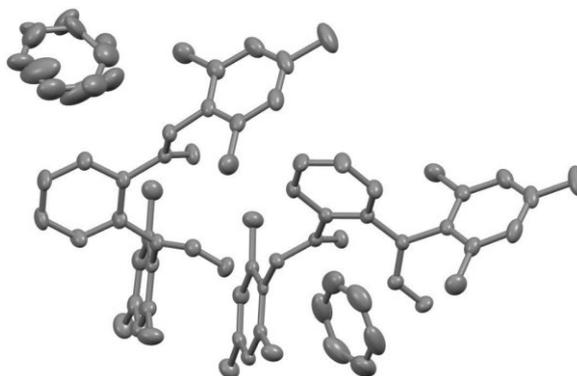


Summenformel	C ₆₄ H ₆₆ N ₄ O ₄
Molekulargewicht [g/mol]	955.20
Kristallform und -farbe	Block, farblos
Größe [mm]	0.8 × 0.3 × 0.3
Temperatur [K]	140
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	<i>Pc</i>
Gitterparameter [Å]	a 12.4215(8) [Å] α [°] 90 b 13.6165(8) [Å] β [°] 94.641(3) c 16.2682(10) [Å] γ [°] 90
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	2742.5(3)
Z	2
Berechnete Dichte [g/ml]	1.157
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.072
F (000)	1020
Messbereich Θ [°]	2.22 – 25.23
Indexgrenzen	-14 ≤ h ≤ 14 -16 ≤ k ≤ 16 -15 ≤ l ≤ 19
Gemessene Reflexe	31756
Unabhängige Reflexe	8790
Beobachtete Reflexe (I > 2σ(I))	7713
Endgültiger R-Wert (I > 2σ(I)) ^a	0.0393
	0.0931
R-Wert (sämtliche Daten) ^a	0.0481
	0.0999
Vollständigkeit	1.000
Unabh. Refl./Einschränk./Parameter	8790/314/680
Goodness-of-fit-on F ² ^b	1.030

^a R1 = Σ ||F_o - |F_c|| / Σ |F_o|; wR2 = [Σ[w(F_o² - F_c²)² / Σ[(wF_o²)²]]^{1/2}; w = 1/[σ²(F_o²) + (aP)² + bP] mit P = (F_o² + 2F_c²) / 3

^b GooF = S = [Σ[w(F_o² - F_c²)²] / (m - n)]^{1/2}. m = Zahl der Reflexe. n = Zahl der Parameter

8.6.3 Verbindung 2a (Struktur 2)

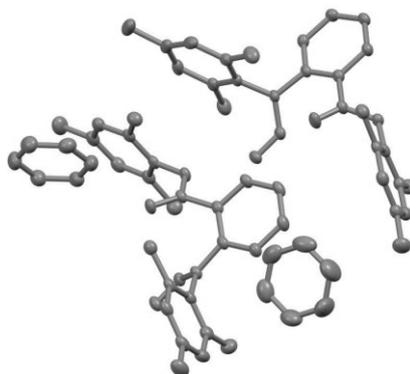


Summenformel	C ₂₆ H ₂₈ N ₂ O ₂
Molekulargewicht [g/mol]	400.524
Kristallform und -farbe	Block, farblos
Größe [mm]	0.4 × 0.3 × 0.1
Temperatur [K]	140
Kristallsystem	Orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pbca</i>
Gitterparameter [Å]	a [Å] 9.0794 (5) α [°] 90 b [Å] 13.0589(7) β [°] 90 c [Å] 36.8258(18) γ [°] 90
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	4366.3(4)
Z	8
Berechnete Dichte [g/ml]	1.219
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.077
F (000)	1713.0
Messbereich θ [°]	2.21 – 27.48
Indexgrenzen	-11 ≤ h ≤ 11 -16 ≤ k ≤ 16 -47 ≤ l ≤ 47
Gemessene Reflexe	91017
Unabhängige Reflexe	4995
Beobachtete Reflexe (I > 2σ(I))	4596
Endgültiger R-Wert (I > 2σ(I)) ^a	0.0389
R-Wert (sämtliche Daten) ^a	0.1006
	0.0420
	0.1034
Vollständigkeit	0.9997
Unabh. Refl./Einschränk./Parameter	4995/0/281
Goodness-of-fit-on F ² ^b	1.044

^a R1 = Σ ||F_o - |F_c|| / Σ |F_o|; wR2 = [Σ(w(F_o² - F_c²)²) / Σ(wF_o²)²]^{1/2}; w = 1/[σ²(F_o²) + (aP)² + bP] mit P = (F_o² + 2F_c²) / 3

^b GooF = S = [Σw(F_o² - F_c²)²] / (m - n)^{1/2}. m = Zahl der Reflexe. n = Zahl der Parameter

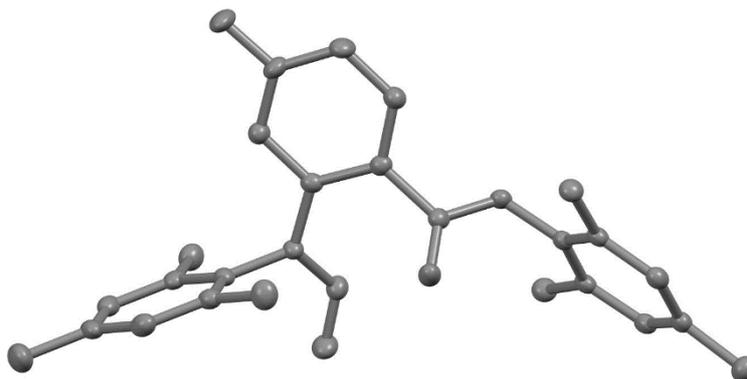
8.6.4 Verbindung 2a (Struktur 3)



Summenformel	C ₆₄ H ₆₈ N ₄ O ₄
Molekulargewicht [g/mol]	957.22
Kristallform und -farbe	Block, farblos
Größe [mm]	0.25 × 0.1 × 0.05
Temperatur [K]	100
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Gitterparameter [Å]	a [Å] 12.7737(4) α [°] 75.839(3) b [Å] 13,2683(5) β [°] 83.119(3) c [Å] 16.8071(6) γ [°] 86.692(3)
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	2740.87(17)
Z	2
Berechnete Dichte [g/ml]	1.160
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.562
F (000)	1024
Messbereich Θ [°]	2.6940 – 77.7770
Indexgrenzen	-16 ≤ h ≤ 14 -16 ≤ k ≤ 16 -21 ≤ l ≤ 15
Gemessene Reflexe	35087
Unabhängige Reflexe	10773
Beobachtete Reflexe (I > 2σ(I))	9015
Endgültiger R-Wert (I > 2σ(I)) ^a	0.0488
	0.1123
R-Wert (sämtliche Daten) ^a	0.0605
	0.1183
Vollständigkeit	0.995
Unabh. Refl./Einschränk./Parameter	10773/0/670
Goodness-of-fit-on F ² , ^b	1.070

^a $R1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$; $wR2 = \frac{[\sum (w(F_o^2 - F_c^2)^2) / \sum (wF_o^2)]^{1/2}}{\sum (wF_o^2)^{1/2}}$; $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP]$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
^b $GoF = S = \frac{[\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2]^{1/2}}{(m-n)^{1/2}}$. m = Zahl der Reflexe. n = Zahl der Parameter

8.6.5 Verbindung F-2a

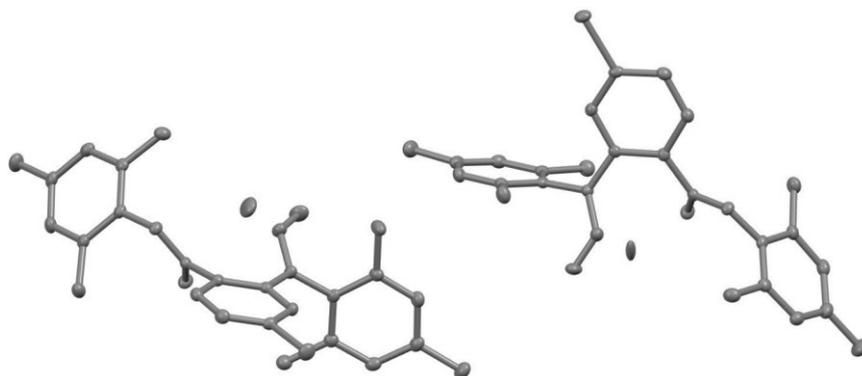


Summenformel	C ₂₆ H ₂₇ FN ₂ O
Molekulargewicht [g/mol]	418.18
Kristallform und -farbe	Block, farblos
Größe [mm]	0.26 × 0.13 × 0.06
Temperatur [K]	100.15
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Gitterparameter [Å]	a [Å] 18.6149 (4) α [°] 90 b [Å] 9.1478 (2) β [°] 95.359 (2) c [Å] 13.0168 (3) γ [°] 90
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	2206.88 (9)
Z	4
Berechnete Dichte [g/ml]	1.260
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.690
F (000)	891.0
Messbereich θ [°]	2.38 – 77.55
Indexgrenzen	-23 ≤ h ≤ 23 -10 ≤ k ≤ 11 -16 ≤ l ≤ 13
Gemessene Reflexe	15709
Unabhängige Reflexe	4280
Beobachtete Reflexe (I > 2σ(I))	3638
Endgültiger R-Wert (I > 2σ(I)) ^a	0.0496
R-Wert (sämtliche Daten) ^a	0.1215
	0.0623
	0.1268
Vollständigkeit	0.9940
Unabh. Refl/Einschränk./Parameter	4280/0/291
Goodness-of-fit-on F ² ^b	1.051

^a R1 = Σ ||F_o - |F_c|| / Σ |F_o|; wR2 = [Σ[w(F_o² - F_c²)² / Σ[(wF_o²)²]]^{1/2}; w = 1/[σ²(F_o²) + (aP)² + bP] mit P = (F_o² + 2F_c²) / 3

^b GooF = S = [Σw(F_o² - F_c²)² / (m - n)]^{1/2}. m = Zahl der Reflexe. n = Zahl der Parameter

8.6.6 Verbindung Br-2a

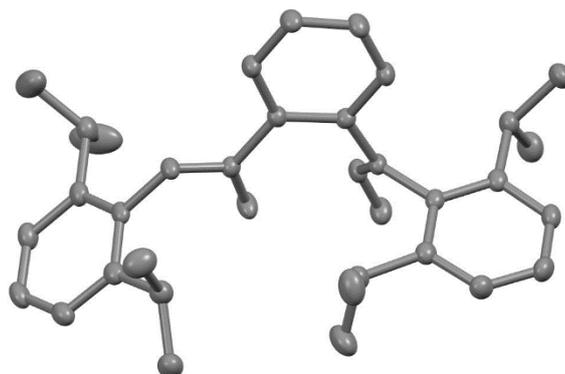


Summenformel	C ₂₆ H ₂₇ BrN ₂ O ₂
Molekulargewicht [g/mol]	479.40
Kristallform und -farbe	Block, farblos
Größe [mm]	0.34 × 0.27 × 0.12
Temperatur [K]	100.15
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /c
Gitterparameter [Å]	a [Å] 25.0744 (2) α [°] 90 b [Å] 19.68227 (17) β [°] 91.6667 (7) c [Å] 9.22532 (8) γ [°] 90
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	4550.97 (7)
Z	8
Berechnete Dichte [g/ml]	1.399
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	2.656
F (000)	1984.0
Messbereich Θ [°]	2.855 – 78.026
Indexgrenzen	-19 ≤ h ≤ 31 -24 ≤ k ≤ 24 -11 ≤ l ≤ 11
Gemessene Reflexe	71460
Unabhängige Reflexe	9485
Beobachtete Reflexe (I > 2σ(I))	8396
Endgültiger R-Wert (I > 2σ(I)) ^a	0.0292 0.0713
R-Wert (sämtliche Daten) ^a	0.0347 0.0739
Vollständigkeit	1.000
Unabh. Refl./Einschränk./Parameter	9485/0/597
Goodness-of-fit-on F ² ^b	1.031

^a R1 = Σ ||F_o - |F_c|| / Σ |F_o|; wR2 = [Σ[w(F_o² - F_c²)² / Σ[(wF_o²)²]]^{1/2}; w = 1/[σ²(F_o²) + (aP)² + bP] mit P = (F_o² + 2F_c²)/3

^b GooF = S = [Σ[w(F_o² - F_c²)²] / (m - n)]^{1/2}. m = Zahl der Reflexe. n = Zahl der Parameter

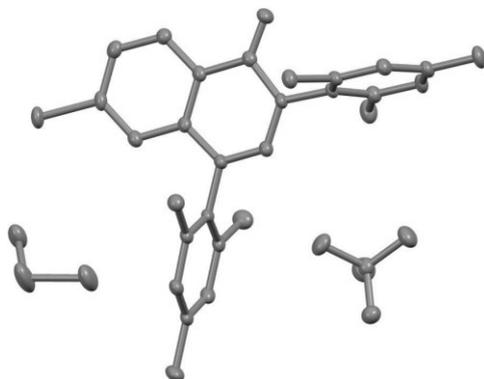
8.6.7 Verbindung 2b



Summenformel	C ₃₂ H ₄₀ N ₂ O ₂
Molekulargewicht [g/mol]	484.66
Kristallform und -farbe	Block, farblos
Größe [mm]	0.17 × 0.08 × 0.05
Temperatur [K]	100
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	I2/a
Gitterparameter [Å]	a [Å] 17.0795(3) α [°] 90 b [Å] 13.2704(2) β [°] 98.668(2) c [Å] 25.6602(4) γ [°] 90
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	5749.50(16)
Z	8
Berechnete Dichte [g/ml]	1.120
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.537
F (000)	2096
Messbereich Θ [°]	3.485 – 77.872
Indexgrenzen	-21 ≤ h ≤ 20 -11 ≤ k ≤ 16 -27 ≤ l ≤ 32
Gemessene Reflexe	17717
Unabhängige Reflexe	5457
Beobachtete Reflexe (I > 2σ(I))	4675
Endgültiger R-Wert (I > 2σ(I)) ^a	0.0391
	0.1004
R-Wert (sämtliche Daten) ^a	0.0460
	0.1046
Vollständigkeit	0.987
Unabh. Refl/Einschränk./Parameter	5457/0/337
Goodness-of-fit-on F ² ^b	1.043

^a $R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$; $wR_2 = \frac{[\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{[\sum w(F_o^2)^2]}^{1/2}$; $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP]$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
^b $\text{Goof} = S = \frac{[\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{(m-n)}^{1/2}$. m = Zahl der Reflexe. n = Zahl der Parameter

8.6.8 Verbindung Cl-3a

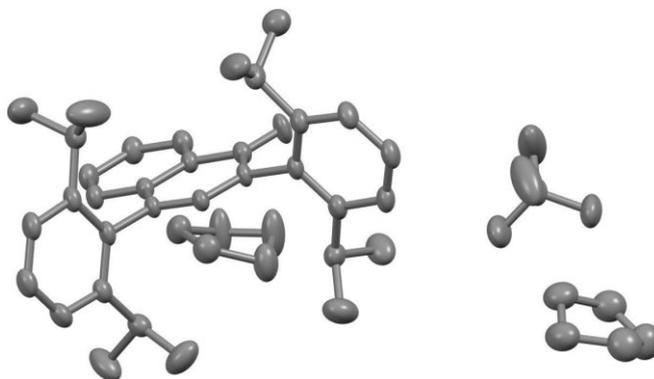


Summenformel	C ₂₇ H ₂₈ BCl ₃ F ₄ N ₂ O
Molekulargewicht [g/mol]	589.712
Kristallform und -farbe	Block, farblos
Größe [mm]	0.26 × 0.12 × 0.09
Temperatur [K]	100.15
Kristallsystem	Orthorhombisch
Raumgruppe	Pbca
Gitterparameter [Å]	a [Å] 16.0805 (3) α [°] 90 b [Å] 13.8747 (2) β [°] 90 c [Å] 24.8615 (4) γ [°] 90
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	5546.90 (16)
Z	8
Berechnete Dichte [g/ml]	1.412
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	3.440
F (000)	2448.8
Messbereich Θ [°]	3.56 – 77.61
Indexgrenzen	-19 ≤ h ≤ 20 -6 ≤ k ≤ 17 -30 ≤ l ≤ 25
Gemessene Reflexe	22298
Unabhängige Reflexe	5478
Beobachtete Reflexe (I > 2σ(I))	4904
Endgültiger R-Wert (I > 2σ(I)) ^a	0.0411
R-Wert (sämtliche Daten) ^a	0.1096
	0.0453
	0.1130
Vollständigkeit	0.9972
Unabh. Refl./Einschränk./Parameter	5478/0/350
Goodness-of-fit-on F ² ^b	1.037

^a R1 = Σ ||F_o - |F_c|| / Σ |F_o|; wR2 = [Σ[w(F_o² - F_c²)² / Σ[(wF_o²)²]]^{1/2}; w = 1/[σ²(F_o²) + (aP)² + bP] mit P = (F_o² + 2F_c²)/3

^b GooF = S = [Σ[w(F_o² - F_c²)²] / (m - n)]^{1/2}. m = Zahl der Reflexe. n = Zahl der Parameter

8.6.9 Verbindung 3b (Struktur 1)

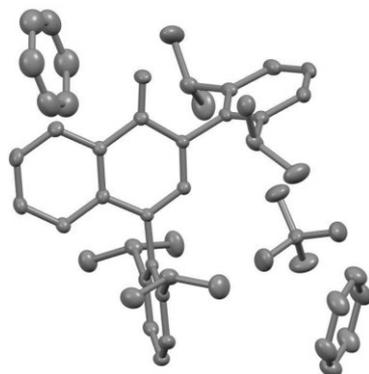


Summenformel	C ₄₀ H ₅₅ BF ₄ N ₂ O ₃
Molekulargewicht [g/mol]	698.67
Kristallform und -farbe	Block, farblos
Größe [mm]	0.32 × 0.14 × 0.07
Temperatur [K]	105.15
Kristallsystem	Orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
Gitterparameter [Å]	a [Å] 15.1956(3) α [°] 90 b [Å] 15.3216(2) β [°] 90 c [Å] 16.5154(3) γ [°] 90
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	3845.13(11)
Z	4
Berechnete Dichte [g/ml]	1.207
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.720
F (000)	1486.0
Messbereich θ [°]	3.936 – 78.171
Indexgrenzen	-19 ≤ h ≤ 18 -19 ≤ k ≤ 14 -20 ≤ l ≤ 20
Gemessene Reflexe	35802
Unabhängige Reflexe	7686
Beobachtete Reflexe (I > 2σ(I))	6836
Endgültiger R-Wert (I > 2σ(I)) ^a	0.0531
	0.1435
R-Wert (sämtliche Daten) ^a	0.0597
	0.1501
Vollständigkeit	1.000
Unabh. Refl./Einschränk./Parameter	7686/0/459
Goodness-of-fit-on F ² ^b	1.028

^a R1 = Σ ||F_o - |F_c|| / Σ |F_o|; wR2 = [Σ[w(F_o² - F_c²)²] / Σ[(wF_o²)²]^{1/2}; w = 1/[σ²(F_o²) + (aP)² + bP] mit P = (F_o² + 2F_c²) / 3

^b GooF = S = [Σw(F_o² - F_c²)²] / (m - n)^{1/2}. m = Zahl der Reflexe. n = Zahl der Parameter

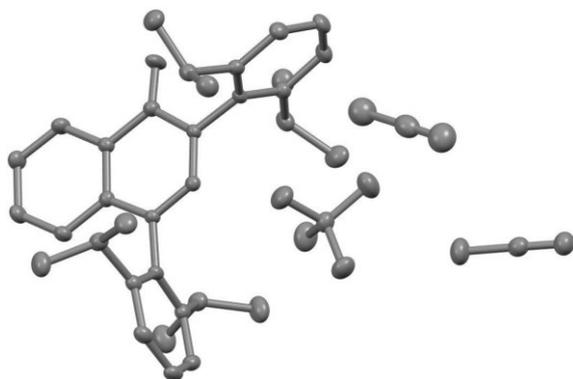
8.6.10 Verbindung 3b (Struktur 2)



Summenformel	$C_{38}H_{45}BF_4N_2O$
Molekulargewicht [g/mol]	632.57
Kristallform und -farbe	Block, farblos
Größe [mm]	$0.11 \times 0.08 \times 0.06$
Temperatur [K]	104.15
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
Gitterparameter [Å]	a [Å] 12.14440(10) α [°] 90 b [Å] 15.64320(10) β [°] 107.9710(10) c [Å] 19.3415(2) γ [°] 90
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	3495.18(5)
Z	4
Berechnete Dichte [g/ml]	1.202
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.701
F (000)	1344.0
Messbereich Θ [°]	3.709 – 78.077
Indexgrenzen	$-14 \leq h \leq 15$ $-19 \leq k \leq 19$ $-23 \leq l \leq 24$
Gemessene Reflexe	52515
Unabhängige Reflexe	7226
Beobachtete Reflexe ($I > 2\sigma(I)$)	6414
Endgültiger R-Wert ($I > 2\sigma(I)$) ^a	0.0409
	0.1033
R-Wert (sämtliche Daten) ^a	0.0465
	0.1066
Vollständigkeit	1.000
Unabh. Refl./Einschränk./Parameter	7226/0/424
Goodness-of-fit-on F^2 ^b	1.039

^a $R1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$; $wR2 = \frac{[\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [(wF_o^2)^2]]^{1/2}}$; $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP]$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
^b $GoF = S = \frac{[\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (m - n)]^{1/2}}$. m = Zahl der Reflexe. n = Zahl der Parameter

8.6.11 Verbindung 3b (Struktur 3)

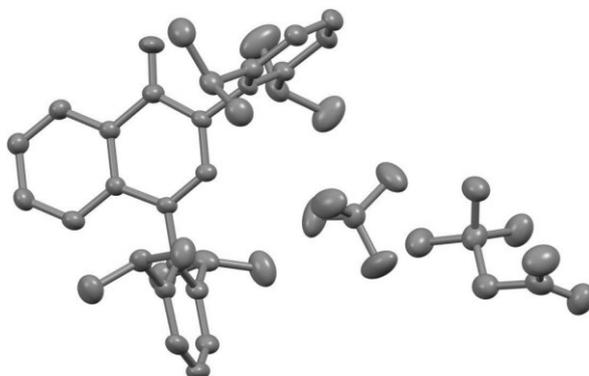


Summenformel	C ₃₆ H ₄₅ BF ₄ N ₄ O
Molekulargewicht [g/mol]	636.57
Kristallform und -farbe	Block, farblos
Größe [mm]	0.18 × 0.16 × 0.11
Temperatur [K]	100.15
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
Gitterparameter [Å]	a [Å] 13.06460(10) α [°] 90 b [Å] 14.96350(10) β [°] 98.3280(10) c [Å] 18.1830(2) γ [°] 90
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	3517.15(5)
Z	4
Berechnete Dichte [g/ml]	1.202
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.716
F (000)	1352.0
Messbereich Θ [°]	3.842 – 7.801
Indexgrenzen	-16 ≤ h ≤ 15 -18 ≤ k ≤ 18 -21 ≤ l ≤ 23
Gemessene Reflexe	51719
Unabhängige Reflexe	6936
Beobachtete Reflexe (I > 2σ(I))	6098
Endgültiger R-Wert (I > 2σ(I)) ^a	0.0343
	0.0874
R-Wert (sämtliche Daten) ^a	0.0397
	0.0906
Vollständigkeit	1.000
Unabh. Refl./Einschränk./Parameter	6936/0/426
Goodness-of-fit-on F ² ^b	1.049

^a R1 = Σ ||F_o - |F_c|| / Σ |F_o|; wR2 = [Σ(w(F_o² - F_c²)²) / Σ(wF_o²)²]^{1/2}; w = 1/[σ²(F_o²) + (aP)² + bP] mit P = (F_o² + 2F_c²) / 3

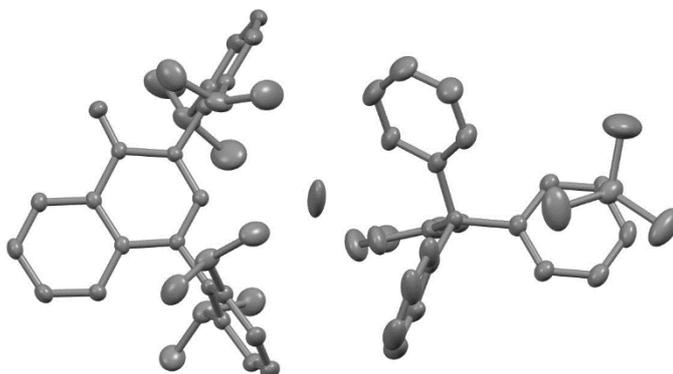
^b GooF = S = [Σw(F_o² - F_c²)²] / (m - n)^{1/2}. m = Zahl der Reflexe. n = Zahl der Parameter

8.6.12 Verbindung 3b (Struktur 4)



Summenformel	$C_{38}H_{51}BF_4N_2O_3$
Molekulargewicht [g/mol]	670.61
Kristallform und -farbe	Block, farblos
Größe [mm]	$0.36 \times 0.13 \times 0.09$
Temperatur [K]	102.15
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
Gitterparameter [Å]	a [Å] 10.5847(2) α [°] 90 b [Å] 15.4346(2) β [°] 106.806(2) c [Å] 12.0110(2) γ [°] 90
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	1878.43(6)
Z	2
Berechnete Dichte [g/ml]	1.186
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.718
F (000)	716.0
Messbereich Θ [°]	3.844 – 77.768
Indexgrenzen	$-12 \leq h \leq 13$ $-19 \leq k \leq 18$ $-14 \leq l \leq 15$
Gemessene Reflexe	26877
Unabhängige Reflexe	7192
Beobachtete Reflexe ($I > 2\sigma(I)$)	6716
Endgültiger R-Wert ($I > 2\sigma(I)$) ^a	0.0527
	0.1472
R-Wert (sämtliche Daten) ^a	0.0559
	0.1496
Vollständigkeit	0.999
Unabh. Refl./Einschränk./Parameter	7192/1/445
Goodness-of-fit-on F^2 ^b	1.057

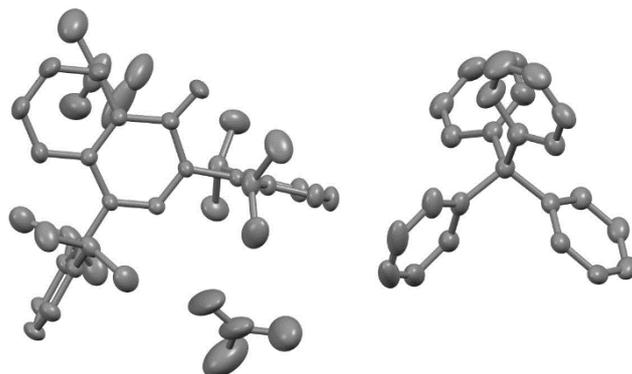
^a $R1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$; $wR2 = [\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]]^{1/2}$; $w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP]$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$
^b $GoF = S = [(\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2) / (m - n)]^{1/2}$. m = Zahl der Reflexe. n = Zahl der Parameter

8.6.13 Verbindung 3b-BPh₄⁻ (Struktur 1)


Summenformel	C ₅₇ H ₆₂ BCl ₃ N ₂ O ₂
Molekulargewicht [g/mol]	924.24
Kristallform und -farbe	Block, farblos
Größe [mm]	0.33 × 0.23 × 0.19
Temperatur [K]	140
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	Cc
Gitterparameter [Å]	a [Å] 10.6972(7) α [°] 90 b [Å] 29.6197(17) β [°] 96.536(3) c [Å] 16.3241(10) γ [°] 90
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	5138.6(5)
Z	4
Berechnete Dichte [g/ml]	1.195
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.221
F (000)	1960.0
Messbereich Θ [°]	1.862 – 28.021
Indexgrenzen	-14 ≤ h ≤ 14 -39 ≤ k ≤ 39 -21 ≤ l ≤ 21
Gemessene Reflexe	96950
Unabhängige Reflexe	12425
Beobachtete Reflexe (I > 2σ(I))	11319
Endgültiger R-Wert (I > 2σ(I)) ^a	0.0491
R-Wert (sämtliche Daten) ^a	0.1286
	0.0547
	0.1344
Vollständigkeit	1.000
Unabh. Refl/Einschränk./Parameter	12425/2/597
Goodness-of-fit-on F ² ^b	1.036

^a R1 = Σ ||F_o - |F_c|| / Σ |F_o|; wR2 = [Σ(w(F_o² - F_c²)²) / Σ(wF_o²)²]^{1/2}; w = 1/[σ²(F_o²) + (aP)² + bP] mit P = (F_o² + 2F_c²) / 3

^b GooF = S = [Σw(F_o² - F_c²)²] / (m - n)^{1/2}. m = Zahl der Reflexe. n = Zahl der Parameter

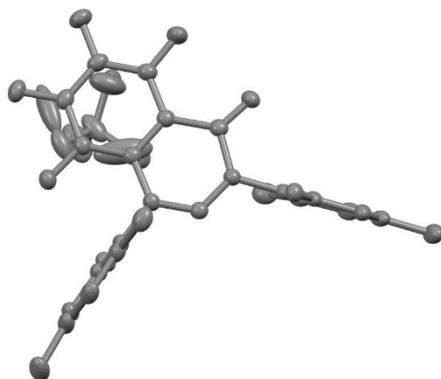
8.6.14 Verbindung 3b-BPh₄⁻ (Struktur 2)


Summenformel	C ₆₂ H ₇₁ BN ₂ O ₃
Molekulargewicht [g/mol]	903.01
Kristallform und -farbe	Block, farblos
Größe [mm]	0.33 × 0.18 × 0.11
Temperatur [K]	200.15
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Gitterparameter [Å]	a [Å] 14.27420(10) α [°] 90 b [Å] 11.58660(10) β [°] 101.9800(10) c [Å] 33.2501(3) γ [°] 90
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	5379.44(8)
Z	4
Berechnete Dichte [g/ml]	1.115
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.515
F (000)	1944.0
Messbereich Θ [°]	2.717 – 78.199
Indexgrenzen	-17 ≤ h ≤ 17 -10 ≤ k ≤ 14 -41 ≤ l ≤ 42
Gemessene Reflexe	74696
Unabhängige Reflexe	11237
Beobachtete Reflexe (I > 2σ(I))	9511
Endgültiger R-Wert (I > 2σ(I)) ^a	0.0603
	0.1228
R-Wert (sämtliche Daten) ^a	0.0727
	0.1279
Vollständigkeit	1.000
Unabh. Refl./Einschränk./Parameter	11237/1/636
Goodness-of-fit-on F ² ^b	1.062

^a R1 = Σ ||F_o - |F_c|| / Σ |F_o|; wR2 = [Σ [w(F_o² - F_c²)² / Σ [(wF_o²)²]]^{1/2}; w = 1 / [σ²(F_o²) + (aP)² + bP] mit P = (F_o² + 2F_c²) / 3

^b GooF = S = [Σ [w(F_o² - F_c²)²] / (m - n)]^{1/2}. m = Zahl der Reflexe. n = Zahl der Parameter

8.6.15 Verbindung 3c

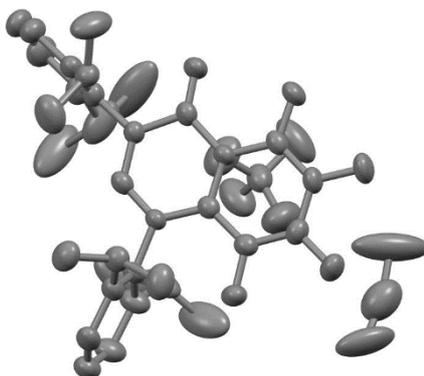


Summenformel	C ₂₆ H ₂₃ BF ₈ N ₂ O
Molekulargewicht [g/mol]	542.27
Kristallform und -farbe	Block, farblos
Größe [mm]	0.19 × 0.16 × 0.11
Temperatur [K]	100.00(10)
Kristallsystem	Tetragonal
Raumgruppe	<i>P</i> 4 ₃
Gitterparameter [Å]	a [Å] 12.19040(10) α [°] 90 b [Å] 12.19040(10) β [°] 90 c [Å] 16.3430(2) γ [°] 90
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	2428.67(5)
Z	4
Berechnete Dichte [g/ml]	1.483
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	1.158
F (000)	1112
Messbereich Θ [°]	3.626 – 77.905
Indexgrenzen	-14 ≤ h ≤ 15 -15 ≤ k ≤ 14 -20 ≤ l ≤ 19
Gemessene Reflexe	36134
Unabhängige Reflexe	4867
Beobachtete Reflexe (I > 2σ(I))	4598
Endgültiger R-Wert (I > 2σ(I)) ^a	0.0309
R-Wert (sämtliche Daten) ^a	0.0700
	0.0342
	0.0715
Vollständigkeit	1.000
Unabh. Refl./Einschränk./Parameter	4867/5/387
Goodness-of-fit-on F ² ^b	1.031

^a R1 = Σ ||F_o - |F_c|| / Σ |F_o|; wR2 = [Σ[w(F_o² - F_c²)²] / Σ[w(F_o²)²]]^{1/2}; w = 1/[σ²(F_o²) + (aP)² + bP] mit P = (F_o² + 2F_c²)/3

^b GooF = S = [Σw(F_o² - F_c²)²] / (m - n)^{1/2}. m = Zahl der Reflexe. n = Zahl der Parameter

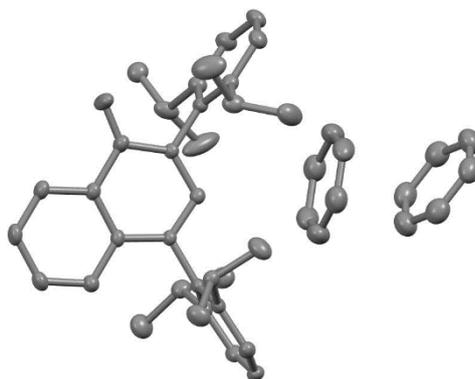
8.6.16 Verbindung 3d



Summenformel	C ₃₄ H ₃₈ BF ₈ N ₃ O
Molekulargewicht [g/mol]	667.48
Kristallform und -farbe	Block, farblos
Größe [mm]	0.15 × 0.09 × 0.06
Temperatur [K]	100.15
Kristallsystem	Orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pna</i> 2 ₁
Gitterparameter [Å]	a [Å] 18.5367(8) α [°] 90 b [Å] 10.6836(5) β [°] 90 c [Å] 16.8098(7) γ [°] 90
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	3329.0(3)
Z	4
Berechnete Dichte [g/ml]	1.332
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.953
F (000)	1392.0
Messbereich Θ [°]	4.771 – 77.569
Indexgrenzen	-22 ≤ h ≤ 22 -12 ≤ k ≤ 12 -14 ≤ l ≤ 20
Gemessene Reflexe	18795
Unabhängige Reflexe	4846
Beobachtete Reflexe (I > 2σ(I))	3839
Endgültiger R-Wert (I > 2σ(I)) ^a	0.0617
R-Wert (sämtliche Daten) ^a	0.1664
	0.0768
	0.1783
Vollständigkeit	0.998
Unabh. Refl./Einschränk./Parameter	4846/1/433
Goodness-of-fit-on F ² ^b	1.048

^a $R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$; $wR_2 = \frac{[\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [(wF_o^2)^2]]^{1/2}}$; $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP]$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
^b $\text{Goof} = S = \frac{[\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (m - n)]^{1/2}}$. m = Zahl der Reflexe. n = Zahl der Parameter

8.6.17 Verbindung 4b (Struktur 1)

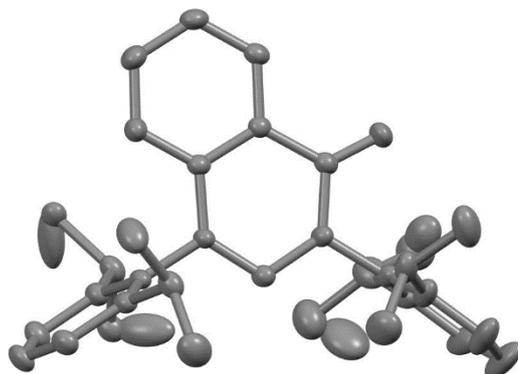


Summenformel	C ₃₈ H ₄₄ N ₂ O
Molekulargewicht [g/mol]	544.75
Kristallform und -farbe	Block, farblos
Größe [mm]	0.19 × 0.14 × 0.11
Temperatur [K]	100.15
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Gitterparameter [Å]	a [Å] 20.8303(4) α [°] 90 b [Å] 8.44340(19) β [°] 111.168(2) c [Å] 19.6691(3) γ [°] 90
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	3225.95(10)
Z	4
Berechnete Dichte [g/ml]	1.122
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.508
F (000)	1176
Messbereich Θ [°]	2.275 – 77.750
Indexgrenzen	-26 ≤ h ≤ 25 -10 ≤ k ≤ 10 -23 ≤ l ≤ 24
Gemessene Reflexe	47152
Unabhängige Reflexe	6325
Beobachtete Reflexe (I > 2σ(I))	5424
Endgültiger R-Wert (I > 2σ(I)) ^a	0.0404
R-Wert (sämtliche Daten) ^a	0.1032
	0.0472
	0.1087
Vollständigkeit	1.000
Unabh. Refl/Einschränk./Parameter	6325/0/378
Goodness-of-fit-on F ² ^b	1.061

^a R1 = Σ ||F_o - |F_c|| / Σ |F_o|; wR2 = [Σ(w(F_o² - F_c²)²) / Σ(wF_o²)²]^{1/2}; w = 1/[σ²(F_o²) + (aP)² + bP] mit P = (F_o² + 2F_c²) / 3

^b GooF = S = [Σw(F_o² - F_c²)²] / (m - n)^{1/2}. m = Zahl der Reflexe. n = Zahl der Parameter

8.6.18 Verbindung 4b (Struktur 2)

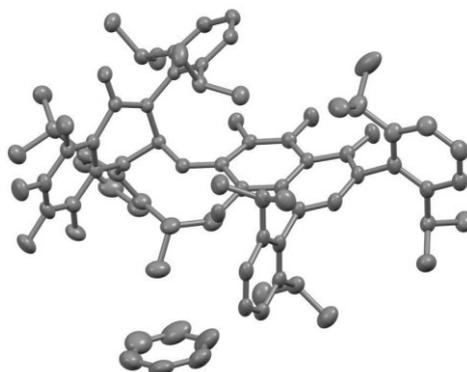


Summenformel	C ₃₂ H ₃₈ N ₂ O
Molekulargewicht [g/mol]	466.64
Kristallform und -farbe	Block, farblos
Größe [mm]	0.19 × 0.15 × 0.08
Temperatur [K]	100.15
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	I2/a
Gitterparameter [Å]	a [Å] 19.6692(2) α [°] 90 b [Å] 8.71690(10) β [°] 92.3420(10) c [Å] 31.6817(2) γ [°] 90
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	5427.43(9)
Z	8
Berechnete Dichte [g/ml]	1.142
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.524
F (000)	2016.0
Messbereich Θ [°]	2.792 – 77.772
Indexgrenzen	-24 ≤ h ≤ 22 -7 ≤ k ≤ 10 -40 ≤ l ≤ 38
Gemessene Reflexe	26385
Unabhängige Reflexe	5217
Beobachtete Reflexe (I > 2σ(I))	4771
Endgültiger R-Wert (I > 2σ(I)) ^a	0.0398
	0.1047
R-Wert (sämtliche Daten) ^a	0.0436
	0.1073
Vollständigkeit	0.995
Unabh. Refl./Einschränk./Parameter	5217/4/365
Goodness-of-fit-on F ² ^b	1.041

^a R1 = Σ ||F_o - |F_c|| / Σ |F_o|; wR2 = [Σ[w(F_o² - F_c²)² / Σ[(wF_o²)²]]^{1/2}; w = 1/[σ²(F_o²) + (aP)² + bP] mit P = (F_o² + 2F_c²) / 3

^b GooF = S = [Σ[w(F_o² - F_c²)²] / (m - n)]^{1/2}. m = Zahl der Reflexe. n = Zahl der Parameter

8.6.19 Verbindung 5 (Struktur 1)

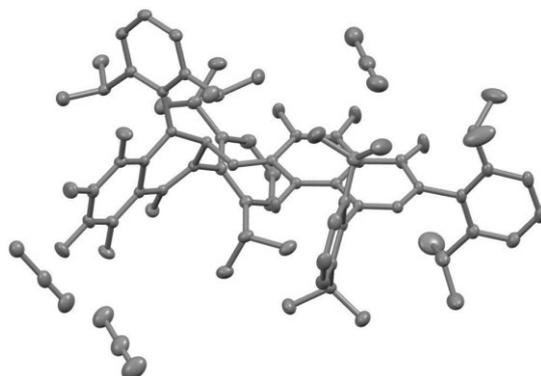


Summenformel	C ₇₀ H ₇₆ F ₇ N ₅ O ₂
Molekulargewicht [g/mol]	1152.35
Kristallform und -farbe	Block, rot
Größe [mm]	0.09 × 0.07 × 0.05
Temperatur [K]	102.15
Kristallsystem	Tetragonal
Raumgruppe	I ₄ /a
Gitterparameter [Å]	a [Å] 38.7999(5) α [°] 90 b [Å] 38.7999(5) β [°] 90 c [Å] 16.2934(3) γ [°] 90
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	24528.6(8)
Z	16
Berechnete Dichte [g/ml]	1.248
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.737
F (000)	9760.0
Messbereich Θ [°]	3.222 – 77.951
Indexgrenzen	-43 ≤ h ≤ 49 -47 ≤ k ≤ 47 -7 ≤ l ≤ 20
Gemessene Reflexe	74415
Unabhängige Reflexe	12043
Beobachtete Reflexe (I > 2σ(I))	9477
Endgültiger R-Wert (I > 2σ(I)) ^a	0.0439
R-Wert (sämtliche Daten) ^a	0.1021
	0.0601
	0.1093
Vollständigkeit	0.991
Unabh. Refl./Einschränk./Parameter	12043/0/773
Goodness-of-fit-on F ² ^b	1.037

^a R1 = Σ ||F_o - |F_c|| / Σ |F_o|; wR2 = [Σ(w(F_o² - F_c²)²) / Σ(wF_o²)²]^{1/2}; w = 1/[σ²(F_o²) + (aP)² + bP] mit P = (F_o² + 2F_c²) / 3

^b GooF = S = [Σw(F_o² - F_c²)²] / (m - n)^{1/2}. m = Zahl der Reflexe. n = Zahl der Parameter

8.6.20 Verbindung 5 (Struktur 2)

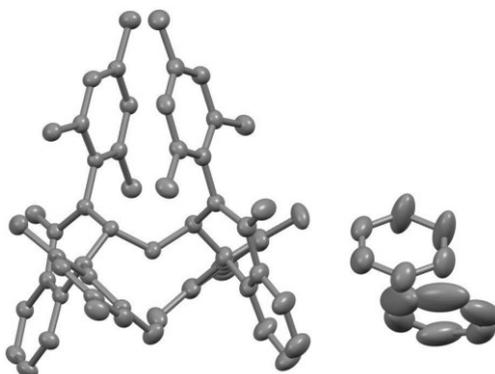


Summenformel	C ₇₀ H ₇₉ F ₇ N ₈ O ₂
Molekulargewicht [g/mol]	1197.41
Kristallform und -farbe	Block, orange
Größe [mm]	0.36 × 0.24 × 0.22
Temperatur [K]	100.15
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	P ₂ ₁ /n
Gitterparameter [Å]	a [Å] 11.88300(10) α [°] 90 b [Å] 31.7426(2) β [°] 92.4140(10) c [Å] 16.88680(10) γ [°] 90
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	6364.00(8)
Z	4
Berechnete Dichte [g/ml]	1.250
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.743
F (000)	2536.0
Messbereich Θ [°]	2.784 – 78.015
Indexgrenzen	-15 ≤ h ≤ 15 -40 ≤ k ≤ 33 -21 ≤ l ≤ 21
Gemessene Reflexe	91661
Unabhängige Reflexe	13297
Beobachtete Reflexe (I > 2σ(I))	12061
Endgültiger R-Wert (I > 2σ(I)) ^a	0.0418
	0.1049
R-Wert (sämtliche Daten) ^a	0.0457
	0.1074
Vollständigkeit	1.000
Unabh. Refl./Einschränk./Parameter	13297/0/804
Goodness-of-fit-on F ² ^b	1.061

^a R1 = Σ ||F_o - |F_c|| / Σ |F_o|; wR2 = [Σ[w(F_o² - F_c²)² / Σ[(wF_o²)²]]^{1/2}; w = 1/[σ²(F_o²) + (aP)² + bP] mit P = (F_o² + 2F_c²) / 3

^b GooF = S = [Σ[w(F_o² - F_c²)²] / (m - n)]^{1/2}. m = Zahl der Reflexe. n = Zahl der Parameter

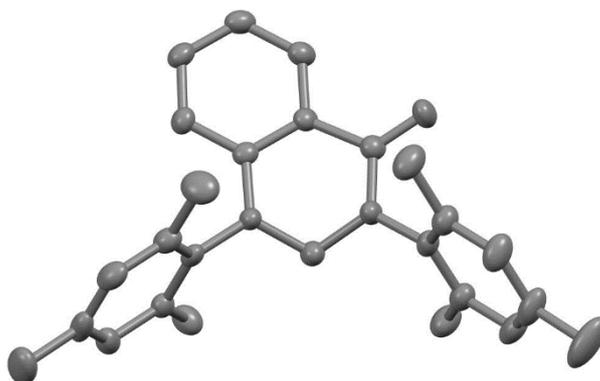
8.6.21 Verbindung 6



Summenformel	$C_{64}H_{66}N_4O_3$
Molekulargewicht [g/mol]	939.20
Kristallform und -farbe	Nadel, farblos
Größe [mm]	$0.11 \times 0.07 \times 0.05$
Temperatur [K]	100.15
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	Pc
Gitterparameter [Å]	a [Å] 10.4805(5) α [°] 90 b [Å] 20.8518(3) β [°] 137.759(9) c [Å] 17.2180(8) γ [°] 90
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	2529.5(3)
Z	2
Berechnete Dichte [g/ml]	1.233
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.585
F (000)	1004.0
Messbereich θ [°]	4.24 – 77.787
Indexgrenzen	$-13 \leq h \leq 13$ $-25 \leq k \leq 26$ $-21 \leq l \leq 19$
Gemessene Reflexe	37526
Unabhängige Reflexe	7960
Beobachtete Reflexe ($I > 2\sigma(I)$)	7204
Endgültiger R-Wert ($I > 2\sigma(I)$) ^a	0.0429
	0.1125
R-Wert (sämtliche Daten) ^a	0.0490
	0.1166
Vollständigkeit	0.998
Unabh. Refl/Einschränk./Parameter	7960/212/629
Goodness-of-fit-on F^2 ^b	1.036

^a $R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$; $wR_2 = \frac{[\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{[\sum w(F_o^2)^2]}^{1/2}$; $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP]$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
^b $Goof = S = \frac{[\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{(m-n)^{1/2}}$. m = Zahl der Reflexe. n = Zahl der Parameter

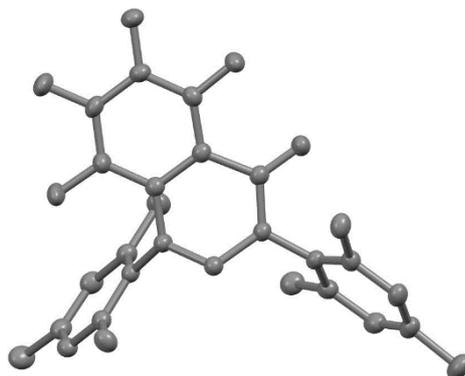
8.6.22 Verbindung 7a



Summenformel	C ₂₆ H ₂₈ N ₂ O
Molekulargewicht [g/mol]	384.50
Kristallform und -farbe	Block, farblos
Größe [mm]	0.3 × 0.2 × 0.2
Temperatur [K]	140
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /c
Gitterparameter [Å]	a [Å] 7.1970(3) α [°] 90 b [Å] 31.2378(17) β [°] 94.741(2) c [Å] 9.5518(5) γ [°] 90
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	2140.07(18)
Z	4
Berechnete Dichte [g/ml]	1.193
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.073
F (000)	824
Messbereich Θ [°]	1.304 – 25.679
Indexgrenzen	-8 ≤ h ≤ 6 -38 ≤ k ≤ 38 -11 ≤ l ≤ 11
Gemessene Reflexe	22535
Unabhängige Reflexe	4034
Beobachtete Reflexe (I > 2σ(I))	3074
Endgültiger R-Wert (I > 2σ(I)) ^a	0.0549
	0.1406
R-Wert (sämtliche Daten) ^a	0.0768
	0.1514
Vollständigkeit	0.998
Unabh. Refl./Einschränk./Parameter	4034/0/268
Goodness-of-fit-on F ² ^b	1.047

^a $R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$; $wR_2 = \frac{[\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]]^{1/2}}$; $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP]$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
^b $\text{Goof} = S = \frac{[\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (m - n)]^{1/2}}$. m = Zahl der Reflexe. n = Zahl der Parameter

8.6.23 Verbindung 7c

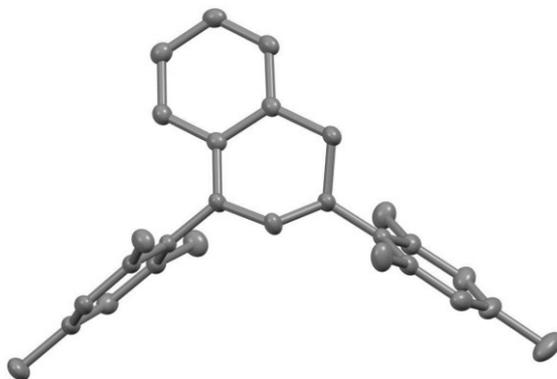


Summenformel	C ₂₆ H ₂₄ F ₄ N ₂ O
Molekulargewicht [g/mol]	456.47
Kristallform und -farbe	Block, farblos
Größe [mm]	0.37 × 0.14 × 0.1
Temperatur [K]	293(2)
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	I2/a
Gitterparameter [Å]	a [Å] 22.7040(4) α [°] 90 b [Å] 8.31000(10) β [°] 101.727(2) c [Å] 24.4771(4) γ [°] 90
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	4521.71(13)
Z	8
Berechnete Dichte [g/ml]	1.341
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.884
F (000)	1904
Messbereich θ [°]	3.689 – 77.948
Indexgrenzen	-27 ≤ h ≤ 28 -8 ≤ k ≤ 10 -31 ≤ l ≤ 29
Gemessene Reflexe	16354
Unabhängige Reflexe	4397
Beobachtete Reflexe (I > 2σ(I))	3943
Endgültiger R-Wert (I > 2σ(I)) ^a	0.0419
R-Wert (sämtliche Daten) ^a	0.1157
	0.0455
	0.1198
Vollständigkeit	0.997
Unabh. Refl/Einschränk./Parameter	4397/0/304
Goodness-of-fit-on F ² ^b	1.060

^a R1 = Σ ||F_o - |F_c|| / Σ |F_o|; wR2 = [Σ(w(F_o² - F_c²)²) / Σ(wF_o²)²]^{1/2}; w = 1/[σ²(F_o²) + (aP)² + bP] mit P = (F_o² + 2F_c²) / 3

^b GooF = S = [Σw(F_o² - F_c²)²] / (m - n)^{1/2}. m = Zahl der Reflexe. n = Zahl der Parameter

8.6.24 Verbindung 8a

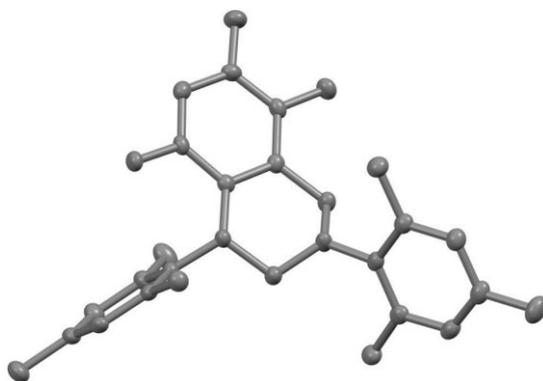


Summenformel	C ₂₆ H ₃₀ N ₂
Molekulargewicht [g/mol]	370.52
Kristallform und -farbe	Block, farblos
Größe [mm]	0.29 × 0.16 × 0.12
Temperatur [K]	100.00(10)
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Gitterparameter [Å]	a [Å] 7.16610(10) α [°] 90 b [Å] 31.0510(5) β [°] 95.2610(10) c [Å] 9.59220(10) γ [°] 90
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	2125.41(5)
Z	4
Berechnete Dichte [g/ml]	1.158
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.509
F (000)	800
Messbereich Θ [°]	2.846 – 69.970
Indexgrenzen	-8 ≤ h ≤ 8 -37 ≤ k ≤ 37 -11 ≤ l ≤ 11
Gemessene Reflexe	27118
Unabhängige Reflexe	4018
Beobachtete Reflexe (I > 2σ(I))	3772
Endgültiger R-Wert (I > 2σ(I)) ^a	0.0396
	0.1052
R-Wert (sämtliche Daten) ^a	0.0417
	0.1067
Vollständigkeit	1.000
Unabh. Refl./Einschränk./Parameter	4018/0/259
Goodness-of-fit-on F ² ^b	1.039

^a R1 = Σ ||F_o - |F_c|| / Σ |F_o|; wR2 = [Σ[w(F_o² - F_c²)² / Σ[(wF_o²)²]]^{1/2}; w = 1/[σ²(F_o²) + (aP)² + bP] mit P = (F_o² + 2F_c²)/3

^b GooF = S = [Σ[w(F_o² - F_c²)²] / (m - n)]^{1/2}. m = Zahl der Reflexe. n = Zahl der Parameter

8.6.25 Verbindung 8b

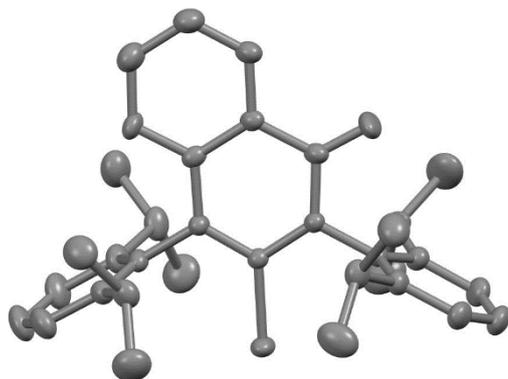


Summenformel	C ₂₆ H ₂₇ F ₃ N ₂
Molekulargewicht [g/mol]	424.513
Kristallform und -farbe	Block, farblos
Größe [mm]	0.26 × 0.19 × 0.12
Temperatur [K]	100.01(10)
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
Gitterparameter [Å]	a [Å] 8.3202(1) α [°] 90 b [Å] 21.8165(3) β [°] 98.646(1) c [Å] 12.1042(2) γ [°] 90
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	2172.16(5)
Z	4
Berechnete Dichte [g/ml]	1.298
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.772
F (000)	899.163
Messbereich Θ [°]	4.05 – 77.94
Indexgrenzen	-9 ≤ h ≤ 10 -26 ≤ k ≤ 26 -15 ≤ l ≤ 13
Gemessene Reflexe	29805
Unabhängige Reflexe	4448
Beobachtete Reflexe (I > 2σ(I))	4039
Endgültiger R-Wert (I > 2σ(I)) ^a	0.0466
R-Wert (sämtliche Daten) ^a	0.1092
	0.0511
	0.1114
Vollständigkeit	0.9997
Unabh. Refl/Einschränk./Parameter	4448/0/40
Goodness-of-fit-on F ² ^b	1.0522

^a R1 = Σ ||F_o - |F_c|| / Σ |F_o|; wR2 = [Σ(w(F_o² - F_c²)²) / Σ(wF_o²)²]^{1/2}; w = 1/[σ²(F_o²) + (aP)² + bP] mit P = (F_o² + 2F_c²) / 3

^b GooF = S = [Σw(F_o² - F_c²)²] / (m - n)^{1/2}. m = Zahl der Reflexe. n = Zahl der Parameter

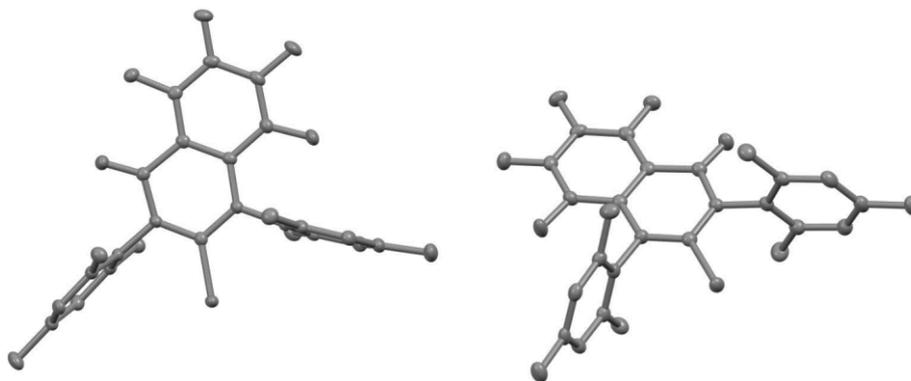
8.6.26 Verbindung 9b



Summenformel	C ₃₂ H ₃₈ N ₂ OSe
Molekulargewicht [g/mol]	545.60
Kristallform und -farbe	Block, gelb
Größe [mm]	0.32 × 0.19 × 0.13
Temperatur [K]	140
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /n
Gitterparameter [Å]	a [Å] 12.169(4) α [°] 90 b [Å] 18.437(6) β [°] 102.965(13) c [Å] 12.963(4) γ [°] 90
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	2834.2(16)
Z	4
Berechnete Dichte [g/ml]	1.279
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	1.351
F (000)	1144
Messbereich Θ [°]	1.954 – 29.130
Indexgrenzen	-16 ≤ h ≤ 16 -25 ≤ k ≤ 24 -17 ≤ l ≤ 17
Gemessene Reflexe	44478
Unabhängige Reflexe	7620
Beobachtete Reflexe (I > 2σ(I))	5881
Endgültiger R-Wert (I > 2σ(I)) ^a	0.0430
	0.1074
R-Wert (sämtliche Daten) ^a	0.0622
	0.1153
Vollständigkeit	1.000
Unabh. Refl./Einschränk./Parameter	7620/0/333
Goodness-of-fit-on F ² ^b	1.030

^a $R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$; $wR_2 = \frac{[\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]]^{1/2}}$; $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP]$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
^b $\text{Goof} = S = \frac{[\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (m - n)]^{1/2}}$. m = Zahl der Reflexe. n = Zahl der Parameter

8.6.27 Verbindung 9c

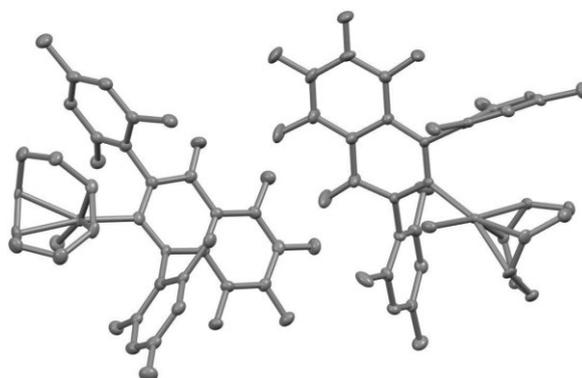


Summenformel	C ₂₆ H ₂₂ F ₄ N ₂ OSe
Molekulargewicht [g/mol]	533.41
Kristallform und -farbe	Block, gelb
Größe [mm]	0.34 × 0.21 × 0.18
Temperatur [K]	100.00(10)
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Gitterparameter [Å]	a [Å] 21.6274(2) α [°] 90 b [Å] 12.47130(10) β [°] 96.7630(10) c [Å] 17.3738(2) γ [°] 90
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	4653.49(8)
Z	8
Berechnete Dichte [g/ml]	1.523
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	2.664
F (000)	2160
Messbereich Θ [°]	4.099 – 77.953
Indexgrenzen	-27 ≤ h ≤ 26 -15 ≤ k ≤ 13 -21 ≤ l ≤ 22
Gemessene Reflexe	35901
Unabhängige Reflexe	9160
Beobachtete Reflexe (I > 2σ(I))	8373
Endgültiger R-Wert (I > 2σ(I)) ^a	0.0284
	0.0734
R-Wert (sämtliche Daten) ^a	0.0312
	0.0753
Vollständigkeit	0.997
Unabh. Refl/Einschränk./Parameter	9160/0/626
Goodness-of-fit-on F ² ^b	1.043

^a R1 = Σ ||F_o - |F_c|| / Σ |F_o|; wR2 = [Σ(w(F_o² - F_c²)²) / Σ(wF_o²)²]^{1/2}; w = 1/[σ²(F_o²) + (aP)² + bP] mit P = (F_o² + 2F_c²) / 3

^b GooF = S = [Σw(F_o² - F_c²)²] / (m - n)^{1/2}. m = Zahl der Reflexe. n = Zahl der Parameter

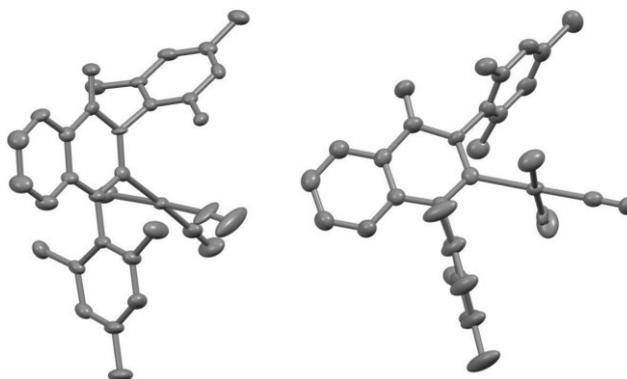
8.6.28 Verbindung 10b



Summenformel	$C_{34}H_{34}ClF_4IrN_2O$
Molekulargewicht [g/mol]	790.28
Kristallform und -farbe	Block, gelb
Größe [mm]	$0.21 \times 0.14 \times 0.11$
Temperatur [K]	100.00(10)
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Gitterparameter [Å]	a [Å] 8.67450(1) α [°] 95.3800(2) b [Å] 17.3074(2) β [°] 93.1980(2) c [Å] 20.2522(2) γ [°] 98.6240(6)
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	2985.36(6)
Z	4
Berechnete Dichte [g/ml]	1.758
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	9.963
F (000)	1560
Messbereich Θ [°]	2.596 – 78.151
Indexgrenzen	$-10 \leq h \leq 10$ $-21 \leq k \leq 16$ $-25 \leq l \leq 25$
Gemessene Reflexe	45172
Unabhängige Reflexe	12138
Beobachtete Reflexe ($I > 2\sigma(I)$)	11192
Endgültiger R-Wert ($I > 2\sigma(I)$) ^a	0.0287
	0.0725
R-Wert (sämtliche Daten) ^a	0.0313
	0.0740
Vollständigkeit	0.999
Unabh. Refl./Einschränk./Parameter	12138/0/788
Goodness-of-fit-on F^2 , ^{b)}	1.072

^a $R1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$; $wR2 = \frac{[\sum (w(F_o^2 - F_c^2)^2) / \sum (wF_o^2)]^{1/2}}{2}$; $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP]$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
^b $GoF = S = \frac{[\sum (w(F_o^2 - F_c^2)^2)]^{1/2}}{(m-n)^{1/2}}$. m = Zahl der Reflexe. n = Zahl der Parameter

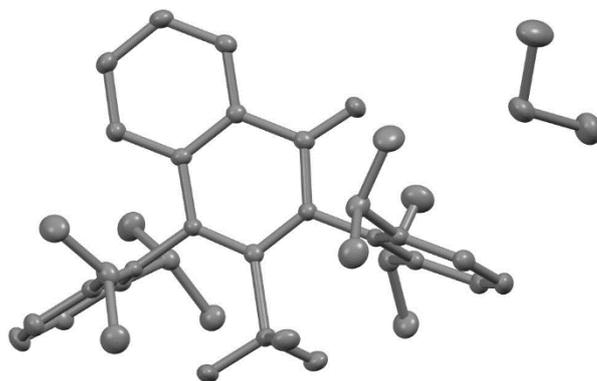
8.6.29 Verbindung 11a



Summenformel	$C_{28}H_{26}ClIrN_2O_3$
Molekulargewicht [g/mol]	666.16
Kristallform und -farbe	Block, gelb
Größe [mm]	$0.19 \times 0.13 \times 0.05$
Temperatur [K]	100.15
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Gitterparameter [Å]	a [Å] 8.8363(2) α [°] 97.731(2) b [Å] 17.1806(4) β [°] 98.8240(10) c [Å] 17.3442(3) γ [°] 93.235(2)
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	2570.26(10)
Z	4
Berechnete Dichte [g/ml]	1.722
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	11.272
F (000)	1304.0
Messbereich Θ [°]	2.604 – 77.759
Indexgrenzen	$-10 \leq h \leq 11$ $-20 \leq k \leq 21$ $-21 \leq l \leq 19$
Gemessene Reflexe	34334
Unabhängige Reflexe	10249
Beobachtete Reflexe ($I > 2\sigma(I)$)	9160
Endgültiger R-Wert ($I > 2\sigma(I)$) ^a	0.0434
R-Wert (sämtliche Daten) ^a	0.0906
	0.0524
	0.0936
Vollständigkeit	0.996
Unabh. Refl/Einschränk./Parameter	10249/25/643
Goodness-of-fit-on F^2 ^b	1.055

^a $R_1 = \Sigma ||F_o| - |F_c|| / \Sigma |F_o|$; $wR_2 = [\Sigma w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \Sigma (wF_o^2)^2]^{1/2}$; $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP]$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
^b $\text{Goof} = S = [\Sigma w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (m - n)]^{1/2}$. m = Zahl der Reflexe. n = Zahl der Parameter

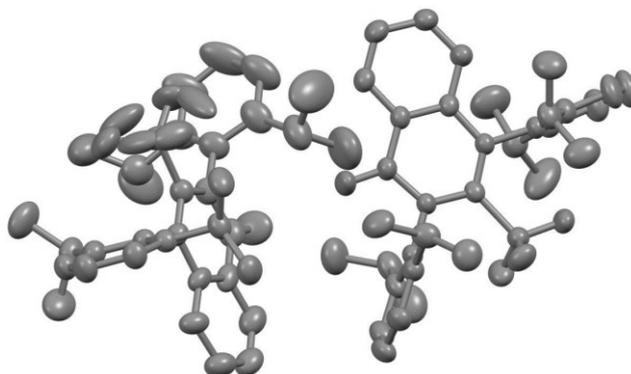
8.6.30 Verbindung 13 (Struktur 1)



Summenformel	$C_{33}H_{40}BCl_2F_3N_2O$
Molekulargewicht [g/mol]	619.38
Kristallform und -farbe	Block, farblos
Größe [mm]	$0.3 \times 0.25 \times 0.14$
Temperatur [K]	100.15
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
Gitterparameter [Å]	a [Å] 9.96565(9) α [°] 90 b [Å] 14.62139(14) β [°] 93.6033(9) c [Å] 22.1533(2) γ [°] 90
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	3221.61(5)
Z	4
Berechnete Dichte [g/ml]	1.277
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	2.192
F (000)	1304.0
Messbereich Θ [°]	3.624 – 78.124
Indexgrenzen	$-12 \leq h \leq 12$ $-17 \leq k \leq 18$ $-26 \leq l \leq 27$
Gemessene Reflexe	58012
Unabhängige Reflexe	6594
Beobachtete Reflexe ($I > 2\sigma(I)$)	6014
Endgültiger R-Wert ($I > 2\sigma(I)$) ^a	0.0388
R-Wert (sämtliche Daten) ^a	0.0868
	0.0452
	0.0894
Vollständigkeit	1.000
Unabh. Refl./Einschränk./Parameter	6594/0/388
Goodness-of-fit-on F^2 ^b	1.063

^a $R1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$; $wR2 = \frac{[\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [(wF_o^2)^2]]^{1/2}}$; $w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP]$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$
^b $GoF = S = \frac{[\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (m - n)]^{1/2}}$. m = Zahl der Reflexe. n = Zahl der Parameter

8.6.31 Verbindung 13 (Struktur 2)

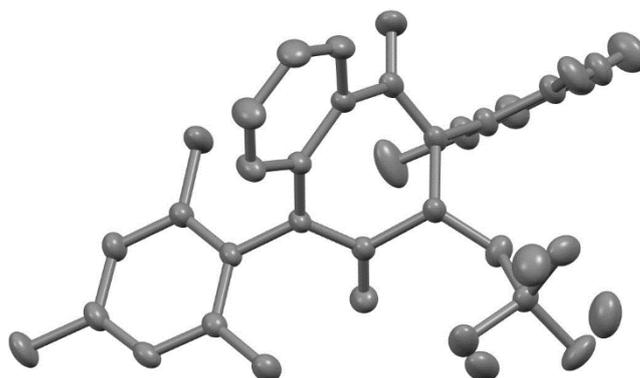


Summenformel	C ₃₂ H ₃₈ BF ₃ N ₂ O
Molekulargewicht [g/mol]	534.45
Kristallform und -farbe	Block, farblos
Größe [mm]	0.12 × 0.09 × 0.08
Temperatur [K]	173.15
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Gitterparameter [Å]	a [Å] 25.2082(5) α [°] 90 b [Å] 10.12350(10) β [°] 111.939(2) c [Å] 24.6876(5) γ [°] 90
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	5843.91(19)
Z	8
Berechnete Dichte [g/ml]	1.215
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.696
F (000)	2272.0
Messbereich Θ [°]	3.609 – 78.323
Indexgrenzen	-30 ≤ h ≤ 31 -9 ≤ k ≤ 12 -29 ≤ l ≤ 31
Gemessene Reflexe	55380
Unabhängige Reflexe	11715
Beobachtete Reflexe (I > 2σ(I))	9831
Endgültiger R-Wert (I > 2σ(I)) ^a	0.1013
	0.2246
R-Wert (sämtliche Daten) ^a	0.1130
	0.2296
Vollständigkeit	0.997
Unabh. Refl/Einschränk./Parameter	11715/3/748
Goodness-of-fit-on F ² ^b	1.138

^a R1 = Σ ||F_o - |F_c|| / Σ |F_o|; wR2 = [Σ[w(F_o² - F_c²)² / Σ[(wF_o²)²]]^{1/2}; w = 1/[σ²(F_o²) + (aP)² + bP] mit P = (F_o² + 2F_c²) / 3

^b GooF = S = [Σw(F_o² - F_c²)² / (m - n)]^{1/2}. m = Zahl der Reflexe. n = Zahl der Parameter

8.6.32 Verbindung 16a (Struktur 1)

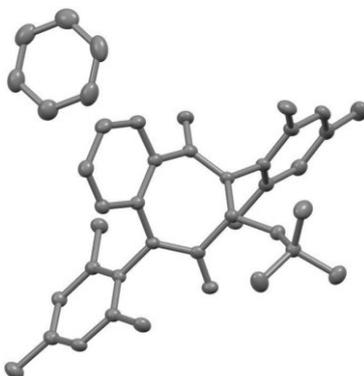


Summenformel	C ₃₁ H ₃₇ N ₃ O ₂
Molekulargewicht [g/mol]	483.63
Kristallform und -farbe	Block, gelb
Größe [mm]	0.2 × 0.2 × 0.1
Temperatur [K]	140
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /c
Gitterparameter [Å]	a [Å] 16.929(11) α [°] 90 b [Å] 8.3835(6) β [°] 109.895(3) c [Å] 20.5471(13) γ [°] 90
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	2742.1(3)
Z	4
Berechnete Dichte [g/ml]	1.172
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.073
F (000)	1040
Messbereich Θ [°]	2.060 – 29.996
Indexgrenzen	-23 ≤ h ≤ 23 -11 ≤ k ≤ 11 -28 ≤ l ≤ 28
Gemessene Reflexe	61619
Unabhängige Reflexe	8004
Beobachtete Reflexe (I > 2σ(I))	6485
Endgültiger R-Wert (I > 2σ(I)) ^a	0.0533
	0.1486
R-Wert (sämtliche Daten) ^a	0.0648
	0.1630
Vollständigkeit	1.000
Unabh. Refl./Einschränk./Parameter	8004/3/369
Goodness-of-fit-on F ² ^b	0.981

^a R1 = Σ ||F_o - |F_c|| / Σ |F_o|; wR2 = [Σ[w(F_o² - F_c²)² / Σ[(wF_o²)²]]^{1/2}; w = 1/[σ²(F_o²) + (aP)² + bP] mit P = (F_o² + 2F_c²) / 3

^b GooF = S = [Σ[w(F_o² - F_c²)²] / (m - n)]^{1/2}. m = Zahl der Reflexe. n = Zahl der Parameter

8.6.33 Verbindung 16a (Struktur 2)

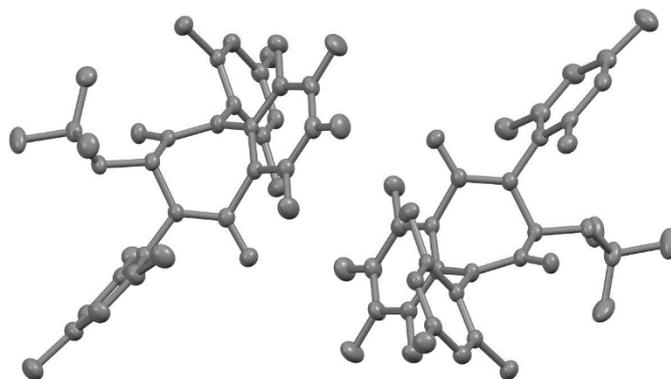


Summenformel	C ₃₇ H ₄₃ N ₃ O ₂
Molekulargewicht [g/mol]	561.74
Kristallform und -farbe	Block, gelb
Größe [mm]	0.29 × 0.26 × 0.18
Temperatur [K]	100.00(10)
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Gitterparameter [Å]	a [Å] 20.3367(4) α [°] 90 b [Å] 8.21940(10) β [°] 105.345(2) c [Å] 19.8872(4) γ [°] 90
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	3205.74(10)
Z	4
Berechnete Dichte [g/ml]	1.164
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.559
F (000)	1208
Messbereich Θ [°]	4.509 – 77.768
Indexgrenzen	-24 ≤ h ≤ 25 -9 ≤ k ≤ 10 -25 ≤ l ≤ 24
Gemessene Reflexe	43009
Unabhängige Reflexe	6265
Beobachtete Reflexe (I > 2σ(I))	5577
Endgültiger R-Wert (I > 2σ(I)) ^a	0.0396
R-Wert (sämtliche Daten) ^a	0.1008
	0.0445
	0.1043
Vollständigkeit	0.999
Unabh. Refl/Einschränk./Parameter	6265/0/393
Goodness-of-fit-on F ² ^b	1.028

^a R1 = Σ ||F_o - |F_c|| / Σ |F_o|; wR2 = [Σ(w(F_o² - F_c²)²) / Σ(wF_o²)²]^{1/2}; w = 1/[σ²(F_o²) + (aP)² + bP] mit P = (F_o² + 2F_c²) / 3

^b GooF = S = [Σw(F_o² - F_c²)²] / (m - n)^{1/2}. m = Zahl der Reflexe. n = Zahl der Parameter

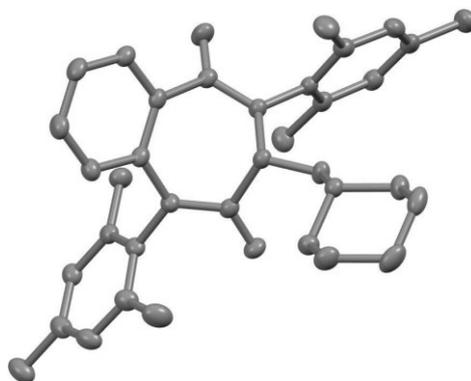
8.6.34 Verbindung 16b



Summenformel	$C_{31}H_{33}F_4N_3O_2$
Molekulargewicht [g/mol]	555.60
Kristallform und -farbe	Block, gelb
Größe [mm]	$0.13 \times 0.09 \times 0.06$
Temperatur [K]	100.15
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Gitterparameter [Å]	a [Å] 13.0611(5) α [°] 66.742(3) b [Å] 15.0166(6) β [°] 72.927(3) c [Å] 16.8815(4) γ [°] 67.191(4)
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	2765.0(2)
Z	4
Berechnete Dichte [g/ml]	1.335
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.857
F (000)	1168.0
Messbereich θ [°]	3.369 – 78.097
Indexgrenzen	$-16 \leq h \leq 16$ $-18 \leq k \leq 18$ $-18 \leq l \leq 21$
Gemessene Reflexe	34136
Unabhängige Reflexe	10825
Beobachtete Reflexe ($I > 2\sigma(I)$)	7862
Endgültiger R-Wert ($I > 2\sigma(I)$) ^a	0.0611
	0.1584
R-Wert (sämtliche Daten) ^a	0.0853
	0.1738
Vollständigkeit	0.991
Unabh. Refl./Einschränk./Parameter	10825/0/739
Goodness-of-fit-on F^2 , ^b	1.054

^a $R1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$; $wR2 = \frac{[\sum (w(F_o^2 - F_c^2))^2 / \sum (wF_o^2)]^{1/2}}{\sum (wF_o^2)^{1/2}}$; $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP]$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
^b $GoF = S = \frac{[\sum (w(F_o^2 - F_c^2))^2 / (m - n)]^{1/2}}{\sum (wF_o^2)^{1/2}}$. m = Zahl der Reflexe. n = Zahl der Parameter

8.6.35 Verbindung 17

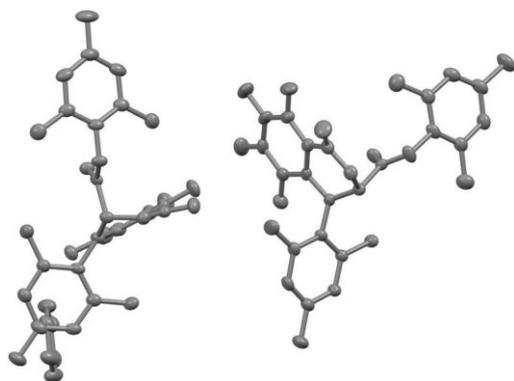


Summenformel	C ₃₃ H ₃₉ N ₃ O ₂
Molekulargewicht [g/mol]	509.67
Kristallform und -farbe	Block, gelb
Größe [mm]	0.25 × 0.13 × 0.09
Temperatur [K]	100.01(10)
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
Gitterparameter [Å]	a [Å] 8.26620(10) α [°] 90 b [Å] 16.7989(2) β [°] 91.5060(10) c [Å] 20.0408(2) γ [°] 90
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	2781.97(5)
Z	4
Berechnete Dichte [g/ml]	1.217
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.592
F (000)	1096
Messbereich Θ [°]	3.433 – 77.604
Indexgrenzen	-9 ≤ h ≤ 10 -21 ≤ k ≤ 20 -25 ≤ l ≤ 24
Gemessene Reflexe	42562
Unabhängige Reflexe	5552
Beobachtete Reflexe (I > 2σ(I))	5086
Endgültiger R-Wert (I > 2σ(I)) ^a	0.0426
	0.1150
R-Wert (sämtliche Daten) ^a	0.0452
	0.1171
Vollständigkeit	1.000
Unabh. Refl/Einschränk./Parameter	5552/0/350
Goodness-of-fit-on F ² ^b	1.033

^a R1 = Σ ||F_o - |F_c|| / Σ |F_o|; wR2 = [Σ[w(F_o² - F_c²)²] / Σ[w(F_o²)²]]^{1/2}; w = 1/[σ²(F_o²) + (aP)² + bP] mit P = (F_o² + 2F_c²)/3

^b GooF = S = [[Σw(F_o² - F_c²)²] / (m - n)]^{1/2}. m = Zahl der Reflexe. n = Zahl der Parameter

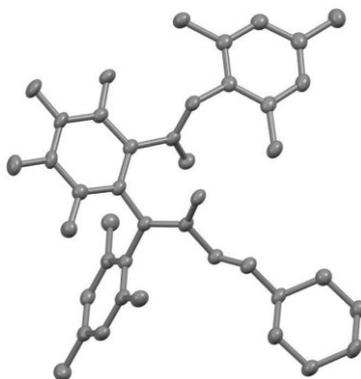
8.6.36 Verbindung 18



Summenformel	$C_{30}H_{27}F_4N_2O_3$
Molekulargewicht [g/mol]	539.53
Kristallform und -farbe	Nadel, farblos
Größe [mm]	$0.19 \times 0.05 \times 0.04$
Temperatur [K]	100.15
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
Gitterparameter [Å]	a [Å] 8.6738(3) α [°] 90 b [Å] 49.2054(10) β [°] 99.900(3) c [Å] 12.4504(4) γ [°] 90
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	5234.7(3)
Z	8
Berechnete Dichte [g/ml]	1.369
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.912
F (000)	2248.0
Messbereich Θ [°]	3.593 – 77.929
Indexgrenzen	$-8 \leq h \leq 10$ $-61 \leq k \leq 56$ $-15 \leq l \leq 15$
Gemessene Reflexe	36523
Unabhängige Reflexe	10161
Beobachtete Reflexe ($I > 2\sigma(I)$)	6779
Endgültiger R-Wert ($I > 2\sigma(I)$) ^a	0.0758
	0.1751
R-Wert (sämtliche Daten) ^a	0.1115
	0.1909
Vollständigkeit	0.987
Unabh. Refl./Einschränk./Parameter	10161/0/716
Goodness-of-fit-on F^2 ^b	1.065

^a $R1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$; $wR2 = \frac{[\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [(wF_o^2)^2]]^{1/2}}$; $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP]$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
^b $GoF = S = \frac{[\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (m - n)]^{1/2}}$. m = Zahl der Reflexe. n = Zahl der Parameter

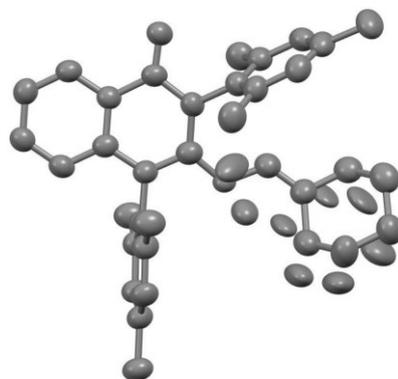
8.6.37 Verbindung 19



Summenformel	C ₃₃ H ₃₆ F ₄ N ₄ O
Molekulargewicht [g/mol]	580.674
Kristallform und -farbe	Block, gelb
Größe [mm]	0.22 × 0.19 × 0.15
Temperatur [K]	100.15
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Gitterparameter [Å]	a [Å] 10.7515(4) α [°] 80.598(3) b [Å] 11.5765(4) β [°] 89.666(3) c [Å] 13.5778(4) γ [°] 65.188(3)
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	1509.63(10)
Z	2
Berechnete Dichte [g/ml]	1.277
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.792
F (000)	614.2
Messbereich Θ [°]	3.31 - 77.9
Indexgrenzen	-12 ≤ h ≤ 13 -14 ≤ k ≤ 14 -17 ≤ l ≤ 13
Gemessene Reflexe	19048
Unabhängige Reflexe	6009
Beobachtete Reflexe ($I > 2\sigma(I)$)	4991
Endgültiger R-Wert ($I > 2\sigma(I)$) ^a	0.0477
R-Wert (sämtliche Daten) ^a	0.1125
	0.0612
	0.1189
Vollständigkeit	0.9954
Unabh. Refl/Einschränk./Parameter	6009/0/397
Goodness-of-fit-on F^2 ^b	1.049

^a $R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$; $wR_2 = \frac{[\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{[\sum w(F_o^2)^2]}^{1/2}$; $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP]$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
^b $\text{Goof} = S = \frac{[\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{(m-n)^{1/2}}$. m = Zahl der Reflexe. n = Zahl der Parameter

8.6.38 Verbindung 20

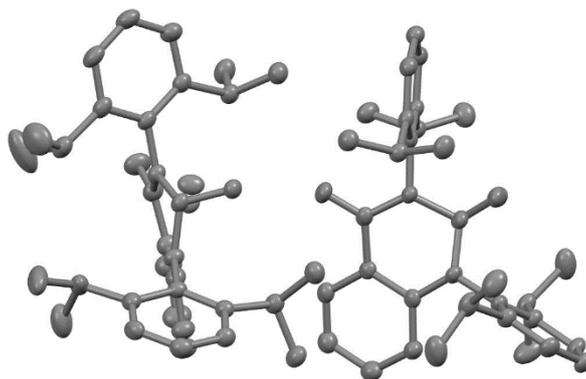


Summenformel	C ₃₃ H ₃₇ N ₃ O
Molekulargewicht [g/mol]	491.65
Kristallform und -farbe	Block, orange
Größe [mm]	0.21 × 0.15 × 0.12
Temperatur [K]	100.00(10)
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /n
Gitterparameter [Å]	a [Å] 7.3549(2) α [°] 90 b [Å] 15.1737(4) β [°] 97.604(3) c [Å] 25.4976(9) γ [°] 90
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	2820.54(15)
Z	4
Berechnete Dichte [g/ml]	1.158
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.541
F (000)	1056
Messbereich Θ [°]	3.397 – 78.932
Indexgrenzen	-8 ≤ h ≤ 9 -12 ≤ k ≤ 19 -31 ≤ l ≤ 31
Gemessene Reflexe	23279
Unabhängige Reflexe	5622
Beobachtete Reflexe (I > 2σ(I))	4001
Endgültiger R-Wert (I > 2σ(I)) ^a	0.0864
R-Wert (sämtliche Daten) ^a	0.2731
	0.1088
	0.2955
Vollständigkeit	0.999
Unabh. Refl./Einschränk./Parameter	5622/50/413
Goodness-of-fit-on F ² ^b	1.069

^a R1 = Σ ||F_o - |F_c|| / Σ |F_o|; wR2 = [Σ[w(F_o² - F_c²)² / Σ[(wF_o²)²]]^{1/2}; w = 1/[σ²(F_o²) + (aP)² + bP] mit P = (F_o² + 2F_c²) / 3

^b GooF = S = [Σ[w(F_o² - F_c²)²] / (m - n)]^{1/2}. m = Zahl der Reflexe. n = Zahl der Parameter

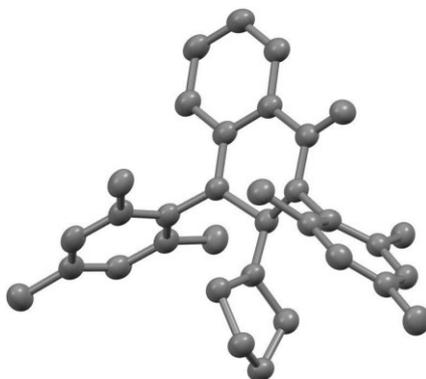
8.6.39 Verbindung 22b



Summenformel	C ₃₂ H ₄₁ N ₃ O
Molekulargewicht [g/mol]	483.68
Kristallform und -farbe	Platte, farblos
Größe [mm]	0.09 × 0.04 × 0.02
Temperatur [K]	103(6)
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Gitterparameter [Å]	a [Å] 10.8950(3) α [°] 111.333(3) b [Å] 15.1617(4) β [°] 91.371(2) c [Å] 19.3019(5) γ [°] 90.765(15)
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	2968.27(15)
Z	4
Berechnete Dichte [g/ml]	1.082
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.502
F (000)	1048
Messbereich Θ [°]	2.459 – 78.102
Indexgrenzen	-11 ≤ h ≤ 13 -19 ≤ k ≤ 19 -24 ≤ l ≤ 24
Gemessene Reflexe	41546
Unabhängige Reflexe	11930
Beobachtete Reflexe ($I > 2\sigma(I)$)	7979
Endgültiger R-Wert ($I > 2\sigma(I)$) ^a	0.0541
R-Wert (sämtliche Daten) ^a	0.1304
	0.0872
	0.1438
Vollständigkeit	0.998
Unabh. Refl/Einschränk./Parameter	11931/47/718
Goodness-of-fit-on F^2 ^b	1.028

^a $R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$; $wR_2 = \frac{[\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{[\sum (wF_o^2)^2]}^{1/2}$; $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP]$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
^b $\text{Goof} = S = \frac{[\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{(m-n)^{1/2}}$. m = Zahl der Reflexe. n = Zahl der Parameter

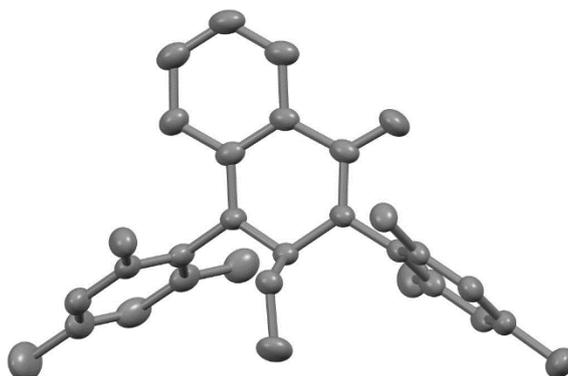
8.6.40 Verbindung 23



Summenformel	$C_{30}H_{35}N_3O$
Molekulargewicht [g/mol]	453.61
Kristallform und -farbe	Block, farblos
Größe [mm]	$0.26 \times 0.08 \times 0.03$
Temperatur [K]	100.00(10)
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
Gitterparameter [Å]	a [Å] 11.6711(5) α [°] 90 b [Å] 24.7363(11) β [°] 102.144(5) c [Å] 8.6503(4) γ [°] 90
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	2441.45(19)
Z	4
Berechnete Dichte [g/ml]	1.234
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.580
F (000)	976
Messbereich Θ [°]	3.874 – 77.378
Indexgrenzen	$-14 \leq h \leq 14$ $-29 \leq k \leq 29$ $-9 \leq l \leq 10$
Gemessene Reflexe	15734
Unabhängige Reflexe	4687
Beobachtete Reflexe ($I > 2\sigma(I)$)	3404
Endgültiger R-Wert ($I > 2\sigma(I)$) ^a	0.0645
	0.1729
R-Wert (sämtliche Daten) ^a	0.0875
	0.1919
Vollständigkeit	0.986
Unabh. Refl./Einschränk./Parameter	4687/0/314
Goodness-of-fit-on F^2 ^b	1.038

^a $R1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$; $wR2 = \frac{[\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]]^{1/2}}$; $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP]$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
^b $GoF = S = \frac{[\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (m - n)]^{1/2}}$. m = Zahl der Reflexe. n = Zahl der Parameter

8.6.41 Verbindung 24a (Struktur 1)

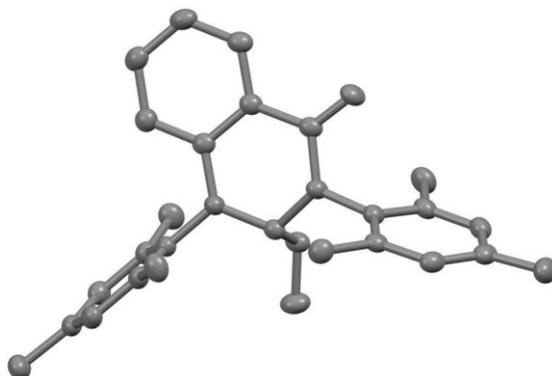


Summenformel	$C_{27}H_{30}N_2O_2$
Molekulargewicht [g/mol]	414.53
Kristallform und -farbe	Block, farblos
Größe [mm]	$0.26 \times 0.21 \times 0.18$
Temperatur [K]	140
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Gitterparameter [Å]	a [Å] 7.952(3) α [°] 84.224(16) b [Å] 10.843(4) β [°] 76.103(15) c [Å] 14.113(5) γ [°] 80.118(16)
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	1161.4(7)
Z	2
Berechnete Dichte [g/ml]	1.185
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.075
F (000)	444
Messbereich θ [°]	1.489 – 27.100
Indexgrenzen	$-10 \leq h \leq 9$ $-13 \leq k \leq 13$ $-18 \leq l \leq 18$
Gemessene Reflexe	18320
Unabhängige Reflexe	5069
Beobachtete Reflexe ($I > 2\sigma(I)$)	3863
Endgültiger R-Wert ($I > 2\sigma(I)$) ^a	0.0559
R-Wert (sämtliche Daten) ^a	0.1465
	0.0721
	0.1585
Vollständigkeit	0.993
Unabh. Refl/Einschränk./Parameter	5069/0/287
Goodness-of-fit-on F^2 ^b	1.038

^a $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$; $wR_2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum (wF_o^2)^2]^{1/2}$; $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP]$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$

^b $\text{Goof} = S = [(\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2) / (m - n)]^{1/2}$. m = Zahl der Reflexe. n = Zahl der Parameter

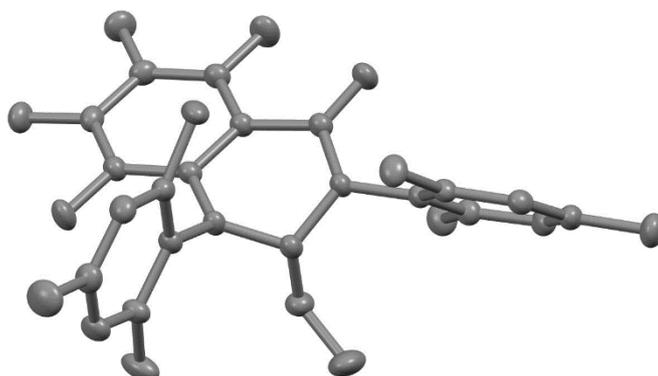
8.6.42 Verbindung 24a (Struktur 2)



Summenformel	C ₂₇ H ₃₀ N ₂ O ₂
Molekulargewicht [g/mol]	414.53
Kristallform und -farbe	Block, farblos
Größe [mm]	0.52 × 0.15 × 0.12
Temperatur [K]	100.15
Kristallsystem	Orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
Gitterparameter [Å]	a [Å] 7.73207(13) α [°] 90 b [Å] 15.8896(3) β [°] 90 c [Å] 18.1614(4) γ [°] 90
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	2231.30(7)
Z	4
Berechnete Dichte [g/ml]	1.234
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.610
F (000)	888.0
Messbereich Θ [°]	3.696 – 77,847
Indexgrenzen	-9 ≤ h ≤ 9 -17 ≤ k ≤ 19 -22 ≤ l ≤ 19
Gemessene Reflexe	13566
Unabhängige Reflexe	4280
Beobachtete Reflexe (I > 2σ(I))	4008
Endgültiger R-Wert (I > 2σ(I)) ^a	0.0344
	0.0855
R-Wert (sämtliche Daten) ^a	0.0374
	0.0875
Vollständigkeit	0.999
Unabh. Refl./Einschränk./Parameter	4280/0/287
Goodness-of-fit-on F ² ^b	1.044

^a $R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$; $wR_2 = \frac{[\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]]^{1/2}}{2}$; $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP]$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
^b $\text{Goof} = S = \frac{[\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (m - n)]^{1/2}}{2}$. m = Zahl der Reflexe. n = Zahl der Parameter

8.6.43 Verbindung 24b

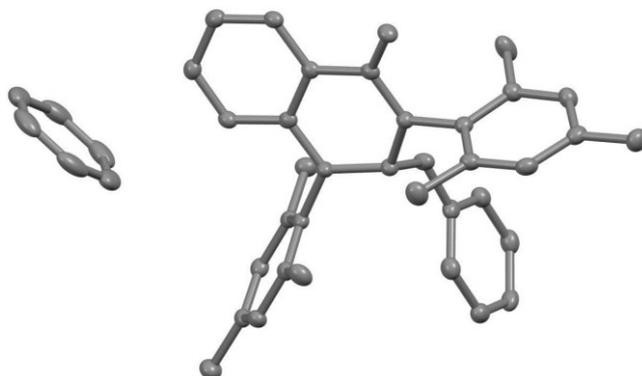


Summenformel	C ₂₇ H ₂₆ F ₄ N ₂ O ₂
Molekulargewicht [g/mol]	486.50
Kristallform und -farbe	Block, farblos
Größe [mm]	0.4 × 0.2 × 0.1
Temperatur [K]	140
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Gitterparameter [Å]	a [Å] 8.8888(14) α [°] 90 b [Å] 22.901(3) β [°] 108.557(7) c [Å] 12.0220(19) γ [°] 90
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	2320.0(6)
Z	4
Berechnete Dichte [g/ml]	1.393
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.110
F (000)	1016.0
Messbereich Θ [°]	1.778 – 30.861
Indexgrenzen	-12 ≤ h ≤ 12 -33 ≤ k ≤ 32 -17 ≤ l ≤ 17
Gemessene Reflexe	55231
Unabhängige Reflexe	7265
Beobachtete Reflexe (I > 2σ(I))	6135
Endgültiger R-Wert (I > 2σ(I)) ^a	0.0457
R-Wert (sämtliche Daten) ^a	0.1287
	0.0540
	0.1366
Vollständigkeit	1.000
Unabh. Refl./Einschränk./Parameter	7265/0/323
Goodness-of-fit-on F ² ^b	1.034

^a R1 = Σ ||F_o - |F_c|| / Σ |F_o|; wR2 = [Σ(w(F_o² - F_c²)²) / Σ(wF_o²)]^{1/2}; w = 1/[σ²(F_o²) + (aP)² + bP] mit P = (F_o² + 2F_c²) / 3

^b GooF = S = [Σw(F_o² - F_c²)²] / (m - n)]^{1/2}. m = Zahl der Reflexe. n = Zahl der Parameter

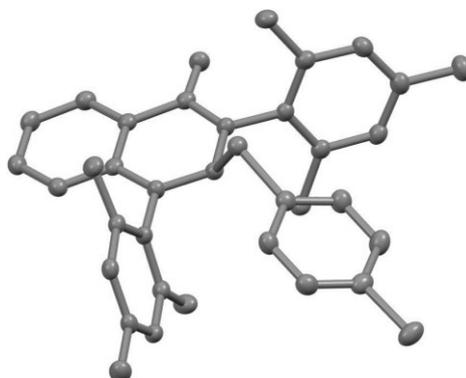
8.6.44 Verbindung 25



Summenformel	$C_{198}H_{204}N_{18}O_6$
Molekulargewicht [g/mol]	2931.78
Kristallform und -farbe	Nadel, gelb
Größe [mm]	$0.18 \times 0.03 \times 0.02$
Temperatur [K]	100.00(10)
Kristallsystem	trigonal
Raumgruppe	$R\bar{3}$
Gitterparameter [Å]	a [Å] 31.4521(4) α [°] 90 b [Å] 31.4521(4) β [°] 90 c [Å] 13.77949(19) γ [°] 120
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	11804.9(4)
Z	3
Berechnete Dichte [g/ml]	1.237
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.581
F (000)	4698
Messbereich Θ [°]	2.810 – 77.933
Indexgrenzen	$-37 \leq h \leq 38$ $-38 \leq k \leq 39$ $-15 \leq l \leq 17$
Gemessene Reflexe	56946
Unabhängige Reflexe	5462
Beobachtete Reflexe ($I > 2\sigma(I)$)	4293
Endgültiger R-Wert ($I > 2\sigma(I)$) ^a	0.0390 0.0920
R-Wert (sämtliche Daten) ^a	0.0550 0.0973
Vollständigkeit	1.000
Unabh. Refl./Einschränk./Parameter	5462/0/341
Goodness-of-fit-on F^2 , ^b	1.047

^a $R1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$; $wR2 = \frac{[\sum (w(F_o^2 - F_c^2)^2) / \sum (wF_o^2)]^{1/2}}{\sum (wF_o^2)}$; $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP]$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
^b $GoF = S = \frac{[\sum (w(F_o^2 - F_c^2)^2) / (m - n)]^{1/2}}{\sum (wF_o^2)}$. m = Zahl der Reflexe. n = Zahl der Parameter

8.6.45 Verbindung 26

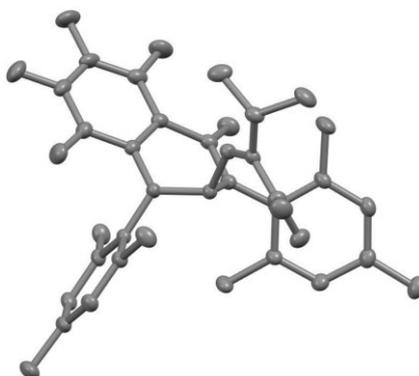


Summenformel	C ₃₂ H ₃₁ ClN ₂ OS
Molekulargewicht [g/mol]	527.10
Kristallform und -farbe	Block, farblos
Größe [mm]	0.17 × 0.15 × 0.12
Temperatur [K]	101.15
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Gitterparameter [Å]	a [Å] 7.61830(10) α [°] 90 b [Å] 15.2534(2) β [°] 93.5550(10) c [Å] 23.0783(3) γ [°] 90
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	2676.65(6)
Z	4
Berechnete Dichte [g/ml]	1.308
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	2.205
F (000)	1112.0
Messbereich Θ [°]	3.475 – 7.784
Indexgrenzen	-9 ≤ h ≤ 9 -19 ≤ k ≤ 19 -28 ≤ l ≤ 29
Gemessene Reflexe	57907
Unabhängige Reflexe	5536
Beobachtete Reflexe (I > 2σ(I))	5132
Endgültiger R-Wert (I > 2σ(I)) ^a	0.0376
R-Wert (sämtliche Daten) ^a	0.0997
	0.0411
	0.1020
Vollständigkeit	1.000
Unabh. Refl/Einschränk./Parameter	5536/0/340
Goodness-of-fit-on F ² ^b	1.077

^a R1 = Σ ||F_o - |F_c|| / Σ |F_o|; wR2 = [Σ[w(F_o² - F_c²)² / Σ[(wF_o²)²]]^{1/2}; w = 1/[σ²(F_o²) + (aP)² + bP] mit P = (F_o² + 2F_c²) / 3

^b GooF = S = [Σw(F_o² - F_c²)² / (m - n)]^{1/2}. m = Zahl der Reflexe. n = Zahl der Parameter

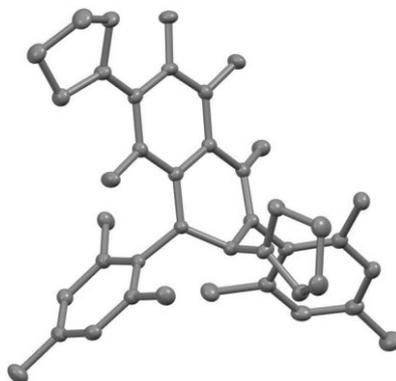
8.6.46 Verbindung 27b



Summenformel	C ₃₁ H ₃₅ F ₄ N ₅ O
Molekulargewicht [g/mol]	569.64
Kristallform und -farbe	Block, farblos
Größe [mm]	0.5 × 0.5 × 0.4
Temperatur [K]	140
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Gitterparameter [Å]	a [Å] 10.9127(3) α [°] 73.647(2) b [Å] 11.4229(3) β [°] 85.647(2) c [Å] 12.2754(4) γ [°] 78.421(2)
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	1439(7)
Z	2
Berechnete Dichte [g/ml]	1.314
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.099
F (000)	600
Messbereich Θ [°]	1.728 – 33.727
Indexgrenzen	-16 ≤ h ≤ 17 -17 ≤ k ≤ 17 -19 ≤ l ≤ 19
Gemessene Reflexe	40448
Unabhängige Reflexe	11474
Beobachtete Reflexe (I > 2σ(I))	9107
Endgültiger R-Wert (I > 2σ(I)) ^a	0.0459
	0.1269
R-Wert (sämtliche Daten) ^a	0.0586
	0.1386
Vollständigkeit	0.998
Unabh. Refl./Einschränk./Parameter	11474/0/380
Goodness-of-fit-on F ² , ^b	1.041

^a $R1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$; $wR2 = \frac{[\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum (wF_o^2)]^{1/2}}{\sum (wF_o^2)^{1/2}}$; $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP]$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
^b $GoF = S = \frac{[\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (m - n)]^{1/2}}{\sum w(F_o^2)^{1/2}}$. m = Zahl der Reflexe. n = Zahl der Parameter

8.6.47 Verbindung 28 (Struktur 1)

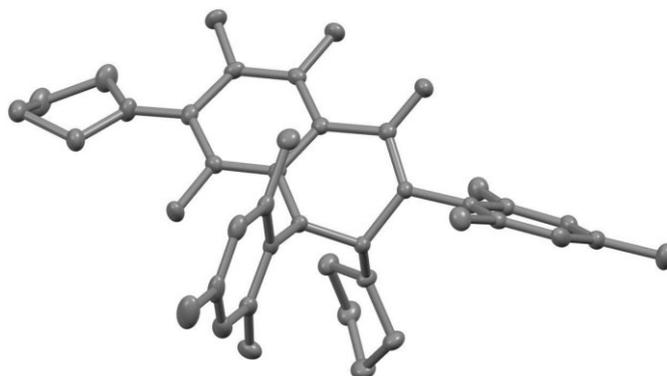


Summenformel	C ₃₄ H ₃₉ F ₃ N ₄ O
Molekulargewicht [g/mol]	576.69
Kristallform und -farbe	Block, farblos
Größe [mm]	0.27 × 0.20 × 0.10
Temperatur [K]	100.15
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
Gitterparameter [Å]	a [Å] 8.27790(10) α [°] 90 b [Å] 15.7795(2) β [°] 98.4620(10) c [Å] 22.5587(3) γ [°] 90
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	2914.56(6)
Z	4
Berechnete Dichte [g/ml]	1.314
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.765
F (000)	1224.0
Messbereich Θ [°]	3.431 – 77.723
Indexgrenzen	-9 ≤ h ≤ 10 -19 ≤ k ≤ 19 -28 ≤ l ≤ 27
Gemessene Reflexe	38171
Unabhängige Reflexe	5771
Beobachtete Reflexe (I > 2σ(I))	5193
Endgültiger R-Wert (I > 2σ(I)) ^a	0.0374
R-Wert (sämtliche Daten) ^a	0.0946
	0.0419
	0.0973
Vollständigkeit	1.000
Unabh. Refl/Einschränk./Parameter	5771/0/386
Goodness-of-fit-on F ² ^b	1.056

^a R1 = Σ ||F_o - |F_c|| / Σ |F_o|; wR2 = [Σ[w(F_o² - F_c²)²] / Σ[(wF_o²)²]^{1/2}; w = 1/[σ²(F_o²) + (aP)² + bP] mit P = (F_o² + 2F_c²) / 3

^b GooF = S = [Σw(F_o² - F_c²)²] / (m - n)^{1/2}. m = Zahl der Reflexe. n = Zahl der Parameter

8.6.48 Verbindung 28 (Struktur 2)

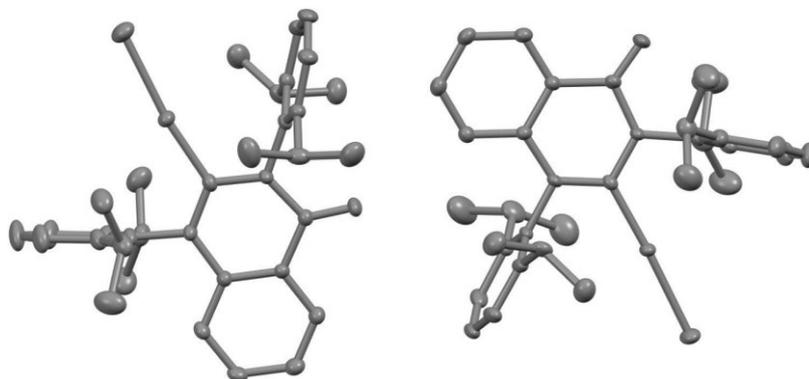


Summenformel	C ₃₄ H ₃₉ F ₃ N ₄ O
Molekulargewicht [g/mol]	576.69
Kristallform und -farbe	Block, farblos
Größe [mm]	0.28 × 0.22 × 0.17
Temperatur [K]	100.00(10)
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /n
Gitterparameter [Å]	a [Å] 9.55910(10) α [°] 90 b [Å] 22.9099(2) β [°] 94.6150(10) c [Å] 13.34490(10) γ [°] 90
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	2913.03(5)
Z	4
Berechnete Dichte [g/ml]	1.315
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.765
F (000)	1224
Messbereich Θ [°]	3.843 – 78.382
Indexgrenzen	-12 ≤ h ≤ 7 -28 ≤ k ≤ 26 -16 ≤ l ≤ 16
Gemessene Reflexe	21035
Unabhängige Reflexe	5734
Beobachtete Reflexe (I > 2σ(I))	5162
Endgültiger R-Wert (I > 2σ(I)) ^a	0.0376
	0.0965
R-Wert (sämtliche Daten) ^a	0.0412
	0.0990
Vollständigkeit	1.000
Unabh. Refl./Einschränk./Parameter	5734/0/385
Goodness-of-fit-on F ² ^b	1.034

^a R1 = Σ ||F_o - |F_c|| / Σ |F_o|; wR2 = [Σ[w(F_o² - F_c²)² / Σ[(wF_o²)²]]^{1/2}; w = 1/[σ²(F_o²) + (aP)² + bP] mit P = (F_o² + 2F_c²) / 3

^b GooF = S = [Σ[w(F_o² - F_c²)²] / (m - n)]^{1/2}. m = Zahl der Reflexe. n = Zahl der Parameter

8.6.49 Verbindung 30



Summenformel	C ₃₂ H ₃₈ CuIN ₂ O
Molekulargewicht [g/mol]	657.08
Kristallform und -farbe	Block, gelb
Größe [mm]	0.21 × 0.12 × 0.07
Temperatur [K]	100.15
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /c
Gitterparameter [Å]	a [Å] 17.8599(4) α [°] 90 b [Å] 21.0127(4) β [°] 109.203(2) c [Å] 17.2932(4) γ [°] 90
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	6128(8).2
Z	8
Berechnete Dichte [g/ml]	1.424
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	9.101
F (000)	2672.0
Messbereich Θ [°]	2.62 - 77.961
Indexgrenzen	-22 ≤ h ≤ 22 -26 ≤ k ≤ 25 -21 ≤ l ≤ 20
Gemessene Reflexe	45382
Unabhängige Reflexe	12043
Beobachtete Reflexe (I > 2σ(I))	10300
Endgültiger R-Wert (I > 2σ(I)) ^a	0.0411
R-Wert (sämtliche Daten) ^a	0.1094
	0.0493
	0.1136
Vollständigkeit	0.992
Unabh. Refl./Einschränk./Parameter	12043/0/683
Goodness-of-fit-on F ² ^b	1.089

^a R1 = $\sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$; wR2 = $[\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum (wF_o^2)^2]^{1/2}$; w = $1/[\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP]$ mit P = $(F_o^2 + 2F_c^2)/3$
^b GooF = S = $[\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (m-n)]^{1/2}$. m = Zahl der Reflexe. n = Zahl der Parameter

9 Literaturverzeichnis

- (1) Roscher, W. H. *Ausführliches Lexikon der griechischen und römischen Mythologie*; Leipzig, B. G. Teubner, 1890.
- (2) (a) Armstrong, J. *Wan Hu Is in the Stars*; Tambourine Books, 1995. (b) Bräunling, W. *Flugzeugtriebwerke: Grundlagen, Aero-Thermodynamik, ideale und reale Kreisprozesse, Thermische Turbomaschinen, Komponenten, Emissionen und Systeme*; Springer, 2009.
- (3) (a) Terias, E. Sobre el vuelo de Abbas Ibn Firnas. *Al-Andalus* **1964**, 29 (2), 365-369. (b) White, L. T. J. Eilmer of Malmesbury, an Eleventh Century Aviator: A Case Study of Technological Innovation, Its Context and Tradition. *Technology and Culture* **1961**, 2 (2), 97-111. DOI: 10.2307/3101411. (c) Woosnam, M. *Eilmer; 11th century monk of Malmesbury, the flight and the comet, a recent investigation*; Friends of Malmesbury Abbey, 1986. (d) Yousuf, A. *First Aviator: Abbas Ibn Firnas*; 2023.
- (4) (a) da Vinci, L. Pariser Manuskripte, Manuskript B. da Vinci, Leonardo, 1487. (b) Leishman, J. G. *Principles of Helicopter Aerodynamics*; Cambridge University Press, 2006.
- (5) de Rozier, P. Première expérience de la Montgolfière. 1784.
- (6) Hildebrandt, A. *Die Brüder Wright. Eine Studie über die Entwicklung der Flugmaschine von Lilienthal bis Wright.*; Verlag Elsner, 1909.
- (7) Impey, C. *Beyond: Our Future in Space*; W. W. Norton, 2015.
- (8) Wright, O.; Wright, W. Flying-Machine. US Patent No. 821393, **1906**.
- (9) Moor, J. The Dartmouth College Artificial Intelligence Conference: The Next Fifty years. *AI Magazine* **2006**, 27 (4), 87-89. DOI: 10.1609/aimag.v27i4.1911
- (10) (a) Russell, S. J.; Norvig, P. *Artificial Intelligence: A Modern Approach*; Prentice Hall, 2003. (b) Howe, J. *Artificial Intelligence at Edinburgh University : a Perspective*. 2007. inf.ed.ac.uk/about/AIhistory.html (accessed 2023 04.08.2023).
- (11) Dang, N. H. T.; Zhang, Y.-D.; Tavares, J. M. R. S.; Chen, B.-H. *Artificial Intelligence in Data and Big Data Processing*; Springer Cham, 2022. DOI: 10.1007/978-3-030-97610-1.
- (12) LeCun, Y.; Bengio, Y.; Hinton, G. Deep learning. *Nature* **2015**, 521 (7553), 436-444. DOI: 10.1038/nature14539.
- (13) Hossain, R. A Short Review of the Nuclear Energy. *International Journal for the History of Engineering & Technology* **2022**, 7, 14.
- (14) (a) Karol, P. J.; Barber, R. C.; Sherrill, B. M.; Vardaci, E.; Yamazaki, T. Discovery of the elements with atomic numbers Z = 113, 115 and 117 (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry* **2016**, 88 (1-2), 139-153. DOI: 10.1515/pac-2015-0502 (accessed 2023-08-04). (b) Reedijk, J. Row 7 of the periodic table complete: Can we expect more new elements; and if so, when? *Polyhedron* **2018**, 141, 1-4. DOI: 10.1016/j.poly.2017.10.037.
- (15) IUPAC. *Periodic Table of Elements*. 2022. iupac.org/what-we-do/periodic-table-of-elements/ (accessed 2023 04.08.2023).
- (16) Reimer, K. Ueber eine neue Bildungsweise aromatischer Aldehyde. *European Journal of Inorganic Chemistry* **1876**, 9 (1), 426-424. DOI: 10.1002/cber.187600901134.
- (17) Laue, T.; Plagens, A. Wolff-Umlagerung. In *Namen- und Schlagwort-Reaktionen der Organischen Chemie*, Laue, T., Plagens, A. Eds.; Vieweg+Teubner Verlag, 1994; pp 328-330.
- (18) Wang, Z. Michael-Stetter Reaction. In *Comprehensive Organic Name Reactions and Reagents*, John Wiley & Sons, Inc., 2010; pp 1935-1939.

- (19) Dumas, J. B. *Annales de Chimie et de Physique* **1835**, *58*, 5.
- (20) Arduengo III, A. J.; Harlow, R. L.; Kline, M. A stable crystalline carbene. *J Am Chem Soc* **1991**, *113* (1), 361-363. DOI: 10.1021/ja00001a054.
- (21) Norein, S.; Ajaz, A.; Bisma, R.; Debaraj, M. An Overview of σ -Heterocyclic Carbene: Properties and Applications. In *Electrophile and Lewis Acid*, Dr. Takashiro, A. Ed.; IntechOpen, 2023; p Ch. 5.
- (22) (a) Hindi, K. M.; Panzner, M. J.; Tessier, C. A.; Cannon, C. L.; Youngs, W. J. The Medicinal Applications of Imidazolium Carbene–Metal Complexes. *Chem Rev* **2009**, *109* (8), 3859-3884. DOI: 10.1021/cr800500u. (b) Kaur, G.; Thimes, R. L.; Camden, J. P.; Jenkins, D. M. Fundamentals and applications of N-heterocyclic carbene functionalized gold surfaces and nanoparticles. *Chem Commun (Camb)* **2022**, *58* (95), 13188-13197. DOI: 10.1039/d2cc05183d.
- (23) (a) Adachi, C.; Baldo, M. A.; Thompson, M. E.; Forrest, S. R. Nearly 100% internal phosphorescence efficiency in an organic light-emitting device. *Journal of Applied Physics* **2001**, *90*, 5048-5051. DOI: 10.1063/1.1409582. (b) Chou, P.-T.; Chi, Y.; Chung, M.-W.; Lin, C.-C. Harvesting luminescence via harnessing the photophysical properties of transition metal complexes. *Coordination Chemistry Reviews* **2011**, *255* (21-22), 2653-2665. DOI: 10.1016/j.ccr.2010.12.013. (c) Hofbeck, T.; Yersin, H. The triplet state of fac-Ir(ppy)₃. *Inorg Chem* **2010**, *49* (20), 9290-9299. DOI: 10.1021/ic100872w. (d) Holder, E.; Langeveld, B. M. W.; Schubert, U. S. New Trends in the Use of Transition Metal-Ligand Complexes for Applications in Electroluminescent Devices. *Advanced Materials* **2005**, *17* (9), 1109-1121. DOI: 10.1002/adma.200400284.
- (24) (a) Coppo, P.; Plummer, E. A.; De Cola, L. Tuning iridium(III) phenylpyridine complexes in the “almost blue” region. *Chem. Commun.* **2004**, (15), 1774-1775. DOI: 10.1039/b406851c. (b) Tokito, S.; Iijima, T.; Suzuri, Y.; Kita, H.; Tsuzuki, T.; Sato, F. Confinement of triplet energy on phosphorescent molecules for highly-efficient organic blue-light-emitting devices. *Appl Phys Lett* **2003**, *83*, 569-571. DOI: 10.1063/1.1594834.
- (25) (a) Omae, I. Application of the five-membered ring blue light-emitting iridium products of cyclometalation reactions as OLEDs. *Coordination Chemistry Reviews* **2016**, *310*, 154-159. DOI: 10.1016/j.ccr.2015.08.009. (b) Tamayo, A. B.; D., A. B.; Djurovich, P. I.; Lamansky, S.; Tsyba, I.; Ho, N. H.; Bau, R.; Thompson, M. E. Synthesis and Characterization of Facial and Meridional Tris-cyclometalated Iridium(III) Complexes. *J Am Chem Soc* **2003**, *125* (24), 7377-7387. DOI: 10.1021/ja034537z.
- (26) Jones, W. D. Diverse Chemical Applications of N-Heterocyclic Carbenes. *J Am Chem Soc* **2009**, *131* (42), 15075-15077. DOI: 10.1021/ja908253u.
- (27) (a) Cai, Q.; Zhou, W. Ullmann-Ma Reaction: Development, Scope and Applications in Organic Synthesis†. *Chinese Journal of Chemistry* **2020**, *38* (8), 879-893. DOI: 10.1002/cjoc.202000075. (b) Dorel, R.; Grugel, C. P.; Haydl, A. M. The Buchwald-Hartwig Amination After 25 Years. *Angew Chem Int Ed Engl* **2019**, *58* (48), 17118-17129. DOI: 10.1002/anie.201904795. (c) Ruiz-Castillo, P.; Buchwald, S. L. Applications of Palladium-Catalyzed C-N Cross-Coupling Reactions. *Chem Rev* **2016**, *116* (19), 12564-12649. DOI: 10.1021/acs.chemrev.6b00512. (d) Sperotto, E.; van Klink, G. P. M.; van Knoten, G.; de Vries, J. G. The mechanism of the modified Ullmann reaction. *Dalton Trans* **2010**, *39* (43), 10338-10351. DOI: 10.1039/c0dt00674b.
- (28) Grubbs, R. H. Olefin-Metathesis Catalysts for the Preparation of Molecules and Materials (Nobel Lecture). *Angewandte Chemie International Edition* **2006**, *45* (23), 3760-3765. DOI: 10.1002/anie.200600680.
- (29) Schrock, R. R. Multiple Metal–Carbon Bonds for Catalytic Metathesis Reactions (Nobel Lecture). *Angewandte Chemie International Edition* **2006**, *45* (23), 3748-3759. DOI: 10.1002/anie.200600085.

- (30) Chauvin, Y. Olefin Metathesis: The Early Days (Nobel Lecture). *Angewandte Chemie International Edition* **2006**, *45* (23), 3740-3747. DOI: 10.1002/anie.200601234.
- (31) (a) Reiner, K.; Tiemann, F. Ueber die Einwirkung von Chloroform auf alkalische Phenolate. *European Journal of Inorganic Chemistry* **1876**, *9* (1), 824-828. DOI: 10.1002/cber.187600901247. (b) Reimer, K.; Tiemann, F. Ueber die Einwirkung von Chloroform auf Phenole und besonders aromatische Oxysäuren in alkalischer Lösung. *European Journal of Inorganic Chemistry* **1876**, *9* (2), 1268-1278. DOI: 10.1002/cber.18760090270.
- (32) Doering, W. v. E.; Hoffmann, A. K. The Addition of Dichlorocarbene to Olefins. *J Am Chem Soc* **1954**, *76* (23), 6162-6165. DOI: 10.1021/ja01652a087.
- (33) Schuster, G. B. Structure and Reactivity of Carbenes having Aryl Substituents. *Advances in Physical Organic Chemistry* **1986**, *22*, 311-361. DOI: 10.1016/S0065-3160(08)60170-7.
- (34) Hoffmann, R.; Zeiss, G. D.; Van Dine, G. W. The electronic structure of methylenes. *J Am Chem Soc* **1968**, *90* (6), 1485-1499. DOI: 10.1021/ja01008a017.
- (35) Bourissou, D.; Guerret, O.; Gabbai, F. P.; Bertrand, G. Stable Carbenes. *Chem Rev* **2000**, *100*, 39-91. DOI: 10.1021/cr940472u.
- (36) (a) Green, J. C.; Herbert, B. J. Electronic structure and ionization energies of palladium and platinum N-heterocyclic carbene complexes. *Dalton Trans* **2005**, (7), 1214-1220. DOI: 10.1039/b418133f. (b) Srebro, M.; Michalak, A. Theoretical analysis of bonding in N-heterocyclic carbene-rhodium complexes. *Inorg Chem* **2009**, *48* (12), 5361-5369. DOI: 10.1021/ic900336r.
- (37) Liang, Q.; Song, D. Iron N-heterocyclic carbene complexes in homogeneous catalysis. *Chem Soc Rev* **2020**, *49* (4), 1209-1232. DOI: 10.1039/c9cs00508k.
- (38) Hossain, J.; Akhtar, R.; Khan, S. Luminescent coinage metal complexes of carbenes. *Polyhedron* **2021**, *201*. DOI: 10.1016/j.poly.2021.115151.
- (39) Flanigan, D. M.; Romanov-Michailidis, F.; White, N. A.; Rovis, T. Organocatalytic Reactions Enabled by N-Heterocyclic Carbenes. *Chem Rev* **2015**, *115* (17), 9307-9387. DOI: 10.1021/acs.chemrev.5b00060.
- (40) (a) Huynh, H. V.; Han, Y.; Jothibasur, R.; Yang, J. A. ¹³C NMR Spectroscopic Determination of Ligand Donor Strengths Using N-Heterocyclic Carbene Complexes of Palladium(II). *Organometallics* **2009**, *28* (18), 5395-5404. DOI: 10.1021/om900667d. (b) Teng, Q.; Huynh, H. V. A unified ligand electronic parameter based on ¹³C NMR spectroscopy of N-heterocyclic carbene complexes. *Dalton Trans* **2017**, *46* (3), 614-627. DOI: 10.1039/c6dt04222h.
- (41) (a) Lever, A. B. P. Electrochemical parametrization of rhenium redox couples. *Inorg Chem* **1991**, *30* (9), 1980-1985. DOI: 10.1021/ic00009a008. (b) Lever, A. B. P. Electrochemical parametrization of metal complex redox potentials, using the ruthenium(III)/ruthenium(II) couple to generate a ligand electrochemical series. *Inorg Chem* **1990**, *29* (6), 1271-1285. DOI: 10.1021/ic00331a030. (c) Perrin, L.; Clot, E.; Eisenstein, O.; Loch, J. Computed Ligand Electronic Parameters from Quantum Chemistry and Their Relation to Tolman Parameters, Lever Parameters, and Hammett Constants. *Inorg Chem* **2001**, *40* (23), 5806-5811. DOI: 10.1021/ic0105258. (d) Fielder, S. S.; Osborne, M. C.; Lever, A. B. P.; Pietro, W. J. First-Principles Interpretation of Ligand Electrochemical (EL(L)) Parameters. Factorization of the .sigma. and .pi. Donor and .pi. Acceptor Capabilities of Ligands. *J Am Chem Soc* **1995**, *117* (26), 6990-6993. DOI: 10.1021/ja00131a022.
- (42) Tolman, C. A. Steric effects of phosphorus ligands in organometallic chemistry and homogeneous catalysis. *Chemical Reviews* **1977**, *77* (3), 313-348. DOI: 10.1021/cr60307a002.
- (43) Wolf, S.; Plenio, H. Synthesis of (NHC)Rh(cod)Cl and (NHC)RhCl(CO)₂ complexes – Translation of the Rh- into the Ir-scale for the electronic properties of NHC ligands. *Journal of Organometallic Chemistry* **2009**, *694* (9-10), 1487-1492. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2008.12.047.

- (44) Chianese, A. R.; Li, X.; Janzen, M. C.; Faller, J. W.; Crabtree, R. H. Rhodium and Iridium Complexes of *N*-Heterocyclic Carbenes via Transmetalation: Structure and Dynamics. *Organometallics* **2003**, *22* (8), 1663-1667. DOI: 10.1021/om021029+.
- (45) Kelly III, R. A.; Clavier, H.; Giudice, S.; Scott, N. M.; Stevens, E. D.; Bordner, J.; Samardjiev, I.; Hoff, C. D.; Cavallo, L.; Nolan, S. P. Determination of *N*-Heterocyclic Carbene (NHC) Steric and Electronic Parameters using the [(NHC)Ir(CO)₂Cl] System. *Organometallics* **2008**, *27* (2), 202-210. DOI: 10.1021/om701001g.
- (46) Verlinden, K.; Buhl, H.; Frank, W.; Ganter, C. Determining the Ligand Properties of *N*-Heterocyclic Carbenes from ⁷⁷Se NMR Parameters. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2015**, *2015* (14), 2416-2425. DOI: 10.1002/ejic.201500174.
- (47) Schwedtmann, K.; Schoemaker, R.; Hennersdorf, F.; Bauza, A.; Frontera, A.; Weiss, R.; Weigand, J. J. Cationic 5-phosphonio-substituted *N*-heterocyclic carbenes. *Dalton Trans* **2016**, *45* (28), 11384-11396. DOI: 10.1039/c6dt01871h.
- (48) Back, O.; Henry-Ellinger, M.; Martin, C. D.; Martin, D.; Bertrand, G. ³¹P NMR chemical shifts of carbene-phosphinidene adducts as an indicator of the pi-accepting properties of carbenes. *Angew Chem Int Ed Engl* **2013**, *52* (10), 2939-2943. DOI: 10.1002/anie.201209109.
- (49) Liske, A.; Verlinden, K.; Buhl, H.; Schaper, K.; Ganter, C. Determining the π-Acceptor Properties of *N*-Heterocyclic Carbenes by Measuring the ⁷⁷Se NMR Chemical Shifts of Their Selenium Adducts. *Organometallics* **2013**, *32* (19), 5269-5272. DOI: 10.1021/om400858y.
- (50) Poater, A.; Cosenza, B.; Correa, A.; Giudice, S.; Ragone, F.; Scarano, V.; Cavallo, L. SambVca: A Web Application for the Calculation of the Buried Volume of *N*-Heterocyclic Carbene Ligands. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2009**, *2009* (13), 1759-1766. DOI: 10.1002/ejic.200801160.
- (51) (a) Clavier, H.; Nolan, S. P. Percent buried volume for phosphine and *N*-heterocyclic carbene ligands: steric properties in organometallic chemistry. *Chem Commun (Camb)* **2010**, *46* (6), 841-861. DOI: 10.1039/b922984a. (b) Hillier, A. C.; Sommer, W. J.; Yong, B. S.; Petersen, J. L.; Cavallo, L.; Nolan, S. P. A Combined Experimental and Theoretical Study Examining the Binding of *N*-Heterocyclic Carbenes (NHC) to the Cp*RuCl (Cp* = η⁵-C₅Me₅) Moiety: Insight into Stereoelectronic Differences between Unsaturated and Saturated NHC Ligands. *Organometallics* **2003**, *22* (21), 4322-4326. DOI: 10.1021/om034016k.
- (52) (a) Benhamou, L.; Chardon, E.; Lavigne, G.; Bellemin-Laponnaz, S.; Cesar, V. Synthetic routes to *N*-heterocyclic carbene precursors. *Chem Rev* **2011**, *111* (4), 2705-2733. DOI: 10.1021/cr100328e. (b) Hahn, F. E.; Jahnke, M. C. Heterocyclic carbenes: synthesis and coordination chemistry. *Angew Chem Int Ed Engl* **2008**, *47* (17), 3122-3172. DOI: 10.1002/anie.200703883. (c) Kamijo, S.; Yamamoto, Y. Recent progress in the catalytic synthesis of imidazoles. *Chem Asian J* **2007**, *2* (5), 568-578. DOI: 10.1002/asia.200600418.
- (53) Sato, H.; Fujihara, T.; Obora, Y.; Tokunaga, M.; Kiyosu, J.; Tsuji, Y. Rhodium(I) complexes with *N*-heterocyclic carbenes bearing a 2,3,4,5-tetraphenylphenyl and its higher dendritic frameworks. *Chem Commun (Camb)* **2007**, (3), 269-271. DOI: 10.1039/b612385f.
- (54) (a) Bildstein, B.; Malaun, M.; Kopacka, H.; Wurst, K.; Mitterböck, M.; Ongania, K.-H.; Opromolla, G.; Zanello, P. *N,N'*-Diferrocenyl-*N*-heterocyclic Carbenes and Their Derivatives. *Organometallics* **1999**, *18* (21), 4325-4336. DOI: 10.1021/om990377h. (b) Jafarpour, L.; Stevens, E. D.; Nolan, S. P. A sterically demanding nucleophilic carbene: 1,3-bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazol-2-ylidene). Thermochemistry and catalytic application in olefin metathesis. *Journal of Organometallic Chemistry* **2000**, *606* (1), 49-54. DOI: 10.1016/S0022-328X(00)00260-6.
- (55) (a) Glorius, F.; Altenhoff, G.; Goddard, R.; Lehmann, C. Oxazolines as chiral building blocks for imidazolium salts and *N*-heterocyclic carbene ligands. *Chem Commun (Camb)* **2002**, (22), 2704-2705. DOI: 10.1039/b208045a. (b) Opatz, T.; Kison, C. Synthesis of Highly Substituted

Unsymmetrical 1,2-Diamines, 1,2-Diimines, Imidazolium Salts and Imidazolylidenes by Aldimine Cross-Coupling. *Synthesis* **2006**, 2006 (21), 3727-3738. DOI: 10.1055/s-2006-950237.

(56) (a) Arduengo III, A. J.; Krafczyk, R.; Schmutzler, R.; Craig, H. A.; Goerlich, J. R.; Marshall, W. J.; Unverzagt, M. Imidazolylidenes, imidazolynylidenes and imidazolidines. *Tetrahedron* **1999**, 55 (51), 14523-14534. DOI: 10.1016/S0040-4020(99)00927-8. (b) Rivas, F. M.; Riaz, U.; Giessert, A.; Smulik, J. A.; Diver, S. T. A Versatile Synthesis of Substituted Benzimidazolium Salts by an Amination/Ring Closure Sequence. *Organic Letters* **2001**, 3 (17), 2673-2676. DOI: 10.1021/ol016254m.

(57) Kuhn, K. M.; Grubbs, R. H. A Facile Preparation of Imidazolium Chlorides. *Organic Letters* **2008**, 10 (10), 2075-2077. DOI: 10.1021/ol800628a.

(58) (a) Benhamou, L.; Cesar, V.; Gornitzka, H.; Lugan, N.; Lavigne, G. Imidazol-2-ylidene-4-olate: an anionic *N*-heterocyclic carbene pre-programmed for further derivatization. *Chem Commun (Camb)* **2009**, (31), 4720-4722. DOI: 10.1039/b907908d. (b) Benhamou, L.; Vujkovic, N.; César, V.; Gornitzka, H.; Lugan, N.; Lavigne, G. Facile Derivatization of a "Chemo-active" NHC Incorporating an Enolate Backbone and Relevant Tuning of Its Electronic Properties. *Organometallics* **2010**, 29 (11), 2616-2630. DOI: 10.1021/om1003607.

(59) (a) Braun, M.; Frank, W.; Reiss, G. J.; Ganter, C. An *N*-Heterocyclic Carbene Ligand with an Oxalamide Backbone. *Organometallics* **2010**, 29 (20), 4418-4420. DOI: 10.1021/om100728n. (b) Hudnall, T. W.; Bielawski, C. W. An *N,N'*-Diamidocarbene: Studies in C-H Insertion, Reversible Carbonylation, and Transition-Metal Coordination Chemistry. *J Am Chem Soc* **2009**, 131, 16039-16041. DOI: 10.1021/ja907481w. (c) Hudnall, T. W.; Tennyson, A. G.; Bielawski, C. W. A Seven-Membered *N,N'*-Diamidocarbene. *Organometallics* **2010**, 29 (20), 4569-4578. DOI: 10.1021/om1007665.

(60) (a) Shen, W.; Li, J.; Zhang, C.; Shi, M.; Zhang, J. Copper, Silver and Sodium Salt-Mediated Quaternization by Arylation: Syntheses of *N*-Heterocyclic Carbene Precursors and 6-H-Phenanthridine Derivatives. *Chem Asian J* **2016**, 11 (13), 1883-1886. DOI: 10.1002/asia.201600563. (b) Muniz, C. N.; Schaab, J.; Razgoniaev, A.; Djurovich, P. I.; Thompson, M. E. π -Extended Ligands in Two-Coordinate Coinage Metal Complexes. *J Am Chem Soc* **2022**, 144 (39), 17916-17928. DOI: 10.1021/jacs.2c06948. (c) Pütz, J. M. Beiträge zur Chemie neuer elektronenarmer sechsgliedriger *N*-heterocyclischer Carbene. Masterarbeit, Heinrich-Heine-Universität, Düsseldorf, **2020**.

(61) Arduengo III, A. J. Preparation of 1,3-disubstituted imidazolium salts. US 5077414, **1991**.

(62) Makhouloufi, A.; Wahl, M.; Frank, W.; Ganter, C. A New Mixed Amino–Amido *N*-Heterocyclic Carbene Based on Anthranilic Acid. *Organometallics* **2013**, 32 (3), 854-861. DOI: 10.1021/om301152n.

(63) Hölzel, T.; Belyaev, A.; Terzi, M.; Stenzel, L.; Gernert, M.; Marian, C. M.; Steffen, A.; Ganter, C. Linear Carbene Pyridine Copper Complexes with Sterically Demanding *N,N'*-Bis(trityl)imidazolylidene: Syntheses, Molecular Structures, and Photophysical Properties. *Inorg Chem* **2021**, 60 (23), 18529-18543. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.1c03082.

(64) Magill, A. M.; Cavell, K. J.; Yates, B. F. Basicity of Nucleophilic Carbenes in Aqueous and Nonaqueous Solvents - Theoretical Predictions. *J Am Chem Soc* **2004**, 126 (28), 8717-8724. DOI: 10.1021/ja038973x.

(65) (a) César, V.; Tourneux, J. C.; Vujkovic, N.; Brousses, R.; Lugan, N.; Lavigne, G. Interplay between an elusive 4-(isopropylamino)imidazol-2-ylidene and its isolable mesoionic tautomer, and associated reactivities. *Chem Commun (Camb)* **2012**, 48 (17), 2349-2351. DOI: 10.1039/c2cc17870b. (b) Färber, C.; Leibold, M.; Bruhn, C.; Maurer, M.; Siemeling, U. Nitron: a stable *N*-heterocyclic carbene that has been commercially available for more than a century. *Chem Commun (Camb)* **2012**, 48 (2), 227-229. DOI: 10.1039/c1cc16460k. (c) Hitzel, S.; Färber, C.; Bruhn, C.; Siemeling, U. Reactions of [RuCl₂(PPh₃)₃] with Nitron and with the "Enders Carbene": Access to Ruthenium(III) NHC Complexes. *Organometallics* **2013**, 33 (1), 425-428. DOI: 10.1021/om401058e.

- (66) (a) Denk, M. K.; Thadani, A.; Hatano, K.; Lough, A. Steric Stabilization of Nucleophilic Carbenes. *Angew Chem Int Ed* **1997**, *36*, 2607-2609. DOI: 10.1002/anie.199726071. (b) Hahn, F. E.; Wittenbecher, L.; Bläser, D. *N,N'*-Bis(2,2-dimethylpropyl)benzimidazolin-2-ylidene: A Stable Nucleophilic Carbene Derived from Benzimidazole. *Chem. - Eur. J.* **1999**, *5*, 1931-1935. DOI: 10.1002/(SICI)1521-3765(19990604)5:6<1931::AID-CHEM1931>3.0.CO;2-M. (c) Kuhn, N.; Kratz, T. Synthesis of Imidazol-2-ylidenes by Reduction of Imidazole-2(3*H*)-thiones. *Synthesis* **1993**, *6*, 561-562. DOI: 10.1055/s-1993-25902.
- (67) Enders, D.; Breuer, K.; Raabe, G.; Runsink, J.; Teles, H.; Melder, J.-P.; Ebel, K.; Brode, S. Preparation, Structure, and Reactivity of 1,3,4-Triphenyl-4,5-dihydro-1*H*-1,2,4-triazol-5-ylidene, a New Stable Carbene. *Angew Chem Int Ed* **1995**, *34*, 1021-1023. DOI: 10.1002/anie.199510211.
- (68) (a) Duong, H. A.; Tekavec, T. N.; Arif, A. M.; Louie, J. Reversible carboxylation of N-heterocyclic carbenes. *Chem Commun (Camb)* **2004**, (1), 112-113. DOI: 10.1039/b311350g. (b) Holbrey, J. D.; Reichert, W. M.; Tkatchenko, I.; Bouajila, E.; Walter, O.; Tommasi, I.; Rogers, R. D. 1,3-dimethylimidazolium-2-carboxylate: the unexpected synthesis of an ionic liquid precursor and carbene-CO₂ adduct. *Chem Commun (Camb)* **2003**, (1), 28-29. DOI: 10.1039/b211519k. (c) Voutchkova, A. M.; Appelhans, L. N.; Chianese, A. R.; Crabtree, R. H. Disubstituted Imidazolium-2-Carboxylates as Efficient Precursors to N-Heterocyclic Carbene Complexes of Rh, Ru, Ir, and Pd. *J Am Chem Soc* **2005**, *127* (50), 17624-17625. DOI: 10.1021/ja056625k. (d) Voutchkova, A. M.; Feliz, M.; Clot, E.; Eisenstein, O.; Crabtree, R. H. Imidazolium Carboxylates as Versatile and Selective N-Heterocyclic Carbene Transfer Agents: Synthesis, Mechanism, and Applications. *J Am Chem Soc* **2007**, *129* (42), 12834-12846. DOI: 10.1021/ja0742885.
- (69) (a) Rigby, J. H.; Brouet, S. A. Metal-mediated reactions of aryl isocyanates with dimethoxycarbene to form isatin derivatives. *Tetrahedron Letters* **2013**, *54* (20), 2542-2545. DOI: 10.1016/j.tetlet.2013.03.032. (b) Rigby, J. H.; Wang, Z. Synthesis of Highly Substituted Cyclopentenones via the [4 + 1] Cycloaddition of Nucleophilic Carbenes and Vinyl Ketenes. *Organic Letters* **2003**, *5* (3), 263-264. DOI: 10.1021/ol0272141.
- (70) (a) Cardin, D. J.; Cetinkaya, B.; Lappert, M. F.; Manojlovic-Muir, L.; Muir, K. W. An electron-rich olefin as a source of co-ordinated carbene; synthesis of trans-PtCl₂[C(NPhCH₂)₂]PET₃. *J Chem Soc D* **1971**, 400-401. DOI: 10.1039/C29710000400. (b) Lappert, M. F. The coordination chemistry of electron-rich alkenes (enetetramines). *Journal of Organometallic Chemistry* **1988**, *358* (1-3), 185-213. DOI: 10.1016/0022-328X(88)87079-7. (c) Lappert, M. F. Contributions to the chemistry of carbenemetal chemistry. *Journal of Organometallic Chemistry* **2005**, *690* (24-25), 5467-5473. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2005.07.066.
- (71) (a) McGuinness, D. S.; Cavell, K. J.; Yates, B. F.; Skelton, B. W.; White, A. H. Oxidative Addition of the Imidazolium Cation to Zerovalent Ni, Pd, and Pt: A Combined Density Functional and Experimental Study. *J Am Chem Soc* **2001**, *123* (34), 8317-8328. DOI: 10.1021/ja010628p. (b) Fürstner, A.; Seidel, G.; Kremzow, D.; Lehmann, C. W. Preparation of Metal-Imidazolidin-2-ylidene Complexes by Oxidative Addition. *Organometallics* **2003**, *22* (5), 907-909. DOI: 10.1021/om021022s. (c) Hildebrandt, B.; Reiß, G.; Ganter, C. The first structurally characterized N-heterocyclic carbene complex with a ligand derived from pyrimidine. *Journal of Organometallic Chemistry* **2010**, *695* (3), 474-477. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2009.10.049.
- (72) Lin, I. J. B.; Vasam, C. S. Preparation and application of N-heterocyclic carbene complexes of Ag(I). *Coordination Chemistry Reviews* **2007**, *251* (5-6), 642-670. DOI: 10.1016/j.ccr.2006.09.004.
- (73) Eaton, D. F. Reference materials for fluorescence measurement. *Pure and Applied Chemistry* **1988**, *60*, 1107. DOI: 10.1351/pac198860071107.
- (74) (a) Samundeeswari, S.; Shastri, L. A.; Kulkarni, M. V. Bio-inspired design and synthesis of fluorescent molecules: Coumarin-β-carboline hybrids as models. *Chemical Data Collections* **2021**, *31*. DOI: 10.1016/j.cdc.2020.100613. (b) Nagy, N.; Kuipers, H. F.; Frymoyer, A. R.; Ishak, H. D.; Bollyky, J. B.; Wight, T. N.; Bollyky, P. L. 4-methylumbelliferone treatment and hyaluronan inhibition

- as a therapeutic strategy in inflammation, autoimmunity, and cancer. *Front Immunol* **2015**, *6*, 123. DOI: 10.3389/fimmu.2015.00123.
- (75) (a) Jabłoński, A. Über den Mechanismus der Photolumineszenz von Farbstoffphosphoren. *Zeitschrift für Physik* **1935**, *94*, 38-46. DOI: 10.1007/BF01330795. (b) Balzani, V.; Juris, A.; Ceroni, P. *Photochemistry and photophysics. Concepts, research, applications*; Wiley-VCH, 2014.
- (76) (a) Franck, J.; Dymond, E. G. Elementary processes of photochemical reactions. *Trans Faraday Soc* **1926**, *21*, 536-542. DOI: 10.1039/TF9262100536. (b) Condon, E. A Theory of Intensity Distribution in Band Systems. *Phys Rev* **1926**, *28* (6), 1182. DOI: 10.1103/PhysRev.28.1182. (c) Condon, E. Nuclear Motions Associated with Electron Transitions in Diatomic Molecules. *Phys Rev* **1928**, *32* (6), 858. DOI: 10.1103/PhysRev.32.858.
- (77) Kasha, M. Characterization of electronic transitions in complex molecules. *Discuss Faraday Soc* **1950**, *9*, 14-19. DOI: 10.1039/DF9500900014.
- (78) Kleinschmidt, M.; van Wullen, C.; Marian, C. M. Intersystem-crossing and phosphorescence rates in fac-Ir(III)(ppy)₃: a theoretical study involving multi-reference configuration interaction wavefunctions. *J Chem Phys* **2015**, *142* (9), 094301. DOI: 10.1063/1.4913513.
- (79) Ford, P. C.; Cariati, E.; Bourassa, J. Photoluminescence Properties of Multinuclear Copper(I) Compounds. *Chemical Reviews* **1999**, *99* (12), 3625-3648. DOI: 10.1021/cr960109i.
- (80) Czerwieniec, R.; Leitl, M. J.; Homeier, H. H. H.; Yersin, H. Cu(I) complexes – Thermally activated delayed fluorescence. Photophysical approach and material design. *Coordination Chemistry Reviews* **2016**, *325*, 2-28. DOI: 10.1016/j.ccr.2016.06.016.
- (81) McMillin, D. R.; Kirchoff, J.; Goodwin, K. V. Exciplex quenching of photo-excited copper complexes. *Coordination Chemistry Reviews* **1985**, *64*, 83-92. DOI: 10.1016/0010-8545(85)80043-6.
- (82) Tschugajeff, L.; Skanaway-Grigorjewa, M.; Posnjak, A.; Skanaway-Grigorjewa, M. Über Die Hydrazin-Carbylamin-Komplexe des Platins. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **1925**, *148* (1), 37-42. DOI: 10.1002/zaac.19251480105.
- (83) (a) Butler, W. M.; Enemark, J. H.; Parks, J.; Balch, A. L. Chelative addition of hydrazines to coordinated isocyanides. Structure of Chugaev's red salt. *Inorg Chem* **1973**, *12* (2), 451-457. DOI: 10.1021/ic50120a042. (b) Rouschias, G.; Shaw, B. L. A revised structure for Chugaev's salt [PtC₈H₁₅N₆]_xCl_x. *J Am Chem Soc D* **1970**, 183. DOI: 10.1039/C29700000183.
- (84) (a) Wanzlick, H.-W.; Schikora, E. Ein neuer Zugang zur Carben-Chemie. *Angewandte Chemie* **1960**, *72* (14), 494. DOI: doi.org/10.1002/ange.19600721409. (b) Wanzlick, H.-W.; Schikora, E. Ein nucleophiles Carben. *Chemische Berichte* **1961**, *94* (9), 2389-2393. DOI: 10.1002/cber.19610940905.
- (85) Lemal, D. M.; Lovald, R. A.; Kawano, K. I. Tetraaminoethylenes. The Question of Dissociation. *J Am Chem Soc* **1964**, *86* (12), 2518-2519. DOI: 10.1021/ja01066a044.
- (86) Wanzlick, H.-W.; Schönherr, H.-J. Direct Synthesis of a Mercury Salt-Carbene Complex. *Angew Chem Int Ed* **1968**, *7* (2), 141-142. DOI: 10.1002/anie.196801412.
- (87) Öfele, K. 1,3-Dimethyl-4-imidazolinylden-(2)-pentacarbonylchrom ein neuer Übergangsmetall-carben-komplex. *Journal of Organometallic Chemistry* **1968**, *12* (3), P42-P43. DOI: 10.1016/S0022-328X(00)88691-X.
- (88) Fischer, E. O. On the Existence of a Tungsten Carbonyl Carbene Complex. *Angew Chem Int Ed Maasböl, A.*, *3* (8), 580-581. DOI: 10.1002/anie.196405801.
- (89) Schrock, R. R. Alkylcarbene complex of tantalum by intramolecular .alpha.-hydrogen abstraction. *J Am Chem Soc* **1974**, *96* (21), 6796-6797. DOI: 10.1021/ja00828a061.

- (90) Igau, A.; Grutzmacher, H.; Bacereido, A.; Bertrand, G. Analogous .alpha.,.alpha.'-bis-carbenoid, triply bonded species: synthesis of a stable .lambda.3-phosphino carbene-.lambda.5-phosphaacetylene. *J Am Chem Soc* **1988**, *110* (19), 6463-6466. DOI: 10.1021/ja00227a028.
- (91) Kato, T.; Gornitzka, H.; Bacereido, A.; Savin, A.; Bertrand, G. On the Electronic Structure of (Phosphino)(silyl)carbenes: Single-Crystal X-ray Diffraction and ELF Analyses. *J Am Chem Soc* **2000**, *122* (5), 998-999. DOI: 10.1021/ja9939542.
- (92) Buhl, H.; Ganter, C. Tuning the electronic properties of an N-heterocyclic carbene by charge and mesomeric effects. *Chem Commun (Camb)* **2013**, *49* (47), 5417-5419. DOI: 10.1039/c3cc42547a.
- (93) Appel, S.; Bruggemann, P.; Ganter, C. A tropylium annulated N-heterocyclic carbene. *Chem Commun (Camb)* **2020**, *56* (63), 9020-9023. DOI: 10.1039/d0cc04482b.
- (94) Ruamps, M.; Lukan, N.; César, V. A Cationic N-Heterocyclic Carbene Containing an Ammonium Moiety. *Organometallics* **2017**, *36* (5), 1049-1055. DOI: 10.1021/acs.organomet.7b00017.
- (95) César, V.; Lavigne, G. A Stable Anionic N-Heterocyclic Carbene and Its Zwitterionic Complexes. *J Am Chem Soc* **2008**, *130*, 11286-11287. DOI: 10.1021/ja804296t.
- (96) Biju, A. T.; Hirano, K.; Frohlich, R.; Glorius, F. Switching the electron-donor properties of N-heterocyclic carbenes by a facile deprotonation strategy. *Chem Asian J* **2009**, *4* (12), 1786-1789. DOI: 10.1002/asia.200900410.
- (97) Gusev, D. G. Electronic and Steric Parameters of 76 N-Heterocyclic Carbenes in Ni(CO)₃(NHC). *Organometallics* **2009**, *28* (22), 6458-6461. DOI: 10.1021/om900654g.
- (98) (a) Nelson, D. J.; Nolan, S. P. Quantifying and understanding the electronic properties of N-heterocyclic carbenes. *Chem Soc Rev* **2013**, *42* (16), 6723-6753. DOI: 10.1039/c3cs60146c. (b) Piel, I.; Pawelczyk, M. D.; Hirano, K.; Fröhlich, R.; Glorius, F. A Family of Thiazolium Salt Derived N-Heterocyclic Carbenes (NHCs) for Organocatalysis: Synthesis, Investigation and Application in Cross-Benzoin Condensation. *European Journal of Organic Chemistry* **2011**, *2011* (28), 5475-5484. DOI: 10.1002/ejoc.201100870. (c) Zhang, J.; Fu, J.; Su, X.; Wang, X.; Song, S.; Shi, M. Synthesis of various saturated and unsaturated N-heterocyclic carbene precursors by triflic anhydride mediated intramolecular cyclization. *Chem Asian J* **2013**, *8* (3), 552-555. DOI: 10.1002/asia.201201082.
- (99) Martin, D.; Lassauque, N.; Donnadieu, B.; Bertrand, G. A cyclic diaminocarbene with a pyramidalized nitrogen atom: a stable N-heterocyclic carbene with enhanced electrophilicity. *Angew Chem Int Ed Engl* **2012**, *51* (25), 6172-6175. DOI: 10.1002/anie.201202137.
- (100) Verlinden, K.; Ganter, C. Converting a perimidine derivative to a cationic N-heterocyclic carbene. *Journal of Organometallic Chemistry* **2014**, *750*, 23-29. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2013.10.047.
- (101) Iglesias, M.; Beetstra, D. J.; Kariuki, B.; Cavell, K. J.; Dervisi, A.; Fallis, I. A. Synthesis and Structural Features of Rhodium Complexes of Expanded Ring N-Heterocyclic Carbenes. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2009**, *2009* (13), 1913-1919. DOI: 10.1002/ejic.200801179.
- (102) (a) Despagnet-Ayoub, E.; Grubbs, R. H. A Stable Four-Membered N-Heterocyclic Carbene. *J Am Chem Soc* **2004**, *126* (33), 10198-10199. DOI: 10.1021/ja047892d. (b) Karl, L.; Meisner, J.; Ganter, C. Investigations on Novel 1,3-Diazetidene Based Four-Membered N-Heterocyclic Carbenes. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2023**, *26* (13). DOI: 10.1002/ejic.202300022.
- (103) Weinstein, C. M.; Junor, G. P.; Tolentino, D. R.; Jazzar, R.; Melaimi, M.; Bertrand, G. Highly Ambiphilic Room Temperature Stable Six-Membered Cyclic (Alkyl)(amino)carbenes. *J Am Chem Soc* **2018**, *140* (29), 9255-9260. DOI: 10.1021/jacs.8b05518.
- (104) (a) de Frémont, P.; Scott, N. M.; Stevens, E. D.; Nolan, S. P. Synthesis and Structural Characterization of N-Heterocyclic Carbene Gold(I) Complexes. *Organometallics* **2005**, *24* (10). DOI:

- 10.1021/om050111c. (b) Droge, T.; Glorius, F. The measure of all rings--*N*-heterocyclic carbenes. *Angew Chem Int Ed Engl* **2010**, *49* (39), 6940-6952. DOI: 10.1002/anie.201001865.
- (105) Leuthäusser, S.; Schwarz, D.; Plenio, H. Tuning the electronic properties of *N*-heterocyclic carbenes. *Chemistry* **2007**, *13* (25), 7195-7203. DOI: 10.1002/chem.200700228.
- (106) Hobbs, M. G.; Knapp, C. J.; Welsh, P. T.; Borau-Garcia, J.; Ziegler, T.; Roesler, R. Anionic *N*-heterocyclic carbenes with *N,N'*-bis(fluoroaryl) and *N,N'*-bis(perfluoroaryl) substituents. *Chemistry* **2010**, *16* (48), 14520-14533. DOI: 10.1002/chem.201001698.
- (107) (a) Chianese, A. R.; Kovacevic, A.; Zeglis, B. M.; Faller, J. W.; Crabtree, R. H. Abnormal C5-Bound *N*-Heterocyclic Carbenes: Extremely Strong Electron Donor Ligands and Their Iridium(I) and Iridium(III) Complexes. *Organometallics* **2004**, *23* (10), 2461-2468. DOI: 10.1021/om049903h. (b) Grineva, A. A.; Filippov, O. A.; Nefedov, S. E.; Lukan, N.; César, V.; Valyaev, D. A. Direct Access to IMesF and IMesF₂ by Electrophilic Fluorination of Abnormal *N*-Heterocyclic Carbenes. *Organometallics* **2019**, *38* (11), 2330-2337. DOI: 10.1021/acs.organomet.9b00151. (c) Khramov, D. M.; Lynch, V. M.; Bielawski, C. W. *N*-Heterocyclic Carbene-Transition Metal Complexes: Spectroscopic and Crystallographic Analyses of π -Back-bonding Interactions. *Organometallics* **2007**, *26* (24), 6042-6049. DOI: 10.1021/om700591z.
- (108) Zhang, J.; Qin, X.; Fu, J.; Wang, X.; Su, X.; Hu, F.; Jiao, J.; Shi, M. Fine-Tunable 3,4-Dihydroquinazol-2-ylidene Carbenes: Synthesis, Rhodium(I) Complexes, and Reactivity. *Organometallics* **2012**, *31* (23), 8275-8282. DOI: 10.1021/om300887y.
- (109) Brüggemann, P. Cyclische (Aryl)(Amido)Carbene: neuartige Carbene auf Basis von Chinazolinon und seinen Derivaten. Dissertation, Heinrich-Heine-Universität, Düsseldorf, **2021**.
- (110) Ruamps, M.; Lukan, N.; César, V. Experimental Assessment of the π -Acidity of Anionic and Neutral Malonate-Derived *N*-Heterocyclic Carbenes. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2017**, *2017* (36), 4167-4173. DOI: 10.1002/ejic.201700883.
- (111) César, V.; Lukan, N.; Lavigne, G. Reprogramming of a Malonic *N*-Heterocyclic Carbene: A Simple Backbone Modification with Dramatic Consequences on the Ligand's Donor Properties. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2010**, *2010* (3), 361-365. DOI: 10.1002/ejic.200901113.
- (112) Blake, G. A.; Moerdyk, J. P.; Bielawski, C. W. Tuning the Electronic Properties of Carbenes: A Systematic Comparison of Neighboring Amino versus Amido Groups. *Organometallics* **2012**, *31* (8), 3373-3378. DOI: 10.1021/om3001586.
- (113) Brüggemann, P.; Mzyk, K.; Molter, M.; Nellesen, J.; Schaper, K.; Ganter, C. Synthesis, Reactivity and Electronic Properties of Quinazolin-2-one-Based *N*-Heterocyclic Carbenes. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2021**, *2022* (2). DOI: 10.1002/ejic.202100894.
- (114) Junor, G. P.; Lorkowski, J.; Weinstein, C. M.; Jazzar, R.; Pietraszuk, C.; Bertrand, G. The Influence of C(sp³)H-Selenium Interactions on the ⁷⁷Se NMR Quantification of the π -Accepting Properties of Carbenes. *Angew Chem Int Ed Engl* **2020**, *59* (49), 22028-22033. DOI: 10.1002/anie.202010744.
- (115) Lavie-Cambot, A.; Cantuel, M.; Leydet, Y.; Jonusauskas, G.; Bassani, D. M.; McClenaghan, N. D. Improving the photophysical properties of copper(I)bis(phenanthroline)complexes. *Coordination Chemistry Reviews* **2008**, *252* (23-24), 2572-2584. DOI: 10.1016/j.ccr.2008.03.013.
- (116) Czerwieńiec, R.; Yu, J.; Yersin, H. Blue-light emission of Cu(I) complexes and singlet harvesting. *Inorg Chem* **2011**, *50* (17), 8293-8301. DOI: 10.1021/ic200811a.
- (117) Lotito, K. J.; Peters, J. C. Efficient luminescence from easily prepared three-coordinate copper(I) arylamidophosphines. *Chem Commun (Camb)* **2010**, *46* (21), 3690-3692. DOI: 10.1039/c000818d.

- (118) Krylova, V. A.; Djurovich, P. I.; Conley, B. L.; Haiges, R.; Whited, M. T.; Williams, T. J.; Thompson, M. E. Control of emission colour with N-heterocyclic carbene (NHC) ligands in phosphorescent three-coordinate Cu(I) complexes. *Chem Commun (Camb)* **2014**, 50 (54), 7176-7179. DOI: 10.1039/c4cc02037e.
- (119) Schmeinck, P.; Sretenovic, D.; Guhl, J.; Kühnemuth, R.; Seidel, C. A. M.; Marian, C. M.; Suta, M.; Ganter, C. Luminescent Copper(I)-Complexes with an Anionic NHC obtained via a Coordination Polymer as Versatile Precursor. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2023**, Early View. DOI: 10.1002/ejic.202300416.
- (120) Gernert, M.; Muller, U.; Haehnel, M.; Pflaum, J.; Steffen, A. A Cyclic Alkyl(amino)carbene as Two-Atom pi-Chromophore Leading to the First Phosphorescent Linear Cu(I) Complexes. *Chemistry* **2017**, 23 (9), 2206-2216. DOI: 10.1002/chem.201605412.
- (121) Romanov, A. S.; Becker, C. R.; James, C. E.; Di, D.; Credginton, D.; Linnolahti, M.; Bochmann, M. Copper and Gold Cyclic (Alkyl)(amino)carbene Complexes with Sub-Microsecond Photoemissions: Structure and Substituent Effects on Redox and Luminescent Properties. *Chemistry* **2017**, 23 (19), 4625-4637. DOI: 10.1002/chem.201605891.
- (122) Shi, S.; Collins, L. R.; Mahon, M. F.; Djurovich, P. I.; Thompson, M. E.; Whittlesey, M. K. Synthesis and characterization of phosphorescent two-coordinate copper(i) complexes bearing diamidocarbene ligands. *Dalton Trans* **2017**, 46 (3), 745-752. DOI: 10.1039/c6dt04016k.
- (123) Wallbaum, L. Versuche zur Herstellung lumineszenter Kupfer-Carben-Komplexe. Masterarbeit, Heinrich-Heine-Universität, Düsseldorf, **2014**.
- (124) Liske, A. Beiträge zur Chemie lumineszenter Kupfer-Carben-Komplexe. Masterarbeit, Heinrich-Heine-Universität, Düsseldorf, **2015**.
- (125) Terzi, M. Beiträge zur Chemie Chinazolin-basierter, lumineszenter NHC-Kupfer(I)-Komplexe. Masterarbeit, Heinrich-Heine-Universität, Düsseldorf, **2022**.
- (126) Allen, F. H.; Kennard, O.; Watson, D. G. Tables of Bond Lengths determined by X-Ray and Neutron Diffraction. Part 1. Bond Lengths in Organic Compounds. *J Chem Soc Perkin Trans. II* **1987**. DOI: 10.1039/P298700000SI.
- (127) Zhou, A.-N.; Li, B.; Ruan, L.; Wang, Y.; Duan, G.; Li, J. An improved and practical route for the synthesis of enzalutamide and potential impurities study. *Chinese Chemical Letters* **2017**, 28 (2), 426-430. DOI: 10.1016/j.ccllet.2016.09.007.
- (128) (a) Evano, G.; Blanchard, N. *COPPER-MEDIATED CROSS-COUPLING REACTIONS*; John Wiley & Sons, Inc., 2013. (b) Sambigao, C.; Marsden, S. P.; Blacker, A. J.; McGowan, P. C. Copper catalysed Ullmann type chemistry: from mechanistic aspects to modern development. *Chem Soc Rev* **2014**, 43 (10), 3525-3550. DOI: 10.1039/c3cs60289c.
- (129) (a) Baqi, Y. Recent Advances in Microwave-Assisted Copper-Catalyzed Cross-Coupling Reactions. *Catalysts* **2020**, 11 (1). DOI: 10.3390/catal11010046. (b) Baqi, Y.; Müller, C. E. Rapid and Efficient Microwave-Assisted Copper(0)-Catalyzed Ullmann Coupling Reaction: General Access to Anilinoanthraquinone Derivatives. *Organic Letters* **2007**, 9 (7), 1271-1274. DOI: 10.1021/ol070102v. (c) Baqi, Y.; Muller, C. E. Synthesis of alkyl- and aryl-amino-substituted anthraquinone derivatives by microwave-assisted copper(0)-catalyzed Ullmann coupling reactions. *Nat Protoc* **2010**, 5 (5), 945-953. DOI: 10.1038/nprot.2010.63. (d) Gavade, S.; Shingare, M.; Mane, D. Microwave Assisted, Solvent- and Ligand-Free Copper Catalyzed N-Arylation of Phenylurea with Aryl Halides. *Bulletin of the Korean Chemical Society* **2011**, 32 (12), 4167-4170. DOI: 10.5012/bkcs.2011.32.12.4167. (e) Ke, F.; Liu, C.; Zhang, P.; Xu, J.; Chen, X. Efficient and selective microwave-assisted copper-catalyzed synthesis of quinazolinone derivatives in aqueous. *Synthetic Communications* **2018**, 48 (24), 3089-3098. DOI: 10.1080/00397911.2018.1533974.

- (130) (a) Allgair, J. A.; Seguin, K.; Raymond, C. J.; Dallas, A. J.; Weineck, G. Rationalizing the mechanism of HMDS degradation in air and effective control of the reaction byproducts. In *Metrology, Inspection, and Process Control for Microlithography XXII*, 2008. (b) Fujimoto, T.; Takeda, K.; Nonaka, T. Airborne Molecular Contamination. In *Developments in Surface Contamination and Cleaning*, 2008; pp 197-329.
- (131) Lipunova, G. N.; Nosova, E. V.; Laeva, A. A.; Kodess, M. I.; Charushin, V. N. Fluorine-Containing Heterocycles: XII.* Fluorine-Containing Quinazolin-4-ones and Azolo[a]quinazolinone Derivatives. *Russian Journal of Organic Chemistry* **2005**, *41* (7), 1071-1080. DOI: 10.1007/s11178-005-0295-7.
- (132) Braun, M.; Frank, W.; Ganter, C. Reactivity of an Oxalamide-Based N-Heterocyclic Carbene. *Organometallics* **2012**, *31* (5), 1927-1934. DOI: 10.1021/om201235c.
- (133) Hölzel, T.; Otto, M.; Buhl, H.; Ganter, C. An Extremely Electron Poor Cationic Triazoliumylidene N-Heterocyclic Carbene: Experimental and Computational Studies. *Organometallics* **2017**, *36* (22), 4443-4450. DOI: 10.1021/acs.organomet.7b00670.
- (134) (a) Arumugam, K.; Varnado, C. D., Jr.; Sproules, S.; Lynch, V. M.; Bielawski, C. W. Redox-switchable ring-closing metathesis: catalyst design, synthesis, and study. *Chemistry* **2013**, *19* (33), 10866-10875. DOI: 10.1002/chem.201301247. (b) Rosen, E. L.; Varnado, C. D.; Tennyson, A. G.; Khramov, D. M.; Kamplain, J. W.; Sung, D. H.; Cresswell, P. T.; Lynch, V. M.; Bielawski, C. W. Redox-Active N-Heterocyclic Carbenes: Design, Synthesis, and Evaluation of Their Electronic Properties. *Organometallics* **2009**, *28* (23), 6695-6706. DOI: 10.1021/om900698x.
- (135) *Gaussian 09*; Gaussian, Inc.: Wallingford CT, 2016. (accessed 03.08.2023).
- (136) (a) Becke, A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *The Journal of Chemical Physics* **1993**, *98* (7), 5648-5652. DOI: 10.1063/1.464913. (b) Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys Rev B Condens Matter* **1988**, *37* (2), 785-789. DOI: 10.1103/physrevb.37.785.
- (137) Schäfer, A.; Huber, C.; Ahlrichs, R. Fully optimized contracted Gaussian basis sets of triple zeta valence quality for atoms Li to Kr. *The Journal of Chemical Physics* **1994**, *100* (8), 5829-5835. DOI: 10.1063/1.467146.
- (138) Dorta, R.; Stevens, E. D.; Scott, N. M.; Costabile, C.; Cavallo, L.; Hoff, C. D.; Nolan, S. P. Steric and Electronic Properties of N-Heterocyclic Carbenes (NHC): A Detailed Study on Their Interaction with Ni(CO)₄. *J Am Chem Soc* **2004**, *127*, 2485-2495. DOI: 10.1021/ja0438821.
- (139) Hobbs, M. G.; Forster, T. D.; Borau-Garcia, J.; Knapp, C. J.; Tuononen, H. M.; Roesler, R. The influence of electron delocalization upon the stability and structure of potential N-heterocyclic carbene precursors with 1,3-diaryl-imidazolidine-4,5-dione skeletons. *New Journal of Chemistry* **2010**, *34* (7). DOI: 10.1039/b9nj00771g.
- (140) Zhou, H.; Zhang, W.-Z.; Liu, C.-H.; Qu, J.-P.; Lu, X.-B. CO₂ Adducts of N-Heterocyclic Carbenes: Thermal Stability and Catalytic Activity toward the Coupling of CO₂ with Epoxides. *The Journal of Organic Chemistry* **2008**, *73* (20), 8039-8044. DOI: 10.1021/jo801457r.
- (141) Lamb, J. R.; Brown, C. M.; Johnson, J. A. N-Heterocyclic carbene-carbodiimide (NHC-CDI) betaine adducts: synthesis, characterization, properties, and applications. *Chem Sci* **2021**, *12* (8), 2699-2715. DOI: 10.1039/d0sc06465c.
- (142) (a) Kelly, R. A.; Scott, N. M.; Díez-González, S.; Stevens, E. D.; Nolan, S. P. Simple Synthesis of CpNi(NHC)Cl Complexes (Cp = Cyclopentadienyl; NHC = N-Heterocyclic Carbene). *Organometallics* **2005**, *24* (14), 3442-3447. DOI: 10.1021/om0501879. (b) Jonek, M. Amidmodifizierte N-heterocyclische Carbene. Dissertation, Heinrich-Heine-Universität, Düsseldorf, **2015**.
- (143) (a) Arduengo III, A. J.; Davidson, F.; Krafczyk, R.; Marshall, W. J.; Schmutzler, R. Carbene Complexes of Pnictogen Pentafluorides and Boron Trifluoride. *Monatshefte für Chemie* **2000**, *131*,

- 251-265. DOI: 10.1007/s007060070101. (b) Chansaenpak, K.; Wang, M.; Wu, Z.; Zaman, R.; Li, Z.; Gabbai, F. P. [(18)F]-NHC-BF₃ adducts as water stable radio-prosthetic groups for PET imaging. *Chem Commun (Camb)* **2015**, 51 (62), 12439-12442. DOI: 10.1039/c5cc04545b. (c) Kuhn, N.; Henkel, G.; Kratz, T.; Kreuzberg, J.; Boese, R.; Maulitz, A. H. Stabile Carben-Borane. *Chemische Berichte* **1993**, 126, 2041-2045. DOI: 10.1002/cber.19931260913.
- (144) Stiernet, P.; Pang, B.; Taton, D.; Yuan, J. The promise of *N*-heterocyclic carbenes to capture and valorize carbon dioxide. *Sustainable Chemistry for Climate Action* **2023**, 2, 100018. DOI: 10.1016/j.scca.2023.100018.
- (145) Tian, C.; Nie, W.; Borzov, M. V.; Su, P. High-Yield Thermolytic Conversion of Imidazolium Salts into Arduengo Carbene Adducts with BF₃ and PF₅. *Organometallics* **2012**, 31 (5), 1751-1760. DOI: 10.1021/om201086d.
- (146) Spierings, G. A. C. M. Wet chemical etching of silicate glasses in hydrofluoric acid based solutions. *Journal of Material Science* **1993**, 28, 6261-6273. DOI: 10.1007/bf01352182.
- (147) Nielsen, M. M.; Pedersen, C. M. Vessel effects in organic chemical reactions; a century-old, overlooked phenomenon. *Chem Sci* **2022**, 13 (21), 6181-6196. DOI: 10.1039/d2sc01125e.
- (148) (a) Schmidt, D.; Berthel, J. H.; Pietsch, S.; Radius, U. C-N bond cleavage and ring expansion of *N*-heterocyclic carbenes using hydrosilanes. *Angew Chem Int Ed Engl* **2012**, 51 (35), 8881-8885. DOI: 10.1002/anie.201204333. (b) Würtemberger-Pietsch, S.; Radius, U.; Marder, T. B. 25 years of *N*-heterocyclic carbenes: activation of both main-group element-element bonds and NHCs themselves. *Dalton Trans* **2016**, 45 (14), 5880-5895. DOI: 10.1039/c5dt04106f.
- (149) Arrowsmith, M.; Hill, M. S.; Kociok-Kohn, G.; MacDougall, D. J.; Mahon, M. F. Beryllium-induced C-N bond activation and ring opening of an *N*-heterocyclic carbene. *Angew Chem Int Ed Engl* **2012**, 51 (9), 2098-2100. DOI: 10.1002/anie.201107836.
- (150) Grimme, S.; Antony, J.; Ehrlich, S.; Krieg, H. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu. *The Journal of Chemical Physics* **2010**, 132 (15). DOI: 10.1063/1.3382344 (accessed 8/3/2023).
- (151) Ditchfield, R.; Hehre, W. J.; Pople, J. A. Self-Consistent Molecular-Orbital Methods. IX. An Extended Gaussian-Type Basis for Molecular-Orbital Studies of Organic Molecules. *The Journal of Chemical Physics* **2003**, 54 (2), 724-728. DOI: 10.1063/1.1674902 (accessed 8/3/2023).
- (152) Wang, L.-P.; Titov, A.; McGibbon, R.; Liu, F.; Pande, V. S.; Martínez, T. J. Discovering chemistry with an *ab initio* nanoreactor. *Nat Chem* **2014**, 6, 1044-1048. DOI: 10.1038/nchem.2099.
- (153) Bannwarth, C.; Ehlert, S.; Grimme, S. GFN2-xTB—An Accurate and Broadly Parametrized Self-Consistent Tight-Binding Quantum Chemical Method with Multipole Electrostatics and Density-Dependent Dispersion Contributions. *Journal of Chemical Theory and Computation* **2019**, 15 (3), 1652-1671. DOI: 10.1021/acs.jctc.8b01176.
- (154) Deetz, M. J.; Malerich, J. P.; Beatty, A. M.; Smith, B. D. One-step synthesis of 4(3*H*)-quinazolinones. *Tetrahedron Letters* **2001**, 42, 1851-1854. DOI: 10.1016/S0040-4039(01)00096-X.
- (155) Woodward, R. B.; Hoffmann, R. Stereochemistry of Electrocyclic Reactions. *J Am Chem Soc* **1965**, 87 (2), 395-397. DOI: 10.1021/ja01080a054.
- (156) Brown, M.; Rasik, C. Intermolecular Ketene–Alkene [2+2] Cycloadditions: The Significance of –Lewis Acid Promoted Variants. *Synlett* **2014**, 25 (06), 760-765. DOI: 10.1055/s-0033-1340626.
- (157) (a) Cao, M. H.; Green, N. J.; Xu, S. Z. Application of the aza-Diels-Alder reaction in the synthesis of natural products. *Org Biomol Chem* **2017**, 15 (15), 3105-3129. DOI: 10.1039/c6ob02761j. (b) Gonzalez, J.; Houk, K. N. Ab initio transition structures for Diels-Alder reactions of 2-azabutadiene with alkenes and alkynes: Effects of substituents, the aza group, and catalysis on reactivity. *The Journal of Organic Chemistry* **1992**, 57 (11), 3031-3037. DOI: 10.1021/jo00037a016. (c) Park, Y. S.;

- Lee, B.-S.; Lee, I. Density functional theory studies of hetero-Diels-Alder reactions. *New Journal of Chemistry* **1999**, *23*. DOI: 10.1039/A900420C. (d) Venturini, A.; Joglar, J.; Fustero, S.; González, J. Diels-Alder Reactions of 2-Azabutadienes with Aldehydes: Ab Initio and Density Functional Theoretical Study of the Reaction Mechanism, Regioselectivity, Acid Catalysis, and Stereoselectivity. *The Journal of Organic Chemistry* **1997**, *62* (12), 3919-3926. DOI: 10.1021/jo960770m.
- (158) Yang, B. M.; Xiang, K.; Tu, Y. Q.; Zhang, S. H.; Yang, D. T.; Wang, S. H.; Zhang, F. M. Spiro-fused six-membered *N*-heterocyclic carbene: a new scaffold toward unique properties and activities. *Chem Commun (Camb)* **2014**, *50* (54), 7163-7165. DOI: 10.1039/c4cc01627k.
- (159) (a) Moerdyk, J. P.; Blake, G. A.; Chase, D. T.; Bielawski, C. W. Elucidation of carbene ambiphilicity leading to the discovery of reversible ammonia activation. *J Am Chem Soc* **2013**, *135* (50), 18798-18801. DOI: 10.1021/ja411467p. (b) Moerdyk, J. P.; Schilter, D.; Bielawski, C. W. *N,N'*-Diamidocarbenes: Isolable Divalent Carbons with Bona Fide Carbene Reactivity. *Acc Chem Res* **2016**, *49* (8), 1458-1468. DOI: 10.1021/acs.accounts.6b00080. (c) Hudnall, T. W.; Moerdyk, J. P.; Bielawski, C. W. Ammonia N-H activation by a *N,N'*-diamidocarbene. *Chem Commun (Camb)* **2010**, *46* (24), 4288-4290. DOI: 10.1039/c0cc00638f.
- (160) Frey, G. D.; Lavallo, V.; Donnadiou, B.; Schoeller, W. W.; Bertrand, G. Facile Splitting of Hydrogen and Ammonia by Nucleophilic Activation at a Single Carbon Center. *Science* **2007**, *316*, 439-441. DOI: 10.1126/science.1141474.
- (161) Ahlrichs, R.; Bär, M.; Häser, M.; Horn, H.; Kölmel, C. Electronic structure calculations on workstation computers: The program system turbomole. *Chemical Physics Letters* **1989**, *162* (3), 165-169. DOI: 10.1016/0009-2614(89)85118-8.
- (162) Grimme, S.; Antony, J.; Ehrlich, S.; Krieg, H. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu. *J Chem Phys* **2010**, *132* (15), 154104. DOI: 10.1063/1.3382344.
- (163) Grimme, S.; Ehrlich, S.; Goerigk, L. Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory. *J Comput Chem* **2011**, *32* (7), 1456-1465. DOI: 10.1002/jcc.21759.
- (164) Kästner, J.; Carr, J. M.; Keal, T. W.; Thiel, W.; Wander, A.; Sherwood, P. DL-FIND: An Open-Source Geometry Optimizer for Atomistic Simulations. *The Journal of Chemical Physics A* **2009**, *113* (43), 11856-11865. DOI: 10.1021/jp9028968.
- (165) Metz, S.; Kästner, J.; Sokol, A. A.; Keal, T. W.; Sherwood, P. ChemShell—a modular software package for QM/MM simulations. *WIREs Computational Molecular Science* **2013**, *4* (2), 101-110. DOI: 10.1002/wcms.1163.
- (166) Hößel, S. Kristallisations- und Lumineszenzuntersuchungen von iodhaltigen NHC-Cu-Komplexen in Abhängigkeit von Lösungsmitteln und Kristallisationspartnern. Bachelorarbeit, Heinrich-Heine-Universität, Düsseldorf, **2020**.
- (167) (a) Głuchowski, P.; Tomala, R.; Kujawa, D.; Boiko, V.; Murauskas, T.; Solarz, P. Insights into the Relationship between Crystallite Size, Sintering Pressure, Temperature Sensitivity, and Persistent Luminescence Color of Gd₂97Pr_{0.03}Ga₃Al₂O₁₂ Powders and Ceramics. *The Journal of Physical Chemistry C* **2022**, *126* (16), 7127-7142. DOI: 10.1021/acs.jpcc.2c00672. (b) Li, C.; Li, W.; Henwood, A. F.; Hall, D.; Cordes, D. B.; Slawin, A. M. Z.; Lemaur, V.; Olivier, Y.; Samuel, I. D. W.; Zysman-Colman, E. Luminescent Dinuclear Copper(I) Complexes Bearing an Imidazolylpyrimidine Bridging Ligand. *Inorganic Chemistry* **2020**, *59* (20), 14772-14784. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.0c01866. (c) Liske, A.; Wallbaum, L.; Holzel, T.; Foller, J.; Gernert, M.; Hupp, B.; Ganter, C.; Marian, C. M.; Steffen, A. Cu-F Interactions between Cationic Linear *N*-Heterocyclic Carbene Copper(I) Pyridine Complexes and Their Counterions Greatly Enhance Blue Luminescence Efficiency. *Inorg Chem* **2019**, *58* (9), 5433-5445. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.9b00337. (d) Malakhova, J. A.; Berezin, A. S.; Glebov, E. M.; Sannikova, V. A.; Vorob'ev, A. Y.; Pervukhina, N. V.; Naumov, D. Y.; Kolybalov, D. S.; Syrovkashin, M. M.; Vinogradova, K. A. Luminescent polymorphism of mononuclear Cu(I) complexes with

- pyrazolo[1,5-a][1,10]phenanthrolines. *Inorganica Chimica Acta* **2023**, 555, 121604. DOI: 10.1016/j.ica.2023.121604. (e) Nagura, K.; Saito, S.; Yusa, H.; Yamawaki, H.; Fujihisa, H.; Sato, H.; Shimoikeda, Y.; Yamaguchi, S. Distinct Responses to Mechanical Grinding and Hydrostatic Pressure in Luminescent Chromism of Tetrathiazolythiophene. *Journal of the American Chemical Society* **2013**, 135 (28), 10322-10325. DOI: 10.1021/ja4055228. (f) Volz, D.; Zink, D. M.; Bocksrocker, T.; Friedrichs, J.; Nieger, M.; Baumann, T.; Lemmer, U.; Bräse, S. Molecular Construction Kit for Tuning Solubility, Stability and Luminescence Properties: Heteroleptic MePyrPHOS-Copper Iodide-Complexes and their Application in Organic Light-Emitting Diodes. *Chemistry of Materials* **2013**, 25 (17), 3414-3426. DOI: 10.1021/cm4010807. (g) Zhao, W.; He, Z.; Peng, Q.; Lam, J. W. Y.; Ma, H.; Qiu, Z.; Chen, Y.; Zhao, Z.; Shuai, Z.; Dong, Y.; et al. Highly sensitive switching of solid-state luminescence by controlling intersystem crossing. *Nature Communications* **2018**, 9 (1), 3044. DOI: 10.1038/s41467-018-05476-y.
- (168) Mensah, A.; Shao, J. J.; Ni, J. L.; Li, G. J.; Wang, F. M.; Chen, L. Z. Recent Progress in Luminescent Cu(I) Halide Complexes: A Mini-Review. *Front Chem* **2021**, 9, 816363. DOI: 10.3389/fchem.2021.816363.
- (169) (a) De Sarro, G.; Gitto, R.; Rizzo, M.; Zappia, M.; De Sarro, A. 1,4-Benzodiazepine derivatives as anticonvulsant agents in DBA/2 mice. *General Pharmacology: The Vascular System* **1996**, 27 (6), 935-941. DOI: 10.1016/0306-3623(95)02147-7. (b) Tolksdorf, W.; Wolff, M.; Klimm, J.; Berlin, J. Midazolam intramuskulär zur Prämedikation: Wirkungen, Nebenwirkungen, Dosierung. In *Kinderanaesthesie*, Berlin, Heidelberg, 1983//, 1983; Brückner, J. B., Ed.; Springer Berlin Heidelberg: pp 170-173. (c) Yu, W.; Xie, X.; Ma, Y.; Fang, S.; Dong, Y.; Liu, G. Identification of 1,4-Benzodiazepine-2,5-dione Derivatives as Potential Protein Synthesis Inhibitors with Highly Potent Anticancer Activity. *Journal of Medicinal Chemistry* **2022**, 65 (21), 14891-14915. DOI: 10.1021/acs.jmedchem.2c01431.
- (170) Fulmer, G. R.; Miller, A. J. M.; Sherden, N. H.; Gottlieb, H. E.; Nudelman, A.; Stoltz, B. M.; Bercaw, J. E.; Goldberg, K. I. NMR Chemical Shifts of Trace Impurities: Common Laboratory Solvents, Organics, and Gases in Deuterated Solvents Relevant to the Organometallic Chemist. *Organometallics* **2010**, 29 (9), 2176-2179. DOI: 10.1021/om100106e.
- (171) Adam, M.; Hovestreydt, E.; Ruf, M.; Kaercher, J. Reaching a new highpoint with crystallography software - APEX3. *Acta Cryst* **2015**, Section A 71, s194. DOI: 10.1107/S2053273315097120.
- (172) Dolomanov, O. V.; Bourhis, L. J.; Gildea, R. J.; Howard, J. A. K.; Puschmann, H. OLEX2: a complete structure solution, refinement and analysis program. *J Appl Cryst* **2009**, 42, 339-341. DOI: 10.1107/S0021889808042726.
- (173) Macrae, C. F.; I., S.; Cottrell, S. J.; Galek, P. T. A.; McCabe, P.; Pidcock, E.; Platings, M.; Shields, G. P.; Stevens, J. S.; Towler, M.; et al. Mercury 4.0: from visualization to analysis, design and prediction. *J Appl Cryst* **2020**, 41, 466-470. DOI: 10.1107/S1600576719014092.
- (174) *Gaussian 16 Rev. C.01*; Wallingford, CT, 2016. (accessed 03.08.2023).
- (175) Giordano, G.; Crabtree, R. H.; Heintz, R. M.; D., F.; E., M. D. In *Inorganic Syntheses*, Kirschner, S. Ed.; Vol. 23; John Wiley & Sons, Inc., 1990; pp 88-90.
- (176) Choudhury, J.; Podder, S.; Roy, S. Cooperative Friedel-Crafts Catalysis in Heterobimetallic Regime: Alkylation of Aromatics by δ -Activated Alcohols. *J Am Chem Soc* **2005**, 127, 6162-6163. DOI: 10.1021/ja0506004.



Eidesstattliche Erklärung

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

Düsseldorf, der

Unterschrift