

Eine übersehene Klasse *N*-heterocyclischer Carbene auf Basis von β -Lactam

Inaugural-Dissertation

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

vorgelegt von

Leonard Karl

aus Düsseldorf

Düsseldorf, Dezember 2025

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

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

Berichtersteller:

1. Univ.-Prof. Dr. Christian Ganter
2. Univ.-Prof. Dr. Thomas Müller
3. Univ.-Prof. Dr. Ulrich Siemeling

Tag der mündlichen Prüfung: 16. April 2026

Stay hungry. Stay foolish.

Steve Jobs, 2005

Whole Earth Catalog, 1974

Eidesstattliche Erklärung

Ich versichere an Eides statt, dass die Dissertation von mir selbständig und ohne unzulässige fremde Hilfe unter Beachtung der „Grundsätze zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis an der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf“ erstellt worden ist. Die Dissertation wurde in der vorgelegten oder in ähnlicher Form noch bei keiner anderen Institution eingereicht und ich habe bisher keine erfolglosen Promotionsversuche unternommen.

Düsseldorf, den 01. Dezember 2025

Leonard Karl

Diese Arbeit wurde in der Zeit von Oktober 2021 bis Dezember 2025 am Institut für Anorganische Chemie I in der Abteilung für Metallorganische Chemie im Arbeitskreis von Herrn Univ.-Prof. Dr. *Christian Ganter* an der Heinrich-Heine-Universität (HHU) Düsseldorf angefertigt. In der Zeit von Oktober 2022 bis September 2025 wurde diese Arbeit, im Rahmen des Graduiertenkollegs (GRK) 2482 (ModISC), durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) finanziert. Laborarbeiten zu Teilen dieser Arbeit wurden während eines Forschungsaufenthaltes von Januar 2024 bis Mai 2025 im Carbene & Organometallic Synthesis Laboratory von Assoc. Prof. Dr. *Vinh Han Huynh* an der National University of Singapore (NUS) durchgeführt und von der Heine Research Academies (HeRA) sowie dem GRK 2482 finanziell gefördert.

Veröffentlichungen

Sämtliche der aufgeführten Veröffentlichungen sind von der jeweiligen Fachzeitschrift als Manuskripte akzeptiert worden und haben ein unabhängiges Peer-Review-Verfahren erfolgreich durchlaufen.

Karl, L., Deißbeck, D., Meisner, J., Ganter, C.: β -Lactam Ylidenes: an Overlooked Class of *N*-heterocyclic Carbenes. *Chem. Eur. J.* **2025**, 31: e202501320.

Hendrik Schmitz, G., Kramer, W., Karl, L., Ganter, C., Müller, T. J. J.: Concise Four-Component Synthesis of Solid-State Fluorescent α -Sulfenylated Enaminones. *Eur. J. Org. Chem.* **2025**, 28, e202401308.

Hendrik Schmitz, G., Karl, L., Ganter, C., Müller, T. J. J.: Consecutive Sonogashira–Suzuki–Michael Cyclization: Three-Component Synthesis of Phenanthridines and Benzo[*c*]chromenes. *Synthesis* **2025**, 57, 04, 855-875.

Karl, L., Meisner, J., Ganter, C.: Investigations on Novel 1,3-Diazetidene Based Four-Membered *N*-Heterocyclic Carbenes. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2023**, 26, e202300022.

Betreute Abschlussarbeiten

Im Rahmen der für diese Arbeit durchgeführten Promotionsstudien wurden fünf Bachelorarbeiten konzipiert und wissenschaftlich begleitet. Die experimentelle Umsetzung sowie die gemeinsame Auswertung der gewonnenen Daten erfolgten unter Anleitung der betreuenden Person. Ausgewählte Resultate dieser Arbeiten wurden in die vorliegende Dissertation übernommen.

Büdding, J.: Synthese eines chiralen naturstoffinspirierten Imidazoliumylidens auf Basis von Fenchon, *Bachelorarbeit*, Heinrich-Heine-Universität, Düsseldorf, **2024**.

Klippenstein, D.: Viergliedrige cyclische (Alkyl)(amino)carbene auf Basis von β -Lactam Derivaten, *Bachelorarbeit*, Heinrich-Heine-Universität, Düsseldorf, **2024**.

Große-Venhaus, J.: β -Lactame mit zwei carbenoiden Reaktionszentren, *Bachelorarbeit*, Heinrich-Heine-Universität, Düsseldorf, **2023/2024**.

Münch, L.: Auf dem Weg zu β -Lactam-Carbenen auf Basis von Pinen, *Bachelorarbeit*, Heinrich-Heine-Universität, Düsseldorf, **2023**.

Viehbeck, R.: Mit Ditertbutylformamidin zu neuen Derivaten bekannter *N*-heterocyclischer Carbene, *Bachelorarbeit*, Heinrich-Heine-Universität, Düsseldorf, **2021/2022**.

Weitere Anmerkungen

Teile dieser Arbeit wurden bereits in der oben genannten Veröffentlichung (*Chem. Eur. J.* **2025**, 31: e202501320) publiziert. Quantenchemische Rechnungen sowie Simulationen wurden von *Daniel Deißbeck* und Jun.-Prof. Dr. *Jan Meisner* durchgeführt.

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater und Erstgutachter Herrn Univ.-Prof. Dr. *Christian Ganter*. Seine wissenschaftliche Expertise, wertvolle Anregungen und stetige Unterstützung haben diese Arbeit maßgeblich geprägt. Ohne seinen Umgang auf Augenhöhe, das mir entgegengebrachte Vertrauen und die offene Kommunikation wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen. Ich hoffe, seine Philosophie auch in zukünftigen Tätigkeiten mit Vorgesetzten immer wieder erleben zu dürfen.

Ebenso danke ich Herrn Univ.-Prof. Dr. *Thomas Müller* für die Erstellung des Zeitgutachtens und fachliche Impulse während der Zeit im Graduiertenkolleg ModISC.

Ein herzliches Dankeschön richte ich an Assoc. Prof. Dr. *Vinh Han Huynh* für die Ermöglichung meines Forschungsaufenthalts und die freundliche Betreuung. Seinem gesamten Arbeitskreis danke ich für die fachliche wie persönliche Bereicherung. Ein besonderes Dankeschön für die neuen Freundschaften und den fortwährenden Kontakt richte ich an *Neo Teng Whay*, Dr. *Sara Aguiar* und *Wang Yingqian*.

Meinen derzeitigen sowie ehemaligen Kolleginnen und Kollegen *Linda Kronenberg*, *Philipp Schmeinck*, *Joscha Nellesen*, *Julia Pestotnik*, *Robert Viehbeck*, *Tim Gathge*, *Meryem Terzi*, *David Klippenstein*, *Jule Büdding*, *Luca Münch*, *Joschka Große-Venhaus* und *Peter Brüggemann* danke ich für die tolle Arbeitsatmosphäre und die entstandenen Freundschaften. Allen, die im Rahmen dieser Arbeit Messungen durchgeführt haben, gilt mein aufrichtiger Dank für ihre unverzichtbare Mithilfe. Hervorzuheben sind Herr *Mohanad Aian* (NMR) und Herr *Ralf Bürgel* (Massenspektrometrie), die mir jeden Sonderwunsch zur Analytik ermöglicht haben. Ich danke Herrn Jun.-Prof. Dr. *Jan Meisner* und Daniel Deißbeck für quantenchemische Rechnungen. Ebenfalls danke ich allen Kolleginnen und Kollegen des Graduiertenkollegs 2482 (ModISC) sowie Frau Dr. *Martina Holz* für die Administration und Hilfe bei Fördergeldern. Für die finanzielle Unterstützung danke ich der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) sowie der Heine Research Academies (HeRA).

Nicht zuletzt danke ich meinen Freunden und meiner Familie für ihr Verständnis, ihre unermüdliche Geduld und die beständige Ermutigung. Der größte Dank, der sich nicht in Worte fassen lässt, gilt meinen Eltern, die mir stets, allen Widerständen zum Trotz, meinen ganz eigenen Weg ermöglicht haben. Danke!

I. Abkürzungsverzeichnis

%V_{Bur}	<i>percentage buried volume</i> (prozentual verdecktes Volumen)
+/- I	positiver/negativer induktiver Effekt
+/- M	positiver/negativer mesomerer Effekt
∠	Winkel
4E3Z	4-Elektronen-3-Zentren
⁴NHC	viergliedriges <i>N</i> -heterocyclisches Carben
8AQ	8-Aminochinolin
Äq.	Äquivalente
AgOTf	Silber(I)trifluormethansulfonat (Silber(I)triflat)
APC	Allylpalladium(II)chlorid-Dimer (Chlorido(allyl)palladium(II)-Dimer)
Ar	Aryl-Substituent
B3LYP	Austauschfunktional nach <u>Becke</u> , <u>3</u> empirische Parameter nach <u>Lee/Yang/Parr</u>
BLC	β-Lactam-Carben
CAAC	cyclisches (Alkyl)(amino)carben
CArAmC	cyclisches (Aryl)(amido)carben
CEP	<i>Computationally Derived Ligand Electronic Parameter</i>
COD	Cyclooctadien
Cp	Cyclopentadienyl
CPL	<i>circularly polarized luminescence</i> (zirkular-polarisierte Lumineszenz)
CuX	Kupfer(I)halogenid
DAC	Diamidocarben
DCM	Dichlormethan (Methylenchlorid)
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DIBAL	<i>Diisobutylaluminiumhydrid</i>
Dipp	2,6- <i>Diisopropylphenyl</i> -Substituent
Dipp*	1,3-Bis(2,6-bis(diphenylmethyl)-4-methylphenyl)-Substituent
EI	Elektronenionisation
ESI	Elektrospray-Ionisation
HEP	<i>Hunyh Electronic Parameter</i>

HMDS	Hexamethyldisilazan
HOMO	<i>highest occupied molecular orbital</i> (höchstes besetztes Molekülorbital)
HPLC	<i>high pressure liquid chromatography</i> (Hochleistungsflüssigkeitschromatographie)
HR-ESI	<i>high-resolution</i> Elektrospray-Ionisation
ICy	1,3-Bis(cyclohexyl)imidazol-2-yliden
IMes	1,3-Bis(mesityl)imidazol-2-yliden
IPr	1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazol-2-yliden
ⁱPr₂-bimy	1,3-Diisopropyl-1 <i>H</i> -benzo[<i>d</i>]imidazol-2-yliden
IR	Infrarot
<i>J</i> (NMR)	Kopplungskonstante (in der NMR-Spektroskopie)
KHMDS	Kaliumhexamethyldisilazid (Kaliumbis(trimethylsilyl)amid)
LAH	Lithiumaluminiumhydrid (Lithiumalanat)
LANL2DZ	Pseudopotenzial-Basisset: <u>L</u> os <u>A</u> lamos <u>N</u> ational <u>L</u> aboratory, <u>d</u> oppeltes <u>Z</u> eta
LC	<i>liquid chromatography</i> (Flüssigchromatographie)
LEP	<i>Lever Electronic Parameter</i>
LHMDS	Lithiumhexamethyldisilazid (Lithiumbis(trimethylsilyl)amid)
LICKOR	Schlosser-Base
LTA	<i>lead tetra acetate</i> Blei(IV)acetat (Pb(OAc) ₄)
LUMO	<i>lowest occupied molecular orbital</i> (niedrigstes besetztes Molekülorbital)
LutHi	2,6-Dimethylpyridiniumiodid (Lutidiniumiodid)
M	in Struktur- und Summenformeln: Metall
M	als Konzentrationsangabe: molar
MAC	Monoamidocarben
Mes	2,4,6-Trimethylphenyl-Substituent (Mesitylen-Substituent)
MesLi	2,4,6-Trimethylphenyllithium (Mesityllithium)
MNHCs	Metalla- <i>N</i> -heterocyclisches Carben
mNHC	mesoionisches <i>N</i> -heterocyclisches Carben
MS	Massenspektrometrie
NaHMDS	Natriumhexamethyldisilazid (Natriumbis(trimethylsilyl)amid)
NHC	<i>N</i> -heterocyclisches Carben
NMR	<i>nuclear magnetic resonance</i> (Kernspinresonanz)

OLED	<i>organic light-emitting diode</i> (Organische Leuchtdiode)
Ph	Phenyl-Substituent
SCXRD	<i>single crystal X-Ray diffraction</i> (Einkristallröntgenbeugung)
sCy	spiro-Cyclohexyliden-Substituent
SIMes	1,3-Bis(mesityl)imidazolidin-2-yliden
TBFA	<i>tert</i> -Butylformamidin
TEP	<i>Tolman Electronic Parameter</i>
THF	Tetrahydrofuran
tht	Tetrahydrothiophen
TMEDA	Tetramethylethyldiamin

II. Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Zielsetzung	1
2	Theoretischer Teil	7
2.1	<i>Allgemeiner Teil</i>	7
2.2	<i>Stand der Forschung</i>	19
3	Diskussion der Ergebnisse	35
3.1	<i>Vorläufersynthese</i>	35
3.2	<i>Abfangreaktionen, stereoelektronisches Profil von BLCs</i>	43
3.3	<i>Untersuchung der Thermolyse, Darstellung eines persistenten BLCs.....</i>	57
3.4	<i>Diversifizierung der Klasse der BLCs</i>	69
3.4.1	<i>BLCs mit zwei carbenoiden Reaktionszentren</i>	69
3.4.2	<i>Naturstoffbasierte, chirale und sterisch anspruchsvolle BLCs</i>	76
3.4.3	<i>Modifizierte BLCs als bidentate Liganden</i>	80
4	Zusammenfassung	86
5	Summary	93
6	Experimentalteil	99
6.1	<i>Allgemeine Arbeitsweise</i>	99
6.2	<i>Charakterisierungsmethoden der dargestellten Verbindungen</i>	99
6.3	<i>Verwendete Chemikalien, literaturbekannte Synthesen</i>	101
6.4	<i>Synthesevorschriften und analytische Daten</i>	103
6.4.1	<i>Harnstoffderivate 1</i>	103
6.4.2	<i>Semicarbazidderivate 2</i>	105
6.4.3	<i>Semicarbazonderivate 3</i>	107

6.4.4	2-Imino- Δ^3 -1,3,4-oxadiazole (kurz: Oxadiazole) 4	110
6.4.5	Spiro-verbrückte Oxadiazol-Vorläufer 5 (BLC-Vorläufer 5).....	112
6.4.6	HCl-Addukte R^1 - 6 - R^2 *HCl (BLC Vorläufer 6 *HCl).....	124
6.4.7	Selenoharnstoffderivate R^1 - 6 - R^2 *Se (BLC-Selenabfänge 6 *Se).....	130
6.4.8	Thioharnstoffderivate R^1 - 6 - R^2 *S (BLC-Schwefelabfänge 6 *S).....	138
6.4.9	Ir- und Rh-(1,5-COD)Cl-BLC-Komplexe R^1 - 6 - R^2 *[M(COD)Cl], M = Ir/Rh	143
6.4.10	Ir- und Rh-(CO) ₂ Cl-BLC-Komplexe R^1 - 6 - R^2 *[M(CO) ₂ Cl], M = Ir/Rh.....	151
6.4.11	Thermolysen von 5 : Darstellung der Verbindungsklassen 7 , 8 , 9 und 10	154
6.4.12	Epoxide 11	170
6.4.13	Carbendimere [R^1 - 6 - R^2] ₂	173
6.4.14	BLC 1-(2,6-Diisopropylphenyl)-4-oxo-3,3-diphenyl-2-yliden (Dipp-6-Ph₂)....	174
6.4.15	2-(2-Chlorethoxy)ethyl-3-oxo-2,2-diphenyl-3-(chinolin-8-ylamino)propanoat (8AQ-1,4-Amid)	175
6.4.16	Chloro(η^3 -allyl)palladium(II)-2-(2,6-diisopropylphenyl)-3-oxo-2- azaspiro[3.5]nonan-2-yliden (Dipp-6-sCy *[APC]).....	176
6.5	<i>Kristallstrukturdaten</i>	177
6.5.1	Kristallstruktur von 1-Mes	177
6.5.2	Kristallstruktur von 1-Dipp (*DMSO)	178
6.5.3	Kristallstruktur von 2-Dipp	179
6.5.4	Kristallstruktur von 3-Ph	180
6.5.5	Kristallstruktur von 3-Mes	181
6.5.6	Kristallstruktur von 3-Dipp	182
6.5.7	Kristallstruktur von 3-8AQ	183
6.5.8	Kristallstruktur von 4-Ph	184
6.5.9	Kristallstruktur von 4-Mes	185
6.5.10	Kristallstruktur von 4-Dipp	186
6.5.11	Kristallstruktur von 4-8AQ	187
6.5.12	Kristallstruktur von Ph-5-Me₂	188
6.5.13	Kristallstruktur von Ph-5-Cl₂	189
6.5.14	Kristallstruktur von Ph-5-Ph₂	190
6.5.15	Kristallstruktur von Ph-5-sCy	191

6.5.16	Kristallstruktur von Mes-5-Me₂	192
6.5.17	Kristallstruktur von Mes-5-sCy	193
6.5.18	Kristallstruktur von Dipp-5-Me₂	194
6.5.19	Kristallstruktur von Dipp-5-Cl₂	195
6.5.20	Kristallstruktur von Dipp-5-sCy	196
6.5.21	Kristallstruktur von Dipp-5-HCl	197
6.5.22	Kristallstruktur von 8AQ-5-Me₂	198
6.5.23	Kristallstruktur von 8AQ-5-Cl₂	199
6.5.24	Kristallstruktur von 8AQ-5-Ph₂	200
6.5.25	Kristallstruktur von 8AQ-5-sCy	201
6.5.26	Kristallstruktur von Ph-6-Cl₂*HCl	202
6.5.27	Kristallstruktur von Ph-6-Ph₂*HCl	203
6.5.28	Kristallstruktur von Mes-6-Ph₂*HCl	204
6.5.29	Kristallstruktur von Dipp-6-Me₂*HCl	205
6.5.30	Kristallstruktur von Dipp-6-Ph₂*HCl (*0,5 Benzol)	206
6.5.31	Kristallstruktur von Dipp-6-HCl*HCl	207
6.5.32	Kristallstruktur von 8AQ-6-Cl₂*HCl	208
6.5.33	Kristallstruktur von 8AQ-6-Ph₂*HCl	209
6.5.34	Kristallstruktur von Ph-6-Ph₂*Se	210
6.5.35	Kristallstruktur von Mes-6-sCy*Se	211
6.5.36	Kristallstruktur von Mes-6-sCy*S	212
6.5.37	Kristallstruktur von Ph-6-Ph₂*[Ir(COD)Cl]	213
6.5.38	Kristallstruktur von Ph-6-Ph₂*[Rh(COD)Cl]	214
6.5.39	Kristallstruktur von Mes-6-Ph₂*[Ir(COD)Cl]	215
6.5.40	Kristallstruktur von Mes-6-sCy*[Ir(COD)Cl]	216
6.5.41	Kristallstruktur von Dipp-6-Me₂*[Rh(COD)Cl]	217
6.5.42	Kristallstruktur von Dipp-6-Ph₂*[Rh(COD)Cl] (*Benzol)	218
6.5.43	Kristallstruktur von Dipp-6-sCy*[Rh(COD)Cl]	219
6.5.44	Kristallstruktur von Dipp-6-Pinan*[Rh(COD)Cl]	220
6.5.45	Kristallstruktur von Ph-8-Cl₂	221
6.5.46	Kristallstruktur von Ph-8-Ph₂	222
6.5.47	Kristallstruktur von Dipp-8-HCl	223

6.5.48	Kristallstruktur von Ph-9-Me₂	224
6.5.49	Kristallstruktur von Ph-9-Cl₂	225
6.5.50	Kristallstruktur von Ph-9-Ph₂	226
6.5.51	Kristallstruktur von Mes-9-Cl₂	227
6.5.52	Kristallstruktur von Mes-7-Me₂	228
6.5.53	Kristallstruktur von Dipp-7-Me₂	229
6.5.54	Kristallstruktur von Dipp-7-sCy-d₂	230
6.5.55	Kristallstruktur von Ph-11-Cl₂	231
6.5.56	Kristallstruktur von Pinanyden-Keten-Dimer	232
6.5.57	Kristallstruktur von Dipp-13-Me₂	233
6.5.58	Kristallstruktur von 8AQ-(5-Me₂*Cl)*PdCl	234
6.5.59	Kristallstruktur von 8AQ-1,4-Dioxan-Amid	235
6.6	<i>Anhang: Synthesen, die dieser Arbeit thematisch vorangegangen sind</i>	236
6.6.1	Synthese von (2-((Dimethylamino)methyl)phenyl)gallium(III)(bis(<i>tert</i> -butyl)form-amidinium)triflat (^{CN} Ga-TBFA*OTf)	236
6.6.2	Synthese von (2,6-Bis((dimethylamino)methyl)phenyl)gallium(III)(bis(<i>tert</i> -butyl)-formamidinium)-triflat (^{NCN} Ga-TBFA*OTf)	238
6.6.3	Kristallstruktur von ^{CN} Ga-TBFA*OTf.....	240
6.6.4	Kristallstruktur von ^{NCN} Ga-TBFA*OTf.....	241
6.6.5	Kristallstruktur von ^{NCN} Ga-S-TBFA*OTf.....	242
6.6.6	Kristallstruktur von ^{NCN} Ga-S ₄	243
7	Literatur	244

1 Einleitung und Zielsetzung

Wissenschaftlerinnen und Wissenschaftler naturwissenschaftlicher Disziplinen streben danach, die komplexen Zusammenhänge zwischen Struktur, Eigenschaften und Verhalten der Materie zu entschlüsseln. Zu diesem Zweck bedienen sie sich systematischer Beobachtungen, der Bildung von Hypothesen sowie experimenteller Überprüfungen. Diese wissenschaftliche Herangehensweise bildet das Fundament für das Verständnis der Welt um uns herum und ermöglicht die Erklärung natürlicher Phänomene, die Prognose zukünftiger Ereignisse sowie die Entwicklung technologischer Innovationen. Die Grundlagenforschung nimmt dabei eine entscheidende Rolle im Prozess der wissenschaftlichen Erkenntnisgewinnung ein. Obwohl sie keine unmittelbaren praktischen Anwendungen anstrebt, bildet sie das Fundament für zukünftige Innovationen und technologische Durchbrüche. Eine Betrachtung historischer Erfolge in der Chemie lässt den Schluss zu, dass fundamentale Forschungsarbeiten, die zunächst rein theoretischen Charakter hatten, zum Ausgangspunkt revolutionärer Entwicklungen werden konnten. Als anschauliche Beispiele seien hier die Quantenchemie,^[1] die Strukturaufklärung der menschlichen Erbinformation DNA^[2] oder alltägliche Güter – beispielsweise Medikamente, Kunststoffe, elektronische Bauteile wie Displays oder Batterien, Pflanzenschutzmittel und Dünger sowie künstliche Aromen und Duftstoffe – genannt. Diese Erkenntnis verdeutlicht die Bedeutung theoretischer Neugier und experimenteller Präzision für das Verständnis chemischer Phänomene.

Die Entstehungsgeschichte der *N*-heterocyclischen Carbene (NHCs) veranschaulicht, wie sich aus einem theoretischen Konzept der Grundlagenforschung praktische Anwendungen entwickeln können, die das moderne Leben maßgeblich prägen. Dies beginnt mit den ersten erfolglosen Versuchen *Dumas* aus dem Jahr 1835, Methylen – das denkbar einfachste Carben – darzustellen,^[3] über die erste nachgewiesene intermediäre Bildung eines NHCs im Jahr 1960 durch *Wanzlick*^[4] bis hin zum ersten isolierbaren NHC durch *Arduengo* im Jahr 1991^[5] sowie dem ersten luftstabilen NHC im Jahr 1997, ebenfalls durch *Arduengo* (Abbildung 1).^[6] Die Darstellung der ersten stabilen NHCs führte von einer akademischen Kuriosität zu einem der mächtigsten Werkzeuge in der organischen und metallorganischen Chemie.^[7]

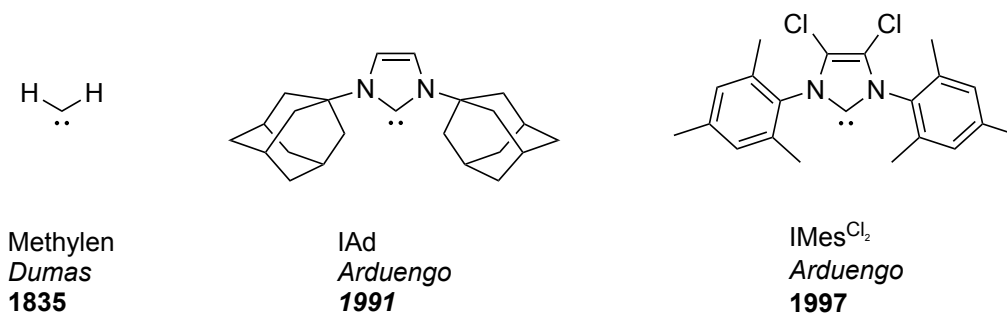


Abbildung 1: Schematischer Entwicklungsfluss von NHCs im Laufe der Geschichte.^[3, 5-6]

NHCs werden heutzutage als kleine Zahnräder in einem größeren Konstrukt betrachtet, da sie unter anderem als Teil von Katalysatoren^[8] (meist Übergangsmetallkomplexe) komplexe chemische Transformationen ermöglichen, die beispielsweise zur Herstellung von Medikamenten^[9] und Kunststoffen^[10] benötigt werden (Abbildung 2). Ohne diese Transformationen wären die dargestellten Produkte unzugänglich und unser heutiges Leben damit undenkbar. Fungieren NHCs als Liganden in Übergangsmetallkomplexen,^[11] können sie in diesem Kontext als Dekoration des Metallatoms verstanden werden. Die katalytischen Eigenschaften werden durch diese Dekoration maßgeblich beeinflusst. Darüber hinaus können NHCs den Übergangsmetallkomplexen einzigartige Eigenschaften verleihen, die beispielsweise für Emittier in *organic light emitting diodes* (OLEDs)^[12] essenziell sind oder die Entwicklung neuer potenter Bakterizide und Chemotherapeutika^[13] ermöglichen. Ein besonders eindrucksvolles Beispiel ist die kommerzielle Synthese des Hepatitis-C-Medikaments Simeprevir, welches durch *Janssen Pharmaceutica* über eine Olefinmetathese dargestellt wurde. Für dieses wird der Grubbs-II-Katalysator (Abbildung 2) verwendet, welcher seine außergewöhnlichen Eigenschaften durch ein NHC (in Abbildung 2 rot umrandet) erhält und für die Bildung des 14-gliedrigen Makrozyklus durch Ringschlussmetathese zur Darstellung von Simeprevir benötigt wird.^[14] Der signifikant leistungsfähigere Katalysator der zweiten Generation, dessen Optimierung durch den Einfluss des NHCs bedingt war, ermöglichte es *Janssen Pharmaceutica*, die Markteinführung des Medikaments um ein bis eineinhalb Jahre zu beschleunigen und Kosten in Höhe von 350 bis 500 Millionen Euro zu sparen. Zusätzlich wurden weitere Entwicklungskosten für alternative Synthesewege eingespart.^[15]

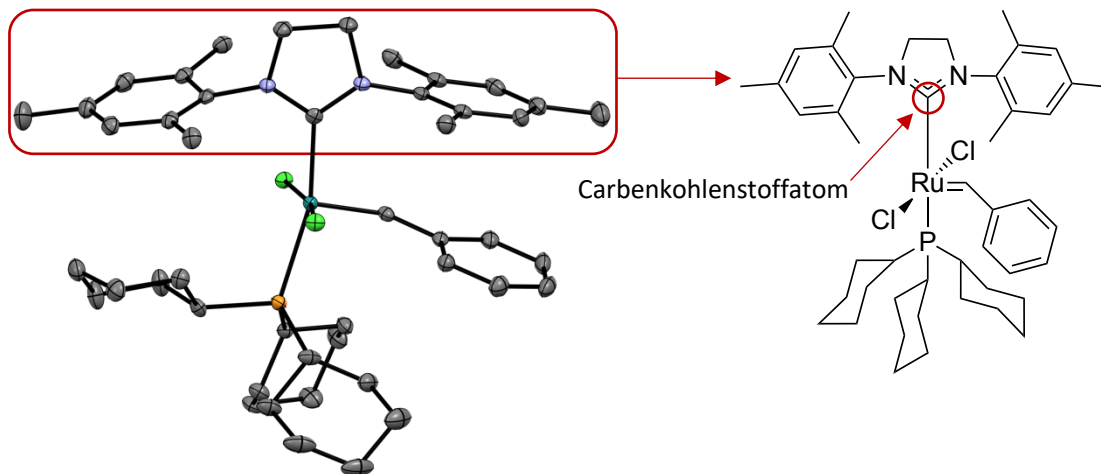


Abbildung 2: Darstellung des Grubbs-II-Katalysator als Kristallstruktur^[16] mit umkreisten NHCs (links) und als Strukturformel mit markiertem Carbenkohlenstoffatom (rechts).

Da zahlreiche chemische Syntheseprozesse mit hochgradig spezifischen Anforderungen einhergehen, ist die Wahl der Liganden, folglich auch der NHCs, von entscheidender Bedeutung. Dementsprechend besteht auch heute noch ein Interesse in der Grundlagenforschung, NHCs an das Anforderungsprofil, welches an sie gestellt wird, anzupassen.^[17] Das Ziel besteht nicht nur in der Optimierung und Steigerung der Effizienz bereits etablierter Prozesse, sondern auch in der Schaffung neuer Perspektiven für die Fachgebiete Katalyse und Materialwissenschaft. Schlussfolgernd kann ein hohes Interesse an der multivariaten Ligandenoptimierung der NHC-Struktur motive konstatiert werden (Abbildung 3).

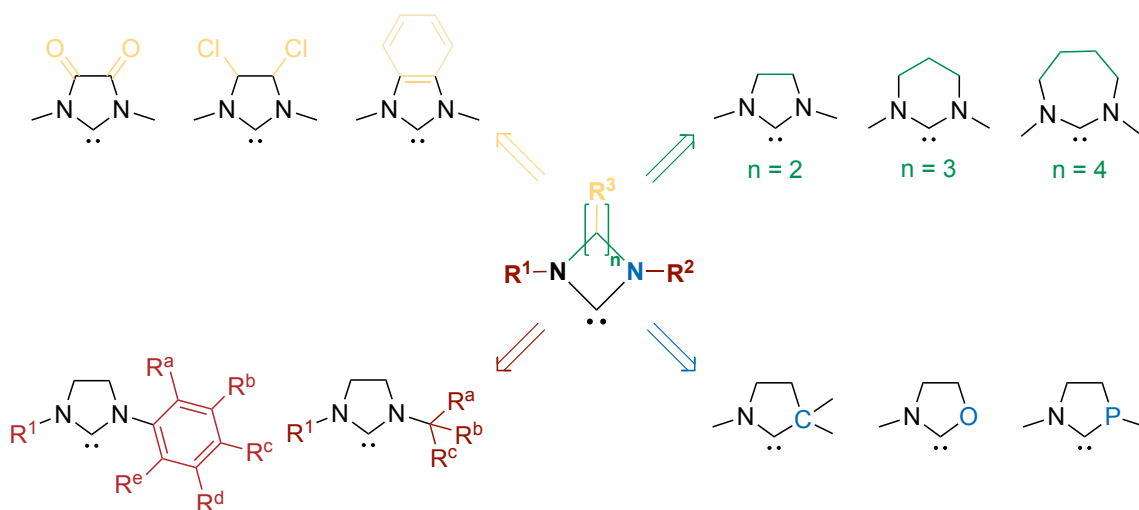


Abbildung 3: Verschiedene Substitutionsmuster von NHCs und allgemeine Struktur jener, noch nicht eingeschlossen sind Derivate, bei denen das NHC in kat-, an- oder mesoionischer Form vorliegt.

Eine Analyse der aktuellen Fachliteratur ergibt, dass die Mehrzahl der NHCs durch einen fünf- oder sechsgliedrigen Zyklus konstituiert sind. Zudem wurde in Studien festgestellt, dass die Ringgröße einen signifikanten Einfluss auf die stereochemischen und elektronischen Eigenschaften von NHCs ausübt.^[18] Das resultierende, einzigartige stereoelektronische Profil von NHCs muss an die jeweiligen Anforderungen für die Anwendung angepasst oder aus den bereits in der Literatur bekannten NHCs ausgewählt werden. Eine dahingehende Analyse der Literatur zum Stichwort "*N*-heterozyklisches Carben" (NHC) ergibt, dass 18.615 Publikationen (Stand 25.08.2025, SciFinder®) zu diesem Thema vorliegen. Dies lässt zwar auf eine gewisse Fülle an Forschungsergebnissen schließen, jedoch ist die Anzahl der jährlichen Publikationen in den letzten zehn Jahren, vermutlich aufgrund einer Innovationssättigung, als stagnierend zu beurteilen. Unter der Fülle der bereits bekannten NHCs existieren bemerkenswerter Weise nur drei Beispiele **A** bis **C**^[19] für erfolgreich dargestellte viergliedrige NHCs, die vor Beginn dieser Promotionsarbeit veröffentlicht wurden. Ein besonderes Merkmal ist das Fehlen von viergliedrigen NHCs mit einem organischen Rückgrat, wobei alle anderen NHCs ein anorganisches Rückgrat aufweisen (Abbildung 4).

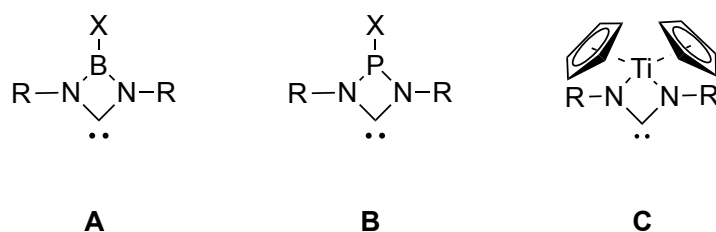


Abbildung 4: Schematische Darstellung aller literaturbekannten viergliedrigen NHCs.

Überraschenderweise sind β -Lactamylidene – damit formell viergliedrige NHCs – seit 1991 als reaktive Zwischenprodukte bekannt und ihr Potenzial für die organische Synthese wurde eingehend untersucht (Abbildung 5). Die Vorläufer dieser Carbene wurden erstmals 1991 von *Warkentin* beschrieben und sind spiro-verbrückte β -Lactam-1,3,4-oxadiazole.^[20] Es konnte festgestellt werden, dass diese Spiroverbindungen bei Erhitzung einer 1,3-dipolaren Cycloreversion unterliegen. Dieser Prozess führt zur Bildung von β -Lactamylidenen unter Freisetzung von Stickstoff und Aceton.

Obwohl 1,3,4-Oxadiazole seit den 1960er Jahren als Vorläufer bekannt sind, die nicht nur *in situ* Zugang zu β -Lactamylienen, sondern auch zu anderen transienten Carbenen, z. B. Dialkoxycarbenen, bieten,^[21] wurde diese Fragmentierungsmethode offensichtlich nie systematisch als Ansatz für viergliedrige NHCs in Betracht gezogen. Diese Diskrepanz könnte darauf zurückzuführen sein, dass die Cycloreversion hohe Temperaturen von bis zu 100 °C erfordert, welche in der Regel mit der begrenzten thermischen Stabilität der freigesetzten Carbene oder ihrer Metallkomplexe nicht vereinbar sind.^[22]

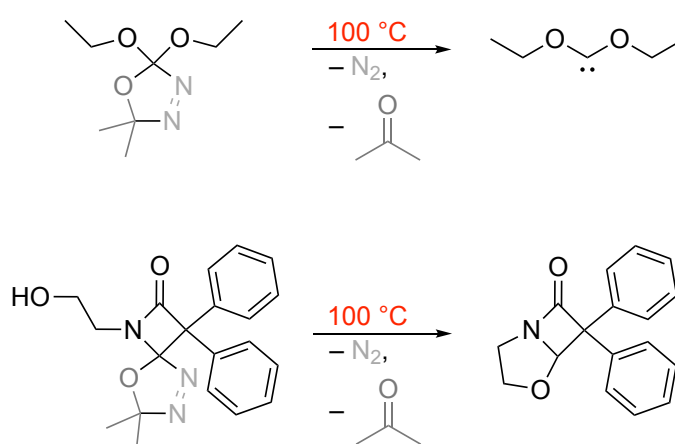


Abbildung 5: 1,3,4-Oxadiazole und Reaktionsprodukte nach Thermolyse. Im unteren Fall wurde ein Carben intermediär gebildet und ergab das Produkt nach einer intramolekularen Reaktion mit der Hydroxyfunktionalität.

Warkentin legte explizit dar, dass er nicht in der Lage war, die *in situ* hergestellten β -Lactamyliene zu isolieren, und auch keine spektroskopischen Hinweise auf ihre Bildung beobachtet habe. *Warkentin* analysierte jedoch ihre Reaktivität durch Cyclopropanierungsreaktionen mit Olefinen oder H-O-Aktivierungen mit Alkoholen (auch intramolekular, siehe Abbildung 5).^[20] Darüber hinaus berichtete *Cheng* 2007 über Abfangreaktionen mit Alkyl- und Arylisonitrilen sowie Aryl-Isocyanaten.^[23] Diese Reaktionen stellen nach wie vor den einzigen Nachweis für die Bildung von Carben-Spezies *in situ* dar. Eine Charakterisierung des stereoelektronischen Profils wurde nicht vorgenommen und es wurden keine Versuche unternommen, die β -Lactamyliene zu isolieren.

In der vorliegenden Promotionsstudie wurde zunächst eine allgemeine Synthesevorschrift entwickelt und die bestehenden Synthesen von *Warkentin* optimiert. Die Ergebnisse demonstrieren, dass BLCs mit hohen Ausbeuten durch einfache Syntheseverfahren darstellbar sind und der beschriebene Ansatz eine Vielzahl strukturell diverser BLCs zugänglich macht. Durch die Selektion eines geeigneten Substitutionsmusters gelang eine Stabilisierung von β -Lactamylieden sowie eine eindeutige Charakterisierung ihres stereoelektronischen Profils.

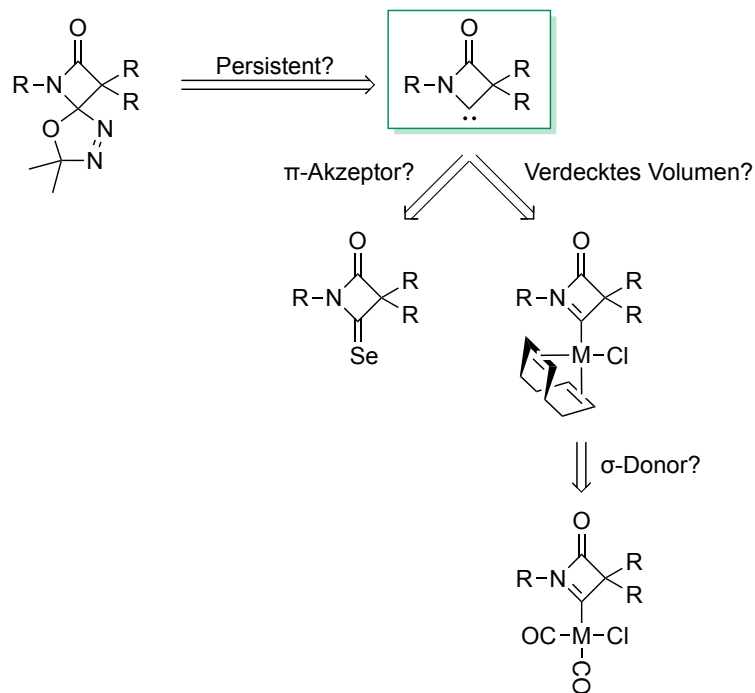


Abbildung 6: Schematische Darstellung der Ziele dieser Promotion.

2 Theoretischer Teil

2.1 Allgemeiner Teil

Carbene werden als neutrale Methylenderivate definiert, bei welchen das Kohlenstoffatom kovalent an zwei einwertige Gruppen gebunden und durch zwei nichtbindende Elektronen im Singulett- oder Triplett-Zustand charakterisiert ist.^[24] Die Bindung des Carbenkohlenstoffatoms an mindestens ein Stickstoffatom als Teil eines Heterocyclus wird als *N*-heterocyclisches Carben (NHC) bezeichnet. Neben ihren charakteristischen strukturellen Merkmalen unterscheiden sich NHCs von einfachen Methylenderivaten vor allem durch die aus ihrer besonderen elektronischen Struktur resultierenden Eigenschaften.

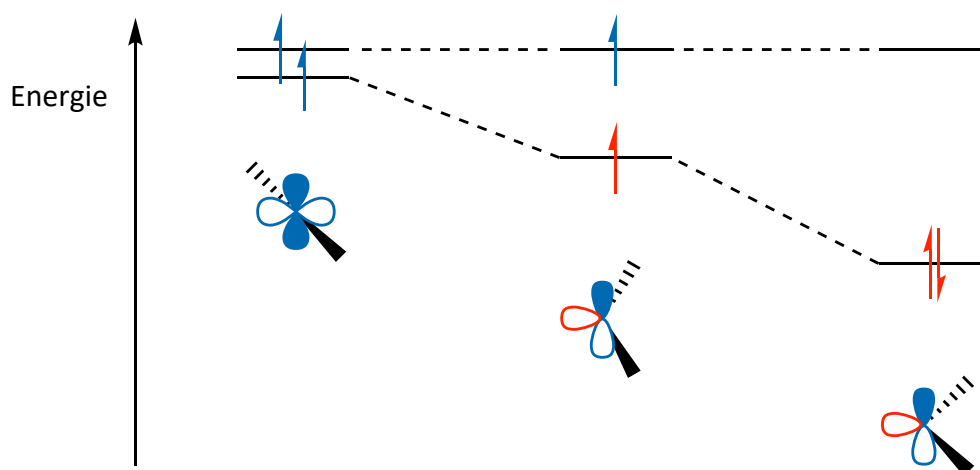


Abbildung 7: Darstellung der Beziehung zwischen Struktur und elektronischen Charakteristika in Anlehnung an Hahn.^[25] Blaue Orbitale stellen p-Orbitale dar, rot abgebildete hingegen das orthogonal stehende σ -Orbital. Die Farben der Pfeile entsprechen der Elektronenbesetzung der gleichfarbigen Orbitale.

N-heterocyclische Carbene können als Methylenderivate klassifiziert werden (Abbildung 7). Daher ist es erforderlich, zunächst die elektronischen Eigenschaften einfacher Methylenderivate zu erörtern, um jene von NHCs einordnen zu können. In diesem Zusammenhang wird außerdem deutlich, weshalb die ersten persistent stabilen Carbene *N*-heterocyclisch waren.

Bei Betrachtung von Methylenderivaten R-C-R ist eine Unterteilung ihrer Geometrie in lineare und gewinkelte Formen möglich. Liegt ein linearer Bildungszustand vor, bilden die σ -Bindungen sp -Hybridorbitale zu den Substituenten, sodass auf dem Kohlenstoffatom analog zum Acetylen zwei orthogonal stehende p -Orbitale verbleiben. Aufgrund der vorliegenden $D_{\infty h}$ -Symmetrie sind jene p -Orbitale entartet und werden der *Hund'schen-Regel* entsprechend jeweils mit einem der zwei verbliebenen Elektronen je mit parallelem Spin besetzt. Daraus resultiert ein Triplett-Grundzustand für den linearen Fall.

Wird das lineare R-C-R-Fragment verbogen beziehungsweise verkippt und tritt der gewinkelte Zustand ein, so kann höchstens eine C_{2v} -Symmetrie vorliegen. Da eine Entartung mindestens eine dreizählige Achse voraussetzt, gelten die p -Orbitale nun nicht mehr als entartet. In der Folge mischt sich ein p -Orbital in die sp -Hybridorbitale, sodass sich bei einem idealen Winkel von 120° sp^2 -Hybridorbitale ergeben. Dabei liegt je ein Hybridorbital zu den Substituenten und ein drittes verbleibt in der Ebene des R-C-R-Fragments. Das verbleibende p -Orbital zeigt eine Orthogonalität zu der erwähnten Ebene auf dem Kohlenstoffatom. Bei einer erneuten Verteilung der zwei verbliebenen Carbonelektronen lassen sich zwei Fälle unterscheiden: Vorausgesetzt der Energieunterschied zwischen dem sp -Hybrid- und dem p -Orbital-Zustand ist gering, gilt erneut die *Hund'sche-Regel*. Dies resultiert in einer jeweils einfachen Besetzung mit parallelem Spin. Ein signifikanter Energieunterschied resultiert in der Besetzung des energetisch günstigeren sp^2 -Hybridorbitals unter Spinpaarung, was zu einem Singulett-Grundzustand führt. Das sp^2 -Hybridorbital ist energetisch günstiger, da es einen stärkeren s -Charakter aufweist.

Zu berücksichtigen ist, dass bei der Manipulation die Energie des p -Orbitals orthogonal zu der R-C-R-Ebene unberührt bleibt. Mit zunehmend spitzeren Fragmentwinkeln nimmt der s -Charakter des Hybridorbitals zu. Gleichzeitig vergrößert sich der energetische Abstand zu einem R-C-R Fragment mit stumpferem Winkel, bei dem keine Spinpaarung erfolgt. Die Spinmultiplizität wird folglich durch die energetische Aufspaltung von σ - und π -Orbital determiniert.

Bei einer Energiedifferenz von weniger als 1,5 eV wird der Triplettgrundzustand und bei Energiedifferenzen von ungefähr 2 eV und größer der Singulettgrundzustand ausgebildet.^[26] Es ist anzumerken, dass die Spinmultiplizität zudem durch sterische sowie induktive oder mesomere Effekte der Substituenten beeinflusst werden kann.^[27] Nach eingehenden Erläuterungen ist festzustellen, dass Triplettcarbene in der Realität nur selten exakt linear sind. Gemäß *Herrmann* wurde für die Mehrzahl der Carbene experimentell eine nichtlineare Struktur mit Triplett-Grundzustand nachgewiesen, wobei Dihalogen-carbene sowie Carbene mit Sauerstoff-, Schwefel- oder Stickstoff-Substituenten mit Singulett-Grundzuständen eine Ausnahme bildeten.^[28] *Kirmse* postulierte, dass für den Triplett-Grundzustand und den angeregten Singulettzustand dennoch lineare Strukturen mit sp -hybridisiertem Kohlenstoffatom zu berücksichtigen sind.^[29]

Die Reaktivität von Carbenen korreliert zu deren elektronischen Eigenschaften, die sich in einem Triplett- oder Singulett-Grundzustand widerspiegeln. Eine Modifikation des Spinzustands induziert eine Reaktivitätsänderung von einer radikalisch zu einer ambiphilen Natur. Im Singulett-Grundzustand weist das *lone pair* im sp^2 -Hybridorbital des Kohlenstoffatoms nukleophilen Charakter auf, während das leere p_π -Orbital orthogonal zu jenem Hybridorbital elektrophile Eigenschaften aufweist. Daraus ergibt sich, dass NHCs häufig eine nukleophile Reaktivität aufweisen, klassische Carbene dagegen meist durch Elektrophilie charakterisiert sind. Die Elektrophilie von Carbenen konnte *Doering* 1954 durch eine Cyclopropanierungsreaktion (Abbildung 8) nachweisen.^[30] Darüber hinaus kann das Reaktionsverhalten von Carbenen im Singulett- oder Triplettzustand anhand der Reaktionsprodukte unterschieden werden. Bei der Addition eines Triplett-Carbens an eine Doppelbindung eines Alkens bestimmter Konfiguration entsteht stets ein Gemisch der beiden möglichen Isomere. Demgegenüber findet bei Carbenen im Singulett-Grundzustand eine konzertierte Addition unter Konfigurationserhalt an jene Doppelbindung statt.^[29]

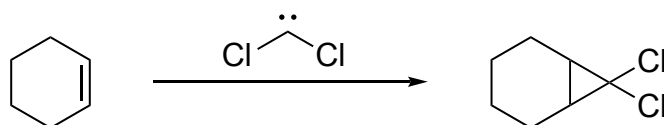


Abbildung 8: Cyclopropanierungsreaktion nach *Doering*.^[30]

Die Ringstruktur von NHCs bedingt einen definierten Winkel innerhalb des R-C-R-Fragments. Zudem ist mindestens ein Stickstoffatom in direkter Nachbarschaft zum Carbenkohlenstoffatom vorhanden. Aufgrund der höheren Elektronegativität von Stickstoff im Vergleich zu Kohlenstoff kommt es zu einer energetischen Absenkung des *lone pairs* im sp^2 -Hybridorbital des Carbenkohlenstoffatoms sowie der Bindungen zu den Stickstoffatomen. Es ist jedoch zu beachten, dass das p_π -Orbital durch induktive Effekte nicht beeinflusst wird. Dies resultiert in einer Zunahme des energetischen Abstandes zwischen dem Singulett- und dem Triplett-Grundzustand, der sogenannten Singulett-Triplett-Aufspaltung (auch als Singulett-Triplett-Gap bezeichnet). Darüber hinaus sind Stickstoffatome durch einen positiven mesomeren (+M) Effekt charakterisiert, was zu einer Klassifizierung dieser als π -Donoren führt. Letztere werden in der Fachliteratur auch als X-Substituenten bezeichnet.^[31] Neben X- existieren Z-Substituenten, welche durch einen -M-Effekt als π -Akzeptoren, wie Acyl-, Nitro- oder Cyanogruppen, gekennzeichnet sind. Nach diesen Erläuterungen sind NHCs als X,X-Carbene durch einen Singulett-Charakter gekennzeichnet. Unter Berücksichtigung der freien Elektronenpaare an zwei Stickstoffatomen kann von einem Vier-Elektronen-Drei-Zentren- π -System (4E3Z) gesprochen werden. Bei diesem liegt eine negative Partialladung auf dem Kohlenstoffatom vor, sodass Nucleophilie resultiert.

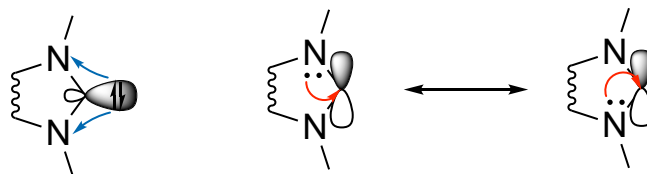


Abbildung 9: *Push*- (rot) und *Pull*-Effekt (blau) unter Beteiligung der jeweiligen Orbitale bei NHCs.

Die Stabilität von NHCs wird durch den sogenannten *Push-Pull*-Effekt bedingt (Abbildung 9). Aufgrund der Elektronegativitätsdifferenz von Stickstoff und Kohlenstoff wird im NHC durch den resultierenden negativen induktiven (-I) Effekt die Elektronendichte am Carbenkohlenstoffatom verringert. Durch diesen sogenannten *Pull*-Effekt resultiert eine energetische Absenkung des σ -Orbitals.

Der dem *Pull*-Effekt entgegenstehende *Push*-Effekt zeichnet sich durch den +M-Effekt der Stickstoffatome aus. Dieser führt zu einer Erhöhung der Elektronendichte im p_{π} -Orbital des Kohlenstoffatoms des Carbens. In der Folge wird das *lowest unoccupied molecular orbital* (LUMO) des Carben-Kohlenstoffatoms energetisch angehoben und dessen Stabilität somit reduziert. Die Vergrößerung des Singulett-Triplett-Gap bedingt einen hohen HOMO/LUMO-Abstand (HOMO entspricht dem *highest occupied molecular orbital*), welcher die Reaktivität des NHCs mindert und den Singulett-Grundzustand energetisch begünstigt.

Mit zunehmenden Forschungsinteresses an *N*-heterocyclischen Carbenen aufgrund ihrer gut manipulierbaren elektronischen Eigenschaften durch Substituentenvariation wurde die Notwendigkeit der Quantifizierung des Gesamtdonorvermögens aus σ -Donor- sowie π -Akzeptorvermögen immer relevanter. Sechs verschiedene experimentelle Methoden zur Bestimmung des Donorvermögens sind bis dato als Standardverfahren etabliert.

Die IR-Spektroskopie von $[\text{Ni}(\text{CO})_3(\text{NHC})]$ - sowie analogen Iridium- oder Rhodiumcarbonyl-Komplexen kann zur Bestimmung der Wellenzahl der Carbonylstreckschwingung des *Tolman Electronic Parameter* (TEP) herangezogen werden.^[32] Dabei wird die Gesamtdonorstärke des NHCs bestimmt, welches als Donor eine erhöhte Elektronendichte auf dem Übergangsmetall induziert, sodass die Übergangsmetall-Carbonyl-Rückbindung gesteigert wird (Abbildung 10). Dies resultiert in einer Abnahme der Carbonylbindungsordnung und einer niedrigeren Schwingungsfrequenz des zugehörigen Carbonylligandens. In der Folge kann die Elektronendichte am Übergangsmetall als Indikator für die Übergangsmetall-Carbonyl-Rückbindung herangezogen werden. Es konnte festgestellt werden, dass Carbonylliganden, die als klein zu bewerten sind, die Analyse durch sterische Einflüsse auf den NHC-Liganden nicht beeinflussen. Aufgrund der Toxizität von Nickelverbindungen^[33] werden gegenwärtig Iridium- oder Rhodiumcarbonyl-Komplexe verwendet, wobei die TEP-Werte durch Korrelationsgeraden nach *Nolan*^[34] und *Crabtree*^[35] zu entsprechenden Iridiumkomplexen und nach *Plenio*^[36] zu Rhodiumkomplexen berechnet werden.

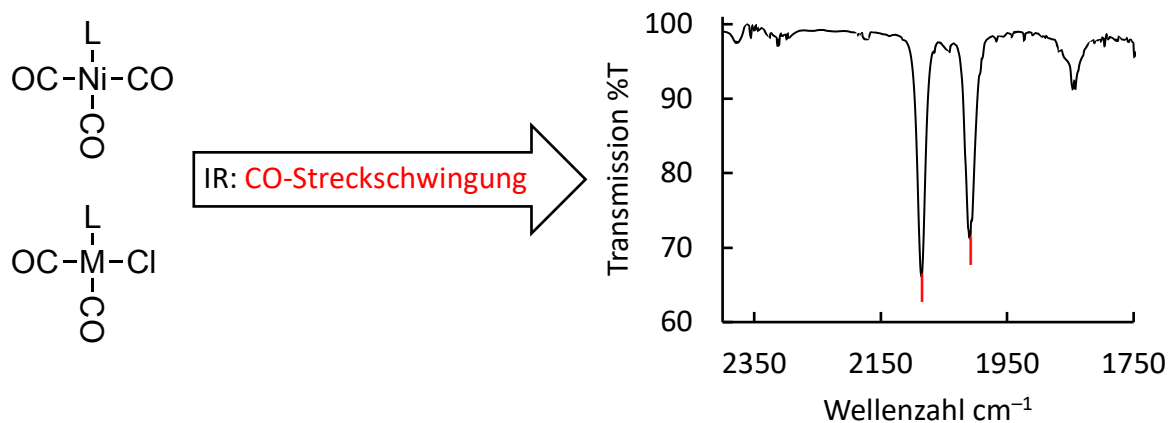


Abbildung 10: Schematische Struktur zur TEP-Bestimmung verwendeter Komplexe, wobei M im Fall L = NHC entweder Rhodium (Rh) oder Iridium (Ir) entspricht. Gemessen wird die CO-Streckschwingung mittels IR-Spektroskopie, sodass im obigen Beispiel zwei Banden im IR-Spektrum bei L = NHC, M = Rh/Ir beobachtet werden. Es wird der Mittelwert für die TEP-Berechnung verwendet.

Trotz ihrer geringeren praktischen Bedeutung, eignet sich die Methode nach Lever zur Quantifizierung der σ -Donorstärke von NHC-Liganden.^[37] Im Rahmen dieser Untersuchung werden elektrochemische E_0 -Werte von Redoxpaaren verschiedener Ru^{III} - und Ru^{II} -Komplexe (sowie Komplexe anderer Übergangsmetalle^[38]) mit NHC-Liganden bestimmt. Auf dieser Grundlage kann der *Lever Electronic Parameter* (LEP) berechnet werden.^[39] Die bei der Cyclovoltammetrie gemessene Spannung ist abhängig vom verwendeten Liganden. Je elektronenreicher das Metallzentrum ist, desto geringer ist das benötigte Potential für den Oxidationsstufenwechsel. Es konnte eine signifikante Korrelation zwischen den TEP- und LEP-Werten und den rein theoretisch bestimmten *Computationally Derived Ligand Electronic Parametern* (CEP) nachgewiesen werden.^[39]

Eine weitere Methode zur experimentellen Bestimmung der σ -Donorstärke von NHC-Liganden ist die ^{13}C -($\{^1H\}$)-NMR-Spektroskopie. Bei dieser Methode wird ein Palladium(II)-Komplex des zu untersuchenden NHCs, welcher zusätzlich ein Reporter-NHC als Liganden trägt, verwendet.^[40] Im Rahmen des von *Huynh* entwickelten Bestimmungsverfahrens wird die chemische Verschiebung des Carbenkohlenstoffatoms des Reporter-Carbens im Metallkomplex-Templat als Sonde für die σ -Donorstärke verwendet. So wird die chemische Verschiebung durch den zweiten NHC-Liganden indirekt beeinflusst, indem dieser die Lewisacidität des Palladiumatoms manipuliert.

Es zeigte sich, dass das Donorvermögen des zu untersuchenden NHCs einen signifikanten Einfluss auf die Bindung zwischen dem Reporter-NHC und dem Palladiumatom hat. Dies führt bei abnehmendem σ -Donorcharakter zu einer beobachtbaren Hochfeldverschiebung im ^{13}C -($\{^1\text{H}\}$)-NMR-Spektrum des Carben-Kohlenstoffatoms (Abbildung 11). Der *Huynh Electronic Parameter* (HEP) ist nicht nur auf Carbenliganden beschränkt, sondern kann universal zur Charakterisierung von C-, N-, O-, P- und S-Donoren (beispielsweise klassischer Werner-Liganden) herangezogen werden. Die Methode vereint hohe Genauigkeit und Reproduzierbarkeit der NMR-Messung mit einer Signifikanz ab 0,1 ppm mit einfacher Probenvorbereitung. Ferner liefert die Methode σ -Donorparameter in nur wenigen Minuten Messzeit, wenn das Carbenkohlenstoffatom des Reporter-NHCs ^{13}C -markiert wurde.

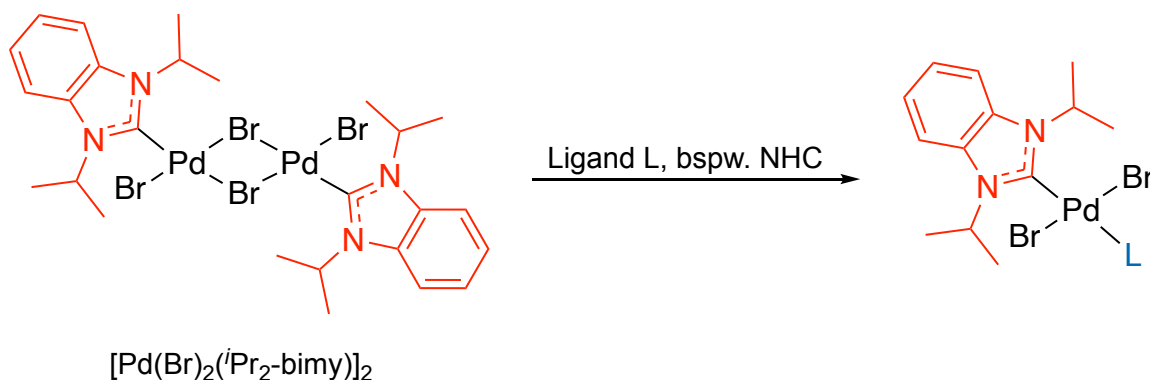


Abbildung 11: Abgebildet ist der Palladium-Komplex zur HEP-Bestimmung, welcher das Reporter-Carben (rot) bereits enthält und nach Spaltung durch einen Liganden L, bspw. eines NHCs (blau), den HEP-Komplex ergibt, welcher für die NMR-spektroskopische Untersuchung verwendet wird.

Zusätzlich zu der zuvor genannten NMR-spektroskopischen Methode existieren drei weitere Ansätze, NMR-Spektroskopie zur Charakterisierung der elektronischen Eigenschaften von *N*-heterocyclischen Carbenen einzusetzen. Die ^{31}P - und ^{77}Se -($\{^1\text{H}\}$)-NMR-Spektroskopie gestatten die Quantifizierung des π -Akzeptorcharakters von NHCs. In der ersten Dekade nach der Entdeckung der NHCs durch *Arduengo* wurde die Annahme aufgestellt, dass der π -Akzeptorcharakter von NHCs vernachlässigbar sei.^[31, 41] Experimentelle Evidenz und quantenchemische Rechnungen wiesen jedoch aufgrund einer Wechselwirkung des Metall-d-Orbitals mit dem p_π -Orbital des Carbenkohlenstoffatoms auf eine signifikante Bedeutung von bis zu 40 % des π -Akzeptorcharakters hin.^[42]

Diese Signifikanz resultierte in einer Entwicklung selektiverer Quantifizierungsmöglichkeiten. *Bertrand* etablierte die ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie von polaren ylidischen Phosphiniden-Addukten zur Quantifizierung der Akzeptoreigenschaften des am Addukt beteiligten NHCs (Abbildung 12).^[43] Unter der Prämisse, dass NHCs als gute Donoren betrachtet werden, kann die mesomere Grenzstruktur eines neutralen Phosphaalkens als vernachlässigbar angesehen werden. Dieser Schluss beruht auf der Beobachtung, dass die Kristallstrukturen der Standard-NHC-Addukte eine verlängerte P-C-Bindung aufweisen, die über der in Phosphaalkenen beobachteten Bindungslänge liegt. Des Weiteren ist das P-C_{Ph}-Fragment nicht coplanar mit der NHC-Ebene angeordnet. Zusätzlich kann durch temperaturabhängige ^1H -NMR-Spektroskopie von 1,3-Di-methyl-imidazolin-2-yliden-Addukten unter Betrachtung der Methylgruppen eine geringe Rotationsbarriere des P-C_{Ph}-Fragments nachgewiesen werden. Dies lässt den Phosphiniden-Grenzfall wahrscheinlicher erscheinen. Die Höhe der Verschiebung des ^{31}P -Signals steht in direktem Zusammenhang mit dem Vorliegen des Grenzfalls. Es besteht demnach eine Korrelation zwischen einem tieffeldverschobenen Signal und einer hohen π -Akzeptorfähigkeit des NHCs.

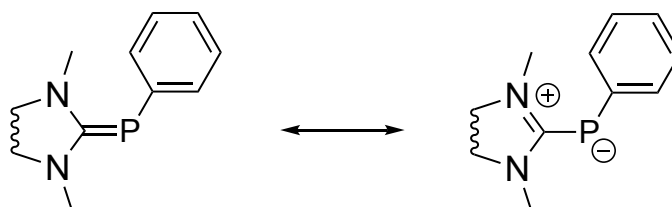


Abbildung 12: Mesomere Grenzstrukturen von Carben-Phosphiniden-Addukten.

Parallel dazu hat *Ganter* die Methodik der ^{77}Se - $\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie von Selenoharnstoffen zur Quantifizierung der π -Akzeptoreigenschaften entwickelt.^[44] Es wurde festgestellt, dass je ausgeprägter die Doppelbindung, desto stärker ist der π -Akzeptorcharakter (Abbildung 13). Bei einer schwächer ausgebildeten Doppelbindung ist die Elektronendichte auf dem zu analysierenden Selenatom größer. In der Folge weist das NHC einen schwächeren π -Akzeptorcharakter auf, was zu einer Hochfeldverschiebung im ^{77}Se - $\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum führt.

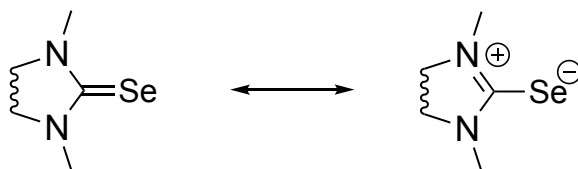


Abbildung 13: Mesomere Grenzstrukturen von Selenoharnstoffderivaten.

Aus präparativer Sicht sind entsprechende Selenoharnstoffe leichter als Phosphiniden-Addukte der NHCs darzustellen, da Letztere eine zweistufige Synthese umfassen, für welche die NHCs thermisch stabil sein müssen. Für die Darstellung von Selenoharnstoffen ist dies nicht erforderlich, da Reaktionen auch bei Temperaturen von $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ möglich sind. Darüber hinaus sind die Phosphiniden-Addukte in der Regel hoch oxidationsempfindlich, wohingegen die Selenoharnstoffe in der Regel luftstabil sind. Der wesentliche Vorteil der ^{31}P -($\{^1\text{H}\}$)-NMR-Spektroskopie resultiert aus der natürlichen Häufigkeit des ^{31}P -Isotops von 100 %, während die des ^{77}Se -Isotops 7,6 % beträgt. Zudem weist das gyromagnetische Moment des ^{31}P -Kerns einen Wert von 26,7 auf, während der Wert des ^{77}Se -Kerns bei 5,1 liegt. Die Sensitivität korreliert unter anderem mit dem gyromagnetischen Moment zur dritten Potenz. Dies führt zu einer geringeren Empfindlichkeit des ^{77}Se -NMRs im Vergleich zum ^{31}P -NMR und erfordert längere Messzeiten. Diese Problematik wird allerdings dadurch kompensiert, dass bei der ^{77}Se -NMR-Spektroskopie ein Messintervall von -400 ppm bis 1200 ppm erreicht werden kann, während bei der ^{31}P -Spektroskopie lediglich ein Messintervall von -100 ppm bis 300 ppm zur Verfügung steht.

Zur Beurteilung der Veränderung der chemischen Verschiebung in den beschriebenen NMR-Experimenten können Faktoren identifiziert werden, welche die π -Acidität des *N*-heterocyclischen Carbens erhöhen und eine Tieffeldverschiebung im NMR-Spektrum verursachen. Diese wird beobachtet, wenn die Stickstoffatome nicht planar sind, da dann eine sp^3 -Hybridisierung eintritt und das *lone pair* des Stickstoffs nicht mehr mit dem leeren p_{π} -Orbital auf dem Carbenkohlenstoffatom wechselwirken kann. In der Folge wird das Carben elektronenärmer. Dies führt zu einer Verstärkung der Rückbindung zum spektroskopierenden Atom und resultiert in einer Tieffeldverschiebung.

Im Falle einer Substitution der Stickstoffatome durch Arylgruppen anstelle von Alkylgruppen ist eine Absenkung der Orbitale am Stickstoffatom durch die sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatome zu verzeichnen. Diese Absenkung ist auf die höhere Elektronegativität der Arylgruppen zurückzuführen. In der Folge nimmt die Acidität zu. Eine Benzanellierung führt zu einer Tieffeldverschiebung. Die Stabilisierung des Carbens wird durch das *lone pair* des vicinalen Stickstoffatoms beeinflusst. Liegt nur ein Stickstoffatom vor, so nimmt die Stabilisierung ab, das Carbenkohlenstoffatom wird elektrophiler und der Doppelbindungscharakter zum zu spektroskopierenden Atom nimmt zu. Liegt eine Amido- statt Amino-funktionalität vor, wird die Elektrophilie des NHCs aufgrund der Amidresonanz gesteigert, sodass eine Verschiebung des NMR-Signals im Tieffeld erfolgt. Die zwei zuletzt beschriebenen Fälle sind für das Verständnis der elektronischen Eigenschaften der in dieser Arbeit dargestellten NHCs essentiell.

Neben den zuvor erläuterten, gut etablierten Methoden zur Charakterisierung des elektronischen Profils unternahm *Ganter* zusätzlich den Versuch, die σ -Donorstärke des NHC-Selenoharnstoffs auf Grundlage der $^1J_{CSe}$ -Kopplungskonstanten des NHCs zu quantifizieren.^[45] Dabei wurde eine Korrelation zwischen einer hohen Kopplungskonstante und einem geringen σ -Donorcharakter festgestellt. Ein gleicher Trend manifestiert sich in der $^1J_{CH}$ -Kopplungskonstante des C2-Atoms in kationischen NHC-Vorläufern, welcher auf der *Bent*-Regel basiert. Die Ergebnisse der ^{77}Se -($\{^1H\}$)-NMR-Spektroskopie sowie die Bestimmung der $^1J_{CSe}$ -Kopplungskonstanten ermöglichen mittels einer Regression (Determinationskoeffizient = 0,833) eine Berechnung des TEP, welche das Gesamtdonorvermögen und damit die Summe aus σ -Donor- und π -Akzeptorcharakter angibt. Die Bestimmung der $^1J_{CSe}$ -Kopplungskonstanten erfolgt auf Basis der Selen-Satelliten des ^{13}C -($\{^1H\}$)-NMR-Spektrums. Diese Methode konnte sich jedoch nicht durchsetzen, weil die geringe natürliche Häufigkeit der Isotope ^{13}C und ^{77}Se die Wahrscheinlichkeit eines gleichzeitigen Vorliegens beider Isotope auf 0,08 % schmälert und somit sehr hohe Probenkonzentrationen sowie lange Messzeiten erforderlich sind. Trotz der Verwendung einer gesättigten Probenlösung sowie Relaxationsadditiven zur Senkung der T_{1-} Relaxationszeit des Carbenkohlenstoffatoms wurde eine Messzeit von zweieinhalb Tagen benötigt.

Neben dem elektronischen Profil der NHCs ist die sterische Abschirmung des Carbenkohlenstoffatoms sowie eventuell koordinierender (Übergangs)Metallatome für die Stabilität der (freien) NHCs und ihrer Komplexe entscheidend. Zur Bestimmung des sterischen Profils wird das sogenannte verdeckte Volumen bestimmt.^[46]

Das verdeckte Volumen (%Vbur) quantifiziert den Anteil des Raumes um das Metallzentrum, der von einem Liganden eingenommen wird (Abbildung 14). Zur Bestimmung des %Vbur wird eine Kugel mit typischerweise 3,50 Å Radius r (blau) um das hypothetische Metallzentrum X (grün) gelegt. Die Wasserstoffatome werden ausgeklammert und skalierte van-der-Waals-Radien verwendet. Das Carbenkohlenstoffatom wird mit dem Abstand d (rot) vom Metallzentrum X (entsprechend dem Mittelpunkt der Kugel) positioniert.^[47-48] Bei NHCs entspricht der angenommene Metall-Kohlenstoffatom-Abstand meist 2,00 Å, wodurch die typische Koordinationssphäre abgebildet wird.^[47] Alkylsubstituierte NHCs wie ICy (1,3-Bis(cyclohexyl)imidazol-2-yliden) zeigen moderate Werte um 27 %, während aromatisch substituierte NHCs wie IMes (1,3-Bis(mesityl)imidazol-2-yliden) rund 34 % erreichen.^[48] Die Sättigung des Heterocyclus wirkt sich nur geringfügig auf das Sterikprofil aus: So unterscheidet sich SIMes (1,3-Bis(mesityl)imidazolidin-2-yliden) nur um 0,4 % von IMes. NHCs wie IPr (1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazol-2-yliden) erreichen durch ihre geneigten Seitenketten besonders hohe Werte um 44 % und wirken damit als äußerst sterisch abschirmende Liganden. Cyclische Alkyl(amino)carbene (CAACs) können durch ihr quaternäres Kohlenstoffatom und sperrige Substituenten sogar %Vbur-Werte über 50 % erreichen (Abbildung 14).^[47a]

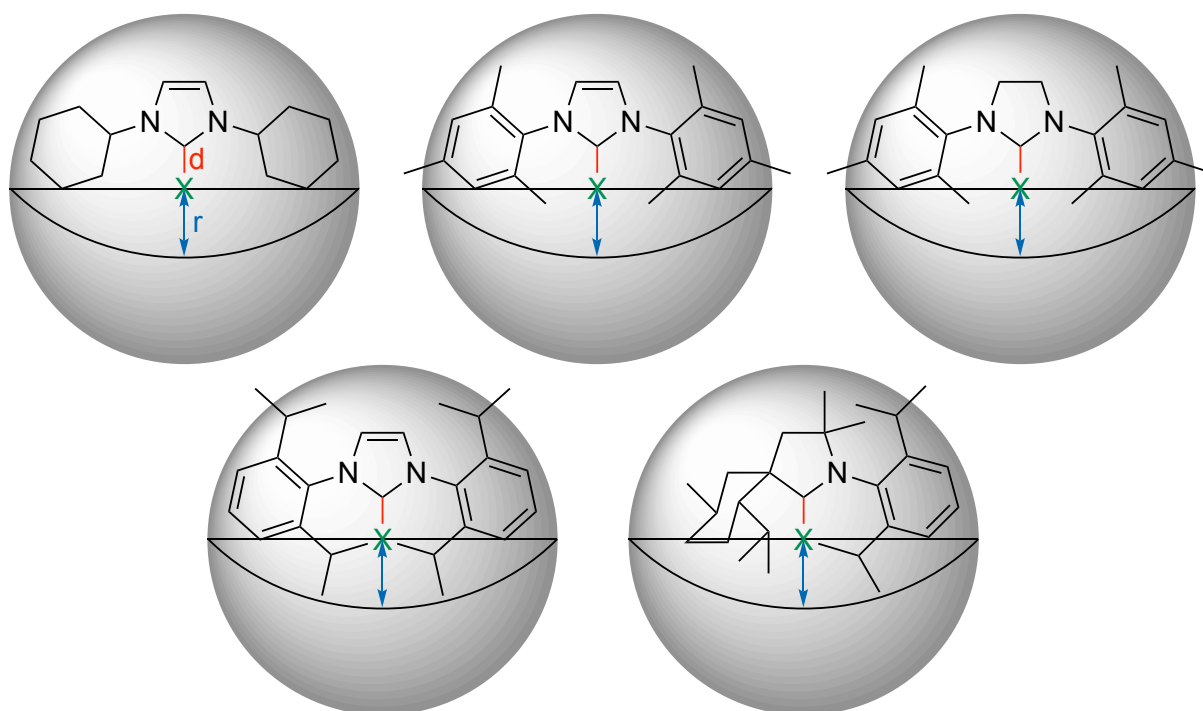


Abbildung 14: Schematische Darstellung der fiktiven Kugel, welche zur Bestimmung der Raumfüllung der NHCs und damit der sterischen Eigenschaften verwendet wird. Abgebildet sind die zuvor erläuterten NHCs in der Reihenfolge ICy, IMes, SIMes und IPr sowie ein beispielhaftes CAAC.^[47-48]

Während Alkyl-NHCs in verschiedenen Metallkomplexen ähnliche %Vbur-Werte zeigen, variieren die Werte für Aryl-NHCs deutlich mit der Koordinationszahl des Metalls. In linear koordinierten Au(I)-Komplexen ist die sterische Abschirmung typischerweise größer als in vier- bis sechsfachen Koordinationsumgebungen bei Ru- oder Rh-Komplexen.^[49] Diese Anpassungsfähigkeit erlaubt NHC-Liganden, zwischen niedrig- und hochkoordinierten Zwischenstufen flexibel zu vermitteln und so eine Balance von Reaktivität und Stabilität in katalytischen Zyklen zu erreichen. Die Hauptwechselwirkungen entstehen dabei zwischen den *N*-Substituenten und weiteren Liganden am Metall, nicht durch den Ringkern selbst.^[50] Ein hoher %Vbur-Wert korreliert oft mit längeren Reaktionszeiten während der Katalyse.^[51] Andererseits fördert ein höherer %Vbur die Stabilität gegenüber unerwünschter Dimerisierung der aktiven Spezies.^[52] Die systematische Erfassung des verdeckten Volumens legt somit die Grundlage für ein rationelles Ligandendesign, bei dem Substituenten gezielt so ausgewählt werden, dass sie innerhalb eines gewünschten sterischen Bereichs liegen.

Eine ganzheitliche Betrachtung des stereoelektronischen Profils ermöglicht nicht nur die Evaluation der Reaktivität des NHCs, sondern auch die Identifizierung potenzieller Anwendungsmöglichkeiten. Dabei müssen zuvor beschriebene elektronische Parameter, welche die σ -Donor- sowie die π -Akzeptorcharakteristik des NHCs beschreiben, betrachtet werden. Ebenso bedeutend ist eine Betrachtung des verdeckten Volumens als sterischen Parameter. Eine umfassende Charakterisierung neuartiger *N*-Heterocyclischer Carbene ist daher für die weitere Forschung von fundamentaler Relevanz.

2.2 Stand der Forschung

Wie eingangs erwähnt geben insgesamt 18.615 Publikationen (Stand 25.08.2025, SciFinder®) das Stichwort „*N*-heterozyklisches Carben“ an. Von diesen Publikationen thematisieren lediglich vier eine experimentelle Darstellung sowie Charakterisierung viergliedriger NHCs (⁴NHCs). Wenige weitere Arbeiten zu ⁴NHCs stellen lediglich theoretische Abhandlungen dar. Im Folgenden wird ein Überblick über die Literatur zu ⁴NHCs gegeben und die grundlegenden Publikationen für diese Arbeit werden diskutiert.

Die ersten stabilen viergliedrigen NHCs mit einem Phosphanrückgrat wurden durch *Grubbs* 2004 synthetisiert und charakterisiert (Abbildung 15). Hierbei zeigte er, dass abhängig von den Substituenten an den Stickstoffatomen sowohl das Carbendimer als auch das freie Carben bei Raumtemperatur isolierbar sind.^[19b] Es wurde nicht nur erstmals demonstriert, dass viergliedrige heterocyclische Ringsysteme trotz erheblicher Ringspannung thermodynamisch und kinetisch stabilisiert werden können, sondern auch, dass aufgrund der strukturellen Charakteristika des Vierrings mit einem NCN-Bindungswinkel von knapp 97° sowohl die sterische Abschirmung des Carbenzentrums als auch die σ -Donorstärke herabgesetzt werden.^[53] Auffällig ist zudem, dass keine perfekt planare Geometrie der Stickstoffatome vorliegt, weshalb von einer verminderten π -Überlappung zwischen dem Carbenkohlenstoff- und dem vicinalen Stickstoffatom ausgegangen wird. Besonders aufgrund ersterer Eigenschaft mussten die Stickstoffatome zur Vermeidung einer Dimerisierung 2,6-*diisopropylphenyl*-substituiert sein (siehe rote Markierung in Abbildung 15).

Versuche, den Grubbs-II-Katalysator zu modifizieren und eventuelle Vorzüge des viergliedrigen NHCs zu nutzen, deuteten auf eine geringere katalytische Aktivität des Katalysators hin und zeigten die aus dem stereoelektronischen Profil resultierenden Limitationen des dargestellten NHCs auf.^[53]

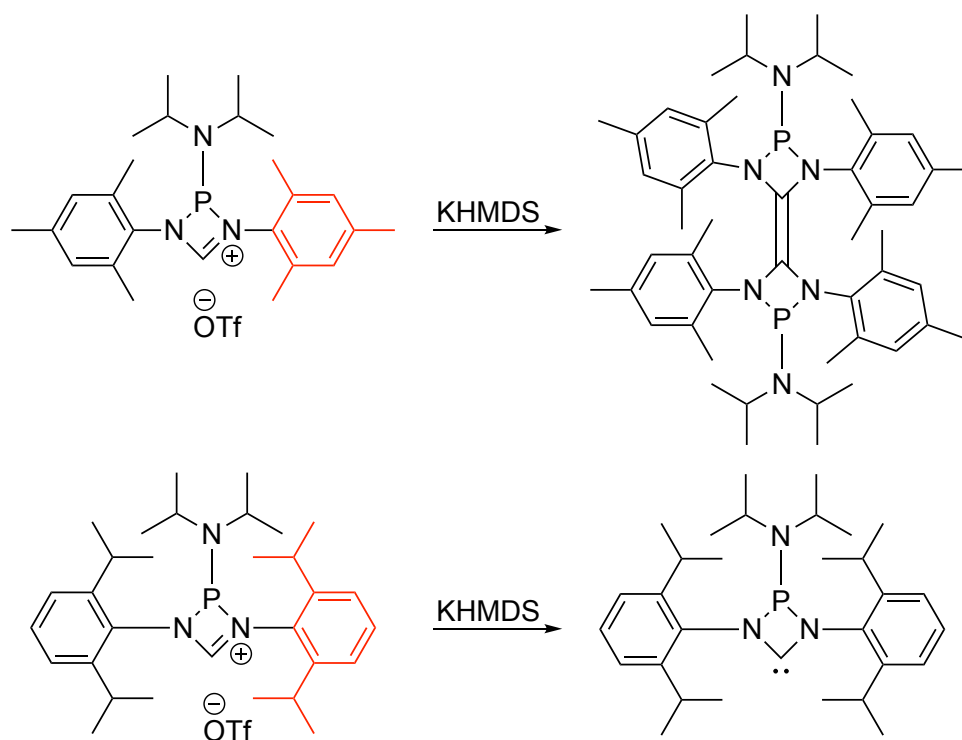


Abbildung 15: Synthese des ersten stabilen viergliedrigen NHCs mit einem Phosphanrückgrat durch *Grubbs* 2004.^[19b] Deutlich wird der sterische Einfluss der Stickstoffsubstituenten (rot) auf die Stabilität des NHCs.

Bertrand synthetisierte kurze Zeit später ein ⁴NHC mit einem Boranrückgrat (Abbildung 16), welches als Vier- π -Elektronen-System charakterisiert wurde.^[19c] Allerdings wird durch eine Verteilung der Elektronen auf das NCN-Fragment unter nur geringer Beteiligung des Boratoms Antiaromatizität vermieden und ein stabiler, planarer Heterocyclus erhalten. Die hohe Stabilität des Carbens wird durch einen Schmelzpunkt von 98 °C ohne vorherige Zersetzung verdeutlicht. Ferner zeigt das von Bertrand dargestellte NHC für das Carbenkohlenstoffatom eine äußerst starke Tieffeldverschiebung im ¹³C-¹H-NMR-Spektrum von 312,6 ppm.

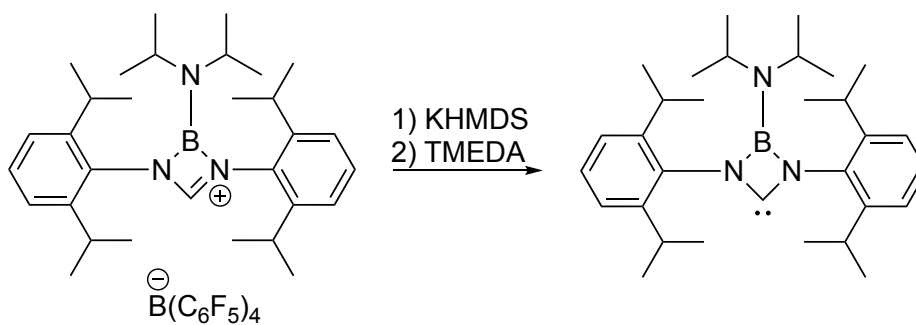


Abbildung 16: Synthese des ersten $^4\text{NHCs}$ mit einem Boranrückgrat, wobei Tetramethylethyldiamin (TMEDA) hinzugegeben wird, da zunächst ein Kalium- ^4NHC -Addukt erhalten wird, aus welchem das Kaliumion durch Komplexbildung mit TMEDA abstrahiert werden muss.^[19c]

Konträr zu obiger genannter chemischer Verschiebung des Carbenkohlenstoffatoms im ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum beträgt jene eines $^4\text{NHCs}$ von *Tonks* mit einem Titanocen-Rückgrat 130,0 ppm.^[19a] Im Vergleich zu den vorherigen beiden Carbenen wurde jenes von *Tonks* nicht durch Deprotonierung, sondern in einer Additionsreaktion erhalten (Abbildung 17), sodass das Carben in Form eines κ^2 -gebundenen Heterocumulenen-Derivats erhalten wurde. Dieses konnte jedoch nach Protonierung mit Lutidiniumiodid und Zugabe von Silbertriflat zu einem klassischen Carbenvorläufer umgesetzt werden, der nach Deprotonierung mit einer sterisch anspruchsvollen Base wiederum erneut das freie Carben liefert.

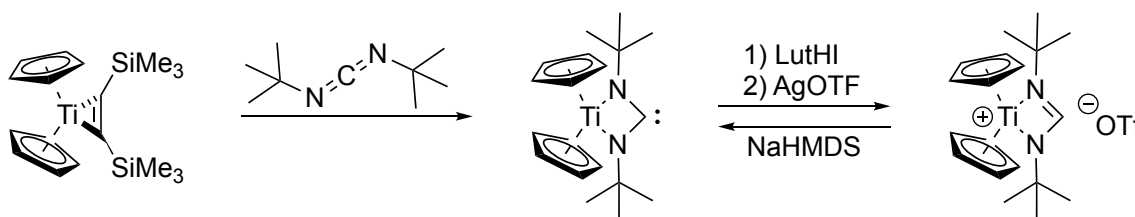


Abbildung 17: Synthese des ersten $^4\text{NHCs}$ nach *Tonks* mit einem Titanocen-Rückgrat, welches gleichzeitig das erste und bisher einzige stabile, frei isolierbare MNHC ist.^[19a]

Wie auch bei dem zuvor erläuterten, von *Bertrand* dargestellten $^4\text{NHCs}$ sind bislang keine Anwendungsmöglichkeiten bekannt oder Untersuchungen zu potentiellen Anwendungen publiziert. Das von *Tonks* dargestellte NHC ist zudem das erste isolierbare freie Metalla-NHC (MNHC).

Weitere Publikationen zu freien MNHCs sind rar. So verdeutlicht eine Publikation von *Ganter*, dass selbst ein vermeintlich geeigneter kationischer MNHC-Vorläufer *in situ* zum MNHC deprotoniert werden kann, dieses jedoch mit anderen Vorläufermolekülen abreagiert. So wird jegliche Carbenchemie, wie Abfangreaktionen zur Katalysator- oder Emittersynthese und damit jedwede Anwendung, verhindert (Abbildung 18).^[54]

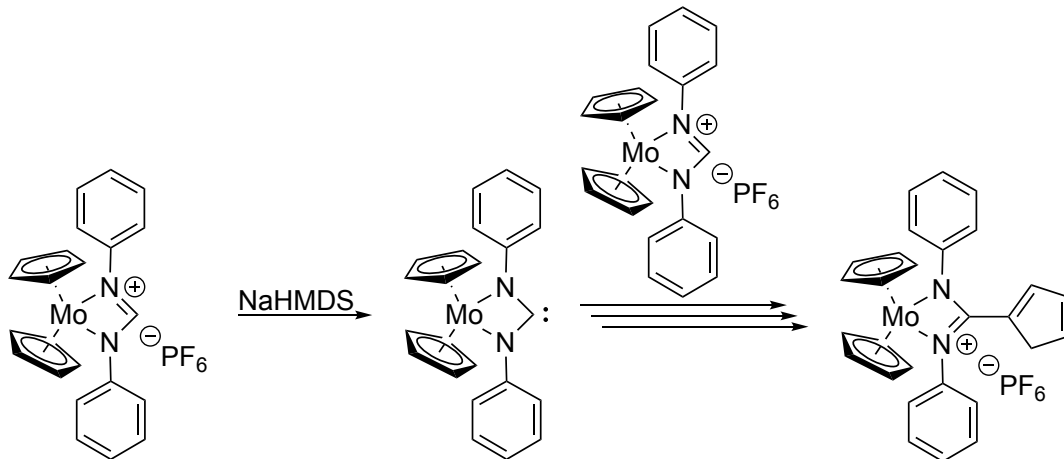


Abbildung 18: MNHCs können eine einzigartige Reaktivität aufzeigen, auch wenn diese, wie in diesem Beispiel, zu einer Inaktivierung des MNHCs selbst und damit zu einer Limitierung in potentiellen Anwendungen führt.^[54]

Analog der zuvor beschriebenen Limitierung bei MNHCs gibt es in der Literatur zahlreiche Beispiele für MNHC-Komplexe, in denen ein viergliedriges MNHC vorliegt, welches jedoch nur *in situ* durch Insertions- oder Additionsreaktionen erhalten wurde. Daher ist das gebundene MNHC durch die bereits mit der Synthese gegebenen Koordination des Carbenkohlenstoffatoms an ein Metallatom unreaktiv. Damit ist es nicht für Folgereaktionen oder potentielle Anwendungen verfügbar.^[55]

Auch wenn das von *Iwamoto* publizierte viergliedrige Carben kein *N*-heterocyclischen Carben ist, so gleichen die Reaktivität sowie die elektronischen Eigenschaften dennoch jenen von NHCs.^[56] Hier erfolgte die Synthese über eine Carben-zu-Carben-Ringerweiterung (Abbildung 19), welche nicht zur Synthese von NHCs verwendet wird, sodass kein Vergleich zur NHC-Synthese erfolgen kann.

Dennoch ist die ambiphile Reaktivität der von cyclischen Alkyl(amino)Carbenen (CAACs) sehr ähnlich, sodass sogar Aktivierungsreaktionen kleiner Moleküle wie Kohlenstoffmonoxid oder -dioxid möglich sind. Zur Charakterisierung der σ -Donorfähigkeit konnten der TEP mit 2032 cm^{-1} sowie zur Bestimmung der π -Akzeptorfähigkeit die chemische Verschiebung im $^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum mit 1013 ppm bestimmt werden. Da die Synthese des Silacyclobutenylidens bei einer Temperatur von $70\text{ }^\circ\text{C}$ erfolgt, ist auch hier von einer erhöhten thermischen Stabilität des Carbens auszugehen.

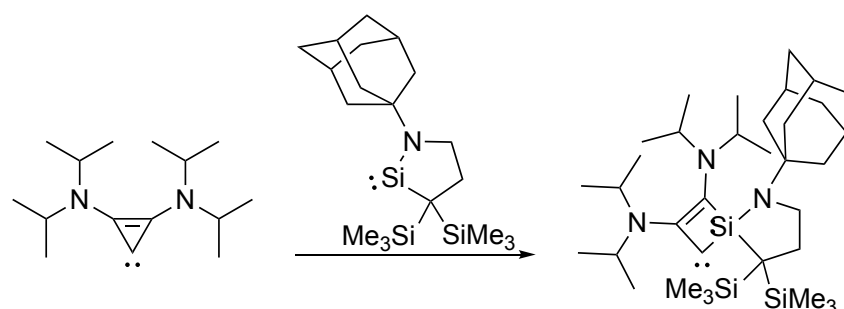


Abbildung 19: Synthese eines stabilen, viergliedrigen Carbens nach *Iwamoto* in einer Carben-zu-Carben-Ringerweiterungsreaktion.^[56]

Neben den zuvor beschriebenen praktischen Arbeiten wurden zudem diverse theoretische Arbeiten zu viergliedrigen NHCs und entsprechenden Analoga veröffentlicht. So prognostizieren die Arbeiten von *Bharatam* eine hohe Stabilität mit ΔE_{ST} -Werten von 57 kcal/mol für nukleophile Thiazetidin-2-ylidene. Diese werden als vielversprechende Liganden in der Koordinationschemie präsentiert, jedoch nicht dargestellt.^[57] Stattdessen wurde nur ein konzeptioneller, experimenteller Nachweis über entsprechende Nitrene erbracht (Abbildung 20).

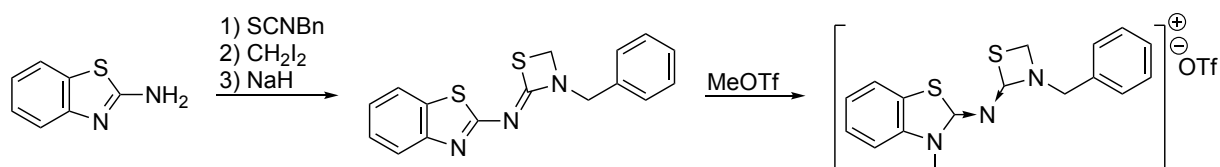


Abbildung 20: Konzeptioneller Nachweis von Thiazetidin-basierten $^4\text{NHCs}$, wobei jedoch keine Isolierung des zugrundeliegenden $^4\text{NHCs}$ möglich war.^[57]

In den Arbeiten von *Su* wurde unter anderem die Stabilität viergliedriger Gruppe-13-NHC-Analoga des Typs ${}^i\text{Pr}_2\text{NC}(\text{NAr})_2\text{E}$ ($\text{E} = \text{B}, \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}, \text{Tl}$) mittels DFT auf B3LYP/LANL2DZ-Niveau analysiert.^[58] Die Ergebnisse zeigen einen abnehmenden Trend der Dimerisierungstendenz von Bor nach Thallium. Die ermittelten Singulett-Triplett-Aufspaltungen ΔE_{ST} stiegen von 8,5 kcal/mol ($\text{E} = \text{B}$) auf 67,8 kcal/mol ($\text{E} = \text{Tl}$), wodurch sich auch die Aktivierungsbarrieren einer Dimerisierung entsprechend vergrößerten. In ähnlicher Weise wurde die Reaktivitätsreihenfolge von viergliedrigen Gruppe-14-NHC-Analoga mit $\text{E} = \text{C}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$ untersucht, wobei eine Abnahme der Dimerisierungstendenz von Kohlenstoff nach Blei ermittelt wurde. Die Ergebnisse stützten die Erwartung *Sus*, dass die schwersten Homologe die größte Stabilität aufweisen. Zudem weisen beide Arbeiten darauf hin, dass größere NEN-Bindungswinkel mit kleineren Singulett-Triplett-Aufspaltungen und schnelleren Reaktionen korrelieren. Sie prognostizieren, dass schwerere Carbenoide der Gruppen 13 und 14 bei Raumtemperatur synthetisierbar und isolierbar sind (Strukturen siehe Abbildung 21).

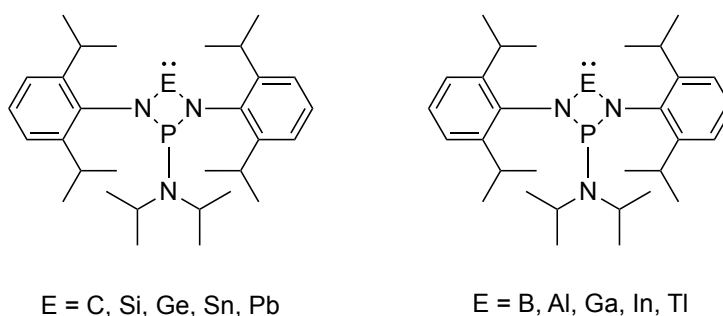


Abbildung 21: Theoretisch (B3LYP/LANL2DZ) untersuchte NHC-Analoga, bei denen eine Zunahme des NEN-Bindungswinkels gemäß Berechnung in einer Verringerung der Singulett-Triplett-Aufspaltung resultiert.^[58]

Auch wenn die zuvor beschriebenen Arbeiten lediglich theoretische Abhandlungen von NHC-Analoga sind, so verdeutlichen sie dennoch den Einfluss des Bindungswinkels und damit der Geometrie auf die Reaktivität der Carbene. Daher wird vermutet, dass die Herausforderungen in der Synthese viergliedriger NHCs sowie die bisher anwendungslimitierenden stereoelektronischen Charakteristika eine intensivere Forschung zur viergliedrigen NHCs unattraktiv gemacht haben.

Gleichzeitig wird deutlich, dass die bereits dargestellten Strukturmodelle singuläre Erscheinungen sind und eine Variation ihrer Substitutionsmuster nicht möglich war. Deshalb ist die Variation des stereoelektronischen Profils eines gleichbleibenden, grundsätzlichen Strukturmotivs unmöglich. Demnach ergibt sich ein Bedarf für ein hochgradig diversifizierbares viergliedriges NHC-System, welches nicht nur einfach und kostengünstig darstellbar ist, sondern gleichzeitig auch Modifikationen für eine geordnete, systematische Analyse der Zusammenhänge von Bindungswinkel, Substitutionsmuster, Reaktivität und Stabilität erlaubt.

Während dieser Dissertation wurden parallel zu dem in dieser Arbeit dargelegten Forschungsziel über die Untersuchung von BLCs zwei klassische, nicht-persistente *N*-heterocyclische Carbene auf Basis von 1,3-Diazetidin publiziert und untersucht (Abbildung 22).^[59] Die experimentellen Arbeiten fanden in einer dieser Dissertation vorgelagerten Masterarbeit statt und werden an dieser Stelle nicht erneut beschrieben.

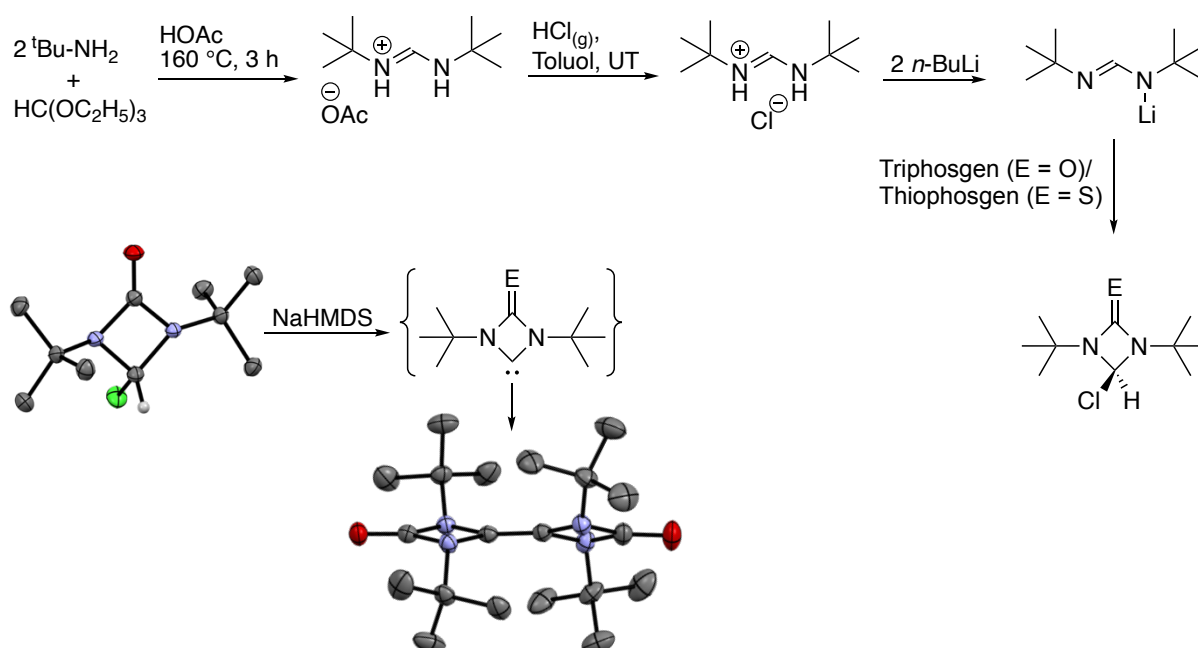


Abbildung 22: Synthese von 1,3-Diazetidin-NHC-Vorläufern und der NHCs selbst, wobei jedoch stets Dimere erhalten wurden, welche röntgenkristallographisch charakterisiert werden konnten. Die thermischen Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % abgebildet, alle Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersichtlichkeit ausgeblendet.^[59]

Unter Verwendung von *N,N'*-Bis(*tert*-butyl)formamidiniumchlorid und Phosgenderivaten (Triphosgen und Thiophosgen) als C1-Donatoren zur Synthese der Carbenvorläufer lassen sich viergliedrige Vorläufermoleküle in einem simplen Eintopfverfahren darstellen.^[59] Die Deprotonierung der Vorläufer mit Natriumbis(trimethylsilyl)amid (NaHMDS) führte quantitativ zur Bildung der entsprechenden Carbendimere. Die zugrunde liegenden Carbene konnten aufgrund ihrer ausgeprägten Dimerisierungstendenz nicht isoliert werden. Dichtefunktionaltheorie (DFT)-Berechnungen zeigten, dass die Carbene kleinere HOMO-LUMO-Energiedifferenzen (5,02 eV bzw. 4,14 eV) aufweisen als herkömmliche fünfgliedrige Imidazolylidene. Die berechneten Singulett-Triplett-Aufspaltungen betragen 55,4 kcal/mol und 45,6 kcal/mol, was ihre starke Dimerisierungsneigung erklärt.

Carbenabfangversuche mit $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$, $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ und grauem sowie rotem Selen blieben erfolglos. Lediglich die Reaktion des Thioamid-Carbens mit Schwefel ergab das entsprechende Bisthion in geringer Ausbeute (18 %). Auch die Verwendung von Nickelocen zur Darstellung von Nickelkomplexen ohne Zusatz einer weiteren Base war nicht erfolgreich. Das berechnete verdeckte Volumen (%Vbur) des Thioamid-Carbens beträgt 29,3 % und liegt etwa 6 % niedriger als bei vergleichbaren fünfgliedrigen Bis(*tert*-butyl)imidazolylidenen. Der spitze Winkel am Carbenzentrum ($\text{NCN} = 91^\circ$) führt zu einer verringerten sterischen Hinderung der *tert*-Butylsubstituenten. Die Dimere unterliegen bei höheren Temperaturen thermisch induzierten Abbaureaktionen und Umlagerungssequenzen. Bereits bei 100 °C erfolgt eine [2+2]-Cycloreversion der Dimere unter Freisetzung von *tert*-Butylisothiocyanat und Bildung eines Ketenimins. Weitere Erhitzung auf 160 °C führt zu einer [1,5]-Wasserstoffverschiebung unter Isobuten-Eliminierung und Bildung eines HCN-Addukts (Abbildung 23), welches jedoch nicht durch starke Basen deprotoniert werden kann.

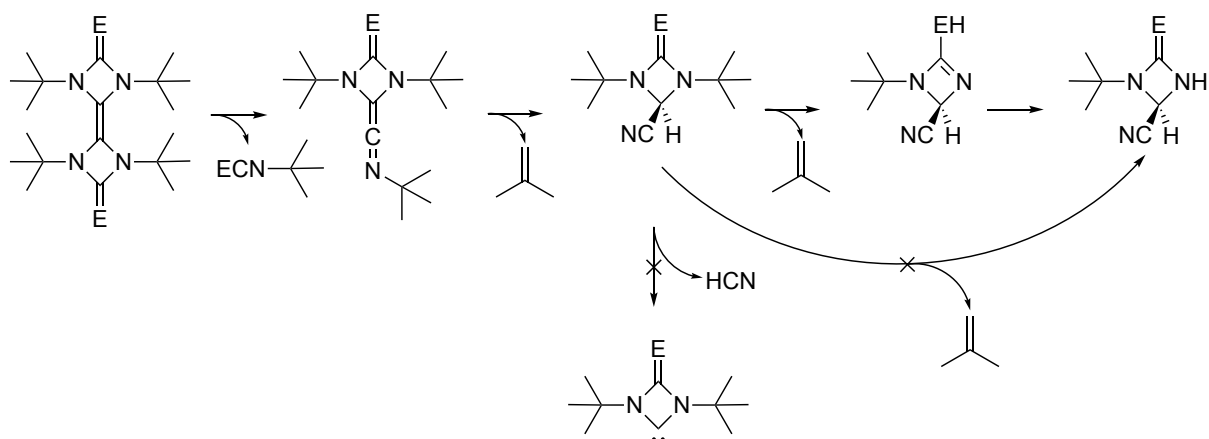


Abbildung 23: Thermisch induzierte Abbaureaktionen der 1,3-Diazetidin-basierten NHC-Dimere.^[59]

Mit diesen Arbeiten wurde erstmalig erfolgreich die Synthese einer neuen Klasse viergliedriger NHCs mit organischem statt anorganischem Rückgrat demonstriert, deren elektronische Eigenschaften allerdings eine schnelle Dimerisierung begünstigen und eine Anwendung damit limitieren. Versuche, aus dem Thioamid-Dimer durch reduktive Entschwefelung mit Kalium ein Mono- (1 Äquivalent Kalium) oder ein Biscarben (2 Äquivalente Kalium) darzustellen, waren nicht erfolgreich (Abbildung 24).

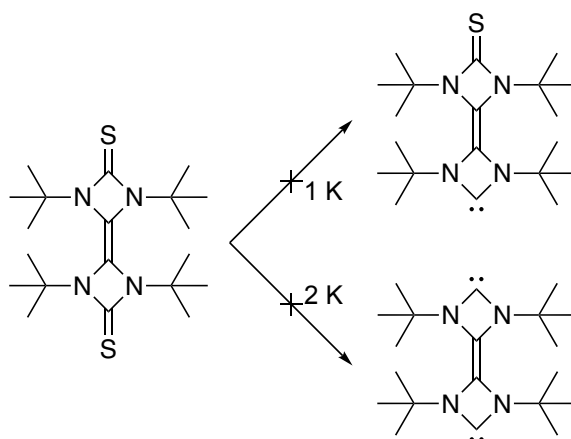


Abbildung 24: Darstellungsversuche eines Mono- sowie eines Biscarbens durch reduktive Entschwefelung mit elementarem Kalium misslungen.

Aufgrund der nachgewiesenen stabilisierenden Eigenschaft der *tert*-Butylsubstituenten auf viergliedrige *N*-Heterocyclen wurde die Synthese von viergliedrigen MNHCs mit *N,N'*-Bis(*tert*-butyl)formamidinat als Ligand in Gallium(III)-Komplexen untersucht.

Eine zusätzliche Stabilisierung wurde zunächst durch Einführung eines Ansa-Ligandens realisiert, sodass der Vorläufer $^{\text{CN}}\text{Ga-TBFA}^*\text{OTf}$ erhalten wurde (Abbildung 25). Dieser konnte jedoch nicht mit den gängigen starken Basen NaHMDS, KHMDS, MesLi, *t*-BuLi, NaH und Schlosser-Base in Tetrahydrofuran sowie *n*-Hexan bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ beziehungsweise Umgebungstemperatur deprotoniert werden. Eine Kristallstrukturanalyse ergab eine Koordination des Triflat-Anions an eine freie Koordinationsstelle des Galliumzentrums, sodass nachfolgend ein Pincer-Ligand zur Stabilisierung und sterischen Abschirmung des Galliumatoms verwendet wurde (Abbildung 25). Allerdings konnte der erhaltene Vorläufer $^{\text{NCN}}\text{Ga-TBFA}^*\text{OTf}$ gleichfalls nicht deprotoniert werden. Das Vorliegen der angestrebten Zielstruktur und eine vollständige Abschirmung des Galliumzentrums des Vorläuferkomplexes konnten durch eine Einkristallstrukturanalyse bestätigt werden.

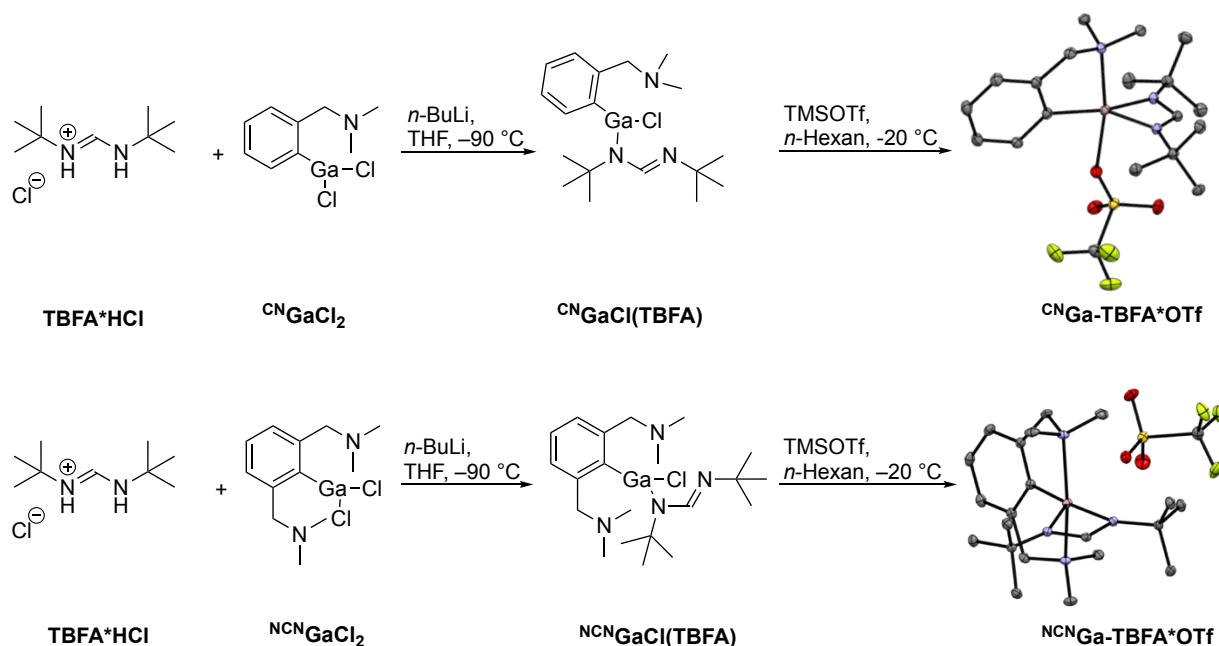


Abbildung 25: Synthese potentiell geeigneter Vorläufermoleküle zur Darstellung von viergliedrigen MNHCs mit einem Gallium-Rückgrat. Die thermischen Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % abgebildet, alle Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersichtlichkeit ausgeblendet.

Interessanterweise wurden bei Versuchen, das Carben $^{\text{NCN}}\text{Ga-TBFA}$: mit NaHMDS zu generieren und mit Schwefel abzufangen, nach anschließender Aufarbeitung verschiedene Produkte erhalten. Diese weisen nach, dass nicht der kationische Vorläufer mit der Base, sondern der S_8 -Ring des verwendeten Schwefels mit dem NaHMDS reagiert hat.

So wurde einerseits ein Insertionsprodukt $^{NCN}Ga-S-TBFA*OTf$, andererseits ein Tetrasulfid-Addukt $^{NCN}Ga-S_4$ röntgenkristallographisch bestimmt. Wenngleich diese Strukturen aufgrund mangelnder Datenqualität lediglich einen Strukturnachweis ergeben, bestätigen sie bereits in der Literatur erwähnte Befunde, dass elementarer Schwefel mit NaHMDS unter Bildung von S_4^{2-} -Donoren reagieren kann und es dabei zu einem sukzessiven Abbau des S_8 -Ringes kommt.^[60] Zugleich wird deutlich, dass die dargestellten Vorläufer nicht deprotonierbar und damit zur Bildung von MNHCs ungeeignet sind. Eine genaue Beschreibung der experimentellen Arbeiten sowie die Daten der Kristallstrukturen sind im Anhang des experimentellen Teils dieser Arbeit gegeben.

Aufgrund der bereits ausgeführten Arbeiten und der Evaluierung verschiedener viergliedriger Vorläufersysteme wurde die Literatur hinsichtlich verschiedener Methoden zur Carbengenerierung untersucht. Hierbei konnte das Potenzial der 1,3,4-Oxadiazole als bisher wenig beachtete Klasse thermisch labiler Heterocyclen identifiziert werden. Diese fünfgliedrigen Ringsysteme mit zwei Stickstoffatomen und einem Sauerstoffatom zeigen bemerkenswerte thermische Eigenschaften und fungieren als vielseitige Vorstufen für reaktive Intermediate, insbesondere Carbene.

Die systematische Erforschung der 1,3,4-Oxadiazole begann in den späten 1960er-Jahren mit der Entwicklung oxidativer Cyclisierungsreaktionen. *Warkentin* etablierte die grundlegende Methode zur Darstellung von 2-Imino- Δ^3 -1,3,4-oxadiazolen durch oxidative Cyclisierung von Semicarbazonen mit Bleitetraacetat.^[21, 61] Die Autoren demonstrierten, dass verschiedene Semicarbazone, von einfachen aliphatischen bis hin zu aromatischen Systemen, erfolgreich cyclisiert werden können. Besonders hervorzuheben war die Beobachtung, dass die Reaktion mit hoher Selektivität verläuft und ausschließlich die gewünschten 5,5-disubstituierten Oxadiazole liefert. In den folgenden Jahrzehnten wurden die Synthesemethoden erheblich verfeinert und erweitert. *Fulton* und *Warkentin* entwickelten eine alternative Route über 4-substituierte Semicarbazone, die zu einer breiteren Palette von Oxadiazol-Derivaten führte.^[62] Diese Methode ermöglichte insbesondere die Einführung verschiedener *N*-Substituenten und damit eine systematische Variation der thermischen Eigenschaften.

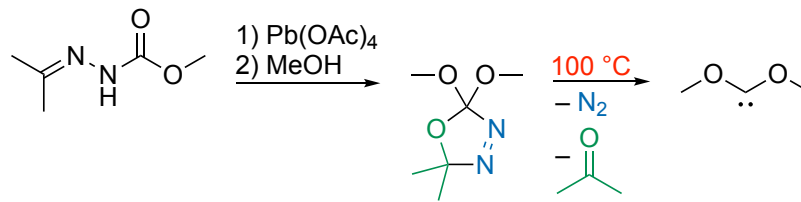


Abbildung 26: Darstellung von 1,3,4-Oxadiazolen zur thermolytischen Freisetzung von Dimethoxycarbenen am Beispiel von Dimethoxymethylen unter Abspaltung von elementarem Stickstoff und Aceton bei 100 °C.^[63]

Ein bedeutender Durchbruch gelang mit der Entwicklung von 2,2-Dialkoxy- Δ^3 -1,3,4-oxadiazolen als Vorstufen für Dialkoxycarbene.^[63] *El-Saidi* zeigte, dass diese Verbindungen bei milderen Bedingungen (100 °C, verglichen zu damals etablierten Diazo-Vorläufern) thermolysieren und quantitative Ausbeuten an Dialkoxycarbenen liefern. Diese Carbene zeigen einen ausgesprochen nucleophilen Charakter und reagieren bevorzugt mit elektronenarmen Substraten. Die thermische Zersetzung von 1,3,4-Oxadiazolen folgt einem gut charakterisierten Mechanismus, der als 1,3-dipolare Cycloreversion beschrieben wird. *West* und *Warkentin* führten umfangreiche kinetische Studien durch, die zeigten, dass die Thermolyse über die konzertierte Eliminierung von Stickstoff unter Bildung von Carbonyl-Yliden verläuft.^[63-64] Ein zentraler Aspekt der Mechanismus-Aufklärung war die Identifizierung und Charakterisierung der intermediären Carbonyl-Ylide. Diese Intermediate zeigen eine bemerkenswerte Reaktivität und können verschiedene Folgereaktionen eingehen – abhängig von ihrer Struktur und den Reaktionsbedingungen. Die Ylide können ferner durch Dipolarophile intramolekular abgefangen werden, um Cycloadditionsprodukte zu bilden (Abbildung 27). Diese Reaktionen folgen den etablierten Regeln der 1,3-dipolaren Cycloaddition und bestätigen die dipolare Natur der Intermediate.^[63]

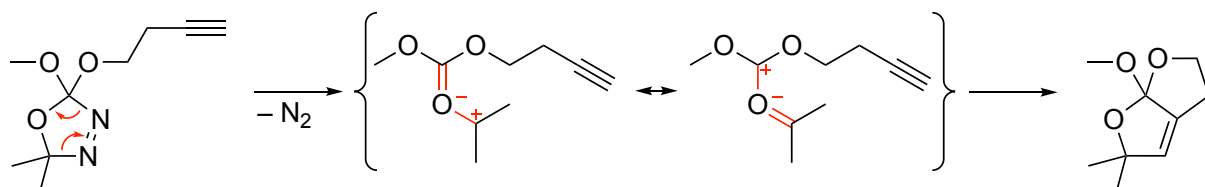


Abbildung 27: Thermolyse spezieller 1,3,4-Oxadiazole, um das Thermolyseintermediat durch eine intramolekulare Reaktion mit einer Acetylenfunktionalität abzufangen und die Hypothese einer 1,3-dipolaren Cycloreversion auf dem Weg zu Carbengenerierung zu bestätigen.^[63]

Bei spiro-verknüpften β -Lactam-Oxadiazolen führt die Fragmentierung der Ylide zur Bildung von β -Lactam-4-ylidenen, einer neuen Klasse von Carbenen mit einzigartigen Eigenschaften (Abbildung 29).^[20] Diese Carbene zeigen sowohl inter- als auch intramolekulare Reaktivität und können zur Synthese komplexer bicyclischer Strukturen eingesetzt werden. Gleichzeitig ist der Weg zur Freisetzung der unter die Klasse der NHCs fallenden β -Lactam-Carbene (BLCs) nicht mit heutzutage konventionellen Methoden zur Freisetzung von *N*-heterocyclischen Carbenen vergleichbar. Standardmethoden zur Bildung von NHCs umfassen das Deprotonieren kationischer oder neutraler, aber stets acider Vorläufer (beispielsweise Azoliumsalze) mit sterisch anspruchsvollen, nicht-nukleophilen Basen.^[65] Weitere Methoden sind neben einer reduktiven Entschwefelung von Thioharnstoffen^[66] oder Dehalogenierung von geminalen Dichloriden^[67] eher vermeintlich exotischere Synthesewege wie Photolyse geschützter NHCs,^[68] Additionsreaktionen^[19a] und – wie auch im vorliegenden Fall – Thermolyse.^[69]

Zoghbi und *Warkentin* zeigten, dass die BLC-Vorläuferverbindungen durch formale [2+2]-Cycloaddition von 2-Imino- Δ^3 -1,3,4-oxadiazolen mit Ketenen in einer *Staudinger-Synthese* zugänglich sind (Abbildung 28).^[20] Die *Staudinger-Synthese*, erstmals 1907 von *Hermann Staudinger* beschrieben,^[70] stellt eine der bedeutendsten Methoden zur Darstellung von β -Lactamen durch [2+2]-Cycloaddition von Ketenen mit Iminen dar.^[71] Entgegen frühen Vorstellungen einer konzertierten [2+2]-Cycloaddition haben umfangreiche experimentelle und theoretische Studien eindeutig einen zweistufigen Mechanismus etabliert.^[72] Der erste Schritt besteht aus einem nucleophilen Angriff des Stickstoffatoms des Imins am *sp*-hybridisierten Kohlenstoffatom des Ketens, wodurch ein zwitterionisches Intermediat gebildet wird.^[73] Der zweite Schritt umfasst eine konrotatorische elektrocyclische Ringschlussreaktion, die zur Bildung des β -Lactam-Rings führt.^[74] Diese elektrocyclische Transformation unterliegt torquoelektronischen Effekten, wobei elektronendonierende Substituenten eine Außenrotation bevorzugen, während elektronenziehende Gruppen eine Innenrotation favorisieren.^[75] *Cossío* zeigte, dass dieser zweite Schritt als vierelektronige konrotatorische Elektrocyclisierung betrachtet werden kann, die den Woodward-Hoffmann-Regeln folgt.^[72, 76]

Die relative Energetik beider Teilschritte bestimmt maßgeblich die Stereoselektivität der Gesamtreaktion und kann durch geeignete Substituentenwahl gezielt beeinflusst werden, wohingegen die zuvor erwähnten torquoelektronischen Effekte nicht als alleiniger Bestimmungsfaktor für die Stereoselektivität zu sehen sind.^[77] Die von *Warkentin* aus der Staudinger-Synthese resultierenden Strukturen kombinieren nun die thermische Labilität des Oxadiazol-Rings mit der synthetischen Vielseitigkeit sowie Differenzierbarkeit des β -Lactam-Gerüsts.^[20]

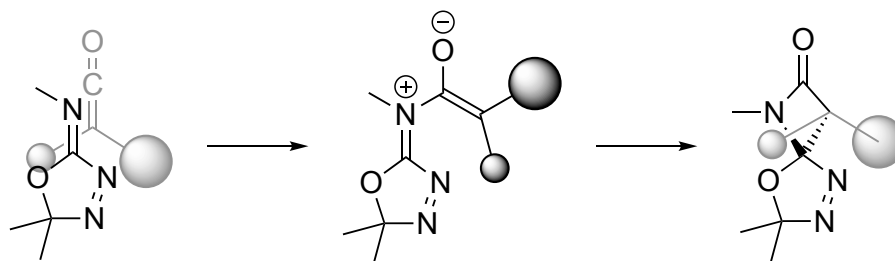


Abbildung 28: Schematische Darstellung einer Staudinger-Synthese unter Berücksichtigung des sterischen Einflusses der Ketensubstituenten (unterschiedliche Größe der Ketensubstituenten dargestellt durch verschieden große Kugeln). Der Ringschluss erfolgt konrotatorisch.^[78]

Die Thermolyse dieser Systeme liefert BLCs, die eine breite Palette von Reaktionen eingehen können (Abbildung 29). Diese Carbene addieren sowohl an elektronenreiche als auch an elektronenarme Alkene, zeigen aber eine Präferenz für Letztere.^[79] BLCs reagieren stereoselektiv mit Alkenen in einer Cyclopropanierungsreaktion. Die stereospezifische Addition an Maleate und Fumarate deutet auf einen konzertierten Mechanismus hin. Die Erhaltung der Alkenstereochemie im Produkt ist nur bei synchroner Bindungsbildung möglich. *Couture* und *Warkentin* demonstrierten die Synthese eines benzoanellierten Oxapenam-Systems durch eine intramolekulare O-H-Insertion eines BLCs.^[80] Ebenso sind O-H-Insertionen bei der Reaktion der BLCs mit Alkoholen beobachtet worden. Eine Reaktivität gegenüber Alkyl- und Arylisonitrilen sowie Arylisocyanaten konnte durch *Cheng* belegt werden.^[23]

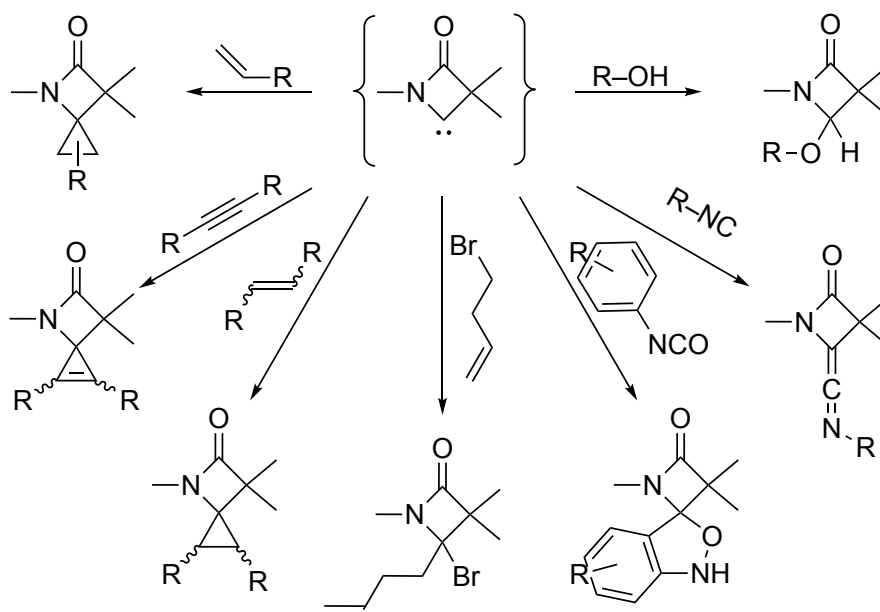


Abbildung 29: Es wurden bereits unterschiedlichste Reaktionen mit BLCs durchgeführt, primär mit dem Ziel, den carbenoiden Charakter des Kohlenstoffatoms zu bestätigen. Im Allgemeinen wird eine ambiphile Reaktivität beobachtet.^[20, 23, 79]

Systematische Studien zu Substituenteneffekten haben gezeigt, dass die thermische Stabilität von 1,3,4-Oxadiazol-Vorläufern stark von der Natur der Substituenten abhängt.^[78] Phenyl-, Halogen- oder Nitril-Substituenten an der 5-Position beschleunigen die Thermolyse durch Stabilisierung des Übergangszustands. Diese Stabilisierung erfolgt durch Delokalisierung der sich entwickelnden negativen Ladung an den Ylid-Termini während der Cycloreversion. Alkylgruppen verlangsamen die Reaktion durch Destabilisierung des elektronenreichen Übergangszustands. Große Substituenten können durch sterische Abstoßung den Grundzustand destabilisieren und dadurch die Aktivierungsenergie verringern. Dies erklärt die beschleunigte Thermolyse sterisch gehinderter Oxadiazole. Die disrotatorische Bewegung während der Cycloreversion kann sterische Spannungen abbauen, was insbesondere bei gespannten Grundzuständen zu einer Beschleunigung führt. Eine Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Lösungsmittelpolarität bestätigt den ylidischen Charakter des Übergangszustands: Die Beschleunigung in polaren Lösungsmitteln ist konsistent mit der Stabilisierung des polaren Übergangszustands.^[81] Die beobachteten Solvationseffekte entsprechen denen anderer 1,3-dipolarer Cycloreversionen.^[78] Diese Effekte wurden quantitativ durch kinetische Messungen charakterisiert, wobei Geschwindigkeitskonstanten bei 100 °C um einen Faktor von 47 variieren können.

Trotz der Vielseitigkeit der Oxadiazolinchemie bestehen gewisse Einschränkungen in der Synthese und Anwendung. *Zoghbi* und *Warkentin* berichteten über eine fehlgeschlagene Addition von Dimethylketen (aus Isobutyrylchlorid) an bestimmte Iminooxadiazole, was auf sterische Hinderung zurückgeführt wurde.^[78] Ähnliche Einschränkungen wurden bei der Verwendung von Phenylacetylchlorid beobachtet, wo die gewünschten spiro- β -Lactam-Oxadiazole nicht gebildet wurden. Diese Beobachtungen deuten darauf hin, dass sterische Faktoren eine wichtige Rolle bei der Produktbildung spielen. Ein weiteres Problem betrifft die Selektivität bei der Fragmentierung der Ylide unter Acetonabspaltung. Während viele Systeme eine saubere unidirektionale Fragmentierung zeigen, können bei phenylsubstituierten Oxadiazolen konkurrierende 1,4-sigmatrope Umlagerungen auftreten, die die Ausbeute an gewünschten BLC reduzieren (Abbildung 30).^[78]

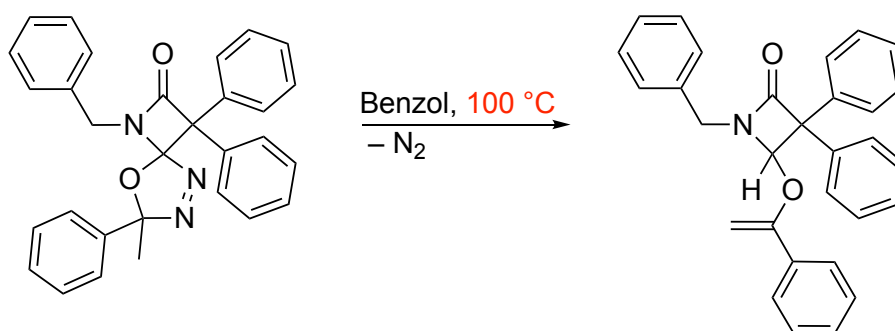


Abbildung 30: Eine 1,4-sigmatrope Umlagerung kann als Konkurrenzreaktion bei der Thermolyse von 1,3,4-Oxadiazolen statt der erwarteten BLC-Generierung eintreten.^[64]

Die genaue elektronische Struktur der gebildeten Carbene ist bislang nicht vollständig verstanden. Während die BLCs formal als Amidocarbene klassifiziert werden können, ist der Grad der Elektronendelokalisation vom Stickstoffatom zum Carbenzentrum unklar. Ebenso konnten die BLCs weder spektroskopisch noch spektrometrisch nachgewiesen werden. Ferner konnten weder Zerfallsprodukte der Carbene identifiziert noch ein Verbleib dieser geklärt werden. Erstaunlicherweise gibt es keine einzige veröffentlichte Kristallstruktur von BLC-Vorläufermolekülen oder von Produkten, die durch inter- oder intramolekulare Reaktionen der BLCs gebildet wurden.

3 Diskussion der Ergebnisse

3.1 Vorläufersynthese

Die in dieser Arbeit untersuchte Klasse der β -Lactam Carbene (BLCs) wurde bisher weder spektroskopisch noch -metrisch beobachtet, sondern lediglich durch *Warkentin* aufgrund reaktiver Intermediate postuliert.^[20] Wenngleich *Cheng* die Hypothese von *Warkentin* anhand weiterer Studien zur Thermolyse von spiro-anellierten 1,3,4-Oxadiazol- β -Lactamen bestätigte,^[23] gab es keinen eindeutigen Nachweis einer Carbenzwischenstufe. Daher wurden zunächst geeignete strukturelle Modifizierungen der 1,3,4-Oxadiazol-Vorläufer gesucht, welche das stereoelektronische Profil der BLCs zu ausreichender Stabilität beeinflussen, sodass ein spektroskopischer Nachweis über die Existenz eines zumindest persistenten BLCs erbracht werden kann. Die Darstellung der spiro-anellierten β -Lactam-Oxadiazole **5** konnte unter Zuhilfenahme literaturbekannter Synthesen zu einem allgemeinen Syntheseverfahren entwickelt werden (Abbildung 31).

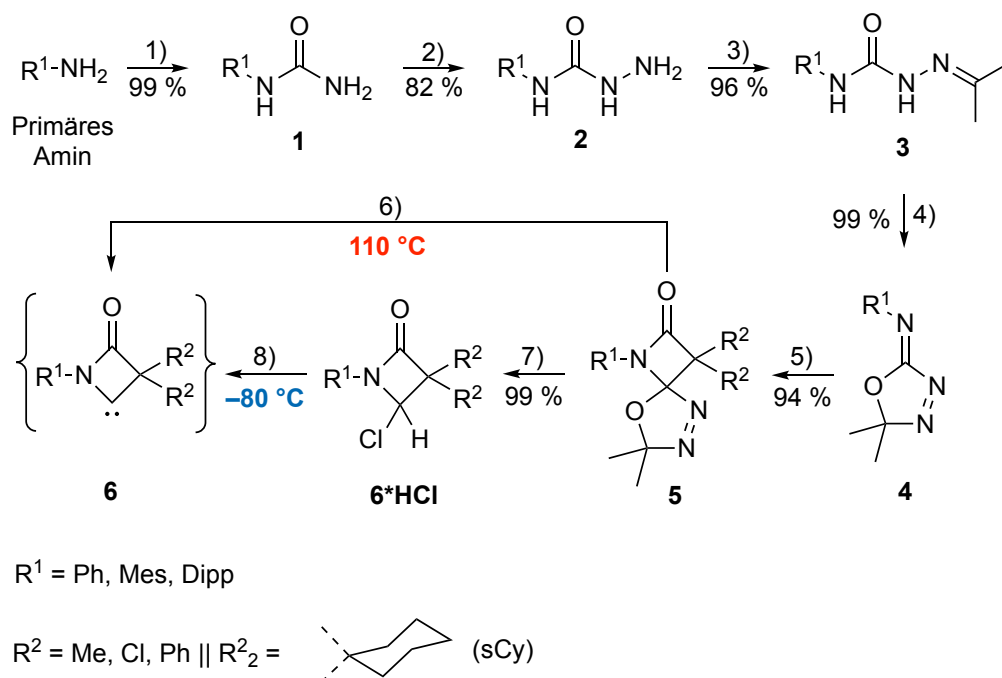


Abbildung 31: Syntheseverfahren zur Darstellung der β -Lactam Carbene (BLC) **6**. Die Reaktionsschritte mit angegebenen Ausbeuten sind: 1) KOCN, HOAc/H₂O, 90 °C; 2) N₂H₄*H₂O, NaOH, EtOH, Reflux; 3) Aceton, CH₃COOH, EtOH, Reflux; 4) Pb(OOCCH₃)₄, DCM, 0 °C zu UT; 5) R₂²HCC(O)Cl, NEt₃, DCM, 0 °C zu UT; 6) Toluol, 110 °C; 7) HCl/1,4-Dioxan (4 M), Toluol, 110 °C; 8) NaHMDS, THF, -80 °C. UT = Umgebungstemperatur.

Der Stickstoffsubstituent R^1 ist für die sterische Abschirmung des potenziellen Carbenkohlenstoffatoms besonders bedeutend, da dieser auf der Seite des angestrebten BLCs der einzige Substituent ist. Für eine systematische Untersuchung wurden daher neben dem bereits von *Warkentin* eingeführten Phenylsubstituenten (Ph)^[20] die jeweils sterisch anspruchsvolleren Substituenten 2,4,6-Trimethylphenyl (Mes) und 2,6-Diisopropylphenyl (Dipp) als Stickstoffsubstituenten R^1 gewählt. Diese sind, hinsichtlich der mehrstufigen Synthese, nicht nur in großer Menge in Form ihres Amins kostengünstig verfügbar, sondern zugleich etablierte Stickstoffsubstituenten in der NHC-Chemie.^[65] Dadurch wird die angestrebte Klasse der BLCs auch besser mit literaturbekannten NHCs vergleichbar. Ferner sind alle drei zugrundeliegenden Amine aromatisch, weshalb eine Umsetzung zum Harnstoffderivat **1** in einem Gemisch aus Essigsäure/Wasser (4:5 Volumenteile) mit Kaliumisocyanat bei 90 °C mit quantitativer Ausbeute möglich ist. Dieses fällt während der Synthese unmittelbar als farbloser Feststoff aus, welcher abfiltriert, mit Wasser gewaschen und zur Aufreinigung aus siedendem Ethanol umkristallisiert werden kann. Aliphatische Harnstoffderivate können auf dieser Route nicht dargestellt werden, diese müssen beispielsweise durch Transamidierung dargestellt werden.^[82] Sterisch anspruchsvolle aliphatische Substituenten, etwa *tert*-Butylgruppen, benötigen andere, literaturbekannte synthetische Verfahren.^[83]

Das zuvor im Hochvakuum getrocknete Harnstoffderivat **1** wird mit Hydrazin-Monohydrat in Ethanol im Alkalischen für 48 Std. refluxiert. Nach dem Abkühlen auf 5 °C kristallisieren die erhaltenen Semicarbazidderivate **2** aus, können abfiltriert und nach dem Waschen mit eiskaltem Ethanol sowie *n*-Hexan im Hochvakuum getrocknet werden. Die gleiche Synthese kann auch im geschlossenen System bei höherer Temperatur unter Druck (120 °C, Ethanol) in der Mikrowelle mit einer Zeitersparnis von 40 Std. bei gleichbleibender Ausbeute durchgeführt werden. Mit einer durchschnittlichen Ausbeute von 82 % ist dieser Schritt jener mit den geringsten Ausbeuten. Die Wahl des aromatischen Amins beeinflusst die Ausbeute nicht. Allerdings funktioniert diese Synthese nicht mit Phenylsulfonylharnstoff. In einer Kondensation des Semicarbazidderivats **2** mit Aceton in essigsauerm Ethanol (Reflux, 3 Std.) werden die Semicarbazonderivate **3** erhalten.

Die Semicarbazonderivate **3** kristallisieren ebenfalls beim Abkühlen der Reaktionslösung quantitativ einkristallin aus, weshalb auch diese nach Filtration und Waschen mit eiskaltem Ethanol sowie *n*-Hexan effizient erhalten werden. Auch diese Synthese kann in einem geschlossenen System bei höherer Temperatur unter Druck (120 °C, Ethanol) in der Mikrowelle mit einer Zeitersparnis von 2,25 Std. bei gleichbleibender Ausbeute durchgeführt werden.

Sämtliche bisherigen Synthesen konnten unter wässrigen Bedingungen oder an Luft durchgeführt werden. Die nachfolgenden Synthesen benötigen strikte inerte Arbeitsbedingungen und vollständigen Ausschluss von Wasser. Dabei sind die nachfolgenden Produkte in der Regel luft- und wasserstabil, jedoch nicht die eingesetzten Edukte oder gebildeten Intermediate. Zur Synthese der Oxadiazole **4** (genauer: 2-Imino-1,3,4- Δ^3 -oxadiazole, im Folgenden zur besseren Verständlichkeit nur als Oxadiazole bezeichnet), somit der Prä-Carben-Einheit des zukünftigen BLCs, werden die Semicarbazonderivate **3** mit Blei(IV)acetat (englisch: *lead tetraacetat*; LTA) als starkem Oxidationsmittel in einer cyclisierenden Oxidation unter Erhalt der Oxadiazole **4** und Blei(II)acetat umgesetzt (Dichlormethan, Zugabe des LTAs bei 0 °C mit anschließendem Rühren bei Umgebungstemperatur für 2 Std.). Die Reaktion erfolgt quantitativ und kann sehr gut durch einen Farbumschlag von farblos zu kanariengelb beobachtet werden. Um überschüssiges sowie unumgesetztes LTA zu verbrauchen, hat *Warkentin* die Reaktion mit Wasser gequenchet. Von diesem Vorgehen ist abzusehen, da das dabei entstehende, in organischen Lösungsmitteln und Wasser unlösliche Blei(IV)oxid nur schwer durch Filtration entfernt werden kann. Besonders bei Reaktionen im großen Maßstab wird die anfallende Menge von Blei(IV)oxid für die Aufarbeitung problematisch. Jedoch konnte durch Zugabe von Ethylenglycol im Überschuss sämtliches LTA in einer Criegee-Reaktion^[84] verbraucht werden. Verbleibendes Ethylenglykol sowie entstehender Formaldehyd können anschließend mit Wasser ausgeschüttelt und zusammen mit dem Blei(II)acetat vom Produkt abgetrennt werden. Dadurch wurde die Aufarbeitung nicht nur beschleunigt, sondern auch die Reinheit des Rohprodukts erhöht. Eine säulenchromatographische Aufreinigung entfiel, da alle Oxadiazole **4** nach wässriger Aufarbeitung kristallin in elementaranalysenreiner Form erhalten wurden.

Aufgrund der Toxizität und Kanzerogenität der vorliegenden Bleiverbindungen wurden alternative Oxidationsmittel untersucht: Kaliumperoxomonosulfat, Natriumperiodat und Diiodpentoxid wurden jeweils in 1 M Dichlormethan-, Tetrahydrofuran- sowie Acetonitril-Lösungen beziehungsweise -Suspensionen unter Rühren bei Umgebungstemperatur sowie 60 °C getestet. In keinem Fall konnte ein Umsatz beobachtet werden. Ebenso konnte kein Umsatz bei Versuchen einer lösungsmittelfreien Oxidation mit Ammoniumcer(IV)nitrat in einer Kugelmühle unter Variation der Schwingfrequenz (20-30 Hz) sowie der Materialien (Stahl, Zirkonoxid, Kugeldurchmesser 2-10 mm, 20 ml Stahlgebilde von Retsch) beobachtet werden, obwohl eine vergleichbare Oxidationsmethode in der Literatur beschrieben ist.^[85]

Eine Elektrooxidation in Essigsäure (versetzt mit Lithiumperchlorat, 0,2 M) mit Platin-Elektroden (5 V) in einer Diaphragmazelle ergab das Produkt mit durchschnittlich 32 % Ausbeute nach 24-stündiger Reaktionszeit. Eine Variation der Spannung, Lithiumperchlorat- sowie Eduktkonzentration hat zu keiner Verbesserung der Ausbeute geführt. Einzig Diacetoxyiodbenzol (essigsäures Iodosobenzol) zeigte ein dem LTA ähnliches Reaktionsverhalten mit quantitativer Ausbeute in kurzer Zeit. Allerdings sind die Kosten bei diesem Verfahren deutlich höher, die Atomökonomie nur geringfügig verbessert und der Aufwand der Aufreinigung durch eine unumgängliche Säulenchromatographie erhöht. Die optimierte Synthese mit Blei(IV)acetat bleibt daher das Mittel der Wahl. Um das eigentliche Grundgerüst des BLCs aufzubauen, wird die β -Lactam-Einheit in einer Staudinger-Synthese gebildet. Dabei reagiert die Iminfunktionalität an der C2-Position des Oxadiazols **4** in einer [2+2]-Cycloaddition mit einem Keten. Das Keten wurde stets *in situ* durch die Reaktion eines Säurechlorids mit Triethylamin dargestellt. Nach Vorlage des Oxadiazols **4** und Triethylamins in Dichlormethan wird das Säurechlorid bei 0 °C zur Reaktionslösung getropft. Ausfallendes Triethylammoniumchlorid bestätigt die Bildung des Ketens. Ein Verblässen der farbigen Reaktionslösung zeigt eine erfolgreiche [2+2]-Cycloadditionsreaktion an. Eine einfache wässrige Aufarbeitung ergibt das Produkt nach Entfernen der organischen Phase in hohen Ausbeuten (> 90 %).

Die Wahl des Ketens definiert die C2-Substituenten (Rest R²) des BLCs. Diese können in der Theorie beliebig gewählt werden, jedoch erschwert ein zunehmender sterischer Anspruch der Substituenten R¹ und R² die *Staudinger-Synthese*. Für möglichst breite Untersuchungen verschiedenster Substituenten R² und ihres Einflusses auf das stereoelektronische Profil des BLCs wurden Dimethyl-, Dichlor- und Diphenylketen sowie Cyclohexylidenketen gewählt. Eine *Staudinger-Synthese* mit dem stabilen, zuvor isolierten Bis(trifluormethyl)keten^[86] gelang nicht. Ebenso gelingen Synthesen mit Adamantyl- sowie *tert*-Butylsubstituenten an R², aber auch Synthesen mit einem sterisch noch anspruchsvolleren Substituenten R¹, wie Dipp* (1,3-Bis(2,6-bis(diphenylmethyl)-4-methylphenyl))^[87], nicht. Weitere Varianten der *Staudinger-Synthese* unter Verwendung von Keten-Analoga wie Phenylisocyanat, Chlorsulfonylisocyanat oder *p*-Tolylsulfinylamin, *N,N'*-Di-*tert*-butylcarbodiimid, aber auch *Sulfa-Staudinger-Synthesen* mit Ethan- sowie *iso*-Propylsulfonsäurechlorid mit den Oxadiazolen **4** waren nicht erfolgreich.

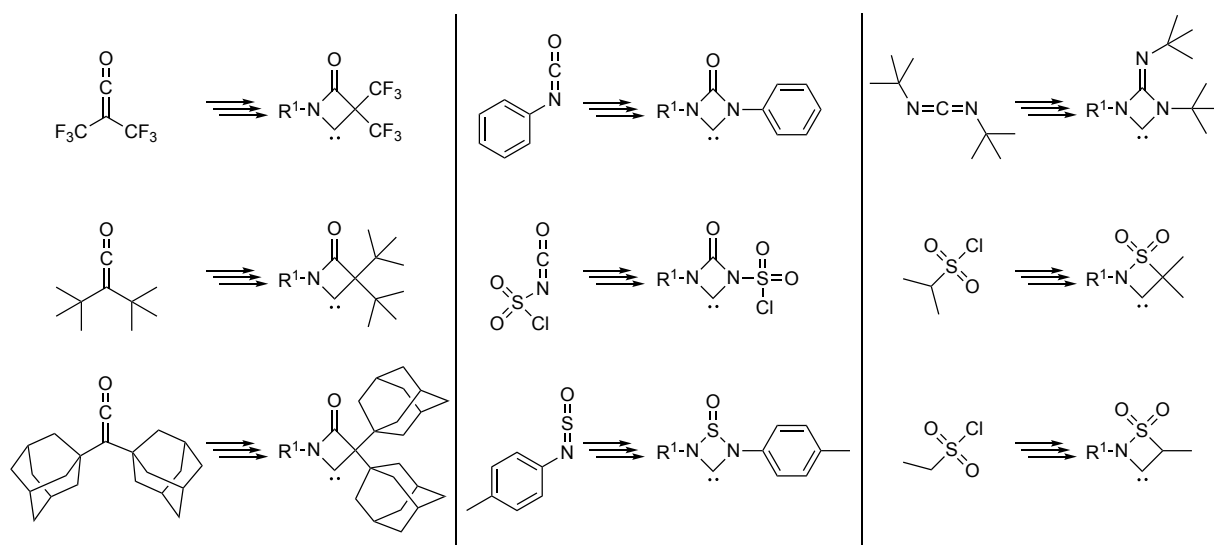


Abbildung 32: Die hier abgebildeten Edukte wurden zur weiteren Diversifikation der Vorläufer **5** als Ketenanaloga verwendet. In keinem Fall gelang eine *Staudinger-Synthese* nach beschriebenem Verfahren.

Führten die *Staudinger-Synthesen* nicht unter zuvor genannten Reaktionsbedingungen zum angestrebten Produkt, wurden diese hinsichtlich Temperatur (Umgebungstemperatur beziehungsweise Reflux, 18 Std., konventionelles Heizen oder in der Mikrowelle) sowie Lösungsmittel (Dichlormethan beziehungsweise Tetrahydrofuran) variiert.

Die Temperatur der Reaktionsführung darf 70 °C aufgrund der Thermolyseempfindlichkeit der resultierenden Produkte nicht überschreiten und ist als limitierender Faktor anzusehen, da durchaus höhere Temperaturen für *Staudinger-Synthesen* mit sterisch anspruchsvollen Ketenen oder Iminen benötigt werden.^[88]

Da durch die *Staudinger-Synthese* ein quaternäres Kohlenstoffatom mit vier verschiedenen Substituenten erhalten wird, ist von zwei verschiedenen Enantiomeren der Vorläufer **5** (aber auch der später beschriebenen HCl-Addukte **6*HCl**) auszugehen. Enantiomere können zwar nicht mittels NMR-Spektroskopie in achiraler Umgebung unterschieden werden, dennoch wird davon ausgegangen, dass die *Staudinger-Synthese* nicht stereoselektiv verläuft und ein Racemat erhalten wird. Es wurden keine Untersuchungen zu Drehwerten durchgeführt. Allerdings gelang durch isothermale Solvensevaporation einer gesättigten Lösung des Vorläufers **Ph-5-Ph₂** in Aceton und das Messen verschiedener Kristalle die Strukturbestimmung beider Enantiomere (Abbildung 33). Somit kann zwar nicht auf das Verhältnis rückgeschlossen werden, jedoch ist dadurch nachgewiesen, dass die *Staudinger-Synthese* nicht enantioselektiv verläuft. Es ist davon auszugehen, dass bei sterisch weniger anspruchsvollen Substituenten R¹ und R² eine Angleichung des Enantiomerenverhältnisses an ein Racemat stattfindet.

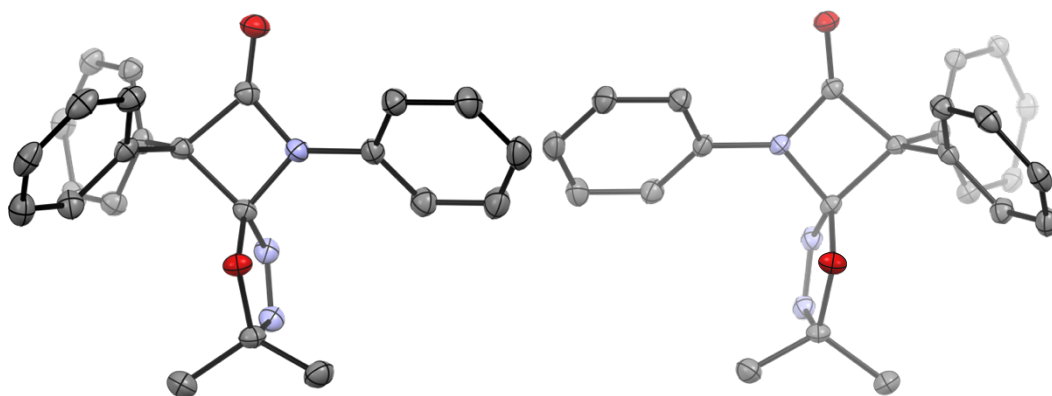


Abbildung 33: Es sind zwei asymmetrische Einheiten zweier verschiedener Kristalle und damit Kristallstrukturen nebeneinander dargestellt. Die thermischen Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % abgebildet, alle Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersichtlichkeit ausgeblendet. In dieser Darstellung wird die Bild-Spiegelbild-Beziehung der zwei möglichen Enantiomere nach erfolgreicher *Staudinger-Synthese* erkennbar.

Nach Erhalt der Vorläufer **5** können diese nun entweder in Toluol bei 110 °C direkt zu entsprechenden BLCs **6** thermolysiert oder zunächst mit 4 M HCl/1,4-Dioxan-Lösung zu den HCl-Addukten **6*HCl** umgesetzt werden. Die Synthese kationischer Vorläufer mit Tetrafluoroborat- (Zusatz von 2 eq. Tetrafluorborsäure-Diethylether-Komplex) sowie Trifluormethansulfonat-Anionen (Zusatz von Trifluormethansulfonsäure) führt zu instabilen Vorläufern, die im Gegensatz zu den HCl-Addukten mit Ausnahme der spiro-Verbindungen **6-sCy*HCl** weder luft- noch bei -20 °C lagerstabil sind. Dies wird auch bei dem Versuch, die HCl-Addukte **6*HCl** mit Silber- (AgBF₄) beziehungsweise Thalliumtetrafluoroborat (TlBF₄), Trimethylsilyl- (TMSOTf) oder Thalliumtrifluormethansulfonat (TlOTf) zu entsprechenden kationischen Vorläufern umzusetzen, beobachtet. Es wurde festgestellt, dass TMSOTf nicht zu einer Chloridabstraktion fähig ist.

Um mögliche Probleme durch das Redoxpotential von Silber(I) auszuschließen, wurden Versuche mit den entsprechenden Thalliumanaloga durchgeführt, wobei zwar eine Chloridabstraktion beobachtet wird, jedoch erneut ein instabiles kationisches Produkt erhalten wird (Abbildung 34).

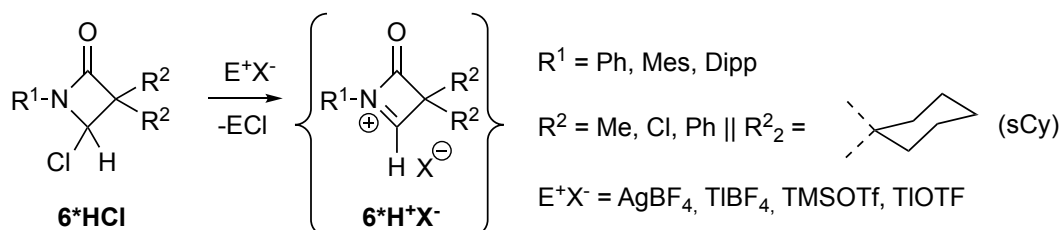


Abbildung 34: Syntheschema sämtlicher Versuche, kationische Vorläufer durch Chloridabstraktion darzustellen. R¹, R² und E⁺X⁻ wurden vollständig permutiert.

Somit sind die meist luftstabilen neutralen HCl-Addukte **6*HCl** die zu bevorzugenden Vorläufer für Deprotonierungsversuche. Die HCl-Addukte **6*HCl** können dann mit einer nicht-nukleophilen starken Base, beispielsweise Natriumbis(trimethylsilyl)amid (NaHMDS), bei -80 °C zum entsprechenden BLC **6** umgesetzt werden. Für diesen Weg können als Lösungsmittel neben Tetrahydrofuran auch Diethylether sowie, bei äußerst starken Basen, *n*-Hexan verwendet werden.

Geeignete Basen sind neben NaHMDS auch die Analoga Lithium- (LHMDS) und Kaliumbis(trimethylsilyl)amid (KHMDS). Ebenfalls geeignet ist die Base *tert*-Butyllithium (*t*-BuLi), wohingegen, aufgrund einer resultierenden nukleophilen Substitution, *n*-Butyllithium (*n*-BuLi) ungeeignet ist. Die Basizität von Kalium-*tert*-butanolat (KO^tBu) sowie Natriumhydrid (NaH) ist nicht ausreichend, wobei Letzteres vermutlich auch aufgrund der Heterogenität in gewählten Lösungsmitteln ungeeignet ist. Zwei verschiedene Möglichkeiten, die BLCs **6** aus zwei unterschiedlichen Vorläufern **5** und **6*HCl** bei einer Temperaturdifferenz von 190 °C zu generieren, erweitern die synthetischen Optionen, da die meisten Übergangsmetall-NHC-Komplexe thermolyseempfindlich sind und ein Erhitzen dieser auf 110 °C ausgeschlossen ist. So zeigen manche luft- und wasserstabile Kupfer(I)-NHC-Komplexe in Lösung eine irreversible Zersetzung ab 45 °C.^[22a] Ferner sind freie NHCs in Lösung in der Regel nicht bei Temperaturen über 50 °C stabil.^[22b] Aus diesen Gründen wird neben dem von *Warkentin* untersuchten „heißen“ (110 °C) Syntheseweg eine „kalte“ (–80 °C) Darstellungsmöglichkeit der BLCs **6** über klassische, deprotonierbare Vorläufer benötigt. Mittels des kalten synthetischen Zugangs zu BLCs **6** steigt die Wahrscheinlichkeit, ein BLC **6** spektroskopisch beobachten und einen Nachweis über seine Existenz erbringen zu können. Versuche, die Vorläufer post-synthetisch zu modifizieren, indem ein Ketimin **H-4** dargestellt wird, welches in Kupplungsreaktionen als vielseitiger Synthesebaustein zur Vorläufersynthese von Verbindungen des Typs **H-5** verwendet werden könnte, bleiben erfolglos (Abbildung 35).

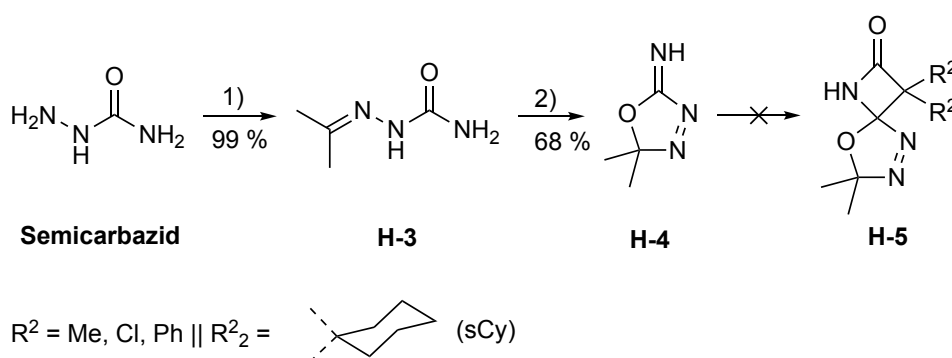


Abbildung 35: Syntheschema zur Darstellung eines postsynthetisch modifizierbaren Vorläufers **H-5**, welcher beispielsweise durch eine *Buchwald-Hartwig-Kupplung* mit Arylhalogeniden oder -triflaten, auch oxidationsempfindlichen, zu einem neuartig substituierten Vorläufer **5** umgesetzt werden könnte. Die *Staudinger-Synthesen* im letzten Schritt gelangen in keinem Fall nach bereits zuvor etabliertem Syntheschema durch *in situ* Bildung des Ketens.

Eine *Staudinger-Synthese* ist mit dem Ketimin **H-4** nur unter Verwendung eines stabilen Ketens, beispielsweise Diphenylketen möglich, da die Verwendung einer starken Base wie Triethylamin oder Hünig-Base ausgeschlossen ist und eine potentielle Reaktion des Säurechlorids mit dem Ketimin **H-4** Nebenprodukte erzeugt. Die resultierende Limitierung für die Diversifikation der Vorläufer ist immens und macht diesen Syntheseansatz unattraktiv, zumal eine anschließende *Buchwald-Hartwig-Kupplung* an **H-5** weitere Kosten verursacht, die im zuvor etablierten Syntheseweg entfallen. Gleichzeitig erhöht sich der apparative Aufwand durch die Handhabung hochgradig oxidations- und hydrolyseempfindlicher isolierter Ketene.

3.2 Abfangreaktionen, stereoelektronisches Profil von BLCs

Von *Warkentin* und *Cheng* durchgeführte Abfangreaktionen ließen auf die intermediäre Bildung eines Carbens schließen.^[21a, 23] Aufgrund der in ihren Arbeiten fehlenden klassischen NHC-Abfangreaktionen mit den Chalkogeniden Schwefel und Selen wurden diese eindeutigen Carbenreaktionen mit den in dieser Arbeit dargestellten Vorläufern sowohl mit dem „heißen“ (110 °C, Toluol, 2 eq. Chalkogenid, Vorläufer **5**) als auch dem „kalten“ (-80 °C, THF, NaHMDS, Chalkogenid, Vorläufer **6*HCl**) Verfahren durchgeführt. Wie in Abbildung 36 dargestellt, konnten diverse Thio- (**6*S**) sowie Selenoharnstoffderivate (**6*Se**) erhalten werden, wobei zwei Seleno- (**Ph-6-Ph₂*Se** und **Mes-6-sCy*Se**) sowie ein Thioharnstoffderivat (**Mes-6-sCy*S**) zusätzlich mittels Röntgendiffraktometrie konformativ bestätigt werden konnten.

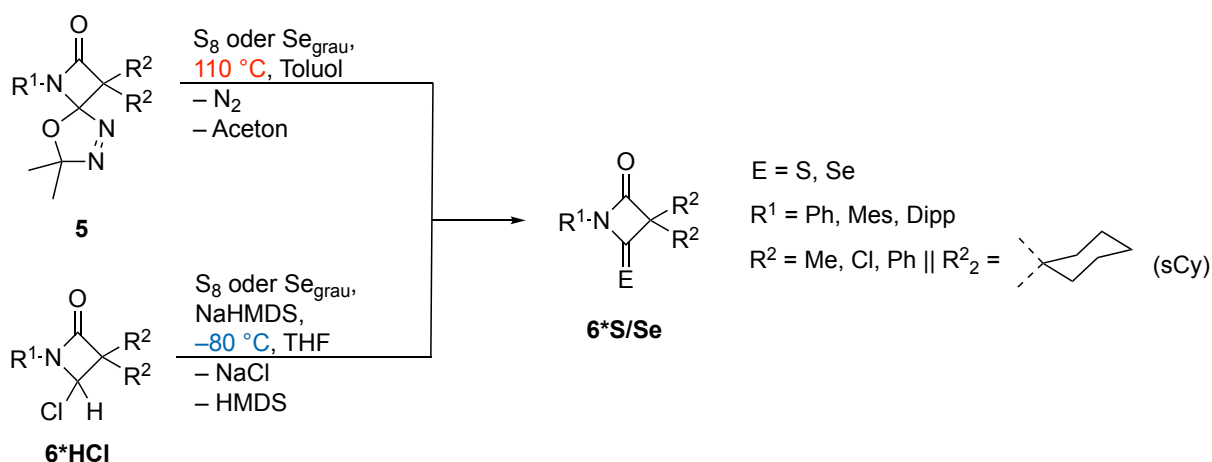
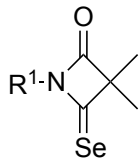
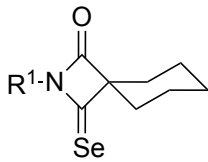
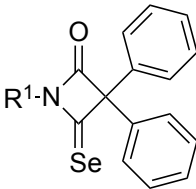
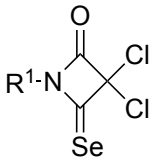


Abbildung 36: Syntheschema zur Darstellung der Thio- und Selenoharnstoffderivate **6*S/Se**.

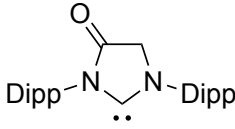
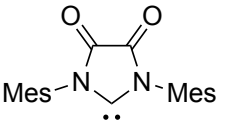
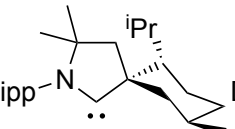
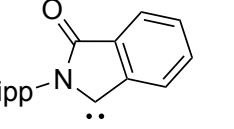
Durch die erfolgreichen Synthesen konnte von *Warkentin* aufgestellte Hypothese über die Existenz eines reaktiven Carbenintermediats bestätigt werden. Zusätzlich konnten die π -Akzeptoreigenschaften der jeweiligen BLCs anhand der $^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie der Selenoharnstoffderivate **6*Se** charakterisiert werden.^[44] Die chemischen Verschiebungen der Verbindungen des Typ **6*Se** variieren zwischen 812 und 995 ppm (siehe Tabelle 1). Somit wird ein mit Diamidocarbenen (DAC) vergleichbarer starker π -Akzeptorcharakter deutlich, welcher zwischen dem von cyclischen (Aryl)(amido)carbenen (CArAmC) und cyclischen (Alkyl)(amino)carbenen (CAAC) einzuordnen ist (siehe Tabelle 2 für Eigenschaften von vergleichbaren Carbenen).

Tabelle 1: Chemische Verschiebungen der Selenoharnstoffderivate **6*Se** im $^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum angegeben in ppm. Alle Spektren wurden in Aceton- d_6 mit KSeCN in Deuteriumoxid (0,25 M) als externem Standard bei 298,0 K aufgenommen und auf den Standard bei -329 ppm referenziert.

$\delta\text{-}^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$ [ppm]				
$\text{R}^1 = \text{Ph}$	877	899	995	—
$\text{R}^1 = \text{Mes}$	812	843	929	950
$\text{R}^1 = \text{Dipp}$	818	848	936	—

Bemerkenswert ist ein im Vergleich mit zwei Phenylsubstituenten (929-995 ppm) vernachlässigbarer Effekt von zwei stark elektronegativen Chloratomen (950 ppm) in Nachbarschaft zum Carbenkohlenstoffatom. Neben dem π -Akzeptor- ist der σ -Donorcharakter zur Charakterisierung des elektronischen Profils der BLCs eine weitere zu bestimmende Größe.

Tabelle 2: Die abgebildeten NHCs sind den dargestellten BLCs in manchen strukturellen Merkmalen mit Ausnahme der Ringgröße ähnlich. Die Daten wurden der Literatur entnommen, wobei der Bindungswinkel für das CAAC mit *Platon* anhand der verfügbaren Kristallstruktur selbst bestimmt wurde.

				
	5-MAC	5-DAC	CAAC	CArAmC
$\delta\text{-}^{77}\text{Se}$ [ppm]	184	856	635	1204
TEP [cm^{-1}]	2059	2068	2042	2064
%Vbur [%]	32,9	36,0	52,5	30,5
Rh–C _{NHC} [pm]	204,4(4)	193,1(9)	193,9(1)	193,7(2)
$\angle\text{NCN/NCC}$ [°]	102,8(3)	105,1(4)	106,5(1)	105,3(7)

Hierzu wurden zunächst entsprechende BLC-Iridium- sowie Rhodium-(COD)Cl-Komplexe dargestellt, welche nachfolgend durch Begasung mit Kohlenstoffmonoxid unter Abspaltung von 1,5-Cyclooctadien in Carbonylkomplexe überführt werden konnten, sodass eine Bestimmung des *Tolman Electronic Parameters* (TEP) möglich war.^[34-36] Dazu wurde ein den Chalkogen-Abfängen analoger Syntheseansatz verwendet, wobei jedoch nur 0,5 Äquivalente des jeweiligen Iridium- beziehungsweise Rhodiumreagenzes benötigt wurden. Die Ausbeuten der Iridium- sowie Rhodium-BLC-Komplexe ($\text{R}_1\text{-6-R}^2\text{*}[\text{M}(\text{COD})\text{Cl}]$) waren in jedem Fall größer als 90 %. Die äußerst hohe thermische Stabilität der Übergangsmetall-BLC-Komplexe ist herausragend (Abbildung 37). Diese Stabilität eröffnet weitere zukünftige Anwendungsmöglichkeiten, wie beispielsweise Katalyseexperimente bei hoher Temperatur.

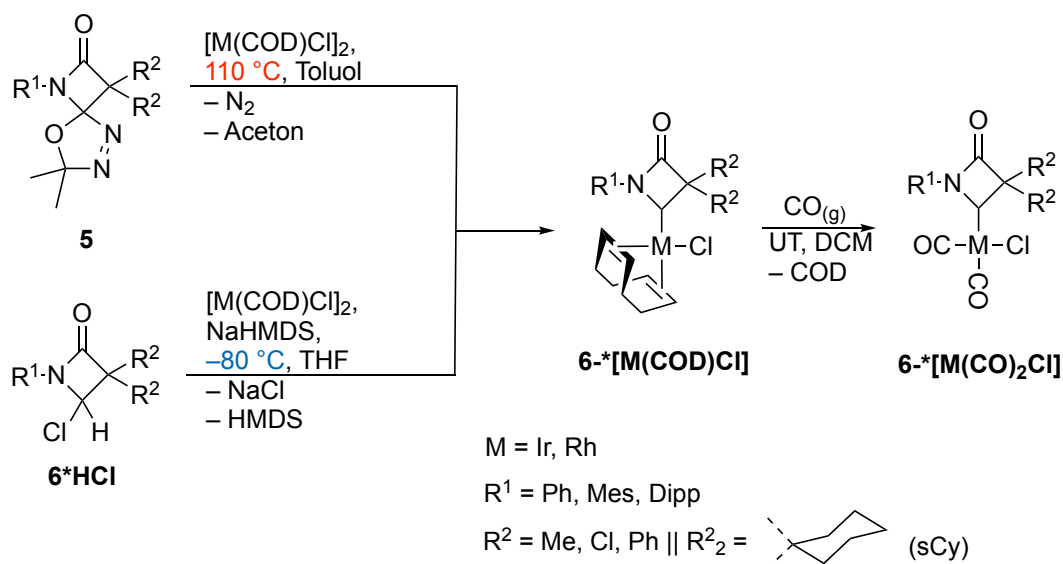


Abbildung 37: Syntheschema zur Darstellung der Iridium- und Rhodium-BLC-Komplexe $\text{R}_1\text{-6-R}_2^*\text{[M(COD)Cl]}$.

Als Beispiel für den NMR-spektroskopischen Nachweis der oben abgebildeten Komplexe sei exemplarisch das NMR-Spektrum des Komplexes **Dipp-6-Me₂*[Rh(COD)Cl]** genannt. Da dieser ein Rhodiumkomplex ist ($I_{\text{Rh}} = 1/2$), können alle möglichen Kopplungen zu Kohlenstoffatomen im ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum (150 MHz, Benzol-d₆, 298,0 K) beobachtet werden (Abbildung 38). Derart intensitätsstarke, deutlich erkennbare Kopplungen werden für Rhodium-NHC-Komplexe selten beobachtet. So wird beispielsweise nicht nur ein Dublett für die direkte ¹J_{C-Rh}-Kopplung der Carbenkohlenstoffatoms mit dem Rhodiumatom bei einer chemischen Verschiebung von 296,1 ppm mit einer Kopplungskonstante von 50 Hz, sondern sogar eine deutlich weiter entfernte ³J_{C-Rh}-Kopplung des Carbonylkohlenstoffatoms mit dem Rhodiumatom bei einer chemischen Verschiebung von 173,1 ppm mit einer Kopplungskonstante von 2 Hz bei ausreichender Auflösung beobachtet.

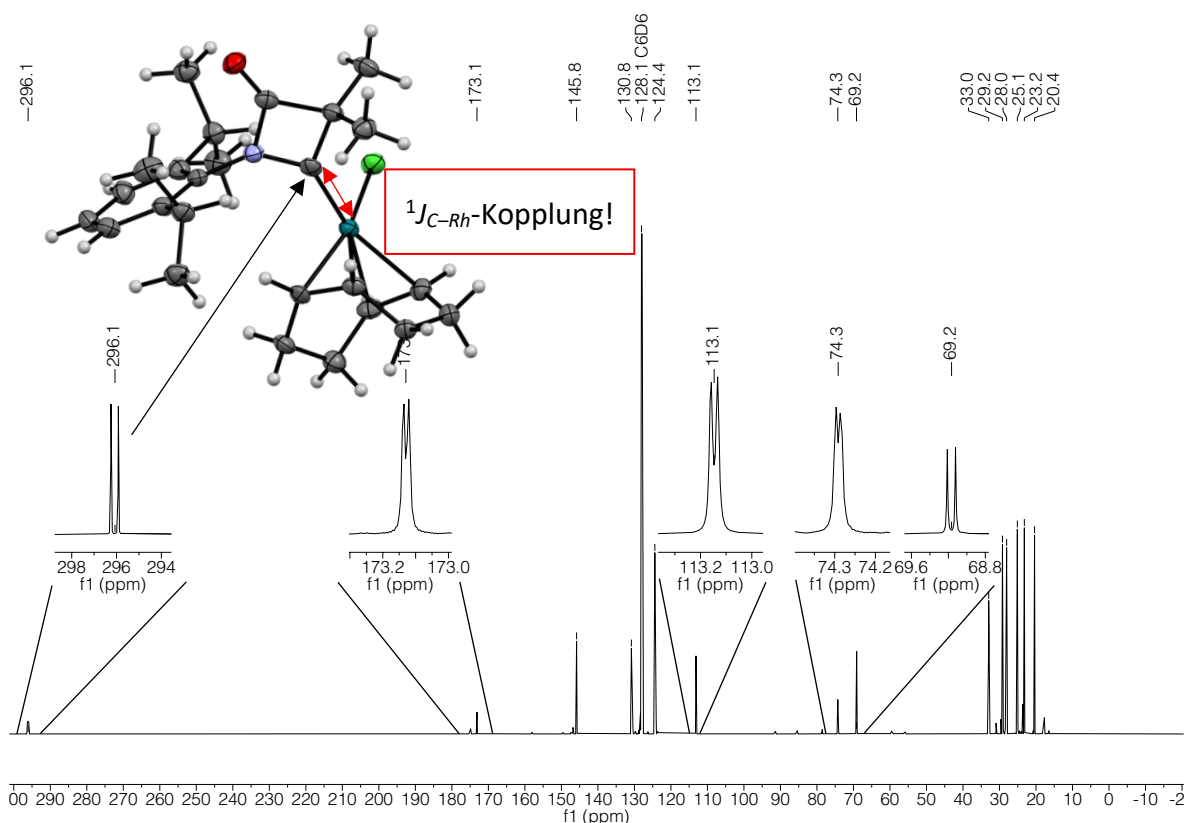


Abbildung 38: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (150 MHz, Benzol- d_6 , 298,0 K) der Verbindung **Dipp-6-Me $_2$ *[Rh(COD)Cl]** und dazugehörige Kristallstruktur. Die thermischen Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % abgebildet.

Somit bestätigen alle NMR-Spektren, nicht zuletzt aufgrund des stets beobachteten stark tieffeldverschobenen Carbenkohlenstoffatoms, die erfolgreichen Komplexsynthesen. Ferner konnten alle dargestellten Übergangsmetall-Komplexe mittels SCXRD charakterisiert werden. Dadurch ist nicht nur ein eindeutiger Strukturnachweis gegeben, sondern auch die Möglichkeit, das verdeckte Volumen %Vbur zu berechnen^[89] (siehe Tabelle 3) und dadurch den sterischen Einfluss unterschiedlicher Substituenten R^1 sowie R^2 zu evaluieren. Auffällig ist eine in allen dargestellten Komplexen im Durchschnitt 5 pm kürzere Bindung zwischen Metall-Carbenkohlenstoffatom als bei Komplexen von vergleichbaren fünfgliedrigen DACs (siehe Tabelle 2), welche auf eine signifikante π -Rückbindung vom Übergangsmetallatom zum BLC schließen lässt. Ebenfalls strukturell auffällig ist ein deutlich spitzerer NCC-Winkel von 86-94°, als dies bei anderen viergliedrigen Carbenen (dort allerdings ein NCN-Winkel) wie denen von *Bertrand* (94.0(16)°),^[19c] *Grubbs* (96.7(13)°)^[19b] und *Tonks* (122.7(9)°)^[19a] beobachtet wird.

Wie auch im zugrundeliegenden Strukturmotiv des β -Lactams weist das Stickstoffatom eine trigonal planare Anordnung mit einer Winkelsumme von 360° auf. Alle Komplexe, aber auch ihre entsprechenden mittels SCXRD charakterisierten Vorläufer, haben nahezu identische geometrische Eigenschaften. Eine geringe Ringspannung, verdeutlicht durch ein Woodward-h von 0 pm, erklärt die außerordentliche Stabilität der Komplexe.^[90] Das Woodward-h ist definiert als die orthogonale Abweichung des Stickstoffatoms von der planaren Ringebene. Die einzige Ausnahme hinsichtlich der Luftstabilität stellen die Vorläufer **6-sCy*HCl** dar. Diese sind äußerst hydrolyseempfindlich, was vermutlich auf eine gesteigerte Spannung durch die spiro-Anellierung zurückzuführen ist, da alle anderen HCl-Addukte nicht hydrolysieren. Gleichzeitig weisen Vorläufer- und BLC-Addukt/Komplex-Strukturen mit einer Cyclohexylideneinheit zwar stets eine Sessel-Konformation Letzterer auf, jedoch ist diese vor der Thermolyse der Vorläufer **5-sCy** zum potenziellen Carbenkohlenstoffatom ausgerichtet, wohingegen nach einer Thermolyse ausschließlich eine vom Carbenkohlenstoffatom weggewandte, irreversible Ausrichtung beobachtet wird. Ein ähnliches Verhalten wurde bei analogen CAACs beobachtet,^[91] war bei diesen jedoch reversibel. Bemerkenswerterweise gab es nur eine vernachlässigbar kleine Veränderung um einen Prozentpunkt im verdeckten Volumen zwischen einem zum Carbenkohlenstoffatom gerichteten Cyclohexyliden-substituenten in einer Vorläuferstruktur und dem entsprechenden Rhodium-Komplex (siehe Abbildung 39).

Bei analogen CAACs war der zuvor beschriebene Effekt deutlicher ausgeprägt. Dieser Unterschied wird über einen spitzen NCC-Winkel in BLCs von $86-94^\circ$ erklärt. Dieser ist ebenfalls ursächlich für die geringe Spanne des verdeckten Volumens von 28-35 % von allen dargestellten BLCs, obwohl die Substituenten R^1 und R^2 in ihrer Größe deutlich variiert wurden (siehe Tabelle 3). Auch wenn keine Übergangsmetall-Komplexe für chloresubstituierte (an R^2) BLCs erhalten werden konnten, kann davon ausgegangen werden, dass deren verdecktes Volumen ähnlich dem der methylsubstituierten (an R^2) ist. Dies wird mit einer isostrukturellen Beziehung der Vorläufer im Fall von R^2 entsprechend einer Methylgruppe oder eines Chloratoms bei gleichbleibenden Substituenten R^1 begründet, welche mittels SCXRD nachgewiesen wurde.

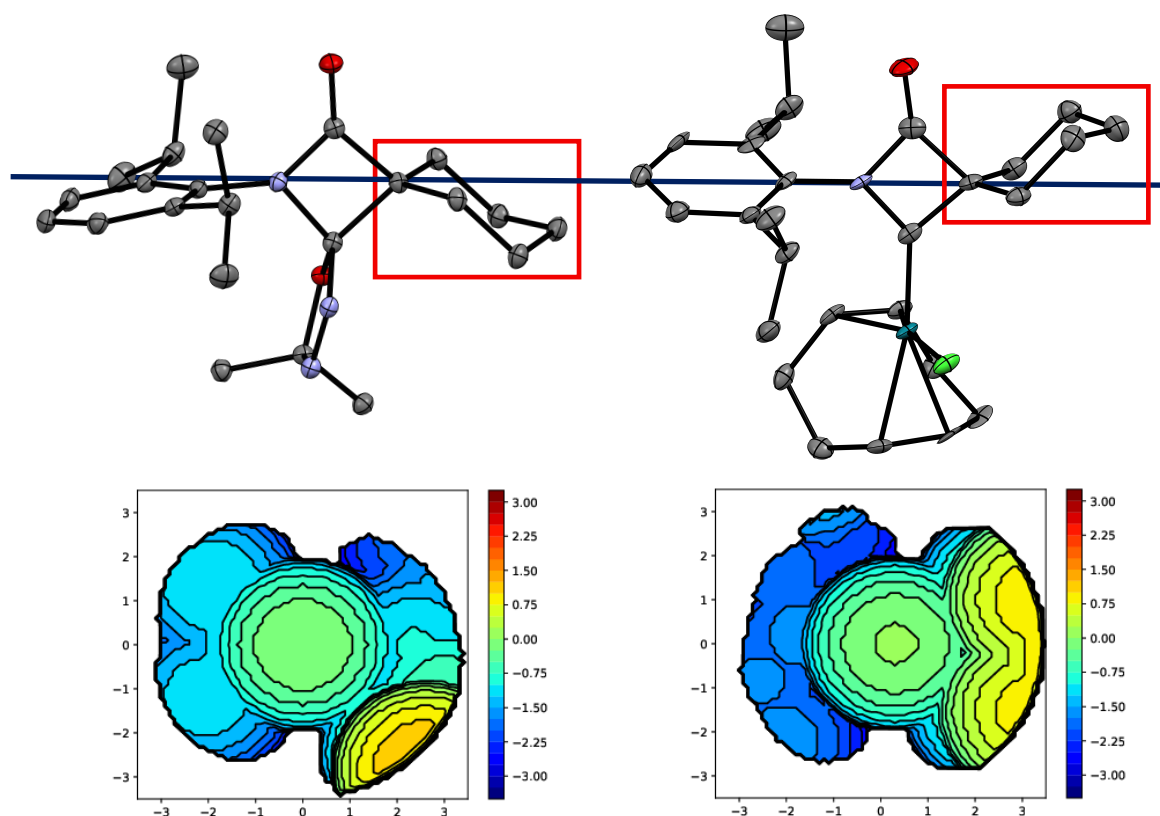


Abbildung 39: Kristallstrukturen der Verbindungen **Dipp-5-sCy** (links) und **Dipp-6-sCy*[Rh(COD)Cl]** (rechts) sowie die zugehörigen Schnittbilder aus der Berechnung des verdeckten Volumens %Vbur: 32,4 % bei **Dipp-5-sCy** (links) und 31,4 % bei **Dipp-6-sCy*[Rh(COD)Cl]** (rechts). Markierungen (rote Umrandung) der Cyclohexylidensubstituenten sowie die Orthogonale zur Vierringebene beider Moleküle verdeutlichen den großen Überlapp des in beiden Verbindungen identischen verdeckten Bereichs. Die thermischen Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % abgebildet, alle Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersichtlichkeit ausgeblendet.

Durch den spitzen NCC-Winkel stehen die Substituenten R^1 und R^2 entfernter vom Carbenkohlenstoffatom und sind nicht zu diesem geneigt, wie dies beispielsweise in fünfgliedrigen (NCN/NCC-Winkel ca. 108°) oder, noch deutlicher, in sechsgliedrigen NHCs (NCN/NCC-Winkel ca. 120°) gegeben ist. Dieser NCC/NCN-Winkeleffekt wird besonders gut in den Schnittbildern der Berechnung des verdeckten Volumens deutlich (siehe Abbildung 39). So trägt der Substituent R^1 augenscheinlich nur unbedeutend zum verdeckten Volumen bei, da dieser orthogonal zur β -Lactam-Ebene mit trigonal-planarer Bindungsgeometrie des Stickstoffatoms steht.

Lediglich die *iso*-Propylgruppen des Dipp-Substituenten erhöhen das verdeckte Volumen verglichen zu einem Phenyl-Substituenten geringfügig. Allerdings wird in den Schnittbildern des verdeckten Volumens aus Abbildung 39 auch die Bedeutung des Substituenten R² deutlich, da dieser maßgeblich das verdeckte Volumen aufgrund des quaternären Kohlenstoffatoms und der damit einhergehenden tetraedrischen Bindungsgeometrie beeinflusst. Durch diese grundlegende strukturelle Eigenschaft werden die Abfangreaktionen erschwert, da von einer verminderten Stabilität von BLC-Metallkomplexen ausgegangen werden kann.

Fraglich ist, ob dieser spitze NCC-Winkel in BLCs ihre σ -Donorfähigkeit vermindert, wie dies von *Grubbs* für viergliedrige NHCs dargelegt wird.^[53] Dazu wurde der TEP der BLCs mit Hilfe der erfolgreich dargestellten Iridium- und Rhodium-BLC-Komplexe bestimmt. Die Komplexe des Typs (**R₁-6-R₂²*[M(COD)Cl]**) wurden in Dichlormethan mit Kohlenstoffmonoxid begast, sodass in Dichlormethan bei Umgebungstemperatur IR-Spektren des Verbindungstyps **R₁-6-R₂²*[M(CO)₂Cl]** aufgenommen werden konnten. Bereits bei der Probennahme wurde eine hohe Luftempfindlichkeit der Carbonylkomplexe deutlich, da diese nur in Lösung unter trockener, reiner Kohlenstoffmonoxid-Atmosphäre kurzzeitig lagerbar waren. Dadurch konnte keine weitergehende Analytik der Carbonylkomplexe durchgeführt werden. Allerdings ist diese Instabilität bereits ein Indiz für einen schwachen σ -Donorcharakter. Dieser bestätigte sich in äußerst hohen^[92] TEP-Werten vom Bereich von 2065-2071 cm⁻¹ (siehe Tabelle 3).

Damit übertreffen die TEP sogar die Werte für DACs um wenige Wellenzahlen und jene von CArAmCs deutlich (siehe Tabelle 2), sodass BLCs als äußerst schwache σ -Donoren bezeichnet werden können. DFT-Berechnungen durch die Arbeitsgruppe um *Meisner* ergaben zu Monoamidocarbenen (MACs) vergleichbare Singulett-Triplett-Abstände von 1,70 bis 1,80 eV. HOMO-LUMO-Abständen von 4,4 bis 4,8 eV, die ebenfalls vergleichbar mit jenen in MACs und CArAmCs sind, bestätigen das eingeordnete elektronische Profil von BLCs zusätzlich.^[93]

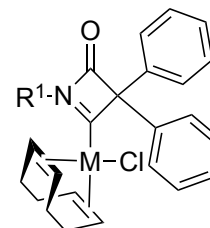
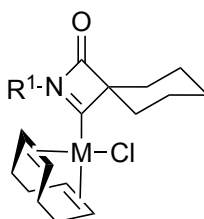
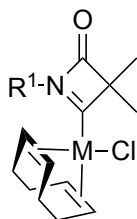
Tabelle 3: Verdeckte Volumina V_{bur} in %, Bindungslängen zwischen Metall- und Carbenkohlenstoffatom $M-C_{BLC}$ in pm und TEP-Werte in cm^{-1} der jeweiligen Komplexe des Typs **6**-* $[M(COD)Cl]$. V_{bur} wurde mit *SambVca 2* berechnet (Bondi-Radii auf 1,17 skaliert, Sphärenradius = 3,5 Å, Abstand Koordinationszentrum zur Kugelmitte = 0,0 Å, Netz-Abstand = 0,10 Å. Die TEP-Werte wurden der Literatur entsprechend berechnet. Die benötigten IR-Spektren wurden in Dichlormethan bei Umgebungstemperatur unter trockener Stickstoffatmosphäre aufgenommen.

Angabefolge:

V_{bur} [%]

$M-C_{BLC}$ [pm]

TEP [cm^{-1}]



$R^1 = Ph$

32,9

$M = Ir$

190,5(3)

2071

$R^1 = Ph$

32,7

$M = Rh$

190,0(3)

2070

$R^1 = Mes$

27,7

32,2

$M = Ir$

192,5(1)

191,4(1)

2066

2071

$R^1 = Dipp$

29,4

31,4

34,6

$M = Rh$

189,8(3)

190,5(7)

189,3(2)

2068

2065

2069

Da der TEP ausschließlich das Gesamt- σ -Donorvermögen angibt, wurden Syntheseveruche von Pd-Komplexen zur Bestimmung des *Hunyh Electronic Parameters* (HEP)^[92] durchgeführt (Abbildung 40). Dazu wurde das benötigte, literaturbekannte Palladium-Dimer $[\text{PdBr}_2(\text{}^i\text{Pr}_2\text{-bimy})]_2$ ^[94] mit den Vorläufern des Typs **5** thermolysiert (110 °C, Toluol, 16 Std.). Dabei wurde ein Palladium-Spiegel in der Glasampulle erhalten, welcher sich bereits Minuten nach Beginn der Thermolyse zu bilden begann. Es wurde vermutet, dass die resultierenden HEP-Komplexe **6*** $[\text{Pd}(\text{Br})_2(\text{}^i\text{Pr}_2\text{-bimy})]$ thermisch instabil sind.

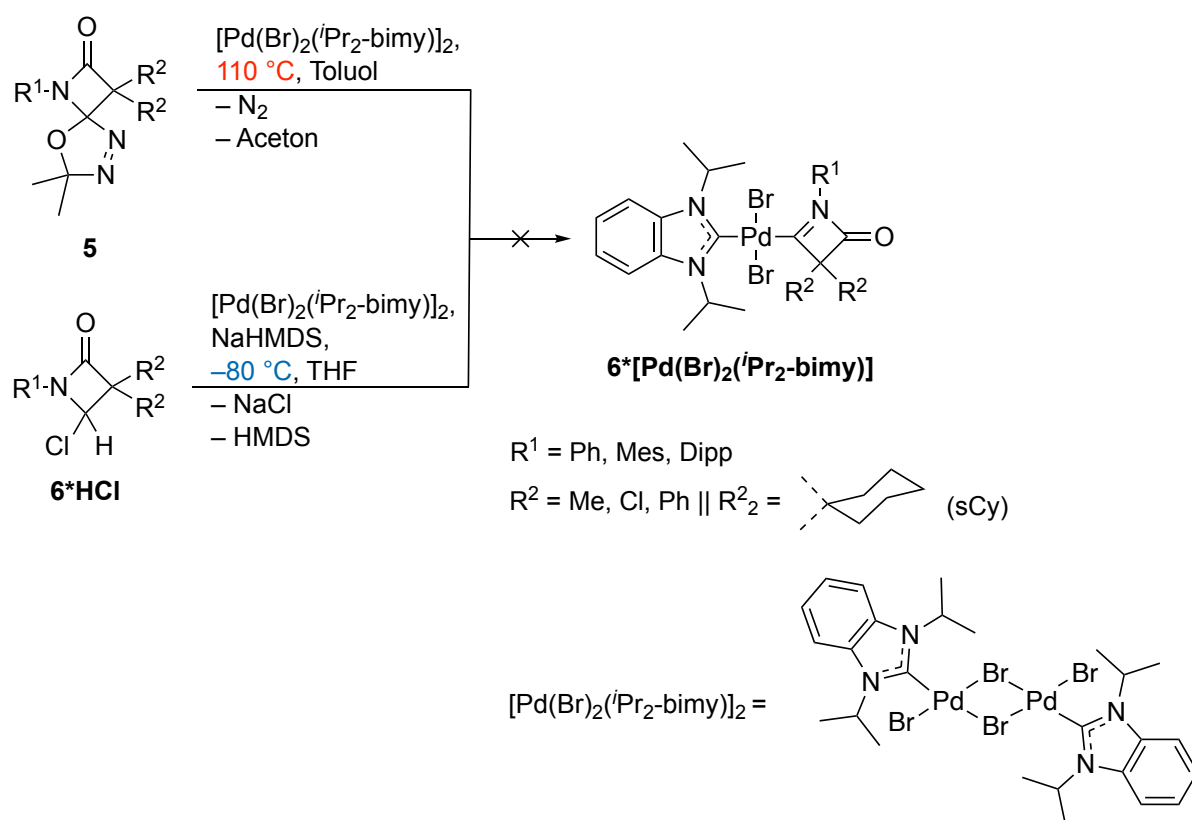


Abbildung 40: Syntheseveruche zur Darstellung der HEP-BLC-Komplexe **6*** $[\text{Pd}(\text{Br})_2(\text{}^i\text{Pr}_2\text{-bimy})]$. R^1 und R^2 wurden vollständig permutiert. Eine Synthese war in keinem Fall erfolgreich.

Eine Zersetzung des Dimers $[\text{PdBr}_2(\text{}^i\text{Pr}_2\text{-bimy})]_2$ konnte ausgeschlossen werden; dieses liegt in Toluol auch nach 16 Std. bei 110 °C noch unverändert vor. Andere Lösungsmittel wie Tetrahydrofuran und Acetonitril ergaben denselben Befund, auch wenn in diesen koordinierenden Lösungsmitteln das Dimer **HEP-1** zunächst gespalten wird. Diese Beobachtung wird durch die Literatur^[40, 92, 94] bestätigt.

Versuche, die Komplexe $6^*[\text{Pd}(\text{Br})_2(\text{Pr}_2\text{-bimy})]$ durch Deprotonierung von Vorläufern 6^*HCl mit NaHMDS in Tetrahydrofuran bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ darzustellen, blieben erfolglos. Durch die bisher gewonnenen Erkenntnisse zum stereoelektronischen Charakter der BLCs kann die bereits von *Warkentin* durch Cyclopropanierungsreaktionen begründete Annahme^[79] über eine ambiphile Reaktivität von BLCs bestätigt werden. Folgend wurde versucht, weitere Übergangsmetallkomplexe zu synthetisieren. Aufgrund ihrer Anwendungen in der OLED-Forschung^[12d, 95] sollten Kupfer(I)- und Gold(I)-BLC-Komplexe synthetisiert werden. Dabei war kein einziger Syntheseversuch erfolgreich (Abbildung 41):

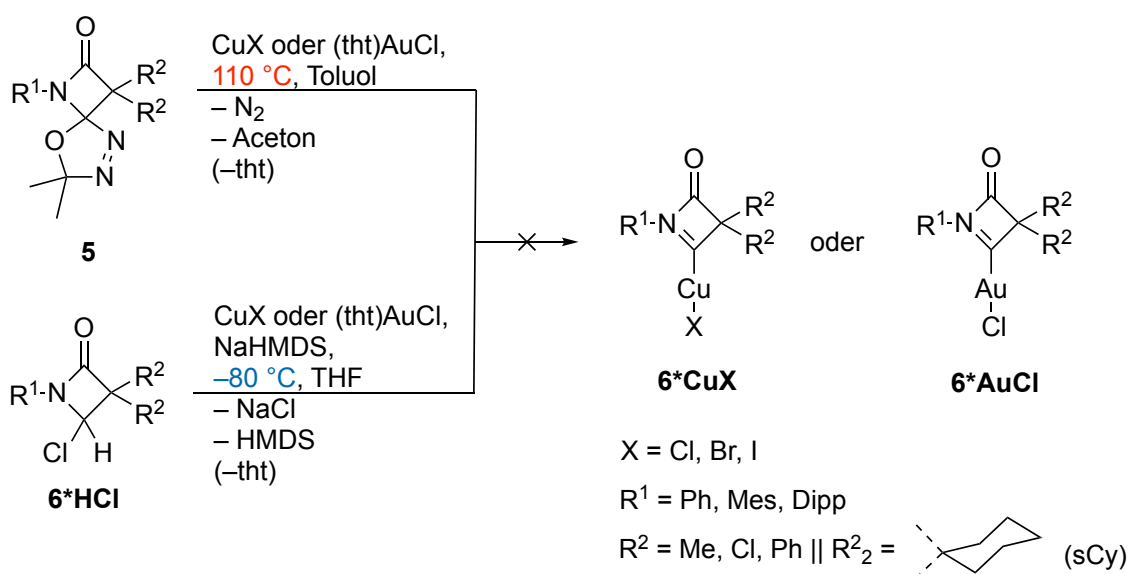


Abbildung 41: Syntheseveruche zur Darstellung der Kupfer(I)- und Gold(I)-BLC-Komplexe 6^*CuX und 6^*AuCl . R^1 , R^2 sowie X wurden vollständig permutiert. Die Synthese war in keinem Fall erfolgreich.

Aufgrund der erwarteten thermischen Labilität jener Komplexe können diese nicht auf „heißen“ Weg bei $110\text{ }^\circ\text{C}$ dargestellt werden, sodass die Thermolyse von Carbenvorläufern **5** in Anwesenheit von Kupfer(I)halogeniden CuX ($\text{X} = \text{Cl, Br, I}$) sowie Chlorido(tetrahydrothiophen)gold(I) ($\text{Au}(\text{tth})\text{Cl}$) in Toluol nicht möglich war. Während dieser Versuche schied sich mit zunehmender Thermolysedauer immer mehr schwarzer Feststoff ab. Dieser ließ auf eine zwischenzeitliche Bildung des angestrebten Komplexes schließen, welcher sich jedoch aufgrund der kontinuierlichen Wärmezufuhr irreversibel zersetzte. Eine Variation der Thermolysedauer ermöglichte nicht die Isolation eines Komplexes, sondern bei verkürzter Dauer lediglich die zusätzliche Isolation von verbliebenem Vorläufer **5**.

Die Tatsache, dass die Abfangreagenzien bei 110 °C in Toluol stabil sind und die Vorläuferthermolysen zum BLC in jedem Fall stattfindet, stützt diese Annahme. Aus diesem Grund wurden die Vorläufer **Ph-6-Ph₂*HCl** sowie **Dipp-6-Ph₂*HCl** mit NaHMDS und den jeweiligen Abfangreagenzien CuX (X = Cl, Br, I) sowie Au(tht)Cl bei –80 °C in Tetrahydrofuran analog zur Darstellung der Iridium- und Rhodium-Komplexe in der Kälte umgesetzt. In der Tat kam es zunächst zu keiner Bildung eines schwarzen Feststoffs, sondern zu einer vollständigen Lösung von fein suspendiertem Abfangreagenz. Die Reaktionslösungen zeigten eine rötliche Lumineszenz, sodass von einer erfolgreichen Synthese ausgegangen wurde. Allerdings kam es beim Erwärmen der kalten Reaktionslösung auf Umgebungstemperatur zu einem Ausfällen eines schwarzen Feststoffs sowie zur Abnahme der Lumineszenz. Ein erneuter Versuch, das Lösungsmittel bei –20 °C im Hochvakuum zu entfernen, ergab in allen Fällen einen olivgrünen Feststoff, welcher sich jedoch in wenigen Minuten bei Umgebungstemperatur schwarz färbte und nach Färbung zu großen Teilen in gängigen organischen Lösungsmitteln unlöslich war. Daraus wird geschlossen, dass die Komplexe zwar darstellbar, allerdings nur bei tiefer Temperatur handhabbar sind. Eine Eignung für weitere Synthesen sowie die Anwendung ist damit ausgeschlossen. Versuche, einen Nickel-Komplex durch Verwendung von Nickelocen, welches im Fall der Vorläufer **6*HCl** gleichzeitig als Base zur Deprotonierung genutzt werden könnte, gelangen ebenfalls nicht. Versuche, dieses nicht nur konventionell, sondern auch in der Mikrowelle in Tetrahydrofuran zu refluxieren, misslungen ebenfalls.

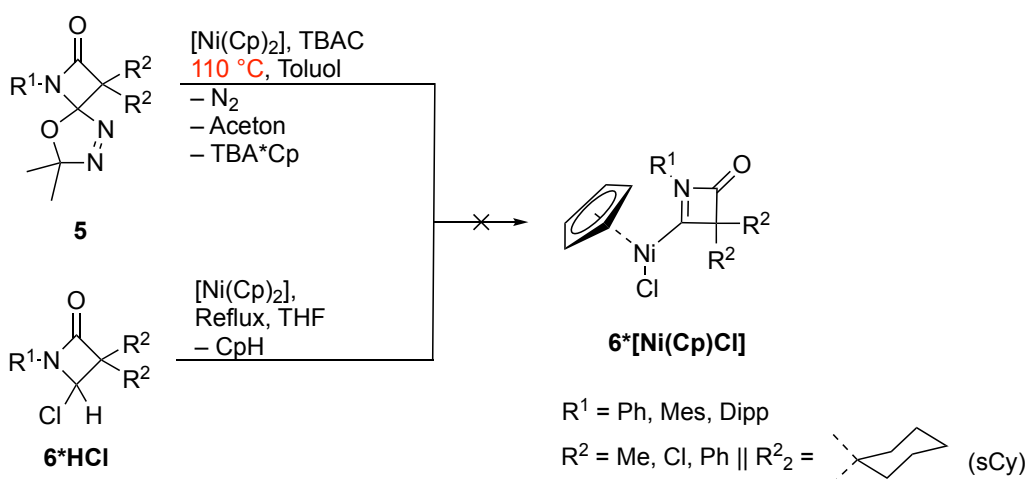


Abbildung 42: Syntheseveruche zur Darstellung der Nickel(II)-BLC-Komplexe **6* $[Ni(Cp)Cl]$** . R¹ sowie R² wurden vollständig permutiert. Eine Synthese war in keinem Fall erfolgreich.

Nachdem die Synthese der HEP-Komplexe **6***[Pd(Br)₂(Pr₂-bimy)] nicht erfolgreich war, wurde versucht, weitere Palladium-Komplexe, welche eine Relevanz für katalytische Anwendungen haben könnten, darzustellen (Abbildung 43 mit NMR). Einzig der Komplex **Dipp-6-sCy*[APC]** konnte in einem „heißen“ Syntheseverfahren analog zur Darstellung der Iridium- und Rhodium-BLC-Komplexe erfolgreich dargestellt werden. Im ¹H-NMR-Spektrum des genannten Komplexes wurden besonders gut die unterschiedlichen Kopplungskonstanten für die *cis*- (4,11 ppm; 6 Hz) und die *trans*-ständigen (3,04 ppm; 12 Hz) Protonen deutlich und sind ein weiteres Indiz für die erfolgreiche Darstellung des Komplexes **Dipp-6-sCy*[APC]**. Jedoch war die Ausbeute mit 4 % derart gering und konnte nicht erhöht werden, sodass aufgrund mangelnder Wirtschaftlichkeit eine Anwendung in der Katalyse nicht untersucht wurde.

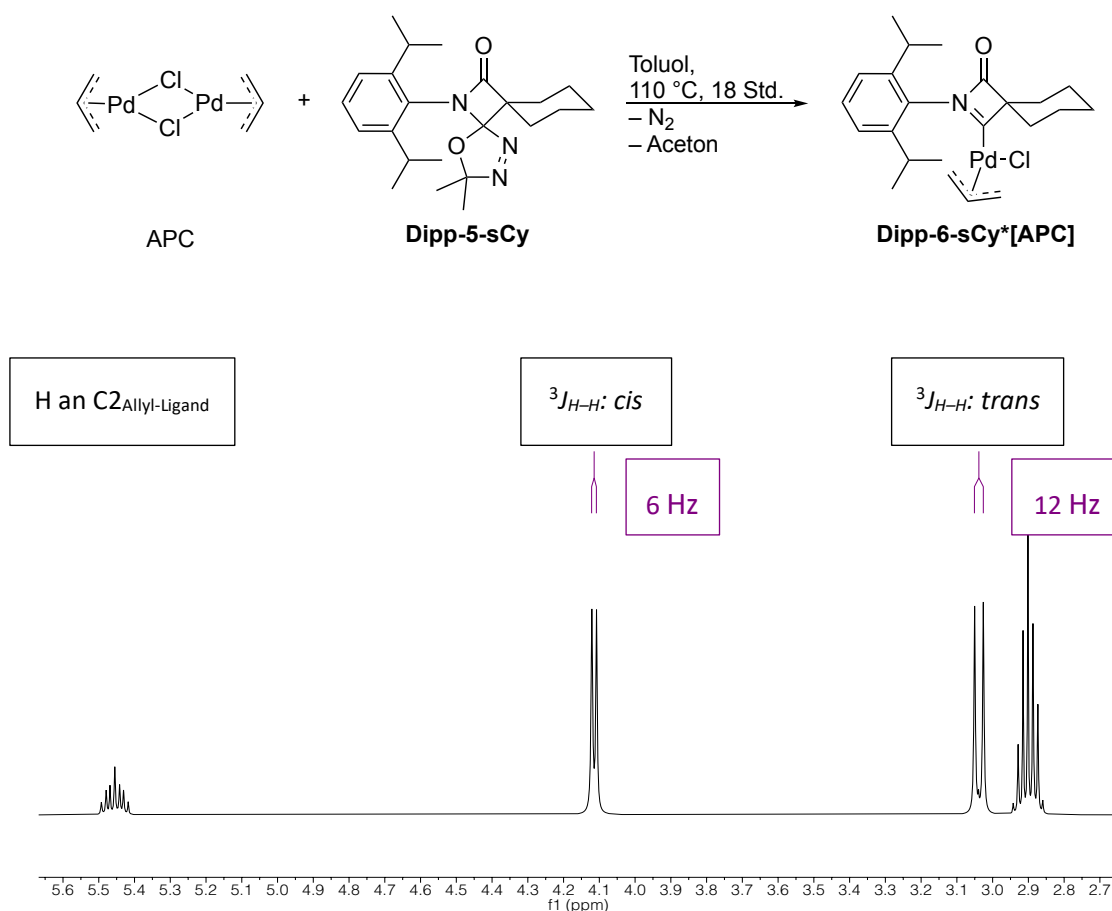


Abbildung 43: Syntheschema zur Darstellung des Allyl-Palladium-BLC-Komplexes **Dipp-6-sCy*[APC]**, welcher aufgrund der geringen Ausbeute jedoch nur mit ¹H-NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie charakterisiert werden konnte. Im abgebildeten Ausschnitt des ¹H-NMR-Spektrums (600 MHz, CDCl₃, 298,0 K) sind die *cis*- und *trans*-ständigen Protonen des Allylsubstituenten aufgrund der eindeutig unterscheidbaren Kopplungskonstanten sehr gut differenzierbar.

Die Stabilisierung eines BLCs mit Bortrifluoriddiethyletherat als Lewis-Paar^[96] gelang weder bei 110 °C in Toluol mit den Vorläufern vom Typ **5** noch auf kaltem Weg bei –80 °C mit NaHMDS in Tetrahydrofuran mit den HCl-Addukten **6*HCl**.

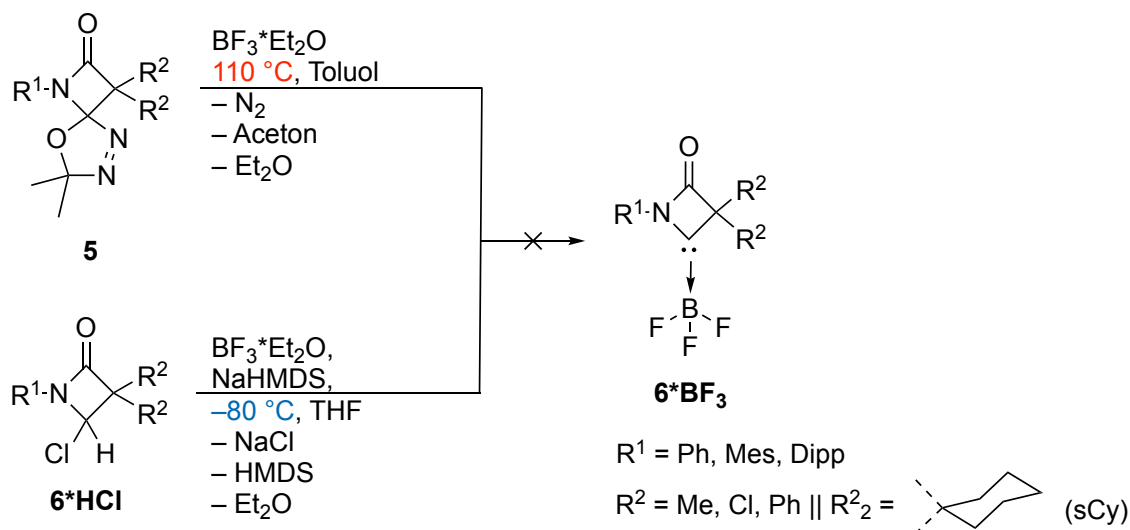


Abbildung 44: Syntheseveruche zur Darstellung Frustrierter-Lewis-Paar-Komplexe **6*BF₃**. R¹ und R² wurden vollständig permutiert. Eine Synthese war in keinem Fall erfolgreich.

Ferner wurden Kleinmolekülaktivierungen an Wasserstoff, Kohlenstoffmonoxid sowie Ammoniak analog zur Literatur untersucht.^[97] Die Versuche wurden jeweils in Toluol bei 110 °C mit Vorläufern des Typs **5** und mit NaHMDS bei –80 °C in Tetrahydrofuran mit den HCl-Addukten **6*HCl** durchgeführt. Für Wasserstoffaktivierungen wurde mit einem Druck von 1 bar sowie 20 bar (Stahlautoklav), für Kohlenstoffmonoxidaktivierungen bei einem Druck von 1 bar sowie 5 bar (Stahlautoklav) und für Ammoniakaktivierungen bei einem Druck von 1 bar gearbeitet. In keinem Fall wurden die angestrebten Produkte erhalten.

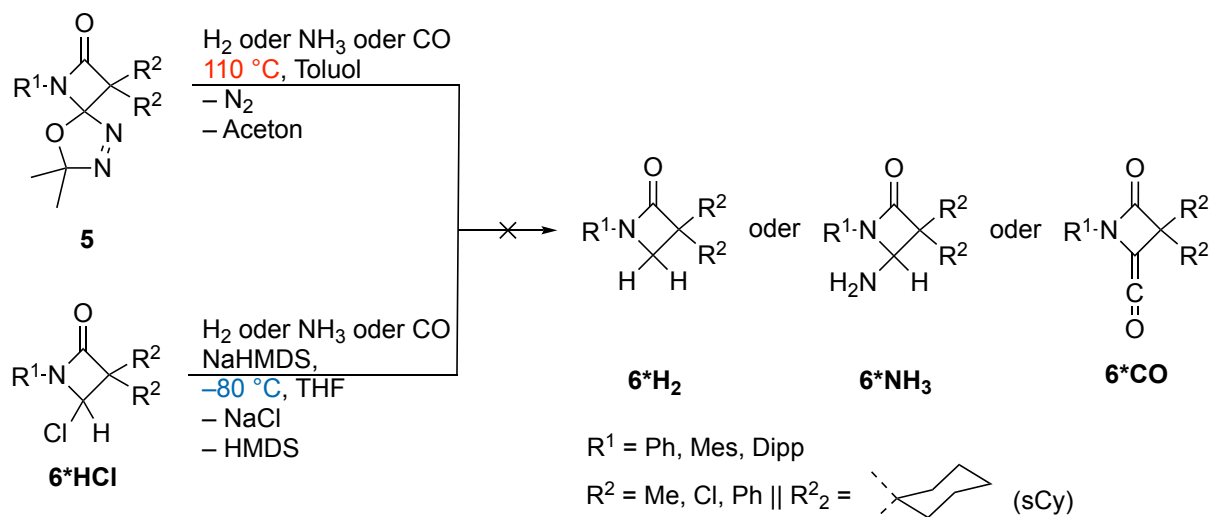


Abbildung 45: Syntheseversuche zur Kleinmolekülaktivierung durch die BLCs zur Darstellung der Verbindungen 6^*H_2 , 6^*NH_3 und 6^*CO . 6^*BF_3 . R^1 und R^2 wurden vollständig permutiert. Eine Synthese war in keinem Fall erfolgreich.

Statt der angestrebten Produkte wurden unterschiedliche Verbindungen nach säulenchromatographischer Aufarbeitung gefunden, die zunächst nicht erklärbar waren. Deshalb wurden im weiteren Verlauf der Mechanismus der Thermolyse sowie die Stabilität der Carbene und der Einfluss unterschiedlicher Methoden zur BLC-Generierung untersucht. Dabei wurden die zunächst unbekanntesten Produkte identifiziert und deren Bildung untersucht.

3.3 Untersuchung der Thermolyse, Darstellung eines persistenten BLCs

Die von *Warkentin* bereits vorangegangenen Untersuchungen legen eine während der Thermolyse der Vorläufer **5** stattfindende 1,3-dipolare Cycloreversion unter Freisetzung von Stickstoff und Bildung eines Ylids **5Y** nahe.^[64] Nachfolgend erfolgt die Abspaltung von Aceton unter Bildung des BLCs **6**. Dennoch konnte dieser Mechanismus bislang nicht experimentell anhand von Thermolyseprodukten identifiziert oder durch quantenchemische Berechnung gestützt werden. Ein Einfluss der Substituenten R^1 und R^2 auf die Ratenkonstante sowie Untersuchungen der Reaktionskinetik wurden, wie bereits im Stand der Forschung erläutert, von *Warkentin* durchgeführt.^[98]

Eine Überprüfung der benötigten Thermolysedauer einer 1M **Ph-5-Ph₂** beziehungsweise **Ph-5-sCy** Toluollösung bei 110 °C ergab eine benötigte Zeit von vier Stunden für ersteren Vorläufer, für letzteren zehn Stunden. Da jedoch auch bei längerer Thermolyse keine Veränderung des Produktgemisches mittels DC (SiO₂, Cyclohexan/Dichlormethan 5:1) sowie ¹H-NMR nachweisbar ist, wurde die Thermolyse immer 16 Stunden durchgeführt, sodass ein vollständiger Verbrauch des Vorläufers **5** gesichert war. Besonders die thermische Stabilität der isolierten Produkte und die bei Abfängen erhaltenen hohen Ausbeuten bestätigten diese Möglichkeit einer langen Thermolysedauer. Eine weitere Bestätigung für *Warkentins* Hypothese einer ylidischen Zwischenstufe wurde durch die Modifikation des Vorläufers **5** zugänglich: Wird statt Aceton Acetophenon zur Kondensationsreaktion des Semicarbazidderivats **2** zum Semicarbazonderivat **3** verwendet, kann nach weiterem bekanntem Syntheschema (Abbildung 31) ein Vorläufertyp **5-Acetophenon** erhalten werden, welcher bereits bei 50 °C thermolysiert. Hierbei konnte allerdings die bereits in der Literatur beschriebene Neigung^[98] derartiger intermediär auftretender Ylide zu 1,4-sigmatropen Umlagerungen beobachtet werden (Abbildung 46).

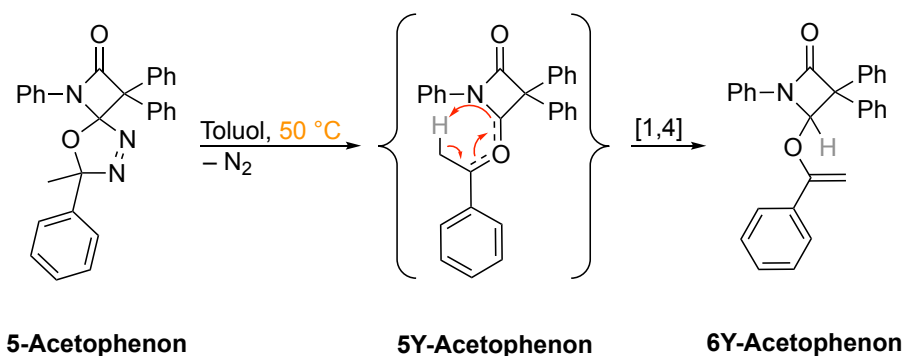


Abbildung 46: Beobachtete Herabsetzung der Thermolysetemperatur für Acetophenon-basierte Oxadiazole **5-Acetophenon**, wobei eine 1,4-sigmatrope Umlagerung als Konkurrenzreaktion eintritt.

Somit sind die Vorläufer **5-Acetophenon** zwar einerseits für eine Folgechemie ungeeignet, da eine 1,4-sigmatrope Umlagerung des Ylids **5Y-Acetophenon** zum Produkt **6Y-Acetophenon** als Konkurrenzreaktion die Ausbeute des BLCs um bis zu 56 % verringert. Gleichzeitig wird dadurch die Existenz von **5Y** als Intermediat hin zum BLC bestätigt.

Interessanterweise konnte auch für die Vorläufer vom Typ **5** eine 1,4-sigmatrope Umlagerung beobachtet werden – jedoch nur, wenn die Thermolysetemperatur in Toluol 250 °C betrug. Dann wurde mit einer Ausbeute von bis zu 50 % das Produkt **6Y** erhalten, welches beispielhaft für **Ph-6Y-Me₂** elementaranalysenrein isoliert werden konnte und im ¹H-NMR Spektrum besonders gut an den CH₂-Protonen identifiziert werden kann (Abbildung 47).

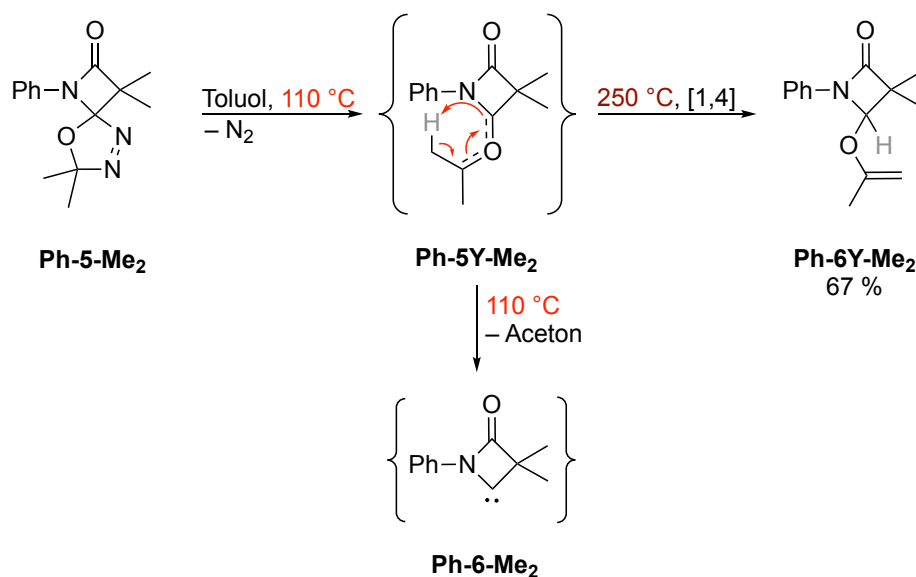


Abbildung 47: Einfluss der Thermolysetemperatur auf die Folgereaktion des gebildeten intermediären Ylids **Ph-5Y-Me₂**.

Um zu prüfen, ob zunächst Aceton aus den Yliden **5Y** abgespalten und eventuell erneut vom Carben angegriffen wird, sodass keine 1,4-sigmatrope Umlagerung vorlag, wurden die Vorläufer **Ph-5-Cl₂** und **Ph-5-Ph₂** in Anwesenheit eines zwanzigfachen Überschusses Aceton-d₆ bei 250 °C thermolysiert. Erstaunlicherweise wurden neben den Umlagerungsprodukten vom Typ **6Y-Aceton** zusätzlich, wenn auch in äußerst geringer Ausbeute, die Produkte **Ph-11-Cl₂** und **Ph-11-Ph₂** isoliert. Somit können die BLCs **Ph-6-Cl₂** und **Ph-6-Ph₂** als die ersten NHCs, welche Aceton in einer Cyclopropanierungsreaktion angreifen und ein Epoxid vom Typ **11** bilden, beschrieben werden (Abbildung 48).

In der Literatur gab es bis zu diesem Zeitpunkt kein weiteres NHC, das eine derartige Reaktivität zeigt. Eine ähnliche ambiphile Reaktivität wurde bereits von *Bielawski* beschrieben,^[99] wobei die Epoxide durch Angriff eines DACs an einen Aldehyd erhalten wurden. Zudem entspricht die beobachtete Reaktivität den Erwartungen, resultierend aus der zuvor erfolgten experimentellen wie auch theoretischen elektronischen Charakterisierung der BLCs.

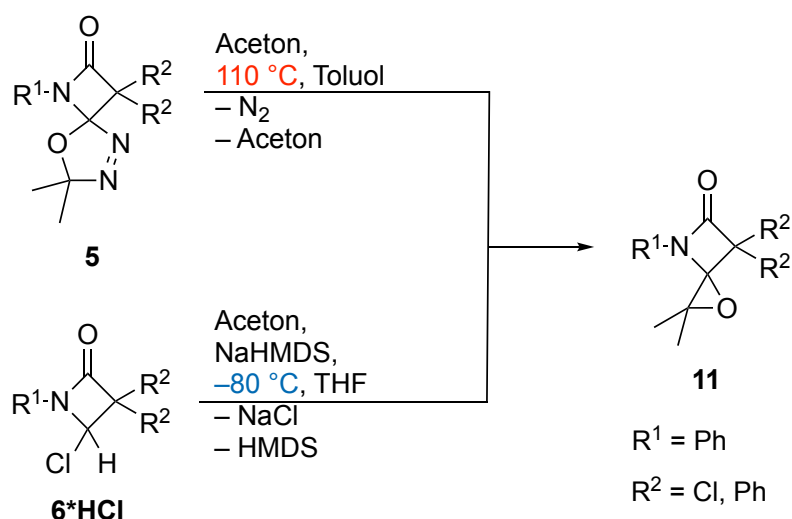


Abbildung 48: Syntheschema zur Darstellung der Epoxide **11**. R¹ und R² wurden vollständig permutiert.

Folgend wurden zwei Epoxide durch Thermolyse von **Ph-5-Cl₂** und **Ph-5-Ph₂** in Toluol mit 20 Äquivalenten Aceton bei 110 °C sowie durch Deprotonierung der Vorläufer **Ph-6-Cl₂*HCl** und **Ph-6-Ph₂*HCl** mit NaHMDS bei -80 °C in Tetrahydrofuran dargestellt. Zwar sind die Ausbeuten von 9 % bis 21 % gering, jedoch kann gezeigt werden, dass die Reaktion auch bei geringerer Temperatur stattfindet. Ferner wurde nachgewiesen, dass durch Zugabe von Aceton-d₆ zum isolierten Epoxid, konträr zu *Bielawskis* Beobachtungen zu vergleichbaren Epoxiden aus einer Reaktion mit einem Aldehyd,^[100] keine Austauschreaktion stattfindet (untersucht wurde bei Temperaturen von 0 bis 200 °C). Das Epoxid selbst wurde bis zu einer Temperatur von 250 °C auf Temperaturbeständigkeit getestet und zeigt keine Zersetzung, sodass das Epoxid auch nicht als Zwischenstufe von einem Ylid **5Y** zum BLC **6** vorliegen kann oder Resultat einer Umlagerungsreaktion der Ylide **5Y** ist. Die Bildung der Epoxide erfolgt laut den Ergebnissen von DFT-Berechnungen als ein konzertierter Prozess. Auch die DFT-Rechnungen deuten auf einen Angriff eines BLCs an ein Acetonmolekül und nicht auf eine intramolekulare Reaktion der Ylide **5Y** hin.

Wird die Thermolyse für die Vorläufer **5** (1,65 M) jedoch in Toluol bei 110 °C ohne weitere Synthesereagenzien durchgeführt, wird nicht die Bildung von **6Y** beobachtet, sondern ein äußerst diverses Produktgemisch. Allerdings konnte in keinem Fall ein stabiles oder persistentes BLC nachgewiesen werden. Selbst wenn die Thermolyse in einem Young-NMR in Toluol-d₁₀ im NMR-Gerät selbst durchgeführt wurde, konnte im ¹³C{¹H}-Spektrum zu keinem Zeitpunkt über eine Dauer von 16 Stunden ein stark tieffeldverschobenes Signal beobachtet werden, welches einem Carbenkohlenstoffatom hätte zugeordnet werden können. Nach einem säulenchromatographischen Aufarbeiten (SiO₂, Cyclohexan/Diethylether, 5:1) der Thermolysen wurden jeweils drei verschiedene Produktklassen **7**, **8** und **9** voneinander separiert (Abbildung 49).

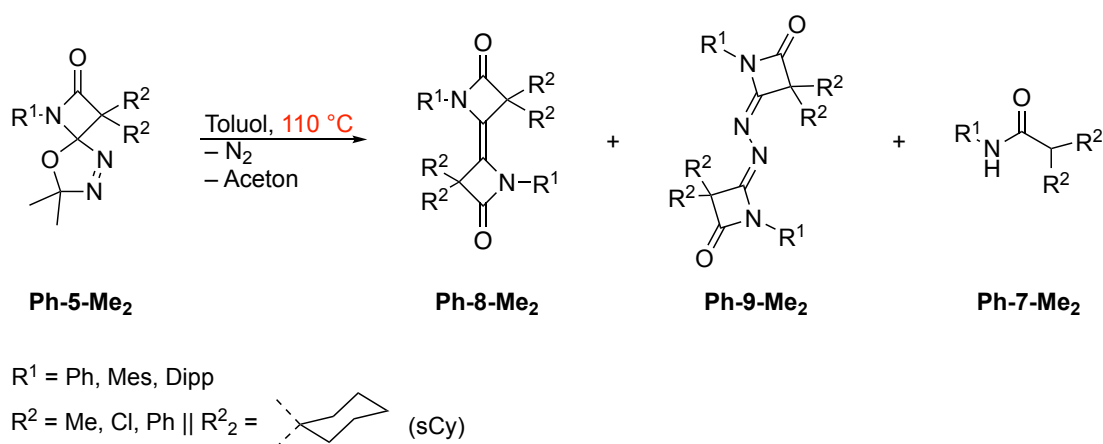


Abbildung 49: Nach nicht-inertem Säulenchromatographie (SiO₂, Cyclohexan/Diethylether, 5:1) gefundene Thermolyseprodukte der Verbindungsklassen **7**, **8** und **9**. R¹ und R² wurden vollständig permutiert.

Keine dieser Verbindungen beziehungsweise dieser Verbindungsklassen wurde bisher in der Literatur im Zusammenhang mit der zuvor beschriebenen Forschung von *Warkentin* und *Cheng* über BLCs erwähnt. Auffällig ist eine Abhängigkeit der Produktverteilung je nach sterischem Anspruch der Substituenten R². Wurden die isostrukturellen Vorläufer **R¹-5-Me₂** und **R¹-5-Cl₂** thermolysiert, werden vornehmlich ein Dimer **8** sowie ein N₂-verbrücktes Dimer **9** zweier Carbene erhalten, wohingegen bei Thermolyse der Vorläufer **R¹-5-Ph₂** und **R¹-5-sCy** die Amide **7** als Hauptprodukt mit Ausbeuten von mehr als 90 % erhalten werden.

Diese Amide wurden für die zwei Vorläufertypen **R¹-5-Me₂** und **R¹-5-Cl₂** nur als Nebenprodukte in Ausbeuten geringer als 11 % erhalten. Alle Strukturen konnten mittels SCXRD eindeutig nachgewiesen werden. Allerdings verdeutlichten die Thermolyseexperimente, dass neben dem sterischen Einfluss ein scheinbar elektronischer Einfluss auf die Reaktionen während der Thermolyse vorliegt, da für die Vorläufer **Ph-5-Me₂** und **Ph-5-Cl₂** das Verhältnis der Produkte **8:9** um 91:2 und 38:53 variierte. Mit Ausnahme der Produkte **8**, die durch eine Dimerisierung zweier BLCs erklärt werden können und für ambiphile NHCs erwartet werden (jedoch nicht bei rein nukleophilen NHCs wie Imidazolylienen beobachtet werden), sind die Produkte **7** und **9** im Zusammenhang mit NHCs bisher unbekannt gewesen. Durch *Molecular-Dynamics*-Simulationen (MD-Simulationen) (Abbildung 50) wurde einerseits die Freisetzung von Stickstoff im ersten Schritt, andererseits die Bildung eines Ylids **5Y** identifiziert, welches unverzüglich Aceton abspaltet. Die in Abbildung 50 angegebenen freien Enthalpiebarrieren sind in einem für 110 °C gegebenen realistischen Bereich und spiegeln somit die experimentellen Befunde passend wider.

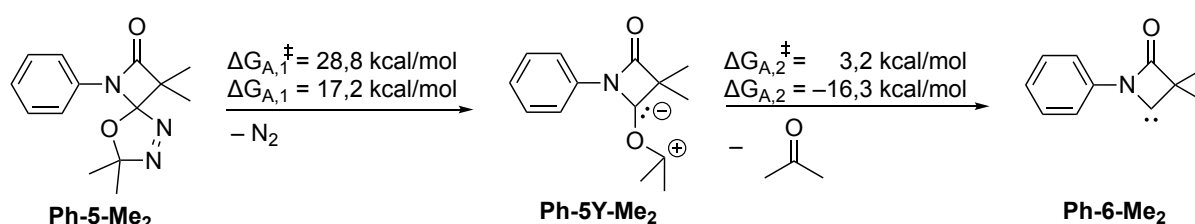


Abbildung 50: In MD-Simulationen berechnete Reaktionspfade für die Bildung der BLCs **6** bei 110 °C, exemplarisch am Beispiel der Thermolyse des Vorläufers **Ph-5-Me₂** zum Carben **Ph-6-Me₂**.

Eine Abspaltung von Aceton im ersten Schritt hat eine knapp 30 % höhere Barriere, sodass dieser Mechanismus durch Simulationen ausgeschlossen wird. Damit bestätigen die MD-Simulationen die bisher in der Literatur vorherrschende Hypothese über den Ablauf der 1,3-dipolaren Cycloreversion. Ferner zeigen MD-Simulationen, dass sich bildende BLCs unter Kohlenstoffmonoxid-Abspaltung zu Ketenimininen **10** zersetzen (Abbildung 51), sofern sie mit keinem weiteren Reaktionspartner, wie beispielsweise einem Abfangreagenz, zu stabilen BLC-Addukten, -Komplexen oder sonstigen -Derivaten reagieren können.

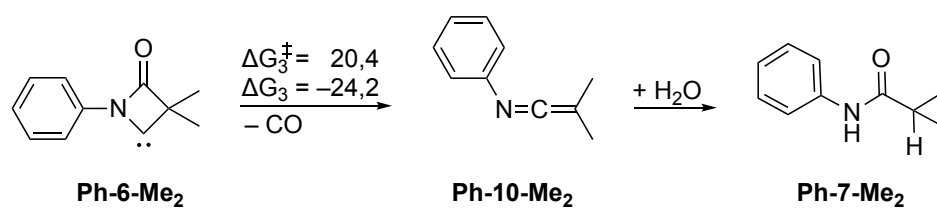


Abbildung 51: In MD-Simulationen berechnete Reaktionspfade für die Thermolyse der BLCs **6**, exemplarisch am Beispiel der Thermolyse des BLCs **Ph-6-Me₂** bei 110 °C zum Ketenimin **Ph-10-Me₂**, welches während des nicht-inerten Aufarbeitens zum beobachteten Amid **Ph-7-Me₂** hydrolysiert.

Während der durchgeführten säulenchromatographischen Aufarbeitung hydrolysierten die gebildeten Ketenimine **10** zu den entsprechenden Amiden **7**. Dies wurde durch zwei Experimente bestätigt: Einerseits konnten verschiedene Ketenimine, wovon **Ph-10-Ph₂** literaturbekannt ist, nach inerter Säulenchromatographie rein isoliert und, im Fall von **Ph-10-Ph₂**, durch einen Literaturvergleich der NMR- und MS-Spektren bestätigt werden, andererseits wurde die inerte Reaktionslösung nach der Thermolyse von **Dipp-5-sCy** mit einem Überschuss Deuteriumoxid versetzt. Dieser Vorläufer wurde exemplarisch gewählt, da bei einer Thermolyse von diesen das Amid **Dipp-7-sCy** quantitativ erhalten wurde. Produkte des Typs **8** und **9** wurden hierbei nicht beobachtet. Das nach Deuteriumoxidzugabe erhaltene deuterierte Amid **Dipp-7-sCy-d₂** kann an der C2-Position keinem H/D-Austausch im ¹H-NMR unterliegen. Es zeigt sich im ¹³C{¹H}-NMR zusätzlich an jener Position ein Triplett, sodass ein weiterer Anhaltspunkt für die zuvor genannte Hypothese erbracht werden konnte. Dass das BLC selbst mit Deuteriumoxid über ein anderes, nicht identifiziertes Intermediat reagiert hat, kann ausgeschlossen werden. Wird beispielsweise die Thermolyse von **Dipp-5-sCy** in Toluol-Deuteriumoxid (Verhältnis 1:1) durchgeführt, wird nicht das Amid **Dipp-7-sCy**, sondern ein anderes Amid **Dipp-7-sCy*DCO** erhalten (Abbildung 52). Dieses ist aufgrund einer Hydrolyse des gebildeten Carbens entstanden, bei welcher quantitativ ein D₂O-Addukt **Dipp-6-sCy*D₂O** gebildet wird, das zum Amid **Dipp-7-sCy*DCO** umlagert. Diese Umlagerung ist für verschiedene NHCs in der Literatur bekannt.^[4b]

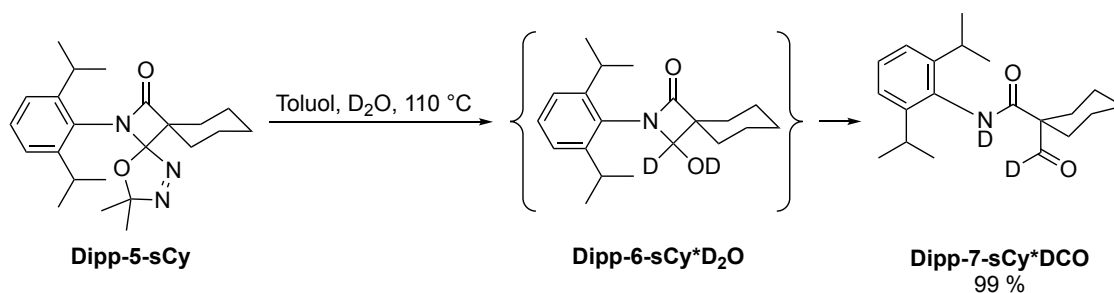


Abbildung 52: Durchgeführte Untersuchung der BLC-Hydrolyse mit Deuteriumoxid, um eine Bildung der Amide **7** durch mangelhafte Arbeitsweise auszuschließen. Die Reaktion belegt, dass die Amide **7** nicht durch Hydrolyse eines BLCs erhalten werden.

Um auszuschließen, dass die Amide **7** aus Umlagerungsreaktionen der Ylide **5Y** stammen, wurde ein deuterierter Vorläufer **Dipp-5-sCy-d₆** dargestellt. Dieser ist durch die Kondensation von Aceton-d₆ mit dem entsprechenden Semicarbazonderivat **Dipp-2** zugänglich. Die weitere Synthese erfolgte nach dem entwickelten allgemeinen Verfahren.

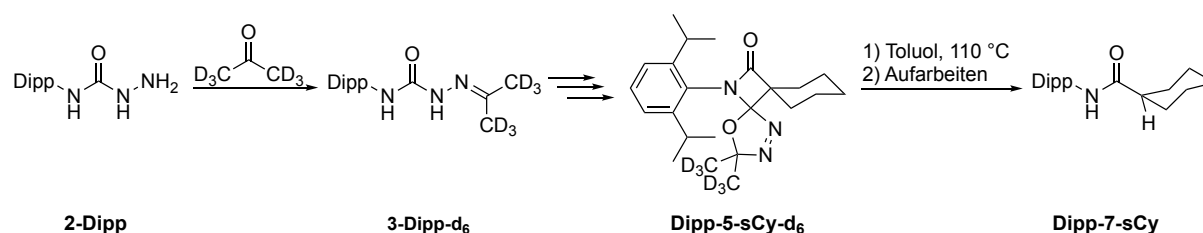


Abbildung 53: Darstellung eines deuterierten Vorläufers **Dipp-5-sCy-d₆** nach etabliertem Syntheschema.

Nach der Thermolyse des Vorläufers **Dipp-5-sCy-d₆** und anschließender Säulenchromatographie wurde kein deuteriertes Amid **7**, sondern das bereits bekannte Amid **Dipp-7-sCy** identifiziert. Nachdem sowohl die Bildung der Amide **7** und Dimere **8** experimentell wie theoretisch begründet werden konnte, war eine Aufklärung der Bildung N₂-verbrückter BLCs **9** nur mit Hilfe von MD-Simulationen zugänglich. Experimentell konnte eine Aktivierung von Stickstoff aus dem Inertgas selbst durch Wechsel von diesem zu inertem Argon N5.5 ausgeschlossen werden, da auch dann die Bildung von **9** in entsprechenden Fällen beobachtet wurde.

Eine ^{15}N -Isotopenmarking der Vorläufer **5** wäre theoretisch schnell umsetzbar, konnte jedoch aufgrund zu hoher Kosten für ^{15}N -markiertes Kaliumisocyanat sowie Hydrazin-Monohydrat (siehe Syntheschema in Abbildung 31 zu Beginn) nicht durchgeführt werden. MD-Simulationen bestätigten die Annahme, dass ein Vorläufer **5** durch ein gebildetes BLC **6** angegriffen und Aceton unter Bildung der Spezies **9** abgespalten wird (Abbildung 54).

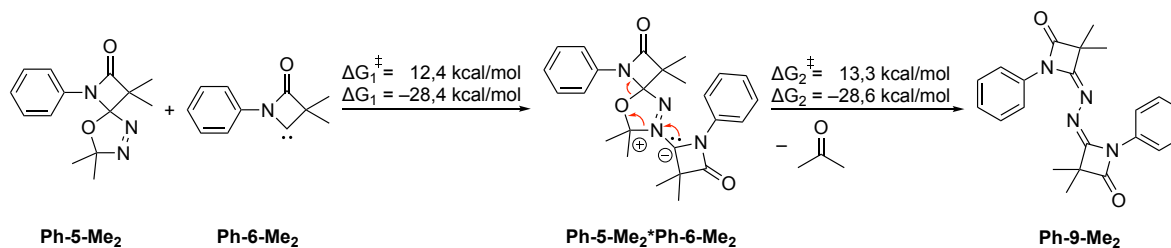


Abbildung 54: In MD-Simulationen berechnete Reaktionspfade für die Bildung der N_2 -verbrückten Dimere **9** durch den Angriff eines BLC **6** an ein Vorläufermolekül **5** bei 110 °C, hier exemplarisch berechnet mit dem Substitutionsmuster $\text{R}^1 = \text{Ph}$, $\text{R}^2 = \text{Me}$.

Da die Aktivierungsbarriere für die BLC-Bildung die höchste ist, liegt eine potenzielle Reaktion mit einem Vorläufermolekül ohne die Präsenz eines weiteren Abfangreagenzes nahe. Die Barriere für die Bildung eines Dimers **8** ist bei 110 °C lediglich um 5,3 kcal/mol kleiner als die für die Bildung von **9**. Ein unterschiedliches Verhältnis von **8** und **9** ist dennoch erklärbar, da die Konzentration von Vorläufermolekülen **5**, welche für die Bildung von **9** benötigt werden, im zeitlichen Verlauf immer mehr abnimmt. Gleichzeitig stehen BLCs, welche in Reaktionen zu **8** oder **9** verbraucht wurden, nicht mehr für eine Zersetzung zu den Ketenimininen **10** und damit zur Bildung der Amide **7** nach Hydrolyse von **10** zur Verfügung. Da sterisch anspruchsvollere BLCs als Hauptprodukte einer Thermolyse weder dimerisieren (Erhalt von **8**) noch andere Vorläufer angreifen (Erhalt von **9**), sondern sich schlichtweg zersetzen (Erhalt von **7** über **10**), wird dieses Verhalten mit dem sterischen Anspruch der Substituenten R^2 begründet. So resultieren Thermolysen der an C2-Position biphenyl- sowie cyclohexylidensubstituierten Vorläufer in der nahezu quantitativen Bildung der Amide **7**, sodass ein erhöhtes verdecktes Volumen bimolekulare Reaktionen zu **8** und **9** unterdrückt. Diese Hypothese wird durch Kreuzexperimente bestätigt, da die Thermolyse einer äquimolaren Mischung von **Ph-5-Me₂** und **Dipp-5-sCy** selektiv verläuft (Abbildung 55).

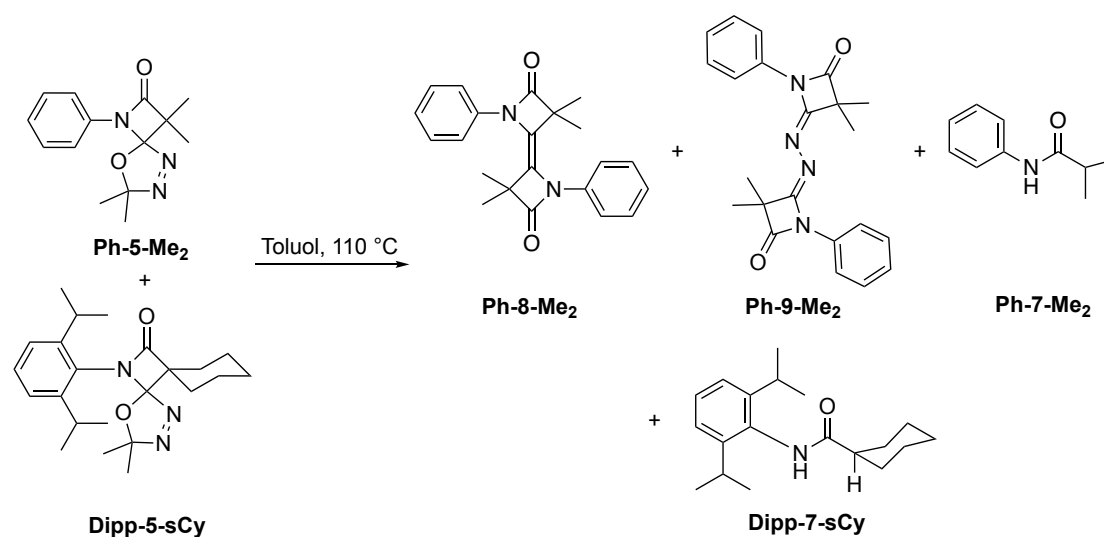


Abbildung 55: Durchgeführtes Kreuzexperiment, welches die Selektivität von bimolekularen BLC-Reaktionen belegt, sodass für ein Gemisch aus den Vorläufern **Ph-5-Me₂** und **Dipp-5-sCy** keine bimolekularen Kreuzprodukte der Typen **8** und **9** gefunden werden.

Bemerkenswerterweise sublimiert jeder Vorläufer des Typs **5** im dynamischen sowie statischen Hochvakuum ($1 \cdot 10^{-3}$ mbar, $T_{\text{Ölbad}} = 100$ °C) unzerstört. Freie BLCs, aber auch die Ketenimine **10** werden so nicht erhalten. Anhand der Erkenntnisse aus dem Thermolyseverhalten von Vorläufern **5** aber auch BLCs **6** wurde folgend die Deprotonierung von Vorläufern **6*HCl** mit NaHMDS bei -80 °C in Tetrahydrofuran ohne Abfangreagenz untersucht. Dazu wurden die Vorläufer **Ph-6-Ph₂*HCl** und **Dipp-6-Ph₂*HCl** gewählt. Das zugrundeliegende BLC **Ph-6-Ph₂** wurde bereits von *Warkentin* für Abfangreaktionen mit Alkoholen und Styrol^[20] verwendet, doch konnte er weder ein BLC isolieren noch Produkte aus einer Zersetzung von diesem identifizieren. Zugleich ergibt der Vorläufer **Ph-5-Ph₂** nach Thermolyse hauptsächlich das Ketenimin **Ph-10-Ph₂**, welches bereits isoliert werden konnte, sodass von einer geringeren Neigung zu Dimerisierung des BLCs **Ph-6-Ph₂** ausgegangen wurde. Allerdings wurde nach der Reaktion (Abbildung 56) kein BLC isoliert, sondern das Dimer **Ph-8-Ph₂** erhalten.

Es lassen sich zwei bemerkenswerte Erkenntnisse ableiten: Erstens wird die Aktivierungsbarriere zur Zersetzung der Carbene zu den Ketenimininen des Typs **10** bei -80 °C nicht überwunden. Somit konnte *Warkentin* keine freien Carbene darstellen und der in dieser Arbeit entwickelte „kalte“ Syntheseansatz ist notwendig, um zumindest persistente BLCs zu generieren und die Existenz dieser auch spektroskopisch nachweisen zu können. Zweitens ist der sterische Anspruch der Substituenten R^1 und/oder R^2 zur Vermeidung der Bildung eines olefinischen Dimers noch nicht groß genug. Besonders die letzte Erkenntnis rechtfertigt die Wahl des sterisch-anspruchsvolleren Vorläufers **Dipp-6-Ph₂*HCl** zur Synthese von **Dipp-6-Ph₂**.

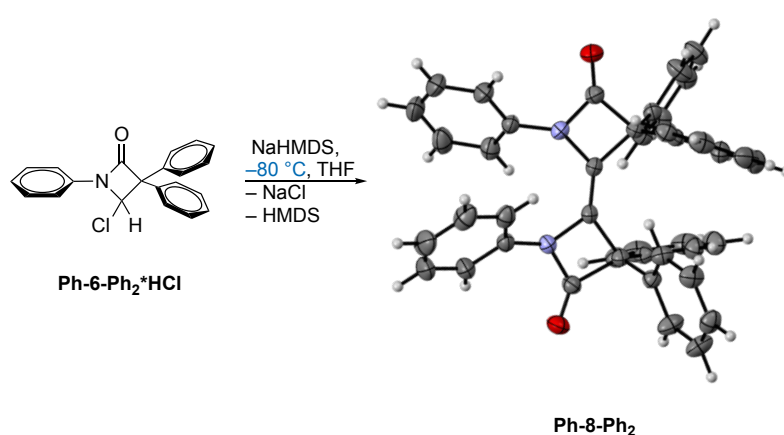


Abbildung 56: Der Versuch, das persistente BLC **Ph-6-Ph₂** zu isolieren, gelingt nicht, da stattdessen das entsprechende Dimer **Ph-8-Ph** erhalten wird, welches zusätzlich durch eine Kristallstrukturanalyse konformativ bestätigt werden konnte. Die thermischen Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % abgebildet.

Interessanterweise wird das Dimer **Ph-8-Ph₂** in einer *cis*-Konfiguration gefunden, obwohl eine *trans*-Konfiguration erwartet wurde. So führt die *cis*-Konfiguration zu einem interplanaren Winkel der BLC-Ringe von $2.2(9)^\circ$ und einer Abweichung der Stickstoffatome von einer trigonal-planaren Anordnung um $6,1(3)^\circ$. Gleichzeitig kann diese gespannte Konstitution durch schwache T-förmige C-H- π -Wechselwirkungen mit einem Abstand von $257(8)\text{ pm}$ zwischen den Phenylringen der Substituenten R^2 erklärt werden. Weitere Dimere wurden als Hauptprodukte bei der Deprotonierung anderer HCl-Addukte **6*HCl** mit NaHMDS bei -80 °C in Tetrahydrofuran gefunden (siehe Kapitel „Experimenteller Teil“).

Um diese Dimerisierung zu verhindern, wurde **Dipp-6-Ph₂*HCl** mit NaHMDS bei –80 °C in Tetrahydrofuran umgesetzt. Nach dem Erwärmen der Lösung auf Umgebungstemperatur kam es zu einer bräunlichen Verfärbung der Reaktionslösung. Nach Entfernen des Lösungsmittels und einer NMR-Untersuchung des Rohprodukts konnte keine eindeutige Zuordnung von Signalen zu einem Produkt erfolgen. Es wurde auch kein – eigentlich erwartetes – stark tieffeldverschobenes Signal für ein Carbenkohlenstoffatom beobachtet werden. So sind elektronisch ähnliche stabile DACs anhand eines scharfen Singulettts bei ungefähr 280 ppm im ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum identifizierbar.^[100]

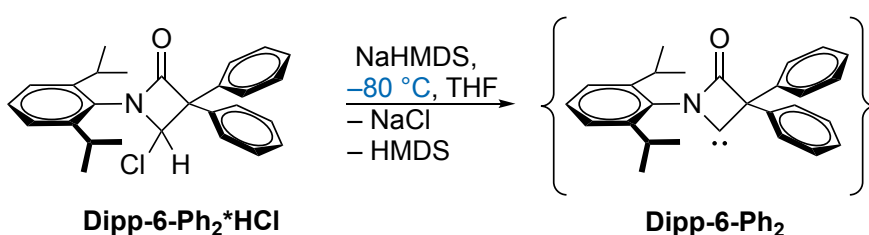


Abbildung 57: Synthese des persistenten, mittels ¹³C{¹H}-NMR-Spektroskopie nachgewiesenen BLCs **Dipp-6-Ph₂**, welches jedoch nicht oberhalb von –20 °C stabil ist.

Ein erneuter Syntheseversuch, bei dem die Proben temperatur zu keinem Zeitpunkt –20 °C überschritt, ermöglichte die Detektion eines Singulettts bei 287,2 ppm im ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum in Tetrahydrofuran-d₈. Das Fehlen des aciden Protons im ¹H-NMR-Spektrum bestätigt den Befund eines persistenten BLCs **Dipp-6-Ph₂**. Allerdings verhindern die enorme Luft- und Temperaturempfindlichkeit von **Dipp-6-Ph₂** eine weitergehende Analyse, wengleich zum ersten Mal der spektroskopische Nachweis eines persistenten β-Lactam Carbens erbracht wurde. Gleichzeitig wurde nachgewiesen, dass auch der sterisch anspruchsvollste Substituent an R¹ für eine Stabilisierung der BLCs verantwortlich ist. Dies kann mit den *Isopropyl*gruppen des Dipp-Substituenten begründet werden, da diese über und unterhalb der Ebene des an das Stickstoffatom des BLCs gebunden Phenyrrings stehen und trotz des spitzen NCC-Winkels von 90.4(6)° ausreichenden Schutz vor Dimerisierung bieten.

3.4 Diversifizierung der Klasse der BLCs

3.4.1 BLCs mit zwei carbenoiden Reaktionszentren

Da bereits dargelegt werden konnte, dass BLCs durchaus persistent sein können und die Existenz von BLCs eindeutig nachgewiesen ist, sollte aufgrund der äußerst ausgeprägten Flexibilität des Syntheseverfahrens für BLCs und ihrer Vorläufer ein β -Lactam mit gleich zwei carbenoiden Reaktionszentren dargestellt werden (Abbildung 58).

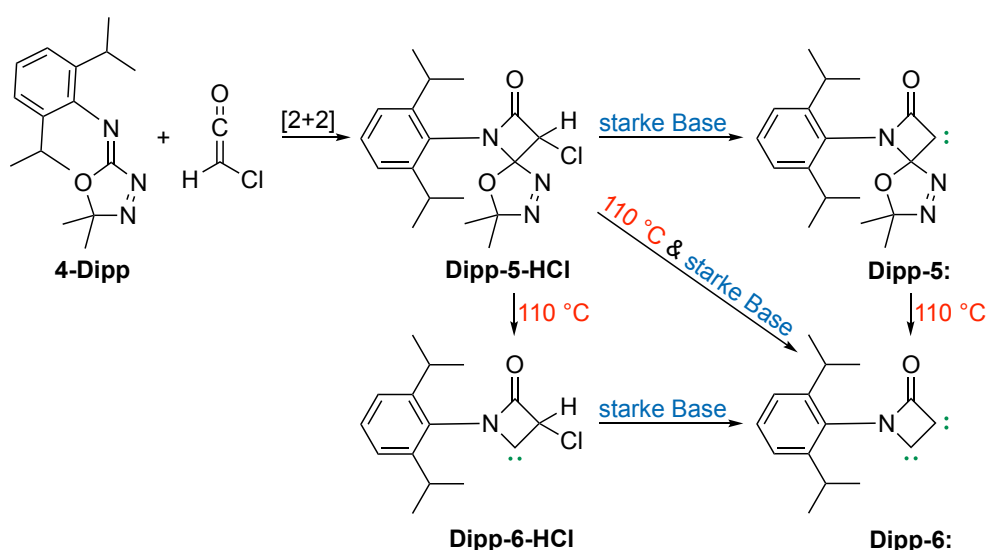


Abbildung 58: Syntheschema zur Darstellung eines variablen Vorläufers **Dipp-5-HCl**, welcher die Möglichkeit zur Generierung eines Carbenkohlenstoffatoms (grün markiert) an zwei verschiedenen Stellen sowie unter Umständen gleichzeitigen Bildung zweier vicinaler Carbenkohlenstoffatome (grün markiert) auf sowohl „heißem“ als auch „kaltem“ Syntheseweg bietet.

Durch die Verwendung des Monochlorketens in der Staudinger-Synthese nach dem etablierten Verfahren konnte der Vorläufer **Dipp-5-HCl** mit 84-%iger Ausbeute als Diastereomer erfolgreich dargestellt werden. Es wurde für R^1 ausschließlich der Substituent „Dipp“ gewählt, da vorangegangene Untersuchungen die Notwendigkeit eines sterisch anspruchsvollen Substituenten R^1 zur Stabilisierung des BLCs gezeigt haben. Gleichzeitig handelt es sich hierbei um den ersten asymmetrisch R^2 -substituierten BLC-Vorläufer dieser Arbeit. Die vergleichsweise geringere Ausbeute der Synthese lässt sich auf die gesteigerte Reaktivität des Monochlorketens zurückführen.^[101]

Eine Verbesserung der Ausbeute um 12 % kann durch den Einsatz von Triethylamin als Shuttle-Base^[102] und eine gleichzeitige Verwendung von Protonenschwamm erreicht werden. Allerdings wird der erhöhte Chemikalienaufwand und eine nachfolgende erforderliche säulenchromatographische Aufreinigung dadurch nicht gerechtfertigt. Dennoch bleibt festzuhalten, dass bei noch reaktiveren Ketenen in Zukunft das Prinzip „Shuttle-Base“ angewendet werden sollte. Auch dieser Vorläufer ist trotz der HCl-Einheit hydrolysestabil, was mit einem Woodward-h von 0,06(3) Å begründet werden kann, da eine Hydrolyseempfindlichkeit in der Regel ab einem Woodward-h von 0,44 Å vorliegt. Bereits der Vorläufer **Dipp-5-HCl** zeichnet sich durch eine spiro-verknüpfte 1,3,4-Oxadiazol Einheit an der C1-Position aus, sodass hier ein BLC durch Thermolyse in einer 1,3-dipolaren Cycloreversion unter Abspaltung von Stickstoff und Aceton gebildet werden kann. Andererseits wird erwartet, dass die HCl-Einheit an der C2-Position durch eine starke Base wie NaHMDS bei –80 °C in Tetrahydrofuran deprotoniert werden könnte. Ferner bietet dieser Vorläufer die Möglichkeit, durch Synthese eines weiteren Vorläufers **Dipp-6-HCl*HCl** (Abbildung 59) zwei in der Kälte durch Deprotonierung erzeugbare Carbenkohlenstoffatome zu generieren.

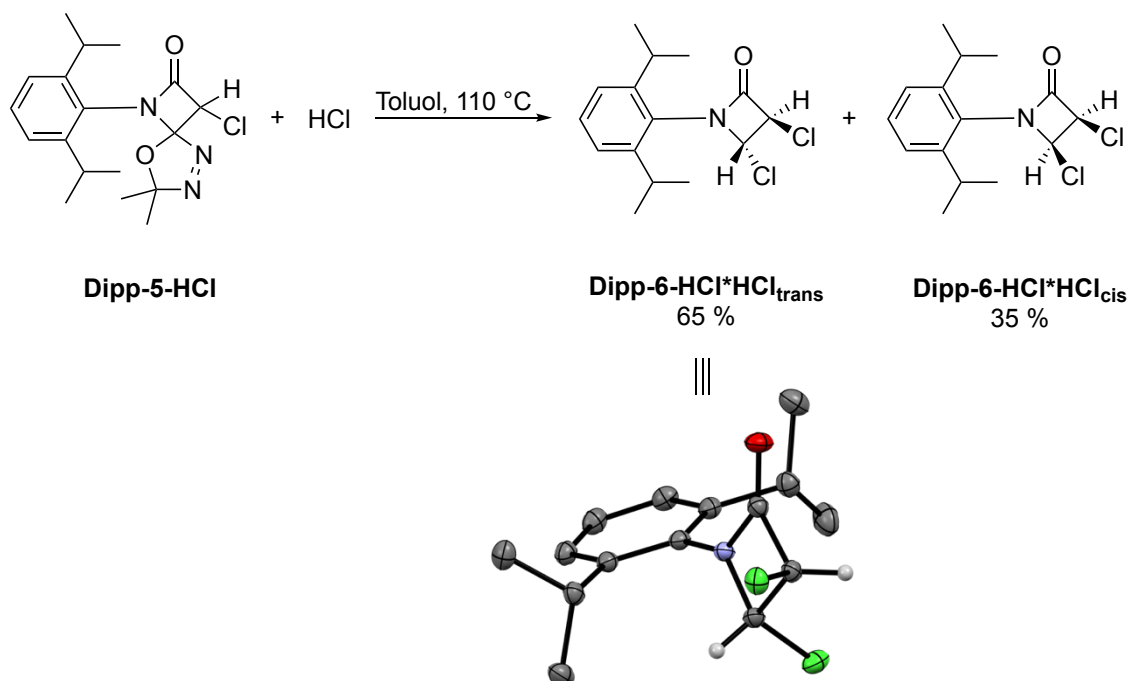


Abbildung 59: Syntheschema zur Darstellung des HCl-Addukts **Dipp-6-HCl*HCl**, welches in Form zweier Epimere (*cis* und *trans*) erhalten wird. Die thermischen Ellipsoide in der Kristallstruktur von **Dipp-6-HCl*HCl_{trans}** sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt. Zur besseren Übersichtlichkeit wurden mit Ausnahme der H_{C-Cl}-Atome alle Wasserstoffatome ausgeblendet.

Wie in Abbildung 60 jedoch deutlich wird, werden zwei Epimere **Dipp-6-HCl*HCl_{cis}** und **Dipp-6-HCl*HCl_{trans}** beobachtet. Diese konnten durch eine Säulenchromatographie (SiO₂, *n*-Hexan/Ethylacetat 10:1) voneinander getrennt werden (Abbildung 60). Für das *trans*-Produkt konnte eine Kristallstruktur mit Identifikation der absoluten Konfiguration durch SCXRD bestimmt werden, weshalb die NMR-Spektren der Epimere jeweils dem *cis*- und dem *trans*-Epimer zugeordnet werden können. Gleichzeitig war dies anhand der verschiedenen ³J_{H-H}-Kopplungskonstanten von *cis*- und *trans*-Epimer möglich. Die Diastereomere werden in einem Verhältnis von *trans/cis* 2:1 gebildet, da die größeren Chloratome bei *trans*-Konfiguration einen größeren Abstand voneinander haben.

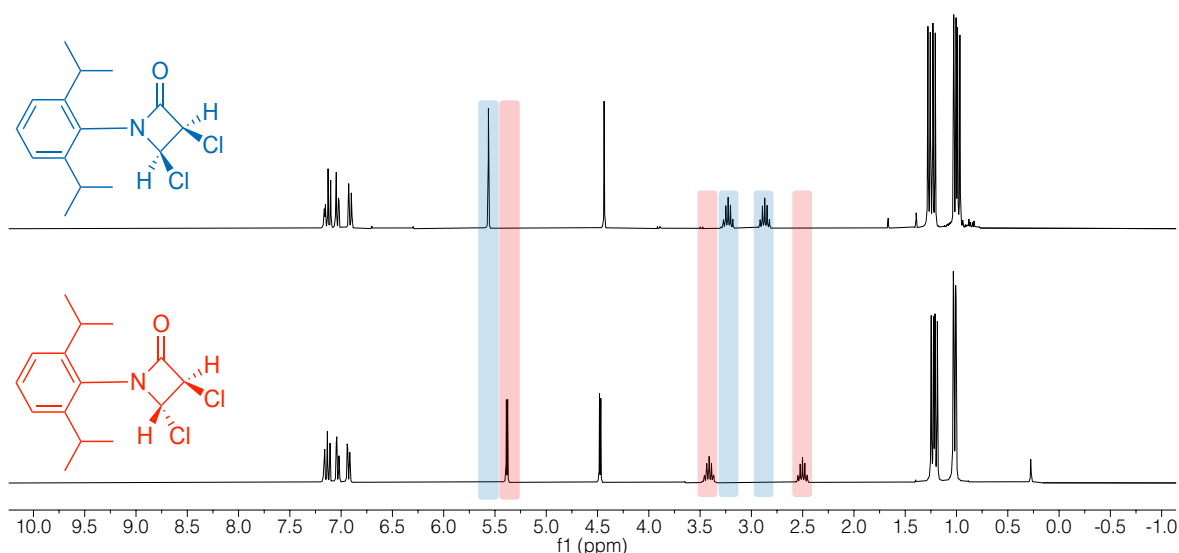


Abbildung 60: ¹H-NMR-Spektren (300 MHz, C₆D₆, 298,0 K) der voneinander separierten Epimere **Dipp-6-HCl*HCl_{cis}** und **Dipp-6-HCl*HCl_{trans}** wobei eine Zuordnung der Moleküle nicht nur anhand der Kristallstruktur, sondern auch durch die Kopplungskonstanten der H_{C-Cl}-Protonen erfolgen kann: Für *cis*-ständige Protonen wird ein Dublett bei einer chemischen Verschiebung von 5,56 ppm mit einer kleineren Kopplungskonstante von ³J_{HH} = 1 Hz (oberes Spektrum) als für *trans*-ständige Protonen mit einem Dublett bei 5,38 ppm mit einer Kopplungskonstante von ³J_{HH} = 4 Hz beobachtet. Ferner unterscheidet sich die chemische Verschiebung der Septette der *Isopropyl*gruppen des Dipp-Substituenten in den Epimeren.

Von keinem der Epimere können Chloratome mit TMSOTf sowie AgBF_4 abstrahiert werden. Ferner konnte kein Epimer mit NaHMDS, *t*-BuLi oder Schlosser-Base in *n*-Hexan, Diethylether sowie Tetrahydrofuran bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ sowie Umgebungstemperatur deprotoniert werden. Auch bei analogen Reaktionen mit dem Vorläufer **Dipp-5-HCl** konnte weder das Carben, noch das Dimer erhalten werden. Ferner wurde der Vorläufer **Dipp-5-HCl** nach dem bereits beschriebenen Verfahren für 16 Std. bei $110\text{ }^\circ\text{C}$ in Toluol thermolysiert. Dabei wurde als Hauptprodukt das olefinische Dimer **Dipp-8-HCl** erhalten (Abbildung 61). Dessen interplanarer Winkel der BLC-Ringe beträgt 0° , ebenso wie im bereits zuvor beobachteten Dimer **Ph-8-Cl₂**. Damit führen kleine Substituenten R^2 zu keiner sterischen Repulsion in BLC-Dimeren **8**.

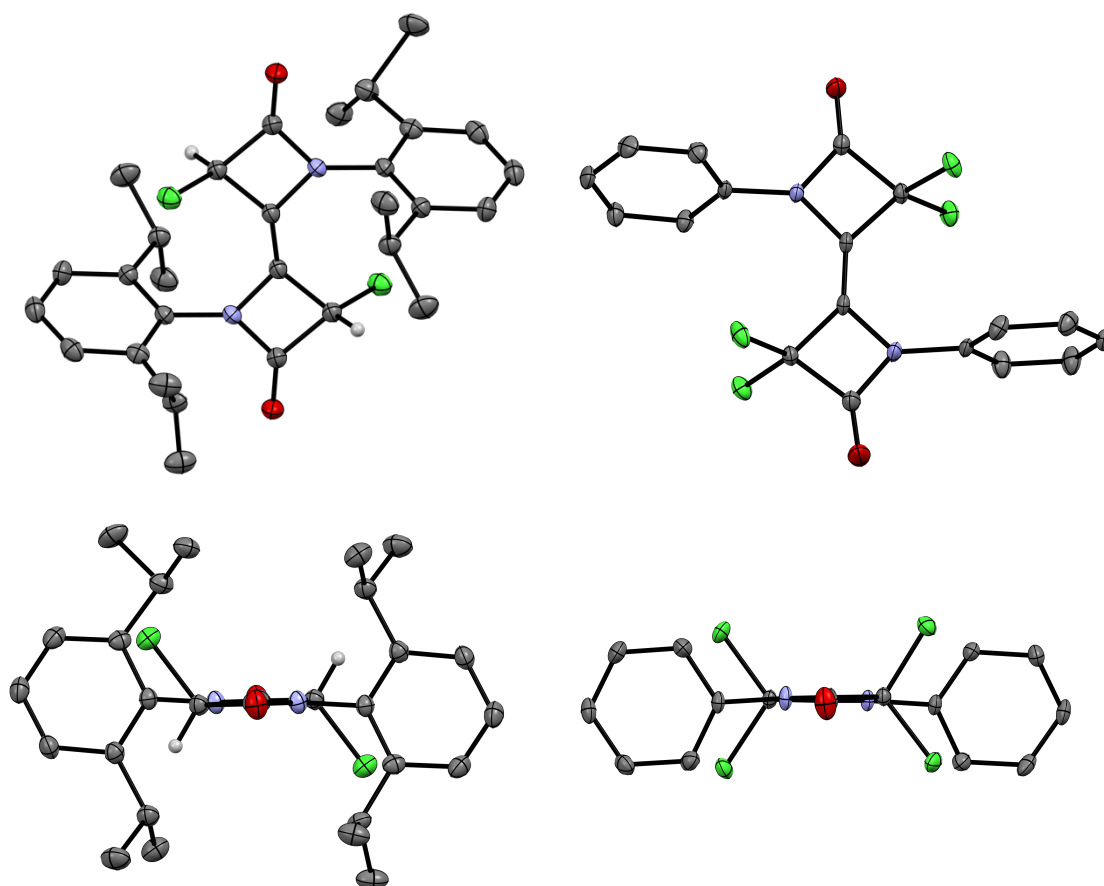


Abbildung 61: Darstellung der Kristallstrukturen von **Dipp-8-HCl** (oben links) sowie **Ph-8-Cl₂** (oben rechts) und einer anderen Ansicht derselbigen darunter, welche den interplanaren Winkel von 0° der Vierringe besser vergleichend darstellt. Die thermischen Ellipsoide in der Kristallstruktur sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt. Zur besseren Übersichtlichkeit wurden mit Ausnahme der $\text{H}_{\text{C-Cl}}$ -Atome alle Wasserstoffatome ausgeblendet.

Zwar waren Abfangreaktionen hin zu Iridium- oder Rhodiumkomplexen, wie für die Bestimmung des TEP beschrieben, nicht erfolgreich, jedoch konnte ein erfolgreicher Schwefelabfang zu **Dipp-6-HCl*S** nach bereits erläuterten Syntheseverfahren die Bildung eines BLCs nachweisen. Versuche, das olefinische Dimer **Dipp-8-HCl** mit den zuvor beschriebenen Methoden und starken Basen zu deprotonieren, waren nicht erfolgreich. Ein weiterer Versuch, das angestrebte Biscarben **[Dipp-6:]₂** darzustellen, wurde über eine Reduktion des olefinischen Dimers von **Dipp-8-Cl₂** mit elementarem Kalium in siedendem Tetrahydrofuran (für das Monocarben) sowie Toluol (für das Biscarben) nach einem in der Literatur von *Bielawski* beschriebenen Verfahren für eine 5-DAC-Synthese versucht.^[67] Die entstehenden Reaktionsprodukte waren nicht separier- und identifizierbar. Äquimolare Mengen Kalium wurden nicht aufgelöst und zu Kaliumchlorid umgesetzt, sodass davon auszugehen ist, dass keine reduktive Carbenbildung stattfand.

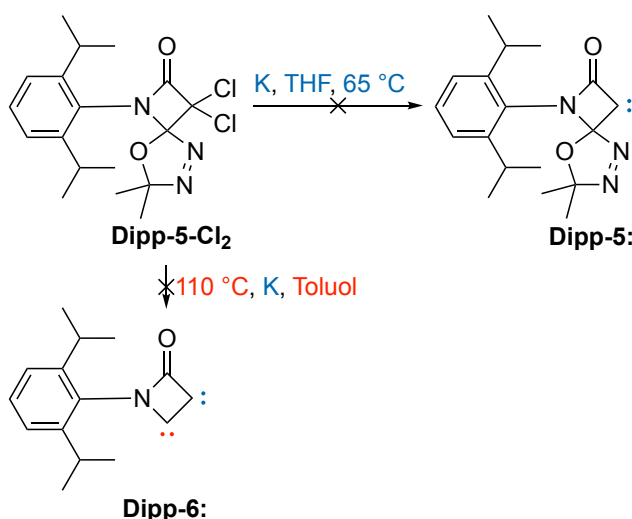


Abbildung 62: Syntheseveruche zur Darstellung eines BLCs **Dipp-5**: ohne Thermolyse sowie eines Bis-BLCs **Dipp-6**: unter gleichzeitiger Thermolyse des Oxadiazolfragments durch reduktive Dichloridabstraktion mit elementarem Kalium. Keiner der erfolgten Syntheseveruche war erfolgreich.

Weitere Versuche einen **[Cu(I)₂Dipp-8:]**- sowie **[Cu(I)Dipp-5:]**-Komplex nach einem Verfahren von *Xi* durch eine Chlor-Iod-Austauschreaktion darzustellen gelangen nicht (Abbildung 63). Dieses Verfahren konnte bei einem 5-DAC erfolgreich angewendet werden, sodass erstmals Kupfer(I)-Komplexe des verwendeten 5-DACs erhalten wurden.^[50b]

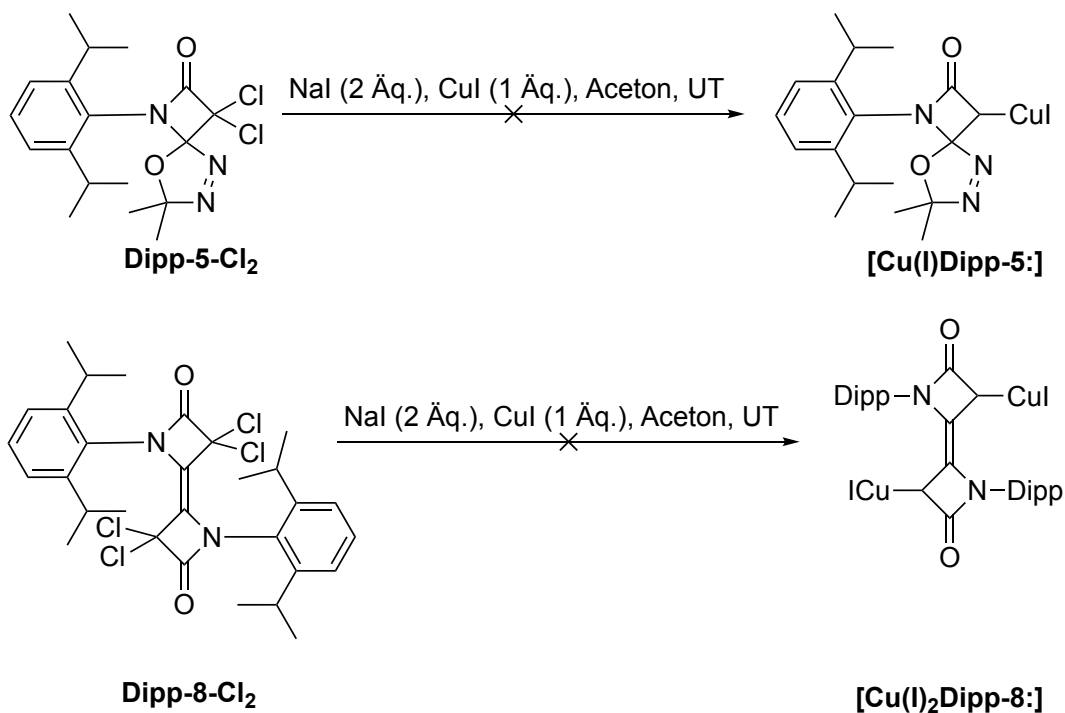


Abbildung 63: Syntheseversuch von Kupfer(I)iodid-BLC-Komplexen durch einen Chlorid-Iod-Ionenaustausch mit nachfolgender Eliminierung von elementarem Iod unter Bildung eines BLCs, welches dann durch Kupfer(I)iodid unter Bildung der entsprechenden Komplexe **[Cu(I)₂Dipp-8:]** und **[Cu(I)Dipp-5:]** abgefangen wird.

Des Weiteren wurden Versuche unternommen, die Carbonylgruppe im R\u00fcckgrat von **Dipp-5-Me₂** zum Alkohol zu reduzieren, sodass nach Chlorierung des Alkohols der Vorl\u00e4ufer **Dipp-12-Me₂** f\u00fcr eine Verbindung mit zwei carbenoiden Zentren entsteht (Abbildung 64). Eine Reduktion mit Natriumborhydrid im leichten \u00dcberschuss unter Verwendung von Ethanol, Methanol oder Tetrahydrofuran als L\u00f6sungsmittel sowohl bei Umgebungstemperatur, als auch unter R\u00fcckflussbedingungen lieferte auch nach jeweils 18 Std. Reaktionszeit keine Umsetzung, sodass stets das Edukt **Dipp-5-Me₂** zur\u00fcckerhalten wurde. Wurde statt Natriumborhydrid Lithiumaluminiumhydrid (LAH) in Diethylether verwendet und 8 Stunden refluxiert, konnte nach s\u00e4ulenchromatographischer Aufreinigung ein farbloser Feststoff erhalten werden. Dabei wurde jedoch festgestellt, dass eine ring\u00f6ffnende Reduktion zum Aldehyd **Dipp-13-Me₂** auftrat, welche durch eine Kristallstruktur best\u00e4tigt wurde.

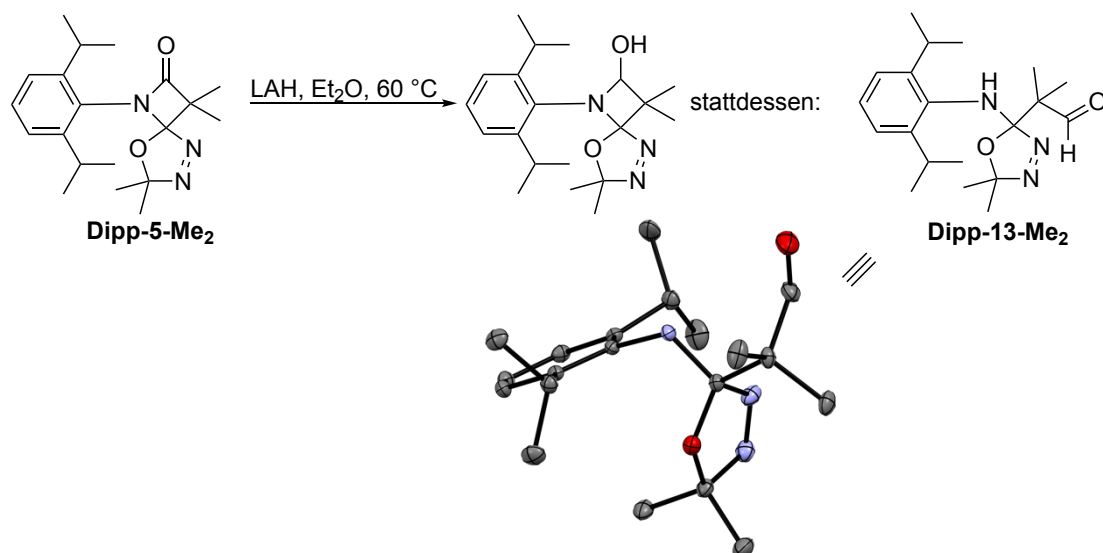


Abbildung 64: Syntheseversuch, ein (Bis-)BLC durch Rückgratmodifikation darzustellen, in dem der mittig abgebildete Alkohol nach Chlorierung durch eine starke Base zum BLC hätte deprotoniert werden sollen. Statt des Alkohols wird der Aldehyd **Dipp-13-Me₂** erhalten, dessen Struktur röntgenkristallographisch bestätigt wurde. Die thermischen Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % abgebildet, alle Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersichtlichkeit ausgeblendet.

Auch bei Verwendung von *Diisobutylaluminiumhydrid* (DIBAL) wird dieselbe Reaktion wie mit LAH beobachtet. Die Vermutung, dass eine Ringöffnung durch das basische Aufarbeiten verursacht wurde, konnte durch ein saures Aufarbeiten mit Zitronensäure entsprechend einem Verfahren der Literatur ausgeschlossen werden. Eine direkte Chlorierung der Carbonylgruppe zu einem Dichlorid (Abbildung 65) mit Phosphortrichlorid blieb erfolglos, da das Edukt **Dipp-5-Me₂** zurückerhalten wurde.

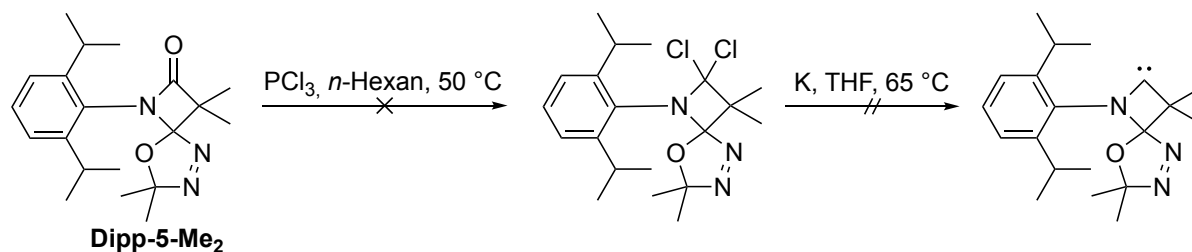


Abbildung 65: Syntheseversuch, ein (Bis)BLCs durch Rückgratmodifikation darzustellen, um nach vollständiger Chlorierung des Carbonylkohlenstoffatoms durch Reduktion mit elementarem Kalium ein BLC zu generieren. Bereits der erste Reaktionsschritt war nicht erfolgreich.

3.4.2 Naturstoffbasierte, chirale und sterisch anspruchsvolle BLCs

Aufgrund der intensiven Forschung in den letzten Jahren an NHCs als Donor- oder Akzeptor-Liganden in lumineszenten Kupfer(I)- und Gold(I)-Komplexen war die Synthese eines BLCs mit sterisch anspruchsvollen Substituenten einerseits Ziel, andererseits sollte einer der Substituenten, R^1 oder R^2 , chiral sein, sodass ein entsprechender Kupfer(I)- oder Gold(I)-Komplex circular polarisierte Lumineszenz (CPL) zeigt. CPL-fähige Moleküle sind in der Regel strukturell komplex und groß, weshalb das Forschungsinteresse an derart kleinen und verhältnismäßig simplen CPL-fähigen Komplexen durchaus berechtigt ist.^[12d] Inspiriert von *Bertrands* naturstoffbasiertem 5-CAAC mit einem Menthylsubstituenten^[91] sollte über den Substituenten R^2 ein chiraler, sterisch anspruchsvoller Substituent eingeführt werden. Dazu wurde β -Pinen gewählt, da dieses eine terminale CH_2 -Gruppe aufweist, die zu einer Ketengruppe funktionalisiert werden kann, sodass eine *Staudinger-Synthese* nach beschriebenem Verfahren möglich sein sollte (Abbildung 66).

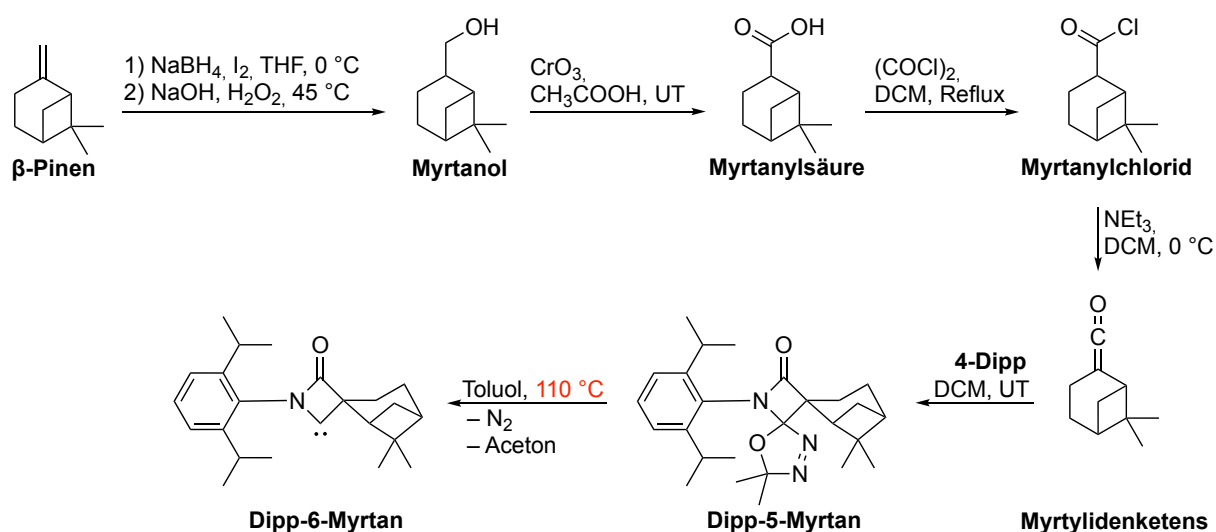
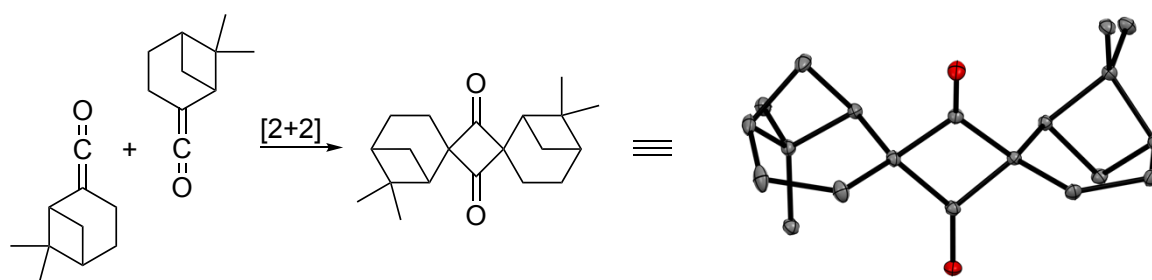


Abbildung 66: Syntheseverfahren zur Darstellung des chiralen BLCs **Dipp-6-Myrtan** ausgehend von β -Pinen.

Chirale, naturstoffbasierte Ketene sind in der Literatur nicht beschrieben, sodass ein Syntheseverfahren für diese entwickelt werden musste. Dazu wird zunächst β -Pinen (die Synthese funktioniert mit beiden Enantiomeren, im Folgenden wurde jedoch mit (-)- β -Pinen gearbeitet) in einer Hydroborierungsreaktion mit Natriumborhydrid und Iod zu Myrtanol umgesetzt. Nach erfolgter (milder) Jones-Oxidation mit Chrom(VI)oxid und Essigsäure wird die so erhaltene Myrtanylsäure mit Oxalylchlorid chloriert. Das Myrtanylchlorid kann wie bereits beschrieben in einer *Staudinger-Synthese* verwendet werden, in der das Myrtanydenketen durch Triethylamin aus dem Myrtanylchlorid gebildet wird. Mangels Präzedenz in der Literatur, wurde zunächst das Myrtylidenketen untersucht. Dieses ist nicht monomer stabil und dimerisiert, wie in einer Kristallstruktur dargestellt (Abbildung 67).



Myrtylidenketen

Abbildung 67: Beobachtete Dimerisierung des Myrtylidenketens, welche durch eine Kristallstruktur des Ketens bestätigt wurde. Die thermischen Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % abgebildet, alle Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersichtlichkeit ausgeblendet.

Das Ketendimer kann in Diethylether mit Triethylamin bei 0 °C dargestellt und nach Filtration (Abtrennung des Triethylammoniumchlorids) der erhaltenen Suspension sowie Entfernen des verbliebenen Lösungsmittels erhalten werden. Oligomerisierungsreaktionen, wie sie für diverse weitere Ketene, auch katalysiert durch Triethylamin/Triethylammoniumchlorid, beobachtet werden,^[102] traten nicht auf. Trotz des hohen sterischen Anspruchs des aliphatischen Rests am Keten konnte das monomere Keten nicht isoliert werden. Dennoch kann der Vorläufer **Dipp-5-Pinan** mit *in situ* generiertem Keten enantiomerenrein erhalten werden, da einerseits alle Reaktionsschritte enantioselektiv erfolgen und andererseits das stereogene Zentrum durch Bildung des Pinanydenketens entfernt wird.

Auf Grundlage der bisherigen Ergebnisse, wonach der Substituent R^1 für eine maximale Stabilisierung des BLCs möglichst groß sein sollte, wurde ausschließlich der Vorläufer **Dipp-5-Pinan** dargestellt und für weitere Experimente verwendet. Tatsächlich konnten auf dem bereits zuvor beschriebenen Weg Abfangreaktionen (siehe Abbildung 36) zu einem Selenoharnstoffderivat **Dipp-6-Myrtan*Se** sowie zu einem Rhodium-BLC-Komplex **Dipp-6-Myrtan*[Rh(COD)Cl]**, welcher durch eine Kristallstrukturanalyse bestätigt wurde, erfolgreich durchgeführt werden.

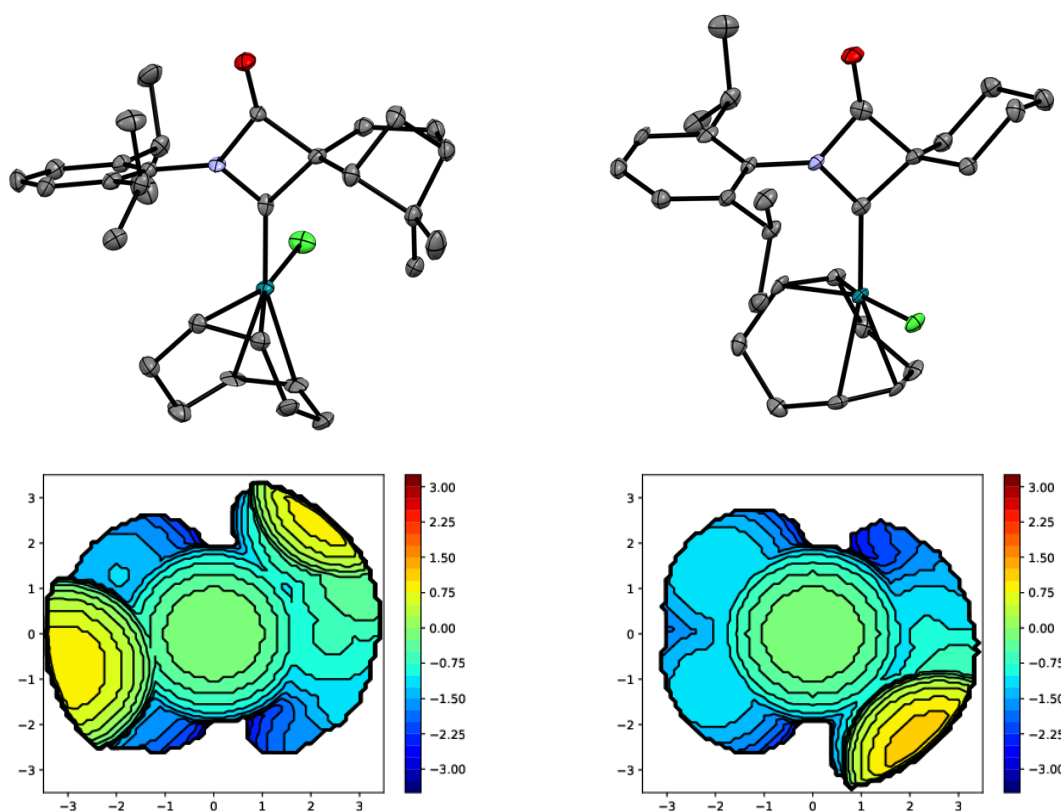


Abbildung 68: Kristallstrukturen von **Dipp-6-Myrtan*[Rh(COD)Cl]** (oben links) und **Dipp-6-sCy*[Rh(COD)Cl]** (oben rechts) und die Schnittbilder aus der Berechnung des verdeckten Volumens derselben darunter. Die thermischen Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % abgebildet, alle Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersichtlichkeit ausgeblendet.

Die Bindungslänge zwischen Carbenkohlenstoffatom und Rhodiumatom von 191,3(8) pm entspricht im Vergleich mit analogen Rhodium-BLC-Komplexen dem erwarteten Wert. Weitere geometrische Parameter entsprechen den bereits diskutierten analogen Komplexen, weshalb von einem vergleichbaren stereoelektronischen Profil ausgegangen wird.

Aufgrund eines verdeckten Volumens von 35,7 % ist es das BLC mit dem bisher höchsten verdeckten Volumen und somit dem besten sterischen Schutz des Carbenzentrums sowie eines potenziell koordinierenden Übergangsmetalls (Abbildung 68 des %Vbur). Durch die Konformation des Pinanydensubstituenten zeigt die Brücke des Pinangerüsts in Richtung des Carbenkohlenstoffatoms und schirmt dieses effizienter ab, als es ein Cyclohexylidensubstituent tun könnte, von welchem das Pinangerüst als Derivat aufgefasst werden kann (Abbildung 68, oberer Teil der Abbildung). Zudem wird durch die Verbrückung des Zyklus ein Ringflip verhindert, sodass die Verbrückung besonders hilfreich für eine Rigidität des sterischen Schutzes des Carbenzentrums ist. Erneut zeigt sich der Einfluss des spitzen NCC-Winkels von $92.3(7)^\circ$, welcher trotz eines deutlich größeren spiro-verknüpften Pynanydensubstituenten im Vergleich mit einem Cyclohexylidensubstituenten eine Zunahme des verdeckten Volumens um mehr als 4,3 % verhindert. Durch Begasung des Komplexes **Dipp-6-Myrtan***[Rh(COD)Cl] mit Kohlenstoffmonoxid in Dichlormethan bei Umgebungstemperatur kann der Komplex **Dipp-6-Myrtan***[Rh(CO)₂Cl] dargestellt werden, sodass nach IR-Spektroskopie ein TEP-Wert von 2064 cm^{-1} ermittelt wird. Gemessen am TEP ist das zugrundeliegende BLC **Dipp-6-Myrtan**, wenn auch minimal, der stärkste σ -Donor aller bisher dargestellten BLCs. Mit einer chemischen Verschiebung von 878 ppm des Selenoharnstoffderivats **Dipp-6-Myrtan***Se im $^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ist das zugrunde-liegende BLC ebenfalls den zuvor beschriebenen BLCs nahezu identisch und ein starker π -Akzeptor. Zusammengefasst wird das stereoelektronische Profil des ersten chiralen β -Lactam Carbens als nahezu identisch mit zuvor charakterisierten, aber als für die Stabilität von Übergangsmetallkomplexen leicht optimiert, bewertet. Für die Anwendung von **Dipp-6-Myrtan** in der Synthese von Kupfer(I)- sowie Gold(I)-Komplexen musste zunächst das HCl-Addukt **Dipp-6-Myrtan***HCl dargestellt werden (Abbildung 69).

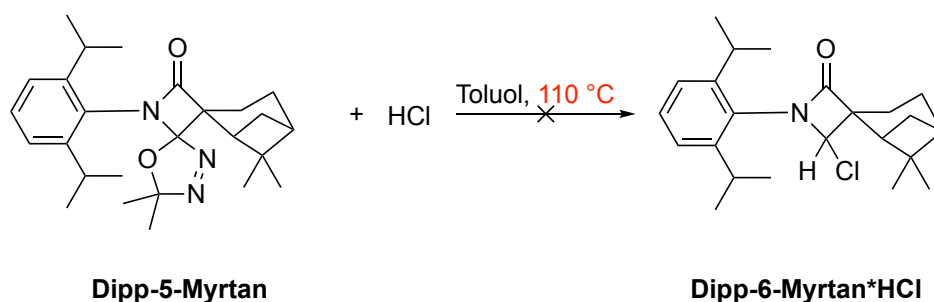


Abbildung 69: Syntheschema zur Darstellung des HCl-Addukts **Dipp-6-Myrtan***HCl.

Eine Synthese von diesem gelang, vermutlich aufgrund der Instabilität von diesem, nicht reproduzierbar. Lediglich $^1\text{H-NMR}$ -Spektren geben anhand eines sichtbaren, aciden Protons bei 7,56 ppm Hinweis auf die erfolgreiche Synthese. Somit konnte keine Folgechemie und auch keine BLC-Chemie bei tiefer Temperatur durchgeführt werden. Dennoch sind die Ergebnisse für zukünftige Arbeiten spannend und verdeutlichen die enorme strukturelle Diversität der β -Lactam Carbene.

3.4.3 Modifizierte BLCs als bidentate Liganden

Da die Modifikation der BLCs zur Synthese stabiler Kupfer(I)- und Gold(I)-BLC-Komplexe bisher nicht gelang, sollte einer der Substituenten R^1 und R^2 so gewählt werden, dass ein bidentater BLC-Ligand erhalten wird, welcher idealerweise Übergangsmetalle sehr gut zu stabilisieren vermag. Aufgrund der Vielfalt aromatischer primärer Amine wurde 8-Aminochinolin als Amin der Wahl identifiziert. Dieses Benzo[*b*]pyridin-Derivat wird großindustriell für die Synthese von Malariamedikamenten benötigt und ist damit einerseits kostengünstig verfügbar, andererseits ist das Stickstoffatom des anellierten Pyridinrings mit seinem freien Elektronenpaar mit der Aminfunktionalität des Benzolrings zur selben Seite des Moleküls gerichtet. Dadurch soll ein bidentates BLC **8AQ-6-R²** dargestellt werden, welches Übergangsmetalle einerseits durch einen Elektronendonator (das Stickstoffatom des anellierten Pyridins) sowie einen starken Elektronenakzeptor (das Carbenkohlenstoffatom selbst) stabilisiert, andererseits durch dieses Donor-Akzeptor-Verhalten zu ausgeprägter Lumineszenz führt (Abbildung 70). Ferner sind trigonal-planare Kupfer(I)-Komplexe für ihre außerordentliche thermische Stabilität bekannt. Glücklicherweise gelang die Synthese der Vorläufer vom Typ **8AQ-5-R²₂** mit $\text{R}^2 = \text{Me}, \text{Cl}$ und Ph sowie des Vorläufers **8AQ-5-sCy** über alle Schritte mit zufriedenstellenden Ausbeuten nach dem bereits ausgearbeiteten Syntheschema. Einzig die Synthese des Semicarbazidderivats **2-8AQ** musste aufgrund von Löslichkeitsproblemen abgewandelt werden. Statt Ethanol wurde die Synthese in Dimethylsulfoxid bei 120 °C durchgeführt und das Produkt anschließend mit Wasser gefällt. Alle so erhaltenen Vorläufer wurden durch SCXRD-Experimente in ihrer Struktur bestätigt (Abbildung 71).

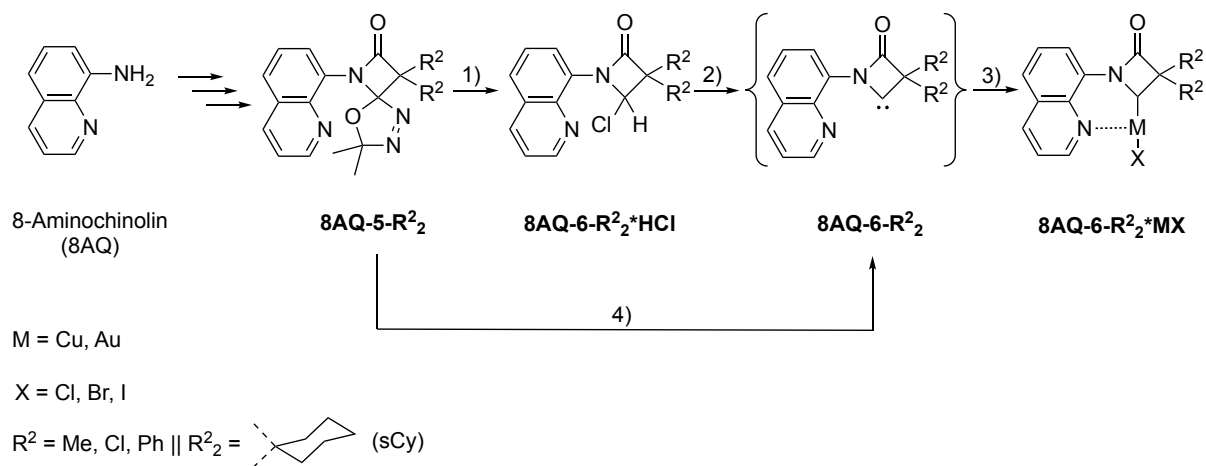


Abbildung 70: Syntheschema zur Darstellung von Kupfer(I)- und Gold(I)-BLC-Komplexen, wobei das BLC durch die Verwendung von 8-Aminoquinolin als Ausgangsedukt (siehe auch Syntheschema in Abbildung 31) bidentat ist. Die hier durchgeführten Reaktionsschritte sind: 1) HCl_(g), Toluol, 110 °C; 2) NaHMDS, THF, -80 °C; 3) CuX oder (tth)AuCl, THF, UT. UT = Umgebungstemperatur. Es wurden alle möglichen Substitutionsmuster mit R² sowie für M = Cu alle Substitutionsmuster mit X permutiert. Für M = Au gilt nur X = Cl.

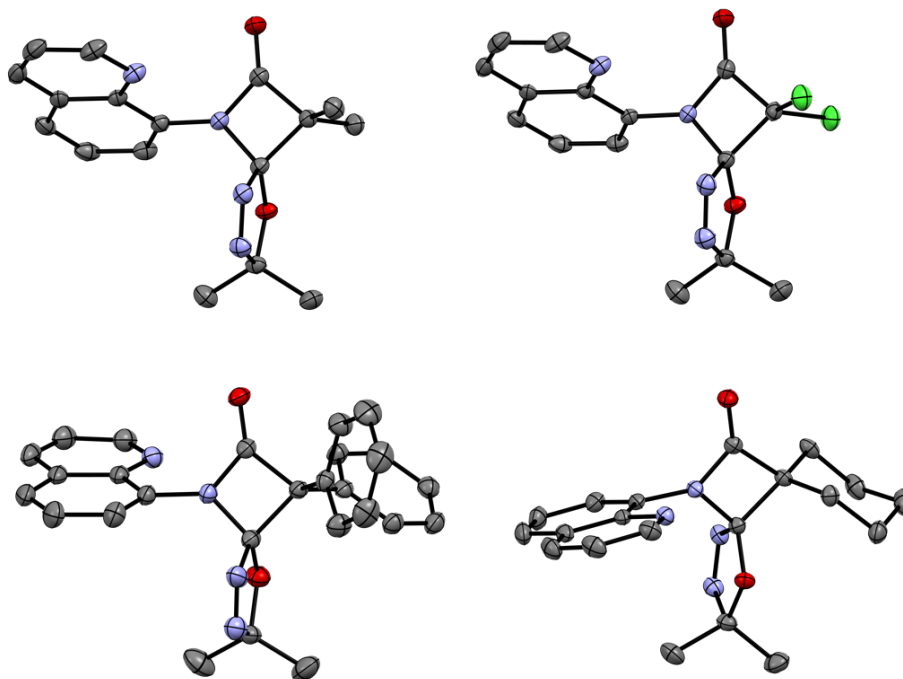


Abbildung 71: Kristallstrukturen aller vier Vorläufer **8AQ-5-R²** mit R² = Me, Cl und Ph sowie **8AQ-5-sCy** im Vergleich, wobei eine strukturelle Ähnlichkeit und sogar isostrukturelle Beziehung für R² = Me und Cl vorliegt. Die thermischen Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % abgebildet, alle Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersichtlichkeit ausgeblendet.

Bereits hier wird deutlich, dass es keine strukturellen Abweichungen von den bereits dargestellten BLCs gibt. Das Aminochinolinfragment ist jedoch so gedreht, dass es zu keiner sterischen Spannung mit dem spiro-verknüpften 1,3,4-Oxadiazolring kommt. Interessanterweise scheiterten Abfangversuche nach bekannten Methoden mit allen Vorläufern des Typs **8AQ-5** mit Ausnahme des Vorläufers **8AQ-5-Ph₂**. Von diesem konnte die Bildung des Carbens **8AQ-6-Ph₂** zunächst durch einen Selenabfang auf „heißer“ Syntheseroute nachgewiesen werden. Auch dieses Selenoharnstoffderivat **8AQ-6-Ph₂*Se** konnte mittels ⁷⁷Se{¹H}-NMR-Spektroskopie charakterisiert werden und offenbart bei einer chemischen Verschiebung des Selenatoms von 875 ppm einen ebenfalls starken π-Akzeptorcharakter.

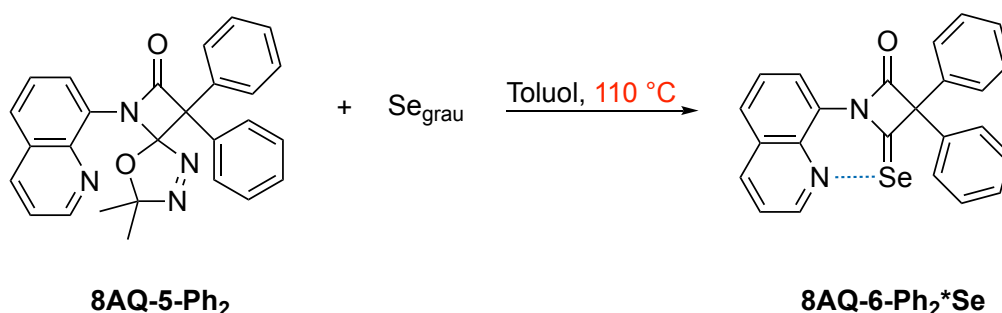


Abbildung 72: Syntheschema zur Darstellung des Selenoharnstoffderivats **8AQ-6-Ph₂*Se** zur Bestimmung des π-Akzeptorcharakters des zugrundeliegenden BLCs **8AQ-6-Ph₂**. Die Donoreigenschaften des Stickstoffatoms des anellierten Pyridinrings des Chinolinsubstituenten sind eingezeichnet und beeinflussen die chemische Verschiebung im ⁷⁷Se{¹H}-NMR-Spektrum des Selenatoms.

Allerdings ist fraglich, wie aussagekräftig dieser Wert ist, da eine starke räumliche Nähe zwischen dem Stickstoffatom des anellierten Pyridinrings des Chinolinsubstituenten sowie dem Selenatom besteht. So konstatierte *Bertrand*, dass nicht-klassische Wechselwirkungen von Selenatomen mit nahegelegenen Wasserstoffatomen die Werte der chemischen Verschiebung beeinflussen können und somit die Linearität der Methode beziehungsweise Skala aufgehoben ist.^[103] Dadurch wird plausibel, warum die hiesige berechnete chemische Verschiebung um 120 ppm vom elektronisch recht ähnlichen BLC **Ph-6-Ph₂** abweicht. Dennoch ist dies als positive Erkenntnis zu werten, da die donierende Eigenschaft des Chinolin-Stickstoffatoms offensichtlich Elektronendichte zum Selenatom schiebt (Abbildung 72). Dies bestätigt das von Beginn an gewünschte Merkmal eines bidentaten BLC-Liganden.

Jedoch konnte aufgrund der Eigenschaft eines bidentaten Systems kein TEP-Wert bestimmt und kein entsprechender Iridium- oder Rhodium-BLC-Komplex synthetisiert werden. Zudem waren Syntheseveruche von Übergangsmetallkomplexen mit den Abfangreagenzien CuX (X = Cl, Br, I) sowie Au(tht)Cl bei 110 °C in Toluol nicht erfolgreich. Erneut stellte sich die Frage nach der thermischen Stabilität der resultierenden Produkte. Der Versuch, einen Palladium-BLC-Komplex mit Pd(COD)Cl₂ auf „heißem“ Syntheseweg darzustellen, ergab nach bisher ungeklärtem Reaktionsmechanismus ein Derivat eines Palladium-Vorläufer-Komplexes (Abbildung 73). Dessen Struktur wurde mittels Kristallstrukturanalyse nachgewiesen und verdeutlicht, dass auch die koordinierenden Eigenschaften der Stickstoffatome des 1,3,4-Oxadiazol-Fragments berücksichtigt werden müssen.

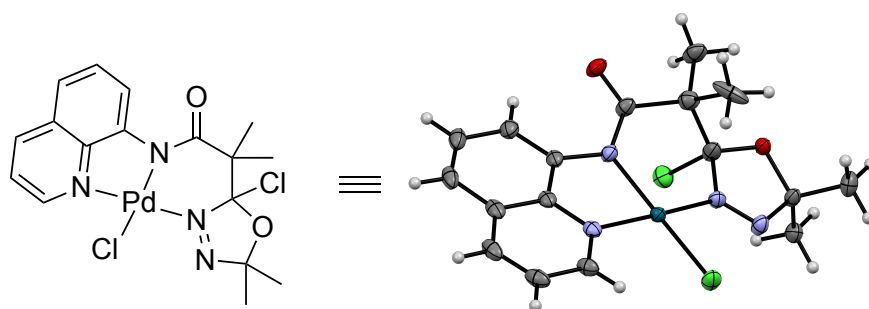


Abbildung 73: Erhaltener Palladium-Vorläufer-Komplex **8AQ-(5-Me₂*Cl)*PdCl**, welcher durch Erhitzen einer toluolischen Lösung von **8AQ-5-Me₂** und Pd(COD)Cl₂ erhalten wird. Die thermischen Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % abgebildet.

Um das Problem hoher Temperaturen bei der Bildung gewünschter Übergangsmetallkomplexe zu umgehen, wurde die Synthese des HCl-Addukts **8AQ-6-Ph₂*HCl** angestrebt. Dieses konnte allerdings aufgrund einer unerwarteten Nebenreaktion (Abbildung 74) nicht auf dem bereits etablierten Syntheseweg für HCl-Addukte dargestellt werden. Erhalten wurde ein 1,4-Dioxan-Addukt, welches offensichtlich nach einer Ringöffnung des 1,4-Dioxans aus einem Angriff eines Carbens sowie Reaktion mit einem Molekül Chlorwasserstoff entstand und in quantitativer Ausbeute isoliert werden konnte. Kristalle wurden aus einer siedenden gesättigten *n*-Hexanlösung mit anschließendem Abkühlen dieser auf –20 °C erhalten, sodass die ungewöhnliche Struktur durch SCXRD zweifelsfrei aufgeklärt wurde.

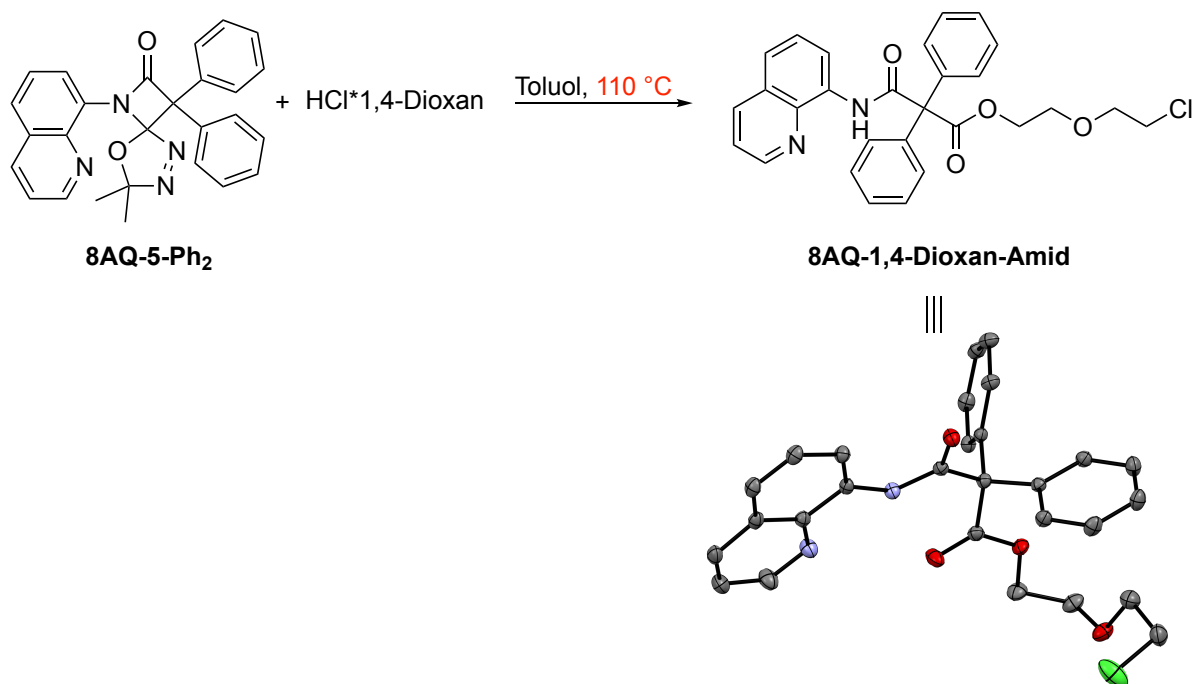


Abbildung 74: Bei dem Versuch, das HCl-Addukt **8AQ-6-Ph₂*HCl** nach zuvor etabliertem Verfahren mit vier molarer HCl/1,4-Dioxan-Lösung in Toluol darzustellen, beobachtete Reaktion. Dabei wird das Amid **8AQ-1,4-Dioxan-Amid** nach einem ungeklärten Reaktionsmechanismus erhalten. Dessen Konformation konnte durch eine Kristallstrukturanalyse bestätigt werden. Die thermischen Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % abgebildet, alle Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersichtlichkeit ausgeblendet.

Der Reaktionsmechanismus ist unbekannt, derartige Derivate sind bei vorherigen Synthesen nicht aufgetreten und lassen auf eine einzigartige Reaktivität sowie einen doch erheblichen Einfluss des Chinolinfragments auf die Reaktivität des BLCs schließen. Zur Umgehung einer Reaktion mit 1,4-Dioxan, wurde Toluol mit Chlorwasserstoffgas unter inerten Bedingungen gesättigt und anschließend zur Thermolyse verwendet. Das dadurch erhaltene HCl-Addukt **8AQ-6-Ph₂*HCl** (Abbildung 75) wurde nach säulenchromatographischer Aufreinigung (SiO₂, Cyclohexan/Dichlormethan 5:1) als farbloser, luftstabiler Feststoff mit 82 % Ausbeute isoliert.

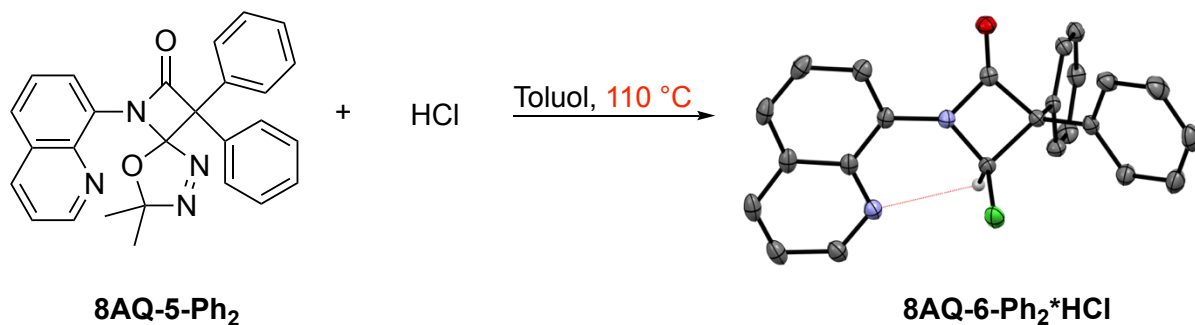


Abbildung 75: Synthese des HCl-Addukts **8AQ-6-Ph₂*HCl** mit Chlorwasserstoffgas anstatt einer HCl/1,4-Dioxan-Lösung. Die Kristallstruktur offenbart eine intramolekulare Wasserstoffbrücke über 249,8(12) pm (rot eingezeichnet). Die thermischen Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % abgebildet. Zur besseren Übersichtlichkeit wurden mit Ausnahme des H_{C-Cl}-Atoms alle Wasserstoffatome ausgeblendet.

Nach einem SCXRD-Experiment wurde sowohl die angestrebte Konstitution bestätigt als auch eine vergleichsweise mittelstarke Wasserstoffbrückenbindung zwischen dem Stickstoffatom des Chinolinfragments sowie dem aciden Proton des β -Lactamgerüsts mit einer Länge von 249,8(12) pm deutlich (Abbildung 75, rot eingezeichnet). Diese ist deutlich kürzer als eine Wasserstoffbrücke in einem Wasser/Pyridin-Gemisch von 280,0(9) pm.^[104] Gleichzeitig scheint dies der Grund für den Erhalt eines neutralen HCl-Addukts zu sein, bei welchem das Stickstoffatom des Chinolinfragments nicht durch Chlorwasserstoff als starke Säure während der Synthese zusätzlich deprotoniert wird. Dieselben Befunde liegen mit dem HCl-Addukt **8AQ-6-Cl₂*HCl** vor, bei welchem die zuvor beschriebene Wasserstoffbrücke die exakt gleiche Länge hat (siehe experimenteller Teil für die Kristallstruktur). Aufgrund dieser nicht zu vernachlässigenden Stabilisierung der Vorläufer waren Deprotonierungsversuche nach dem anfangs beschriebenen Verfahren nicht erfolgreich. Weiterführende Deprotonierungsversuche mit der Schlosser-Base in *n*-Hexan bei Umgebungstemperatur waren ebenfalls nicht erfolgreich. Gleichfalls blieben Versuche erfolglos, einen kationischen Vorläufer nach bereits eingangs beschriebenen Methoden darzustellen. Dies wurde versucht, da einerseits die Deprotonierung zu einer neutralen Spezies erleichtert werden könnte und andererseits ein kationischer Vorläufer nun durch eine intramolekulare Wasserstoffbrücke hätte stabilisiert werden können. Bedingt durch die erfassten Limitierungen des 8-Aminochinolin-basierten BLCs wurden keine weiteren Untersuchungen mit dem System durchgeführt.

4 Zusammenfassung

Mit den β -Lactam-Ylidene wurde im Rahmen dieser Arbeit eine bislang unbeachtete Klasse von NHCs erstmals systematisch untersucht. Es wurde ein modulares, effizientes und kostengünstiges allgemeines Syntheseverfahren für die Carben-Vorläufer und die β -Lactam Carbene (BLCs) selbst mit hohen Ausbeuten ausgearbeitet. BLCs zeigen einerseits die typische Reaktivität ambiphiler NHCs, andererseits offenbaren sie eine präzedenzlose organische Reaktivität (siehe Abbildung 76).

Die nachfolgende Abbildung 76 fasst alle erfolgreichen experimentellen Arbeiten zusammen. Die breite Variationsmöglichkeit der Substituenten R^1 und R^2 gestattet eine zielgerichtete Einstellung des sterischen Anspruchs des betreffenden BLCs sowie – in geringerem Ausmaß – seiner elektronischen Eigenschaften. Die besondere Variationsbreite des Substituenten R^2 ermöglicht auch die Herstellung von spiro-anellierten sowie chiralen BLCs. Schlüsselschritt für die BLC-Synthese ist die thermolytische Fragmentierung von spiro-verknüpften 1,3,4-Oxadiazol-Vorläufern **5** in einer 1,3-dipolaren Cycloreversion. Bei dieser Methode werden die BLCs bei einer Temperatur von 110 °C unter Freisetzung von Aceton und Stickstoff gebildet. Alternativ können BLCs auch aus den entsprechenden HCl-Addukten **6*HCl** durch Deprotonierung mit einer starken Base wie NaHMDS bei –80 °C erhalten werden. Diese kalte Route vermeidet thermische Nebenreaktionen, erweitert den Rahmen der Carbenchemie erheblich und ermöglicht erstmals die spektroskopische Charakterisierung eines persistenten BLCs bei –20 °C. Darüber hinaus demonstriert die systematische Untersuchung der Thermolyse der Vorläufer **5** die Komplexität potenzieller Nebenreaktionen während der Bildung von BLCs sowie die thermische Instabilität dieser. Es konnte der Nachweis erbracht werden, dass BLCs bis zu diesem Zeitpunkt nicht nachweisbar waren und dass die hier erstmalig dargestellten Vorläufer **6*HCl** für eine breite Anwendung der BLCs zwingend erforderlich sind. Diese Tatsache lässt sich durch die thermische Zersetzung gebildeter BLCs bei 110 °C zu den Ketenimininen **10** begründen, welche teils unverzüglich an Luft zu den Amidinen **7** hydrolysieren und eine Isolierung der BLCs nach Exposition dieser gegenüber hohen Temperaturen unmöglich machen.

Es wurde festgestellt, dass die für die Thermolyse des Vorläufers **5** erforderliche Thermolysetemperatur durch eine Derivatisierung signifikant reduziert werden konnte. Konkret konnte die Temperatur auf 50 °C herabgesetzt werden, wenn Acetophenon anstatt Aceton abgespalten wurde. Allerdings trat dadurch eine 1,4-sigmatrope Umlagerung als Konkurrenzreaktion in Erscheinung.

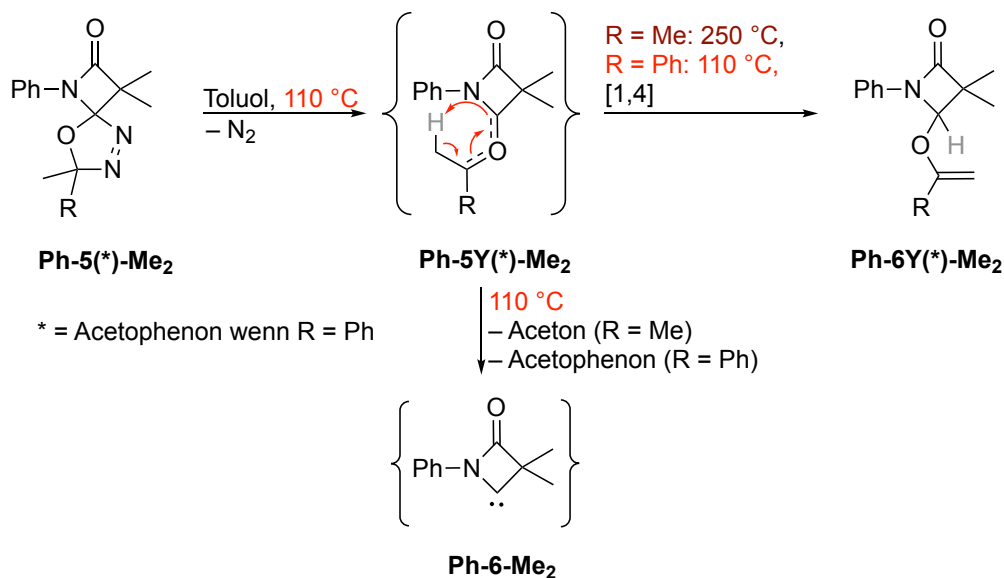


Abbildung 77: Beobachtete Konkurrenzreaktion zu Ketonabspaltung, wenn Acetophenon statt Aceton abgespalten wird oder eine höhere Thermolysetemperatur verwendet wird.

Selbst wenn dieses Problem (Abbildung 77) in Zukunft umgangen werden könnte, neigen gebildete BLCs **6** zu bimolekularen Reaktionen mit den Vorläufern des Typs **5**, welche olefinische **8** sowie N₂-verbrückte Dimere **9** ergeben. Unter bestimmten Voraussetzungen ist es möglich, bimolekulare Reaktionen durch die Verwendung von Substituenten R² zu unterdrücken, die eine geeignete Größe aufweisen. Daher ist der Einsatz von HCl-Addukten **6*HCl** die einzige Möglichkeit, eine saubere BLC-Bildung ohne Nebenreaktion zu erreichen. Die in den vorangegangenen Abschnitten beschriebenen Nebenreaktionen der BLCs **6** zeigen eine evidente amphiphile Reaktivität. In der wissenschaftlichen Literatur wurden bereits entsprechende Reaktionen der intermediären BLCs mit Styrol, Alkoholen und Isonitrilen dokumentiert. In der vorliegenden Arbeit konnte jedoch eine zusätzliche Reaktion mit Aceton zu einem Epoxid **11** nachgewiesen werden.

Gemäß den Ergebnissen von *Molecular-Dynamics*-Simulationen bilden sich die Epoxide **11** aus einem koordinierten Angriff an das Carbonylkohlenstoff- sowie das Sauerstoffatom des Acetons in einer Cyclopropanierungsreaktion. Die amphiphile Reaktivität wurde mittels einer elektronischen Charakterisierung der BLCs bestätigt. Durch $^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie verschiedener Selenoharnstoffderivate **6*Se** ergaben sich Werte der chemischen Verschiebung von 812-995 ppm, welche auf starke π -Akzeptoreigenschaften zurückzuführen sind. Zudem wurden TEP-Werte ($2065\text{-}2071\text{ cm}^{-1}$) berechnet, welche einen äußerst schwachen σ -Donatorcharakter belegen. Im Rahmen einer empirischen Untersuchung wurden mittels Einkristallröntgendiffraktometrie NCC-Winkel von 86° bis 94° in BLC-Übergangsmetallkomplexen bestimmt. Die Ergebnisse dieser Studie legen nahe, dass die Hypothese, die in der Literatur aufgestellt wurde, dass ein spitzer Winkel rund um ein Carbenkohlenstoffatom die σ -Donoreigenschaften herabsetzt, bestätigt werden kann. Zudem bleibt durch den spitzen NCC-Winkel das verdeckte Volumen trotz der Variation von Substituenten mit unterschiedlichem sterischem Anspruch in einem Bereich von 29,4-35,7 % eher klein und bewegt sich in einem kleineren Bereich, als es bei stumpferen NCC- oder NCN-Winkeln anderer NHCs der Fall ist. Daher ist eine Variation der Substituenten R^1 und R^2 auch zukünftig vielversprechend. Einerseits wird auf diese Weise das BLC selbst weiter stabilisiert, sodass ein frei isolierbares BLCs erhalten werden kann. Andererseits werden auch Übergangsmetallkomplexe, beispielsweise Kupfer(I)- und Gold(I)-BLC-Komplexe, zugänglich gemacht. Diese konnten mutmaßlich aufgrund unzureichender sterischer Abschirmung der Metallzentren nicht erfolgreich dargestellt werden.

Da Versuche der Vorläuferdiversifizierung (Abbildung 32) mit verschiedensten Substituenten über den in dieser Arbeit etablierten Syntheseweg misslangen, sollten weitere Modifizierungen der *Staudinger-Synthese* untersucht werden. Besonders vielversprechend ist dabei die Verwendung von aktiviertem Dimethylsulfoxid während der *Staudinger-Synthese*.^[105] Bei anderen β -Lactamsynthesen gelang so der Erhalt von Produkten, die durch eine konventionelle *Staudinger-Synthese* nicht zugänglich waren. Zudem wird diese Methode als besonders mild beschrieben, sodass keine hohen Temperaturen für sterisch anspruchsvolle Ketene oder Imine erforderlich sind und keine Produktthermolysen während der *Staudinger-Synthese* zu erwarten ist.

Aufgrund der Tatsache, dass das dargestellte HCL-Addukt **8-AQ-6-Ph₂*HCl** des bidentaten BLCs **8-AQ-6-Ph₂** aufgrund einer intramolekularen Wasserstoffbrücke nicht deprotoniert werden konnte, ist ein Vorläufer **8-AQ-6-Ph₂*Cl₂** aus einer Reaktion eines BLCs mit elementarem Chlor vielversprechend. Die vorliegende Substanz könnte unter Einsatz von elementarem Kalium und der Abscheidung von Kaliumchlorid zum BLC **8-AQ-6-Ph₂** umgesetzt werden. Eine analoge reduktive Entschwefelung könnte mit dem Thioharnstoffderivat **8-AQ-6-Ph₂*S** durchgeführt werden.

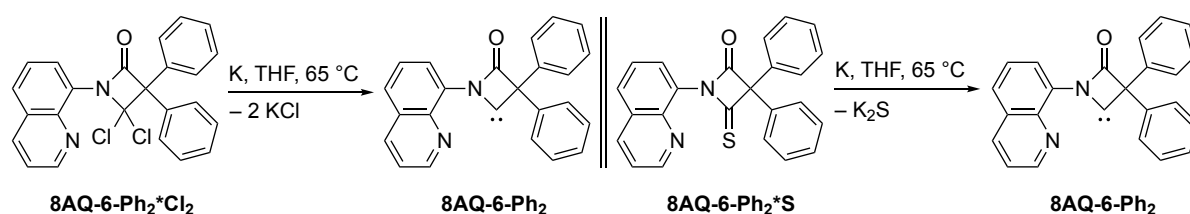


Abbildung 78: Alternative, noch zu untersuchende Möglichkeiten zur Carben-generierung durch Reduktion von Vorläufern.

Der Versuch, ein Biscarben durch Reduktion des BLC-Carbonylrückgrats mit anschließender Chlorierung und Deprotonierung darzustellen, gelang nicht. Stattdessen wurde eine Ringöffnung des β -Lactams durch die Reduktion (**Dipp-13-Me₂**) beobachtet. Weitere bidentate BLCs, genauer Biscarbene, könnten durch Modifikation der Substituenten R² zugänglich gemacht werden. Durch ein asymmetrisches Mono-Azid-Keten (Abbildung 79) kann ein postsynthetisch modifizierbarer Vorläufer **R¹-5-HN₃** dargestellt werden. Durch Click-Reaktionen ist der Aufbau eines 1,2,3-Triazin-Fragments möglich. Nach Methylierung zum Vorläufer **R¹-5-1,2,3-TAR²** und nachfolgender Deprotonierung kann dieses Fragment das Grundgerüst für ein mesoionisches *N*-heterocyclisches Carben (mNHC) bilden. Dabei kann frei gewählt werden, ob ein BLC durch Thermolyse, ein mNHC durch Deprotonierung oder ein bidentates BLC mit zwei unterschiedlichen carbenoiden Zentren durch Deprotonierung in der Hitze generiert wird – möglicherweise auch konsekutiv, wenn ein Carbenkohlenstoffatom bereits an ein Übergangsmetallatom koordiniert ist.

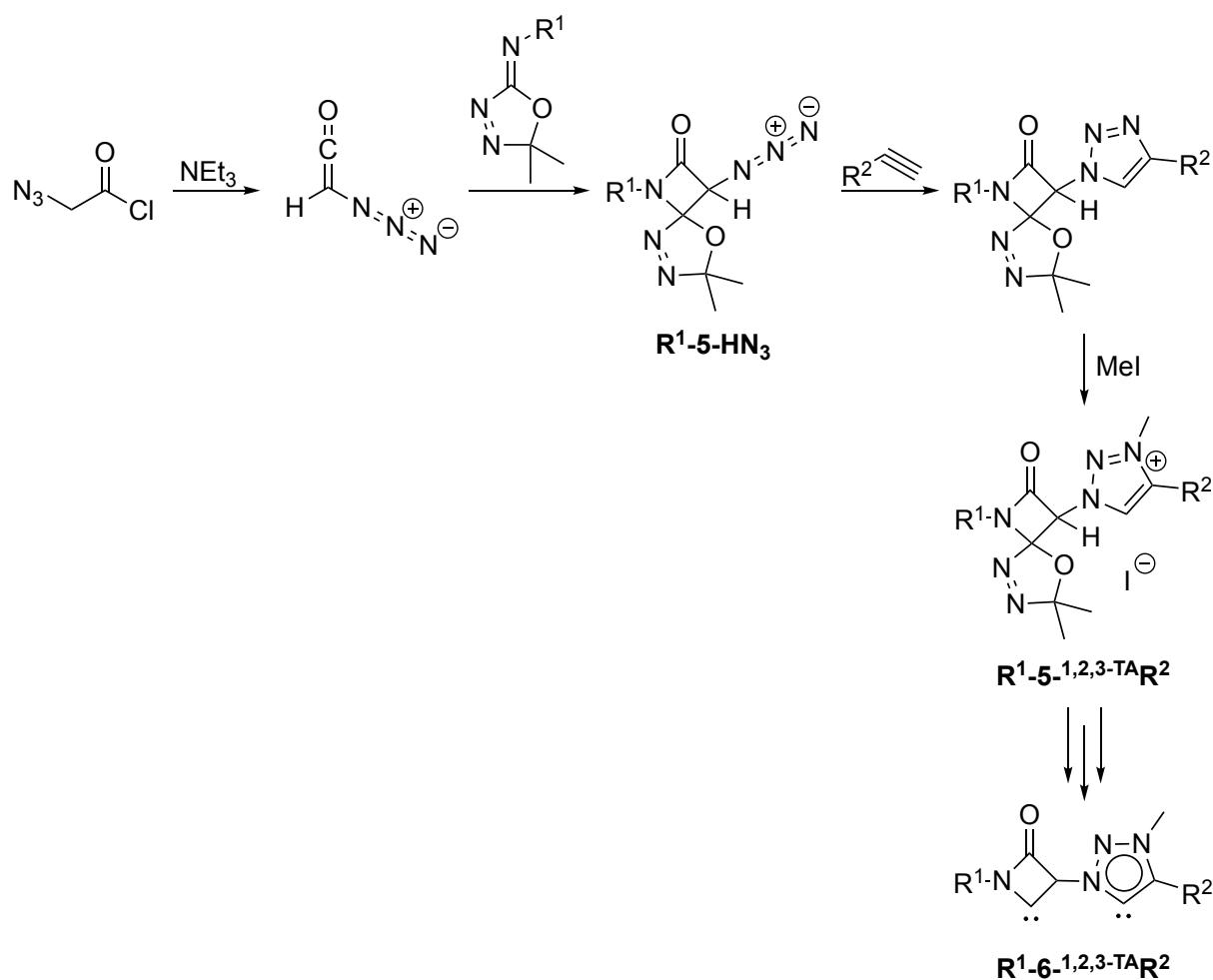


Abbildung 79: Syntheschema zur Darstellung von triazinbasierten mNHC-BLC-Biscarbene $R^1-6-1,2,3-TAR^2$.

Die hohe Stabilität der Iridium- und Rhodium-BLC-Komplexe selbst bei 110 °C über einen längeren Zeitraum hinweg eröffnet faszinierende Untersuchungsmöglichkeiten im Bereich der Katalyse bei derartigen Temperaturen. Das BLC **Dipp-6-Pinan** ist in diesem Zusammenhang von besonderem Interesse, da es sowohl eine Chiralität aufweist als auch eine strukturelle Modifikation des Vorläufers zulässt. Aufgrund des höchsten verdeckten Volumens von diesem BLC von 35,7 % sollte versucht werden, dieses als freies BLC zu isolieren. Da das entsprechende HCl-Addukt für eine Anwendung zu empfindlich ist, bleibt die reduktive Entschwefelung des Thionharnstoffderivats **Dipp-6-Pinan*S** mit elementarem Kalium eine vielversprechende Option. Dass die Synthese von katalytisch besonders interessanten Komplexen grundsätzlich möglich ist, konnte die Synthese von **Dipp-6-sCy*[APC]** exemplarisch verdeutlichen.

Die nun etablierte innovative Klasse der β -Lactam Carbene bietet schließlich ein breites Spektrum an potenziellen Forschungsmöglichkeiten. Eine wesentliche Erkenntnis besteht darin, dass BLCs ein außergewöhnliches stereoelektronisches Profil aufweisen, eine bemerkenswerte ambiphile Reaktivität zeigen und sich in ihrer Struktur deutlich von allen verfügbaren NHCs unterscheiden. Letztlich ist festzuhalten, dass das dargestellte BLC **Dipp-6-Ph₂** das erste persistente, viergliedrige NHC mit rein organischem Rückgrat ist.

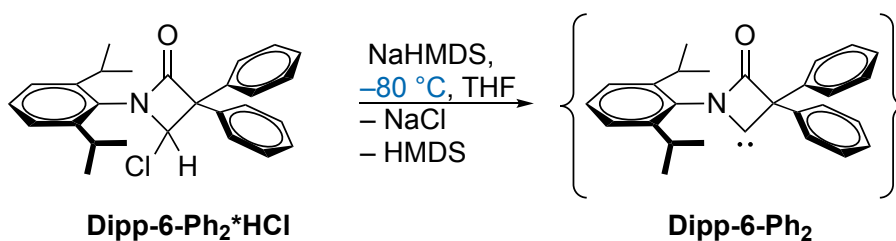


Abbildung 80: Erstes persistentes viergliedriges, rein organisches BLC und damit auch NHC.

5 Summary

In this study, a methodical examination of β -lactam ylidenes, initially suspected to be an imperceptible intermediate highly reactive species, was conducted. This pioneering work led to the identification of a hitherto unrecognized class of *N*-heterocyclic carbenes (NHCs), the class of β -lactam carbenes (BLCs). Subsequent studies characterized their distinctive structural and electronic properties, reactivity profiles, and provided the initial evidence for their existence. Figure 81 summarises all the successful experimental work.

A highly modular, efficient, and cost-effective general synthesis method for the precursors and the BLCs themselves with high yields was developed. The synthesis of chiral, natural product-based BLCs and a potentially bidentate BLC ligand was achieved. Subsequently, a systematic variation of the substituents R^1 and R^2 was carried out, enabling the steric and electronic properties to be adapted to the chemical requirements. In addition, the generation of BLCs has been achieved through thermolytic fragmentation of spiro-fused 1,3,4-oxadiazole precursors **5** at 110 °C in a 1,3-dipolar cycloreversion reaction. This process results in the release of elemental nitrogen and Aceton. An alternative procedure entails a complementary synthesis process, wherein a classic HCl adduct, designated as **6*HCl**, undergoes deprotonation with a strong base, such as NaHMDS, at a temperature of -80 °C. This latter technique enabled the detection of a persistent BLC, designated as **Dipp-6-Ph₂**, through $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spectroscopy revealing a chemical shift of 287 ppm at a temperature of -20 °C. Furthermore, systematic investigation of the thermolysis of precursors **5** demonstrated the complexity of potential side reactions during the formation of BLCs and their thermal instability. The precursors **6*HCl**, which are presented here for the first time, are essential for the broad application of BLCs. This fact can be explained by the thermal decomposition of formed BLCs at 110 °C to ketenimines **10**, some of which undergo immediate hydrolysis in air to amides **7**, making it impossible to isolate the BLCs after exposure to high temperatures.

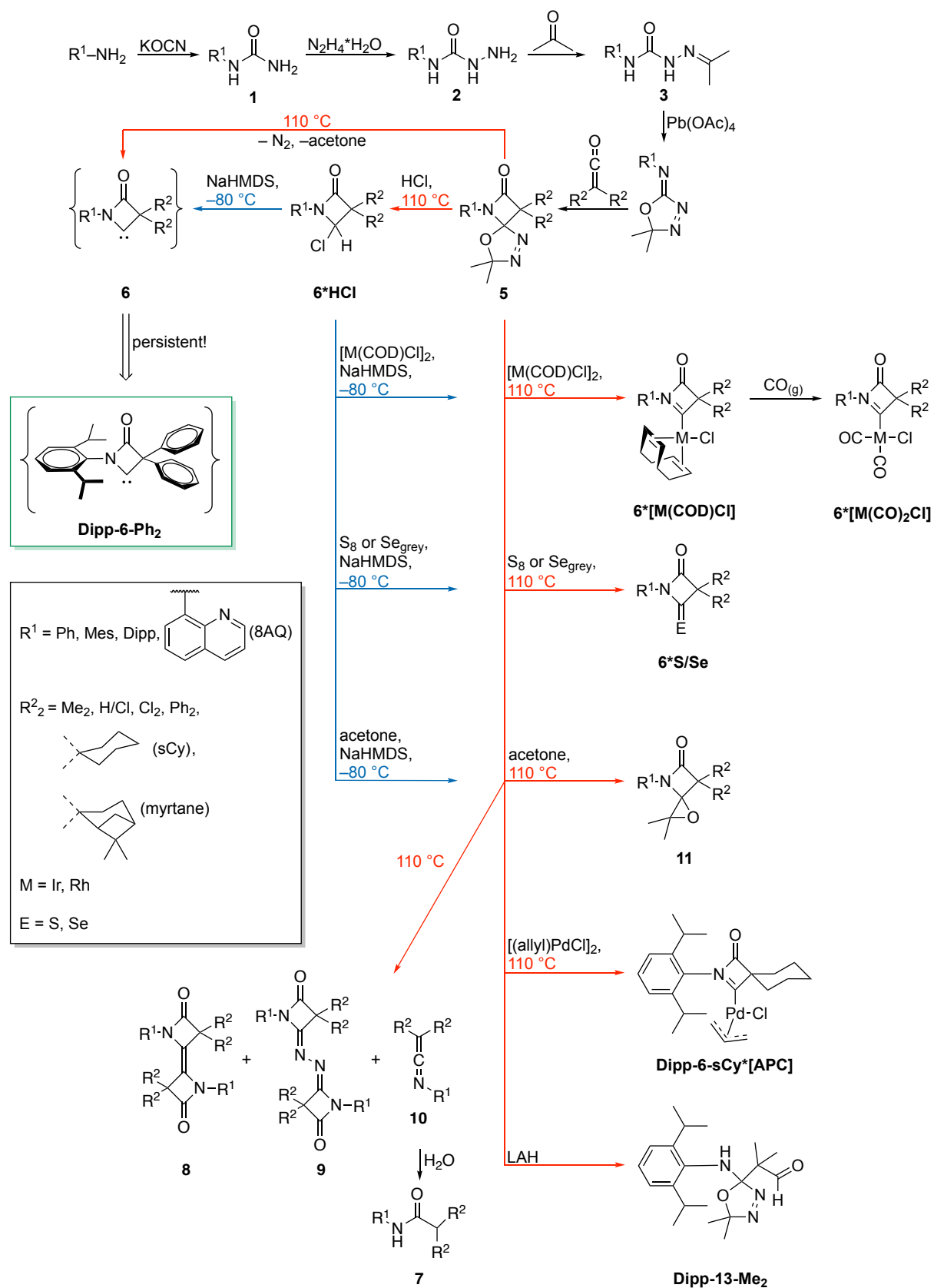


Figure 81: A schematic summary of BLC synthesis and its reactions. Red: 'hot' BLC generation; blue: 'cold' BLC generation; green: the first purely organic, four-membered, persistent BLC and thus also NHC.

It was determined that the thermolysis temperature required for the thermolysis of precursor **5** could be significantly reduced by derivatization. Specifically, the temperature could be reduced to 50 °C when acetophenone was cleaved as opposed to Aceton. However, this process led to a 1,4-sigmatropic rearrangement, a competing reaction that emerged as a result of the initial transformation.

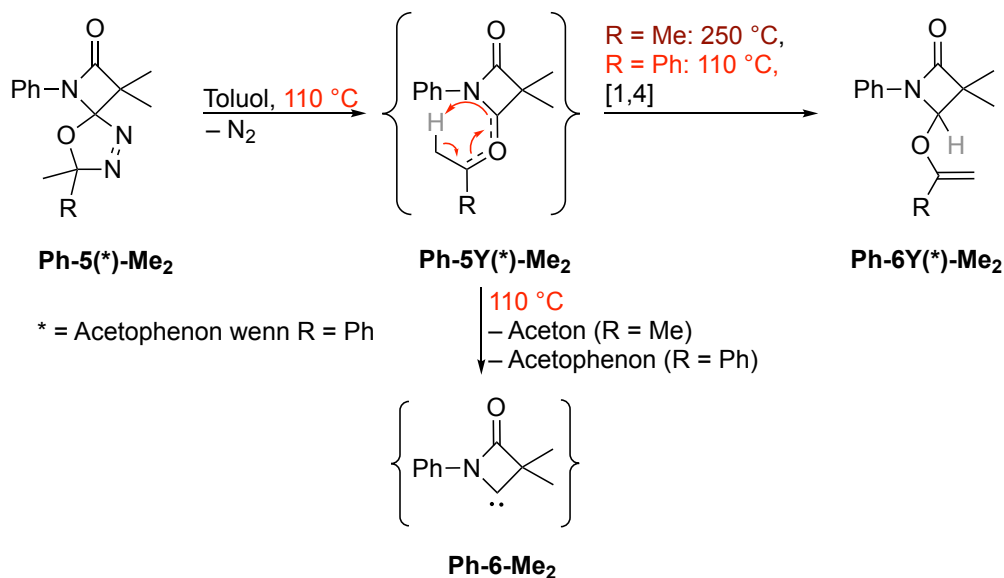


Figure 82: Observed competitive reaction to ketone elimination when either acetophenone is cleaved instead of Aceton, or a higher thermolysis temperature is used.

Notwithstanding the potential for future circumvention of this issue, BLCs **6** formed exhibit a propensity to engage in bimolecular reactions with precursors of type **5**, yielding olefinic **8** and N₂-bridged dimers **9**. In certain instances, it is feasible to impede bimolecular reactions through the employment of substituents R² that are of an appropriate size. Consequently, the employment of HCl adducts **6*HCl** is the sole method to attain clean BLC formation without concomitant side reactions. The side reactions of BLCs **6**, as outlined in the preceding sections, manifest a pronounced ambiphilic reactivity. Corresponding reactions of the intermediate BLCs with styrene, alcohols, and isonitriles have already been documented in the scientific literature. However, the present study detected an additional reaction with Aceton, resulting in the formation of epoxides **11**. The results of Molecular Dynamics simulations indicate that epoxides **11** are formed from a coordinated attack on the carbonyl carbon and oxygen atoms of Aceton in a cyclopropanation reaction.

The ambiphilic reactivity was confirmed by electronic characterization of the BLCs using $^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$ NMR spectroscopy. $^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$ NMR spectroscopy of various selenourea derivatives **6*Se** yielded chemical shift values of 812-995 ppm, which can be attributed to strong π -acceptor properties. Furthermore, TEP values ($2065\text{-}2071\text{ cm}^{-1}$) were calculated, which confirm an extremely weak σ -donor character. In an empirical investigation, the NCC angles of transition metal complexes of the BLCs were ascertained through single crystal X-ray diffraction analysis. The range of these angles was determined to be from 86° to 94° . The findings of this study indicate that the hypothesis proposed in the extant literature concerning the diminution of sigma donor properties in the presence of a sharp angle around a carbene carbon atom can be substantiated. Furthermore, due to the acute nature of the NCC angle, the hidden volume remains relatively small, despite the variation of substituents with different steric requirements, ranging from 29.4% to 35.7%. This is smaller than in the case of more obtuse NCC or NCN angles of other NHCs. Consequently, the variation of the substituents R^1 and R^2 is a promising approach for future research. On the one hand, this contributes to the stabilization of the BLC itself, thereby enabling the successful isolation of free BLCs. Conversely, transition metal complexes, including copper(I) and gold(I) BLC complexes, are also made accessible. It is hypothesized that the synthesis of these compounds was unsuccessful due to inadequate steric shielding of the metal centers. Given the unsuccessful attempts at precursor diversification (Figure 32) involving various substituents using the established synthesis route, further modifications to the Staudinger synthesis should be investigated. Using activated dimethyl sulfoxide during the Staudinger synthesis^[105] is a particularly promising approach. In other β -lactam syntheses, this method has enabled the synthesis of compounds that could not be obtained using conventional Staudinger synthesis. Furthermore, this method is described as being particularly mild; high temperatures are not required for sterically demanding ketenes or imines, eliminating the risk of product thermolysis during the synthesis. It has been demonstrated that the HCl adduct **8-AQ-6-Ph₂*HCl** of the bidentate BLC **8-AQ-6-Ph₂** could not be deprotonated due to the presence of an intramolecular hydrogen bridge. Consequently, a precursor **8-AQ-6-Ph₂*Cl₂** from a reaction of a BLC with elemental chlorine has been identified as a promising alternative. The substance in question could undergo a conversion process to yield **BLC 8-AQ-6-Ph₂**, a precursor-reduction that involves the use of elemental potassium. An analogous reductive desulfurization could be carried out with the thiourea derivative **8-AQ-6-Ph₂*S**.

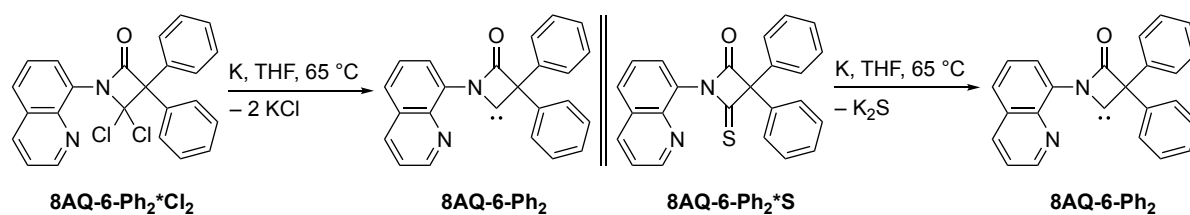


Figure 83: Alternative possibilities for carbene generation via the reduction of precursors that are yet to be investigated.

Attempts to synthesise a biscarbene by reducing the BLC carbonyl backbone, followed by chlorination and deprotonation, were unsuccessful. Conversely, the ring opening of the β -lactam was observed upon reduction (**Dipp-13-Me₂**). Further bidentate BLCs, or more precisely biscarbenes, could be made accessible by modifying the R² substituents. An asymmetric mono-azide ketene (see Figure 84) can be used to synthesise a precursor **R¹-5-HN₃** that can be further modified after synthesis. Click reactions can then be used to assemble a 1,2,3-triazine fragment. Following methylation and deprotonation, this fragment can form the skeleton of a mesoionic *N*-heterocyclic carbene (mNHC). Whether a BLC is generated by thermolysis, an mNHC by deprotonation, or a bidentate BLC with two different carbenoid centres by deprotonation in heat can be freely chosen — possibly consecutively, if a carbene carbon atom is already coordinated to a transition metal atom.

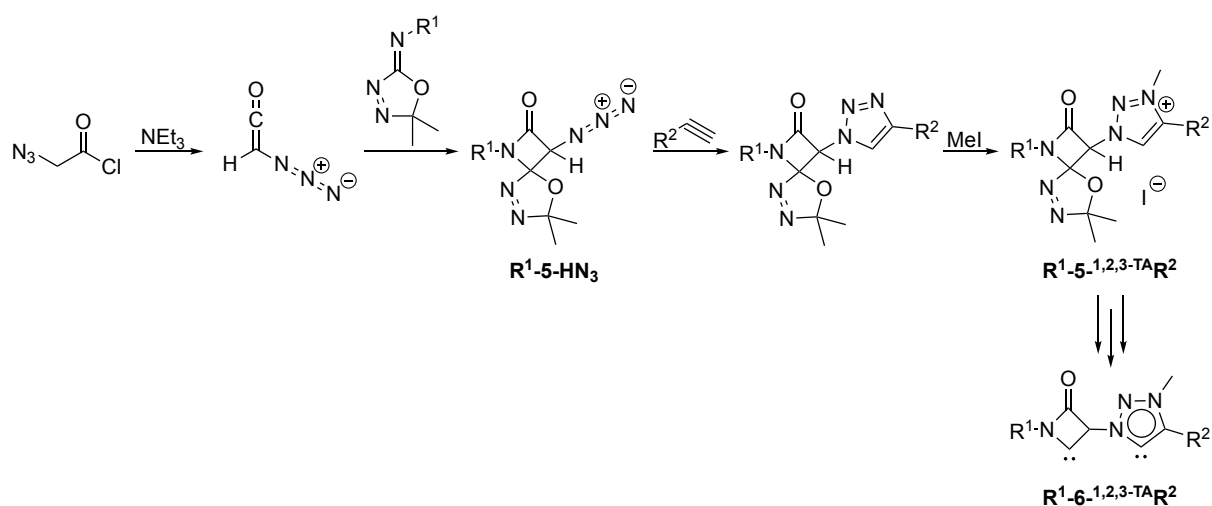


Figure 84: Synthesis scheme for triazine-based biscarbenes mNHC-BLC **R¹-6-^{1,2,3-TAR}2**.

The high stability of the iridium and rhodium BLC complexes, even at 110 °C over an extended period, suggests a range of intriguing possibilities for investigation in the domain of catalysis at such elevated temperatures. In this particular context, the BLC **Dipp-6-Pinan** is of particular interest due to its dual characteristics of exhibiting chirality and allowing for structural modification of the precursor. Given the elevated hidden volume of this BLC, which amounts to 35.7%, it is imperative to attempt to isolate it as free BLC. Given the sensitivity of the corresponding HCl adduct, the reductive desulfurization of the thiourea derivative **Dipp-6-Pinane*S** with elemental potassium emerges as a promising alternative. The synthesis of Dipp-6-sCy*[APC] proved that synthesising catalytically interesting complexes is fundamentally possible.

In conclusion, the now well-established novel class of β -lactam carbene offers a plethora of research opportunities. However, one aspect is particularly evident: BLCs are distinctive in their steric-electronic profile, exhibit pronounced ambiphilic reactivity, and are structurally divergent from all other NHCs. It is noteworthy that the BLC **Dipp-6-Ph₂** shown is the first persistent, four-membered NHC with a purely organic backbone.

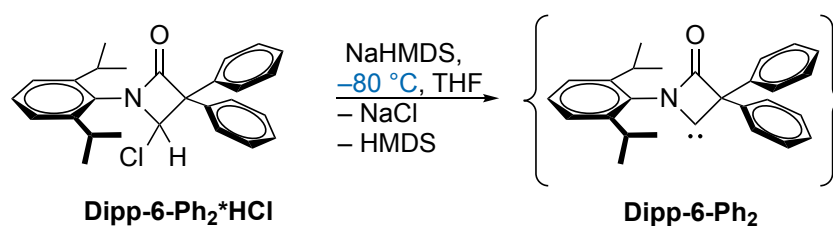


Figure 85: The first purely organic, four-membered, persistent BLC and thus also NHC.

6 Experimentalteil

6.1 Allgemeine Arbeitsweise

Alle Arbeiten, mit Ausnahme der Synthesen der Verbindungsklassen **1**, **2** und **3** wurden unter einer trockenen, sauerstofffreien Stickstoffatmosphäre unter Verwendung von Standard-Schlenk-Techniken^[106] durchgeführt. Glasgeräte wurden vor der Verwendung 16 Stunden lang bei 200 °C getrocknet. Toluol, *n*-Hexan und Tetrahydrofuran (THF) wurden über Natrium getrocknet und entweder über Natrium destilliert oder von Natrium-Benzophenon-Ketyl unter einer inerten Stickstoffatmosphäre abdestilliert. Dichlormethan (DCM) wurde über Calciumhydrid getrocknet und anschließend unter einer inerten Stickstoffatmosphäre abdestilliert. Aceton wurde über Drierit® getrocknet und destilliert. Deuterierte Lösungsmittel wurden über Aluminiumoxid Super I getrocknet, filtriert und über 3 Å Molekularsieb unter trockener, sauerstofffreier Stickstoffatmosphäre gelagert. Die Entgasung erfolgte durch Einfrieren des Lösungsmittels in Flüssigstickstoff bei –198 °C und anschließendem langsamen Auftauen in einem Ultraschallbad unter Hochvakuum ($1 \cdot 10^{-3}$ mbar), bis sämtliches Lösungsmittel wieder verflüssigt und das Gebinde isobar mit der Umgebung war. Dieser Prozess wurde jeweils dreimal wiederholt. Kieselgel, Celite 535® und Aluminiumoxid 90 neutral (Aktivitätsstufe I) wurden 16 Stunden lang bei 200 °C unter $1 \cdot 10^{-3}$ mbar erhitzt und unter trockener, sauerstofffreier Stickstoffatmosphäre gelagert. Alle luftempfindlichen Verbindungen wurden in einer *MBraun Labmaster 130* Glovebox unter trockener, kontrollierter Argonatmosphäre ($H_2O/O_2 < 0,01$ ppm) gehandhabt. Thermolyse-Experimente wurden, sofern nicht anders angegeben, in einem verschlossenen Rohr mit einer Septumbördelkappe durchgeführt.

6.2 Charakterisierungsmethoden der dargestellten Verbindungen

NMR-Spektren wurden mit einem *Bruker Avance III – 300* (1H : 300 MHz, $^{13}C\{^1H\}$: 75 MHz); *Bruker Avance III – 600* ($^{77}Se\{^1H\}$: 114 MHz) oder *Bruker Avance NEO EVO – 600* (1H : 600 MHz, $^{13}C\{^1H\}$: 150 MHz) Spektrometer bei 298,0 K aufgenommen, sofern nicht anders angegeben.

NMR-Spektren von luft- und hydrolyseempfindlichen Verbindungen wurden in NMR-Röhrchen mit *J. Young*-Teflonquetschhahn aufgenommen. Chemische Verschiebungen werden in Delta (δ) als parts per million (ppm) relativ zu Tetramethylsilan in ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -Spektren angegeben, wobei das Restsignal des deuterierten Lösungsmittels als interner Standard verwendet wurde (^1H : CD_2Cl_2 5,32 ppm; CDCl_3 7,26 ppm; C_6D_6 7,16 ppm; DMSO-d_6 2,50 ppm; THF-d_8 3,58 ppm; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$: CD_2Cl_2 53,8 ppm; CDCl_3 77,2 ppm; C_6D_6 128,1 ppm; DMSO-d_6 39,5 ppm; THF-d_8 67,6 ppm). $^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$ -Spektren wurden in Aceton- d_6 aufgenommen und extern auf KSeCN in D_2O (0,25 mol/l) mit einer chemischen Verschiebung von -329 ppm referenziert. Bei Dimeren wird zur besseren Übersicht die monomere Einheit anhand der Integrale im ^1H -NMR beschrieben. Massenspektren wurden mit einem *JEOL JMS-Q1600GC* Single-Quadrupol-Spektrometer (EI) und einem *Bruker Daltonics UHR-QTOF maxIS 4G* Spektrometer ((HR-)ESI) mit einem *Dionex Ultimate 3000 RS* UHPLC-System (LC-MS) aufgenommen. Elementaranalysen wurden mit einem Elementar Vario MICRO cube durchgeführt. Infrarotspektren (IR-Spektren) der Dicarbonylkomplexe der allgemeinen Form **$\text{R}_1\text{-6-R}_2^*\text{[Rh(CO)}_2\text{Cl]}$** ($\text{M} = \text{Ir}; \text{Rh}$) wurden mit einem *Shimadzu IRAffinity-1* FTIR-Spektrometer unter Verwendung von IR-transparenten Flüssigkeitsküvetten mit Natriumchlorid-Küvettenfenstern mit einem Gesamtvolumen von $100 \mu\text{l}$ aufgenommen. Die TEP-Werte der Dicarbonylkomplexe der allgemeinen Form **$\text{R}_1\text{-6-R}_2^*\text{[Rh(CO)}_2\text{Cl]}$** ($\text{M} = \text{Ir}; \text{Rh}$) wurden gemäß Literaturangaben berechnet.^[34-36]

Kristalle, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren, wurden mithilfe eines Polarisationsmikroskops ausgewählt und mit NVH-Öl auf einer Glasfaserschleife fixiert. Die Kristallstrukturen wurden bei Temperaturen zwischen $100,0 \text{ K}$ und $250,0 \text{ K}$ mit einem *Rigaku XtaLAB-Synergy S* Diffraktometer bestimmt, das mit einem HyPix 6000 Detektor und einer *Photon Jet* Röntgenquelle mit monochromatisierter $\text{Cu-K}\alpha$ - oder $\text{Mo-K}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) bei einer Generatoreinstellung von 50 kV und 1 mA ausgestattet ist. Die Datenerfassung und Rohdatenverarbeitung erfolgte mit *CrysAlisPro v43.98a* (Rigaku Corporation). Die Kristallstrukturen wurden durch direkte Methoden und anschließende ΔF -Synthesen unter Verwendung von *SHELXT*^[107] und *OLEX2*^[108] gelöst. Die ungefähren Positionen der Wasserstoffatome wurden in verschiedenen Stadien der konvergierenden Verfeinerungen mittels Vollmatrix-Least-Squares-Berechnungen an F^2 mit *SHELXL*^[109] und *OLEX2*^[108] bestimmt.

Für alle Atome schwerer als Wasserstoff wurden anisotrope Verschiebungsparameter verfeinert. Für die entsprechenden Wasserstoffatome wurde das geometrische Reitermodell unter Annahme idealisierter Bindungslängen und -winkel für alle CH-, CH₂- und CH₃-Gruppen angewendet. Die isotropen Verschiebungsparameter dieser Wasserstoffatome wurden auf 120, 120 bzw. 150 % der äquivalenten isotropen Verschiebungsparameter der jeweiligen Kohlenstoffatome festgelegt, und die Wasserstoffatome der CH₃-Gruppen durften um die benachbarten C—C-Bindungen rotieren. Alle Grafiken wurden mit *Mercury v.2021,2.2 (CCDC)*^[110] erstellt.

6.3 Verwendete Chemikalien, literaturbekannte Synthesen

Folgende literaturbekannte Verbindungen wurden in dieser Arbeit nach eigens durchgeführter Synthese entsprechend den jeweiligen Literaturangaben dargestellt. Die jeweiligen analytischen Daten wurden nur zur Identitäts- sowie Reinheitskontrolle verwendet, finden sich ebenfalls in der gegebenen Literatur und sind daher nicht in dieser Arbeit wiedergegeben.

- [Ir(COD)Cl]₂ (Chlorido(cycloocta-1,5-dien)iridium(I)-Dimer)^[111]
- [Rh(COD)Cl]₂ (Chlorido(cycloocta-1,5-dien)rhodium(I)-Dimer)^[112]
- Pd(COD)Cl₂ (Dichlorido(cycloocta-1,5-dien)palladium(II))^[113]
- Au(tht)Cl (Chlorido(tetrahydrothiophen)gold(I))^[114]
- [PdBr₂(ⁱPr₂-bimy)]₂ (Pd(II)-Benzimidazolin-2-yliden-Dimer)^[94]
- LICKOR (Schlosser-Base)^[115]
- APC (Chlorido(allyl)palladium(II)-Dimer)^[116]

Im Rahmen der für diese Arbeit durchgeführten Untersuchungen und Experimente wurden mehrere Bachelorabschlussarbeiten betreut. Die praktische Anleitung sowie die gemeinsame Interpretation der erzielten Ergebnisse erfolgten maßgeblich im Rahmen dieser Promotionsstudie. Teile dieser Ergebnisse wurden in die vorliegende Arbeit übernommen und sind folgend benannt:

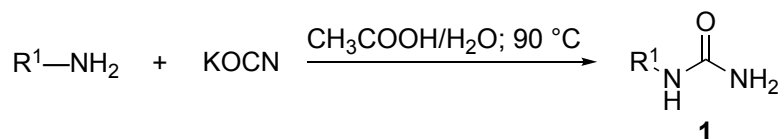
Sämtliche Synthesen zum Unterkapitel „Zwei carbenoide Reaktionszentren“ im Kapitel „Ergebnisse und Diskussion“ wurden von *Joschka Große-Venhaus* im Rahmen einer von mir betreuten Bachelorarbeit unter stetiger Aufsicht und Anleitung durch mich durchgeführt. Das experimentelle Vorgehen ist daher detailliert in der Bachelorarbeit^[117] von *Große-Venhaus* niedergeschrieben. Gleiches gilt für die beschriebenen Synthesen im Unterkapitel „Chirales BLC“, welche von *Luca Münch* im Rahmen einer von mir betreuten Bachelorarbeit unter stetiger Aufsicht und Anleitung durchgeführt wurden und daher in seiner Bachelorarbeit^[118] verfasst sind. Die Synthesen inklusive der benötigten Vorstufen der Verbindungen **8AQ-5-Me₂**, **8AQ-5-Ph₂** sowie **8AQ-6-Ph₂*Se** wurden durch *David Klippenstein* durchgeführt, jedoch von mir entwickelt und in einer vorangegangenen Machbarkeitsstudie durch mich erstmalig dargestellt. Die vollständige Charakterisierung erfolgte jedoch durch *Klippenstein*, sodass für detaillierte Informationen auf seine Bachelorarbeit^[119] verwiesen wird.

Ebenfalls wurden die Synthesen zu **8AQ-6-R₂*HCl** von *Julian Wulkesch* nach einer Vorschrift von mir repliziert, weshalb *Wulkesch* in seiner Bachelorarbeit^[120] die vollständige Charakterisierung dieser vorgenommen hat. Sämtliche während der genannten Arbeiten erhaltenen Kristallstrukturen wurden ausnahmslos im Rahmen dieser Promotionsstudie in alleiniger Arbeit mittels SCXRD bestimmt und ausgewertet. Ebenfalls wurden die Bilder, welche dort veröffentlicht sind, im Rahmen dieser Promotionsstudie erstellt und den genannten Personen zur Verfügung gestellt. Die Kristallstrukturen inklusive der entsprechenden Strukturparameter werden am Ende dieses Kapitels aufgelistet.

Alle weiteren verwendeten Chemikalien waren kommerziell erhältlich und wurden mit Ausnahme von Kupfer(I)chlorid^[121] und Bortrifluoriddiethyletherat^[122] ohne weitere Aufreinigung verwendet. Die Literaturangaben verweisen auf das Verfahren zur Aufreinigung der jeweiligen Verbindung.

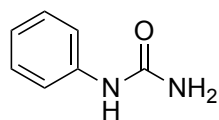
6.4 Synthesevorschriften und analytische Daten

6.4.1 Harnstoffderivate 1



R¹ = Ph, Mes, Dipp

Die jeweiligen Harnstoffderivate **1** wurden nach folgender Methode synthetisiert: Das entsprechende primäre Amin (0,5 mol; 1 Äquivalent) wurde bei 90 °C in einer Mischung aus 400 ml Eisessig und 100 ml Wasser gelöst. Kaliumisocyanat (122 g; 1,5 mol; 3 Äquivalente) wurde in 400 ml auf 60 °C erhitztem Wasser suspendiert und bei 90 °C langsam zugegeben. Das Zielprodukt fiel unmittelbar aus, wurde durch Filtration isoliert und anschließend aus siedendem Ethanol umkristallisiert. Nach dem Trocknen im Vakuum wurde das gewünschte Produkt als farblose, nadelförmige und luftstabile Kristalle erhalten.



1-Phenylharnstoff (1-Ph)

Verwendetes Amin: Anilin (46 ml; 0,5 mol).

Farblose, nadelförmige, luftstabile Kristalle. Ausbeute: 67 g; 99 %.

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-d₆, 298,0 K): δ = 8,54 (s, 1H; NH); 7,45–7,38 (m, 2H; CH_{aryl-ortho}); 7,27–7,17 (m, 2H; CH_{aryl-meta}); 6,93–6,85 (m, 1H; CH_{aryl-para}); 5,89 (s, 2 H; NH₂) ppm.

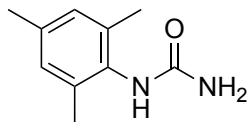
¹³C{¹H}-NMR (75 MHz, DMSO-d₆, 298,0 K): δ = 156,2 (s; C=O); 140,6 (s; NC_{aryl}); 128,7 (s; C_{aryl-meta}); 121,2 (s; C_{aryl-para}); 117,9 (s; C_{aryl-ortho}) ppm.

MS (EI, 70 eV, 80 °C) m/z (%): 136 (33) [M]⁺; 141 (49); 85 (100); 58 (67).

Elementaranalyse (CHNS) für C₇H₈N₂O:

Berechnet: C 61,75; H 5,92; N 20,58; S 0,00.

Gefunden: C 61,49; H 6,12; N 20,74; S 0,00.



1-Mesitylharnstoff (1-Mes)

Verwendetes Amin: 2,4,6-Trimethylanilin (70 ml; 0,5 mol).

Farblose, nadelförmige, luftstabile Kristalle. Ausbeute: 88 g; 99 %.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO- d_6 , 298,0 K): $\delta = 7,39$ (s, 1H; NH); 6,83 (s aufgrund starker Linienverbreiterung; 2H; CH_{meta}); 5,61 (s, 2 H; NH_2); 2,20 (s, 3H; $\text{CH}_3\text{-para}$); 2,12 (s, 6H; $\text{CH}_3\text{-ortho}$) ppm.

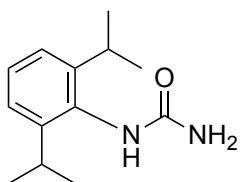
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, DMSO- d_6 , 298,0 K): $\delta = 156,8$ (s; C=O); 135,3 (s; NC_{aryl}); 134,5 (s; $\text{C}_{\text{aryl-meta}}$); 133,5 (s; $\text{C}_{\text{aryl-para}}$); 128,2 (s; $\text{C}_{\text{aryl-ortho}}$); 20,5 (s; $\text{CH}_3\text{-para}$); 18,1 (s; $\text{CH}_3\text{-ortho}$) ppm.

MS (EI, 70 eV, 100 °C) m/z (%): 178 (63) $[\text{M}]^+$, 161 (19); 135 (83); 120 (100); 91 (20).

Elementaranalyse (CHNS) für $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}$:

Berechnet: C 67,39; H 7,92; N 15,72; S 0,00.

Gefunden: C 67,29; H 8,01; N 15,64; S 0,00.



1-(2,6-Diisopropylphenyl)harnstoff (1-Dipp)

Verwendetes Amin: 2,6-Diisopropylanilin (94 ml; 0,5 mol).

Farblose, nadelförmige, luftstabile Kristalle. Ausbeute: 109 g; 99 %.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO- d_6 , 298,0 K): $\delta = 7,46$ (s, 1H; NH); 7,23–7,17 (m, 1H; $\text{CH}_{\text{aryl-para}}$); 7,13–7,07 (m, 2H; $\text{CH}_{\text{aryl-meta}}$); 5,69 (s, 2 H; NH_2); 3,17 (sept, $J = 7$ Hz, 2H; $\text{CH}_{i\text{Pr}}$); 1,13 (d, $J = 7$ Hz, 12H; $\text{CH}_3\text{-iPr}$) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, DMSO- d_6 , 298,0 K): $\delta = 157,8$ (s; C=O); 146,7 (s; $\text{C}_{\text{aryl-ortho}}$); 133,3 (s; NC_{aryl}); 126,8 (s; $\text{C}_{\text{aryl-para}}$); 122,7 (s; $\text{C}_{\text{aryl-meta}}$); 27,8 (s; $\text{CH}_{i\text{Pr}}$); 23,4 (s; $\text{CH}_3\text{-iPr}$) ppm.

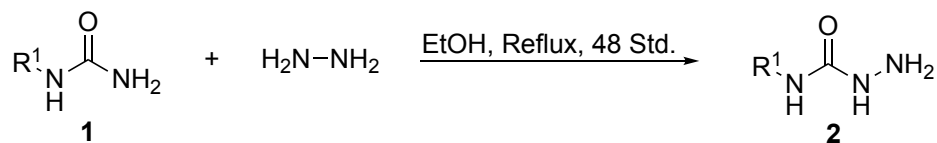
MS (EI, 70 eV, 80 °C) m/z (%): 220 (18) $[\text{M}]^+$, 203 (100); 188 (98); 176 (66); 160 (34); 134 (28); 120 (22); 106 (16); 91 (12).

Elementaranalyse (CHNS) für $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}$:

Berechnet: C 70,87; H 9,15; N 12,72; S 0,00.

Gefunden: C 70,72; H 9,07; N 12,70; S 0,00.

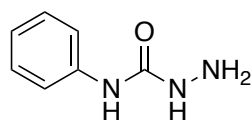
6.4.2 Semicarbazidderivate 2



R¹ = Ph, Mes, Dipp

Die jeweiligen Semicarbazidderivate **2** wurden in Anlehnung an die Literatur^[123] nach folgender Methode synthetisiert: Das jeweilige Harnstoffderivat **1** (0,45 mol; 1 Äquivalent) wurde zusammen mit Hydrazinmonohydrat (90 ml; 1,8 mol; 4 Äquivalente) und Natriumhydroxid (7,2 g; 0,18 mol; 0,4 Äquivalente) in 250 ml Ethanol suspendiert. Die Reaktionsmischung wurde 48 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen auf 5 °C kristallisierte das Zielprodukt als farblose, nadelförmige und luftstabile Kristalle aus. Die Kristalle wurden durch Filtration isoliert, mit eiskaltem Ethanol sowie *n*-Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Alternativ kann die Synthese unter Mikrowellenbestrahlung erfolgen: Das entsprechende Harnstoffderivat **1** (0,05 mol; 1 Äquivalent); Hydrazinmonohydrat (9 ml; 0,18 mol; 4 Äquivalente) und Natriumhydroxid (0,72 g; 0,02 mol; 0,4 Äquivalente) wurden in 25 ml Ethanol suspendiert und bei 120 °C unter maximal 300 W für 8 Stunden umgesetzt. Nach dem Abkühlen kristallisierte das Produkt erneut als nadelförmige, luftstabile Kristalle aus. Die Ausbeute entspricht derjenigen der konventionellen Synthese.



N-Phenylhydrazinocarboxamid (2-Ph)

Verwendetes Harnstoffderivat: **1-Ph** (61 g; 0,45 mol).

Farblose, nadelförmige, luftstabile Kristalle. Ausbeute: 56 g; 82 %.

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-d₆, 298,0 K): δ = 8,60 (s, 1H; C_{aryl}NH); 7,56–7,48 (m, 2H; CH_{aryl-ortho}); 7,38 (s, 1H; H₂NNH); 7,27–7,18 (m, 2H; CH_{aryl-meta}); 6,95–6,87 (m, 1H; CH_{aryl-para}); 4,33 (s, 2 H; NH₂) ppm.

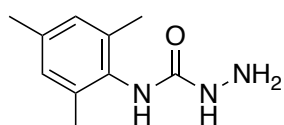
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, DMSO- d_6 , 298,0 K): δ = 157,4 (s; C=O); 140,0 (s; NC_{aryl}); 128,6 (s; $\text{C}_{\text{aryl-meta}}$); 121,4 (s; $\text{C}_{\text{aryl-para}}$); 118,2 (s; $\text{C}_{\text{aryl-ortho}}$) ppm.

MS (EI, 70 eV, 70 °C) m/z (%): 151 (27) $[\text{M}]^+$, 136 (1); 85 (100).

Elementaranalyse (CHNS) für $\text{C}_7\text{H}_9\text{N}_3\text{O}$:

Berechnet: C 55,65; H 6,00; N 27,86; S 0,00.

Gefunden: C 55,69; H 6,10; N 20,69; S 0,00.



N-Mesitylhydrazincarboxamid (2-Mes)

Verwendetes Harnstoffderivat: **1-Mes** (80 g; 0,45 mol).

Farblose, nadelförmige, luftstabile Kristalle. Ausbeute: 73 g; 84 %.

^1H -NMR (300 MHz, DMSO- d_6 , 298,0 K): δ = 7,72 (s, 1H; C_{arylNH}); 7,16 (s, 1H; H_2NNH); 6,83 (d, J = 1 Hz, 2H; CH_{meta}); 4,28 (s, 2 H; NH_2); 2,21 (s, 3H; $\text{CH}_3\text{-para}$); 2,11 (s, 6H; $\text{CH}_3\text{-ortho}$) ppm.

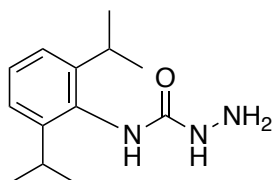
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, DMSO- d_6 , 298,0 K): δ = 158,3 (s; C=O); 135,2 (s; NC_{aryl}); 134,3 (s; $\text{C}_{\text{aryl-meta}}$); 133,3 (s; $\text{C}_{\text{aryl-para}}$); 128,1 (s; $\text{C}_{\text{aryl-ortho}}$); 20,5 (s; $\text{CH}_3\text{-para}$); 18,2 (s; $\text{CH}_3\text{-ortho}$) ppm.

MS (EI, 70 eV, 75 °C) m/z (%): 193 (9) $[\text{M}]^+$, 178 (12); 161 (100); 146 (46); 133 (56); 120 (37); 91 (45).

Elementaranalyse (CHNS) für $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}$:

Berechnet: C 62,15; H 7,82; N 21,74; S 0,00.

Gefunden: C 61,94; H 8,01; N 22,00.



N-(2,6-Diisopropylphenyl)hydrazincarboxamid (2-Dipp)

Verwendetes Harnstoffderivat: **1-Dipp** (99 g; 0,45 mol).

Farblose, nadelförmige, luftstabile Kristalle. Ausbeute: 84 g; 79 %.

^1H -NMR (300 MHz, DMSO- d_6 , 298,0 K): δ = 7,78 (s, 1H; NH); 7,24–7,18 (m, 1H; $\text{CH}_{\text{aryl-para}}$); 7,18 (s, 1H; H_2NNH); 7,14–7,08 (m, 2H; $\text{CH}_{\text{aryl-meta}}$); 4,33 (s, 2 H; NH_2); 3,15 (sept, J = 7 Hz, 2H; $\text{CH}_{i\text{Pr}}$); 1,13 (d, J = 7 Hz, 12H; $\text{CH}_3\text{-iPr}$) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, DMSO- d_6 , 298,0 K): δ = 159,1 (s; C=O); 146,5 (s; $C_{\text{aryl-ortho}}$); 133,1 (s; NC_{aryl}); 126,7 (s; $C_{\text{aryl-para}}$); 122,6 (s; $C_{\text{aryl-meta}}$); 27,8 (s; $\text{CH}_{i\text{Pr}}$); 23,5 (s; $\text{CH}_{3-i\text{Pr}}$) ppm.

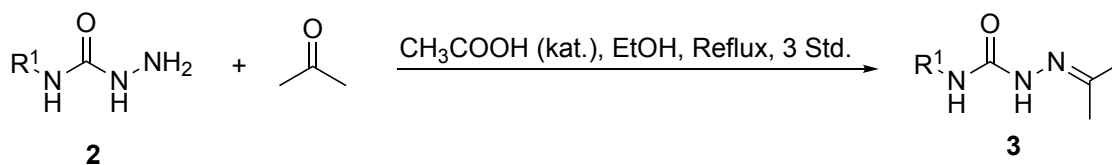
MS (EI, 70 eV, 90 °C) m/z (%): 235 (4) $[\text{M}]^+$, 204 (100); 188 (21); 160 (9); 146 (17); 91 (7).

Elementaranalyse (CHNS) für $\text{C}_{13}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}$:

Berechnet: C 66,35; H 8,99; N 17,86; S 0,00.

Gefunden: C 66,14; H 8,72; N 17,54; S 0,00.

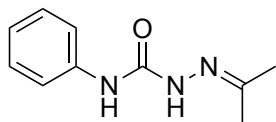
6.4.3 Semicarbazonderivate 3



$\text{R}^1 = \text{Ph, Mes, Dipp}$

Die jeweiligen Semicarbazonderivate **3** wurden in Anlehnung an die Literatur^[124] nach folgender Methode synthetisiert: Das jeweilige Semicarbazid **2** (0,3 mol; 1 Äquivalent) wurde zusammen mit Aceton (44 ml; 0,6 mol; 2 Äquivalente) und Eisessig (17 ml; 0,3 mol; 1 Äquivalent) in 400 ml Ethanol suspendiert. Die Reaktionsmischung wurde anschließend für 3 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen auf 5 °C kristallisierte das Zielprodukt als farblose, nadelförmige und luftstabile Kristalle aus. Die Kristalle wurden durch Filtration isoliert, mit eiskaltem Ethanol gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Alternativ kann die Synthese unter Mikrowellenbestrahlung erfolgen: Hierfür wurden das entsprechende Semicarbazid **2** (0,1 mol; 1 Äquivalent); 15 ml Aceton (0,2 mol; 2 Äquivalente) und 0,6 ml Eisessig (0,03 mol; 0,3 Äquivalente) in 65 ml Ethanol suspendiert und bei 120 °C unter maximal 300 W für 45 Minuten umgesetzt. Nach dem Abkühlen fiel das Produkt erneut als nadelförmige, luftstabile Kristalle aus. Die Ausbeute entsprach derjenigen der konventionellen Synthese.



N-Phenyl-2-(propan-2-ylidene)hydrazin-1-carboxamid (3-Ph)

Verwendetes Semicarbazidderivat: **2-Ph** (45 g; 0,3 mol).

Farblose, nadelförmige, luftstabile Kristalle. Ausbeute: 55 g; 96 %.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO- d_6 , 298,0 K): δ = 9,38 (s, 1H; $\text{C}_{\text{aryl}}\text{NH}$); 8,68 (s, 1H; $\text{HNN}(\text{CH}_3)_2$); 7,62–7,55 (m, 2H; $\text{CH}_{\text{aryl-ortho}}$); 7,30–7,22 (m, 2H; $\text{CH}_{\text{aryl-meta}}$); 7,02–6,93 (m, 1H; $\text{CH}_{\text{aryl-para}}$); 1,97 (s, 3 H; CH_3); 1,87 (s, 3 H; CH_3) ppm.

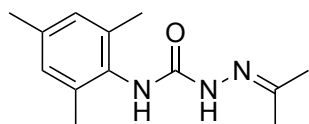
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, DMSO- d_6 , 298,0 K): δ = 153,6 (s; C=O); 148,3 (s; C=N); 139,9 (s; NC_{aryl}); 128,5 (s; $\text{C}_{\text{aryl-meta}}$); 122,1 (s; $\text{C}_{\text{aryl-para}}$); 119,1 (s; $\text{C}_{\text{aryl-ortho}}$); 24,9 (s; $\text{N}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$); 17,1 (s; $\text{N}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$) ppm.

MS (EI, 70 eV, 90 °C) m/z (%): 191 (62) $[\text{M}]^+$, 176 (18); 93 (37); 77 (28); 72 (100).

Elementaranalyse (CHNS) für $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}$:

Berechnet: C 62,81; H 6,85; N 21,97; S 0,00.

Gefunden: C 62,98; H 6,71; N 22,15; S 0,00.



N-Mesityl-2-(propan-2-ylidene)hydrazin-1-carboxamid (3-Mes)

Verwendetes Semicarbazidderivat: **2-Mes** (58 g; 0,3 mol).

Farblose, nadelförmige, luftstabile Kristalle. Ausbeute: 66 g; 94 %.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO- d_6 , 298,0 K): δ = 9,34 (s, 1H; $\text{C}_{\text{aryl}}\text{NH}$); 8,12 (s, 1H; $\text{HNN}(\text{CH}_3)_2$); 6,86 (d, J = 1 Hz, 2H; CH_{meta}); 2,23 (s, 3H; $\text{CH}_3\text{-para}$); 2,13 (s, 6H; $\text{CH}_3\text{-ortho}$); 1,94 (s, 3 H; CH_3); 1,86 (s, 3 H; CH_3) ppm.

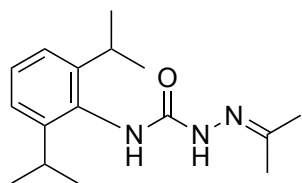
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, DMSO- d_6 , 298,0 K): δ = 154,5 (s; C=O); 147,1 (s; C=N); 135,5 (s; NC_{aryl}); 134,7 (s; $\text{C}_{\text{aryl-meta}}$); 133,1 (s; $\text{C}_{\text{aryl-para}}$); 128,1 (s; $\text{C}_{\text{aryl-ortho}}$); 25,0 (s; $\text{N}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$); 20,5 (s; $\text{CH}_3\text{-para}$); 18,2 (s; $\text{CH}_3\text{-ortho}$); 17,0 (s; $\text{N}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$) ppm.

MS (EI, 70 eV, 100 °C) m/z (%): 233 (38) $[\text{M}]^+$, 161 (13); 135 (28); 72 (100).

Elementaranalyse (CHNS) für C₁₀H₁₃N₃O:

Berechnet: C 62,81; H 6,85; N 21,97; S 0,00.

Gefunden: C 62,81; H 6,70; N 22,11; S 0,00.



***N*-(2,6-diisopropylphenyl)-2-(propan-2-yliden)hydrazin-1-carboxamid (3-Dipp)**

Verwendetes Semicarbazidderivat: **2-Dipp** (70 g; 0,3 mol).

Farblose, nadelförmige, luftstabile Kristalle. Ausbeute: 80 g; 97 %.

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-d₆, 298,0 K): δ = 9,24 (s, 1H; C_{aryl}NH); 8,03 (s, 1H; HNN(CH₃)₂); 7,28–7,19 (m, 1H; CH_{aryl-para}); 7,18–7,09 (m, 2H; CH_{aryl-meta}); 3,13 (sept, J = 7 Hz, 2H; CH_{iPr}); 1,96 (s, 6H; CH_{3-iPr}); 1,86 (s, 6H; CH_{3-iPr}) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (75 MHz, DMSO-d₆, 298,0 K): δ = 155,4 (s; C=O); 147,1 (s; C=N); 146,6 (s; C_{aryl-ortho}); 132,8 (s; NC_{aryl}); 127,0 (s; C_{aryl-para}); 122,7 (s; C_{aryl-meta}); 28,0 (s; CH_{iPr}); 25,1 (s; N=C(CH₃)₂); 23,5 (s; CH_{3-iPr}); 17,0 (s; N=C(CH₃)₂) ppm.

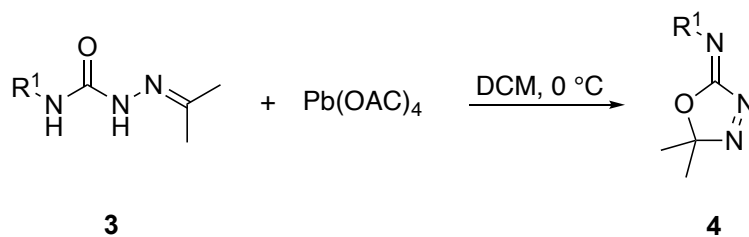
MS (EI, 70 eV, 80 °C) m/z (%): 275 (20) [M]⁺, 204 (100); 188 (27); 176 (14); 117 (15); 91 (23); 72 (77).

Elementaranalyse (CHNS) für C₁₆H₂₅N₃O:

Berechnet: C 69,78; H 9,15; N 15,26; S 0,00.

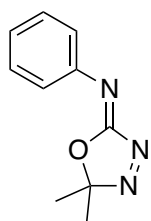
Gefunden: C 69,53; H 8,99; N 15,17; S 0,00.

6.4.4 2-Imino- Δ^3 -1,3,4-oxadiazole (kurz: Oxadiazole) **4**



R¹ = Ph, Mes, Dipp

Die jeweiligen Oxadiazole **4** wurden in Anlehnung an die Literatur^[21a] nach folgender Methode synthetisiert: Das entsprechende Semicarbazonderivat **3** (0,25 mol; 1 Äquivalent) wurde in 400 ml Dichlormethan gelöst. Anschließend wurde eine Suspension von Blei(IV)-acetat (133 g; 0,3 mol; 1,2 Äquivalente) in 500 ml Dichlormethan bei 0 °C über einen Zeitraum von 30 Minuten langsam zugegeben. Nach vollständiger Zugabe wurde das Kaltbad entfernt und die Reaktionsmischung für 2 Stunden bei Umgebungstemperatur gerührt. Danach wurden 7 ml Ethylenglykol (0,13 mol; 0,5 Äquivalente) langsam hinzugefügt. Nach 15-minütigem Rühren bei Umgebungstemperatur erfolgte die Extraktion der gelben Lösung zweimal mit jeweils 250 ml Wasser, dreimal mit jeweils 250 ml gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung und abschließend zweimal mit jeweils 200 ml Kochsalzlösung. Das Trocknen über Magnesiumsulfat und das anschließende Entfernen des Lösungsmittels führten zu einem gelben Öl, das bei Kälte sofort kristallisierte.



5,5-Dimethyl-N-phenyl-1,3,4-oxadiazol-2(5H)-imin (4-Ph)

Verwendetes Semicarbazonderivat: **3-Ph** (34 g; 0,25 mol).

Gelbe, blockförmige, luftstabile Kristalle. Ausbeute: 55 g; 99 %.

¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆, 298,0 K): δ = 7,39–7,24 (m, 2H; CH_{aryl-ortho}); 7,15–7,09 (m, 2H; CH_{aryl-meta}); 6,96 (m, 1H; CH_{aryl-para}); 0,87 (s, 6 H; C(CH₃)₂) ppm.

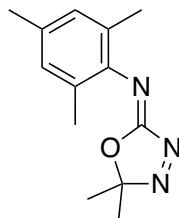
¹³C{¹H}-NMR (75 MHz, C₆D₆, 298,0 K): δ = 160,3 (s; O-C=N); 144,3 (s; NC_{aryl}); 129,3 (s; C_{aryl-meta}); 126,7 (s; C_{aryl-para}); 125,1 (s; C_{aryl-ortho}); 121,9 (s; C(CH₃)₂); 22,9 C(CH₃)₂ ppm.

MS (EI, 70 eV, 100 °C) *m/z* (%): 189 (2) [M]⁺, 133 (21); 119 (53); 103 (100); 91 (41); 77 (27).

Elementaranalyse (CHNS) für C₁₀H₁₁N₃O:

Berechnet: C 63,48; H 5,86; N 22,21; S 0,00.

Gefunden: C 63,76; H 5,81; N 22,00; S 0,00.



N-Mesityl-5,5-dimethyl-1,3,4-oxadiazol-2(5H)-imin (4-Mes)

Verwendetes Semicarbazonderivat: **3-Mes** (45 g; 0,25 mol).

Gelbe, blockförmige, luftstabile Kristalle. Ausbeute: 66 g; 99 %.

¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆, 298,0 K): δ = 6,79 (d, J = 1 Hz, 2H; CH_{meta}); 2,15 (s, 3H; CH_{3-para}); 2,12 (s, 6H; CH_{3-ortho}); 1,00 (s, 6 H; C(CH₃)₂) ppm.

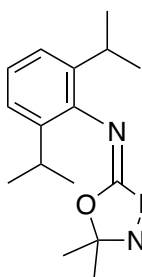
¹³C{¹H}-NMR (75 MHz, C₆D₆, 298,0 K): δ = 159,9 (s; O-C=N); 141,2 (s; NC_{aryl}); 133,4 (s; C_{aryl-meta}); 129,0 (s; C_{aryl-para}); 127,4 (s; C_{aryl-ortho}); 121,0 (s; C(CH₃)₂); 23,3 (s; C(CH₃)₂); 20,8 (s; CH_{3-para}); 18,3 (s; CH_{3-ortho}) ppm.

MS (EI, 70 eV, 110 °C) m/z (%): 231 (25) [M]⁺; 175 (45); 145 (45); 130 (100); 103 (17); 91 (35); 77 (31).

Elementaranalyse (CHNS) für C₁₃H₁₇N₃O:

Berechnet: C 67,51; H 7,41; N 18,17; S 0,00.

Gefunden: C 67,82; H 7,67; N 18,39; S 0,00.



N-(2,6-diisopropylphenyl)-5,5-dimethyl-1,3,4-oxadiazol-2(5H)-imin (4-Dipp)

Verwendetes Semicarbazonderivat: **3-Dipp** (55 g; 0,25 mol).

Gelbe, blockförmige, luftstabile Kristalle. Ausbeute: 80 g; 99 %.

¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆, 298,0 K): δ = 7,20–7,16 (m, 1H; CH_{aryl-para}); 7,14–7,09 (m, 2H; CH_{aryl-meta}); 3,13 (sept, J = 7 Hz, 2H; CH_{iPr}); 1,21 (d, J = 7 Hz, 12H; CH_{3-iPr}); 1,02 (s, 6 H; CH_{3-iPr}) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (75 MHz, C₆D₆, 298,0 K): δ = 159,1 (s; O-C=N); 141,2 (s; NC_{aryl}); 133,4 (s; C_{aryl-meta}); 129,0 (s; C_{aryl-para}); 127,4 (s; C_{aryl-ortho}); 121,0 (s; C(CH₃)₂); 23,3 (s; CH_{3-iPr}); 20,8 (s; CH_{iPr}); 18,3 (s; CH_{3-iPr}) ppm.

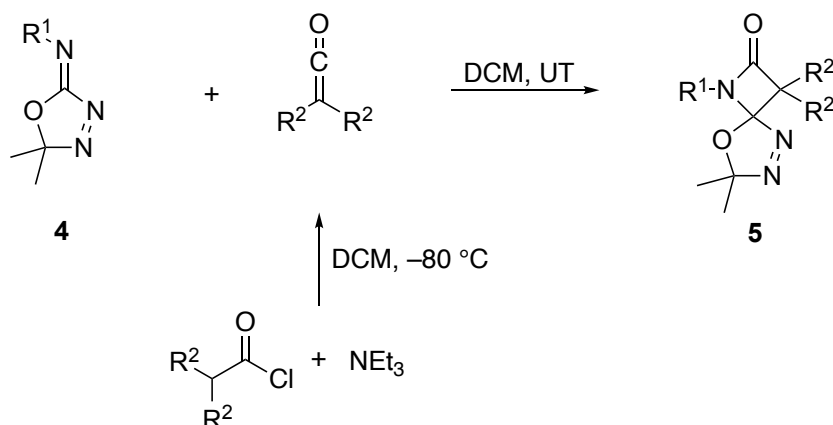
MS (EI, 70 eV, 110 °C) m/z (%): 235 (4) [M]⁺; 204 (100); 188 (21); 146 (17); 128 (7); 91 (7).

Elementaranalyse (CHNS) für C₁₆H₂₃N₃O:


Berechnet: C 70,30; H 8,48; N 15,37; S 0,00.

Gefunden: C 70,57; H 8,31; N 15,08; S 0,00.

6.4.5 Spiro-verbrückte Oxadiazol-Vorläufer 5 (BLC-Vorläufer 5)

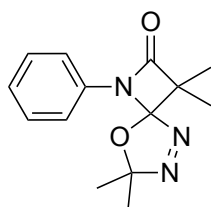


R¹ = Ph, Mes, Dipp

R² = Me, Cl, Ph || R²₂ =  (sCy)

Die jeweiligen spiro-verbrückten Oxadiazol-Vorläufer 5 wurden in Anlehnung an die Literatur nach folgender Methode synthetisiert: Das entsprechende Oxadiazol 4 (20 mmol; 1 Äquivalent) wurde in 75 ml Dichlormethan gelöst. Anschließend wurden 14 ml Triethylamin (100 mmol; 5 Äquivalente) zugegeben und die Lösung auf -80 °C abgekühlt. Das entsprechende Säurechlorid (30 mmol; 1,5 Äquivalente) wurde bei -80 °C innerhalb von 10 Minuten langsam zugegeben. Nach vollständiger Zugabe wurde das Kältebad entfernt und die Reaktionslösung für 15 Stunden bei Umgebungstemperatur gerührt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von 100 ml Wasser abgebrochen. Die organische Phase wurde abgetrennt und zweimal mit jeweils 100 ml Wasser, anschließend zweimal mit jeweils 250 ml gesättigter Natriumhydrogen-carbonatlösung sowie zweimal mit jeweils 100 ml Kochsalzlösung extrahiert.

Nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat und dem Entfernen des Lösungsmittels wurde ein farbloses Öl erhalten, das bei 0 °C sofort kristallisierte. Zur weiteren Reinigung können sämtliche Vorläufer **5**, falls erforderlich, bei 100 °C und $1 \cdot 10^{-3}$ mbar im dynamischen Vakuum sublimiert werden, wenngleich dies zur Verbesserung der Reinheit nicht zwingend erforderlich ist.



**3,3,7,7-Tetramethyl-1-phenyl-8-oxa-1,5,6-triazaspiro[3.4]oct-5-en-2-on
(Ph-5-Me₂)**

Verwendetes Oxadiazol: **4-Ph** (3,78 g; 20 mmol); verwendetes Acetylchlorid: Isobutyrylchlorid (3,1 ml; 30 mmol).

Farblose, blockförmige, luftstabile Kristalle. Ausbeute: 5,03 g; 97 %.

¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆, 298,0 K): δ = 7,34–7,30 (m, 2H; CH_{aryl-ortho}); 6,98–6,94 (m, 2H; CH_{aryl-meta}); 6,83–6,79 (m, 1H; CH_{aryl-para}); 1,33 (s, 3H; OC(CH₃)₂); 1,26 (s, 3H; C(C(CH₃)₂)C); 1,11 (s, 3H; C(C(CH₃)₂)C); 0,98 (s, 3H; OC(CH₃)₂) ppm.

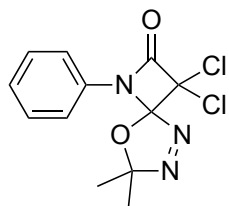
¹³C{¹H}-NMR (75 MHz, C₆D₆, 298,0 K): δ = 169,8 (s; C=O); 135,8 (s; NC_{aryl}); 129,4 (s; C_{aryl-meta}); 125,8 (s; C_{aryl-para}); 125,2 (s; NCC(CH₃)₂); 120,9 (s; OC(CH₃)₂); 119,9 (s; C_{aryl-ortho}); 60,9 (s; C(C(CH₃)₂)C); 25,4 (s; OC(CH₃)₂); 23,2 (s; OC(CH₃)₂); 18,6 (s; C(C(CH₃)₂)C); 17,1 (s; C(C(CH₃)₂)C) ppm [Aufgrund von Isochronie sowie Überlagerungen mit dem Lösungsmittelsignal werden einige der erwarteten Signale für Aryl-Kohlenstoffatome nicht beobachtet.]

MS (EI, 70 eV, 40 °C) m/z (%): 259 (6) [M]⁺, 203 (8); 145 (100); 130 (23); 77 (10).

Elementaranalyse (CHNS) für C₁₄H₁₇N₃O₂:

Berechnet: C 64,85; H 6,61; N 16,20; S 0,00.

Gefunden: C 64,89; H 6,50; N 16,18; S 0,00.



3,3-Dichlor-7,7-dimethyl-1-phenyl-8-oxa-1,5,6-triazaspiro[3.4]oct-5-en-2-on (Ph-5-Cl₂)

Verwendetes Oxadiazol: **4-Ph** (3,78 g; 20 mmol); verwendetes Acetylchlorid: Dichloracetylchlorid (2,9 ml; 30 mmol). Farblose, blockförmige, luftstabile Kristalle. Ausbeute: 5,94 g; 99 %.

¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆, 298,0 K): δ = 7,10–7,06 (m, 2H; CH_{aryl-ortho}); 6,87–6,83 (m, 2H; CH_{aryl-meta}); 6,81–6,78 (m, 1H; CH_{aryl-para}); 1,24 (s, 3H; CH₃); 1,14 (s, 3H; CH₃) ppm.

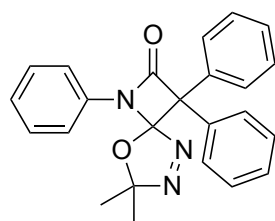
¹³C{¹H}-NMR (75 MHz, C₆D₆, 298,0 K): δ = 158,1 (s; C=O); 133,4 (s; NC_{aryl}); 129,6 (s; C_{aryl-meta}); 127,5 (s; C_{aryl-para}); 124,8 (s; OC(C(CH₃))); 121,8 (s; NCC(Cl)₂); 120,7 (s; C_{aryl-ortho}); 87,0 (s; C(C(Cl)₂)C); 24,9 (s; OC(CH₃)₂); 22,7 (s; OC(CH₃)₂) ppm [Aufgrund von Isochronie sowie Überlagerungen mit dem Lösungsmittelsignal werden einige der erwarteten Signale für Aryl-Kohlenstoffatome nicht beobachtet.].

MS (EI, 70 eV, 35 °C) m/z (%): 299 (4) [M]⁺; 271 (7); 185 (46); 161 (99); 119 (100); 77 (42).

Elementaranalyse (CHNS) für C₁₂H₁₁Cl₂N₃O₂:

Berechnet: C 48,02; H 3,69; N 14,00; S 0,00.

Gefunden: C 48,44; H 3,78; N 14,05; S 0,00.



7,7-Dimethyl-1,3,3-triphenyl-8-oxa-1,5,6-triazaspiro[3.4]oct-5-en-2-on (Ph-5-Ph₂)

Verwendetes Oxadiazol: **4-Ph** (3,78 g; 20 mmol); verwendetes Acetylchlorid: Diphenylacetylchlorid (6,92 g; 30 mmol) gelöst in 20 ml Dichlormethan.

Farblose, prismenförmige, luftstabile Kristalle. Ausbeute: 7,28 g; 95 %.

¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆, 298,0 K): δ = 7,75–7,70 (m, 2H; CH_{aryl}); 7,62–7,75 (m, 2H; CH_{aryl}); 7,32–7,27 (m, 2H; CH_{aryl}); 7,15–6,99 (m, 6H; CH_{aryl}); 6,92–6,78 (m, 3H; CH_{aryl}); 1,04 (s, 3H; CH₃); 1,03 (s, 3H; CH₃) ppm.

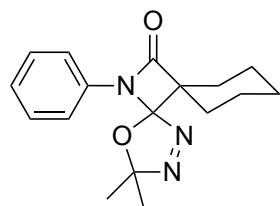
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, C_6D_6 , 298,0 K): $\delta = 166,6$ (s; C=O); 137,4 (s; NC_{aryl}); 135,4 (s; C- C_{aryl}); 134,2 (s; C- C_{aryl}); 129,4 (s; C_{aryl}); 129,3 (s; C_{aryl}); 128,9 (s; C_{aryl}); 128,8 (s; C_{aryl}); 128,6 (s; C_{aryl}); 127,2 (s; C_{aryl}); 125,8 (s; $\text{NCC}(\text{Ph})_2$); 123,1 (s; C_{aryl}); 122,2 (s; $\text{OC}(\text{CH}_3)_2$); 76,9 (s; $\text{C}(\text{C}(\text{Ph})_2)\text{C}$); 24,0 (s; $\text{OC}(\text{CH}_3)_2$); 23,8 (s; $\text{OC}(\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ppm [Aufgrund von Isochronie sowie Überlagerungen mit dem Lösungsmittelsignal werden einige der erwarteten Signale für Aryl-Kohlenstoffatome nicht beobachtet.]

MS (EI, 70 eV, 60 °C) m/z (%): 383 (6) $[\text{M}]^+$, 212 (25); 167 (100); 86 (31).

Elementaranalyse (CHNS) für $\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_2$:

Berechnet: C 75,18; H 5,52; N 10,96; S 0,00.

Gefunden: C 75,60; H 5,41; N 10,94; S 0,00.



3,3-Dimethyl-13-phenyl-4-oxa-1,2,13-triazadispiro[4.0.5⁶.2⁵]tridec-1-en-12-on (Ph-5-sCy)

Verwendetes Oxadiazol: **4-Ph** (3,78 g; 20 mmol); verwendetes Acetylchlorid: Cyclohexancarbonsäurechlorid (4,0 ml; 30 mmol).

Farblose, plättchenförmige, luftstabile Kristalle. Ausbeute: 5,87 g; 98 %.

^1H -NMR (300 MHz, C_6D_6 , 298,0 K): $\delta = 7,28$ –7,25 (m, 2H; $\text{CH}_{\text{aryl-ortho}}$); 7,00–6,95 (m, 2H; $\text{CH}_{\text{aryl-meta}}$); 6,86–6,82 (m, 1H; $\text{CH}_{\text{aryl-para}}$); 2,46–2,40 (m, 1H; CH_{aliph}); 2,03–1,97 (m, 1H; CH_{aliph}); 1,92–1,79 (m, 2H; CH_{aliph}); 1,52–1,44 (m, 2H; CH_{aliph}); 1,39–1,31 (m, 2H; CH_{aliph}); 1,30 (s, 3H; CH_3); 1,28–1,22 (m, 1H; CH_{aliph}); 1,13 (s, 3H; CH_3); 1,02–0,93 (m, 1H; CH_{aliph}) ppm.

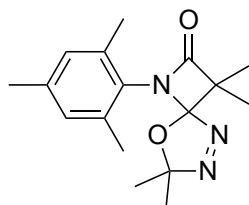
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, C_6D_6 , 298,0 K): $\delta = 169,9$ (s; C=O); 135,5 (s; NC_{aryl}); 129,3 (s; $\text{C}_{\text{aryl-meta}}$); 126,0 (s; $\text{C}_{\text{aryl-para}}$); 125,5 (s; NCC_{sCy}); 121,1 (s; $\text{OC}(\text{CH}_3)_2$); 120,8 (s; $\text{C}_{\text{aryl-ortho}}$); 64,8 (s; $\text{C}(\text{C}_{\text{sCy}})\text{C}$); 29,5 (s; C_{aliph}); 28,3 (s; C_{aliph}); 25,8 (s; C_{aliph}); 25,6 (s; $\text{OC}(\text{CH}_3)_2$); 23,6 (s; $\text{OC}(\text{CH}_3)_2$); 23,4 (s; C_{aliph}); 23,2 (s; C_{aliph}) ppm [Aufgrund von Isochronie sowie Überlagerungen mit dem Lösungsmittelsignal werden einige der erwarteten Signale für Aryl-Kohlenstoffatome nicht beobachtet.]

MS (EI, 70 eV, 50 °C) m/z (%): 299 (4) $[\text{M}]^+$, 185 (100); 77 (12).

Elementaranalyse (CHNS) für C₁₇H₂₁N₃O₂:

Berechnet: C 68,20; H 7,07; N 14,04; S 0,00.

Gefunden: C 68,26; H 6,93; N 13,89; S 0,00.



1-Mesityl-3,3,7,7-tetramethyl-8-oxa-1,5,6-triazaspiro[3.4]oct-5-en-2-on (Mes-5-Me₂)

Verwendetes Oxadiazol: **4-Mes** (4,63 g; 20 mmol); verwendetes Acetylchlorid: Isobutyrylchlorid (3,1 ml; 30 mmol).

Farblose, blockförmige, luftstabile Kristalle. Ausbeute: 5,67 g; 94 %.

¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆, 298,0 K): δ = 6,63–6,61 (m, 1H; CH_{meta}); 6,59–6,57 (m, 1H; CH_{meta}); 2,42 (s, 3H; CH_{3-ortho}); 2,25 (s, 3H; CH_{3-ortho}); 1,99 (s, 3H; CH_{3-para}); 1,48 (s, 3H; C(C(CH₃)₂)C); 1,29 (s, 3H; C(C(CH₃)₂)C); 1,09 (s, 3H; OC(CH₃)₂); 0,86 (s, 3H; OC(CH₃)₂) ppm.

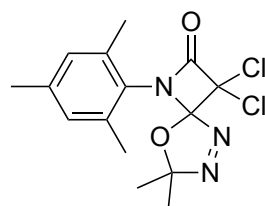
¹³C{¹H}-NMR (75 MHz, C₆D₆, 298,0 K): δ = 171,1 (s; C=O); 138,8 (s; C_{aryl-para}); 138,3 (s; NC_{aryl}); 129,7 (s; C_{aryl-meta}); 129,2 (s; C_{aryl-ortho}); 127,4 (s; NCC(CH₃)₂); 120,6 (s; OC(CH₃)₂); 59,7 (s; C(C(CH₃)₂)C); 24,9 (s; OC(CH₃)₂); 24,4 (s; OC(CH₃)₂); 21,0 (s; CH_{3-para}); 19,1 (s; C(C(CH₃)₂)C); 18,8 (s; CH_{3-ortho}); 18,7 (s; CH_{3-ortho}); 17,8 (s; C(C(CH₃)₂)C) ppm [Aufgrund von Isochronie sowie Überlagerungen mit dem Lösungsmittelsignal werden einige der erwarteten Signale für Aryl-Kohlenstoffatome nicht beobachtet.].

MS (EI, 70 eV, 40 °C) m/z (%): 301 (4) [M]⁺, 187 (100); 172 (61); 161 (50); 72 (6).

Elementaranalyse (CHNS) für C₁₇H₂₃N₃O₂:

Berechnet: C 67,75; H 7,69; N 13,94; S 0,00.

Gefunden: C 67,96; H 7,56; N 13,67; S 0,00.



3,3-Dichlor-1-mesityl-7,7-dimethyl-8-oxa-1,5,6-triazaspiro[3.4]oct-5-en-2-on (Mes-5-Cl₂)

Verwendetes Oxadiazol: **4-Mes** (4,63 g; 20 mmol); verwendetes Acetylchlorid: Dichloracetylchlorid (2,9 ml; 30 mmol).

Farblose, blockförmige, luftstabile Kristalle. Ausbeute: 6,64 g; 97 %.

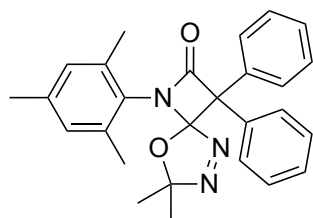
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6 , 298,0 K): $\delta = 6,55\text{--}6,52$ (m, 1H; CH_{meta}); $6,50\text{--}6,46$ (m, 1H; CH_{meta}); $2,38$ (s, 3H; $\text{CH}_3\text{-ortho}$); $2,19$ (s, 3H; $\text{CH}_3\text{-ortho}$); $1,94$ (s, 3H; $\text{CH}_3\text{-para}$); $1,11$ (s, 3H; $\text{OC}(\text{CH}_3)_2$); $0,85$ (s, 3H; $\text{OC}(\text{CH}_3)_2$) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (75 MHz, C_6D_6 , 298,0 K): $\delta = 160,1$ (s; C=O); $140,1$ (s; $\text{C}_{\text{aryl-para}}$); $138,2$ (s; N_{aryl}); $129,7$ (s; $\text{C}_{\text{aryl-meta}}$); $126,1$ (s; $\text{C}_{\text{aryl-ortho}}$); $124,6$ (s; $\text{OC}(\text{CH}_3)_2$); $124,2$ (s; $\text{NCC}(\text{Cl})_2$); $59,7$ (s; $\text{C}(\text{C}(\text{Cl})_2)\text{C}$); $24,3$ (s; $\text{OC}(\text{CH}_3)_2$); $24,7$ (s; $\text{OC}(\text{CH}_3)_2$); $20,9$ (s; $\text{CH}_3\text{-para}$); $18,5$ (s; $\text{CH}_3\text{-ortho}$); $18,3$ (s; $\text{CH}_3\text{-ortho}$) ppm [Aufgrund von Isochronie sowie Überlagerungen mit dem Lösungsmittelsignal werden einige der erwarteten Signale für Aryl-Kohlenstoffatome nicht beobachtet.].

MS (EI, 70 eV, 50 °C) m/z (%): 341 (2) $[\text{M}]^+$; 313 (9); 298 (11); 192 (42); 161 (100); 146 (16); 91 (10).

Elementaranalyse (CHNS) für $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{Cl}_2\text{N}_3\text{O}_2$:

Berechnet: C 52,65; H 5,01; N 12,28; S 0,00.

Gefunden: C 52,25; H 4,81; N 11,89; S 0,00.



1-Mesityl-7,7-dimethyl-3,3-diphenyl-8-oxa-1,5,6 triazaspiro[3.4]-oct-5-en-2-on (Mes-5-Ph₂)

Verwendetes Oxadiazol: **4-Mes** (4,63 g; 20 mmol); verwendetes Acetylchlorid: Diphenylacetylchlorid (6,92 g; 30 mmol) gelöst in 20 ml Dichlormethan.

Farblose, blockförmige, luftstabile Kristalle. Ausbeute: 7,91 g; 92 %.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6 , 298,0 K): $\delta = 7,86\text{--}7,79$ (m, 4H; CH_{aryl}); $7,22\text{--}7,15$ (m, 4H; CH_{aryl}); $7,06\text{--}6,99$ (m, 2H; CH_{aryl}); $6,55\text{--}6,53$ (m, 1H; $\text{CH}_{\text{Mes-meta}}$); $6,49\text{--}6,45$ (m, 1H; $\text{CH}_{\text{Mes-meta}}$); $2,39$ (s, 3H; $\text{CH}_3\text{-ortho}$); $2,25$ (s, 3H; $\text{CH}_3\text{-ortho}$); $1,93$ (s, 3H; $\text{CH}_3\text{-para}$); $1,15$ (s, 3H; $\text{OC}(\text{CH}_3)_2$); $0,76$ (s, 3H; $\text{OC}(\text{CH}_3)_2$) ppm.

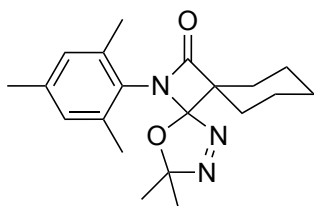
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, C_6D_6 , 298,0 K): $\delta = 167,6$ (s; C=O); 139,2 (s; $\text{NC}_{\text{Mes-aryl}}$); 138,9 (s; C- C_{aryl}); 138,5 (s; C- C_{aryl}); 138,4 (s; C_{aryl}); 137,3 (s; C_{aryl}); 129,9 (s; C_{aryl}); 129,8 (s; C_{aryl}); 129,2 (s; C_{aryl}); 129,1 (s; C_{aryl}); 128,8 (s; C_{aryl}); 128,7 (s; C_{aryl}); 128,2 (s; $\text{NCC}(\text{Ph})_2$); 127,8 (s; C_{aryl}); 127,1 (s; $\text{OC}(\text{CH}_3)_2$); 75,1 (s; $\text{C}(\text{C}(\text{Cl})_2)\text{C}$); 24,5 (s; $\text{OC}(\text{CH}_3)_2$); 23,9 (s; $\text{OC}(\text{CH}_3)_2$); 20,9 (s; $\text{CH}_3\text{-para}$); 19,1 (s; $\text{CH}_3\text{-ortho}$); 19,0 (s; $\text{CH}_3\text{-ortho}$) ppm [Aufgrund von Isochronie sowie Überlagerungen mit dem Lösungsmittelsignal werden einige der erwarteten Signale für Aryl-Kohlenstoffatome nicht beobachtet.].

MS (EI, 70 eV, 80 °C) m/z (%): 425 (2) $[\text{M}]^+$, 397 (7); 311 (100); 236 (13); 194 (42); 165 (52); 91 (5).

Elementaranalyse (CHNS) für $\text{C}_{27}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{O}_2$:

Berechnet: C 76,21; H 6,40; N 9,87; S 0,00.

Gefunden: C 76,42; H 6,55; N 9,93; S 0,00.



13-mesityl-3,3-dimethyl-4-oxa-1,2,13-triazadispiro[4.0.5⁶.2⁵]-tridec-1-en-12-on (Mes-5-sCy)

Verwendetes Oxadiazol: **4-Mes** (4,63 g; 20 mmol); verwendetes Acetylchlorid: Cyclohexancarbonsäurechlorid (4,0 ml; 30 mmol).

Farblose, blockförmige, luftstabile Kristalle. Ausbeute: 6,76 g; 99 %.

^1H -NMR (300 MHz, C_6D_6 , 298,0 K): $\delta = 6,63$ –6,59 (m, 1H; CH_{meta}); 6,56–6,54 (m, 1H; CH_{meta}); 2,48 (s, 3H; $\text{CH}_3\text{-ortho}$); 2,46–2,39 (m, 1H; CH_{aliph}); 2,30 (s, 3H; $\text{CH}_3\text{-ortho}$); 2,18–2,00 (m, 2H; CH_{aliph}); 1,98 (s, 3H; $\text{CH}_3\text{-para}$); 1,93–1,75 (m, 3H; CH_{aliph}); 1,51–1,71 (m, 4H; CH_{aliph}); 1,14 (s, 3H; $\text{OC}(\text{CH}_3)_2$); 0,82 (s, 3H; $\text{OC}(\text{CH}_3)_2$) ppm.

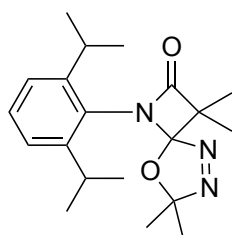
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, C_6D_6 , 298,0 K): $\delta = 171,0$ (s; C=O); 138,8 (s; $\text{C}_{\text{aryl-para}}$); 138,5 (s; NC_{aryl}); 129,7 (s; $\text{C}_{\text{aryl-meta}}$); 129,1 (s; $\text{C}_{\text{aryl-ortho}}$); 127,6 (s; $\text{OC}(\text{CH}_3)_2$); 120,6 (s; NCC_{sCy}); 63,7 (s; $\text{C}(\text{C}_{\text{sCy}})\text{C}$); 29,4 (s; C_{aliph}); 28,5 (s; C_{aliph}); 25,6 (s; C_{aliph}); 25,3 (s; C_{aliph}); 24,7 (s; $\text{OC}(\text{CH}_3)_2$); 24,5 (s; C_{aliph}); 23,4 (s; $\text{OC}(\text{CH}_3)_2$); 23,3 (s; $\text{CH}_3\text{-para}$); 21,0 (s; $\text{CH}_3\text{-ortho}$); 18,8 (s; $\text{CH}_3\text{-ortho}$) ppm [Aufgrund von Isochronie sowie Überlagerungen mit dem Lösungsmittelsignal werden einige der erwarteten Signale für Aryl-Kohlenstoffatome nicht beobachtet.].

MS (EI, 70 eV, 50 °C) m/z (%): 341 (7) [M]⁺, 227 (100); 212 (31); 161 (29); 110 (26); 91 (7).

Elementaranalyse (CHNS) für C₂₀H₂₇N₃O₂:

Berechnet: C 70,35; H 7,97; N 12,31; S 0,00.

Gefunden: C 70,60; H 7,91; N 11,87; S 0,00.



**1-(2,6-Diisopropylphenyl)-3,3,7,7-tetramethyl-8-oxa-1,5,6-triazaspiro-
[3.4]oct-5-en-2-on (Dipp-5-Me₂)**

Verwendetes Oxadiazol: **4-Dipp** (5,46 g; 20 mmol); verwendetes Acetylchlorid: Isobutyrylchlorid (3,1 ml; 30 mmol).

Farblose, blockförmige, luftstabile Kristalle. Ausbeute: 6,73 g; 98 %.

¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆, 298,0 K): δ = 7,14–7,10 (m, 1H; CH_{aryl-para}); 7,03–6,99 (m, 2H; CH_{aryl-meta}); 3,91 (sept, J = 7 Hz, 1H; CH_{iPr}); 3,52 (sept, J = 7 Hz, 1H; CH_{iPr}); 1,50 (s, 3H; C(C(CH₃)₂)C); 1,30 (d, J = 7 Hz, 3H; CH_{3-iPr}); 1,29 (s, 3H; C(C(CH₃)₂)C); 1,24 (d, J = 7 Hz, 3H; CH_{3-iPr}); 1,23 (d, J = 7 Hz, 3H; CH_{3-iPr}); 1,18 (d, J = 7 Hz, 3H; CH_{3-iPr}); 1,05 (s, 3H; OC(CH₃)₂); 0,79 (s, 3H; OC(CH₃)₂) ppm.

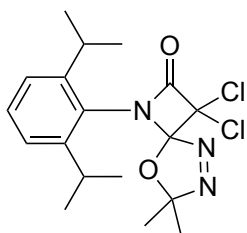
¹³C{¹H}-NMR (75 MHz, C₆D₆, 298,0 K): δ = 172,1 (s; C=O); 149,6 (s; NC_{aryl}); 149,5 (s; NCC(CH₃)₂); 130,2 (s; C_{aryl-para}); 127,3 (s; C_{aryl-ortho}); 126,8 (s; C_{aryl-ortho}); 124,5 (s; C_{aryl-meta}); 123,6 (s; C_{aryl-meta}); 120,6 (s; OC(CH₃)₂); 59,9 (s; C(C(CH₃)₂)C); 29,1 (s; CH_{iPr}); 29,0 (s; CH_{iPr}); 25,6 (s; CH_{3-iPr}); 25,4 (s; CH_{3-iPr}); 24,8 (s; OC(CH₃)₂); 24,7 (s; OC(CH₃)₂); 23,6 (s; CH_{3-iPr}); 22,5 (s; CH_{3-iPr}); 19,0 (s; C(C(CH₃)₂)C); 17,8 (s; C(C(CH₃)₂)C) ppm.

MS (EI, 70 eV, 60 °C) m/z (%): 343 (3) [M]⁺, 272 (36); 244 (100); 214 (30); 203 (44); 186 (32); 173 (61); 146 (13); 91 (6).

Elementaranalyse (CHNS) für C₂₀H₂₉N₃O₂:

Berechnet: C 69,94; H 8,51; N 12,23; S 0,00.

Gefunden: C 70,09; H 8,46; N 11,89; S 0,00.



3,3-dichloro-1-(2,6-Diisopropylphenyl)-7,7-dimethyl-8-oxa-1,5,6-triaza-spiro[3.4]oct-5-en-2-on (Dipp-5-Cl₂)

Verwendetes Oxadiazol: **4-Dipp** (5,46 g; 20 mmol); verwendetes Acetylchlorid: Dichloracetylchlorid (2,9 ml; 30 mmol).

Farblose, blockförmige, luftstabile Kristalle. Ausbeute: 6,46 g; 94 %.

¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆, 298,0 K): δ = 7,10–7,07 (m, 1H; CH_{aryl-para}); 6,98–9,94 (m, 2H; CH_{aryl-meta}); 3,85 (sept, J = 7 Hz, 1H; CH_{iPr}); 3,42 (sept, J = 7 Hz, 1H; CH_{iPr}); 1,23 (d, J = 7 Hz, 3H; CH_{3-iPr}); 1,18 (d, J = 7 Hz, 3H; CH_{3-iPr}); 1,17 (d, J = 7 Hz, 3H; CH_{3-iPr}); 1,13 (d, J = 7 Hz, 3H; CH_{3-iPr}); 1,08 (s, 3H; OC(CH₃)₂); 0,79 (s, 3H; OC(CH₃)₂) ppm.

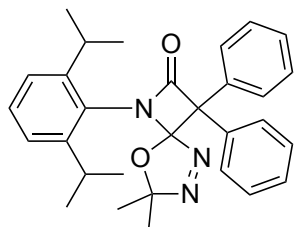
¹³C{¹H}-NMR (75 MHz, C₆D₆, 298,0 K): δ = 161,2 (s; C=O); 149,5 (s; NC_{aryl}); 149,4 (s; NCC(Cl)₂); 131,2 (s; C_{aryl-para}); 125,2 (s; C_{aryl-ortho}); 124,8 (s; C_{aryl-ortho}); 124,6 (s; C_{aryl-meta}); 124,1 (s; C_{aryl-meta}); 123,6 (s; OC(CH₃)₂); 93,9 (s; C(C(Cl)₂)C); 29,2 (s; CH_{iPr}); 29,0 (s; CH_{iPr}); 25,4 (s; CH_{3-iPr}); 25,3 (s; CH_{3-iPr}); 24,4 (s; OC(CH₃)₂); 24,0 (s; OC(CH₃)₂); 23,5 (s; CH_{3-iPr}); 22,7 (s; CH_{3-iPr}) ppm.

MS (EI, 70 eV, 70 °C) m/z (%): 383 (4) [M]⁺, 312 (69); 298 (62); 234 (30); 203 (100); 188 (76); 91 (12).

Elementaranalyse (CHNS) für C₁₈H₂₂Cl₂N₃O₂:

Berechnet: C 56,26; H 6,03; N 10,93; S 0,00.

Gefunden: C 56,33; H 6,06; N 10,44; S 0,00.



1-(2,6-Diisopropylphenyl)-7,7-dimethyl-3,3-diphenyl-8-oxa-1,5,6-triaza-spiro[3.4]oct-5-en-2-on (Dipp-5-Ph₂)

Verwendetes Oxadiazol: **4-Dipp** (5,46 g; 20 mmol); verwendetes Acetylchlorid: Diphenylacetylchlorid (6,92 g; 30 mmol) gelöst in 20 ml Dichlormethan.

Farblose, blockförmige, luftstabile Kristalle. Ausbeute: 8,51 g; 91 %.

¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆, 298,0 K): δ = 7,89–7,77 (m, 4H; CH_{aryl}); 7,19–6,95 (m, 9H; CH_{aryl}); 3,81 (sept, J = 7 Hz, 1H; CH_{iPr}); 3,47 (sept, J = 7 Hz, 1H; CH_{iPr}); 1,29 (d, J = 7 Hz, 3H; CH_{3-iPr}); 1,28 (d, J = 7 Hz, 3H; CH_{3-iPr}); 1,18 (s, 3H; OC(CH₃)₂); 1,09 (d, J = 7 Hz, 3H; CH_{3-iPr}); 1,03 (d, J = 7 Hz, 3H; CH_{3-iPr}); 0,70 (s, 3H; OC(CH₃)₂) ppm.

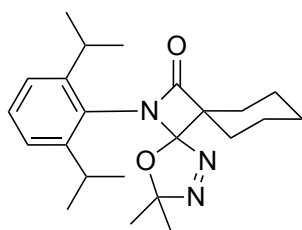
¹³C{¹H}-NMR (75 MHz, C₆D₆, 298,0 K): δ = 168,7 (s; C=O); 150,0 (s; NC_{aryl}); 149,6 (s; NCC(Ph)₂); 138,4 (s; C_{aryl}); 137,4 (s; C_{aryl}); 130,5 (s; C_{aryl}); 128,9 (s; C_{aryl}); 128,6 (s; C_{aryl}); 127,9 (s; C_{aryl}); 127,4 (s; C_{aryl}); 126,4 (s; C_{aryl}); 124,8 (s; C_{aryl}); 123,6 (s; C_{aryl}); 122,2 (s; OC(CH₃)₂); 74,9 (s; C(C(Ph)₂)C); 29,1 (s; CH_{iPr}); 28,9 (s; CH_{iPr}); 26,1 (s; CH_{3-iPr}); 25,5 (s; CH_{3-iPr}); 24,9 (s; OC(CH₃)₂); 23,9 (s; OC(CH₃)₂); 23,4 (s; CH_{3-iPr}); 21,9 (s; CH_{3-iPr}) ppm [Aufgrund von Isochronie sowie Überlagerungen mit dem Lösungsmittelsignal werden einige der erwarteten Signale für Aryl-Kohlenstoffatome nicht beobachtet.].

MS (EI, 70 eV, 60 °C) m/z (%): 467 (2) [M]⁺, 396 (20); 386 (52); 236 (25); 194 (100); 165 (72); 91 (6).

Elementaranalyse (CHNS) für C₃₀H₃₃N₃O₂:

Berechnet: C 77,06; H 7,11; N 8,99; S 0,00.

Gefunden: C 76,87; H 7,31; N 9,05; S 0,00.



13-(2,6-Diisopropylphenyl)-3,3-dimethyl-4-oxa-1,2,13-triazadi-spiro-[4.0.5⁶.2⁵]tridec-1-en-12-on (Dipp-5-sCy)

Verwendetes Oxadiazol: **4-Dipp** (5,46 g; 20 mmol); verwendetes Acetylchlorid: Cyclohexancarbonsäurechlorid (4,0 ml; 30 mmol).

Farblose, blockförmige, luftstabile Kristalle. Ausbeute: 7,59 g; 99 %.

¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆, 298,0 K): δ = 7,15–7,09 (m, 1H; CH_{aryl-para}); 7,04–6,98 (m, 2H; CH_{aryl-meta}); 3,93 (sept, J = 7 Hz, 1H; CH_{iPr}); 3,57 (sept, J = 7 Hz, 1H; CH_{iPr}); 2,48–2,38 (m, 1H; CH_{aliph}); 2,18–2,05 (m, 2H; CH_{aliph}); 1,91–1,71 (m, 4H; CH_{aliph}); 1,55–1,36 (m, 2H; CH_{aliph}); 1,30 (d, J = 7 Hz, 3H; CH_{3-iPr}); 1,27 (d, J = 7 Hz, 3H; CH_{3-iPr}); 1,25 (d, J = 7 Hz, 3H; CH_{3-iPr}); 1,19 (d, J = 7 Hz, 3H; CH_{3-iPr}); 1,15 (s, 3H; OC(CH₃)₂); 1,03–0,86 (m, 1H; CH_{aliph}); 0,75 (s, 3H; OC(CH₃)₂) ppm.

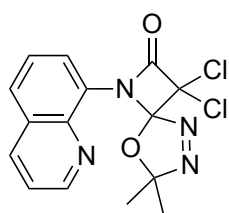
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, C_6D_6 , 298,0 K): $\delta = 172,0$ (s; C=O); 149,7 (s; NC_{aryl}); 145,5 (s; NCC_{sCy}); 130,1 (s; $\text{C}_{\text{aryl-para}}$); 127,4 (s; $\text{C}_{\text{aryl-ortho}}$); 127,0 (s; $\text{C}_{\text{aryl-ortho}}$); 124,5 (s; $\text{C}_{\text{aryl-meta}}$); 123,6 (s; $\text{C}_{\text{aryl-meta}}$); 120,6 (s; $\text{OC}(\text{CH}_3)_2$); 63,0 (s; $\text{C}(\text{C}_{\text{sCy}})\text{C}$); 29,3 (s; $\text{CH}_{i\text{Pr}}$); 29,1 (s; $\text{CH}_{i\text{Pr}}$); 29,0 (s; C_{aliph}); 28,5 (s; C_{aliph}); 25,7 (s; $\text{CH}_{3-i\text{Pr}}$); 25,5 (s; $\text{CH}_{3-i\text{Pr}}$); 25,0 (s; $\text{OC}(\text{CH}_3)_2$); 24,5 (s; C_{aliph}); 24,4 (s; C_{aliph}); 23,6 (s; $\text{OC}(\text{CH}_3)_2$); 23,3 (s; $\text{CH}_{3-i\text{Pr}}$); 23,2 (s; C_{aliph}); 22,4 (s; $\text{CH}_{3-i\text{Pr}}$) ppm.

MS (EI, 70 eV, 50 °C) m/z (%): 383 (10) $[\text{M}]^+$, 286 (10); 272 (37); 244 (25); 146 (88); 91 (100).

Elementaranalyse (CHNS) für $\text{C}_{23}\text{H}_{33}\text{N}_3\text{O}_2$:

Berechnet: C 72,03; H 8,67; N 10,96; S 0,00.

Gefunden: C 72,20; H 8,62; N 11,09; S 0,00.



**3,3-Dichlor-7,7-dimethyl-1-(chinolin-8-yl)-8-oxa-1,5,6-triazaspiro[3.4]-
oct-5-en-2-on (8AQ-5-Cl₂)**

Verwendetes Oxadiazol: 4-8AQ (4,802 g; 20 mmol). Verwendetes Säurechlorid: Dichloracetylchlorid (2,9 ml; 30 mmol).

Farblose, blockförmige, luftstabile Kristalle. Ausbeute: 6,44 g; 92 %.

^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3 , 298,0 K): $\delta = 8,93$ (dd, $J = 5$ Hz, 2 Hz, 1H; $\text{H}_{\text{Chinolin}}$); 8,15 (dd, $J = 5$ Hz, 2 Hz, 1H; $\text{H}_{\text{Chinolin}}$); 7,82 (dd, $J = 5$ Hz, 2 Hz, 1H; $\text{H}_{\text{Chinolin}}$); 7,73 (dd, $J = 5$ Hz, 2 Hz, 1H; $\text{H}_{\text{Chinolin}}$); 7,55–7,50 (m, 1 H; CH_{aryl}); 7,48–7,45 (m, 1H; CH_{aryl}); 1,58 (s, 3H; CH_3); 1,34 (s; 3H; CH_3) ppm.

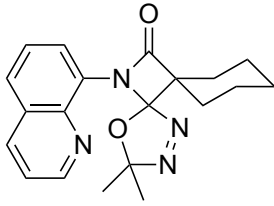
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, CDCl_3 , 298,0 K): $\delta = 159,7$ (s; C=O); 151,0 (s; C_{aryl}); 142,8 (s; C_{aryl}); 136,1 (s; C_{aryl}); 129,3 (s; C_{aryl}); 129,2 (s; C_{aryl}); 129,0 (s; C_{aryl}); 126,1 (s; C_{aryl}); 126,0 (s; C_{aryl}); 124,5 (s; C_{aryl}); 122,6 (s; C_{quart}); 122,4 (s; $\text{OC}(\text{CH}_3)_2$); 86,5 (s; $\text{C}(\text{C}(\text{Cl})_2)\text{C}$); 25,3 (s; CH_3); 23,6 (s; CH_3) ppm.

MS (HR-ESI) m/z (%): 351,05 $[\text{M}-\text{H}]^+$.

Elementaranalyse (CHNS) für $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_2$:

Berechnet: C 51,30; H 3,44; N 15,95; S 0,00.

Gefunden: C 51,25; H 3,57; N 15,77; S 0,00.



**3,3-Dimethyl-13-(quinolin-8-yl)-4-oxa-1,2,13-triazadispiro-
[4.0.5⁶.2⁵]tridec-1-en-12-on (8AQ-5-sCy)**

Verwendetes Oxadiazol: 4-8AQ (4,802 g; 20 mmol). Verwendetes

Säurechlorid: Cyclohexancarbonsäurechlorid (4,0 ml; 30 mmol).

Farblose, blockförmige, luftstabile Kristalle. Ausbeute: 6,58 g; 94 %.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 298,0 K): δ = 8,94 (dd, J = 5 Hz, 2 Hz, 1H; H_{Chinolin}); 8,07 (dd, J = 5 Hz, 2 Hz, 1H; H_{Chinolin}); 7,72 (dd, J = 5 Hz, 2 Hz, 1H; H_{Chinolin}); 7,53–7,50 (m, 1 H; CH_{aryl}); 7,43–7,40 (m, 1H; CH_{aryl}); 7,36 (m, 1H; CH_{aryl}); 2,48–2,35 (m, 1H; CH_{aliph}); 2,18–2,08 (m, 1H; CH_{aliph}); 2,05–1,94 (m, 1H; CH_{aliph}); 1,92–1,81 (m, 3H; CH_{aliph}); 1,64–1,54 (m, 2H; CH_{aliph}); 1,49 (s, 3H; CH₃); 1,41–1,30 (m, 2H; CH_{aliph}); 0,96 (s, 3H; CH₃) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (75 MHz, CDCl₃, 298,0 K): δ = 171,7 (s; C=O); 150,9 (s; C_{aryl}); 144,2 (s; C_{aryl}); 135,8 (s; C_{aryl}); 130,3 (s; C_{aryl}); 129,0 (s; C_{aryl}); 128,6 (s; C_{aryl}); 127,5 (s; C_{aryl}); 126,3 (s; C_{aryl}); 125,8 (s; C_{aryl}); 121,8 (s; C_{quart}); 120,8 (s; OC(CH₃)₂); 64,1 (s; C(C_{sCy})C); 28,8 (s; C_{aliph}); 27,7 (s; C_{aliph}); 25,3 (s; C_{aliph}); 25,0 (s; CH₃); 24,5 (s; C_{aliph}); 23,0 (s; CH₃); 22,9 (s; C_{aliph}) ppm.

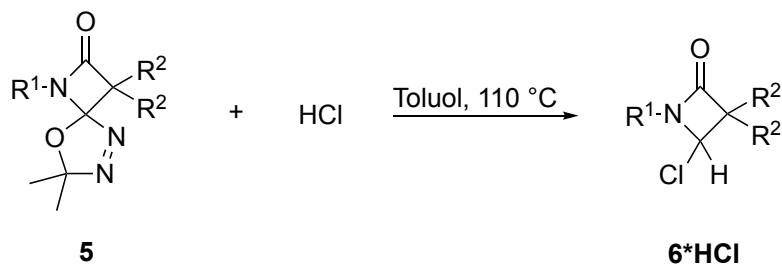
MS (HR-ESI) m/z (%): 351,18 [M-H]⁺.

Elementaranalyse (CHNS) für C₂₀H₂₂N₄O₂:

Berechnet: C 68,55; H 6,33; N 15,99; S 0,00.

Gefunden: C 68,61; H 6,12; N 15,82; S 0,00.

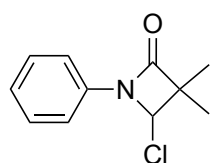
6.4.6 HCl-Addukte R¹-6-R²*HCl (BLC Vorläufer 6*HCl)



R¹ = Ph, Mes, Dipp

R² = Me, Cl, Ph || R²₂ = (sCy)

Der entsprechende spiro-verbrückte Oxadiazol-Vorläufer **5** (5 mmol; 1 Äquivalent) wurde in einer Mischung aus 3 ml Toluol und 5 ml Chlorwasserstoff in 1,4-Dioxan (4 M; 20 mmol HCl, 4 Äquivalente HCl) bei Umgebungstemperatur gelöst. Nach Erhitzen bei 110 °C über 16 Stunden wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, wodurch ein farbloses Pulver erhalten wurde.



4-Chlor-3,3-dimethyl-1-phenylazetidin-2-on (Ph-6-Me₂*HCl)

Verwendeter Oxadiazol-Vorläufer: **Ph-5-Me₂** (1,30 g; 5 mmol).

Farbloses, luftstabiles Pulver. Ausbeute: 1,04 g; 99 %.

¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆, 298,0 K): δ = 7,63–7,53 (m, 2H; CH_{aryl-ortho}); 7,11–7,05 (m, 2H; CH_{aryl-meta}); 6,91–6,82 (m, 1H; CH_{aryl-para}); 5,06 (s, 1H; NC(H)(Cl)C); 1,17 (s, 3H; C(C(CH₃)₂)C); 0,87 (s, 3H; C(C(CH₃)₂)C) ppm.

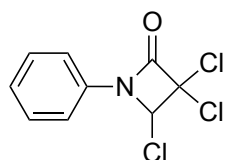
¹³C{¹H}-NMR (75 MHz, C₆D₆, 298,0 K): δ = 167,9 (s; C=O); 136,9 (s; NC_{aryl}); 129,4 (s; C_{aryl-meta}); 124,8 (s; C_{aryl-para}); 117,5 (s; C_{aryl-ortho}); 75,6 (s; NC(H)(Cl)C); 57,5 (s; C(C(CH₃)₂)C); 20,6 (s; C(C(CH₃)₂)C); 18,3 (s; C(C(CH₃)₂)C) ppm [Aufgrund von Isochronie sowie Überlagerungen mit dem Lösungsmittelsignal werden einige der erwarteten Signale für Aryl-Kohlenstoffatome nicht beobachtet.].

MS (EI, 70 eV, 50 °C) m/z (%): 209 (100) [M]⁺, 146 (29); 119 (72); 104 (55); 90 (11); 77 (27).

Elementaranalyse (CHNS) für C₁₁H₁₂ClNO:

Berechnet: C 63,01; H 5,77; N 6,68; S 0,00.

Gefunden: C 62,87; H 5,63; N 6,72; S 0,00.



3,3,4-Trichlor-1-phenylazetidin-2-on (Ph-6-Cl₂*HCl)

Verwendeter Oxadiazol-Vorläufer: **Ph-5-Cl₂** (1,50 g; 5 mmol).

Farbloses, luftstabiles Pulver. Ausbeute: 1,24 g; 99 %.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 298,0 K): δ = 7,58–7,49 (m, 2H; CH_{aryl-ortho}); 7,46–7,40 (m, 2H; CH_{aryl-meta}); 7,33–7,28 (m, 1H; CH_{aryl-para}); 6,19 (s, 1H; NC(H)(Cl)C) ppm.

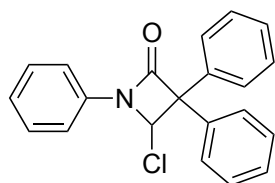
¹³C{¹H}-NMR (75 MHz, CDCl₃, 298,0 K): δ = 155,9 (s; C=O); 134,2 (s; NC_{aryl}); 129,7 (s; C_{aryl-meta}); 126,9 (s; C_{aryl-para}); 118,3 (s; C_{aryl-ortho}); 84,5 (s; C(C(Cl)₂)C); 78,5 (s; NC(H)(Cl)C) ppm [Einige der erwarteten Signale für Aryl-Kohlenstoffatome werden aufgrund von Isochronie nicht beobachtet.]

MS (EI, 70 eV, 60 °C) m/z (%): 249 (80) [M]⁺, 119 (100); 90 (21); 77 (35).

Elementaranalyse (CHNS) für C₉H₆Cl₃NO:

Berechnet: C 43,15; H 2,41; N 5,59; S 0,00.

Gefunden: C 42,94; H 2,58; N 5,41; S 0,00.



4-Chlor-1,3,3-triphenylazetidin-2-on (Ph-6-Ph₂*HCl)

Verwendeter Oxadiazol-Vorläufer: **Ph-5-Ph₂** (1,92 g; 5 mmol).

Farbloses, luftstabiles Pulver. Ausbeute: 1,65 g; 99 %.

¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆, 298,0 K): δ = 7,66–7,63 (m, 2H; CH_{aryl}); 7,47–7,42 (m, 4H; CH_{aryl}); 7,10–6,98 (m, 8H; CH_{aryl}); 6,88–6,84 (m, 1H; CH_{aryl}); 6,19 (s, 1H; NC(H)(Cl)C) ppm.

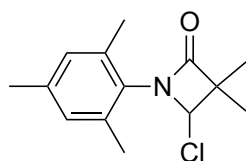
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, C_6D_6 , 298,0 K): $\delta = 164,6$ (s; C=O); 138,5 (s; NC_{aryl}); 137,3 (s; C- C_{aryl}); 137,3 (s; C- C_{aryl}); 136,5 (s; C_{aryl}); 129,5 (s; C_{aryl}); 129,4 (s; C_{aryl}); 129,2 (s; C_{aryl}); 128,6 (s; C_{aryl}); 128,4 (s; C_{aryl}); 128,3 (s; C_{aryl}); 128,2 (s; C_{aryl}); 127,8 (s; C_{aryl}); 125,2 (s; C_{aryl}); 117,9 (s; C_{aryl}); 75,1 (s; NC(H)(Cl)C); 74,3 (s; $\text{C(C(Ph)}_2\text{)C}$) ppm [Aufgrund von Isochronie sowie Überlagerungen mit dem Lösungsmittelsignal werden einige der erwarteten Signale für Aryl-Kohlenstoffatome nicht beobachtet.].

MS (EI, 70 eV, 50 °C) m/z (%): 334 (4) $[\text{M}]^+$, 297 (13); 270 (11); 214 (100); 194 (17); 179 (36); 174 (6); 164 (8); 77 (8).

Elementaranalyse (CHNS) für $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{ClNO}$:

Berechnet: C 75,56; H 4,83; N 4,20; S 0,00.

Gefunden: C 75,81; H 4,94; N 4,38; S 0,00.



4-Chlor-1-mesityl-3,3-dimethylazetidin-2-on (Mes-6-Me₂*HCl)

Verwendeter Oxadiazol-Vorläufer: **Mes-5-Me₂** (1,51 g; 5 mmol).

Farbloses, luftstabiles Pulver. Ausbeute: 1,25 g; 99 %.

^1H -NMR (300 MHz, C_6D_6 , 298,0 K): $\delta = 6,69$ – $6,54$ (m, 2H; CH_{meta}); 5,40 (s, 1H; NC(H)(Cl)C); 2,03 (s, 3H; CH_3 -ortho); 1,51 (s, 3H; CH_3 -ortho); 1,36 (s, 3H; CH_3 -para); 1,29 (s, 3H; $\text{C(C(CH}_3)_2\text{)C}$); 1,09 (s, 3H; $\text{C(C(CH}_3)_2\text{)C}$) ppm.

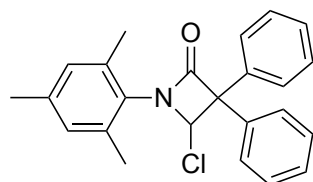
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, C_6D_6 , 298,0 K): $\delta = 169,2$ (s; C=O); 138,5 (s; NC_{aryl}); 129,7 (s; $\text{C}_{\text{aryl-meta}}$); 129,2 (s; $\text{C}_{\text{aryl-meta}}$); 128,9 (s; $\text{C}_{\text{aryl-ortho}}$); 128,4 (s; $\text{C}_{\text{aryl-ortho}}$); 120,5 (s; $\text{C}_{\text{aryl-para}}$); 80,0 (s; NC(H)(Cl)C); 57,5 (s; $\text{C(C(CH}_3)_2\text{)C}$); 24,8 (s; CH_3 -ortho); 24,4 (s; CH_3 -ortho); 21,2 (s; CH_3 -para); 20,9 (s; $\text{C(C(CH}_3)_2\text{)C}$); 19,0 (s; $\text{C(C(CH}_3)_2\text{)C}$) ppm [Aufgrund von Isochronie sowie Überlagerungen mit dem Lösungsmittelsignal werden einige der erwarteten Signale für Aryl-Kohlenstoffatome nicht beobachtet.].

MS (EI, 70 eV, 60 °C) m/z (%): 251 (83) $[\text{M}]^+$, 194 (100); 119 (31); 77 (23).

Elementaranalyse (CHNS) für C₁₄H₁₈ClNO:

Berechnet: C 66,79; H 7,21; N 5,56; S 0,00.

Gefunden: C 68,13; H 7,37; N 5,39; S 0,00.



4-Chlor-1-mesityl-3,3-diphenylazetidin-2-on (Mes-6-Ph₂*HCl)

Verwendeter Oxadiazol-Vorläufer: **Mes-5-Ph₂** (2,13 g; 5 mmol).

Farbloses, luftstabiles Pulver. Ausbeute: 1,86 g; 99 %.

¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆, 298,0 K): δ = 7,69–7,65 (m, 2H; CH_{aryl}); 7,58–7,54 (m, 2H; CH_{aryl}); 7,21–7,17 (m, 2H; CH_{aryl}); 7,09–7,05 (m, 3H; CH_{aryl}); 7,02–6,99 (m, 1H; CH_{aryl}); 6,68–6,61 (m, 1H; CH_{aryl}); 6,56 (s, 1H; NC(H)(Cl)C); 6,51–6,48 (m, 1H; CH_{aryl}); 2,52 (s, 3H; CH_{3-ortho}); 2,00 (s, 3H; CH_{3-ortho}); 1,76 (s, 3H; CH_{3-para}) ppm.

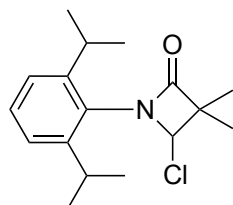
¹³C{¹H}-NMR (75 MHz, C₆D₆, 298,0 K): δ = 166,4 (s; C=O); 139,6 (s; NC_{aryl}); 139,0 (s; C-C_{aryl}); 138,4 (s; C-C_{aryl}); 137,7 (s; C_{aryl}); 136,0 (s; C_{aryl}); 129,9 (s; C_{aryl}); 129,3 (s; C_{aryl}); 129,2 (s; C_{aryl}); 129,1 (s; C_{aryl}); 128,8 (s; C_{aryl}); 128,4 (s; C_{aryl}); 128,2 (s; C_{aryl}); 127,6 (s; C_{aryl}); 127,1 (s; C_{aryl}); 79,2 (s; NC(H)(Cl)C); 74,5 (s; C(C(Ph)₂)C); 27,2 (s; CH_{3-para}); 20,9 (s; CH_{3-ortho}); 19,4 (s; CH_{3-ortho}) ppm [Aufgrund von Isochronie sowie Überlagerungen mit dem Lösungsmittelsignal werden einige der erwarteten Signale für Aryl-Kohlenstoffatome nicht beobachtet.]

MS (EI, 70 eV, 60 °C) m/z (%): 375 (4) [M]⁺, 339 (27); 214 (100); 161 (75); 146 (19).

Elementaranalyse (CHNS) für C₂₄H₂₂ClNO:

Berechnet: C 76,69; H 5,90; N 3,73; S 0,00.

Gefunden: C 76,82; H 6,11; N 3,97; S 0,00.



**4-Chlor-1-(2,6-diisopropylphenyl)-3,3-dimethylazetidin-2-on
(Dipp-6-Me₂*HCl)**

Verwendeter Oxadiazol-Vorläufer: **Dipp-5-Me₂** (1,72 g; 5 mmol).

Farbloses, luftstabiles Pulver. Ausbeute: 1,45 g; 99 %.

¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆, 298,0 K): δ = 7,16–7,14 (m, 1H; CH_{aryl-para}); 7,10–7,08 (m, 1H; CH_{aryl-meta}); 6,98–6,95 (m, 1H; CH_{aryl-meta}); 5,46 (s, 1H; NC(H)(Cl)C); 3,52 (sept, J = 7 Hz, 1H; CH_{iPr}); 2,89 (sept, J = 7 Hz, 1H; CH_{iPr}); 1,37 (s, 3H; C(C(CH₃)₂)C); 1,34 (d, J = 7 Hz, 3H; CH_{3-iPr}); 1,31 (d, J = 7 Hz, 3H; CH_{3-iPr}); 1,12 (s, 3H; C(C(CH₃)₂)C); 1,08 (d, J = 7 Hz, 3H; CH_{3-iPr}); 1,07 (d, J = 7 Hz, 3H; CH_{3-iPr}) ppm.

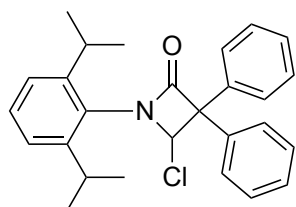
¹³C{¹H}-NMR (75 MHz, C₆D₆, 298,0 K): δ = 170,4 (s; C=O); 149,5 (s; C_{aryl-ortho}); 147,2 (s; C_{aryl-ortho}); 130,1 (s; C_{aryl-para}); 128,4 (s; NC_{aryl}); 124,7 (s; C_{aryl-meta}); 123,8 (s; C_{aryl-meta}); 81,6 (s; NC(H)(Cl)C); 57,7 (s; C(C(CH₃)₂)C); 29,3 (s; CH_{iPr}); 29,2 (s; CH_{iPr}); 25,1 (s; CH_{3-iPr}); 24,3 (s; CH_{3-iPr}); 23,9 (s; CH_{3-iPr}); 23,5 (s; CH_{3-iPr}); 21,0 (s; C(C(CH₃)₂)C); 19,0 (s; C(C(CH₃)₂)C) ppm.

MS (EI, 70 eV, 70 °C) m/z (%): 293 (13) [M]⁺, 258 (17); 203 (98); 188 (100); 172 (13); 160 (14); 146 (25).

Elementaranalyse (CHNS) für C₁₇H₂₄ClNO:

Berechnet: C 69,49; H 8,23; N 4,77; S 0,00.

Gefunden: C 69,23; H 7,94; N 4,66; S 0,00.



4-Chlor-1-(2,6-diisopropylphenyl)-3,3-diphenylazetidin-2-on

(Dipp-6-Ph₂*HCl)

Verwendeter Oxadiazol-Vorläufer: **Dipp-5-Ph₂** (2,34 g; 5 mmol).

Farbloses, luftstabiles Pulver. Ausbeute: 2,07 g; 99 %.

¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆, 298,0 K): δ = 7,71–7,66 (m, 2H; CH_{aryl}); 7,59–7,54 (m, 2H; CH_{aryl}); 7,21–7,17 (m, 2H; CH_{aryl}); 7,12–7,03 (m, 5H; CH_{aryl}); 7,01–6,94 (m, 2H; CH_{aryl}); 6,59 (s, 1H; NC(H)(Cl)C); 3,77 (sept, J = 7 Hz, 1H; CH_{iPr}); 2,69 (sept, J = 7 Hz, 1H; CH_{iPr}); 1,45 (d, J = 7 Hz, 3H; CH_{3-iPr}); 1,23 (d, J = 7 Hz, 3H; CH_{3-iPr}); 0,97 (d, J = 7 Hz, 3H; CH_{3-iPr}); 0,87 (d, J = 7 Hz, 3H; CH_{3-iPr}) ppm.

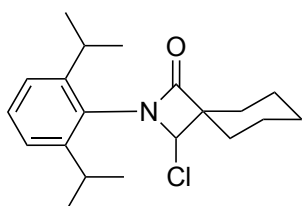
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, C_6D_6 , 298,0 K): $\delta = 167,8$ (s; C=O); 149,4 (s; C_{aryl}); 147,8 (s; C_{aryl}); 139,5 (s; C_{aryl}); 138,4 (s; C_{aryl}); 132,1 (s; C_{aryl}); 130,5 (s; C_{aryl}); 130,2 (s; C_{aryl}); 129,2 (s; C_{aryl}); 129,1 (s; C_{aryl}); 128,8 (s; C_{aryl}); 128,7 (s; C_{aryl}); 128,3 (s; C_{aryl}); 127,5 (s; C_{aryl}); 124,6 (s; C_{aryl}); 124,1 (s; C_{aryl}); 80,8 (s; NC(H)(Cl)C); 74,7 (s; C(C(Ph)₂)C); 29,6 (s; $\text{CH}_{i\text{Pr}}$); 28,9 (s; $\text{CH}_{i\text{Pr}}$); 25,4 (s; $\text{CH}_{3-i\text{Pr}}$); 24,2 (s; $\text{CH}_{3-i\text{Pr}}$); 23,5 (s; $\text{CH}_{3-i\text{Pr}}$); 23,4 (s; $\text{CH}_{3-i\text{Pr}}$) ppm [Aufgrund von Isochronie sowie Überlagerungen mit dem Lösungsmittelsignal werden einige der erwarteten Signale für Aryl-Kohlenstoffatome nicht beobachtet.]

MS (EI, 70 eV, 70 °C) m/z (%): 417 (5) $[\text{M}]^+$, 214 (100); 194 (47); 162 (52); 105 (10).

Elementaranalyse (CHNS) für $\text{C}_{27}\text{H}_{28}\text{ClNO}$:

Berechnet: C 77,59; H 6,75; N 3,35; S 0,00.

Gefunden: C 77,62; H 6,98; N 3,47; S 0,00.



**4-Chlor-1-(2,6-diisopropylphenyl)-3,3-diphenylazetidin-2-on
(Dipp-6-sCy*HCl)**

Verwendeter Oxadiazol-Vorläufer: **Dipp-5-sCy** (192 mg; 0,5 mmol).

Farbloses, luftempfindliches Pulver. Ausbeute: 7 mg; 4 %.

^1H -NMR (300 MHz, C_6D_6 , 298,0 K): $\delta = 7,12$ – $7,02$ (m, 1H; $\text{CH}_{\text{aryl-para}}$); 7,00–6,97 (m, 2H; $\text{CH}_{\text{aryl-meta}}$); 5,57 (s, 1H; NC(H)(Cl)C); 3,54 (sept, $J = 7$ Hz, 1H; $\text{CH}_{i\text{Pr}}$); 2,98 (sept, $J = 7$ Hz, 1H; $\text{CH}_{i\text{Pr}}$); 2,18–2,05 (m, 1H; CH_{aliph}); 1,95–1,90 (m, 2H; CH_{aliph}); 1,83–1,70 (m, 4H; CH_{aliph}); 1,65–1,59 (m, 2H; CH_{aliph}); 1,50–1,45 (m, 1H; CH_{aliph}); 1,35 (d, $J = 7$ Hz, 3H; $\text{CH}_{3-i\text{Pr}}$); 1,32 (d, $J = 7$ Hz, 3H; $\text{CH}_{3-i\text{Pr}}$); 1,10 (d, $J = 7$ Hz, 3H; $\text{CH}_{3-i\text{Pr}}$); 1,08 (d, $J = 7$ Hz, 3H; $\text{CH}_{3-i\text{Pr}}$) ppm.

Aufgrund einer geringen Ausbeute (Probenmenge) konnte kein $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum aufgenommen werden.

MS (EI, 70 eV, 60 °C) m/z (%): 333 (11) $[\text{M}]^+$, 298 (26); 284 (23); 203 (100); 188 (82); 162 (25); 146 (26); 110 (24).

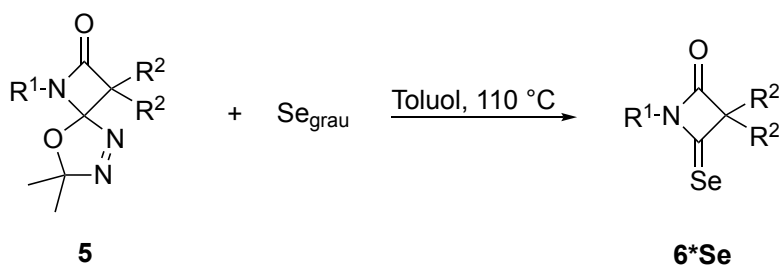
Elementaranalyse (CHNS) für C₂₀H₂₈ClNO:

Berechnet: C 79,94; H 8,54; N 4,19; S 0,00.

Gefunden: C 80,05; H 8,68; N 4,52; S 0,00.

6.4.7 Selenoharnstoffderivate R¹-6-R²*Se (BLC-Selenabfänge 6*Se)

Methode A („heiße“ Synthese):

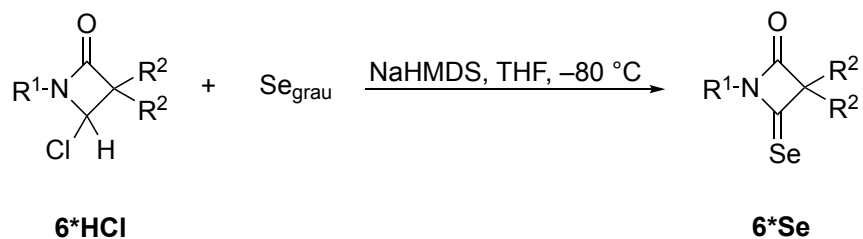


R¹ = Ph, Mes, Dipp


R² = Me, Cl, Ph || R²₂ = (sCy)

Das entsprechende spiro-verbrückte Oxadiazol-Vorläufer **5** (0,5 mmol; 1 Äquivalent) und graues Selen (78 mg; 1 mmol; 2 Äquivalente) wurden in 2 ml Toluol bei Umgebungstemperatur suspendiert. Nach Erhitzen bei 110 °C über 16 Stunden wurde die graue Suspension über Kieselgel filtriert und mit Cyclohexan/Diethylether (1:1) eluiert. Die orangefarbene Fraktion wurde gesammelt. Nach Entfernung aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum wurde ein orangefarbenes Pulver erhalten.

Methode B („kalte“ Synthese):

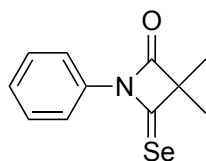


R¹ = Ph, Mes, Dipp

R² = Me, Cl, Ph || R²₂ =  (sCy)

Alternativ können die Selenaddukte **6*Se** durch Umsetzung von grauem Selen mit *in situ* generierten Carbenen, ausgehend von den Vorstufen **6*HCl** und Natriumhexamethyldisilylamid (NaHMDS) als starker Base, synthetisiert werden. Hierzu wurden die Vorstufen vom Typ **6*HCl** (0,5 mmol; 1 Äquivalent) und graues Selen (78 mg; 1 mmol; 2 Äquivalente) in 10 ml Tetrahydrofuran suspendiert. Anschließend wurden unter Rühren bei -80 °C 0,6 ml NaHMDS in THF (1 M, 0,6 mmol; 1,2 Äquivalente) zugegeben. Nach zwei Stunden wurde das Kältebad entfernt und das Rühren bei Umgebungstemperatur für weitere 14 Stunden fortgesetzt. Nach Entfernung aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum wurde das resultierende braune Pulver in 2 ml Diethylether suspendiert, über Kieselgel filtriert und mit Cyclohexan/Diethylether (1:1) eluiert. Die orangefarbene Fraktion wurde gesammelt und nach Entfernung der flüchtigen Bestandteile im Vakuum als orangefarbenes Pulver isoliert.

3,3-Dimethyl-1-phenyl-4-selenoxoazetidin-2-on (Ph-6-Me₂*Se)



Verwendeter Vorläufer: **Ph-5-Me₂** (130 mg; 0,5 mmol) für Methode A und **Ph-6-Me₂*HCl** (105 mg; 0,5 mmol) für Methode B.

Oranges, luftstabiles Pulver. Ausbeute: 121 mg; 96 % (Methode A) / 116 mg; 92 % (Methode B).

¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆, 298,0 K): δ = 8,43–8,35 (m, 2H; CH_{aryl}); 7,09–7,03 (m, 2H; CH_{aryl}); 7,00–6,93 (m, 1H; CH_{aryl-para}); 1,04 (s, 6H; C(C(CH₃)₂)C) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (75 MHz, C₆D₆, 298,0 K): δ = 218,1 (s; C=Se); 174,3 (s; C=O); 136,4 (s; NC_{aryl}); 129,2 (s; C_{aryl-meta}); 127,9 (s; C_{aryl-para}); 120,3 (s; C_{aryl-ortho}); 71,3 (s; C(C(CH₃)₂)C); 19,4 (s; C(C(CH₃)₂)C) ppm.

⁷⁷Se{¹H}-NMR (114 MHz, Aceton-d₆, 298,0 K): δ = 877 (s; C=Se) ppm.

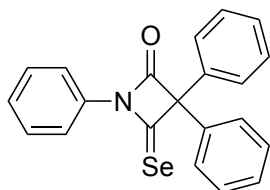
MS (EI, 70 eV, 70 °C) m/z (%): 253 (12) [M]⁺, 145 (100); 130 (13); 77 (10).

Elementaranalyse (CHNS) für C₁₁H₁₁NOSe:

Berechnet: C 52,39; H 4,40; N 5,55; S 0,00.

Gefunden: C 52,47; H 4,61; N 5,23; S 0,00.

1,3,3-Triphenyl-4-selenoxoazetidin-2-on (Ph-6-Ph₂*Se)



Verwendeter Vorläufer: **Ph-5-Ph₂** (192 mg; 0,5 mmol) für Methode A und **Ph-6-Ph₂*HCl** (167 mg; 0,5 mmol) für Methode B.

Oranges, luftstabiles Pulver. Ausbeute: 184 mg; 98 % (Methode A) / 171 mg; 91 % (Methode B).

¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆, 298,0 K): δ = 8,23–8,16 (m, 2H; CH_{aryl}); 7,82–7,74 (m, 4H; CH_{aryl}); 7,12–6,89 (m, 9H; CH_{aryl}) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (75 MHz, C₆D₆, 298,0 K): δ = 211,0 (s; C=Se); 171,1 (s; C=O); 136,5 (s; C-C_{aryl}); 135,4 (s; NC_{aryl}); 129,2 (s; C_{aryl}); 129,1 (s; C_{aryl}); 128,6 (s; C_{aryl}); 127,9 (s; C_{aryl}); 83,9 (s; C(C(Ph)₂)C) [Aufgrund von Isochronie sowie Überlagerungen mit dem Lösungsmittelsignal werden einige der erwarteten Signale für Aryl-Kohlenstoffatome nicht beobachtet.] ppm.

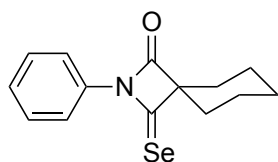
⁷⁷Se{¹H}-NMR (114 MHz, Aceton-d₆, 298,0 K): δ = 995 (s; C=Se) ppm.

MS (EI, 70 eV, 80 °C) m/z (%): 377 (2) [M]⁺, 269 (10); 246 (6); 194 (100); 165 (36).

Elementaranalyse (CHNS) für C₂₁H₁₅NOSe:

Berechnet: C 67,02; H 4,02; N 3,72; S 0,00.

Gefunden: C 66,86; H 4,15; N 4,08; S 0,00.



2-Phenyl-3-selenoxo-2-azaspiro[3.5]nonan-1-on (Ph-6-sCy*Se)

Verwendeter Vorläufer: **Ph-5-sCy** (150 mg; 0,5 mmol) für Methode A.

Oranges, luftstabiles Pulver. Ausbeute: 133 mg; 91 % (Methode A).

¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆, 298,0 K): δ = 8,44–8,39 (m, 2H; CH_{aryl}); 7,10–7,03 (m, 2H; CH_{aryl}); 6,99–6,93 (m, 1H; CH_{aryl}); 1,66–1,57 (m, 8H; CH_{aliph}); 1,39–1,43 (m, 1H; CH_{aliph}); 1,06–0,97 (m, 1H; CH_{aliph}) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (75 MHz, C₆D₆, 298,0 K): δ = 217,9 (s; C=Se); 174,6 (s; C=O); 136,7 (s; NC_{aryl}); 129,5 (s; C_{aryl-meta}); 128,2 (s; C_{aryl-para}); 120,8 (s; C_{aryl-ortho}); 75,3 (s; C(C_{sCy})C); 30,5 (s; C_{aliph}); 25,4 (s; C_{aliph}); 23,4 (s; C_{aliph}) ppm.

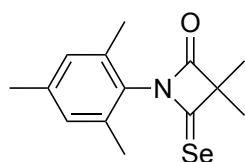
⁷⁷Se{¹H}-NMR (114 MHz, Aceton-d₆, 298,0 K): δ = 899 (s; C=Se) ppm.

MS (EI, 70 eV, 70 °C) m/z (%): 293 (39) [M]⁺, 185 (100); 145 (38); 77 (9).

Elementaranalyse (CHNS) für C₁₄H₁₇NOSe:

Berechnet: C 57,14; H 5,82; N 4,76; S 0,00.

Gefunden: C 56,87; H 6,02; N 4,55; S 0,00.



1-Mesityl-3,3-dimethyl-4-selenoxoazetidin-2-on (Mes-6-Me₂*Se)

Verwendeter Vorläufer: **Mes-5-Me₂** (151 mg; 0,5 mmol) für Methode A und **Mes-6-Me₂*HCl** (126 mg; 0,5 mmol) für Methode B.

Gelbes, luftstabiles Pulver. Ausbeute: 144 mg; 98 % (Methode A) / 137 mg; 93 % (Methode B).

¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆, 298,0 K): δ = 6,58 (d, J = 1 Hz, 2H; CH_{meta}); 2,06 (s, 6H; CH_{3-ortho}); 1,93 (s, 3H; CH_{3-para}); 1,24 (s, 6H; C(C(CH₃)₂)C) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, C_6D_6 , 298,0 K): $\delta = 219,1$ (s; C=Se); 175,4 (s; C=O); 139,8 (s; NC_{aryl}); 135,3 (s; $\text{C}_{\text{aryl-para}}$); 129,5 (s; $\text{C}_{\text{aryl-ortho}}$); 129,5 (s; $\text{C}_{\text{aryl-meta}}$); 69,7 (s; $\text{C}(\text{C}(\text{CH}_3)_2)\text{C}$); 21,0 (s; $\text{CH}_3\text{-para}$); 19,9 (s; $\text{CH}_3\text{-ortho}$); 17,9 (s; $\text{C}(\text{C}(\text{CH}_3)_2)\text{C}$) ppm.

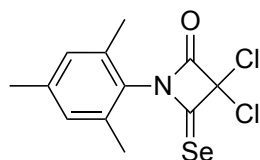
$^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$ -NMR (114 MHz, Aceton- d_6 , 298,0 K): $\delta = 812$ (s; C=Se) ppm.

MS (EI, 70 eV, 90 °C) m/z (%): 295 (8) $[\text{M}]^+$, 225 (32); 187 (100); 172 (41); 145 (35); 91 (14); 77 (8).

Elementaranalyse (CHNS) für $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{NOSe}$:

Berechnet: C 57,14; H 5,82; N 4,76; S 0,00.

Gefunden: C 57,23; H 6,09; N 4,44; S 0,00.



3,3-Dichlor-1-mesityl-4-selenoxoazetidin-2-on (Mes-6-Cl₂*Se)

Verwendeter Vorläufer: **Mes-5-Cl₂** (171 mg; 0,5 mmol) für Methode A.

Oranges, luftstabiles Pulver. Ausbeute: 70 mg; 42 % (Methode A).

^1H -NMR (300 MHz, C_6D_6 , 298,0 K): $\delta = 6,44$ (d, $J = 1$ Hz, 2H; CH_{meta}); 1,94 (s, 6H; $\text{CH}_3\text{-ortho}$); 1,90 (s, 3H; $\text{CH}_3\text{-para}$) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, C_6D_6 , 298,0 K): $\delta = 204,2$ (s; C=Se); 164,7 (s; C=O); 140,9 (s; NC_{aryl}); 135,1 (s; $\text{C}_{\text{aryl-para}}$); 129,7 (s; $\text{C}_{\text{aryl-ortho}}$); 126,5 (s; $\text{C}_{\text{aryl-meta}}$); 91,2 (s; $\text{C}(\text{C}(\text{Cl})_2)\text{C}$); 20,9 (s; $\text{CH}_3\text{-para}$); 17,5 (s; $\text{CH}_3\text{-ortho}$) ppm.

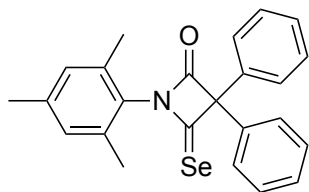
$^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$ -NMR (114 MHz, Aceton- d_6 , 298,0 K): $\delta = 950$ (s; C=Se) ppm.

MS (EI, 70 eV, 80 °C) m/z (%): 335 (4) $[\text{M}]^+$, 211 (24); 162 (100); 134 (52); 91 (26); 77 (23).

Elementaranalyse (CHNS) für $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{Cl}_2\text{NOSe}$:

Berechnet: C 43,01; H 3,31; N 4,18; S 0,00.

Gefunden: C 42,84; H 3,41; N 4,36; S 0,00.



1-Mesityl-3,3-diphenyl-4-selenoxoazetid-2-on (Mes-6-Ph₂*Se)

Verwendeter Vorläufer: **Mes-5-Ph₂** (213 mg; 0,5 mmol) für Methode A und **Mes-6-Ph₂*HCl** (188 mg; 0,5 mmol) für Methode B.

Gelbes, luftstabiles Pulver. Ausbeute: 207 mg; 99 % (Methode A) / 190 mg; 91 % (Methode B).

¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆, 298,0 K): δ = 7,96–7,90 (m, 4H; CH_{aryl}); 7,14–7,01 (m, 6H; CH_{aryl}); 6,53 (d, J = 1 Hz, 2H; CH_{meta}); 2,05 (s, 6H; CH_{3-ortho}); 1,53 (s, 3H; CH_{3-para}) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (75 MHz, C₆D₆, 298,0 K): δ = 215,3 (s; C=Se); 172,3 (s; C=O); 140,2 (s; NC_{aryl}); 137,2 (s; C-C_{aryl}); 135,5 (s; C-C_{aryl}); 129,6 (s; C_{aryl}); 129,5 (s; C_{aryl}); 129,2 (s; C_{aryl}); 128,6 (s; C_{aryl}); 127,6 (s; C_{aryl}); 82,5 (s; C(C(Ph)₂)C); 21,0 (s; CH_{3-para}); 18,2 (s; CH_{3-ortho}) ppm.

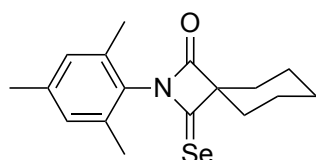
⁷⁷Se{¹H}-NMR (114 MHz, Aceton-d₆, 298,0 K): δ = 929 (s; C=Se) ppm.

MS (EI, 70 eV, 100 °C) *m/z* (%): 419 (1) [M]⁺, 311 (4); 258 (8); 194 (100); 166 (29).

Elementaranalyse (CHNS) für C₂₄H₂₁NOSe:

Berechnet: C 68,90; H 5,06; N 3,35; S 0,00.

Gefunden: C 68,68; H 5,17; N 3,40; S 0,00.



2-Mesityl-3-selenoxo-2-azaspiro[3.5]nonan-1-on (Mes-6-sCy*Se)

Verwendeter Vorläufer: **Mes-5-sCy** (171 mg; 0,5 mmol) für Methode A.

Gelbes, luftstabiles Pulver. Ausbeute: 167 mg; 89 % (Methode A).

¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆, 298,0 K): δ = 6,59 (d, J = 1 Hz, 2H; CH_{meta}); 2,09 (s, 6H; CH_{3-ortho}); 1,99 (s, 3H; CH_{3-para}); 1,89–1,82 (m, 4H; CH_{aliph}); 1,76–1,59 (m, 4H; CH_{aliph}); 1,45–1,35 (m, 1H; CH_{aliph}); 1,20–1,10 (m, 1H; CH_{aliph}) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (75 MHz, C₆D₆, 298,0 K): δ = 213,7 (s; C=Se); 176,5 (s; C=O); 146,5 (s; NC_{aryl}); 130,9 (s; C_{aryl-meta}); 128,0 (s; C_{aryl-para}); 124,2 (s; C_{aryl-ortho}); 73,4 (s; C(C_{sCy})C); 29,7 (s; C_{aliph}); 25,2 (s; C_{aliph}); 24,2 (s; C_{aliph}); 23,7 (s; CH_{3-para}); 23,07 (s; CH_{3-ortho}) ppm.

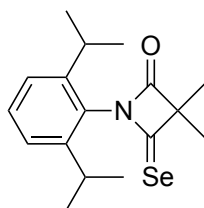
⁷⁷Se{¹H}-NMR (114 MHz, Aceton-d₆, 298,0 K): δ = 843 (s; C=Se) ppm.

MS (EI, 70 eV, 90 °C) m/z (%): 335 (22) [M]⁺, 227 (100); 212 (30); 146 (15); 91 (11).

Elementaranalyse (CHNS) für C₁₇H₂₁NOSe:

Berechnet: C 61,07; H 6,33; N 4,19; S 0,00.

Gefunden: C 60,95; H 6,56; N 4,50; S 0,00.



1-(2,6-Diisopropylphenyl)-3,3-dimethyl-4-selenoxoazetidin-2-on (Dipp-6-Me₂*Se)

Verwendeter Vorläufer: **Dipp-5-Me₂** (172 mg; 0,5 mmol) für Methode A und **Dipp-6-Me₂*HCl** (147 mg; 0,5 mmol) für Methode B.

Gelbes, luftstabiles Pulver. Ausbeute: 163 mg; 97 % (Methode A) / 158 mg; 94 % (Methode B).

¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆, 298,0 K): δ = 7,15–7,12 (m, 1H; CH_{aryl-para}); 7,04–6,99 (m, 2H; CH_{aryl-meta}); 3,01 (sept, J = 7 Hz, 2H; CH_{iPr}); 1,27 (s, 6H; C(C(CH₃)₂)C); 1,15 (d, J = 7 Hz, 6H; CH_{3-iPr}); 1,10 (d, J = 7 Hz, 6H; CH_{3-iPr}) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (75 MHz, C₆D₆, 298,0 K): δ = 216,0 (s; C=Se); 176,5 (s; C=O); 146,4 (s; C_{aryl-ortho}); 130,9 (s; NC_{aryl}); 127,9 (s; C_{aryl-para}); 124,2 (s; C_{aryl-meta}); 69,8 (s; C(C(CH₃)₂)C); 29,7 (s; CH_{iPr}); 24,1 (s; CH_{3-iPr}); 23,7 (s; CH_{3-iPr}); 19,6 (s; C(C(CH₃)₂)C) ppm.

⁷⁷Se{¹H}-NMR (114 MHz, Aceton-d₆, 298,0 K): δ = 818 (s; C=Se) ppm.

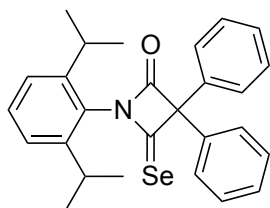
MS (EI, 70 eV, 80 °C) m/z (%): 337 (7) [M]⁺, 266 (51); 229 (67); 214 (48); 186 (69); 173 (100); 146 (12); 91 (10); 77 (6).

Elementaranalyse (CHNS) für C₁₇H₂₃NOSe:

Berechnet: C 60,71; H 6,89; N 4,16; S 0,00.

Gefunden: C 61,02; H 7,15; N 4,07; S 0,00.

1-(2,6-Diisopropylphenyl)-3,3-diphenyl-4-selenoxoazetid-2-on
(Dipp-6-Ph₂*Se)



Verwendeter Vorläufer: **Dipp-5-Ph₂** (234 mg; 0,5 mmol) für Methode A und **Dipp-6-Ph₂*HCl** (209 mg; 0,5 mmol) für Methode B.

Gelbes, luftstabiles Pulver. Ausbeute: 222 mg; 96 % (Methode A) / 186 mg; 81 % (Methode B).

¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆, 298,0 K): δ = 7,98–7,91 (m, 4H; CH_{aryl}); 7,14–6,98 (m, 9H; CH_{aryl}); 3,03 (sept, J = 7 Hz, 2H; CH_{iPr}); 1,08 (d, J = 7 Hz, 6H; CH_{3-iPr}); 1,05 (d, J = 7 Hz, 6H; CH_{3-iPr}) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (75 MHz, C₆D₆, 298,0 K): δ = 217,4 (s; C=Se); 173,4 (s; C=O); 146,7 (s; C_{Dipp-ortho}); 137,0 (s; C_{aryl}); 131,0 (s; C_{aryl}); 129,1 (s; C_{aryl}); 128,8 (s; C_{aryl}); 127,8 (s; C_{aryl}); 124,3 (s; C_{aryl}); 82,6 (s; C(C(Ph)₂)C); 29,6 (s; CH_{iPr}); 24,3 (s; CH_{3-iPr}); 23,6 (s; CH_{3-iPr}) ppm [Aufgrund von Isochronie sowie Überlagerungen mit dem Lösungsmittelsignal werden einige der erwarteten Signale für Aryl-Kohlenstoffatome nicht beobachtet.].

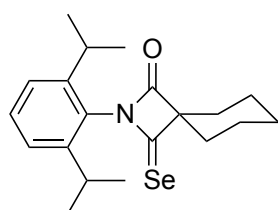
⁷⁷Se{¹H}-NMR (114 MHz, Aceton-d₆, 298,0 K): δ = 936 (s; C=Se) ppm.

MS (EI, 70 eV, 100 °C) m/z (%): 460 (2) [M]⁺, 390 (6); 258 (11); 194 (100); 165 (32).

Elementaranalyse (CHNS) für C₂₇H₂₇NOSe:

Berechnet: C 70,42; H 5,91; N 3,04; S 0,00.

Gefunden: C 70,52; H 6,18; N 2,96; S 0,00.

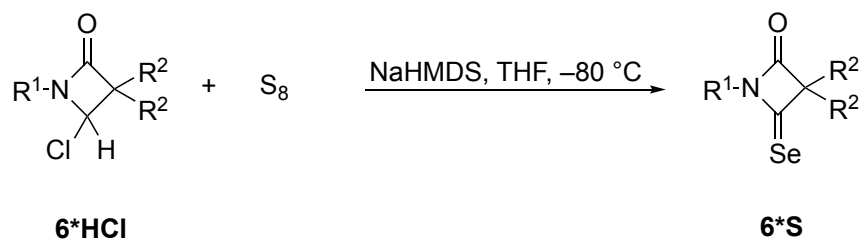


2-(2,6-Diisopropylphenyl)-3-selenoxo-2-azaspiro[3.5]nonan-1-on
(Dipp-6-sCy*Se)


Verwendeter Vorläufer: **Dipp-5-sCy** (192 mg; 0,5 mmol) für Methode A. Gelbes, luftstabiles Pulver. Ausbeute: 168 mg; 89 % (Methode A).

¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆, 298,0 K): δ = 7,15–7,11 (m, 1H; CH_{aryl-para}); 7,05–6,99 (m, 2H; CH_{aryl-ortho}); 3,07 (sept, J = 7 Hz, 2H; CH_{iPr}); 2,13–2,00 (m, 1H; CH_{aliph}); 1,78–1,70 (m, 2H; CH_{aliph}); 1,68–1,60 (m, 2H; CH_{aliph}); 1,53–1,44 (m, 2H; CH_{aliph}); 1,37–1,29 (m, 2H; CH_{aliph}); 1,18 (d, J = 7 Hz, 6H; CH_{3-iPr}); 1,12 (d, J = 7 Hz, 6H; CH_{3-iPr}); 1,00–0,89 (m, 1H; CH_{aliph}) ppm.

Methode B („kalte“ Synthese):

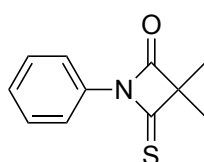


R¹ = Ph, Mes, Dipp

R² = Me, Cl, Ph || R²₂ =  (sCy)

Alternativ können die Schwefeladdukte **6*S** durch Umsetzung von Schwefel mit *in situ* generierten Carbenen, ausgehend von den Vorstufen **6*HCl** und Natriumhexamethyldisilylamid (NaHMDS) als starker Base synthetisiert werden. Hierzu wurden die Vorstufen vom Typ **6*HCl** (0,5 mmol; 1 Äquivalent) und Schwefel (32 mg; 1 mmol; 2 Äquivalente) in 10 ml Tetrahydrofuran suspendiert. Anschließend wurden unter Rühren bei -80 °C 0,6 ml NaHMDS in THF (1 M, 0,6 mmol; 1,2 Äquivalente) zugegeben. Nach zwei Stunden wurde das Kältebad entfernt und das Rühren bei Umgebungstemperatur für weitere 14 Stunden fortgesetzt. Nach Entfernung aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum wurde das resultierende braune Pulver in 2 ml Diethylether suspendiert, über Kieselgel filtriert und mit Cyclohexan/Diethylether (1:1) eluiert. Nach Entfernung aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum wurde ein leuchtend gelbes, luftstabiles Pulver erhalten.

3,3-Dimethyl-1-phenyl-4-thioxoazetidin-2-on (Ph-6-Me₂*S)



Verwendeter Vorläufer: **Ph-5-Me₂** (130 mg; 0,5 mmol) für Methode A und **Ph-6-Me₂*HCl** (105 mg; 0,5 mmol) für Methode B.

Hellgelbes, luftstabiles Pulver. Ausbeute: 95 mg; 93 % (Methode A) / 91 mg; 89 % (Methode B).

¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆, 298,0 K): δ = 8,34–8,26 (m, 2H; CH_{aryl}); 7,06–6,99 (m, 2H; CH_{aryl}); 6,92–6,82 (m, 1H; CH_{aryl-para}); 1,01 (s, 6H; C(C(CH₃)₂)C) ppm.

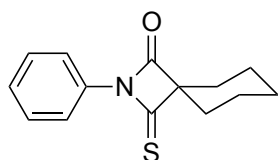
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, C_6D_6 , 298,0 K): $\delta = 211,9$ (s; C=S); 174,4 (s; C=O); 136,0 (s; NC_{aryl}); 129,2 (s; $\text{C}_{\text{aryl-meta}}$); 127,5 (s; $\text{C}_{\text{aryl-para}}$); 120,2 (s; $\text{C}_{\text{aryl-ortho}}$); 67,6 (s; $\text{C}(\text{C}(\text{CH}_3)_2)\text{C}$); 19,0 (s; $\text{C}(\text{C}(\text{CH}_3)_2)\text{C}$) ppm.

MS (EI, 70 eV, 40 °C) m/z (%): 205 (13) $[\text{M}]^+$, 177 (28); 145 (100); 130 (26); 77 (28).

Elementaranalyse (CHNS) für $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{NOS}$:

Berechnet: C 64,36; H 5,40; N 6,82; S 15,62.

Gefunden: C 64,51; H 5,45; N 6,96; S 15,73.



2-Phenyl-3-thioxo-2-azaspiro[3.5]nonan-1-on (Ph-6-sCy*S)

Verwendeter Vorläufer: **Ph-5-sCy** (150 mg; 0,5 mmol) für Methode A.
Hellgelbes, luftstabiles Pulver. Ausbeute: 103 mg; 84 % (Methode A).

^1H -NMR (300 MHz, C_6D_6 , 298,0 K): $\delta = 7,65$ – $7,59$ (m, 2H; CH_{aryl}); 7,13– $7,05$ (m, 2H; CH_{aryl}); 6,88– $6,81$ (m, 1H; CH_{aryl}); 1,83– $1,76$ (m, 3H; CH_{aliph}); 1,55– $1,49$ (m, 2H; CH_{aliph}); 1,46– $1,34$ (m, 2H; CH_{aliph}); 1,22– $1,15$ (m, 1H; CH_{aliph}); 1,00– $0,93$ (m, 2H; CH_{aliph}) ppm.

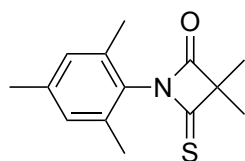
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, C_6D_6 , 298,0 K): $\delta = 213,7$ (s; C=S); 175,0 (s; C=O); 137,7 (s; NC_{aryl}); 129,6 (s; $\text{C}_{\text{aryl-meta}}$); 124,4 (s; $\text{C}_{\text{aryl-para}}$); 117,0 (s; $\text{C}_{\text{aryl-ortho}}$); 74,3 (s; $\text{C}(\text{C}_{\text{sCy}})\text{C}$); 29,0 (s; C_{aliph}); 25,4 (s; C_{aliph}); 23,2 (s; C_{aliph}) ppm.

MS (EI, 70 eV, 60 °C) m/z (%): 245 (17) $[\text{M}]^+$, 231 (19); 203 (33); 185 (76); 119 (100).

Elementaranalyse (CHNS) für $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{NOS}$:

Berechnet: C 68,54; H 6,16; N 5,71; S 13,07.

Gefunden: C 68,62; H 6,22; N 5,95; S 12,96.



1-Mesityl-3,3-dimethyl-4-thioxoazetidin-2-on (Mes-6-Me₂*S)

Verwendeter Vorläufer: **Mes-5-Me₂** (151 mg; 0,5 mmol) für Methode A
und **Mes-6-Me₂*HCl** (126 mg; 0,5 mmol) für Methode B.

Hellgelbes, luftstabiles Pulver. Ausbeute: 115 mg; 93 % (Methode A) /
109 mg; 88 % (Methode B).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6 , 298,0 K): $\delta = 6,58$ (d, $J = 1$ Hz, 2H; CH_{meta}); 2,05 (s, 6H; $\text{CH}_3\text{-ortho}$); 1,99 (s, 3H; $\text{CH}_3\text{-para}$); 1,25 (s, 6H; $\text{C}(\text{C}(\text{CH}_3)_2)\text{C}$) ppm.

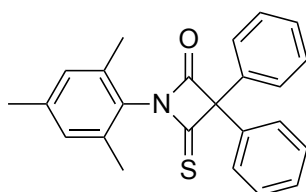
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (75 MHz, C_6D_6 , 298,0 K): $\delta = 215,0$ (s; $\text{C}=\text{S}$); 175,3 (s; $\text{C}=\text{O}$); 139,7 (s; NC_{aryl}); 135,7 (s; $\text{C}_{\text{aryl-para}}$); 129,4 (s; $\text{C}_{\text{aryl-ortho}}$); 127,2 (s; $\text{C}_{\text{aryl-meta}}$); 65,7 (s; $\text{C}(\text{C}(\text{CH}_3)_2)\text{C}$); 21,0 (s; $\text{CH}_3\text{-para}$); 19,6 (s; $\text{CH}_3\text{-ortho}$); 17,8 (s; $\text{C}(\text{C}(\text{CH}_3)_2)\text{C}$) ppm.

MS (EI, 70 eV, 80 °C) m/z (%): 247 (50) $[\text{M}]^+$, 187 (48); 177 (100); 144 (21).

Elementaranalyse (CHNS) für $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{NOS}$:

Berechnet: C 67,98; H 6,93; N 5,66; S 12,96.

Gefunden: C 68,04; H 7,10; N 5,58; S 12,88.



1-Mesityl-3,3-diphenyl-4-thioxoazetidin-2-on (Mes-6-Ph₂*S)

Verwendeter Vorläufer: **Mes-5-Ph₂** (213 mg; 0,5 mmol) für Methode A und **Mes-6-Ph₂*HCl** (188 mg; 0,5 mmol) für Methode B. Hellgelbes, luftstabiles Pulver. Ausbeute: 171 mg; 92 % (Methode A) / 160 mg; 86 % (Methode B).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6 , 298,0 K): $\delta = 7,93\text{--}7,88$ (m, 3H; CH_{aryl}); 7,14–6,98 (m, 7H; CH_{aryl}); 6,51 (d, $J = 1$ Hz, 2H; CH_{meta}); 2,03 (s, 6H; $\text{CH}_3\text{-ortho}$); 1,94 (s, 3H; $\text{CH}_3\text{-para}$) ppm.

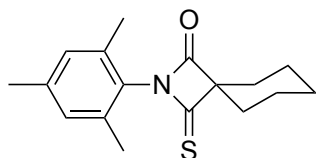
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (75 MHz, C_6D_6 , 298,0 K): $\delta = 208,7$ (s; $\text{C}=\text{S}$); 171,9 (s; $\text{C}=\text{O}$); 140,1 (s; NC_{aryl}); 137,4 (s; C-C_{aryl}); 135,9 (s; C-C_{aryl}); 129,5 (s; C_{aryl}); 129,2 (s; C_{aryl}); 128,6 (s; C_{aryl}); 127,6 (s; C_{aryl}); 127,1 (s; C_{aryl}); 79,2 (s; $\text{C}(\text{C}(\text{Ph})_2)\text{C}$); 20,9 (s; $\text{CH}_3\text{-para}$); 18,0 (s; $\text{CH}_3\text{-ortho}$) ppm.

MS (EI, 70 eV, 100 °C) m/z (%): 371 (3) $[\text{M}]^+$, 210 (13); 194 (100); 165 (38).

Elementaranalyse (CHNS) für $\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{NOS}$:

Berechnet: C 77,60; H 5,70; N 3,77; S 8,63.

Gefunden: C 77,72; H 5,58; N 3,83; S 8,52.



2-Mesityl-3-thioxo-2-azaspiro[3.5]nonan-1-on (Mes-6-sCy*S)

Verwendeter Vorläufer: **Mes-5-sCy** (171 mg; 0,5 mmol) für Methode A.

Hellgelbes, luftstabiles Pulver. Ausbeute: 129 mg; 90 %.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6 , 298,0 K): δ = 6,59 (d, J = 1 Hz, 2H; CH_{meta}); 2,08 (s, 6H; $\text{CH}_3\text{-ortho}$); 2,00 (s, 3H; $\text{CH}_3\text{-para}$); 1,90–1,79 (m, 4H; CH_{aliph}); 1,73–1,58 (m, 4H; CH_{aliph}); 1,41–1,34 (m, 1H; CH_{aliph}); 1,19–1,09 (m, 1H; CH_{aliph}) ppm.

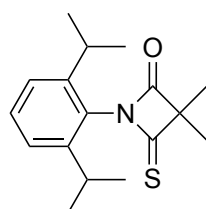
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (75 MHz, C_6D_6 , 298,0 K): δ = 214,5 (s; C=S); 175,3 (s; C=O); 139,6 (s; NC_{aryl}); 135,8 (s; $\text{C}_{\text{aryl-meta}}$); 129,4 (s; $\text{C}_{\text{aryl-para}}$); 127,3 (s; $\text{C}_{\text{aryl-ortho}}$); 69,8 (s; $\text{C}(\text{C}_{\text{sCy}})\text{C}$); 30,6 (s; C_{aliph}); 25,2 (s; C_{aliph}); 23,1 (s; C_{aliph}); 21,0 (s; $\text{CH}_3\text{-para}$); 17,9 (s; $\text{CH}_3\text{-ortho}$) ppm.

MS (EI, 70 eV, 80 °C) m/z (%): 287 (63) $[\text{M}]^+$; 227 (100); 177 (89); 144 (15); 110 (15).

Elementaranalyse (CHNS) für $\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{NOS}$:

Berechnet: C 71,04; H 7,36; N 4,87; S 11,15.

Gefunden: C 70,96; H 7,48; N 4,62; S 11,04.



1-(2,6-Diisopropylphenyl)-3,3-dimethyl-4-thioxoazetidin-2-on

(Dipp-6-Me₂*S)

Verwendeter Vorläufer: **Dipp-5-Me₂** (172 mg; 0,5 mmol) für Methode A und **Dipp-6-Me₂*HCl** (147 mg; 0,5 mmol) für Methode B.

Hellgelbes, luftstabiles Pulver. Ausbeute: 99 mg; 95 % (Methode A) / 95 mg; 91 % (Methode B).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6 , 298,0 K): δ = 7,16–7,13 (m, 1H; $\text{CH}_{\text{aryl-para}}$); 7,04–6,99 (m, 2H; $\text{CH}_{\text{aryl-meta}}$); 3,01 (sept, J = 7 Hz, 2H; $\text{CH}_{i\text{Pr}}$); 1,28 (s, 6H; $\text{C}(\text{C}(\text{CH}_3)_2)\text{C}$); 1,15 (d, J = 7 Hz, 6H; $\text{CH}_3\text{-}i\text{Pr}$); 1,12 (d, J = 7 Hz, 6H; $\text{CH}_3\text{-}i\text{Pr}$) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (75 MHz, C_6D_6 , 298,0 K): δ = 216,7 (s; C=S); 176,4 (s; C=O); 146,9 (s; $\text{C}_{\text{aryl-ortho}}$); 130,8 (s; NC_{aryl}); 127,1 (s; $\text{C}_{\text{aryl-para}}$); 124,2 (s; $\text{C}_{\text{aryl-meta}}$); 65,8 (s; $\text{C}(\text{C}(\text{CH}_3)_2)\text{C}$); 29,6 (s; $\text{CH}_{i\text{Pr}}$); 24,0 (s; $\text{CH}_3\text{-}i\text{Pr}$); 23,6 (s; $\text{CH}_3\text{-}i\text{Pr}$); 19,3 (s; $\text{C}(\text{C}(\text{CH}_3)_2)\text{C}$) ppm.

MS (EI, 70 eV, 80 °C) m/z (%): 289 (28) $[M]^+$, 261 (21); 229 (99); 218 (100); 204 (48); 186 (42); 173 (14); 144 (7).

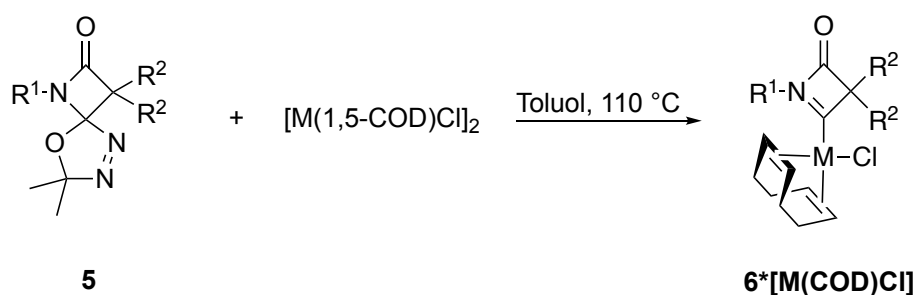
Elementaranalyse (CHNS) für $C_{17}H_{23}NOS$:

Berechnet: C 70,55; H 8,01; N 4,84; S 11,08.

Gefunden: C 70,62; H 8,14; N 5,86; S 10,95.

6.4.9 Ir- und Rh-(1,5-COD)Cl-BLC-Komplexe R^1 -6- R^2 * $[M(COD)Cl]$, M = Ir/Rh

Methode A („heiße“ Synthese):



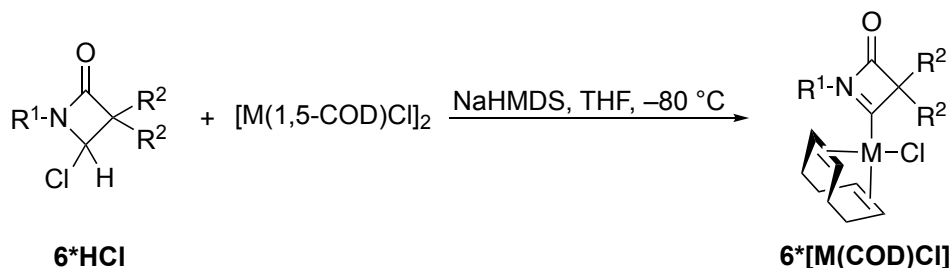
R^1 = Ph, Mes, Dipp

R^2 = Me, Cl, Ph || R^2_2 = (sCy)

M = Ir, Rh

Das entsprechende spiro-verbrückte Oxadiazol-Vorläufer **5** (0,5 mmol; 1 Äquivalent) und 1,5-Cyclooctadien-Iridiumchlorid-Dimer (168 mg; 0,25 mmol; 0,5 Äquivalente) oder 1,5-Cyclooctadien-Rhodiumdimer (123 mg; 0,25 mmol; 0,5 Äquivalente) wurden in 2 ml Toluol bei Umgebungstemperatur suspendiert. Nach Erhitzen bei 110 °C über 16 Stunden wurde die rote Lösung über Aluminiumoxid 90, aktiv neutral (Aktivitätsstufe I), filtriert und mit Dichlormethan eluiert. Die orange/rote Fraktion wurde gesammelt. Nach Entfernung aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum wurde das gewünschte Produkt erhalten.

Methode B („kalte“ Synthese):

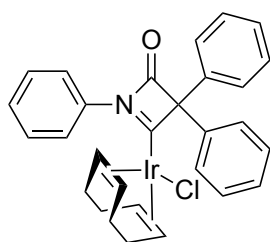


R¹ = Ph, Mes, Dipp

R² = Me, Cl, Ph || R²₂ = (sCy)

M = Ir, Rh

Alternativ können die 1,5-Cyclooctadien-Komplexe **6*[Ir/Rh(COD)Cl]** durch Umsetzung von 1,5-Cyclooctadien-Iridium- bzw. -Rhodiumchlorid-Dimer mit *in situ* generierten Carbenen, ausgehend von den Vorstufen **6*HCl** und Natriumhexamethyldisilylamid (NaHMDS) als starker Base synthetisiert werden. Hierzu wurden die Vorstufen vom Typ **6*HCl** (0,5 mmol; 1 Äquivalent) sowie 1,5-Cyclooctadien-Iridiumchlorid-Dimer (168 mg; 0,25 mmol; 0,5 Äquivalente) oder 1,5-Cyclooctadien-Rhodiumdimer (123 mg; 0,25 mmol; 0,5 Äquivalente) in 10 ml Tetrahydrofuran suspendiert. Anschließend wurden unter Rühren bei -80 °C 0,6 ml NaHMDS in THF (1 M, 0,6 mmol; 1,2 Äquivalente) zugegeben. Nach zwei Stunden wurde das Kältebad entfernt und das Rühren bei Umgebungstemperatur für weitere 14 Stunden fortgesetzt. Nach Entfernung aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum wurde das resultierende braune Pulver in 2 ml Dichlormethan suspendiert, über Aluminiumoxid 90, aktiv neutral (Aktivitätsstufe I), filtriert und mit Dichlormethan eluiert. Die orange/rote Fraktion wurde gesammelt und nach Entfernung aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum als gewünschtes Produkt isoliert.



**Chloro(1,5-cyclooctadien)iridium(I)-4-oxo-1,3,3-triphenyl-2-yliden
(Ph-6-Ph₂*[Ir(COD)Cl])**

Verwendeter Vorläufer: **Ph-5-Ph₂** (192 mg; 0,5 mmol) für Methode A
und **Ph-6-Ph₂*HCl** (167 mg; 0,5 mmol) für Methode B.

Rote, blockförmige, luftstabile Kristalle. Ausbeute: 301 mg; 95 %
(Methode A) / 291 mg; 92 % (Methode B).

¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂, 298,0 K): δ = 8,76–8,69 (m, 2H; CH_{aryl}); 7,71–7,64 (m, 4H; CH_{aryl}); 7,60–7,50 (m, 3H; CH_{aryl}); 7,45–7,34 (m, 6H; CH_{aryl}); 5,46–5,36 (m, 2H; COD_{ol.}); 2,41–2,22 (m, 3H; COD_{ol.&al.}); 2,20–1,89 (m, 5H; COD_{al.}); 1,88–1,71 (m, 2H; COD_{al.}) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (75 MHz, CD₂Cl₂, 298,0 K): δ = 168,5 (s; C=O); 136,6 (s; C_{aryl}); 135,2 (s; C_{aryl}); 129,7 (s; C_{aryl}); 129,3 (s; C_{aryl}); 129,1 (s; C_{aryl}); 129,0 (s; C_{aryl}); 128,8 (s; C_{aryl}); 128,7 (s; C_{aryl}); 102,9 (s; COD_{ol.}); 89,5 (s; C(C(Ph)₂)C); 59,0 (s; COD_{ol.}) ppm [Aufgrund von Isochronie sowie Überlagerungen mit dem Lösungsmittelsignal werden einige der erwarteten Signale für Aryl-Kohlenstoffatome nicht beobachtet.].

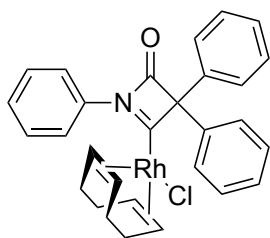
¹³C{¹H}-NMR (150 MHz, C₆D₆, 298,0 K): δ = 260,1 (s; C_{carbene}); 168,2 (s; C=O); 136,8 (s; C_{aryl}); 129,4 (s; C_{aryl}); 129,1 (s; C_{aryl}); 129,0 (s; C_{aryl}); 121,5 (s; C_{aryl}); 102,9 (s; COD_{ol.}); 90,1 (s; C(C(Ph)₂)C); 58,5 (s; COD_{ol.}) ppm [Aufgrund von Isochronie sowie Überlagerungen mit dem Lösungsmittelsignal werden einige der erwarteten Signale für Aryl-Kohlenstoffatome nicht beobachtet.].

MS (EI, 70 eV, 110 °C) m/z (%): 633 (5) [M]⁺, 439 (78); 401 (100); 269 (21); 165 (40).

Elementaranalyse (CHNS) für C₂₉H₂₇ClIrNO:

Berechnet: C 55,01; H 4,30; N 2,21; S 0,00.

Gefunden: C 55,16; H 4,23; N 2,18; S 0,00.



**Chloro(1,5-cyclooctadien)rhodium(I)-4-oxo-1,3,3-triphenyl-2-yliden
(Ph-6-Ph₂*[Rh(COD)Cl])**

Verwendeter Vorläufer: **Ph-5-Ph₂** (192 mg; 0,5 mmol) für Methode A und **Ph-6-Ph₂*HCl** (167 mg; 0,5 mmol) für Methode B.

Orange, blockförmige, luftstabile Kristalle. Ausbeute: 8 mg; 3 % (Methode A) / 11 mg; 4 % (Methode B).

Aufgrund der geringen Ausbeute stand keine ausreichende Probenmenge für eine vollständige NMR-Analyse zur Verfügung, weshalb nur eine ¹H-NMR-Spektroskopie durchgeführt wurde. Die erhaltene Ausbeute wurde für die Kristallisation sowie für die MS- und Elementaranalyse verwendet.

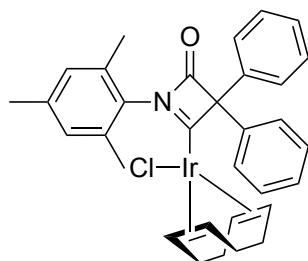
¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 298,0 K): δ = 8,85–8,79 (m, 2H; CH_{aryl}); 7,59–7,50 (m, 3H; CH_{aryl}); 7,45–7,28 (m, 9H; CH_{aryl}); 5,67–5,58 (m, 2H; COD_{ol.}); 4,23–4,17 (m, 2H; COD_{ol.}); 2,48–2,41 (m, 4H; COD_{al.}); 2,15–2,03 (m, 4H; COD_{al.}); 1,90–1,82 (m, 2H; COD_{al.}) ppm.

MS (EI, 70 eV, 110 °C) *m/z* (%): 545 (6) [M]⁺, 439 (27); 261 (59); 165 (21); 146 (100); 91 (46).

Elementaranalyse (CHNS) für C₂₉H₂₇Cl₁NORh:

Berechnet: C 64,04; H 5,00; N 2,58; S 0,00.

Gefunden: C 64,10; H 4,96; N 2,68; S 0,00.



**Chloro(1,5-cyclooctadien)iridium(I)-1-mesityl-4-oxo-3,3-diphenyl-
2-yliden (Mes-6-Ph₂*[Ir(COD)Cl])**

Verwendeter Vorläufer: **Mes-5-Ph₂** (213 mg; 0,5 mmol) für Methode A und **Mes-6-Ph₂*HCl** (188 mg; 0,5 mmol) für Methode B.

Rote, blockförmige, luftstabile Kristalle. Ausbeute: 324 mg; 96 % (Methode A) / 317 mg; 94 % (Methode B).

¹H-NMR (600 MHz, CD₂Cl₂, 298,0 K): δ = 7,76–7,69 (m, 4H; CH_{aryl}); 7,47–6,38 (m, 6H; CH_{aryl}); 7,02 (d, J = 1 Hz, 2H; CH_{meta}); 5,31–5,29 (m, 2H; COD_{ol.}); 2,61–2,55 (m, 2H; COD_{ol.}); 2,37 (s, 6H; CH_{3-ortho}); 2,36 (s, 3H; CH_{3-para}); 2,25–2,13 (m, 2H; COD_{al.}); 2,04–1,73 (m, 6H; COD_{al.}) ppm.

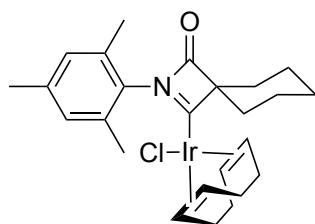
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (150 MHz, CD_2Cl_2 , 298,0 K): $\delta = 257,7$ (s; $\text{C}_{\text{carbene}}$); 170,8 (C=O); 140,2 (s; NC_{aryl}); 135,3 (s; C- C_{aryl}); 134,7 (s; C- C_{aryl}); 131,7 (s; C_{aryl}); 129,7 (s; C_{aryl}); 129,5 (s; C_{aryl}); 129,0 (s; C_{aryl}); 128,8 (s; C_{aryl}); 105,5 (s; $\text{COD}_{\text{ol.}}$); 89,7 (s; C(C(Ph) $_2$)C); 57,4 (s; $\text{COD}_{\text{ol.}}$); 33,7 (s; $\text{COD}_{\text{al.}}$); 28,5 (s; $\text{COD}_{\text{al.}}$); 21,3 (s; CH_3 -para); 19,6 (s; CH_3 -ortho) ppm.

MS (EI, 70 eV, 120 °C) m/z (%): 675 (2) $[\text{M}]^+$, 481 (100); 443 (96); 311 (24); 234 (9); 165 (9); 91 (8).

Elementaranalyse (CHNS) für $\text{C}_{32}\text{H}_{33}\text{ClIrNO}$:

Berechnet: C 56,92; H 4,93; N 2,07; S 0,00.

Gefunden: C 57,05; H 5,12; N 1,88; S 0,00.



**Chloro(1,5-cyclooctadien)iridium(I)-2-mesityl-3-oxo-2-azaspiro-
[3.5]nonan-2-yliden (Mes-6-sCy*[Ir(COD)Cl])**

Verwendeter Vorläufer: **Mes-5-sCy** (171 mg; 0,5 mmol) für Methode A.

Rote, blockförmige, luftstabile Kristalle. Ausbeute: 287 mg; 97 % (Methode A).

^1H -NMR (600 MHz, C_6D_6 , 298,0 K): $\delta = 6,63$ (d, $J = 1$ Hz, 2H; CH_{meta}); 5,50–5,40 (m, 2H; $\text{COD}_{\text{ol.}}$); 3,10–3,00 (m, 2H; $\text{COD}_{\text{ol.}}$); 2,47–2,34 (m, 3H; CH_{aliph}); 2,31 (s, 6H; CH_3 -ortho); 2,03 (s, 3H; CH_3 -para); 1,97–1,82 (m, 7H; CH_{aliph}); 1,73–1,60 (m, 4H; $\text{COD}_{\text{al.}}$); 1,54–1,34 (m, 4H; $\text{COD}_{\text{al.}}$) ppm.

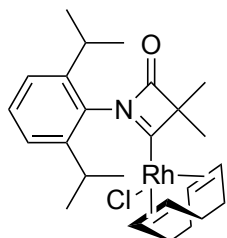
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (150 MHz, C_6D_6 , 298,0 K): $\delta = 270,6$ (s; $\text{C}_{\text{carbene}}$); 174,3 (s; C=O); 139,3 (s; NC_{aryl}); 134,7 (s; $\text{C}_{\text{aryl-meta}}$); 131,7 (s; $\text{C}_{\text{aryl-para}}$); 129,6 (s; $\text{C}_{\text{aryl-ortho}}$); 101,4 (s; $\text{COD}_{\text{ol.}}$); 80,5 (s; C(C_{sCy})C); 53,9 (s; $\text{COD}_{\text{ol.}}$); 33,7 (s; $\text{COD}_{\text{al.}}$); 30,2 (s; C_{aliph}); 28,6 (s; $\text{COD}_{\text{al.}}$); 25,5 (s; C_{aliph}); 23,9 (s; C_{aliph}); 19,2 (s; CH_3 -para); 19,1 (s; CH_3 -ortho) ppm.

MS (EI, 70 eV, 110 °C) m/z (%): 591 (36) $[\text{M}]^+$, 481 (46); 443 (100); 227 (72); 212 (17); 146 (10); 91 (6).

Elementaranalyse (CHNS) für C₂₅H₃₃ClIrNO:

Berechnet: C 50,79; H 5,63; N 2,37; S 0,00.

Gefunden: C 51,02; H 5,54; N 2,56; S 0,00.



Chloro(1,5-cyclooctadien)rhodium(I)-1-(2,6-diisopropylphenyl)-3,3-dimethyl-4-oxo-2-yliden (Dipp-6-Me₂*[Rh(COD)Cl])

Verwendeter Vorläufer: **Dipp-5-Me₂** (172 mg; 0,5 mmol) für Methode A und **Dipp-6-Me₂*HCl** (147 mg; 0,5 mmol) für Methode B.

Orange, blockförmige, luftstabile Kristalle. Ausbeute: 247 mg; 98 % (Methode A) / 244 mg; 97 % (Methode B).

¹H-NMR (600 MHz, C₆D₆, 298,0 K): δ = 7,23–7,19 (m, 1H; CH_{aryl-para}); 7,11–7,06 (m, 2H; CH_{aryl-meta}); 5,75–5,67 (m, 2H; COD_{ol.}); 3,40–3,33 (m, 4H; CH_{iPr} and COD_{ol.}); 1,97–1,85 (m, 4H; COD_{al.}); 1,70–1,62 (m, 4H; COD_{al.}); 1,60 (s, 6H; C(C(CH₃)₂)C); 1,33 (d, J = 7 Hz, 6H; CH_{3-iPr}); 1,14 (d, J = 7 Hz, 6H; CH_{3-iPr}) ppm.

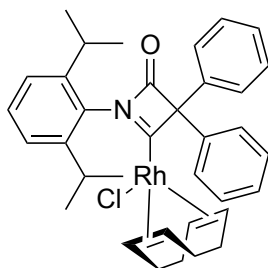
¹³C{¹H}-NMR (150 MHz, C₆D₆, 298,0 K): δ = 296,1 (d, $^1J_{C-Rh}$ = 50 Hz; C_{carbene}); 173,1 (d, $^3J_{C-Rh}$ = 2 Hz; C=O); 145,8 (s; C_{aryl-ortho}); 130,8 (s; NC_{aryl}); 124,4 (s; C_{aryl-meta}); 113,1 (d, $^1J_{C-Rh}$ = 4 Hz; COD_{ol.}); 74,3 (d, $^2J_{C-Rh}$ = 2 Hz; C(C(CH₃)₂)C); 69,2 (d, $^2J_{C-Rh}$ = 13 Hz; COD_{ol.}); 33,0 (s; CH_{iPr}); 29,2 (s; COD_{al.}); 28,0 (s; CH_{3-iPr}); 25,1 (s; CH_{3-iPr}); 23,2 (s; C(C(CH₃)₂)C); 20,4 (s; COD_{al.}) ppm [Aufgrund von Isochronie sowie Überlagerungen mit dem Lösungsmittelsignal werden einige der erwarteten Signale für Aryl-Kohlenstoffatome nicht beobachtet.].

MS (EI, 70 eV, 120 °C) m/z (%): 503 (12) [M]⁺, 395 (64); 285 (15); 229 (29); 173 (100).

Elementaranalyse (CHNS) für C₂₅H₃₅ClIrNO:

Berechnet: C 59,59; H 7,00; N 2,78; S 0,00.

Gefunden: C 59,50; H 6,89; N 2,84; S 0,00.



Chloro(1,5-cyclooctadien)rhodium(I)-1-(2,6-diisopropylphenyl)-4-oxo-3,3-di-phenyl-2-yliden (Dipp-6-Ph₂*[Rh(COD)Cl])

Verwendeter Vorläufer: **Dipp-5-Ph₂** (234 mg; 0,5 mmol) für Methode A und **Dipp-6-Ph₂*HCl** (209 mg; 0,5 mmol) für Methode B.

Orange, blockförmige, luftstabile Kristalle. Ausbeute: 12 mg; 4 % (Methode A) / 9 mg; 3 % (Methode B).

Aufgrund der geringen Ausbeute stand keine ausreichende Probenmenge für eine vollständige NMR-Analyse zur Verfügung, weshalb nur eine ¹H-NMR-Spektroskopie durchgeführt wurde. Die erhaltene Ausbeute wurde für die Kristallisation sowie für die MS- und Elementaranalyse verwendet.

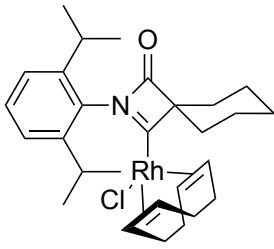
¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆, 298,0 K): δ = 7,90–7,80 (m, 4H; CH_{aryl}); 7,25–7,17 (m, 5H; CH_{aryl}); 7,13–7,08 (m, 3H; CH_{aryl}); 6,94–6,90 (m, 3H; CH_{aryl}); 5,82–5,75 (m, 2H; COD_{ol.}); 3,55 (sept, *J* = 7 Hz, 2H; CH_{*i*Pr}); 3,08–3,05 (m, 2H; COD_{ol.}); 1,88–1,82 (m, 4H; COD_{al.}); 1,60–1,53 (m, 4H; COD_{al.}); 1,45–1,40 (m, 2H; COD_{al.}); 1,37 (d, *J* = 7 Hz, 6H; CH_{3-*i*Pr}); 1,22 (d, *J* = 7 Hz, 6H; CH_{3-*i*Pr}) ppm.

MS (EI, 70 eV, 140 °C) *m/z* (%): 627 (8) [M]⁺, 395 (20); 173 (100); 91 (49).

Elementaranalyse (CHNS) für C₃₅H₃₉ClNORh:

Berechnet: C 66,93; H 6,26; N 2,23; S 0,00.

Gefunden: C 67,12; H 6,34; N 1,98; S 0,00.



Chloro(1,5-cyclooctadien)rhodium(I)-2-(2,6-diisopropylphenyl)-3-oxo-2-aza-spiro[3.5]nonan-2-yliden (Dipp-6-sCy*[Rh(COD)Cl])

Verwendeter Vorläufer: **Dipp-5-sCy** (192 mg; 0,5 mmol) (Methode A)

Orange, blockförmige, luftstabile Kristalle. Ausbeute: 264 mg; 97 %.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6 , 298,0 K): $\delta = 7,23\text{--}7,18$ (m, 1H; $\text{CH}_{\text{aryl-para}}$); $7,12\text{--}7,08$ (m, 2H; $\text{CH}_{\text{aryl-meta}}$); $5,79\text{--}5,70$ (m, 2H; $\text{COD}_{\text{ol.}}$); $3,47$ (sept, $J = 7$ Hz, 2H; $\text{CH}_{i\text{Pr}}$); $3,41\text{--}3,35$ (m, 2H; $\text{COD}_{\text{ol.}}$); $2,57\text{--}2,45$ (m, 2H; C_{aliph}); $2,10\text{--}1,83$ (m, 9H; C_{aliph}); $1,72\text{--}1,60$ (m, 7H; C_{aliph}); $1,37$ (d, $J = 7$ Hz, 6H; $\text{CH}_{3-i\text{Pr}}$); $1,17$ (d, $J = 7$ Hz, 6H; $\text{CH}_{3-i\text{Pr}}$) ppm [Die aliphatischen Kohlenstoffatome können aufgrund überlappender Signale (Multipletts) mittels $^1\text{H-NMR}$ nicht voneinander unterschieden werden.].

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (75 MHz, C_6D_6 , 298,0 K): $\delta = 295,6$ (s; $\text{C}_{\text{carbene}}$); $173,1$ (s; $\text{C}=\text{O}$); $146,0$ (s; $\text{C}_{\text{aryl-ortho}}$); $130,8$ (s; NC_{aryl}); $124,4$ (s; $\text{C}_{\text{aryl-meta}}$); $112,4$ (d, $J = 4$ Hz; $\text{COD}_{\text{ol.}}$); $79,5$ (s; $\text{C}(\text{C}_{\text{sCy}})\text{C}$); $68,9$ (s; $\text{COD}_{\text{ol.}}$); $32,9$ (s; $\text{COD}_{\text{al.}}$); $30,8$ (s; $\text{CH}_{i\text{Pr}}$); $29,2$ (s; C_{aliph}); $28,1$ (s; $\text{COD}_{\text{al.}}$); $25,2$ (s; C_{aliph}); $24,0$ ($\text{C}_{\text{aliph.}}$); $23,2$ (s; $\text{CH}_{3-i\text{Pr}}$) ppm [Aufgrund der geringen Konzentration konnte keine Kopplung zwischen Rhodium- und Kohlenstoffatomen beobachtet werden. Aufgrund von Isochronie sowie Überlagerungen mit dem Lösungsmittelsignal bleiben einige der erwarteten Signale für Aryl-Kohlenstoffatome aus].

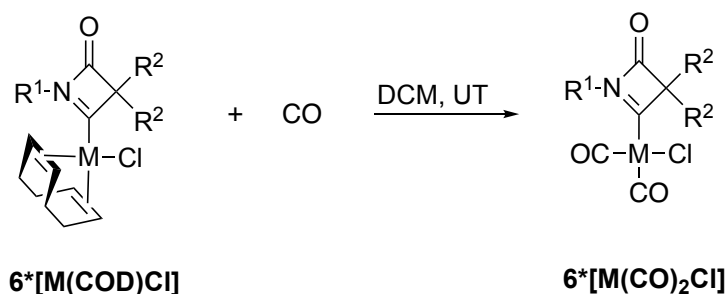
MS (EI, 70 eV, 130 °C) m/z (%): 543 (10) $[\text{M}]^+$; 395 (74); 269 (51); 173 (100).

Elementaranalyse (CHNS) für $\text{C}_{28}\text{H}_{39}\text{ClNORh}$:


Berechnet: C 61,82; H 7,23; N 2,57; S 0,00.

Gefunden: C 61,94; H 7,41; N 2,66; S 0,00.

6.4.10 Ir- und Rh-(CO)₂Cl-BLC-Komplexe R¹-6-R²₂*[M(CO)₂Cl], M = Ir/Rh

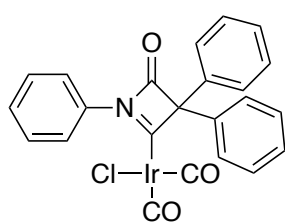


R¹ = Ph, Mes, Dipp

R² = Me, Cl, Ph || R²₂ =  (sCy)

M = Ir, Rh

Das entsprechende 1,5-Cyclooctadien-Komplex **6*Ir/Rh(COD)Cl** (0,2 mmol; 1 Äquivalent) wurde in 5 ml Dichlormethan gelöst und mit Kohlenmonoxid begast, bis sich die Farbe der Lösung gelb verfärbte. Nach Entfernung aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum wurde ein gelbes Pulver erhalten, das sich innerhalb weniger Minuten schwarz verfärbte, was auf eine Zersetzung des Produkts hindeutet. Dies wurde durch NMR-Analysen bestätigt, jedoch konnten die Zersetzungsprodukte nicht identifiziert werden. Die gewünschten CO-Komplexe scheinen nur unter CO-Atmosphäre in Dichlormethan stabil zu sein, sodass außer IR-Spektroskopie keine weiteren Analysen möglich waren.

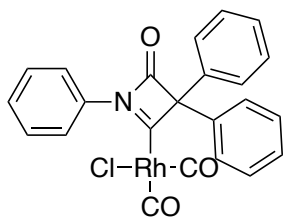


Chlorobis(carbonyl)iridium(I)-4-oxo-1,3,3-triphenyl-2-yliden (Ph-6-Ph₂*[Ir(CO)₂Cl])

COD-complex used: **Ph-6-Ph₂*[Ir(COD)Cl]** (127 mg; 0,2 mmol).

Gelbes, luftempfindliches Pulver. Das Produkt ist unter einer Kohlenstoffmonoxidatmosphäre in Dichlormethan stabil.

IR (CH₂Cl₂, UT, cm⁻¹): $\tilde{\nu} = 2009,9$ (s; C=O); 2085,1 (s; C=O). TEP (CH₂Cl₂, UT, cm⁻¹): 2071.

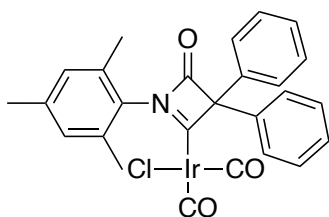


**Chlorobis(carbonyl)rhodium(I)-4-oxo-1,3,3-triphenyl-2-yliden
(Ph-6-Ph₂*[Rh(CO)₂Cl])**

COD-complex used: **Ph-6-Ph₂*[Rh(COD)Cl]** (10 mg; 0,02 mmol).

Gelbes, luftempfindliches Pulver. Das Produkt ist unter einer Kohlenstoffmonoxidatmosphäre in Dichlormethan stabil.

IR (CH₂Cl₂, UT, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 2032,1 (s; C=O); 2093,3 (s; C=O). TEP (CH₂Cl₂, UT, cm⁻¹): 2070.

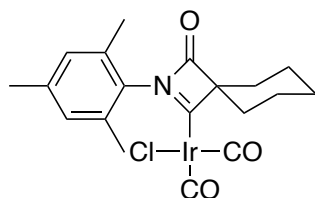


**Chlorobis(carbonyl)iridium(I)-1-mesityl-4-oxo-3,3-diphenyl-2-yliden
(Mes-6-Ph₂*[Ir(CO)₂Cl])**

COD-complex used: **Mes-6-Ph₂*[Ir(COD)Cl]** (135 mg; 0,2 mmol).

Gelbes, luftempfindliches Pulver. Das Produkt ist unter einer Kohlenstoffmonoxidatmosphäre in Dichlormethan stabil.

IR (CH₂Cl₂, UT, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 2007,0 (s; C=O); 2086,1 (s; C=O). TEP (CH₂Cl₂, UT, cm⁻¹): 2071.

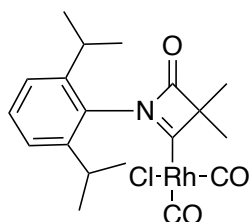


**Chlorobis(carbonyl)iridium(I)-2-mesityl-3-oxo-2-azaspiro[3.5]nonan-2-yliden
(Mes-6-sCy*[Ir(CO)₂Cl])**

COD-complex used: **Mes-6-sCy*[Ir(COD)Cl]** (118 mg; 0,2 mmol).

Gelbes, luftempfindliches Pulver. Das Produkt ist unter einer Kohlenstoffmonoxidatmosphäre in Dichlormethan stabil.

IR (CH₂Cl₂, UT, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 2000,3 (s; C=O); 2082,3 (s; C=O). TEP (CH₂Cl₂, UT, cm⁻¹): 2066.

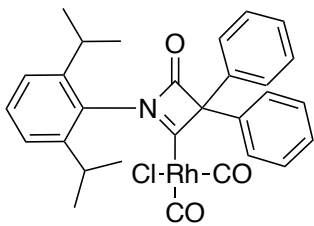


**Chlorobis(carbonyl)rhodium(I)-1-(2,6-diisopropylphenyl)-3,3-dimethyl-4-oxo-2-yliden
(Dipp-6-Me₂*[Rh(CO)₂Cl])**

COD-complex used: **Dipp-6-Me₂*[Rh(COD)Cl]** (101 mg; 0,2 mmol).

Gelbes, luftempfindliches Pulver. Das Produkt ist unter einer Kohlenstoffmonoxidatmosphäre in Dichlormethan stabil.

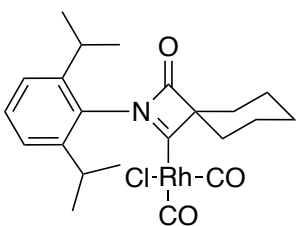
IR (CH₂Cl₂, UT, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 2026,3 (s; C=O); 2093,8 (s; C=O). TEP (CH₂Cl₂, UT, cm⁻¹): 2068.



Chlorobis(carbonyl)rhodium(I)-1-(2,6-diisopropylphenyl)-4-oxo-3,3-di-phenyl-2-yliden (Dipp-6-Ph₂*[Rh(CO)₂Cl])

COD-complex used: **Dipp-6-Ph₂*[Rh(COD)Cl]** (10 mg; 0,016 mmol).
Gelbes, luftempfindliches Pulver. Das Produkt ist unter einer Kohlenstoffmonoxidatmosphäre in Dichlormethan stabil.

IR (CH₂Cl₂, UT, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 2034,7 (s; C=O); 2087,3 (s; C=O). TEP (CH₂Cl₂, UT, cm⁻¹): 2069.

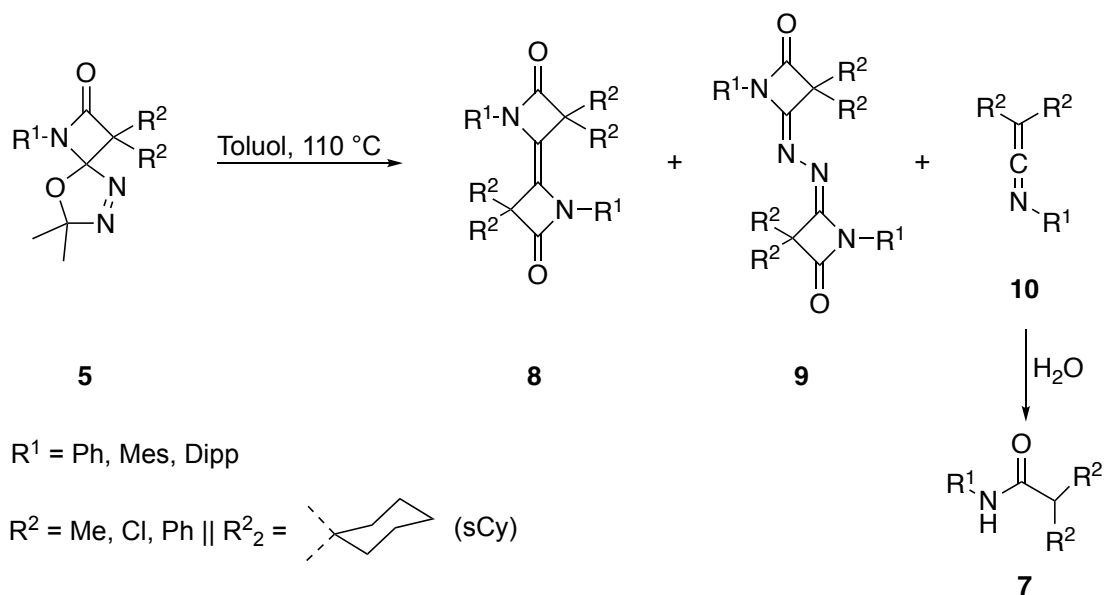


Chlorobis(carbonyl)rhodium(I)-2-(2,6-diisopropylphenyl)-3-oxo-2-aza-spiro[3.5]nonan-2-yliden (Dipp-6-sCy*[Rh(CO)₂Cl])

COD-complex used: **Dipp-6-sCy*[Rh(COD)Cl]** (109 mg; 0,2 mmol).
Gelbes, luftempfindliches Pulver. Das Produkt ist unter einer Kohlenstoffmonoxidatmosphäre in Dichlormethan stabil.

IR (CH₂Cl₂, UT, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 2015,7 (s; C=O); 2096,7 (s; C=O). TEP (CH₂Cl₂, UT, cm⁻¹): 2065.

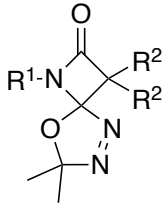
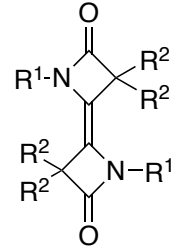
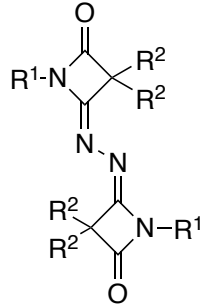
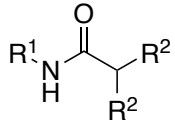
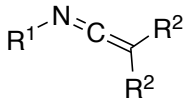
6.4.11 Thermolysen von 5: Darstellung der Verbindungsklassen 7, 8, 9 und 10

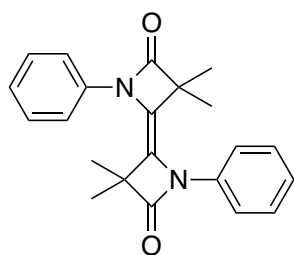


Das entsprechende Edukt **5** (200 mg; 1,65 M) wurde in Toluol bei 110 °C über 16 Stunden erhitzt. Sämtliche Thermolyseprodukte wurden anschließend mittels Säulenchromatographie (Diethylether/Cyclohexan 1:5, Kieselgel) voneinander getrennt. Die Ausbeuten und Identitäten aller erhaltenen Produkte sind in Tabelle 4 zusammengefasst. Mit Ausnahme der Ketenimine **R¹-10-R²₂** (farblose Öle) wurden alle Verbindungen als farblose, luftstabile Pulver isoliert. Die Ausbeuten der Ketazine zeigten keine Unterschiede, unabhängig davon, ob die Thermolyse unter Argonatmosphäre durchgeführt wurde. Nur wenn R² ein aromatischer Substituent ist, lässt sich das entsprechende Ketenimin leicht isolieren und ist weniger anfällig gegenüber Hydrolyse. Die Ketenimine **Mes-10-Ph₂** und **Dipp-10-Ph₂** werden durch Luftfeuchtigkeit nicht hydrolysiert.

Einzelne Ausbeuten der Produkte sind für eine bessere Übersichtlichkeit in folgender Tabelle 4 zusammengefasst und werden bei der Charakterisierung der jeweiligen Verbindung nicht nochmal angegeben:

Tabelle 4: Ausbeuten der Thermolyseprodukte **7**, **8**, **9** und **10**, wobei **7** aus **10** durch Hydrolyse während des Aufarbeitens erhalten wird.

Vorläufer 5 	Dimer (R¹-8-R²) 	Ketazin (R¹⁹-R²) 	Amid R¹-7-R²  oder Ketenimin R¹-10-R² 
R ¹ = Ph R ² = Me	Ausbeute: 56 mg; 42%. [Ph-6-Me₂]₂	Ausbeute: 72 mg; 50%. [Ph-6-Me₂*N]₂	Ausbeute: 8 mg; 6%. Ph-7-Me₂
R ¹ = Ph R ² = Cl	Ausbeute: 80 mg; 56%. [Ph-6-Cl₂]₂	Ausbeute: 56 mg; 37%. [Ph-6-Cl₂*N]₂	Ausbeute: 1 10 mg; 7%. Ph-7-Cl₂
R ¹ = Ph R ² = Ph	Ausbeute: 6 mg; 4%. [Ph-6-Ph₂]₂	Ausbeute: 10 mg; 6%. [Ph-6-Ph₂*N]₂	Ausbeute: 123 mg; 82%. Ph-7-Ph₂ (nach Hydrolyse) Ausbeute: 129 mg 92% Ph-10-Ph₂
R ¹ = Ph R ² = sCy	nicht erhalten	nicht erhalten	Ausbeute: 125 mg; 92%. Ph-7-sCy
R ¹ = Mes R ² = Me	Ausbeute: 106 mg; 72%. [Mes-6-Me₂]₂	Ausbeute: 3 mg; 2%. [Mes-6-Me₂*N]₂	Ausbeute: 15 mg; 11%. Mes-7-Me₂
R ¹ = Mes R ² = Ph	nicht erhalten	nicht erhalten	Ausbeute: 138 mg; 94%. Mes-10-Ph₂
R ¹ = Dipp R ² = Me	Ausbeute: 150 mg; 85%. [Dipp-6-Me₂]₂	Ausbeute: 4 mg; 3%. [Dipp-6-Me₂*N]₂	Ausbeute: 7 mg; 5%. Dipp-7-Me₂
R ¹ = Dipp R ² = Ph	nicht erhalten	nicht erhalten	Ausbeute: 144 mg; 91%. Dipp-10-Ph₂
R ¹ = Dipp R ² = sCy	nicht erhalten	nicht erhalten	Ausbeute: 42 mg; 95% Dipp-7-sCy



3,3,3',3'-Tetramethyl-1,1'-diphenyl-1H,1'H-[2,2'-biazetyliden]-4,4'(3H,3'H)-dion (Ph-8-Me₂)

¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆, 298,0 K): δ = 8,33–8,29 (m, 2H; CH_{aryl}); 7,06–7,00 (m, 2H; CH_{aryl}); 6,90–6,88 (m, 1H; CH_{aryl}); 1,01 (s, 6H; CH₃) ppm [Integrale sind für die monomere Einheit angegeben.].

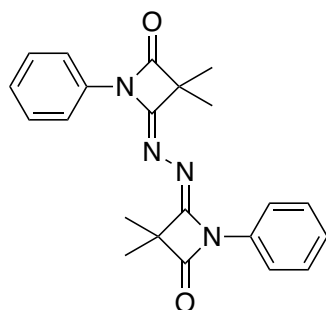
¹³C{¹H}-NMR (75 MHz, C₆D₆, 298,0 K): δ = 174,4 (s; C=O); 136,0 (s; NC_{aryl}); 129,7 (s; C=C); 129,2 (s; C_{aryl}); 127,5 (s; C_{aryl}); 120,2 (s; C_{aryl}); 67,6 (s; C(C(Me)₂)C); 19,0 (s; CH₃) ppm.

MS (ESI) m/z (%): 347,19 [M-H]⁺.

Elementaranalyse (CHNS) für C₂₂H₂₂N₂O₂:

Berechnet: C 76,28; H 6,40; N 8,09; S 0,00.

Gefunden: C 75,98; H 6,58; N 8,14; S 0,00.



(4E,4'E)-4,4'-(Hydrazin-1,2-diyliden)bis(3,3-dimethyl-1-phenyl-azetidin-2-on) (Ph-9-Me₂)

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 298,0 K): δ = 8,04–7,98 (m, 2H; CH_{aryl}); 7,46–7,41 (m, 2H; CH_{aryl}); 7,24–7,21 (m, 1H; CH_{aryl}); 1,68 (s, 6H; CH₃) ppm [Integrale sind für die monomere Einheit angegeben.].

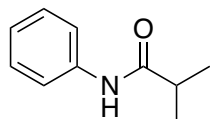
¹³C{¹H}-NMR (75 MHz, CDCl₃, 298,0 K): δ = 174,4 (s; C=O); 162,9 (s; C=N); 136,2 (s; NC_{aryl}); 129,2 (s; C_{aryl}); 125,7 (s; C_{aryl}); 119,1 (s; C_{aryl}); 59,9 (s; C(C(Me)₂)C); 19,3 (s; CH₃) ppm.

MS (ESI) m/z (%): 375,19 [M-H]⁺.

Elementaranalyse (CHNS) für C₂₂H₂₂N₄O₂:

Berechnet: C 70,57; H 5,92; N 14,96; S 0,00.

Gefunden: C 70,81; H 6,14; N 15,44; S 0,00.



N-Phenylisobutyramid (Ph-7-Me₂)

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 298,0 K): δ = 7,57–7,51 (m, 2H; CH_{aryl}); 7,34–7,29 (m, 2H; CH_{aryl}); 6,97 (s, 1H; NH); 6,99–6,96 (m, 1H; CH_{aryl}); 2,51 (sept, J = 7 Hz, 1H; CH); 1,25 (d, J = 7 Hz, 6H; CH₃) ppm.

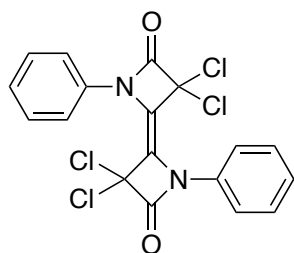
Es wurde aufgrund einer geringen Probenmenge kein ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum aufgenommen.

MS (ESI) m/z (%): 164,11 [M-H]⁺.

Elementaranalyse (CHNS) für C₁₀H₁₃NO:

Berechnet: C 73,59; H 8,03; N 8,58; S 0,00.

Gefunden: C 73,68; H 8,12; N 8,55; S 0,00.



(3,3,3',3'-Tetrachlor-1,1'-diphenyl-1H,1'H-[2,2'-biazetyliden]-4,4'(3H,3'H)-dion (Ph-8-Cl₂)

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 298,0 K): δ = 7,71–7,33 (m, 10H; CH_{aryl}) ppm.

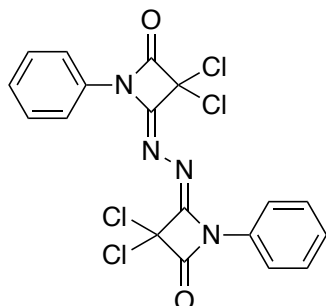
¹³C{¹H}-NMR (75 MHz, CDCl₃, 298,0 K): δ = 164,7 (s; C=O); 137,9 (s; C_{aryl}); 136,6 (s; C_{aryl}); 136,0 (s; C_{aryl}); 129,4 (s; C_{aryl}); 129,1 (s; C_{aryl}); 129,1 (s; C_{aryl}); 128,5 (s; C_{aryl}); 128,3 (s; C_{aryl}); 127,5 (s; C_{aryl}); 125,5 (s; C_{aryl}); 117,7 (s; C_{aryl}); 74,8 (s; C(C(Cl)₂)C); 74,8 (s; C(C(Cl)₂)C); 73,8 (s; C=C) ppm [Einige der erwarteten Signale für Aryl-, Carbonyl- und C=C-Kohlenstoffatome werden aufgrund von Isochronie nicht beobachtet].

MS (ESI) m/z (%): 428,96 [M-H]⁺.

Elementaranalyse (CHNS) für C₁₈H₁₀Cl₄N₂O₂:

Berechnet: C 50,50; H 2,35; N 6,54; S 0,00.

Gefunden: C 50,61; H 2,19; N 6,67; S 0,00.



(4E,4'E)-4,4'-(Hydrazin-1,2-diyliden)bis(3,3-dichlor-1-phenylazetidion) (Ph-9-Cl₂)

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 298,0 K): δ = 7,59–7,44 (m, 8H; CH_{aryl}); 7,20–7,15 (m, 2H; CH_{aryl}) ppm.

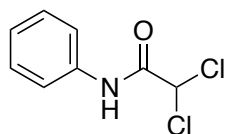
¹³C{¹H}-NMR (75 MHz, CDCl₃, 298,0 K): δ = 163,7 (s; C=O); 159,5 (s; C=N); 147,8 (s; NC_{aryl}); 130,7 (s; C_{aryl}); 126,4 (s; C_{aryl}); 124,5 (s; C_{aryl}); 83,5 (s; C(C(Cl)₂)C) ppm.

MS (ESI) *m/z* (%): 456,96 [M-H]⁺.

Elementaranalyse (CHNS) für C₁₈H₁₀Cl₄N₄O₂:

Berechnet: C 47,40; H 2,21; N 12,88; S 0,00.

Gefunden: C 47,51; H 2,26; N 12,69; S 0,00.



2,2-Dichlor-N-phenylacetamid (Ph-7-Cl₂)

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 298,0 K): δ = 7,50–7,44 (m, 2H; CH_{aryl}); 7,25–7,20 (m, 2H; CH_{aryl}); 7,11–7,09 (m, 1H; CH_{aryl}); 7,03 (s, 1H; NH); 3,02 (s, 1H; CH) ppm.

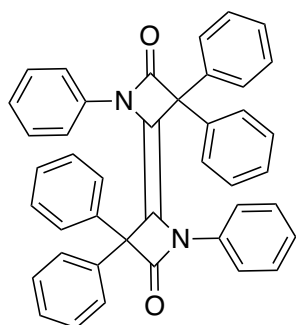
Es wurde aufgrund einer geringen Probenmenge kein ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum aufgenommen.

MS (ESI) *m/z* (%): 204,01 [M-H]⁺.

Elementaranalyse (CHNS) für C₈H₇Cl₂NO:

Berechnet: C 47,09; H 3,46; N 6,86; S 0,00.

Gefunden: C 47,42; H 3,12; N 7,04; S 0,00.



1,1',3,3',3',3'-Hexaphenyl-1H,1'H-[2,2'-biazetyliden]-4,4'(3H,3'H)-dion (Ph-8-Ph₂)

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 298,0 K): δ = 7,48–7,44 (m, 2H; CH_{aryl}); 7,39–7,32 (m, 6H; CH_{aryl}); 7,32–7,28 (m, 6H; CH_{aryl}); 7,11–7,09 (m, 1H; CH_{aryl}); ppm [Integrale sind für die monomere Einheit angegeben.].

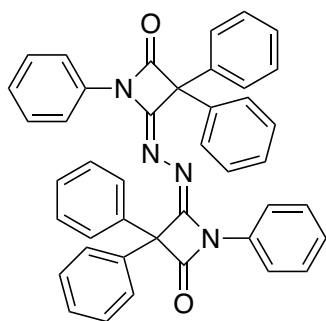
¹³C{¹H}-NMR (75 MHz, CDCl₃, 298,0 K): δ = 170,2 (s; C=O); 139,2 (s; C_{aryl}); 137,8 (s; C_{aryl}); 129,1 (s; C_{aryl}); 129,1 (s; C_{aryl}); 127,7 (s; C_{aryl}); 124,7 (s; C_{aryl}); 119,9 (s; C=C); 60,3 (s; C(C(Ph)₂)C) ppm [Einige der erwarteten Signale für Aryl-Kohlenstoffatome werden aufgrund von Isochronie nicht beobachtet.].

MS (ESI) *m/z* (%): 595,24 [M-H]⁺.

Elementaranalyse (CHNS) für C₄₂H₃₀N₂O₂:

Berechnet: C 84,82; H 5,08; N 4,71; S 0,00.

Gefunden: C 84,62; H 4,85; N 5,12; S 0,00.



(4E,4'E)-4,4'-(Hydrazin-1,2-diylidene)bis(1,3,3-triphenylazetidin-2-on) (Ph-9-Ph₂)

¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆, 298,0 K): δ = 8,10–8,08 (m, 1H; CH_{aryl}); 7,90–7,88 (m, 1H; CH_{aryl}); 7,77–7,74 (m, 2H; CH_{aryl}); 7,68–7,57 (m, 7H; CH_{aryl}); 7,13–6,86 (m, 16H; CH_{aryl}); 6,87–6,79 (m, 3H; CH_{aryl}) ppm.

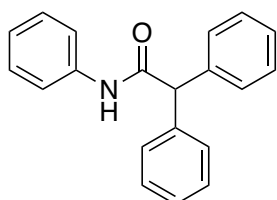
¹³C{¹H}-NMR (75 MHz, C₆D₆, 298,0 K): δ = 168,5 (s; C=O); 157,6 (s; C=N); 136,7 (s; C_{aryl}); 135,9 (s; C_{aryl}); 129,5 (s; C_{aryl}); 129,4 (s; C_{aryl}); 129,2 (s; C_{aryl}); 127,0 (s; C_{aryl}); 121,1 (s; C_{aryl}); 73,7 (s; C(C(Ph)₂)C) ppm.

MS (ESI) *m/z* (%): 623,26 [M-H]⁺.

Elementaranalyse (CHNS) für C₄₂H₃₀N₄O₂:

Berechnet: C 81,01; H 4,86; N 9,00; S 0,00.

Gefunden: C 80,89; H 4,83; N 9,11; S 0,00.



N,2,2-Triphenylacetamid (Ph-7-Ph₂)

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 298,0 K): δ = 7,69–7,65 (m, 2H; CH_{aryl}); 7,60–7,56 (m, 2H; CH_{aryl}); 7,48–7,39 (m, 10H; CH_{aryl}); 7,35 (s, 1H; NH); 7,23–7,19 (m, 1H; CH_{aryl}); 6,62 (s, 1H; CH) ppm.

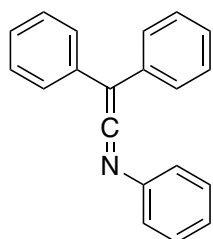
¹³C{¹H}-NMR (75 MHz, CDCl₃, 298,0 K): δ = 164,7 (s; C=O); 137,9 (s; C_{aryl}); 136,6 (s; C_{aryl}); 136,0 (s; C_{aryl}); 129,4 (s; C_{aryl}); 129,1 (s; C_{aryl}); 128,5 (s; C_{aryl}); 128,3 (s; C_{aryl}); 127,5 (s; C_{aryl}); 125,5 (s; C_{aryl}); 117,1 (s; C_{aryl}); 73,8 (s; C(C(Ph)₂)) ppm.

MS (ESI) *m/z* (%): 288,13 [M-H]⁺.

Elementaranalyse (CHNS) für C₂₀H₁₇NO:

Berechnet: C 83,59; H 5,96; N 4,87; S 0,00.

Gefunden: C 83,46; H 5,88; N 5,12; S 0,00.



N,2,2-Triphenylethen-1-imin (Ph-10-Ph₂)

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 298,0 K): δ = 7,44–7,32 (m, 12H; CH_{aryl}); 7,32–7,30 (m, 1H; CH_{aryl}); 7,26–7,23 (m, 2H; CH_{aryl}) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (75 MHz, CDCl₃, 298,0 K): δ = 190,7 (s; C=N); 140,8 (s; C_{aryl}); 134,1 (s; C_{aryl}); 129,7 (s; C_{aryl}); 129,0 (s; C_{aryl}); 128,0 (s; C_{aryl}); 126,7 (s; C_{aryl}); 124,2 (s; C_{aryl}); 78,2 (s; C(C(Ph)₂)) ppm.

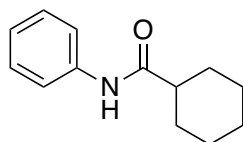
Da die Verbindung hydrolyseempfindlich ist, konnte keine MS-Analyse durchgeführt werden.

Elementaranalyse (CHNS) für C₂₀H₁₅N:

Berechnet: C 89,19; H 5,61; N 5,20; S 0,00.

Gefunden: C 88,98; H 5,49; N 5,13; S 0,00.

Die analytischen Daten stimmen mit den in der Literatur^[125] angegebenen Ergebnissen überein.



N-Phenylcyclohexancarboxamid (Ph-7-sCy)

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 298,0 K): δ = 7,81 (br s, 1H; NH); 7,39–7,35 (m, 2H; CH_{aryl}); 7,16–7,14 (m, 2H; CH_{aryl}); 6,98–6,96 (m, 1H; CH_{aryl}); 2,10–1,82 (m, 4H; CH_{aliph}); 1,76–1,42 (m, 3H; CH_{aliph}); 1,41–1,34 (m, 2H; CH_{aliph}); 1,28–1,20 (m, 2H; CH_{aliph}) ppm.

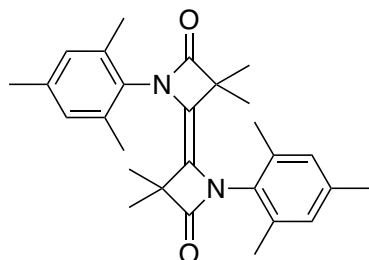
¹³C{¹H}-NMR (75 MHz, CDCl₃, 298,0 K): δ = 167,9 (s; C=O); 137,3 (s; C_{aryl}); 128,7 (s; C_{aryl}); 124,5 (s; C_{aryl}); 120,4 (s; C_{aryl}); 29,5 (s; C_{aliph}); 26,7 (s; C_{aliph}); 24,8 (s; C_{aliph}); 22,3 (s; C_{aliph}) ppm.

MS (ESI) m/z (%): 204,14 [M-H]⁺.

Elementaranalyse (CHNS) für C₂₀H₁₇NO:

Berechnet: C 76,81; H 8,43; N 6,89; S 0,00.

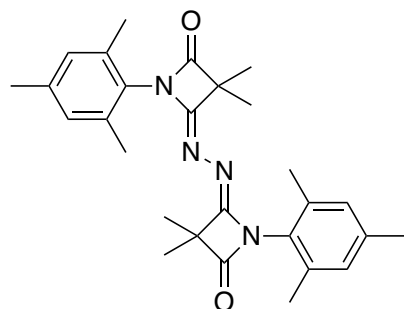
Gefunden: C 76,92; H 6,61; N 6,44; S 0,00.



1,1'-Dimesityl-3,3,3',3'-tetramethyl-1H,1'H-[2,2'-biazetylid-]en-4,4'(3H,3'H)-dion (Mes-8-Me₂)

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 298,0 K): δ = 6,68 (d, J = 1 Hz, 2 H; CH_{meta}); 2,15 (s, 6H; CH_{3-ortho}); 2,09 (s, 3H; CH_{3-para}); 1,35 (s, 6H; CH₃) ppm [Integrale sind für die monomere Einheit angegeben.].

MS (ESI) m/z (%): 431,27 [M-H]⁺.

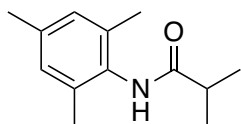


(4E,4'E)-4,4'-(Hydrazin-1,2-diyliden)bis(1-mesityl-3,3-dimethylazetidion) (Mes-9-Me₂)

Aufgrund der geringen Probenmenge konnte nur eine MS-Analyse durchgeführt werden.

MS (ESI) m/z (%): 458,28 [M-H]⁺.

Die gleiche Verbindung erhält man, wenn man den isostrukturellen Vorläufer **Mes-5-Cl₂** verwendet. Dabei entsteht **[Mes-6-Cl₂*N]₂**. Dessen Rohprodukt konnte jedoch nicht ausreichend aufgereinigt werden. Daher konnte **[Mes-6-Cl₂*N]₂** nur durch SCXRD charakterisiert werden (siehe Kristallographische Daten). Insgesamt zeigen die Ergebnisse das gleiche Bild wie die beschriebenen Thermolyse-Reaktionen für die gleiche Art von R²-Substituenten.



***N*-Mesitylisobutyramid (Mes-7-Me₂)**

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 298,0 K): δ = 7,01 (br s, 1H; NH); 6,82 (s, 2H; CH_{aryl}); 2,55 (sept, *J* = 7 Hz, 1H; CH); 2,24 (s, 3H; CH_{para}); 2,10 (s, 6H; CH_{ortho}); 1,22 (d, *J* = 7 Hz, 6H; CH₃) ppm.

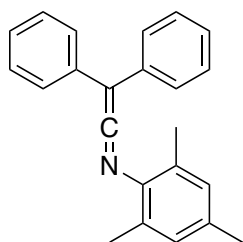
¹³C{¹H}-NMR (75 MHz, CDCl₃, 298,0 K): δ = 175,7 (s; C=O); 136,5 (s; C_{aryl}); 135,2 (s; C_{aryl}); 131,3 (s; C_{aryl}); 128,7 (s; C_{aryl}); 35,6 (s; C_{aliph}); 21,0 (s; C_{aliph}); 19,9 (s; C_{aliph}); 18,2 (s; C_{aliph}) ppm.

MS (ESI) *m/z* (%): 206,15 [M-H]⁺.

Elementaranalyse (CHNS) für C₁₃H₁₉NO:

Berechnet: C 76,06; H 9,33; N 6,82; S 0,00.

Gefunden: C 75,85; H 9,17; N 6,76; S 0,00.



***N*-Mesityl-2,2-diphenylethen-1-imin (Mes-10-Ph₂)**

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 298,0 K): δ = 7,37–7,33 (m, 8H; CH_{aryl}); 7,24–7,18 (m, 2H; CH_{aryl}); 6,90 (br s, 2 H; CH_{ortho}); 2,31–2,29 (m, 9H; CH_{aliph}) ppm.

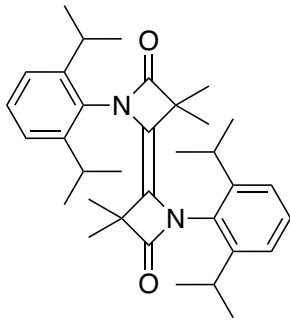
¹³C{¹H}-NMR (75 MHz, CDCl₃, 298,0 K): δ = 184,5 (s; C=N); 136,3 (s; C_{aryl}); 135,5 (s; C_{aryl}); 135,2 (s; C_{aryl}); 132,0 (s; C_{aryl}); 129,4 (s; C_{aryl}); 128,9 (s; C_{aryl}); 127,9 (s; C_{aryl}); 125,9 (s; C_{aryl}); 78,2 (s; C(C(Ph)₂)); 21,0 (s; C_{para}); 19,0 (s; C_{ortho}) ppm.

Da die Verbindung hydrolyseempfindlich ist, konnte keine MS-Analyse durchgeführt werden.

Elementaranalyse (CHNS) für C₂₃H₁₂N:

Berechnet: C 88,71; H 6,80; N 4,50; S 0,00.

Gefunden: C 88,68; H 6,73; N 4,39; S 0,00.



1,1'-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-3,3,3',3'-tetramethyl-1H,1'H-[2,2'-biazet-yliden]-4,4'(3H,3'H)-dion (Dipp-8-Me₂)

¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂, 298,0 K): δ = 7,426–7,40 (m, 1H; CH_{para}); 7,26–7,22 (m, 2H; CH_{meta}); 2,89 (sept, J = 7 Hz, 2H; CH_{Dipp}); 1,52 (s, 6H; CH₃); 1,22 (d, J = 7 Hz, 12H; CH₃) ppm.

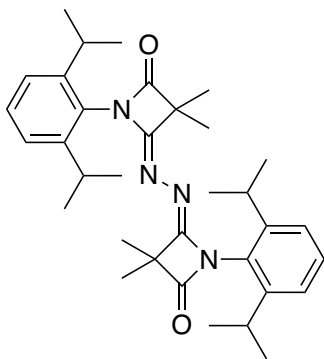
¹³C{¹H}-NMR (75 MHz, CD₂Cl₂, 298,0 K): δ = 175,6 (s; C=O); 146,9 (s; C_{aryl}); 130,6 (s; C_{aryl}); 125,8 (s; C_{aryl}); 124,1 (s; C_{aryl}); 59,9 (s; C=C); 29,6 (s; C_{aliph}); 23,7 (s; C_{aliph}); 18,1 (s; C_{aliph}) ppm.

MS (ESI) m/z (%): 515,37 [M-H]⁺.

Elementaranalyse (CHNS) für C₃₄H₄₆N₂O₂:

Berechnet: C 79,33; H 9,01; N 5,44; S 0,00.

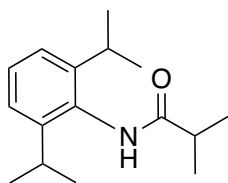
Gefunden: C 78,95; H 8,63; N 5,21; S 0,00.



(4E,4'E)-4,4'-(Hydrazin-1,2-diyliden)bis(1-(2,6-diisopropylphenyl)-3,3-di-methylazetididin-2-on) (Dipp-9-Me₂)

Aufgrund der geringen Probenmenge konnte nur eine MS-Analyse durchgeführt werden.

MS (ESI) m/z (%): 543,37 [M-H]⁺.



***N*-(2,6-diisopropylphenyl)isobutyramide (Dipp-7-Me₂)**

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 298,0 K): δ = 7,30–7,28 (m, 1H; CH_{para}); 7,20–7,13 (m, 2H; CH_{meta}); 3,05 (sept, J = 7 Hz, 2H; CH_{Dipp}); 2,63 (sept, J = 7 Hz, 1H; CH); 1,31 (d, J = 7 Hz, 6H; CH₃); 1,19 (d, J = 7 Hz, 6H; CH₃) ppm.

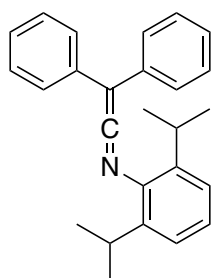
¹³C{¹H}-NMR (75 MHz, CDCl₃, 298,0 K): δ = 176,1 (s; C=O); 146,4 (s; C_{aryl}); 131,2 (s; C_{aryl}); 128,4 (s; C_{aryl}); 123,5 (s; C_{aryl}); 36,2 (s; C_{aliph}); 28,8 (s; C_{aliph}); 23,7 (s; C_{aliph}); 19,9 (s; C_{aliph}) ppm.

MS (ESI) m/z (%): 248,20 [M-H]⁺.

Elementaranalyse (CHNS) für C₁₆H₂₅NO:

Berechnet: C 77,68; H 10,19; N 5,66; S 0,00.

Gefunden: C 77,54; H 9,82; N 6,01; S 0,00.



***N*-(2,6-Diisopropylphenyl)-2,2-diphenylethen-1-imin (Dipp-10-Ph₂)**

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 298,0 K): δ = 8,11–7,92 (m, 4H; CH_{aryl}); 7,32–6,97 (m, 9H; CH_{aryl}); 3,11 (sept, J = 7 Hz, 2H; CH_{Dipp}); 2,63 (sept, J = 7 Hz, 1H; CH); 1,14 (d, J = 7 Hz, 12H; CH₃) ppm.

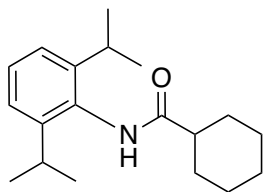
¹³C{¹H}-NMR (75 MHz, CDCl₃, 298,0 K): δ = 189,4 (s; C=N); 140,4 (s; C_{aryl}); 138,2 (s; C_{aryl}); 130,7 (s; C_{aryl}); 129,9 (s; C_{aryl}); 129,0 (s; C_{aryl}); 127,3 (s; C_{aryl}); 123,5 (s; C_{aryl}); 77,4 (s; C(C(Ph)₂)); 28,6 (s; C_{aliph}); 23,7 (s; C_{aliph}) ppm.

Da die Verbindung hydrolyseempfindlich ist, konnte keine MS-Analyse durchgeführt werden.

Elementaranalyse (CHNS) für C₂₆H₂₇N:

Berechnet: C 88,34; H 7,70; N 3,96; S 0,00.

Gefunden: C 88,04; H 7,34; N 4,21; S 0,00.



N-(2,6-Diisopropylphenyl)cyclohexancarboxamid (Dipp-7-sCy)

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 298,0 K): δ = 7,33–7,28 (m, 1H; CH_{para}); 7,19–7,13 (m, 2H; CH_{meta}); 7,05 (br s, 1H; NH); 2,91 (sept, J = 7 Hz, 2H; CH_{Dipp}); 2,23–2,19 (m, 2H; CH_{aliph}); 2,10–2,06 (m, 2H; CH_{aliph}); 1,78–1,72 (m, 3H; CH_{aliph}); 1,56–1,40 (m, 4H; CH_{aliph}); 1,17 (d, J = 7 Hz, 12H; CH₃) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (75 MHz, CDCl₃, 298,0 K): δ = 175,5 (s; C=O); 136,8 (s; C_{aryl}); 135,3 (s; C_{aryl}); 131,3 (s; C_{aryl}); 128,9 (s; C_{aryl}); 36,0 (s; C_{aliph}); 21,05 (s; C_{aliph}); 21,05 (s; C_{aliph}); 20,0 (s; C_{aliph}); 18,32 (s; C_{aliph}); 18,29 (s; C_{aliph}) ppm.

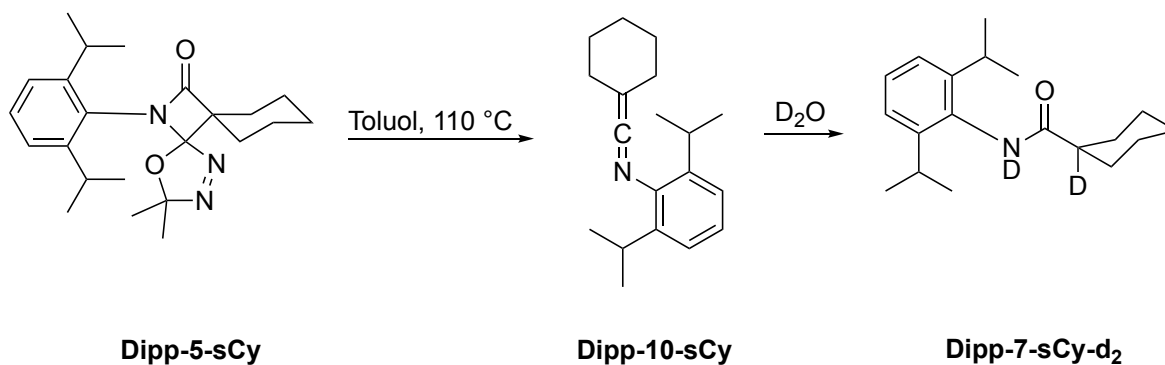
MS (ESI) m/z (%): 288,22 [M-H]⁺.

Elementaranalyse (CHNS) für C₁₉H₂₉NO:

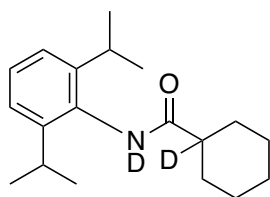
Berechnet: C 79,39; H 10,17; N 4,87; S 0,00.

Gefunden: C 79,45; H 10,23; N 4,68; S 0,00.

Da das Amid **Dipp-7-sCy** nach der Thermolyse des Vorläufermoleküls und der Aufarbeitung in hohen Ausbeuten erhalten wird und als Hydrolyseprodukt eines Ketenimins gilt, das durch Zersetzung des gebildeten Carbenes unter gleichzeitiger Freisetzung von Kohlenmonoxid entsteht, wurde versucht, das Ketenimin mittels NMR-Spektroskopie nachzuweisen:



Hierzu wurde eine Lösung des Vorläufers in Toluol- d_8 in einem verschlossenen NMR-Röhrchen bei 110 °C für 16 Stunden thermolysiert. Im NMR-Spektrum zeigte sich eine Mischung verschiedener Produkte; Sodass eine eindeutige Zuordnung der Signale zum gewünschten Ketenimin nicht möglich war. Nach Zugabe von D_2O und anschließender Säulenchromatographie (Diethylether/*n*-Hexan 1:5, Kieselgel) konnte das deuterierte Amid isoliert werden.



***N*-(2,6-Diisopropylphenyl)cyclohexan-1-*d*-1-carboxamid-*N*-*d*
(Dipp-7-sCy- d_2)**

Der Vorläufer **Dipp-5-sCy** (100 mg; 0,26 mmol) wurde in 0,6 ml Toluol- d_8 gelöst und in einem verschlossenen NMR-Röhrchen bei 105 °C für 16 Stunden erhitzt. Nach der Aufnahme der NMR-Spektren wurden 0,1 ml D_2O zugegeben. Das gewünschte Produkt wurde anschließend mittels Säulenchromatographie (Diethylether/*n*-Hexan 1:5, Kieselgel) isoliert und als farbloses, luftstabiles Pulver erhalten. Ausbeute: 69 mg; 92 %.

1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$, 298,0 K): δ = 7,30–7,27 (m, 1H; CH_{para}); 7,18–7,13 (m, 2H; CH_{meta}); 3,04 (sept, J = 7 Hz, 2H; CH_{Dipp}); 2,08–1,94 (m, 2H; CH_{aliph}); 1,92–1,83 (m, 2H; CH_{aliph}); 1,73–1,69 (m, 1H; CH_{aliph}); 1,59–1,52 (m, 2H; CH_{aliph}); 1,42–1,30 (m, 3H; CH_{aliph}); 1,19 (d, J = 7 Hz, 12H; CH_3) ppm.

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (75 MHz, $CDCl_3$, 298,0 K): δ = 175,4 (s; C=O); 146,4 (s; C_{aryl}); 131,1 (s; C_{aryl}); 128,4 (s; C_{aryl}); 123,5 (s; C_{aryl}); 30,0 (br s; C_{aliph}); 28,8 (s; C_{aliph}); 25,9 (br s; C_{aliph}); 23,7 (br s; C_{aliph}) ppm [Einige der erwarteten Signale für aliphatische Kohlenstoffatome werden aufgrund von Isochronie und Überlagerung der Signale nicht beobachtet. Aus diesem Grund werden keine CD-Kopplung und Multiplizität beobachtet. MS-Daten, CHNS-Analyse und SCXRD bestätigen jedoch die Zusammensetzung von **Dipp-7-sCy- d_2**].

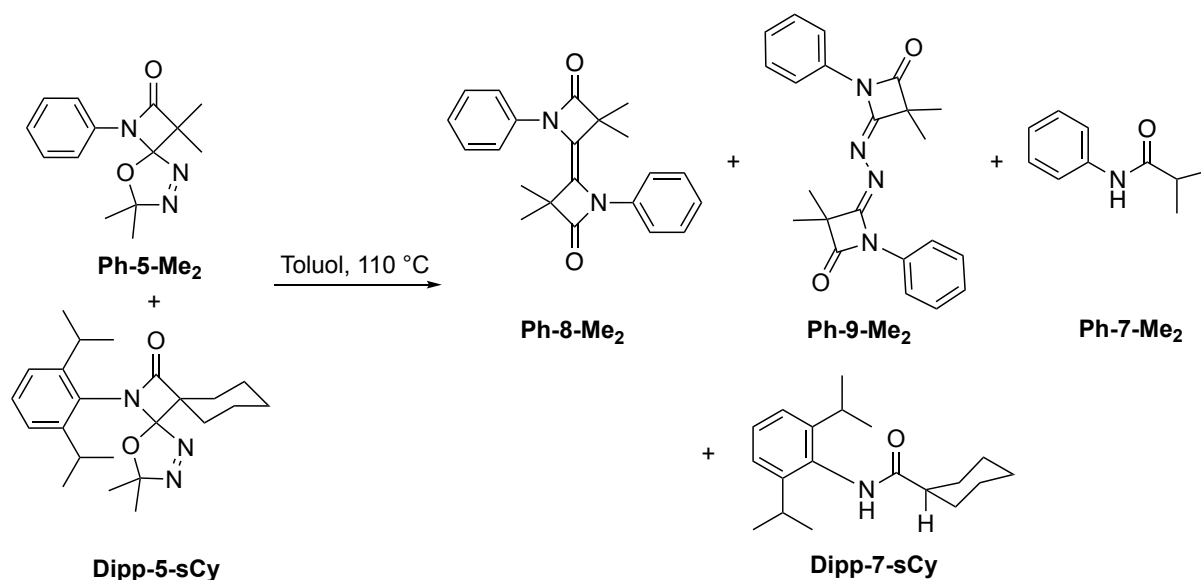
MS (ESI) m/z (%): 290,25 [$M-H$] $^+$.

Elementaranalyse (CHNS) für $C_{19}H_{27}D_2NO$:

Berechnet: C 78,84; H 10,79; N 4,84; S 0,00.

Gefunden: C 78,61; H 10,57; N 4,64; S 0,00.

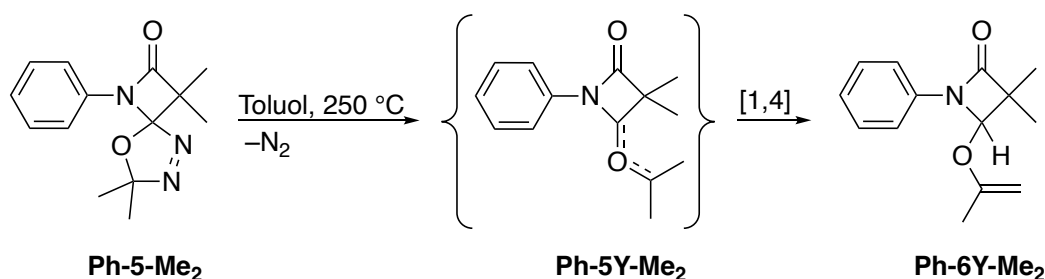
Die Thermolyse zweier verschiedener Vorläufermoleküle mit Substituenten unterschiedlicher sterischer Ansprüche zeigte eine selektive Reaktion der Vorläufer. Die Umsetzung der Vorläufer **Dipp-5-sCy** und **Ph-5-Me₂** führte selektiv zu den bekannten Thermolyseprodukten der entsprechenden Vorläufer und nicht zu einem Kreuzprodukt:



Dipp-5-sCy (192 mg; 0,5 mmol; 1 Äquivalent) und **Ph-5-Me₂** (130 mg; 0,5 mmol; 1 Äquivalent) wurden in 2 ml Toluol gelöst und 16 Stunden bei 110 °C erhitzt. Die Produkte wurden mittels Säulenchromatographie (Diethylether/*n*-Hexan 1:5, Kieselgel) voneinander getrennt und als farblose, luftstabile Pulver erhalten. Die isolierten Produkte sind **Dipp-7-sCy** (134 mg; 93%); **[Ph-6-Me₂]₂** (28 mg; 32%); **Ph-6-Me₂*N₂** (52 mg; 56%) und **Ph-7-Me₂** (6 mg; 7%). Die Ausbeuten beziehen sich auf die entsprechenden Vorläufermoleküle, da die Reaktion hochselektiv verlief.

Darstellung von 3,3-Dimethyl-1-phenyl-4-(prop-1-en-2-yloxy)azetidin-2-on (Ph-6Y-Me₂) durch Thermolyse von Ph-5-Me₂ bei 250 °C

Mit dem Vorläufer **Ph-5-Me₂** wurde exemplarisch gezeigt, dass eine 1,4-sigmatrope Umlagerung des intermediären Ylids **5Y** bei höherer Temperatur erfolgt:



In einer dickwandigen Glasampulle wurde **Ph-5-Me₂** (130 mg; 0,5 mmol; 1 Äquivalent) in 2 ml Toluol gelöst und 16 Stunden bei 250 °C erhitzt. Das Produkt wurde mittels Säulenchromatographie (Diethylether/*n*-Hexan 1:5, Kieselgel) aufgereinigt und als farbloses, luftstabiles Pulver erhalten. Ausbeute: 77 mg, 67 %.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 298,0 K): δ = 7,45–7,42 (m, 2H; CH_{aryl}); 7,36–7,32 (m, 2H; CH_{aryl}); 7,14–7,10 (m, 1H; CH_{aryl}); 5,44 (s, 1H; CH); 4,12–4,10 (m, 1H; CH₂); 3,86–3,84 (m, 1H; CH₂); 1,92–1,91 (m, 3H; CH₃); 1,44 (s, 3H; CH₃); 1,30 (s, 3H; CH₃) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (75 MHz, CDCl₃, 298,0 K): δ = 170,1 (s; C=O); 157,6 (s; C_{(-O)(-H)}); 137,3 (s; C_{aryl}); 129,3 (s; C_{aryl}); 124,5 (s; C_{aryl}); 117,1 (s; C_{aryl}); 87,0 (s; CCH₂); 85,4 (s; CH₂); 56,1 (s; C(CH₃)₂); 20,8 (s; CH₃); 20,4 (s; CH₃), 15,7 (s; CH₃) ppm.

MS (HR-ESI) *m/z* (%): 232,14 [M-H]⁺.

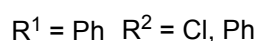
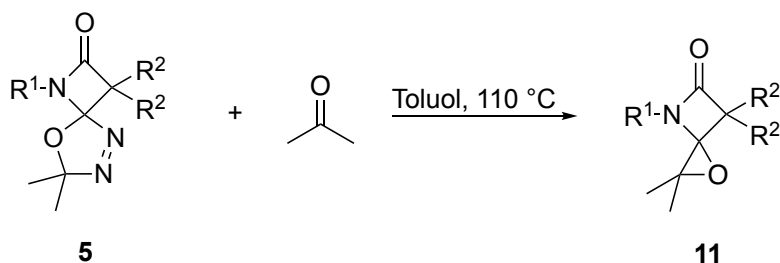
Elementaranalyse (CHNS) für C₁₄H₁₇NO₂:

Berechnet: C 72,70; H 7,41; N 6,06; S 0,00.

Gefunden: C 72,46; H 7,62; N 6,18; S 0,00.

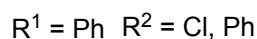
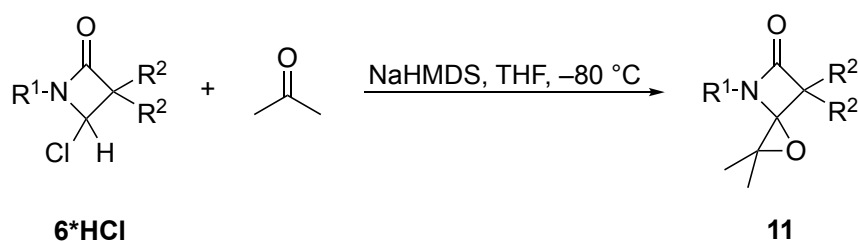
6.4.12 Epoxide 11

Methode A („heiße“ Synthese):



Der entsprechende 1,3,4-Oxadiazol-basierte Vorläufer **5** (0,5 mmol; 1 Äquivalent) und Aceton (0,74 ml; 10 mmol; 20 Äquivalente) wurden in 2 ml Toluol bei Umgebungstemperatur gelöst. Nach Erhitzen in einer verschlossenen Glasampulle bei 110 °C über 16 Stunden wurde die gelbe Lösung mittels Säulenchromatographie gereinigt. Nach Entfernung aller flüchtigen Bestandteile wurde ein farbloses, luftstabiles Pulver erhalten. Die Nebenprodukte entsprechen den bekannten Produkten, die im Abschnitt zur Thermolyse der Edukte **5** ohne Carbenabfangreagenzien beschrieben sind.

Methode B („kalte“ Synthese):

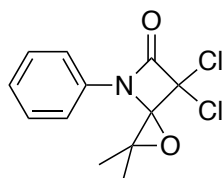


Alternativ können die Epoxide **11** durch Umsetzung von Aceton mit *in situ* generierten Carbenen, ausgehend von den Vorstufen **6*HCl** und Natriumhexamethyldisilylamid (NaHMDS) als starker Base synthetisiert werden.

Hierzu wurden die Vorstufen vom Typ **6*HCl** (0,5 mmol; 1 Äquivalent) und Aceton (0,74 ml; 10 mmol; 20 Äquivalente) in 10 ml Tetrahydrofuran suspendiert. Anschließend wurden unter Rühren bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 0,6 ml NaHMDS in THF (1 M, 0,6 mmol; 1,2 Äquivalente) zugegeben. Nach zwei Stunden wurde das Kältebad entfernt und das Rühren bei Umgebungstemperatur für weitere 14 Stunden fortgesetzt. Nach Entfernung aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum wurde das resultierende braune Pulver in 2 ml Dichlormethan suspendiert, über Kieselgel filtriert und mittels Säulenchromatographie (Diethylether/n-Hexan 1:5, Kieselgel) gereinigt. Nach Entfernung aller flüchtigen Bestandteile wurde ein farbloses, luftstabiles Pulver erhalten. Das Hauptprodukt ist das entsprechende Dimer.

6,6-Dichlor-2,2-dimethyl-4-phenyl-1-oxa-4-azaspiro[2.3]hexan-5-on

(Ph-11-Cl₂)



Verwendeter Vorläufer: **Ph-5-Cl₂** (150 mg; 0,5 mmol) für Methode A und **Ph-6-Cl₂*HCl** (124 mg; 0,5 mmol) für Methode B.

Farbloses, luftstabiles Pulver. Ausbeute: 18 mg; 13 % (Methode A) / 28 mg; 21 % (Methode B).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 298,0 K): $\delta = 7,71\text{--}7,67$ (m, 2H; CH_{aryl}); $7,32\text{--}7,28$ (m, 2H; CH_{aryl}); $7,11\text{--}7,09$ (m, 1H; CH_{aryl}); 1,00 (appears as s, 6H; CH₃) ppm.

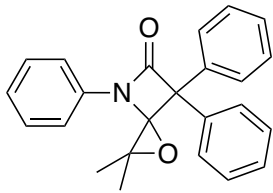
¹³C{¹H}-NMR (75 MHz, CDCl₃, 298,0 K): $\delta = 161,5$ (s; C=O); 136,1 (s; C_{aryl}); 129,5 (s; C_{aryl}); 126,1 (s; C_{aryl}); 120,7 (s; C_{aryl}); 83,7 (s; C_{quart}); 70,6 (s; C_{quart}); 68,5 (s; C_{quart}); 33,3 (s; CH₃) ppm.

MS (ESI) m/z (%): 272,03 [M-H]⁺.

Elementaranalyse (CHNS) für C₁₂H₁₁Cl₂NO₂:

Berechnet: C 52,97; H 4,07; N 5,15; S 0,00.

Gefunden: C 53,24; H 4,41; N 4,67; S 0,00.



2,2-Dimethyl-4,6,6-triphenyl-1-oxa-4-azaspiro[2.3]hexan-5-on

(Ph-11-Ph₂)

Verwendeter Vorläufer: **Ph-5-Ph₂** (192 mg; 0,5 mmol) für Methode A und **Ph-6-Ph₂*HCl** (167 mg; 0,5 mmol) für Methode B.

Farbloses, luftstabiles Pulver. Ausbeute: 16 mg; 9 % (Methode A) / 27 mg; 15 % (Methode B).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 298,0 K): δ = 7,89–7,87 (m, 1H; CH_{aryl}); 7,69–7,67 (m, 1H; CH_{aryl}); 7,56–7,54 (m, 1H; CH_{aryl}); 7,49–7,43 (m, 3H; CH_{aryl}); 7,40–7,25 (m, 7H; CH_{aryl}); 7,20–7,16 (m, 2H; CH_{aryl}); 2,17 (appears as s, 6H; CH₃) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (75 MHz, CDCl₃, 298,0 K): δ = 165,6 (s; C=O); 138,3 (s; C_{aryl}); 137,2 (s; C_{aryl}); 135,6 (s; C_{aryl}); 129,5 (s; C_{aryl}); 129,4 (s; C_{aryl}); 129,0 (s; C_{aryl}); 128,9 (s; C_{aryl}); 128,8 (s; C_{aryl}); 128,7 (s; C_{aryl}); 128,4 (s; C_{aryl}); 127,9 (s; C_{aryl}); 127,5 (s; C_{aryl}); 124,9 (s; C_{aryl}); 85,8 (s; C_{quart}); 83,4 (s; C_{quart}); 72,4 (s; C_{quart}); 31,1 (s; CH₃) ppm.

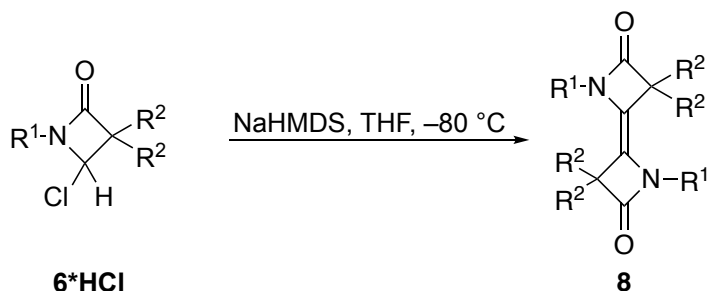
MS (ESI) *m/z* (%): 356,16 [M–H]⁺.

Elementaranalyse (CHNS) für C₂₄H₂₁NO₂:

Berechnet: C 81,10; H 5,96; N 3,94; S 0,00.

Gefunden: C 80,76; H 6,36; N 4,27; S 0,00.

6.4.13 Carbendimere [R^1-6-R^2]₂



$R^1 = \text{Ph, Mes, Dipp}$ $R^2 = \text{Me, Cl, Ph}$

Das Edukt **R^1-6-R^2 *HCl** (0,5 mmol; 1 Äquivalent) wurde in 10 ml Tetrahydrofuran gelöst. Unter Rühren bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ wurden 0,6 ml NaHMDS in THF (1 M, 0,6 mmol; 1,2 Äquivalente) zugegeben. Nach zwei Stunden wurde das Kältebad entfernt und das Rühren bei Umgebungstemperatur für weitere 14 Stunden fortgesetzt. Anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum abdestilliert und das erhaltene farblose Pulver wurde in 3 ml Dichlormethan suspendiert. Die Suspension wurde über Silicagel filtriert und mit Dichlormethan eluiert. Nach vollständiger Entfernung aller Lösungsmittel im Vakuum wurde das gewünschte Produkt als luftstabiles Pulver isoliert.

Ph-8-Me₂: Verwendeter Vorläufer: **Ph-6-Me₂*HCl** (105 mg; 0,5 mmol).

Farbloses, luftstabiles Pulver. Ausbeute: 83 mg; 96 %.

Die analytischen Daten stimmen mit den Daten aus anderen Synthesewegen überein.

Mes-8-Me₂: Verwendeter Vorläufer: **Mes-6-Me₂*HCl** (126 mg; 0,5 mmol).

Farbloses, luftstabiles Pulver. Ausbeute: 105 mg; 98 %.

Die analytischen Daten stimmen mit den Daten aus anderen Synthesewegen überein.

Dipp-68-Me₂: Verwendeter Vorläufer: **Dipp-6-Me₂*HCl** (147 mg; 0,5 mmol).

Farbloses, luftstabiles Pulver. Ausbeute: 122 mg; 95 %.

Die analytischen Daten stimmen mit den Daten aus anderen Synthesewegen überein.

Ph-8-Cl₂: Verwendeter Vorläufer: **Ph-6-Cl₂*HCl** (125 mg; 0,5 mmol).

Farbloses, luftstabiles Pulver. Ausbeute: 97 mg; 91 %.

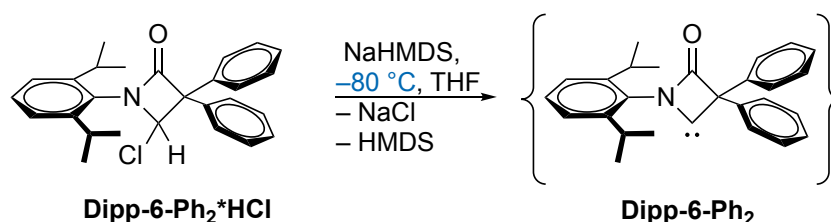
Die analytischen Daten stimmen mit den Daten aus anderen Synthesewegen überein.

Ph-8-Ph₂: Verwendeter Vorläufer: **Ph-6-Ph₂*HCl** (167 mg; 0,5 mmol).

Farbloses, luftstabiles Pulver. Ausbeute: 146 mg; 98 %.

Die analytischen Daten stimmen mit den Daten aus anderen Synthesewegen überein.

6.4.14 BLC 1-(2,6-Diisopropylphenyl)-4-oxo-3,3-diphenyl-2-yliden (Dipp-6-Ph₂)

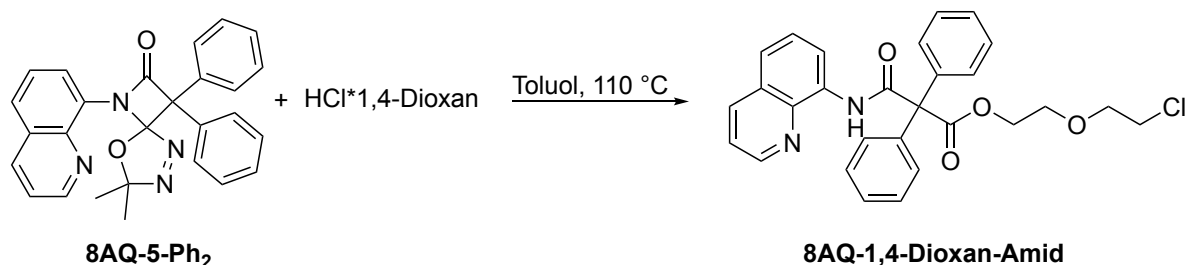


Das entsprechende Edukt **Dipp-6-Ph₂*HCl** (50 mg; 0,10 mmol; 1 Äquivalent) und Natriumhexamethyldisilylamid (NaHMDS; 18,3 mg; 0,10 mmol; 1 Äquivalent) wurden in 0,6 ml THF-d₈ unter Rühren bei -80 °C gelöst. Nach zwei Stunden wurde das Kaltbad entfernt und das Rühren bei -25 °C für weitere vier Stunden fortgesetzt. Aufgrund der hohen Luft- und Temperaturempfindlichkeit des generierten Carbenes (instabil oberhalb von -20 °C) war eine Aufarbeitung nicht möglich, sodass die Reaktionslösung unverzüglich mittels ¹H-NMR-Spektroskopie (600 MHz, THF-d₈, 243 K) untersucht wurde. Da die Rohlösung ohne Reinigung analysiert wurde, konnte jedoch keine eindeutige Zuordnung der ¹H-NMR-Signale erfolgen.

¹³C{¹H}-NMR (150 MHz, THF-d₈, 243,0 K): δ = 287,2 (s; C_{carbene}); 170,1 (s; C=O); 136,9, 135,9, 130,4, 129,7, 129,3., 129,0, 128,5, 127,9, 86,6, 28,4, 20,5 ppm.

Eine chemische Verschiebung von δ = 287,2 (s; C_{carbene}) ppm weist eindeutig die Existenz eines Carbenkohlenstoffatoms nach.

6.4.15 2-(2-Chlorethoxy)ethyl-3-oxo-2,2-diphenyl-3-(chinolin-8-ylamino)propanoat (8AQ-1,4-Amid)



Vom spiro-verbrückten Oxadiazol-Vorläufer **8AQ-5-Ph₂** werden 2,171 g (5 mmol; 1 Äquivalent) in einer Mischung aus 3 ml Toluol und 5 ml Chlorwasserstoff in 1,4-Dioxan (4 M; 20 mmol HCl, 4 Äquivalente HCl) bei Umgebungstemperatur gelöst. Nach Erhitzen bei 110 °C über 16 Stunden wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, sodass ein brauner Feststoff erhalten wurde. Das Produkt wird nach säulenchromatographischer Aufreinigung (SiO₂, Cyclohexan/Dichlormethan 5:1) als farbloser Feststoff erhalten. Ausbeute: 2,4 g; 97 %.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 298,0 K): δ = 11,40 (s, 1H; NH); 8,88 (dd, J = 5 Hz, 2 Hz, 1H; H_{Chinolin}); 8,71 (dd, J = 5 Hz, 2 Hz, 1H; H_{Chinolin}); 8,11 (dd, J = 5 Hz, 2 Hz, 1H; H_{Chinolin}); 7,54–7,48 (m, 2 H; CH_{aryl}); 7,41–7,38 (m, 11H; CH_{aryl}); 4,56–4,51 (m, 2H; CH₂); 7,79–3,71 (m, 2H; CH₂); 3,49–3,44 (m, 4H; CH₂) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (75 MHz, CDCl₃, 298,0 K): δ = 172,1 (s; C=O); 168,0 (s; C=O); 148,5 (s; C_{aryl}); 139,3 (s; C_{aryl}); 139,1 (s; C_{aryl}); 136,3 (s; C_{aryl}); 134,7 (s; C_{aryl}); 129,9 (s; C_{aryl}); 128,3 (s; C_{aryl}); 128,0 (s; C_{aryl}); 127,9 (s; C_{aryl}); 127,4 (s; C_{aryl}); 122,2 (s; C_{aryl}); 121,6 (s; C_{aryl}); 116,9 (s; C_{aryl}); 72,8 (s; C_{quart}); 71,2 (s; C_{aliph}); 68,7 (s; C_{aliph}); 65,7 (s; C_{aliph}); 42,8 (s; C_{aliph}) ppm.

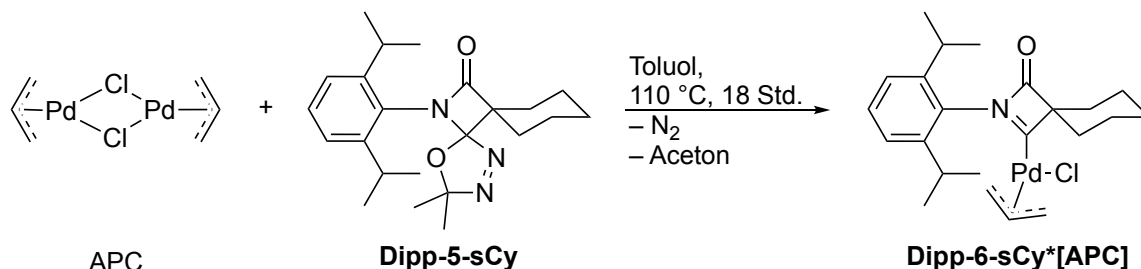
MS (ESI) *m/z* (%): 489,16 [M-H]⁺.

Elementaranalyse (CHNS) für C₂₈H₂₅ClN₂O₄:

Berechnet: C 68,78; H 5,15; N 5,73; S 0,00.

Gefunden: C 68,84; H 5,01; N 5,66; S 0,00.

6.4.16 Chloro(η^3 -allyl)palladium(II)-2-(2,6-diisopropylphenyl)-3-oxo-2-azaspiro[3.5]nonan-2-yliden (Dipp-6-sCy*[APC])



Vom Oxadiazol-Vorläufer **Dipp-5-sCy** wurden 150 mg (0,4 mmol; 1 Äquivalent) und 72 mg Allylpalladium(II)-Chloriddimer (APC) (0,2 mmol; 0,5 Äquivalente) in 2 ml Toluol bei Umgebungstemperatur suspendiert. Nach Erhitzen bei 110 °C über 16 Stunden wurde die braune Suspension auf Kieselgel gegeben und mit Dichlormethan eluiert. Die gelbe Fraktion wurde gesammelt. Nach Entfernung aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum wurde das gewünschte Produkt erhalten.

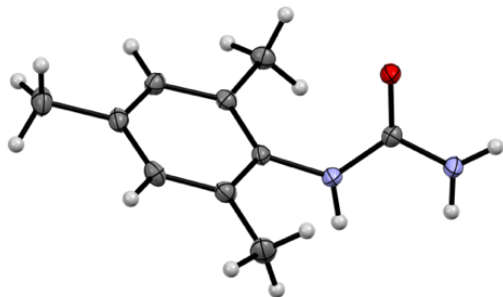
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 298,0 K): δ = 7,26 (m, 1H; CH_{para}); 7,16 (m, 2H; CH_{meta}); 5,45 (m, 1 H; H_{C2-Allyl}); 4,11 ("d", J = 6 Hz, 1H; H_{cis-Allyl}); 3,04 („d“, J = 12 Hz, 1H; H_{trans-Allyl}), 2,90 (sept, J = 7 Hz, 2H; CH_{Dipp}), 2,22 (m, 2 H; C_{aliph}); 2,09 (m, 2 H; C_{aliph}); 1,74 (m, 2 H; C_{aliph}); 1,49 (m, 2 H; C_{aliph}); 1,20 (m, 2 H; C_{aliph}); 1,16 (d, J = 7 Hz, 12H, CH₃) ppm.

Aufgrund einer geringen Ausbeute (Probenmenge) konnte kein ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum aufgenommen werden.

MS (HR-ESI) m/z (%): 482,14 [M-H]⁺.

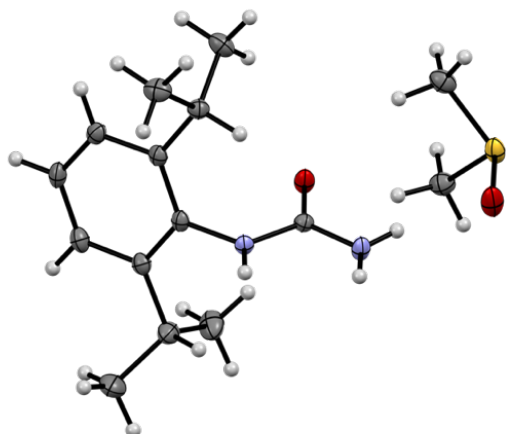
6.5 Kristallstrukturdaten

6.5.1 Kristallstruktur von 1-Mes



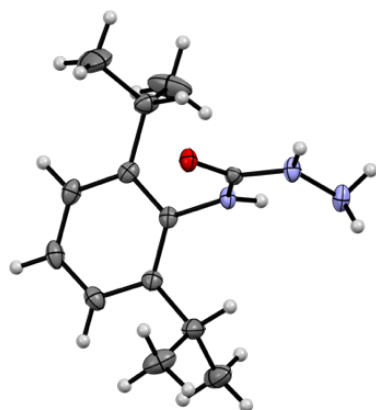
CCDC-Referenz	2423709
Empirische Formel	C ₁₀ H ₁₄ N ₂ O
Formelmasse	178,23
Temperatur [K]	99,98(10)
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /c
a [Å]	13,9513(2)
b [Å]	7,98300(10)
c [Å]	8,62130(10)
α [°]	90
β [°]	95,451(2)
γ [°]	90
Volumen [Å ³]	955,84(2)
Z	4
ρ _{berechnet} [g/cm ³]	1,239
μ [mm ⁻¹]	0,652
F(000)	384,0
Kristallgröße [mm ³]	0,2 × 0,1 × 0,1
Strahlungsart	Cu-K _α (λ = 1,54184)
2θ Bereich der Datenakquisition [°]	6,364 bis 155,77
Indexbereich	-16 ≤ h ≤ 16, -8 ≤ k ≤ 10, -10 ≤ l ≤ 10
Gesammelte Reflexe	7355
Unabhängige Reflexe	1883 [R _{int} = 0,0224; R _{sigma} = 0,0186]
Daten/Einschränkungen/Parameter	1883/0/133
Goodness-of-fit on F ²	1,091
Finaler R-Wert [I ≥ 2σ (I)]	R ₁ = 0,0374; wR ₂ = 0,1021
Finaler R-Wert [alle Daten]	R ₁ = 0,0393; wR ₂ = 0,1037
Max./min. Restelektronendichte [eÅ ⁻³]	0,24/-0,27

6.5.2 Kristallstruktur von 1-Dipp(*DMSO)



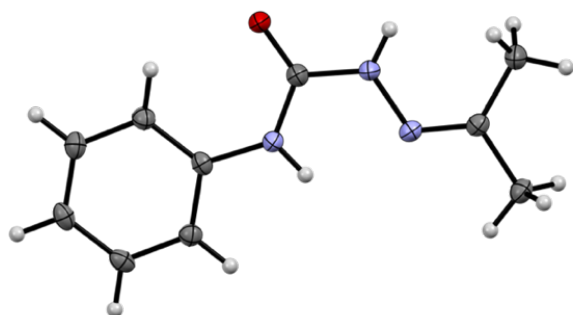
CCDC-Referenz	2423708
Empirische Formel	$C_{15}H_{26}N_2O_2S$
Formelmasse	298,44
Temperatur [K]	100,0(3)
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
a [Å]	17,09365(18)
b [Å]	5,10809(5)
c [Å]	20,3518(2)
α [°]	90
β [°]	111,1620(12)
γ [°]	90
Volumen [Å ³]	1657,20(3)
Z	4
$\rho_{\text{berechnet}}$ [g/cm ³]	1,196
μ [mm ⁻¹]	1,759
F(000)	648,0
Kristallgröße [mm ³]	0,3 × 0,1 × 0,1
Strahlungsart	Cu-K α ($\lambda = 1,54184$)
2 θ Bereich der Datenakquisition [°]	5,544 bis 155,89
Indexbereich	$-21 \leq h \leq 16, -6 \leq k \leq 6, -25 \leq l \leq 24$
Gesammelte Reflexe	19308
Unabhängige Reflexe	3329 [$R_{\text{int}} = 0,0255$; $R_{\text{sigma}} = 0,0162$]
Daten/Einschränkungen/Parameter	3329/0/197
Goodness-of-fit on F^2	1,065
Finaler R-Wert [$ I \geq 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0279$; $wR_2 = 0,0767$
Finaler R-Wert [alle Daten]	$R_1 = 0,0289$; $wR_2 = 0,0775$
Max./min. Restelektronendichte [eÅ ⁻³]	0,27/-0,32

6.5.3 Kristallstruktur von 2-Dipp



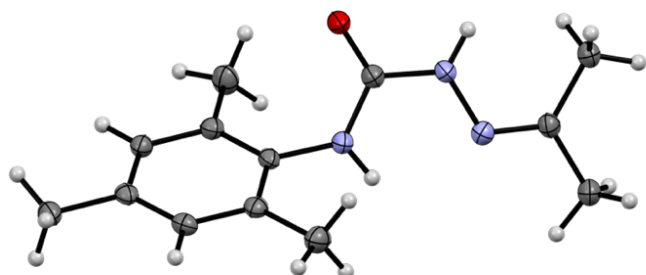
CCDC-Referenz	2423710
Empirische Formel	C ₁₃ H ₂₁ N ₃ O
Formelmasse	235,33
Temperatur [K]	99,97(17)
Kristallsystem	trigonal
Raumgruppe	R3
a [Å]	24,0080(3)
b [Å]	24,0080(3)
c [Å]	6,16310(10)
α [°]	90
β [°]	90
γ [°]	120
Volumen [Å ³]	3076,39(9)
Z	9
ρ _{berechnet} [g/cm ³]	1,143
μ [mm ⁻¹]	0,587
F(000)	1152,0
Kristallgröße [mm ³]	0,2 × 0,1 × 0,1
Strahlungsart	Cu-K _α (λ = 1,54184)
2θ Bereich der Datenakquisition [°]	7,364 bis 154,926
Indexbereich	-29 ≤ h ≤ 28, -27 ≤ k ≤ 29, -7 ≤ l ≤ 7
Gesammelte Reflexe	15332
Unabhängige Reflexe	2689 [R _{int} = 0,0286; R _{sigma} = 0,0177]
Daten/Einschränkungen/Parameter	2689/1/164
Goodness-of-fit on F ²	1,054
Finaler R-Wert [I ≥ 2σ (I)]	R ₁ = 0,0285; wR ₂ = 0,0714
Finaler R-Wert [alle Daten]	R ₁ = 0,0292; wR ₂ = 0,0720
Max./min. Restelektronendichte [eÅ ⁻³]	0,20/-0,20
Flack-Parameter	0,04(8)

6.5.4 Kristallstruktur von 3-Ph



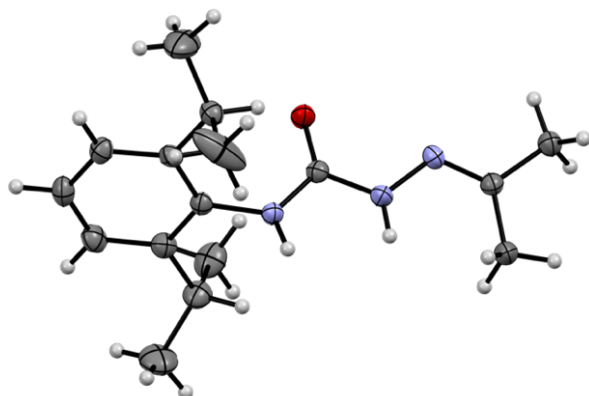
CCDC-Referenz	2423713
Empirische Formel	C ₁₀ H ₁₃ N ₃ O
Formelmasse	191,23
Temperatur [K]	99,9(5)
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /c
a [Å]	13,29323(14)
b [Å]	5,31237(4)
c [Å]	15,8552(2)
α [°]	90
β [°]	114,5435(14)
γ [°]	90
Volumen [Å ³]	1018,51(2)
Z	4
ρ _{berechnet} [g/cm ³]	1,247
μ [mm ⁻¹]	0,680
F(000)	408,0
Kristallgröße [mm ³]	0,3 × 0,2 × 0,2
Strahlungsart	Cu-K _α (λ = 1,54184)
2θ Bereich der Datenakquisition [°]	7,31 bis 155,906
Indexbereich	-16 ≤ h ≤ 16, -6 ≤ k ≤ 5, -19 ≤ l ≤ 19
Gesammelte Reflexe	22113
Unabhängige Reflexe	2117 [R _{int} = 0,0344; R _{sigma} = 0,0145]
Daten/Einschränkungen/Parameter	2117/0/130
Goodness-of-fit on F ²	1,071
Finaler R-Wert [I ≥ 2σ (I)]	R ₁ = 0,0348; wR ₂ = 0,0935
Finaler R-Wert [alle Daten]	R ₁ = 0,0363; wR ₂ = 0,0948
Max./min. Restelektronendichte [eÅ ⁻³]	0,21/-0,25

6.5.5 Kristallstruktur von 3-Mes



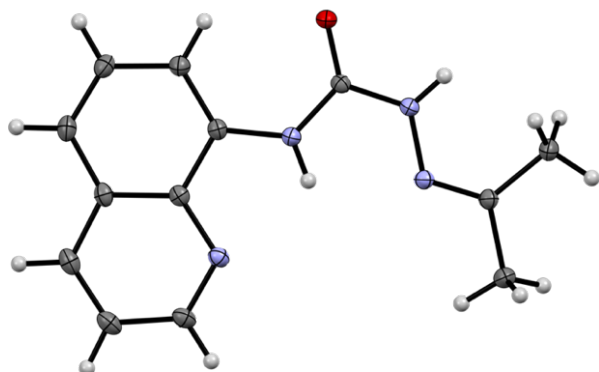
CCDC-Referenz	2423712
Empirische Formel	C ₁₃ H ₁₉ N ₃ O
Formelmasse	233,31
Temperatur [K]	99,97(13)
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P-1
a [Å]	7,7126(2)
b [Å]	7,9161(2)
c [Å]	11,2551(3)
α [°]	98,965(2)
β [°]	109,401(2)
γ [°]	94,353(2)
Volumen [Å ³]	634,19(3)
Z	2
ρ _{berechnet} [g/cm ³]	1,222
μ [mm ⁻¹]	0,632
F(000)	252,0
Kristallgröße [mm ³]	0,1 × 0,1 × 0,1
Strahlungsart	Cu-K _α (λ = 1,54184)
2θ Bereich der Datenakquisition [°]	8,488 bis 155,444
Indexbereich	-9 ≤ h ≤ 9, -9 ≤ k ≤ 10, -13 ≤ l ≤ 14
Gesammelte Reflexe	14367
Unabhängige Reflexe	2551 [R _{int} = 0,0218; R _{sigma} = 0,0127]
Daten/Einschränkungen/Parameter	2551/0/164
Goodness-of-fit on F ²	1,098
Finaler R-Wert [I ≥ 2σ (I)]	R ₁ = 0,0349; wR ₂ = 0,0941
Finaler R-Wert [alle Daten]	R ₁ = 0,0363; wR ₂ = 0,0950
Max./min. Restelektronendichte [eÅ ⁻³]	0,21/-0,21

6.5.6 Kristallstruktur von 3-Dipp



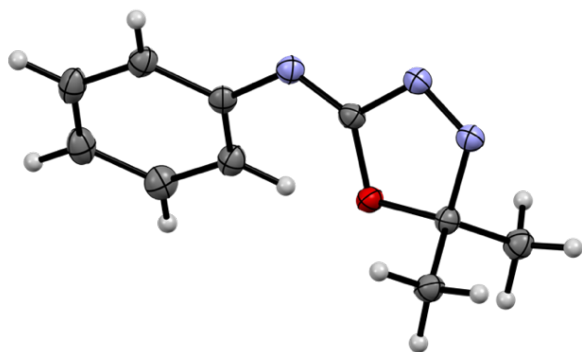
CCDC-Referenz	2423711
Empirische Formel	C ₁₆ H ₂₅ N ₃ O
Formelmasse	275,39
Temperatur [K]	100,0(4)
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	Pbca
a [Å]	15,7405(2)
b [Å]	17,0903(2)
c [Å]	24,2248(3)
α [°]	90
β [°]	90
γ [°]	90
Volumen [Å ³]	6516,71(14)
Z	16
ρ _{berechnet} [g/cm ³]	1,123
μ [mm ⁻¹]	0,559
F(000)	2400,0
Kristallgröße [mm ³]	0,3 × 0,05 × 0,05
Strahlungsart	Cu-K _α (λ = 1,54184)
2θ Bereich der Datenakquisition [°]	7,298 bis 155,278
Indexbereich	-19 ≤ h ≤ 18, -20 ≤ k ≤ 20, -24 ≤ l ≤ 30
Gesammelte Reflexe	26926
Unabhängige Reflexe	6286 [R _{int} = 0,0344; R _{sigma} = 0,0274]
Daten/Einschränkungen/Parameter	6286/0/373
Goodness-of-fit on F ²	1,036
Finaler R-Wert [I >= 2σ (I)]	R ₁ = 0,0454; wR ₂ = 0,1177
Finaler R-Wert [alle Daten]	R ₁ = 0,0525; wR ₂ = 0,1233
Max./min. Restelektronendichte [eÅ ⁻³]	0,49/-0,37

6.5.7 Kristallstruktur von 3-8AQ



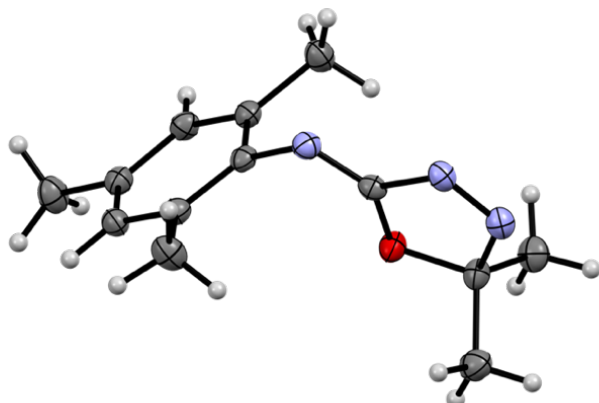
Empirische Formel	$C_{13}H_{14}N_4O$
Formelmasse	242,28
Temperatur [K]	150,00(10)
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
a [Å]	9,61532(8)
b [Å]	17,57397(15)
c [Å]	15,07712(13)
α [°]	90
β [°]	107,6165(10)
γ [°]	90
Volumen [Å ³]	2428,24(4)
Z	8
$\rho_{\text{berechnet}}$ [g/cm ³]	1,325
μ [mm ⁻¹]	0,716
F(000)	1024,0
Kristallgröße [mm ³]	0,3 × 0,1 × 0,1
Strahlungsart	Cu-K α ($\lambda = 1,54184$)
2 θ Bereich der Datenakquisition [°]	7,948 bis 155,446
Indexbereich	-12 ≤ h ≤ 11, -21 ≤ k ≤ 21, -16 ≤ l ≤ 19
Gesammelte Reflexe	71710
Unabhängige Reflexe	5022 [$R_{\text{int}} = 0,0514$; $R_{\text{sigma}} = 0,0142$]
Daten/Einschränkungen/Parameter	5022/0/330
Goodness-of-fit on F^2	1,023
Finaler R-Wert [$ I \geq 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0362$; $wR_2 = 0,1034$
Finaler R-Wert [alle Daten]	$R_1 = 0,0375$; $wR_2 = 0,1047$
Max./min. Restelektronendichte [eÅ ⁻³]	0,24/-0,30

6.5.8 Kristallstruktur von 4-Ph



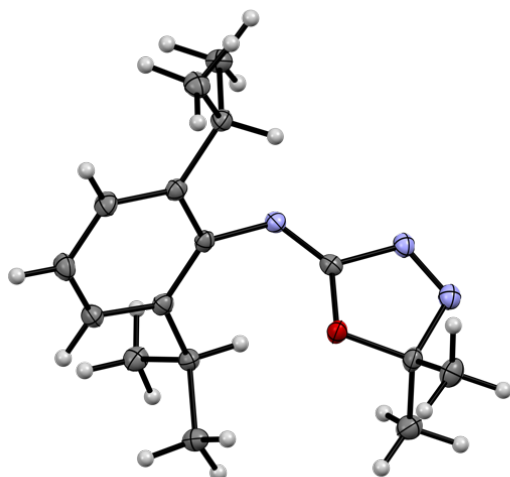
CCDC-Referenz	2423716
Empirische Formel	C ₁₀ H ₁₁ N ₃ O
Formelmasse	189,22
Temperatur [K]	102(3)
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /c
a [Å]	12,5180(2)
b [Å]	6,18379(8)
c [Å]	13,6698(2)
α [°]	90
β [°]	113,579(2)
γ [°]	90
Volumen [Å ³]	969,82(3)
Z	4
ρ _{berechnet} [g/cm ³]	1,296
μ [mm ⁻¹]	0,713
F(000)	400,0
Kristallgröße [mm ³]	0,2 × 0,1 × 0,1
Strahlungsart	Cu-K _α (λ = 1,54184)
2θ Bereich der Datenakquisition [°]	7,706 bis 155,156
Indexbereich	-13 ≤ h ≤ 15, -7 ≤ k ≤ 7, -16 ≤ l ≤ 16
Gesammelte Reflexe	17195
Unabhängige Reflexe	1995 [R _{int} = 0,0238; R _{sigma} = 0,0108]
Daten/Einschränkungen/Parameter	1995/0/130
Goodness-of-fit on F ²	1,097
Finaler R-Wert [I ≥ 2σ (I)]	R ₁ = 0,0330; wR ₂ = 0,0830
Finaler R-Wert [alle Daten]	R ₁ = 0,0344; wR ₂ = 0,0837
Max./min. Restelektronendichte [eÅ ⁻³]	0,24/-0,18

6.5.9 Kristallstruktur von 4-Mes



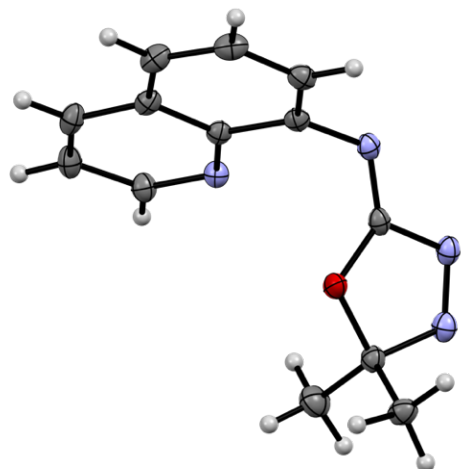
CCDC-Referenz	2423715
Empirische Formel	$C_{13}H_{17}N_3O$
Formelmasse	231,29
Temperatur [K]	105(8)
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
a [Å]	8,7277(2)
b [Å]	18,2507(3)
c [Å]	8,9751(2)
α [°]	90
β [°]	115,951(2)
γ [°]	90
Volumen [Å ³]	1285,46(5)
Z	4
$\rho_{\text{berechnet}}$ [g/cm ³]	1,195
μ [mm ⁻¹]	0,623
F(000)	496,0
Kristallgröße [mm ³]	0,3 × 0,1 × 0,05
Strahlungsart	Cu-K α ($\lambda = 1,54184$)
2 θ Bereich der Datenakquisition [°]	9,692 bis 155,76
Indexbereich	$-8 \leq h \leq 11, -22 \leq k \leq 22, -11 \leq l \leq 10$
Gesammelte Reflexe	14540
Unabhängige Reflexe	2550 [$R_{\text{int}} = 0,0211; R_{\text{sigma}} = 0,0123$]
Daten/Einschränkungen/Parameter	2550/0/160
Goodness-of-fit on F^2	1,087
Finaler R-Wert [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0336; wR_2 = 0,0906$
Finaler R-Wert [alle Daten]	$R_1 = 0,0352; wR_2 = 0,0918$
Max./min. Restelektronendichte [eÅ ⁻³]	0,23/-0,20

6.5.10 Kristallstruktur von 4-Dipp



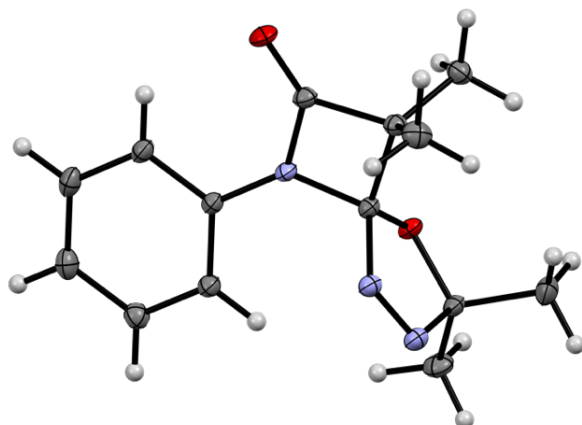
CCDC-Referenz	2423714
Empirische Formel	$C_{16}H_{23}N_3O$
Formelmasse	273,37
Temperatur [K]	99,9(5)
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P-1
a [Å]	8,06400(12)
b [Å]	8,38206(12)
c [Å]	11,82623(19)
α [°]	90,1619(12)
β [°]	90,6310(12)
γ [°]	109,5132(13)
Volumen [Å ³]	753,39(2)
Z	2
$\rho_{\text{berechnet}}$ [g/cm ³]	1,205
μ [mm ⁻¹]	0,604
F(000)	296,0
Kristallgröße [mm ³]	0,2 × 0,2 × 0,1
Strahlungsart	Cu-K α ($\lambda = 1,54184$)
2 θ Bereich der Datenakquisition [°]	7,476 bis 155,508
Indexbereich	-10 ≤ h ≤ 10, -9 ≤ k ≤ 10, -14 ≤ l ≤ 14
Gesammelte Reflexe	16925
Unabhängige Reflexe	3003 [$R_{\text{int}} = 0,0199$; $R_{\text{sigma}} = 0,0113$]
Daten/Einschränkungen/Parameter	3003/0/188
Goodness-of-fit on F ²	1,067
Finaler R-Wert [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0313$; $wR_2 = 0,0805$
Finaler R-Wert [alle Daten]	$R_1 = 0,0324$; $wR_2 = 0,0813$
Max./min. Restelektronendichte [eÅ ⁻³]	0,30/-0,18

6.5.11 Kristallstruktur von 4-8AQ



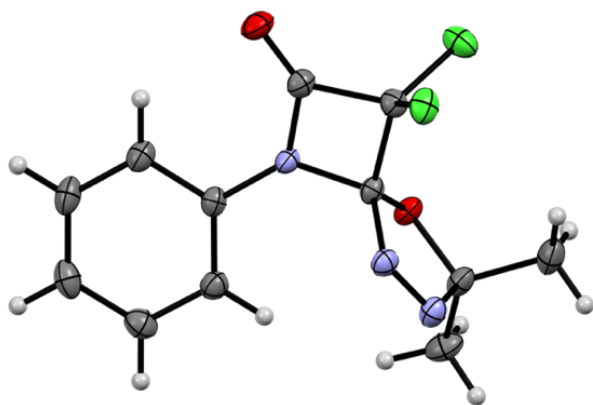
Empirische Formel	C ₁₃ H ₁₂ N ₄ O
Formelmasse	240,27
Temperatur [K]	150,00(10)
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P-1
a [Å]	10,46568(13)
b [Å]	10,80433(12)
c [Å]	11,87817(14)
α [°]	75,0249(10)
β [°]	72,9410(11)
γ [°]	72,9162(10)
Volumen [Å ³]	1205,38(3)
Z	4
ρ _{berechnet} [g/cm ³]	1,324
μ [mm ⁻¹]	0,721
F(000)	504,0
Kristallgröße [mm ³]	0,3 × 0,1 × 0,1
Strahlungsart	Cu-K _α (λ = 1,54184)
2θ Bereich der Datenakquisition [°]	7,928 bis 155,93
Indexbereich	-11 ≤ h ≤ 13, -13 ≤ k ≤ 13, -14 ≤ l ≤ 14
Gesammelte Reflexe	67559
Unabhängige Reflexe	4723 [R _{int} = 0,0526; R _{sigma} = 0,0178]
Daten/Einschränkungen/Parameter	4723/0/330
Goodness-of-fit on F ²	1,076
Finaler R-Wert [I >= 2σ (I)]	R ₁ = 0,0392; wR ₂ = 0,1102
Finaler R-Wert [alle Daten]	R ₁ = 0,0431; wR ₂ = 0,1126
Max./min. Restelektronendichte [eÅ ⁻³]	0,26/-0,21

6.5.12 Kristallstruktur von Ph-5-Me₂



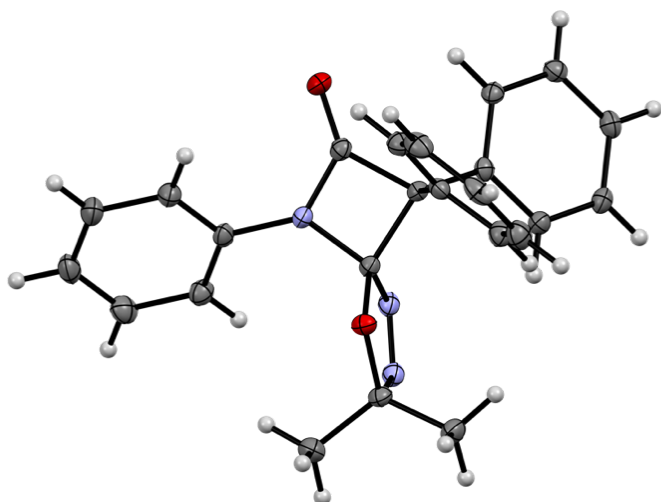
CCDC-Referenz	2423737
Empirische Formel	C ₁₄ H ₁₇ N ₃ O ₂
Formelmasse	259,30
Temperatur [K]	100,0(2)
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P-1
a [Å]	9,2091(2)
b [Å]	9,5259(2)
c [Å]	9,6835(2)
α [°]	107,760(2)
β [°]	100,859(2)
γ [°]	117,094(2)
Volumen [Å ³]	664,38(3)
Z	2
ρ _{berechnet} [g/cm ³]	1,296
μ [mm ⁻¹]	0,089
F(000)	276,0
Kristallgröße [mm ³]	0,15 × 0,1 × 0,1
Strahlungsart	Mo-K _α (λ = 0,71073)
2θ Bereich der Datenakquisition [°]	4,788 bis 82,384
Indexbereich	-16 ≤ h ≤ 16, -17 ≤ k ≤ 17, -17 ≤ l ≤ 17
Gesammelte Reflexe	34119
Unabhängige Reflexe	8605 [R _{int} = 0,0382; R _{sigma} = 0,0360]
Daten/Einschränkungen/Parameter	8605/0/176
Goodness-of-fit on F ²	1,058
Finaler R-Wert [I ≥ 2σ (I)]	R ₁ = 0,0433; wR ₂ = 0,1218
Finaler R-Wert [alle Daten]	R ₁ = 0,0596; wR ₂ = 0,1309
Max./min. Restelektronendichte [eÅ ⁻³]	0,61/-0,25

6.5.13 Kristallstruktur von Ph-5-Cl₂



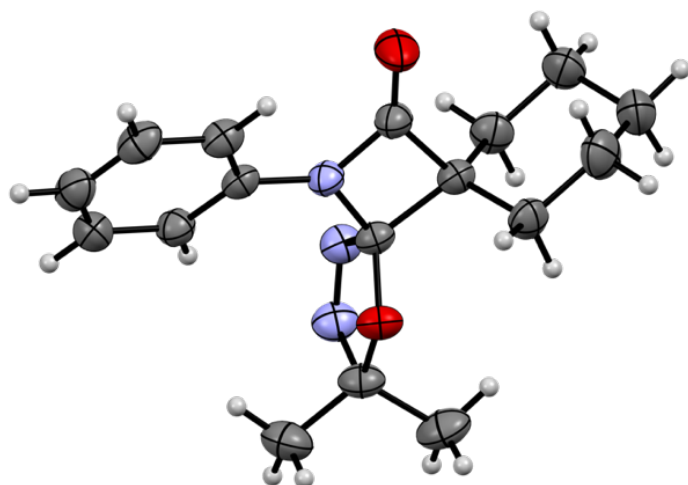
CCDC-Referenz	2423736
Empirische Formel	C ₁₂ H ₁₁ Cl ₂ N ₃ O ₂
Formelmasse	300,14
Temperatur [K]	99,98(10)
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P-1
a [Å]	9,0755(2)
b [Å]	9,5394(2)
c [Å]	9,6628(2)
α [°]	119,327(2)
β [°]	106,348(2)
γ [°]	98,950(2)
Volumen [Å ³]	655,39(3)
Z	2
ρ _{berechnet} [g/cm ³]	1,521
μ [mm ⁻¹]	4,484
F(000)	308,0
Kristallgröße [mm ³]	0,1 × 0,08 × 0,05
Strahlungsart	Cu-K _α (λ = 1,54184)
2θ Bereich der Datenakquisition [°]	10,708 bis 155,964
Indexbereich	-11 ≤ h ≤ 11, -11 ≤ k ≤ 12, -12 ≤ l ≤ 10
Gesammelte Reflexe	12281
Unabhängige Reflexe	2615 [R _{int} = 0,0299; R _{sigma} = 0,0177]
Daten/Einschränkungen/Parameter	2615/0/174
Goodness-of-fit on F ²	1,037
Finaler R-Wert [I ≥ 2σ (I)]	R ₁ = 0,0298; wR ₂ = 0,0782
Finaler R-Wert [alle Daten]	R ₁ = 0,0304; wR ₂ = 0,0787
Max./min. Restelektronendichte [eÅ ⁻³]	0,29/-0,38

6.5.14 Kristallstruktur von Ph-5-Ph₂



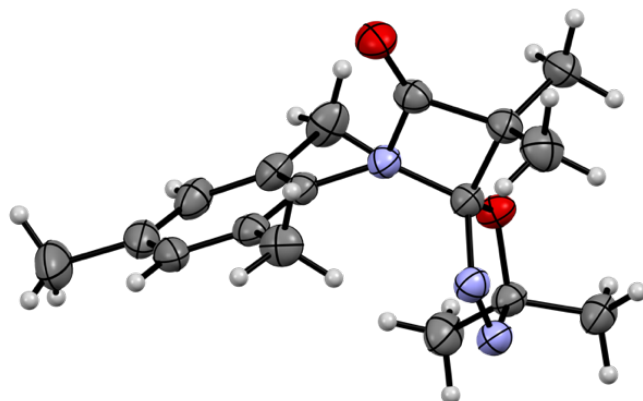
CCDC-Referenz	2423738
Empirische Formel	C ₂₄ H ₂₁ N ₃ O ₂
Formelmasse	383,44
Temperatur [K]	108(4)
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	I2/a
a [Å]	13,3710(2)
b [Å]	16,8234(2)
c [Å]	17,8491(2)
α [°]	90
β [°]	108,8970(10)
γ [°]	90
Volumen [Å ³]	3798,67(9)
Z	8
ρ _{berechnet} [g/cm ³]	1,341
μ [mm ⁻¹]	0,695
F(000)	1616,0
Kristallgröße [mm ³]	0,2 × 0,1 × 0,1
Strahlungsart	Cu-K _α (λ = 1,54184)
2θ Bereich der Datenakquisition [°]	7,418 bis 155,656
Indexbereich	-16 ≤ h ≤ 16, -20 ≤ k ≤ 20, -21 ≤ l ≤ 22
Gesammelte Reflexe	40183
Unabhängige Reflexe	3795 [R _{int} = 0,0379; R _{sigma} = 0,0129]
Daten/Einschränkungen/Parameter	3795/0/265
Goodness-of-fit on F ²	1,058
Finaler R-Wert [I >= 2σ (I)]	R ₁ = 0,0334; wR ₂ = 0,0832
Finaler R-Wert [alle Daten]	R ₁ = 0,0340; wR ₂ = 0,0837
Max./min. Restelektronendichte [eÅ ⁻³]	0,33/-0,18

6.5.15 Kristallstruktur von Ph-5-sCy



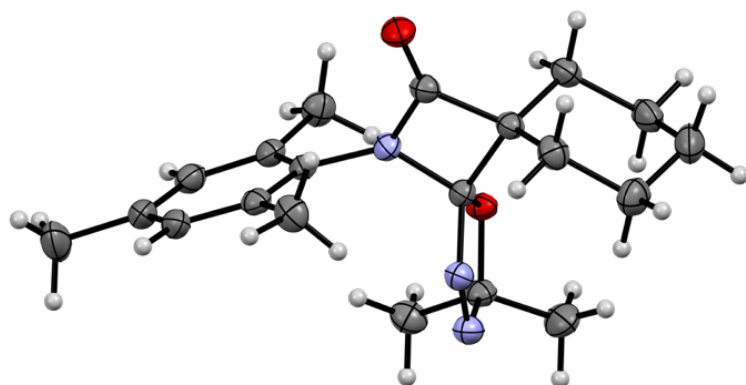
CCDC-Referenz	2423739
Empirische Formel	$C_{17}H_{21}N_3O_2$
Formelmasse	299,37
Temperatur [K]	221(1)
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
a [Å]	11,24068(8)
b [Å]	11,98071(9)
c [Å]	12,18436(8)
α [°]	90
β [°]	103,4641(7)
γ [°]	90
Volumen [Å ³]	1595,79(2)
Z	4
$\rho_{\text{berechnet}}$ [g/cm ³]	1,246
μ [mm ⁻¹]	0,669
F(000)	640,0
Kristallgröße [mm ³]	0,2 × 0,15 × 0,1
Strahlungsart	Cu-K α ($\lambda = 1,54184$)
2 θ Bereich der Datenakquisition [°]	9,646 bis 153,362
Indexbereich	-11 ≤ h ≤ 14, -14 ≤ k ≤ 14, -15 ≤ l ≤ 14
Gesammelte Reflexe	35384
Unabhängige Reflexe	3318 [$R_{\text{int}} = 0,0232$; $R_{\text{sigma}} = 0,0096$]
Daten/Einschränkungen/Parameter	3318/0/202
Goodness-of-fit on F^2	1,062
Finaler R-Wert [$ I \geq 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0370$; $wR_2 = 0,0948$
Finaler R-Wert [alle Daten]	$R_1 = 0,0381$; $wR_2 = 0,0955$
Max./min. Restelektronendichte [eÅ ⁻³]	0,26/-0,25

6.5.16 Kristallstruktur von Mes-5-Me₂



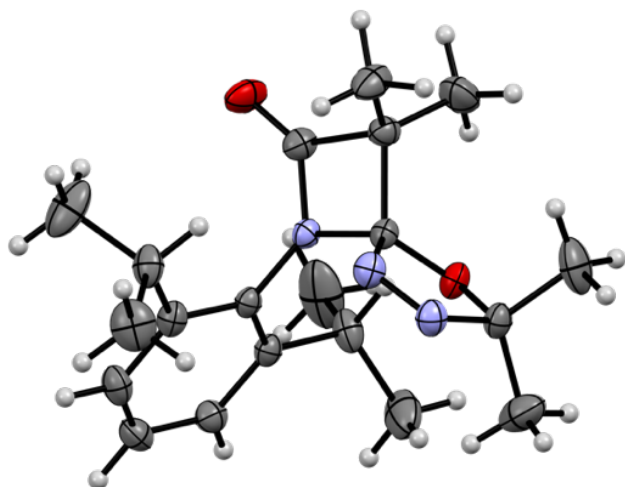
CCDC-Referenz	2423727
Empirische Formel	C ₁₇ H ₂₃ N ₃ O ₂
Formelmasse	301,38
Temperatur [K]	150,00(10)
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁
a [Å]	7,81910(10)
b [Å]	9,09080(10)
c [Å]	12,2976(2)
α [°]	90
β [°]	98,011(2)
γ [°]	90
Volumen [Å ³]	865,61(2)
Z	2
ρ _{berechnet} [g/cm ³]	1,156
μ [mm ⁻¹]	0,617
F(000)	324,0
Kristallgröße [mm ³]	0,1 × 0,06 × 0,04
Strahlungsart	Cu-K _α (λ = 1,54184)
2θ Bereich der Datenakquisition [°]	7,26 bis 158,368
Indexbereich	-9 ≤ h ≤ 9, -11 ≤ k ≤ 11, -14 ≤ l ≤ 15
Gesammelte Reflexe	25594
Unabhängige Reflexe	3503 [R _{int} = 0,0344; R _{sigma} = 0,0160]
Daten/Einschränkungen/Parameter	3503/1/206
Goodness-of-fit on F ²	1,068
Finaler R-Wert [I >= 2σ (I)]	R ₁ = 0,0292; wR ₂ = 0,0766
Finaler R-Wert [alle Daten]	R ₁ = 0,0302; wR ₂ = 0,0774
Max./min. Restelektronendichte [eÅ ⁻³]	0,14/-0,13
Flack-Parameter	0,36(8)

6.5.17 Kristallstruktur von Mes-5-sCy



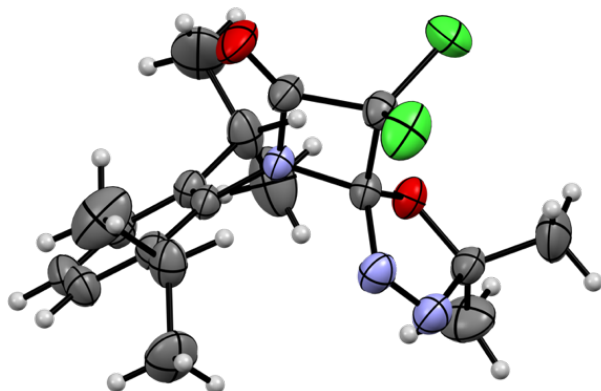
CCDC-Referenz	2423728
Empirische Formel	C ₂₀ H ₂₇ N ₃ O ₂
Formelmasse	341,44
Temperatur [K]	150,00(10)
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	Pca2 ₁
a [Å]	15,83861(7)
b [Å]	8,85917(4)
c [Å]	13,24275(7)
α [°]	90
β [°]	90
γ [°]	90
Volumen [Å ³]	1858,183(15)
Z	4
ρ _{berechnet} [g/cm ³]	1,221
μ [mm ⁻¹]	0,633
F(000)	736,0
Kristallgröße [mm ³]	0,2 × 0,1 × 0,1
Strahlungsart	Cu-K _α (λ = 1,54184)
2θ Bereich der Datenakquisition [°]	9,984 bis 155,372
Indexbereich	-16 ≤ h ≤ 19, -11 ≤ k ≤ 11, -16 ≤ l ≤ 16
Gesammelte Reflexe	53263
Unabhängige Reflexe	3853 [R _{int} = 0,0301; R _{sigma} = 0,0101]
Daten/Einschränkungen/Parameter	3853/1/232
Goodness-of-fit on F ²	1,049
Finaler R-Wert [I ≥ 2σ (I)]	R ₁ = 0,0268; wR ₂ = 0,0738
Finaler R-Wert [alle Daten]	R ₁ = 0,0269; wR ₂ = 0,0739
Max./min. Restelektronendichte [eÅ ⁻³]	0,20/-0,14
Flack-Parameter	0,01(3)

6.5.18 Kristallstruktur von Dipp-5-Me₂



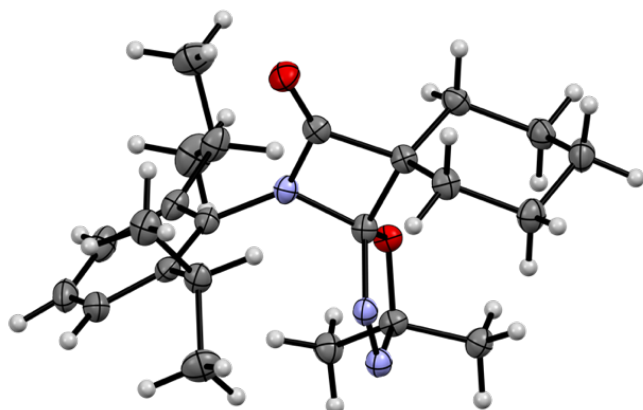
CCDC-Referenz	2423718
Empirische Formel	C ₂₀ H ₂₉ N ₃ O ₂
Formelmasse	343,46
Temperatur [K]	100,00(10)
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	Pbca
a [Å]	9,08910(10)
b [Å]	16,54480(10)
c [Å]	26,2182(2)
α [°]	90
β [°]	90
γ [°]	90
Volumen [Å ³]	3942,62(6)
Z	8
ρ _{berechnet} [g/cm ³]	1,157
μ [mm ⁻¹]	0,597
F(000)	1488,0
Kristallgröße [mm ³]	0,2 × 0,1 × 0,1
Strahlungsart	Cu-K _α (λ = 1,54184)
2θ Bereich der Datenakquisition [°]	6,742 bis 155,414
Indexbereich	-11 ≤ h ≤ 10, -20 ≤ k ≤ 19, -33 ≤ l ≤ 27
Gesammelte Reflexe	41906
Unabhängige Reflexe	4032 [R _{int} = 0,0434; R _{sigma} = 0,0152]
Daten/Einschränkungen/Parameter	4032/0/235
Goodness-of-fit on F ²	1,038
Finaler R-Wert [I ≥ 2σ (I)]	R ₁ = 0,0577; wR ₂ = 0,1463
Finaler R-Wert [alle Daten]	R ₁ = 0,0587; wR ₂ = 0,1471
Max./min. Restelektronendichte [eÅ ⁻³]	0,79/-0,49

6.5.19 Kristallstruktur von Dipp-5-Cl₂



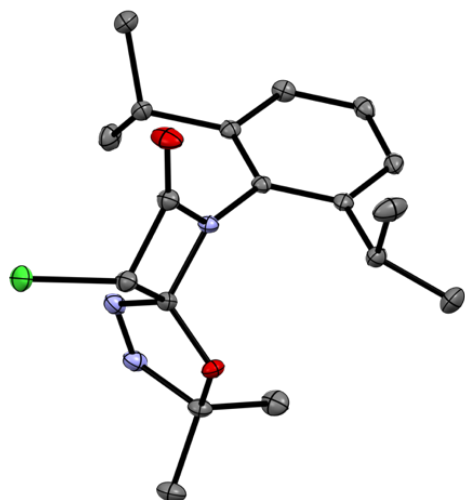
CCDC-Referenz	2423717
Empirische Formel	C ₁₈ H ₂₃ Cl ₂ N ₃ O ₂
Formelmasse	384,29
Temperatur [K]	200,0(3)
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	Pbca
a [Å]	9,11590(10)
b [Å]	16,61420(10)
c [Å]	26,1506(2)
α [°]	90
β [°]	90
γ [°]	90
Volumen [Å ³]	3960,60(6)
Z	8
ρ _{berechnet} [g/cm ³]	1,289
μ [mm ⁻¹]	3,078
F(000)	1616,0
Kristallgröße [mm ³]	0,2 × 0,15 × 0,1
Strahlungsart	Cu-K _α (λ = 1,54184)
2θ Bereich der Datenakquisition [°]	6,76 bis 154,398
Indexbereich	-11 ≤ h ≤ 11, -21 ≤ k ≤ 21, -32 ≤ l ≤ 30
Gesammelte Reflexe	41809
Unabhängige Reflexe	4110 [R _{int} = 0,0433; R _{sigma} = 0,0167]
Daten/Einschränkungen/Parameter	4110/0/232
Goodness-of-fit on F ²	1,037
Finaler R-Wert [I ≥ 2σ (I)]	R ₁ = 0,0500; wR ₂ = 0,1356
Finaler R-Wert [alle Daten]	R ₁ = 0,0521; wR ₂ = 0,1370
Max./min. Restelektronendichte [eÅ ⁻³]	0,42/-0,37

6.5.20 Kristallstruktur von Dipp-5-sCy



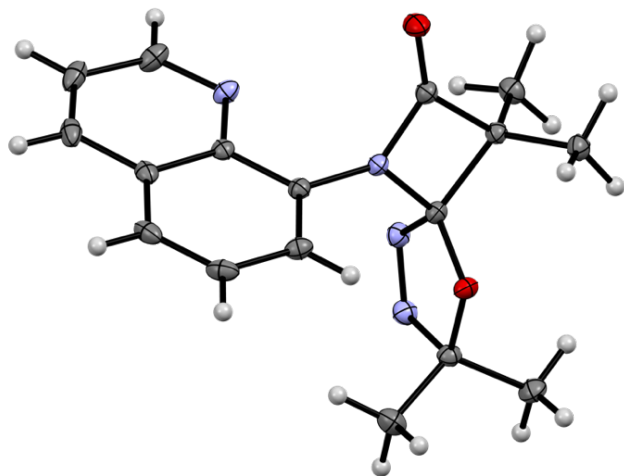
CCDC-Referenz	2423719
Empirische Formel	$C_{23}H_{33}N_3O_2$
Formelmasse	383,52
Temperatur [K]	99,97(13)
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	Cc
a [Å]	14,05800(10)
b [Å]	9,29530(10)
c [Å]	16,6183(2)
α [°]	90
β [°]	101,2250(10)
γ [°]	90
Volumen [Å ³]	2130,03(4)
Z	4
$\rho_{\text{berechnet}}$ [g/cm ³]	1,196
μ [mm ⁻¹]	0,604
F(000)	832,0
Kristallgröße [mm ³]	0,25 × 0,1 × 0,1
Strahlungsart	Cu-K α ($\lambda = 1,54184$)
2 θ Bereich der Datenakquisition [°]	10,856 bis 155,398
Indexbereich	-17 ≤ h ≤ 17, -11 ≤ k ≤ 11, -17 ≤ l ≤ 20
Gesammelte Reflexe	23176
Unabhängige Reflexe	3965 [$R_{\text{int}} = 0,0215$; $R_{\text{sigma}} = 0,0134$]
Daten/Einschränkungen/Parameter	3965/2/260
Goodness-of-fit on F ²	1,075
Finaler R-Wert [$ I \geq 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0234$; $wR_2 = 0,0613$
Finaler R-Wert [alle Daten]	$R_1 = 0,0236$; $wR_2 = 0,0614$
Max./min. Restelektronendichte [eÅ ⁻³]	0,16/-0,12
Flack-Parameter	-0,02(4)

6.5.21 Kristallstruktur von Dipp-5-HCl



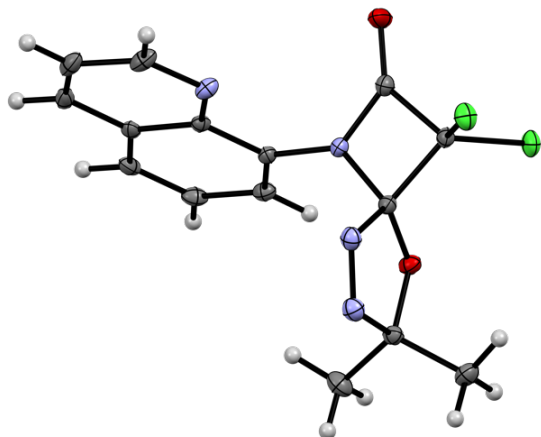
Empirische Formel	$C_{18}H_{24}ClN_3O_2$
Formelmasse	349,85
Temperatur [K]	100,01(10)
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	$Pna2_1$
a [Å]	17,0354(2)
b [Å]	10,69450(10)
c [Å]	10,34240(10)
α [°]	90
β [°]	90
γ [°]	90
Volumen [Å ³]	1884,23(3)
Z	4
$\rho_{\text{berechnet}}$ [g/cm ³]	1,233
μ [mm ⁻¹]	1,911
F(000)	744,0
Kristallgröße [mm ³]	0,2 × 0,1 × 0,1
Strahlungsart	Cu-K α ($\lambda = 1,54184$)
2 θ Bereich der Datenakquisition [°]	9,766 bis 153,198
Indexbereich	-18 ≤ h ≤ 21, -12 ≤ k ≤ 13, -12 ≤ l ≤ 13
Gesammelte Reflexe	40120
Unabhängige Reflexe	3889 [$R_{\text{int}} = 0,0580$; $R_{\text{sigma}} = 0,0204$]
Daten/Einschränkungen/Parameter	3889/1/224
Goodness-of-fit on F^2	1,050
Finaler R-Wert [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0254$; $wR_2 = 0,0676$
Finaler R-Wert [alle Daten]	$R_1 = 0,0255$; $wR_2 = 0,0677$
Max./min. Restelektronendichte [eÅ ⁻³]	0,18/-0,28
Flack-Parameter	0,022(5)

6.5.22 Kristallstruktur von 8AQ-5-Me₂



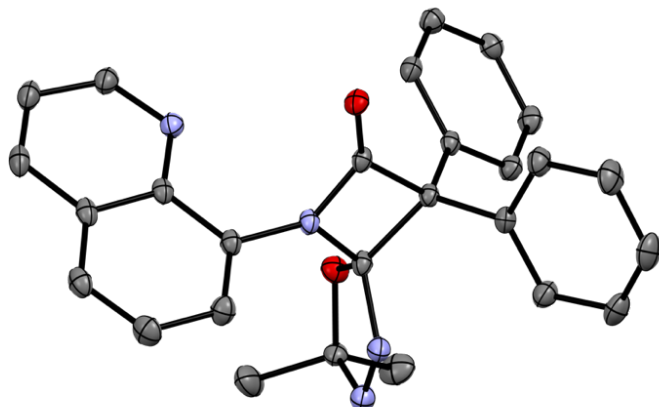
Empirische Formel	C ₁₇ H ₁₈ N ₄ O ₂
Formelmass	310,35
Temperatur [K]	150,00(10)
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /c
a [Å]	10,31810(10)
b [Å]	11,76830(10)
c [Å]	13,8404(2)
α [°]	90
β [°]	108,1650(10)
γ [°]	90
Volumen [Å ³]	1596,83(3)
Z	4
ρ _{berechnet} [g/cm ³]	1,291
μ [mm ⁻¹]	0,711
F(000)	656,0
Kristallgröße [mm ³]	0,2 × 0,05 × 0,05
Strahlungsart	Cu-Kα (λ = 1,54184)
2θ Bereich der Datenakquisition [°]	9,02 bis 155,572
Indexbereich	-12 ≤ h ≤ 13, -14 ≤ k ≤ 14, -17 ≤ l ≤ 17
Gesammelte Reflexe	35664
Unabhängige Reflexe	3318 [R _{int} = 0,0481; R _{sigma} = 0,0168]
Daten/Einschränkungen/Parameter	3318/0/213
Goodness-of-fit on F ²	1,086
Finaler R-Wert [I >= 2σ (I)]	R ₁ = 0,0350; wR ₂ = 0,0922
Finaler R-Wert [alle Daten]	R ₁ = 0,0364; wR ₂ = 0,0932
Max./min. Restelektronendichte [eÅ ⁻³]	0,30/-0,17

6.5.23 Kristallstruktur von 8AQ-5-Cl₂



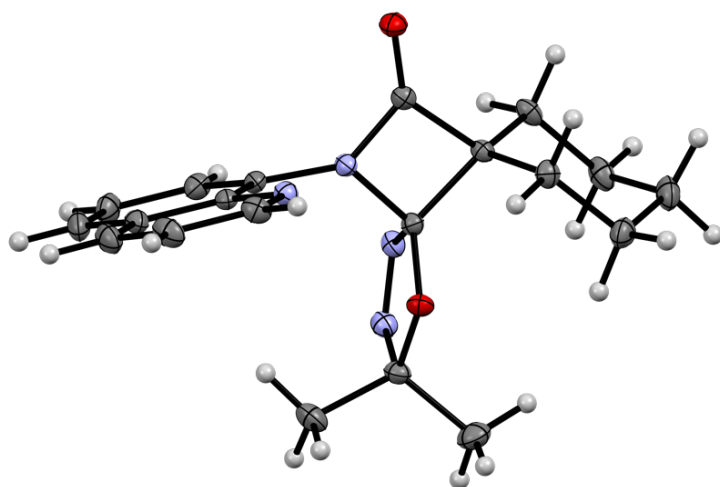
Empirische Formel	C ₁₅ H ₁₂ Cl ₂ N ₄ O ₂
Formelmasse	351,19
Temperatur [K]	149,99(10)
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /c
a [Å]	10,35900(10)
b [Å]	11,78570(10)
c [Å]	13,58530(10)
α [°]	90
β [°]	107,4220(10)
γ [°]	90
Volumen [Å ³]	1582,52(2)
Z	4
ρ _{berechnet} [g/cm ³]	1,474
μ [mm ⁻¹]	3,826
F(000)	720,0
Kristallgröße [mm ³]	0,2 × 0,2 × 0,1
Strahlungsart	Cu-K _α (λ = 1,54184)
2θ Bereich der Datenakquisition [°]	8,948 bis 157,268
Indexbereich	-12 ≤ h ≤ 13, -14 ≤ k ≤ 14, -17 ≤ l ≤ 16
Gesammelte Reflexe	46389
Unabhängige Reflexe	3224 [R _{int} = 0,0463; R _{sigma} = 0,0132]
Daten/Einschränkungen/Parameter	3224/0/211
Goodness-of-fit on F ²	1,091
Finaler R-Wert [I >= 2σ (I)]	R ₁ = 0,0367; wR ₂ = 0,0966
Finaler R-Wert [alle Daten]	R ₁ = 0,0370; wR ₂ = 0,0968
Max./min. Restelektronendichte [eÅ ⁻³]	0,64/-0,37

6.5.24 Kristallstruktur von 8AQ-5-Ph₂



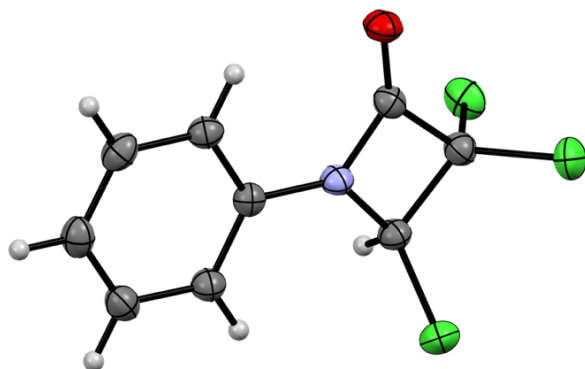
Empirische Formel	C ₂₇ H ₂₂ N ₄ O ₂
Formelmass	434,48
Temperatur [K]	150,00(10)
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /c
a [Å]	13,8856(2)
b [Å]	9,32120(10)
c [Å]	16,7480(3)
α [°]	90
β [°]	90,280(2)
γ [°]	90
Volumen [Å ³]	2167,68(5)
Z	4
ρ _{berechnet} [g/cm ³]	1,331
μ [mm ⁻¹]	0,690
F(000)	912,0
Kristallgröße [mm ³]	0,3 × 0,15 × 0,05
Strahlungsart	Cu-K _α (λ = 1,54184)
2θ Bereich der Datenakquisition [°]	6,366 bis 154,868
Indexbereich	-16 ≤ h ≤ 16, -10 ≤ k ≤ 11, -21 ≤ l ≤ 18
Gesammelte Reflexe	23497
Unabhängige Reflexe	4245 [R _{int} = 0,0277; R _{sigma} = 0,0153]
Daten/Einschränkungen/Parameter	4245/0/301
Goodness-of-fit on F ²	1,074
Finaler R-Wert [I ≥ 2σ (I)]	R ₁ = 0,0490; wR ₂ = 0,1258
Finaler R-Wert [alle Daten]	R ₁ = 0,0505; wR ₂ = 0,1268
Max./min. Restelektronendichte [eÅ ⁻³]	1,13/-0,40

6.5.25 Kristallstruktur von 8AQ-5-sCy



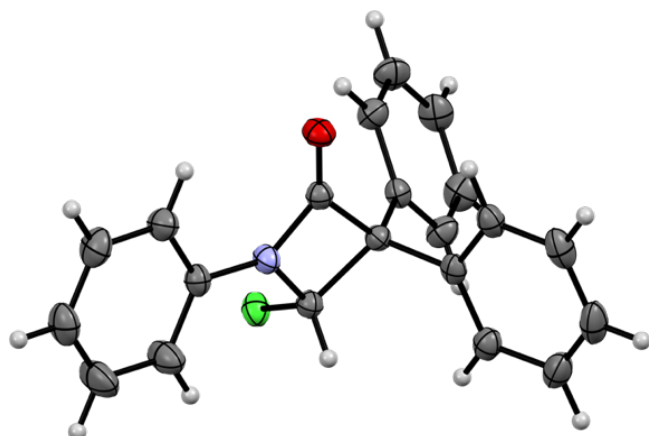
Empirische Formel	C ₂₀ H ₂₂ N ₄ O ₂
Formelmasse	350,41
Temperatur [K]	149,99(10)
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁
a [Å]	8,77930(10)
b [Å]	9,53250(10)
c [Å]	10,87400(10)
α [°]	90
β [°]	91,6850(10)
γ [°]	90
Volumen [Å ³]	909,637(16)
Z	2
ρ _{berechnet} [g/cm ³]	1,279
μ [mm ⁻¹]	0,684
F(000)	372,0
Kristallgröße [mm ³]	0,02 × 0,02 × 0,05
Strahlungsart	Cu-K _α (λ = 1,54184)
2θ Bereich der Datenakquisition [°]	8,134 bis 155,456
Indexbereich	-11 ≤ h ≤ 10, -12 ≤ k ≤ 11, -13 ≤ l ≤ 13
Gesammelte Reflexe	27384
Unabhängige Reflexe	3658 [R _{int} = 0,0329; R _{sigma} = 0,0157]
Daten/Einschränkungen/Parameter	3658/1/238
Goodness-of-fit on F ²	1,043
Finaler R-Wert [I ≥ 2σ (I)]	R ₁ = 0,0242; wR ₂ = 0,0633
Finaler R-Wert [alle Daten]	R ₁ = 0,0244; wR ₂ = 0,0634
Max./min. Restelektronendichte [eÅ ⁻³]	0,17/-0,11
Flack-Parameter	0,00(6)

6.5.26 Kristallstruktur von Ph-6-Cl₂*HCl



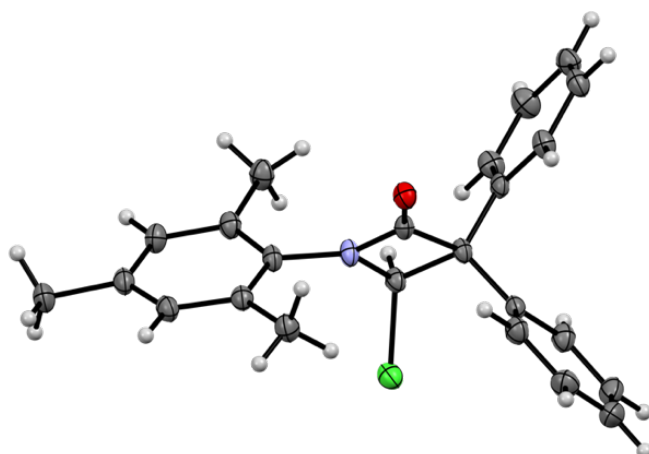
CCDC-Referenz	2423740
Empirische Formel	C ₉ H ₆ Cl ₃ NO
Formelmass	250,50
Temperatur [K]	150,00(10)
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /n
a [Å]	12,2088(2)
b [Å]	5,83260(10)
c [Å]	14,5408(2)
α [°]	90
β [°]	94,2570(10)
γ [°]	90
Volumen [Å ³]	1032,58(3)
Z	4
ρ _{berechnet} [g/cm ³]	1,611
μ [mm ⁻¹]	7,751
F(000)	504,0
Kristallgröße [mm ³]	0,1 × 0,1 × 0,05
Strahlungsart	Cu-K _α (λ = 1,54184)
2θ Bereich der Datenakquisition [°]	9,132 bis 155,074
Indexbereich	-15 ≤ h ≤ 15, -7 ≤ k ≤ 7, -18 ≤ l ≤ 17
Gesammelte Reflexe	17895
Unabhängige Reflexe	2079 [R _{int} = 0,0303; R _{sigma} = 0,0160]
Daten/Einschränkungen/Parameter	2079/0/127
Goodness-of-fit on F ²	1,064
Finaler R-Wert [I >= 2σ (I)]	R ₁ = 0,0257; wR ₂ = 0,0646
Finaler R-Wert [alle Daten]	R ₁ = 0,0276; wR ₂ = 0,0659
Max./min. Restelektronendichte [eÅ ⁻³]	0,28/-0,24

6.5.27 Kristallstruktur von Ph-6-Ph₂*HCl



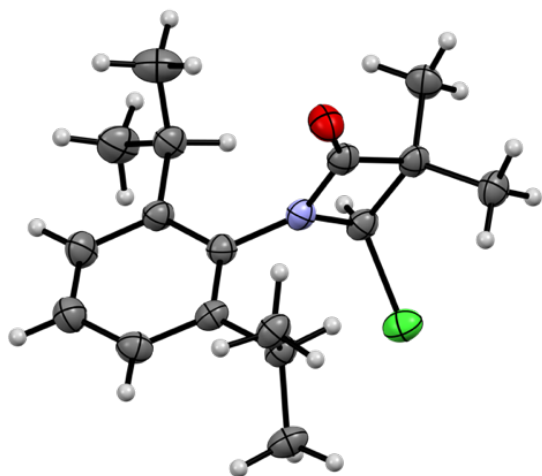
CCDC-Referenz	2423743
Empirische Formel	C ₂₁ H ₁₆ ClNO
Formelmasse	333,80
Temperatur [K]	104(7)
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /c
a [Å]	17,0105(2)
b [Å]	6,34120(10)
c [Å]	15,8200(2)
α [°]	90
β [°]	102,3660(10)
γ [°]	90
Volumen [Å ³]	1666,86(4)
Z	4
ρ _{berechnet} [g/cm ³]	1,330
μ [mm ⁻¹]	2,067
F(000)	696,0
Kristallgröße [mm ³]	0,2 × 0,1 × 0,1
Strahlungsart	Cu-K _α (λ = 1,54184)
2θ Bereich der Datenakquisition [°]	5,318 bis 155,392
Indexbereich	-21 ≤ h ≤ 20, -7 ≤ k ≤ 7, -19 ≤ l ≤ 19
Gesammelte Reflexe	28399
Unabhängige Reflexe	3216 [R _{int} = 0,0401; R _{sigma} = 0,0151]
Daten/Einschränkungen/Parameter	3216/0/218
Goodness-of-fit on F ²	1,055
Finaler R-Wert [I ≥ 2σ (I)]	R ₁ = 0,0324; wR ₂ = 0,0837
Finaler R-Wert [alle Daten]	R ₁ = 0,0330; wR ₂ = 0,0842
Max./min. Restelektronendichte [eÅ ⁻³]	0,28/-0,29

6.5.28 Kristallstruktur von Mes-6-Ph₂*HCl



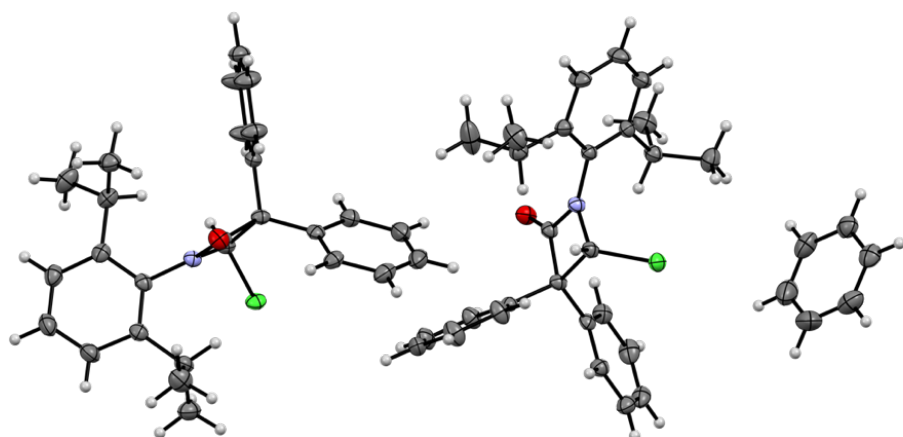
CCDC-Referenz	2423730
Empirische Formel	C ₂₄ H ₂₂ ClNO
Formelmasse	375,87
Temperatur [K]	100,00(10)
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P-1
a [Å]	6,26830(10)
b [Å]	8,45260(10)
c [Å]	18,3541(2)
α [°]	91,0280(10)
β [°]	95,3300(10)
γ [°]	91,8980(10)
Volumen [Å ³]	967,51(2)
Z	2
ρ _{berechnet} [g/cm ³]	1,290
μ [mm ⁻¹]	1,838
F(000)	396,0
Kristallgröße [mm ³]	0,2 × 0,05 × 0,05
Strahlungsart	Cu-K _α (λ = 1,54184)
2θ Bereich der Datenakquisition [°]	4,836 bis 155,172
Indexbereich	-7 ≤ h ≤ 7, -10 ≤ k ≤ 10, -20 ≤ l ≤ 22
Gesammelte Reflexe	54558
Unabhängige Reflexe	3822 [R _{int} = 0,0615; R _{sigma} = 0,0202]
Daten/Einschränkungen/Parameter	3822/0/247
Goodness-of-fit on F ²	1,040
Finaler R-Wert [I >= 2σ (I)]	R ₁ = 0,0473; wR ₂ = 0,1333
Finaler R-Wert [alle Daten]	R ₁ = 0,0483; wR ₂ = 0,1342
Max./min. Restelektronendichte [eÅ ⁻³]	0,85/-0,53

6.5.29 Kristallstruktur von Dipp-6-Me₂*HCl



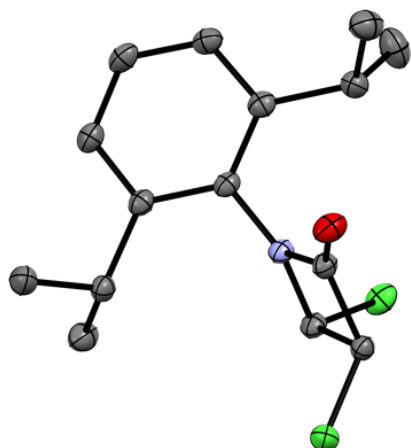
CCDC-Referenz	2423721
Empirische Formel	C ₁₇ H ₂₄ ClNO
Formelmasse	293,82
Temperatur [K]	100,00(10)
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /n
a [Å]	16,9409(4)
b [Å]	11,2734(2)
c [Å]	19,4773(5)
α [°]	90
β [°]	115,632(3)
γ [°]	90
Volumen [Å ³]	3353,74(15)
Z	8
ρ _{berechnet} [g/cm ³]	1,164
μ [mm ⁻¹]	1,971
F(000)	1264,0
Kristallgröße [mm ³]	0,1 × 0,05 × 0,05
Strahlungsart	Cu-K _α (λ = 1,54184)
2θ Bereich der Datenakquisition [°]	9,172 bis 155,99
Indexbereich	-20 ≤ h ≤ 20, -14 ≤ k ≤ 14, -24 ≤ l ≤ 22
Gesammelte Reflexe	48521
Unabhängige Reflexe	6807 [R _{int} = 0,0587; R _{sigma} = 0,0295]
Daten/Einschränkungen/Parameter	6807/0/373
Goodness-of-fit on F ²	1,160
Finaler R-Wert [I ≥ 2σ (I)]	R ₁ = 0,0839; wR ₂ = 0,2082
Finaler R-Wert [alle Daten]	R ₁ = 0,0880; wR ₂ = 0,2100
Max./min. Restelektronendichte [eÅ ⁻³]	0,43/-0,60

6.5.30 Kristallstruktur von Dipp-6-Ph₂*HCl(*0,5 Benzol)



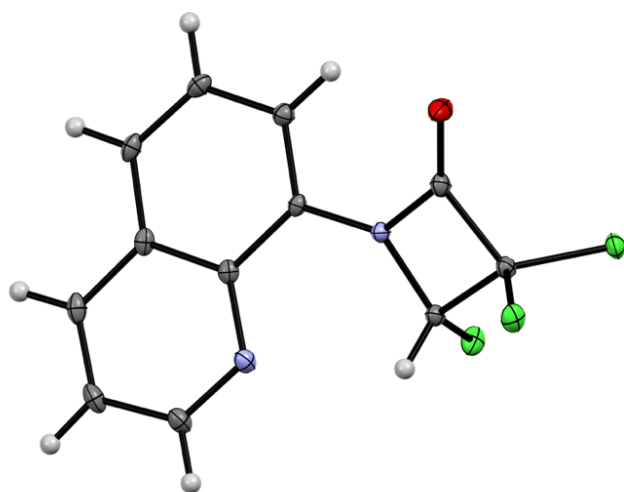
CCDC-Referenz	2423723
Empirische Formel	C ₆₀ H ₆₂ Cl ₂ N ₂ O ₂
Formelmasse	457,01
Temperatur [K]	100,00(10)
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P-1
a [Å]	6,21380(10)
b [Å]	20,3702(2)
c [Å]	21,39920(10)
α [°]	68,9940(10)
β [°]	81,8690(10)
γ [°]	83,2470(10)
Volumen [Å ³]	2496,64(5)
Z	2
ρ _{berechnet} [g/cm ³]	1,216
μ [mm ⁻¹]	1,512
F(000)	972,0
Kristallgröße [mm ³]	0,2 × 0,05 × 0,05
Strahlungsart	Cu-K _α (λ = 1,54184)
2θ Bereich der Datenakquisition [°]	4,448 bis 156,34
Indexbereich	-7 ≤ h ≤ 7, -24 ≤ k ≤ 25, -25 ≤ l ≤ 26
Gesammelte Reflexe	140592
Unabhängige Reflexe	9938 [R _{int} = 0,0709; R _{sigma} = 0,0248]
Daten/Einschränkungen/Parameter	9938/0/604
Goodness-of-fit on F ²	1,023
Finaler R-Wert [I >= 2σ (I)]	R ₁ = 0,0511; wR ₂ = 0,1264
Finaler R-Wert [alle Daten]	R ₁ = 0,0545; wR ₂ = 0,1284
Max./min. Restelektronendichte [eÅ ⁻³]	0,31/-0,60

6.5.31 Kristallstruktur von Dipp-6-HCl*HCl



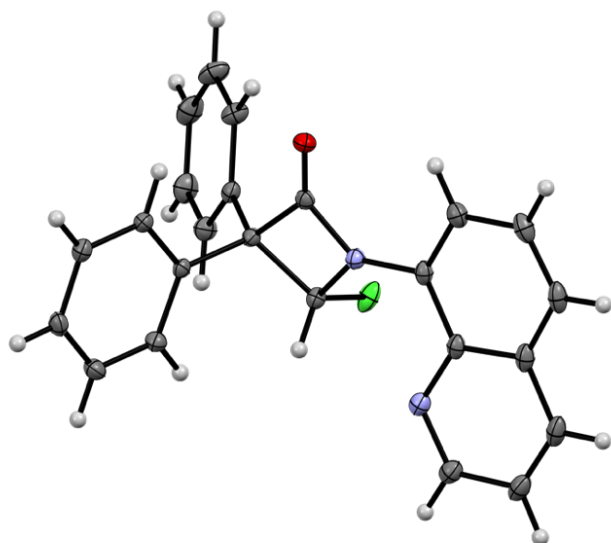
Empirische Formel	C ₁₅ H ₁₉ Cl ₂ NO
Formelmass	300,21
Temperatur [K]	100,00(10)
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	Pbca
a [Å]	12,2219(2)
b [Å]	15,5193(3)
c [Å]	16,5131(3)
α [°]	90
β [°]	90
γ [°]	90
Volumen [Å ³]	3132,13(10)
Z	8
ρ _{berechnet} [g/cm ³]	1,273
μ [mm ⁻¹]	3,657
F(000)	1264,0
Kristallgröße [mm ³]	0,2 × 0,1 × 0,1
Strahlungsart	Cu-K _α (λ = 1,54184)
2θ Bereich der Datenakquisition [°]	10,658 bis 153,988
Indexbereich	-15 ≤ h ≤ 15, -19 ≤ k ≤ 19, -15 ≤ l ≤ 20
Gesammelte Reflexe	32615
Unabhängige Reflexe	3237 [R _{int} = 0,0620; R _{sigma} = 0,0212]
Daten/Einschränkungen/Parameter	3237/0/176
Goodness-of-fit on F ²	1,076
Finaler R-Wert [I >= 2σ (I)]	R ₁ = 0,0394; wR ₂ = 0,1056
Finaler R-Wert [alle Daten]	R ₁ = 0,0425; wR ₂ = 0,1078
Max./min. Restelektronendichte [eÅ ⁻³]	0,47/-0,35

6.5.32 Kristallstruktur von 8AQ-6-Cl₂*HCl



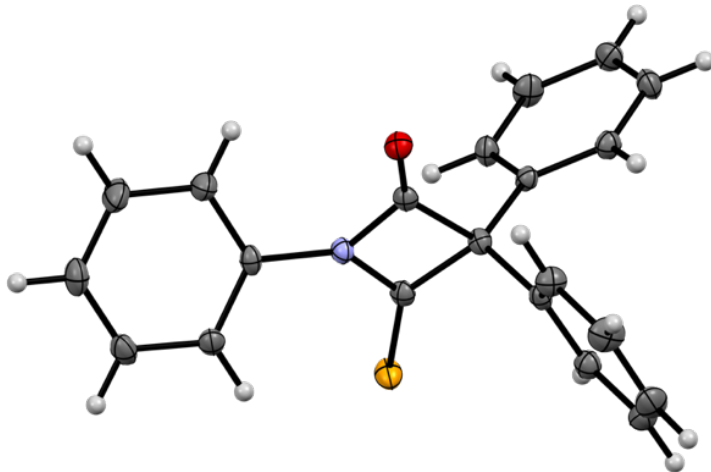
Empirische Formel	C ₁₂ H ₇ Cl ₃ N ₂ O
Formelmasse	301,55
Temperatur [K]	149,99(10)
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P-1
a [Å]	7,13780(10)
b [Å]	9,28840(10)
c [Å]	10,31250(10)
α [°]	111,0980(10)
β [°]	92,3840(10)
γ [°]	103,5890(10)
Volumen [Å ³]	613,987(13)
Z	2
ρ _{berechnet} [g/cm ³]	1,631
μ [mm ⁻¹]	6,662
F(000)	304,0
Kristallgröße [mm ³]	0,3 × 0,2 × 0,1
Strahlungsart	Cu-K _α (λ = 1,54184)
2θ Bereich der Datenakquisition [°]	9,282 bis 157,81
Indexbereich	-9 ≤ h ≤ 8, -11 ≤ k ≤ 11, -13 ≤ l ≤ 12
Gesammelte Reflexe	35300
Unabhängige Reflexe	2460 [R _{int} = 0,0735; R _{sigma} = 0,0220]
Daten/Einschränkungen/Parameter	2460/0/164
Goodness-of-fit on F ²	1,071
Finaler R-Wert [I >= 2σ (I)]	R ₁ = 0,0346; wR ₂ = 0,0952
Finaler R-Wert [alle Daten]	R ₁ = 0,0351; wR ₂ = 0,0956
Max./min. Restelektronendichte [eÅ ⁻³]	0,40/-0,61

6.5.33 Kristallstruktur von 8AQ-6-Ph₂*HCl



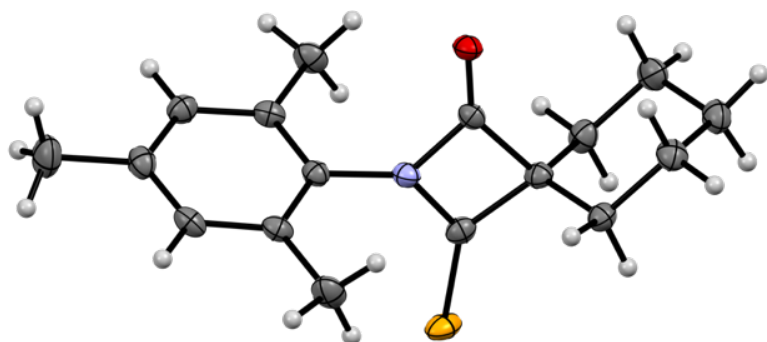
Empirische Formel	C ₂₄ H ₁₇ ClN ₂ O
Formelmass	384,84
Temperatur [K]	149,99(10)
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	Pbca
a [Å]	8,67335(5)
b [Å]	17,58949(12)
c [Å]	24,25269(18)
α [°]	90
β [°]	90
γ [°]	90
Volumen [Å ³]	3699,99(4)
Z	8
ρ _{berechnet} [g/cm ³]	1,382
μ [mm ⁻¹]	1,959
F(000)	1600,0
Kristallgröße [mm ³]	0,06 × 0,03 × 0,02
Strahlungsart	Cu-K _α (λ = 1,54184)
2θ Bereich der Datenakquisition [°]	7,29 bis 158,108
Indexbereich	-10 ≤ h ≤ 8, -22 ≤ k ≤ 22, -28 ≤ l ≤ 30
Gesammelte Reflexe	39180
Unabhängige Reflexe	3794 [R _{int} = 0,0276; R _{sigma} = 0,0140]
Daten/Einschränkungen/Parameter	3794/0/254
Goodness-of-fit on F ²	1,064
Finaler R-Wert [I ≥ 2σ (I)]	R ₁ = 0,0315; wR ₂ = 0,0837
Finaler R-Wert [alle Daten]	R ₁ = 0,0348; wR ₂ = 0,0849
Max./min. Restelektronendichte [eÅ ⁻³]	0,29/-0,21

6.5.34 Kristallstruktur von Ph-6-Ph₂*Se



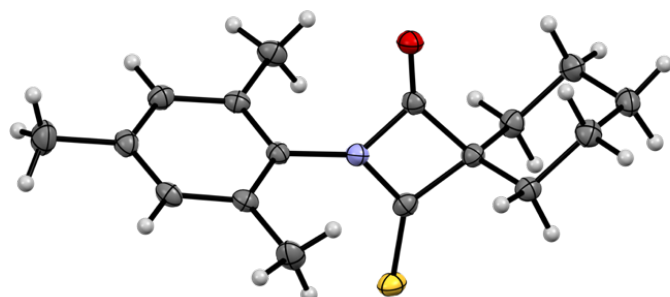
CCDC-Referenz	2423744
Empirische Formel	C ₂₁ H ₁₅ N ₂ OSe
Formelmass	752,60
Temperatur [K]	99,8(3)
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C2/c
a [Å]	15,14630(10)
b [Å]	12,89330(10)
c [Å]	34,5630(2)
α [°]	90
β [°]	97,4350(10)
γ [°]	90
Volumen [Å ³]	6692,91(8)
Z	16
ρ _{berechnet} [g/cm ³]	1,494
μ [mm ⁻¹]	3,078
F(000)	3040,0
Kristallgröße [mm ³]	0,3 × 0,1 × 0,1
Strahlungsart	Cu-K _α (λ = 1,54184)
2θ Bereich der Datenakquisition [°]	5,156 bis 152,982
Indexbereich	-18 ≤ h ≤ 14, -15 ≤ k ≤ 15, -43 ≤ l ≤ 43
Gesammelte Reflexe	49931
Unabhängige Reflexe	6677 [R _{int} = 0,0399; R _{sigma} = 0,0154]
Daten/Einschränkungen/Parameter	6677/0/433
Goodness-of-fit on F ²	1,088
Finaler R-Wert [I ≥ 2σ (I)]	R ₁ = 0,0267; wR ₂ = 0,0661
Finaler R-Wert [alle Daten]	R ₁ = 0,0269; wR ₂ = 0,0663
Max./min. Restelektronendichte [eÅ ⁻³]	0,33/-0,51

6.5.35 Kristallstruktur von Mes-6-sCy*Se



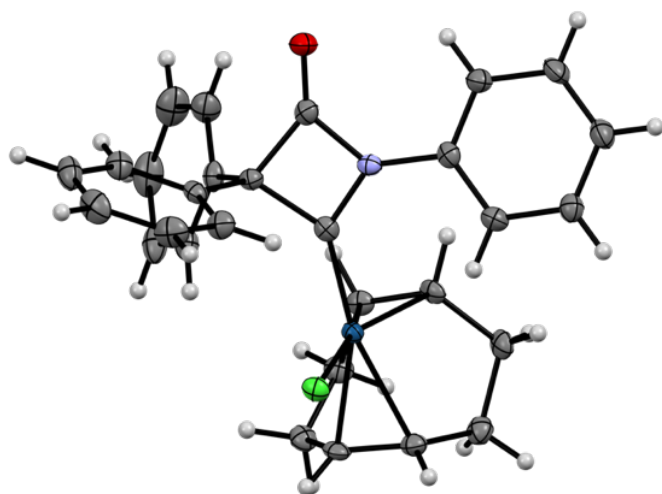
CCDC-Referenz	2423733
Empirische Formel	C ₁₇ H ₂₁ NOSe
Formelmasse	334,31
Temperatur [K]	100,00(10)
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C2/c
a [Å]	19,9021(2)
b [Å]	12,54360(10)
c [Å]	13,19980(10)
α [°]	90
β [°]	101,8640(10)
γ [°]	90
Volumen [Å ³]	3224,86(5)
Z	8
ρ _{berechnet} [g/cm ³]	1,377
μ [mm ⁻¹]	3,106
F(000)	1376,0
Kristallgröße [mm ³]	0,2 × 0,05 × 0,05
Strahlungsart	Cu-K _α (λ = 1,54184)
2θ Bereich der Datenakquisition [°]	8,384 bis 153,008
Indexbereich	-24 ≤ h ≤ 23, -15 ≤ k ≤ 15, -16 ≤ l ≤ 15
Gesammelte Reflexe	34942
Unabhängige Reflexe	3352 [R _{int} = 0,0823; R _{sigma} = 0,0258]
Daten/Einschränkungen/Parameter	3352/0/184
Goodness-of-fit on F ²	1,080
Finaler R-Wert [I ≥ 2σ (I)]	R ₁ = 0,0313; wR ₂ = 0,0849
Finaler R-Wert [alle Daten]	R ₁ = 0,0319; wR ₂ = 0,0854
Max./min. Restelektronendichte [eÅ ⁻³]	0,39/-0,59

6.5.36 Kristallstruktur von Mes-6-sCy*S



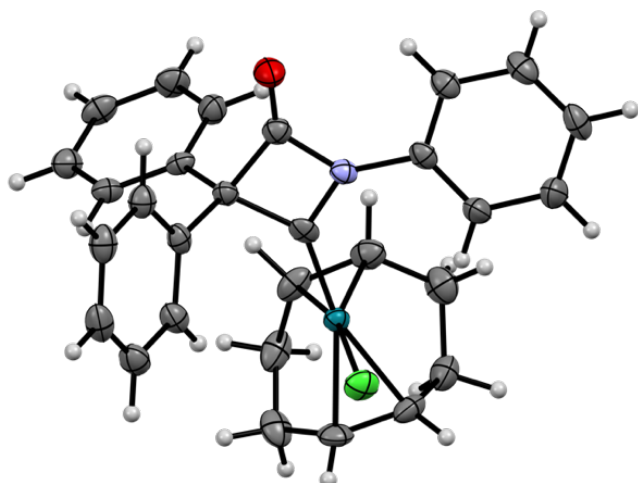
CCDC-Referenz	2423732
Empirische Formel	C ₁₇ H ₂₁ NOS
Formelmasse	287,41
Temperatur [K]	100,00(10)
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C2/c
a [Å]	19,4974(2)
b [Å]	12,45960(12)
c [Å]	13,15732(14)
α [°]	90
β [°]	101,2367(11)
γ [°]	90
Volumen [Å ³]	3135,03(6)
Z	8
ρ _{berechnet} [g/cm ³]	1,218
μ [mm ⁻¹]	1,783
F(000)	1232,0
Kristallgröße [mm ³]	0,15 × 0,15 × 0,1
Strahlungsart	Cu-K _α (λ = 1,54184)
2θ Bereich der Datenakquisition [°]	8,47 bis 154,576
Indexbereich	-24 ≤ h ≤ 24, -15 ≤ k ≤ 14, -16 ≤ l ≤ 16
Gesammelte Reflexe	23413
Unabhängige Reflexe	3184 [R _{int} = 0,0616; R _{sigma} = 0,0238]
Daten/Einschränkungen/Parameter	3184/0/185
Goodness-of-fit on F ²	1,090
Finaler R-Wert [I ≥ 2σ (I)]	R ₁ = 0,0362; wR ₂ = 0,1003
Finaler R-Wert [alle Daten]	R ₁ = 0,0368; wR ₂ = 0,1008
Max./min. Restelektronendichte [eÅ ⁻³]	0,31/-0,26

6.5.37 Kristallstruktur von Ph-6-Ph₂*[Ir(COD)Cl]



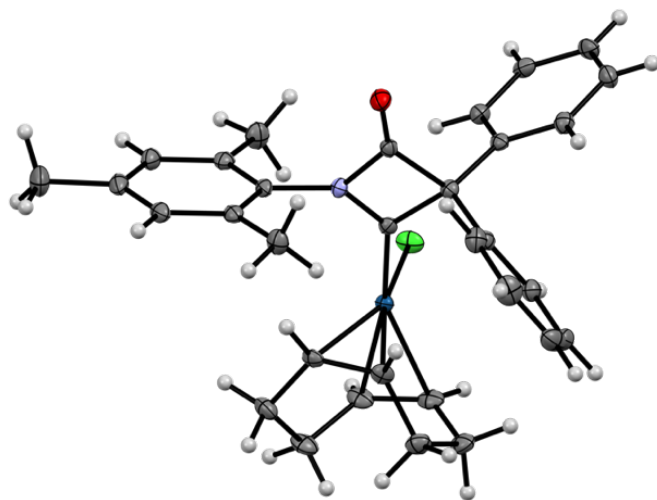
CCDC-Referenz	2423741
Empirische Formel	C ₂₉ H ₂₇ ClIrNO
Formelmasse	633,16
Temperatur [K]	100,3(7)
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /n
a [Å]	16,3477(2)
b [Å]	8,82110(10)
c [Å]	16,7246(2)
α [°]	90
β [°]	104,7480(10)
γ [°]	90
Volumen [Å ³]	2332,31(5)
Z	4
ρ _{berechnet} [g/cm ³]	1,803
μ [mm ⁻¹]	12,304
F(000)	1240,0
Kristallgröße [mm ³]	0,13 × 0,1 × 0,1
Strahlungsart	Cu-K _α (λ = 1,54184)
2θ Bereich der Datenakquisition [°]	6,75 bis 156,14
Indexbereich	-20 ≤ h ≤ 20, -10 ≤ k ≤ 11, -20 ≤ l ≤ 14
Gesammelte Reflexe	22632
Unabhängige Reflexe	4629 [R _{int} = 0,0225; R _{sigma} = 0,0172]
Daten/Einschränkungen/Parameter	4629/0/298
Goodness-of-fit on F ²	1,068
Finaler R-Wert [I >= 2σ (I)]	R ₁ = 0,0189; wR ₂ = 0,0493
Finaler R-Wert [alle Daten]	R ₁ = 0,0206; wR ₂ = 0,0501
Max./min. Restelektronendichte [eÅ ⁻³]	0,88/-0,93

6.5.38 Kristallstruktur von Ph-6-Ph₂*[Rh(COD)Cl]



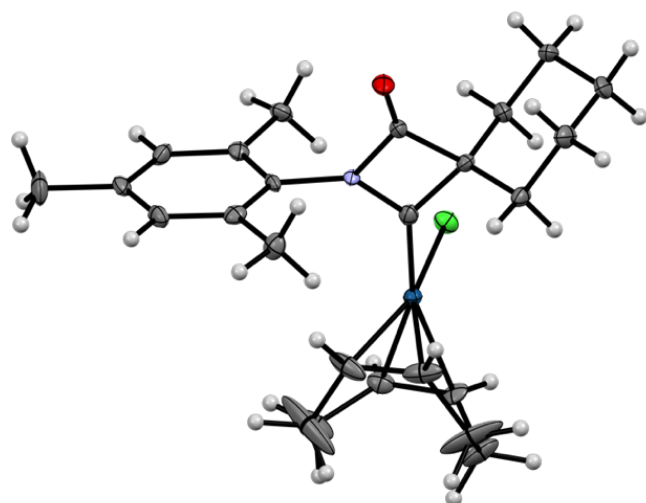
CCDC-Referenz	2423742
Empirische Formel	C ₂₉ H ₂₇ ClNORh
Formelmasse	543,87
Temperatur [K]	99,96(16)
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /n
a [Å]	7,9665(2)
b [Å]	18,6306(3)
c [Å]	16,0614(3)
α [°]	90
β [°]	90,316(2)
γ [°]	90
Volumen [Å ³]	2383,81(8)
Z	4
ρ _{berechnet} [g/cm ³]	1,515
μ [mm ⁻¹]	6,987
F(000)	1112,0
Kristallgröße [mm ³]	0,08 × 0,03 × 0,003
Strahlungsart	Cu-K _α (λ = 1,54184)
2θ Bereich der Datenakquisition [°]	7,266 bis 155,984
Indexbereich	-10 ≤ h ≤ 9, -23 ≤ k ≤ 22, -9 ≤ l ≤ 20
Gesammelte Reflexe	23438
Unabhängige Reflexe	4482 [R _{int} = 0,0442; R _{sigma} = 0,0287]
Daten/Einschränkungen/Parameter	4482/0/298
Goodness-of-fit on F ²	1,185
Finaler R-Wert [I >= 2σ (I)]	R ₁ = 0,0482; wR ₂ = 0,1042
Finaler R-Wert [alle Daten]	R ₁ = 0,0521; wR ₂ = 0,1058
Max./min. Restelektronendichte [eÅ ⁻³]	1,36/-1,18

6.5.39 Kristallstruktur von Mes-6-Ph₂*[Ir(COD)Cl]



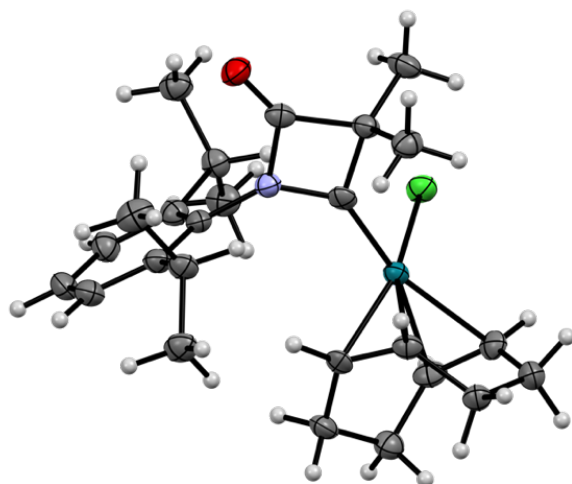
CCDC-Referenz	2423729
Empirische Formel	C ₃₂ H ₃₃ ClIrNO
Formelmasse	675,24
Temperatur [K]	99,99(10)
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /n
a [Å]	16,57160(10)
b [Å]	10,174
c [Å]	17,03790(10)
α [°]	90
β [°]	112,4550(10)
γ [°]	90
Volumen [Å ³]	2654,75(3)
Z	4
ρ _{berechnet} [g/cm ³]	1,689
μ [mm ⁻¹]	10,851
F(000)	1336,0
Kristallgröße [mm ³]	0,12 × 0,1 × 0,1
Strahlungsart	Cu-K _α (λ = 1,54184)
2θ Bereich der Datenakquisition [°]	6,33 bis 155,496
Indexbereich	-21 ≤ h ≤ 20, -12 ≤ k ≤ 12, -18 ≤ l ≤ 21
Gesammelte Reflexe	77489
Unabhängige Reflexe	5514 [R _{int} = 0,0652; R _{sigma} = 0,0185]
Daten/Einschränkungen/Parameter	5514/0/329
Goodness-of-fit on F ²	1,155
Finaler R-Wert [I >= 2σ (I)]	R ₁ = 0,0233; wR ₂ = 0,0631
Finaler R-Wert [alle Daten]	R ₁ = 0,0234; wR ₂ = 0,0632
Max./min. Restelektronendichte [eÅ ⁻³]	0,67/-1,11

6.5.40 Kristallstruktur von Mes-6-sCy*[Ir(COD)Cl]



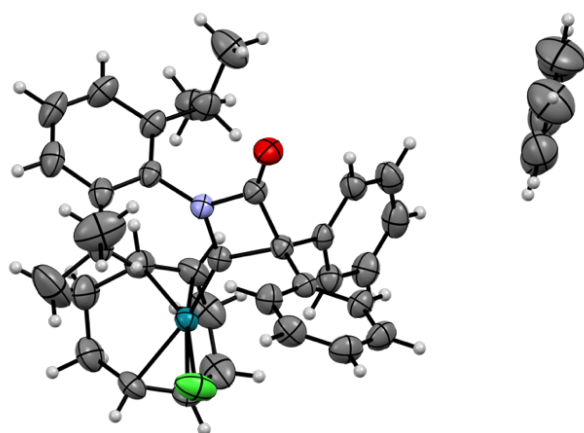
CCDC-Referenz	2423731
Empirische Formel	C ₂₅ H ₃₃ ClIrNO
Formelmasse	591,17
Temperatur [K]	100,00(10)
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	Pbca
a [Å]	13,14280(10)
b [Å]	13,04950(10)
c [Å]	26,1145(2)
α [°]	90
β [°]	90
γ [°]	90
Volumen [Å ³]	4478,82(6)
Z	8
ρ _{berechnet} [g/cm ³]	1,753
μ [mm ⁻¹]	12,751
F(000)	2336,0
Kristallgröße [mm ³]	0,2 × 0,1 × 0,05
Strahlungsart	Cu-K _α (λ = 1,54184)
2θ Bereich der Datenakquisition [°]	6,77 bis 155,988
Indexbereich	-15 ≤ h ≤ 16, -16 ≤ k ≤ 13, -33 ≤ l ≤ 24
Gesammelte Reflexe	34306
Unabhängige Reflexe	4360 [R _{int} = 0,0637; R _{sigma} = 0,0285]
Daten/Einschränkungen/Parameter	4360/0/266
Goodness-of-fit on F ²	1,174
Finaler R-Wert [I >= 2σ (I)]	R ₁ = 0,0374; wR ₂ = 0,0991
Finaler R-Wert [alle Daten]	R ₁ = 0,0381; wR ₂ = 0,0996
Max./min. Restelektronendichte [eÅ ⁻³]	1,42/-1,40

6.5.41 Kristallstruktur von Dipp-6-Me₂*[Rh(COD)Cl]



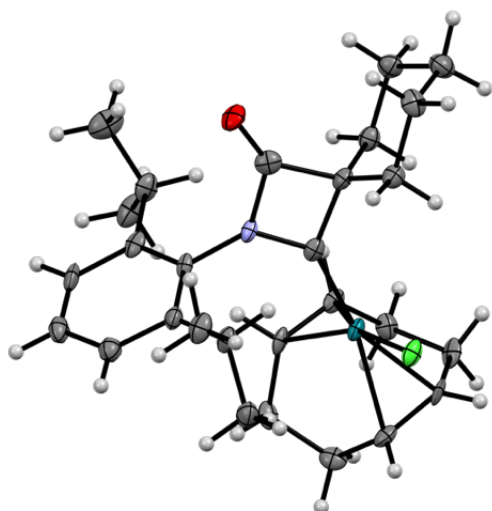
CCDC-Referenz	2423720
Empirische Formel	C ₂₅ H ₃₅ ClNORh
Formelmasse	503,90
Temperatur [K]	100,00(10)
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /c
a [Å]	10,2601(2)
b [Å]	30,4902(4)
c [Å]	8,2624(2)
α [°]	90
β [°]	112,275(2)
γ [°]	90
Volumen [Å ³]	2391,86(9)
Z	4
ρ _{berechnet} [g/cm ³]	1,399
μ [mm ⁻¹]	6,905
F(000)	1048,0
Kristallgröße [mm ³]	0,15 × 0,1 × 0,05
Strahlungsart	Cu-K _α (λ = 1,54184)
2θ Bereich der Datenakquisition [°]	5,798 bis 153,132
Indexbereich	-12 ≤ h ≤ 12, -35 ≤ k ≤ 38, -9 ≤ l ≤ 10
Gesammelte Reflexe	26031
Unabhängige Reflexe	4786 [R _{int} = 0,0514; R _{sigma} = 0,0246]
Daten/Einschränkungen/Parameter	4786/0/268
Goodness-of-fit on F ²	1,126
Finaler R-Wert [I ≥ 2σ (I)]	R ₁ = 0,0411; wR ₂ = 0,1035
Finaler R-Wert [alle Daten]	R ₁ = 0,0427; wR ₂ = 0,1045
Max./min. Restelektronendichte [eÅ ⁻³]	1,23/-0,64

6.5.42 Kristallstruktur von Dipp-6-Ph₂*[Rh(COD)Cl](*Benzol)



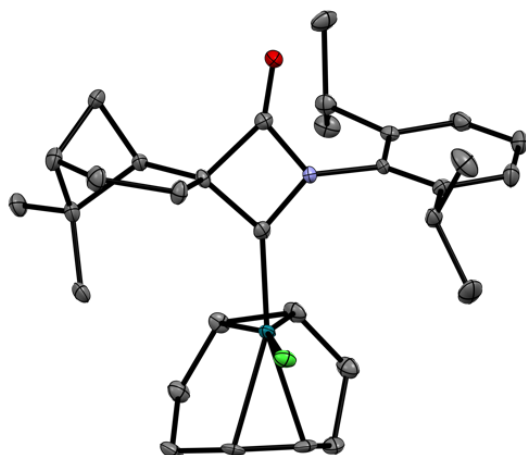
CCDC-Referenz	2423722
Empirische Formel	C ₄₁ H ₄₅ ClNORh
Formelmass	706,14
Temperatur [K]	249,99(10)
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /c
a [Å]	10,13740(10)
b [Å]	17,3493(2)
c [Å]	20,18770(10)
α [°]	90
β [°]	95,2560(10)
γ [°]	90
Volumen [Å ³]	3535,62(6)
Z	4
ρ _{berechnet} [g/cm ³]	1,327
μ [mm ⁻¹]	4,835
F(000)	1472,0
Kristallgröße [mm ³]	0,1 × 0,1 × 0,1
Strahlungsart	Cu-K _α (λ = 1,54184)
2θ Bereich der Datenakquisition [°]	6,73 bis 153,546
Indexbereich	-11 ≤ h ≤ 12, -21 ≤ k ≤ 21, -24 ≤ l ≤ 25
Gesammelte Reflexe	40621
Unabhängige Reflexe	7220 [R _{int} = 0,0274; R _{sigma} = 0,0181]
Daten/Einschränkungen/Parameter	7220/0/411
Goodness-of-fit on F ²	1,049
Finaler R-Wert [I ≥ 2σ (I)]	R ₁ = 0,0296; wR ₂ = 0,0798
Finaler R-Wert [alle Daten]	R ₁ = 0,0313; wR ₂ = 0,0809
Max./min. Restelektronendichte [eÅ ⁻³]	0,44/-0,58

6.5.43 Kristallstruktur von Dipp-6-sCy*[Rh(COD)Cl]



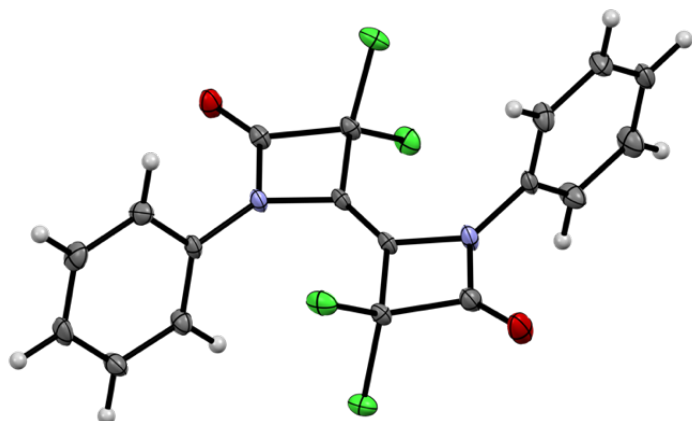
CCDC-Referenz	2423724
Empirische Formel	C ₂₈ H ₃₉ ClINORh
Formelmasse	543,96
Temperatur [K]	100,00(10)
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P-1
a [Å]	8,0855(2)
b [Å]	10,2459(2)
c [Å]	16,9469(4)
α [°]	91,038(2)
β [°]	99,839(2)
γ [°]	111,065(2)
Volumen [Å ³]	1286,01(5)
Z	2
ρ _{berechnet} [g/cm ³]	1,405
μ [mm ⁻¹]	6,463
F(000)	568,0
Kristallgröße [mm ³]	0,4 × 0,04 × 0,03
Strahlungsart	Cu-K _α (λ = 1,54184)
2θ Bereich der Datenakquisition [°]	5,312 bis 152,828
Indexbereich	-10 ≤ h ≤ 9, -12 ≤ k ≤ 11, -20 ≤ l ≤ 21
Gesammelte Reflexe	25109
Unabhängige Reflexe	5057 [R _{int} = 0,0832; R _{sigma} = 0,0456]
Daten/Einschränkungen/Parameter	5057/0/293
Goodness-of-fit on F ²	1,161
Finaler R-Wert [I >= 2σ (I)]	R ₁ = 0,0711; wR ₂ = 0,1889
Finaler R-Wert [alle Daten]	R ₁ = 0,0728; wR ₂ = 0,1897
Max./min. Restelektronendichte [eÅ ⁻³]	3,54/-1,85

6.5.44 Kristallstruktur von Dipp-6-Pinan*[Rh(COD)Cl]



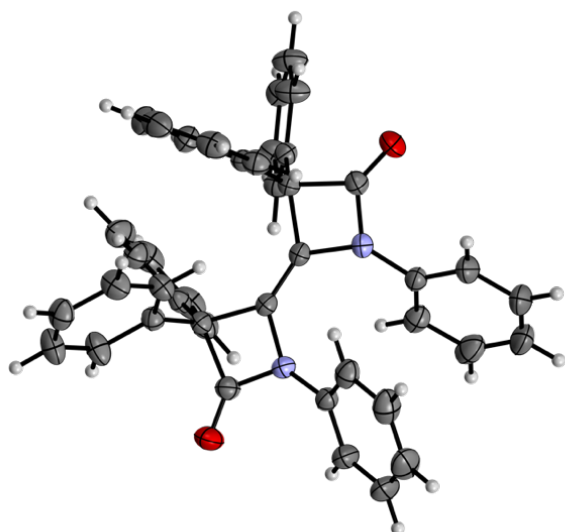
Empirische Formel	$C_{32,5}H_{46}ClNO_{1,5}Rh$
Formelmasse	613,06
Temperatur [K]	99,8(3)
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P1
a [Å]	8,25540(10)
b [Å]	10,54040(10)
c [Å]	18,84300(10)
α [°]	84,2760(10)
β [°]	83,0050(10)
γ [°]	67,4760(10)
Volumen [Å ³]	1500,76(3)
Z	2
$\rho_{\text{berechnet}}$ [g/cm ³]	1,357
μ [mm ⁻¹]	5,613
F(000)	644,0
Kristallgröße [mm ³]	0,3 × 0,1 × 0,1
Strahlungsart	Cu-K α ($\lambda = 1,54184$)
2 θ Bereich der Datenakquisition [°]	4,732 bis 153,326
Indexbereich	-9 ≤ h ≤ 10, -12 ≤ k ≤ 13, -23 ≤ l ≤ 22
Gesammelte Reflexe	84824
Unabhängige Reflexe	11202 [$R_{\text{int}} = 0,0897$; $R_{\text{sigma}} = 0,0371$]
Daten/Einschränkungen/Parameter	11202/3/682
Goodness-of-fit on F ²	1,087
Finaler R-Wert [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0825$; $wR_2 = 0,2148$
Finaler R-Wert [alle Daten]	$R_1 = 0,0827$; $wR_2 = 0,2151$
Max./min. Restelektronendichte [eÅ ⁻³]	1,75/-1,40
Flack-Parameter	0,019(13)

6.5.45 Kristallstruktur von Ph-8-Cl₂



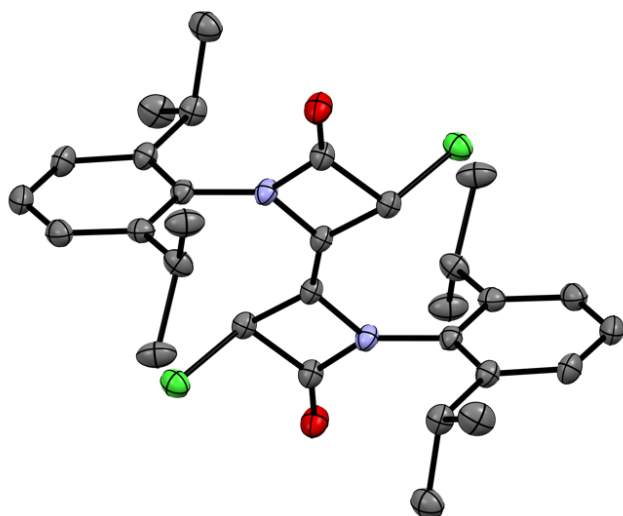
CCDC-Referenz	2423704
Empirische Formel	C ₁₈ H ₁₀ Cl ₄ N ₂ O ₂
Formelmasse	428,08
Temperatur [K]	99,96(18)
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	Pbca
a [Å]	8,34320(10)
b [Å]	20,6379(2)
c [Å]	20,7487(2)
α [°]	90
β [°]	90
γ [°]	90
Volumen [Å ³]	3572,64(6)
Z	8
ρ _{berechnet} [g/cm ³]	1,592
μ [mm ⁻¹]	6,167
F(000)	1728,0
Kristallgröße [mm ³]	0,2 × 0,2 × 0,1
Strahlungsart	Cu-K _α (λ = 1,54184)
2θ Bereich der Datenakquisition [°]	8,524 bis 155,05
Indexbereich	-10 ≤ h ≤ 10, -23 ≤ k ≤ 24, -26 ≤ l ≤ 25
Gesammelte Reflexe	32201
Unabhängige Reflexe	3649 [R _{int} = 0,0250; R _{sigma} = 0,0122]
Daten/Einschränkungen/Parameter	3649/0/236
Goodness-of-fit on F ²	1,090
Finaler R-Wert [I >= 2σ (I)]	R ₁ = 0,0246; wR ₂ = 0,0663
Finaler R-Wert [alle Daten]	R ₁ = 0,0252; wR ₂ = 0,0666
Max./min. Restelektronendichte [eÅ ⁻³]	0,32/-0,23

6.5.46 Kristallstruktur von Ph-8-Ph₂



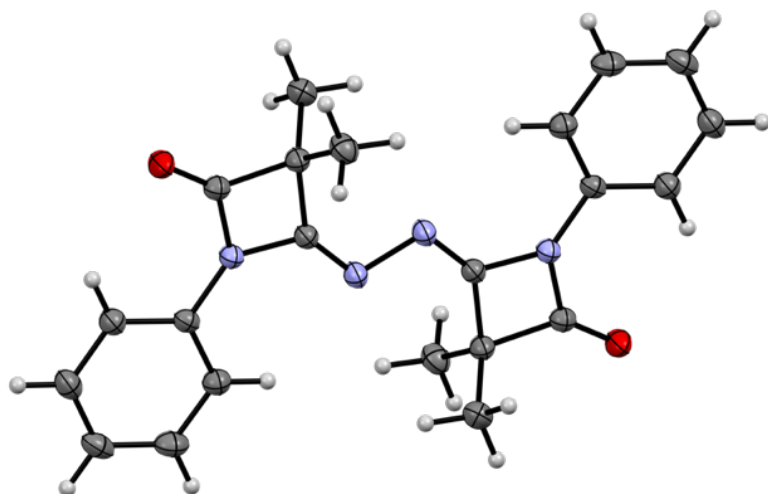
CCDC-Referenz	2423707
Empirische Formel	C ₄₂ H ₃₀ N ₂ O ₂
Formelmasse	297,34
Temperatur [K]	199,9(3)
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	I2/a
a [Å]	17,7021(2)
b [Å]	11,01400(10)
c [Å]	16,5775(2)
α [°]	90
β [°]	104,8490(10)
γ [°]	90
Volumen [Å ³]	3124,19(6)
Z	4
ρ _{berechnet} [g/cm ³]	1,264
μ [mm ⁻¹]	0,608
F(000)	1248,0
Kristallgröße [mm ³]	0,15 × 0,1 × 0,1
Strahlungsart	Cu-K _α (λ = 1,54184)
2θ Bereich der Datenakquisition [°]	9,55 bis 155,506
Indexbereich	-22 ≤ h ≤ 19, -13 ≤ k ≤ 13, -19 ≤ l ≤ 21
Gesammelte Reflexe	18294
Unabhängige Reflexe	3210 [R _{int} = 0,0292; R _{sigma} = 0,0191]
Daten/Einschränkungen/Parameter	3210/0/209
Goodness-of-fit on F ²	1,054
Finaler R-Wert [I >= 2σ (I)]	R ₁ = 0,0361; wR ₂ = 0,0946
Finaler R-Wert [alle Daten]	R ₁ = 0,0398; wR ₂ = 0,0971
Max./min. Restelektronendichte [eÅ ⁻³]	0,24/-0,15

6.5.47 Kristallstruktur von Dipp-8-HCl



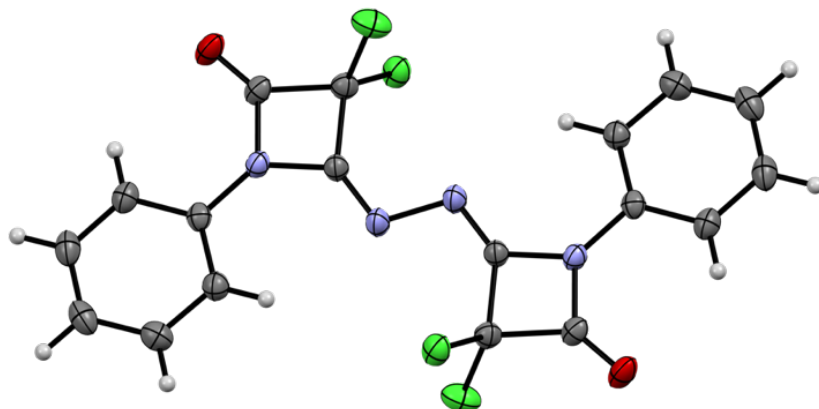
Empirische Formel	C ₃₀ H ₃₆ Cl ₂ N ₂ O ₂
Formelmass	527,51
Temperatur [K]	100,00(10)
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /c
a [Å]	8,04890(10)
b [Å]	15,0739(3)
c [Å]	11,8207(2)
α [°]	90
β [°]	95,945(2)
γ [°]	90
Volumen [Å ³]	1426,47(4)
Z	2
ρ _{berechnet} [g/cm ³]	1,228
μ [mm ⁻¹]	2,265
F(000)	560,0
Kristallgröße [mm ³]	0,2 × 0,2 × 0,1
Strahlungsart	Cu-K _α (λ = 1,54184)
2θ Bereich der Datenakquisition [°]	9,54 bis 153,412
Indexbereich	-8 ≤ h ≤ 10, -18 ≤ k ≤ 18, -14 ≤ l ≤ 13
Gesammelte Reflexe	29364
Unabhängige Reflexe	2934 [R _{int} = 0,0465; R _{sigma} = 0,0160]
Daten/Einschränkungen/Parameter	2934/6/197
Goodness-of-fit on F ²	1,037
Finaler R-Wert [I >= 2σ (I)]	R ₁ = 0,0534; wR ₂ = 0,1541
Finaler R-Wert [alle Daten]	R ₁ = 0,0559; wR ₂ = 0,1567
Max./min. Restelektronendichte [eÅ ⁻³]	0,97/-0,34

6.5.48 Kristallstruktur von Ph-9-Me₂



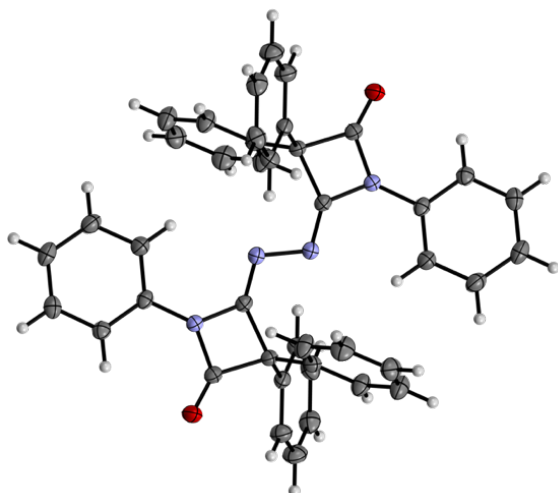
CCDC-Referenz	2423705
Empirische Formel	C ₂₂ H ₂₂ N ₄ O ₂
Formelmasse	187,22
Temperatur [K]	149,99(10)
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	Pmna
a [Å]	6,92357(14)
b [Å]	8,89165(18)
c [Å]	15,6021(3)
α [°]	90
β [°]	90
γ [°]	90
Volumen [Å ³]	960,49(3)
Z	2
ρ _{berechnet} [g/cm ³]	1,295
μ [mm ⁻¹]	0,686
F(000)	396,0
Kristallgröße [mm ³]	0,15 × 0,12 × 0,1
Strahlungsart	Cu-K _α (λ = 1,54184)
2θ Bereich der Datenakquisition [°]	9,948 bis 154,83
Indexbereich	-8 ≤ h ≤ 6, -9 ≤ k ≤ 11, -19 ≤ l ≤ 18
Gesammelte Reflexe	6239
Unabhängige Reflexe	1025 [R _{int} = 0,0242; R _{sigma} = 0,0149]
Daten/Einschränkungen/Parameter	1025/0/84
Goodness-of-fit on F ²	1,051
Finaler R-Wert [I >= 2σ (I)]	R ₁ = 0,0322; wR ₂ = 0,0822
Finaler R-Wert [alle Daten]	R ₁ = 0,0338; wR ₂ = 0,0837
Max./min. Restelektronendichte [eÅ ⁻³]	0,29/-0,19

6.5.49 Kristallstruktur von Ph-9-Cl₂



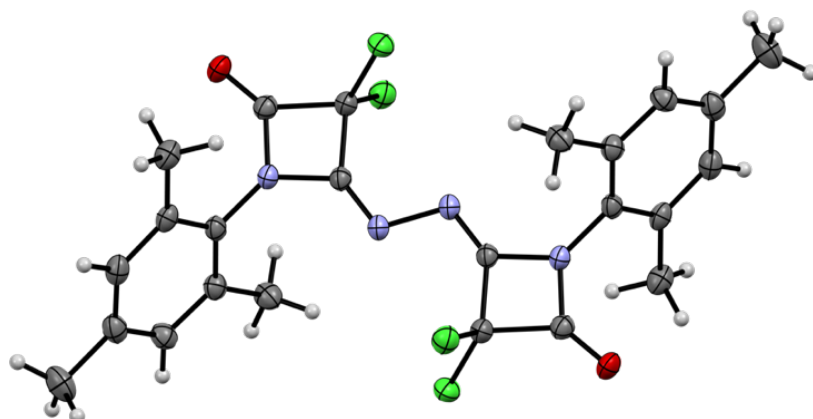
CCDC-Referenz	2423703
Empirische Formel	C ₁₈ H ₁₀ Cl ₄ N ₄ O ₂
Formelmasse	228,05
Temperatur [K]	150,00(10)
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /n
a [Å]	9,55590(10)
b [Å]	8,88450(10)
c [Å]	11,35690(10)
α [°]	90
β [°]	100,5500(10)
γ [°]	90
Volumen [Å ³]	947,895(17)
Z	2
ρ _{berechnet} [g/cm ³]	1,598
μ [mm ⁻¹]	5,884
F(000)	460,0
Kristallgröße [mm ³]	0,1 × 0,1 × 0,1
Strahlungsart	Cu-K _α (λ = 1,54184)
2θ Bereich der Datenakquisition [°]	11,144 bis 158,176
Indexbereich	-11 ≤ h ≤ 12, -11 ≤ k ≤ 11, -13 ≤ l ≤ 14
Gesammelte Reflexe	27231
Unabhängige Reflexe	1998 [R _{int} = 0,0319; R _{sigma} = 0,0111]
Daten/Einschränkungen/Parameter	1998/0/128
Goodness-of-fit on F ²	1,063
Finaler R-Wert [I ≥ 2σ (I)]	R ₁ = 0,0249; wR ₂ = 0,0659
Finaler R-Wert [alle Daten]	R ₁ = 0,0254; wR ₂ = 0,0662
Max./min. Restelektronendichte [eÅ ⁻³]	0,30/-0,22

6.5.50 Kristallstruktur von Ph-9-Ph₂



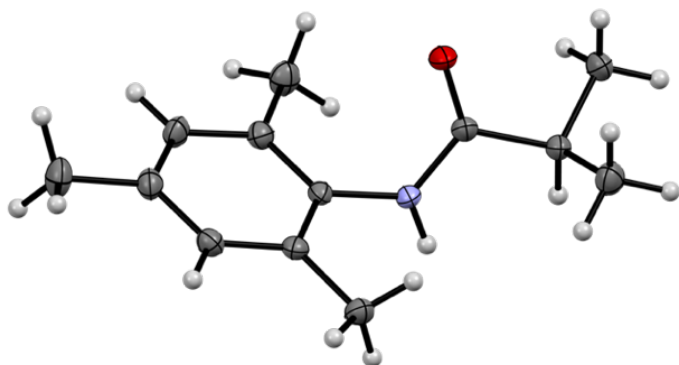
CCDC-Referenz	2423706
Empirische Formel	C ₈₄ H ₆₀ N ₈ O ₄
Formelmass	622,70
Temperatur [K]	149,99(10)
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P-1
a [Å]	11,03247(14)
b [Å]	11,63096(13)
c [Å]	13,06644(14)
α [°]	88,9849(9)
β [°]	82,7985(10)
γ [°]	69,5282(11)
Volumen [Å ³]	1557,77(3)
Z	1
ρ _{berechnet} [g/cm ³]	1,328
μ [mm ⁻¹]	0,654
F(000)	652,0
Kristallgröße [mm ³]	0,2 × 0,15 × 0,15
Strahlungsart	Cu-K _α (λ = 1,54184)
2θ Bereich der Datenakquisition [°]	6,822 bis 155,276
Indexbereich	-13 ≤ h ≤ 13, -14 ≤ k ≤ 13, -16 ≤ l ≤ 15
Gesammelte Reflexe	55666
Unabhängige Reflexe	6237 [R _{int} = 0,0367; R _{sigma} = 0,0153]
Daten/Einschränkungen/Parameter	6237/0/434
Goodness-of-fit on F ²	1,033
Finaler R-Wert [I ≥ 2σ (I)]	R ₁ = 0,0347; wR ₂ = 0,0834
Finaler R-Wert [alle Daten]	R ₁ = 0,0369; wR ₂ = 0,0848
Max./min. Restelektronendichte [eÅ ⁻³]	0,30/-0,17

6.5.51 Kristallstruktur von Mes-9-Cl₂



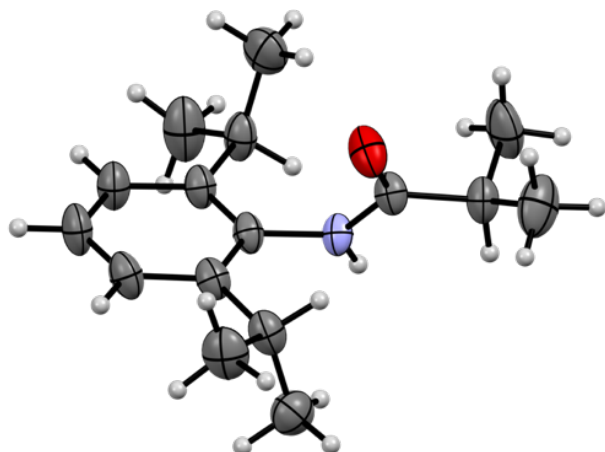
CCDC-Referenz	2423702
Empirische Formel	C ₂₄ H ₂₁ Cl ₄ N ₄ O ₂
Formelmasse	270,13
Temperatur [K]	100,00(10)
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C2/c
a [Å]	13,7686(2)
b [Å]	11,4928(2)
c [Å]	16,4093(3)
α [°]	90
β [°]	100,835(2)
γ [°]	90
Volumen [Å ³]	2550,31(8)
Z	4x
ρ _{berechnet} [g/cm ³]	1,407
μ [mm ⁻¹]	4,459
F(000)	1112,0
Kristallgröße [mm ³]	0,1 × 0,05 × 0,05
Strahlungsart	Cu-K _α (λ = 1,54184)
2θ Bereich der Datenakquisition [°]	10,1 bis 152,894
Indexbereich	-17 ≤ h ≤ 14, -13 ≤ k ≤ 13, -20 ≤ l ≤ 20
Gesammelte Reflexe	14317
Unabhängige Reflexe	2533 [R _{int} = 0,0337; R _{sigma} = 0,0193]
Daten/Einschränkungen/Parameter	2533/0/157
Goodness-of-fit on F ²	1,092
Finaler R-Wert [I >= 2σ (I)]	R ₁ = 0,0298; wR ₂ = 0,0857
Finaler R-Wert [alle Daten]	R ₁ = 0,0312; wR ₂ = 0,0869
Max./min. Restelektronendichte [eÅ ⁻³]	0,31/-0,27

6.5.52 Kristallstruktur von Mes-7-Me₂



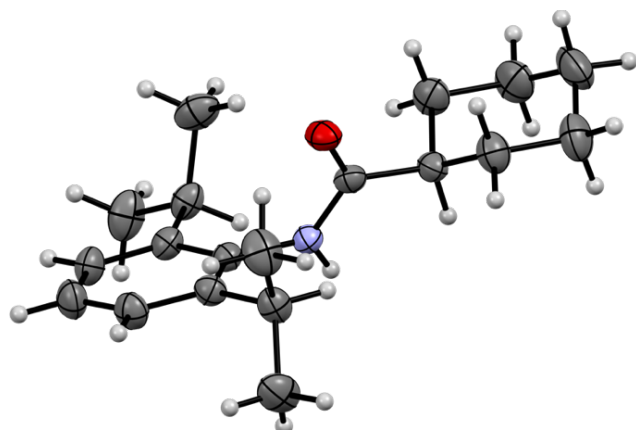
CCDC-Referenz	2423734
Empirische Formel	C ₁₃ H ₁₉ NO
Formelmasse	205,29
Temperatur [K]	102(4)
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /c
a [Å]	4,74830(10)
b [Å]	24,3213(3)
c [Å]	10,4024(2)
α [°]	90
β [°]	98,3770(10)
γ [°]	90
Volumen [Å ³]	1188,50(4)
Z	4
ρ _{berechnet} [g/cm ³]	1,147
μ [mm ⁻¹]	0,558
F(000)	448,0
Kristallgröße [mm ³]	0,15 × 0,1 × 0,05
Strahlungsart	Cu-K _α (λ = 1,54184)
2θ Bereich der Datenakquisition [°]	7,27 bis 155,41
Indexbereich	-6 ≤ h ≤ 5, -24 ≤ k ≤ 30, -12 ≤ l ≤ 13
Gesammelte Reflexe	13186
Unabhängige Reflexe	2339 [R _{int} = 0,0487; R _{sigma} = 0,0238]
Daten/Einschränkungen/Parameter	2339/0/141
Goodness-of-fit on F ²	1,056
Finaler R-Wert [I >= 2σ (I)]	R ₁ = 0,0434; wR ₂ = 0,1176
Finaler R-Wert [alle Daten]	R ₁ = 0,0453; wR ₂ = 0,1191
Max./min. Restelektronendichte [eÅ ⁻³]	0,35/-0,34

6.5.53 Kristallstruktur von Dipp-7-Me₂



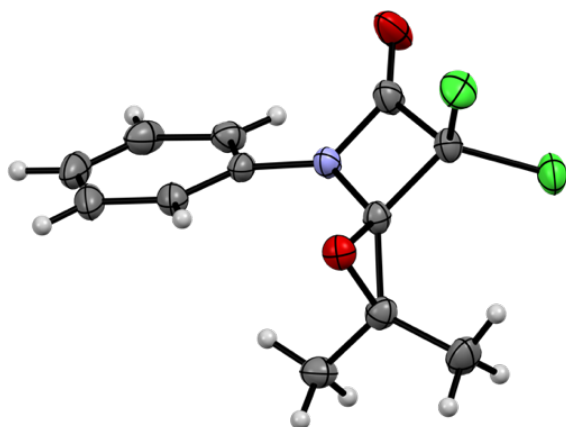
CCDC-Referenz	2423725
Empirische Formel	C ₁₆ H ₂₅ NO
Formelmass	247,37
Temperatur [K]	150,00(10)
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /c
a [Å]	9,41061(18)
b [Å]	18,6811(3)
c [Å]	9,48545(16)
α [°]	90
β [°]	111,489(2)
γ [°]	90
Volumen [Å ³]	1551,63(5)
Z	4
ρ _{berechnet} [g/cm ³]	1,059
μ [mm ⁻¹]	0,498
F(000)	544,0
Kristallgröße [mm ³]	0,15 × 0,12 × 0,08
Strahlungsart	Cu-K _α (λ = 1,54184)
2θ Bereich der Datenakquisition [°]	9,468 bis 155,91
Indexbereich	-11 ≤ h ≤ 11, -22 ≤ k ≤ 23, -11 ≤ l ≤ 11
Gesammelte Reflexe	34108
Unabhängige Reflexe	3213 [R _{int} = 0,0551; R _{sigma} = 0,0171]
Daten/Einschränkungen/Parameter	3213/0/169
Goodness-of-fit on F ²	1,069
Finaler R-Wert [I >= 2σ (I)]	R ₁ = 0,0619; wR ₂ = 0,1776
Finaler R-Wert [alle Daten]	R ₁ = 0,0658; wR ₂ = 0,1818
Max./min. Restelektronendichte [eÅ ⁻³]	0,64/-0,26

6.5.54 Kristallstruktur von Dipp-7-sCy-d₂



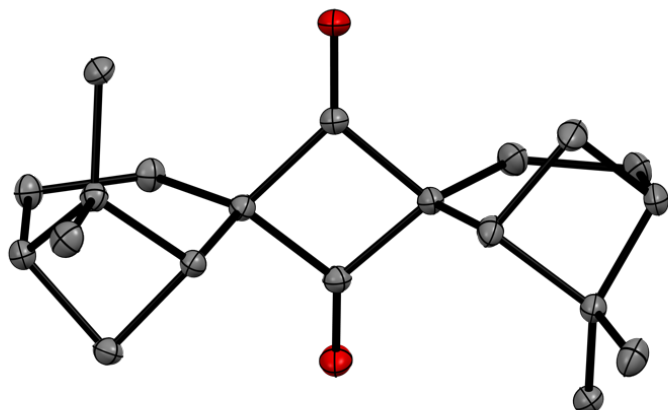
CCDC-Referenz	2423726
Empirische Formel	C ₁₉ H ₂₇ D ₂ NO
Formelmasse	289,44
Temperatur [K]	150,00(10)
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /c
a [Å]	18,1491(2)
b [Å]	9,03480(10)
c [Å]	23,1406(3)
α [°]	90
β [°]	111,7430(10)
γ [°]	90
Volumen [Å ³]	3524,49(8)
Z	8
ρ _{berechnet} [g/cm ³]	1,091
μ [mm ⁻¹]	0,500
F(000)	1264,0
Kristallgröße [mm ³]	0,2 × 0,15 × 0,12
Strahlungsart	Cu-K _α (λ = 1,54184)
2θ Bereich der Datenakquisition [°]	5,242 bis 155,656
Indexbereich	-22 ≤ h ≤ 22, -11 ≤ k ≤ 10, -28 ≤ l ≤ 29
Gesammelte Reflexe	74838
Unabhängige Reflexe	7191 [R _{int} = 0,0323; R _{sigma} = 0,0144]
Daten/Einschränkungen/Parameter	7191/0/387
Goodness-of-fit on F ²	1,060
Finaler R-Wert [I ≥ 2σ (I)]	R ₁ = 0,0469; wR ₂ = 0,1293
Finaler R-Wert [alle Daten]	R ₁ = 0,0520; wR ₂ = 0,1334
Max./min. Restelektronendichte [eÅ ⁻³]	0,22/-0,18

6.5.55 Kristallstruktur von Ph-11-Cl₂



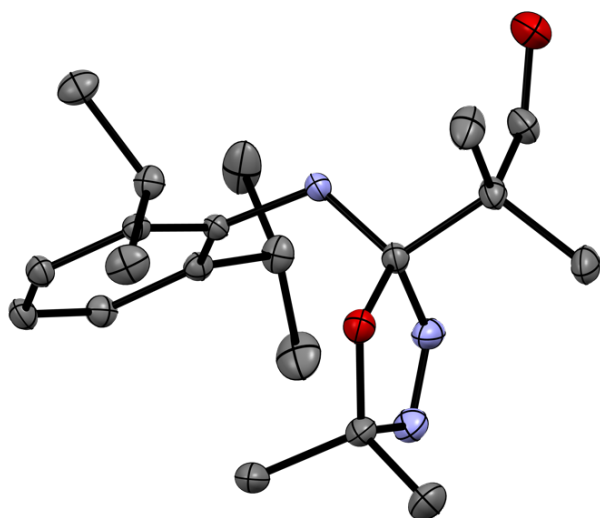
CCDC-Referenz	2423735
Empirische Formel	C ₁₂ H ₁₁ Cl ₂ NO ₂
Formelmasse	272,12
Temperatur [K]	149,99(10)
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P-1
a [Å]	8,37026(10)
b [Å]	8,61910(7)
c [Å]	9,82879(10)
α [°]	101,0419(8)
β [°]	106,7696(11)
γ [°]	106,3027(9)
Volumen [Å ³]	622,322(12)
Z	2
ρ _{berechnet} [g/cm ³]	1,452
μ [mm ⁻¹]	4,611
F(000)	280,0
Kristallgröße [mm ³]	0,2 × 0,08 × 0,08
Strahlungsart	Cu-K _α (λ = 1,54184)
2θ Bereich der Datenakquisition [°]	9,842 bis 155,39
Indexbereich	-10 ≤ h ≤ 10, -10 ≤ k ≤ 10, -12 ≤ l ≤ 10
Gesammelte Reflexe	31200
Unabhängige Reflexe	2459 [R _{int} = 0,0406; R _{sigma} = 0,0147]
Daten/Einschränkungen/Parameter	2459/0/156
Goodness-of-fit on F ²	1,090
Finaler R-Wert [I ≥ 2σ (I)]	R ₁ = 0,0290; wR ₂ = 0,0775
Finaler R-Wert [alle Daten]	R ₁ = 0,0299; wR ₂ = 0,0781
Max./min. Restelektronendichte [eÅ ⁻³]	0,32/-0,28

6.5.56 Kristallstruktur von Pinanyden-Keten-Dimer



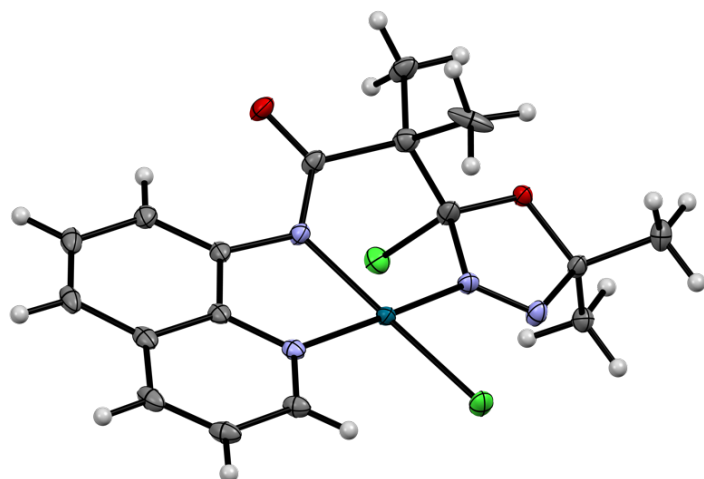
Empirische Formel	C ₂₀ H ₂₈ O ₂
Formelmasse	300,42
Temperatur [K]	99,99(10)
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
a [Å]	10,5794(2)
b [Å]	11,2420(2)
c [Å]	14,0488(2)
α [°]	90
β [°]	90
γ [°]	90
Volumen [Å ³]	1670,87(5)
Z	4
ρ _{berechnet} [g/cm ³]	1,194
μ [mm ⁻¹]	0,580
F(000)	656,0
Kristallgröße [mm ³]	0,2 × 0,2 × 0,2
Strahlungsart	Cu-K _α (λ = 1,54184)
2θ Bereich der Datenakquisition [°]	10,078 bis 152,604
Indexbereich	-13 ≤ h ≤ 13, -12 ≤ k ≤ 13, -14 ≤ l ≤ 17
Gesammelte Reflexe	18619
Unabhängige Reflexe	3366 [R _{int} = 0,0387; R _{sigma} = 0,0201]
Daten/Einschränkungen/Parameter	3366/0/203
Goodness-of-fit on F ²	1,040
Finaler R-Wert [I ≥ 2σ (I)]	R ₁ = 0,0334; wR ₂ = 0,0897
Finaler R-Wert [alle Daten]	R ₁ = 0,0347; wR ₂ = 0,0906
Max./min. Restelektronendichte [eÅ ⁻³]	0,20/-0,17
Flack-Parameter	0,00(9)

6.5.57 Kristallstruktur von Dipp-13-Me₂



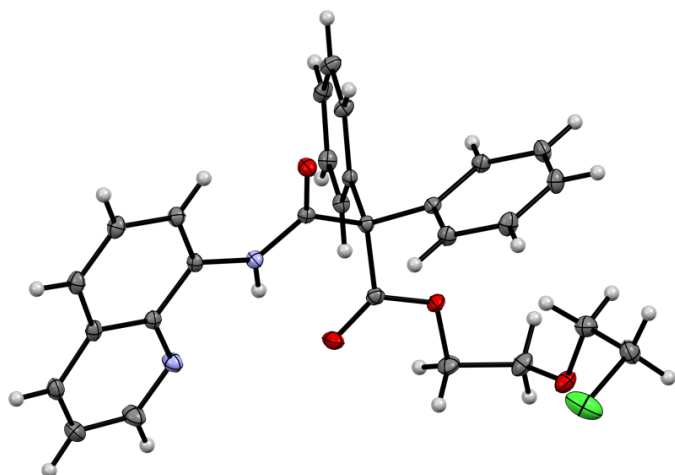
Empirische Formel	C ₂₀ H ₃₁ N ₃ O ₂
Formelmass	345,48
Temperatur [K]	149,99(10)
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppe	I4 ₁ /a
a [Å]	28,9682(2)
b [Å]	28,9682(2)
c [Å]	9,56660(10)
α [°]	90
β [°]	90
γ [°]	90
Volumen [Å ³]	8027,88(14)
Z	16
ρ _{berechnet} [g/cm ³]	1,143
μ [mm ⁻¹]	0,587
F(000)	3008,0
Kristallgröße [mm ³]	0,2 × 0,2 × 0,1
Strahlungsart	Cu-K _α (λ = 1,54184)
2θ Bereich der Datenakquisition [°]	6,102 bis 157,88
Indexbereich	-34 ≤ h ≤ 36, -36 ≤ k ≤ 35, -11 ≤ l ≤ 12
Gesammelte Reflexe	57858
Unabhängige Reflexe	4134 [R _{int} = 0,0422; R _{sigma} = 0,0141]
Daten/Einschränkungen/Parameter	4134/0/234
Goodness-of-fit on F ²	1,070
Finaler R-Wert [I >= 2σ (I)]	R ₁ = 0,0914; wR ₂ = 0,2656
Finaler R-Wert [alle Daten]	R ₁ = 0,0949; wR ₂ = 0,2688
Max./min. Restelektronendichte [eÅ ⁻³]	1,24/-0,49

6.5.58 Kristallstruktur von 8AQ-(5-Me₂*Cl)*PdCl



Empirische Formel	C ₁₇ H ₁₉ Cl ₂ N ₄ O ₂ Pd
Formelmasse	488,66
Temperatur [K]	149,99(10)
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P-1
a [Å]	7,55270(10)
b [Å]	9,36240(10)
c [Å]	13,7401(2)
α [°]	75,8660(10)
β [°]	77,3230(10)
γ [°]	74,7560(10)
Volumen [Å ³]	896,42(2)
Z	2
ρ _{berechnet} [g/cm ³]	1,810
μ [mm ⁻¹]	11,272
F(000)	490,0
Kristallgröße [mm ³]	0,15 × 0,1 × 0,1
Strahlungsart	Cu-K _α (λ = 1,54184)
2θ Bereich der Datenakquisition [°]	6,728 bis 154,752
Indexbereich	-9 ≤ h ≤ 9, -11 ≤ k ≤ 11, -17 ≤ l ≤ 16
Gesammelte Reflexe	51050
Unabhängige Reflexe	3549 [R _{int} = 0,0464; R _{sigma} = 0,0155]
Daten/Einschränkungen/Parameter	3549/0/241
Goodness-of-fit on F ²	1,061
Finaler R-Wert [I >= 2σ (I)]	R ₁ = 0,0336; wR ₂ = 0,0865
Finaler R-Wert [alle Daten]	R ₁ = 0,0337; wR ₂ = 0,0867
Max./min. Restelektronendichte [eÅ ⁻³]	1,76/-1,02

6.5.59 Kristallstruktur von 8AQ-1,4-Dioxan-Amid

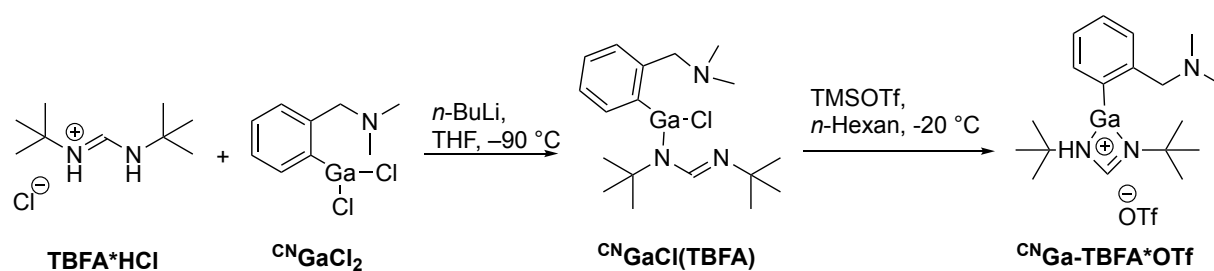


Empirische Formel	C ₂₈ H ₂₅ ClN ₂ O ₄
Formelmasse	488,95
Temperatur [K]	150(2)
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	Pna2 ₁
a [Å]	11,83510(10)
b [Å]	13,30150(10)
c [Å]	15,13110(10)
α [°]	90
β [°]	90
γ [°]	90
Volumen [Å ³]	2382,01(3)
Z	4
ρ _{berechnet} [g/cm ³]	1,363
μ [mm ⁻¹]	1,736
F(000)	1024,0
Kristallgröße [mm ³]	0,03 × 0,04 × 0,04
Strahlungsart	Cu-K _α (λ = 1,54184)
2θ Bereich der Datenakquisition [°]	8,852 bis 155,594
Indexbereich	-14 ≤ h ≤ 14, -16 ≤ k ≤ 16, -18 ≤ l ≤ 18
Gesammelte Reflexe	33828
Unabhängige Reflexe	4728 [R _{int} = 0,0354; R _{sigma} = 0,0182]
Daten/Einschränkungen/Parameter	4728/1/316
Goodness-of-fit on F ²	1,064
Finaler R-Wert [I ≥ 2σ (I)]	R ₁ = 0,0318; wR ₂ = 0,0869
Finaler R-Wert [alle Daten]	R ₁ = 0,0322; wR ₂ = 0,0871
Max./min. Restelektronendichte [eÅ ⁻³]	0,42/-0,36
Flack-Parameter	0,009(6)

6.6 Anhang: Synthesen, die dieser Arbeit thematisch vorangegangen sind

Während aller im Anhang beschriebenen Synthesen ist gründlichst auf den Ausschluss von jeglicher Feuchtigkeit, insbesondere Luft, zu achten. Ebenfalls ist besonders auf das sorgfältige Sekurieren der vollständigen Apparatur, somit auch der Schläuche, zu achten. Dazu werden die Schläuche am besten bereits über Nacht (16 Stunden) unter Hochvakuum gehalten. Ansonsten gelten dieselben synthetischen Grundsätze sowie Standards über die Charakterisierung von Substanzen, wie dies bereits im Kapitel „Experimenteller Teil“ beschrieben ist. Alle kommerziell erhältlichen Chemikalien wurden für dieses Kapitel der Literatur entsprechend getrocknet beziehungsweise aufgereinigt. Dies gilt auch für das verwendete Trimethylsilyltrifluormethansulfonat, welches ausschließlich in farblosem Zustand verwendet wurde. Gallium(III)chlorid ist ebenfalls durch Sublimation der Literatur entsprechend aufzureinigen. Ebenso ist bei Lithiierungsversuchen auf eine korrekte Konzentration der verwendeten *n*-Butyllithium-Lösung zu achten, da eine exakte Stöchiometrie für die erfolgreiche Synthese der Gallium-Komplexe essenziell ist.

6.6.1 Synthese von (2-((Dimethylamino)methyl)phenyl)gallium(III)(bis(*tert*-butyl)formamidinium)triflat (⁶³Ga-TBFA*OTf)



Zunächst wurden in gegebener Reihenfolge folgende Verbindungen entsprechend den jeweiligen Vorschriften in der Literatur dargestellt:

1. (2-((Dimethylamino)methyl)phenyl)lithium^[126]
2. (2-((Dimethylamino)methyl)phenyl)gallium(II)dichloride (⁶³GaCl₂)^[127]
3. (*E*)-*N*-((*tert*-Butylamino)methylen)-2-methylpropan-2-aminiumchlorid (TBFA*HCl)^[59]

TBFA*HCl (401,8 mg; 2,09 mmol; 1 Äquivalent) werden in 10 ml Tetrahydrofuran suspendiert und bei Umgebungstemperatur mit 1,76 ml *n*-Butyllithium-*n*-Hexan-Lösung (2,5 M; 4,39 mmol; 2,1 Äquivalente) lithiiert. Die klare, farblose Lösung wird nach 20 Minuten Rühren bei Umgebungstemperatur zu 575 mg (2,09 mmol; 1 Äquivalent) ¹³C^N**GaCl₂** in 5 ml Tetrahydrofuran bei -95 °C über eine Zeit von 10 Min. langsam hinzuge tropft. Das Tetrahydrofuran wird anschließend *in vacuo* entfernt, der verbleibende farblose Feststoff wird in 10 ml *n*-Hexan unter Ultraschall suspendiert und über eine Pore-4-Umkehrfritte filtriert. Die *n*-Hexanlösung wird unverzüglich auf -20 °C gekühlt und mit 380 µl (2,09 mmol; 1 Äquivalent) Trimethylsilyltrifluormethansulfonat versetzt. Der farblose Feststoff wird über eine Pore-3-Umkehrfritte abfiltriert, dreimal mit je 5 ml *n*-Hexan gewaschen und zur Gewichtskonstanz *in vacuo* getrocknet. Das Produkt wird in 4 ml Tetrahydrofuran gelöst und *n*-Hexan bis zur leichten Trübung hinzugegeben. Es wird erneut über eine Pore-4-Umkehrfritte filtriert und die klare, farblose Lösung bei -20 °C für 16 Stunden gelagert, wobei das Produkt in Form farbloser Nadeln einkristallin erhalten wird. Die Nadeln werden über eine Pore-3-Umkehrfritte abfiltriert, dreimal mit je 5 ml *n*-Hexan gewaschen und zur Gewichtskonstanz *in vacuo* getrocknet. Die Lagerung erfolgt in der Glovebox unter kontrollierter Argonatmosphäre (H₂O/O₂ < 0,01 ppm).

Farblose, nadelförmige, äußerst luftempfindliche Kristalle. Ausbeute: 742 mg, 71 %.

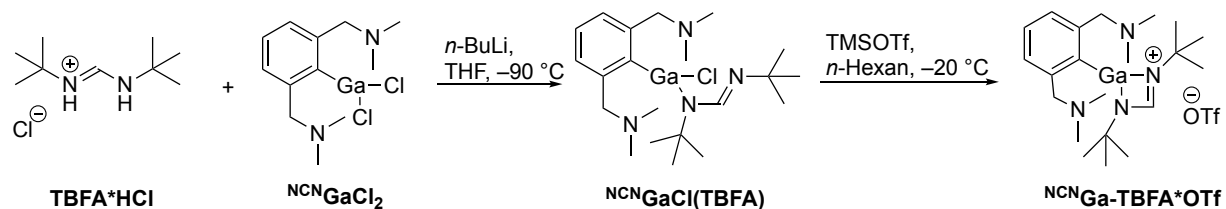
Aufgrund der Hydrolyseempfindlichkeit der Verbindung waren eine massenspektrometrische Analyse sowie eine Untersuchung der elementaren Zusammensetzung mittels Elementaranalyse (CNHS) nicht möglich.

¹H-NMR (300 MHz, THF-d₈, 298,0 K): δ = 8,14 (s, 1H; CH); 7,44–7,34 (m, 3H; CH_{aryl}); 7,23–7,14 (m, 1H; CH_{aryl}); 3,86 (s, 2 H; CH₂); 2,63 (s, 6H; NCH₃); 1,36 (s, 18H; CH_{3-tert-Butyl}) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (75 MHz, THF-d₈, 298,0 K): δ = 160,9 (s; NCN); 136,2 (s; C_{aryl}); 134,1 (q, ¹J_{C-F} = 320 Hz; C_{OTf}); 133,1 (s; C_{aryl}); 129,4 (s; C_{aryl}); 129,0 (s; C_{aryl}); 128,7 (s; C_{aryl}); 127,6 (s; C_{aryl}); 69,1 (s; CH₂); 47,2 (s; NCH₃); 41,5 (s; C_{tert-Butyl}); 26,8 (s; CH_{3-tert-Butyl}) ppm.

¹⁹F{¹H}-NMR (282 MHz, THF-d₈, 298,0 K): δ = -77,99 (s; OTf, CF₃) ppm.

6.6.2 Synthese von (2,6-Bis((dimethylamino)methyl)phenyl)gallium(III)(bis(*tert*-butyl)-formamidinium)-triflat ($^{NCN}Ga\text{-TBFA}\cdot OTf$)



Zunächst wurden in gegebener Reihenfolge folgende Verbindungen entsprechend den jeweiligen Vorschriften in der Literatur dargestellt:

1. 1,1'-(1,3-Phenylen)bis(*N,N*-dimethylmethanamin)^[128]
2. (2,6-Bis((dimethylamino)methyl)phenyl)lithium^[129]
3. (2,6-Bis((dimethylamino)methyl)phenyl)gallium(II)dichlorid ($^{NCN}GaCl_2$)^[130]
4. (*E*)-*N*-((*tert*-Butylamino)methylen)-2-methylpropan-2-aminiumchlorid (**TBFA*HCl**)^[59]

TBFA*HCl (401,8 mg; 2,09 mmol; 1 Äquivalent) werden in 10 ml Tetrahydrofuran suspendiert und bei Umgebungstemperatur mit 1,76 ml *n*-Butyllithium-*n*-Hexan-Lösung (2,5 M; 4,39 mmol; 2,1 Äquivalente) lithiiert. Die klare, farblose Lösung wird nach 20 Minuten Rühren bei Umgebungstemperatur zu 694 mg (2,09 mmol; 1 Äquivalent) $^{NCN}GaCl_2$ in 5 ml Tetrahydrofuran bei $-95\text{ }^\circ C$ über eine Zeit von 10 Minuten langsam hinzugegossen. Das Tetrahydrofuran wird anschließend *in vacuo* entfernt, der verbleibende farblose Feststoff wird in 10 ml *n*-Hexan unter Ultraschall suspendiert und über eine Pore-4-Umkehrfritte filtriert. Die *n*-Hexanlösung wird unverzüglich auf $-20\text{ }^\circ C$ gekühlt und mit 380 μl (2,09 mmol; 1 Äquivalent) Trimethylsilyl-trifluormethansulfonat versetzt. Der farblose Feststoff wird über eine Pore-3-Umkehrfritte abfiltriert, dreimal mit je 5 ml *n*-Hexan gewaschen und zur Gewichtskonstanz *in vacuo* getrocknet. Das Produkt wird in 4 ml Tetrahydrofuran gelöst und *n*-Hexan bis zur leichten Trübung hinzugegeben. Es wird erneut über eine Pore-4-Umkehrfritte filtriert und die klare farblose Lösung bei $-20\text{ }^\circ C$ für 16 Stunden gelagert, wobei das Produkt in Form farbloser Nadeln einkristallin erhalten wird.

Die Nadeln werden über eine Pore-3-Umkehrfritte abfiltriert, dreimal mit je 5 ml *n*-Hexan gewaschen und zur Gewichtskonstanz *in vacuo* getrocknet. Die Lagerung erfolgte in der Glovebox unter kontrollierter Argonatmosphäre ($\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2 < 0,01$ ppm).

Farblose, nadelförmige, äußerst luftempfindliche Kristalle. Ausbeute: 988 mg, 83 %. Das Produkt ist unzersetzt in *n*-Hexan und Chloroform unlöslich, in Chlorbenzol mäßig löslich und in Tetrahydrofuran sehr gut löslich.

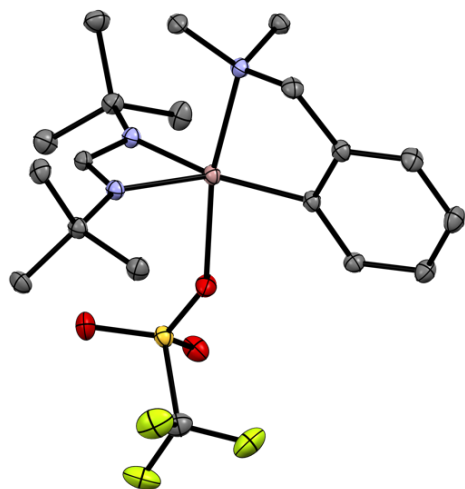
Aufgrund der Hydrolyseempfindlichkeit der Verbindung waren eine massenspektrometrische Analyse sowie eine Untersuchung der elementaren Zusammensetzung mittels Elementaranalyse (CNHS) nicht möglich.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, THF- d_8 , 298,0 K): $\delta = 8,76$ (s, 1H; CH); 7,13–7,04 (m, 2H; CH_{meta}); 7,42–7,34 (m, 1H; CH_{para}); 3,59 (m, 4 H; CH_2); 2,58 (s, 12H; NCH_3); 1,35 (s, 18H; CH_3 -*tert*-Butyl) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, THF- d_8 , 298,0 K): $\delta = 164,6$ (s; NCN); 141,0 (s; C_{aryl}); 136,2 (s; C_{aryl}); 129,6 (s; C_{aryl}); 128,3 (s; C_{aryl}); 127,6 (q, $^1J_{\text{C-F}} = 320$ Hz; C_{OTf}); 69,4 (s; CH_2); 47,1 (s; NCH_3); 39,2 (s; $\text{C}_{\text{tert-Butyl}}$); 27,9 (s; CH_3 -*tert*-Butyl) ppm.

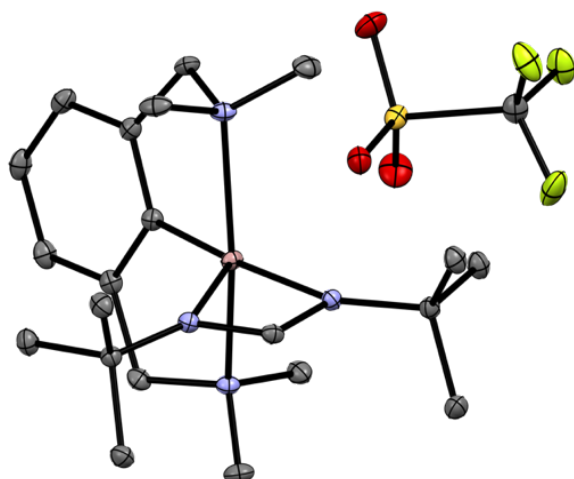
$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (282 MHz, THF- d_8 , 298,0 K): $\delta = -81,10$ (s; OTf^- : CF_3) ppm.

6.6.3 Kristallstruktur von ^{CN}Ga-TBFA*OTf



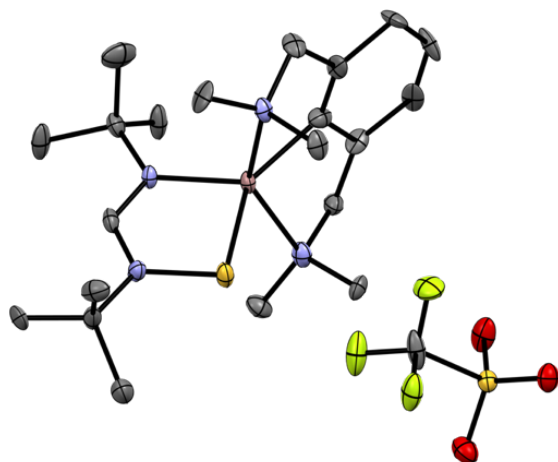
Empirische Formel	C ₁₉ H ₃₁ F ₃ GaN ₃ O ₃ S
Formelmass	508,25
Temperatur [K]	100,00(10)
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	Pbca
a [Å]	16,73217(15)
b [Å]	13,73070(12)
c [Å]	20,91183(17)
α [°]	90
β [°]	90
γ [°]	90
Volumen [Å ³]	4804,38(7)
Z	8
ρ _{berechnet} [g/cm ³]	1,405
μ [mm ⁻¹]	2,800
F(000)	2112,0
Kristallgröße [mm ³]	0,03 × 0,03 × 0,1
Strahlungsart	Cu-K _α (λ = 1,54184)
2θ Bereich der Datenakquisition [°]	8,456 bis 155,944
Indexbereich	-20 ≤ h ≤ 19, -15 ≤ k ≤ 17, -23 ≤ l ≤ 26
Gesammelte Reflexe	50937
Unabhängige Reflexe	4786 [R _{int} = 0,0364; R _{sigma} = 0,0140]
Daten/Einschränkungen/Parameter	4786/0/284
Goodness-of-fit on F ²	1,123
Finaler R-Wert [I >= 2σ (I)]	R ₁ = 0,0338; wR ₂ = 0,0916
Finaler R-Wert [alle Daten]	R ₁ = 0,0347; wR ₂ = 0,0923
Max./min. Restelektronendichte [eÅ ⁻³]	0,69/-0,55

6.6.4 Kristallstruktur von ^{NCN}Ga-TBFA*OTf



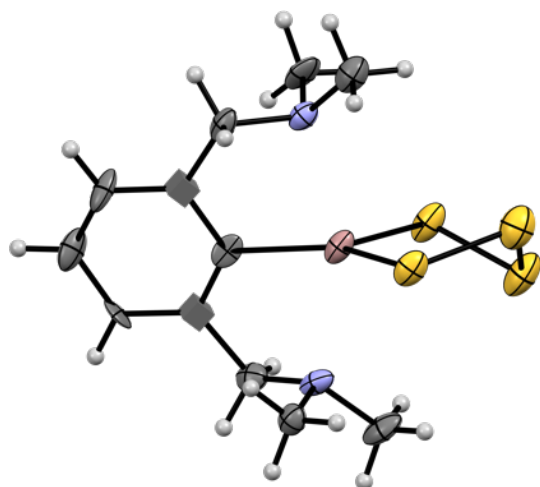
Empirische Formel	C ₂₂ H ₃₈ F ₃ GaN ₄ O ₃ S
Formelmasse	565,34
Temperatur [K]	100,15
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /c
a [Å]	10,23540(10)
b [Å]	14,37280(10)
c [Å]	18,65700(10)
α [°]	90
β [°]	103,6620(10)
γ [°]	90
Volumen [Å ³]	2667,00(4)
Z	4
ρ _{berechnet} [g/cm ³]	1,408
μ [mm ⁻¹]	2,589
F(000)	1184,0
Kristallgröße [mm ³]	0,02 × 0,03 × 0,08
Strahlungsart	Cu-K _α (λ = 1,54184)
2θ Bereich der Datenakquisition [°]	7,85 bis 155,432
Indexbereich	-12 ≤ h ≤ 12, -15 ≤ k ≤ 17, -22 ≤ l ≤ 22
Gesammelte Reflexe	57035
Unabhängige Reflexe	5373 [R _{int} = 0,0326; R _{sigma} = 0,0131]
Daten/Einschränkungen/Parameter	5373/0/322
Goodness-of-fit on F ²	1,063
Finaler R-Wert [I >= 2σ (I)]	R ₁ = 0,0265; wR ₂ = 0,0708
Finaler R-Wert [alle Daten]	R ₁ = 0,0272; wR ₂ = 0,0712
Max./min. Restelektronendichte [eÅ ⁻³]	0,45/-0,39

6.6.5 Kristallstruktur von ^{NCN}Ga-S-TBFA*OTf



Empirische Formel	C ₂₃ H ₃₈ F ₃ GaN ₃ O ₃ S ₂
Formelmasse	503,468
Temperatur [K]	100,00(10)
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /c
a [Å]	18,3190(7)
b [Å]	8,7064(3)
c [Å]	19,2886(6)
α [°]	90
β [°]	113,857(4)
γ [°]	90
Volumen [Å ³]	2813,53(19)
Z	4
ρ _{berechnet} [g/cm ³]	1,486
μ [mm ⁻¹]	3,153
F(000)	1199,3
Kristallgröße [mm ³]	0,02 × 0,02 × 0,04
Strahlungsart	Cu-K _α (λ = 1,54184)
2θ Bereich der Datenakquisition [°]	5,28 bis 156,58
Indexbereich	-23 ≤ h ≤ 21, -10 ≤ k ≤ 10, -17 ≤ l ≤ 23
Gesammelte Reflexe	24522
Unabhängige Reflexe	7409 [R _{int} = 0,0354; R _{sigma} = 0,0394]
Daten/Einschränkungen/Parameter	7409/2/652
Goodness-of-fit on F ²	1,049
Finaler R-Wert [I ≥ 2σ (I)]	R ₁ = 0,0591; wR ₂ = 0,1696
Finaler R-Wert [alle Daten]	R ₁ = 0,0943; wR ₂ = 0,1854
Max./min. Restelektronendichte [eÅ ⁻³]	0,85/-0,72

6.6.6 Kristallstruktur von $^{NCN}Ga-S_4$



Empirische Formel	$C_{12}H_{19}GaN_2S_4$
Formelmass	389,25
Temperatur [K]	99,99(10)
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	Pbca
a [Å]	12,2253(7)
b [Å]	15,0974(6)
c [Å]	17,5420(18)
α [°]	90
β [°]	90
γ [°]	90
Volumen [Å ³]	3237,7(4)
Z	8
$\rho_{\text{berechnet}}$ [g/cm ³]	1,597
μ [mm ⁻¹]	7,044
F(000)	1600,0
Kristallgröße [mm ³]	0,07 × 0,03 × 0,03
Strahlungsart	Cu-K α ($\lambda = 1,54184$)
2 θ Bereich der Datenakquisition [°]	10,59 bis 103,882
Indexbereich	-10 ≤ h ≤ 11, -2 ≤ k ≤ 15, -12 ≤ l ≤ 9
Gesammelte Reflexe	2398
Unabhängige Reflexe	1134 [R _{int} = 0,0350; R _{sigma} = 0,0453]
Daten/Einschränkungen/Parameter	1134/0/176
Goodness-of-fit on F ²	1,138
Finaler R-Wert [$I \geq 2\sigma(I)$]	R ₁ = 0,0559; wR ₂ = 0,1367
Finaler R-Wert [alle Daten]	R ₁ = 0,0671; wR ₂ = 0,1427
Max./min. Restelektronendichte [eÅ ⁻³]	0,94/-0,37

7 Literatur

- [1] T. Tsuneda, in *Density Functional Theory in Quantum Chemistry*, Springer Japan, Tokyo, **2014**, S. 1-33.
- [2] J. D. Watson, *The Involvement of RNA in the Synthesis of Proteins: Nobel Lecture Delivered Before the Royal Caroline Institute, December 11, 1962*, Biological Laboratories, Harvard University, **1962**.
- [3] J. Dumas, E. Peligot, *Arch. Pharm.* **1835**, *15*, 1-60.
- [4] a) V. P. W. Böhm, W. A. Herrmann, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, *39*, 4036-4038; b) H. W. Wanzlick, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1962**, *1*, 75-80.
- [5] A. J. Arduengo, III, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361-363.
- [6] A. J. Arduengo, F. Davidson, H. V. R. Dias, J. R. Goerlich, D. Khasnis, W. J. Marshall, T. K. Prakasha, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 12742-12749.
- [7] a) M. N. Hopkinson, C. Richter, M. Schedler, F. Glorius, *Nat.* **2014**, *510*, 485+; b) S. P. Nolan, *Beilstein J. Org. Chem.* **2015**, *11*, 2474-2475; c) S. Würtemberger-Pietsch, U. Radius, T. B. Marder, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 5880-5895.
- [8] G. C. Vougioukalakis, R. H. Grubbs, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 1746-1787.
- [9] a) D. Hughes, P. Wheeler, D. Ene, *Org. Process Res. Dev.* **2017**, *21*, 1938-1962; b) K. Vishnu, M. Subash Chandra, S. Manisha, S. Rajeev, *Curr. Bioact. Compd.* **2025**, *21*, 1-34; c) N. A. Johnson, M. R. Southerland, W. J. Youngs, *Molecules* **2017**, *22*, 1263; d) M. Marinelli, C. Santini, M. Pellei, *Curr. Top. Med. Chem.* **2016**, *16*, 2995-3017.
- [10] a) I. Jain, P. Malik, *Eur. Polym. J.* **2021**, *150*, 110412; b) M. Fèvre, J. Pinaud, Y. Gnanou, J. Vignolle, D. Taton, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 2142-2172; c) E. F. Connor, G. W. Nyce, M. Myers, A. Möck, J. L. Hedrick, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 914-915.
- [11] A. Cervantes-Reyes, T. Saxl, P. M. Stein, M. Rudolph, F. Rominger, A. M. Asiri, A. S. K. Hashmi, *ChemSusChem* **2021**, *14*, 2367-2374.
- [12] a) M. S. Asano, K. Tomiduka, K. Sekizawa, K.-I. Yamashita, K.-I. Sugiura, *Chem. Lett.* **2010**, *39*, 376-378; b) M. Osawa, I. Kawata, R. Ishii, S. Igawa, M. Hashimoto, M. Hoshino, *J. Mater. Chem. C* **2013**, *1*, 4375-4383; c) R. Hamze, J. L. Peltier, D. Sylvinson, M. Jung, J. Cardenas, R. Haiges, M. Soleilhavoup, R. Jazzar, P. I. Djurovich, G. Bertrand, M. E. Thompson, *Science* **2019**, *363*, 601-606; d) M. Deng, N. F. Mukthar, N. D. Schley, G. Ung, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2020**, *59*, 1228-1231.

- [13] a) S. A. Patil, S. A. Patil, R. Patil, R. S. Keri, S. Budagumpi, G. R. Balakrishna, M. Tacke, *Future Med. Chem.* **2015**, *7*, 1305-1333; b) M. T. Proetto, K. Alexander, M. Melaimi, G. Bertrand, N. C. Gianneschi, *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 3772-3778.
- [14] A. Horváth, D. Depré, W. A. A. Vermeulen, S. L. Wuyts, S. R. Harutyunyan, G. Binot, J. Cuypers, W. Couck, D. V. Den Heuvel, *J. Org. Chem.* **2019**, *84*, 4932-4939.
- [15] E-Consortium, European Commission, United Kingdom, **2012**.
- [16] J. A. Love, M. S. Sanford, M. W. Day, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 10103-10109.
- [17] a) E. Peris, *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 9988-10031; b) C. A. Gaggioli, G. Bistoni, G. Ciancaleoni, F. Tarantelli, L. Belpassi, P. Belanzoni, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 7558-7569; c) S. Würtz, F. Glorius, *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 1523-1533.
- [18] M. Iglesias, D. J. Beetstra, J. C. Knight, L.-L. Ooi, A. Stasch, S. Coles, L. Male, M. B. Hursthouse, K. J. Cavell, A. Dervisi, I. A. Fallis, *Organometallics* **2008**, *27*, 3279-3289.
- [19] a) E. P. Beaumier, C. P. Gordon, R. P. Harkins, M. E. McGreal, X. Wen, C. Copéret, J. D. Goodpaster, I. A. Tonks, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 8006-8018; b) E. Despagnet-Ayoub, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 10198-10199; c) Y. Ishida, B. Donnadieu, G. Bertrand, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2006**, *103*, 13585-13588.
- [20] M. Zoghbi, J. Warkentin, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 3214-3215.
- [21] a) J. Warkentin, P. B. West, *Tetrahedron Lett.* **1966**, *7*, 5815-5820; b) P. B. West, J. Warkentin, *J. Org. Chem.* **1969**, *34*, 3233-3237.
- [22] a) P. Schmeinck, D. Sretenović, J. Guhl, R. Kühnemuth, C. A. M. Seidel, C. M. Marian, M. Suta, C. Ganter, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2023**, *26*, e202300416; b) C. M. Weinstein, G. P. Junor, D. R. Tolentino, R. Jazzar, M. Melaimi, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 9255-9260.
- [23] a) L.-Q. Cheng, Y. Cheng, *Tetrahedron* **2007**, *63*, 9359-9364; b) Y. Cheng, L.-Q. Cheng, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 2625-2630; c) Y. Cheng, B. Wang, L.-Q. Cheng, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 4418-4427.
- [24] G. P. Moss, P. A. S. Smith, D. Tavernier, *Pure Appl. Chem.* **1995**, *67*, 1307-1375.
- [25] F. E. Hahn, M. C. Jahnke, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 3122-3172.
- [26] R. Hoffmann, G. D. Zeiss, G. W. Van Dine, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 1485-1499.
- [27] N. C. Baird, K. F. Taylor, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 1333-1338.
- [28] W. A. Herrmann, C. Köcher, *Angew. Chem., Int. Ed. in English* **1997**, *36*, 2162-2187.

- [29] W. Kirmse, *Carbene chemistry, Vol. 1*, Elsevier, **2013**.
- [30] W. von E. Doering, A. K. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 6162-6165.
- [31] D. Bourissou, O. Guerret, F. P. Gabbaï, G. Bertrand, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 39-92.
- [32] C. A. Tolman, *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 313-348.
- [33] D. Schaumlöffel, *Perspect. Med.* **2014**, *2*, 125-132.
- [34] R. A. Kelly III, H. Clavier, S. Giudice, N. M. Scott, E. D. Stevens, J. Bordner, I. Samardjiev, C. D. Hoff, L. Cavallo, S. P. Nolan, *Organometallics* **2008**, *27*, 202-210.
- [35] A. R. Chianese, X. Li, M. C. Janzen, J. W. Faller, R. H. Crabtree, *Organometallics* **2003**, *22*, 1663-1667.
- [36] S. Wolf, H. Plenio, *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 1487-1492.
- [37] L. Perrin, E. Clot, O. Eisenstein, J. Loch, R. H. Crabtree, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 5806-5811.
- [38] A. B. P. Lever, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 1980-1985.
- [39] A. B. P. Lever, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 1271-1285.
- [40] H. V. Huynh, Y. Han, R. Jothibas, J. A. Yang, *Organometallics* **2009**, *28*, 5395-5404.
- [41] A. J. Arduengo, *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 913-921.
- [42] a) M. Alcarazo, T. Stork, A. Anoop, W. Thiel, A. Fürstner, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 2542-2546; b) H. Jacobsen, A. Correa, C. Costabile, L. Cavallo, *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 4350-4358; c) D. M. Khramov, V. M. Lynch, C. W. Bielawski, *Organometallics* **2007**, *26*, 6042-6049.
- [43] O. Back, M. Henry-Ellinger, C. D. Martin, D. Martin, G. Bertrand, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *52*, 2939-2943.
- [44] A. Liske, K. Verlinden, H. Buhl, K. Schaper, C. Ganter, *Organometallics* **2013**, *32*, 5269-5272.
- [45] K. Verlinden, H. Buhl, W. Frank, C. Ganter, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, *2015*, 2416-2425.
- [46] A. Poater, B. Cosenza, A. Correa, S. Giudice, F. Ragone, V. Scarano, L. Cavallo, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, *2009*, 1759-1766.
- [47] a) H. Clavier, S. P. Nolan, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 841-861; b) A. Gómez-Suárez, D. J. Nelson, S. P. Nolan, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 2650-2660.

- [48] L. Cavallo, A. Correa, C. Costabile, H. Jacobsen, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 5407-5413.
- [49] D. J. Nelson, S. P. Nolan, in *N-Heterocyclic Carbenes*, **2014**, S. 1-24.
- [50] a) S. Planer, P. Małecki, B. Trzaskowski, A. Kajetanowicz, K. Grela, *ACS Catal.* **2020**, *10*, 11394-11404; b) F. Zhao, Y. Wang, L. Xu, W.-X. Zhang, Z. Xi, *Tetrahedron Lett.* **2014**, *55*, 4597-4600.
- [51] a) F. Izquierdo, S. Manzini, S. P. Nolan, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 14926-14937; b) S. Manzini, C. A. Urbina Blanco, A. M. Z. Slawin, S. P. Nolan, *Organometallics* **2012**, *31*, 6514-6517.
- [52] A. R. Martin, Y. Makida, S. Meiries, A. M. Z. Slawin, S. P. Nolan, *Organometallics* **2013**, *32*, 6265-6270.
- [53] E. Despagnet-Ayoub, R. H. Grubbs, *Organometallics* **2005**, *24*, 338-340.
- [54] J. Nellesen, C. Ganter, *J. Organomet. Chem.* **2025**, *1029*, 123556.
- [55] a) J. Hicks, A. Mansikkamäki, P. Vasko, J. M. Goicoechea, S. Aldridge, *Nat. Chem.* **2019**, *11*, 237-241; b) H. Brunner, B. Hoffmann, J. Wachter, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *252*, C35-C38; c) H. Brunner, W. Meier, J. Wachter, I. Bernal, E. Raabe, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *362*, 95-103; d) S. P. Green, C. Jones, A. Stasch, *Science* **2007**, *318*, 1754-1757; e) C. McManus, J. Hicks, X. Cui, L. Zhao, G. Frenking, J. M. Goicoechea, S. Aldridge, *Chemical Science* **2021**, *12*, 13458-13468; f) O. Theilmann, M. Ruhmann, A. Villinger, A. Schulz, W. W. Seidel, K. Kaleta, T. Beweries, P. Arndt, U. Rosenthal, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 9282-9285; g) J. Ruiz, L. García, C. Mejuto, M. Vivanco, M. R. Díaz, S. García-Granda, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 2129-2132; h) J. Ruiz, L. García, M. Vivanco, D. Sol, S. García-Granda, *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 10387-10398; i) L. Xiao, W. Chen, L. Shen, L. Liu, Y. Xue, Y. Zhao, X.-J. Yang, *Chem. Commun.* **2020**, *56*, 6352-6355.
- [56] T. Koike, T. Iwamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145*, 9264-9272.
- [57] G. Dubey, N. Mahawar, T. Singh, N. Saha, S. C. Sahoo, P. V. Bharatam, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2022**, *24*, 629-633.
- [58] a) C.-S. Wu, M.-D. Su, *J. Comput. Chem.* **2011**, *32*, 1896-1906; b) C.-S. Wu, M.-D. Su, *J. Comput. Chem.* **2012**, *33*, 103-111.
- [59] L. Karl, J. Meisner, C. Ganter, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2023**, *26*, e202300022.
- [60] H. Liu, X. Jiang, *Chem. Asian J.* **2013**, *8*, 2546-2563.
- [61] A. M. Cameron, P. R. West, J. Warkentin, *J. Org. Chem.* **1969**, *34*, 3230-3233.
- [62] J. B. Fulton, J. Warkentin, *Can. J. Chem.* **1987**, *65*, 1177-1184.

- [63] M. El-Saidi, K. Kassam, D. L. Pole, T. Tadey, J. Warkentin, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 8751-8752.
- [64] M. Zoghbi, J. Warkentin, *Can. J. Chem.* **1993**, *71*, 907-911.
- [65] L. Benhamou, E. Chardon, G. Lavigne, S. Bellemin-Laponnaz, V. César, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 2705-2733.
- [66] N. Kuhn, T. Kratz, *Synthesis* **1993**, *1993*, 561-562.
- [67] J. P. Moerdyk, C. W. Bielawski, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 4551-4553.
- [68] a) T. K. H. Trinh, J.-P. Malval, F. Morlet-Savary, J. Pinaud, P. Lacroix-Desmazes, C. Reibel, V. Héroguez, A. Chemtob, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 9242-9252; b) T. K. H. Trinh, F. Morlet-Savary, J. Pinaud, P. Lacroix-Desmazes, C. Reibel, C. Joyeux, D. Le Nouen, R. Métivier, A. Brosseau, V. Héroguez, A. Chemtob, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2019**, *21*, 17036-17046.
- [69] a) D. Enders, K. Breuer, G. Raabe, J. Runsink, J. H. Teles, J.-P. Melder, K. Ebel, S. Brode, *ChemInform* **1995**, *26*; b) G. W. Nyce, S. Csihony, R. M. Waymouth, J. L. Hedrick, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 4073-4079.
- [70] H. Staudinger, *Liebigs Ann. Chem.* **1907**, *356*, 51-123.
- [71] F. P. Cossío, A. Arrieta, M. A. Sierra, *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 925-936.
- [72] a) F. P. Cossio, J. M. Ugalde, X. Lopez, B. Lecea, C. Palomo, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 995-1004; b) J. Sordo, J. Gonzalez, T. Sordo, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6249-6251.
- [73] a) A. Arrieta, B. Lecea, F. P. Cossío, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 5869-5876; b) X. Assfeld, M. F. Ruiz-lopez, J. Gonzalez, R. Lopez, J. A. Sordo, T. L. Sordo, *J. Comput. Chem.* **1994**, *15*, 479-487.
- [74] L. R. Domingo, M. Ríos-Gutiérrez, J. A. Sáez, *RSC Adv.* **2015**, *5*, 37119-37129.
- [75] a) K. N. Houk, D. C. Spellmeyer, C. W. Jefford, C. G. Rimbault, Y. Wang, R. D. Miller, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 2125-2127; b) F. Pahlavan, S. S. Moosavi, A. R. Zolghadr, N. Iranpoor, *RSC Adv.* **2023**, *13*, 33654-33667; c) K. N. Houk, in *Strain and Its Implications in Organic Chemistry: Organic Stress and Reactivity* (Eds.: A. de Meijere, S. Blechert), Springer Netherlands, Dordrecht, **1989**, S. 25-37.
- [76] a) B. Komjáti, B. Szokol, B. Kováts, P. Kegye, J. Nagy, *Period. Polytech. Chem. Eng.* **2018**, *62*, 503-509-503-509; b) R. B. Woodward, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 395-397.
- [77] L. Jiao, Y. Liang, J. Xu, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 6060-6069.
- [78] M. Zoghbi, J. Warkentin, *Can. J. Chem.* **1993**, *71*, 912-918.

- [79] M. Zoghbi, S. E. Horne, J. Warkentin, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 4090-4095.
- [80] P. Couture, J. Warkentin, *Can. J. Chem.* **1998**, *76*, 241-244.
- [81] A. Schulz, C. Räuchardt, *Tetrahedron Lett.* **1976**, *17*, 3883-3886.
- [82] S. Petersen, in *Sauerstoffverbindungen 3, Vol. VIII*, 4. Edition ed., Georg Thieme Verlag KG, Stuttgart, **1952**.
- [83] K. N. Campbell, A. H. Sommers, B. K. Campbell, *Org. Synth.* **1947**, *27*, 12-15.
- [84] R. Criegee, E. Höger, G. Huber, P. Kruck, F. Marktscheffel, H. Schellenberger, *Liebigs Ann. Chem.* **1956**, *599*, 81-124.
- [85] H. Vahedi, J. Lari, A. Bavand, B. Ameri, *Asian Journal of Chemistry* **2012**, *24*, 288.
- [86] M. Schwab, W. Sundermeyer, *J. prakt. Chem.* **1997**, *339*, 479-481.
- [87] G. Berthon-Gelloz, M. A. Siegler, A. L. Spek, B. Tinant, J. N. H. Reek, I. E. Markó, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 1444-1446.
- [88] Q. Wu, Z. Yang, J. Xu, *Org. Biomol. Chem.* **2016**, *14*, 7258-7267.
- [89] L. Falivene, R. Credendino, A. Poater, A. Petta, L. Serra, R. Oliva, V. Scarano, L. Cavallo, *Organometallics* **2016**, *35*, 2286-2293.
- [90] J. Turner, A. Muraoka, M. Bedenbaugh, B. Childress, L. Pernot, M. Wiencek, Y. K. Peterson, *Front. Microbiol.* **2022**, *13*.
- [91] V. Lavallo, Y. Canac, C. Präsang, B. Donnadieu, G. Bertrand, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 5705-5709.
- [92] H. V. Huynh, *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 9457-9492.
- [93] L. Karl, D. Deißbeck, J. Meisner, C. Ganter, *Chem. Eur. J.* **2025**, *31*, e202501320.
- [94] H. V. Huynh, Y. Han, J. H. H. Ho, G. K. Tan, *Organometallics* **2006**, *25*, 3267-3274.
- [95] a) H. Amouri, *Chem. Rev.* **2023**, *123*, 230-270; b) P. J. Conaghan, C. S. B. Matthews, F. Chotard, S. T. E. Jones, N. C. Greenham, M. Bochmann, D. Credginton, A. S. Romanov, *Nat. Commun.* **2020**, *11*, 1758; c) J. Guhl, D. Sretenović, P. Schmeinck, S. Felekyan, R. Kühnemuth, C. Ganter, C. A. M. Seidel, C. M. Marian, M. Suta, *J. Mater. Chem. C* **2024**, *12*, 10036-10052; d) R. Hamze, M. Idris, D. S. Muthiah Ravinson, M. C. Jung, R. Haiges, P. I. Djurovich, M. E. Thompson, *Front. Chem.* **2020**, *8*, 2020; e) N. L. Phuoc, A. C. Brannan, A. S. Romanov, M. Linnolahti, *Molecules* **2023**, *28*, 4398; f) A. S. Romanov, M. Linnolahti, M. Bochmann, *Dalton Trans.* **2021**, *50*, 17156-17164; g) S. Shi, M. C. Jung, C. Coburn, A. Tadler, D. Sylvinson M. R., P. I. Djurovich, S. R. Forrest, M. E. Thompson,

- J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 3576-3588; h) R. Visbal, M. C. Gimeno, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 3551-3574; i) Z. Wang, X. Sun, C. Xu, B. Ji, *Front. Chem.* **2019**, *7*, 2019; j) Z. Wang, C. Zheng, W. Wang, C. Xu, B. Ji, X. Zhang, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 2157-2164; k) Y.-Y. Yang, R.-C. Hao, Q.-Q. Wu, P. Luo, J. Xu, X.-Y. Dong, C.-X. Zhang, *Inorg. Chem. Frontiers* **2024**, *11*, 4757-4769.
- [96] P. A. Chase, A. L. Gille, T. M. Gilbert, D. W. Stephan, *Dalton Trans.* **2009**, 7179-7188.
- [97] G. D. Frey, V. Lavallo, B. Donnadiou, W. W. Schoeller, G. Bertrand, *Science* **2007**, *316*, 439-441.
- [98] M. Zoghbi, W. John, *Tetrahedron* **1993**, *49*, 10229-10238.
- [99] J. P. Moerdyk, C. W. Bielawski, *Nat. Chem.* **2012**, *4*, 275-280.
- [100] J. P. Moerdyk, D. Schilter, C. W. Bielawski, *Acc. Chem. Res.* **2016**, *49*, 1458-1468.
- [101] J. A. Hyatt, P. W. Reynolds, in *Organic Reactions*, S. 159-646.
- [102] T. T. Tidwell, *ChemInform* **2007**, *38*.
- [103] G. P. Junor, J. Lorkowski, C. M. Weinstein, R. Jazzar, C. Pietraszuk, G. Bertrand, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2020**, *59*, 22028-22033.
- [104] W. Adam, A. Grimison, R. Hoffmann, C. Zuazaga de Ortiz, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 1509-1516.
- [105] M. Zarei, *J. Heterocycl. Chem.* **2017**, *54*, 1161-1166.
- [106] D. F. Shriver, M. A. Drezdson, *The manipulation of air-sensitive compounds*, John Wiley & Sons, **1986**.
- [107] G. Sheldrick, *Acta Crystallographica Section A* **2015**, *71*, 3-8.
- [108] O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard, H. Puschmann, *J. Appl. Crystallogr.* **2009**, *42*, 339-341.
- [109] G. Sheldrick, *Acta Cryst. C* **2015**, *71*, 3-8.
- [110] C. F. Macrae, I. Sovago, S. J. Cottrell, P. T. A. Galek, P. McCabe, E. Pidcock, M. Platings, G. P. Shields, J. S. Stevens, M. Towler, P. A. Wood, *J. Appl. Crystallogr.* **2020**, *53*, 226-235.
- [111] J. L. Herde, J. C. Lambert, C. V. Senoff, M. A. Cushing, in *Inorganic Synthesis*, **1974**, S. 18-20.
- [112] G. Giordano, R. H. Crabtree, R. M. Heintz, D. Forster, D. E. Morris, in *Inorganic Synthesis*, **1990**, S. 88-90.

- [113] S. Ghosh, X. Wang, A. Guram, in *Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis*, **2009**.
- [114] R. Uson, A. Laguna, M. Laguna, D. A. Briggs, H. H. Murray, J. P. Fackler Jr., in *Inorganic Synthesis*, **1989**, S. 85-91.
- [115] M. Schlosser, S. Strunk, *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 741-744.
- [116] Y. Tatsuno, T. Yoshida, S. Otsuka, N. Al-Salem, B. L. Shaw, *Inorganic Synthesis*, **1990**, S. 342-345.
- [117] J. Große-Venhaus, Bachelorarbeit, Heinrich-Heine-Universität (Düsseldorf), **2024**.
- [118] L. Münch, Bachelorarbeit, Heinrich-Heine-Universität (Düsseldorf), **2023**.
- [119] D. Klippenstein, Bachelorarbeit, Heinrich-Heine-Universität (Düsseldorf), **2024**.
- [120] J. Wulkesch, Bachelorarbeit, Heinrich-Heine-Universität (Düsseldorf), **2025**.
- [121] W. L. Armarego, *Purification of laboratory chemicals*, Butterworth-Heinemann, **2017**.
- [122] V. Cornel, in *Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim, **2001**.
- [123] a) G. D. Byrkit, G. A. Michalek, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1950**, *42*, 1862-1875; b) T. Curtius, K. Heidenreich, *Chem. Ber.* **1894**, *27*, 55-58.
- [124] R. Beckert, E. Fanghänel, W. Habicher, P. Metz, D. Pavel, K. Schwetlick, Wiley-VCH, Weinheim, **2004**.
- [125] M. Shimizu, Y. Gama, T. Takagi, M. Shibakami, I. Shibuya, *Synthesis* **2000**, *2000*, 517-520.
- [126] L. E. Manzer, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 8068-8073.
- [127] H. S. Isom, A. H. Cowley, A. Decken, F. Sissingh, S. Corbelin, R. J. Lagow, *Organometallics* **1995**, *14*, 2400-2406.
- [128] S. Bonnet, M. A. Siegler, J. H. van Lenthe, M. Lutz, A. L. Spek, G. van Koten, R. J. M. Klein Gebbink, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, *2010*, 4667-4677.
- [129] G. van Koten, J. T. B. H. Jastrzebski, J. G. Noltes, A. L. Spek, J. C. Schoone, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *148*, 233-245.
- [130] A. H. Cowley, R. A. Jones, M. A. Mardones, J. Ruiz, J. L. Atwood, S. G. Bott, *Angew. Chem., Int. Ed. in English* **1990**, *29*, 1150-1151.