

Elektronenreiche Bis(NHC)-Metallkomplexe als nucleophile Katalysatoren

Dissertation

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Eberhard Karls Universität Tübingen
zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.) vorgelegt von

Dipl.-Chem. Eva Jürgens
aus Steinfurt

Tübingen
2016

Gedruckt mit Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Eberhard Karls Universität Tübingen.

Tag der mündlichen Qualifikation: 23.05.2017

Dekan: Prof. Dr. Wolfgang Rosenstiel

1. Berichterstatter: Prof. Dr. Doris Kunz

2. Berichterstatter: Prof. Dr. Rainer Anwander

3. Berichterstatter: Prof. Dr. Bernd Plietker

Die vorliegende Dissertation entstand im Zeitraum von Juli 2013 bis November 2016 unter der wissenschaftlichen Anleitung von Prof. Dr. Doris Kunz am Institut für Anorganische Chemie der Eberhard Karls Universität Tübingen.

Some people never go crazy. What truly horrible lives they must lead.

- Charles Bukowski-

Abstract (deutsch)

Die vorliegende Dissertation befasst sich mit der Synthese von elektronenreichen Bis(NHC)-Pincerkomplexen, abgeleitet vom 3,6-Di-*tert*-butyl-1,8-bis(imidazolin-2-yliden)-9-carbazolid (bimca) sowie deren Charakterisierung und Anwendung als nucleophile Katalysatoren. Im ersten Teil der Forschungsarbeit wurde die Synthese der für die Darstellung der Proliganden benötigten Vorstufe optimiert. Die neu erarbeitete Synthese ist schneller und liefert höhere Ausbeuten als die bisher bekannte Methode. Ausgehend von dieser Grundvorstufe konnte anschließend eine Ligandbibliothek mit mehr als zehn unterschiedlichen Vertretern des Bimcaliganden synthetisiert werden, darunter symmetrische und unsymmetrische Systeme, die wahlweise *N*-Alkyl- oder *N*-Arylsubstituenten tragen. Durch Deprotonierung mit Lithiumbasen konnten [Li(bimca)]-Komplexe erhalten und als Transmetallierungsreagenzien eingesetzt werden.

Der zweite Teil der Forschungsarbeit beschreibt zunächst die Synthese und Charakterisierung von quadratisch-planaren $[M(\text{bimca}^R)\text{CO}]$ - beziehungsweise von hochreaktiven T-förmigen $[M(\text{bimca}^R)]$ -Komplexen ($M = \text{Rh, Ir}$). Diese wurden anschließend als nucleophile Katalysatoren in Reaktionen mit Dreiringheterocyclen getestet. Zusätzlich wurde der Reaktionsmechanismus der *Meinwald*-Umlagerung mit $[M(\text{bimca}^{\text{Me}})\text{CO}]$ untersucht. Die dargestellten, maskierten dreifachkoordinierten Rhodiumkomplexe erwiesen sich dabei für die selektive *Meinwald*-Umlagerung von terminalen Epoxiden zu Methylketonen als hervorragend geeignet. Aktuell ist der $[\text{Rh}(\text{bimca}^{\text{Homo}})]$ -Komplex der effizienteste Katalysator für diese Reaktion.

Im dritten Teil der Dissertation konnten gezielt Ruthenium- sowie Kupfer- und Goldkomplexe dargestellt werden. Die resultierenden Metallkomplexe weisen vielfältige Koordinationsmodi des Bimcaliganden auf. Einer der Rutheniumkomplexe zeigt beispielsweise einen facialen Koordinationsmodus des Pincerliganden an das Rutheniumzentrum. Bei den Au^{I} - und Cu^{I} -Komplexen liegen in Lösung meistens mehrere Verbindungen im Gleichgewicht vor. Die Molekülstrukturen einiger interessanter Cu^{I} -Verbindungen wurden über eine Kristallstrukturanalyse identifiziert. Alle Cu^{II} - und Au^{III} -Komplexe konnten - anders als üblich - durch eine direkte Transmetallierung mit Metallvorstufen der jeweiligen Oxidationsstufe umgesetzt werden.

Abstract (english)

This doctoral thesis focuses on the synthesis and characterization of electron rich bis(NHC)-pincer ligands derived from 3,6-di-*tert*-butyl-1,8-bis(imidazolin-2-ylidene)-9-carbazolide (bimca) and their use as nucleophilic catalysts.

The first part deals with a new synthesis of the versatile bis(imidazole)carbazole framework. This framework established a basis, which was then used to construct a library of fully characterized bis(imidazolium) salt pre-ligands. These were found to vary in the steric and electronic parameters of the subsequently formed NHC moieties. The deprotonation of the bisimidazolium salts with different bases was investigated.

The second part focuses on the synthesis of nucleophilic square-planar $[M(\text{bimca}^R)\text{CO}]$ and T-shaped $[M(\text{bimca}^R)]$ complexes ($M = \text{Rh, Ir}$) as well as their chemistry with three-membered ring heterocycles. The rhodium complexes were elaborately investigated as nucleophilic catalyst for the regioselective *Meinwald* rearrangement of monoalkylated epoxides into methyl ketones. According to current literature, the highly reactive rhodium complex $[\text{Rh}(\text{bimca}^{\text{Homo}})]$ is considered to be the best catalyst for this transformation. A detailed investigation of the mechanism is presented.

In the third part, copper, gold, and ruthenium complexes which offer a great variety of different coordination modes, were studied. The unexpected Cp-like behavior of an anionic bis(NHC)carbazolide pincer ligand coordinating to a Cp^*Ru fragment in a facial mode is presented. Different Cu^I complexes were synthesized in solution and their unusual coordination geometries were verified by single-crystal X-ray structure analyses. Cu^{II} and Au^{III} chlorido complexes were obtained by transmetallation from their respective lithium complexes. Contrary to most procedures described in literature, KAuCl_4 could be used as a metal precursor for the direct synthesis of the Au^{III} complex.

Inhaltsverzeichnis

Abstract (deutsch)	i
Abstract (english)	iii
Inhaltsverzeichnis	ix
1. Einleitung	1
1.1. N-heterocyclische Carbene	1
1.2. Bis(NHC)-Pincer-Liganden	4
2. Zielsetzung	7
3. Ligandsynthese	9
3.1. Optimierungen in der Synthese des Grundgerüsts (A-D)	9
3.1.1. Synthese nach Moser	9
3.1.2. Syntheseoptimierung	10
3.2. Darstellung der Bisimidazoliumvorstufen 1	13
3.2.1. Symmetrische, unverknüpfte Bisimidazoliumsalze	16
3.2.2. Verknüpfte Bisimidazoliumsalze	23
3.2.3. Unsymmetrische Bisimidazoliumsalze	30
3.3. Vergleich der Eigenschaften aller dargestellten Bisimidazoliumsalze . .	33
4. Alkalimetallkomplexe	39
4.1. Darstellung von Lithiumkomplexen 2	39
4.2. Versuche zur Darstellung von Natriumkomplexen	46
4.3. Darstellung von Kaliumkomplexen 2-K	47
4.4. Versuche zur Darstellung von Caesiumkomplexen	49
4.5. Deprotonierungsexperimente mit organischen Basen	52
5. Rhodiumcarbonylkomplexe	55
5.1. Komplexe von Typ $[\text{Rh}(\text{bimca}^{\text{R}})\text{CO}]$ (3)	55
5.2. Komplexe vom Typ $[\text{Rh}(\text{bimca}^{\text{R}})(\text{CO})_2]$ (3e,f)	59

6. Carbonylfreie Rhodiumkomplexe	65
6.1. Direkte Darstellung carbonylfreier Rhodiumkomplexe	67
6.1.1. Darstellung von $[\text{Rh}(\text{bimca})_2\text{Rh}(\text{cod})\text{Br}]$ (9d)	69
6.1.2. Darstellung von $[\text{Rh}(\text{bimca}^{\text{Py}})]$ (10i)	70
6.1.3. Darstellung von $[\text{Rh}(\text{bimca}^{\text{Homo}})]$ (10j)	75
6.2. Darstellung von CO-freien Rhodiumkomplexen durch CO-Abstraktion	80
6.2.1. Decarbonylierung von Rhodium(I)-Verbindungen mit TMANO	81
7. Rhodium(III)-Komplexe	85
7.1. Oxidative Additionen mit $[\text{Rh}(\text{bimca}^{\text{R}})\text{CO}]$ (3)	85
7.2. Oxidative Additionen mit $[\text{Rh}(\text{bimca}^{\text{R}})]$ (10)	88
8. Iridiumkomplexe	93
8.1. Komplexe von Typ $[\text{Ir}(\text{bimca}^{\text{R}})\text{CO}]$ (4)	93
8.2. Komplexe von Typ $[\text{Ir}(\text{bimca}^{\text{R}})]$ (16)	94
9. Katalyseexperimente mit heterocyclischen Dreiringen	99
9.1. <i>Meinwald</i> -Umlagerung von Epoxiden mit den Rhodiumcarbonylkomplexen 3	99
9.1.1. Optimierung der Reaktionsbedingungen mit 3a als Katalysator	102
9.1.2. Reaktionen mit unterschiedlichen Substraten	107
9.1.3. Mechanistische Untersuchungen mit 3a	109
9.1.4. Einfluss der <i>N</i> -Substituenten auf die Reaktionsgeschwindigkeit	119
9.2. <i>Meinwald</i> -Umlagerungen mit den carbonylfreien Katalysatoren 10,16 .	121
9.3. Desoxygenierung von Epoxiden unter CO-Druck	127
9.3.1. Optimierung der Reaktionsbedingungen	129
9.3.2. Reaktionen mit unterschiedlichen Substraten	132
9.4. Umlagerung von Azirdinen	134
9.4.1. Optimierung der Reaktionsbedingungen	135
9.5. Carbonylierungen von Aziridinen	136
9.5.1. Erste Experimente und Ergebnisse	137
10. Komplexe der Münzmetalle	139
10.1. Kupferkomplexe	139
10.1.1. Darstellung von Kupfer(I)-Verbindungen	140
10.1.2. Reaktion mit unterschiedlichen Liganden	151
10.1.3. Synthese von Kupfer(II)-Verbindungen	155
10.2. Goldkomplexe	161
10.2.1. Synthese von Gold(I)-Verbindungen	161
10.2.2. Synthese von Gold(III)-Verbindungen	162

11. Rutheniumkomplexe	167
11.1. Rutheniumcarbonylkomplexe	168
11.2. Rutheniumcyclopentadienylkomplexe	171
12. Zusammenfassung	177
13. Experimenteller Teil	185
13.1. Arbeitstechniken	185
13.1.1. Allgemeines	185
13.1.2. Methoden der Charakterisierung	185
13.2. Verwendete Reagenzien	188
13.2.1. Diphenyliodoniumtetrafluoroborat ^[68] (L)	188
13.2.2. Caesiumtribromid ^[123]	189
13.3. Ligandsynthesen	190
13.3.1. 3,6-Di- <i>tert</i> -butylcarbazol ^[62] (B)	190
13.3.2. 1,8-Diiod-3,6-di- <i>tert</i> -butyl-9 <i>H</i> -carbazol (C)	191
13.3.3. 3,6-Di- <i>tert</i> -butyl-1,8-di-1 <i>H</i> -imidazol-1-yl-9 <i>H</i> -carbazol (D)	192
13.4. Symmetrische Bisimidazoliumsalze	193
13.4.1. Hbimca ^{<i>i</i>Pr} · 2 HBr ^[56] (1d)	193
13.4.2. Hbimca ^{Allyl} · 2 HBr (1e)	194
13.4.3. Hbimca ^{C5} · 2 HBr (1f)	195
13.4.4. Hbimca ^{Bn} · 2 HBr (1g)	196
13.4.5. Hbimca ^{Ph} · 2 HBF ₄ (1h)	197
13.4.6. Hbimca ^{Py} · 2 HCl (1i)	198
13.4.7. Hbimca ^{Py} · 2 HBPh ₄ (1i')	199
13.4.8. Hbimca ^{Homo} · 2 HBr (1j)	200
13.4.9. Hbimca ^H · 2 HI (1k)	201
13.5. Unsymmetrische Bisimidazoliumsalze	202
13.5.1. Hbimca ^{Me} · HI (1l)	202
13.5.2. Hbimca ^{Me,Et} · HI · HBF ₄ (1n)	203
13.5.3. Hbimca ^{Me,Homo} · HI · HBr (1o)	204
13.6. Lithiumkomplexe	205
13.6.1. [Li(bimca ^{<i>n</i>Pr})] (2c)	205
13.6.2. [Li(bimca ^{<i>i</i>Pr})] (2d)	206
13.6.3. [Li(bimca ^{Allyl})] (2e)	207
13.6.4. [Li(bimca ^{Ph})] (2h)	208
13.6.5. [Li(bimca ^{Py})] (2i)	209
13.6.6. [Li(bimca ^{Homo})] (2j)	210
13.7. Kaliumkomplexe	211
13.7.1. [K(bimca ^{Me})](2a-K)	211

Inhaltsverzeichnis

13.7.2.	[K(bimca ^{iPr})] (2d-K)	212
13.8.	Einfach deprotonierte Spezies	213
13.8.1.	[bimca ^{Me} (2H)]Br (2a-2H)	213
13.8.2.	[bimca ^{iPr} (2H)]Br (2d-2H)	214
13.9.	Rhodiumkomplexe	215
13.9.1.	[Rh(bimca ^{Me})CO] (3a)	215
13.9.2.	[Rh(bimca ^{iPr})CO] (3d)	216
13.9.3.	[Rh(bimca ^{Ph})CO] (3h)	217
13.9.4.	[Rh(bimca ^{Py})CO] (3i)	218
13.9.5.	[Rh(bimca ^{Py})CNCH ₃] (3i-CNCH₃)	219
13.9.6.	[Rh(bimca ^{Allyl})(CO) ₂] (3e)	220
13.9.7.	[Rh(bimca ^{C5})(CO) ₂] (3f)	221
13.10.	Iridiumkomplexe	222
13.10.1.	[Ir(bimca ^{iPr})CO] (4d)	222
13.10.2.	[Ir(bimca ^{Ph})CO] (4h)	223
13.10.3.	[Ir(bimca ^{Py})CO] (4i)	224
13.11.	Carbonylfreie Rhodium- und Iridiumkomplexe	225
13.11.1.	[Rh(bimca ^{Ph})CO] (10h)	225
13.11.2.	[Rh(bimca ^{Py})] (10i)	226
13.11.3.	[Rh(bimca ^{Homo})] (10j)	228
13.11.4.	[Rh(bimca ^{Me,Homo})] (10o)	229
13.11.5.	[Ir(bimca ^{Homo})] (16j)	231
13.12.	M(III)verbindungen (M = Rh, Ir)	232
13.12.1.	[Rh(bimca ^{iPr})(I)(CO)(Me)] (13d)	232
13.12.2.	[Rh(bimca ^{Py})(I)(Me)(CO)] (13i)	233
13.12.3.	[Rh(bimca ^{Py})(I)(Me)] (15i)	234
13.12.4.	[Rh(bimca ^{Me})(Br) ₂ (CO)] (14a)	235
13.12.5.	[Rh(bimca ^{Ph})(Br) ₂ (CO)] (14h)	236
13.13.	Weitere Metallkomplexe	237
13.13.1.	Darstellung von [Cu ^I (bimca ^R)]-Komplexen (20-24)	237
13.13.2.	[Cu(bimca ^{Me})Cl] (25a)	239
13.13.3.	[Au(bimca ^{Me})Cl] (27a)	240
13.13.4.	[Ru(bimca ^{Homo})Cp*] (30j)	241
13.14.	Katalyseexperimente zur Epoxidumlagerung	242
13.14.1.	Allgemeine Durchführung mit 3a	242
13.14.2.	Allgemeine Durchführung mit 10j	242
13.14.3.	Darstellung von 6a^P	243
13.14.4.	Darstellung von 6a^H	244
13.14.5.	Darstellung von 7a^P	245

13.14.6. Darstellung von 8a^P	247
A. Danksagung	249
B. Abkürzungsverzeichnis	251
C. Röntgenstrukturdaten	253
C.1. Hbimca ^{Allyl} · 2 HBr (1e)	253
C.2. Hbimca ^{C₅} · 2 HBr (1f)	255
C.3. Hbimca ^{Benzyl} · 2 HBr (1g)	257
C.4. Hbimca ^{Phenyl} · 2 HBF ₄ (1h)	259
C.5. Hbimca ^{Homo} · 2 HBr (1j)	261
C.6. [Rh(bimca ^{Phenyl})CO] 3h	263
C.7. 8a^H	265
C.8. 8a^S	267
C.9. [Cu(bimca ^{Me})Cl] 26a	269
C.10. [Cu(bimca ^{Me}) ₂ Cl] ⁺ [CuCl ₂] ⁻ 26a	271
C.11. [Ru(bimca ^{Homo})Cp*] 30j	273
D. Molekülverzeichnis	275
E. Veröffentlichungen	281
F. Literaturverzeichnis	283

1.1. N-heterocyclische Carbene

N-heterocyclische Carbene (NHC) haben sich in den letzten Jahrzehnten zu einer bedeutenden Ligandklasse für Übergangsmetallkatalysatoren entwickelt.^[1-6] Der Begriff NHC beschreibt dabei eine breite Palette von Motiven, die als Gemeinsamkeit einen Carbenkohlenstoff eingebettet in einen stickstoffhaltigen Heterocyclus aufweisen.^[7-9] Während in der aktuellen Literatur NHC-Systeme, basierend auf Triazol-, Thiazol-, Oxazolsystemen oder auch sechs- und siebengliedrigen Heterocyclen, diskutiert werden^[10-12], gelten Heterocyclen mit zwei Stickstoffatomen (Imidazolin-, Imidazolidin- und Benzimidazolinylidene) als klassische Verbindungen. Die Vertreter der am weitesten verbreiteten Klasse der Imidazolinylidene wurden zuerst von *Wanzlick* und *Schönherr*^[13] sowie von *Öfele*^[14] als Liganden in Metallkomplexen dargestellt. Die Molekülstruktur für 1,3-Di-(1-adamantyl)imidazolin-2-yliden konnten *Arduengo* und Mitarbeiter^[15] bereits 1991 über eine Einkristallstrukturanalyse bestimmen.

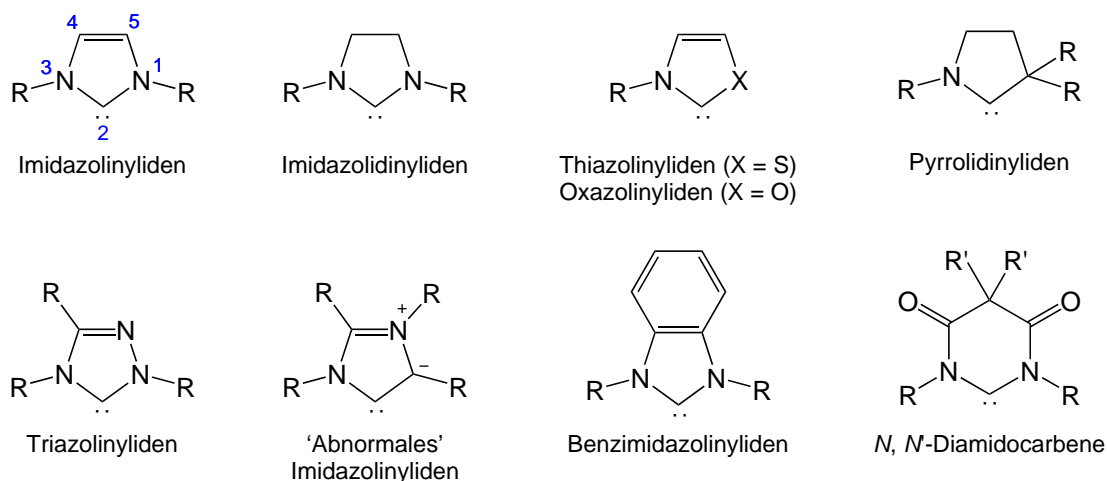


Abbildung 1.1.: Übersicht ausgewählter NHC-Systeme basierend auf verschiedenen Grundkörpern.

Im Vergleich zu den meisten anderen Carbenen^[10] sind N-heterocyclische Carbene nucleophile Verbindungen.^[16] Grund dafür ist einerseits die kinetische Stabilisierung des Elektronensextetts am Kohlenstoff durch sterisch anspruchsvolle Substituenten, andererseits die elektronische Stabilisierung über eine mesomere Wechselwirkung, sowie den negativen induktiven Effekt der Stickstoffatome. NHC liegen in einem Sigulettgrundzustand^[17] vor, bei dem das HOMO als formal sp^2 -hybridisiertes Orbital am Kohlenstoffatom und das leere p-Orbital als LUMO beschrieben wird. Dabei wird über die induktive Wechselwirkung Elektronendichte aus dem σ -Orbital abgezogen und gleichzeitig über den mesomeren Effekt in das p-Orbital doniert. Dieser Zusammenhang ist in vereinfachter Form im abgebildeten Molekülorbitalschema für die gesättigten Vertreter der NHC in Abbildung 1.2 dargestellt. Aufgrund der Delokalisierung des

Kapitel 1. Einleitung

6π -Elektronensystems der ungesättigten Imidazolinyllidene werden Lage und Aussehen der Orbitale durch Konjugation beeinflusst.^[18] Über die Bent'sche Regel kann dabei der Einfluss der Substituenten am NHC auf den s-Charakter des Carbenkohlenstoffs beschrieben werden.^[19] Der aromatische Charakter des Heterocyclus trägt ebenfalls zur Stabilisierung von NHC bei, so dass Vertreter der Imidazolinyllidene um etwa 25 kcal/mol stabiler als ihre gesättigten Vertreter sind.^[20]

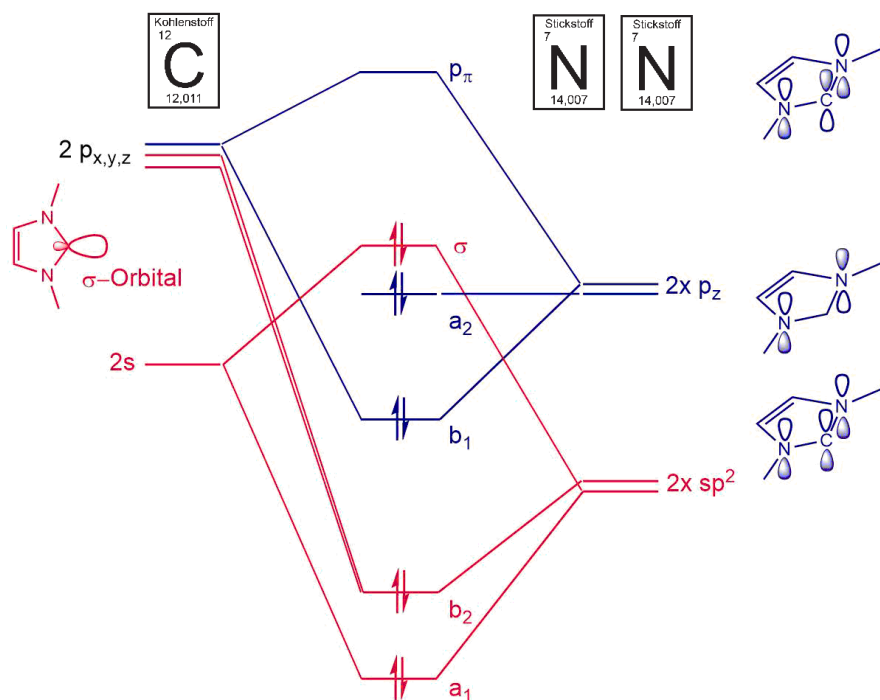


Abbildung 1.2.: Ausschnitt aus dem vereinfachten MO-Schema eines gesättigten N-heterocyclischen Carbens.

Diese Einflüsse spiegeln sich auch in der Molekülstruktur freier NHC wieder. Prinzipiell sind für die Vertreter - ausgehend vom Imidazol - folgende Trends zu beobachten: Im Vergleich zu den Imidazoliumsalzen ist die C₂-N-Bindung verlängert während sich der Winkel (N-C₂-N) verkleinert. Beides steht mit einem erhöhtem s-Charakter des HOMO am Carbenkohlenstoffatom (C₂) im Einklang.

Im Vergleich zu Phosphanliganden sind NHC die besseren Elektronendonoren.^[3] Auf diesem Gebiet wurden verschiedenste Untersuchungen durchgeführt und in zahlreichen Übersichtsartikeln zusammengefasst. Auch der Anteil von π -Hin- und Rückbindung wurde ausführlich untersucht.^[17,21] Der σ -Donorcharakter kann durch die Eigenschaften des NHC-Grundkörpers gesteuert werden. Beispielsweise kann der s-Charakter am C₂-Atom durch die Substituenten am NHC beeinflusst werden.

Vereinfacht dargestellt führen elektronenziehende Substituenten (-I-Effekt) zu einem

1.1. N-heterocyclische Carbene

kleineren N-C-N-Winkel im Fünfring. Daraus folgt ein steigender p-Charakter in der N-C₂-Bindung und ein erhöhter s-Charakter des σ -Orbitals am C₂-Kohlenstoffatom. Analytisch können die Eigenschaften über spektroskopische Untersuchungen des freien NHC, des Azoliumsalses und der generierten Metallkomplexe, charakterisiert werden (siehe Abbildung 1.3). Dazu werden häufig folgende Methoden genutzt: der Tolman Electronic Parameter^[22] (TEP) zur Quantifizierung der Gesamtwirkung eines Liganden (Ni-, Ir-Carbonyl-NHC-Komplexe) und die Untersuchung der C-H-Kopplungskonstanten^[23] (Azoliumsalses) sowie die chemische Verschiebung von ³¹P und ⁷⁷Se der Phosphinidenen und Selenoharnstoffen mittels NMR-Spektroskopie. Bei der letzten Methode kann zwischen σ -Donor- und π -Akzeptoreigenschaften experimentell unterschieden werden.^[23-26]

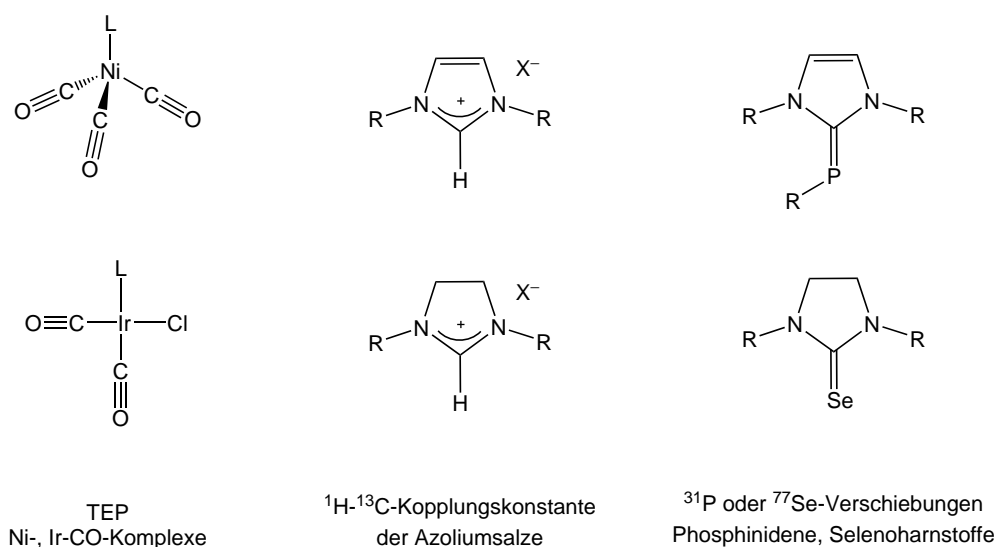


Abbildung 1.3.: Ausgewählte Möglichkeiten zur Charakterisierung der elektronischen Eigenschaften von NHC-Liganden.

NHC-Komplexe konnten mit fast allen Metallatomen des Periodensystems beschrieben werden. Die erhaltenen Komplexe mit Übergangsmetallen weisen im Vergleich zu Phosphankomplexen eine deutlich kürzere Metall-Ligandbindung von etwa zwei Ångström auf, die Ausdruck der starken Wechselwirkung zwischen Metall und NHC ist. Die hohe Dissoziationsenergie der NHC-Metallbindung führt zu einer hohen thermischen Stabilität der synthetisierten Komplexe.^[7,9]

Aufgrund dieser Eigenschaften und der Möglichkeit die sterischen und elektronischen Eigenschaften der NHC-Liganden mit wenig Aufwand zu verändern^[27] haben NHC und ihre Verbindungen Anwendung in den unterschiedlichsten Gebieten der Chemie gefunden. Im Bereich der Katalyse zeigen diverse NHC-Metallkomplexe eine hohe Aktivität in homo- sowie heterogenen Systemen.^[1,2,5,28] Zusätzlich werden freie NHC auch

als Organokatalysatoren^[29] eingesetzt. Komplexe unterschiedlicher Metalle wurden hinsichtlich ihrer physikalischen und biologischen Eigenschaften charakterisiert und konnten als Bausteine in funktionellen Materialien und in medizinischen Anwendungen eingesetzt werden.^[30-32]

1.2. Bis(NHC)-Pincer-Liganden

Um die Eigenschaften der NHC besonders gut zu nutzen, werden diese Einheiten häufig in größere Ligandsysteme eingebunden. So entstehen bis-, tris-, und tetradentate Verbindungen, die als chelatisierende oder verbrückende Liganden mit Metallzentren interagieren können.^[6,33,34] Häufig werden dabei Pincerliganden^[35-37] mit NHC-Donoreinheiten kombiniert. Generell bietet der Einbau von mehr als einer NHC-Einheit in einen Liganden einige Vorteile. Zusätzlich zur - durch den Chelateffekt - erhöhten Stabilität der Metallkomplexe kommt es in Komplexen mit lewisaciden Metallatomen durch den erhöhten Elektronendonorcharakter des Liganden zu einer zusätzlichen Stabilisierung der Komplexe. Die resultierende höhere Elektronendichte am Metallzentrum macht diese Komplexe zu nucleophilen Reagenzien, die in der Lage sind, leicht oxidative Additionen einzugehen. Außerdem werden weitere Liganden mit einem hohen π -Rückbindungscharakter, wie beispielsweise Carbonyle oder Posphane, stärker an das Metallzentrum gebunden, während Hydrido- oder Alkyliliganden aufgrund ihres hohen σ -Donorcharakters leichter abgespalten werden können.^[38]

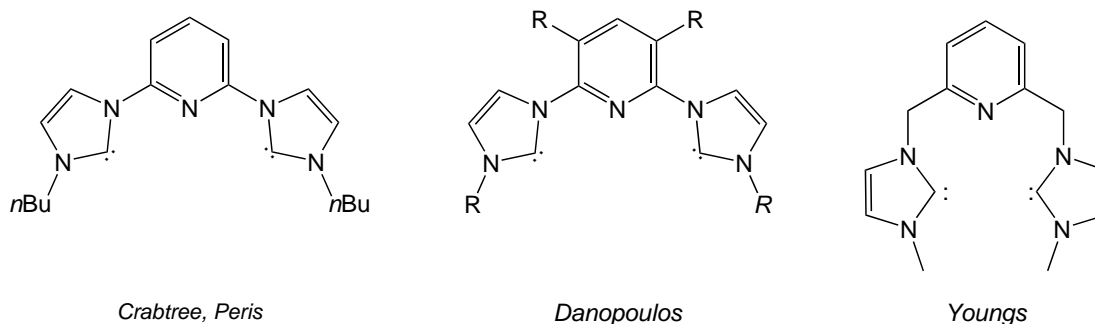


Abbildung 1.4.: Bekannte neutrale CNC-Bis(NHC)-Pincerkomplexe.

Die in dieser Arbeit verwendeten Liganden bestehen aus zwei NHC-Einheiten, die in ein monoanionisches Pincersystem eingebaut wurden. Aus diesem Grund wird im Weiteren nur auf pincerartige Systeme mit zwei NHC-Einheiten eingegangen.

Inspiziert durch die Arbeiten von *Shaw*^[35] wurden Pincergerüste in den vergangenen 40 Jahren zu einer viel genutzten Ligandklasse in der Koordinationschemie wei-

terentwickelt. Die Einfachheit der durchzuführenden Modifizierungen, insbesondere durch die Möglichkeit der Einführung unterschiedlicher Substituenten an den NHC-Stickstoffatomen, hat zu einer Fülle neuer Publikationen im Bereich der NHC-basierten Pincerkomplexe geführt.^[33,39,40] Der prinzipielle Aufbau eines Pincerliganden als tridentater 6-Elektronenligand wird durch den Einbau von NHC-Einheiten als Donorfunktionalitäten nicht beeinflusst. Der Ligand besteht in diesem Fall aus zwei transständigen NHC und einer neutralen oder anionischen Funktion im Rückgrat.

Peris und *Crabtree* konnten im Jahr 2001 den ersten Bis(NHC)-Pincerliganden überhaupt beschreiben.^[41] Der neutrale CNC-Ligand besitzt ein Pyridinrückgrat, welches in der Gruppe um *Youngs* durch die Einführung zweier Methylengruppen zwischen der Pyridin- und der Carbeneinheit weiterentwickelt wurde (siehe Abbildung 1.4).^[42] Das erste monoanionische System (siehe Abbildung 1.5) mit einem Diethylenamidrückgrat wurde von *Douthwaite* beschrieben und mit Palladiumvorstufen umgesetzt.^[43] Weitere Systeme wurden in den Arbeitsgruppen um *Luo*^[44], *Hollis*^[45], *Chianese*^[46,47] und *Braunstein*^[48] synthetisiert. Die Ligandsysteme unterscheiden sich hauptsächlich in der Verknüpfung der Carbeneinheiten mit dem Rückgrat, bei der es sich entweder um eine direkte Verknüpfung (C-E-C-Systeme) oder eine Verknüpfung über CH₂-Gruppen (C-CH₂-E-CH₂-C-Systeme) handelt.

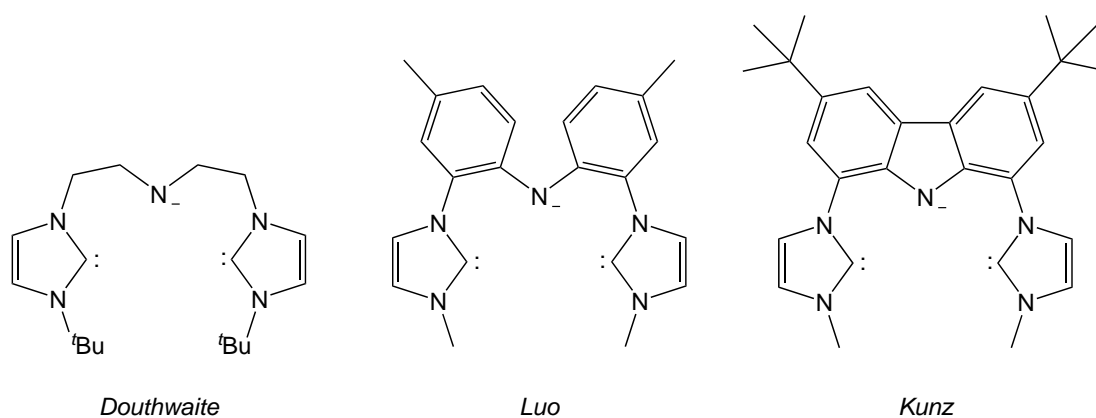


Abbildung 1.5.: Bekannte monoanionische Bis(NHC)-CNC-Pincerkomplexe.

Zur Synthese von Metallkomplexen werden die Imidazoliumsalze entweder mit Silberoxid umgesetzt und anschließend auf das gewünschte Metall transmetalliert oder direkt mit basischen Metallvorstufen umgesetzt. Dabei werden primär Palladiumkomplexe als Katalysatoren für C-C-Knüpfungsreaktionen oder Rutheniumkomplexe synthetisiert.^[40] Desweiteren sind einige Rhodium- und Iridiumkomplexe bekannt. Diese finden Anwendung in Hydroaminierungen, -silylierungen und -borylierungen sowie Dehydrierungs- und Hydrierungsreaktionen.^[38,40]

Kapitel 1. Einleitung

Das in dieser Arbeit verwendete Ligandensystem wurde erstmals 2007 von *Moser* in der Arbeitsgruppe *Kunz* synthetisiert.^[49] Es zeichnet sich durch ein vollständig konjugiertes, sp²-hybridisiertes System aus. Das Rückgrat bildet eine Carbazoleinheit, die sich zur Ausbildung von stabilen pincerartigen Metallkomplexen schon mit schwachen Basen deprotonieren lässt. Auf diesem Wege konnten bereits Rhodium- und Iridiumkomplexe sowie Verbindungen mit Nickel, Palladium und Platin synthetisiert werden.^[50-52] Die Eigenschaften dieser Komplexe wurden untersucht und ihre Eignung als Katalysatoren in verschiedenen Reaktionen getestet.

Übergangsmetallkomplexe von Bis(NHC)-Pincersystemen stellen aufgrund ihrer Eigenschaften (siehe Kapitel 1) eine vielversprechende Klasse von Katalysatoren dar. Der Bimcaligand (3,6-Di-*tert*-butyl-1,8-bis(imidazolin-2-ylidene)-9-carbazolid) wurde 2007 im Arbeitskreis *Kunz* entwickelt. Seine Rhodium- und Iridium- sowie Nickel-, Palladium- und Platin Komplexe wurden bislang synthetisiert und deren Eigenschaften charakterisiert.^[53-55] In meiner Diplomarbeit^[56] konnte ich bereits den Einsatz von $[\text{Rh}(\text{bimca}^{\text{Me}})\text{CO}]$ (**3a**) als Katalysator für die Umwandlung von Epoxiden in Ketone beschreiben.

Im Rahmen dieser Arbeit soll der zur Produktbildung führende Mechanismus aufgeklärt werden und genauere Erkenntnisse über die Bildung des beschriebenen Desaktivierungsprodukts gewonnen werden, um dessen Bildung anschließend zu minimieren. Im Anschluss daran sollen die Methylgruppen an den Imidazoleinheiten durch sterisch anspruchsvollere Alkyl- oder Arylgruppen ersetzt werden, um sowohl die sterischen Effekte als auch den elektronischen Einfluss dieser Reste auf die Katalyse zu untersuchen. Dabei soll die Bildung des Desaktivierungsprodukts durch eine Erhöhung des sterischen Drucks am Metallzentrum reduziert werden. Als weitere, vielversprechende Möglichkeit zur Verbesserung der Reaktionsumsätze sollen CO-freie Rhodium- und Iridiumkomplexe dargestellt werden, bei denen die vierte Koordinationsstelle durch einen möglichst schwach bindenden Liganden abgesättigt wird.

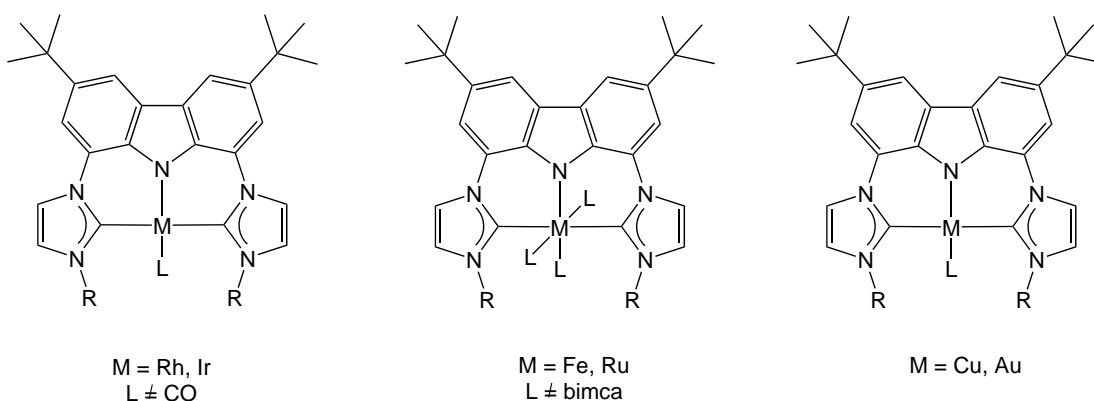


Abbildung 2.1.: Im Rahmen dieser Arbeit sollen hauptsächlich Rhodium- und Iridiumkomplexe ohne Carbonylliganden sowie Verbindungen mit Ruthenium, Eisen, Gold und Kupfer als Zentralatom synthetisiert werden.

Ein weiteres Ziel dieser Arbeit ist die Synthese von neuen Übergangsmetallkomplexen, um die Koordinationseigenschaften des Bimcaliganden genauer zu untersuchen. Insbesondere sollen die Komplexe der Münzmetalle und des Eisen, beziehungsweise Rutheniums zugänglich gemacht werden. Aufgrund von Erkenntnissen aus vorherigen Arbeiten war bekannt, dass dazu eine Veränderung des Ligandensystems nötig ist. Ansonsten kommt es, insbesondere bei zweiwertigen Metallvorstufen, zur Bildung

Kapitel 2. Zielsetzung

von stabilen 18-Elektronenkomplexen des Typs $[M(\text{bimca})_2]$ ($R = \text{Fe, Ru}$) **F** (siehe Abbildung 3.6). Hierzu können Liganden mit erhöhtem sterische Anspruch eingesetzt werden. Zusätzlich sollten noch Liganden entwickelt werden, die eine oder zwei weitere Donorfunktionalitäten besitzen, um die Anlagerung eines zweiten Liganden zu verhindern.

Spezifisch sollen die folgenden Punkte untersucht werden:

1. Entwicklung eines Syntheseprotokolls zur Darstellung von aryl- und heteroaryl-substituierten Bisimidazoliumsalzen
2. Synthese und Charakterisierung einer speziell auf die synthetischen Probleme abgestimmten Ligandenbibliothek
3. Durchführung mechanistischer Untersuchungen zur rhodiumkatalysierten *Meinwald*-Umlagerung von Epoxiden
4. Darstellung von CO-freien Rhodium- und Iridiumkomplexen
5. Darstellung von Komplexen der Münzmetalle
6. Darstellung von Eisen- und Rutheniumkomplexen

3.1. Optimierungen in der Synthese des Grundgerüsts (A-D)

3.1.1. Synthese nach Moser

Die erste Syntheseroute für die Darstellung von 3,6-Di-*tert*-butyl-1,8-di-1*H*-imidazol-1-yl-9*H*-carbazol (**D**) wurde von Moser ausgehend von 9*H*-Carbazol (**A**) beschrieben.^[49,53] Dabei erfolgt die Darstellung von **B** über eine *Friedel-Crafts-Alkylierung* mit *tert*-Butylchlorid und Aluminiumchlorid (AlCl₃) als Lewisäure in Dichlormethan (siehe Abbildung: 3.1).^[57] Anschließend kann das erhaltene 3,6-Di-*tert*-butyl-9*H*-carbazol (**B**) analog der Synthesevorschrift von Nakada für 3,6-Diphenyl-1,8-diiod-9*H*-carbazol mit Iod und Periodsäure in Eisessig iodiert werden (siehe Abbildung 3.1).^[58] Analog zur Literaturvorschrift nach Buchwald^[59] konnte die Kupplung des iodierten Carbazols **C** mit Imidazol über eine kupferkatalysierte *Ullmann-Kupplung* mit [(CuOTf)₂PhH] als Katalysator durchgeführt werden (siehe Abbildung 3.4).

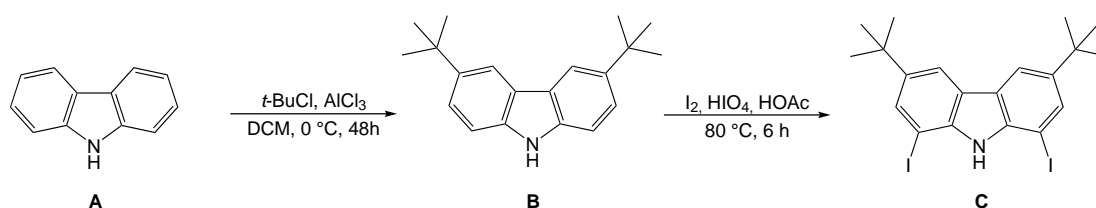


Abbildung 3.1.: Die Synthese nach Moser lieferte **C** in Ausbeuten von unter 20 %.

Dieser Syntheseweg stellte sich während der Synthese neuer Bisimidazoliumsalze als problematisch heraus. Die Ausbeute für **D** über alle drei Stufen ist mit knapp 15 % sehr gering. Zusätzlich gab es mehrere synthetische Probleme. Die Ausbeute der Alkylierung variiert - je nach Reinheit und Hersteller des Aluminiumchlorids - sehr stark. Bei Ansätzen über 10 g kommt es hauptsächlich zur Bildung von mehrfach alkylierten Produkten. Diese lassen sich nur unzureichend voneinander trennen. Die Ausbeute bei Ansätzen unter 10 g liegt im besten Fall bei 75 %. Durch eine Iodierung von **B** nach der obigen Vorschrift erhält man **C** mit Ausbeuten zwischen 20 - 30 %, damit ist diese Umsetzung der limitierende Faktor in der Ligandsynthese. Nach unseren¹ Erfahrungen ist die Reaktion prinzipiell sehr unselektiv, so dass einerseits auch monoiodierte Produkte entstehen. Zusätzlich kommt es bei zu drastischen Reaktionsbedingungen oder zu langen Reaktionszeiten zu einer Abspaltung der *tert*-Butylgruppen des Carbazols. Die anschließende säulenchromatografische Aufreinigung des Rohprodukts liefert eine unzureichende Trennung. Das erhaltene, rosafarbene Produkt muss noch mehrfach umkristallisiert werden, um die vollständige Abtrennung aller anorganischen (insbe-

¹Die Optimierung wurde in Zusammenarbeit mit Theresa Schmidt im AK Kunz durchgeführt.

Kapitel 3. Ligandsynthese

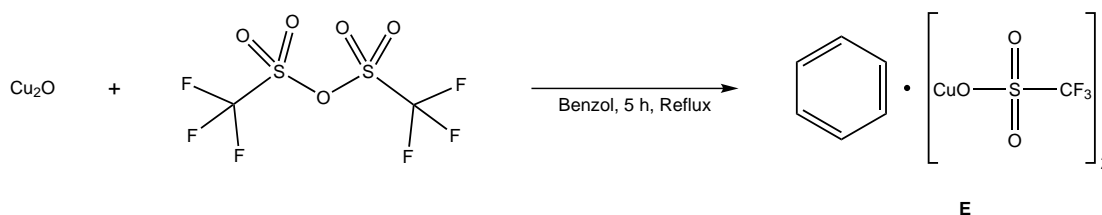


Abbildung 3.2.: Darstellung von **E** nach Kochi^[60] durchgeführt im Rahmen der Bachelorarbeit von Trzmiel im Arbeitskreis Kunz.

sondere Iod- und Schwefelverbindungen) zu gewährleisten. Diese vergiften ansonsten im nächsten Syntheseschritt den Kupferkatalysator. Insgesamt kommt es so zu hohen Ausbeuteverlusten während der Aufreinigung und damit zu einer Ausbeute von unter 30 %.

Die durchgeführte Kupplung von **C** mit Imidazol liefert, unter den von Moser angegebenen Bedingungen^[49], mit dem vor 2015 bei Sigma-Aldrich erworbenen Kupferkomplex **E** (90 % Reinheit, 1 g, circa 30 Euro) eine Ausbeute von bis zu 90 %. Leider lassen sich diese Ausbeuten mit neueren Chargen des Komplexes nicht mehr reproduzieren. Die Herstellung von **E** unter Laborbedingungen (siehe Abbildung 3.2) liefert ein weißes Pulver, während die Chargen von Sigma-Aldrich zwischen grau (Bestelldatum 2015) und schwarz (Bestelldatum vor 2015) variieren. Die hohe katalytische Aktivität ist somit vermutlich auf Verunreinigungen zurückzuführen.

3.1.2. Syntheseoptimierung

Auf Basis dieser Erkenntnisse wurde die Synthese von **D** in Zusammenarbeit mit Schmidt nochmals vollständig überarbeitet. Dabei lag der Fokus darauf, eine für die Weiterentwicklung des Ligandensystems ausreichende Mengen von **D** möglichst schnell und zuverlässig herzustellen. Erste **Experimente zur Friedel-Crafts-Alkylierung** von **A** mit Zinkchlorid in Nitromethan lieferten vielversprechende Ergebnisse.^[61] Das umkristallisierte Produkt besaß jedoch eine bläuliche Färbung, die nur durch eine säulenchromatographische Aufreinigung restlos zu entfernen war. Diese entsteht wahrscheinlich durch eine Wechselwirkung mit noch vorhandenem Zinkchlorid. Da eine Verunreinigung mit Zinkchlorid im weiteren Reaktionsverlauf keinerlei Probleme mit sich bringt, sondern in der Darstellung von **C** sogar einen positiven Einfluss auf die Ausbeuten hat, kann **B** auch ohne weitere Aufreinigungsschritte eingesetzt werden. Ein Rückgang der Blaufärbung im Produkt kann festgestellt werden, wenn mit sehr trockenem Zinkchlorid und trockenem Nitromethan gearbeitet wird. Die Ausbeuten für einen 20 g Ansatz liegen mit 90 % nach säulenchromatographischer Aufreinigung

3.1. Optimierungen in der Synthese des Grundgerüsts (A-D)

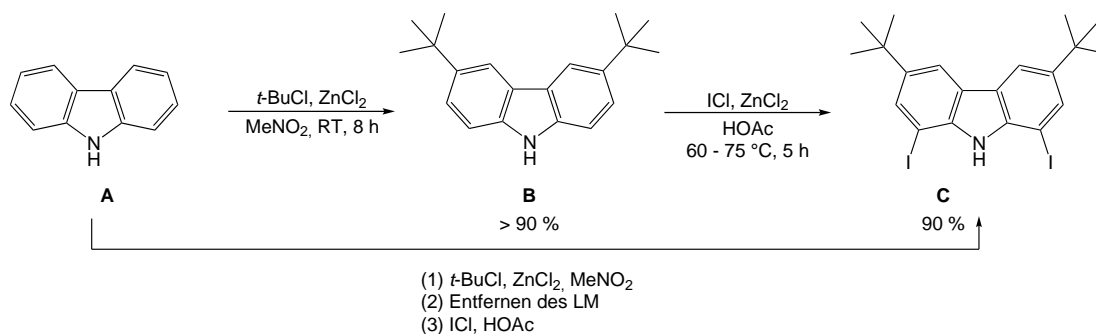


Abbildung 3.3.: Neu entwickelte Darstellung von C.

zuverlässig über den vorher erreichten Mengen.

Die Entwicklung eines neuen **Syntheseprotokolls für die Iodierung** des alkylierten Carbazols **B** war der wichtigste Schritt zur Verbesserung der Gesamtausbeuten. Verschiedene Reaktionsprotokolle für literaturbekannte Aromateniodierungen wurden unter Variation der Reaktionsbedingungen getestet (siehe Tabelle 3.1).^[58,60,62,63] In einigen Fällen wurde unter diesen Bedingungen nur Edukt isoliert. Meistens wurde jedoch ein brauner, teerartiger Rückstand erhalten, aus dem in aufwändigen Aufreinigungsprozeduren eine geringe Menge (10 - 20 %) Produkt isoliert werden konnte. Eine Möglichkeit **C** in guten Ausbeuten zu generieren wurde im Arbeitskreis von *Cole* entwickelt. Dazu wird aus Iodmonochlorid hergestelltes $\text{BTMA} \cdot \text{ICl}_2$ (Benzyltrimethylammonium dichloriodid) als Iodierungsreagenz eingesetzt.² Das bräunliche Rohprodukt kann durch Filtration über Kieselgel und anschließende Umkristallisation aufgereinigt werden. Diese Reaktionsführung beinhaltet jedoch einen weiteren Reaktionsschritt, da zusätzlich das $\text{BTMA} \cdot \text{ICl}_2$ hergestellt werden muss. Unabhängig davon konnte ich eine Methode entwickeln, in der Iodmonochlorid, analog zu einer von *Kolb* beschriebenen Synthese für Anilinderivate^[64], direkt eingesetzt wird.

Nach Optimierung der Reaktionsbedingungen konnte ein Reaktionsprotokoll erarbeitet werden, mit dem, ohne komplizierte Aufarbeitung, Ausbeuten von 90 % erreicht werden können. Die Reaktionsausbeuten sind jedoch abhängig vom genauen Einhalten der Reaktionsbedingungen. Es muss genau so viel Eisessig verwendet werden, dass das eingesetzte 3,6-Di-*tert*-butyl-9*H*-carbazol (**B**) bei einer Temperatur von ungefähr 60 °C komplett gelöst ist. Anschließend wird das ZnCl_2 zugegeben und 2.5 Äquivalente Iodmonochlorid werde unter starkem Rühren zugetropft. Die Lösung wird noch 30 min bei 60 °C gehalten und dann auf 75 °C erwärmt. Dabei darf die Reaktionstemperatur 75 °C nicht überschreiten, da sonst eine Zersetzung des Iodmonochlorids festgestellt werden kann. Aufgearbeitet wird, indem die Lösung zuerst langsam auf Wasser ge-

²Mündliche Mitteilung von *Kai Buys* während eines Forschungsaufenthalts im AK *Kunz*.

Kapitel 3. Ligandsynthese

Eintrag	Iodierungsreagenz	Zusatz	Lösemittel	Temperatur	Ausbeute
1	I ₂	HIO ₄ , H ₂ SO ₄	Eisessig	80 °C	20 - 30 %
2	BTMA · ICl ₂	-	Eisessig	60 °C	64 - 80 %
3	ICl	-	Eisessig	60 °C	ca. 80 %
4	ICl	-	Eisessig	ab 80 °C	0 %
5	ICl	-	Dioxan	60 °C	maximal 10 %
6	ICl	-	MeNO ₂	60 °C	maximal 10 %
7	ICl	ZnCl ₂	Eisessig	60 → 75 °C	circa 90 %

Tabelle 3.1.: Reaktionsbedingungen für die getesteten, teilweise literaturbekannten Iodierungen mit **B** als Aromat.

ben wird. Das dabei ausfallende Produkt kann abfiltriert, mit viel Wasser gewaschen und in einem unpolaren organischen Lösemittel aufgenommen werden. Anschließend muss neutralisiert und das überschüssige Iodmonochlorid mit Natriumhydrogensulfit gequenchet werden. Umkristallisieren aus absolutem Ethanol liefert einen weißen Feststoff mit einer Ausbeute von 90 %.

Auch eine direkte Synthese von **A** zu **C** kann durchgeführt werden. Dabei wird nach der elektrophilen *Friedel-Crafts-Alkylierung* das eingesetzte Nitromethan am Rotationsverdampfer entfernt. Der erhaltene Rückstand wird zur selektiven Iodierung in 1,8-Position unter den gleichen Reaktionsbedingungen wie bei der Synthese von **B** umgesetzt. Hierbei kann auf eine erneute Zugabe von Zinkchlorid verzichtet werden. Nach identischer Aufarbeitung wird ein beiger Feststoff erhalten. Die Ausbeuten variieren zwischen 60 und 80 %.

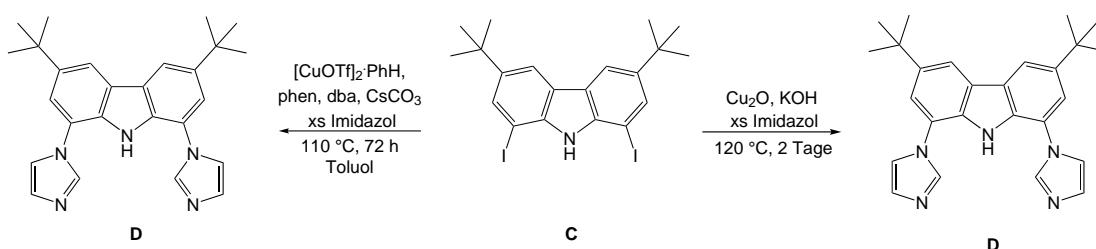


Abbildung 3.4.: Darstellung von **D**: Mit deutlich günstigeren Reagenzien können über den neuen Syntheseweg die gleichen Ausbeuten erreicht werden.

Für die im Anschluss notwendige **Kupplung von C mit Imidazol** wurden ebenfalls verschiedene Methoden überprüft, um einen zuverlässigen und günstigen Kupferkatalysator zu finden. Die Optimierungen wurden von *Schmidt* und mir sowie im Rahmen einer im Arbeitskreis betreuten Bachelorarbeit vom *Trizmil* durchgeführt. Dabei wurden unter anderem Versuche mit verschiedenen Cu^I- und Cu^{II}-Verbindungen, Kupfernano-

partikeln sowie Eisenoxid durchgeführt. Das beste Ergebnis konnte mit einer durch Cu_2O katalysierten Reaktion in DMSO erhalten werden. Als Base wurde Kaliumhydroxid verwendet.^[65] Die Ausbeuten bei dieser Reaktion liegen, wie bei *Moser*, um die 90 %, wobei der eingesetzte Kupferkatalysator plus Base (Cu_2O , KOH vs **E**, Cs_2CO_3) deutlich günstiger ist und außerdem auf einen Zusatz von Dibenzylidenaceton und Phenanthrolin verzichtet werden kann.

Im **Vergleich** zu der von *Moser* beschriebenen Darstellung von **D** liefert der neue Syntheseweg mehr als die dreifache Ausbeute (circa 60 %) über alle drei Stufen und kann ohne Probleme im 20 g Maßstab durchgeführt werden. Die Aufreinigung der Zwischenstufen wurde vereinfacht und die Reaktionszeiten verkürzt. Zusätzlich konnten die Kosten für die Herstellung von **D** stark gesenkt werden, da insbesondere in der *Ullmann*-Kupplung deutlich günstigere Reagenzien verwendet werden.

3.2. Darstellung der Bisimidazoliumvorstufen 1

D ist die Ausgangsverbindung für die Synthese der bereits bekannten Imidazoliumsalze mit Methyl- (**1a**) und Ethylgruppen (**1b**) als Substituenten an den Imidazolstickstoffatomen (siehe Abbildung 3.5).^[49] Es ist bekannt, dass die katalytischen Eigenschaften von Übergangsmetallkomplexen mit NHC vom sterischen und elektronischen Einfluss des Carbengrundgerüsts abhängen. Diese Eigenschaften können bei imidazolbasierten NHC über Ringgröße, Anellierung und Einführung verschiedener Gruppen an den Stickstoffatomen der Imidazoleinheiten variiert werden.^[8] Prinzipiell hängt der σ -Donorcharakter des NHCs invers vom s-Charakter des freien Elektronenpaares und somit von der Elektronegativität der Substituenten am Carbenkohlenstoff, beziehungsweise in zweiter Instanz von den Substituenten am Imidazolstickstoff ab (siehe Kapitel 1). Aus Arbeiten von *Moser*^[53] und *Wucher*^[54] ist bereits bekannt, dass die Rhodium- und Iridiumkomplexe der Proliganden **1a** und **1b** eine hohe Elektronendichte am Metallzentrum aufweisen und somit einen nukleophilen Charakter besitzen. Um diese Eigenschaften weiter zu entwickeln ist es von Interesse Substituenten am NHC einzuführen, die einen höheren +I-Effekt als die Methyl- und Ethylsubstituenten aufweisen. Diese sollten theoretisch den s-Charakter des NHC erniedrigen und zu einem stärkeren σ -Donorcharakter führen. Der Einfluss von Substituenteneffekten auf die Eigenschaften der zugehörigen Metallkomplexe soll so untersucht werden.

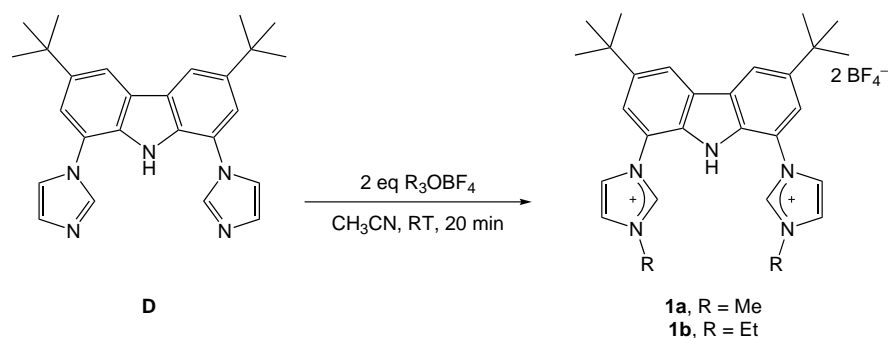


Abbildung 3.5.: Darstellung der bekannten Imidazoliumsalze **1a,b**.

Um auch Gruppen mit -I-Effekt, wie beispielsweise Aryl- und Heteroarylsubstituenten, einzuführen, muss die aktuelle Synthesestrategie erweitert werden. Eine Einführung dieser Gruppen kann aufgrund der sp^2 -Hybridisierung des Aromaten nicht wie eine Alkylierung über eine nukleophile Substitution 2. Ordnung verlaufen. Eine S_N1 -artige Reaktion ist nur mit hoch reaktiven Elektrophilen, wie beispielsweise Diazoniumsalzen, denkbar. Deshalb soll eine alternative Syntheseroute zu $\text{Hbimca}^{\text{Aryl}} \cdot 2\text{HX}$ -Systemen entwickelt werden.

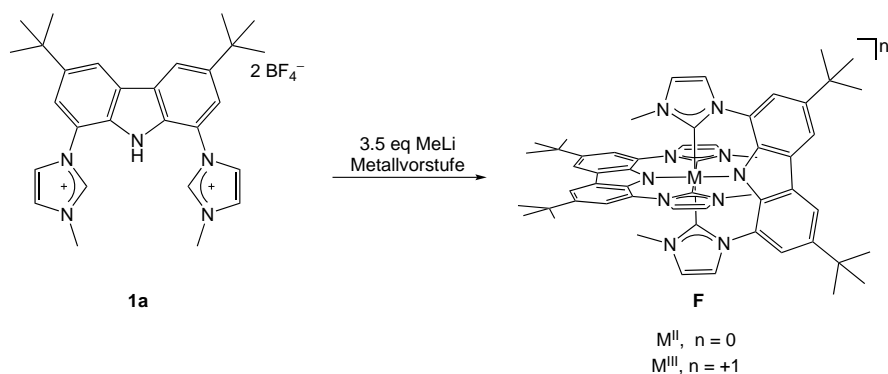


Abbildung 3.6.: Durch die Koordination von zwei Bimcaiganden an ein Metallzentrum entstehen oktaedrisch koordinierte Verbindungen vom Typ **F**.

Ein weiterer Faktor für die Reaktivität und die Zugänglichkeit von NHC-Metallkomplexen ist der sterische Einfluss der Carbensubstituenten: Wie bereits in meiner Diplomarbeit gezeigt, stellte sich die Synthese von carbonylfreien Rhodiumkomplexen als sehr schwierig heraus.^[56] Die durch den Liganden verursachte hohe Elektronendichte am Metallzentrum führt zu extrem reaktiven Metallspezies. Diese können sehr einfach oxidative Additionen am Metallzentrum eingehen und liefern anschließend entweder komplexe Produktgemische, Zersetzungsprodukte oder Komplexe des Typs $[\text{M}(\text{bimca})_2]^+\text{Cl}^-$ **F**. Um eine Reaktion zu **F** zu vermeiden, können der sterische Anspruch des Ligandensystems erhöht und/oder weitere Donorfunktionalitäten eingefügt werden. Die Bildung von Komplexen der Form **F** konnte insbesondere auch in der Synthese von

3.2. Darstellung der Bisimidazoliumvorstufen 1

zweiwertigen Metallkomplexen ($M = \text{Fe}, \text{Ru}$) festgestellt werden. Eine Anpassung des Ligandsystems könnte somit für die in der Synthese dieser Metallkomplexe von großem Vorteil sein. Insgesamt ergeben sich somit folgende Ansprüche für die Synthese einer Ligandenbibliothek des Bimcaliganden, die im Rahmen dieser Dissertation bearbeitet werden sollen:

1. Synthese ausgehend von **D** als Grundkörper
2. Einführung von elektronegativen / elektropositiven Substituenten am NHC
3. Erhöhung des sterischen Anspruchs
4. Einbringen einer weiteren Donorfunktionalität

Zur Umsetzung dieser Ziele wurden unterschiedliche Ansätze gewählt (siehe Abbildung 3.7). Über Alkylierungs- beziehungsweise Arylierungsreaktionen sollten symmetrische sowie unsymmetrische Bisimidazoliumsalze synthetisiert werden. Um weitere Donorgruppen zu schaffen sollen Allyl-, Homoallyl- sowie Pyridylsubstituenten eingeführt werden. Eine weitere Synthesestrategie bestand in der Verknüpfung der beiden Imidazoleinheiten, um den sterischen Anspruch des Ligandsystems zu erhöhen beziehungsweise eine Koordinationsstelle am Metall abzuschirmen. Auch die Synthese unterschiedlich substituierter, unsymmetrischer Systeme wurde angestrebt.

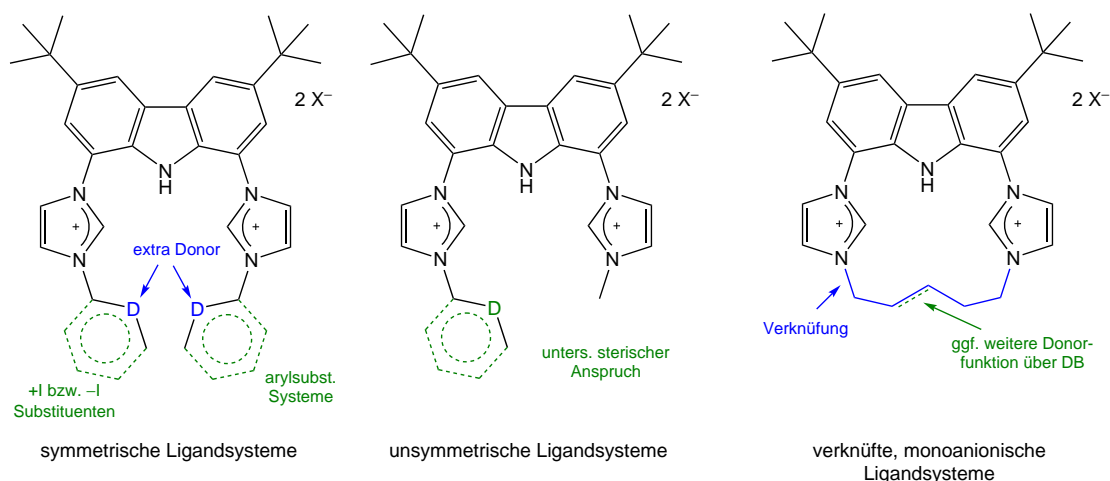


Abbildung 3.7.: Übersicht über die verschiedenen Typen der zu synthetisierenden Ligandsysteme.

3.2.1. Symmetrische, unverknüpfte Bisimidazoliumsalze

3.2.1.1. Alkylierungsreaktionen

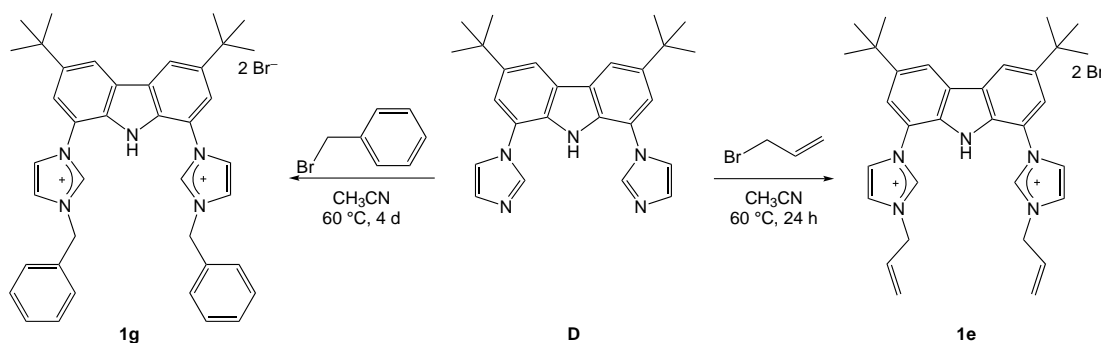


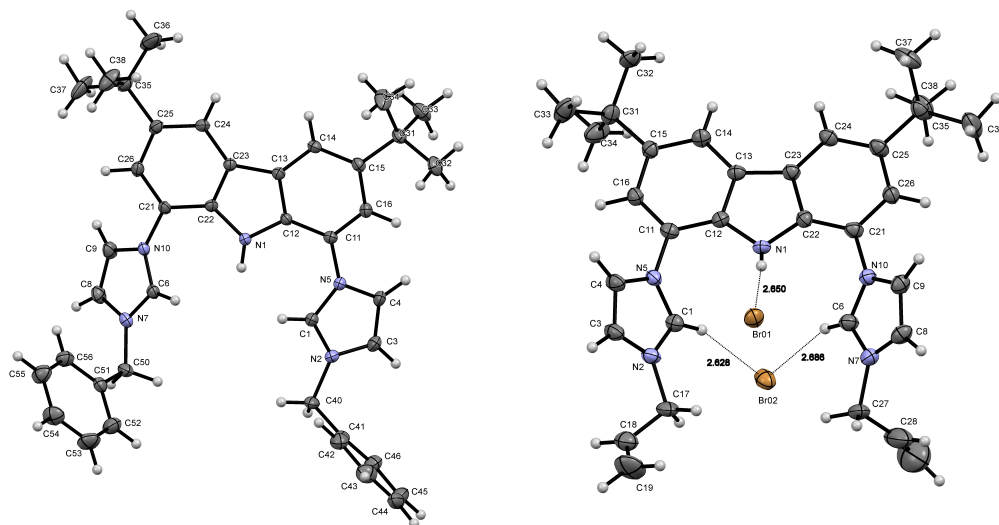
Abbildung 3.8.: Darstellung der allyl- (**1e**) und benzylsubstituierten (**1g**) Bisimidazoliumsalze.

Die Reaktion von **D** mit Elektrophilen verläuft nach einem S_N2-artigen Mechanismus. Dabei ist bekannt^[53], dass sowohl R₃OBF₄ (R = Me, Et) als auch Methyljodid als Alkylierungsmittel eingesetzt werden können. Während meiner Diplomarbeit konnte ich erstmals die Synthese der Bisimidazoliumsalze **1c** und **1d** mit (R = *n*Pr, *i*Pr) beschreiben.^[56] Die Synthese wurde nochmals optimiert und **1c** wie auch **1d** wurden vollständig charakterisiert. Die erarbeiteten Reaktionsbedingungen erwiesen sich auch für die Generierung weiterer alkylsubstituierter Bisimidazoliumsalze als praktikabel.

Die Reaktion von **D** mit Benzylbromid in Acetonitril oder Dimethylformamid ergibt das Imidazoliumsalz **1g** mit sterisch deutlich anspruchsvolleren Substituenten als im Fall der alkylsubstituierten Verbindungen. Unter fast identischen Reaktionsbedingungen konnte durch die Umsetzung mit Allylbromid der Ligand **1e** synthetisiert werden. Auf Grund der flexiblen Alkylkette weist dieser Proligand mit seinen Doppelbindungen nun als Erster zwei weitere Donorfunktionalitäten auf. Die NMR-Spektren der Verbindungen **1e** und **1g** weisen eine große Ähnlichkeit auf. Die Verschiebungen der Pr¹H-beziehungsweise ¹³C-NMR-Signale für das aromatische Grundgerüst sind fast identisch und befinden sich im Bereich der für **1a** und **1b** bekannten Verschiebungen.³ Beide Bisimidazoliumsalze konnten elementaranalysenrein dargestellt werden. Aus einer übersättigten Lösung von **1g** in Dichlormethan konnten Einkristalle zur Bestimmung der Molekülstruktur erhalten werden. **1e** konnte durch langsames Abkühlen einer, in der Hitze übersättigten Isopropanollösung kristallisiert werden. Die Strukturen sind in Abbildung 4.6 dargestellt.

³Eine genaue Übersicht über die NMR-Verschiebungen befindet sich in Kapitel 3.3.

3.2. Darstellung der Bisimidazoliumvorstufen **1**



(a) Molekülstruktur von $\text{H}(\text{bimca}^{\text{Bn}})_2\text{HBr}$ (**1g**). (b) Molekülstruktur von $\text{H}(\text{bimca}^{\text{Allyl}})_2\text{HBr}$ (**1e**).

Abbildung 3.9.: Die beiden Bromidationen (**1g**) sowie das kokristallisierte Dichlormethanmolekül (**1g**) beziehungsweise Isopropanol und Wasser (**1e**) sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Die Schwingungsellipsoide sind für 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

	1g (R = Benzyl)	1e (R = Allyl)
<i>Bindungslängen in Å</i>		
C1-N2	1.323(3)	1.320(7)
C1-N5	1.342(3)	1.340(7)
C6-N7	1.329(3)	1.323(8)
C6-N10	1.334(3)	1.384(7)
N5-C11	1.433(3)	1.443(7)
N10-C22	1.435(3)	1.431(8)
<i>Bindungswinkel in °</i>		
N2-C1-N5	108.2(2)	107.9(5)
N7-C6-N10	108.2(2)	108.1(5)
C21-N1-C22	106.8(2)	108.3(5)

Tabelle 3.2.: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel für **1e** und **1g**.

1g kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit einem monoklinen Winkel von $94.759(1)^\circ$ während **1e** ein orthorhombisches Kristallsystem ($Pna2_1$) aufweist. Die Bindungslängen und -winkel weisen nur geringe Unterschiede auf (Tabelle 5.2). Aus den N-CH-N-

Kapitel 3. Ligandsynthese

Bindungswinkeln der Imidazolringe lässt sich prinzipiell auf die elektronische Eigenschaften der Verbindungen schließen. In den klassischen Imidazoliumsalzen liegen diese Winkel um 109° während die N-C-Bindungslängen durchschnittlich bei 1.32 \AA liegen. Beide Proliganden zeigen mit $107.9(5)^\circ$ beziehungsweise $108.1(5)^\circ$ (**1e**) und $108.2(2)^\circ$ (**1g**) einen kleineren Bindungswinkel. Dies kann auf einen erhöhten s-Charakter in der C-H-Bindung des Imidazolkohlenstoffs hindeuten.^[8,9,34] Ein genauere Diskussion folgt in Kapitel 3.3.

Im Rahmen der, unter meiner Betreuung, durchgeführten Bachelorarbeit von *Li* wurde erstmals ein Bisimidazoliumsalz **1j** mit zwei Homoallylgruppen als *N*-Substituenten synthetisiert.^[66] Durch die flexiblen Substituenten am NHC erhält man einen besonders interessantes System, dessen Synthese im Rahmen dieser Dissertation weiter optimiert wurde und anschließend zur Darstellung unterschiedlicher Metallkomplexe eingesetzt werden konnte. In Abbildung 3.11 ist das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Proliganden **1j** abgebildet.

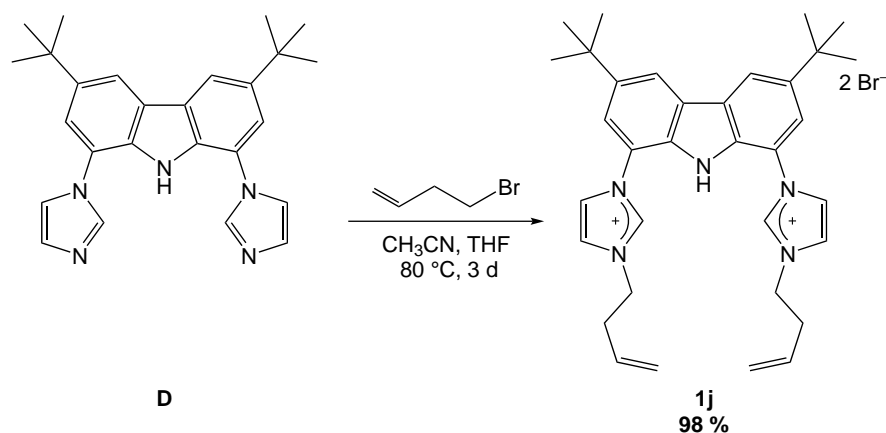


Abbildung 3.10.: Synthese und Umsetzung des Bisimidazoliumsalzes **1j**.

Bei der noch vorhandenen Verunreinigung (circa 5 %) handelt es sich um das einfach substituierte Imidazoliumsalz. Durch verlängerte Reaktionszeiten oder einen Überschuss an 4-Bromo-1-buten kann die Bildung dieses Nebenproduktes vollständig unterdrückt werden und **1j** als elementaranalysenreiner Feststoff erhalten werden. Dazu wird die Reaktionslösung in eiskalten Diethylether getropft, sofort filtriert, der Rückstand in Dichlormethan aufgenommen und ein zweites Mal filtriert. Die erhaltene Lösung wird im Vakuum getrocknet und der erhaltene Feststoff muss nicht weiter aufgereinigt werden. Die Ausbeute beträgt 98 %.

3.2. Darstellung der Bisimidazoliumvorstufen 1

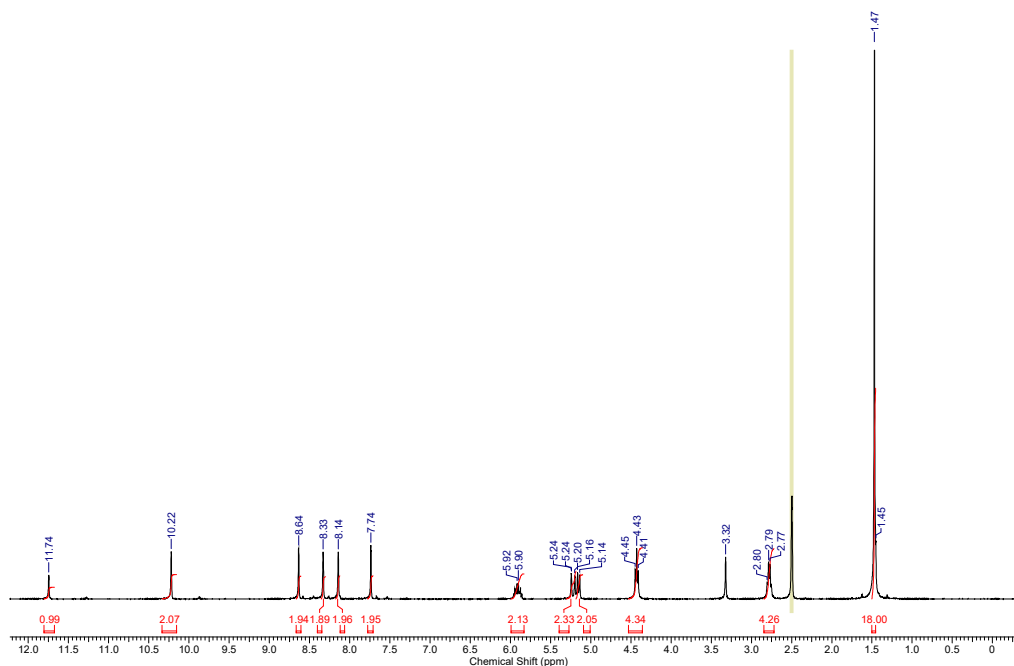


Abbildung 3.11.: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **1j** in DMSO-d_6 .

Die Einführung der sterisch besonders anspruchsvollen *tert*-Butylgruppen wurde ebenfalls angestrebt (siehe Abbildung 3.12). Aus Arbeiten von Moser^[53] war bereits bekannt, dass zwar die Bildung eines Bisimidazoliumsalzes beobachtet werden kann, es jedoch zu keiner Einführung von *tert*-Butylgruppen an der Imidazoliumeinheit kommt. Als Erklärung wird eine Eliminierung von Iodwasserstoff aus dem verwendeten *tert*-Butyliodid mit anschließender Protonierung des Grundgerüsts **D** angeführt.

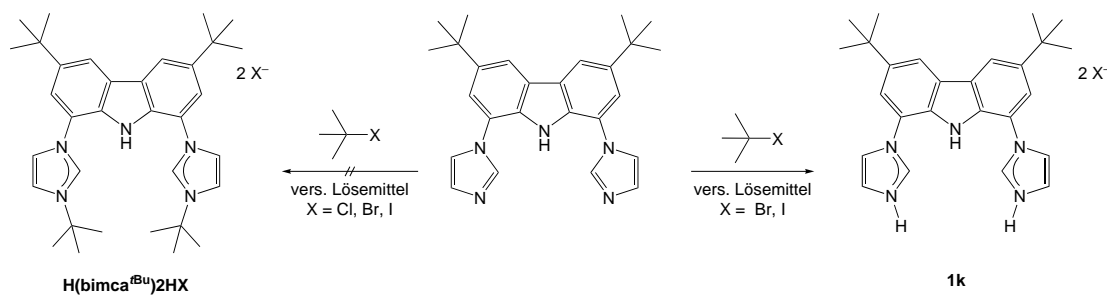


Abbildung 3.12.: Versuche zur Darstellung von $\text{H}(\text{bimca}^{\text{tBu}})(2\text{H})\text{Br}$.

Diese Reaktivität konnte unter den von Moser verwendeten Reaktionsbedingungen (DM-

SO, 3 eq *tert*-Butyliodid, 1 h, RT) reproduziert werden. Da das verwendete *tert*-Butyliodid ein sehr starkes Alkylierungsmittel und DMSO ein sehr gutes Reaktionsmedium für nucleophile Substitutionen ist, wurde die Reaktivität in weiteren Versuchen sukzessiv abgeschwächt. Jedoch kommt es auch bei der Verwendung von Dimethylformamid oder Mischungen aus Acetonitril und Dimethylformamid und *tert*-Butylbromid bei Temperaturen zwischen 0 °C und 80 °C zur Bildung von **1k**. In weniger stabilisierenden Lösemitteln wie Dichlormethan und Tetrahydrofuran kommt es bei Raumtemperatur beziehungsweise 50 °C zu keiner Reaktion, so dass H(bimca^{tBu})₂HBr zum jetzigen Zeitpunkt nicht dargestellt werden kann. Ein Massenspektrum bestätigt auch eindeutig die Struktur von **1k** mit zwei Signalen bei $m/z = 412.3$ ($[M-I]^+$) und 206.5 ($[M-2I]^+$) und die Natur des Gegenions im negativ Modus ($m/z = 126.7$, I^- , 100 %). Bei Reaktionen ausgehend von *tert*-Butyliodid werden grundsätzlich Iodide als Gegenionen gefunden. Aufgrund der erhöhten Reaktivität und der Tatsache, dass auch mit *tert*-Butylbromid die Einführung von *tert*-Butylsubstituenten nicht möglich ist, wird in allen folgenden Reaktionen *tert*-Butyliodid als Reagenz verwendet.

Die erhaltene Spezies H(bimca^H)₂HI **1k** eignet sich laut Moser nicht zur Darstellung der für **1a** bekannten Lithiumspezies, da in seinen Arbeiten eine Zersetzung von **1k** bei Zugabe von Basen auftrat.^[49] In einer aktuellen Veröffentlichung der Gruppe um Grotjahn konnten jedoch Nickel, Palladium und Platinverbindungen ähnlicher Liganden auf einem anderen Weg dargestellt werden.^[67] Somit erscheint eine Evaluierung der Synthese von **1k** sowie der Umsetzung zu einer Metall-NHC-Spezies in weitergehenden Arbeiten gerechtfertigt.

3.2.1.2. Aryl- und Heteroarylierungen

Die Darstellung von arylsubstituierten Bisimidazoliumsalzen stellte bis zum jetzigen Zeitpunkt eine synthetische Hürde dar, da eine klassische Umsetzung in einer nucleophilen Substitution mit elektronenreichen Arylhalogeniden nicht möglich ist. Auch Reaktionen mit Diazoniumsalzen lieferten nicht die gewünschten Verbindungen. Erst durch eine kupferkatalysierte Reaktion von **D** mit Diphenyliodoniumtetrafluoroborat (**L**, IPh_2BF_4) konnte ich **1h** als erstes arylsubstituiertes Bisimidazoliumsalz des Bimcasystems darstellen.

3.2. Darstellung der Bisimidazoliumvorstufen **1**

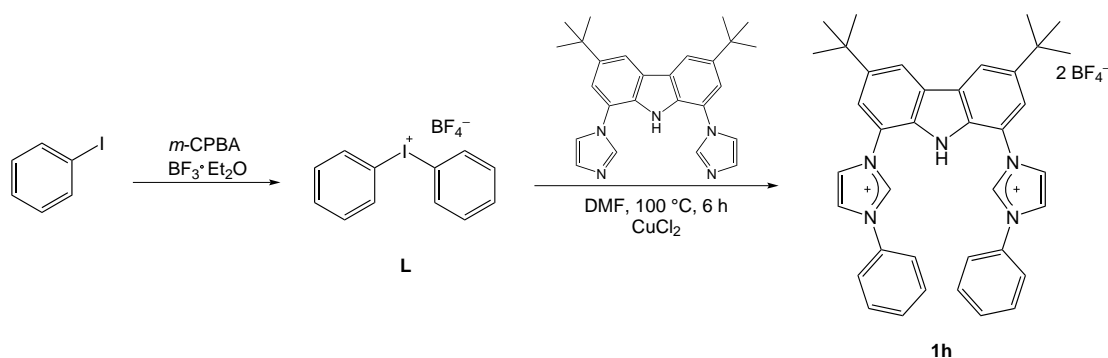


Abbildung 3.13.: Darstellung von **1h** als erster Bimcaligand mit Arylsubstituenten am NHC.

Dabei wurde die Synthese von **L** nach einer leicht abgewandelten Route aus der Arbeitsgruppe um *Olofsson* durchgeführt.^[68] Die Quaternisierung des Imidazolstickstoffs gelang über eine Synthesevorschrift nach *Lv*^[69], wobei CuCl_2 anstatt des vorgeschlagenen $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ verwendet werden musste. Der Einsatz von basischen Kupfervorstufen führt nicht zu einer Produktbildung, sondern wahrscheinlich zu einer Deprotonierung der aciden Protonen des gebildeten Bisimidazoliumsalses. Aus dieser Reaktion kann anschließend ein blaues Pulver in geringen Ausbeuten isoliert werden, das auf die Bildung eines stabilen Kupferkomplexes hindeutet und die Deaktivierung des Katalysators erklärt. Aufgrund des paramagnetischen Charakters der entstandenen blauen Verbindung wurde auf eine weitere Charakterisierung verzichtet. Beide Tatsachen deuten auf die Ausbildung einer Cu^{II} -Spezies hin. Der Einsatz von neutralen Kupfersalzen in Dimethylformamid führt zu guten Ausbeuten von 55 %. Durch Variation des Iodoniumsalses sollte es über dieses Syntheseprotokoll möglich sein verschiedene Arylsubstituenten einzuführen.

Die ^1H -NMR-Verschiebungen für das erste arylsubstituierte Imidazoliumsals des Bimcalisystems zeigen insbesondere für die NH- und C2'H-Protonen eine deutliche Tieffeldverschiebung von ungefähr einem ppm. Dies ist ein erstes Anzeichen für einen elektronenziehenden Substituenteneinfluss und soll im Anschluss weiter untersucht werden. Einkristalle von **1h** konnten aus Isopropanol gewonnen und anschließend kristallografisch untersucht werden. **1h** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbcm*. Aufgrund der Symmetrie besteht die asymmetrische Einheit nur aus einem halben Molekül. Aus diesem Grund sind Bindungslängen und -winkel für beide Hälften des Moleküls identisch. Die aciden Protonen am Imidazoliumkohlenstoff und am Carbazolstickstoff zeigen eine Wechselwirkung mit den Tetrafluoroborationen. Diese Anionenwechselwirkung kann für alle dargestellten Imidazoliumsalses beobachtet werden. Oft ist zusätzlich noch eine Wechselwirkung mit cokrystallisiertem Lösemittel zu erkennen. Als Resultat findet sich auch in den Elementaranalysen der Bisimidazoli-

Kapitel 3. Ligandsynthese

umsalze häufig noch eingelagertes Lösemittel.

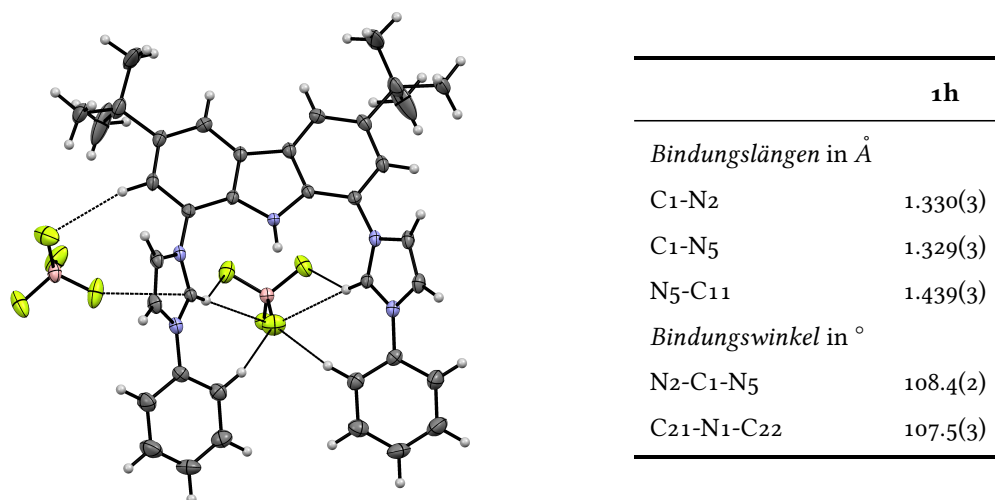


Abbildung 3.14.: Molekülstruktur von **1h** sowie ausgewählte Bindungslängen und -winkel für das Bisimidazoliumsalz **1h**. Die Schwingungsellipsoide sind für 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

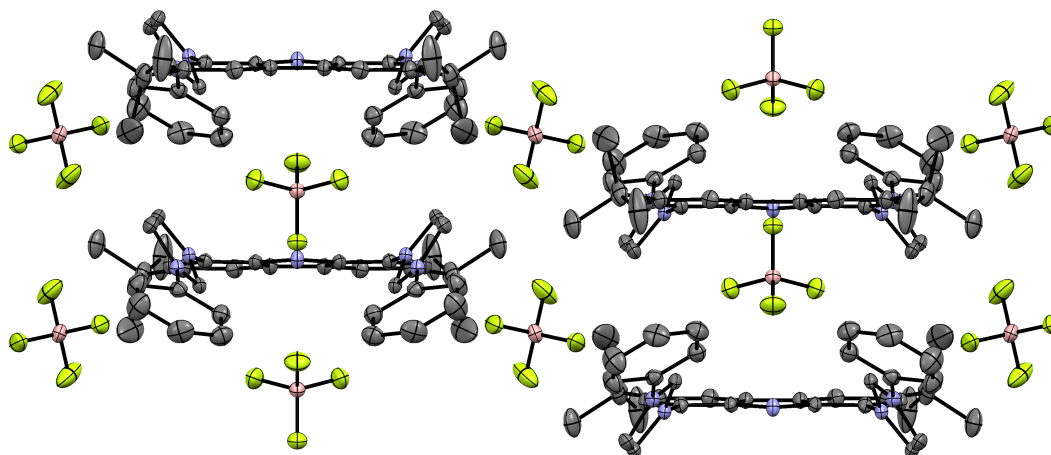


Abbildung 3.15.: Kristallpackung für **1h** (Blickrichtung entlang der a-Achse). Das kokristallisierte Lösemittel sowie die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Schwingungsellipsoide für 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Für die Synthese von $\text{H}(\text{bimca}^{\text{Py}})_2\text{HCl}$ **1i** waren zwei Reaktionsführungen denkbar. Eine Möglichkeit bestünde darin, die Pyridylsubstituenten über die oben beschriebene Reaktion zu **1h** mit einem Iodoniumsalz einzuführen. Die entsprechenden Iodoniumsalze müssten mindestens eine Pyridylgruppe besitzen, die dann in einer kupferkatalysierten Reaktion selektiv übertragen werden müsste. Prinzipiell wäre es deutlich einfacher Iodo-

3.2. Darstellung der Bisimidazoliumvorstufen **1**

niumsalze mit zwei Pyridylgruppen einzusetzen, um ein Problem bei der Übertragung der Reste zu vermeiden. Dies bedeutet jedoch einen zusätzlichen Syntheseaufwand.

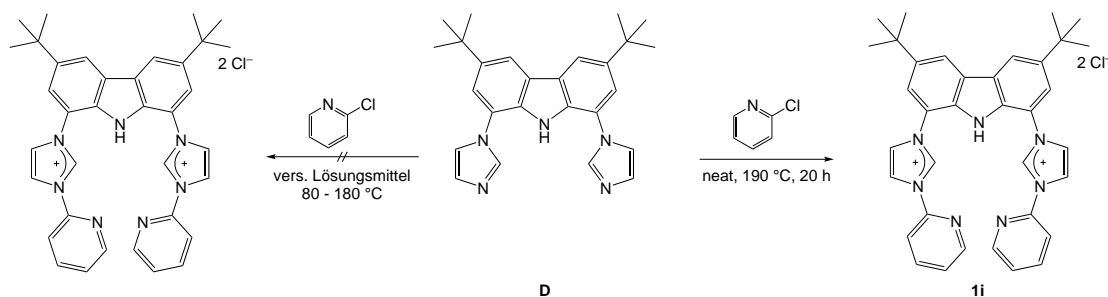


Abbildung 3.16.: Darstellung von **1i** als ersten Ligandn mit Heteroarylgruppen.

Aufgrund dieser Tatsache wurde - als andere Möglichkeit - die Synthese von **1i** über einen nucleophile Substitution mit 2-Chlorpyridin angestrebt. Im Vergleich zu Chlorbenzol ist 2-Chlorpyridin aufgrund seines energieärmeren LUMOs das bessere Elektrophil und damit für nucleophile Substitutionsreaktionen in 2- beziehungsweise 4-Position deutlich aktiver. Generell gilt Chlorid in diesem Fall als relativ gute Abgangsgruppe, während es sich bei **D** um ein sehr schwaches Nucleophil handelt. Durch den Einsatz von polar-aprotischen Lösemitteln zur Stabilisierung des Übergangszustandes, sollte eine Reaktion bei erhöhten Temperaturen möglich sein. Die Umsetzung von 2-Chlorpyridin mit **D** lieferte jedoch in einem Temperaturbereich von 80 bis 180 °C weder in DMSO, DMF, Toluol noch in Acetonitril das gewünschte Produkt **1i**. In den meisten Fällen konnte nur Edukt isoliert werden. Bei höheren Temperaturen ab 150 °C trat in DMSO eine Zersetzung der Reaktionskomponenten und des Lösemittels zu Dimethylsulfid und einer unidentifizierten, schwarzen Komponente auf. Eine Reaktion konnte dagegen erreicht werden, indem 2-Chlorpyridin gleichzeitig auch als Lösemittel verwendet wurde. Nach einer Reaktionszeit von 20 h bei 190 °C konnte nach mehrfachem Waschen des erhaltenen Feststoffes mit heißem Tetrahydrofuran ungefähr 60 % des gewünschten Bisimidazoliumsals **1i** isoliert werden. Die Chloridanionen können über eine Reaktion mit KBPh_4 ausgetauscht und die Bildung der jeweiligen Bisimidazoliumsals konnte mit einem ESI-Massenspektrum (negativ Modus) verifiziert werden.

3.2.2. Verknüpfte Bisimidazoliumsals

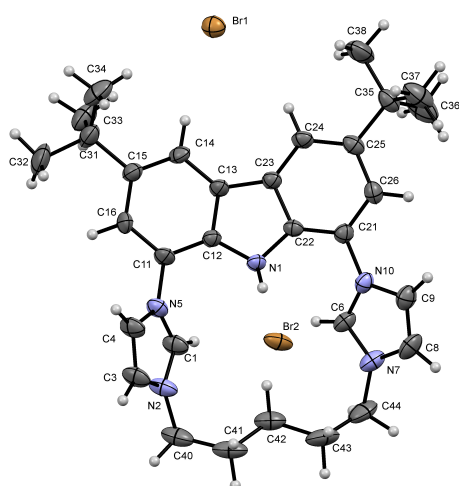
3.2.2.1. Systeme ohne weitere Koordinationstelle

Um speziell die Bildung von Komplexen des Typs **F** ($[\text{M}(\text{bimca})_2]$, siehe Abbildung 3.6) zu vermeiden wurde ein System entwickelt, in dem die beiden Imidazoliumeinheiten

Kapitel 3. Ligandsynthese

über eine Alkylkette verknüpft sind. Da die Imidazoleinheiten bereits über eine vollständig sp^2 -hybridisierte Carbazoleinheit miteinander verknüpft sind resultiert eine geringe Flexibilität dieser Einheit, die damit die Kettenlänge für die einzuführende Alkylkette vorgibt. Hierbei hat sich eine C_5 -Kette als passend erwiesen, da aus der Umsetzung von **D** mit 1,5-Dibrompentan in Acetonitril auf Antrieb Ausbeuten von circa 60 % von **1f** erzielt werden konnten. Durch die Verwendung von Dimethylformamid als Lösemittel konnten diese auf 80 % gesteigert werden.

Einkristalle von **1f** wurden aus einer gesättigten Lösung in Acetonitril bei Raumtemperatur gewonnen (siehe Abbildung 3.17). Die Bindungslängen und -winkel im Grundkörper sind in sehr gutem Einklang mit den für die anderen Bisimidazoliumsalze bestimmten Werte. Die CH_2 -Gruppen weisen untereinander Bindungslängen von 1.52 Å auf, was nur geringfügig kürzer als in Alkanen ist. Die C-C-C-Winkel an der eingeführten Alkylkette weichen mit ungefähr 114.0° jedoch deutlich vom Tetraederwinkel ab. Die flexible $(CH_2)_5$ -Kette weist eine geeignete Länge zur Verknüpfung beider Stickstoffatome auf.



1f	
<i>Bindungslängen in Å</i>	
C1-N2	1.323(3)
C1-N5	1.342(3)
N5-C11	1.433(3)
<i>Bindungswinkel in °</i>	
N2-C1-N5	107.9(5)
N2-C1-N5	108.1(5)
C21-N1-C22	106.82(18)

Abbildung 3.17.: Molekülstruktur von **1f** sowie ausgewählte Bindungslängen und -winkel. Das kokristallisierte Lösemittel (CH_3CN) ist aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Die Schwingungsellipsoide sind für 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

Eine Verknüpfung der Imidazoleinheiten durch C_4 - oder C_6 -Bausteine konnte durch Umsetzung mit 1,4-Dibrombutan beziehungsweise 1,6-Dibromhexan in Acetonitril nicht erreicht werden. Aus diesen Reaktionen können nur Mischungen aus **D**, einem unlöslichen Rückstand und kleine Mengen einfach alkylierter Verbindungen erhalten werden. Bei dem unlöslichen Rückstand handelt es sich mit hoher Wahrscheinlichkeit um polymerartige Verbindungen des Typs $[-D-(CH_2)_x-D-]_n^{n+} \cdot nX^-$. Erst durch Umsetzungen in Dimethylformamid konnte eine selektive Reaktion von **D** mit einem

3.2. Darstellung der Bisimidazoliumvorstufen 1

Äquivalent 1,6-Dibromhexan erreicht werden. Es entsteht das zu **1f** analoge System mit einer sechsgliedrigen Kohlenstoffkette. Ein System mit einer viergliedrigen Kohlenstoffkette lässt sich auch unter diesen Bedingungen nicht darstellen. Setzt man die jeweiligen Dibromoalkane in hohem Überschuss ein (Reaktionsmedium: DMF), dann wird **D** an beiden Imidazoleinheiten unverbrückend alkyliert (siehe Abbildung 3.18). Diese Reaktionen wurden zum Ende der Dissertation durchgeführt und finden sich im Forschungsbericht von *Kessler* ausführlich beschrieben.^[70]

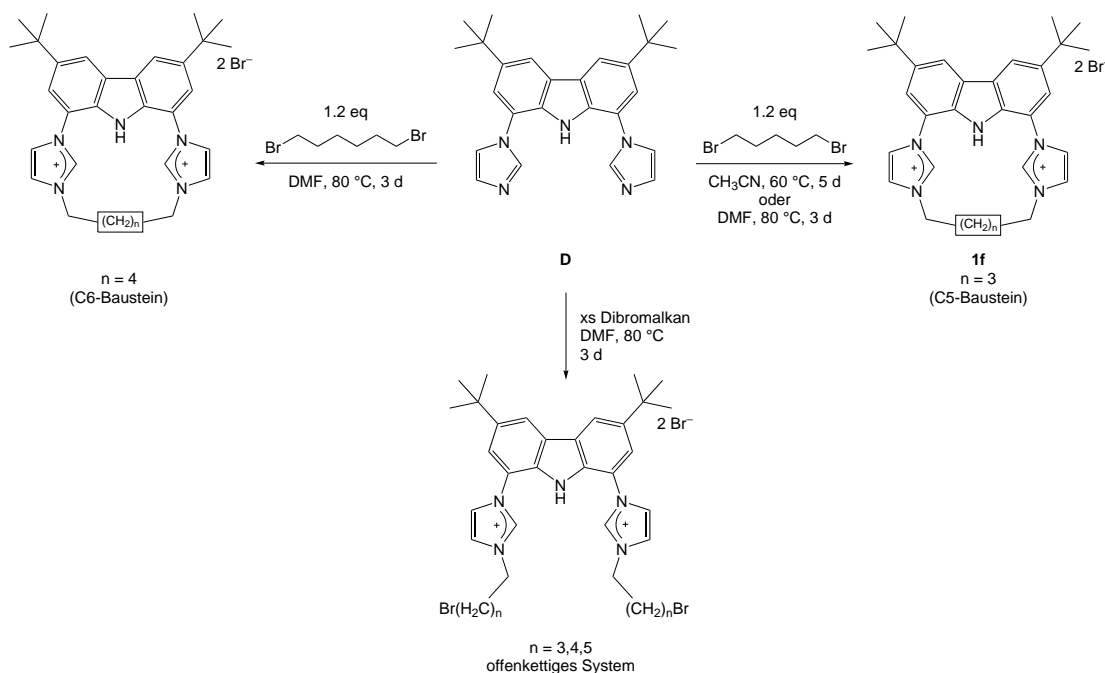
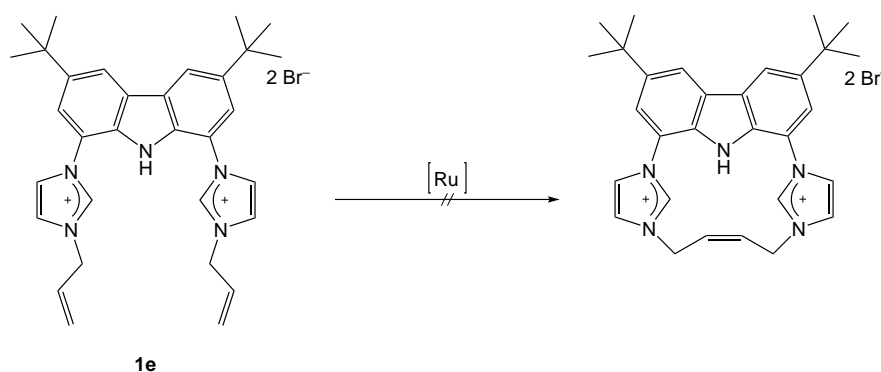


Abbildung 3.18.: Eine erfolgreiche Verknüpfung der Imidazoliumeinheiten über eine Alkylkette ist abhängig von der Länge der Alkylkette. Während ein System mit einer C₅-Kette problemlos hergestellt werden konnte, führte eine Verkürzung der Kette nicht zur Isolierung des gewünschten, cyclischen Produkts.

Durch die Umsetzung von **D** mit Diiodmethan konnte dagegen ein Dimer mit der Formel $[\text{D}-(\text{CH}_2)_2]_2^{4+} \cdot 4\text{I}^-$ isoliert und massenspektroskopisch charakterisiert werden. Generell gestaltet sich die Isolierung und Aufreinigung der methylverknüpften Verbindung schwierig, da die stark geladenen Salze in den gängigen Lösungsmitteln unlöslich sind. Eine Umsatzung der erhaltenen Iodidsalze mit Natriumtetrafluorborat (NaBF_4) oder Natriumtetraphenylborat (NaBPh_4) könnte die Löslichkeit jedoch stark steigern. Aus Zeitgründen konnten jedoch keine Umsatzungen durchgeführt werden, so dass auch keine weiteren Versuche zur Aufreinigung oder Umsetzung zu NHC-Komplexen durchgeführt wurden.

3.2.2.2. Systeme mit weiterer Koordinationsstelle

Um die Flexibilität der Doppelbindungen von **1e** und **1j** einzuschränken und diese näher an das Metallzentrum zu bringen sollte eine Verknüpfung der beiden Allyl- beziehungsweise Homoallylsubstituenten über eine rutheniumkatalysierte Metathesereaktion durchgeführt werden. Unter klassischen Bedingungen durchgeführte Metathesereaktionen nutzen häufig 5 mol% des Rutheniumkatalysators in Dichlormethan bei einer Reaktionstemperatur von 25 bis 40 °C.^[71,72] Für die Reaktionen wurden die *Grubbs*- und *Grubbs-Hoveyda*-Katalysatoren der ersten beziehungsweise zweiten Generation unter diesen und erweiterten Reaktionsbedingungen untersucht.



Eintrag	Katalysator	Lösemittel	Temperatur [°C]	Reaktionszeiten [h]
1	<i>Grubbs</i> 1 st	DCM	25	60
2	<i>Grubbs</i> 1 st	Toluol	70	20
3	<i>Grubbs-Hoyveda</i> 2 nd	DCM	25	60
4	<i>Grubbs-Hoyveda</i> 2 nd	DCM	55	20
5	<i>Grubbs-Hoyveda</i> 2 nd	DCM	120	2
6	<i>Grubbs-Hoyveda</i> 2 nd	Toluol	70	5
7	<i>Grubbs-Hoyveda</i> 2 nd	Toluol / DCM	70	5
8	<i>Grubbs-Hoyveda</i> 2 nd	Toluol / DMSO	70	24
9	Katalysator AK <i>Jensena</i>	DCM / THF	55	24

Tabelle 3.3.: Reaktionsbedingungen (5 mol% Katalysator) für die durchgeführten Metathesereaktionen mit **1f**. a Es wurde zusätzlich der Proligand **1j** als Substrat verwendet. Unter keinen Bedingungen konnte das gewünschte Produkt isoliert werden.

Es gibt jedoch mehrere Faktoren, die eine Produktbildung negativ beeinflussen. Die eingesetzten Bisimidazoliumsalze **1f** sind elektronenarm und lösen sich außerdem schlecht in apolaren Lösemitteln wie Toluol. Obwohl viele Metathesen schon bei geringen Temperaturen in Dichlormethan ablaufen, sind auch einige Reaktionen bekannt, die ein hochsiedendes Lösemittel benötigen.^[71] Außerdem sollte ein konstanter Stickstoff- oder

3.2. Darstellung der Bisimidazoliumvorstufen 1

Argonstrom durch die Reaktionslösung geleitet oder bei Unterdruck gearbeitet werden. Da es sich bei Metathesereaktionen um Gleichgewichtsreaktionen handelt, muss entstehendes Ethylen ausgetrieben werden, um eine Rückreaktion zu verhindern.^[72] Die Durchführung der Reaktion in Toluol wäre somit erstrebenswert. Eine vollständige Lösung von **1e** in Toluol ist jedoch nur durch Zusatz von Dichlormethan (DCM) oder Dimethylsulfoxid (DMSO) zu erreichen.

Im Fall von **1f** kam es unter den gewählten Reaktionsbedingungen zu keiner Bildung des gewünschten Produkts, obwohl eine initiale Reaktion des Katalysators aufgrund eines Farbwechsels der Reaktionslösung angenommen wird. Es kann in diesem Fall nicht eindeutig geklärt werden, ob die Bildung einer viergliedrigen Kohlenstoffkette zwischen den Imidazoliumeinheiten prinzipiell nicht möglich ist.

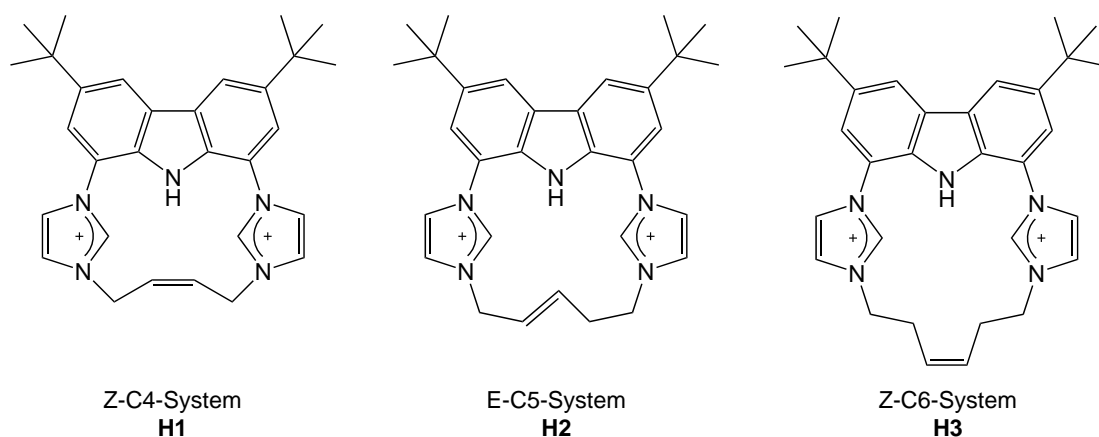


Abbildung 3.19.: Die Geometrie an der durch Metathese herzustellenden Doppelbindung ist abhängig von der Kettenlänge.

Generell kann in Ringschlussmetathesen entweder das E- oder das Z-Isomer gebildet werden, wobei das E-Alken das thermodynamisch stabilere Produkt darstellt. Als genereller Trend in Metathesereaktionen mit Ru-NHC-Komplexen als Katalysator gilt: Die Reaktion der aktiven 14-Elektronenspezies verläuft über den „*trans*-Chlorid-Reaktionsweg“ bei dem beide Chloridoliganden in *trans*-Stellung zueinander stehen. Das Alken koordiniert in *trans*-Stellung zum vorhandenen NHC und in somit in *cis*-Stellung zu beiden Chloriden. Eine erhöhte E-Selektivität kann aus sterischen Gründen den Übergangszustand energetisch erhöhen. Ein weitaus wichtigerer Faktor liegt jedoch in der Kinetik der Reaktion. Da die Dekoordination des gebildeten Z-Alkens deutlich langsamer verläuft steht dieses zur Umwandlung in das thermodynamisch stabilere E-Alken zur Verfügung.^[73-78] Einen weiteren Einfluss auf die Geometrie an der geknüpften Doppelbindung hat die Ringspannung. Kleinere Ringe tendieren zu höherer Z-Selektivität. Der Hauptgrund ist dabei die Reduktion der Ringspannung. Im Fall des

Kapitel 3. Ligandsynthese

gewünschten Produkts würde es sich um die Bildung eines C-15-Macrocyclus handeln, der aber aufgrund der sp^2 -Hybridisierung von **D** relativ starr ist. In diesem Fall würde die Bildung des Z-Produkts die Spannung der C₄-Kette reduzieren.

Betrachtet man den Aufbau des Bimcasystems genauer so wird klar, dass durch den starren Aufbau und die Kettenlänge die Geometrie an der zu synthetisierenden Doppelbindung bereits vorgegeben ist. Die Einführung von Ketten mit gerader Kohlenstoffanzahl (C₄,C₆) führt vermutlich zu Z-Alkenen, während Ketten mit ungerader Kohlenstoffanzahl zu E-Alkenen führen sollten (Vergleiche dazu Abbildung 3.19).

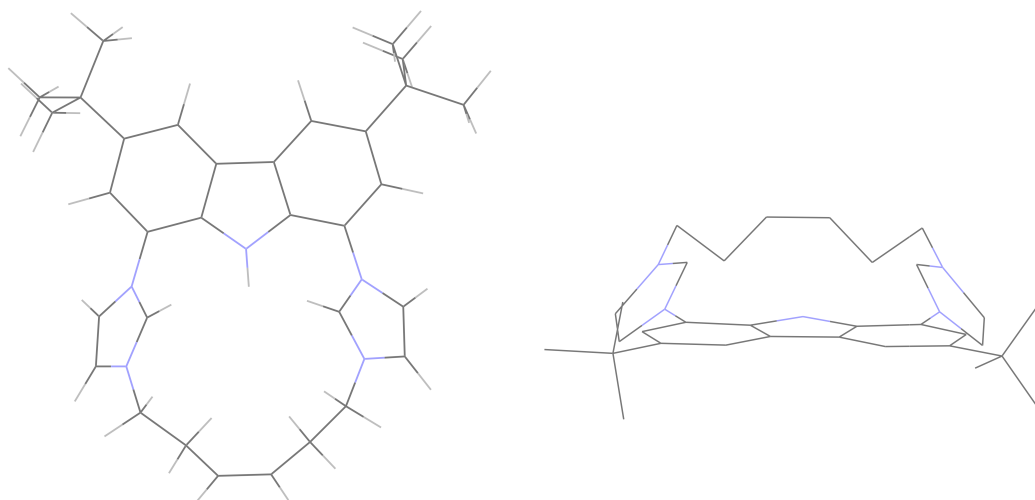


Abbildung 3.20.: Geometrieoptimiertes DFT-Modell (BP8,def2-TZVPP) des Z-C6-Metatheseprodukts.

Diese Annahme kann mit Hilfe einer Geometrieoptimierung mittels DFT-Rechnung unterstützt werden. Weiterhin zeigt sich in den DFT-Rechnungen, dass nur der C₆-Baustein mit einer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung eine ideale Kettenlänge zur Verknüpfung der beiden Imidazoliumeinheiten aufweist. Während für ein E-C₆-System keine Minimumstruktur gefunden werden konnte, lässt sich für das Z-C₆-System eine Minimumstruktur optimieren (siehe Abbildung 3.20).

Der Vergleich der aus der DFT-Optimierung erhaltenen Bindungslängen mit den experimentell bestimmten Bindungslängen bereits bekannter Verbindungen des Bimcaliganden sowie Standardwerten für Kohlenstoffbindungen zeigt folgendes: der Wert für die Länge der C-N-Bindung des Substituenten stimmt mit 147.8 pm sehr gut mit den Werten für bekannte Bisimidazoliumsalze überein (147.6 Å für **1e**, 146.8 Å für **1g**). Für die C=C-Bindung konnte ein Wert von 134.4 pm ermittelt werden. Die durchschnittliche Länge einer C=C-Bindung wird mit 134 pm beziffert.^[79] Auch die C-C-Einfachbindungen weisen keine großen Abweichungen von bekannten Werten (154 pm^[79]) auf. Die Mo-

3.2. Darstellung der Bisimidazoliumvorstufen **1**

lekülstruktur des Z-C6-Metathese-Systems weist somit keine Verzerrung auf, die auf eine hohe Ringspannung schließen lassen würde. Aus diesem Grund wurden ebenfalls Metathesereaktionen mit dem um jeweils eine CH₂-Einheit verlängerten System **1j** durchgeführt. Dabei wurden hauptsächlich Reaktionen mit einem Z-selektiven Katalysatorsystem des Arbeitskreis *Jensen* in Toluol, DCM, THF und Ethylacetat durchgeführt. Es konnten jedoch nur Mischungen aus **1j** und mindestens einer, nicht weiter identifizierten Spezies erhalten werden.

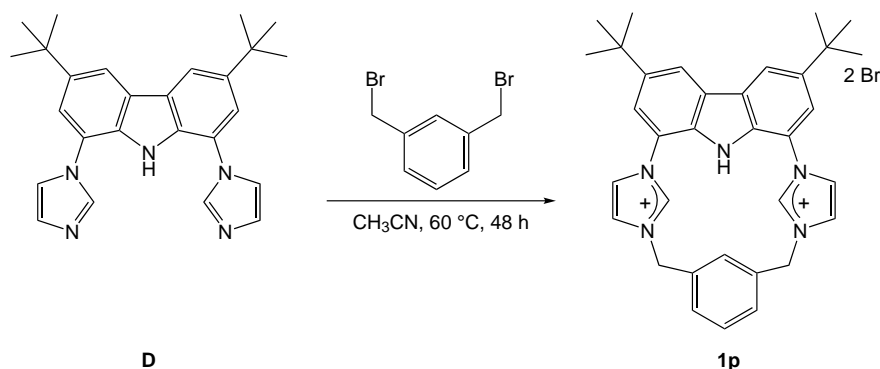


Abbildung 3.21.: Synthese des Bisimidazoliumsalzes **1p** mit einem Xyloylrest als verknüpfende Einheit zwischen den Imidazolen .

Die Einführung einer weiteren verknüpfenden Einheit zwischen den Imidazoleinheiten konnte stattdessen durch die Umsetzung mit 1,3-Dibromxylole erzielt werden. Das Ligandensystem **1p** ist prinzipiell in der Lage über das π -System des Xyloles an ein Metallzentrum zu koordinieren. Außerdem kann das System ein weiteres Mal deprotoniert werden, um so die Darstellung von Metallkomplexen mit Metall(II)-Zentren zu ermöglichen. Im weiteren Verlauf der Arbeit konnte ich feststellen, dass sich das analoge benzylsubstituierten Imidazoliumsalz **1g** nach Zusatz von stärkeren Basen zersetzt. Da sich die beiden Systeme sehr ähnlich sind, wird auch eine Zersetzung von **1p** erwartet, so dass die weitere Untersuchung des Systems zugunsten anderer Reaktionen zurückgestellt wurde.

3.2.3. Unsymmetrische Bisimidazoliumsalze

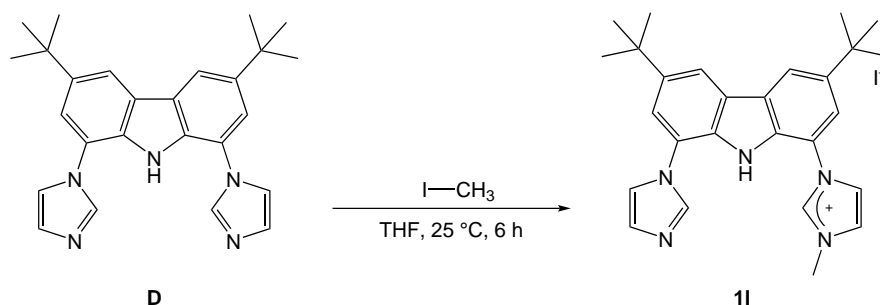


Abbildung 3.22.: Darstellung des unsymmetrischen Imidazoliumsalzes **1I** als Vorläufer für unsymmetrisch substituierte Bisimidazoliumsalze.

Die Einführung zweier unterschiedlicher Substituenten an den Imidazoleinheiten führt zu unterschiedlichen sterischen und elektronischen Eigenschaften der späteren NHC-Einheiten. Zusätzlich wird die C_{2v} im Ligandsystem aufgebrochen. Somit weisen die resultierenden Bisimidazoliumsalze eine reduzierte Symmetrie auf. Der kritische Schritt zur Darstellung unsymmetrischer Salze liegt in der einfachen Alkylierung von **D**. Moser beschrieb die Isolierung einer einfach methylierten Spezies **1I** aus der Reaktion von **D** mit Methyljodid in THF (siehe Abbildung 3.22).^[49] Aufbauend auf diesem Ergebnis wurden weitere Versuche zur Darstellung von **1I** unternommen. Die überraschende Erkenntnis konnte gewonnen werden, dass Umsetzungen von **D** mit einem Äquivalent Methyljodid oder Methylmerweinsalz in Acetonitril immer zu einer 1:1 Mischung aus **D** und der zweifach alkylierten Spezies **1a** führen. Der erste Schritt dieser Reaktion scheint somit, zumindest in Acetonitril geschwindigkeitsbestimmend zu sein.

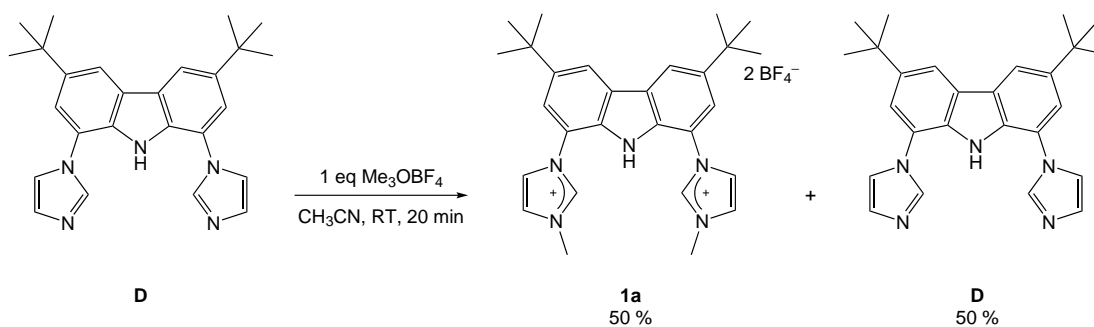


Abbildung 3.23.: Die Methylierung von **D** mit nur einem Äquivalent Me_3OBF_4 in Acetonitril zeigt ausschließlich die Bildung des Bisimidazoliumsalzes **1a** in Ausbeuten von maximal 50 %.

Aus diesem Grund wird auf die von Moser beobachtete Reaktion zurückgegriffen, da in diesem Fall das Produkt **1I** aus der Reaktionslösung ausfällt und so für eine weitere

3.2. Darstellung der Bisimidazoliumvorstufen **1**

Alkylierung nicht zugänglich ist. Um **11** in guten Ausbeuten und hoher Reinheit zu erhalten wurden die Reaktionsbedingungen, insbesondere Reaktionszeiten, Lösemittel- und Methyljodidmenge weiter optimiert. Setzt man **D** unter idealen Bedingungen (500 mg **D** in 15 mL THF, 25 °C) mit drei Äquivalenten Methyljodid um, so gelangt man mit Ausbeuten von 82 % zu **11** (siehe Abbildung 3.24).

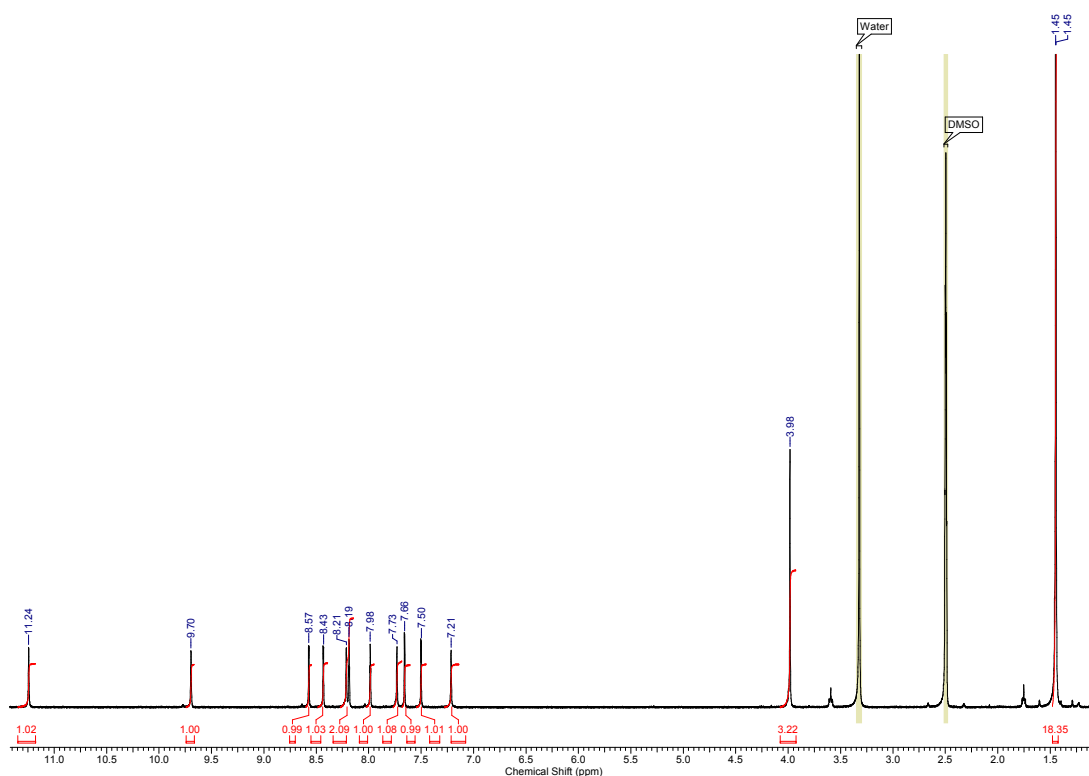


Abbildung 3.24.: ^1H -NMR-Spektrum von **11** in DMSO-d_6 . Das noch in kleinen Mengen vorhandene THF erklärt die zwei Signale bei 1.72 und 3.58 ppm.

11 muss noch mehrfach mit heißem Tetrahydrofuran gewaschen werden, um letzte Verunreinigungen von **D** zu entfernen. Dabei zeigt sich eine höhere Löslichkeit von **1a'** ($\text{Hbimca}^{\text{Me}}\text{)}_2\text{HI}$) gegenüber **11**, da nur Spuren von **11** im Filtrat gewunden werden. Somit gelingt es auch Verunreinigungen durch die zweifach alkylierte Spezies **1a'** abzutrennen. Im Anschluss daran wurde **11** mit weiteren Alkylierungs- beziehungsweise Arylierungsmitteln umgesetzt.

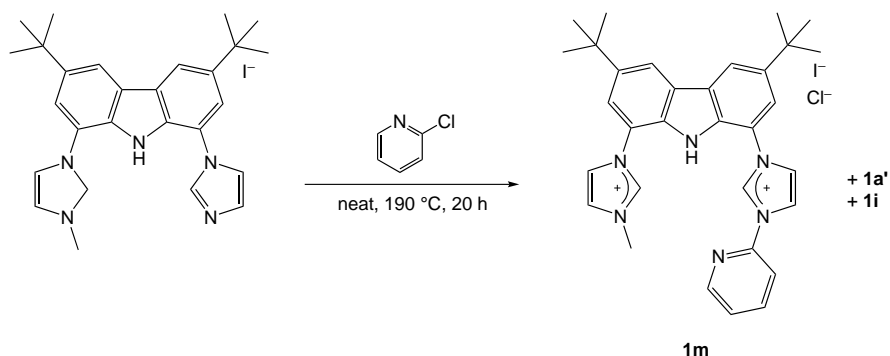


Abbildung 3.25.: Versuche zur Darstellung von **1m**. Aufgrund der drastischen Reaktionsbedingungen kommt es zur Bildung verschiedener Nebenprodukte.

Durch die Reaktion mit 2-Chlorpyridin unter den für **1i** beschriebenen Reaktionsbedingungen kann auch **1m** dargestellt werden. Problematisch unter diesen Bedingungen ist jedoch die Rückreaktion von **1l** zu **D** und schließlich die Bildung von **1a'** was zu einem Produktgemisch aus drei Imidazoliumsalzen **1a**, **1i** und **1m** führt. Die Aufarbeitung dieses Gemisches gestaltet sich aufgrund einer ähnlichen Löslichkeit in den gängigen organischen Lösemitteln sehr schwierig.

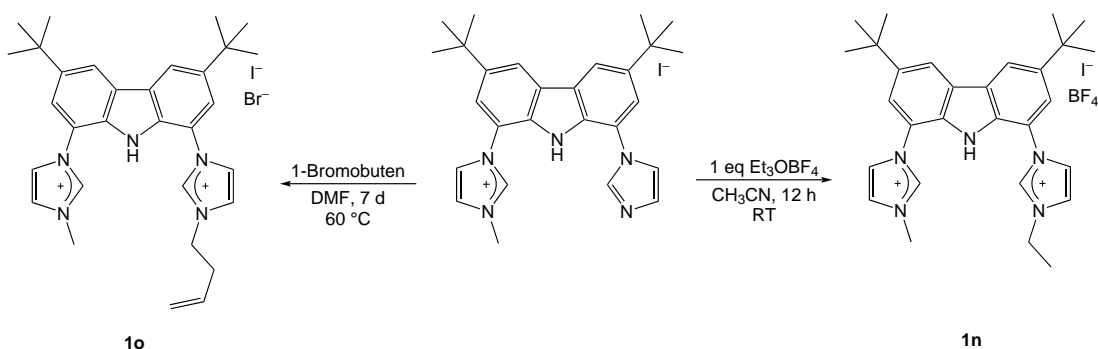
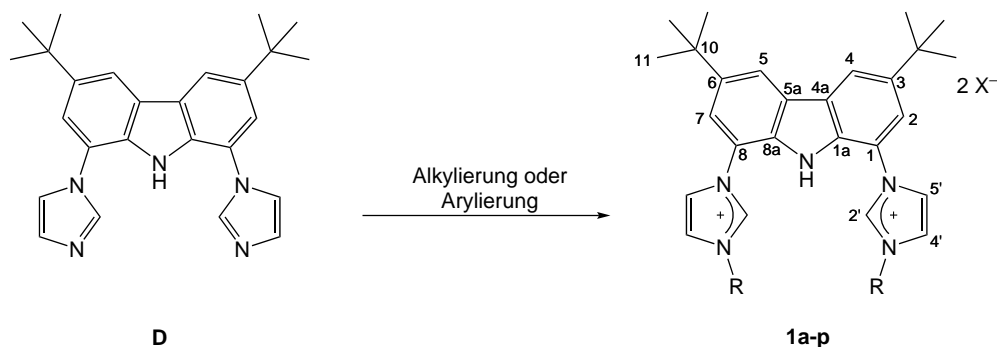


Abbildung 3.26.: Darstellung der Bisimidazoliumsalze **1n** (R = Ethyl) und **1p** (R = Homoallyl).

Deshalb wurde in einem weiteren Versuch im Rahmen des Forschungspraktikums von Mill^[80] **1l** mit Ethylmeerweinsalz (Et_3OBF_4) unter weniger drastischen Reaktionsbedingungen umgesetzt. Als Produkt konnte **1n** mit einer Ausbeute von 63 % erhalten werden. Bei erhöhten Temperaturen von 60 °C wurde **1l** auch mit 1-Bromobuten umgesetzt, um **1o** als unsymmetrisches Imidazoliumsalz mit einer zusätzlichen Koordinationsmöglichkeit zu erhalten. Die Arbeiten wurden am Ende meiner Dissertation durchgeführt. Genauere Reaktionsbedingungen und weitere Reaktionen mit den dargestellten Imidazoliumsalzen finden sich deshalb im Forschungsbericht von Mill ausführlicher beschrieben.^[80]

3.3. Vergleich der Eigenschaften aller dargestellten Bisimidazoliumsalze



Produkt	Ausbeute [%]	H ₂ ' [ppm]	NH [ppm]	¹ J _{CH}	N-CH-N [°]
1a Hbimca ^{Me} · 2 HBF ₄	79	9.81	11.42	224.0	108.8(3)
1a' Hbimca ^{Me} · 2 HI	95	9.70	11.45	223.9	-
1b Hbimca ^{Et} · 2 HBF ₄	76	9.77	11.52	223.6	110.0(4), 108.7(4)
1c Hbimca ^{nPr} · 2 HBr	80	10.02	11.63	223.5	-
1d Hbimca ^{iPr} · 2 HBr	91	9.95	11.67	223.0	108.0(3), 108.7(4)
1e Hbimca ^{Allyl} · 2 HBr	65	10.34	11.84	224.6	107.9(5), 108.1(5)
1f Hbimca ^{C5} · 2 HBr	68	9.74	11.20	-	108.3(2)
1g Hbimca ^{Bn} · 2 HBr	61	10.38	11.76	223.2	108.2(2)
1h Hbimca ^{Ph} · 2 HBF ₄	61	11.08	12.41	226.0	108.4(2)
1i Hbimca ^{Py} · 2 HCl	61	10.34	11.84	226.4	-
1j Hbimca ^{Homo} · 2 HBr	98	10.22	11.74	225.5	108.7(4), 107.6(5)
1k Hbimca ^H · 2 HI	-	9.67	11.33	-	-
1l Hbimca ^{Me} · HI	82	9.71	11.33	-	-
1n Hbimca ^{Me,Et} · HBF ₄ · HI	63	9.83, 9.86	11.75	-	-
1o Hbimca ^{Me,Homo} · HBr · HI	91	10.06, 10.11	11.81	-	-
1p Hbimca ^{Xy} · 2 HBr	40	10.17	11.37	-	-

Tabelle 3.4.: Vergleich der Ausbeuten sowie charakteristischer NMR- und Kristallstrukturdaten der Bisimidazoliumsalze **1a-p**.

Alle Imidazoliumsalze **1a-p** können ausgehend von **D** in guten bis sehr guten Ausbeuten hergestellt werden. Die Synthesen sind zuverlässig und die Aufarbeitung der erhaltenen Produkte ist relativ einfach durchzuführen. Tabelle 3.4 gibt eine Übersicht über die NMR-Verschiebung, die charakteristische Kopplungskonstanten sowie die N-C-N Winkel von **1a-p**. Die ¹H-NMR-Spektren zeigen einen eindeutigen Trend. Während die Verschie-

Kapitel 3. Ligandsynthese

bung der Signale für die Rückgratprotonen der Imidazolium- und Carbazoleinheiten (H4'/5' und H2/7, H4/5) nur eine geringe Abhängigkeit von den Substituenten zeigen, variieren die Verschiebungen für das NH- beziehungsweise CH-Signal (H2') stärker. Dabei zeigt Hbimca^{Py} · 2 HCl (**1i**) mit 11.08 (CH) und 12.41 ppm (NH) die am stärksten entschirmten ¹H-NMR-Signale. Die Signale der alkylsubstituierten Imidazoliumsalze **1a**, **1a'**, **1b**, **1d** und **1f** weisen die größte Hochfeldverschiebung auf.

Auf Grundlage der Bent'schen Regel ist diese Beobachtung für das CH-Signal wie folgt zu erklären: Substituenten mit einem stark negativen induktiven Effekt unterstützen den Elektronenzug des Imidazolstickstoffs und erhöhen somit den p-Charakter der C-N-Bindungen. Als Konsequenz daraus erhöht sich der s-Charakter in der C-H-Bindung und die Acidität der CH-Einheit steigt. Dies resultiert in einer Tieffeldverschiebung der Signale. Dieser Effekt sollte sich ebenfalls in den ¹J_{CH}-Kopplungskonstanten zeigen. Ein elektronenziehender Substituent sollte hier über den höheren s-Charakter in der C-H-Bindung zu größeren Kopplungskonstanten führen.

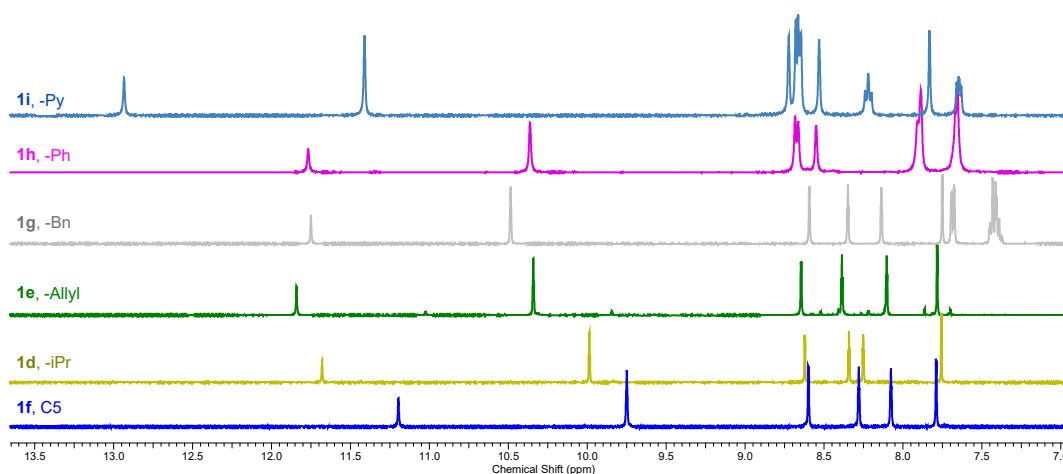


Abbildung 3.27.: Ausschnitt aus den ¹H-NMR-Spektren von **1d-i**.

Um diese Vermutung zu bestätigen wurden die ¹J_{CH}-Kopplungskonstanten der beschriebenen Imidazoliumsalze bestimmt und obwohl der Wertebereich nur um 4 Hz variiert zeichnet sich dennoch ein klarer Trend ab. Teilt man die Substituenten nach ihrem -I-Effekt ein, so besitzt der Isopropylsubstituent den schwächsten -I beziehungsweise stärksten +I-Effekt. Für **1d** ist mit 222.8 Hz auch die kleinste Kopplungskonstante zu beobachten. Mit steigendem -I-Effekt der *n*-Propyl- über -Ethyl zu -Methylsubstituenten vergrößert sich der Wert für die ¹J_{CH}-Kopplungskonstante auf 224.0 Hz. Die elektronenziehenden Substituenten (-Allyl, -Phenyl, -Pyridyl) besitzen mit 224.6 (**1e**), 226.0 (**1h**) und 226.4 Hz (**1i**) übereinstimmend größere Kopplungskonstanten.

3.3. Vergleich der Eigenschaften aller dargestellten Bisimidazoliumsalze

Bei Untersuchungen dieser Art haben häufig auch die Anionen einen Einfluss auf die chemische Verschiebung sowie die Kopplungskonstante. Aus diesem Grund wurden die methyl- und *iso*-propylsubstituierten Imidazoliumsalze mit zwei verschiedenen Anionen verglichen (siehe Abbildung 3.27, **1a** und **1a'** beziehungsweise **1d** und **1d'**). Es konnten jedoch keine signifikanten Unterschiede festgestellt werden. Daher können die Anionenwechselwirkungen in Lösung in diesem Fall vernachlässigt werden. Im Festkörper kann jedoch, wie bereits vorher diskutiert, eine Wechselwirkung zwischen den Imidazoliumprotonen und den Anionen festgestellt werden.^[81,82]

Prinzipiell lassen sich die Eigenschaften von Carbenen oder ihren protonierten Vertretern, den Imidazoliumsalzen auch sehr gut über die N-C-N-Bindungswinkel diskutieren. Aufgrund der unterschiedlichen Wechselwirkungen zu verschiedenen Anionen im Festkörper soll auf eine Diskussion dieser Art im Falle des Bimcasystems verzichtet werden. Die Bindungswinkel sind zur Übersicht in Tabelle 3.4 dargestellt.

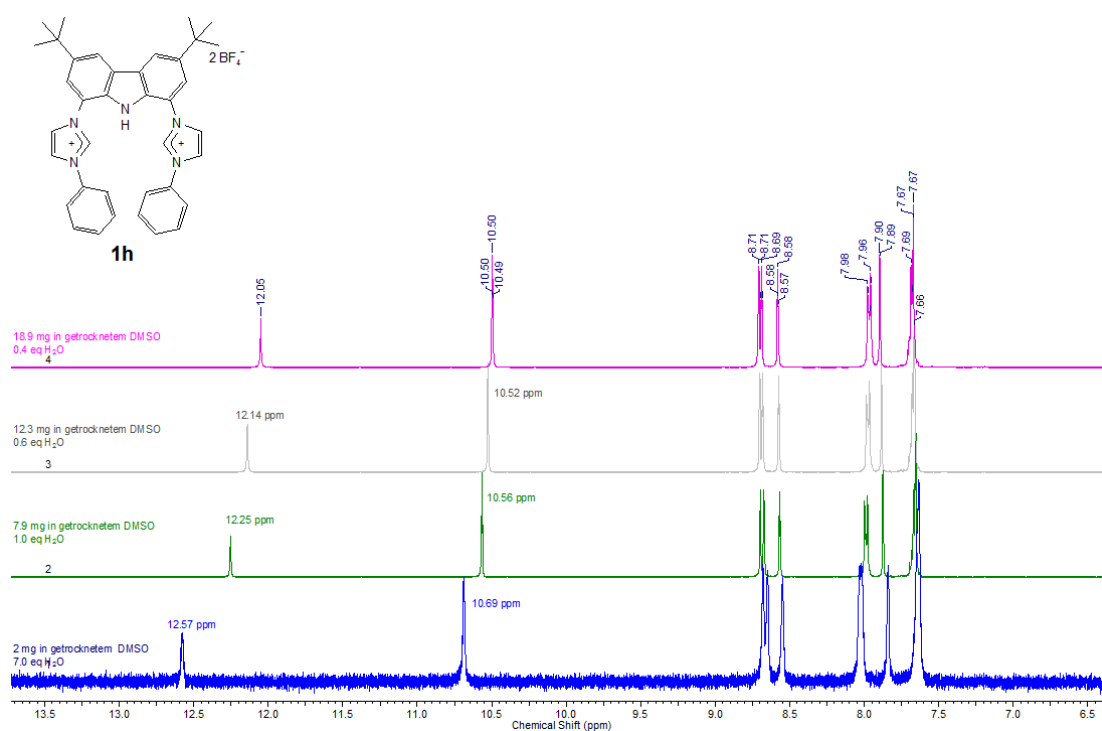


Abbildung 3.28.: Signale des Bisimidazoliumsalz **1h** im aromatischen Bereich des ¹H-NMR-Spektrum in Abhängigkeit von der Konzentration des Imidazoliumsalzes.

In weiteren Untersuchungen konnten zwei weitere Einflüsse auf die chemische Verschiebung der Imidazoliumsalze in Dimethylsulfoxid gefunden werden. Dabei handelt es sich einerseits um eine Konzentrationsabhängigkeit, die hauptsächlich die chemische Verschiebung der NH- und CH-Protonen beeinflusst (siehe Abbildung 3.28). Dabei

Kapitel 3. Ligandsynthese

werden die Signale für das NH-Proton mit geringer werdenden Konzentrationen ins Tieffeld verschoben. Dieser Trend gilt abgeschwächt auch für die H₂'-Protonen. Alle weiteren Signale werden kaum beeinflusst. Die chemischen Verschiebungen der aciden NH- sowie H₂'-Protonen sind jedoch deutlich stärker vom Wassergehalt des verwendeten Dimethylsulfoxids als von ihrer Konzentration in diesem abhängig. Das bedeutet, dass in bei sehr hohem Wassergehalt der Einfluss der Konzentration fast zu vernachlässigen ist. Dies ist in Abbildung 3.29 für den phenylsubstituierten Proliganden **1h** verdeutlicht. Bei einem Wassergehalt von über zehn Äquivalenten - wie es für nicht getrocknetes DMSO-d₆ üblich ist - sind die chemischen Verschiebungen der Signale kaum mehr abhängig von der Konzentration von **1**.

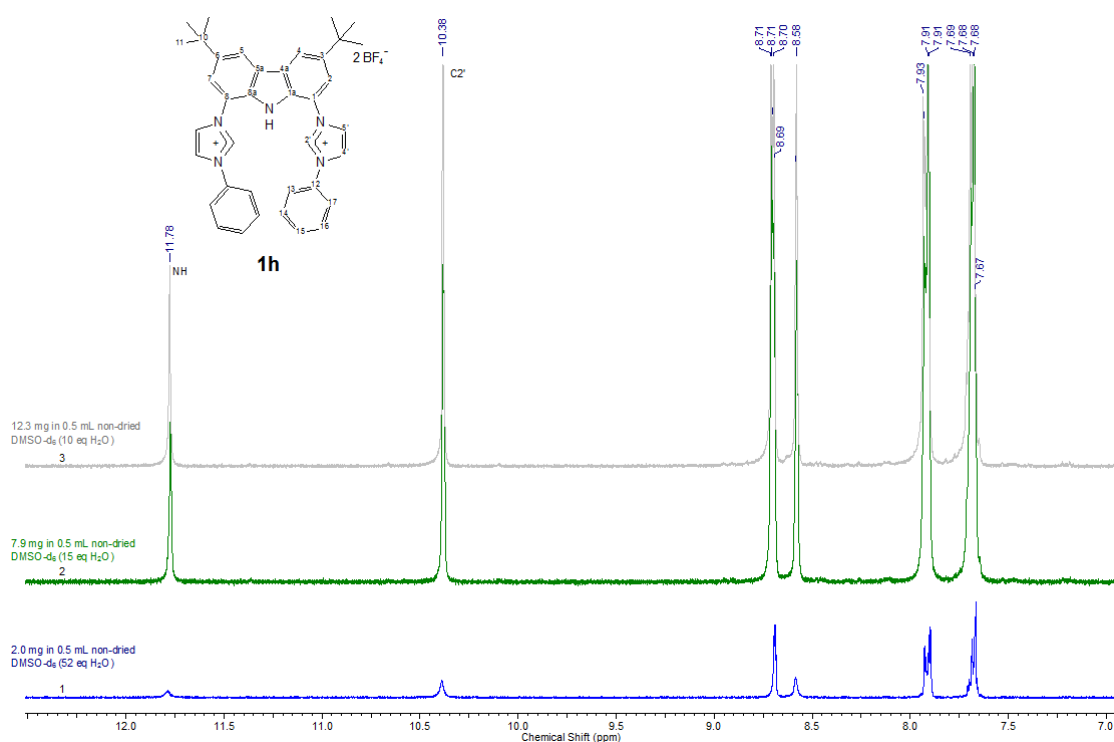


Abbildung 3.29.: Abhängigkeit der Signale im ¹H-NMR-Spektrum vom Wassergehalt des NMR-Lösemittels.

Die Konzentrationsabhängigkeit ist nur in getrocknetem DMSO stark ausgeprägt (siehe Abbildung 3.28). Unter Verwendung von getrocknetem DMSO-d₆ besitzt das NH-Signal des Bisimidazoliumsalzes **1h** bei einer Konzentration von 16.9 mg pro 0.5 mL eine chemische Verschiebung von 12.05 ppm. Referenziert man das enthaltene Wassersignal zur eingewogenen Menge **1h** so sind 0.4 Äquivalente Wasser enthalten. Bei 2 mg **1h** in 0.5 mL derselben Charge an deuteriertem Dimethylsulfoxid entspricht dies circa sieben Äquivalenten Wasser. Das NH-Signal weist unter diesen Bedingungen eine

3.3. Vergleich der Eigenschaften aller dargestellten Bisimidazoliumsalze

chemische Verschiebung von 12.57 ppm auf. Insgesamt lässt sich aus diesen Experimenten ableiten, dass die NMR-Verschiebungen der Proliganden - unabhängig von ihrer Konzentration - vergleichbar sind solange sie in kommerziell erhältlichem, nicht getrocknetem DMSO- d_6 vermessen werden. Erst in getrockneten Lösemitteln spielen Konzentrationseffekte eine Rolle.

Zusammenfassend konnte ausgehend von **D** eine breite Palette von Proliganden **1a-p** dargestellt werden, die sich in ihren sterischen und elektronischen Parametern unterscheiden. Zusätzlich zu alkylsubstituierten Systemen gehören dazu aryl- sowie heteroarylsubstituierte Verbindungen sowie Proliganden mit weiteren Donorfunktionalitäten und ein System, bei dem die Imidazoliumeinheiten über eine Alkylkette verknüpft sind. Die alkylsubstituierten Verbindungen weisen dabei einen geringeren s -Charakter in der C-H-Bindung auf als die aryl- und heteroarylsubstituierte Verbindungen. Dieser Trend ist mit dem $-I$ -Effekt der jeweiligen Substituenten zu erklären. Es ist auffällig, dass die chemischen Verschiebungen der $H_{2'}$ - und des NH-Protons stark vom Wassergehalt des verwendeten Lösemittels abhängen. Mit den neu erarbeiteten Synthesemethoden sollte eine weitere Modifikation des Bimcasystems möglich sein.

Komplexe von N-heterocyclischen Carbenen und Metallen der 1. Hauptgruppe sind im Vergleich zu NHC-Übergangsmetallkomplexen deutlich weniger untersucht.^[83] Obwohl NHC oft als Analoga zu Phosphanliganden untersucht werden, wird ein signifikanter Unterschied zwischen NHC und Phosphan oft außer Acht gelassen. Phosphane koordinieren als weiche Basen besonders gut an mittlere bis späte Übergangsmetalle. Die Komplexe stabilisieren sich dann hauptsächlich über eine σ -Hin- und eine π -Rückbindung. Bei den Metallen der 1. Hauptgruppe ist der Trend zur π -Rückbindung jedoch vernachlässigbar klein, was zu einer verringerten Stabilität der Phosphankomplexe führt. NHC sind dagegen hauptsächlich σ -Donoren, die Stabilität der entsprechenden Metallkomplexe hängt deutlich weniger von der Möglichkeit zur Rückbindung ab.^[17,83] Damit eröffnet sich die Möglichkeit zur Synthese stabiler NHC-Metallkomplexen der 1. Hauptgruppe.

Die vollständige Deprotonierung der Bisimidazoliumsalze **1a-p** mit drei Äquivalenten Base führt zu einem monoanionischen Bis(NHC)-Pincerliganden. Der Carbazolidonor im Rückgrat des Liganden übernimmt die Funktion eines eingebauten anionischen Donors. Dieser sollte die angestrebte Synthese von Lithium- und Kaliumkomplexen unterstützen, da sich durch die Coulombwechselwirkung die jeweiligen Metallzentren bereits in der Nähe der NHC-Einheiten befinden.

Vom Imidazolinylliden abgeleitete NHC besitzen je nach *N*-Substituent einen leicht schwankenden pK_a -Wert.¹ Dieser liegt für die 2-Position, je nach Lösemittel im Bereich von 21 - 24.^[8,84-86] In den Deprotonierungsreaktionen mit den Bisimidazoliumsalzen **1** wird prinzipiell mit drei Äquivalenten Base gearbeitet. Die pK_a -Werte der eingesetzten Basen sind in den jeweiligen Kapiteln angegeben und beziehen sich auf die von *Evans*^[87] und *Bordwell*^[88] erfassten Daten. Die weitere Darstellung der Komplexe und ihre Eigenschaften werden in den folgenden Unterkapiteln diskutiert.

4.1. Darstellung von Lithiumkomplexen 2

Aus den Imidazoliumsalzen **1** können direkt Lithium-NHC-Komplexe **2** über eine Deprotonierung mit Lithiumbasen dargestellt werden. Dazu wird das jeweilige Salz standardmäßig mit drei Äquivalenten Methyllithium ($pK_a = 48$ (H_2O), 56 (DMSO))^[87,88] versetzt. Auch Lithiumdiisopropylamid (LDA, $pK_a = 36$ (THF)), *n*-Butyllithium (*n*-BuLi, $pK_a = 50$ (H_2O)) und *t*-Butyllithium (*t*-BuLi, $pK_a = 53$ (H_2O)) eignen sich zur Deprotonierung der Bisimidazoliumsalze **1**. Es bildet sich eine gelbe (**2a-d,j**) bis rote (**2e-i**) Lösung in

¹Da in der Literatur bezogen auf NHC immer über pK_a -Werte argumentiert wird, beziehen sich alle, in dieser Arbeit angegebenen Werte konsequent auf die Säurestärke der korrespondierenden Säure. Große Werte kennzeichnen dabei eine schwache korrespondierende Säure und somit eine höhere Basenstärke.

Kapitel 4. Alkalimetallkomplexe

Tetrahydrofuran, die eine blaue Fluoreszenz im UV-Licht zeigt.

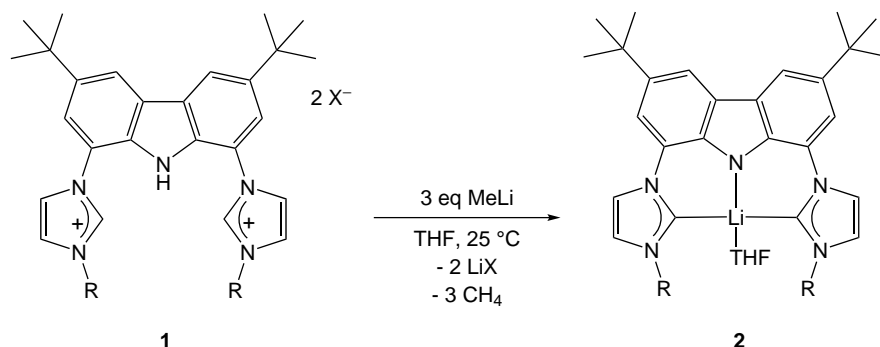


Abbildung 4.1.: Synthese der Lithiumkomplexe **2** ausgehend von den Bisimidazoliums Salzen **1** und drei Äquivalenten Methyllithium. Für alle Reaktion wurde Methyllithium als Feststoff verwendet. Da in diesem noch Diethylether enthalten sind, wurden grundsätzlich mit 1.15 Äquivalente Methyllithium pro Proton gearbeitet, was aber 1 eq reinem Methyllithium entspricht.

Dabei fluoreszieren die Komplexe der *N*-alkylsubstituierten deutlich stärker als die *N*-arylsubstituierten Lithiumkomplexe. Um dies zu verdeutlichen wurden UV-VIS-Spektren der jeweiligen Lithiumkomplexe aufgenommen. Diese sind in Abbildung 4.3 beispielhaft für drei Verbindungen dargestellt. Da es sich bei **2** um extrem empfindliche Komplexe handelt, konnte keine Elementaranalyse ohne noch vorhandene Lithiumsalze (LiX) und Lösungsmittel erhalten werden. Da die Verbindungen im Anschluss hauptsächlich als Transmetallierungsreagenzien Verwendung finden, werden die Lithiumsalze im nächsten Reaktionsschritt abgetrennt.

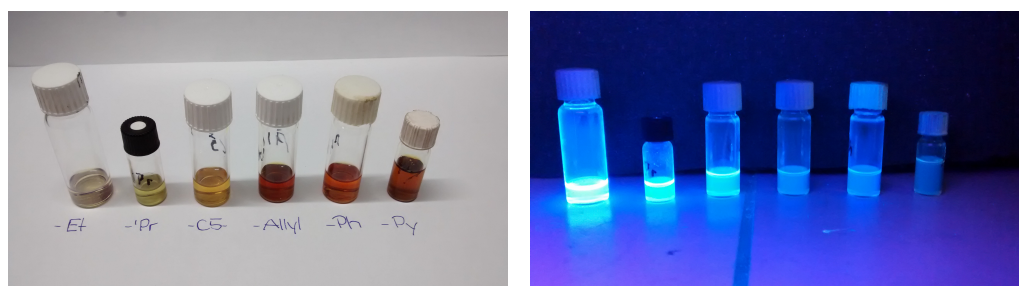


Abbildung 4.2.: Lösungen ausgewählter Lithium-NHC-Komplexe **2** in Tetrahydrofuran (links) und unter Bestrahlung mittels UV-Licht (rechts).

Die UV-Vis-Messungen wurden mit *in situ* hergestellten Proben durchgeführt, so dass in diesem Fall kein Extinktionskoeffizient bestimmt werden kann. Trotzdem geben die Spektren qualitativ einen sehr guten Überblick über die unterschiedlichen Absorptionsmaxima der Verbindungen. **2b** zeigt schon „mit bloßem Auge“ die stärkste Leuchtkraft, im Spektrum sind sechs lokale Maxima und zwei Schultern zu erkennen. Während **2e** im Spektrum qualitativ die gleichen Absorptionsmaxima zeigt sind bei der

N-pyridylsubstituierten Verbindung nur noch breite Maxima bei 270 und 470 nm zu erkennen.

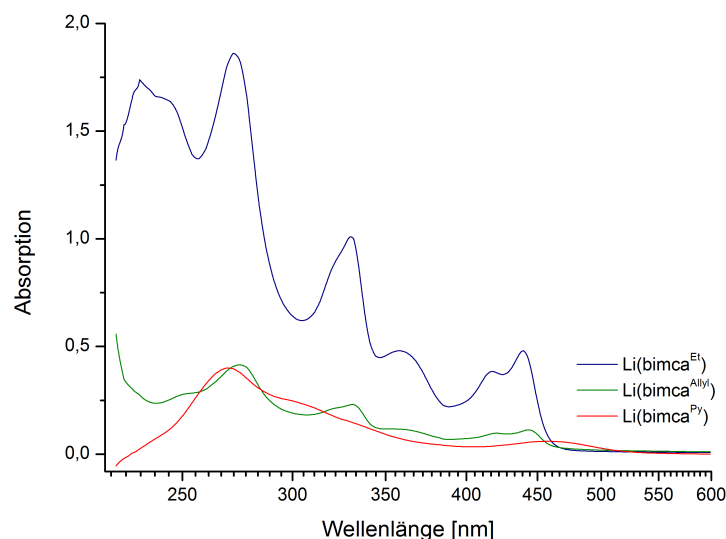


Abbildung 4.3.: UV-Vis-Spektren der Verbindungen **2b,e,i**.

Im Falle des benzylsubstituierten Imidazoliumsalzes **1g** führt die Deprotonierung mit Methyllithium zur Zersetzung, was der relativ hohen Brønstedacidität der benzyllischen Protonen zugeschrieben wird. Auch eine Deprotonierung mit anderen Basen führt nicht zu einer Komplexbildung, sondern resultiert in Zersetzung. Eine Reaktion mit **1p** wurde aus zeitlichen Gründen nicht durchgeführt. Alle anderen Imidazoliumsalze lassen sich problemlos deprotonieren. Deprotonierungsexperimente mit den unsymmetrischen Proliganden **1m-o** finden sich im Forschungsbericht von Mill.^[80] Die erhaltenen Lithiumkomplexe sind in Lösung stabil und lassen sich spektroskopisch untersuchen.

Für alle anderen Bisimidazoliumsalze **1** gilt: Nach Zusatz von drei Äquivalenten Methyllithium und einer Reaktionszeit von zwanzig Minuten bei Raumtemperatur sind die Signale für das NH- sowie beide C2'-H-Protonen vollständig verschwunden und es ist die Bildung einer neuen Spezies **2** zu erkennen. Bei den NMR-Spektren handelt es sich um Spektren von Versuchen, die direkt im NMR-Röhrchen durchgeführt wurden. Weder im ¹H- noch im ¹³C-NMR-Spektrum ist die Bildung eines Nebenprodukts, abgesehen von CH₄ zu erkennen. Es handelt sich bei der Deprotonierung der Imidazoliumsalze somit um spezifische Reaktionen die quantitativ zu den Lithiumkomplexen **2** führen. Als Beispiel sind in Abbildung 4.4 die ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren von [Li(bimca)^{Ph}] **2h** dargestellt. In Tabelle 4.1 sind alle erhaltenen Lithiumkomplexe sowie die ¹³C-NMR-Verschiebung des Carbenkohlenstoffs aufgelistet.

Kapitel 4. Alkalimetallkomplexe

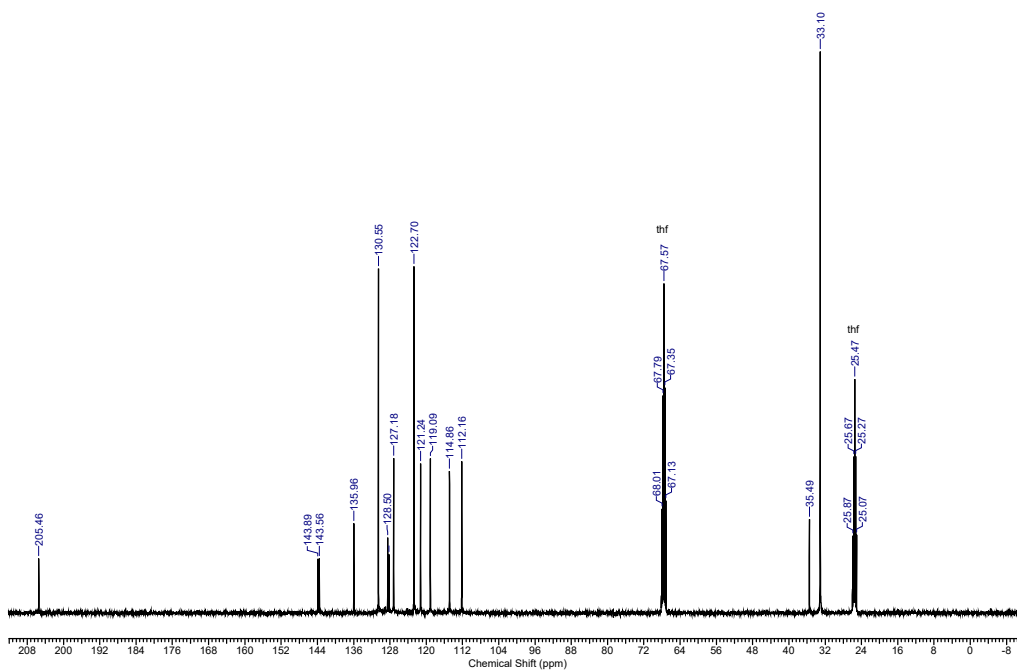
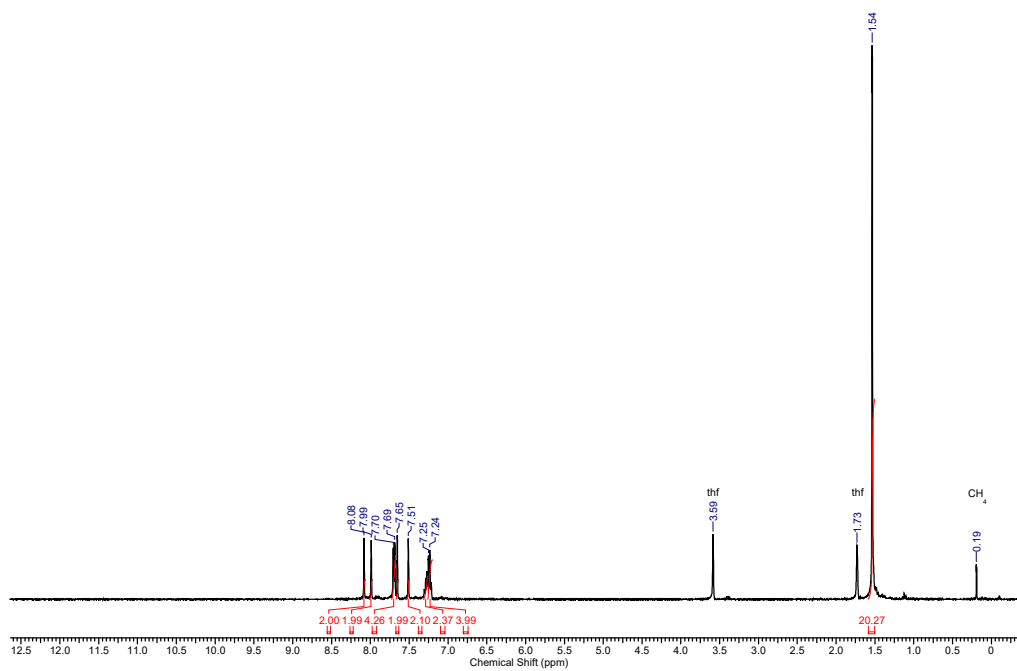


Abbildung 4.4.: ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Spektrum von **2h** in THF-d₈.

4.1. Darstellung von Lithiumkomplexen 2

Der Bimcaligand besitzt C_{2v} -Symmetrie - eine vertikale Spiegelebene bildet beide Hälften des Moleküls aufeinander ab. Das führt zu einer chemischen und magnetischen Äquivalenz der Protonen im Rückgrat des Liganden. Ihre Signale zeigen im NMR-Spektrum jeweils die gleichen chemischen Verschiebungen und man erhält jeweils Integrale mit einer Intensität von zwei. Durch eine unsymmetrische Koordination des Liganden an ein Metallzentrum kann diese Symmetrie prinzipiell geändert werden, als Resultat würde jedes Proton ein Signal im ^1H -NMR-Spektrum bei einer speziellen Verschiebung erzeugen. Bei den Lithiumkomplexen lässt sich aus dem ^1H -NMR-Spektrum jedoch auf eine symmetrische Koordination des Liganden an das Lithium schließen, da die axiale Symmetrie erhalten bleibt. Dies könnte allerdings auch durch einen schnellen Austausch auf der NMR-Zeitskala erklärt werden.

Aufgrund der stark elektropositiven Eigenschaft des Lithiums ist auf einen hauptsächlich ionischen Charakter der Lithium-NHC-Bindung zu schließen. Das ^{13}C -NMR-Signal für das Carbenkohlenstoffatom der Lithiumverbindung **2h** besitzt eine chemische Verschiebung von 205.5 ppm. Mit steigender Ordnungszahl der Alkalimetalle nimmt der ionische Charakter der Metall-NHC-Bindung zu während der kovalente Anteil abnimmt. Dadurch erfahren die ^{13}C -Signale mit steigender Ordnungszahl einen Tieffeldshift, bis sie den Wert des freien NHCs erreichen. Analog zu diesem Trend ist zu erwarten, dass die Signale der Lithiumverbindung stärker hochfeldverschoben sind als man es für freie NHC erwarten würde.

	Produkt	$^{13}\text{C}(\text{C}2')$ [ppm]	^7Li [ppm]
2a	[Li(bimca) ^{Me}]	206.1	0.64 ^[52]
2b	[Li(bimca) ^{Et}]	204.9	-
2c	[Li(bimca) ^{nPr}]	204.0	-
2d	[Li(bimca) ^{iPr}]	203.7	1.17
2e	[Li(bimca) ^{Allyl}]	206.3	-
2h	[Li(bimca) ^{Ph}]	205.5	0.59
2i	[Li(bimca) ^{Py}]	205.8	-
2j	[Li(bimca) ^{Homo}]	205.5	-

Tabelle 4.1.: Die Darstellung der Lithiumkomplexe erfolgte durch Reaktion von **1** mit drei Äquivalenten Methyllithium in einem Young-NMR-Röhrchen. Die NMR-Spektren wurden in diesem Fall direkt im Anschluss und ohne weitere Aufarbeitung aufgenommen.

In der Literatur werden für vom Imidazolin-2-yliden abgeleitete Lithium-NHC-Komplexe mit einem monoanionischen Linker meistens Verschiebungen unter 200 ppm^[83,89-91] beschrieben. Im Vergleich dazu sind die ^{13}C -NMR-Verschiebungen des $\text{C}2'$ -Kohlenstoffatoms von **2** tieffeldverschoben. Sie variieren von 203.7 (**2d**, R = *iPr*) bis 206.1 ppm (**2a**, R =

Kapitel 4. Alkalimetallkomplexe

Me) bei den alkylsubstituierten Systemen bis zu 205,5 (**2h**, R = Ph) beziehungsweise 205,8 ppm (**2i**, R = Py) bei den arylsubstituierten Systemen. Dieser Trend ist sehr ähnlich zu den im Kapitel 3.3 beschriebenen Verlauf für die Kopplungskonstanten und chemischen Verschiebungen der Imidazoliumsalze **1**. Nur die Verschiebungen bei den arylsubstituierten Verbindungen weichen leicht ab, da der Carbenkohlenstoff eine stärkere Entschirmung (verglichen mit dem methylsubstituierten Ligandsystem) aufweisen sollte. Dies kann eventuell über den Ringstromeffekt der aromatischen *N*-Substituenten erklärt werden.

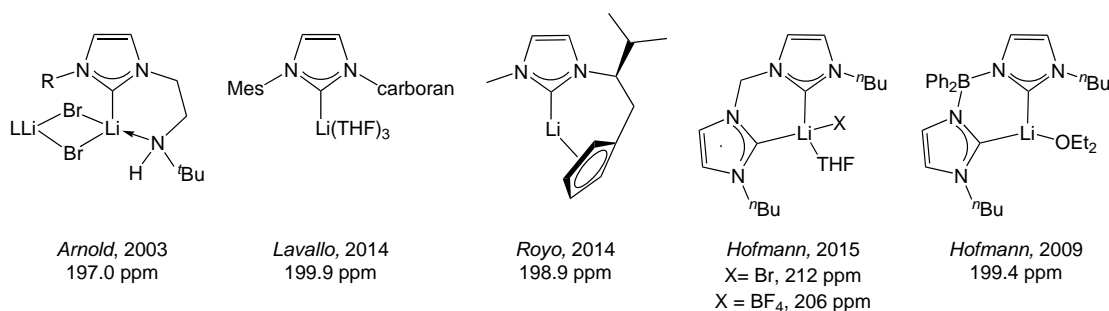


Abbildung 4.5.: Auswahl von in der Literatur beschriebenen Li-NHC-Komplexen mit monoanionischen und/oder bidentaten Liganden.

In einer aktuellen Veröffentlichung von *Hofmann*^[92] stellt die Gruppe Lithium-NHC-Komplexe von neutralen Bis(NHC)-Liganden vor, die chelatisierend an ein Lithiumkation koordinieren. In einer ähnlichen Publikation wurden 2009 bereits monoanionische Liganden publiziert.^[93] Die Strukturen der Verbindungen sind in Abbildung 4.5 abgebildet. Auffällig sind hier die hochfeldverschobenen ¹³C(NHC)-NMR-Signale für die Systeme mit dem neutralen Liganden. Die Verschiebungen variieren mit der Art des koordinierten Anions von ca. 212 ppm (Br⁻) zu 206 ppm (PF₆⁻) und unterschieden sich dabei deutlich von den Systemen mit nur einer NHC-Einheit. Die Tatsache, dass auch unsere Systeme eine Verschiebung in diesem Bereich aufweisen deutet auf einen inkrementellen Effekt durch die zweite koordinierte Carbeneinheit hin. Die Koordination einer zweiten NHC-Einheit führt dabei zu einer inkrementellen Tieffeldverschiebung.

Im Gegensatz zu den Systemen von *Hofmann* zeigen die ¹³C-NMR-Signale für die Carbenkohlenstoffatome in unseren Systemen keine Abhängigkeit der Verschiebung vom vormaligen Anion der eingesetzten Imidazoliumsalze **1**. Dies ist mit der Ladungskompensation durch die Carbazolideinheit zu erklären und deutet darauf hin, dass es in Lösung - anders als im Festkörper - zu keiner LiX · Li(bimca)-Wechselwirkung kommt. Die Festkörperstruktur von **2d** wurde im Arbeitskreis *Cole* erhalten und in einem gemeinsamen Artikel veröffentlicht.^[94] Sie wird hier nur der Vollständigkeit halber gezeigt und kurz diskutiert.

4.1. Darstellung von Lithiumkomplexen 2

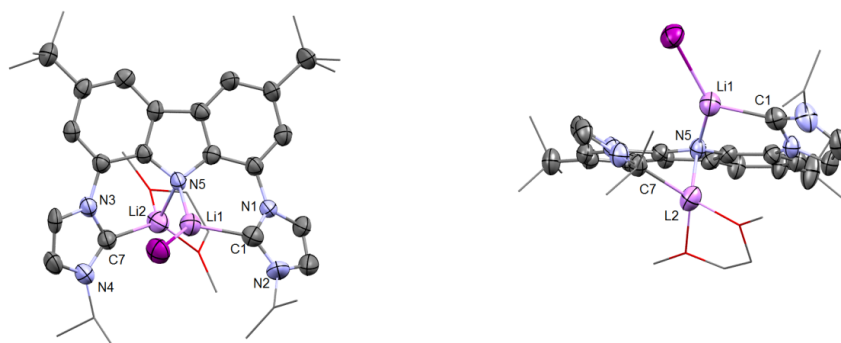


Abbildung 4.6.: Festkörperstruktur von **2d**.

Die Kristalle wurden aus einer DME-Lösung erhalten. Die Struktur zeigt - anders als in Lösung - eine verbrückende Koordination des Carbazolidstickstoffs an zwei Lithiumkationen, die jeweils noch von einer NHC-Einheit koordiniert werden. Hierbei handelt es sich um eine unsymmetrische Koordination des Ligandsystems an zwei Lithiumkationen. Sollte diese Struktur in Lösung ebenfalls vorliegen, so müsste sich die reduzierte Symmetrie auf den Signalsatz im NMR-Spektrum auswirken. Dies konnte in den aufgenommenen ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektren bei Raumtemperatur jedoch nicht beobachtet werden. Aus diesem Grund wurden für die *iso*-propyl und phenylsubstituierten Verbindungen zusätzlich ^7Li -NMR-Spektren aufgenommen. Bei Raumtemperatur kann für beide Verbindungen nur ein verbreitertes Signal bei 1.17 (*i*-Pr, **2d**) 0.59 (-Ph, **2h**) ppm detektiert werden. Dies ist ein Hinweis auf einen Austausch zwischen koordinierten und freien Lithiumkationen in der Lösung. Ob die Molekülstruktur in Lösung mononuklear oder dinuklear vorliegt, lässt sich mit den gesammelten Informationen nicht abschließend klären.

Zusammenfassend handelt es sich bei den Lithiumkomplexen in Lösung um - auf der NMR-Zeitskala - symmetrische Verbindungen, bei denen entweder eine oder zwei NHC-Einheiten an einem Lithiumkation koordinieren. Diese Annahme wird durch die chemische Verschiebung der Carbenkohlenstoffe im ^{13}C -NMR-Spektrum gestützt. Die ^7Li -NMR-Spektren von **1d,h** weisen auf einen hohe Dynamik bezüglich des Austausches der Lithiumkationen hin. Um zu klären ob die Verbindungen mono- oder dinuklear vorliegen und sich die Symmetrie nur aus der hohen Dynamik ergibt, müssten weitere NMR-Experimente durchgeführt werden, die über das Ziel dieser Arbeit hinausgehen. Die Verbindungen zeigen - je nach Substituenten - eine schwache bis starke blaue Fluoreszenz im UV-Licht. Die Komplexe sind unter Wasser- und Sauerstoffausschluss in Lösung für Monate stabil.

4.2. Versuche zur Darstellung von Natriumkomplexen

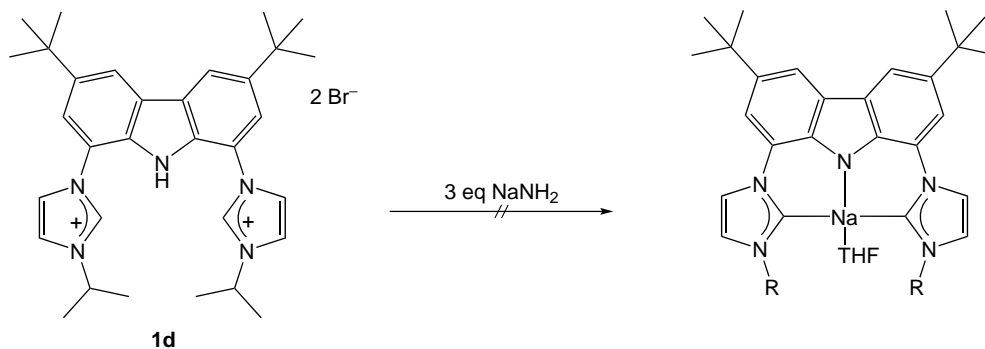


Abbildung 4.7.: Erste Versuche zur Darstellung von Natrium-NHC-Komplexen **2-Na** des Bimcaliganden

Die Deprotonierung von **1d** wurde mit drei Äquivalenten Natriumamid ($pK_a = 38$ (H_2O), 41 (DMSO)) durchgeführt (siehe Abbildung 4.7). Die Suspension von **1d** in Acetonitril (weißer Feststoff, farblose Lösung) färbte sich nach dem Zusatz von $NaNH_2$ unter schwacher Gasentwicklung gelb (gelber Feststoff, gelbe Lösung). Nach etwa zehn Minuten wurde eine rote Lösung mit gelbem Feststoff erhalten. Das NMR-Spektrum der Lösung weist zwar auf die Bildung einer definierten Spezies hin, diese konnte jedoch nicht identifiziert werden, da im Aromatenbereich des 1H -Spektrums nur noch zwei Signale detektiert werden können.

Offenbar ist Natriumamid zur Deprotonierung der Bisimidazoliumsalze nicht geeignet. Um gezielt Natriumkomplexe des Bimcaliganden darzustellen sollte vor allem die Verwendung von Natriumhexamethyldisilazid als Base getestet werden.

4.3. Darstellung von Kaliumkomplexen 2-K

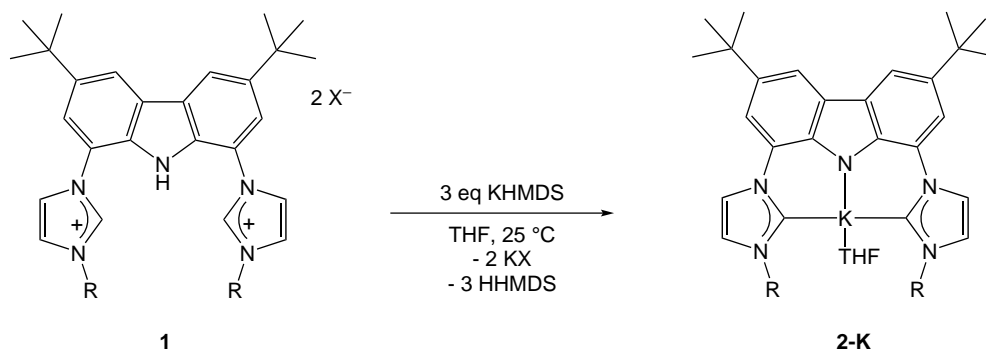


Abbildung 4.8.: Darstellung der Kalium-NHC-Komplexe **2-K** durch Deprotonierung mit drei Äquivalenten Kaliumhexamethyldisilazid. Im Vergleich zu den analogen Lithiumverbindungen **2** weisen die Kaliumkomplexe eine deutlich herabgesetzte Löslichkeit auf.

In einem ersten NMR-Versuch wurde das Bisimidazoliumsalz **1a** bei Raumtemperatur in THF- d_8 mit drei Äquivalenten Kaliumbis(trimethylsilyl)amid ($pK_a = 26$ (THF), 30 (DMSO)) umgesetzt (siehe Abbildung 4.10). Es bildet sich eine rote Lösung, die eine violette Fluoreszenz aufweist. In weiteren Versuchen konnte die erhaltene Verbindung im Ölpumpenvakuum getrocknet und somit das entstandene Amin entfernt werden. **2a-K²** besitzt eine hervorragende Stabilität unter inerten Bedingungen, so dass auch nach mehreren Wochen bei Raumtemperatur keine Zersetzung festgestellt werden kann.

Das gemessene $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt die Bildung einer Spezies. Aufgrund der Abwesenheit der Signale für die aciden Imidazoliumprotonen wird diese als Kalium-Bis(NHC)-Spezies **2a-K** identifiziert. Im Vergleich zu **2a** zeigt das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum eine Tieffeldverschiebung der Signale um circa 0.2 ppm. Wegen der schlechten Löslichkeit der erhaltenen Verbindung stellte sich die Untersuchung mittels $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektroskopie als schwierig heraus. Es konnte zwar ein Spektrum aufgenommen werden, jedoch ist das Signal für die Verschiebung der Carbenkohlenstoffe nicht eindeutig zu identifizieren. Das veränderte Löslichkeitsverhalten im Vergleich zu den Lithiumspezies könnte eine Indiz für eine veränderte Struktur der Kaliumverbindung sein.

²Die Nummerierung der Alkalimetallkomplexe erfolgt analog der synthetisierten Lithiumkomplexe, wobei zusätzlich das Zentralatom angegeben wird.

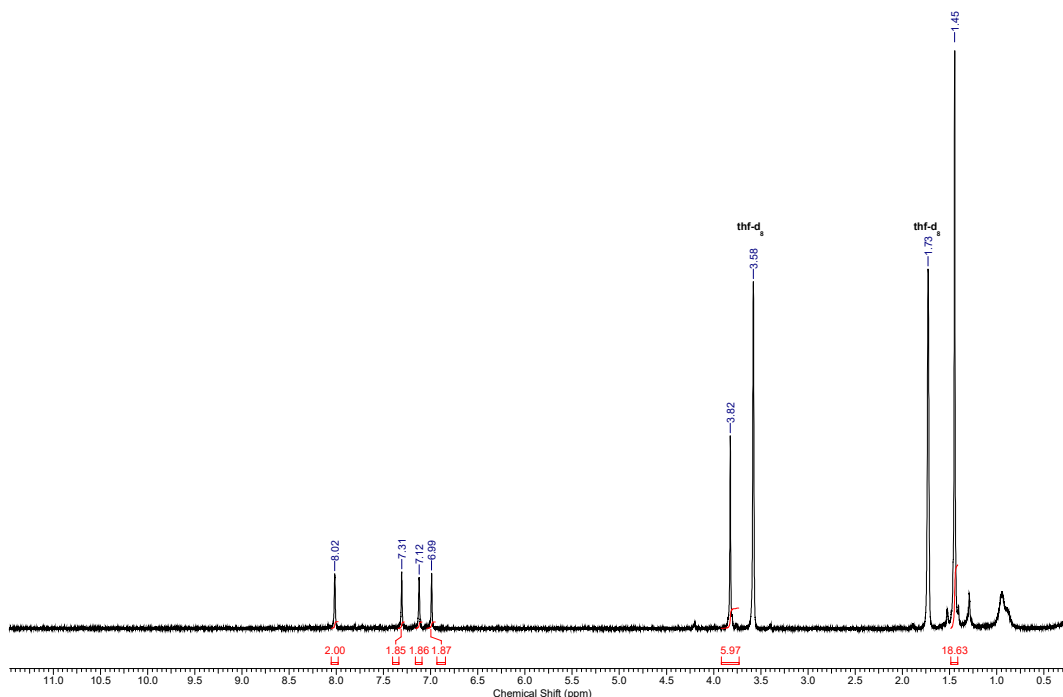


Abbildung 4.9.: ^1H -NMR-Spektrum des Kalium-NHC-Komplexes **2d-K**. Da es sich hierbei um ein NMR-Experiment handelt sind in der Reaktionsmischung noch drei Äquivalente Hexamethyldisilazan enthalten. Dies gibt ein intensives Signal bei circa 0.2 ppm in THF- d_8 , welches hier aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet wird. Nach mehreren Stunden bei Raumtemperatur ist die Verbindung fast vollständig ausgefallen, so dass kein gut aufgelöstes ^{13}C -NMR-Spektrum aufgenommen werden kann.

In literaturbekannten Verbindungen führt die Koordination eines NHC an ein Kaliumion immer zu einer leichten Hochfeldverschiebung des ^{13}C -Signals verglichen mit den freien NHC. Lithiumkationen weisen eine noch höhere Ladungsdichte als Kaliumkationen und damit auch eine höhere Lewisacidität auf.^[83] Da die Wechselwirkung zwischen NHC und den Alkalimetallkationen hauptsächlich ionischen Charakter besitzt sollte dies, verglichen mit den Lithiumkomplexen **2** zu einer Tieffeldverschiebung der ^{13}C -NMR-Signale der Kaliumverbindungen, aufgrund der hohen Elektropositivität des Kaliums führen. Somit ergibt sich folgender Trend für die Verschiebung der Carbonsignale: freies NHC > K(NHC) > Li(NHC). Dieser Trend konnte bereits spektroskopisch für andere Systeme verifiziert werden.^[83,95]

Durch die Messung eines ^{13}C -UDEFT-NMR-Spektrums konnte schließlich doch ein interpretierbares NMR-Spektrum erhalten werden. Bei einem UDEFT-Experiment wird die Pulsfolge so eingestellt, dass die Intensität von quartären Kohlenstoffen deutlich erhöht werden kann. Dabei kann ein intensitätsschwaches ^{13}C -Signal bei etwa 235

4.4. Versuche zur Darstellung von Caesiumkomplexen

ppm detektiert. Der Wert liegt um fast 30 ppm höher als in der Lithiumverbindung des gleichen Liganden, so dass es sich bei dem Signal auch um eine Artefakt handeln könnte.

Zusätzlich kann ohne die Molekülstruktur der Verbindung **2a-K** eine Koordination des Kaliumkations an die Carbeneinheiten nicht bewiesen werden. Theoretisch könnte es sich bei der synthetisierten Verbindung auch um das Kaliumsalz des Carbazols mit freien NHC-Einheiten handeln. Zum Vergleich könnte durch Deprotonierung mit einer metallfreien Base eventuell der „nicht koordinierte Ligand“ hergestellt und als Referenz herangezogen werden. Es ist jedoch wahrscheinlich, dass das freie NHC und der Kaliumkomplex ähnliche NHC-Verschiebungen im NMR-Spektrum aufweisen, so dass ein Vergleich zu keinem eindeutigen Ergebnis führen würde. Dies wurde in der Literatur schon beobachtet.^[96] Ein weiterer Ansatz wäre die Synthese der Kaliumkomplexe mit anderen Bisimidazoliumsalzen **1** durchzuführen. Der homoallylsubstituierte Proligand **1j** sollte beispielsweise eine erhöhte Löslichkeit aufweisen.

4.4. Versuche zur Darstellung von Caesiumkomplexen

In einem weiteren Versuch wurde das Imidazoliumsalz **1d** mit Caesiumcarbonat umgesetzt (siehe Abbildung 4.10). Unabhängig von der eingesetzten Menge an Cs_2CO_3 kommt es dabei nur zur Deprotonierung des Carbazolstickstoffatoms. Die Basenstärke des Cäsiumcarbonats ($\text{pK}_a = 10$ (H_2O)) reicht nicht aus, um eine Deprotonierung der Imidazoliumprotonen zu erreichen. In der Literatur sind - meines Wissens - bislang keine Cäsium-NHC-Komplexe beschrieben^[83].

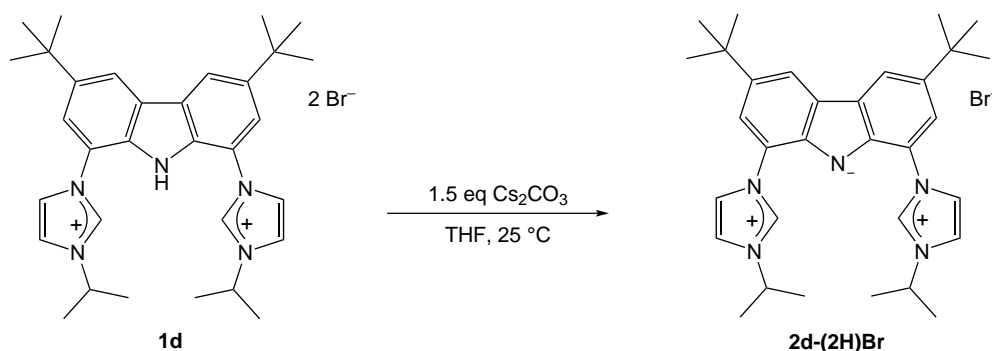


Abbildung 4.10.: Die Umsetzung von **1d** mit Cäsiumcarbonat führt zu einer einfach deprotonierten Spezies.

Experimente zur Darstellung monodeprotonierter Verbindungen wurden bereits durch

Kapitel 4. Alkalimetallkomplexe

Buys durchgeführt.³ Dabei wurde **1d'** H(bimca^{iPr})₂HI in Acetonitril gelöst und anschließend mit einem Äquivalent Kalium-*tert*-butanolat ($pK_a = 17$ (H₂O), 29 (DMSO)) versetzt. Es konnte ein gelber Feststoff isoliert und röntgenographisch charakterisiert werden. Dabei handelt es sich um eine rein organische Verbindung der Struktur bimca^{iPr}(H₂)Br (**2d-(2H)Br**). Eine Koordination des Carbazolidstickstoffatoms an das Kaliumkation ist in der Festkörperstruktur nicht zu erkennen.

Cäsiumcarbonat besitzt einen pK_a -Wert von circa 10 in H₂O^[87]. Es ist somit davon auszugehen, dass die Reaktion mit Cs₂CO₃ analog zur Umsetzung mit KO^tBu, nur die einfach deprotonierte Spezies als Produkt liefert. Dies müsste durch übereinstimmende chemischen Verschiebungen beider Komponenten im NMR-Spektrum belegt werden können. In Abbildung 4.11 sind die NMR-Spektren des Produkts der Reaktion mit Cäsiumcarbonat in Acetonitril dargestellt. Da Vergleichswerte nur in DMSO-d₆ vorhanden sind wurde nochmal ein ¹H-NMR-Spektrum der Verbindung mit DMSO-d₆ als Lösemittel aufgenommen. Die NMR-Daten sind im sehr guten Einklang, einzig die von *Buys* detektierten Signale bei 8.19 und 8.22 ppm fallen bei der mit Cäsiumcarbonat hergestellten Verbindung zu einem Signal bei 8.22 ppm zusammen. Dies ist jedoch nicht unüblich und kann auf den unterschiedlichen Wassergehalt des Dimethylsulfoxids oder das noch vorhandene Hydrogencarbonat zurückgeführt werden.

Um eine Deprotonierung mit anschließender Koordination der NHC-Einheiten an das Cäsiumkation zu erreichen muss eine zusätzliche Base eingesetzt werden. Dabei sollte auf eine metallfreie Base wie beispielsweise Diisopropylethylamin oder Diazabicycloundecen zurück gegriffen werden, da so einen Austausch des Alkalimetalls verhindert werden kann. (siehe Kapitel 4.5)

³Mündliche Mitteilung von *Kai Buys*.

4.4. Versuche zur Darstellung von Caesiumkomplexen

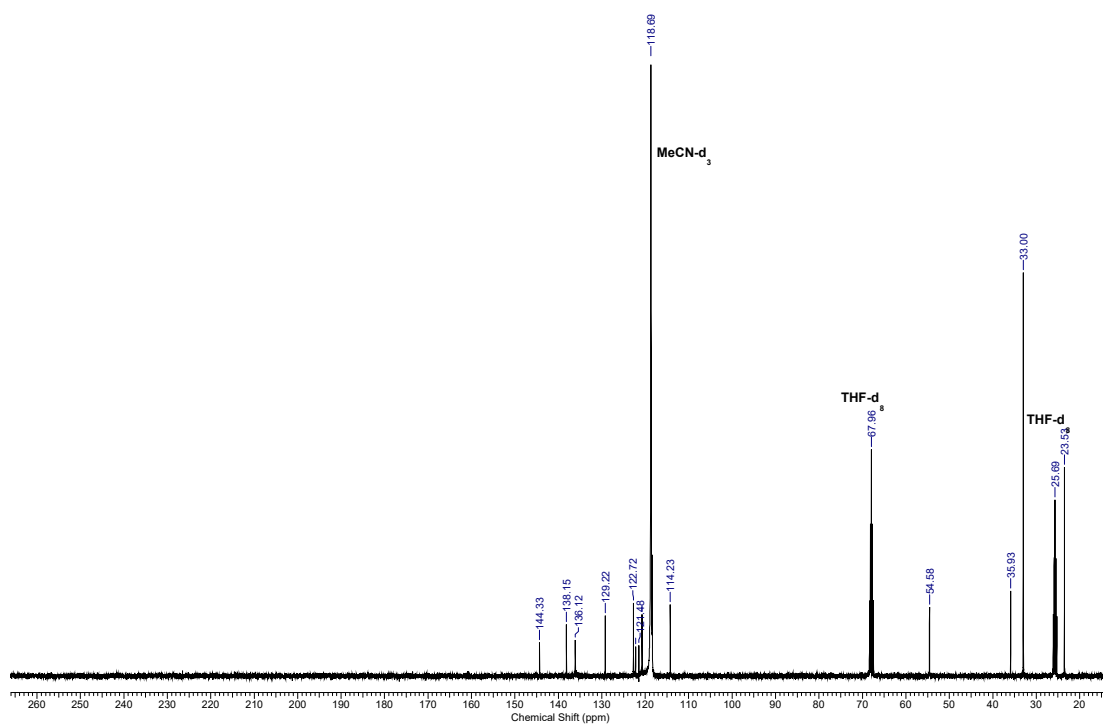
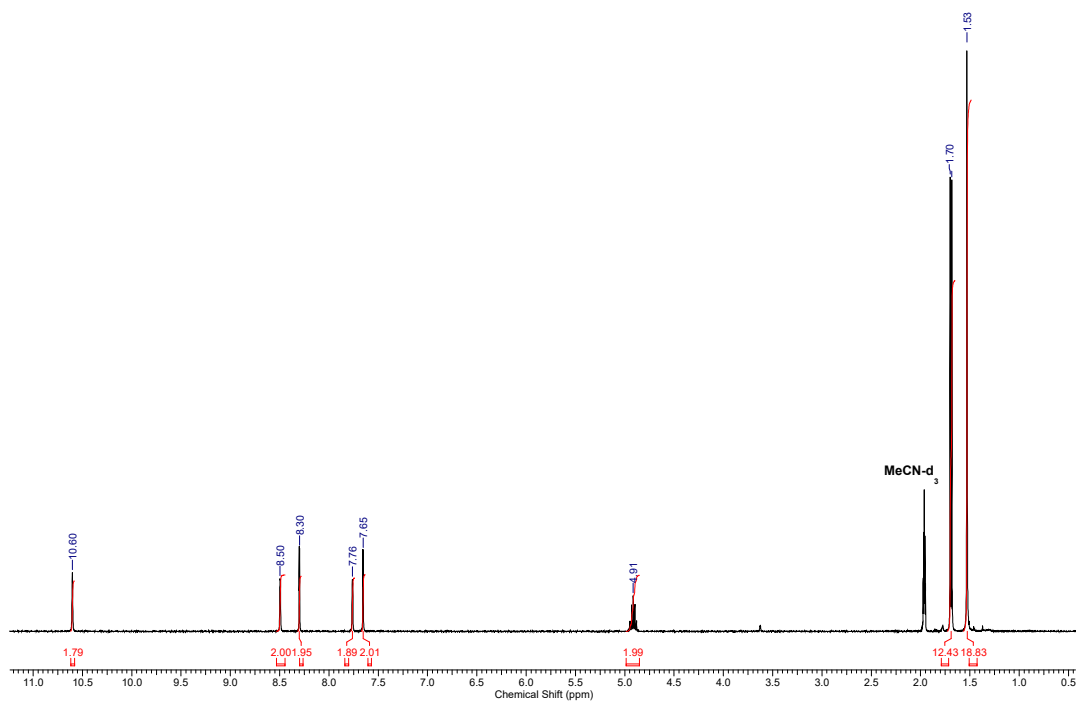


Abbildung 4.11.: ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren (CD₃CN) von bimca^{iPr}(2H)Br **2d-(2H)Br** dargestellt durch Reaktion von **1d** mit 1.5 Äquivalenten Cs₂CO₃.

4.5. Deprotonierungsexperimente mit organischen Basen

Zum Vergleich der chemischen Verschiebungen der dargestellten Komplexe **2** mit denen des nicht koordinierten Liganden wurden auch einige Versuche zur Deprotonierung von **1a,d** mit organischen Basen unternommen. In einer ersten Untersuchung wurde **1d** mit drei Äquivalenten Diazabicycloundecen (DBU, $pK_a = 12$ (DMSO))^[87,88] in Acetonitril umgesetzt.

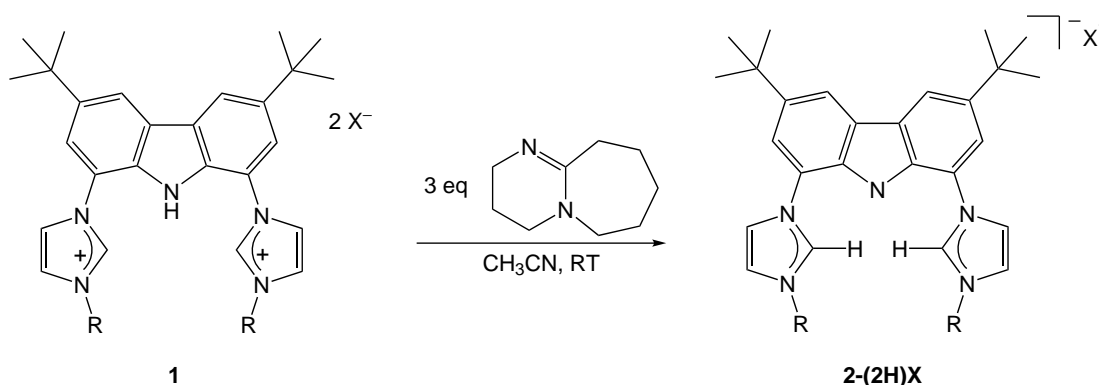


Abbildung 4.12.: Reaktionsschema zur Umsetzung von **1d** mit drei Äquivalenten DBU in Acetonitril.

Das erhaltene Produkt konnte als **2d-(2H)Br** identifiziert werden. Das ¹H-NMR-Spektrum und das aufgenommene Massenspektrum stimmen mit den Analytikdaten von **2d-(2H)Br** aus der Reaktion mit Cs₂CO₃ überein. Die Verbindung zeigt darüber hinaus auch dieselbe gelb-grüne Fluoreszenz im UV-Licht. Als weitere Base wurde Diisopropylethylamin (DIPEA, $pK_a = 11$ (H₂O))^[87,88] mit **1d** in Acetonitril zur Reaktion gebracht. Als Produkt wurde eine milchig trübe Suspension mit bekannter gelb-grüner Fluoreszenz erhalten. Das ¹H-NMR-Spektrum deutet auf die Bildung von **2d-(2H)Br** hin.

Grund für die unvollständige Deprotonierung sind wahrscheinlich die pK_a -Werte beider Basen, die etwa um zehn pK_a -Einheiten geringer als im korrespondierenden Imidazoliumsalz sind. Das Gleichgewicht der Deprotonierungsreaktion liegt somit auf der Eduktseite. Es ist beispielsweise für Deprotonierungen mit Kaliumacetat bekannt, dass die entstandene Essigsäure die freien NHC reprotoniert und dass eine Reprotonierung erst durch Zusatz einer Metallvorstufe vermieden werden kann. Da es sich bei beiden Basen um rein organische Verbindungen handelt entfällt die Stabilisierung durch ein koordinierendes Kation. Aus diesem Grund sollten in weiteren Experimenten die erhaltenen Lösungen direkt mit einer Metallvorstufe umgesetzt werden, um zu klären,

4.5. Deprotonierungsexperimente mit organischen Basen

ob sich unter diesen Bedingungen Metall-NHC-Verbindungen darstellen lassen. Aus Zeitgründen konnten diese Experimente leider nicht durchgeführt werden.

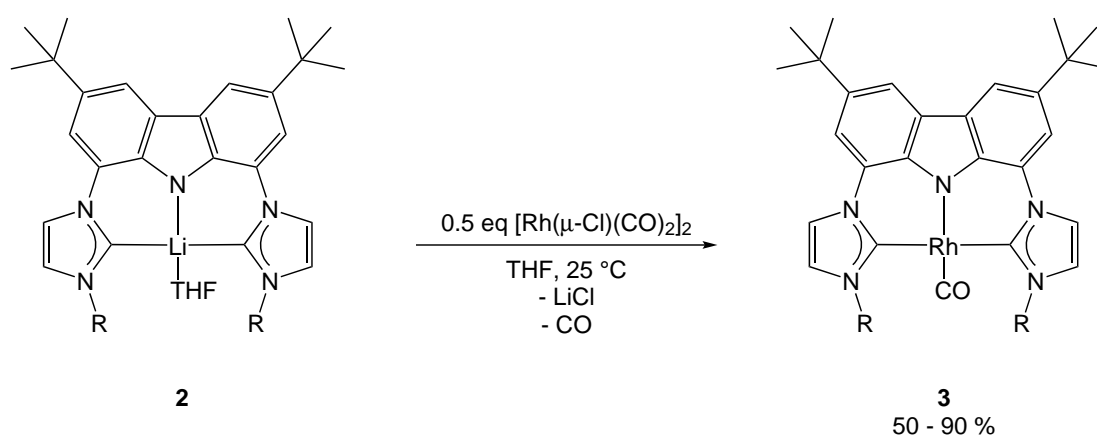
Die Deprotonierung der Imidazoliumsalze kann mit verschiedensten Basen durchgeführt werden. Dabei entstehen entweder die vollständig deprotonierten Alkalimetallkomplexe **2** oder die einfach deprotonierten Salze (bimca^R)(2 H)X (**2**-(**2H**)X). Die Reaktionen können in Tetrahydrofuran sowie Acetonitril durchgeführt werden. Da die beschriebenen Verbindungen als Ausgangsverbindungen für Transmetallierungen von hoher Bedeutung sind wird in dieser **Zusammenfassung** nochmals ausführlich auf ihre jeweiligen NMR-Verschiebungen in den unterschiedlichen Lösemitteln eingegangen. Alle chemischen Verschiebungen sowie alle eingesetzten Basen sind in Tabelle 4.2 zusammengestellt. Mit diesen Daten als Referenz kann künftig sehr schnell entschieden werden, ob eine Transmetallierung erfolgreich war.

	Base (3 eq)	NMR-Lösemittel	¹ H(NMR) [ppm]
2a-Li	LDA, MeLi, BuLi	THF	1.49, 4.12, 7.16, 7.40, 7.77, 7.99
2d-Li	LDA, MeLi, BuLi	THF	1.49, 4.72, 7.25, 7.39, 7.77, 7.98
	MeLi	MeCN	1.52, 1.59, 4.69, 7.32, 7.46, 7.79, 8.09
2d-K	KHMDS	THF	1.51, 1.55, 4.59, 7.35, 7.32 (4H), 8.06
2d-(2H)Br	Cs ₂ CO ₃ ^a , DBU, DIPEA	MeCN	1.53, 1.70, 4.91, 7.65, 7.76, 8.30, 8.50, 10.60
2d-(2H)Br	Cs ₂ CO ₃ ^a , DBU, DIPEA	DMSO ^b	1.48, 1.64, 4.92, 7.68, 8.22 (4H), 8.82, 10.71

Tabelle 4.2.: Reaktion der Imidazoliumsalzen mit verschiedenen Basen: Die Produkte wurden - wenn nicht anders notiert - mit der angegebenen Base im angegebenen Lösemittel deprotoniert und spektroskopisch untersucht. ^a Umsetzung mit 1.5 und 3 eq Base liefern dieselbe Verbindung, ^b Die Verbindung wurde in einem anderen Lösemittel hergestellt und anschließend im angegebenen Lösemittel untersucht.

5.1. Komplexe von Typ [Rh(bimca^R)CO] (3)

Die Darstellung der Rhodiumcarbonylkomplexe vom Typ **3** erfolgt über die Transmetallierung der *in situ* generierten Lithiumkomplexe **2** mit [Rh(μ -Cl)(CO)₂]₂ in Ausbeuten von 50 bis 90 %. Nach der von Moser für **3a** beschriebenen Aufreinigung wird der Komplex nach dem Entfernen des Lösemittels mit Toluol extrahiert und anschließend säulenchromatographisch mit THF als Lösemittel aufgereinigt.^[53] Im Verlauf verschiedener Synthesen konnte ich jedoch feststellen, dass eine direkte Aufreinigung des Rohprodukts - ohne vorherige Extraktion mit Toluol - vergleichbare Ausbeuten und Reinheiten liefert, so dass in weiteren Synthesen auf eine Extraktion verzichtet wurde. Die Reaktionszeiten konnten ebenfalls von zwölf auf zwei Stunden verkürzt werden.



R	Ausbeute [%]	¹³ C(NHC) [ppm]	¹ J _{Rh-NHC} [Hz]	¹³ C(CO) [ppm]	¹ J _{Rh-CO} [Hz]	$\tilde{\nu}(\text{CO})^a$ [cm ⁻¹]
3a -Me	51	183.0	45.5	199.1	71.4	1925
3b -Et	68	182.2	46.0	198.2	71.1	1910
3d - <i>i</i> Pr	90	182.1	46.2	197.5	71.1	1915
3h -Ph	71	183.5	46.6	194.4	71.1	1953
3i -Py	-	182.1	46.2	-	-	1948
3j -Homo	99 ^b	182.4	45.9	198.6	68.8	1935

Tabelle 5.1.: Charakteristische Daten der dargestellten Rhodiumkomplexe **3**.

^aMesstechnik: ATR

^bDarstellung aus **10j** und Kohlenmonoxid, NMR-Ausbeute

Während die Reaktionen aus **2a-d** und der Rhodiumvorstufe eine gelbe Reaktionslösung liefern, erhält man bei der Transmetallierung zu den arylsubstituierten Verbindungen **3h** und **3i** eine orange-rötliche Lösung. Zur Überprüfung der Komplexbildung wurde ein Massenspektrum (Methode: ESI oder FAB) der jeweiligen Verbindung aufgenom-

Kapitel 5. Rhodiumcarbonylkomplexe

men. Diese zeigen für alle Verbindungen den Peak des $[M-CO]^+$ -Fragments mit einer Signalintensität von 100 %. Die Signale für das $[M]^+$ -Fragment sind jeweils nur mit schwacher Intensität zu ermitteln. In weiteren Untersuchungen zeigte sich jedoch, dass die Verbindungen auch mittels EI-Massenspektrometrie untersucht werden können. Da die Rhodiumkomplexe lediglich in geringem Ausmaß unzersetzt verdampfbar sind, können prinzipiell nur Signale geringer Intensität detektiert werden. Dafür kann mit dieser Methode das $[M]^+$ -Fragment als Hauptpeak detektiert werden.

Es lässt sich also eindeutig feststellen, dass die Synthese der Rhodiumkomplexe aus den neuen Imidazoliumvorstufen **1** problemlos durchzuführen ist. Ausnahmen bilden Ligandvorstufen mit benzyllischen Positionen (**1g**), weil sich diese nicht unzersetzt deprotonieren lassen. Außerdem kann die direkte Bildung eines Rhodiumkomplexes aus $Hbimca^{Homo} \cdot 2HBr$ (**1j**) nicht verifiziert werden, da sich hier eine unlösliche Verbindung bildet, die nicht per NMR-Spektroskopie untersucht werden konnte. Setzt man jedoch den im Kapitel 6 beschriebenen Komplex **1oj** mit zwei Bar Kohlenmonoxid um, so bildet sich der analoge Rhodiumcarbonylkomplex **3j**.

Ansonsten weisen die aufgenommenen 1H -NMR-Spektren der neuen Derivate übereinstimmende Verschiebungen mit den bekannten Rhodiumkomplexen **3a, b** auf. Der Vergleich zu den Lithiumkomplexen zeigt für die erhaltenen Rhodiumkomplexe - wie es aufgrund der Lewisacidität der Metallzentren zu erwarten ist - eine deutliche Hochfeldverschiebung des NHC-Signals im ^{13}C -NMR-Spektrum. Zwischen den unterschiedlichen Rhodiumkomplexen treten in den ^{13}C -NMR-Spektren fast keine Unterschiede auf. Die chemischen Verschiebungen der Carbenkohlenstoffatome variieren nur schwach im Bereich von 182 - 183.5 ppm. In einer Publikation von *Nolan* wurden 2006 die stereoelektronischen Parameter von NHC-Liganden behandelt. Dabei konnte bereits festgestellt werden, dass *N*-alkylsubstituierte NHC nur einen leicht stärkeren Elektronendonorcharakter als die *N*-arylsubstituierten Vertreter aufweisen.^[21] Ob dies auf den größeren -I-Effekt der Arylreste verglichen mit den Alkylresten zurückzuführen ist wird hier nicht geklärt. Diese Beobachtung steht in sehr gutem Einklang mit den sich ähnelnden chemischen Verschiebungen der Carbenkohlenstoffatome. Die einzige Auffälligkeit in den ^{13}C -NMR-Spektren besteht darin, dass bei **3h** (R = -Phenyl) eine um fast 5 ppm niedrigere chemische Verschiebung (verglichen mit **3a**) für das CO-Signal auftritt.

Weiterhin wurden IR-Spektren (ATR) der oben aufgeführten Rhodiumkomplexe aufgenommen. Generell spiegelt die Infrarotspektroskopie die Ligand-Metallwechselwirkung sehr gut wider, da die Molekülschwingungen deutlich intensiver auf eine Veränderung der elektronischen Struktur reagieren als beispielsweise der M-CO-Bindungsabstand. Grund dafür ist die synergistische σ -Donor und π -Akzeptorwechselwirkung des Carbonylliganden mit den unterschiedlich elektronenreichen Rhodiumzentren. Eine Zu-

5.1. Komplexe von Typ [Rh(bimca^R)CO] (3)

nahme der Metall-Kohlenstoffbindungsordnung führt automatisch zu einer Abnahme der Kohlenstoff-Sauerstoffbindungsordnung und impliziert so eine Erniedrigung der gemessenen CO-Schwingungsfrequenz: Durch eine Zunahme der Elektronendichte im antibindenden π^* -Orbital des Carbonylliganden verlängert sich die Kohlenstoff-Sauerstoffbindung des CO-Liganden und es resultiert ein Zusammenhang zwischen Schwingungsfrequenz, CO-Bindungslänge und der Elektronendichte am Rhodiumzentrum.

Die Hypothese, dass sich eine unterschiedliche *N*-Substitution an den Carbeneinheiten in der Wellenzahl der CO-Schwingung widerspiegelt konnte mit den aufgenommenen IR-Spektren untermauert werden: Die CO-Streckschwingung von **3d** kann bei 1915 cm^{-1} detektiert werden und liegt unter dem für **3a** gemessenen Wert (1925 cm^{-1}). Nur [Rh(bimca^{Et})CO] (**3b**) weist einen noch etwas niedrigeren Wert auf. Prinzipiell sind Werte in diesem Bereich für Rhodiumcarbonylkomplexe extrem niedrig und deuten auf eine starke Metall-Ligand-Rückbindung hin. Der pyridylsubstituierte Komplexe weist mit 1948 cm^{-1} , genau wie **3h** (1953 cm^{-1}), einen deutlich höheren Wert auf.

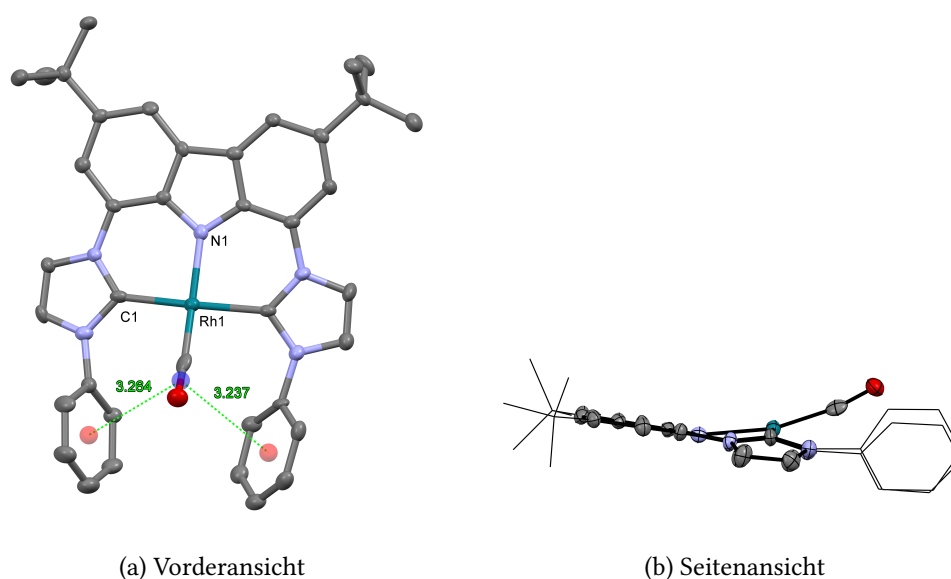


Abbildung 5.1.: Molekülstruktur von **3h**. Das kokristallisierte 2-Methyltetrahydrofuran sowie die Wasserstoffatome der Verbindungen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Die Schwingungsellipsoide sind für 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

Von Verbindung **3h** konnte ein Einkristall zur Bestimmung der Molekülstruktur aus 2-Methyltetrahydrofuran erhalten werden. Die Struktur ist in Abbildung 5.1 dargestellt. **3h** kristallisiert in einer triklinen Raumgruppe mit einem Äquivalent 2-Methyltetrahydrofuran in der asymmetrischen Einheit. Die Abstände zwischen den Phenylsubstituenten und dem Carbonylliganden betragen circa 3 \AA , was auf Wechselwirkungen

Kapitel 5. Rhodiumcarbonylkomplexe

zwischen dem π -System und dem Carbonylliganden hindeuten kann. Zusätzlich wird der Carbonylligand nur um etwa 14° aus der Ebene des Carbazolrückgrats herausgedrückt. Der N-Rh-CO-Winkel ist im Falle des literaturbekannten Komplexes **3a** um fünf Grad größer.

	[Rh(bimca ^{Ph})CO] (3h)	[Rh(bimca ^{Me})CO] (3a)
<i>Bindungslängen in Å</i>		
Rh1-N1	2.028(4)	2.028(4)
Rh1-C1	2.056(5)	2.060(6)
Rh1-C6	2.051(5)	2.047(5)
Rh1-C40	1.808(6)	1.814(6)
O401-C40	1.182(6)	1.149(6)
<i>Bindungswinkel in °</i>		
C40-Rh1-N1	166.4(2)	161.0(2)
C6-Rh1-C1	166.1(2)	166.7(2)
O40-C40-Rh1	170.0(6)	170.9(6)

Tabelle 5.2.: Vergleich ausgewählter Bindungslängen und -winkel für **3a,h**

Die Bindungslängen für die Ligand-Metallabstände von **3a** und **3h** stehen in gutem Einklang miteinander. Ein signifikanter Unterschied ist nur in der Länge der CO-Bindung (1.149(6) Å für **3a** versus 1.182(6) Å für **3h**) zu erkennen.

Die Verlängerung der CO-Bindung in **3h** steht im Gegensatz zur größeren CO-Streckschwingung und impliziert eine höhere Elektronendichte im antibindenden π^* -Orbital des Carbonylliganden. Auch die, verglichen mit **3a**, niedrigere ^{13}C -NMR-Verschiebung (199.1 ppm für **3a** versus 194.4 ppm für **3h**) des CO-Liganden in **3h** könnte auch auf eine höhere Elektronendichte am betrachteten Carbonylkohlenstoffatom zurückzuführen sein. Diese scheinbar höhere Elektronendichte am Carbonylliganden kann verschiedene Gründe besitzen, deren Untersuchung über den Rahmen dieser Arbeit hinausgeht. Hier darf eine mögliche Wechselwirkung zwischen *N*-Phenylsubstituenten und CO-Ligand nicht außer acht gelassen werden, die sowohl sterisch als auch elektronisch einen Beitrag zu den beobachteten Phänomenen liefern kann. Dabei ist auch die Verdrehung der *N*-Phenylsubstituenten aus der Ligandenebene zu berücksichtigen, da dies zu einer verschlechterten Überlappung mit dem restlichen π -System des Ligandgerüsts führen kann. Auch die Winkeländerung (N-Rh-CO) könnte einen Einfluss auf die Hin- und/oder Rückbindung zum Metall haben und so die Elektronendichte am CO-Liganden beeinflussen.

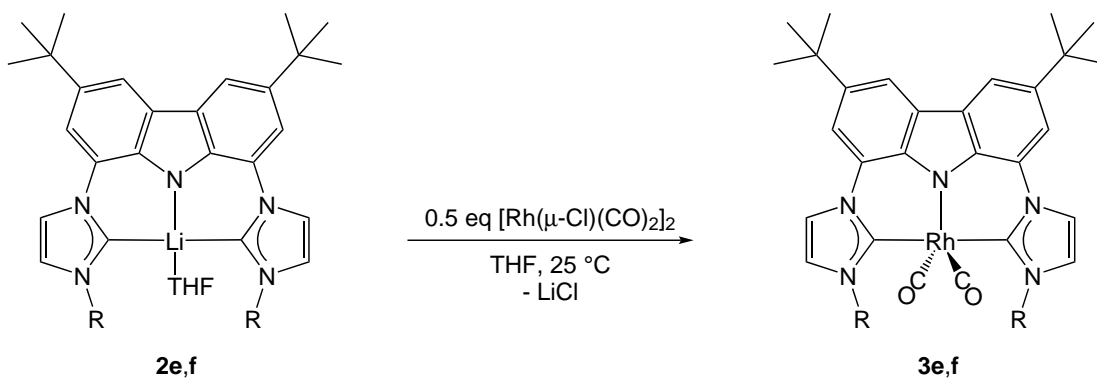
Zusammenfassend konnten mehrere neue Rhodiumcarbonylkomplexe synthetisiert und charakterisiert werden. Hierbei wird deutlich, dass die Ligandenauswahl einen vielschichtigen Einfluss auf die stereoelektronischen Parameter der Rhodiumkomplexe

5.2. Komplexe vom Typ $[\text{Rh}(\text{bimca}^{\text{R}})(\text{CO})_2]$ (**3e,f**)

3 besitzt. Dies spiegelt sich in den aufgenommenen NMR- und IR-Spektren, aber auch in der erhaltenen Kristallstruktur wieder. Die Auswirkungen auf die Reaktivität (Kapitel 7.1) und die katalytischen Eigenschaften (Kapitel 9) der Komplexe wird des Weiteren beschrieben.

5.2. Komplexe vom Typ $[\text{Rh}(\text{bimca}^{\text{R}})(\text{CO})_2]$ (**3e,f**)

Durch Transmetallierung von **2e,f** mit $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{CO})_2]_2$ erhält man Rhodiumkomplexe, die im ^1H -NMR-Spektrum den Komplexen aus Kapitel 5.1 stark ähneln. Die axiale Symmetrie des Liganden bleibt durch die Koordination an ein Rhodiumfragment erhalten und die chemische Verschiebung ändert sich im gleichen Maße wie für **3a-i** beschrieben.



	-R	$\tilde{\nu}(\text{CO})^a$ [cm ⁻¹]	$^{13}\text{C}(\text{NHC})$ [ppm]	$^1J_{\text{Rh-NHC}}$ [Hz]	$^{13}\text{C}(\text{CO})$ [ppm]	$^1J_{\text{Rh-CO}}$ [Hz]
3e	-C5	1915, 1991	184.9	47.1	198.5	73.5
					207.0	75.4
3f	-Allyl	1919, 1990	183.1	46.2	198.1	71.1
					184.3	71.4

Tabelle 5.3.: Rhodiumkomplexe vom Typ $[\text{Rh}(\text{bimca}^{\text{R}})(\text{CO})_2]$ konnten durch Umsetzung der deprotonierten Imidazoliumsalze **2e,f** synthetisiert werden.

^aMesstechnik: KBr

Erst bei genauerer Betrachtung lässt sich im ^{13}C -NMR-Spektrum ein zusätzliches, zu einem Dublett aufgespaltenes Signal erkennen. Die Kopplungskonstante von rund 71 Hz und die chemische Verschiebung von 207 (**3e**) beziehungsweise 184 ppm (**3f**) deuten auf einen weiteren Carbonylliganden am Rhodiumzentrum hin. Die in Abschnitt 5.1 beschriebenen Rhodiumkomplexe zeigen grundsätzlich Signale für die Carbonylkoh-

Kapitel 5. Rhodiumcarbonylkomplexe

lenstoffatome um 198 ppm. Auch in diesem Bereich ist für die Verbindungen **3e** und **3f** ein Signal mit übereinstimmender Kopplungskonstante zu beobachten.

Die erhaltenen Komplexe sind hochreaktiv und zersetzen sich auch bei Aufreinigungsversuchen unter Wasser- und Sauerstoffausschluss langsam. Eine Elementaranalyse der Verbindungen liefert aus diesem Grund keine passenden Werte. Trotz vorhandener Verunreinigungen kann weder im ^1H - noch im ^{13}C -NMR-Spektrum eine zusätzliche Spezies beobachtet werden, zu der das zusätzliche CO-Signal passt. Das abgebildete ^1H -NMR-Spektrum von **3e** wurde direkt nach der Transmetallierung aufgenommen. Hier sind zusätzlich zu den Produktsignalen hauptsächlich Signale für Methyllithium, Diethylether und Methan zu erkennen.

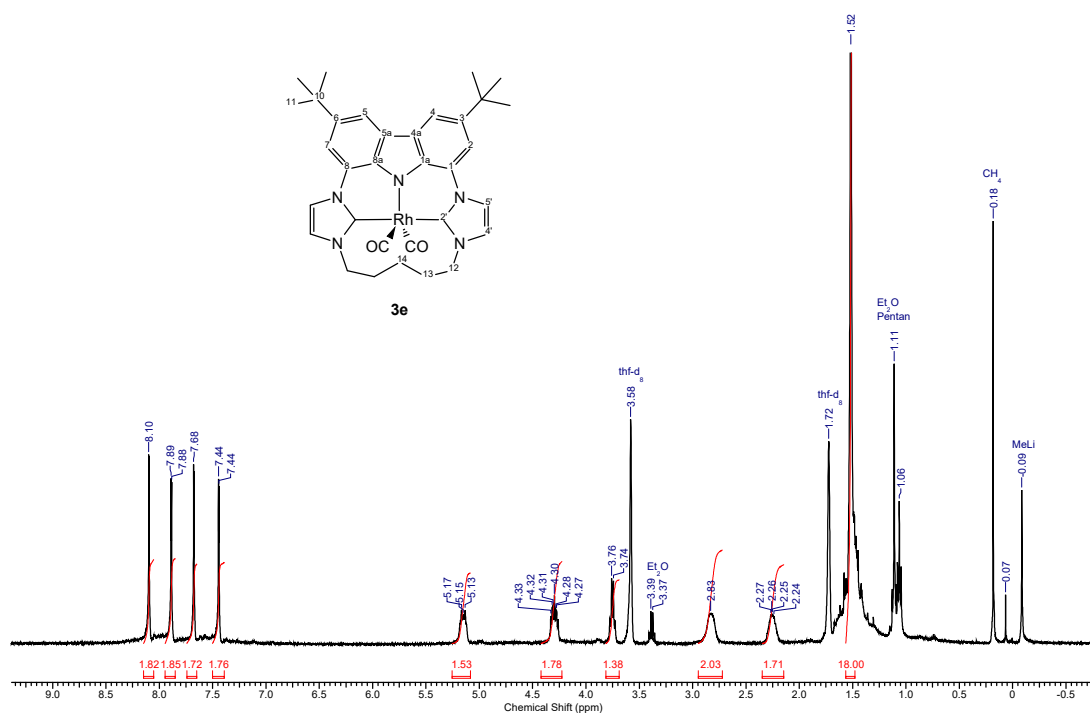


Abbildung 5.2.: Das abgebildete ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung **3e** wurde direkt nach der Transmetallierung in THF-d_8 aufgenommen. Spektren nach verschiedenen Aufreinigungsversuchen zeigen das gleiche Bild. In einigen Fällen sind dabei auch Zersetzungsprodukte zu erkennen.

Das ^{13}C -NMR-Spektrum derselben Probe (**3e**) zeigt auch ein Signal bei 207 ppm (**3f** zeigt ein zusätzliches Signal bei 184.3 ppm). Die jeweiligen Ausschnitte der ^{13}C -NMR-Spektren sind in Abbildung 5.3 dargestellt. Eine Verunreinigung durch $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{CO})_2]_2$ oder die Lithiumverbindung **2e** kann auf Grund der chemischen Verschiebungen der

5.2. Komplexe vom Typ $[\text{Rh}(\text{bimca}^{\text{R}})(\text{CO})_2]$ (**3e,f**)

Signale und ihrer Kopplungskonstanten ausgeschlossen werden. Weiterhin ist auffällig, dass es sich um Signale bei unterschiedlichen chemischen Verschiebungen handelt, so dass es sich definitiv nicht um identische Spezies handeln kann.

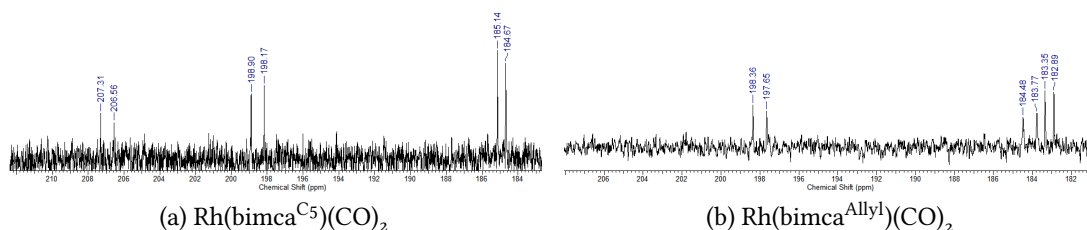


Abbildung 5.3.: Ausschnitte aus den ^{13}C -NMR-Spektren der Verbindungen **3e** ($\text{R} = \text{C}_5$) und **3f** ($\text{R} = \text{Allyl}$) in THF-d_8 .

Die aufgenommenen IR-Spektren (KBr) weisen zwei relevante Banden bei 1915 und 1991 cm^{-1} (**3e**) auf. Eine weitere Schwingung kann bei 2064 cm^{-1} beobachtet werden und deutet mit einer Wellenzahl von > 2000 auf eine Rh^{III} -Spezies hin. Diese entsteht durch einen Oxidationsprozess beim Anfertigen der KBr-Presslinge und kann für unterschiedliche Rhodiumkomplexe beobachtet werden. Bei den zwei anderen Banden könnte es sich um die Streckschwingungen zweier CO-Liganden handeln. Aufgrund der vorhandenen analytischen Daten wird davon ausgegangen, dass es sich bei den Komplexen **3e,f** um Verbindungen vom Typ $[\text{Rh}(\text{bimca}^{\text{R}})(\text{CO})_2]$ handelt.

Überraschend ist jedoch, dass die axiale Symmetrie trotz zweier unterschiedlich koordinierter Carbonylliganden nicht aufgehoben wird. Dies zeigt sich beispielsweise darin, dass für die Carbenkohlenstoffatome im NMR-Spektrum nur ein einziges Signal gefunden wird. Die chemischen Verschiebungen der Carbensignale deuten ebenfalls auf eine Rhodium(I)-Spezies hin, da sie kaum von den gemessenen Werten für die anderen Rhodiumkomplexe vom Typ **3** abweichen. Leider konnten weder von **3e** noch von **3f** Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse erhalten werden, da sich die Verbindungen in Lösung zersetzten. Aus diesem Grund wurde versucht Hinweise auf eine mögliche Molekülstruktur - die den obigen Kriterien entspricht - über DFT-Rechnungen zu erhalten.

Für **3f** konnte eine Minimumstruktur gefunden werden, die allen analytischen Daten entspricht. In Abbildung 5.4 ist das geometrieoptimierte DFT-Modell für **3f** dargestellt. Das Rhodiumzentrum ist trigonal bipyramidal koordiniert, beide Carbonylliganden stehen im gleichen Winkel (64.1°) zur Ligandenebene. Die Molekülsymmetrie bleibt somit erhalten. Beide Allylliganden liegen jedoch oberhalb der Ligandenebene, das heißt auf der Seite eines CO-Liganden. Aufgrund dieser Geometrie ist es wahrscheinlich, dass es zu einer Wechselwirkung zwischen den beiden π -Systemen des Allyl- und Carbonylfragments kommt, die die Allylsubstituenten in dieser Position verharren

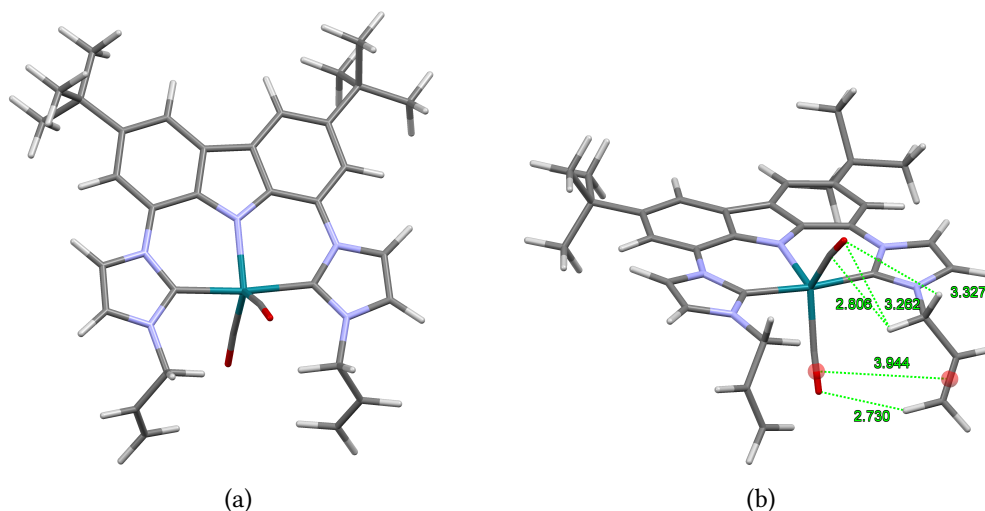


Abbildung 5.4.: (a) Geometrieoptimiertes DFT-Modell (BP86, def2-TZVPP) der Verbindung **3f**. In der rechten Darstellung (b) sind die Abstände zwischen CO und dem π -System der Doppelbindung eingezeichnet.

lassen. Während der Abstand zwischen den beiden π -Systemen knapp unter 4 \AA liegt, ist auch eine Wechselwirkung zwischen den Wasserstoffatomen des Allylrestes und dem Carbonylliganden zu erkennen. Der Abstand zwischen Centroid der CO-Bindung und den Wasserstoffatomen der endständigen Doppelbindung des Allylrestes beträgt 2.730 \AA (siehe Abbildung 5.4). Dieser Abstand liegt noch unter dem Abstand der aus der Kristallstruktur von **3h** zwischen Phenylsubstituenten und Carbonylligand gefunden wurde. Dieser beträgt gemittelt 3.25 \AA . Durch die Kombination von Wechselwirkungen resultiert eine Hochfeldverschiebung. Die beobachtete chemische Verschiebung beträgt 184.3 ppm . Der zweite CO-Ligand ist von dieser Wechselwirkung unbeeinflusst. Eine beobachtete Verschiebung von 198.1 ppm - analog zu den Monocarbonylkomplexen - ist somit gut zu erklären.

Da es im Fall von **3e** keine Möglichkeiten zur Wechselwirkung mit einem π -Elektronensystem gibt muss es eine andere Erklärung geben. Auffällig ist auch, dass das Signal für den zweiten CO-Liganden im ^{13}C -NMR-Spektrum tief- und nicht hochfeldverschoben ist. Betrachtet man die Molekülstruktur des zugehörigen Imidazoliumsalzes **1e**, so ist auffällig, dass die Kohlenstoffkette oberhalb der Molekülebene steht. Wird diese Geometrie auch im Metallkomplex beibehalten, würde die Koordination zweier Carbonylliganden zu einer verzerrten quadratisch-pyramidalen Umgebung am Rhodiumzentrum führen. Ein Carbonylligand wäre dabei weiterhin transständig zum Carbazolstickstoff koordiniert, während der zweite Ligand nahezu vollständig aus der Ligandenebene stünde.

5.2. Komplexe vom Typ $[\text{Rh}(\text{bimca}^{\text{R}})(\text{CO})_2]$ (**3e,f**)

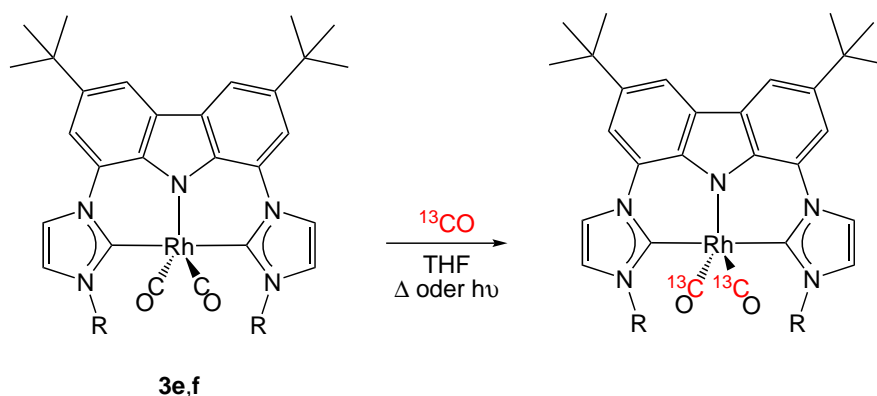


Abbildung 5.5.: Durch Austausch der CO-Liganden mit markiertem Kohlenmonoxid könnte ein indirekter Strukturbeweis erhalten werden.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die Rhodiumcarbonylkomplexe der Proliganden **1e** und **f** im Gegensatz zu den in Abschnitt 5.1 beschriebenen Verbindungen wahrscheinlich zwei Carbonylsubstituenten tragen. Somit entstehen fünffach koordinierte, verzerrt trigonal bipyramidale Systeme, die deutlich reaktiver als ihre quadratisch-planaren Analoga mit einem Carbonylliganden sind. Der abschließende Strukturbeweis konnte noch nicht vollzogen werden, da keine geeigneten Kristalle zur Röntgenstrukturanalyse erhalten wurden. In einem noch durchzuführenden Experiment könnten die CO-Substituenten durch ^{13}C -markiertes Kohlenmonoxid ausgetauscht werden. Durch verschiedene NMR-Experimente könnten so die Kopplung zwischen NMR-aktivem Rhodiumkern und den ^{13}CO -Liganden sowie auch zwischen beiden ^{13}CO -Liganden untersucht und so ein indirekter Strukturbeweis erhalten werden (siehe Abbildung 5.5). Weiterhin könnten Aufreinigungs- wie auch Kristallisationsversuche unter CO-Atmosphäre durchgeführt werden, um so die Zersetzung des Komplexes zu verhindern.

Die Darstellung carbonylfreier Rhodiumkomplexe begründet sich auf die mit **3a** durchgeführten katalytischen *Meinwald*-Umlagerungen (siehe Kapitel 9.1).^[56] Einerseits blockiert der Carbonylligand eine Koordinationsstelle am Rhodiumzentrum, da er auch bei hohen Temperaturen in den Rhodium(I)-Verbindungen nicht dissoziiert. Andererseits führt eine CO-Insertion während der in Kapitel 9 beschriebenen *Meinwald*-Umlagerung zu einer Deaktivierung des Katalysatorsystems. Erste Versuche zur Darstellung CO-freier Komplexe wurden schon während meiner Diplomarbeit - damals leider erfolglos - durchgeführt.^[56]

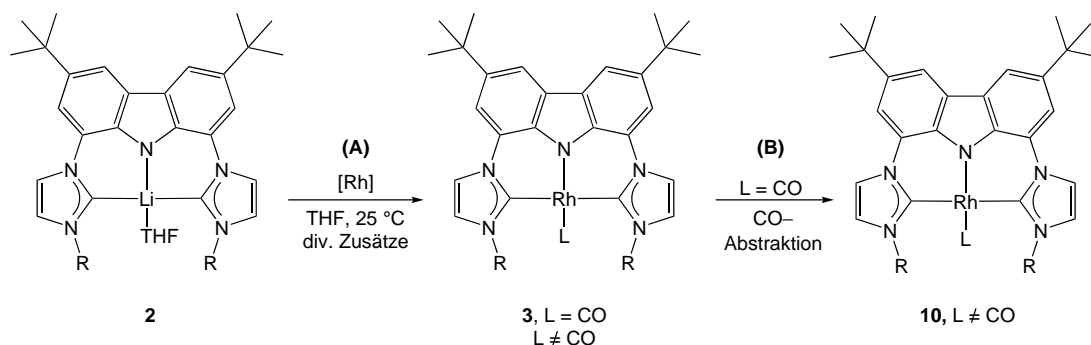


Abbildung 6.1.: Zur Darstellung von CO-freien Rhodiumkomplexen stehen zwei synthetische Routen zur Verfügung: (A) direkte Darstellung mit carbonylfreien Rhodiumvorstufen (siehe Abschnitt 6.1) und (B) Darstellung durch CO-Abstraktion aus **3** (siehe Abschnitt 6.2).

Betrachtet man - rein theoretisch - die Entfernung eines CO-Liganden aus den quadratisch planaren Rhodium(I)-Komplexen **3** (d^8 , 16 VE) so entstehen dreifach koordinierte ML_3 -Fragmente (d^8 , 14 VE). Diese können auf Grund der rigiden Struktur des Bimcaliganden nur eine T-förmige Geometrie, mit zwei C-Rh-N-Winkeln von circa 90° , annehmen. Die Entfernung eines Liganden bedingt nicht nur eine Veränderung der Geometrie, auch die elektronische Struktur der Komplexe wird beeinflusst^[97-99]: Das d_{z^2} -Orbital wird dabei leicht stabilisiert. Aufgrund des Wegfalls einer antibindenden Wechselwirkungen mit einem Liganden erfährt das $d_{x^2-y^2}$ -Orbital jedoch eine deutlich stärkere Stabilisierung. Diese Veränderung ist im Molekülorbitalschema in Abbildung 6.2 dargestellt.^[99]

Niedervalente Metallkomplexe dieser Art sind wesentliche Schlüsselintermediate in verschiedenen Übergangsmetallkatalysierten Reaktionen. Beispielsweise wird die Dissoziation eines Liganden aus einem quadratisch planaren Platin(II)-Komplex (d^8 , 16 VE) häufig als entscheidender Schritt in platin-katalysierten Reaktionen postuliert, der erst die koordinativ und elektronisch ungesättigte aktive Spezies mit 14 Valenzelektronen freisetzt.^[100,101] Aufgrund ihrer hohen Reaktivität stellt die Synthese von ML_3 -Komplexen eine große Herausforderung dar. Häufig werden die Komplexe während der Synthese maskiert, so dass kinetisch gesehen von „funktionsfähigen“, dreifach ko-

Kapitel 6. Carbonylfreie Rhodiumkomplexe

ordinierten Metallkomplexen gesprochen wird.^[102] Zur Abschwächung der Reaktivität wird fast immer ein schwach koordinierender Ligand an der vierten Koordinationsstelle des Metallzentrums eingeführt. Dabei handelt es sich entweder um Lösungsmittel oder ein Anion. Außerdem kann die freie Koordinationsstelle durch eine intramolekulare agostische Wechselwirkung maskiert werden.^[103–106]

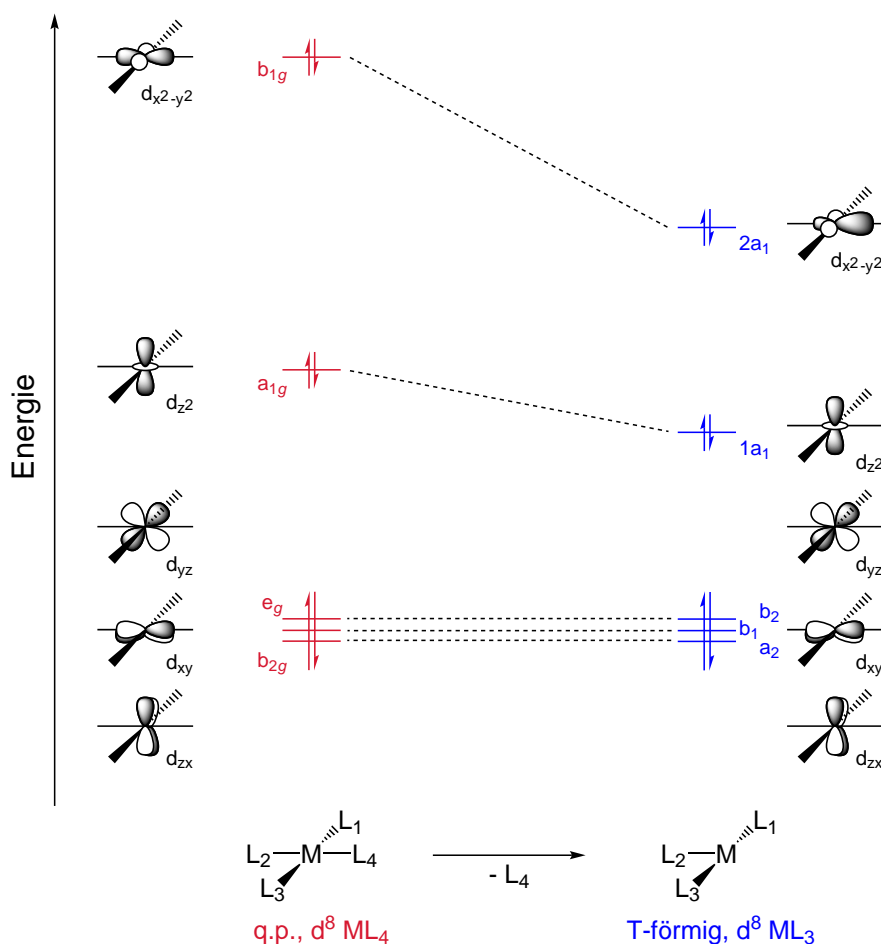


Abbildung 6.2.: Molekülorbitalschema für den Übergang von einem quadratisch planaren d^8 -Metallkomplex zu einem dreifach koordinierten, T-förmigen Komplex (ML_3).^[99]

Mit diesem Wissen ergeben sich, bezogen auf die Synthese CO-freier Rhodium(I)-Pincerkomplexe des Bimcaliganden, mehrere Möglichkeiten. Einerseits könnte die vierte Koordinationsstelle des Rhodiumzentrums durch die intermolekulare Koordination eines schwachen σ -Donors abgesättigt werden. Aufgrund der Sterik des Liganden bieten sich hier stäbchenförmige Moleküle wie beispielsweise Acetonitril an.

Andererseits könnten die Komplexe auch intramolekular, durch eine oder zwei weitere Donorfunktionalitäten im Ligandsystem, abgesättigt werden. Dies war ein Grund, der zur Erweiterung der Ligandbibliothek (siehe Kapitel 3.2) geführt hat. Durch die

6.1. Direkte Darstellung carbonylfreier Rhodiumkomplexe

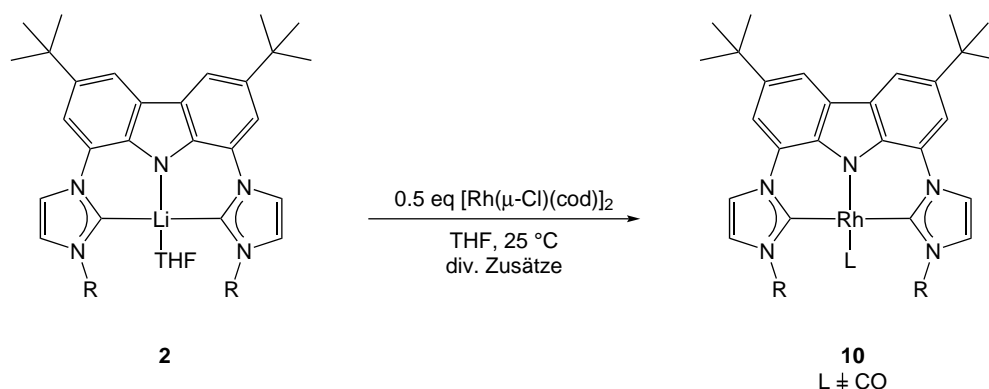


Abbildung 6.3.: Die Darstellung CO-freier Rhodiumkomplexe mit unterschiedlichen Ligandsystemen führte nur im Fall von **2i,j** zum Erfolg.

Vergrößerung des sterischen Anspruchs und der Einführung von ein oder zwei weiteren Donorfunktionalitäten in das Ligandsystem stehen nun weitere Möglichkeiten zur direkten Synthese von Komplexen ohne Carbonylliganden zur Verfügung.

In beiden Fällen wird durch die Koordination eines zusätzlichen Liganden Elektrodichte in das LUMO des Komplexes, hier das $d_{x^2-y^2}$ -Orbital (siehe Abbildung 6.2) abgegeben. Bereits die Rhodiumkomplexe von Typ **3** zeichnen sich durch ihren hohen nucleophilen Charakter aus, obwohl der Carbonylligand (zusätzlich zu seinen σ -Donoreigenschaften) einen sehr hohen Akzeptorcharakter aufweist. Wird stattdessen ein reiner σ -Donorligand eingesetzt so ist es wahrscheinlich, dass die entstehenden Metallkomplexe deutlich reaktiver sind. Dies macht die Verbindungen als Katalysatoren besonders interessant, erschwert jedoch auch ihre Synthese.

6.1. Direkte Darstellung carbonylfreier Rhodiumkomplexe

Bei der direkten Darstellung von CO-freien Rhodiumkomplexen wurden die Imidazoliumsalze **1a-j** mit drei Äquivalenten Methyllithium deprotoniert und anschließend auf verschiedene Rhodiumvorstufen transmetalliert (siehe Abbildung 6.3). Die Reaktionen wurden mit unterschiedlichen Zusätzen zur Absättigung der vierten Koordinationsstelle durchgeführt. Trotzdem kommt es insbesondere bei den Ligandsystemen mit sterisch weniger anspruchsvollen *N*-Substituenten häufig zur Bildung von Rhodium(III)-Verbindungen des Typs [Rh(bimca)₂]^{+X⁻}. Die Molekülstruktur mit dem methylsubstituierten Ligandsystem konnte bereits in meiner Diplomarbeit beschrieben werden und ist in Abbildung 6.4 dargestellt.^[56]

Kapitel 6. Carbonylfreie Rhodiumkomplexe

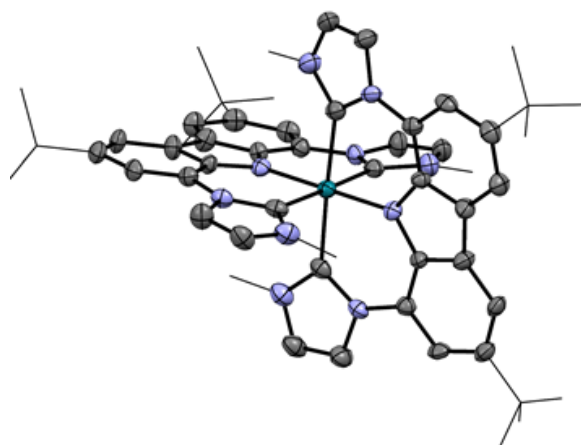


Abbildung 6.4.: Molekülstruktur vom Typ $[\text{Rh}(\text{bimca})_2]^+\text{X}^-$. Das BF_4^- -Anion und kokristallisiertes Lösemittel sind nicht dargestellt, Schwingungsellipsoide für 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Eine Übersicht über einen Teil der durchgeführten Reaktionen findet sich in Tabelle 6.1. In den meisten Fällen kam es zur Bildung von undefinierten Produktgemischen, in einigen Umsetzungen konnten Rh^{III} -Spezies als Hauptprodukt beobachtet werden. Eine Rh^{I} -Verbindung konnte als Nebenprodukt aus der Umsetzung von **2d** mit $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{cod})]_2$ identifiziert werden.

Proligand	Metallvorstufe	kein Zusatz	CH_3CN / Pyridin	Temperatur
2a	$[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{cod})]_2$	X	$[\text{Rh}(\text{bimca}^{\text{Me}})_2]\text{BF}_4$	RT
2d	$[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{cod})]_2$	X	9d	RT / -20°
2e	$[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{cod})]_2$	X	X	RT
2f	$[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{cod})]_2$	X	X	RT
2f	$[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{cod})]_2$	X	X	-20°
2h	$[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{cod})]_2$	X	X	RT
2h	$[\text{Rh}(\text{Cl})(\text{PPh}_3)_3]$	Rh^{III}	-	RT
2h	$[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{ethylen})_2]_2$	X	X	RT
2i	$[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{cod})]_2$	10i	-	RT
2i	$[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{ethylen})_2]_2$	X	X	RT
2j	$[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{cod})]_2$	10j	-	RT

Tabelle 6.1.: Synthesen zur Darstellung CO-freier Rhodiumkomplexe (X = undefiniertes Produktgemisch, Rh^{III} = definierte Rhodium(III)-Spezies,

Bei den erhaltenen Rhodium(III)-Verbindungen handelt es sich hauptsächlich um Hy-

6.1. Direkte Darstellung carbonylfreier Rhodiumkomplexe

dridspezies, die durch die Aktivierung des in der Lösung vorhandenen Cyclooctadiens oder PPh_3 entstehen. Eine intensive Strukturaufklärung wurde nicht durchgeführt, da diese Komplexe nur bedingt für den Einsatz als Katalysatoren geeignet scheinen.

6.1.1. Darstellung von $[\text{Rh}(\text{bimca})_2\text{Rh}(\text{cod})\text{Br}]$ (**9d**)

Die Reaktion von **1a** mit Methylolithium und $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{cod})]_2$ liefert einen Rhodiumkomplex vom Typ $[\text{Rh}^{\text{III}}(\text{bimca})_2]\text{BF}_4$ als Hauptverbindung.^[56] Eine analoge Reaktion mit dem sterisch anspruchsvolleren Proliganden **1d** liefert unter gleichen Bedingungen ein deutlich komplexeres Produktgemisch (siehe Abbildung 6.5). Eine Komponente konnte durch langsames Verdampfen des Lösemittels auskristallisiert werden, dabei wurden rote Kristalle der Verbindung **9d** erhalten. Die Kristallstruktur ist in Abbildung 6.6 dargestellt.

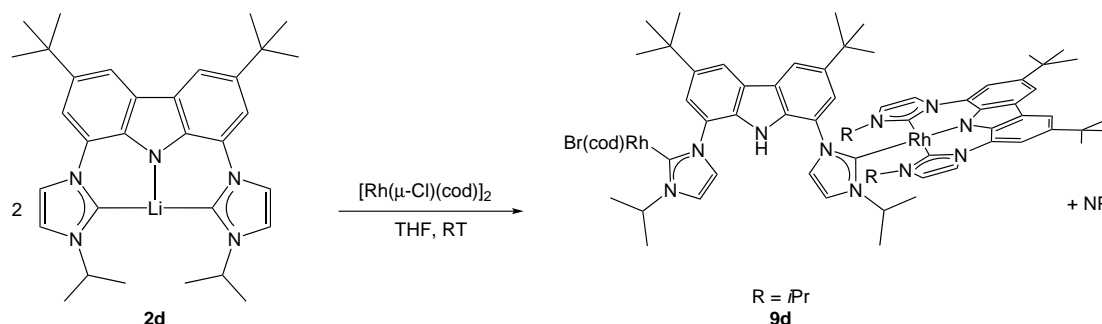


Abbildung 6.5.: Darstellung von $[\text{Rh}(\text{bimca})_2\text{Rh}(\text{cod})\text{Br}]$ **9d** durch Transmetallierung aus der *in situ* generierten Lithiumspezies **2d**.

Die Molekülstruktur von **9d** zeigt eine unterschiedliche Koordination des Bimcalicanden an zwei Rhodiumzentren. Ein Ligand koordiniert dabei meridional an ein Rhodiumzentrum (RhE_2), während ein weiterer Ligand die vierte Koordinationsstelle über die Koordination einer weiteren NHC-Einheit absättigt. Die zweite NHC-Einheit bindet an ein $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Br}]$ -Fragment (RhE_1), so dass dieser Ligand verbrückend an beide Rhodiumzentren koordiniert. Der Carbazolidstickstoff wurde protoniert.

Das ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung **9d** ist aufgrund der Molekülstruktur und der noch vorhandenen Nebenprodukte sehr komplex. Im Bereich von 1.00 - 1.60 ppm können die Signale von *iso*-Propyl- und *tert*-Butylgruppen erkannt werden. Die Signale bei 1.27, 1.39, 1.48 und 1.57 ppm (s, je 9H) konnten den *tert*-Butylgruppen und die Signale bei 1.00, 1.18, 1.31 und 1.42 ppm (d, je 6H, $^3J = 5.6$ Hz) den *iso*-Propylgruppen zugeordnet werden. Das Signal des protonierten Carbazolids ist bei 14.82 ppm (s, 1H) zu erkennen. Die Signale für die aromatischen Protonen befinden sich im Bereich von

Kapitel 6. Carbonylfreie Rhodiumkomplexe

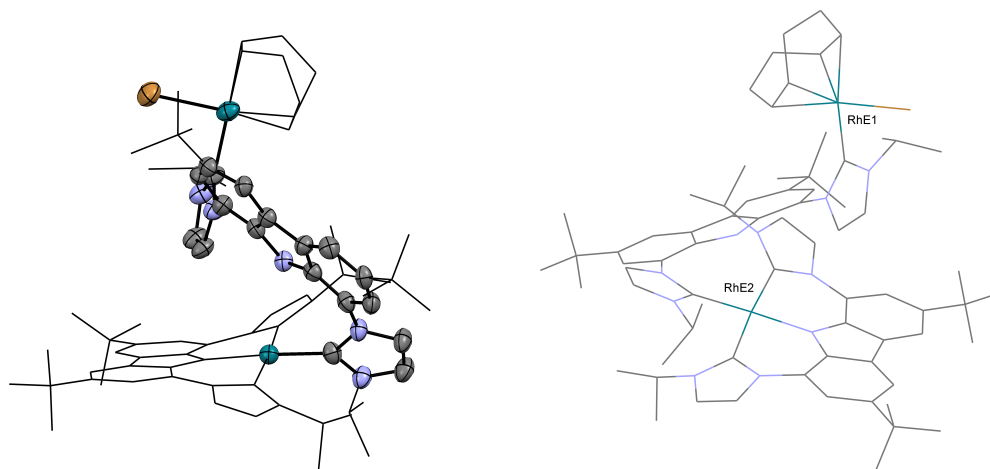


Abbildung 6.6.: Molekülstruktur von **9d**. Schwingungsellipsoide für 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome und kokristallisiertes Lösemittel sind nicht dargestellt. Zur besseren Übersichtlichkeit sind Teile der Struktur als Drahtnetz abgebildet.

6.00 - 8.90 ppm. Dieses Experiment zeigt, dass das System bei einer Vergrößerung des sterischen Anspruchs durch Anpassung des Koordinationsmodus reagiert. Der meridionalen Koordination zweier Bimcaliganden an ein Rhodiumzentrum wird durch die Ausbildung einer dimeren Struktur ausgewichen. In weiteren Experimenten wurden aufbauend auf diesen Ergebnissen, Proliganden mit größeren *N*-Substituenten sowie zusätzlichen Donorfunktionalitäten eingesetzt.

6.1.2. Darstellung von $[\text{Rh}(\text{bimca}^{\text{Py}})]$ (**10i**)

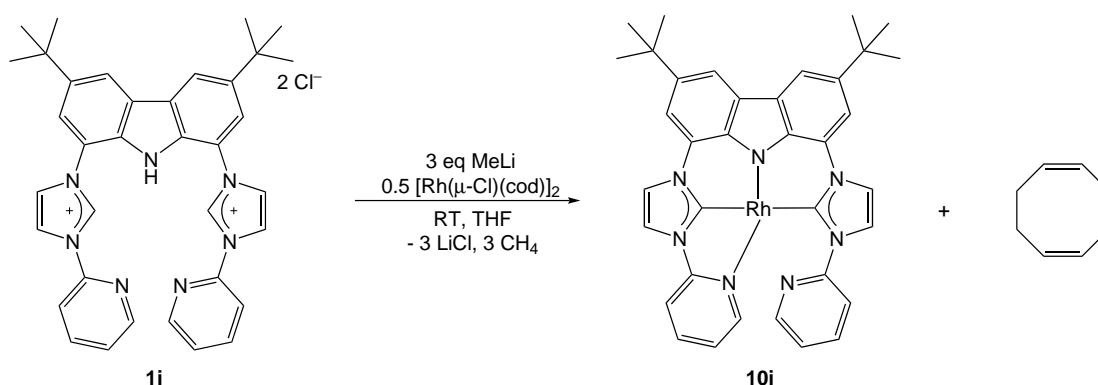


Abbildung 6.7.: Darstellung von $[\text{Rh}(\text{bimca}^{\text{Py}})]$ **10i**. Der Rhodiumkomplex kann in quantitativen NMR-Ausbeuten erhalten werden.

6.1. Direkte Darstellung carbonylfreier Rhodiumkomplexe

Durch Umsetzung von **2i** mit einem halben Äquivalent $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{cod})]_2$ bei Raumtemperatur gelang erstmals die Darstellung einer CO-freien, monomeren Rhodiumspezies. Das Produkt **10i** zeigt im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum eine Aufhebung der axialen Symmetrie, was auf die Koordination eines Pyridinrings an das Rhodiumzentrum schließen lässt.

Aus diesem Grund weist das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindung 16 Signale im Aromatenbereich, sowie zwei Signale bei 1.59 und 1.62 ppm (s, je 9H) für die *tert*-Butylgruppen auf. Alle Signale können über 2D-Spektren einwandfrei den Imidazol-, Carbazol oder Pyridylprotonen zugeordnet werden. Die Multipletts bei 6.35, 7.12, 8.58 und 9.34 ppm gehören zu den Protonen des koordinierten und die Signale bei 7.36, 7.60 und 8.22 ppm zum nicht koordinierten Pyridinrest. Die Einteilung zu koordiniertem und nicht koordiniertem Pyridinrest stützt sich hauptsächlich auf die chemischen Verschiebungen^[107] literaturbekannter Verbindungen. Auch ein Vergleich mit den chemischen Verschiebungen des Carbonylanalogon **3i** untermauert diese Zuordnung.

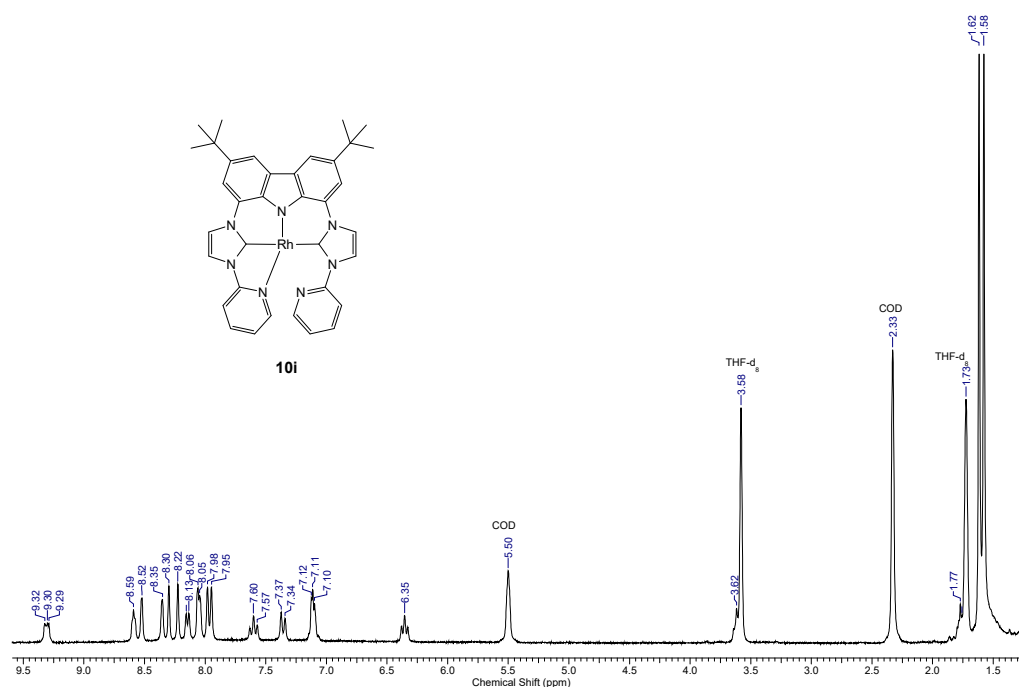


Abbildung 6.8.: Das abgebildete $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindung **10i** wurde direkt nach der Transmetallierung in THF-d₈ aufgenommen (cod = freies Cyclooctadien).

Die Dubletts bei $\delta = 8.15$ und 8.35 sowie 8.05 und 8.52 werden den Imidazolprotonen H-4' und H-5' zugeordnet werden. Eine weitere Zuordnung zu den jeweiligen Pyridinresten über 2D-Experimente war aufgrund fehlender Kopplungen über den Imidazolstickstoff

Kapitel 6. Carbonylfreie Rhodiumkomplexe

nicht möglich. Alle Signale für die Carbazolprotonen konnten ebenfalls detektiert werden. Ein Hydridsignal, was auf eine C-H-Aktivierung eines Pyridinrings schließen ließe, kann im ^1H -NMR-Spektrum nicht detektiert werden. Die Signale für das in der Lösung enthaltene Cyclooctadien weisen eine chemische Verschiebung und ein Kopplungsmuster von freiem, nicht koordiniertem Cyclooctadien auf.

Ein ESI-Massenspektrum bestätigt die Bildung von **10i**, jedoch gestaltet sich die weitere Strukturaufklärung aufgrund der hohen Reaktivität des Komplexes schwierig. Im ^{13}C -NMR-Spektrum befinden sich im Bereich von 120 bis 160 ppm eine Vielzahl von Signalen, die eine Zuordnung der beiden Signale für die NHC-Kohlenstoffe erschweren. Ein Signal befindet sich wahrscheinlich bei 151 ppm, das andere in einem Bereich zwischen 125 und 140 ppm. Dies ist außergewöhnlich für Rhodium-NHC-Komplexe. Aus diesem Grund wurde in der Literatur nach ähnlichen NHC-Verschiebungen im ^{13}C -NMR-Spektrum gesucht. Auffällig ist, dass in der Literatur chemische Verschiebungen dieser Art hauptsächlich für abnormale NHC vorkommen.^[12,108–111]

Zwar passt die ^{13}C -NMR-Verschiebung eines abnormalen NHC zur erhaltenen Verbindung **10i**. Das erhaltene ^1H -NMR-Spektrum liefert jedoch keinen Hinweis auf die Bildung eines abnormalen NHC, da weder eine Hochfeldverschiebung für das benachbarte Proton noch eine Tieffeldverschiebung für das weitere Proton der Imidazoliereinheit beobachtet werden kann. Die in der Literatur beschriebenen Rhodium- oder Iridiumkomplexe mit abnormal gebundenen N-Heterocyclischen Carbenen zeigen fast durchgängig diesen Trend (vergleiche Abbildung 6.9).

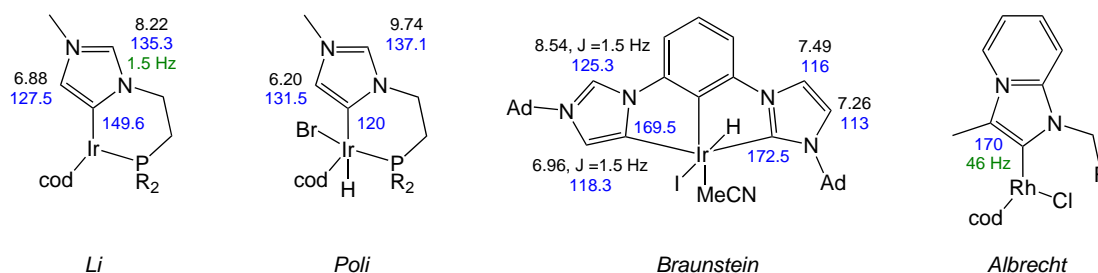


Abbildung 6.9.: Literaturbekannte Rhodium- beziehungsweise Iridium-NHC-Komplexe mit einer abnormalen Koordination des NHC.

Im Weiteren wurde versucht über NOE-Spektroskopie eine dipolare Kopplung zwischen den Protonen der Carbazol- und Imidazoleinheit sowie der Imidazol- und Pyridineinheit zu beobachten, um einen abschließenden Strukturbeweis zu erhalten. Das durchgeführte NOESY-Experiment zeigte jedoch auch bei längeren Messzeiten (Raumtemperatur) keine Kreuzpeaks. Da in NOE-Spektren die Signalabhängigkeit generell von der molekularen Beweglichkeit abhängt ist das Experiment für größere organische Moleküle oft

6.1. Direkte Darstellung carbonylfreier Rhodiumkomplexe

schlecht geeignet (Nulldurchgang des NOE), so dass zusätzlich auf ein ROESY- (Rotating frame **NOE spectroscopy**) und ein NOESY-Experiment mit verlängerter Mischzeit zurückgegriffen wurde. Die Auswertung der erhaltenen Spektren ist, aufgrund der Komplexität der Spektren, schwierig, so dass noch keine abschließende Aussage getroffen werden kann.

Um weitere Hinweise auf die Molekülstruktur zu erhalten wurde **10i** in einem NMR-Röhrchen generiert und anschließend mit Kohlenstoffmonoxid begast. Innerhalb weniger Sekunden schlägt die Farbe von tief grün zu gelb-orange um. Über das aufgenommenen ^1H -NMR-Spektrum lässt sich die entstandene Verbindung einwandfrei als **3i** identifizieren. Hier liegt die Verschiebung für die Carbenkohlenstoffe im ^{13}C -NMR-Spektrum bei 182.1 ppm, was im Vergleich zu den anderen Komplexen vom Typ **3** einen normalen Wert darstellt und auch mit der über den direkten Weg dargestellten Verbindung übereinstimmt.

Diese Reaktivität liefert einen weiteren Hinweis für eine normale Koordination der NHC-Einheiten. Anderenfalls müsste sich die Koordination des NHC nach der Koordination des CO-Liganden ändern. Dies wird als weniger wahrscheinlich angesehen. Eine ähnliche Reaktion tritt ebenfalls mit Methylisocyanid auf, welches in seinen Koordinationseigenschaften dem Kohlenmonoxid sehr ähnelt. Durch Umsetzen einer Lösung von **10i** mit Methylisocyanid wird eine rote Verbindung **11i** erhalten, die im NMR-Spektrum einen symmetrisch koordinierten Liganden zeigt. Die NMR-Signale für **11i** sind in guter Übereinstimmung mit den chemischen Verschiebungen, die für **3i** erhalten wurden. Sie weisen insgesamt eine geringe Hochfeldverschiebung auf. Die Resonanz für die Methylprotonen des Methylisocyanidliganden liegt bei $\delta = 1.92$ ppm.

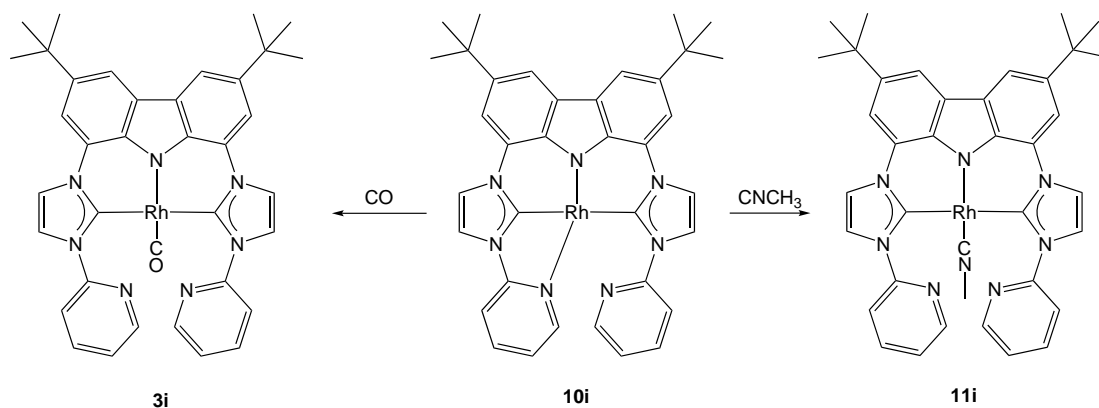


Abbildung 6.10.: Umsetzungen von **10i** mit Kohlenstoffmonoxid und Methylisocyanid als indirekte Strukturbestimmung.

Aufgrund der hohen Reaktivität der Verbindungen konnten keine Kristalle für eine Rönt-

Kapitel 6. Carbonylfreie Rhodiumkomplexe

genstrukturanalyse erhalten werden. Während der zahlreichen Kristallisationsversuche konnte entweder eine Zersetzung der Verbindung beobachtet werden oder es wurde ein nicht kristalliner Feststoff isoliert. Erste DFT-Rechnungen weisen jedoch ebenfalls auf eine Koordination eines Pyridylsubstituenten an das Rhodiumzentrum hin. Insgesamt ergibt sich so eine leicht verzerrt quadratisch planare Koordination des Rhodiumzentrums mit einem sehr engen $C_{\text{NHC}}-\text{Rh}-\text{N}_{\text{Py}}$ -Winkel von 78° und zwei $C_{\text{NHC}}-\text{Rh}-\text{N}_{\text{Carb}}$ -Winkeln von fast 90° . Da das Stickstoffatom des *N*-Pyridylsubstituenten sein besetztes *p*-Orbital zur Ausbildung des aromatischen Pyridinsystems zur Verfügung stellt liegt das freie sp^2 -Elektronenpaar in der Molekülebene und weist vom Ring nach außen. Es trägt somit nicht zum aromatischen System bei. Aufgrund des starren, vollständig sp^2 -hybridisierten Ligandsystems scheint sich die so erzielte Wechselwirkung auf eine Interaktion zwischen dem freien sp^2 -Elektronenpaar am Pyridinstickstoff und dem $d_{x^2-y^2}$ -Orbital (LUMO) des Rhodium(I)-Zentrums zu beschränken. Dies führt zu einem elektronenreichen Rhodiumzentrum, was sich in der hohen Reaktivität der Verbindung widerspiegelt.

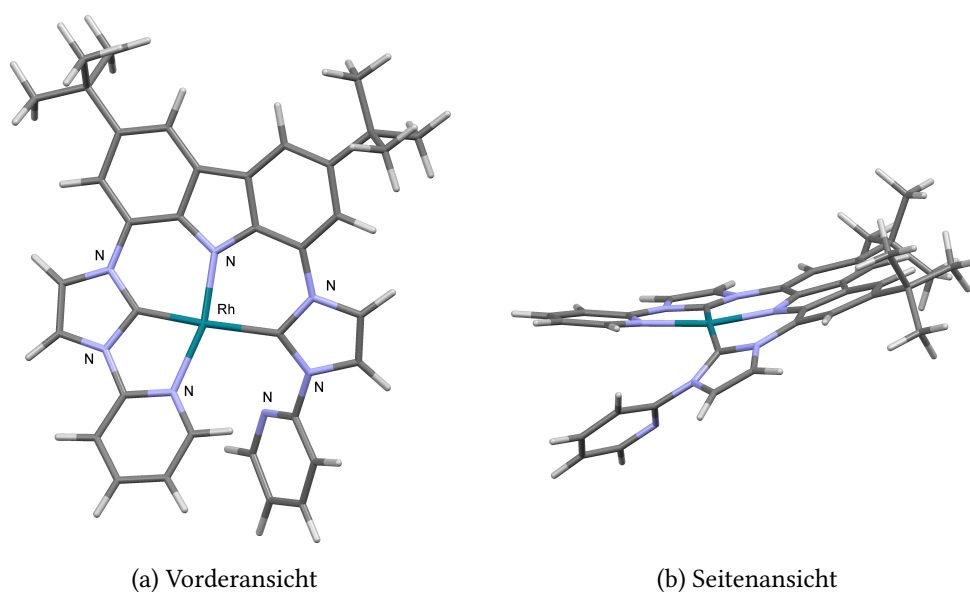


Abbildung 6.11.: Geometrieoptimiertes DFT-Modell (BP86/def2-TZVPP) des Rhodiumkomplexes **10i**.

Eine Aufarbeitung von **10i** durch Entfernen des Lösemittels oder Ausfällen des Komplexes aus Tetrahydrofuran führte immer zur Zersetzung. Das Hauptzersetzungsprodukt ist wahrscheinlich eine durch Aktivierung des cod entstandene Rh^{III} -Spezies. Die einzige Möglichkeit **10i** zu isolieren ist die Reaktion in einem Gemisch aus Pentan und THF (5:1) durchzuführen. **10i** fällt dabei in geringen Ausbeuten aus der Reaktionsmischung aus und kann abfiltriert werden. Das abfiltrierte Produkt weist eine Verunreinigung mit Lithiumchlorid auf, welches während der Reaktion entsteht. Für weitere Reaktionen und erste katalytische Tests wurde aus diesem Grund immer mit der in THF generierten

6.1. Direkte Darstellung carbonylfreier Rhodiumkomplexe

Spezies gearbeitet. Dazu wurde **10i** in THF synthetisiert, anschließend wurden Teile der Lösung zum jeweiligen Katalyseexperiment hinzugefügt (siehe Kapitel 9.2).

6.1.3. Darstellung von $[\text{Rh}(\text{bimca}^{\text{Homo}})]$ (**10j**)

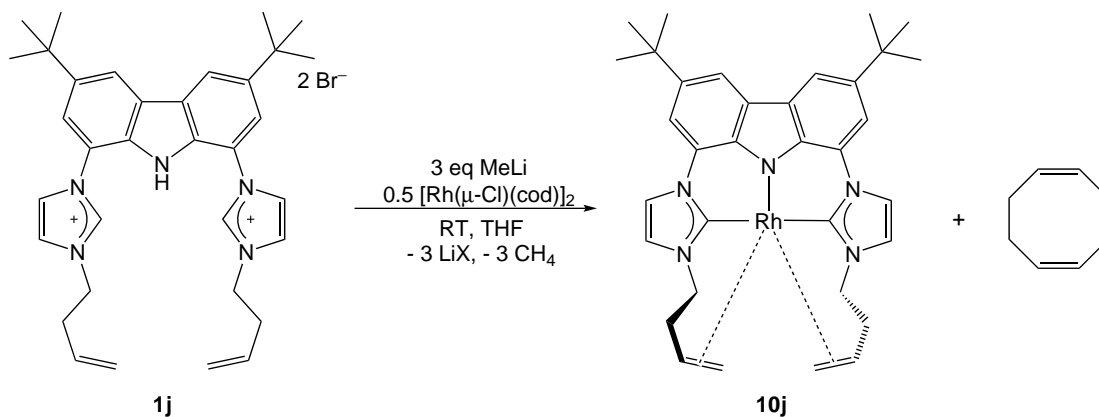


Abbildung 6.12.: Darstellung von $[\text{Rh}(\text{bimca}^{\text{Homo}})]$ **10j**. Der Rhodiumkomplex kann in quantitativen NMR-Ausbeuten erhalten werden.

Die Strategie eine Koordinationsstelle am Rhodiumzentrum durch einen in das Ligandensystem eingebauten Donor abzusättigen zeigte bei der Synthese von **10i** erste Erfolge. Aufgrund ihrer hohen Reaktivität konnte die Verbindung jedoch nicht isoliert werden. Auch Versuche mit dem allylsubstituierten Proliganden **1e** blieben erfolglos. Durch die Koordination der Pyridin- beziehungsweise Allyleinheit am Rhodiumzentrum entstehen Fünfringe, die laut DFT-Rechnung für **10i** einen sehr kleinen $\text{C}_{\text{NHC}}\text{-Rh-N}_{\text{Py}}$ Winkel aufweisen (78°). Betrachtet man den $\text{C}_{\text{NHC}}\text{-Rh-N}_{\text{Carb}}$ -Winkel, der in einen Sechsring eingebettet ist, so liegt dieser bei fast 90° . Aus dieser Beobachtung folgerte ich, dass durch eine Verlängerung der „Substituentenkette“ und der damit einhergehenden Vergrößerung des Bisswinkels auch eine erhöhte Stabilität einhergehen sollte. Eine Verlängerung der Aryleinheit würde zu einer benzyllischen Position am NHC führen. Diese Imidazoliumsalze können zwar synthetisiert werden, die Generierung des NHC gestaltet sich jedoch schwierig. Deswegen wurde das, im Vergleich zum allylsubstituierten System **1e** um eine CH_2 -Einheit verlängerte, homoallylsubstituierte System **1j** synthetisiert.

Analog zur Darstellung von **10i** konnte so ein weiterer CO-freier Rhodiumkomplex **10j** erhalten werden (siehe Abbildung 6.12). Nach der Zugabe von $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{cod})]_2$ zum Lithiumkomplex verfärbt sich die Lösung orange. Die unmittelbar nach der Transmetallierung aufgenommenen NMR-Spektren von **10j** zeigen weiterhin eine axiale Symmetrie des Liganden, was zunächst auf die Koordination beider Homoallylsubsti-

Kapitel 6. Carbonylfreie Rhodiumkomplexe

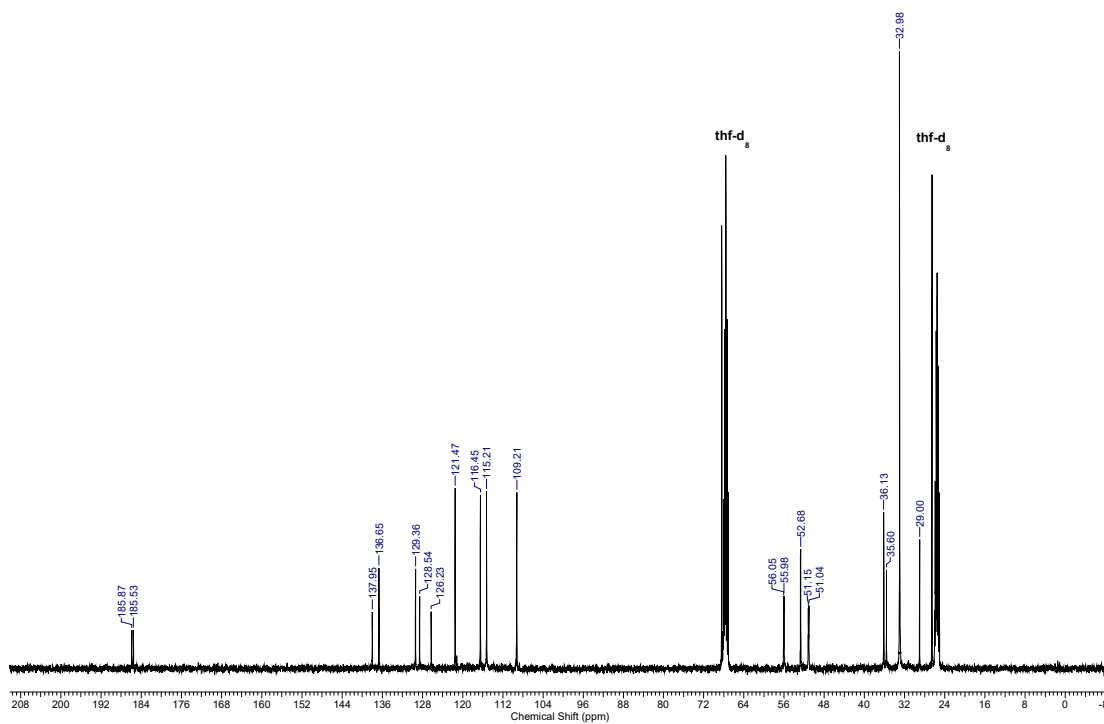
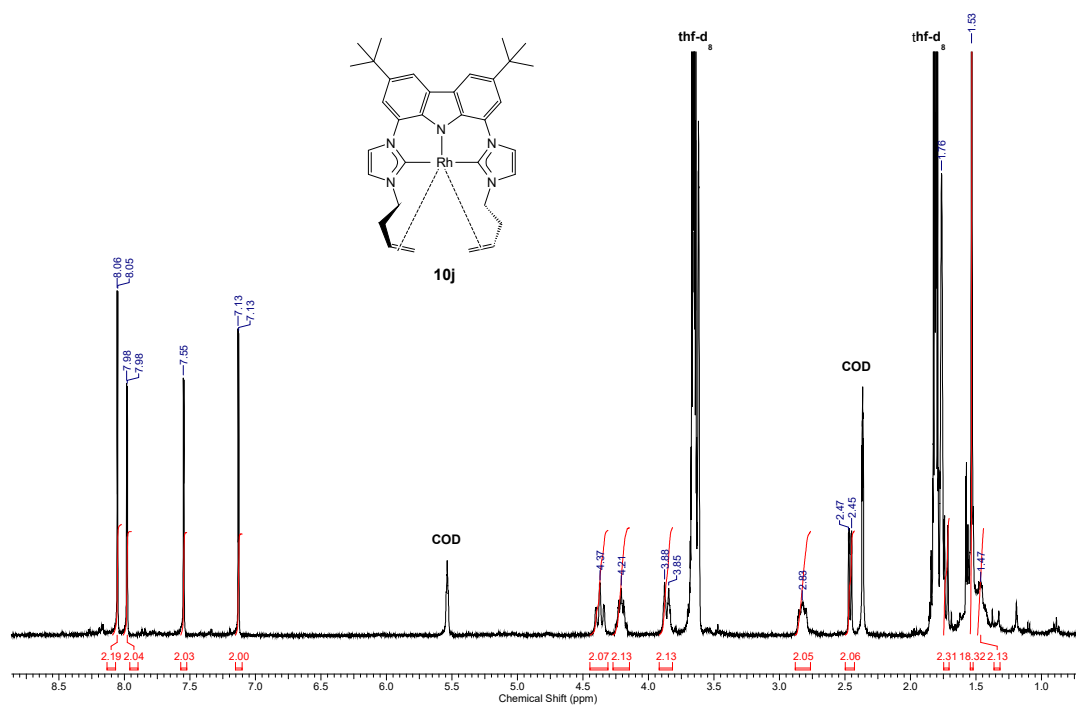


Abbildung 6.13.: ¹H- und ¹³C-NMR-Spektrum von **10j** in THF-d₈.

6.1. Direkte Darstellung carbonylfreier Rhodiumkomplexe

tuenten schließen lässt. Das Protonenresonanzspektrum von **10j** zeigt den typischen Signalsatz für die aromatischen Protonen des Liganden: Zwei Signale für die Carbazolprotonen bei 7.55 und 8.05 ppm mit einer $^4J_{CH}$ -Kopplungskonstante von 1.5 Hz sowie zwei Signale bei 7.13 und 7.98 ppm mit einer $^3J_{CH}$ -Kopplungskonstante, die den Imidazolprotonen zugeordnet werden. Die Multiplettsignale für die Wasserstoffatome des Homoallylrestes finden sich im Bereich zwischen 1.40 und 4.40 ppm. Dabei weisen jeweils zwei Protonen die gleiche Resonanzfrequenz auf. Bei den Protonen handelt es sich nicht um die am gleichen Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatome, sondern um die - aufgrund der Koordination entstandenen chemischen Inäquivalenz - Protonen mit der gleichen chemischen und räumlichen Umgebung an jedem Homoallylrest. Dies wird durch das HSQC-Spektrum und die darin angegebene Nummerierung bestätigt (siehe Abbildung 6.14).

Die Zuordnung der 1H - und ^{13}C -Signale wird anhand von Daten aus den 1D sowie 2D-Experimenten (HSQC, HMBC, COSY) getroffen. Das Signal für das CH-Proton am Homoallylsubstituenten ist das einzige Signal, das im HSQC-Experimente einen Kreuzpeak zwischen einem Peak im ^{13}C -NMR-Spektrum und nur einen Signal im Protonenspektrum zeigt und lässt sich so sehr gut zuordnen. Die 1D-Spektren zeigen für dieses Proton ein Multiplett bei 4.21 ppm im 1H - und ein Dublett bei 51.1 ppm im ^{13}C -Spektrum. Die Aufspaltung des ^{13}C -Signals ist das Resultat einer Kopplung zwischen dem =CH-Kohlenstoff- und dem Rhodiumkern ($J_{Rh-C} = 10.8$ Hz) und ist somit ein eindeutiger Beweis für die Koordination der Homoallylreste an das Rhodiumzentrum.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum kann ein weiteres Signal bei 56.0 ppm mit einer Kopplungskonstante von 6.6 Hz ausgemacht werden. Die direkt an dieses Kohlenstoffatom gebundenen Protonen zeigen eine chemische Verschiebung von 2.47 und 1.73 Hz. Das hochfeldverschobenere Signal weist im 1H -NMR-Spektrum die größere Kopplungskonstante auf, so dass es dem *trans*-Wasserstoffatom (H-15*trans*) zugeordnet wird. Aufgrund der Kopplung handelt es sich dabei um die Signale für die endständige CH_2 -Gruppe. Die verbleibenden Signale bei 4.37 und 3.86 ppm (52.7 ppm) werden der N- CH_2 -Einheit zugeordnet. Als letztes können auch die verbreiterten Signale der CH_2 -Einheit mit relativ unterschiedlichen δ -Werten bei 1.47 und 2.83 detektiert werden. Das Signal wird im ^{13}C -Spektrum bei 36.1 ppm beobachtet und weist damit auch - wie erwartet - die geringste Entschirmung auf. Das Signal der Carbenkohlenstoffatome finden sich im ^{13}C -NMR-Spektrum bei 185.7 ppm und ist anhand der Rhodium-Kohlenstoff-Kopplungskonstante von 35.4 Hz einwandfrei zu identifizieren. Diese chemische Verschiebung liegt im Bereich der Rhodiumcarbonylkomplexe vom Typ **3**.

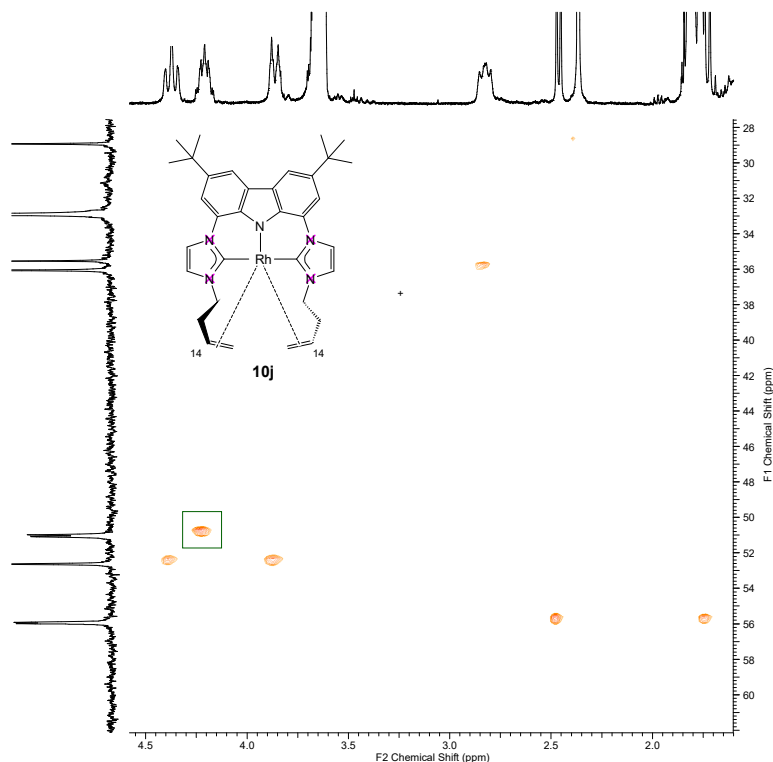


Abbildung 6.14.: HSQC-Spektrum der Verbindung **10j**. Der Korrelationspeak zwischen H-14 und C₁₄ ist gesondert hervorgehoben.

Aufgrund seiner hohen Reaktivität ist die Aufreinigung von **10j** kompliziert und muss unter vollständigem Ausschluss von Sauerstoff, Wasser und Oxidationsmitteln stattfinden. Dazu wird die erhaltene Lösung in THF im Ölpumpenvakuum getrocknet und der Rückstand mehrfach mit Pentan gewaschen. Das erhaltene gelb-orange Pulver kann so von überschüssigem Cyclooctadien befreit werden. Eine Abtrennung der anorganischen Lithiumsalze ist nur durch Extraktion mit Toluol oder besser Benzol möglich - wobei eine langsame Oxidation des Komplexes einsetzt und nur Produktgemische erhalten werden können. Acetonitril oder chlorierte Lösemittel werden während der Aufreinigung aktiviert und können nicht eingesetzt werden. Setzt man **10j** mit Kohlenmonoxid um, so bildet sich innerhalb von Sekunden der Rhodiumcarbonylkomplex **3j**, der nicht über eine direkte Synthese ausgehend von **2j** und $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{CO})_2]_2$ zugänglich war. Die analytischen Daten für diese Verbindungen finden sich in Kapitel 5.1.

Die hohe Reaktivität der Verbindung bedeutet einerseits ein vielversprechendes Potential für den Einsatz als Katalysator, andererseits erschwert sie die Analytik. Da in Lösung auf längere Zeit eine Zersetzung eintritt, konnten keine Kristalle zur röntgenographischen Untersuchung gewonnen werden. DFT-Rechnungen geben jedoch

6.1. Direkte Darstellung carbonylfreier Rhodiumkomplexe

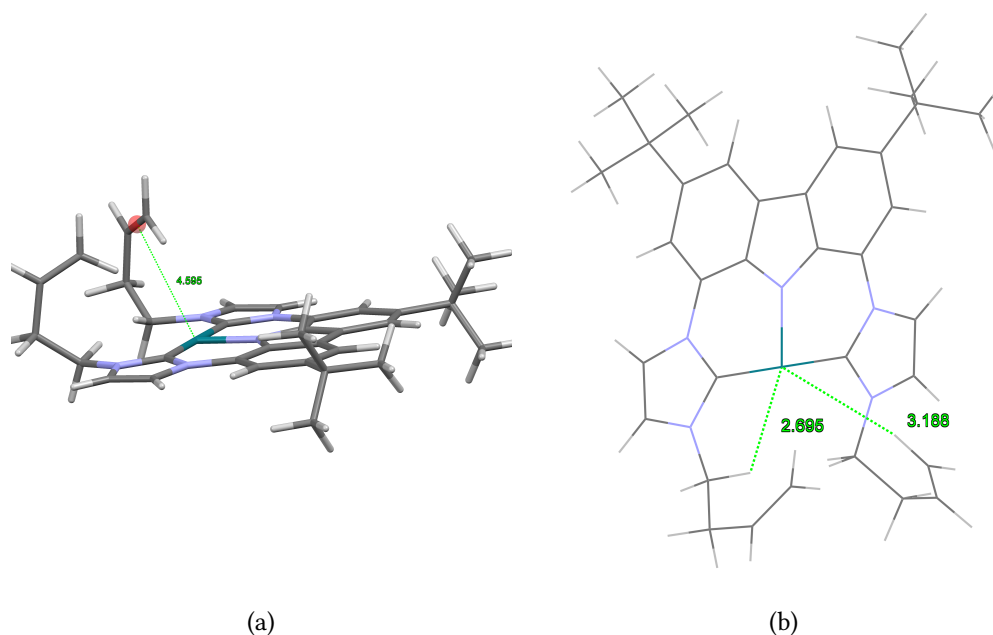


Abbildung 6.15.: Geometrieoptimiertes DFT-Modell (BP86/def2-TZVPP) des Rhodiumkomplexes **10j**. Die Abstände zwischen Rhodiumzentrum und (a) der Doppelbindung sowie (b) ausgewählten Protonen der Homoallylsubstituenten sind eingezeichnet.

erste Hinweise auf die Molekülstruktur von **10j**. Die erhaltene Minimumstruktur ist in Abbildung 6.15 dargestellt. Obwohl in den NMR-Spektren der Verbindung eine Wechselwirkung zwischen den Kohlenstoffatomen der Doppelbindung und dem Rhodiumzentrum nachgewiesen werden konnte, sind die Abstände in der berechneten Struktur (Gasphasenrechnung) deutlich zu lang. Sie betragen 4.595 Å zwischen Rhodiumzentrum und den endständigen Kohlenstoffatom der Doppelbindung. Der van-der-Waalsradius eines Rhodiumatoms beträgt 2.00 Å. Für ein Kohlenstoffatom liegt der Wert bei 1.70 Å, so dass die Summe der van-der-Waalsabstände deutlich unter 4.6 Å liegt. Auch die Rhodium-Wasserstoffabstände liegen für eine agostische Wechselwirkung mit über 2.8 Å deutlich zu hoch. Zu erwarten wären Abstände im Bereich von 1.8 bis 2.3 Å.^[112-114]

Prinzipiell besitzt **10j** ein vollbesetztes d_{z^2} -Orbital als HOMO und ein leeres $d_{x^2-y^2}$ -Orbital als LUMO, so dass unterschiedliche Wechselwirkungen mit dem Homoallylsubstituenten eingegangen werden können. Es könnte sich eine agostische Wechselwirkung zwischen dem LUMO ($d_{x^2-y^2}$) von **10j** und einem Wasserstoffatom ausbilden. Die Absättigung der vierten Koordinationsstelle eines Metalls durch eine agostische Wechselwirkung wurde bereits in der Literatur beschrieben.^[103-106] Zusätzlich könnte das besetzte d_{z^2} -Orbital Elektronendichte zurück in das π -System der Doppelbindung donieren. Dies steht in sehr gutem Einklang mit den aufgenommenen NMR-Spektren, die eine Interaktion zwischen Doppelbindung und Rhodiumkern zeigen. Auch ein, auf

Kapitel 6. Carbonylfreie Rhodiumkomplexe

der NMR-Zeitskala, schneller Wechsel zwischen den beiden Koordinationsmodi oder eine abwechselnde Koordination der *N*-Homoallylsubstituenten ist denkbar. Beides könnte durch die Aufnahme von Tieftemperaturspektren abgeklärt werden.

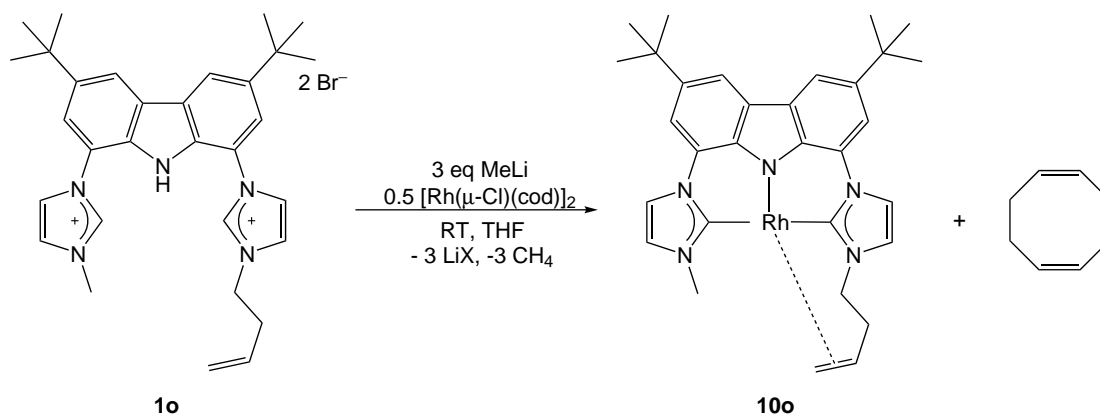


Abbildung 6.16.: Darstellung von [Rh(bimca^{Me.Homo})] **10o**. Der Rhodiumkomplexe kann in quantitativen NMR-Ausbeuten erhalten werden.

Ein weiterer Hinweis auf den Koordinationsmodus des *N*-Homoallylsubstituenten konnte durch die Synthese des unsymmetrisch substituierten Rhodiumkomplexes **10o** ausgehend vom Bisimidazoliumsalz **1o** gewonnen werden (siehe Abbildung 6.16). In diesem System wurde nur eine weitere Donorfunktionalität im Ligandensystem eingebaut. Auch hier kann im ¹³C-NMR-Spektrum eine Wechselwirkung mit dem Rhodiumkern beobachtet werden. Dabei sind gleichzeitig die Kohlenstoffatome der CH₂-Gruppen an den Positionen 13 und 16 betroffen. Ein *N*-Homoallylsubstituent ist also in der Lage eine agostische Wechselwirkung sowie eine Interaktion mit dem π-System einzugehen. In weiteren Experimenten ist noch abzuklären ob beide Wechselwirkungen gleichzeitig oder über einen schnellen Wechsel des Koordinationsmodus stattfinden.

6.2. Darstellung von CO-freien Rhodiumkomplexen durch CO-Abstraktion

Eine weitere Möglichkeit zur Darstellung von CO-freien Komplexen ist die Abstraktion des Carbonylliganden aus Verbindungen vom Typ **3**. Dazu wird in der Literatur häufig Trimethylamin-*N*-oxid (TMANO) als Abstraktionsreagenz verwendet. Das angenommene Reaktionsschema ist in Abbildung 6.17 dargestellt. Diese Reaktion wurde 1959 von *Hieber* und *Lipp* entwickelt.^[115] Dabei setzten sie Pyridin-*N*-oxid mit Eisenpentacarbonyl um. Daraufhin untersuchten *Alper* und *Edward* die Reaktionen von unterschiedlichen Aminoxiden mit Fe(CO)₅ und beobachteten dabei eine Deoxygenie-

6.2. Darstellung von CO-freien Rhodiumkomplexen durch CO-Abstraktion

rung der Amino-*N*-oxid zum entsprechenden Aminen und Kohlenstoffdioxid.^[116] In weiteren Publikationen wurde der Mechanismus der Decarbonylierung^[117] sowie der Zusammenhang^[118,119] zwischen der Wellenzahl der Carbonylstreckschwingung und einer erfolgreichen Decarbonylierung beschrieben. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen legen nahe, dass die Reaktion bei Carbonylverbindungen mit einer Wellenzahl für die CO-Streckschwingung größer 2000 cm^{-1} erfolgreich ist.

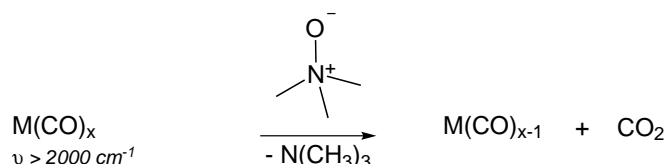


Abbildung 6.17.: Reaktionsschema zur Decarbonylierung mit Trimethylamin-*N*-oxid.

Obwohl die Rhodium(I)-Komplexe **3** eine Wellenzahl für die Carbonylstreckschwingung zwischen 1915 und 1950 cm^{-1} aufweisen, wurden diese zur Decarbonylierung mit TMANO umgesetzt. In einer weiteren Reaktion sollten auch die Rhodium(III)-Komplexe mit deutlich höheren Wellenzahlen als Edukte eingesetzt werden. Da kommerziell erhältliches Trimethyl-amino-*N*-oxid als Dihydrat vorliegt muss dieses zuerst getrocknet werden. Dazu wird TMANO in Dimethylformamid gelöst und die Lösung bei $150\text{ }^\circ\text{C}$ auf ein Drittel des Ausgangsvolumen eingeeengt. Durch anschließendes Abkühlen auf $0\text{ }^\circ\text{C}$ kann das gewünschte, wasserfreie TMANO auskristallisiert werden.^[120]

6.2.1. Decarbonylierung von Rhodium(I)-Verbindungen mit TMANO

Die Reaktionen mit Trimethylamin-*N*-oxid wurden unter Inertbedingungen in einem Young[®]-NMR-Röhrchen durchgeführt. Es wird zuerst **3a** auf seine Reaktivität hin untersucht. Dazu wird der Rhodiumkomplex in deuteriertem Benzol aufgenommen und mit einem Äquivalent Trimethyl-amino-*N*-oxid versetzt und unter verschiedenen Bedingungen zur Reaktion gebracht. Zur Reaktionskontrolle werden zu unterschiedlichen Zeitpunkten ^1H -NMR-Spektren aufgenommen. Die Signale für den Eduktkomplex **3a** können durchgehend beobachtet werden. Nach einer Reaktionszeit von 24 h bei $60\text{ }^\circ\text{C}$ kann eine beginnende Zersetzung des Reagenzes festgestellt werden. Eine Produktbildung findet unter den getesteten Bedingungen nicht statt.

Als elektronenärmerer Komplex wird in einer weiteren Reaktion **3h** mit THF und Benzol als Lösungsmittel untersucht. Diesmal kann bei beiden durchgeführten Umsetzungen eine Reaktion beobachtet werden. In THF bildet sich ein Reaktionsgemisch unbekannter Zusammensetzung. Wird nun allerdings Benzol anstatt THF als Lösungs-

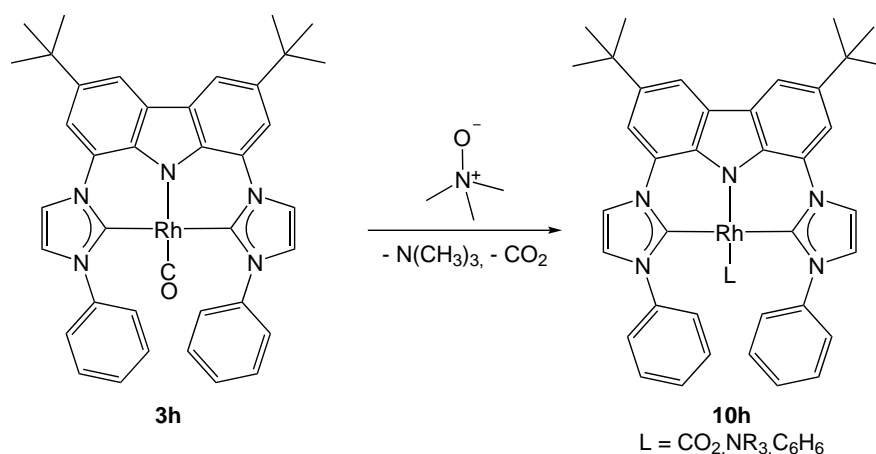


Abbildung 6.18.: Synthese von **10h** durch Decarbonylierung mit Trimethylamin-*N*-oxid.

mittel verwendet, so kann aufgrund der geringen Löslichkeit von **3h** in Benzol kein Eduktspektrum aufgenommen werden. Während der Reaktion bildet sich einhergehend mit einem Farbwechsel von rot nach grün eine definierte und lösliche Verbindung. Das erhaltene ^1H -Spektrum ist in Abbildung 6.19 dargestellt. Das Protonenresonanzspektrum des Reaktionsprodukts zeigt, neben einem für den Liganden typischen Signalsatz, die Multipletts in den Bereichen 7.10 - 7.15 und 7.40 - 7.45 für die Phenylsubstituenten.

Im ^{13}C -Spektrum kann das Signal für die Carbenkohlenstoffatome als Dublett bei 183.5 ppm mit einer charakteristischen Kopplungskonstanten $^1J_{\text{Rh-C}}$ von 46.8 Hz beobachtet werden. Die Anzahl der Signale im Spektrum stimmt mit einer Molekülstruktur für einen CO-freien Rhodiumkomplex **10h** überein. Das Signal für einen Carbonylliganden kann nicht detektiert werden. Die vorhandenen analytischen Daten, sowie der Ablauf der Reaktion legen die Bildung von **10h** nahe. Eine massenspektroskopische Untersuchung der Probe gibt keine weiteren Hinweise auf die Molekülstruktur von **10h**, da auch für die Rhodiumcarbonylkomplexe **3** häufig nur $[\text{M-CO}]^+$ -Peaks erhalten werden. Leider konnten keine zur röntgenspektroskopischen Untersuchung geeigneten Kristalle erhalten werden. Solange dies nicht der Fall ist, bietet nur die Anfertigung eines IR-Spektrums einen weiteren belastbaren Hinweis auf das Fehlen des Carbonylliganden.

Zusammenfassend zeigen die vorgestellten Untersuchungen eindeutig, dass die Synthese von carbonylfreien Rhodiumkomplexen möglich ist. Durch Einsatz der Proliganden **1i** beziehungsweise **1j** konnten die gewünschten symmetrischen Rhodiumkomplexe **10i** und **10j** als Hauptprodukt erhalten werden. In den aufgenommenen NMR-Spektren konnte für **10j** eine Wechselwirkung zwischen *N*-Substituent und Rhodiumzentrum identifiziert werden.

6.2. Darstellung von CO-freien Rhodiumkomplexen durch CO-Abstraktion

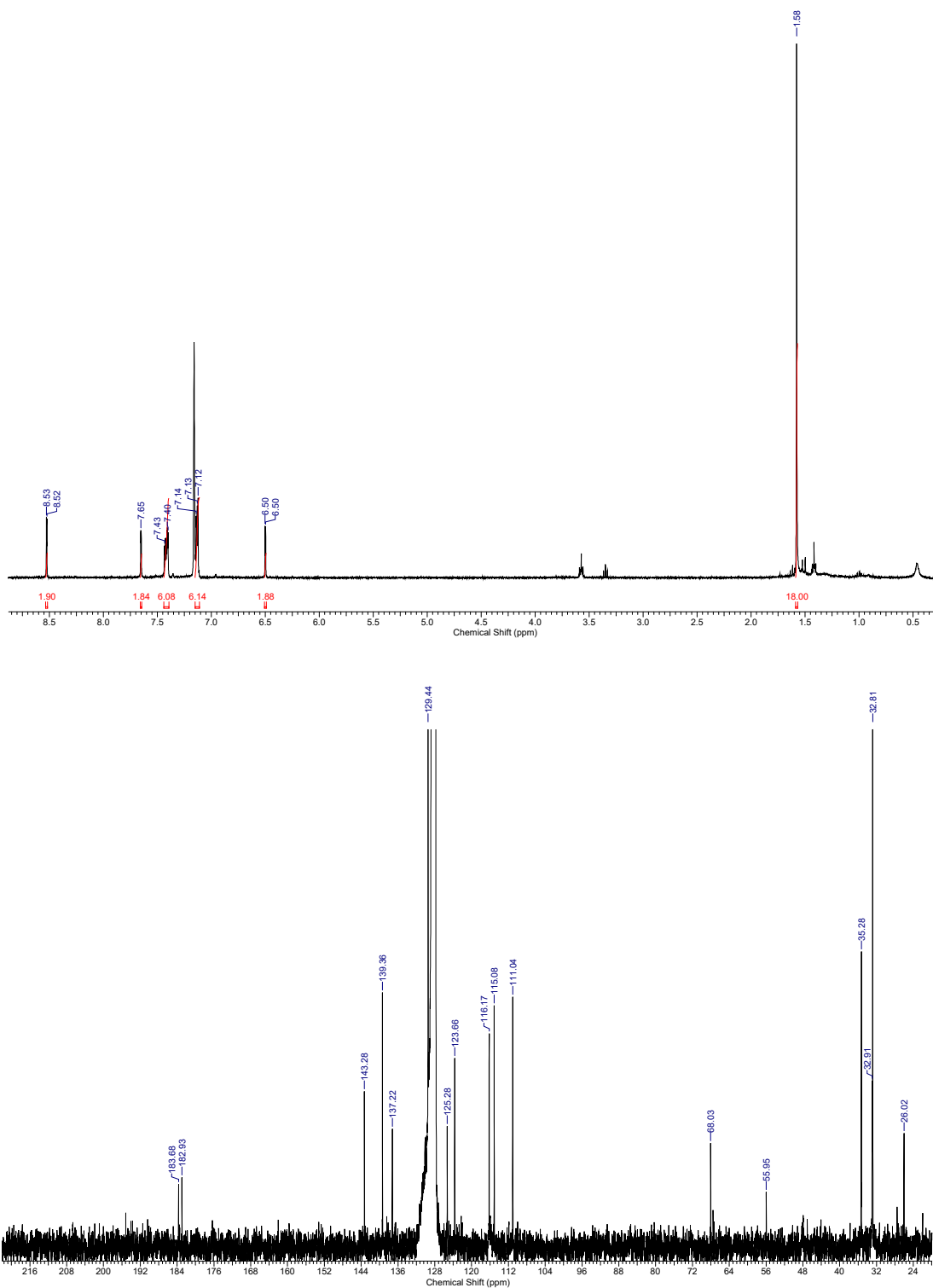


Abbildung 6.19.: ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum der Umsetzung von **3h** mit TMANO in Benzol- d_6 .

Kapitel 6. Carbonylfreie Rhodiumkomplexe

Der dargestellte unsymmetrische Rhodiumkomplex **100** zeigt ein analoges Verhalten. Alle drei Verbindungen weisen eine hohe Reaktivität gegenüber Sauerstoff und verschiedenen Lösemitteln wie beispielsweise Dichlormethan aber auch Acetonitril auf. Das Oxidationsprodukt ist häufig eine nicht genauer identifizierte Rhodium(III)-Spezies. Dies bedeutet einerseits ein vielversprechendes Potential für den Einsatz als Katalysatoren, andererseits erschwert es die Isolierung und vollständige Charakterisierung der Rhodiumkomplexe. Bei **10h** ist eine Decarbonylierung mit TMANO möglich.

7.1. Oxidative Additionen mit $[\text{Rh}(\text{bimca}^{\text{R}})\text{CO}]$ (**3**)

Die Addition von Methyljodid wurde bereits von *Moser* und *Wucher* für die Rhodiumkomplexe **3a** untersucht, da es sich um einen wichtigen katalytischen Schritt im *Monsanto-Prozess* handelt.^[121,122] Bei der Reaktion von **3a** mit Methyljodid in Tetrahydrofuran handelt es sich um eine Reaktion 2. Ordnung. Aus der bestimmten Geschwindigkeitskonstante folgerte *Moser*, dass es sich bei **3a** um das bisher reaktivste, beschriebene System handelt.

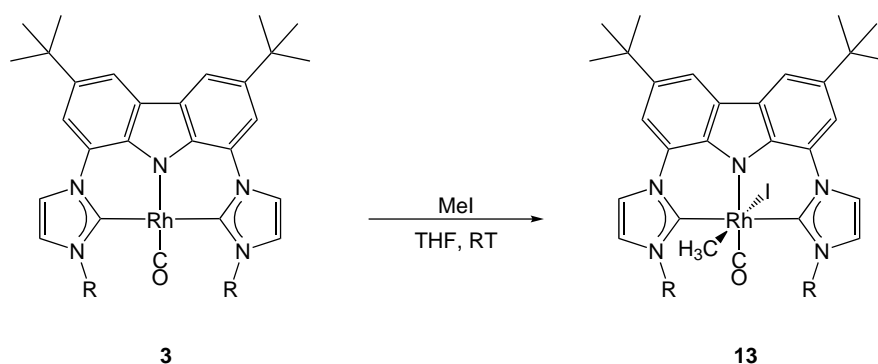


Abbildung 7.1.: Umsetzungen von **13** mit Methyljodid in THF.

Auch die im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Rhodiumkomplexe reagieren mit Methyljodid unter oxidativer Addition an das Rhodiumzentrum. Die Reaktionen der *iso*-propyl- und pyridylsubstituierten Komplexe wurden dabei genauer untersucht. Beide Komplexe reagieren innerhalb weniger Sekunden vollständig zum Rhodium(III)-Komplex. Die entsprechenden ^1H - und ^{13}C -NMR-Verschiebungen sind ähnlich denen der methyl- (**13a**) und ethylsubstituierten (**13b**) Rhodiumkomplexe.

	NHC-Substituent	$^{13}\text{C}(\text{NHC})$ [ppm]	$^{17}\text{J}_{\text{Rh-NHC}}$ [Hz]	$^{13}\text{C}(\text{CO})$ [ppm]	$^{17}\text{J}_{\text{Rh-CO}}$ [Hz]
13a	-Me	167.3	35.5	192.6	60.4
13b	-Et	167.4	35.1	195.2	57.9
13d	- <i>i</i> Pr	166.8	36.0	195.2	58.2
13i	-Py	168.4	36.3	190.1	57.0

Tabelle 7.1.: Durch die oxidative Addition von Methyljodid entstehen die Rh(III)-Komplexe vom Typ **13**, deren charakteristische NMR- sowie IR-Daten aufgeführt sind.

Die relevanten chemischen Verschiebungen der Carbenkohlenstoffatome und des CO-Liganden im ^{13}C -NMR-Spektrum sind in Tabelle 7.1 aufgeführt. In den vorherigen Arbeiten zur Reaktivität^[53,55] von **3a,b** wurde beschrieben, dass die Rhodiumkomplexe im Gegensatz zu den Iridiumkomplexen keine Reaktion mit Arylhalogeniden vollziehen. Eine oxidative Addition von Arylhalogeniden konnte auch mit den neu synthetisierten

Kapitel 7. Rhodium(III)-Komplexe

Rhodiumcarbonylkomplexen **3d,h** und **i** nicht durchgeführt werden.

Die Rhodium(III)-Komplexe **13** reagieren langsam zu einem bereits von Moser beschriebenen Diiodkomplex ab. Aufgrund dessen wurden in einigen Arbeiten^[53,55] eine direkte Umsetzung von **3a** und **4a** mit Iod durchgeführt. Dabei konnten die Diiodokomplexe erhalten und charakterisiert werden. In Analogie hierzu wurde der Komplex **4a** mit elementarem Brom umgesetzt.^[55] Dabei kommt es trotz der Reaktion bei tiefen Temperaturen zur Bildung eines Produktgemisches. Als Produkt kann eine Iridium(III)-Spezies charakterisiert werden. Zusätzlich zur Oxidation des Metallzentrums wurde jedoch auch eine *tert*-Butylgruppe in einer reversiblen *Friedel-Crafts*-Alkylierung abgespalten. Ähnliche Produktmischungen konnten aus Reaktionen von **3a** mit elementarem Brom erhalten werden. Grund dafür ist die hohe Reaktivität des eingesetzten Broms und die aufgrund des Aggregatzustandes und der hohen Dichte schlecht dosierbare Menge.

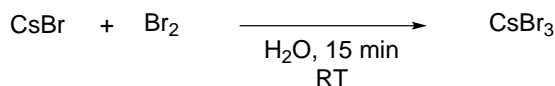


Abbildung 7.2.: Darstellung von CsBr₃ nach Kriechbaum.

Aufgrund dieser Ergebnisse erschien es sinnvoll einen einfacheren Ansatz für die Bromierung der Metallkomplexe zu entwickeln. Dazu wurde Cäsiumtribromid als effizientes und gut handhabbares Bromierungsreagenz synthetisiert. Die Reaktion verläuft nach einer modifizierten Vorschrift von Kriechbaum, wobei flüssiges Brom in eine wässrige Lösung von Caesiumbromid getropft wird.^[123] Der erhaltene orangene Feststoff kann abfiltriert und kurz am Ölpumpenvakuum getrocknet werden. Mit einer molaren Masse von 373 g/mol bietet CsBr₃ die Möglichkeit auch bei kleinen Ansätzen definierte Mengen einwiegen zu können.

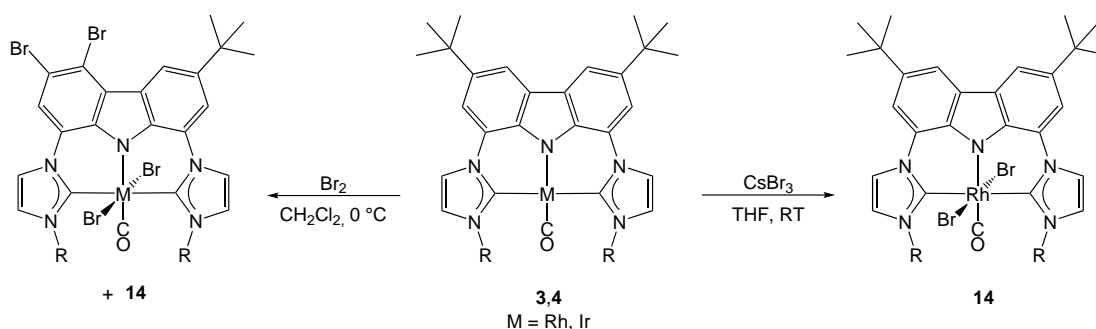


Abbildung 7.3.: Umsetzungen von **3** mit CsBr₃ in THF-d₈ liefern die Rhodiumkomplexe **14** in hohen Ausbeuten.

Die Umsetzung von **3a,h** mit einem Äquivalent des dargestellten CsBr₃ erfolgt im 10

7.1. Oxidative Additionen mit $[\text{Rh}(\text{bimca}^{\text{R}})\text{CO}]$ (3)

mg Maßstab (bezogen auf **3a**) in deuteriertem THF bei Raumtemperatur. Die erhaltenen NMR-Spektren zeigen für beide Reaktionen die Bildung der Rhodium(III)-Spezies **14a,h** an. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt Signale im Verhältnis von 18:10:2:2:2:2, so dass eine Abspaltung der *tert*-Butylgruppen ausgeschlossen werden kann. Die Multipletts für die Phenylsubstituenten von **14h** werden bei einer chemischen Verschiebung von 7.43 bis 7.50 und 7.94 ppm detektiert. Die Signale für die aromatischen Ligandprotonen finden sich bei $\delta = 7.61$, 7.85, 8.18 und 8.63 ppm.

Das FAB^+ -Massenspektrum bestätigt ebenfalls die Molekülstruktur von **14h**. Wie bereits für andere Komplexe beschrieben ist kein Signal für den $[\text{M}^+]$ -Peak ohne Fragmentierung zu erkennen. Die Massenzahl von 825.2 entspricht $[\text{M-CO}]^+$ und zeigt das Isotopenmuster eines Dibromids, während das Signal bei 746.2 in Übereinstimmung mit dem erhaltenen Isotopenmuster einem $[\text{M-CO-Br}]^+$ -Fragment zugeordnet werden kann. Auch ein Peak bei einem Wert von 665.4 kann detektiert und als $[\text{M-CO-2Br}]^+$ identifiziert werden.

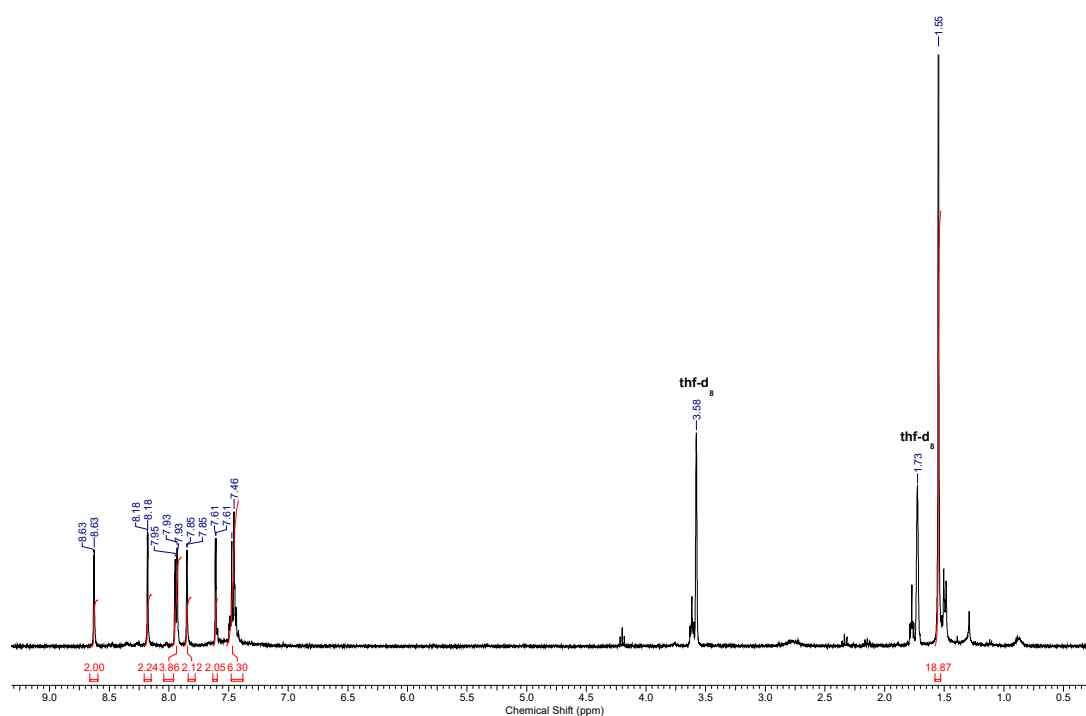


Abbildung 7.4.: ^1H -NMR-Spektrum von **14h** in THF-d_8 .

Die Bromierung mit einem Äquivalent Cäsiumtribromid findet somit spezifisch am Metallzentrum statt. Im Weiteren sollte noch geklärt werden, zu welchen Produkten ein

unter- oder überstöchiometrischer Einsatz führt. Übersteigt die Menge zugegebenen Cäsiumtribromids ein Äquivalent, so treten Nebenprodukte ungeklärter Zusammensetzung auf. Bei einem Einsatz von drei Äquivalenten ist im ^1H -NMR-Spektrum kein Signal für die *tert*-Butylgruppe zu identifizieren. Bei den Nebenprodukten könnte es sich um eine Bromierung des Rückgrades im Sinne einer reversiblen *Friedel-Crafts*-Alkylierung mit anschließender elektrophiler aromatischer Substitution handeln. Bei der Reaktion bildet sich jedoch auch ein Niederschlag, so dass eine definitive Aussage über den Verbleib der *tert*-Butylgruppen nicht getroffen werden kann. Da es sich bei dieser Reaktion um eine Nebenreaktion handelt, wurden auch keine weiteren Versuche zur Charakterisierung der Nebenprodukte unternommen.

Die Umsetzung von **3a** mit 0.9 Äquivalenten Cäsiumtribromid führt zu einer Mischung aus **3a** und **14a** im Verhältnis von 1:6. Im ^1H -NMR-Spektrum der Mischung lassen sich die Signale 8.41 und 7.59 ppm dem Imidazol und die Signale bei 7.76 ppm und 8.12 ppm den beiden Protonen dem Carbazolrückgrat zuordnen. Bei 4.35 ppm und 1.52 ppm sind die Signale der Methyl- und *tert*-Butylprotonen im erwarteten Verhältnis von 1:3 zu finden. Von der Verbindung wurde ebenfalls ein ^{13}C -NMR-Spektrum aufgenommen. Aufgrund des schlechten Signal-Rausch-Verhältnisses sind die Signale für C-2' und CO im Spektrum nicht erkennbar. Grund für das schlechte Signal-Rausch-Verhältnis ist hauptsächlich die geringe Löslichkeit von **14a**. Die zwölf übrigen Signale im ^{13}C -Spektrum können jedoch eindeutig zugeordnet werden.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass es sich bei allen dargestellten Rhodiumcarbonylkomplexen um sehr reaktive Verbindungen handelt, die aufgrund ihrer hohen Nucleophilie sehr schnell oxidative Additionen am Rhodiumzentrum eingehen. Ein Unterschied in den Reaktivität zwischen den Verbindungen wurde nicht festgestellt. Die Komplexe **3d,h** und **i** reagieren innerhalb von Minuten mit dem eingesetzten Methyljodid. In einem weiteren Schritt konnten auch die Dibromokomplexe **14** über einen einfachen Syntheseweg zugänglich gemacht werden. Dazu eignet sich CsBr_3 hervorragend als Bromierungsreagenz.

7.2. Oxidative Additionen mit $[\text{Rh}(\text{bimca}^{\text{R}})]$ (**10**)

Auch die carbonylfreien Rhodiumkomplexe **10** sollten in Bezug auf ihre Fähigkeit zur oxidativen Addition untersucht werden. Aufgrund des fehlenden, elektronenziehenden Carbonylliganden sollte die Elektronendichte am Metallzentrum im Vergleich zu **3** nochmals deutlich erhöht und eine oxidative Addition besonders schnell sein. Je nach Verbleib der Koordination durch die Substituenten am NHC ist als Produkt entweder ein fünf- oder sechsfach koordinierter 16- oder 18-Elektronenkomplex zu erwarten.

7.2. Oxidative Additionen mit [Rh(bimca^R)] (**10**)

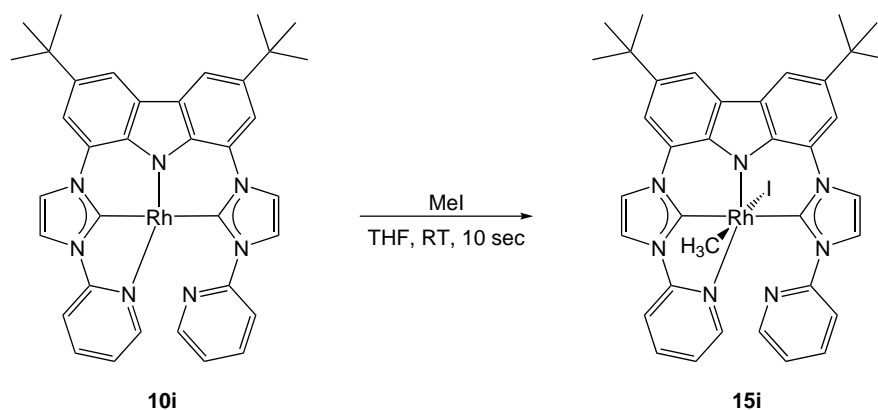


Abbildung 7.5.: Umsetzungen von **10** mit MeI in THF-d₈.

In einem ersten Versuch wurde **10i** in einem Young[®]-NMR-Röhrchen in Tetrahydrofuran-d₈ mit zwei Äquivalenten Methyljodid versetzt, wodurch sich das Reaktionsgemisch in Sekunden von tiefgrün nach rotbraun verfärbte. Direkt im Anschluss wurde ein ¹H-NMR-Spektrum aufgenommen. Es ist ersichtlich, dass die Signale im Aromatenbereich eine andere chemische Verschiebung aufweisen als die Eduktverbindung **10i**. Die Anzahl der aromatischen Ligandsignale entspricht einer unsymmetrischen Ligandumgebung. Dies ist ein Indiz dafür, dass weiterhin ein *N*-Pyridylsubstituent am Rhodium koordiniert ist. Allerdings ist nur ein Signal für die *tert*-Butylprotonen ($I = 18H$) zu sehen.

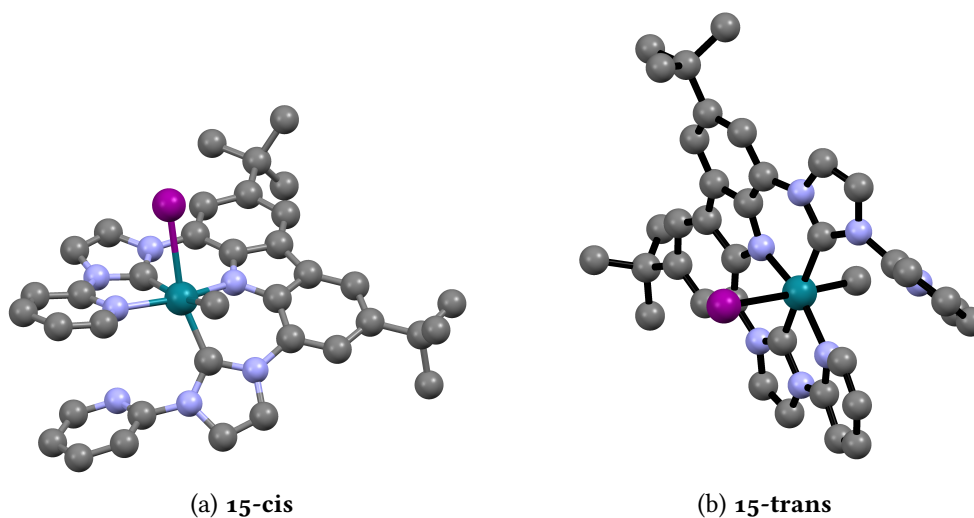


Abbildung 7.6.: Geometrieoptimiertes DFT-Modell (BP86/def2-SVP) der beiden stellungsisomeren Rhodiumkomplexe **15i**.

Zur genauen Identifizierung des Reaktionsproduktes wurde eine weitere Umsetzung mit einem Äquivalent Methyljodid durchgeführt. Dazu wurde **10i** in Tetrahydrofuran generiert und im Anschluss direkt umgesetzt. Die erhaltenen rote Lösung wurde im

Kapitel 7. Rhodium(III)-Komplexe

Ölpumpenvakuum getrocknet, in Acetonitril aufgenommen, filtriert und anschließend charakterisiert. Das aufgenommene NMR-Spektrum stimmt qualitativ mit dem der direkt in THF generierten Verbindung überein, so dass eine Verdrängung des Pyridylsubstituenten durch das eingesetzte Acetonitril ausgeschlossen wird. Eine HR-Masse bestätigt zusätzlich die genaue Zusammensetzung von **15i**. Das erhaltene Reaktionsprodukt zersetzt sich in Lösung extrem schnell zu verschiedenen, unidentifizierten Rhodiumverbindungen. Die Bildung einer Diiodospezies sowie von **10i** unter Freisetzung von Ethan wäre denkbar. Aufgrund der hohen Reaktivität ist es nicht möglich ^{13}C - beziehungsweise 2D-NMR-Spektren aufzunehmen.

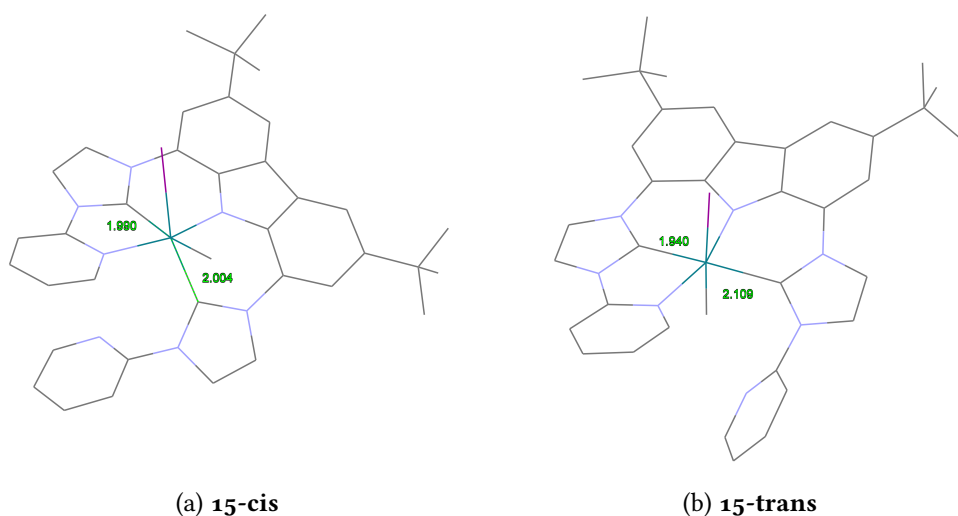


Abbildung 7.7.: Geometrieoptimiertes DFT-Modell (BP86/def2-SVP) der beiden stellungsisomeren Rhodiumkomplexe **15i** inklusive Bindungslängen.

Aus der Reaktion von **10i** mit Methyljodid können prinzipiell zwei Isomere entstehen. Einerseits kann das Methyljodid in einer oxidativen Addition in cis-Stellung addiert werden (**15i-cis**), andererseits kann eine nucleophile Substitution auch zu einer Addition in Transstellung führen. Auch eine Umwandlung der beiden Isomere ineinander ist möglich. Zur Überprüfung bei welchem der beiden Komplexe es sich um das energieärmere Isomer handelt, wurden DFT-Rechnungen durchgeführt. Die Molekülstrukturen sowie ausgewählte Bindungslängen sind in Abbildung 7.6 und 7.7 dargestellt. Momentan stehen die Frequenzrechnungen noch aus, so dass eine abschließende Aussage zur Stabilität noch nicht getroffen werden kann.

7.2. Oxidative Additionen mit [Rh(bimca^R)] (10)

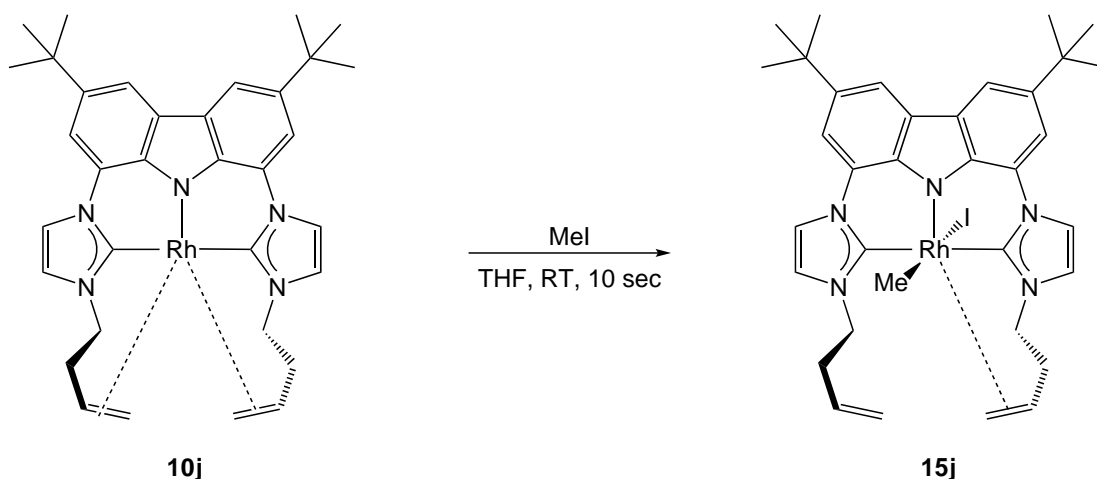


Abbildung 7.8.: Umsetzungen von **10j** mit MeI in THF-d₈.

Besonders interessant sind die Reaktionen von **10j** mit Methyljodid, da die hohe Aktivität in den durchgeführten *Meinwald*-Umlagerungen auf eine hohe Nucleophilie der Verbindung hinweisen. Diese Arbeiten werden aktuell durchgeführt.

Zusammenfassend reagieren die CO-freien Rhodiumkomplexe **10** mit Methyljodid zu Komplexen vom Typ **15**. Diese sind selbst sehr reaktive Verbindungen und reagieren in Lösungen innerhalb von Stunden zu weiteren Rhodium(III)-Komplexen ab. Die synthetisierten Verbindungen vom Typ **15** sind insbesondere für rhodiumkatalysierte Kreuzkupplungen interessant. Dazu müsste in einem nachfolgenden Schritt entweder eine Transmetallierung oder eine Insertion in die Rhodium-Methylbindung erfolgen.^[124] Da in Verbindungen vom Typ **15** im Gegensatz zu **13** die sechste Koordinationsstelle nicht durch einen stark gebundenen CO-Liganden abgesättigt ist, sollten diese Verbindungen eine höhere Reaktivität aufweisen.

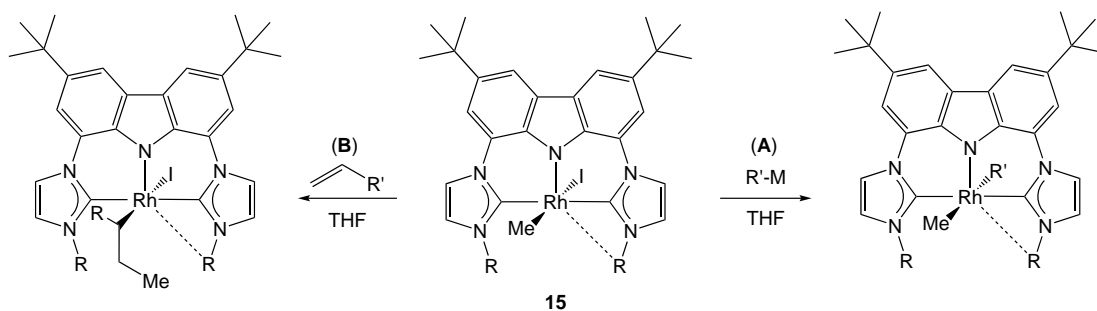
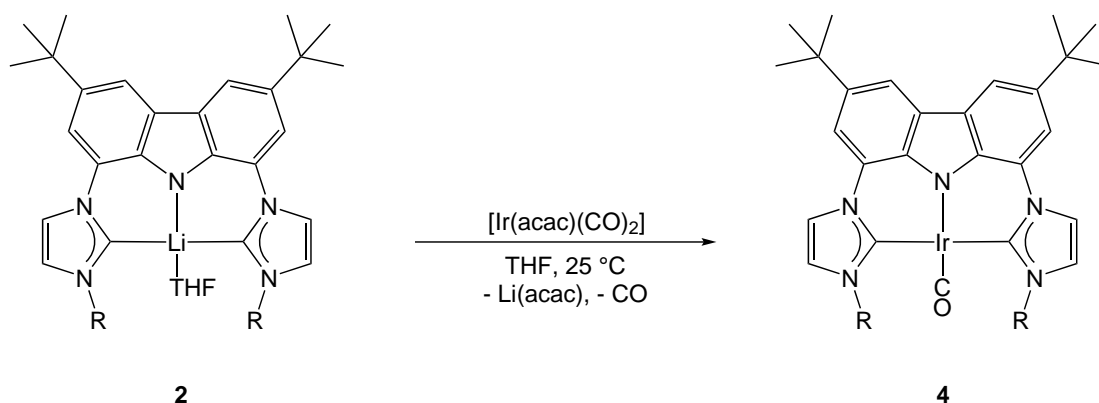


Abbildung 7.9.: Generelle Möglichkeiten für Kreuzkupplungsreaktionen mit **15** als Ausgangsverbindung. (A) Reaktionen über eine Transmetallierung zum Beispiel *Suzuki-Miyaura*- oder *Sonogashira*-Kupplungen. (B) Reaktionen über eine Insertion in die Rh-Me-Bindung (*Heck-Mizoroki*).

8.1. Komplexe von Typ [Ir(bimca^R)CO] (4)

Die Darstellung der Iridiumcarbonylkomplexe vom Typ [Ir(bimca^R)CO] (**4**) erfolgt über die Transmetallierung von **2** mit [Ir(acac)(CO)₂]. Nach der von *Wucher* beschriebenen Aufreinigung von **4a** wird nach dem Entfernen des Lösemittels mit Toluol extrahiert und anschließend säulenchromatographisch mit THF als Lösemittel aufgereinigt.^[51,54]



	Substituent	Ausbeute [%]	¹³ C(NHC) [ppm]	¹³ C(CO) [ppm]	$\tilde{\nu}(\text{CO})^a$ [cm ⁻¹]
4a	-Me	20 - 70	176.2	186.4	1905
4b	-Et	65	175.5	185.8	1879
4d	- <i>i</i> -Pr	67	175.6	184.2	-
4h	-Ph	99 ^b	176.2	190.7	-
4i	-Py	32	174.8	182.0	-

Tabelle 8.1.: Die Darstellung aller Iridiumkomplexe **4** erfolgt über die oben angegebenen Bedingungen.

^aMesstechnik: ATR

^bnicht isoliert

Während der säulenchromatographischen Aufreinigung wird nach diesem Protokoll zusätzlich eine zweite, dunkle Fraktion erhalten. Das ¹H-NMR-Spektrum dieser Fraktion zeigt ebenfalls eindeutig Signale des Produktes **4a**. Daneben sind bei 1.98 ppm und 5.55 ppm zwei zusätzliche Signale von Acetylaceton zu erkennen. Nach 24 h fällt aus der NMR-Lösung ein dunkelgrüner Feststoff aus, der sich im weiteren Verlauf in keinem Lösemittel mehr lösen lässt. In Lösung befindet sich laut aufgenommenem ¹H-NMR-Spektrum hauptsächlich Acetylaceton. Ein ESI-Massenspektrum des Niederschlags zeigt jedoch klar die Signale bei $m/z = 659.3$ ([M]⁺) und 631.3 ([M-CO]⁺). Komplex **4a** muss demnach im Niederschlag enthalten sei, kann aber weder mit Toluol, Tetrahydrofuran oder Acetonitril extrahiert werden. Auch die säulenchromatographische Aufreinigung ohne vorherige Extraktion mittels Toluol liefert ähnliche Ergebnisse, so

dass die Synthese von **4a** nicht immer zuverlässig durchgeführt werden kann und stark variierende Ausbeuten erhalten werden. In einigen NMR-Experimenten konnte der dunkelgrüne Niederschlag (in THF) durch Zusatz von Triethylamin als schwache Base wieder aufgelöst werden. Die resultierende gelbe Lösung zeigt im ^1H -NMR-Spektrum hauptsächlich Signale für Verbindung **4a**. Eine ausführliche Diskussion findet sich im Modulbericht von *Klaiber*.^[125]

Die unterschiedlich substituierten Verbindungen **4** lassen sich alle über die beschriebene Synthese darstellen und charakterisieren. Während es sich bei **4d** ($\text{R} = i\text{Pr}$) um einen sonnengelben Feststoff (hellgelbe Lösung) handelt, ist **4i** ($\text{R} = \text{Py}$) im Feststoff rot-orangefarben (bräunliche Lösung). So ist ein starker Einfluss der Substituenten auf die Farbigekeit der Verbindungen und damit auch auf die elektronische Struktur zu erkennen. Um den Substituenteneinfluss weiter zu untersuchen wurden NMR- sowie IR-Spektren der jeweiligen Verbindungen aufgenommen. Die NHC- sowie Carbonylkohlenstoffatome sind im Vergleich zu den analogen Rhodiumkomplexen deutlich stärker abgeschirmt und zeigen eine Hochfeldverschiebung von etwa 10 ppm im ^{13}C -NMR-Spektrum.

8.2. Komplexe von Typ $[\text{Ir}(\text{bimca}^{\text{R}})]$ (16)

Erste Experimente zur Darstellung von carbonylfreien Iridiumkomplexen lieferten keine positiven Ergebnisse. Aus vielen Reaktionen wurden hauptsächlich undefinierte Produktgemische erhalten. Ein Grund dafür ist sicherlich die hohe Elektronendichte, die durch die meridionale Koordination des Liganden am Iridiumzentrum aufgebaut wird. Die resultierenden Komplexe reagieren schnell mit organischen Verbindungen unter Oxidation und bilden sehr stabile Iridium(III)-Komplexe.

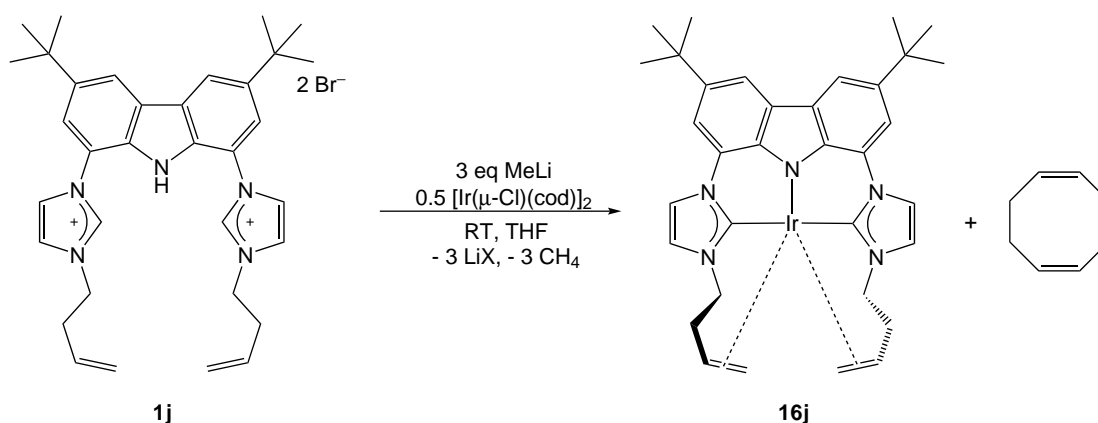


Abbildung 8.1.: Analog zu der für den Rhodiumkomplex **10j** beschriebenen Synthese lässt sich auch der Iridiumkomplex **16j** synthetisieren.

8.2. Komplexe von Typ [Ir(bimca^R)] (16)

Auch die Umsetzung des pyridylsubstituierten Proliganden **1i** mit $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{cod})]_2$ liefert - anders als bei der Umsetzung mit $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{cod})]_2$ - keine definierte Verbindung. Erst durch Reaktion von **1j** mit drei Äquivalenten Methyllithium und einem halben Äquivalent $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{cod})]_2$ kann eine definierte Verbindung erhalten werden. Durch Extraktion mit Toluol und Waschen des Rückstands mit Pentan konnte erstmals auch das Cyclooctadien abgetrennt und **16j** als gelb-oranger Feststoff erhalten werden.

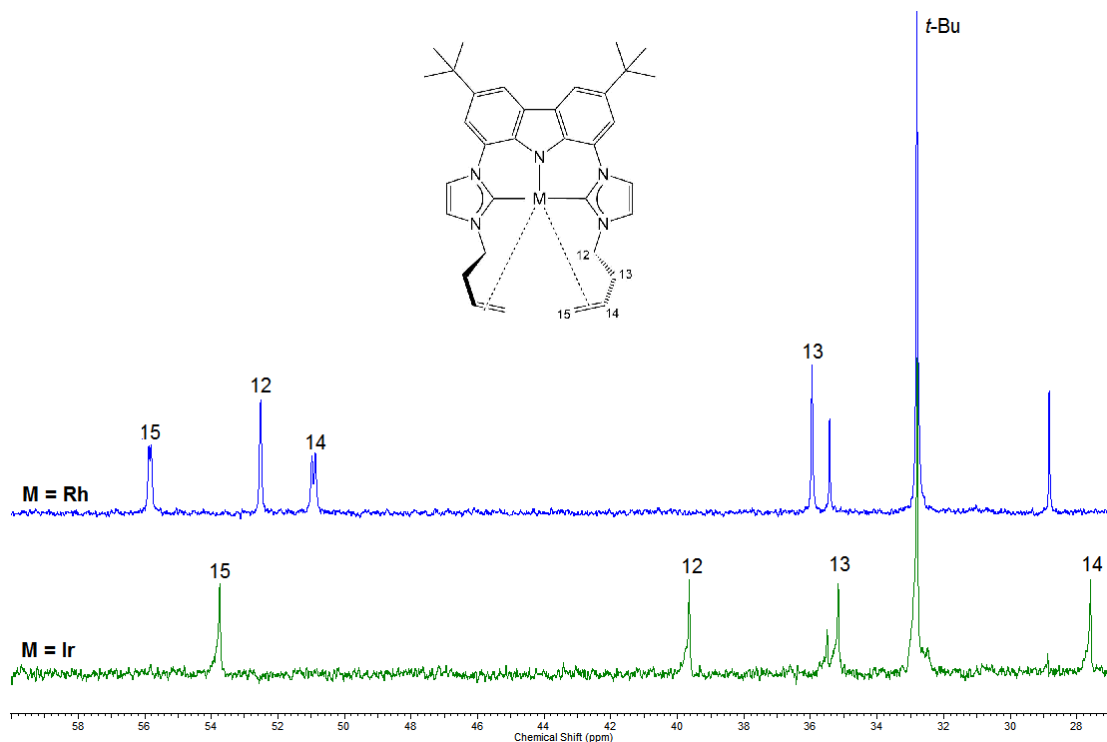


Abbildung 8.2.: Vergleich der ¹³C-NMR-Spektren der $[\text{M}(\text{bimca}^{\text{HOMO}})]$ -Komplexe **10j** (M = Rh) und **16j** (M = Ir).

Von besonderem Interesse ist die chemische Verschiebung des Carbenkohlenstoffs, diese liegt im Fall von **16j** um etwa 10 ppm niedriger als in den analogen Carbonylkomplexen **4**. Dies ist das Resultat einer erhöhten Abschirmung des NHC-Kohlenstoffs und ein Beleg für die höhere Elektronendichte am Iridiumzentrum von Verbindung **16j**. Im Falle des Rhodiumkomplexes **10j** konnte kein Effekt auf die Verschiebung des NHC-Kohlenstoffatoms beobachtet werden. **10j** und **3j** zeigen fast identische chemische Verschiebungen. Zusätzlich unterscheiden sich die chemischen Verschiebungen für die Homoallylsubstituenten zwischen Rhodium- und Iridiumkomplex im ¹H- sowie im ¹³C-NMR-Spektrum deutlich voneinander (Abbildung 8.2).

Der Hauptunterschied besteht in der vom Rhodiumkomplex abweichenden chemischen Verschiebung des CH-Kohlenstoffs an der Position 14. Dieser kann eindeutig - über

Kapitel 8. Iridiumkomplexe

die HSQC-Kopplung zu einem statt zwei direkt gebundenen Protonen - bei $\delta = 27.6$ zugeordnet werden. Zum Vergleich sind die NMR-Spektren der beiden Verbindungen in Abbildung 8.2 und 8.3 dargestellt.

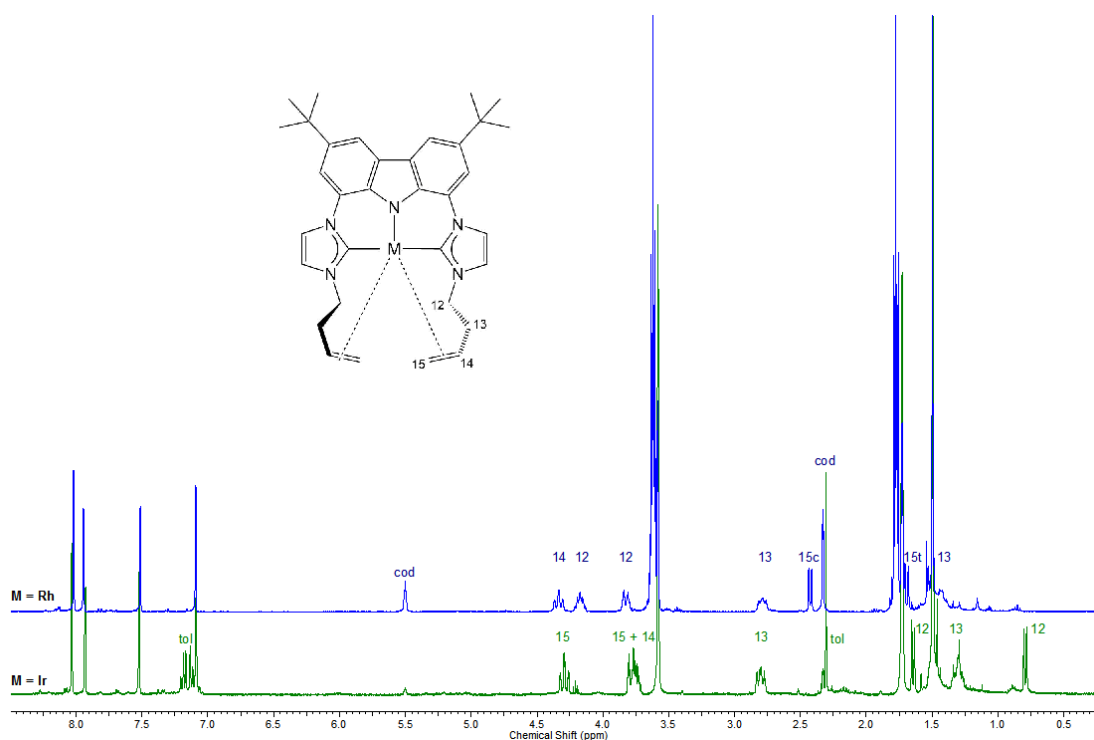


Abbildung 8.3.: Vergleich der ^1H -NMR-Spektren der $[\text{M}(\text{bimca}^{\text{HOMO}})]$ -Komplexe **10j** und **16j**.

Das CH-Signal von **10j** weist durch seine Dublettaufspaltung (Kopplung zum Rhodiumkern, ^{103}Rh , $I = 1/2$, 100 %) auf eine direkte Bindung an das Rhodiumzentrum hin. Dies kann für den Iridiumkomplex ($^{191}\text{Ir}/^{193}\text{Ir}$, beide $I = 3/2$) nicht abgeleitet werden, da der Kern keine erkennbare Aufspaltung der Kohlenstoffsignale bewirkt. Die unterschiedlichen chemischen Verschiebungen könnten somit einerseits das alleinige Resultat der unterschiedlichen Metallzentren sein, andererseits auch einen Hinweis auf einen anderen Koordinationsmodus der Doppelbindungen darstellen.

Bei der Interpretation des ^1H -NMR-Spektrums ist generell zu erwähnen, dass die positionsäquivalenten Protonen mit der gleichen Stellung nach innen beziehungsweise außen paarweise die gleichen Resonanzfrequenzen zeigen. Das bedeutet, dass die vier N-CH₂-Protonen zwei Signale für die paarweise diastereotopen Wasserstoffatome mit einer Intensität von jeweils zwei ergeben. Im Vergleich zu $[\text{Rh}(\text{bimca}^{\text{Homo}})]$ (**10j**) sind im Iridiumkomplex die N-CH₂-Signale zu deutlich kleineren δ -Werten verschoben. Ihre chemische Verschiebung beträgt 1.64 und 0.79 ppm. Auch die Protonen an der Position 15 weisen in beiden Komplexen eine deutlich unterschiedliche Verschiebung auf. Dieser

8.2. Komplexe von Typ [Ir(bimca^R)] (16)

Einfluss lässt sich ohne endgültigen Strukturbeweis nur schwer erklären. Die Abschirmung dieser Protonen könnte einerseits durch eine agostische Wechselwirkung mit dem Iridiumzentrum aber auch durch eine Interaktion mit dem π -System des Liganden erklärt werden.

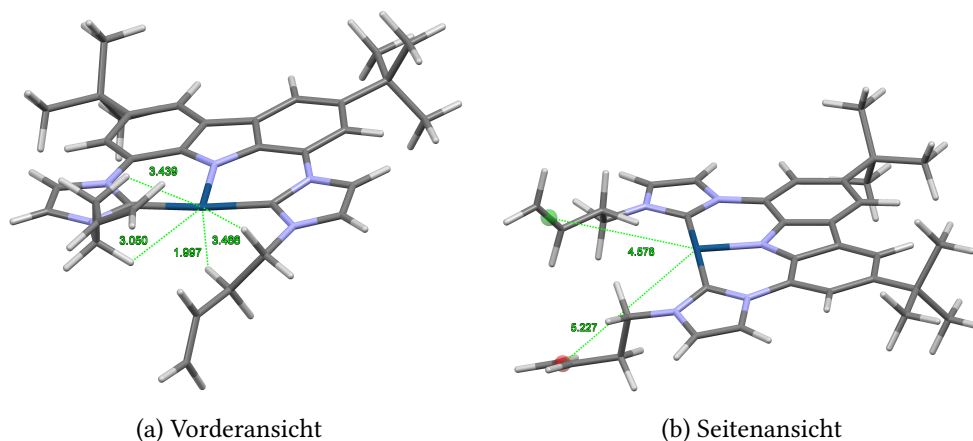


Abbildung 8.4.: Geometrieoptimiertes DFT-Modell (BP86/def2-TZVPP) des Iridiumkomplexes **16j**.

Zur Klärung der Molekülstruktur wurden DFT-Rechnungen (Gasphasenrechnung) durchgeführt. Die berechnete Minimumstruktur für **16j** ist in Abbildung 8.5 gezeigt. Wie bereits für die Rhodiumstruktur **10j** in Kapitel 6 beschrieben, sind auch hier die Abstände des Iridiumzentrums zur Kohlenstoffdoppelbindung mit 4,576 und 5,227 Å zu hoch für eine Wechselwirkung. Auffällig ist jedoch dass der Abstand zu einem Wasserstoffatom einer CH₂-Gruppe eines Homoallylsubstituenten deutlich verkürzt ist. Dieser liegt mit 1,997 Å im Bereich der für agostische Wechselwirkungen.^[112–114] Auch die Geometrie des N-Homoallylsubstituenten spricht für eine Wechselwirkung mit dem unbesetzten $d_{x^2-y^2}$ -Orbital des Iridiumzentrums.

Ausgehend von unterschiedlichen Startgeometrien lässt sich auch eine Minimumstruktur für einen Iridium(III)-Komplex finden. Diese ist durch eine CH-Aktivierung am Homoallylsubstituenten entstanden. Überraschenderweise findet diese nicht an der Position mit dem kürzesten Abstand zum Iridiumzentrum statt, sondern an der endständigen CH₂-Gruppe (C15), was zumindest die Möglichkeiten einer Wechselwirkung zwischen Iridiumzentrum und C=C-Bindung impliziert. Der entstandene siebengliedrige Iridacyclus weist einen C2'-Ir-C-Winkel von 92,7° auf, was auf eine geringe Ringspannung hindeutet.

Zusammenfassend konnte [Ir(bimca^{Homo})] (**16j**) als erster CO-freier Iridiumkomplex des Bimcaliganden synthetisiert werden. In weiteren Arbeiten sollte überprüft werden ob es sich bei der Wechselwirkung zwischen Substituent und Metallzentrum um die glei-

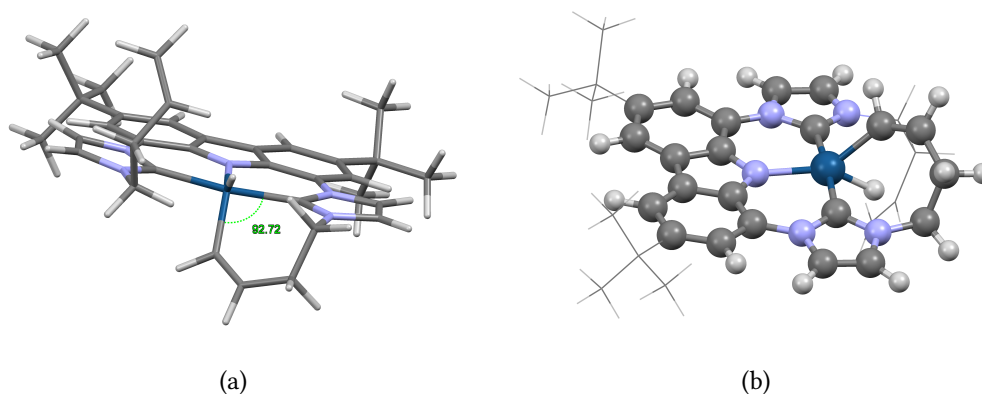


Abbildung 8.5.: Geometrieoptimiertes DFT-Modell (BP86/def2-TZVPP) des Iridiumkomplexes **16j** nach CH-Aktivierung.

che Art handelt, wie bei den vorher diskutierten Rhodiumkomplexen. Der Komplex wird in Abschnitt 9.2 als Katalysator in der *Meinwald*-Umlagerung getestet. Die Synthese eines unsymmetrischen Iridiumkomplexes **16o** mit nur einem *N*-Homoallylsubstituenten könnte dabei von Vorteil sein, da eine Dynamik durch die wechselnde Koordination zweier Substituenten ausgeschlossen werden kann.

Katalyseexperimente mit heterocyclischen Dreiringen

Die gesättigten Dreiring-Heterocyclen stellen eine simple, leicht herzustellende, aber doch reaktive Verbindungsklasse dar. Die folgenden katalytischen Experimente wurden mit Oxiranen, beziehungsweise Aziridinen durchgeführt. Aus diesem Grund soll des Weiteren auch nur kurz auf diese Unterklassen eingegangen werden. Für beide existieren zahlreiche klassische sowie moderne Darstellungsmethoden. Während Epoxide hauptsächlich über Epoxidierung aus Alkenen und Persäuren hergestellt werden, konzentriert sich die Aziridinsynthese auf Cyclisierungen von β -Aminohalogenen. Eine moderne Synthesemethode zur Darstellungen von asymmetrischen Epoxiden ist die *Sharpless*-Epoxidierung von Allylalkoholen mit Ti^{4+} und enantiomerenreinem Diethyltartrat.^[126] Die Herstellung von Aziridinen kann über die säurekatalysierte *Gabriel-Marckwald*-^[127] sowie die basenkatalysierte *Wenker*-Cyclisierung^[128] stattfinden.

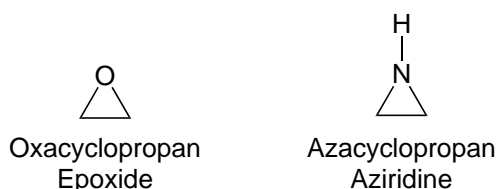


Abbildung 9.1.: Substanzklassen der Oxa- und Azacyclopropane.

Grund für die hohe Reaktivität dieser Verbindungen ist die Ringspannung, die bei deren einfachsten Vertretern, dem Oxiran (Oxacyclopropan) bei 117.6 kJ/mol beziehungsweise dem *2H*-Aziridin (Azacyclopropan) bei 96.6 kJ/mol liegt.^[129] Die einfachsten organischen Reaktionen dieser Verbindungen sind Ringöffnungsreaktionen über nucleophile Substitutionsreaktionen, die zur Bildung von β -substituierten Verbindungen führen. In der aktuellen Literatur werden dreigliedrige Heterocyclen als Substrate in vielen - auch Übergangsmetallkatalysierten - Reaktionen eingesetzt.^[130-133] Dies führt - im Vergleich zu den klassischen, organischen Ringöffnungsreaktionen - zu veränderten Selektivitäten bei milden Bedingungen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Umlagerungen von Epoxiden zu Carbonylverbindungen und von Aziridinen zu Iminen sowie die Carbonylierungsreaktionen beider Substrate untersucht. Diese werden im Anschluss in gesonderten Kapiteln besprochen.

9.1. *Meinwald*-Umlagerung von Epoxiden mit den Rhodiumcarbonylkomplexen 3

Eine bekannte Reaktion mit Epoxiden als Substraten ist die *Meinwald*-Umlagerung. Diese wurde in den 1960er Jahren durch den amerikanischen Chemiker *Jerrold Mein-*

Kapitel 9. Katalyseexperimente mit heterocyclischen Dreiringen

wald das erste Mal beobachtet^[134,135] und beschreibt prinzipiell die Umlagerung von Epoxiden zu Carbonylverbindungen.

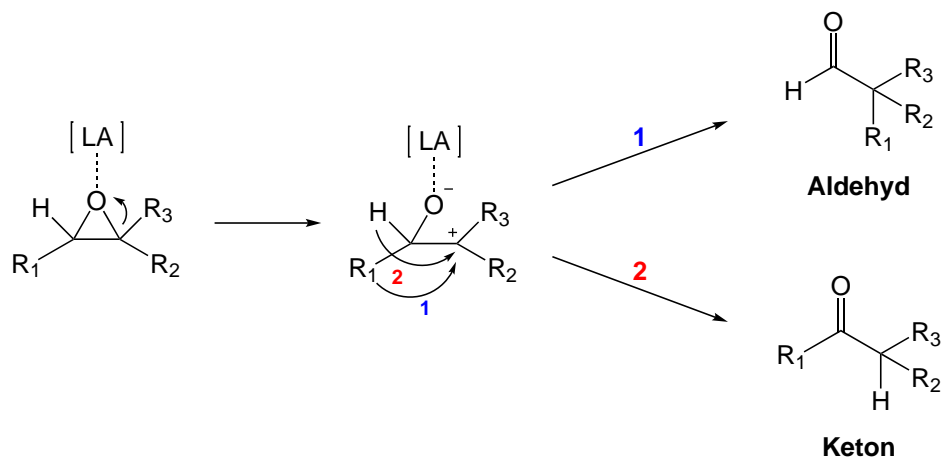


Abbildung 9.2.: Meinwald-Umlagerung mit lewisaciden Katalysatoren (LA).

Wird diese Reaktion, so wie in der Literatur üblicherweise beschrieben, durch starke Lewissäuren katalysiert, dann kommt es zum Bruch einer der beiden C-O-Bindungen durch Koordination der Lewissäure an den Ringsauerstoff. Entscheidend für die Selektivität beim Bruch der C-O-Bindung ist immer die Bildung des stabileren Carbeniumions. Durch Nachbargruppenwanderung kommt es anschließend zur Bildung der Carbonylkomponente. Dabei folgt aus einer Wanderung des Hydridrestes immer die Bildung des Ketons, während eine Alkyl- oder Arylgruppenwanderung automatisch zum Aldehyd führt.^[129] Ist der Schritt der Ringöffnung nicht regioselektiv, so kommt es zu Ausbildung einer Mischung beider Komponenten. Deshalb wurden in den letzten Jahrzehnten immer wieder Versuche unternommen, die Selektivität der Reaktion durch Variation der Katalysatoren und die Bedingungen zu verbessern. Bekannte stöchiometrische oder katalytische Systeme für die Umlagerung von mehrfach substituierten oder aktivierten (R₁ = R₂ = H, R₃ = Aryl) Epoxiden sind u.a. Lithiumsalze/HMPA^[129], BiOCl₄^[136], CuBF₄^[137], IrCl₃^[138], RhCl(PPh₃)₃^[139], [Al(salen)⁺Co(CO)₄⁻]^[140] und einige Pd-basierte^[141-143] sowie viele weitere Systeme^[133]. Als Hauptprodukte der Umlagerungen können entweder Ketone oder Aldehyde detektiert werden.

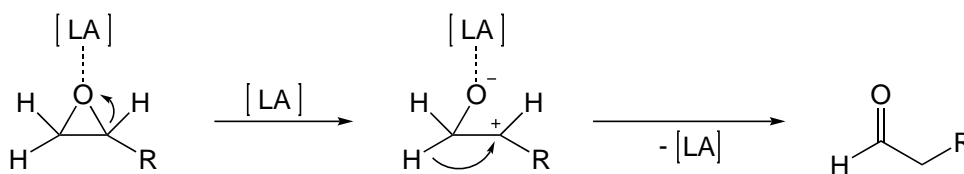


Abbildung 9.3.: Umlagerung von terminalen Epoxiden mit einem lewisaciden Katalysator (LA) führt immer zur Bildung des jeweiligen Aldehyds.

9.1. Meinwald-Umlagerung von Epoxiden mit den Rhodiumcarbonylkomplexen 3

Für die Umlagerung von terminalen, nicht aktivierten Epoxiden ($R_1 = R_2 = H$, $R_3 = \text{Alkyl}$) sind jedoch nur wenige Katalysatorsysteme bekannt. Dies liegt hauptsächlich an der verringerten Stabilität des zu generierenden Carbokations. Bekannte Systeme für die Umlagerung mit einem lewissauren Katalysator sind unter anderem $\text{Er}(\text{OTf})_2$ ^[144] und $\text{Fe}(\text{ttp})\text{OTf}$ ^[145] (ttp = Tetraphenylporphyrin). Da aufgrund der höheren Stabilität in diesem Fall (fast) ausschließlich die Bildung des stabileren Carbeniumions (siehe Abbildung 9.3) beobachtet wird, kommt es immer zu einer Bildung des Aldehyds als Umlagerungsprodukt. Die Darstellung von Methylketonen durch eine Umlagerung mit einem lewissauren Katalysator ist in diesem Fall nicht möglich.

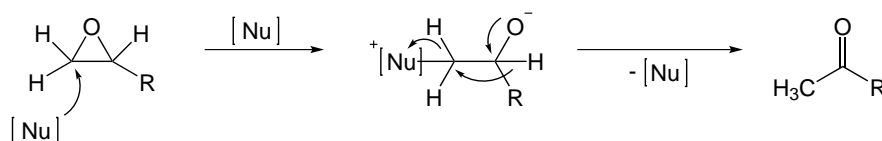


Abbildung 9.4.: Umlagerung von terminalen Epoxiden mit einem nucleophilen Katalysator (Nu) bevorzugt die Bildung eines Methylketons.

Prinzipiell ist die Darstellung von Methylketonen aus terminalen Epoxiden dennoch möglich, wenn die Reaktion über einen anderen Mechanismus erfolgt. Solche Systeme sind in der Literatur jedoch weniger verbreitet (Beispiele sind MnI_2 und $\text{Co}_2(\text{CO})_8$), da hier ein anderer Katalysatortyp eingesetzt werden muss.^[146] In diesen Fällen erklärt eine nucleophile Öffnung des Epoxidrings an der sterisch am wenigsten gehinderten Seite die inverse Selektivität. Für den genannten Cobaltkatalysator spielt die Bildung eines Ionenpaares aus $2 [\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ und $[\text{Co}(\text{MeOH})_6]^{2+}$ in Methanol die entscheidende Rolle. Durch die Koordination des Epoxidsauerstoffatoms durch $[\text{Co}(\text{MeOH})_6]^{2+}$ wird das Epoxid für einen nucleophilen Angriff durch das $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ -Fragment aktiviert. Dies ist der Grund, warum die Reaktion ausschließlich in Methanol abläuft. Dabei erfolgt der Angriff des Nucleophils wie erwartet an der sterisch weniger gehinderten Seite, die gleichzeitig auch das elektrophilere Kohlenstoffatom besitzt (vergleiche Abbildung 9.4).^[146,147]

Da die im Abschnitt 5 und 8 beschriebenen Rhodium- und Iridiumkomplexe ebenfalls einen hohen nucleophilen Charakter aufweisen und, wie in Abschnitt 7.1 beschrieben, sehr gut mit Elektrophilen reagieren, wurde bereits in zwei vorangehenden Arbeiten^[54,56] die katalytische Umsetzung von **3a** und **4a** mit Epoxiden untersucht. Es konnten geringe Umsätze mit einer hohen Selektivität für die Bildung von Methylketonen beobachtet werden. Um diese Ergebnisse zu optimieren und den Reaktionsmechanismus aufzuklären, wurden weitere Experimente durchgeführt.

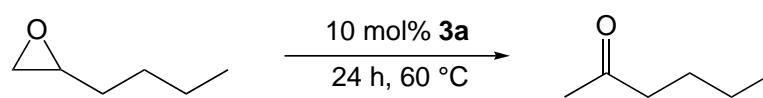
Substrat (R =)	Katalysator [mol %]	Lösemittel	T [°C]	t [h]	Ausbeuten [%]
-Aryl	Pd(OAc) ₂ (5) + PR ₃	C ₆ D ₆	reflux	60	> 75
<i>n</i> -C ₈ H ₁₇	<i>t</i> -BuOSmI ₂ (10)	THF	40	2	90
<i>n</i> -C ₁₀ H ₂₁	MnI ₂ (10)	neat	70	2	80
<i>n</i> -C ₁₀ H ₂₁	MnI ₂ (10)	THF	70	2	3
<i>n</i> -C ₁₀ H ₂₁	Co ₂ (CO) ₈ (4)	MeOH	40	24	71

Tabelle 9.1.: Literaturbekannte Reaktionsbedingungen, unter denen eine Umlagerung terminaler, nicht aktivierter Epoxide zu Methylketonen stattfindet (Ausnahme: R = Arylrest).

9.1.1. Optimierung der Reaktionsbedingungen mit 3a als Katalysator

Aus meiner Diplomarbeit ist bekannt, dass die Umsetzung von **3a** und terminalen, nicht aktivierten Epoxiden eine Lewisäure als Cokatalysator benötigt.^[56] Um die Reaktionsumsätze zu steigern, wurde zuerst eine Optimierung der Reaktionsbedingung in Bezug auf Lösemittel und Lewisäure durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 9.2 dargestellt. Alle Optimierungen wurden als NMR-Experimente mit 1,2-Epoxyhexan als Substrat bei 60 °C (24 h) durchgeführt. Die Reaktionsumsätze wurden dabei über einen internen Standard (1,3,5-Trimethoxybenzol) mittels NMR-Spektroskopie bestimmt. Während Dichlormethan und Acetonitril als Lösemittel ungeeignet sind und THF nur durchschnittliche Ausbeuten liefert, konnten Benzol sowie Toluol als optimale Lösungsmittel für die Umlagerungen zu den gewünschten Methylketonen identifiziert werden. Aus Reaktionen in Dichlormethan und Acetonitril als Lösemittel kann kein Reaktionsprodukt isoliert werden. Hier bilden sich Rhodium(III)-Komplexe, die im Falle von Dichlormethan als Oxidationsprodukt aus einer Aktivierung der Kohlenstoff-Chlorbindung identifiziert wurde. Die in Acetonitril generierte Rhodiumspezies konnte bislang nicht genauer identifiziert werden.

9.1. Meinwald-Umlagerung von Epoxiden mit den Rhodiumcarbonylkomplexen **3**



Eintrag	Lewisäure (10 mol %)	Lösemittel	Umsatz [%]
1	LiCl	THF	4
2	LiCl	Dichlormethan	0
3	LiCl	Acetonitril	0
4	NaCl	THF	2
5	NaBF ₄	THF	13
6	NaBPh ₄	THF	45
7	NaBPh ₄	Benzol	61
8	LiB(C ₆ F ₅) ₄	Benzol	90
9	LiNTf ₂	Benzol	>99
10	LiNTf ₂	Toluol	>99
10	LiNTf ₂	THF	25

Tabelle 9.2.: Optimierung der Reaktionsbedingungen: Lösemittel und Lewisäure

Im Verlauf der Optimierung stellten sich Lithiumsalze mit schwach koordinierenden Anionen, wie Lithiumtetrakis(pentafluorophenyl)borat oder Lithiumbis(trifluoromethansulfonimid), als hervorragende Cokatalysatoren heraus. Unter den oben beschriebenen Bedingungen können durch Reaktionen mit LiNTf₂ in Benzol fast quantitative Umsätze erzielt werden (Eintrag 9, Tabelle 9.2). Um die eingesetzte Lewisäure als alleinigen Katalysator auszuschließen, wurden auch Experimente ohne Rhodiumkomplex durchgeführt. Dabei konnten keine Umsätze des Epoxids festgestellt werden. Prinzipiell würde eine rein lewissauer katalysierte Reaktion auch nicht zum Methylketon, sondern zum Aldehyd als Produkt führen.

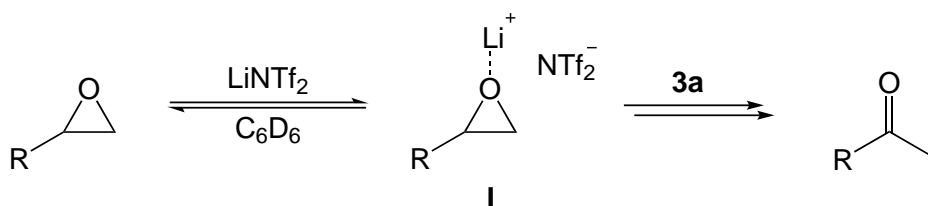


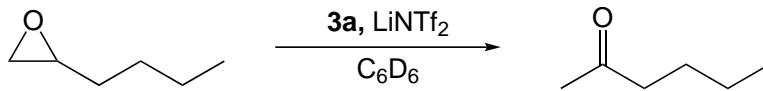
Abbildung 9.5.: In einem vorgelagerten Schritt führt der Einsatz von LiNTf₂ als Cokatalysator in Benzol durch Koordination (I) zu einer Voraktivierung des Epoxids.

Der starke Einfluss von Lösemittel und Lewisäure kann über einen Voraktivierungsschritt erklärt werden. Durch Koordination eines Lithiumkations an das Substrat (I, siehe Abbildung 9.5) wird der elektrophile Charakter am Epoxidkohlenstoffatom er-

Kapitel 9. Katalyseexperimente mit heterocyclischen Dreiringen

höht und ein Angriff des Rhodiumkatalysators erleichtert. Damit diese Koordination möglichst quantitativ stattfinden kann, ist es von Vorteil, wenn das Lithiumkation nur eine schwache Wechselwirkung zu seinem Gegenion ausbildet und auch nicht von Lösemittelmolekülen solvatisiert wird. Die Kombination aus LiNTf_2 und Benzol liefert genau diese Voraussetzungen, da NTf_2^- als schwach koordinierendes Anion bekannt ist^[148,149] und Benzol, im Gegensatz zu THF, das Lithiumkation weniger gut solvatisiert und somit die Koordination des Lithiumkations an das Epoxid unterstützt. So entsteht die voraktivierte Spezies **I**.

Da **I** mit dem nichtkoordinierten Epoxid im Gleichgewicht steht, sollte eine Erhöhung der Konzentration von **I** und damit eine Beschleunigung der Reaktion auch durch eine Erhöhung der LiNTf_2 -Konzentration zu erreichen sein. Diese Annahme, sowie der Einfluss der Temperatur sollten im nächsten Optimierungsschritt untersucht werden. Dazu wurde 1,2-Epoxyhexan bei verschiedenen Temperaturen mit unterschiedlichen Mengen **3a** und LiNTf_2 umgesetzt. Die Reaktionszeit wurde dabei auf 100 beziehungsweise 120 min begrenzt und der Reaktionsumsatz gemessen.



The reaction scheme shows 1,2-epoxyhexane reacting with catalyst **3a** and LiNTf_2 in C_6D_6 to form 1-hexanone.

Eintrag	T [°C]	3a [mol%]	LiNTf_2 [mol%]	t [min]	Umsatz [%]
1	25	10	10	100	3
2	40	10	30	100	7
3	60	10	10	100	51
4	60	10	30	100	94
5	60	10	50	100	98
6	80	10	10	100	98
7	60	5	20	120	95
8	80	5	30	100	85
9	100	5	30	100	85
10	60	1	30	120	18

Tabelle 9.3.: Optimierung der Reaktionsbedingungen: Einfluss von Temperatur und Konzentration.

Dabei konnte die These, dass eine Erhöhung der Menge an LiNTf_2 die Reaktionsgeschwindigkeit deutlich steigert, verifiziert werden. Ein Anstieg von 51 % (Tabelle 9.3, Eintrag 3) über 94 % (Tabelle 9.3, Eintrag 4) bis zu 98 % (Tabelle 9.3, Eintrag 5) Umsatz kann durch Einsatz von 10, 30 beziehungsweise 50 mol% LiNTf_2 erreicht werden. Eine Steigerung des Reaktionsumsatzes durch Erhöhung der Reaktionstemperatur ist

9.1. Meinwald-Umlagerung von Epoxiden mit den Rhodiumcarbonylkomplexen **3**

ebenfalls möglich. Dies kann durch die Ergebnisse mit 10 mol% **3a** und 10 mol% LiNTf₂ gezeigt werden: Während die Reaktion mit einem Umsatz von 3 % nach 100 min bei Raumtemperatur (Tabelle 9.3, Eintrag 1) nur sehr langsam abläuft, kann unter den gleichen Bedingungen bei 60 °C bereits ein Umsatz von 51 % (Tabelle 9.3, Eintrag 3) erreicht werden. Eine weitere Steigerung der Temperatur auf 80 °C führt zu einem Umsatz von 98 % (Tabelle 9.3, Eintrag 6).

Eine Verringerung der Katalysatormenge von 10 auf 5 mol% hat fast keinen Einfluss auf den Reaktionsumsatz. Erst bei einer weiteren Erniedrigung von **3a** auf 1 mol% ist ein deutlicher Abfall des Umsatzes zu erkennen. Prinzipiell ist eine fast quantitative Umwandlung von 1,2-Epoxyhexan in 2-Hexanon durch den Einsatz von 5 mol% **3a** und 20 mol% Cokatalysator bei Reaktionstemperaturen von 60 bis 80 °C innerhalb von 100 min möglich. Zum besseren Vergleich wurden auch die kommerziell erhältlichen Rhodiumkomplexe RhCl(PPh₃)₃ und [Rh(μ-Cl)(cod)]₂ getestet. Für beide Verbindungen konnte jedoch nur ein sehr geringer Umsatz festgestellt werden. Für diese Ergebnisse sowie die literaturbekannten Werte für Co₂(CO)₈, *t*-BuOSmI₂, MnI₂ und Pd(OAc)₂ wurden im Anschluss turnover numbers (TON) und turnover frequencies (TOF) berechnet und mit den Werten für **3a** verglichen (siehe Tabelle 9.4).¹

Eintrag	Katalysator	[mol%]	T [°C]	t [h]	Umsatz [%]	TON	TOF [1/h]
1	3a	10	60	2	98	9.8	4.9
2	3a	5	80	2	95	19.0	9.5
3	RhCl(PPh ₃) ₃	10	60	2	0	0	0
4	RhCl(PPh ₃) ₃	10	85	60	35	3.5	0.1
5	[Rh(μ-Cl)(cod)] ₂	10	60	2	0	0	0
6	[Rh(μ-Cl)(cod)] ₂	10	85	60	0	0	0
7	Co ₂ (CO) ₈	4	40	24	71	17.8	0.7
8	<i>t</i> -BuOSmI ₂	10	40	2	90	9	4.5
9	MnI ₂	10	70	2	80	8	4
10	Pd(OAc) ₂	5	120	3	88	17.6	5.9

Tabelle 9.4.: Optimierung der Reaktionsbedingungen: Vergleich mit bekannten Katalysatoren¹ und kommerziell erhältlichen Rhodiumverbindungen.

Zusammenfassend kann man sagen, dass **3a** der erste rhodiumbasierte Katalysator für

¹Für die rhodiumkatalysierten Reaktionen wurde 1,2-Epoxyhexan als Substrat verwendet, während in Reaktionen mit Co₂(CO)₈ 1,2-Epoxytetradecan verwendet worden ist.^[146,147] Die Reaktionen mit Pd(OAc)₂ wurden mit arylsubstituierten Epoxiden durchgeführt.^[141-143] Die jeweils besten Ergebnisse sind, zum Vergleich, aufgelistet.

Kapitel 9. Katalyseexperimente mit heterocyclischen Dreiringen

die *Meinwald*-Umlagerung von nichtaktivierten, terminalen Epoxiden ist. Es zeigt sich, dass **3a** eine deutlich höhere Aktivität als kommerziell erhältliche Rhodiumkomplexe aufweist. Mit TOF von fast 10/h ist die Reaktivität von **3a** im Vergleich zu klassischen, industriellen Prozessen sehr gering. Sie liegt aber bei der Epoxidisomerisierung deutlich über den Werten für die literaturbekannten Systeme (siehe Tabelle 9.4).

9.1.1.1. Berechnung von TON und TOF

In der Literatur werden Katalysatorsysteme oft über ihre TON und TOF charakterisiert. Zur Bestimmung dieser Kennzahlen dienen die folgenden Formeln^[124]:

$$TON_{100} = \frac{n(\text{Reaktand}) [\text{mol}]}{n(\text{Katalysator}) [\text{mol}]} \quad (9.1)$$

Als $n(\text{Reaktand})$ muss die eingesetzte Stoffmenge des Epoxids eingesetzt werden. Die Stoffmenge des Katalysators ergibt sich aus $n(\mathbf{3a})$. Die oben angegebene Formel zur Berechnung der TON schließt einen vollständigen Umsatz ein und muss bei Umsätzen kleiner 100 % gewichtet werden.

$$TON = \frac{n(\text{Reaktand})[\text{mol}]}{n(\text{Katalysator})[\text{mol}]} \cdot \frac{\text{Ausbeute}[\%]}{100} \quad (9.2)$$

Zur Berechnung der TOF wird folgende Formel genutzt:

$$TOF = \frac{TON}{t [\text{h}]} \quad (9.3)$$

Alle in diesem Dokument angegebenen TON wurden bereits mit der erhaltenen Ausbeute gewichtet. Die TOF ist immer in [1/h] angegeben.

9.1. Meinwald-Umlagerung von Epoxiden mit den Rhodiumcarbonylkomplexen **3**

9.1.2. Reaktionen mit unterschiedlichen Substraten

Der Rhodiumkomplex **3a** wurde auch als Katalysator für die Umlagerung weiterer Epoxide getestet. Propylenoxid und Butylenoxid werden unter den optimierten Reaktionsbedingungen quantitativ zu Aceton, beziehungsweise 2-Butanon umgewandelt.

Eintrag	Substrat	T [°C]	t [h]	Ausbeute [%]	TON	TOF [1/h]
1	Propylenoxid	60	2	93	18.6	9.3
2	Butylenoxid	60	2	95	18.6	
3	1,2-Epoxyhexan	60	2	95	19.0	9.5
4a	Styroloxid	60	2	6 ^a	1.2	0.6
4b	Styroloxid	30	16	5	1.0	0.5
5	Cyclohexanoxid	60	24	80	16	0.7
6	2,2-Dimethyloxiran	60	24	0	0	0
7	<i>cis</i> -Epoxybutan	80	24	99	19.8	0.8
8	<i>trans</i> -Epoxybutan	80	24	10	2	0.1
9	Epichlorhydrin	60	24	0	0	0

Tabelle 9.5.: Vergleich der TON und TOF bei Reaktionen mit verschiedenen Epoxiden. ^a Es entsteht eine 1:1 Mischung aus Aldehyd und Methylketon.

Die Umlagerung von Styroloxid ergab erstmals eine Mischung aus Keton und Aldehyd (10 % Ausbeute an Acetophenon und 2-Phenylacetaldehyd). In allen anderen Reaktionen ist die Selektivität für die Darstellung von Methylketonen ausgezeichnet. Eine Bildung des Aldehyds als Umlagerungsprodukt findet in diesen Fällen nicht statt. Das eingesetzte Styroloxid zeichnet sich im Vergleich zu den terminalen, nichtaktivierten Epoxiden durch eine erhöhte Reaktivität aus. Grund hierfür ist der Einfluss des Phenylsubstituenten, der das Carbeniumion in der benzylicischen Position besonders stabilisiert. Daraus folgt, dass die vergleichsweise schwache Lewisacidität von LiNTf₂ bereits ausreicht, um eine Umlagerung zum Aldehyd zu katalysieren.

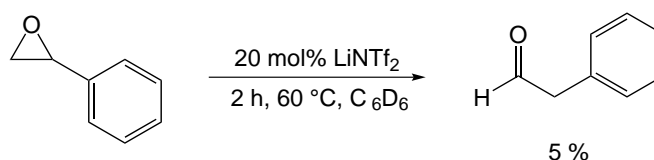


Abbildung 9.6.: Reaktion von Styroloxid mit LiNTf₂ ohne Zusatz von **3a**.

Kapitel 9. Katalyseexperimente mit heterocyclischen Dreiringen

Durch Absenken der Reaktionstemperatur von 60 auf 30 °C kann diese Reaktion komplett unterdrückt werden. Dies verringert die Reaktionsumsätze jedoch stark, so dass nach 2 h nur noch 5 % des Ketons erhalten werden. Der Einsatz von Lithiumchlorid als Lewisäure bei höheren Temperaturen (60 °C statt RT) führt zu keiner Verbesserung der Ausbeute. Um die Möglichkeit zur Umlagerung 1,2-disubstituierter Epoxide zu überprüfen wurde Cyclohexanon als Substrat verwendet. Prinzipiell ist in der Literatur vermerkt, dass die Umlagerung von 1,2-disubstituierten Epoxiden aufgrund des höheren sterischen Anspruchs mit nucleophilen Katalysatoren oft langsamer verläuft und längere Reaktionszeiten üblich sind.^[140] Mit einem Umsatz von 80 % unter den optimierten Bedingungen nach 24 h ohne die Bildung von Nebenprodukten ist **3a** auch für diese Umlagerung aktiv. Die langen Reaktionszeiten verringern die TOF im Vergleich zu den terminalen Epoxiden deutlich. Auch *cis*- und *trans*-Epoxybutan konnten unter diesen Bedingungen in Butan-2-on umgewandelt werden. Dabei konnte das eingesetzte *cis*-Epoxybutan fast zehnmals schneller umgesetzt werden. Wie erwartet konnten 2,2-disubstituierte Epoxide (2,2-Dimethyloxiran) nicht durch **3a** umgelagert werden, dies kann über den in Abs. 9.1.3 beschriebenen Mechanismus erklärt werden.

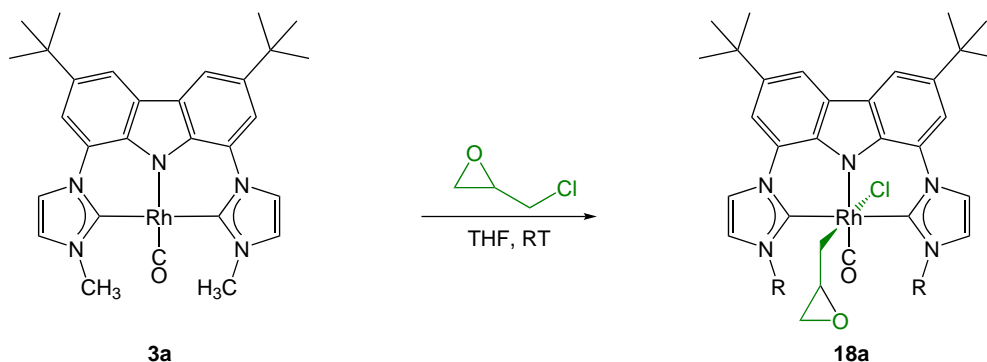


Abbildung 9.7.: Reaktion von **3a** mit Epichlorhydrin als Substrat.

Aus der stöchiometrischen Umsetzung von **3a** mit Epichlorhydrin in Tetrahydrofuran entsteht - ohne Zusatz von Lewisäure - bei Raumtemperatur eine neue, definierte Verbindung **18a**, die eine intakte Epoxideinheit aufweist. Das ¹H-NMR-Spektrum der Reaktionslösung bestätigt, dass sich bei der Reaktion quantitativ das Additionsprodukt **18a** gebildet hat. Die Signale der aromatischen Carbazol- beziehungsweise Imidazol-Protonen liegen bei $\delta = 7.34, 7.35, 7.69, 7.75, 8.09, 8.10$ und 8.33 beziehungsweise 8.33 ppm. Die Signale der Methyl- und *tert*-Butylsubstituenten besitzen chemische Verschiebungen von 4.07 und 4.10 sowie 1.52 und 1.53 ppm. Die Signale für die Epoxideinheit finden sich im Bereich von 2.50 bis 3.80 ppm. **18a** wird in Tetrahydrofuran auch bei Zusatz von Lewisäuren als Hauptprodukt gebildet. Das ¹³C-NMR- sowie verschiedene 2D-NMR-Spektren und ein aufgenommenes FAB-Massenspektrum sprechen ebenfalls für die Bildung der Rhodiumspezies **18a** durch oxidative Addition. Da bekannt ist,

9.1. *Meinwald*-Umlagerung von Epoxiden mit den Rhodiumcarbonylkomplexen **3**

dass die Addition von Chlor-Kohlenstoffbindungen an **3a** bei hohen Temperaturen beschleunigt wird, wurden keine weiteren Katalyseexperimente mit Epichlorhydrin durchgeführt. Es muss davon ausgegangen werden, dass es hier maximal zur Bildung eines Reaktionsgemisches aus **18a** und Keton kommt.

9.1.3. Mechanistische Untersuchungen mit **3a**

Der Reaktionsmechanismus für die *Meinwald*-Umlagerung von Epoxiden mit einer Kombination aus Lewissäure und nucleophilem Katalysator konnte bereits für ein System aus $2 [\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ und $[\text{Co}(\text{MeOH})_6]^{2+}$ ^[146,147] sowie aktuell für $[\text{Al}(\text{salen})^+ \text{Co}(\text{CO})_4]^-$ ^[140] untersucht werden. Auch die Reaktivität von verschiedenen Samariumverbindungen wird auf diesen Mechanismus zurückgeführt.^[146]

Aufgrund dieser Informationen ist ein plausibler Mechanismus für die rhodiumkatalysierte *Meinwald*-Umlagerung postuliert und im Folgenden untersucht worden. Dabei wurde besonderes Augenmerk auf die Lösemittelabhängigkeit der Reaktion sowie die Bildungsmechanismen für verschiedene Nebenprodukte gelegt.

9.1.3.1. Vorgelagertes Gleichgewicht und nucleophiler Angriff

In dem von *Eisenmann* beschriebenen Reaktionsmechanismus für $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ ^[146,147] ist der erste Reaktionsschritt **A** die Voraktivierung des Epoxids durch die Koordination des $[\text{Co}(\text{MeOH})_6]^{2+}$ -Fragments an das Sauerstoffatom des Epoxids. Die experimentellen Ergebnisse - ein unpolares, nicht koordinierendes Lösemittel sowie eine Lewissäure mit schwach koordinierendem Anion - sind Anion förderlich für hohe Reaktionsumsätze - untermauern die Annahme, dass auch in diesem Fall eine Präaktivierung des Epoxides (**A**) der erste Reaktionsschritt ist (siehe Abbildung 9.9).

Erst in einem zweiten Schritt (**B**) greift der $16 e^-$ -Komplex **3a** an der sterisch weniger gehinderten und gleichzeitig elektrophileren Seite der aktivierten Epoxidspezies **I** an. Dabei bricht die Kohlenstoff-Sauerstoffbindung und es entsteht ein Rh^{III} -Komplex vom Typ **6**, in dem das ehemalige Epoxidfragment direkt an das Rhodiumzentrum gebunden ist.

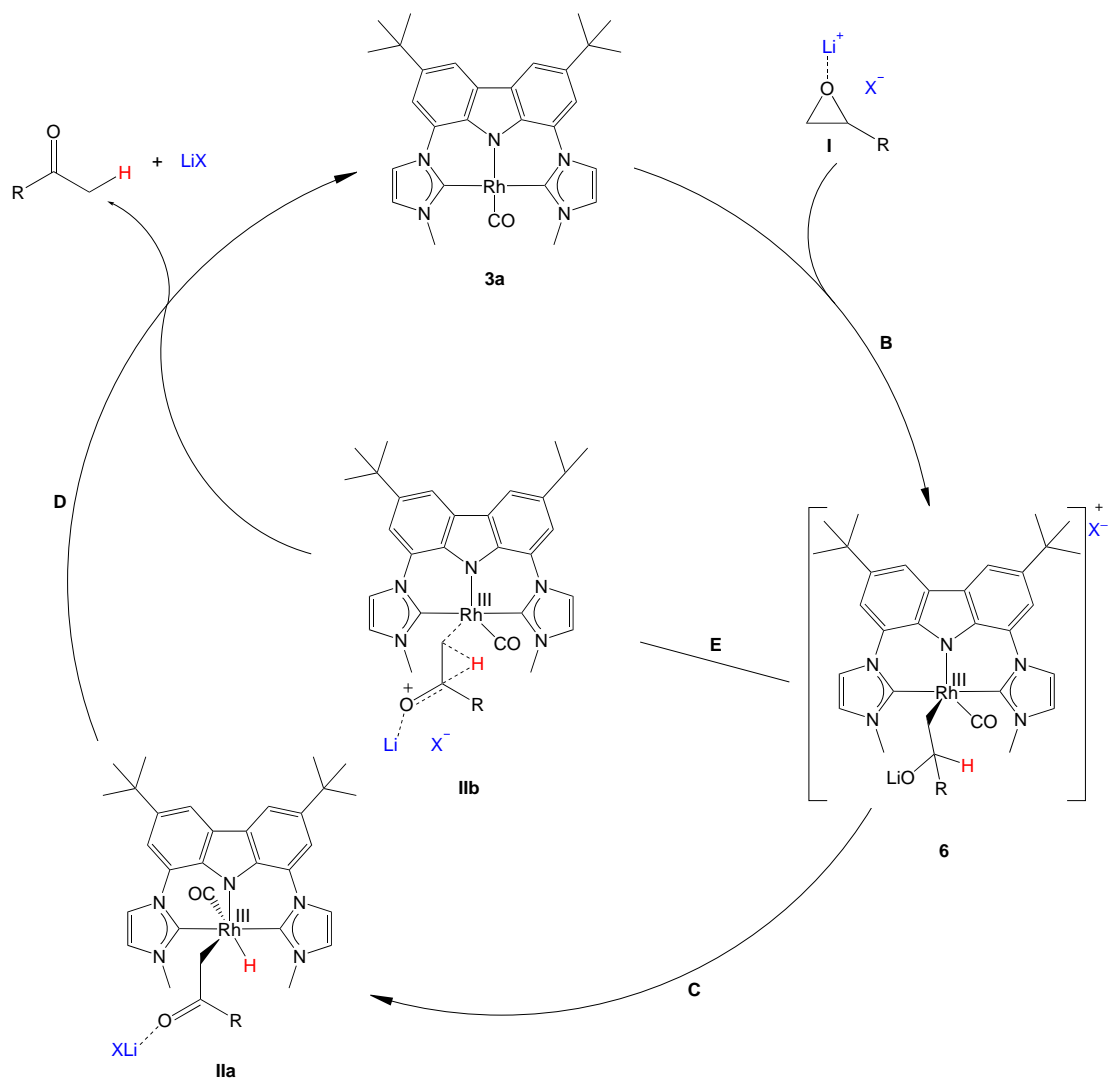


Abbildung 9.8.: Postulierter Reaktionsmechanismus für die Umlagerung von Epoxiden zu Methylketonen katalysiert durch **3a**. Reaktionsschritte: **(A)** Präaktivierung des Epoxids (hier nicht abgebildet, siehe Abbildung 9.9), **(B)** nucleophiler Angriff, **(C)** β -Hydrideliminierung, **(D)** Reduktive Eliminierung, **(E)** 1,2-H-Wanderung.^[150]

9.1. Meinwald-Umlagerung von Epoxiden mit den Rhodiumcarbonylkomplexen **3**

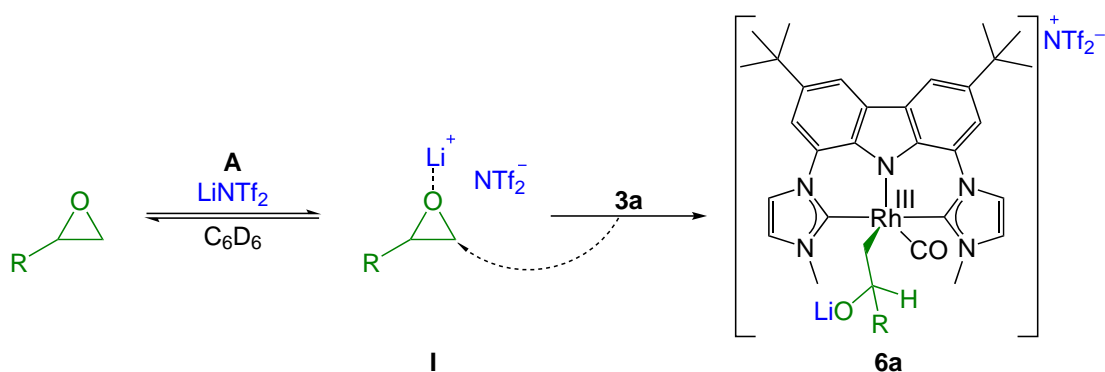


Abbildung 9.9.: In einem vorgelagerten Schritt **A** führt der Einsatz von LiNTf₂ als Cokatalysator in Benzol durch Anlagerung (**I**) zu einer Voraktivierung des Epoxids.

Die Untersuchung der Reaktion mittels NMR-Spektroskopie² zeigt, dass es in deuteriertem Benzol als Lösungsmittel innerhalb von Minuten zur Bildung einer unsymmetrischen Spezies, mit acht Signalen im aromatischen Bereich sowie jeweils zwei Signalen für Methyl- und *t*-Butylgruppen, kommt. Der entstandene Rhodiumkomplex ist stabil, solange Epoxid in der Reaktionsmischung vorhanden ist. Sobald kein Epoxid mehr vorliegt, bildet sich **3a** vollständig zurück.

Die Vermutung, dass es sich um nur eine unsymmetrische und nicht um zwei symmetrische Verbindungen handelt, kann durch die Aufnahme eines ¹³C-NMR-Spektrum bestätigt werden. Für den CO-Liganden am Rhodiumzentrum findet man hier nur ein Signal bei einer Verschiebung von 207 ppm (d, ¹J_{RhC} = 46.2 Hz). Auch das aufgenommene IR-Spektrum zeigt nur eine CO-Valenzschwingung bei 2046 cm⁻¹, so dass die Entstehung einer Spezies **6a**^P angenommen wird. Die Signale für einen rhodiumgebundenen Epoxidrest können im ¹H-NMR-Spektrum mit den chemischen Verschiebungen von 1.04 (d, CH₃), 1.37 - 1.44 (m, CH₂) und 3.56 - 3.63 (m, CH) ppm einwandfrei identifiziert werden (siehe Abbildung 9.11). Alle Signale konnten zusätzlich über 2D-Experimente zugeordnet werden. Aufgrund des Stereozentrums an der CH-Position des Alkoholrestes ergeben sich zwei enantiomere Rhodiumkomplexe. Infolge der Prochiralität am Rhodiumzentrum entstehen auch zwei diastereotope Seiten im Komplex, die im NMR-Spektrum die prinzipiell den doppelten Signalsatz des Bimcaliganden erklären.

Auffällig ist jedoch die starke Verbreiterung der Ligand- sowie der Epoxidsignale im ¹H-NMR-Spektrum, aufgrund derer zuerst auf eine Dynamik im Komplex geschlossen wurde. Die Verbreiterung der Signale für den gebundenen Epoxidrest ist überraschend.

²Einige Experimente zur Mechanismusaufklärung wurden aufgrund der Übersichtlichkeit mit 1,2-Epoxypropan (R = CH₃) anstatt 1,2-Epoxyhexan (R = C₄H₉) durchgeführt. Die entstanden Komplexe werden unter der gleichen Nummer geführt, aber mit einem P- (1,2-Epoxypropan) beziehungsweise H-Index (1,2-Epoxyhexan) gekennzeichnet.

Kapitel 9. Katalyseexperimente mit heterocyclischen Dreiringen

schenderweise sogar im ^{13}C -NMR-Spektrum zu erkennen. Um eine etwaige Dynamik auszufrieren und eine 1:1-Mischung aus zwei symmetrischen Spezies auszuschließen, wurden Tieftemperaturexperimente in Toluol- d_8 durchgeführt. Bis zu einer Temperatur von $-100\text{ }^\circ\text{C}$ konnte jedoch keine Änderung im Spektrum festgestellt werden. Dies legt den Schluss nahe, dass es sich nicht allein um eine Dynamik handelt. Die Entstehung weiterer Rhodiumspezies kann über die durchgeführten NMR- und IR-Experimente nicht festgestellt werden. Das aufgenommene ^1H -NMR-Spektrum zeigt eine komplette Umwandlung von **3a** in eine unsymmetrische Spezies **6a^P** bei Raumtemperatur.

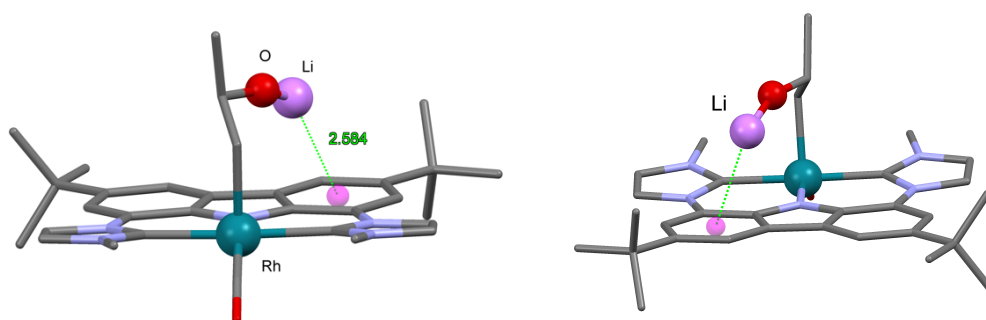


Abbildung 9.10.: Geometrieoptimiertes DFT-Modell für **6a** und Propylenoxid als Substrat.

Da von Verbindung **6a** keine geeigneten Kristalle zur röntgenographischen Untersuchung gezüchtet werden konnten, wurde von *Kunz*³ ein Modell für die Molekülstruktur mittels DFT-Methoden erstellt. Dabei konnte eine interessante Koordination des Alkoxidrestes, über ein Lithiumkation an das Ligandrückgrat festgestellt werden (siehe Abbildung 9.10). Der aus DFT-Rechnungen (BP86, def2-SVP, COSMO) berechnete Abstand zwischen Lithiumkation und Centroid eines annelierten Benzolrings des Carbazolsystems beträgt 2.584 \AA , was auf eine Wechselwirkung mit dem π -System des Carbazolrückgrats hindeutet.

Die berechnete DFT-Struktur steht sehr gute im Einklang mit den aufgenommenen NMR-Spektren, da für die *tert*-Butylgruppen stark unterschiedliche chemische Verschiebungen (1.50 versus 1.33 ppm) gefunden werden. Gleiches gilt auch für die Methylgruppen ($\delta = 3.67$ und 3.84). Dabei können die tieffeldverschobenen Signale den Protonen der durch die Koordination des Lithiumkations stärker entschirmten Ligandseite zugeordnet werden. Zusätzlich zu den bereits beschriebenen Phänomenen führt die Koordination des Lithiumkations zu einer grundlegenden Veränderung der Situation im Rhodiumkomplex. Die Koordination findet nur über einen der beiden annelierten Aromaten des Carbazolsystems statt. Somit wird der Komplex zusätzlich planar chiral. In Lösung können theoretisch ein Enantio- und ein Diastereomerenpaar vorliegen,

³Doris Kunz, Institut für Anorganische Chemie, Universität Tübingen

9.1. Meinwald-Umlagerung von Epoxiden mit den Rhodiumcarbonylkomplexen 3

wobei die Diastereomere NMR-spektroskopisch unterscheidbar sein sollten.

In den aufgenommenen NMR-Spektren können jedoch keine Signalsätze für zwei Diastereomere identifiziert werden. Dies kann daran liegen, dass sich nur eins der beiden möglichen Diastereomere bildet. Andererseits könnten die chemischen Verschiebungen für die beiden Diastereomere auch sehr ähnlich sein, so dass die beiden Signalsätze aufgrund der hohen Linienbreite nicht aufgelöst werden können. Es ist jedoch wahrscheinlicher, dass es sich hierbei um einen dynamischen Austauschprozess handelt, der sich auch bei tiefen Temperaturen nicht ausfrieren lässt. Dabei könnte es sich beispielsweise um eine wechselnde Koordination des LiO-Restes an das Carbazolrückgrats beziehungsweise an Benzolmoleküle (Lösemittel) oder ein Austauschphänomen mit freien Lithiumkationen handeln.

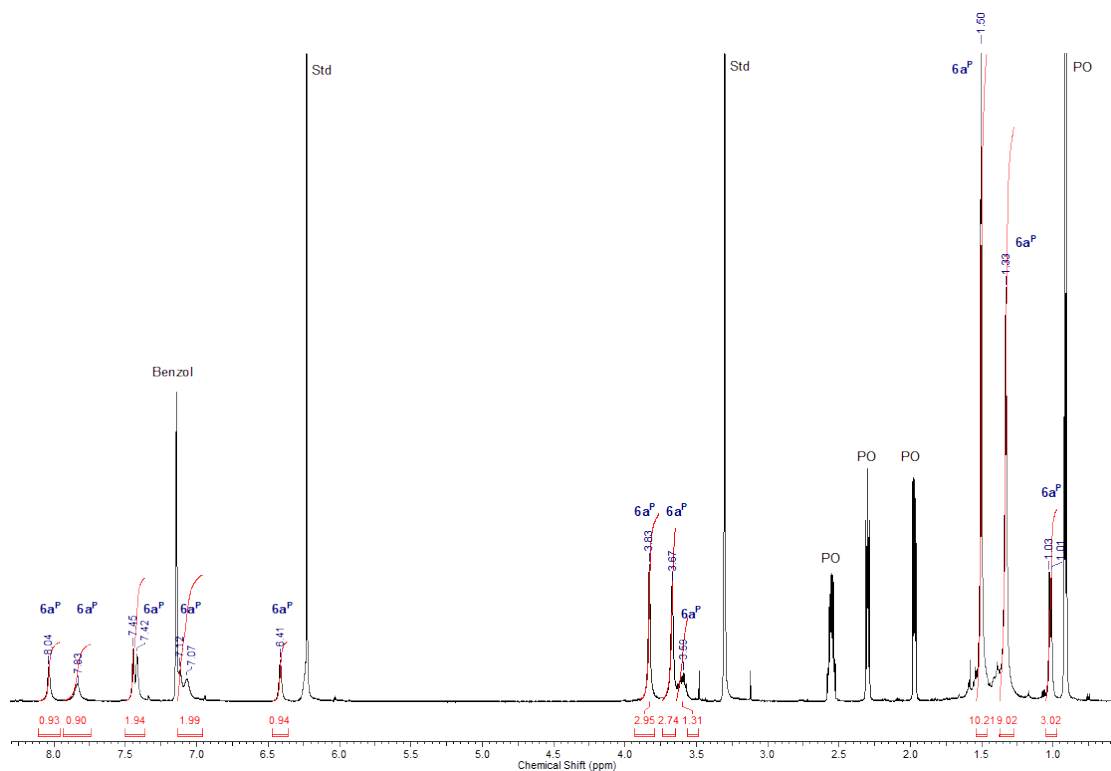


Abbildung 9.11.: ^1H -NMR-Spektrum von 6a^{P} , ungefähr 5 min nach Zugabe von 3a in C_6D_6 . Zu jeder Katalyse wurde 1,3,5-Trimethoxybenzol als interner Standard zugegeben. (PO = 1,2-Epoxypropan)

Zusammenfassend liefert die Kombination aus analytischen Daten und der berechneten DFT-Struktur gute Hinweise auf die Struktur des Rhodium(III)-Komplexes 6a^{P} in Lösung. Dabei konnte 6a als einziges Produkt eines nucleophilen Angriffs von 3a an ein Epoxid identifiziert werden. Aufgrund einer Wechselwirkung zwischen dem entstandenen Lithiumalkoholatrest und dem π -System des Liganden sind die erhaltenen

Kapitel 9. Katalyseexperimente mit heterocyclischen Dreiringen

Komplexe planar chiral. Die auftretende Linienverbreiterung im ^1H - sowie ^{13}C -NMR-Spektrum deuten auf ein Austauschphänomen hin, bei dem entweder freie Lithiumkationen oder Solventmoleküle (Benzol) beteiligt sind. Die dabei auftretenden Verbindungen könnten, in weiteren Forschungsarbeiten, eventuell durch ^7Li -Tiefstemperaturspektren identifiziert werden. Abschließend könnte über weitere DFT-Rechnungen abgeklärt werden, ob während der Reaktion zwei Diastereomere entstehen oder die Bildung eines Diastereomers thermodynamisch favorisiert ist.

9.1.3.2. Hydridwanderung und reduktive Eliminierung

Durch nachfolgende β -Hydrideliminierung (**C**) aus **6** könnte eine Rhodiumhydridspezies **IIa** entstehen, die im Anschluss durch eine reduktive Eliminierung (**D**) das Keton freisetzt. Diese konnte während der NMR-Untersuchungen jedoch nicht beobachtet werden. Es ist jedoch wahrscheinlich, dass eine solche Eliminierung extrem schnell abläuft und die entstehenden Intermediate deshalb nur schwer zu fassen sind. Alternativ könnte die Produktbildung auch durch einen konzertierten 1,2-Hydridshift (**E**) über den Übergangszustand **IIb** ablaufen.

9.1.3.3. Bildung von Deaktivierungsprodukten in THF

Die Ausbeuten der *Meinwald*-Umlagerung in Tetrahydrofuran sind deutlich schlechter als in Benzol oder Toluol. Aus diesem Grund wurde ein ^1H -NMR-Spektrum nach Zugabe des Epoxids zum Katalysatorgemisch aus **3a** und LiNTf_2 in THF-d_8 aufgenommen und mit dem in Benzol erhaltenen Spektrum verglichen. Dabei sind in dem in THF aufgenommenen Spektrum fast ausschließlich Signale für den Rhodiumkomplex **3a** zu erkennen. Die Bildung eines Komplexes vom Typ **6a** kann hier nicht beobachtet werden.

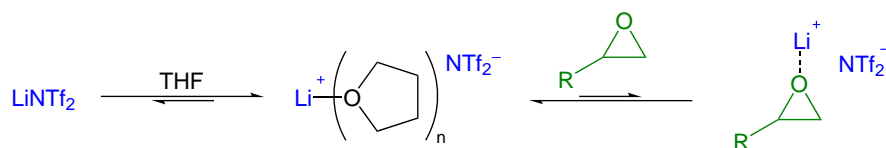


Abbildung 9.12.: Die Koordination des Cokatalysators - in diesem Fall LiNTf_2 - an THF inhibiert die Reaktion zu **6**.

Grund hierfür ist eine Koordination der als Cokatalysator eingesetzten Lewisäure durch die Solventmoleküle (THF, siehe Abbildung 9.12). Dies führt, thermodynamisch gesehen, zu einer geringeren, aktiven Konzentration der Lewisäure und damit zu weniger präaktiviertem Epoxid in der Reaktionslösung. Darauf folgend wird durch die geringe Konzentration von **I** die Bildung von **6a** verringert. Das Gleichgewicht liegt

9.1. Meinwald-Umlagerung von Epoxiden mit den Rhodiumcarbonylkomplexen **3**

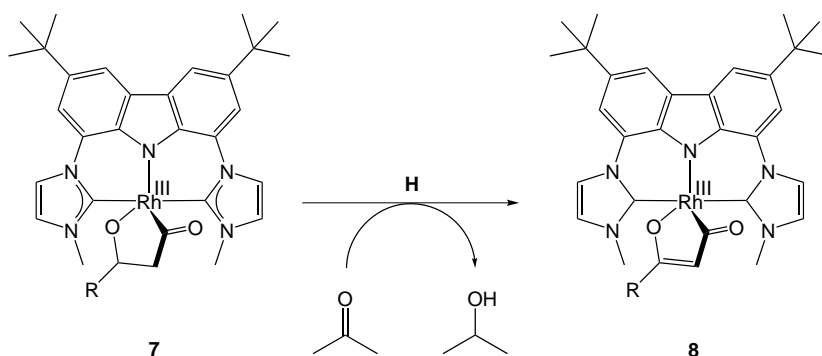


Abbildung 9.13.: Eine Transferhydrierung ausgehend von **7** führt zur Bildung eines Deaktivierungsprodukts **8**. Als Nebenprodukt liegt anschließend der entsprechende Alkohol in der Reaktionsmischung vor.

somit auf der Eduktseite (**3a** und solvatisiertes LiNTf_2).

Bei Temperaturen ab 60 °C kann die Bildung einer neuen Rhodiumspezies **8a** nachgewiesen werden. Im Gegensatz zu **6a** weist diese einen definierten Signalsatz für eine symmetrische Spezies auf und zeigt keinerlei Dynamik. Zusätzlich zu **8a** konnte auch die Bildung von Isopropanol in der Reaktionsmischung beobachtet werden. NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigen, dass **8a** das Produkt einer CO-Insertion mit anschließender Rhodacyclusbildung ist. Im Weiteren muss eine Dehydrierung stattgefunden haben, da das ^1H -NMR-Spektrum des Produkts nur noch ein Signal für ein Proton am vormaligen Epoxidfragment ($\delta = 3.96$ ppm) aufweist. In einem ^{13}C -DEPT-135-Experiment konnte das Signal der CH-Gruppe bei einer Verschiebung von 93.6 ppm detektiert werden. Die Bildung von Isopropanol während der Reaktion kann durch eine Transferhydrierung mit dem gebildeten Aceton (**H**, siehe Abbildung 9.13) erklärt werden.

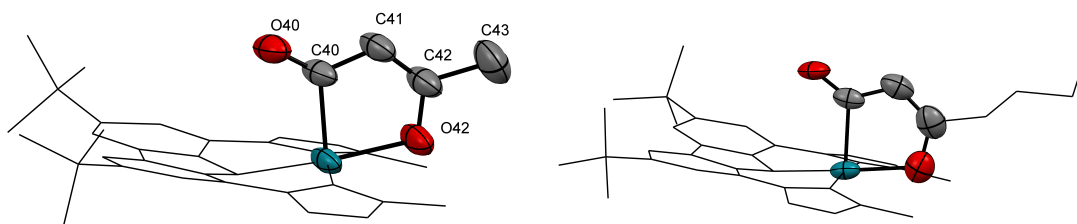


Abbildung 9.14.: Molekülstruktur von **8a^P** und **8a^H**. Das kokristallisierte Lösemittel und die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit in beiden Strukturen nicht dargestellt. Zur besseren Übersichtlichkeit sind Teile der Struktur als Drahtnetz abgebildet. Die Schwingungsellipsoide sind für 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

Aufgrund der Unlöslichkeit von **8a** in den meisten NMR-Lösemitteln konnte die ^{13}C -NMR-Verschiebung des Acylkohlenstoffs nicht detektiert werden. Von den Verbindun-

Kapitel 9. Katalyseexperimente mit heterocyclischen Dreiringen

gen $8a^R$ (R = Propylenoxid, 1,2-Epoxyhexan, Styroloxid) konnten jedoch Kristalle zur Röntgenstrukturanalyse gewonnen werden. Diese belegen in allen drei Fällen die postulierte Struktur eines ungesättigten Fünfringrhodacyclus vom Typ **8**. Die Struktur von $8a^P$ konnte bereits von *Wucher* aufgeklärt und diskutiert werden.^[54] Die im Rahmen ihrer Experimente erhaltenen Kristalle sind isostrukturell. Das Produkt $8a^H$ aus der Reaktion von **3a** und 1,2-Epoxyhexan kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$. Im Gegensatz dazu kristallisieren die aus Benzol erhaltenen, orangefarbenen Kristalle von Verbindung $8a^S$ in der triklinen Raumgruppe \bar{P} . Die Kristalle konnten aus einem Katalyseansatz gewonnen und isoliert werden. Dies zeigt, dass unter verlängerten Reaktionsbedingungen und höheren Temperaturen auch in Benzol - zumindest teilweise - eine Reaktion zu Spezies **8** stattfindet.

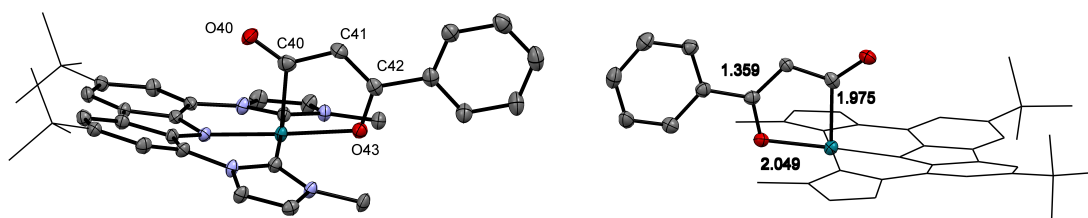


Abbildung 9.15.: Molekülstruktur von $8a^S$. Das kokristallisierte Benzol sowie die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Aus dem gleichen Grund wurden für Teile der Molekülstruktur eine Drahtnetzabbildung gewählt. Schwingungsellipsoide für 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

	$8a^P$	$8a^H$	$8a^S$
<i>Bindungslängen in Å</i>			
Rh1-C40	2.003(14)	1.998	1.997(4)
C40-C41	1.408(2)	1.417	1.432(5)
C41-C42	1.328(2)	1.328	1.372(5)
C42-O43	1.315(17)	1.305	1.296(4)
O42-C43	1.568(2)	1.545	1.495(5)
w O43-Rh1	2.073(14)	2.072	2.072(3)
<i>Bindungswinkel in °</i>			
C40-Rh1-O43	82.34(50)	82.55	81.60(13)

Tabelle 9.6.: Bindungslängen und -winkel für unterschiedliche Komplexe vom Typ **8a**.

Da **8a** scheinbar das Produkt einer Dehydrierungsreaktion ist, sollten Versuche unternommen werden, die nicht dehydrierte Spezies **7a** zu charakterisieren. Dazu wurden noch einmal stöchiometrische Umsetzungen von **3a** bei Raumtemperatur in THF durchgeführt, wobei die Reaktionszeiten deutlich (24 - 72 h) verlängert wurden.

9.1. Meinwald-Umlagerung von Epoxiden mit den Rhodiumcarbonylkomplexen 3

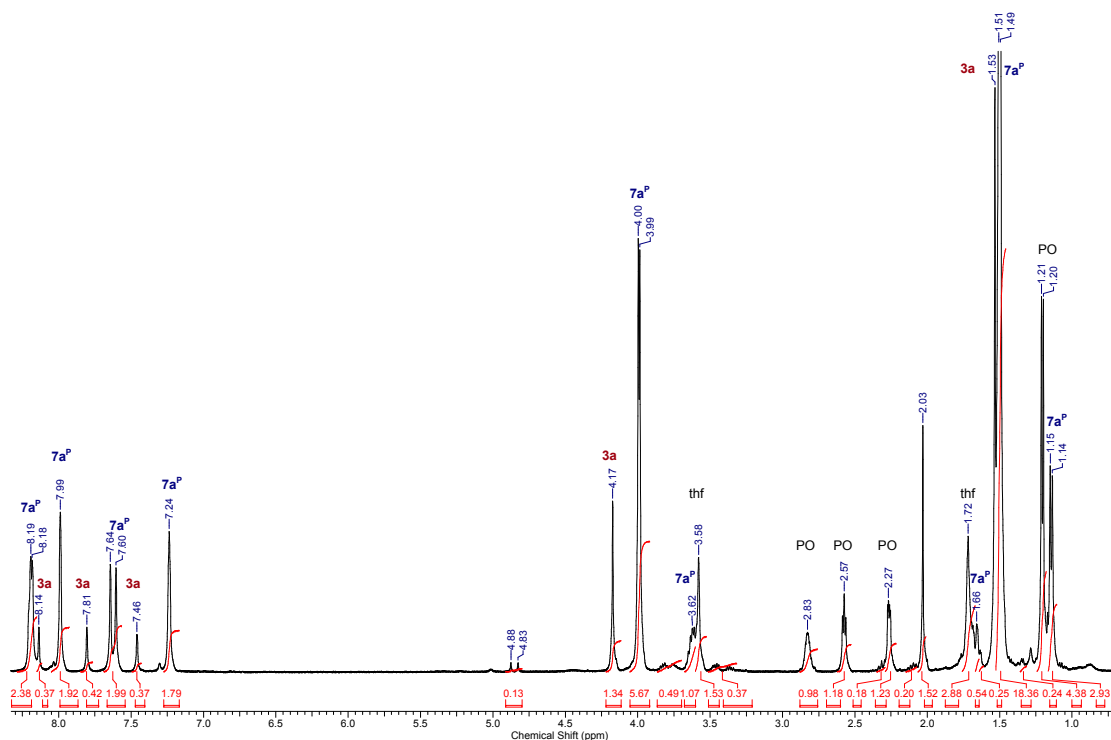


Abbildung 9.16.: ^1H -NMR-Spektrum von **3a** : **7a^P** (1:5) in THF-d_8 .

Aus einer Reaktion von **3a** mit zwei Äquivalenten Propylenoxid und einer stöchiometrischen Menge Lithiumchlorid bei Raumtemperatur ist eine Mischung aus **3a** und einem neuen Rhodiumkomplex **7** (1:5) entstanden. Der gleiche Komplex konnte unter ähnlichen Bedingungen bei $60\text{ }^\circ\text{C}$ auch aus Acetonitril erhalten werden (siehe Abbildung 9.16). Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt in diesem Fall die Bildung eines unsymmetrischen Komplexes. Es handelt sich hierbei also nicht um den dehydrierten Rhodacyclus **8a**. Während die Signale für den Epoxidrest in THF über 2D-Experimente zugeordnet werden mussten, da sie durch die Lösemittelsignale verdeckt sind, konnten sie in CD_3CN als NMR-Lösemittel problemlos detektiert werden.

Die ^{13}C -NMR-Verschiebung (THF-d_8) für das Signal des Carbonylliganden von **7a^P** liegt bei 229.4 ppm und weist eine Kopplungskonstante von 43.3 Hz auf. Dies spricht für eine Insertion des CO-Liganden in die Rhodium-Kohlenstoffbindung, da charakteristische Verschiebungen für „normal“ gebundene CO-Liganden im Bereich von 200 und 210 ppm liegen.⁴ Das ^{13}C -DEPT-135-Spektrum bestätigt zusätzlich das Vorhandensein einer CH - statt einer CH_2 -Gruppe. Das Signal ist - aufgrund der Rhodiumkopplung - zu einem Dublett aufgespalten ($^2J_{\text{RhC}} = 30.0\text{ Hz}$).

⁴Erfahrungswerte für Rhodiumcarbonylkomplexe mit dem Bimcaliganden.

Kapitel 9. Katalyseexperimente mit heterocyclischen Dreiringen

Die Bildung von **7a** aus **6a** lässt sich über die Bildung des viergliedrigen Rhodacyclus **IV** erklären (vergleiche Abbildung 9.17). Während in Benzol das Lithiumkation hauptsächlich an das geöffnete Epoxid **6** koordiniert, kann es in polaren Lösemitteln auch durch das Lösemittel koordiniert werden. Dadurch würde der Alkoholatrest frei vorliegen und es ist plausibel, dass sich **IV** über eine Koordination des Sauerstoffs an das kationische Rh^{III}-Zentrum bildet (**F**). Durch die darauffolgende Insertion des Carbonylliganden in die Rhodium-Kohlenstoffbindung (**G**) entsteht **7a**.

Komplex	¹ H-NMR: Rh-(Epoxid) [ppm]			¹³ C-NMR: Rh-CO		Lösemittel
	CH ₃	CH ₂	CH	[ppm]	ƒ [Hz]	
3a	-	-	-	199.1	71.4	THF
3a	-	-	-	199.8	71.4	Benzol
6a^P	1.04	1.37 - 1.44 (m, 2H)	3.56 - 3.63	207	95	THF
7a^P	1.16	1.65 - 1.75 (m, 2H)	3.55 - 3.66	229.4	43.3	THF
7a^P	1.14	1.56 - 1.63, 1.64 - 1.73 (m, je 1H)	3.55 - 3.66	228.8	n.d.	CH ₃ CN
8a^P	2.01	3.96 (s, 1H, CH)		189.8	89.0	CH ₂ Cl ₂

Tabelle 9.7.: Ausgewählte NMR-Verschiebungen der Rhodiumkomplexe **3a** und **6a^P** - **8a^P**.

Dass es sich bei der Reaktion von **6a** über **IV** zu **7a** um eine Gleichgewichtsreaktion handelt und **7a** somit kein Deaktivierungsprodukt der Reaktion ist, konnte durch folgendes Experiment gezeigt werden: **7a** wurde in Tetrahydrofuran generiert. Anschließend wurden alle flüchtigen Komponenten der Reaktionsmischung, insbesondere das überschüssige Epoxid, entfernt und der Rückstand wieder in THF aufgenommen. Nach zwei Tagen bei Raumtemperatur war **7a** vollständig abreagiert und es hatte sich ein gelber Niederschlag gebildet, der später als **8a** identifiziert werden konnte. Im ¹H-NMR-Spektrum konnte zusätzlich Aceton und Isopropanol detektiert werden. Dies ist nur durch eine partielle Rückreaktion von **7a** unter Freisetzung von Aceton zu erklären. Der restliche Teil von **7a** reagiert anschließend mit dem freigesetzten Aceton zu Isopropanol und **8a**.

Obwohl weder Komplexe von Typ **7** noch Komplexe vom Typ **8** während der Umlagerung in Benzol beobachtet werden, kann zumindest **8a** über die oben genannte Route hergestellt werden. Dazu wird **7a** in THF generiert, getrocknet und dann in Benzol aufgenommen. Im anschließend aufgenommenen ¹H-NMR-Spektrum können Signale für **3a** und **8a** sowie Aceton und Isopropanol detektiert werden. Eine Bildung des Rhodiumkomplexes **6a** kann unter diesen Bedingungen nicht festgestellt werden. Grund dafür könnten THF-Rückstände sein, die das Lithiumkation weiterhin koordinieren und eine Stabilisierung von **6a** verhindern. Eine genauere Aussage kann auf Basis der

9.1. Meinwald-Umlagerung von Epoxiden mit den Rhodiumcarbonylkomplexen **3**

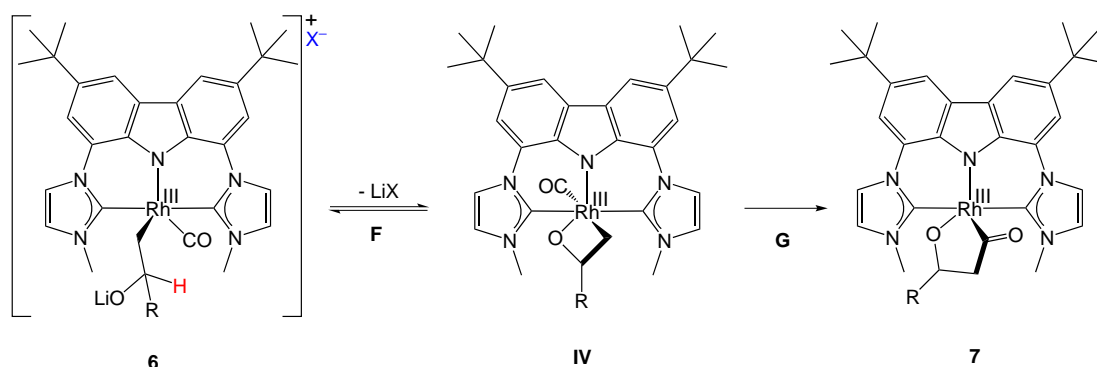


Abbildung 9.17.: Möglicher Mechanismus zur Darstellung von **7a** aus **6a** über **IV**

durchgeführten Experimenten nicht getroffen werden.

9.1.4. Einfluss der *N*-Substituenten auf die Reaktionsgeschwindigkeit

Um den Einfluss der *N*-Substituenten am *N*-heterocyclischen Carben auf die Reaktionsgeschwindigkeit zu untersuchen, wurden zuerst folgende Experimente durchgeführt: Kombinationen aus **3a** beziehungsweise **3b** plus 1,2-Epoxypropan sowie -hexan wurden in Benzol mit LiNTf_2 versetzt. Anschließend wurde die Bildung des Rhodiumkomplexes **6** per $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie quantifiziert.

Während die Umsetzung von **3a** mit beiden Epoxiden zu einer vollständigen Bildung von **6a** innerhalb von Minuten führt, sind bei der Umsetzung des ethylsubstituierten Rhodiumkomplexes **3b** zusätzlich zu **6b** weiterhin die Signale des Edukts zu detektieren. Im Verlauf der Reaktion ändert sich dies nicht. Ausschnitte der jeweiligen $^1\text{H-NMR}$ -Spektren sind in Abbildung 9.18 dargestellt. Zusätzlich zeigt sich auch ein Substrateinfluss. Während **3b** mit Propylenoxid zu 30 % zu **6b^P** abreagiert, liegt **6b^H** nur zu 10 % in der Reaktionslösung vor.

Der generelle Trend zeigt, dass mit wachsendem sterischen Anspruch des Katalysators sowie des Substrats die Konzentration von **6** in Lösung abnimmt. Das bedeutet, dass mit steigendem sterischen Anspruch des Katalysators das vorgelagerte Gleichgewicht zwischen **3** und **I** (Edukte) + **6** (Produkt) auf der Eduktseite liegt. Dies hat zur Konsequenz, dass die Produktbildung, aufgrund der niedrigen Konzentration von **6**, langsamer wird.

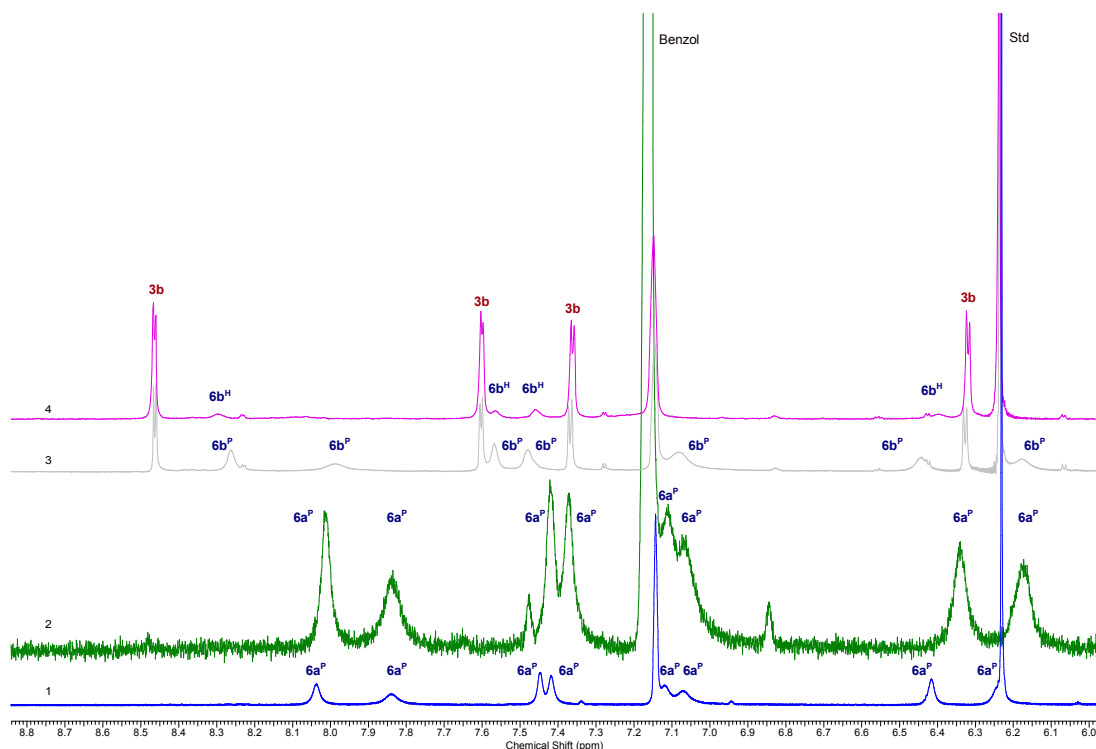


Abbildung 9.18.: ^1H -NMR-Spektren der Reaktionen von verschiedenen Epoxiden und Rhodiumkomplexen. (1) **3a** + Propylenoxid, (2) **3a** + 1,2-Epoxyhexan, (3) **3b** + Propylenoxid, (4) **3b** + 1,2-Epoxyhexan.

So konnte bereits mit den methyl- und ethylsubstituierten Katalysatoren **3a,b** gezeigt werden, dass die Größe der *N*-Substituenten am Katalysator einen entscheidenden Einfluss besitzt. Dieser Trend sollte sich auch in den Reaktionsgeschwindigkeiten sterisch anspruchsvoller Komplexe widerspiegeln. Rhodiumkomplexe mit großen *N*-Substituenten sollten gleiche Epoxide deutlich langsamer umlagern als Komplexe mit kleinen *N*-Substituenten. Um diese Annahme zu belegen, wurden zwei unterschiedliche Experimente durchgeführt. Einerseits sind im NMR-Röhrchen sogenannte „*in-situ* Tests“ durchgeführt worden. Dazu wurde das jeweilige Imidazoliumsalz **1** mit Methyllithium und $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{CO})_2]_2$ in Tetrahydrofuran versetzt und nach kurzer Reaktionszeit im Ölpumpenvakuum getrocknet. Anschließend wurde der erhaltene Feststoff, der die Rhodiumspezies **3** sowie alle weiteren Reaktionsprodukte enthält, ohne Aufreinigung in Benzol aufgenommen und mit LiNTf_2 und 20 Äquivalenten Epoxyhexan versetzt. Die Reaktionsausbeuten wurden nach zwei Stunden bestimmt und sind in Tabelle 9.8 gelistet.

9.2. Meinwald-Umlagerungen mit den carbonylfreien Katalysatoren 10,16

Katalysator	Substituent am NHC	Ausbeute [%]	
		„in situ“	„isolierter Komplex“
3a	-Methyl	40	99
3b	-Ethyl	55	-
3c	- <i>n</i> -Propyl	35	-
3d	- <i>i</i> -Propyl	35	70
3h	-Phenyl	30	15
3i	-Pyridyl	5	5
3e	-C5-	100	-
3f	-Allyl	100	-

Tabelle 9.8.: Resultate der *Meinwald*-Umlagerungen in Abhängigkeit der Substituenten am NHC. Reaktionsbedingungen: 5 mol% **3**, 30 mol% LiNTf₂, Benzol, 120 min, 60 °C. Dargestellt sind auch die Ergebnisse der Reaktion mit dem isolierten Komplex **3**.

Andererseits wurden einige Rhodiumkatalysatoren synthetisiert, isoliert und unter den gleichen Bedingungen wie im vorherigen Kapitel beschrieben umgesetzt, um die *in situ* erhaltenen Ergebnisse zu verifizieren. Dabei sind zwei generelle Tendenzen, zu erkennen. Prinzipiell liefern die isolierten Katalysatoren bessere Ergebnisse als die „in situ“ generierten Verbindungen. Das kann am Beispiel des *N*-methylsubstituierten Rhodiumkomplexes **3a** besonders eindrucksvoll gezeigt werden. Während eine quantitative Umlagerung des eingesetzten Epoxids mit dem isolierte Komplex **3a** erreicht wird, kommt es in Reaktionen mit dem *in situ* erzeugten **3a** nur zu Umsätzen von 40 %.

Zusammenfassend ist festzustellen, dass der sterische Anspruch der Substituenten den erwarteten Einfluss auf die Katalyseergebnisse besitzt: größere Substituenten führen zu geringeren Ausbeuten im gleichen Zeitfenster. Zusätzlich konnte gezeigt werden, dass die aufgereinigten Rhodiumkomplexe immer deutlich höhere Ausbeuten bezogen auf das Keton liefern als die *in situ* erzeugten Verbindungen.

9.2. Meinwald-Umlagerungen mit den carbonylfreien Katalysatoren 10,16

Die synthetisierten Komplexe **10i,j** sowie **16j** (siehe Abbildung 9.19) weisen ein hohes Potential als Katalysatoren für die *Meinwald*-Umlagerung auf, da sie aufgrund des fehlenden Carbonylliganden nicht unter CO-Insertion deaktiviert werden können. Zusätzlich sind die Komplexe von Typ **10** beziehungsweise Typ **16** aufgrund der schwachen intramolekularen Koordination des Liganden an die vierte Koordinationsstelle nucleophiler als ihre Carbonylanaloga **3**. Sie besitzen ein lewisbasisches, freies Elektronenpaar im d_{z^2} -Orbital (HOMO), welches, ähnlich wie in **3**, zum nucleophilen Angriff

Kapitel 9. Katalyseexperimente mit heterocyclischen Dreiringen

an die elektrophile Position des Epoxids befähigt ist. Zusätzlich besitzen die Komplexe ein leicht zugängliches $d_{x^2-y^2}$ -Orbital (LUMO), das nur durch die intramolekulare Koordination der *N*-Substituenten abgeschirmt wird. Dieses unbesetzte Orbital kann als Lewisäure agieren und somit die Funktion des vorher zugesetzten Cokatalysators übernehmen. Die Katalysatoren würden somit gleichzeitig als Lewisäure und -base fungieren.

Um auch die Reaktivitäten der carbonylfreien Iridiumkomplexe mit den Komplexen vom Typ **4** vergleichen zu können, wurden ebenfalls Katalysen mit diesen Verbindungen durchgeführt.

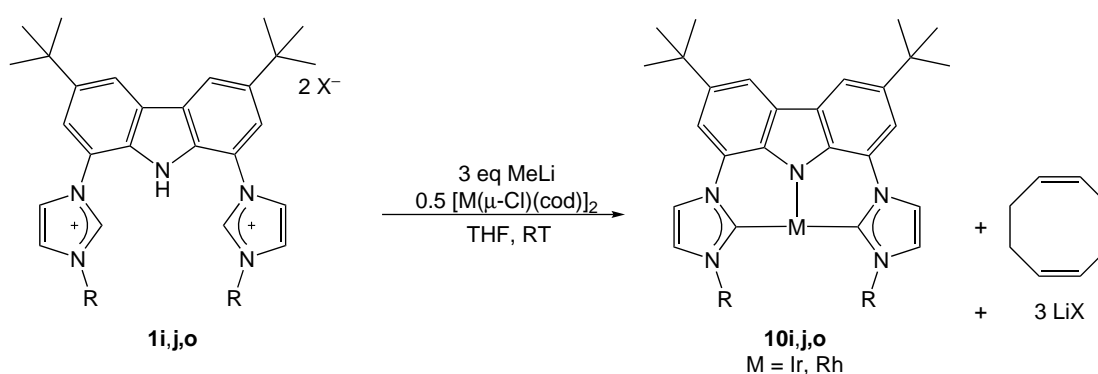


Abbildung 9.19.: Reaktionsschema zur Darstellung der CO-freien Katalysatoren.

Aufgrund der hohen Reaktivität der Verbindungen ist die Aufreinigung der Komplexe schwierig. Um trotzdem die Eignung als Katalysatoren zu testen wurden die Komplexe unter folgenden Bedingungen generiert und anschließend eingesetzt:

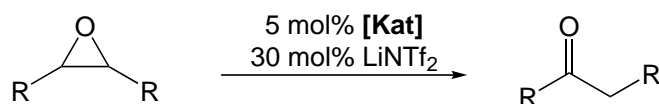
- (1) Die Katalysatoren wurden in THF- d_8 dargestellt und die erhaltene Lösung als Stammlösung eingesetzt. Im Anschluss werden jeweils 0.1 mL der Stammlösung mit den jeweiligen Katalysesubstraten und weiteren 0.4 mL Lösemittel versetzt. Die Bildung des Metallkomplexes ist auf 100 % festgesetzt und die eingesetzte Menge des Substrats auf diesen Wert bezogen. Anorganische Salze, etwaige Nebenprodukte sowie freies Cyclooctadien wurden nicht abgetrennt.
- (2) Der Komplex wurde in THF dargestellt, die Lösung im Ölpumpenvakuum getrocknet und der Rückstand in Benzol aufgenommen. Bei der Einwaage des Katalysators ist von einer Ausbeute von 100 % ausgegangen worden, obwohl vermutlich deutlich weniger der aktiven Spezies enthalten sind. Anorganische Salze, etwaige Nebenprodukte sowie freies Cyclooctadien wurden nicht abgetrennt.
- (3) Die Komplexe werden in THF dargestellt, getrocknet, mit Toluol extrahiert und die

9.2. Meinwald-Umlagerungen mit den carbonylfreien Katalysatoren 10,16

Lösung wird nochmals im Ölpumpenvakuum getrocknet. Das enthaltene Cyclooctadien wird mit Pentan ausgewaschen, dabei kommt es jedoch zu einer teilweisen Oxidation des Katalysators, so dass ein Gemisch aus Metall(I)- und Metall(III)-Spezies entsteht. Der erhaltene orangefarbene Feststoff wird als Katalysatorgemisch (insgesamt 5 mol%) eingesetzt.

(4) Die Komplexe werden in einem Gemisch aus Pentan und Tetrahydrofuran dargestellt und bei $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ausgefällt. Der erhaltene Niederschlag besteht aus den jeweiligen Komplexen zuzüglich der Lithiumsalze, die bei der Reaktion entstehen. 5 mol% dieses Gemisches werden als Katalysator eingesetzt.

(5) Die Komplexe werden direkt im verwendeten Lösemittel (Tetrahydrofuran, Benzol, Acetonitril) generiert und mit Epoxid versetzt.



Eintrag	Katalysator	Substrat	Methode	Temperatur	LM	Zeit	Ausbeute
1	10i	1,2-Epoxyhexan	1 ^a	RT	THF	2 h	0 %
2	10i	1,2-Epoxyhexan	1 ^a	60 °C	THF	2 h	0 %
3	10i	1,2-Epoxyhexan	1 ^a	RT	Benzol	2 h	0 %
4	10i	1,2-Epoxyhexan	1 ^a	60 °C	Benzol	2 h	40 %
5	10i	1,2-Epoxyhexan	4 ^a	60 °C	Benzol	2 h	35 %
6	16j	Propylenoxid	3 ^a	RT	Toluol	1 h	30 %
7	16j	Propylenoxid	3 ^a	RT	Toluol	16 h	65 %
8	16j	Propylenoxid	3 ^a	60 °C	Benzol	1 h	75 %
9	4a	Propylenoxid	isoliert ^a	60 °C	Benzol	2 h	30 %
10	4a	1,2-Epoxyhexan	isoliert ^a	60 °C	Benzol	2 h	30 %

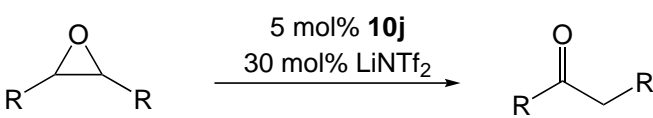
Tabelle 9.9.: Ergebnisse zur *Meinwald*-Umlagerung mit dem *N*-pyridinstubstituierten Rhodiumkomplex **10i** und den beiden Iridiumkomplexen **4a** und **16j**. Für die Ansätze wurden 5 mol% Katalysator verwendet. ^a Cokatalysator: 30 mol% LiNTf₂

Alle drei getesteten, carbonylfreien Verbindungen zeigen eine katalytische Aktivität in der *Meinwald*-Umlagerung mit lewisacidem Cokatalysator. **4a** kann unter den für **3a** optimierten Bedingungen ebenfalls eingesetzt werden. Jedoch kommt es zur Bildung einer Ir^{III}-Spezies, die die Katalyse inhibiert, so dass **4a**, verglichen mit dem eingesetzten Rhodiumkomplex, deutlich schlechtere Reaktionsumsätze (circa 30 %, 2 h, 60 °C) liefert.

Kapitel 9. Katalyseexperimente mit heterocyclischen Dreiringen

Im Gegensatz **4a** zeigt der carbonylfreie Iridiumkomplex **16j** aufgrund seiner höheren Nucleophilie eine deutlich erhöhte Reaktivität. Bereits nach einer Reaktionszeit von einer Stunde bei Raumtemperatur ist der gleiche Umsatz zu verzeichnen. Nach 16 h - unter gleichen Bedingungen - sind 65 % des eingesetzten Propylenoxids zu Aceton umgewandelt worden. Es zeigt sich also eine Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit, was auf eine Deaktivierung des Katalysators schließen lässt. Führt man die Reaktion bei 60 °C durch, so erhält man nach einer Stunde Ausbeuten von 75 %.

Als nächstes wurden die Rhodiumkomplexe **10j** und **16j** genaueren Tests unterzogen. Dabei sollte vor allem geklärt werden, ob der Zusatz eines lewissauren Cokatalysators nötig ist. In ersten Experimenten konnten für beide Katalysatoren positive Ergebnisse erzielt werden.

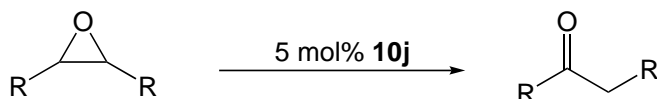


Eintrag	Methode	Temperatur	Lösemittel	Reaktionszeit	Ausbeute
1	2	60 °C	Benzol	2 h	100 %
1a	2	60 °C	Benzol	1 h	100 %
1b	2	60 °C	Benzol	30 min	100 %
2	2	RT	Benzol	2 h	100 %
2a	2	RT	Benzol	1 h	100 %
2b	2	RT	Benzol	30 min	100 %

Tabelle 9.10.: Ergebnisse zur *Meinwald*-Umlagerung mit dem Rhodiumkomplex **10j**. Für die Ansätze wurden 5 mol% Katalysator und 30 mol% LiNTf₂ verwendet.

In den ersten katalytischen Experimenten mit den synthetisierten Rhodiumkomplexen zeigte **10j** eine deutlich höhere Aktivität als **10i**. Ein Grund dafür könnte eine labilere Koordination der *N*-Homoallylsubstituenten verglichen mit den *N*-Pyridylsubstituenten sein. Darum wurde, in den weiteren Experimenten, ein besonderes Augenmerk auf die Optimierung der Reaktionsbedingungen mit **10j** als Katalysator gelegt. Dazu wurden Umsetzungen in Benzol (siehe Tabelle 9.11) bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt. Beim Einsatz von 5 mol% **10j** und 30 mol% LiNTf₂ ist das eingesetzte Epoxid nach einer Reaktionszeit von 30 min bei Raumtemperatur bereits komplett umgesetzt. Aufgrund dieser Ergebnisse wurde in weiteren Experimenten auf einen Zusatz von Lewisäuren verzichtet.

9.2. Meinwald-Umlagerungen mit den carbonylfreien Katalysatoren 10,16



Eintrag	Methode	Lewisäure	Temperatur	Lösemittel	Reaktionszeit	Ausbeute
1	2	-	60 °C	Benzol	1 h	100 %
2	2	-	RT	Benzol	30 min	100 %
3	5	-	RT	Benzol	30 min	32 %
					16 h	100 %
4	5	30 mol% LiNTf ₂	RT	THF	30 min	100 %
5	5	-	RT	THF	30 min	100 %
6	5	-	RT	THF	15 min	100 %
7	5	-	RT	Acetonitril	15 min	0 %
8	3	-	RT	THF	30 min	2 %
					180 min	11 %

Tabelle 9.11.: Ergebnisse zur *Meinwald*-Umlagerung mit dem Rhodiumkomplex **10j**. Für die Ansätze wurden 5 mol% Katalysator verwendet. Eine Lewisäure wurde nicht zugesetzt.

In den Experimenten, die ohne Zusatz von LiNTf₂ durchgeführt wurden, konnte nach *Methode 2* und kurzen Reaktionszeiten in Benzol ein quantitativer Umsatz des verwendeten Propylenoxids zu Aceton festgestellt werden (siehe Tabelle 9.11, Eintrag 1 und 2). Während der Reaktionsoptimierung für die Rhodiumcarbonylkomplexe **3** stellte sich Benzol als bestes Lösemittel heraus. Als Deaktivierungsprodukt in Tetrahydrofuran konnte der Rhodium(III)-Komplex **8a** isoliert werden, der das Produkt einer CO-Insertionsreaktion des Liganden ist. Da die Rhodiumverbindungen vom Typ **10** keine Carbonylliganden tragen, kann diese Nebenreaktion als Deaktivierungsweg ausgeschlossen werden. Aus diesem Grund wurden nachfolgend auch Reaktionen in polaren Lösemitteln durchgeführt.

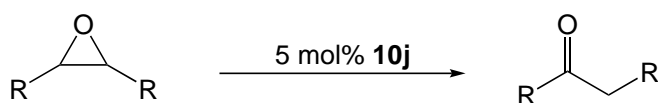
Dabei konnte festgestellt werden, dass die Darstellung der Katalysatorspezies **10j** in Tetrahydrofuran mit direkter Zugabe des Epoxids exzellente Ausbeuten bezüglich des Methylketons liefert (siehe Tabelle 9.11, Eintrag 6). Bereits in dem nach 15 Minuten aufgenommenen Protonenresonanzspektrum kann die vollständige Umsetzung des eingesetzten Propylenoxids detektiert werden. Generiert man **10j** unter den gleichen Bedingungen in Benzol, verläuft die Reaktion überraschenderweise deutlich langsamer, so dass nach 30 Minuten nur 32 % Aceton (siehe Tabelle 9.11, Eintrag 3) erhalten werden. In Acetonitril erhält man nach 16 h kein Reaktionsprodukt. Auch der Einsatz des isolierten Rhodiumkomplexes **10j** nach *Methode 3* liefert, mit einer Ausbeute von

Kapitel 9. Katalyseexperimente mit heterocyclischen Dreiringen

11 %, schlechtere Ergebnisse. Mit den durchgeführten Experimenten kann leider nicht geklärt werden, ob sich der Katalysator in THF besonders zuverlässig bildet oder ob das eingesetzte THF einen positiven Einfluss auf die Katalyse selbst hat.

Als weitere Substrate wurden 1,2-Epoxyhexan sowie Cyclohexenoxid als 2,3-disubstituierter Vertreter getestet (siehe Tabelle 9.12). 1,2-Epoxyhexan besitzt einen im Vergleich zu Propylenoxid erhöhten sterischen Anspruch. Auch der elektrophile Charakter der CH₂-Gruppe wird durch den größeren Alkylsubstituenten leicht abgeschwächt. Nach 30 Minuten Reaktionszeit in Benzol (siehe Tabelle 9.12, Eintrag 1) kann trotzdem eine quantitative Umsetzung des Edukts beobachtet werden. Eine Verkürzung der Reaktionszeit auf 15 Minuten und der Wechsel des Lösungsmittels zu Tetrahydrofuran führt immer noch zu sehr guten Ausbeuten von 87 % (siehe Tabelle 9.12, Eintrag 2).

Wie bereits für **3a** und in der Literatur beschrieben^[139,146,150], werden 2,3-disubstituierte Epoxide in *Meinwald*-Umlagerungen deutlich langsamer umgesetzt. Dieser Trend spiegelt sich auch in den hier durchgeführten Katalysen wieder (siehe Tabelle 9.12, Eintrag 3 und 4). Die dargestellten Umsetzungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt, eine Erhöhung der Temperatur sollte hier zu deutlichen höheren Ausbeuten in kürzeren Reaktionszeiten führen.



Eintrag	Methode	Katalysator	Substrat	Lösemittel	Reaktionszeit	Ausbeute
1	2	10j	1,2-Epoxyhexan	Benzol	30 min	100 %
2	5	10j	1,2-Epoxyhexan	THF	15 min	87 %
3	2	10j	Cyclohexenoxid	Benzol	24 h	50 %
4	5	10j	Cyclohexenoxid	THF	24 h	%
5	2	100	Propylenoxid	Benzol	30 min	100 %
6	5	100	Propylenoxid	THF	30 min	100 %

Tabelle 9.12.: Ergebnisse zur *Meinwald*-Umlagerung mit carbonylfreien Rhodiumkomplexen **10j** und **100** sowie verschiedenen Substraten. Für die Ansätze wurden 5 mol% Katalysator verwendet.

Setzt man den unsymmetrischen Proliganden **10** mit einem Homoallyl- und Methylsubstituenten an den NHC-Einheiten anstatt **1j** ein, so werden in den Katalysen nahezu identische Ausbeuten detektiert (siehe Tabelle 9.12, Eintrag 5 und 6).

Zusammenfassend kann man feststellen, dass durch den Einsatz des carbonylfreien Komplexes **10j** eine im Vergleich zu **3a** deutlich verbesserte katalytische Aktivität

9.3. Desoxygenierung von Epoxiden unter CO-Druck

gefunden werden konnte. Terminale, monoalkylierte Epoxide können mit **10j** bei Raumtemperatur in Benzol und erstmals auch in Tetrahydrofuran bei Reaktionszeiten unterhalb von 30 Minuten quantitativ in das entsprechende Methylketon umgelagert werden. Ein Zusatz von Lewisäuren ist nicht nötig. Damit ist **10j**, meiner Meinung nach, der Beste in der Literatur beschriebene Katalysator für die *Meinwald*-Umlagerung dieser Substrate. Die Handhabung der Reaktion ist sehr einfach: Das Bisimidazoliumsalz **1j** kann im jeweiligen Lösemittel mit Methylolithium und $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{cod})]_2$ versetzt werden. Anschließend kann das gewünschte Epoxid hinzugegeben und selektiv umgelagert werden. Auch der Proligand **10** ist unter den gleichen Bedingungen hervorragend geeignet. Ob der verringerte sterische Anspruch, in Umsetzungen mit sterisch anspruchsvollen Substraten einen positiven Einfluss hat, ist noch zu untersuchen.

9.3. Desoxygenierung von Epoxiden unter CO-Druck

Durch die Reaktion von Epoxiden mit Kohlenmonoxid entstehen mit verschiedenen Katalysatoren β -Hydroxycarbonylverbindungen. Aus literaturbekannten Reaktionen mit Übergangsmetallverbindungen als homogene Katalysatoren sind dabei je nach Reaktionsbedingungen drei Reaktionsprodukte beschrieben: β -Lactone können durch Ringexpansion, β -Hydroxyester durch den Zusatz von Alkoholen und β -Hydroxyaldehyde über Reaktionen mit Wasserstoffzusatz dargestellt werden.^[133] Das Hauptaugenmerk lag in früheren Untersuchungen auf Co_2CO_8 als Katalysator, später wurden vor allem Systeme mit unterschiedlichen Lewisäuren und $\text{Co}(\text{CO})_4^-$ als Gegenion untersucht.^[151,152] Die mechanistischen Untersuchungen stehen im Einklang mit den Ergebnissen für die Umlagerung von Epoxiden und postulieren einen nucleophilen Angriff des anionischen Cobaltfragmentes.^[153] Dies führt bei der Carbonylierung von terminalen Epoxiden zu einer CO-Insertion an der weniger substituierten Position des Dreirings. Im Fall von β -Lactonsynthesen wurden detaillierte mechanistische Untersuchungen unter anderem von den Arbeitsgruppen um *Rieger* und *Coates* durchgeführt.^[152,154-156] Sie kommen übereinstimmend zu dem Schluss, dass der Ringschluss zum Lacton den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt darstellt.

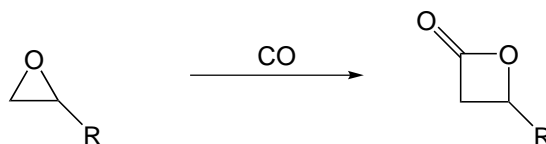


Abbildung 9.20.: Carbonylierung von Epoxiden unter CO-Druck führen zu β -Lactonen.

Analog zu den in Kapitel 9.1 beschriebenen Bedingungen wurden erste Experimente zur katalytischen Carbonylierung von Epoxiden durchgeführt. Dabei wurde der Rhodi-

Kapitel 9. Katalyseexperimente mit heterocyclischen Dreiringen

umkatalysator **3a** sowie der Iridiumkomplex **4a** unter CO-Druck mit verschiedenen Epoxiden in Benzol umgesetzt. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Umsetzung von **4a** und LiNTf_2 mit Propylenoxid unter 10 bar CO-Druck ist in Abbildung 9.21 dargestellt. Bei den mit „E“ gekennzeichneten Signalen handelt es sich um Eduktsignale (Propylenoxid), die Signale bei 5.69, 4.98, 4.91 und 0.92 ppm können einer neuen Verbindung zugeordnet werden. Dabei weisen die Signale eindeutig ein Kopplungsmuster einer Doppelbindung auf. Durch 2D-NMR-Experimente konnte eindeutig die Bildung von Propylen sowie zusätzlich von CO_2 im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum nachgewiesen werden.

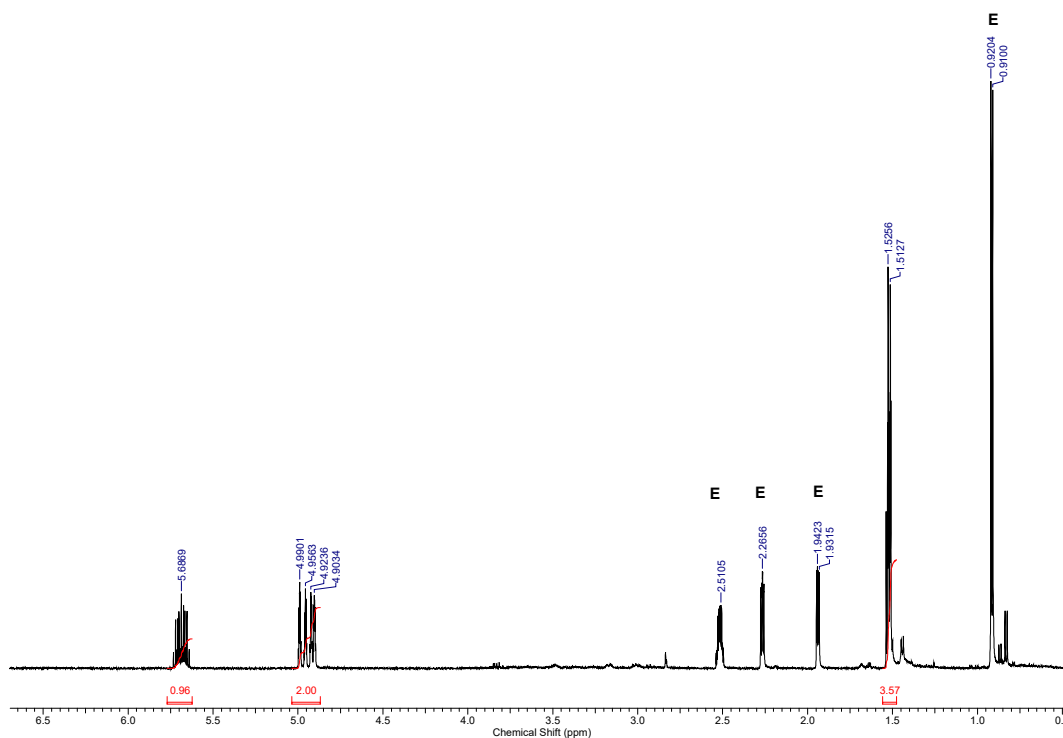


Abbildung 9.21.: Schematisches $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Umsetzung von **4a** mit Propylenoxid unter CO-Druck. Dabei entstehen Propylen und CO_2 als Produkte.

Die Produktbildung kann durch eine Desoxygenierung des Epoxids durch das eingesetzte Kohlenmonoxid erklärt werden. Eine Reaktion von Epoxiden zu Olefinen wurde bereits für einige heterogene und homogene Katalysesysteme mit verschiedenen Reduktionsmitteln beschrieben. Darunter unter anderem rhenium-^[157] und cobalt- sowie kupfer und rutheniumbasierte^[158] homogene Systeme sowie Silber- und Goldnanopartikel^[159,160]. Ein Überblick findet sich in Tabelle 9.13. Dabei wurde Kohlenmonoxid bereits als Reduktionsmittel in einem heterogen katalysierten Prozess getestet.^[161] Eine homogene Reaktion mit Kohlenmonoxid als Reduktionsmittel ist

9.3. Desoxygenierung von Epoxiden unter CO-Druck

jedoch nicht beschrieben.

Eintrag	Katalysator	Zusatz	Bedingungen	Umsatz
1	Tp ⁺ ReO ₃ , 5 mol%	PPh ₃	Benzol, 105 °C	<i>cis</i> -Stilbenoxid, 2 h, 95 % <i>trans</i> -Stilbenoxid, 120 h, 95 %
2	FeCl ₃ ^a	<i>n</i> -BuLi	THF, RT THF, reflux	<i>cis</i> -Stilbenoxid, 1.5 h, 86 % <i>trans</i> -Stilbenoxid, 5 h, 84 %
3	Co(salen), 20 mol% ^b	Na/Hg	THF, RT	<i>cis</i> -Stilbenoxid, 24 h, 99 % <i>trans</i> -Stilbenoxid, 24 h, 96 %
4	Au-NPs, 0.45 mol% ^c	Isopropanol	Toluol, 110 °C Toluol, 60 °C	<i>cis</i> -Stilbenoxid, 4 h, 99 % <i>trans</i> -Stilbenoxid, 12 h, 98 % 1,2-Epoxyheptan, 4 h, 97 %
5	Au-NPs, 0.45 mol% ^d	H ₂ (1 atm)	Toluol, 100 °C Toluol, 60 °C	<i>cis</i> -Stilbenoxid, 12 h, 98 % <i>trans</i> -Stilbenoxid, 4 h, 96 % 1,2-Epoxyheptan, 24 h, 84 %
6	Au-NPs, 0.90 mol% ^e	CO (1 atm)	Wasser, 27 °C	<i>cis</i> -Stilbenoxid, 12 h, 99 %

Tabelle 9.13.: Literaturbekannte Systeme zur Desoxygenierung von Epoxiden zu Alkenen.

^a Es wurden Mischungen aus *cis*- und *trans*-Stilben erhalten

^b Es wurden Mischungen aus *cis*- und *trans*-Stilben sowie 1,2-Diphenylethanol erhalten

^c Isomerisierungen treten nur vom *cis*- zum *trans*-Stilben auf (ca. 40%)

^d _c

^e _c

Das Hauptproblem vieler Systeme ist die selektive Desoxygenierung von *cis*- beziehungsweise *trans*-ständigen Epoxiden. In vielen Fällen tritt als Nebenreaktion oft eine Isomerisierung der gebildeten Alkene auf. Mechanistisch gesehen sind hier für die verschiedenen Systeme deutlich unterschiedliche Mechanismen zu diskutieren. Der Mechanismus für die beschriebenen Rheniumoxidsysteme wurde bereits 2012 ausführlich diskutiert.^[162] Dabei wurde die Reaktion über eine fünfgliedrige Rheniumdiolatspezies^[157] für den energetisch günstigsten Weg beschrieben. Im Gegensatz dazu verlaufen die cobaltkatalysierten Reaktionen, analog zum körpereigenen Vitamin B₁₂ System, über radikalische Zwischenstufen.^[152–156]

9.3.1. Optimierung der Reaktionsbedingungen

Da bis zum jetzigen Zeitpunkt für diese Reaktion nur wenige Rhodium^[163]- und keine Iridiumkatalysatoren bekannt sind, wurden die Komplexe **3a** und **4a** im Bezug auf

Kapitel 9. Katalyseexperimente mit heterocyclischen Dreiringen

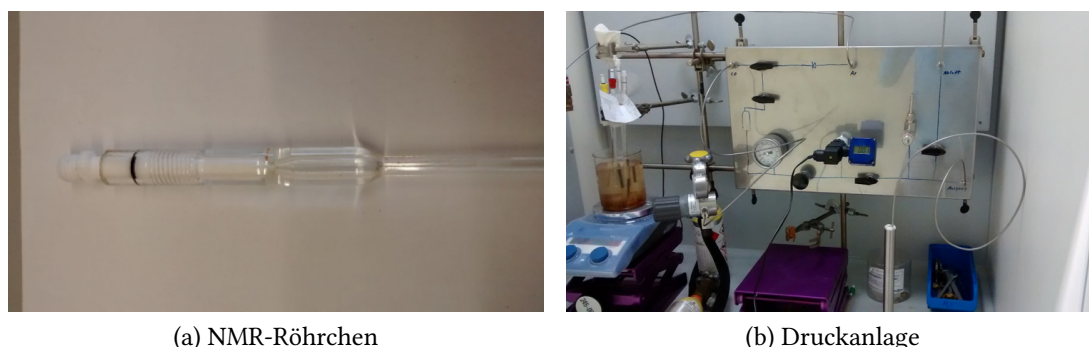
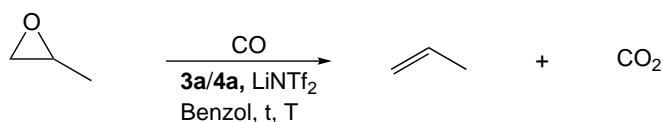


Abbildung 9.22.: Im Arbeitskreis vorhandene Möglichkeiten zum Arbeiten unter CO-Druck.

Reaktionsbedingungen und Selektivität untersucht. Alle Reaktionen unter CO-Druck wurden in Druck-NMR-Röhrchen durchgeführt (siehe Abbildung 9.22). Dabei wurden alle Reaktionskomponenten in einem Lösemittel gelöst, in das Druckröhrchen eingefüllt und anschließend mit Kohlenmonoxid begast.



Eintrag	Substrat	Katalysator (5 mol%)	CO-Druck [bar]	Temperatur [°C]	Zeit [h]	Umsatz [%]
1	Propylenoxid	3a	1	80	24	20
2	Propylenoxid	3a	10	80	10	30
3	Propylenoxid	3a	10	100	24	- ^a
4	1,2-Epoxyhexan	3a	10	80	10	30
5	1,2-Epoxyhexan	3a	10	80	60	70 + NP
6	Propylenoxid	4a	10	80	10	50
7	1,2-Epoxyhexan	4a	10	80	10	50
8	1,2-Epoxyhexan	4a	10	80	60	99
9	Propylenoxid	4a	15	100	24	80

Tabelle 9.14.: Optimierung der Reaktionsbedingungen für die Desoxygenierung mit **3a** und **4a** als Katalysatoren.

^aZersetzung von **3a**

Die Quantifizierung erfolgte anschließend über einen internen Standard (1,3,5-Trimethoxybenzol oder noch vorhandenes Schliffett). In Fällen, in denen keine Nebenprodukte auftreten kann der Umsatz auch durch direkten Vergleich der Integrale im ¹H-NMR-

9.3. Desoxygenierung von Epoxiden unter CO-Druck

Spektrum bestimmt werden.⁵ Zuerst wurden die Rhodium- und Iridiumkomplexe **3a,4a** in Reaktionen mit monoalkylierten Epoxiden bei verschiedenen CO-Drücken und Temperaturen getestet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 9.14 dargestellt.

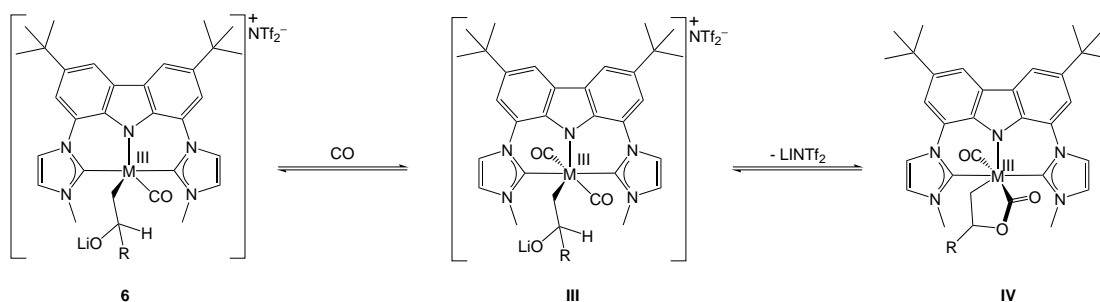


Abbildung 9.23.: Postulierter Vorschlag zum ersten mechanistischen Schritt während der Desoxygenierung.

Die Selektivität für die Alkenbildung ist sehr hoch. Nur in seltenen Fällen (Tabelle 9.15, Eintrag 3,5) kommt es zur Bildung von Nebenprodukten. Dabei handelt es sich höchst wahrscheinlich um die Bildung polymerartiger Verbindungen, die jedoch nicht weiter untersucht wurden. Bereits bei einem geringen CO-Druck von 1 bar kann die Bildung von Aceton in einer Meinwaldumlagerung als Konkurrenzreaktion deutlich reduziert werden. Unter diesen Bedingungen bilden sich mit **3a** als Katalysator maximal 5 % Aceton. Bei höheren CO-Drücken ist keine Ketonbildung zu beobachten. Prinzipiell ist es überraschend, dass die Reaktion bei höheren CO-Drücken schneller abläuft, da es sich bei Propylen und Kohlenstoffdioxid um zwei gasförmige Verbindungen handelt. Die Unterdrückung der *Meinwald*-Umlagerung lässt sich über eine Koordination eines weiteren Kohlenmonoxidliganden an **6** erklären. In einer ersten DFT-Analyse konnte ein mögliches Produkt **IV** aus CO-Insertion und zusätzlicher CO-Koordination als Minimumstruktur berechnet werden. Die Aufklärung des Mechanismus der Reaktion erfordert jedoch noch weitere experimentelle sowie theoretische Untersuchungen.

Zusammenfassend ist festzustellen, dass der Iridiumkomplex **4a** deutlich bessere Ausbeuten in der Desoxygenierung von Epoxiden liefert als der Rhodiumkomplex **3a**. Ein Grund dafür ist die Stabilität der Verbindung bei erhöhten Temperaturen. Während **4a** bei 100 °C sehr gute Ergebnisse mit extrem hoher Selektivität für das Alken zeigt, kann für den Rhodiumkomplex **3a** unter diesen Bedingungen die Bildung von metallorganischen sowie organischen Nebenprodukten beobachtet werden. Als Lösemittel für die Reaktionen hat sich Benzol beziehungsweise Toluol bewährt, weiterhin wird LiNTf₂ als Lewisäure verwendet. Reaktionen in THF oder ohne Cokatalysator führen

⁵ In einigen Fällen wurde auf diese Methode zurückgegriffen, da nicht immer garantiert werden konnte, dass sich der zugesetzte Standard vollständig im Lösemittel gelöst hat.

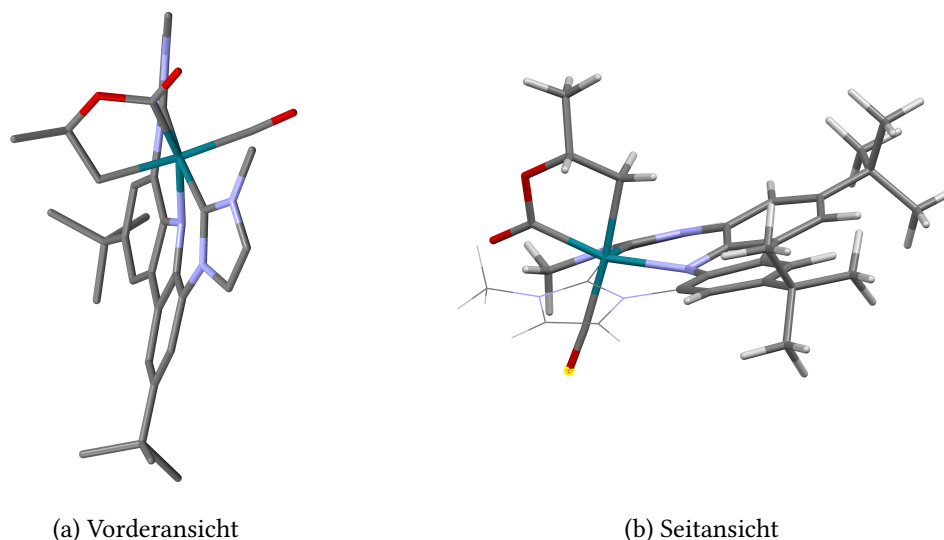


Abbildung 9.24.: DFT-Struktur (BP86/def2-SVP) eines möglichen Intermediats IV in der Decarbonylierung von Propylenoxid.

zu einer deutlichen Verschlechterung der Reaktionsumsätze. Für die Desoxygenierung von Propylenoxid und 1,2-Epoxyhexan konnten keine Unterschiede in den Reaktionsgeschwindigkeiten festgestellt werden. Die Ausbeuten bei Propen beziehen sich dabei auf den im Benzol gelösten Anteil.

9.3.2. Reaktionen mit unterschiedlichen Substraten

Um die Selektivität des Iridiumkatalysators **4a** im Bezug auf *cis*- beziehungsweise *trans*-substituierte Epoxide zu testen, wurden erste Reaktionen mit 2,3-Epoxybutan durchgeführt. Dabei konnte reproduzierbar eine deutlich höhere Reaktivität bezüglich des *cis*-substituierten Edukts erkannt werden. Während nach 24 h Reaktionszeit circa 75 - 85 % des *cis*-Edukts umgesetzt sind, kann beim *trans*-Epoxybutan nur ein Umsatz von etwa 5 % festgestellt werden (siehe Tabelle 9.15). Diese Beobachtung deckt sich mit der Reaktivität in der *Meinwald*-Umlagerung. Die Reaktionsumsätze können hier nicht genauer angegeben werden, da es sich bei den Produkten um Gase handelt, die auch bei hohen Drücken nicht vollständig im NMR-Lösemittel gelöst bleiben. In einigen Reaktionen bilden sich, zusätzlich zu den Alkenen als Hauptprodukt, weitere organische Nebenprodukte. Diese konnten aus zeitlichen Gründen jedoch nicht genauer untersucht werden. Dies sollte ein Ziel für die weitere Optimierung der Reaktion sein.

9.3. Desoxygenierung von Epoxiden unter CO-Druck

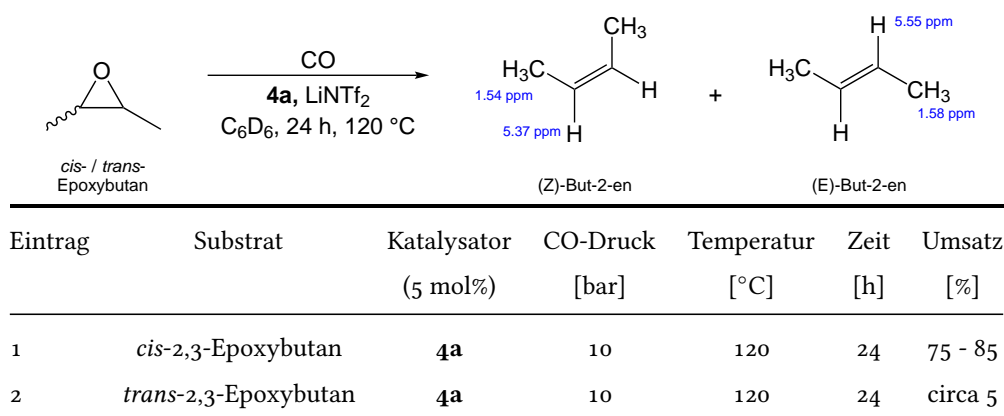


Tabelle 9.15.: Optimierung der Reaktionsbedingungen für disubstituierte Epoxide

In den Experimenten mit *trans*-2,3-Epoxybutan konnte im ^1H -NMR-Spektrum immer ein Produkt mit einer größeren Tieffeldverschiebung, verglichen mit den Reaktionen mit *cis*-2,3-Epoxybutan, generiert werden. Generell sind die CH-Protonen transsubstituierter Alkene stärker ins Tieffeld verschoben.⁶ Daraus wird geschlossen, dass während der Desoxygenierung keine Isomerisierung der Verbindungen eintritt, so dass sich aus dem eingesetzten *cis*-2,3-Epoxybutan immer (Z)-But-2-en bildet. Dies gilt umgekehrt auch für *trans*-2,3-Epoxybutan. Diese Aussage stützt sich momentan nur auf die chemischen Verschiebungen der Produkte im ^1H -NMR-Spektrum und sollte über 2D-Experimente abgesichert werden.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die ersten Reaktionen mit 2,3-disubstituierten Epoxiden deutlich langsamer verlaufen. Dabei wird das *cis*-substituierte Epoxid deutlich schneller desoxygeniert. Eine Isomerisierung der Produkte von *cis*- zu *trans*-Buten konnte nicht festgestellt werden. In den Reaktionen bilden sich zusätzlich zu den Alkenen auch Nebenprodukte. Die Desoxygenierung von disubstituierten Epoxiden sollte in folgenden Arbeiten weiter optimiert und entstehende Nebenprodukte identifiziert werden.

⁶Die Daten für die reinen But-2-ene (kein NMR-Lösemittel) wurden über die *Spectral Database for Organic Compounds* des National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST) in Japan (<http://sdbs.db.aist.go.jp>) abgefragt.

9.4. Umlagerung von Azirdinen

Die Isomerisierung von Azirdinen ist im Vergleich zu Epoxiden deutlich weniger untersucht. Erst im Jahr 2003 publizierte die Arbeitsgruppe *Ney* eine palladiumkatalysierte Umlagerung, die zu den jeweiligen Ketiminen führt.^[164] Dabei führt die Umlagerung von sulfonylsubstituierten Azirdinen zu den jeweiligen Iminen, die in der aktuellen Literatur als Synthons in verschiedenen organischen Transformationen beschrieben sind.^[165] Durch den Elektronenzug der N-Sulfonylgruppe wird die C=N-Bindung der erhaltenen Imine aktiviert, so dass diese im Anschluss für weitere nucleophile Additionen beispielsweise zur Darstellung von β -Aminosäurederivaten sowie Oxaziridinen, eingesetzt werden können.

Es gibt bereits eine breite Palette von Synthesestrategien zur Darstellung dieser Derivate, diese sind jedoch oft mit unzureichenden Ausbeuten und einer aufwendigen oder teuren Reaktionsführung verknüpft. Die Umlagerung von Azirdinen ist hingegen atomökonomisch und mit wenig Aufwand verbunden. Sie verläuft mechanistische gesehen analog zu den Umlagerungen von Epoxiden. Das Reaktionsprotokoll von *Ney* und Mitarbeitern nutzt mit $\text{Pd}(\text{PCy}_3)_2$ einen Palladium(o)-Katalysator mit koordinierten Phosphanliganden und führt zu Ausbeuten zwischen 70 und 80 Prozent.^[164] Der Einsatz von elektronenreichen Phosphanen erhöht dabei die Reaktionsausbeuten, indem die oxidative Addition an den elektronenreichen Palladiumkomplex beschleunigt wird. Dies steht im Einklang mit den mechanistischen Beobachtungen.^[133]

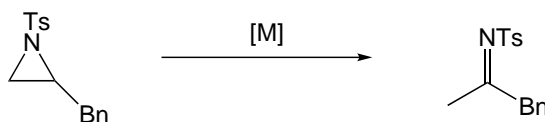


Abbildung 9.25.: Die Umlagerung von Azirdinen führt zu Ketiminen.

Da die Rhodiumkomplexe **3** im Bezug auf Epoxidöffnungen bereits mit sehr guten Ergebnissen untersucht wurde, sollte der Einsatz dieser Verbindungen auf Aziridine übertragen werden. Ein Problem in diesem Zusammenhang stellt jedoch die Aktivierung mit einer Lewisäure als Cokatalysator dar. Während die Interaktion von Lewisäure und den freien Elektronenpaaren des Epoxids sehr gut funktioniert, ist eine Wechselwirkung zwischen Aziridinstickstoff und einer Lewisäure nur bei *N*-alkylierten Azirdinen günstig. Polare, sauerstoffhaltige *N*-Substituenten wie Sulfonylgruppen führen häufig zur Koordination der Lewisäure an den enthaltenen Sauerstofffunktionalitäten.^[166] Dies führt zu einer verminderten Aktivität für einen nucleophilen Angriff durch die Rhodiumkatalysatoren **3** an den Dreiring. Eine Ringöffnung mit **3** ist trotzdem für *N*-Tosylazirdine denkbar, da diese durch die elektroneivere Sulfonylgruppe zu einem gewissen Grad präaktiviert sind. Die Wahl einer Lewisäure die eine deutliche höhere

Affinität zum Stickstoff in Vergleich zum Sauerstoff besitzt ist eine weitere Alternative.

9.4.1. Optimierung der Reaktionsbedingungen

Ausgangspunkt für die Optimierung waren die für **3a** und LiNTf_2 gefundenen Reaktionsbedingungen. Als Ausgangsverbindungen wurden *N*-Tosylaziridine verwendet (siehe Abb. 9.26), da diese in der Literatur die am meisten beschriebene Unterklasse für eine nucleophile Substitution ist. Außerdem sind die Verbindungen stabiler als ihre NH-substituierten Analoga und einfacher herzustellen.

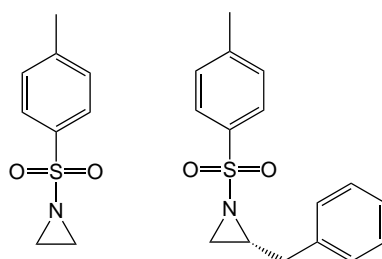


Abbildung 9.26.: In den Umlagerungs- beziehungsweise Carbonylierungsreaktionen verwendete Aziridine.

Eine Umlagerung konnte bei Temperaturen bis $80\text{ }^\circ\text{C}$ weder in THF noch in Benzol erzielt werden. Deswegen wurden im Anschluss zusätzlich AlCl_3 und Tris(pentafluorophenyl)boran (BCF) als stärkere Lewisäure getestet. Im Falle des BCF kam es zu keiner Produktbildung. In diesem Fall ist es wahrscheinlich, dass es zu einer Reaktion zwischen **3a** und dem eingesetzten Cokatalysator kommt. Diese Reaktion sowie deren Produkte wurden aus Zeitgründen jedoch nicht weiter untersucht. Reaktionen mit Aluminiumtrichlorid in Benzol führen zu einer Friedel-Crafts-Arylierung des Azirdins, welche in der Literatur bereits ohne Übergangsmetallkatalysator beschrieben ist.^[167–169] Reaktionen in THF zeigen keinerlei Produktbildung. **Zusammenfassend** konnte mit **3a** unter den getesteten Reaktionsbedingungen keine Umlagerung erreicht werden. In weiteren Arbeiten sollten die Reaktivität mit den CO-freien Rhodium- und Iridiumkomplexen **10** und **16** untersucht werden. Aufgrund ihrer molekularen Struktur sind diese eventuell in der Lage die eingesetzten Aziridine zu Präaktivieren und gleichzeitig nucleophil zu öffnen.

9.5. Carbonylierungen von Aziridinen

Der katalytische Einbau von Kohlenmonoxid in Aziridine führt im besten Fall zu β -Lactamen, die wiederum den Grundkörper für die heutigen penicillinbasierten Antibiotika bilden.^[168,170,171] Aufgrund der großen Bedeutung der Reaktionsprodukte ist die Carbonylierung von Aziridinen unter hohen Drücken mit Übergangsmetallkatalysatoren gut untersucht.^[133]

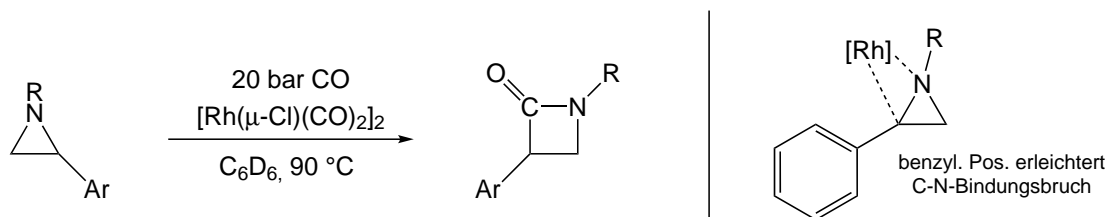


Abbildung 9.27.: Reaktionsschema zur Carbonylierung von Aziridinen mit $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{CO})_2]_2$ und Kohlenmonoxid (links), sowie die für die Regioselektivität relevante Zwischenstufe (rechts).
 Als erster Katalysator wurde $[\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{Cl})]_2$ zu Beginn der 80iger Jahre in der Arbeitsgruppe um *Alper* untersucht. Dieser lagert arylsubstituierte Aziridine in durchschnittlichen Ausbeuten aber regio- und enantioselektiv in die korrespondierenden β -Lactame um.^[171,172] Dabei erfolgt der Angriff des Katalysators über eine Präkoordination des Arylrestes (R_{Aryl}), so dass die anschließende Carbonylierung immer an der N-C(R_{Aryl})-Bindung stattfindet.^[173] In diesem Fall wird die Ringöffnung vor allem durch die lewisacidischen Eigenschaften des Katalysators hervorgerufen.

Das zweite, bekannte System ist ein Nickel(o)-Katalysator der in Kombination mit Lithiumiodid eingesetzt wird. Über eine zweifache nucleophile Substitution bilden sich auch hier β -Lactame als Produkte. Wie üblich für nucleophile Substitutionen erfolgt der Angriff des Iodids hier am sterisch weniger gehinderten Kohlenstoffatom des Aziridinrings. Sterisch anspruchsvolle Substituenten verlangsamen dabei die Reaktionsgeschwindigkeit. Durch eine weitere $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion erfolgt die Reaktion über Inversion am chiralen Kohlenstoff.^[170,171] Aufgrund der unterschiedlichen Reaktivität der Katalysatoren bildet sich im Vergleich zur Reaktion mit $[\text{Rh}(\text{Cl})(\text{CO})_2]_2$ ein anderes Regioisomer.

Der bekannteste Katalysator für die Carbonylierung von Aziridinen basiert auf einem Cobaltsystem, bei dem $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ als Präkatalysator eingesetzt wird und das von den Gruppen um *Alper* und *Coates* ausführlich untersucht wurde. Es können aryl- und alkylsubstituierte Aziridine unter Inversion am chiralen Zentrum carbonyliert werden.^[171,174] Die Untersuchung des Reaktionsmechanismus legt eine nucleophile Ringöffnung, gefolgt von einer CO-Insertion und einer reduktive Eliminierung nahe und ist

9.5. Carbonylierungen von Aziridinen

analog zur Reaktion von Epoxiden. Ein wichtiger Unterschied ist jedoch der geschwindigkeitsbestimmende Schritt beider Reaktionen. Während bei Epoxiden die Bildung des Vierrings geschwindigkeitsbestimmend ist, ist bei Aziridinen die Ringöffnung der geschwindigkeitsbestimmende Schritt.

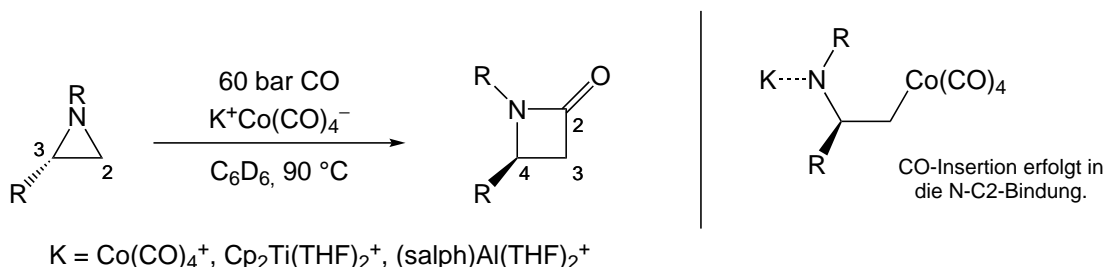


Abbildung 9.28.: Reaktionsschema zur Carbonylierung von Aziridinen mit $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ und Kohlenmonoxid (links), sowie die für die Regioselektivität relevante Zwischenstufe (rechts).

Die von *Coates* untersuchten Systeme $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{THF})_2]^+[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ (kurz: [Ti]) und $[(\text{salph})\text{Al}(\text{THF})_2]^+[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ (kurz: [Al]) reagieren mit benzyl- (5 mol% [Ti]) und tosylgeschützten (5 mol% [Al]) Aziridinen bei 60 °C in Ausbeuten von über 90% in 6 h. Der größte Nachteil der Reaktion ist der hohe CO-Druck von 60 bar.^[152] Da die Desoxygenierung der Epoxide mit **3a** und **4a** schon bei 10 bar hohe Reaktionsumsätze liefert, sollen diese Katalysatoren auch für die Umlagerung von Aziridinen getestet werden.

9.5.1. Erste Experimente und Ergebnisse

In den Experimenten zur Umlagerung von Aziridinen zu Ketiminen konnte keine Reaktion beobachtet werden. Die ist eigentlich ein Hinweis drauf, dass der eingesetzte Rhodiumkomplex **3a** nicht in der Lage ist die Kohlenstoff-Stickstoffbindung des Substrates nucleophil zu aktivieren. Dies ist auch für eine Carbonylierungsreaktion der entscheidende Reaktionsschritt. Trotzdem wurden erste Experimente unter CO-Druck (10 bar CO, 5 mol% **3a**, 30 mol% LiNTf_2) durchgeführt. Überraschenderweise konnte im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum die Bildung eines neuen Produkts beobachtet werden. Aus zeitlichen Gründen konnte die Molekülstruktur des organischen Produktes nicht abschließend geklärt werden. Die Optimierung der katalytischen Bedingungen sowie die Aufklärung der Reaktionsprodukte sollten in weiteren Arbeiten durchgeführt werden.

Komplexe der Münzmetalle (Kupfer, Silber, Gold) mit NHC-Liganden wurden hinsichtlich Synthese, Eigenschaften und Anwendungen umfassend untersucht.^[175-178] Theoretische Untersuchungen zeigen, dass die Metall-NHC-Bindungsstärke den folgenden Trend aufweist: Au > Cu > Ag. Dabei sind die Wechselwirkungen zwischen NHC und Metall hauptsächlich elektrostatischer Natur. Nur ein kleiner Teil der Bindungsenergie kann einer kovalenten Wechselwirkung - die hauptsächlich einen σ -Donorcharakter aufweist - zugeschrieben werden.^[175,179]

Zusätzlich zu ihren katalytischen Eigenschaften werden in der aktuellen Literatur häufig die Lumineszenzeigenschaften dieser Verbindungen beschrieben. Bei der Untersuchung verschiedener Silber- und Goldkomplexe wurde festgestellt, dass die Lumineszenz hauptsächlich ligandbasiert stattfindet. Nur selten spielen metallbasierte Übergänge eine Rolle.^[177,180-183] Durch eine sinnvolle Auswahl und Modifikation der Liganden kann das Potential für Anwendungen - beispielsweise in LEDs oder als optische Sensoren - beeinflusst werden.^[32,184,185]

Im Rahmen dieses Kapitels werden die Koordinationseigenschaften des Bimcaliganden hinsichtlich der Koordination an Kupfer- und Goldzentren in verschiedenen Oxidationsstufen untersucht. Unterschiedlichste organischen Verbindungen basierend auf einem Carbazolgrundkörper wurden aufgrund des delokalisierten π -Systems bereits als organische Emittler untersucht.^[186,187] Zusätzlich werden dreifach koordinierte Kupfer(I)-Komplexe in der Literatur häufig als stark lumineszierende Komplexe beschrieben.^[188,189] Die in Kapitel 4.1 beschriebenen Lithiumverbindungen **2** zeigen eine Lumineszenz im UV/Vis. Aus diesem Grund sollten die Komplexe des Liganden mit Kupfer und Gold als Zentralatom synthetisiert und ihre Eigenschaften charakterisiert werden.

10.1. Kupferkomplexe

Obwohl bekannt ist, dass Kupfermaterialien häufig Photolumineszenzeigenschaften aufweisen, werden Kupfer-NHC-Verbindungen selten auf ihre Eignung als Lumineszenzmaterialien untersucht. In einem Übersichtsartikel der Gruppe um *Lin* werden verschiedene Silber- und Gold-NHC-Verbindungen als lumineszente Verbindungen genannt, es wird jedoch kein einziger Kupferkomplex mit derartigen Eigenschaften beschrieben.^[175]

In den beiden Oxidationsstufen +I/+II stellen Kupferkomplexe sehr reaktive Verbindungen dar. Hieraus ergibt sich ihr hohes Potential als Katalysatoren in organischen Reaktionen^[190,191], darunter vor allem für konjugierte Additionen^[192], allylische Substitutionen^[193], Carbonylierungen und Carboxylierungen sowie Cycloadditionen^[194].

Kapitel 10. Komplexe der Münzmetalle

Durch die variablen Eigenschaften der NHC-Liganden finden die entsprechenden Kupferkomplexe heute Anwendung in verschiedenen Prozessen, wie beispielsweise der industriellen CO_2 -Reduktion.^[178,195] Im Vergleich zu ihren Phosphananaloga sind die Kupfer-NHC-Komplexe einfacher herzustellen und stabiler gegenüber Sauerstoff sowie Wasser und hohen Temperaturen.^[175]

Trotz dieser hervorragenden Eigenschaften sind Kupfer-NHC-Komplexe im Vergleich zu Verbindungen anderer Münzmetalle deutlich weniger untersucht. Der erste Kupfer(I)-Komplex mit einem NHC-Liganden wurde 1993 von der Arbeitsgruppe um *Arduengo* synthetisiert.^[196] Die im Folgenden synthetisierten Komplexe entsprechen hauptsächlich den folgenden Typen: $[\text{Cu}(\text{NHC})(\text{Halogenid})]$, $[\text{Cu}(\text{NHC})(\text{Ligand})]$ oder $[\text{Cu}(\text{NHC})_2]^+\text{X}^-$ -Typ.^[175]

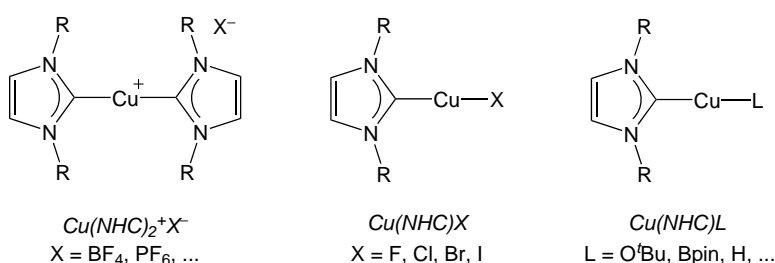


Abbildung 10.1.: CuI basierte NHC-Komplexe können in kationische Verbindung vom $[\text{Cu}(\text{NHC})_2]^+\text{X}^-$ -Typ und neutrale Verbindungen vom Typ $[\text{Cu}(\text{NHC})(\text{Halogenid})]$ oder $[\text{Cu}(\text{NHC})(\text{Ligand})]$ eingeteilt werden.

10.1.1. Darstellung von Kupfer(I)-Verbindungen

Die Darstellung von Kupfer(I)-Komplexen des Bimcaliganden gestaltete sich sehr schwierig, da die Koordination durch den Pincerliganden aufgrund der d^{10} -Konfiguration in Konkurrenz zu einer linearer Koordination durch zwei NHC-Einheiten steht (siehe Abbildung 10.1).^[179] Dies könnte im Weiteren zur Ausbildung von Koordinationspolymeren führen. Der Einsatz von rigiden, tripodalen Liganden in der Koordinationschemie des Kupfers führte bereits in der Literatur zu besonderen Strukturmotiven.^[33,197,198] Die Komplexe besitzen eine Koordinationszahl größer zwei und weisen im Festkörper häufig Metall-Metallwechselwirkungen auf. Oft bilden sich Dimere oder netzartige Strukturen aus, die in Lösung einer hohen Fluktuation unterliegen.^[33] *Danopolous*¹ beschreibt ein ähnliches Verhalten in der Synthese eines Kupfer-Bis(NHC)-Pincerkomplexes mit einem Pyridindonor im Rückgrat. Die Signale im ^1H -NMR-Spektrum dieser Verbindung sind breit und weisen eine Dynamik auf. Aus der Lösung kristallisiert der in Abbildung 10.2 (links) gezeigte Komplex. Auch die Arbeitsgruppen um *Togni* und *Arnold* konnten

¹Unveröffentlichte Daten in [33]

bereits außergewöhnliche Struktur motive mehrkerniger Kupferverbindungen veröffentlichten. Dabei sind die Kupferzentren verbrückend über ein einziges NHC (*Togni*) oder einen anionischen Sauerstoffdonor koordiniert.^[197,198] Die Strukturvielfalt geht jedoch weit über die gezeigten Beispiele hinaus.

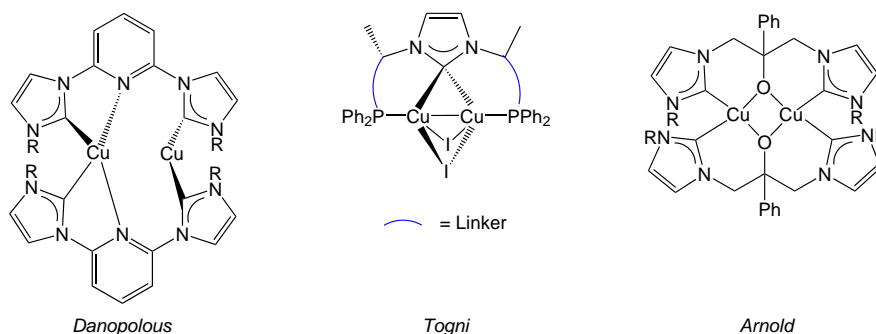


Abbildung 10.2.: Strukturen ausgewählter Kupfer(I)-Komplexe mit tridentaten NHC-Liganden.

Ausgehend von verschiedenen Imidazoliumsalzen **1** wurde durch Deprotonierung mit unterschiedlichen Basen und anschließender Zugabe von verschiedenen Kupfervorstufen eine direkte Synthese von dreifach koordinierten [Cu(bimca)]-Verbindungen mit T-förmiger Geometrie angestrebt (siehe Abbildung 10.3). Weiterhin wurden die Reaktionsbedingungen und die Stöchiometrie variiert. Es wurden einerseits Kupferhalogenide aber auch Vorstufen mit schwach koordinierenden Anionen wie Triflat oder Tetrafluoroborat eingesetzt, um den Einfluss des Anions auf den Koordinationsmodus zu untersuchen. Als Basen wurden hauptsächlich Methyllithium und Kaliumhexamethyldisilazan eingesetzt. Eine Übersicht über die Ergebnisse ist in Tabelle 10.1 dargestellt.

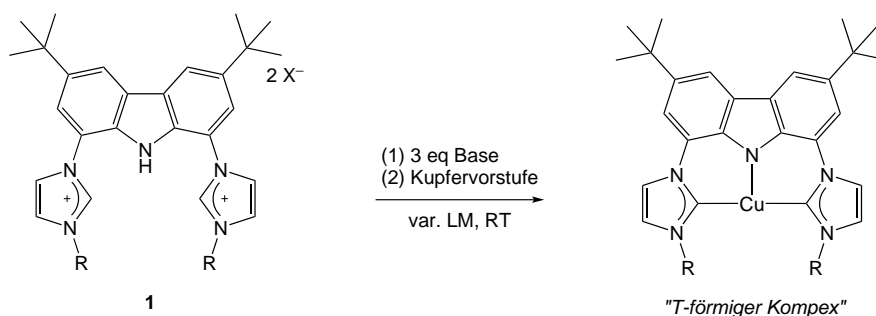


Abbildung 10.3.: Darstellungsversuche für Kupfer(I)-Verbindungen unterschiedlich substituierter Bimcaliganden.

Die Umsetzungen von **1a** lieferten in allen durchgeführten Reaktionen eine Mischung von zwei bis drei verschiedenen Produkten. Dies ist unabhängig von der gewählten Kupfervorstufe und der eingesetzten Base. Ein typisches NMR-Spektrum ist in Abbildung 10.4 abgebildet und die Signale der entstandenen zwei Hauptprodukte sind markiert. Es bildet sich eine gut definierte Spezies **20a** und eine Spezies **21a** mit sehr breiten Signalen

Kapitel 10. Komplexe der Münzmetalle

in einem Verhältnis von eins zu drei (**20a** : **21a**). **20a** zeigt einen Signalsatz, der auf eine axiale Symmetrieebene im Molekül schließen lässt. Das Signal für die *tert*-Butylgruppen befindet sich bei einer chemischen Verschiebung von 1.53 ppm (18H), während die Methylgruppen am NHC ein Signal bei 4.19 (6H) hervorrufen. Die vier Signale für die aromatischen Protonen befinden sich bei 7.43, 7.73, 8.09 und 8.29 ppm (jeweils 2H). Alle Signale zeigen Resonanzen in dem für Metallkomplexe des Bimcaliganden üblichen Bereich, was zunächst auf eine klassische, meridionale Koordination eines Liganden an ein Kupferzentrum schließen lässt. In einigen Ansätzen konnte außerdem eine dritte, unsymmetrische Verbindung **22a** detektiert werden. Die Molekülstrukturen der unterschiedlichen Verbindungen **20a** - **22a** sind via NMR-Spektroskopie nicht genau zu identifizieren. Im weiteren Verlauf dieses Kapitels werden jedoch ihre Strukturen im Festkörper diskutiert und ein Zusammenhang zur Struktur in Lösung gezogen.

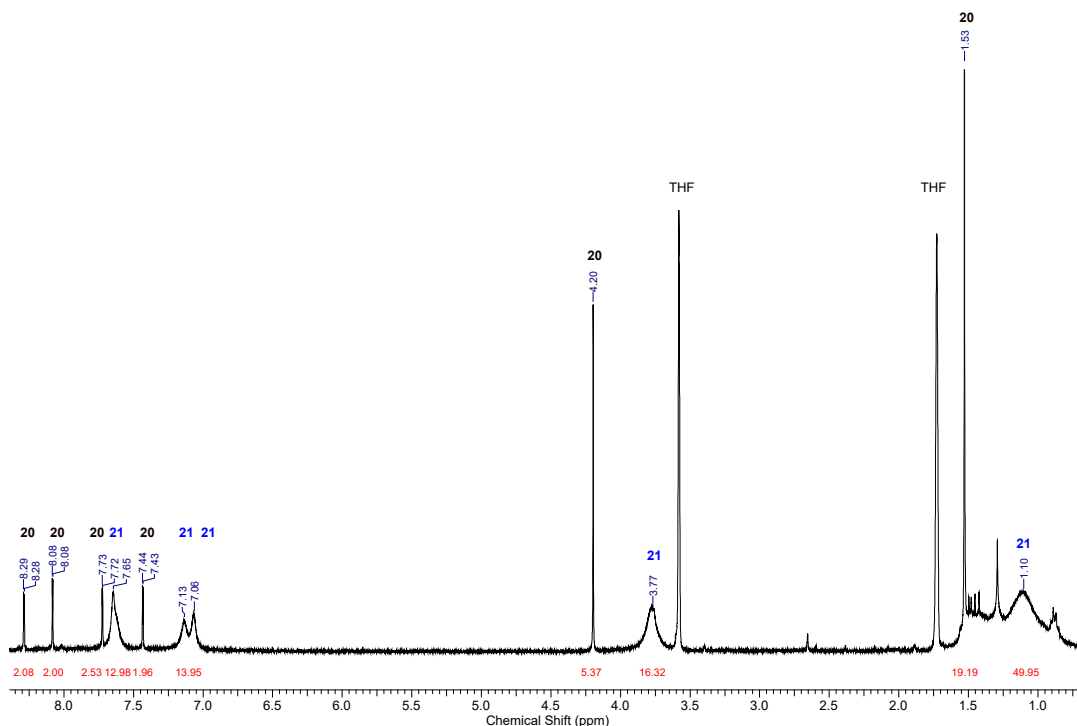


Abbildung 10.4.: Typisches NMR-Spektrum (Rohprodukt, THF- d_8) für die Umsetzung von **1a** mit drei Äquivalenten Base und einem Äquivalent einer Kupfervorstufe (CuCl oder CuI). Es bilden sich zwei (in manchen Fällen auch drei) Spezies.

10.1. Kupferkomplexe

	Base	Bedingungen	erhalten wurden:	NMR-Verschiebungen [ppm]
1a	MeLi	[Cu] ^a , THF/MeCN	orange Lsg grüner FS	- -
1a	MeLi	[Cu] ^a , MeCN	grüner FS	-
1a	KHMDS	[Cu] ^a , MeCN	unlöslicher FS	-
1a	KHMDS	[Cu] ^a , THF	orange Lsg	2 Spezies erhalten: 20a 1.53, 4.19, 7.43, 7.73, 8.09, 8.29 21a 1.12, 3.80, 7.06, 7.15, 7.65 (2H)
1a	KHMDS	CuCl, THF/MeCN	orange Lsg	3 Spezies erhalten: 20a 1.53, 4.19, 7.43, 7.73, 8.09, 8.29 21a 1.12, 3.80, 7.06, 7.15, 7.65 (2H) 22a 1.46, 4.00, 7.25, 7.30, 7.37, 7.38, 8.14, 8.16
1a	MeLi	CuCl, THF	orange Lsg	2 Spezies (1:3) erhalten: 20a 1.53, 4.19, 7.43, 7.73, 8.09, 8.29 21a 1.12, 3.80, 7.06, 7.15, 7.65 (2H)
1a	KHMDS	1.5 eq CuI, THF	orange Lsg + FS	3 Spezies erhalten: 20a 1.53, 4.19, 7.43, 7.73, 8.09, 8.29 21a 1.12, 3.80, 7.06, 7.15, 7.65 (2H) 22a 1.46, 4.00, 7.25, 7.30, 7.37, 7.38, 8.14, 8.16
1a	MeLi	2 eq CuI, THF	orange Lsg	2 Spezies (1:1.5) erhalten: 20a 1.53, 4.19, 7.43, 7.73, 8.09, 8.29 21a 1.12, 3.80, 7.06, 7.15, 7.65 (2H)
1d	MeLi	CuI, THF	orange Lsg	1 unsym. oder 2 Spezies 1.52, 1.62, 5.63, 5.80 1.62, 7.70, 8.09, 8.17, 8.31, 8.43, 11.37
1d	MeLi	2 eq CuI, THF	orange Lsg	1 Hauptprodukt 23a 0.01, 0.93, 1.47, 3.40, 7.00, 7.09, 7.19, 8.21
1d	MeLi	3 eq CuI, THF	orange Lsg	Mehrere Spezies, HP aufgeführt 0.01, 0.93, 1.47, 3.40, 7.00, 7.09, 7.19, 8.21
1h	MeLi	3 eq CuI, THF	orange Lsg	24h

Tabelle 10.1.: Übersicht der durchgeführten Versuche zur Darstellung von Kupfer(I)-Verbindungen. Die Produkte wurden in variierenden Verhältnissen erhalten. Zusätzlich entsteht in einigen Fällen ein Niederschlag, der mit FS gekennzeichnet wird und nicht genauer untersucht werden konnte. Wenn nicht anders vermerkt, wurde für die Reaktion ein Äquivalent Kupfer, basierend auf dem Kupfergehalt der Vorstufe verwendet. ^a 0.5 Äquivalente [CuOTf]₂PhH.

Kapitel 10. Komplexe der Münzmetalle

Im Vergleich zu **20a** weisen die Signale für **21a** eine signifikante Hochfeldverschiebung auf. Die chemischen Verschiebungen betragen $\delta = 1.12$ (*tert*-Bu, 18H), 3.80 (Me, 6H) und 7.06, 7.15 sowie 7.65 ppm (2H beziehungsweise 4H) für die aromatischen Protonen des Liganden. Ein ähnliches Verhalten bezüglich der chemischen Verschiebungen wurde bereits für Rhodiumkomplexe vom Typ $[\text{Rh}(\text{bimca})_2^+]$ (**F**) gefunden^[56], und lässt sich im Fall der Methyl- beziehungsweise *tert*-Butylgruppen immer über eine Wechselwirkung der jeweiligen Gruppen mit dem aromatischen Rückgrat des Pincerliganden erklären. Diese Erklärung liefert einen Hinweis für den Aufbau der Struktur. Weiterhin deutet die Linienverbreiterung der Signale im ¹H-NMR-Spektrum der Spezies **21a** entweder auf eine Dynamik in Lösung oder auf einen starken paramagnetischen Anteil des magnetischen Tensors hin. Dies könnte durch eine Oxidation zu Cu^{II} erklärt werden. Die Versuche wurden jedoch mehrfach mit absoluten Lösemitteln in der Glovebox durchgeführt, so dass eine Oxidation durch Sauerstoff ausgeschlossen werden kann. Handelt es sich um eine hohe Dynamik, sollte sich diese durch eine Aufnahme der NMR-Spektren bei tiefen Temperaturen „ausfrieren“ lassen.

Bei der angestrebten monomeren Verbindung (siehe Abbildung 10.3) handelt es sich um einen dreifach koordinierten T-förmigen-Komplex mit 16 Valenzelektronen und einer d¹⁰-Konfiguration am Kupferzentrum. Die Koordinationszahl solcher Verbindungen kann zwischen zwei und vier variieren, wobei mehr als die Hälfte der publizierten Strukturen vierfach koordiniert sind.^[179] Dabei wird die Koordinationszahl einerseits durch die Art des Liganden und andererseits durch das Metallatom selbst bestimmt. Gemäß der Publikation der Arbeitsgruppe um *Alvarez* sind Kupferkomplexe - in Abhängigkeit vom Liganden - sehr gut in der Lage zwischen unterschiedlichen Komplexgeometrien zu wechseln. Der Wechsel von einer dreifach- in eine vierfachkoordinierte Geometrie ist fast unabhängig von der Art des Liganden energetisch zugänglich. Dadurch kann auch die Fluktuation zwischen unterschiedlichen Kupferstrukturen in Lösung erklärt werden.^[179]

Es könnte sich bei **20a** und **21a** um Verbindungen mit einer unterschiedlichen Anzahl koordinierter Liganden handeln. Jedoch ist es überraschend, dass beispielsweise die Zugabe von wenigen Äquivalenten Acetonitril keinen Einfluss auf das Verhalten der beiden Spezies in Lösung hat (Bei längerem Kontakt mit größeren Mengen Acetonitril tritt, wie im Folgenden noch beschrieben, eine Zersetzung der Kupfer(I)-Verbindungen auf). Zu erwarten wäre in diesem Fall eine Koordination des Acetonitrils an eine mögliche vierte Koordinationsstelle von **21a**. Um dieses Phänomen zu untersuchen, wurden DFT-Rechnungen unternommen. Es konnte jedoch keine Minimumstruktur für einen Komplex der Geometrie $[\text{Cu}(\text{bimca})(\text{L})]$ (L = MeCN, DMSO, THF) gefunden werden. Grund dafür ist die hohe Elektronendichte am Kupferzentrum, die eine Koordination eines weiteren Donorliganden ausschließt. Für den reinen T-förmigen-Komplex lässt

sich jedoch eine Minimumstruktur (siehe Abbildung 10.6) finden.

Prinzipiell gestaltet sich die **Aufreinigung** der erhaltenen Mischung aus **20a** - **22a** schwierig. Das Rohprodukt wird als orangefarbene Lösung in THF erhalten. Nach längerer Zeit fällt ein sehr feiner, gelb-grüner Niederschlag aus, der eine starke grüne Fluoreszenz zeigt. Lösung und Niederschlag sind extrem empfindlich gegenüber Luft und verschiedenen Lösemitteln. Es tritt eine Zersetzung der vorher beobachteten Spezies in chlorierten Lösemitteln sowie Acetonitril auf, was durch eine Änderung der Farbe zu dunkelgrün bis schwarz und einem paramagnetischen Verhalten der Probe erkennbar wird. In DMSO und Toluol kann zusätzlich die Rückbildung des Imidazoliumsalzes **1a** im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum beobachtet werden.

Während der zahlreichen Versuche die verschiedenen Spezies **20a** - **22a** voneinander zu trennen, konnten mehrfach hell- bis dunkelgrüne Kristalle erhalten werden, die für eine **Röntgenstrukturanalyse** geeignet waren. In der in Abbildung 10.5 gezeigten Struktur **I** ist die Ausbildung eines Dimers aus zwei Kupferzentren mit zwei Liganden zu erkennen. Ein Kupferkation ist dabei immer über jeweils einen Carbazoliddonor und einer NHC-Einheit des selben Liganden sowie einer NHC-Einheit des anderen Liganden koordiniert. Insgesamt ergibt sich eine Koordinationszahl von drei am Kupfer(I)-Zentrum. Aufgrund der schlechten Kristallqualität kann die dargestellte Kristallstruktur nur als Strukturbeweis angesehen werden. Eine weiterführende Diskussion von Bindungslängen und -winkeln ist in diesem Fall nicht möglich.

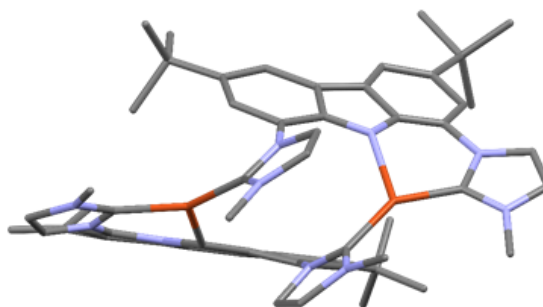


Abbildung 10.5.: Trotz der geringen Kristallqualität kann die Molekülstruktur von **I** als dinuklearer Komplex verifiziert werden.

Auf Grundlage dieser Kristallstruktur wurden DFT-Rechnungen durchgeführt, die die Struktur von **I** bestätigen und als Minimumstruktur identifizieren. Zusätzlich wurde auch eine Geometrieoptimierung für das Monomer durchgeführt. Die erhaltenen Strukturen sowie ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Abbildung 10.6 sowie 10.7 dargestellt.

Die Struktur des Monomers (siehe Abbildung 10.6, links) zeigt eine fast unverzerrte

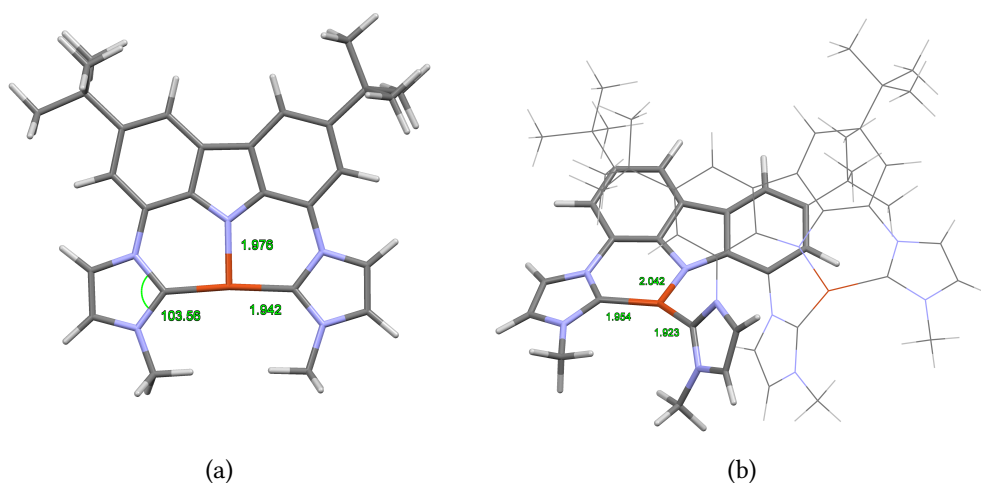


Abbildung 10.6.: Erhaltene Minimumstrukturen für die monomere (a) und dimere (b) Kupferverbindung **I** (DFT: BP86/ def2-TZVP). Für beide Verbindungen sind die Cu-NHC- und Cu-N-Bindungslängen angegeben.

T-förmige Geometrie am Kupferzentrum, bei denen die C-Cu-N-Winkel 93.1° und der C-Cu-C-Winkel 173.6° betragen. Auch die Abstände von Kupferzentrum zum NHC (1.935 \AA) und zum Carbazolidstickstoff (1.969 \AA) liegen im erwarteten Bereich.^[8,17,199] Im Vergleich zum Rhodiumkomplex **3a** sind die N-C-N-Winkel des NHC um etwa ein Grad vergrößert (Cu: 103.4° , Rh: 102.5°).^[23]

Die berechnete Molekülstruktur für **I** ist in sehr guter Übereinstimmung mit der erhaltenen Kristallstruktur. Durch die unsymmetrische Koordination des Kupferzentrums ergeben sich unterschiedliche Winkel sowie Bindungslängen bezüglich der NHC-Einheiten. Die NHC-Kupfer-Abstände sind analog zum Monomer und lauten 1.954 \AA und 1.923 \AA für die verbrückende NHC-Einheit. Die N-Cu-Bindung (2.042 \AA) ist im Vergleich etwas verlängert. Ein großer Unterschied zum Monomer findet sich in der Geometrie am Kupferzentrum. Die C-Cu-N-Winkel betragen 94.67° . In der DFT-Rechnung zeigt sich - übereinstimmend mit der Kristallstruktur - eine Wechselwirkung zwischen den π -Systemen der beiden verrückenden Imidazolresten. Der Abstand beträgt 3.660 \AA .

Eine weitere Molekülstruktur konnte aus einem anderen Kristallisationsversuch erhalten werden. Hierbei wurde Benzol und nicht Tetrahydrofuran als Lösemittel verwendet. Es wurden ebenfalls grüne Kristalle erhalten. Es ist bekannt, dass das Lösemittel einen großen Einfluss auf die Kristallisation von Kupferverbindungen hat.^[200] Die erhaltene Struktur **II** zeigt im Vergleich zu **I** ein grundlegend anderes Koordinationsmuster. Es ist die erhoffte dreifache Koordination eines Pincerliganden an ein Kupferzentrum zu erkennen. Überraschenderweise sind zwei dieser [Cu(bimca)]-Einheiten über ein weiteres Kupferkation verbrückt, so dass sich ein kationischer Komplex mit einem

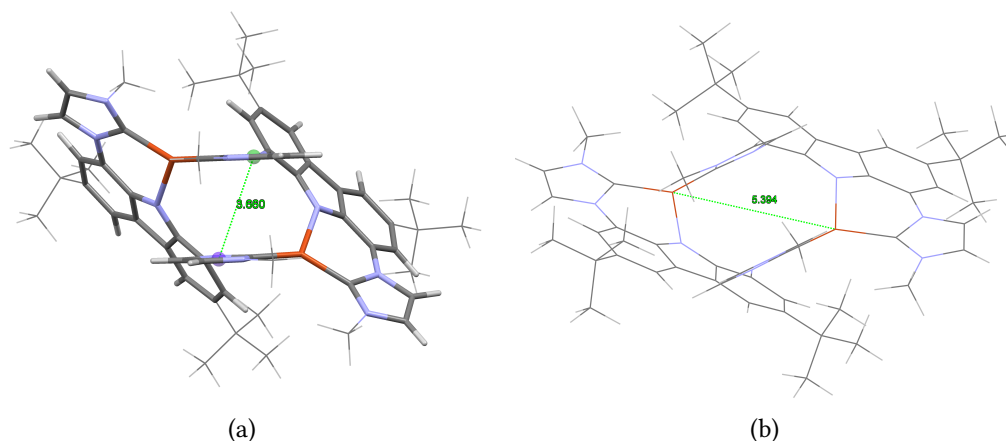


Abbildung 10.7.: Ausgewählte intramolekulare Abstände zwischen den π -Systemen der Imidazole (a) und den beiden Kupferzentren (b) (Minimumstruktur für I, DFT: BP86/ def2-TZVP).

Tetrafluoroboratanion ergibt.

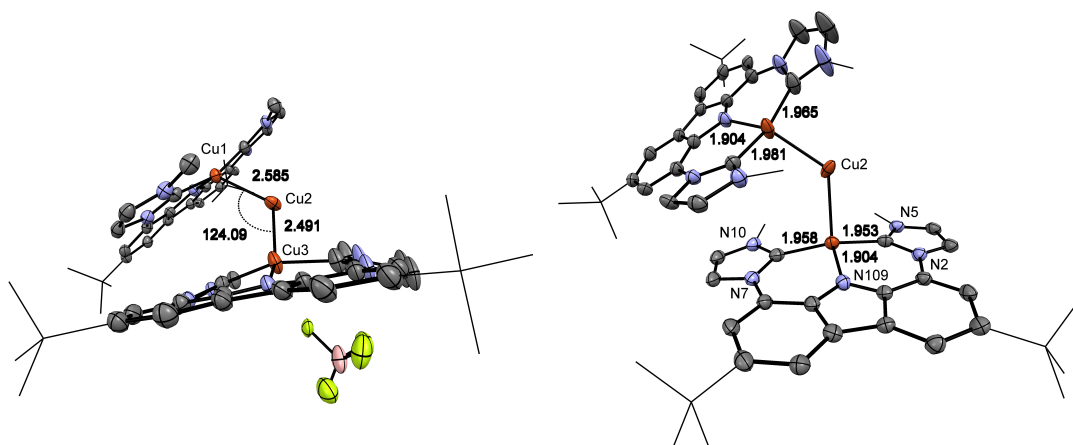


Abbildung 10.8.: Molekülstruktur für II ($R_1 = 0.0610$, $wR_2 = 0.1610$, $GOOF = 1$). Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Schwingungsellipsoide für 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Beide [Cu(bimca)]-Einheiten weisen eine ähnliche Geometrie auf. Die C2'-Cu1-Bindungen sind mit 1.952(4) und 1.959(4) Å fast gleich lang, während eine der C2'-Cu3-Bindungen mit 1.981(4) Å etwas länger ist. Die Cu-N-Bindungen sind mit 1.901(3) und 1.905(4) Å gleich lang. Die beiden Einheiten unterscheiden sich jedoch in der Koordination an das weitere Kupferkation im Zentrum der Struktur. Einerseits ist die Cu1-Cu2-Bindung mit 2.585(1) Å länger als die Cu2-Cu3-Bindung (2.491(1) Å). Andererseits weichen die N-Cu-Cu2-Winkel um etwa 10° (Cu1: 130° und Cu3: 140°).

Kapitel 10. Komplexe der Münzmetalle

voneinander ab. Auch die C2'-Cu-C2'-Winkel unterscheiden sich geringfügig (Cu1: 163° und Cu3: 159°).

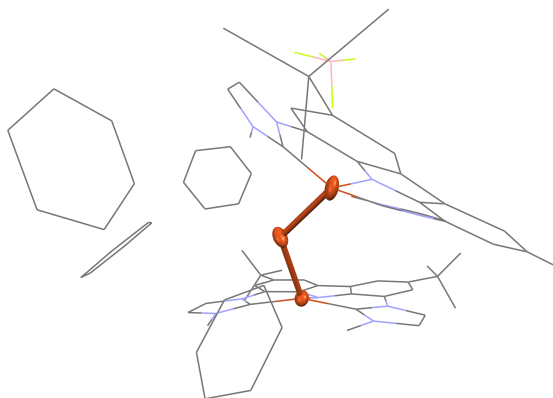


Abbildung 10.9.: Molekülstruktur für **II** als Drahtnetzstruktur inklusive kokristallisierter Benzolmoleküle. Die Anordnung der drei Kupferatome als Cu₃-Einheit ist hervorgehoben.

Überraschenderweise ist die Cu1-Cu2-Cu3-Einheit nicht linear, der Winkel zwischen den drei Kupferatomen beträgt 124.09(3) °. Das mittlere Kupferatom ist ausschließlich durch die beiden Kupferatome koordiniert. Es ist kein weiterer Ligand, wie beispielsweise ein Lösemittelmolekül, vorhanden. In der Struktur **II** finden sich für das Cu2-Atom auch keine „short-contacts“ zu kokristallisierten Lösemittelmolekülen oder dem Tetrafluoroboratanion. Der kürzeste Kontakt des Kupferatoms (Cu2) - abgesehen von den Cu-Cu-Bindungen - ist mit 3.258 Å zu einem der vier Carbenkohlenstoffe zu finden. Auch die anderen NHC weisen alle Abstände von unter 3.5 Å zum zentralen Kupferatom auf, so dass hier eventuell von einer stabilisierenden Wechselwirkung ausgegangen werden kann. Ansonsten ist das Cu2-Atom durch mehrere kokristallisierte Benzolmoleküle relativ gut abgeschirmt.

Die beiden T-förmig koordinierten Kupfereinheiten agieren hier als lewisbasiische ML₃-Fragmente. Im Vergleich zu den in Kapitel 6 beschriebenen Rhodium(I)-Komplexen vom Typ **10**, besitzen die Kupfer(I)-Verbindungen jedoch eine d¹⁰-Konfiguration. Aus diesem Grund ist das d_{x²-y²}-Orbital besetzt und wird somit zum HOMO des ML₃-Fragments, welches anschließend über das freie Elektronenpaar an ein lewisacides Metallzentrum koordinieren kann. Das kationische und somit lewisacide Kupfer(I)-Kation besitzt ebenfalls eine d¹⁰-Konfiguration. Durch die Koordination der beiden [Cu(bimca)]-Einheiten bildet sich ein abgewinkeltes ML₂-Fragment. Dabei wird Elektronendichte, von den beiden lewisbasischen [Cu(bimca)]-Einheiten, in die nichtbindenden metallzentrierten Orbitale (3a₁ und 2b₁) am Kupferkation abgegeben. Diese Situation ist schematisch in Abbildung 10.10 dargestellt.

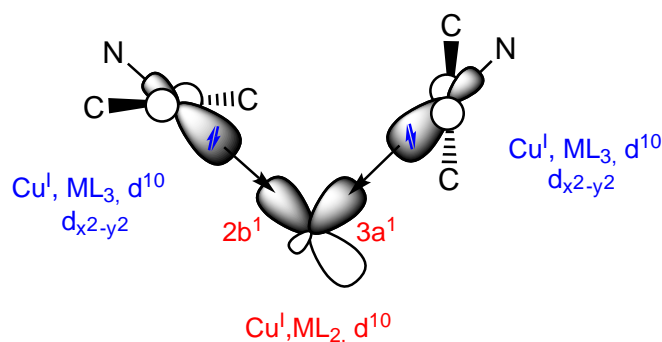


Abbildung 10.10.: Durch die Entfernung eines Liganden aus einem quadratisch planaren d^8 -Metallkomplex ergibt sich formal ein dreifach koordinierter Komplex (ML_3) mit einem $d_{x^2-y^2}$ -Orbital als HOMO. Dadurch ist eine Koordination an das zentrale Kupferkation möglich.

In der Literatur sind rein übergangsmetallbasierte Lewispaare bereits bekannt.^[201] Dabei existieren verschiedene Kombinationen von bi- und trimetallischen Verbindungen, wie beispielsweise eine linear verknüpfte Ni-Hg-Ni-Einheit^[202], in der die zwei Nickelzentren ebenfalls von zwei Pincerliganden koordiniert werden. Verschiedene Strukturen mit Kupfereinheiten als Lewisbasen oder Lewissäuren sind bereits bekannt.^[203,204] Eine nicht lineare Cu_3 -Einheit wie in Struktur **II** (siehe Abbildung 10.8) - bei der das mittlere Kupferatom, nicht durch weitere Liganden koordiniert ist - ist meines Wissens jedoch unbekannt.

Ein wichtiger Unterschied in den beiden Molekülstrukturen liegt in der Geometrie sowie in der Stöchiometrie der Verbindungen. Während **I** eine unsymmetrische Koordination der beiden NHC-Einheiten eines Liganden an zwei Kupferzentren zeigt, ist bei **II** eine symmetrische Koordination der NHC an dasselbe Zentralatom zu beobachten. Dieser strukturelle Unterschied sollte auch einen Einfluss auf den Signalsatz im NMR-Spektrum haben, wenn es nicht zu einer Überlagerung durch ein dynamisches Gleichgewicht zwischen den Verbindungen kommt.

Da die Molekülstrukturen eine unterschiedliche **Stöchiometrie** im Bezug auf Ligand und Metall aufweisen, wurden weitere Experimente durchgeführt. Während die Struktur **I** die eingesetzte Kupfer-zu-Ligand Stöchiometrie von 1:1 exakt widerspiegelt, besitzt **II** 1.5 Äquivalente Kupfer pro Ligandeneinheit. Darum wurde das dargestellte Lithium- oder Kaliumcarben **2a**, **3a** mit unterschiedlichen Äquivalenten der Kupfervorstufe umgesetzt, wobei vor allem Ansätze mit 1.5 und zwei Äquivalenten Kupfer(I)-Iodid und verschiedenen Basen durchgeführt wurden (siehe Tabelle 10.1).

Bei Reaktionen mit KHMDS als Base und zwei beziehungsweise 1.5 Äquivalenten Kupferiodid konnte die gleiche, unsymmetrische Spezies beobachtet werden, die auch schon bei Ansätzen mit nur einem Äquivalent Kupferiodid identifiziert wurde. Die

Kapitel 10. Komplexe der Münzmetalle

Spezies **22** weist aufgrund einer fehlenden C₂-Symmetrieachse im Molekül einen doppelten Signalsatz im ¹H-NMR-Spektrum auf. Die chemischen Verschiebungen der Signale lauten: $\delta = 1.46, 4.00, 7.25, 7.30, 7.37, 7.38, 8.14$ und 8.16 ppm (Ein Teil der Signale besitzt eine doppelte Intensität).

Eine mögliche Erklärung für die Bildung von **22a** wäre das Vorhandensein der konjugierten Säure (HHMDS) in der Reaktionsmischung. Allerdings kann nicht sicher ausgeschlossen werden, dass es bei dem Einsatz von Methyllithium als Base nicht auch zur Bildung dieser Spezies (**22a**) in geringen Mengen kommt, da die Signale sehr nah an den Verschiebungen der anderen beiden Spezies liegen. Ein weiterer Grund könnte auch eine Verschiebung des Gleichgewichts zu **22a** durch HHMDS sein. Setzt man KHMDS als Base ein, so erkennt man im ¹H-NMR-Spektrum zwei Peaks bei einer chemischen Verschiebung von 0.44 und -0.66 ppm, die den TMS-Gruppen zugeordnet werden können. Weiterhin darf nicht vergessen werden, dass es sich bei den erhaltenen Produkten fast immer um Suspensionen handelt und nur die Lösung mittels NMR-Spektroskopie untersucht wurde. Somit ist es unklar welche Verbindungen im Niederschlag erhalten sind und ob diese je nach Reaktionsparameter variieren.

Nimmt man aus einer frischen Suspension die überstehende Lösung ab, so kann man den Rückstand in deuteriertem Dimethylsulfoxid aufnehmen. Mit einigen Proben war es möglich ein NMR-Spektrum der gelösten Verbindung zu erhalten, bevor sie sich zersetzte. Im ¹H-NMR-Spektrum ist dann eine einzige Spezies zu beobachten. Die chemischen Verschiebungen variieren schwach - je nach vorhandenem THF-Gehalt der Lösung - und liegen bei: 1.51 (*tert*-Butyl, 18H), 4.19 (-Me, 6H), $7.71, 7.85, 8.05$ und 8.59 ppm. Die Verbindung weist also ein symmetrisches Ligandgerüst auf. Die chemischen Verschiebungen lassen sich aufgrund der unterschiedlichen Lösemitteln nicht mit den Verbindungen **20a** - **22a** vergleichen. Leider lässt sich diese Verbindung aufgrund der schnellen Zersetzung in DMSO weder auskristallisieren, noch kann ein ¹³C-NMR-Spektrum gemessen werden. Bereits nach mehreren Stunden ist die Rückbildung des Imidazoliumsalzes **1a** zu erkennen. Die abgenommene Lösung (THF) wurde aufbewahrt und nach mehreren Tagen nochmals vermessen. Es zeigt sich eine ähnliche Zusammensetzung der Lösung wie direkt nach der Reaktion, wobei die Intensität des Signalsatzes für **22a** leicht abnimmt. Damit einhergehend ist die Bildung eines sehr feinen, gelben Niederschlags zu erkennen, der jedoch nicht abgetrennt werden konnte. Trotz der durch die Kristallstrukturen erhaltenen Hinweise auf mögliche Molekülstrukturen im Festkörper, ist eine Korrelation zwischen den Festkörperstrukturen und den gemessenen ¹H-NMR-Spektren sehr komplex.

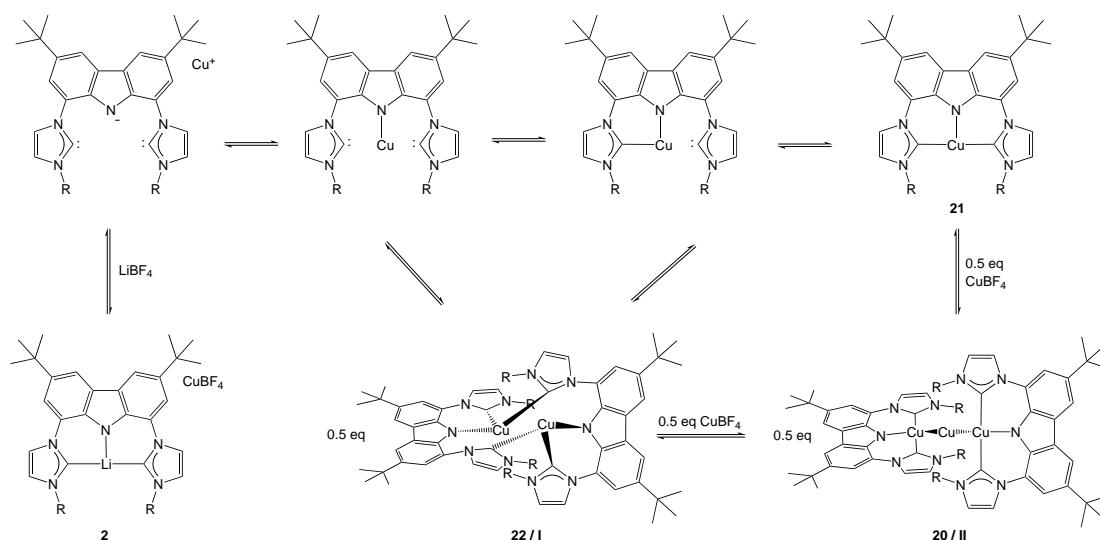


Abbildung 10.11.: Hypothese für das in der Lösung vorherrschende Gleichgewicht zwischen verschiedenen Kupferverbindungen.

Aufgrund der Anzahl der Signale im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum kann Verbindung **22a** der Struktur von **I** zugeordnet werden. Bei der symmetrischen Verbindung **20a** die im NMR-Spektrum (siehe Abbildung 10.4) identifiziert werden konnte, könnte es sich entweder um den Komplex mit der Struktur **II** oder das zugehörige Monomer handeln. Jedoch trifft dies auch auf den breiten Signalsatz von Verbindung **21a** zu. Eine Argumentation über die Stöchiometrie lässt jedoch auch einen anderen Schluss zu. Da sich durch den Einsatz von zwei Äquivalenten der Kupfervorstufe die Bildung von **21a** in Vergleich zu **20a** reduzieren lässt, sollte es sich bei **21a** um eine Spezies mit einem Kupferzentrum (pro Ligand) handeln. Das bedeutet im Umkehrschluss, dass es sich bei Verbindung **20a** wahrscheinlich um **II** handelt. Das legt weiterhin den Schluss nahe, dass hinter dem verbreiterten Signalsatz das Gleichgewicht zwischen **22a** und **21a** steht.

10.1.2. Reaktion mit unterschiedlichen Liganden

Durch die Erhöhung des sterischen Anspruchs des Liganden sollte die Möglichkeit zur Ausbildung von dimeren Strukturen verhindert werden. Die Umsetzung wurde mit ein bis drei Äquivalenten und **Hbimca**^{iPr}**2HBr** (**1d**) als Ligand analog zu den Reaktionen mit **1a** durchgeführt. Der einzige Unterschied betrifft das Anion des eingesetzten Imidazoliumsalzes (Br^- statt BF_4^-), so dass in diesen Ansätzen kein schwach koordinierendes Anion vorhanden ist, wenn als Vorstufe Kupferiodid eingesetzt wird.

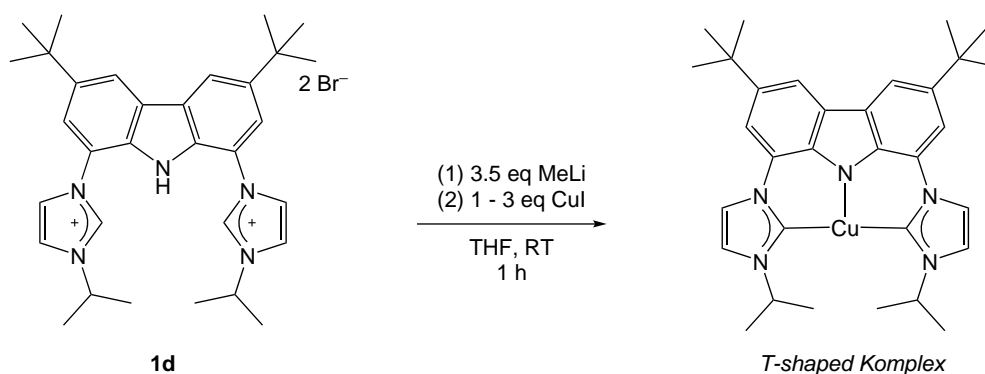
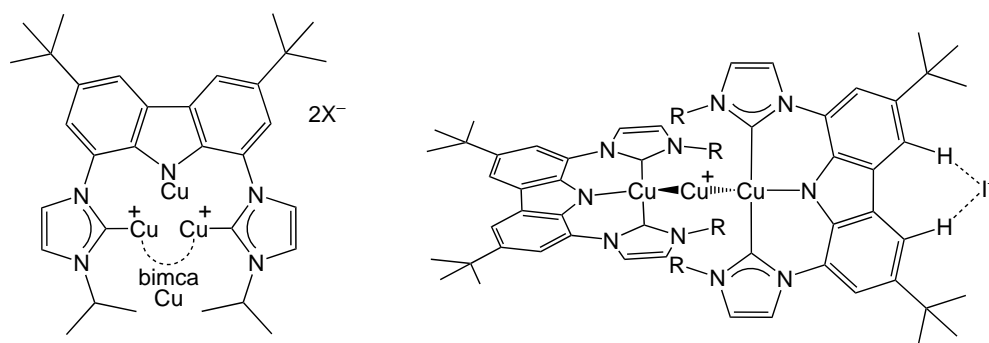


Abbildung 10.12.: Versuche zur Darstellung eines Kupferkomplexes mit Hbimca^{iPr}₂HBr (**1d**) als Proligand.

Aus der Umsetzung mit einem und zwei Äquivalenten Kupferiodid konnten definierte Verbindungen erhalten werden. Bei dem Produkt aus der Reaktion mit einem Äquivalent Kupferiodid handelt es dabei entweder um eine unsymmetrische oder zwei symmetrische Verbindungen. Auffällig ist hier die Tieffeldverschiebung eines Signals auf einen Wert von $\delta = 11.37$ ppm im ¹H-NMR-Spektrum. Aus zeitlichen Gründen konnte diese Reaktion jedoch nicht weiter untersucht werden.

Die Umsetzung mit zwei Äquivalenten Kupferiodid lieferte eine definierte Verbindung, die einen symmetrischen Signalsatz für das Ligandrückgrat aufweist. Nur für die *iso*-Propylgruppen am NHC finden sich zwei unterschiedliche Signale bei einer Verschiebung von $\delta = 0.02$ und 0.94 ppm (je d, 6H). Die Verbindung löst sich gut in THF und zeigt eine orangefarbene Fluoreszenz. Im Festkörper ist die Verbindung **23d** gelb-grünlich und fluoresziert auch in dieser Farbe. Aufgrund der guten Löslichkeit und der hohen Stabilität in THF konnte jetzt erstmals auch ein ¹³C-NMR-Spektrum aufgenommen werden. Das Signal für die NHC-Kohlenstoffatome kann bei $\delta = 177.4$ ppm detektiert werden. Leider weisen fast alle Kupferkomplexe mit ungesättigten NHC eine chemische Verschiebung in diesem Bereich auf, so dass eine Unterscheidung zwischen einem Komplex von Typ [Cu(NHC)(Halogenid)] und [Cu(NHC)(Ligand)] aufgrund der NHC-Verschiebung nicht möglich ist.

Ein Indiz auf die mögliche Molekülstruktur könnten die stark hochfeldverschobenen Signale für die *iso*-Propylgruppen sein. Eine derartige Veränderung in der chemischen Verschiebung konnte beim Bimcaliganden bislang nur dann beobachtet werden, wenn eine Wechselwirkung zwischen der jeweiligen Gruppe und einem Metallzentrum stattfindet. Dabei werden die zum Metall hin zeigenden Protonen deutlich stärker beeinflusst als die weiter entfernten. Durch eine gehinderte Rotation ergibt sich die Aufspaltung des Signalsatzes. Die Signale gehören nicht zu jeweils einer *iso*-Propylgruppe, sondern zu den jeweils innen- und außenliegenden Methylprotonen.

Abbildung 10.13.: Strukturvorschläge für den dargestellten Komplex **23a**.

Eine erste Idee für eine Verbindung von einem Bimcaliganden mit jeweils zwei Kupferatomen ist die Bildung eines Dimers, in dem jeweils zwei NHC zweier Liganden ein Kupferzentrum koordinieren, (siehe Abbildung: 10.13, links). Ein weiteres Kupferkation wird jeweils durch den Carbazolidstickstoff des Liganden koordiniert. Dies würde jedoch zu einer hohen sterischen Druck führen.

Die erhaltene Verbindung könnte aber auch eine Molekülstruktur analog der Kristallstruktur **II** (Verbindung **20a**) aufweisen. Die überschüssigen 0.5 Äquivalente Kupferiodid könnten unverbraucht in Lösung vorliegen oder (teilweise) mit einem weiteren Iodid als Gegenion ($[\text{Cu}_2]^-$) vorliegen. Analog zu der für den phenylsubstituierten Liganden erhaltenen Kristallstruktur **24h** könnte es sich auch hier um ein Dimer mit einem gleichen stöchiometrischen Verhältnis von Kupfer zu Ligand handeln. Die mit **1d** und unterschiedlichen Mengen Kupferiodid erhaltenen Verbindungen weisen - je nach eingesetzter Menge Kupferiodid - große Unterschiede im NMR-Spektrum auf, so dass es sich nicht um die gleichen Verbindungen handeln kann. Daraus folgend erscheint es unwahrscheinlich, dass sich bei einem überstöchiometrischen Einsatz von Kupferiodid eine andere Spezies mit einer 1:1 Stöchiometrie (Ligand : Kupfer) ausbildet. Leider konnten bis zum jetzigen Zeitpunkt keine für eine Röntgenstrukturanalyse geeigneten Kristalle erhalten werden, so dass die Molekülstruktur von **23d** nicht abschließend bestätigt werden konnte.

Im Anschluss wurden auch Reaktionen mit $\text{Hbimca}^{\text{Phenyl}}_2\text{HBF}_4$ (**1h**) als Ligandvorstufe durchgeführt. Dazu wurde **1h** in der Glovebox in THF suspendiert und mit drei Äquivalenten Methyllithium als Base versetzt. Hierzu wurde eine Lösung von einem Äquivalent $[\text{CuOTf}]_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ (entspricht zwei Äquivalenten bezüglich des Kupfergehalts) in Acetonitril getropft. Nach Entfernung des Lösemittels erhält man **24h** als gelben, schwach fluoreszierenden Feststoff. Die Signale für das aromatische Ligandgerüst finden sich bei $\delta = 7.18, 7.34$ und 8.19 ppm (4H) sowie bei $\delta = 6.46, 6.57$ und 6.90 ppm für die zehn Protonen des Phenylrestes. Durch den erhöhten sterischen Anspruch der Phenylgruppen sollte die Tendenz zur Ausbildung von Dimeren in Lösung prinzipiell

Kapitel 10. Komplexe der Münzmetalle

sinken, so dass **24h** eventuell als Monomer vorliegt.

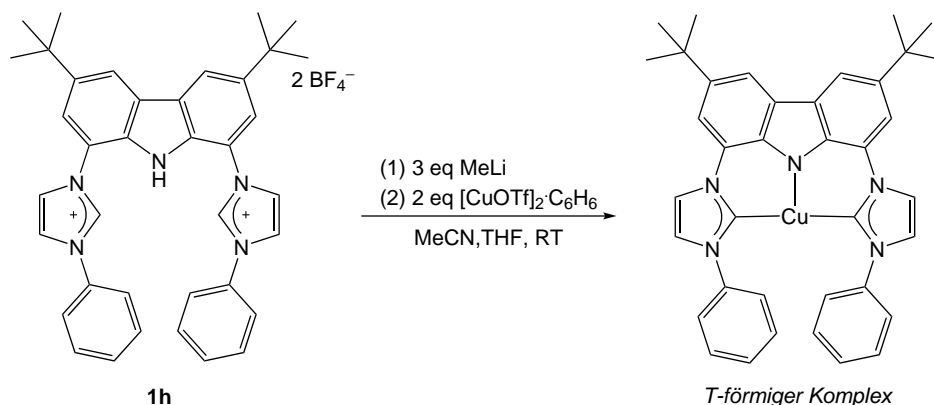


Abbildung 10.14.: Darstellung des Kupferkomplexes **24h**.

Aus der Reaktionslösung (Tetrahydrofuran) konnten in diesem Fall Kristalle erhalten werden, die jedoch die Ausbildung eines Dimers - analog zu **21a** - bestätigt.²

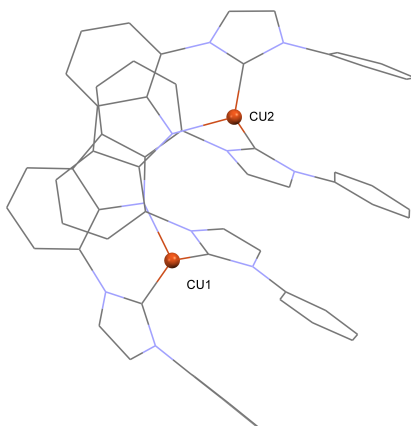


Abbildung 10.15.: Molekülstruktur von Verbindung **24h**. Cokristallisierte Tetrahydrofuran sowie Wasserstoffatome und die *t*-Butylgruppen der Carbazoleinheiten wurden zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die mit dem Proliganden **1a** synthetisierten Kupferkomplexe einer hohen Dynamik in Lösung unterliegen. Die Isolierung einer definierten Spezies ist in diesem Fall kaum möglich. Durch NMR-Spektroskopie und Kristallstrukturanalyse konnten jedoch einige Erkenntnisse über die Zusammensetzung sowie die Geometrie der Verbindungen erhalten werden. Durch Erhöhung des

²Die Kristallstruktur von Verbindung **24h** kann aufgrund der geringen Kristallqualität nur isotrop verfeinert werden. Sie lässt jedoch keinen Zweifel an der Konnektivität der Verbindung (siehe Abbildung 10.15).

sterischen Anspruchs konnte die Dynamik der Verbindungen zumindest auf der NMR-Zeitskala reduziert werden. Die Umsetzungen von **1d** und **1h** mit zwei Äquivalenten einer Kupfervorstufe liefern definierte Verbindungen. Die Molekülstruktur von **24h** zeigt eine dimere Struktur analog zu **22a**. Weiterhin kann festgestellt werden, dass im qualitativen Vergleich die Komplexe mit **1a** als Liganden eine höhere Fluoreszenz im UV-Licht zeigen, so dass diese Komplexe für Anwendungen prinzipiell von Interesse sind.

10.1.3. Synthese von Kupfer(II)-Verbindungen

Im Weiteren sollten Experimente zur Darstellung von Kupfer(II)-Komplexen des Bimcaliganden durchgeführt werden. Aufgrund der d^9 -Konfiguration des Kupfer(II)-Zentrums besitzen diese Komplexe einen paramagnetischen Charakter. Dies erschwert die Strukturaufklärung mittels NMR-Spektroskopie und ist ein Grund für die wenigen literaturbekannten Cu^{II} -NHC-Verbindungen. Aus der Reaktion von **1a** mit drei Äquivalenten Methyllithium und einem Äquivalent CuCl_2 kann ein paramagnetischer Kupfer(II)-Komplex isoliert werden. Das Massenspektrum zeigt - in Übereinstimmung mit der Bildung von **25a** - einen Molekülionenpeak bei $m/z = 540.1$ und einen $[\text{M}-\text{Cl}]^+$ -Peak bei $m/z = 503.2$.

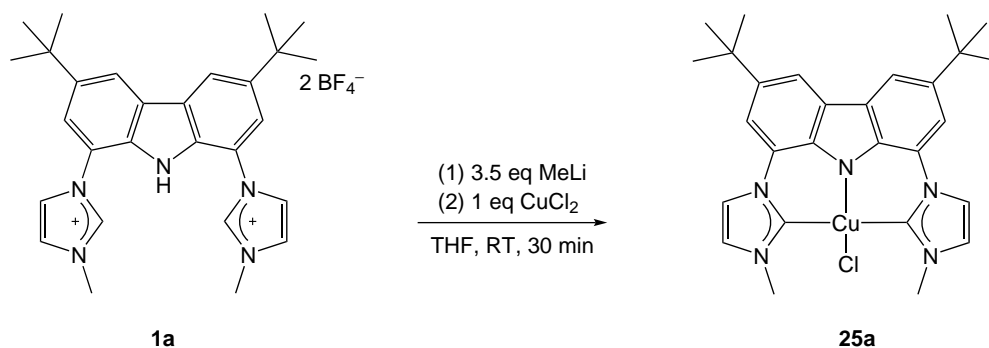


Abbildung 10.16.: Darstellung des Kupferkomplexes **25a**.

Obwohl Kupfer(II)-Komplexe als Intermediate verschiedener Reaktionen postuliert werden, gibt es nur wenige isolierte Verbindungen. Grund dafür ist die hohe Reaktivität der erhaltenen 17 Elektronenspezies, so dass aktuell nur drei weitere Cu^{II} -NHC-Komplexe in der Literatur bekannt sind.^[198,205,206] Die Verbindungen sind zusammen mit ausgewählten Kristallstrukturdaten in Tabelle 10.2 dargestellt. Dabei ähnelt vor allem die Struktur der Verbindung aus der Arbeitsgruppe um *Bertrand*^[206] dem Komplex **25a**. Zur Verifizierung der Molekülstruktur konnten aus einer gesättigten Lösung in Acetonitril bei tiefen Temperaturen dunkelgrüne Kristalle erhalten werden, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Die Verbindung **25a** kristallisiert in der monoklinen

Kapitel 10. Komplexe der Münzmetalle

Raumgruppe $C2/m$ mit einem halben Molekül in der asymmetrischen Einheit ($R_1 = 0.1050$, $wR_2 = 0.1815$). Die erhaltenen Kristalle sind dunkelgrün, erscheinen aber unter polarisiertem Licht rot.

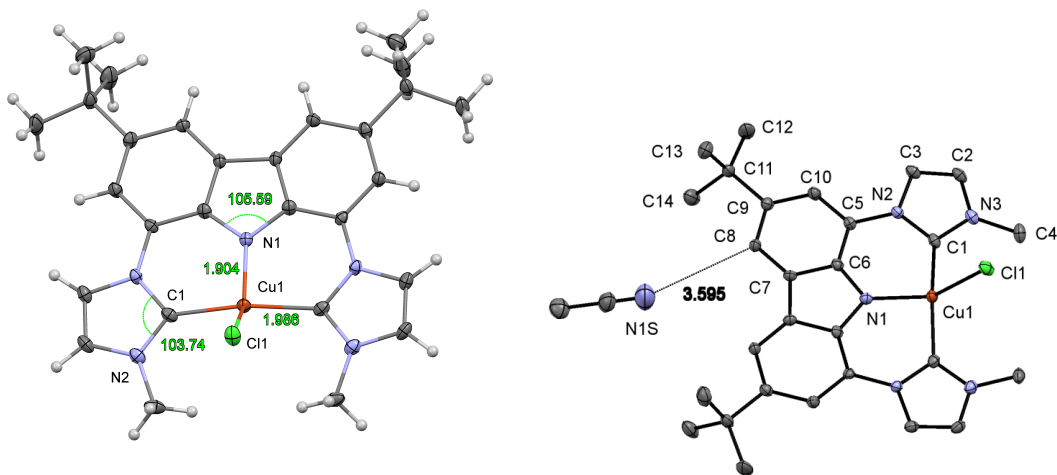


Abbildung 10.17.: Kristallstruktur der Kupferverbindung **25a**. Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Schwingungsellipsoide für 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (links) sowie cokrystallisiertes MeCN (rechts) sind dargestellt.

Durch die Koordination eines Pincer- sowie eines Chloridoliganden zeigt das Kupfer(II)-Zentrum eine verzerrt, quadratisch planare Koordinationsumgebung mit einem N1-Cu1-Cl1 Winkel von $136.51(11)^\circ$. Dabei liegt das Kupferatom etwa 0.198 \AA oberhalb der Ligandenebene. Daraus ergibt sich ein C1-Cu-C1 Winkel von $163.04(17)^\circ$. Mit einem Wert von $1.986(3) \text{ \AA}$ liegt die Cu-C1-Bindung im typischen Bereich für die bekannten Cu^{II} -NHC-Komplexe, während die Cu1-Cl1-Bindung ($2.347(1) \text{ \AA}$) etwas über dem Wert für den analogen Komplex aus der Arbeitsgruppe *Bertrand* liegt (siehe Tabelle 10.2).

Im Gegensatz dazu ist die Bindung vom zentralen Kupferatom zum Carbazoliddonor etwas verkürzt (Cu1-N1, $1.904(4) \text{ \AA}$). Grund für die längere Bindung im Bertrand'schen Carbenkomplex sind mit hoher Wahrscheinlichkeit die sterisch anspruchsvollen 2,6-Diisopropylphenylsubstituenten des N-heterocyclischen Carbens.

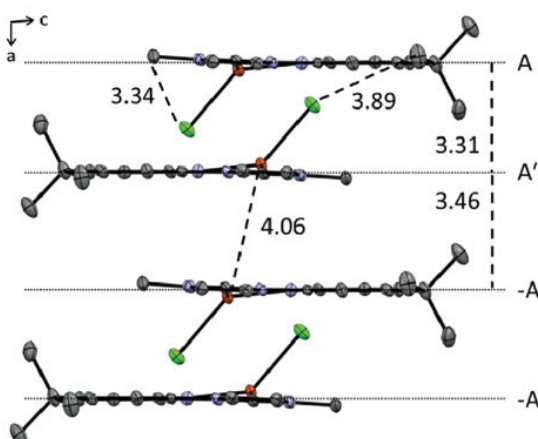


Abbildung 10.18.: Kristallpackung für **25a** mit Blickrichtung entlang der *b*-Achse. Das kokristallisierte Acetonitril ist aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Die Schwingungsellipsoide sind für 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt. Abstände in Å

Dies wird durch den kleineren NCarb-Cu-Cl Winkel von $123.61(11)^\circ$ nochmals untermauert. Wie für koordinierte NHC-Liganden erwartet weitet sich der N₂-C₁-N₃ Winkel im Vergleich zum freien Carben um circa zwei Grad^[8,23] auf $103.8(2)^\circ$. Zusätzlich besteht eine Wechselwirkung zwischen einem im Kristall eingelagerten Acetonitril und den Wasserstoffatomen des Carbazolrückgrats (N₁S-C₈ = 3.595 Å). Die Kristallpackung zeigt zwei alternierende Schichten unterschiedlichen Aufbaus. Die Moleküle orientieren sich dabei so, dass die Chloridoliganden jeweils zueinander zeigen. Dabei bilden sie intramolekulare Wasserstoffbrücken zu den Methyl- (Cl₁-C₄ = 3.343 Å) und intermolekulare Wasserstoffbrücken zu den *t*-Butylgruppen (Cl₁-C_{12'} = 3.889 Å) aus. Zwischen den anderen beiden Schichten bilden sich π - π -Wechselwirkungen mit einem Abstand von 3.31 Å zwischen den deckungsgleichen aromatischen Ligandeneinheiten aus. Der Abstand zu der jeweils nächsten Schicht beträgt 3.458 Å, wobei die Distanz zwischen den Kupferzentren mit 4.062 Å noch unter dem doppelten van-der-Waalsradius liegt.

Aufgrund des paramagnetischen Charakters von **25a** konnte durch die Signalverbreiterung bei Raumtemperatur kein auswertbares NMR-Spektrum aufgenommen werden. Stattdessen wurde ein ESR-Spektrum in 2-Methyltetrahydrofuran bei Raumtemperatur gemessen und anschließend zum Vergleich simuliert.³ Da trotz verschiedener Aufreinigungsversuche in der Elementaranalyse stets eine Verunreinigung von 0.9 Äquivalenten Kupferdichlorid gefunden wurde, wurde dies in den simulierten ESR-Spektren berücksichtigt.

³Die Simulation wurde in Zusammenarbeit mit Oliver Back aus dem Arbeitskreis *Heinze* an der Universität Mainz durchgeführt.

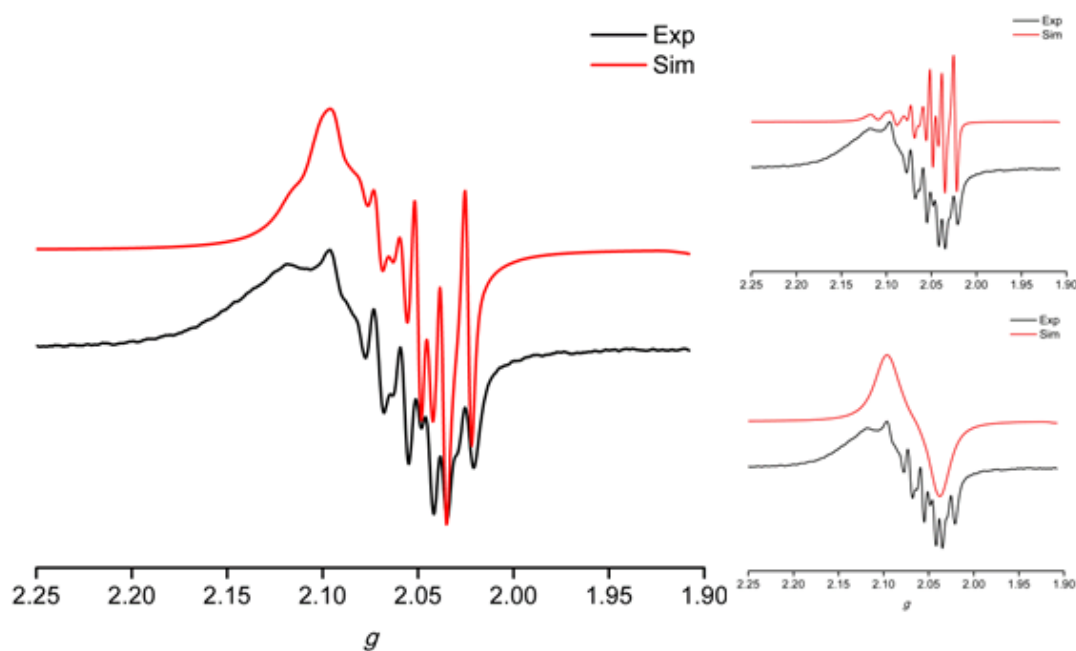


Abbildung 10.19.: Vergleich der gemessenen und simulierten ESR-Spektren von **25a**.

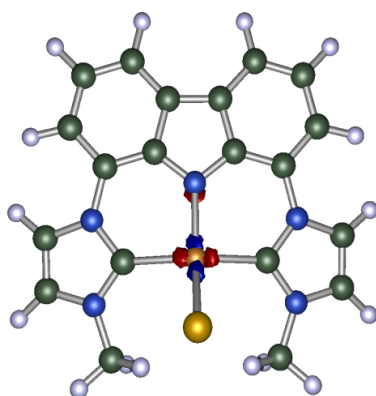
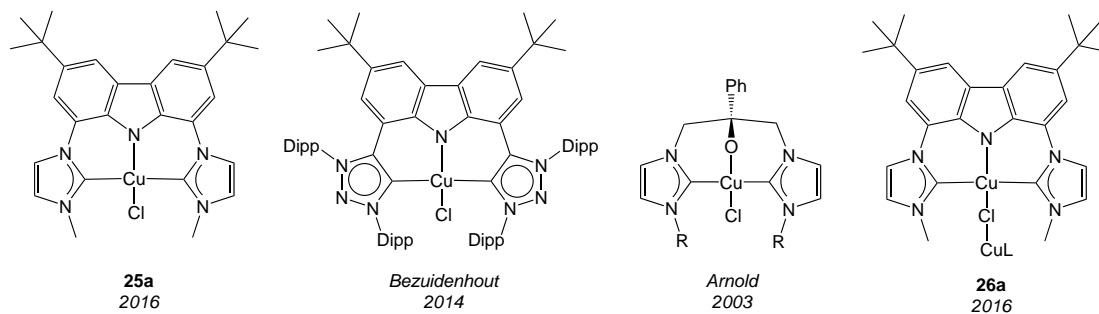


Abbildung 10.20.: SOMO von **25a**. Zur Vereinfachung wurden die *tert*-Butylgruppen durch Wasserstoffatome ersetzt (DFT: BP86/ def2-TZVP).

Aufgrund der planaren Struktur von **25a** zeigt das Molekül eine anisotrope Taumbewegung auf der ESR-Zeitskala. Aus diesem Grund wurde auch das ESR-Spektrum anisotrop simuliert ($g_1 = g_2 = 2.0357$, $g_3 = 2.1285$). Das ungepaarte Elektron der Verbindung zeigt eine Hyperfeinkopplung zum Kupferkern ($^{63/65}\text{Cu}$: $A_1 = A_2 = 5.3$ G, $A_3 = 86.9$ G) sowie eine Superhyperfeinkopplung zum Stickstoffatom des Carbazolrückgrats (^{14}N : $A_1 = A_2 = 17.5$ G, $A_3 = 30.9$ G). Diese Daten sind konsistent mit der von *Kunz* durchgeführten DFT-Berechnungen für **25a** die eindeutig einen Beitrag des kupfer-

zentrierten $d_{x^2-y^2}$ -Orbitals und des Orbitals des Carbazolidstickstoffs zum SOMO des Komplexes (siehe Abbildung 10.20) zeigen.



	25a	<i>Bezuidenhout</i>	<i>Arnold</i>	26a
<i>Bindungslängen</i>				
Cu1-C1	1.904(4)	1.98(3)	1.971(15), 2.008(13)	1.953(6)
Cu1-Cl1	2.347(1)	2.299(1)	2.008(13)	2.3585(12)
Cu1-N1	1.904(4)	1.956(3)	-	1.871(7)
<i>Bindungswinkel</i>				
N2-C1-N3	103.8(2)	-	105.4(1-4)	104.5(5)
N1-Cu1-Cl1	136.51(11)	123.61(9)	-	136.1(2)
C1-Cu1-C1	163.9(4)	160.63(14)	-	167.7(4)
C-N1-C	105.6(3)	105.9(3)	-	104.3(6)

Tabelle 10.2.: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel für die synthetisierten Kupfer(II)-Komplexe **25a** und **26a**, sowie den literaturbekannten Verbindungen von denen eine Molekülstruktur erhalten werden konnte.

Mehrere Versuche zur Synthese von Kupfer(I)-Komplexen durch Transmetallierung von **2a** mit Kupferchlorid ergaben eine Mischung aus paramagnetischen Produkten. Aus dieser Mischung kristallisiert **26a** in dunkelgrünen, fast schwarzen Kristallen, die mittels Röntgendiffraktometrie untersucht werden konnten ($R_1 = 0.0678$, $wR_2 = 0.2964$). Die Molekülstruktur von **26a** zeigt zwei über einen Chloridoliganden verbrückte $[\text{Cu}(\text{bimca})^+]$ -Einheiten. Das Strukturmotiv mit einer Verbrückung über nur einen Chloridoliganden ist sehr selten. Deutlich häufiger werden Verbindungen gefunden die über zwei Halogenidoliganden verbrückt sind. Der kationische Komplex besitzt ein Dichlorocuprat(I)-Anion, welches wahrscheinlich die Triebkraft für die Ausbildung des Dimers statt zweier Monomere liefert. Die Bindungslängen und -winkel der Strukturen **25a** und **26a** ähneln sich sehr stark, dennoch gibt es einige charakteristische Unterschiede. Am auffälligsten ist hierbei eine Verkürzung der N1-Cu1-Bindung. Ein ausführlichere Diskussion der Daten kann aufgrund der begrenzten Kristallqualität nicht durchgeführt werden.

Kapitel 10. Komplexe der Münzmetalle

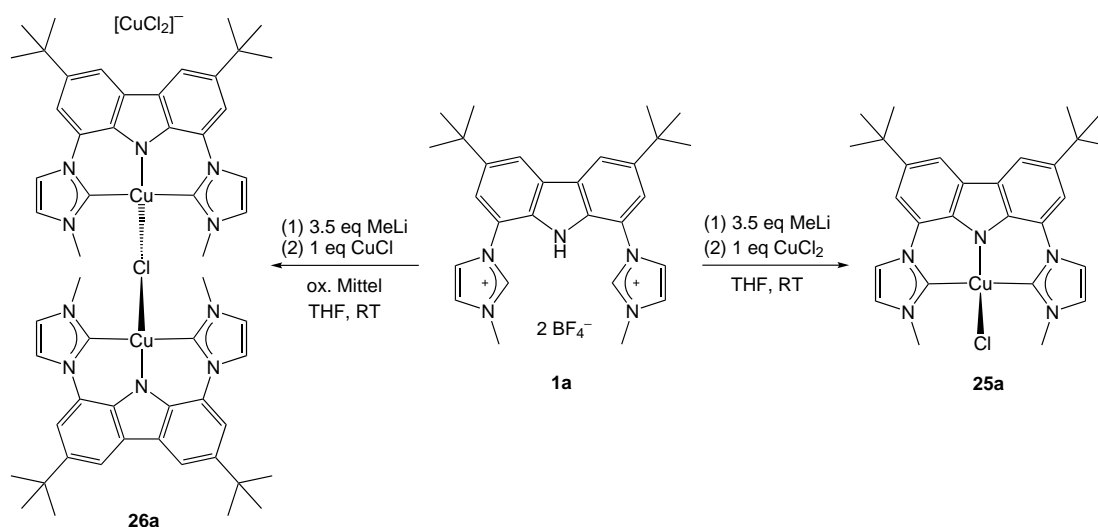


Abbildung 10.21.: Der Kupferkomplex **26a** konnte durch Oxidation aus einer Kupfer(I)-Vorstufe gewonnen werden.

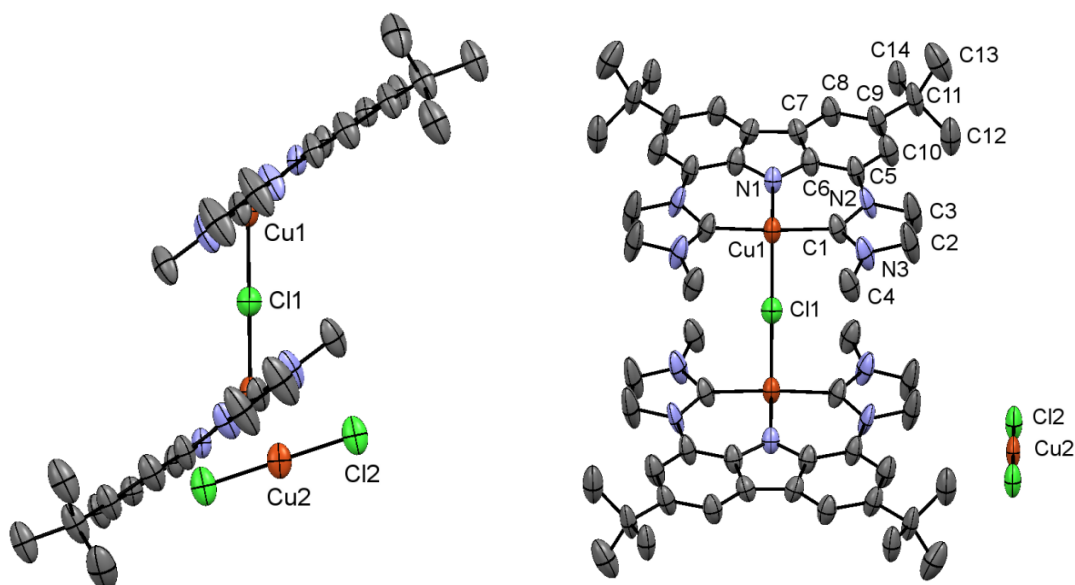


Abbildung 10.22.: Kristallstruktur für das Oxidationsprodukt **26a**. Das kokristallisierte Acetonitril sowie die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Die Schwingungsellipsoide sind für 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

Zusammenfassend konnte mit dem Kupferkomplex **25a** erstmals eine Kupfer(II)-Spezies des Bimcaliganden synthetisiert werden. Die verzerrt quadratisch-planar koordinierte Verbindung weist einen paramagnetische Charakter auf. In weiteren Experimenten könnte **25a** als Katalysator für organische Transformationen getestet werden. Da die Verbindung bei Kontakt mit Sauerstoff extrem schnell reagiert, sollten auch die

Oxidationsprodukte charakterisiert werden. Als weiterer Kupfer(II)-Komplex konnte das Dimer **26a** aus Reaktionen mit Kupfer(I)-Vorstufen erhalten werden. Da die Verbindung momentan nicht definiert hergestellt werden kann, sondern nur als Nebenprodukt anfiel, wurden keine weiteren Untersuchungen durchgeführt.

10.2. Goldkomplexe

10.2.1. Synthese von Gold(I)-Verbindungen

Goldverbindungen der Oxidationsstufe +I wurden in vielen Publikationen hinsichtlich einer Verwendung in der Medizin, als Lumineszenzmaterialien und in der Metallorganischen Katalyse untersucht.^[176,177,207] Die Darstellung von pincerartigen Gold(I)-Verbindungen gestaltet sich jedoch schwierig, da in über 80 % aller bekannten Gold(I)-Komplexen das Goldzentrum eine Koordinationszahl von zwei aufweist. Höhere Koordinationszahlen sind im Vergleich zu den leichteren Homologen wie Kupfer und Silber deutlich seltener zu finden. Es ist weiterhin bekannt, dass die Anbindung eines weiteren Liganden an ein $[\text{Au}(\text{PH}_3)_2]^+$ - beziehungsweise $\text{AuCl}(\text{PH}_3)$ -Fragment wenig favorisiert ist. Grund dafür ist die hohe Deformationsenergie, die zur Änderung der Geometrie am Gold(I)-Zentrum benötigt wird.^[179]

Entsprechend sind nur wenige drei- beziehungsweise vierfach koordinierte Gold(I)-Verbindungen bekannt. Häufig werden zur Synthese dieser Verbindungen bi- oder tridentate phosphor- oder schwefelbasierte Ligandsysteme verwendet.^[182] Goldkomplexe mit drei Liganden sind aufgrund ihrer Phosphoreszenzeigenschaften mit großen Stokes' Verschiebungen von großem Interesse.^[208] Aus den angegebenen Gründen ist die Synthese eines dreifach koordinierten Au^{I} (bimca)- oder eines vierfach koordinierten $\text{Au}(\text{bimca})(\text{Ligand})$ -Komplexes von Interesse.

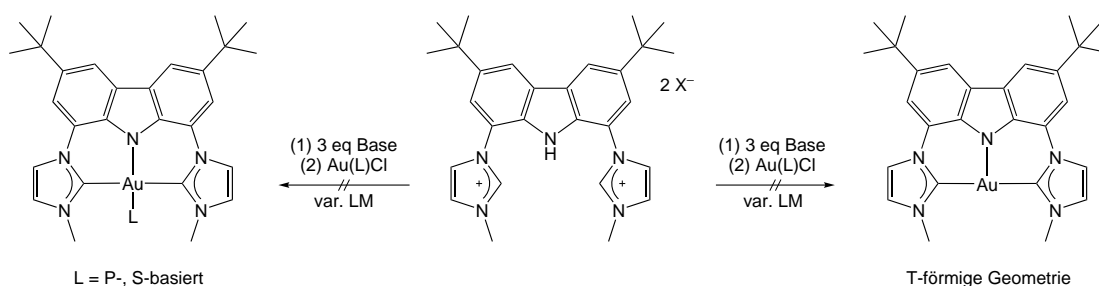


Abbildung 10.23.: Versuche zur Darstellung von dreifach oder vierfach koordinierten Gold(I)-Komplexen des Bimcaliganden.

Die Darstellung von Gold(I)-Komplexen wurde teilweise in Zusammenarbeit mit *Johan-*

nes Mayer durchgeführt. Aus diesem Grund sind Teilergebnisse bereits in seiner Bachelorarbeit publiziert.^[209] Die Imidazoliumsalze **1a,e,f** wurden jeweils mit Methyllithium in Tetrahydrofuran deprotoniert und anschließend mit einem Äquivalent $\text{AuCl}(\text{SMe}_2)$ versetzt. Bei allen Reaktionen wurden Suspensionen erhalten, bei denen die Lösung und der in Dichlormethan oder Acetonitril aufgenommene Rückstand grundsätzlich ähnliche NMR-Spektren lieferte. Für alle Ansätze wurden im ^1H -NMR-Spektrum sehr breite Signale gefunden, die entweder auf eine sehr große Produktvielfalt oder eine hohe Dynamik in Lösung hindeuten.

Die erhaltenen Feststoffe sind gelb, grün oder braun und zeigen im UV-Licht meistens eine gelbe oder grüne Fluoreszenz. Die Feststoffe konnten in DMSO gelöst werden, anschließend wurden Massenspektren aufgenommen. Dabei konnte die Koordination eines NHC an ein Goldzentrum nachgewiesen werden. Es wurden jedoch unterschiedliche Peaks im Massenspektrum erhalten, einige deuten dabei auf die Koordination eines Liganden an zwei Goldzentren hin. Da in den Mischungen keine Hauptspezies mittels ^1H -NMR-Spektroskopie erkannt werden konnte, wurde auf eine weitere Untersuchung verzichtet.

10.2.2. Synthese von Gold(III)-Verbindungen

Die Darstellung von Au^{III} -Komplexen wurde in Zusammenarbeit mit *Johannes Mayer* durchgeführt. Teilergebnisse sind bereits in seiner Bachelorarbeit publiziert.^[209]

In den meisten Komplexen mit NHC als Liganden liegt Gold als Au^{I} vor, nur wenige Au^{III} -NHC-Komplexe sind bekannt.^[175] Zur Darstellung von Au^{III} -Verbindungen werden häufig erst die Au^{I} -Verbindungen synthetisiert und anschließend mit elementarem Halogen X_2 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) oxidiert.^[210] Dadurch kann die sonst häufig auftretende Reduktion der eingesetzten Gold(III)-Vorstufe zu metallischem Gold verhindert werden. Im Rahmen dieser Arbeit sollte - anders als in der Literatur - die direkte Darstellung von Gold-NHC-Komplexen aus Au^{III} -Vorstufen untersucht werden, da die Au^{I} (bimca)-Komplexe - wie im Kapitel 10.2.1 beschrieben - aktuell nicht zugänglich sind. Der Bimcaligand sollte aufgrund seines starken Elektronendonorcharakters in der Lage sein die hohe Oxidationsstufe am Goldzentrum zu stabilisieren. Die Tendenz zur reduktiven Eliminierung unter Abspaltung des Liganden, die in anderen Systemen als Zersetzungsreaktion auftritt, kann damit verringert werden.

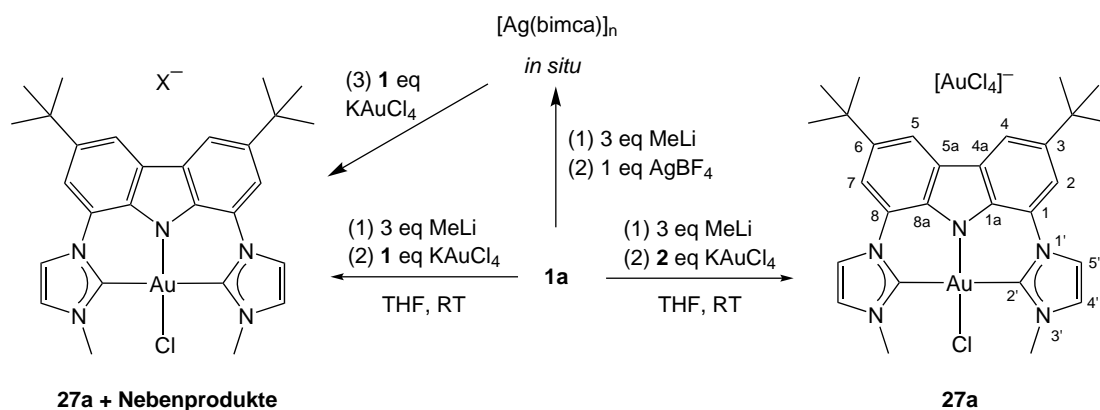


Abbildung 10.24.: Darstellung des Goldkomplexes **27a** durch Umsetzung von **1a** mit zwei Äquivalenten $KAuCl_4$.

In einem ersten Versuch wurde **1a** deprotoniert und anschließend mit einem Äquivalent Kaliumtetrachloroaurat sauber zu **27a** umgesetzt. Jedoch konnte unter diesen Bedingungen nur ein Produktgemisch erhalten werden, bei dem das gewünschte Hauptprodukt **27a** mit maximal 50 % Ausbeute im 1H -NMR-Spektrum detektiert werden konnte. Versuche zur Transmetallierung von **2a** mit Silbertetrafluoroborat und anschließender Zugabe von einem Äquivalent $KAuCl_4$ lieferten die gleichen Ergebnisse. Erst durch die Reaktion mit zwei Äquivalenten der Goldvorstufe konnte ein vollständiger Umsatz des Lithiumkomplexes **2a** erzielt werden. Zur Aufreinigung wurde die rote Reaktionsmischung im Vakuum getrocknet und der Rückstand mittels Dichlormethan extrahiert. Der Komplex kann aus Toluol kristallisiert und dabei in einer Ausbeute von 53 % erhalten werden. Die erhaltenen Kristalle sind verwachsen und eignen sich nicht zur Bestimmung der Molekülstruktur.

Die aufgenommenen NMR- und ESI-Spektren deuten auf die Bildung eines quadratisch-planar koordinierten Komplexes mit einem Chlorid als zusätzlichem Liganden hin. Ein weiteres Chloridion wird durch aus $KAuCl_3$ entstehendes $AuCl_3$ aufgenommen, das aufgrund seiner hohen Elektrophilie eine große Chloridaffinität aufweist. Au^{III} besitzt eine d^8 -Konfiguration und ist somit isovalenzelektronisch zu Ni^{II} -, Pd^{II} - und Pt^{II} -Zentren, was zusätzlich für eine quadratisch-planare Koordinationsgeometrie am Goldzentrum spricht.

Die chemische Verschiebung für den Carbenkohlenstoffatoms im ^{13}C -NMR-Spektrum liegt bei 149.4 ppm und passt damit sehr gut zu den literaturbekannten Werten.^[175] Die Massenspektren stimmen mit der Bildung eines Ionenpaares aus $[Au(bimca)Cl]^+$ ($m/z = 670.5$) und $AuCl_4^-$ ($m/z = 336.8$ für ein $AuCl_2^-$ -Fragment) überein. Da zum jetzigen Zeitpunkt keine Kristallstruktur erhalten werden konnte wurde eine Molekülstruktur für einen kationischen $[Au(bimca)Cl]^+$ -Komplex mittels DFT-Methoden berechnet. Die

Kapitel 10. Komplexe der Münzmetalle

erhaltene Minimumstruktur (BP86/def2-TZVPP) ist in Abbildung 10.25 abgebildet. Es zeigt sich eine stark verzerrt quadratisch-planare Koordinationsumgebung mit einem NCarb-Au-Cl-Winkel von 164.51° . Die Bindungslängen von 2.08 \AA für die Au-C2' sowie 2.33 \AA für die Au-Cl-Bindung sind in guter Übereinstimmung mit bekannten Au^{III}-NHC-Komplexen.^[210–213]

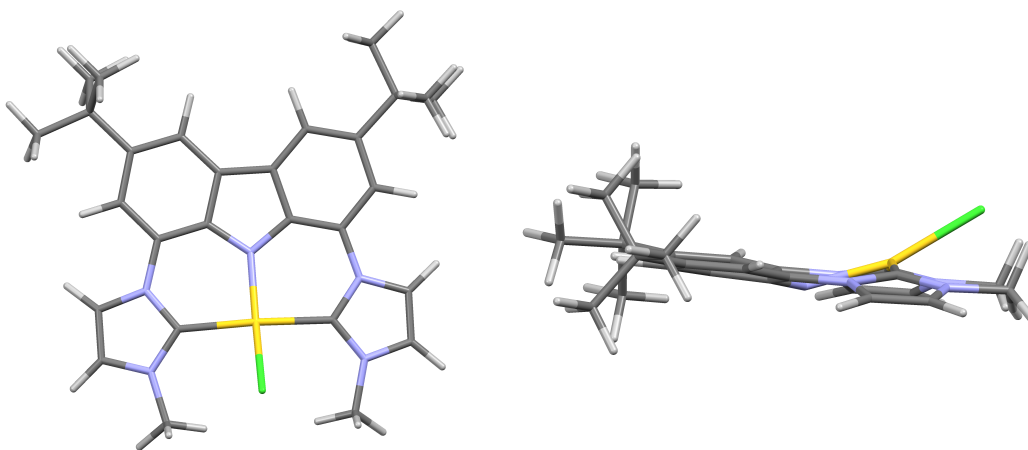


Abbildung 10.25.: Geometrieoptimiertes DFT-Modell (BP86/def2-TZVPP) des kationischen Au(bimca)Cl⁺-Komplexes **27a**.

Während Gold(I)-Verbindungen häufig eine Lumineszenz zeigen, ist dies bei Verbindungen der Oxidationsstufe +III eher selten. Vereinfacht dargestellt ist der Grund hierfür die hohe Elektrophilie des Au³⁺-Ions. Die Verbindungen weisen häufig d-d-Zustände auf, die energetisch nah an einem IL- oder MLCT-Zustand liegen. Die so mögliche strahlungslose Deaktivierung führt zu einem Lumineszenzquenching. Durch Beeinflussung des Ligandenfelds kann die Lage des betreffenden d σ^* -Orbitals angehoben werden. Hierzu werden starke σ -Donorliganden wie N-heterocyclische Carbene benötigt.^[32,180] Diese Beobachtungen treffen ebenfalls auf Pt(II)-Komplexe zu.^[214] Der synthetisierte Komplex **27a** zeigt bei Raumtemperatur im UV-Licht keine Lumineszenz. Um den oben beschriebenen Eigenschaften besser zu entsprechen und so eine lumineszente Verbindung zu erhalten, könnten einige synthetische Veränderungen durchgeführt werden. Einerseits sollte der schwache Chloridoligand durch einen stärkeren Liganden ausgetauscht werden. In der Literatur werden dafür häufig aromatische Reste, Alkylsubstituenten oder weitere heterocyclische Substrate verwendet.^[181] Auch der Austausch des Anions sollte in Betracht gezogen werden. Ein erster Versuch wurde mit LiBF₄ unternommen. Dies führte jedoch zu keinem positiven Ergebnis, eventuell sollten besser lösliche Lithiumsalze mit nicht koordinierende Anionen wie NTf₂⁻ oder BPh₄⁻ eingesetzt werden.

Zusammenfassend konnte die kationische Gold(III)-Verbindung **27a** durch Umsetzung des Proliganden **1a** mit KAuCl_4 hergestellt und charakterisiert werden. Leider zeigt die Verbindung keine Lumineszenzeigenschaften. Die Synthese ausgehend von einer Gold(I)-Vorstufe konnte bis zum jetzigen Zeitpunkt nicht durchgeführt werden.

Rutheniumbasierte Übergangsmetallkomplexe sind in der modernen homogenen Katalyse allgegenwärtig, dabei werden hauptsächlich Ru^{II}-basierte Komplexe eingesetzt.^[3,5] Bereits in der Dissertation von Moser wurde versucht Ruthenium(II)-Komplexe des Bimcaliganden zugänglich zu machen. Das Hauptproblem bei dieser Synthese liegt in der in Abbildung 11.1 favorisierten Reaktion, die zur Ausbildung von **28a** führt.

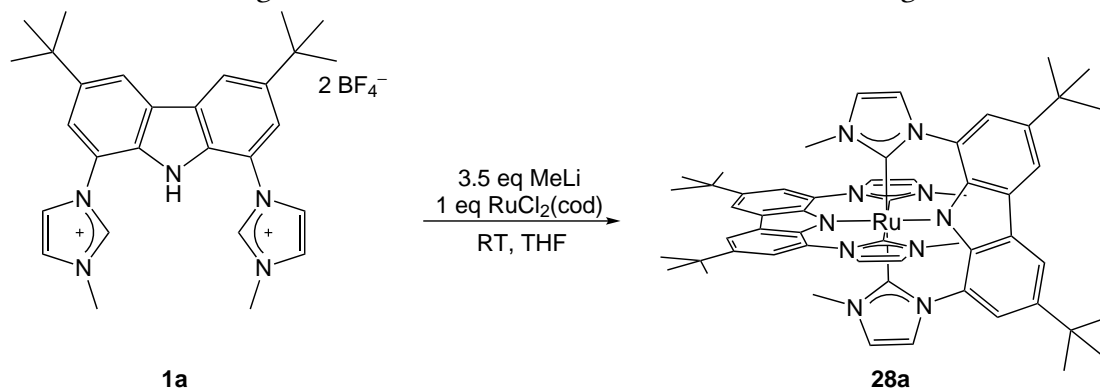


Abbildung 11.1.: Durch die Transmetallierung von **2a** mit Ru(cod)Cl₂ konnte als Hauptprodukt der Komplex **28a** erhalten werden.

Da die eingesetzte Rutheniumvorstufe eine deutlich schlechtere Löslichkeit, als der eingesetzte [Li(bimca)]-Precursor **2a** besitzt, reagieren ein zweites Äquivalent **2a** schneller mit dem *in situ* gebildeten Rutheniumintermediat als mit RuCl₂(cod). Somit bildet sich ein Komplex mit zwei tridentaten Bimcaliganden. Diese Komplexbildung konnte bereits in den ersten Arbeiten von Moser beobachtet und durch die Bildung eines charakteristischen Massenpeaks mit einem Masse zu Ladungsverhältnis von 978.6 verifiziert werden.^[53] Der Rutheniumkomplex **28a** ist ein sechsfach koordinierter 18-Elektronenkomplex, der durch den Chelateffekt der beiden Pincerliganden eine hohe Stabilität aufweist und somit nicht für den Einsatz als Katalysator geeignet ist. Als Strategie zur Vermeidung solcher „Mehrfachkoordinationen“ bietet sich einerseits der Einsatz einer löslicheren Rutheniumvorstufe, andererseits die Vergrößerung des sterischen Anspruchs des Liganden an. Dieses Kapitel beschäftigt sich mit den möglichen Synthesansätzen und der Charakterisierung der erhaltenen Verbindungen und Produktgemisches.

11.1. Rutheniumcarbonylkomplexe

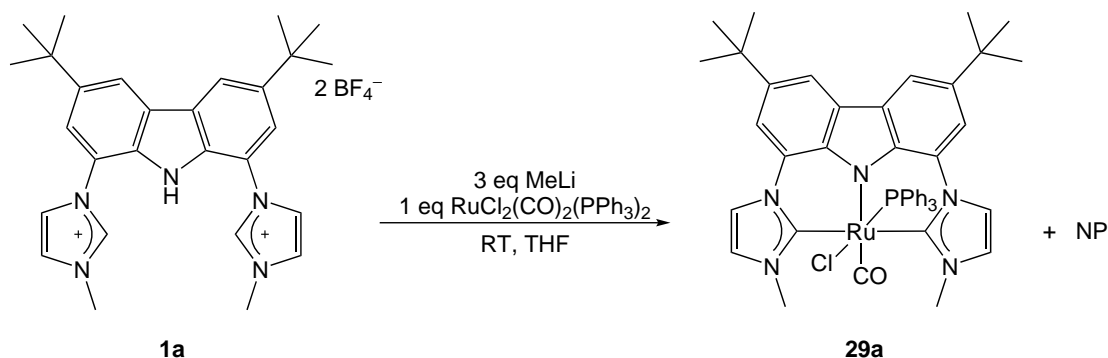


Abbildung 11.2.: Ergebnisse der Transmetallierung der Lithiumverbindungen der methyl-, allyl-, phenyl- und pyridylsubstituierten Liganden **1a,e,g,h** mit $\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$.

In einem ersten Versuch wurde das Imidazoliumsalz **1a** mit drei Äquivalenten Methyl-lithium deprotoniert und anschließend mit einem Äquivalent $[\text{Ru}(\text{Cl})_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$ in Tetrahydrofuran umgesetzt. Der eingesetzte Rutheniumprecursor zeigt dabei eine, im Vergleich zu $[\text{RuCl}_2(\text{cod})]$, deutlich erhöhte Löslichkeit in Tetrahydrofuran. Nach 24 h Reaktionszeit ist ein Produktgemisch entstanden, aus dem gelbe Kristalle der Summenformel $[\text{Ru}(\text{bimca})(\text{CO})(\text{PPh}_3)\text{X}]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) **29a** gewonnen werden konnte. Die Position des koordinierten Halogenids wird dabei wahrscheinlich abwechselnd durch Chlorid- und Bromidatome besetzt. Die Bromidquelle konnte bis zum jetzigen Zeitpunkt nicht ausfindig gemacht werden.

Die in Abbildung 11.3 abgebildete Struktur zeigt, dass durch den Einsatz von löslichen Rutheniumvorstufen die Bildung von Komplexen mit nur einem Pincerliganden möglich ist. In der erhaltenen Produktmischung befinden sich, zusätzlich zu **29a**, auch Komplexe mit einem unterschiedlichen Substitutionsmuster bezüglich der Carbonyl- und Phosphanliganden sowie der bereits beschriebene Komplex **28a**. Auch durch den Einsatz unterschiedlicher Proliganden mit erhöhtem sterischen Anspruch (**1d,h,i**) kann die Anlagerung zweier Bimcaliganden an ein Rutheniumzentrum nicht komplett vermieden werden. Im Fall des pyridylsubstituierten Ligandensystems **1i** bildet sich eine Verbindung, die in Tetrahydrofuran, Acetonitril sowie in Dimethylsulfoxid unlöslich ist. Das Massenspektrum zeigt einen Hauptpeak bei m/z von 666.2, welcher die Koordination des Liganden bestätigt. Auf weitere Liganden am Rutheniumzentrum kann jedoch nicht geschlossen werden, da keine Signale mit einem höheren m/z -Verhältnis zu erkennen sind. Für Carbonylliganden ist die spontane Abspaltung während der massenspektroskopischen Untersuchung bereits bekannt. Für einen Triphenylphosphanliganden erscheint dieses Phänomen jedoch unwahrscheinlich, so dass dies eher

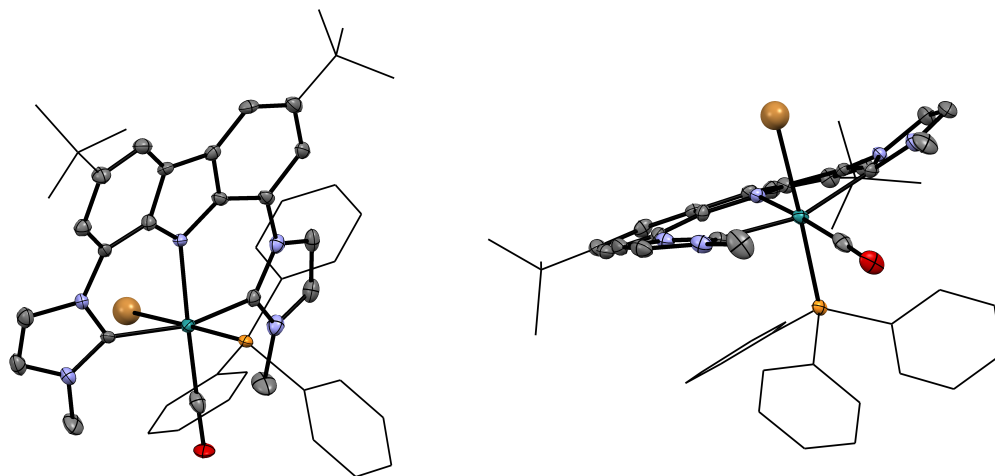


Abbildung 11.3.: Molekülstruktur von **29a**. Das kokristallisierte Tetrahydrofuran sowie die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Aus dem gleichen Grund sind einige Molekülteile als Drahtnetzstruktur dargestellt. Die Schwingungsellipsoide sind für 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

als Hinweis auf eine Koordination von zwei Carbonylliganden zu deuten ist.

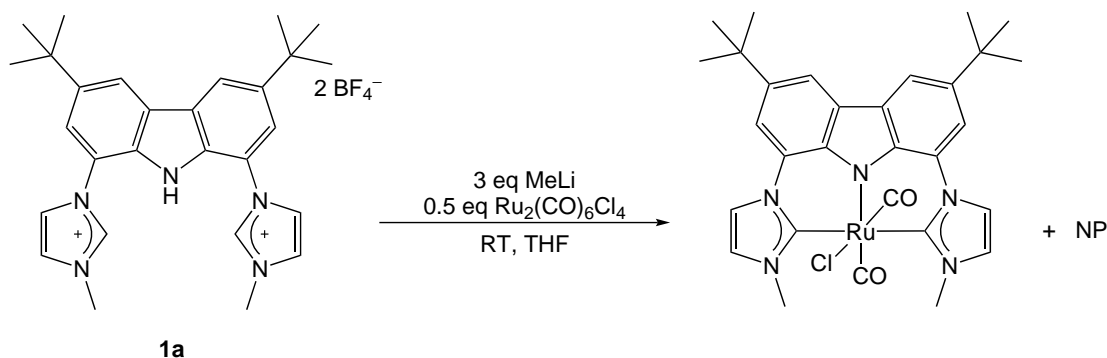


Abbildung 11.4.: Ergebnisse der Transmetallierung der Lithiumverbindungen **2a** mit $\text{Ru}_2(\text{Cl})_4(\text{CO})_6$.

Um die Entstehung zusätzlicher Isomere zu vermeiden, werden weitere Versuche mit $\text{Ru}_2\text{Cl}_4(\text{CO})_6$ durchgeführt. So soll erreicht werden, dass die nicht durch den Bimca- und einen Chloridoliganden besetzten Koordinationsstellen am Rutheniumzentrum nur durch zwei weitere Carbonylliganden besetzt werden.

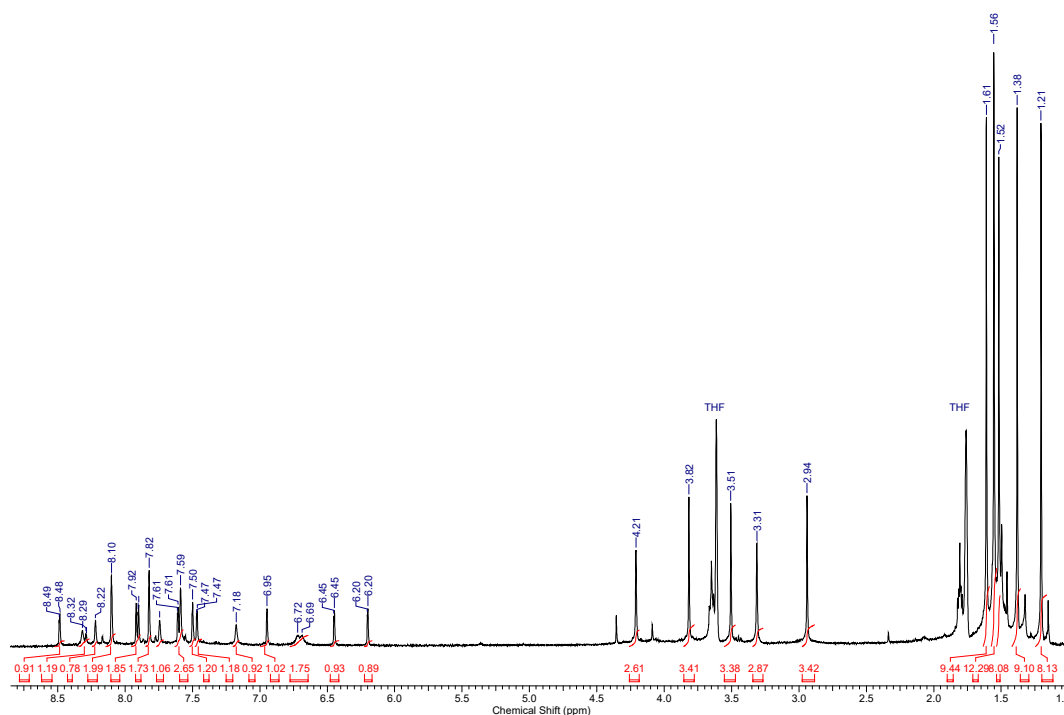
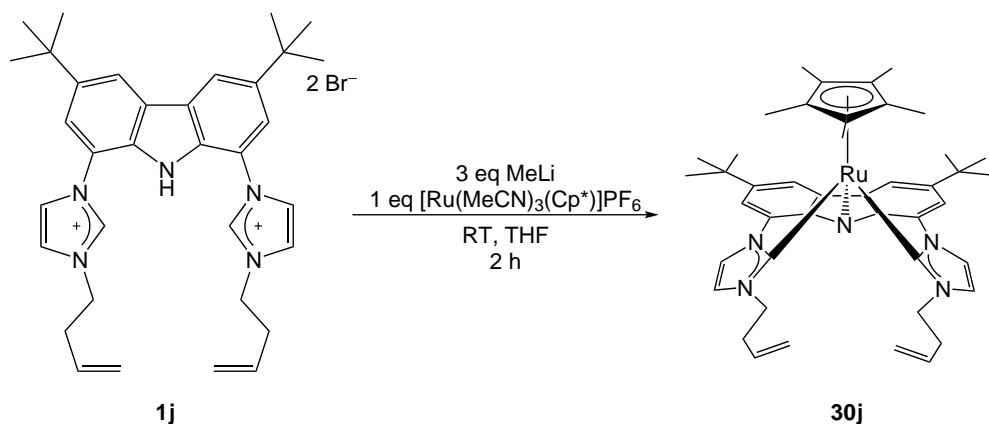


Abbildung 11.5.: Durch die Transmetallierung von **2a** mit $\text{Ru}_2(\text{Cl})_4(\text{CO})_6$ wird eine Mischung aus verschiedenen Komplexen erhalten. Dabei sprechen die fünf Signale für die Methyl- sowie *tert*-Butylgruppen für mindestens drei unterschiedliche Verbindungen in Lösung.

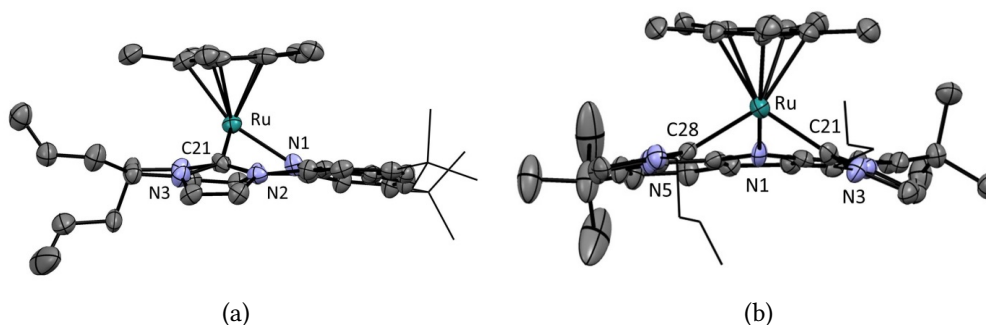
Prinzipiell liefern die durchgeführten Reaktionen, unabhängig vom sterischen Anspruch des eingesetzten Bimcaliganden, immer mehrere Hauptprodukte. Das ^1H -NMR-Spektrum der Transmetallierung von **2a** mit $\text{Ru}_2(\text{Cl})_4(\text{CO})_6$ ist in Abbildung 11.5 dargestellt. Dabei sprechen die fünf Signale für die Methyl- sowie *tert*-Butylgruppen für mindestens eine symmetrische plus zwei unsymmetrische Spezies in Lösung.

Es ist möglich, dass es sich dabei um die Konstitutionsisomere mit jeweils einem Carbonyl- beziehungsweise einem Chloridoliganden in *trans*-Stellung zum Carbazolidstickstoff handelt. Diese Verbindungen können NMR-spektroskopisch unterschieden werden, weisen jedoch ein identisches Molekulargewicht auf und können somit durch eine massenspektrometrische Untersuchung nicht unterschieden werden. Diese Erklärung ist jedoch unzureichend, da die beiden CO-Liganden aufgrund ihres hohen *trans*-Effekts sich nicht in *Trans*-Stellung befinden sollten. Als weitere Verbindung könnte auch der kationische Komplex $[\text{Ru}(\text{bimca})(\text{CO})_3]^+\text{X}^-$ ($\text{X} = \text{BF}_4^-, \text{Cl}^-$) entstehen. Leider konnten keine geeigneten Kristalle zur röntgenographischen Untersuchung gezüchtet werden.

11.2. Rutheniumcyclopentadienylkomplexe

Abbildung 11.6.: Darstellung von **30j** durch Umsetzung von **2j** mit $[\text{Ru}(\text{CH}_3\text{CN})_3(\text{Cp}^*)\text{PF}_6]$.

Da sich die erhaltenen Mischungen nicht auftrennen ließen, wurde auf eine weitere Rutheniumvorstufe mit einem sterisch anspruchsvolleren Coliganden zurückgegriffen. Dazu wurde **1j** mit Methyllithium deprotoniert und anschließend *in situ* mit $[\text{Ru}(\text{CH}_3\text{CN})_3(\text{Cp}^*)\text{PF}_6]$ umgesetzt (siehe Abbildung 11.10). Als Produkt konnte ein roter Feststoff erhalten werden, der bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ aus Pentan auskristallisiert. Die erhaltenen Einkristalle konnten mittels Röntgendiffraktometrie untersucht werden. Die Molekülstruktur der erhaltenen Rutheniumverbindung **30j** ist in Abbildung 11.3 abgebildet.

Abbildung 11.7.: Molekülstruktur von **30j**. Das kokristallisierte Tetrahydrofuran ist aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Schwingungsellipsoide für 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Besonders interessant an der Struktur ist der faciale Koordinationsmodus des Pincerliganden am Rutheniumzentrum. Dabei beträgt der Abstand, der durch die Donoratome des Bimcaliganden aufgespannten Ebene zum Rutheniumkation, ungefähr 1.10 \AA . Durch diesen besonderen Koordinationsmodus sind die NHC-Ruthenium-Bindungen mit $2.067(7)$ und $2.038(7)\text{ \AA}$ etwas länger als man es für eine durchschnittliche NHC-

Kapitel 11. Rutheniumkomplexe

Rutheniumbindung^[8,17,199] erwarten würde. Die Entfernung vom Carbazolidstickstoff (N1) zum Rutheniumzentrum (Ru1) ist mit 2.062(6) Å etwa genau so groß. Dieser weist zusätzlich eine leichte Pyramidalisierung auf, so dass sich die Winkel um das Stickstoffatom zu 352.2(15)° addieren. Der theoretische Wert für eine sp³-Hybridisierung liegt bei 328.5°. Der Abstand zwischen Zentralatom und Cp*-Ligandcentroid beträgt 1.83 Å. Die Abstände zwischen dem zentralen Rutheniumkation und den einzelnen Kohlenstoffatomen variieren zwischen 2.194(7) und 2.209(7) Å und sind damit länger als im Ruthenocenanalogon Ru(Cp*)₂ (2.17–2.18 Å)^[215]. Der Grund für dieses Phänomen ist wahrscheinlich der extrem hohe Donorcharakter des Pincerliganden, der die positive Ladung des Rutheniumkations stärker abschwächt.

In der Literatur sind Rutheniumkomplexe mit Cyclopentadienylliganden, N-heterocyclischen Carbenen sowie multidentaten Liganden weit verbreitet.^[39,216,217] In der Oxidationsstufe +II bilden sie häufig stabile 16- sowie oktaedrische 18-Elektronenkomplexe. Durch die Zugänglichkeit weiterer Oxidationsstufen (+III, +IV) sowie verschiedener Koordinationsmodi und -geometrien werden vielschichtige Anwendungen, darunter Bindungsaktivierungen, Oxidationsreaktionen und Photokatalyse ermöglicht.^[217–219]

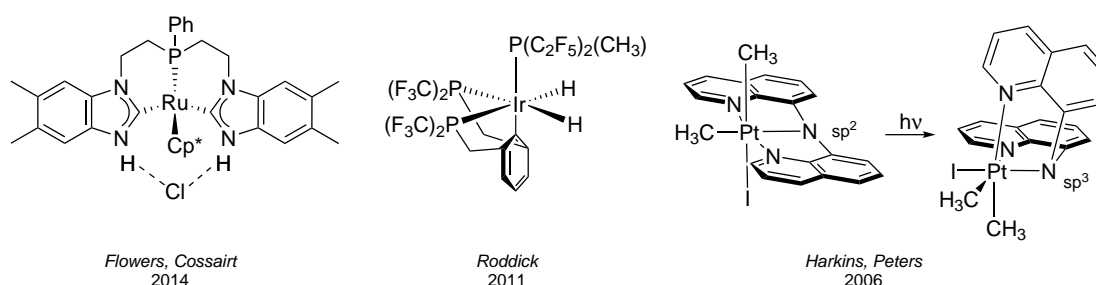


Abbildung 11.8.: Literaturbekannte Rutheniumkomplexe mit Pincerliganden.

Cyclopentadienylliganden besetzen in Metallkomplexen grundsätzlich drei Koordinationsstellen und nehmen einen facialen Koordinationsmodus am Metallzentrum ein. Ausgehend von RuCp₂ können diese formal durch tripodale Liganden ersetzt werden. Beispiele für Koordinationsverbindungen dieser Art enthalten unter anderem den *Trofimenko*-Liganden (Tp, Tris(pyrazolborat))^[220], das entsprechende NHC-Analogon sowie den *Kläui*-Liganden^[221]. Da Pincerliganden bevorzugt eine meridionale Koordination einnehmen^[33,222] sind Koordinationsverbindungen aus Pincer- und Cyclopentadienyllen sehr selten, da in diesen Fällen eine faciale Koordination des Pincerliganden vorliegen muss. Bekannte Komplexe wurden mit Uran^[223], Osmium^[224], Platin^[225], Iridium^[226] und Ruthenium^[222,227] beschrieben. Ausgewählte Verbindungen sind in Abbildung 11.8) dargestellt. Bei den Liganden handelt es sich jedoch um relativ flexible Systeme, die ihre Beweglichkeit vor allem dem verknüpfenden sp³-hybridisierten Kohlenstoffatom

11.2. Rutheniumcyclopentadienylkomplexe

zwischen Rückgrat und Donoratomen verdanken.

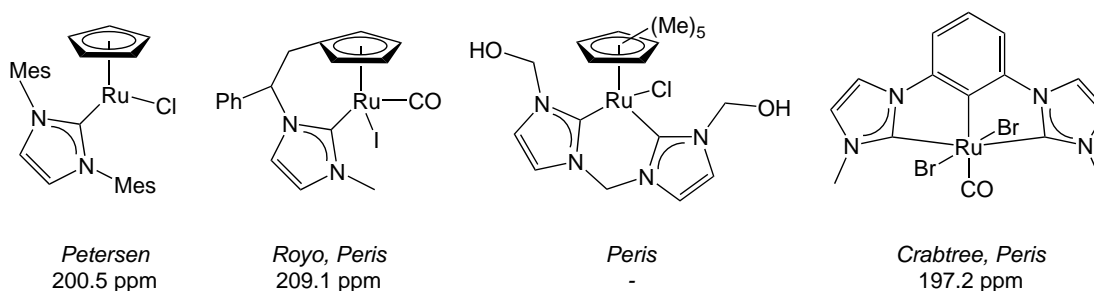


Abbildung 11.9.: Auswahl an Rutheniumkomplexen mit NHC und Cp-Liganden sowie deren NMR-Verschiebungen.

Strukturen mit Cyclopentadienylliganden und mono- sowie bidentaten N-Heterocyclischen Carbenen an einem Rutheniumzentrum sind in der Literatur untersucht.^[6,228] Zum Ladungsausgleich koordiniert dabei zusätzlich zu den monoanionischen Cyclopentadienylliganden ein weiteres Halogenid an das Rutheniumzentrum (siehe Abbildung 11.9), ansonsten liegen die Verbindungen kationisch vor. Die ¹³C-Verschiebungen für die Carbenkohlenstoffatome liegen bei den meisten monodentaten NHC über 200 ppm. Dazu gehören beispielsweise die in Abbildung 11.9 abgebildeten Systeme von den Arbeitsgruppen um *Petersen*, *Peris* und *Royo*. In bidentaten oder pincerartigen Ligandensysteme kann die chemische Verschiebung des Carbenkohlenstoffs auch unter 200 ppm sinken.^[6,227] Dies zeigen die Beispiele von *Crabtree* (197.2 ppm, Abbildung 11.9) und *Cossairt* (197.2 ppm, Abbildung 11.8)

Die Reaktion von **2j** und $[\text{Ru}(\text{CH}_3\text{CN})(\text{Cp}^*)]\text{PF}_6$ wurde mittels NMR-Spektroskopie verfolgt. Dabei zeigte sich, dass während der Reaktion ein Hauptprodukt entsteht, das mit der aus der Kristallstruktur identifizierten Molekülgeometrie übereinstimmt. In Übereinstimmung mit der angegebenen Literatur zeigt das ¹³C-NMR-Spektrum ein Signal bei 195.3 ppm für die Carbenkohlenstoffatome. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt Signale für die 55 im Komplex vorhandenen Protonen, die alle über 2D-Experimente zugeordnet werden können. Eine Koordination des Acetonitrils in Lösung kann über die chemische Verschiebung von 1.95 ppm ausgeschlossen werden. Die Methylgruppen des Cp*-Liganden ergeben genau ein Signal bei 1.01 ppm (I = 15), was für eine symmetrische Koordination des Pentamethylcyclopentadienylliganden spricht. Eine Koordination der Homoallylgruppen des Liganden ist somit auch in Lösung auszuschließen, da bereits alle sechs Koordinationsstellen am zentralen Ruthenium besetzt sind. Die Dubletts bei $\delta = 7.29, 7.40, 7.76$ und 8.00 ppm mit Kopplungskonstanten von 1.3 beziehungsweise 2.1 Hz sind in guter Übereinstimmung mit bekannten Verbindungen des Bimcaliganden den aromatischen Protonen des Liganden zuzuordnen. Aufgrund der guten Löslichkeit

Kapitel 11. Rutheniumkomplexe

in unpolaren Lösemitteln kann **30j** zur Aufreinigung mit Pentan extrahiert und im Ölpumpenvakuum getrocknet werden. So kann ein roter Feststoff isoliert werden der sich in Gegenwart minimaler Mengen an Luftsauerstoff sofort grün verfärbt.

Die Bildung des Komplexes **30j** kann durch ein ESI⁺-Massenspektrum des roten Feststoffes bestätigt werden. Die Fragmente des Produkts erscheinen bei $m/z = 755.4 [M]^+$ und $620.2 [M-Cp^*]^+$ und weisen ein charakteristisches Isotopenmuster auf. Obwohl die Probenpräparation mit trockenem Acetonitril in der Glovebox durchgeführt wurde, kann im Massenspektrum ein Oxidationsprodukt der Verbindung durch folgende Signale nachgewiesen werden: $636.2 [M-Cp^*+O]^+$, $772.4 [M+O+H]^+$ und $788.3 [M+2O+H]^+$. Dies ist nur durch den kurzen Kontakt mit Luftsauerstoff beziehungsweise Luftfeuchtigkeit direkt vor dem Einspritzen der Probe in das Massenspektrometer zu erklären.

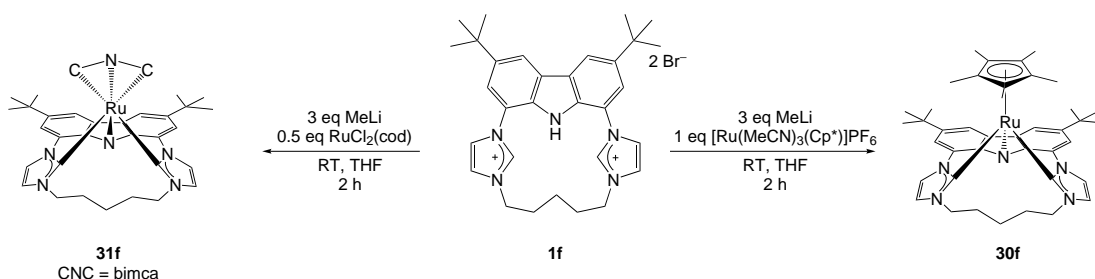


Abbildung 11.10.: Versuche zur Darstellung von **30f** mit einem Äquivalent $[Ru(CH_3CN)_3(Cp^*)]PF_6$ und **31f** mit einem halben Äquivalent $RuCl_2(cod)$.

Durch die Verknüpfung der beiden NHC-Einheiten, eignet sich der Proligand **1f** theoretisch auch zur Ausbildung einer facialen Koordination. Erste Experimente zur Synthese von **30f** zeigen die Bildung eines definierten Komplexes. Die NMR-Verschiebungen sind in sehr guter Übereinstimmung mit denen für Komplex **30j**. Auch das aufgenommene ESI-Massenspektrum bestätigt die Bildung von **30f** mit einem Molekülionenpeak bei einem m/z von 715.4. Leider konnten bis zum jetzigen Zeitpunkt noch keine geeigneten Kristalle für eine Röntgenstrukturanalyse gewonnen werden. Zusätzlich wurde eine erste Umsetzung von zwei Äquivalenten **2f** mit $[RuCl_2](cod)$ durchgeführt. Das ESI-Massenspektrum zeigt mehrere Signale, darunter ein Signal mit einem m/z von 1058.5 für die gewünschte Verbindungen **31f**.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die Synthese von Rutheniumkomplexen des Bimcaliganden sehr stark von den *N*-Substituenten des Liganden sowie von der eingesetzten Vorstufe abhängt. Setzt man carbonyl- beziehungsweise phosphanbasierte Rutheniumvorstufen ein, so erhält man hauptsächlich Produktgemische. Erst durch die Reaktion von **2j** und einer Pentamethylcyclopentadienid-substituierten Rutheniumvorstufe kommt es zur Bildung eines einzigen Rutheniumkomplexes **30j**.

11.2. Rutheniumcyclopentadienylkomplexe

In ersten Versuchen kann unter analogen Bedingungen auch **3of** synthetisiert werden. Beide weisen eine ungewöhnliche, faciale Koordination des Pincerliganden auf. In weiteren Reaktionen soll nun getestet werden, wie die Komplexe mit Sauerstoff sowie Wasser reagieren. Aufgrund der besonderen Ligandgeometrie ist es auch vorstellbar, dass im Fall von **1f** die faciale Koordination zweier Pincerliganden an ein Rutheniumzentrum erreicht werden kann. Zur Überprüfung dieser Hypothese wurden zwei Äquivalente des deprotonierten Proliganden **1f** mit einem Äquivalent $[\text{RuCl}_2(\text{cod})]$ umgesetzt (siehe Abbildung 11.10). Das aufgenommene Massenspektrum liefert erste Indizien für die Bildung von **31f**. In einem weiteren Schritt könnte die gesamte Rutheniumchemie auf Eisen, Cobalt und Nickel übertragen werden.

Im Rahmen dieser Arbeit konnte eine optimierte Syntheseroute zur Darstellung der Ausgangsverbindung **D** beschrieben und dabei die Ausbeuten von unter 20 %^[49] auf zuverlässige 65 %^[94] erhöht werden.

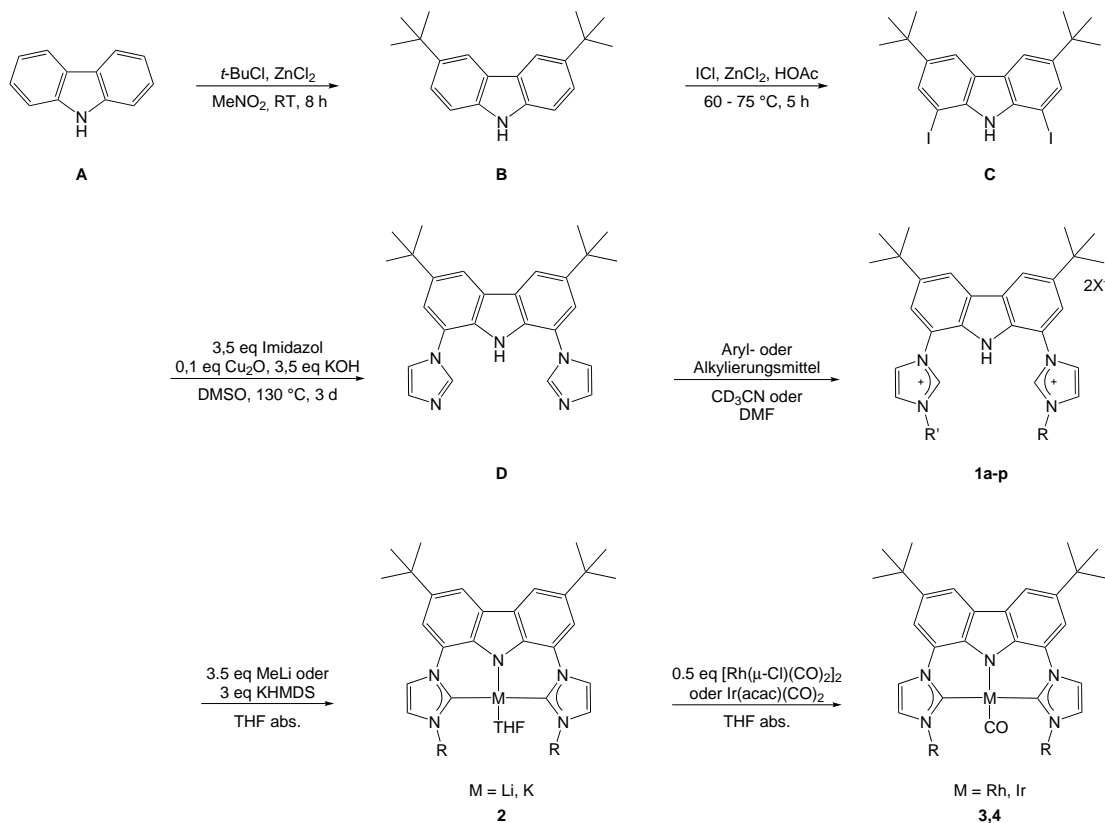


Abbildung 12.1.: Synthese der Bisimidazoliumsalze **1**, der daraus resultierenden Lithium- **2** und Kalium- **2-K**, sowie Rhodium- **3** und Iridiumkomplexe **4**.

Im Anschluss daran wurde eine breite Palette von unterschiedlich substituierten Imidazoliumsalzen **1** synthetisiert. Dabei konnten, zusätzlich zur Variation des sterischen Anspruchs der Ligandsysteme, *N*-Substituenten mit weiteren Donorfunktionalitäten eingeführt werden. Besonders hervorzuheben ist, dass erstmals auch arylsubstituierte Verbindungen dargestellt wurden. $\text{Hbimca}^{\text{Ph}} \cdot 2 \text{HBF}_4$ (**1h**) konnte über eine kupferkatalysierte Quaternisierung von **D** mit einem Iodoniumsalz dargestellt werden, während $\text{Hbimca}^{\text{Py}} \cdot 2 \text{HCl}$ (**1i**) über eine *ipso*-Substitution mit 2-Chlorpyridin synthetisiert wurde. Darüber hinaus konnten unsymmetrisch substituierte Verbindungen ausgehend von $\text{Hbimca}^{\text{Me}} \cdot \text{HI}$ (**1l**) erhalten werden.

Weitere Funktionalisierungen können durch die verbesserte Synthese von **D** nun problemlos durchgeführt werden. Besonders erstrebenswert erscheint die Einführung eines Chiralitätszentrums in das Ligandsystem, um im Anschluss eine enantioselektive Katalyse zu ermöglichen. Dies kann beispielsweise durch die Einführung eines *N*-

Kapitel 12. Zusammenfassung

Menthylsubstituenten über eine Alkylierung mit 2-Chloro-1-methyl-4-(1-methylethyl)-cyclohexan durchgeführt werden.

Alle neu entwickelten Bisimidazoliumsalze **1c-1p** wurden vollständig charakterisiert. Dabei lässt sich feststellen, dass die aryl- und heteroarylsubstituierten Verbindungen einen leicht erhöhten s-Charakter in der C2'-H-Bindung im Vergleich zu den alkylsubstituierten Imidazoliumsalzen aufweisen.^[94]

Zudem konnten - mit wenigen Ausnahmen - die Lithiumkomplexe **2** durch Deprotonierung mit Methyllithium sowie durch anschließende Transmetallierung mit $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{CO})_2]_2$ beziehungsweise $[\text{Ir}(\text{acac})(\text{CO})_2]$ auch die Rhodium- **3** und Iridiumkomplexe **4** - mit einem Carbonylliganden an der vierten Koordinationsstelle - synthetisiert und charakterisiert werden. Der bereits für die Imidazoliumsalze beobachtete Trend bezüglich des Einflusses des Substituenten am NHC konnte hier nochmals verifiziert werden. Die Komplexe vom Typ $\text{Rh}(\text{bimca})\text{CO}$ (**3**) eignen sich hervorragend als nucleophile Katalysatoren für die *Meinwald*-Umlagerung von einfach substituierten, terminalen Epoxiden zu Methylketonen. Dabei können mit LiNTf_2 als lewisacidem Cokatalysator (60 °C, Benzol) innerhalb von zwei Stunden fast quantitative Ausbeuten erreicht werden. Damit stellt **3a** eines der reaktivsten Systeme für diese Reaktion dar.

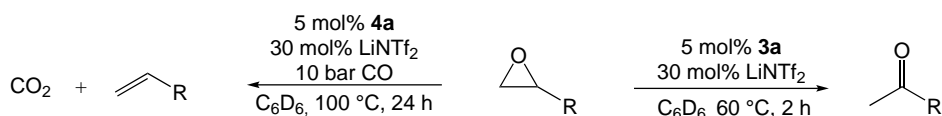


Abbildung 12.2.: Die Rhodium- **3a** und Iridiumkomplexe **4a** konnten als nucleophile Katalysatoren für die *Meinwald*-Umlagerung, beziehungsweise zur Desoxygenierung von Epoxiden eingesetzt werden.

Der Mechanismus der *Meinwald*-Umlagerung wurde experimentell und theoretisch mittels DFT-Rechnungen untersucht.^[150] Die Präaktivierung der Epoxide sowie der nucleophile Angriff der Rhodium(I)-Spezies konnte als Reaktionsschritt von zentraler Bedeutung identifiziert werden. Durch die Erhöhung des sterischen Anspruchs der Katalysatoren sowie steigendem sterischen Anspruch und fallender Elektrophilie der Substrate wird die Reaktion verlangsamt. Weiterhin konnte eine CO-Insertion in die durch einen nucleophilen Angriff von **3** entstandene Spezies **6** mit anschließender Transferhydrierung als Deaktivierungspfad (Lösemittel: THF) identifiziert werden. Diese Nebenreaktion, sowie die geringere aktive Konzentration der präaktivierten Spezies **I** im Gleichgewicht erklären die verminderte Reaktivität des Katalysators in THF sehr gut.

Unter CO-Druck findet bei gleichen Reaktionsbedingungen nicht wie erwartet eine Carbonylierung, sondern eine Desoxygenierung mit Alkenen als Reaktionsprodukt

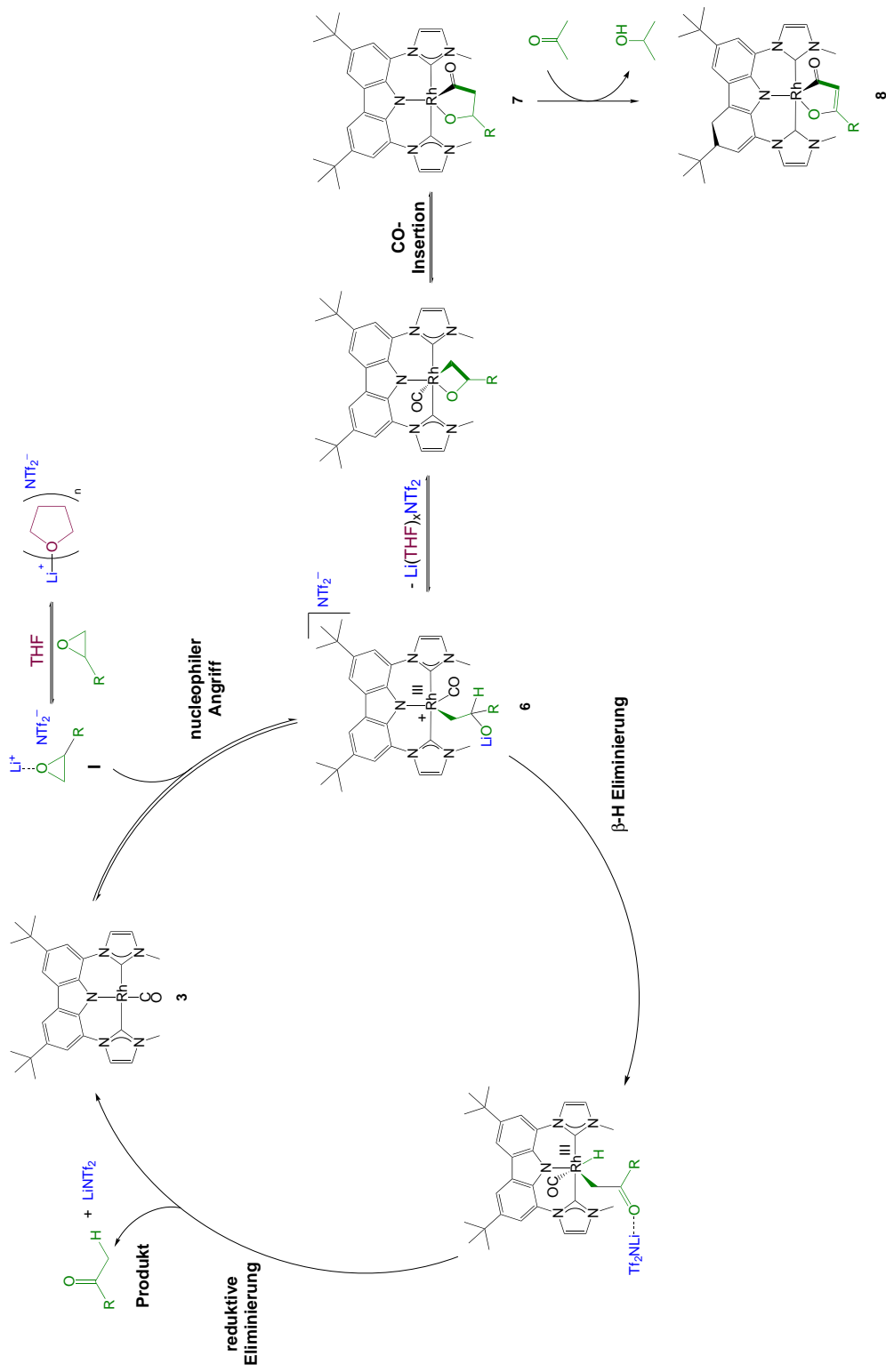


Abbildung 12.3.: Untersuchter Mechanismus zur *Meinwald*-Umlagerung mit den Rhodium(I)-Komplexen **3** als Katalysatoren.

Kapitel 12. Zusammenfassung

statt. Dabei wurde - anders als bei der *Meinwald*-Umlagerung - für den Iridiumkomplex **4a** eine deutlich höhere Aktivität gefunden. Das eingesetzte Kohlenmonoxid fungiert dabei als Reduktionsmittel. Reaktionen mit Aziridinen als Substrate wurden ebenfalls getestet, wobei das Reaktionsprodukt hier ein anderes ist. Bezüglich der Produktbildung und Selektivität der Reaktion sollten hier weitere Versuche durchgeführt werden.

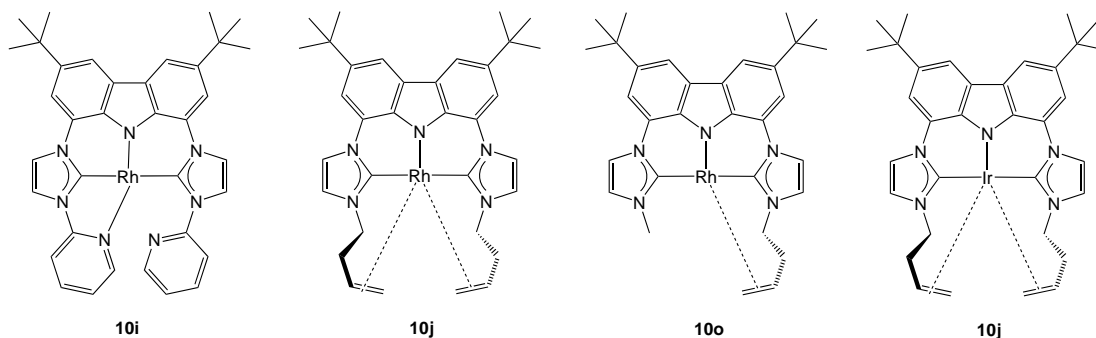


Abbildung 12.4.: Ausgehend von den Bisimidazoliumsalzen **1** mit zusätzlicher Donorfunktionalität (**i,j**) konnten durch Deprotonierung mit Methyllithium und anschließende Transmetallierung mit $[M(\mu\text{-Cl})(\text{cod})_2]$ ($M = \text{Rh}, \text{Ir}$) die abgebildeten CO-freien Komplexe dargestellt werden.

Die Proliganden **1i** und **1j** konnten als einzige Liganden zur Darstellung von CO-freien Rhodium- **10i,j** und Iridiumkomplexen **16j** ausgehend von carbonylfreien Metallvorstufen eingesetzt werden. Die synthetisieren $M(\text{I})$ -Komplexe besitzen 14 Valenzelektronen und sind vereinfacht gesehen ML_3 -Fragmente, die aufgrund des rigiden Pincerliganden eine T-förmige Geometrie besitzen. Sie weisen ein vollbesetztes d_{z^2} -Orbital als HOMO und ein leeres $d_{x^2-y^2}$ -Orbital als LUMO auf, die zur Wechselwirkung mit den *N*-Pyridyl- beziehungsweise *N*-Homoallylsubstituenten zur Verfügung stehen. Dabei kann Elektronendichte vom Metallzentrum an den Substituenten abgegeben werden, oder Elektronendichte über eine agostische Wechselwirkung in das leere $d_{x^2-y^2}$ -Orbital doniert werden. Dies führt zu einer Situation, die besonders für die katalytische Aktivierung von Substraten interessant ist, da auch diese über die oben beschriebenen Wechselwirkungen aktiviert werden können.

Während verschiedener Reaktivitätsstudien erwiesen sich die Rhodiumkomplexe **10** als sehr reaktiv gegenüber Elektrophilen und liefern im Vergleich zu den Carbonylanaloga **3** verbesserte Ergebnisse als Katalysatoren in der *Meinwald*-Umlagerung (siehe Tabelle 12.1). Terminale, monoalkylierte Epoxide können mit **10j** bei Raumtemperatur in Benzol und erstmals auch in Tetrahydrofuran in Reaktionszeiten unterhalb von 30 Minuten quantitativ in das entsprechende Methylketon umgelagert werden. Ein Zusatz von Lewisäuren ist nicht nötig. Meines Erachtens ist **10j** damit das beste in der Literatur beschriebene System für die *Meinwald*-Umlagerung dieser Substrate. Die Handhabung

der Reaktion ist sehr einfach: Das Bisimidazoliumsalz **1j** kann im jeweiligen Lösemittel mit Methyllithium und $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{cod})]_2$ versetzt werden. Anschließend kann das gewünschte Epoxid hinzugegeben und selektiv umgelagert werden. Auch der Proligand **1o** ist unter den gleichen Bedingungen hervorragend geeignet. Ob der verringerte sterische Anspruch in Umsetzungen mit sterisch anspruchsvollen Substraten einen positiven Einfluss hat, ist noch zu untersuchen.

	Katalysator	Lewisäure	Lösemittel	Reaktionszeit	Temperatur	Ausbeute
1	3a	30 mol% LiNTf ₂	Benzol	120 min	60 °C	100 %
2	4a	30 mol% LiNTf ₂	Benzol	120 min	60 °C	30 %
3	1oj	30 mol% LiNTf ₂	Benzol	30 min	RT	100 %
4	1oj	-	Benzol	30 min	RT	100 %
5	1oj	-	THF	30 min	RT	100 %
5	1oo	-	THF	30 min	RT	100 %

Tabelle 12.1.: Ergebnisse zur *Meinwald*-Umlagerung mit unterschiedlichen Rhodiumkomplexen und Iridiumkomplexen. Für die Ansätze wurden 5 mol% Katalysator verwendet.

Aufgrund der positiven Ergebnisse in der *Meinwald*-Umlagerung mit **1oj** beziehungsweise mit **1oo** als Katalysator sollten weitere Substrate getestet werden. Die Entwicklung eines enantioselektiven Syntheseprotokolls ist in weiteren Arbeiten anzustreben. Dabei gibt es zwei verschiedene Möglichkeiten, die chirale Komponente in das Katalysatorsystem einzufügen. Die einfachste Variante wäre, mit einem Zusatz einer chiralen Lewisäure, beispielsweise Spartein zu arbeiten. Weiterhin könnte der Ligand so modifiziert werden, dass er ein Chiralitätszentrum aufweist. Ideen dazu wurden bereits im vorherigen Absatz diskutiert.

Die dargestellten CO-freien Komplexe vom Typ **1o** (M = Rh) und **16** (M = Ir) weisen im besten Fall drei freie Koordinationsstellen am Metallzentrum auf. Somit sind sie als Katalysatoren für alle Reaktionen interessant, in denen beispielsweise durch eine oxidative Addition sowie eine gleichzeitige Substratkoordination drei Koordinationsstellen am Metallzentrum belegt werden. Dazu gehören einerseits Hydrosilylierungen sowie -aminierungen, andererseits auch C-C-Kupplungsreaktionen. Diese Reaktionen sollten isoliert mit klassischen Substraten, aber auch in Verbindung mit einer *Meinwald*-Umlagerung ausgehend von Epoxiden getestet werden. Ein besonders interessantes Substrat wäre in diesem Fall auch Kohlenstoffdioxid, welches durch die elektronenreichen Metallzentren direkt aktiviert und umgesetzt werden könnte.

Im zweiten Teil der Doktorarbeit konnten gezielt Ruthenium- sowie Kupfer- und Goldkomplexe synthetisiert werden. Der Rutheniumkomplex **3oj** weist einen interessanten

facialen Koordinationsmodus des Pincerliganden an das Rutheniumzentrum auf.^[229] Erste Experimente zeigen eine hohe Reaktivität gegenüber Sauerstoff. Aus diesem Grund sollte in weiteren Untersuchungen insbesondere auf die Fähigkeit zur Sauerstoffaktivierung eingegangen werden. Aufgrund der besonderen Ligandgeometrie ist es vorstellbar, dass durch den Einsatz des Proliganden **1f** die faciale Koordination zweier Pincerliganden an ein Rutheniumzentrum erreicht werden kann. Dazu könnten zwei Äquivalente des deprotonierten Proliganden **1f** mit einem Äquivalent $\text{Ru}(\text{cod})\text{Cl}_2$ umgesetzt werden. Erste massenspektrometrische Untersuchungen deuten auf die Bildung des gewünschten Komplexes hin. In einem weiteren Schritt könnte die gesamte Rutheniumchemie auch auf andere Metallocensysteme übertragen werden.

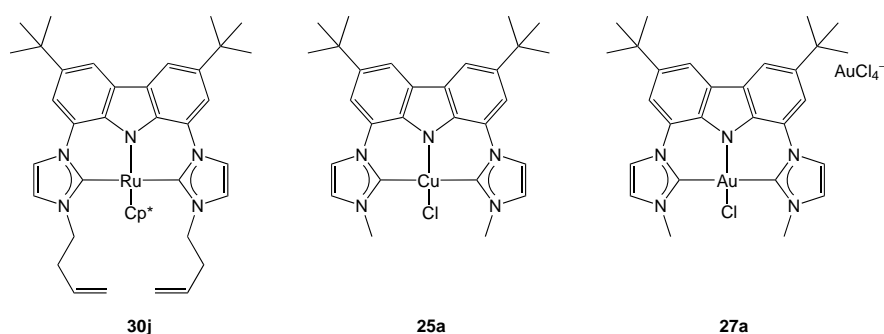


Abbildung 12.5.: Ruthenium-, Kupfer- und Goldkomplexe des Bimcaliganden.

Die Kupfer(II)- (**25a**) und Gold(III)-Komplexe (**27a**) wurden ausgehend von dem *N*-methylsubstituierten Bisimidazoliumsalz **1a** synthetisiert. Hervorzuheben ist dabei, dass im Falle von **27a** direkt von einer Gold(III)-Vorstufe ausgegangen werden kann, während diese üblicherweise durch Oxidation ausgehend von Au(I)-Verbindungen hergestellt werden. Beide Verbindungen zeigen eine verzerrt quadratisch-planare Koordination am Metallzentrum und weisen unter den getesteten Bedingungen keine Photolumineszenzeigenschaften auf.^[230] Ein Austausch des Tetrachloroauratanions sowie des Chloridoliganden gegen einen organischen Rest könnten im Weiteren angestrebt werden.

Die Synthese von Gold(I)- und Kupfer(I)-Komplexen gestaltete sich sehr schwierig, da in Lösung meistens mehrere Verbindungen im Gleichgewicht vorliegen. Durch Kristallstrukturanalyse konnten die Molekülstrukturen einiger interessanter Cu^{I} -Verbindungen identifiziert werden. Dabei stellt die in Abbildung 12.6 dargestellte Molekülstruktur für Verbindung **20a** eine besondere Situation dar. Zwei T-förmige ML_3 -Fragmente koordinieren als Lewisbase ein weiteres, lewisacides Kupferatom. Dabei sind die drei Kupferatome nicht linear angeordnet, sondern weisen einen Cu-Cu-Cu-Winkel von circa 124° auf. In der Literatur sind zwar lineare, trimetallische Systeme beschrieben, über einen abgewinkelten Koordinationsmodus wurde jedoch noch nicht berichtet.

In weiteren theoretischen Untersuchungen sollten hier die stabilisierenden Wechselwirkungen sowie die elektronische Situation an den unterschiedlichen Kupferzentren identifiziert werden. Auch der Austausch des zentralen Kupferkations, beispielsweise durch ein Wolframcarbonylfragment, wäre koordinationschemisch interessant und könnten zusätzlich zu einer Stabilisierung der bis zum jetzigen Zeitpunkt nur *in situ* charakterisierten Verbindung **20a** führen.

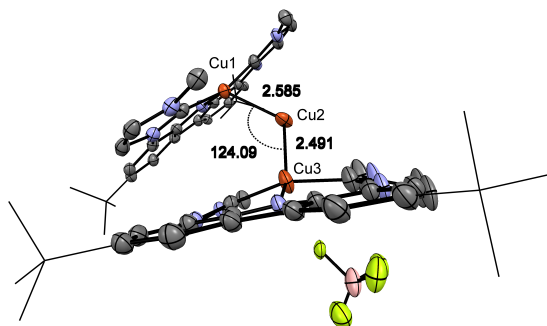


Abbildung 12.6.: Molekülstruktur des im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Kupferkomplexes **20a**

Trotz des Einsatzes von sterisch anspruchsvolleren Proliganden kommt es in Reaktionen mit Kupfer(I)-Vorstufen zur Ausbildung von dimeren Kupferkomplexen. Ein Ansatz zur Vermeidung dieser Strukturen wäre, weitere Elektronenakzeptoren als Zusätze zu verwenden. Die beschriebenen Koordinationsmodi unterstreichen den lewisbasischen Charakter des Cu^I(bimca)-Fragments. Analog zu den synthetisierten carbonylfreien Rhodiumkomplexen **10i**, **10j** und **100** besitzt das Monomer ebenfalls eine T-förmige Geometrie, bei der das $d_{x^2-y^2}$ -Orbital jedoch besetzt ist. Zusätzlich zur Ähnlichkeit der beiden Systeme gibt es weitere Argumente, die für den Einsatz des Kupferkomplexes als *in situ* generierten Katalysator für *Meinwald*-Umlagerungen sprechen: Es gibt aktuell kein kupferbasiertes System für diese Reaktion, die Komplexe sind in Tetrahydrofuran reproduzierbar und aufgrund des im Vergleich zum Rhodium geringeren Kupferpreises kostengünstig darstellbar.

Aufgrund der verbesserten Synthese und der dargestellten Ligandbibliothek wurde das zukünftige Anwendungsspektrum des elektronenreichen Bimcaliganden stark verbreitert. Es konnten bereits verschiedene elektronenreiche Übergangsmetallkomplexe synthetisiert und ihre katalytischen Anwendungen untersucht werden. Die dargestellten Verbindungen bieten ein breites Potential bezüglich ihrer strukturellen Vielfalt und dem Einsatz als nucleophile Katalysatoren. Dieses große Potential sollte zukünftig in weiteren Forschungsarbeiten untersucht werden.

13.1. Arbeitstechniken

13.1.1. Allgemeines

Alle Synthesen wurden, sofern nicht anders angegeben, in einer sauerstoff- und wasserfreien Argonatmosphäre mit Hilfe der Schlenk-Technik oder in einer Handschuhbox (MBraun-Labmaster) der Firma *MBraun* mit Argon 5.0 der Firma *Westfalen AG* als Inertgas durchgeführt.

Die verwendeten Lösungsmittel wurden zuvor nach Standardmethoden^[231] getrocknet und entgast oder mit dem MBraun-SPS-800 Solvent Purification System der Firma *MBraun* absolutiert. Der Lösemittel-Transfer erfolgte mittels Septum-Kanülentechnik. Die verwendeten Glasgeräte wurden vor Gebrauch im Feinvakuum inertisiert und anschließend mit Argon begast. Kommerziell erwerbliche Chemikalien wurden bei den Firmen *Acros*, *Sigma-Aldrich*, *TCI* und *abcr* bezogen. Zur Aufnahme der NMR-Spektren wurden *Young*[®]-NMR-Röhrchen der Firma *Deutero* verwendet, diese sind luftdicht verschließbar. Die deuterierten Lösungsmittel wurden von der Firma *Deutero* beziehungsweise *Sigma-Aldrich* bezogen.

Die angegebenen NMR-Ausbeuten beziehen sich immer auf das Verhältnis von Produkt zu Edukt. Sind in der Reaktion weitere Nebenprodukte entstanden, so ist dies in der Durchführung vermerkt. In einigen Fällen wurde ein interner Standard zugesetzt. Zusätzlich kann auch das Signal des enthaltenen Schliffetts als interner Standard herangezogen werden.

13.1.2. Methoden der Charakterisierung

13.1.2.1. Elementaranalysen

Die Elementaranalysen wurden am Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen durchgeführt. Alle Messungen wurden im CHNS-Modus gemessen auf einem varioMICRO V1.9.2 der Firma *Elementar Analysensysteme GmbH* gemessen.

13.1.2.2. Kernresonanzspektroskopie

Die Aufnahme der Kernresonanzspektren erfolgte an einem Bruker DRX 250, Bruker Avance II 400 oder einem Bruker AVII 500 Spektrometer. Die ¹³C-NMR-Spektren wurden ^{¹H}-Breitbandentkoppelt aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen δ sind in ppm relativ zu Tetramethylsilan angegeben. Die Kopplungskonstanten (J) werden in

Kapitel 13. Experimenteller Teil

Hertz (Hz) aufgeführt. Die Kalibrierung der ^1H -NMR-Spektren (400.13 MHz) erfolgte intern durch Referenzierung der Restprotonensignale der deuterierten Lösungsmittel: THF- d_7 mit $\delta = 1.73, 3.58$; CD_2HCN mit $\delta = 1.94$; $\text{DMSO-}d_5$ mit $\delta = 2.50$; CDHCl_2 mit $\delta = 5.32$ und CHCl_3 mit $\delta = 7.27$ [ppm]. Als interner Standard der $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren (100.61 MHz) dienen die Lösungsmittelsignale: THF- d_8 mit $\delta = 25.5, 67.7$; CD_3CN mit $\delta = 1.4, 118.7$; CDCl_3 mit $\delta = 77.0$; CD_2Cl_2 mit $\delta = 53.8$ und $\text{DMSO-}d_6$ mit $\delta = 39.5$ [ppm]. Für die Zuordnung der Signale wurden vor allem ^1H , ^{13}C -HSQC- und ^1H , ^{13}C -HMBC-Spektren sowie ^1H , ^1H -COSY-Spektren herangezogen.

Spezielle VT- sowie DOSY- und ROESY-Messungen wurden von Dr. Klaus Eichele oder Kristina Strohmeier durchgeführt.

13.1.2.3. Massenspektrometrie

Die FAB-Spektren wurden auf einem TSQ 70 Triplequadrupol-Massenspektrometer der Firma *Finnigan MAT* mit *m*-Nitrobenzylalkohol (3-NBA) als Matrix gemessen. Die Probe wurde mit Xe-Atomen der Energie 8 kV aus einer Ionenquelle mit 50 °C beschossen. Die ESI-Spektren wurden an einem Bruker HR-ESI-TOF oder einem Bruker APEX FT-ICR aufgenommen. Die jeweiligen Lösemittel und -mischungen sind angegeben. Die Messungen der FAB- und der HR-Spektren wurden von Dr. Dorothee Wistuba, Dr. Peter Haiß und Claudia Kruse in der massenspektrometrischen Abteilung des Fachbereiches Chemie an der Universität Tübingen durchgeführt. Die ESI-Spektren wurden sowohl von mit als auch in der massenspektrometrischen Abteilung gemessen.

13.1.2.4. Infrarotspektroskopie

Die Infrarotspektren wurden an einem Bruker Vertex 70 oder einem Nicolet 380 FT-IR aufgenommen. Die Messungen erfolgten entweder in Form von KBr-Presslingen, Lösungen (NaCl-Fenster) oder in Pulverform mittels ATR-Technologie.

Zur Präparation der KBr-Presslingen wurde die zu messende Substanz mit KBr verrieben und anschließend bei 10 bar Druck zu einem transparenten Fenster gepresst.

13.1.2.5. ESR-Spektroskopie

Die ESR-Spektren wurden in 2-Methyltetrahydrofuran an einem X-Band Bruker ESP 300E-Spektrometer aufgenommen. Die Simulationen wurden im Arbeitskreis *Heinze* (Universität Mainz) mit dem Programm Easyspin für MatLab (R2015a) durchgeführt.

13.1.2.6. Schmelzpunkte

Zur Bestimmung der Schmelz- und Zersetzungspunkte wurde ein Melting Point M 560 Gerät der Firma *Büchi* verwendet. Die Messungen fanden in Glaskapillaren statt. Bei sauerstoffempfindlichen Substanzen wurden die Proben in der Glovebox abgefüllt und mit Parafilm verschlossen.

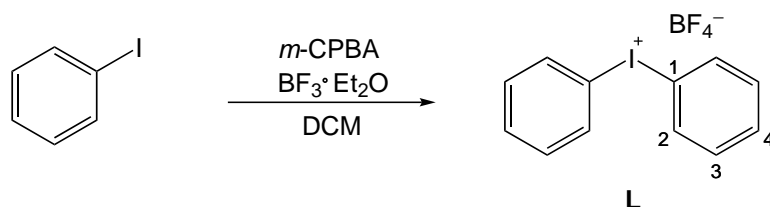
13.1.2.7. Röntgenstrukturanalyse

Die Kristalle wurden auf einem Bruker APEX II CCD DUO jeweils mit einer Mo-K α -Röhre ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, Monochromator: hochorientierter Graphit) als Strahlungsquelle vermessen. Zur Kristallbestimmung und -verfeinerung wurden die Programme SHELXS und SHELXL verwendet^[232-234].

Die Messungen sowie die Auswertung der erhaltenen Daten wurden von mir eigenständig durchgeführt. Für die Hilfe mit einigen komplexen Strukturen gilt mein Dank vor allem Prof. Dr. Karl Törnroos.

13.2. Verwendete Reagenzien

13.2.1. Diphenyliodoniumtetrafluoroborat^[68] (L)



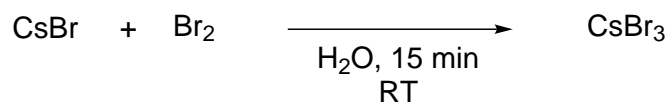
meta-Chlorperbenzoesäure (81%, 1.22 g, 7.07 mmol) wird in 30 ml Dichlormethan vorgelegt und bei Raumtemperatur mit Iodbenzol (0.58 mL, 5.20 mmol, 1.0 eq) und $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (1.62 mL, 12.8 mmol, 2.5 eq) versetzt. Die gelbe Lösung wird für 30 min gerührt, auf 0 °C gekühlt und mit Phenylboronsäure (800 mg, 6.56 mmol, 1.25 eq) versetzt. Anschließend wird auf Raumtemperatur erwärmt und für 2 h gerührt. Anschließend wird das Rohprodukt durch Zugabe von 2 mL Diethylether ausgefällt, zweimal mit 10 mL kaltem Diethylether gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Man erhält 1.78 g des Produkts als farblosen Feststoff.

Ausbeute: 93 %.

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆): δ (ppm) = 7.67 (t, ³J_{HH} = 7.8 Hz, 2 H, H4), 7.78 (t, ³J_{HH} = 7.8 Hz, 4 H, H3), 8.25 (d, ⁴J_{HH} = 7.8 Hz, 4 H, H2).

Die chemischen Verschiebungen stimmen mit den Literaturangaben^[68] überein.

13.2.2. Caesiumtribromid^[123]

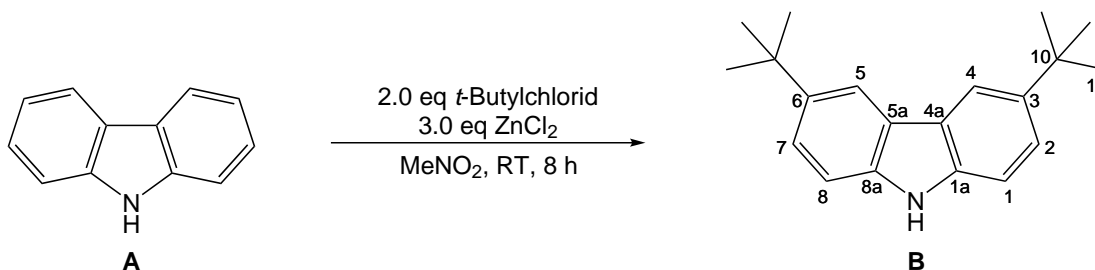


10.0 g (47.0 mmol, 1.1 eq) Caesiumbromid werden in 15 mL Wasser gelöst und unter Rühren 6.76 g (42.0 mmol, 1.0 eq) Brom hinzugefügt. Es fällt sofort ein orangefarbener Niederschlag aus, der nach weiteren 15 min Rühren abfiltriert, mit kaltem Pentan gewaschen und 10 min im Ölpumpenvakuum getrocknet wird. Das hygroskopische Produkt (11.1 g) wird unter Argonatmosphäre im Eisschrank gelagert.

Ausbeute = 63 %.

13.3. Ligandsynthesen

13.3.1. 3,6-Di-*tert*-butylcarbazol^[62] (B)



Unter Inertbedingungen werden bei Raumtemperatur zu einer Lösung von 15.0 g (89.7 mmol, 1.0 eq) 9*H*-Carbazol (A) in 250 ml Nitromethan unter Zusatz von 36.7 g (269 mmol, 3.0 eq) Zinkchlorid langsam 29.7 mL (269 mmol, 3.0 eq) *tert*-Butylchlorid zugetropft und für 8 h bei RT gerührt. Das Lösemittel wird anschließend im Vakuum entfernt.

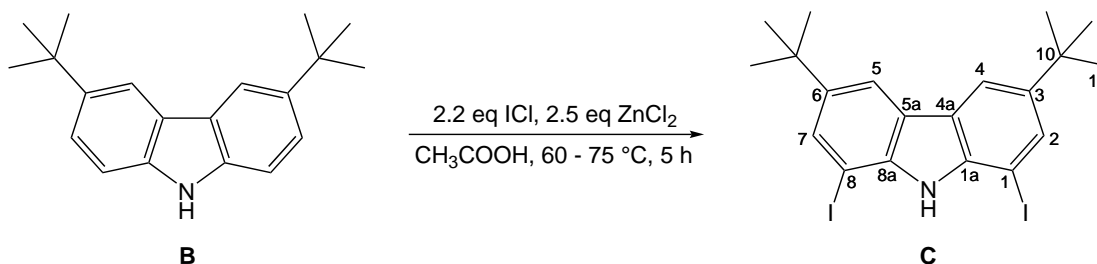
Das erhaltene Rohprodukt kann direkt zur Synthese von C eingesetzt werden. Eine weitere Aufreinigung ist dazu nicht nötig.

Zur weiteren Aufreinigung kann das Rohprodukt in 100 mL Dichlormethan aufgenommen und über Kieselgel filtriert werden. Die organische Phase wird anschließend über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösemittel entfernt. Der graue Rückstand wird zweimal aus *n*-Hexan umkristallisiert. Daraufhin erhält man 23.8 g des Produkts als farblosen, mikrokristallinen Feststoff.

Ausbeute: 95 %

¹H-NMR (400.11 MHz, DMSO-*d*₆): δ (ppm) = 1.40 (s, 18 H, H11), 7.35 (d, ³J_{HH} = 8.7 Hz, 2 H, H1/8), 7.42 (dd, ³J_{HH} = 8.7 Hz, ⁴J_{HH} = 1.6 Hz, 2 H, H2/7), 8.12 (d, ⁴J_{HH} = 1.6 Hz, 2 H, H4/5), 9.64 (s, 1 H, NH).

Die Daten für die NMR-Verschiebungen sind in guter Übereinstimmung mit den Literaturdaten.^[53]

13.3.2. 1,8-Diiod-3,6-di-*tert*-butyl-9*H*-carbazol (C)

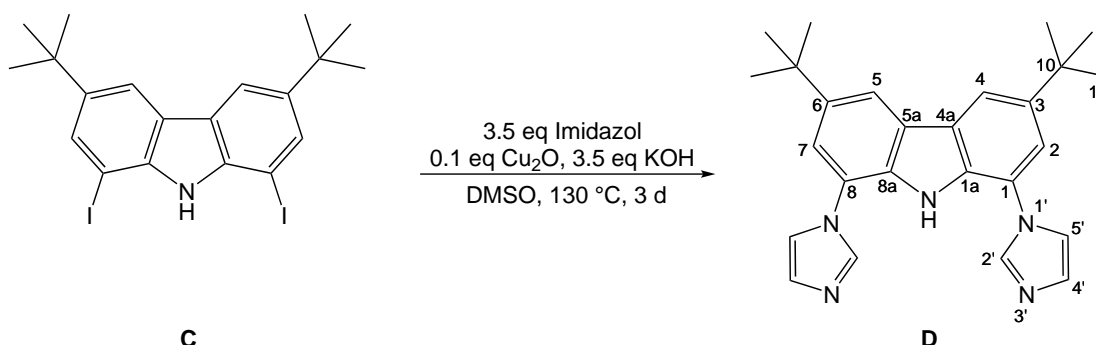
10.0 g (35.8 mmol, 1.0 eq) 3,6-Di-*tert*-butylcarbazol (**B**) und 12.2 g (89.5 mmol, 2.5 eq) ZnCl₂ werden in 700 mL Eisessig gelöst. Zu der 60 °C heißen Lösung wird anschließend Iodmonochlorid (4.10 mL, 78.7 mmol, 2.2 eq) zugetropft. Die Lösung wird für 3 h geheizt, anschließend wird die Temperatur für 2 h auf 75 °C erhöht. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Lösung langsam auf kaltes Wasser (1 L) gegeben. Der dabei entstehende Niederschlag wird abfiltriert, in 250 mL Petrolether gelöst und mehrfach gegen eine konzentrierte Natriumsulfatlösung (3 x 75 mL) geschüttelt. Anschließend wird die organische Phase mit Kaliumhydroxid neutralisiert und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösemittel wird am Rotationsverdampfer entfernt, es wird ein farbloser Feststoff (15.2 g) als Rohprodukt erhalten.

Ausbeute: 89 %.

¹H-NMR (400.11 MHz, DMSO-*d*₆): δ (ppm) = 1.38 (s, 18 H, H11), 7.82 (d, ⁴J_{HH} = 1.6 Hz, 2 H, H2/7), 8.25 (d, ⁴J_{HH} = 1.6 Hz, 2 H, H4/5), 9.64 (s, 1 H, NH).

Die Daten für die NMR-Verschiebungen sind in guter Übereinstimmung mit den Literaturdaten.^[53]

13.3.3. 3,6-Di-*tert*-butyl-1,8-di-1*H*-imidazol-1-yl-9*H*-carbazol (D)



17.0 g 1,8-Diiodo-3,6-di-*tert*-butyl-9*H*-carbazol (**C**) (32.0 mmol, 1.0 eq), 7.63 g Imidazol (112 mmol, 3.5 eq), 6.28 g Kaliumhydroxid (112 mmol, 3.5 eq) und 460 mg Cu_2O (3.20 mmol, 0.1 eq) werden mit 50 mL Dimethylsulfoxid versetzt. Die entstandene rote Suspension wird für 72 h bei 130 °C zur Reaktion gebracht. Anschließend wird die Suspension langsam zu einer mit Ammoniak (5 mL, 25 %ig) versetzten verdünnten Ammoniumchloridlösung (0.1 N) gegeben. Der entstandene Niederschlag wird abfiltriert, aus wasserfreiem Toluol umkristallisiert und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Der erhaltene Feststoff wird nochmals in Tetrahydrofuran gelöst und filtriert, um cokrystallisierte Verunreinigungen zu entfernen. Es können 12.5 g eines farblosen Feststoffes als Produkt isoliert werden.

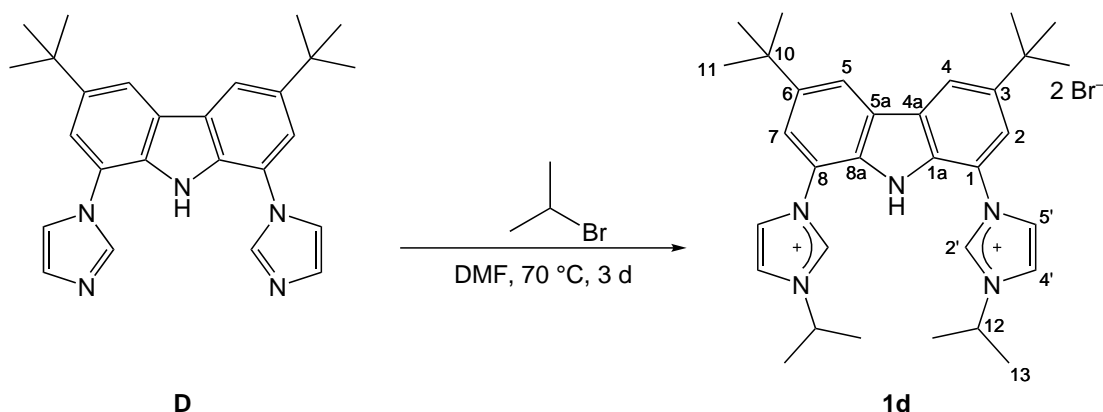
Ausbeute: 95 %.

$^1\text{H-NMR}$ (400.11 MHz, DMSO-d_6): δ (ppm) = 1.44 (s, 18 H, H11), 7.18 (s br, 2 H, H4'), 7.44 (d, $^4J_{\text{HH}} = 1.3$ Hz, 2 H, H4/5), 7.71 (s br, 2 H, H5'), 8.20 (s, 2 H, H2'), 8.35 (d, $^4J_{\text{HH}} = 1.3$ Hz, 2 H, H2/7), 9.64 (s, 1 H, NH).

Die Daten für die NMR-Verschiebungen sind in guter Übereinstimmung mit den Literaturdaten.^[53]

13.4. Symmetrische Bisimidazoliumsalze

13.4.1. Hbimca^{iPr} · 2 HBr^[56] (**1d**)



Zu einer Suspension von **D** (200 mg, 0.490 mmol, 1.0 eq) in Dimethylformamid (2 mL) werden 0.23 mL 2-Brompropan (2.4 mmol, 5.0 eq) gegeben und für 3 Tage auf 70 °C erhitzt. Anschließend werden zu der erhaltenen braunen Suspension circa 4 mL Diethylether gegeben. Dabei fällt ein beiger Feststoff aus, der mit kaltem Diethylether (3 x 2 mL) gewaschen und dann aus abs. Ethanol umkristallisiert wird. Es werden 630 mg des Produkts als farbloser, mikrokristalliner Feststoff erhalten.

Ausbeute: 91 %.

Schmelzpunkt = 350 °C, Zersetzung.

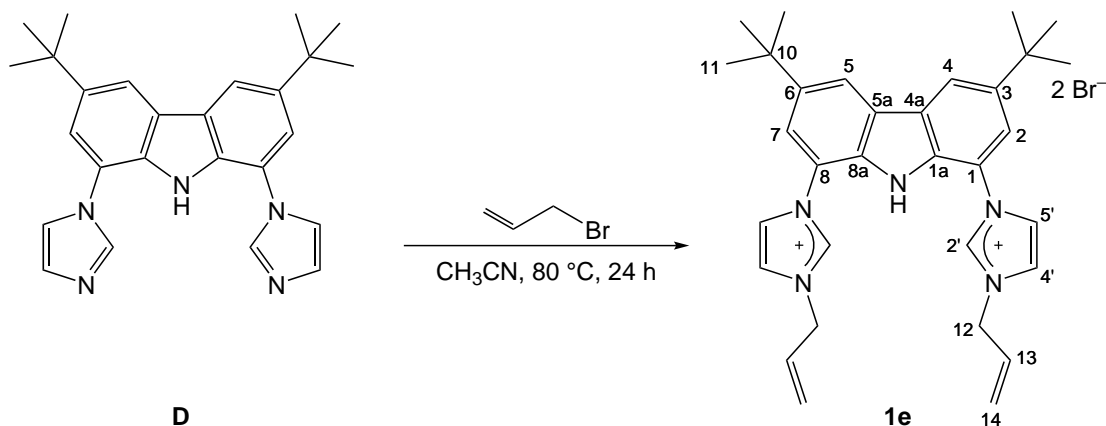
¹H-NMR (400.11 MHz, DMSO-*d*₆): δ (ppm) = 1.47 (s, 18 H, H11), 1.62 (d, ³J_{HH} = 6.8 Hz, 12 H, H13), 4.77 (sept, ³J_{HH} = 6.8 Hz, 2 H, H12), 7.75 (d, ⁴J_{HH} = 1.5 Hz, 2 H, H2/7), 8.26 (ps t, ³J_{HH} = 1.8 Hz, 2 H, H4'), 8.35 (ps t, ³J_{HH} = 1.8 Hz, 2 H, H5'), 8.62 (d, ⁴J_{HH} = 1.5 Hz, 2 H, H4/5), 9.99 (s br, 2 H, H2'), 11.68 (s, 1 H, NH).

¹³C-NMR (100.61 MHz, DMSO-*d*₆): δ (ppm) = 22.2 (C13), 31.6 (C11), 34.9 (C10), 52.9 (C12), 119.3 (C4/5), 120.8 (C2/7), 121.1 (C4'). Die restlichen Signale konnten aufgrund des schlechten Signal-Rauschverhältnisses nicht zugeordnet werden.

MS (FAB, *m/z* (%)) = 576.2 (15) [M-HBr]⁺, 496.3 (100) [M-HBr-Br]⁺.

EA (C₃₂H₄₃N₅Br₂ · 2 H₂O): Berechnet: C 55.42 H 6.83, N 10.10; Gefunden: C 55.62, H 6.69, N 10.15.

IR (KBr, $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]) = 652, 1141, 1202, 1228, 1263, 1296, 1364, 1497, 1477, 1563, 1596, 2807, 2869, 2954, 3053, 3153, 3411.

13.4.2. Hbimca^{Allyl} · 2 HBr (1e)


Zu einer Suspension von 250 mg (0.610 mmol, 1.0 eq) **D** in 2 mL Acetonitril werden 110 μL Allylbromid (1.20 mmol, 2.0 eq) zugegeben. Die Reaktionsmischung wird für 24 h bei 80 °C gerührt und anschließend am Rotationsverdampfer eingedunstet. Das erhaltene Rohprodukt wird in Ethanol aufgenommen, mit Diethylether gefällt, abfiltriert, mit 5 mL kaltem Diethylether gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Zum Abtrennen von anorganischen Salzen wird der Feststoff in Dichlormethan aufgenommen, filtriert und das Lösemittel im Ölpumpenvakuum entfernt. Im Anschluss erhält man ein fast farbloses Pulver (262 mg).

Ausbeute: 65 %.

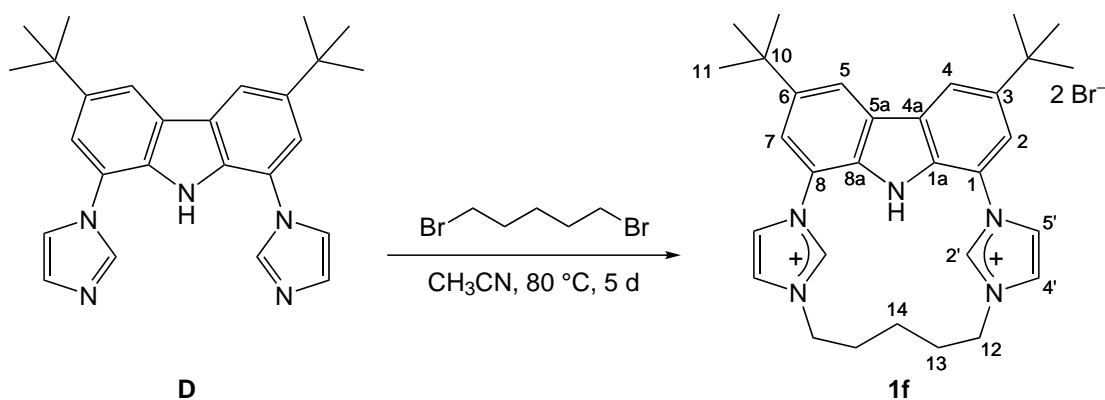
¹H-NMR (400.11 MHz, DMSO-*d*₆): δ (ppm) = 1.47 (s, 18 H, H11), 5.08 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.3$ Hz, 4 H, H12), 5.45 (dd, $^2J_{\text{HH}} = 1.3$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 10.3$ Hz, 2 H, H14_{cis}), 5.57 (dd, $^2J_{\text{HH}} = 1.3$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 17.1$ Hz, 2 H, H14_{trans}), 6.82 (m, 2 H, H13), 7.78 (d, $^4J_{\text{HH}} = 1.7$ Hz, 2 H, H2/7), 8.10 (d, $^3J_{\text{HH}} = 1.7$ Hz, 2 H, H4'), 8.38 (d, $^3J_{\text{HH}} = 1.7$ Hz, 2 H, H5'), 8.64 (d, $^4J_{\text{HH}} = 1.7$ Hz, 2 H, H4/5), 10.34 (s, 2 H, H2'), 11.84 (s, 1 H, NH).

¹³C-NMR (100.61 MHz, DMSO-*d*₆): δ (ppm) = 31.6 (C10), 34.9 (C11), 51.2 (C12), 118.0 (C1/8), 119.1 (C4/5), 120.8 (C2/7), 121.1 (C14), 122.8 (C4'), 125.5 (C5'), 131.4 (C13), 132.2 (C1a/8a), 137.4 (C2'), 143.7 (C3/6).

MS (FAB, *m/z* (%)) = 572.2 (15) [M-HBr]⁺, 492.3 (100) [M-HBr-Br]⁺.

EA (C₃₂H₃₉N₅Br₂ · 0.5 CH₂Cl₂): Berechnet: C 55.77, H 6.34 N 10.00; Gefunden: C 56.43, H 5.45 N 9.61.

IR (KBr, $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]) = 520, 623, 652, 743, 1140, 1203, 1229, 1264, 1296, 1364, 1453, 1496, 1548, 1568, 1596, 2865, 2957, 3077, 3400.

13.4.3. Hbimca^{C5} · 2 HBr (1f)

150 mg **D** (0.366 mmol, 1.0 eq) werden in einem Schlenkkolben in etwa 10 mL Acetonitril suspendiert und mit 100 μL 1,5-Dibrompentan (0.739 mmol, 1.1 eq) versetzt und für 5 Tage bei 80 °C zur Reaktion gebracht. Die beige Suspension wird im Ölpumpenvakuum vollständig getrocknet, in 5 mL Ethanol aufgenommen und anschließend mit der gleichen Menge Diethylether ausgefällt. Der erhaltene, fast farblose Feststoff wird mit 10 mL absolutem *n*-Hexan gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Als Produkt wurden 162 mg eines farblosen Feststoffes erhalten.

Ausbeute: 68 %.

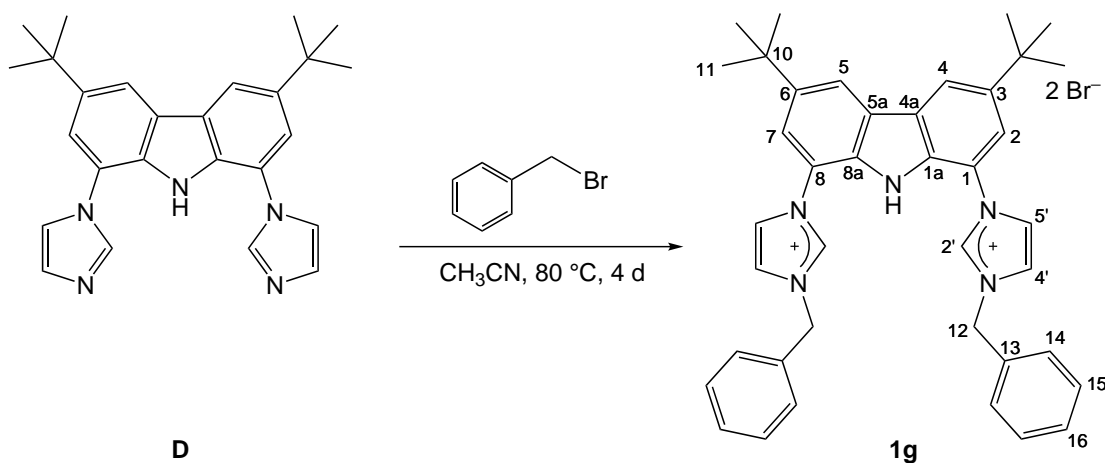
Schmelzpunkt = 304 °C, Zersetzung.

¹H-NMR (400.11 MHz, DMSO-*d*₆): δ (ppm) = 1.46 (s, 18 H, H11), 1.67 (m, 2 H, H14), 1.79 (m, 4 H, H13), 4.36 (m, 4 H, H12), 7.80 (d, ⁴J_{HH} = 1.4 Hz, 2 H, H2/7), 8.08 (ps t, ³J_{HH} = 1.6 Hz, 2 H, H4'), 8.29 (ps t, ³J_{HH} = 1.6 Hz, 2 H, H5'), 8.61 (d, ⁴J_{HH} = 1.4 Hz, 2 H, H4/5), 9.76 (s br, 2 H, H2'), 11.20 (s, 1 H, NH).

¹³C-NMR (100.61 MHz, DMSO-*d*₆): δ (ppm) = 18.9 (C14), 28.9 (C13), 32.0 (C11), 35.4 (C10), 50.8 (C12), 120.0 (C1/8), 120.1 (C4/5), 120.4 (C2/7), 123.5 (C4'), 124.1 (C5'), 125.9 (C4a/5a), 134.3 (C1a/8a), 137.7 (C2'), 144.4 (C3/6).

MS (HR-ESI⁺, CH₃CN): berechnet für [M-2Br-H]⁺: 480.31257, gefunden 480.31217; berechnet für [M-Br]⁺: 560.23858, gefunden 560.23833; berechnet für [M-Br]²⁺: 240.65972, gefunden 240.65985.

13.4.4. Hbimca^{Bn} · 2 HBr (1g)



Zu einer Suspension von 200 mg (490 μ mol mmol, 1 eq) 3,6-Di-*tert*-butyl-1,8-di-1*H*-imidazol-1-yl-9*H*-carbazol (**D**) in Acetonitril (5 ml) werden 0.17 mL Benzylbromid (1.5 mmol, 3.0 eq) hinzugegeben. Die Suspension wird bei 80 °C für 4 Tage gerührt und anschließend im Ölpumpenvakuum getrocknet. Durch Umkristallisation des erhaltenen Rückstands aus Isopropanol kann das Produkt als farblose Kristalle (366 mg) gewonnen werden.

Ausbeute: 61 %.

Schmelzpunkt = 309 °C, Zersetzung.

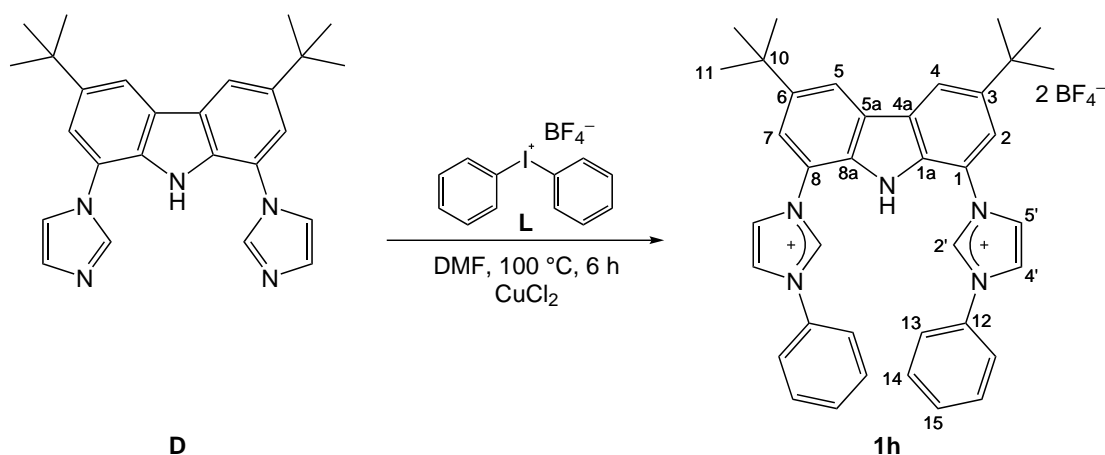
¹H-NMR (400.11 MHz, DMSO-*d*₆): δ (ppm) = 1.46 (s, 18 H, H11), 5.16 (s, 4 H, H12), 7.35–7.48 (m, 6 H, H14 und H16), 7.59 (d, ⁴*J*_{HH} = 1.6 Hz, 2 H, H2/7), 7.66–7.77 (m, 4 H, H15), 7.82 (ps t, ³*J*_{HH} = 1.7 Hz, 2 H, H4'), 8.00 (ps t, ³*J*_{HH} = 1.7 Hz, 2 H, H5'), 8.36 (d, ⁴*J*_{HH} = 1.6 Hz, 2 H, H4/5), 10.87 (s br, 2 H, H2'), 12.12 (s, 1 H, NH).

¹³C-NMR (100.61 MHz, DMSO-*d*₆): δ (ppm) = 31.7 (C11), 35.0 (C10), 52.0 (C12), 119.4 (C4/5), 120.9 (C2/7), 122.7 (C4'), 123.7 (C5'), 125.6 (C1a/8a), 129.0 (C14 und C16), 129.1 (C15), 134.5 (C13), 132.1 (C4a/5a), 137.3 (C2'), 143.8 (C3/6).

MS (FAB⁺, *m/z* (%)) = 672.3 (14) [M-Br]⁺, 592.3 (100) [M-HBr-Br]²⁺.

EA (C₄₀H₄₃N₅Br₂ · 0.25 CH₂Cl₂): Berechnet: C 62.39 H 5.66 N 9.04; Gefunden: C 62.55 H 5.50 N 9.09.

IR (KBr, $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]) = 520, 623, 712, 1142, 1203, 1240, 1300, 1365, 1446, 1497, 1519, 1560, 2870, 2960, 3029, 3069, 3152, 3351.

13.4.5. Hbimca^{Ph} · 2 HBF₄ (**1h**)

Zu einer gerührten Suspension aus 300 mg (0.73 mmol, 1.0 eq) **D** und 564 mg (2.1 eq) **E** in 8 mL Dimethylformamid wird eine katalytische Menge CuCl₂ · 2 H₂O (12.4 mg, 730 μmol, 0.1 eq) zugesetzt. Bei 100 °C entsteht eine grüne Lösung zu der nach 6 h etwa 30 mL destilliertes Wasser zugegeben werden, um das Rohprodukt auszufällen. Anschließend wird das leicht bläuliche Pulver abfiltriert und mehrfach mit einer Lösung aus 2 mL Ammoniak (25 %) in 100 mL Wasser gewaschen, im Vakuum getrocknet und aus absolutem Ethanol umkristallisiert. Man erhält **1h** als weißen, mikrokristallinen Feststoff (302 mg).

Ausbeute: 55 %.

Schmelzpunkt = >360 °C.

¹H-NMR (400.11 MHz, DMSO-d₆): δ (ppm) = 1.50 (s, 18 H, H11), 7.65–7.71 (m, 6 H, HAr) 7.89–7.94 (m, 6 H, HAr) 8.52 (s br, 2 H, H2/7 oder H4/5), 8.68–7.72 (m, 4 H, HAr) 10.38 (s, 2 H, H2'), 11.76 (s, 1 H, NH).

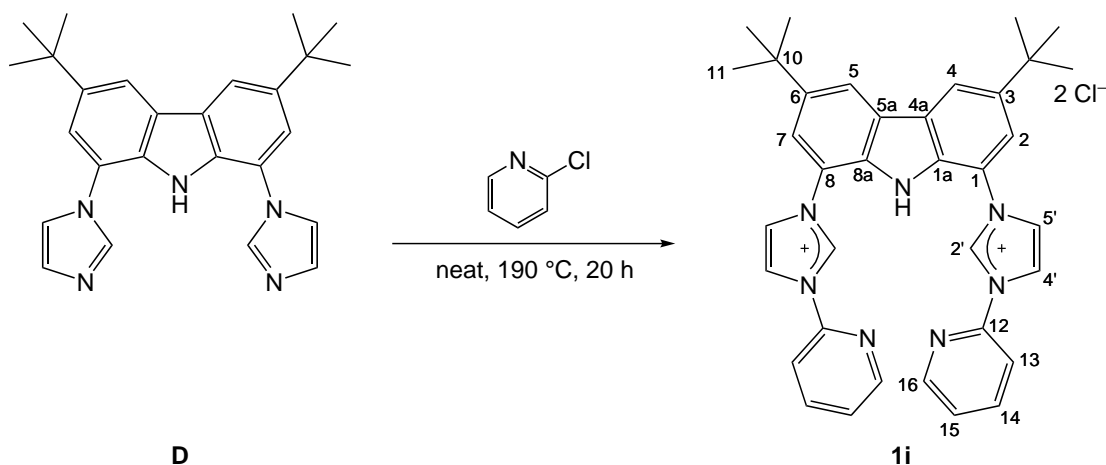
¹³C-NMR (100.61 MHz, DMSO-d₆): δ (ppm) = 31.6 (C11), 34.9 (C10), 118.8 (C1/8), 119.8 (C4/5), 121.0 (C2/7), 121.5 (C4'), 121.7 (C13 oder C14), 124.3 (C5'), 125.3 (C4a/5a), 130.1 (C15), 130.2 (C13 oder C14), 131.9 (C1a/8a), 134.6 (C12), 136.2 (C2'), 143.8 (C3/6).

MS (FAB, m/z (%)) = 652.4 (60), [M-BF₄]⁺, 548.1 (100) [M-BF₄-HBF₄]⁺.

EA (C₃₈H₃₉N₅B₂F₅): Berechnet: C 61.73, H 5.32, N 9.47, Gefunden: C 61.63, H 5.11, N 9.48.

IR (KBr, $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]) = 520, 665, 688, 760, 1057, 1167, 1243, 1263, 1279, 1366, 1400, 1464, 1498, 1556, 1599, 2869, 2961, 3084, 3146, 3352.

13.4.6. Hbimca^{Py} · 2 HCl (1i)



D (500 mg, 1.21 mmol, 1.0 eq) wird mit 5 mL 2-Chlorpyridin in einen fest verschlossenen Schlenkcolben gegeben und anschließend für 20 h auf 190 °C erhitzt. Die erhaltene, braune Suspension wird langsam in kalten Petrolether (40/60) getropft. Man erhält einen bräunlichen Feststoff, der mehrfach mit heißem Tetrahydrofuran gewaschen wird. Das Produkt wird nach dem Trocknen im Ölpumpenvakuum als beiger Feststoff (487 mg) erhalten.

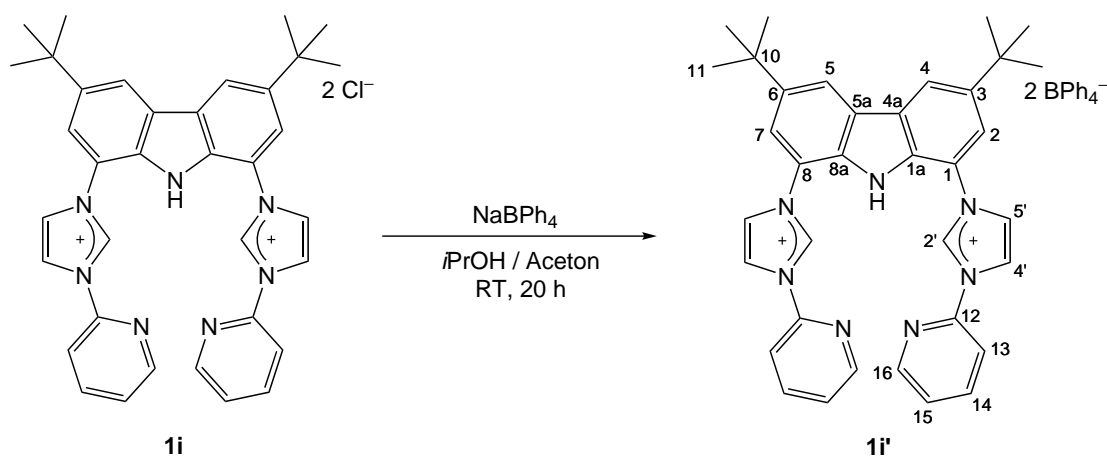
Ausbeute: 63 %.

Schmelzpunkt = 214 °C.

¹H-NMR (400.11 MHz, DMSO-d₆): δ (ppm) = 1.50 (s, 18 H, H11), 7.67 (m, 2 H, HPy), 7.86 (d, ⁴J_{HH} = 1.6 Hz, 2 H, H2/7), 8.23 (m, 2 H, HPy), 8.42 (m, 2 H, HPy), 8.51 (s br, 2 H, H4'), 8.68 (m, 2 H, HPy), 8.70 (s br, 2 H, H5'), 8.51 (d, ⁴J_{HH} = 1.6 Hz, 2 H, H4/5), 11.08 (s, 2 H, H2'), 12.40 (s, 1 H, NH).

¹³C-NMR (100.61 MHz, DMSO-d₆): δ (ppm) = 31.6 (C11), 34.9 (C10), 115.2 (CPy), 118.8 (C1/8), 119.3 (C4/5), 119.7 (C2/7), 121.1 (C4'), 124.4 (C5'), 125.5 (C4a/5a), 125.3 (CPy), 132.2 (C1a/8a), 136.9 (C2'), 140.4 (CPy), 143.4 (C3/6), 146.4 (CPy), 149.1 (CPy_{ipso}).

MS (FAB, m/z (%)) = 566.4 (100) [M-2Cl-H]⁺, 283.8 (100) [M-2Cl-H]²⁺.

13.4.7. Hbimca^{Py} · 2 HBPh₄ (**1i'**)

1i (25.0 mg, 39.2 μmol) wird in einer 1:1 Mischung aus Isopropanol und Aceton gelöst und anschließend mit Natriumtetraphenylborat (16.1 mg, 47.1 μmol , 1.2 eq) versetzt. Die Reaktionslösung wird im Ölpumpenvakuum getrocknet und der bräunliche Rückstand mit Wasser (3 x 3 mL) und Diethylether (2 x 2 mL) gewaschen. Anschließend wird der Rückstand in Dichlormethan aufgenommen, filtriert und das Filtrat im Ölpumpenvakuum getrocknet. Man erhält 46.2 g eines bräunlichen Feststoffs.

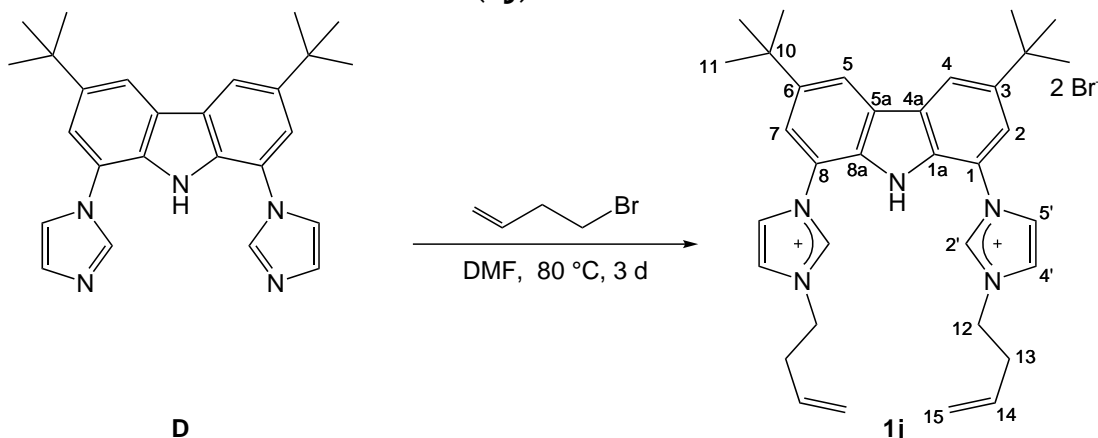
Ausbeute: 98 %.

MS (ESI⁺, CH₃CN, *m/z* (%)) = 566.4 (100) [M-2 BPh₄-H]⁺, 489.0 (10) [M-Py-2BPh₄]⁺, 283.2 (75) [M-2BPh₄]²⁺.

MS (ESI⁻, CH₃CN, *m/z* (%)) = 219.1 (100) [BPh₄]⁻.

EA (C₈₄H₇₉N₇B₂ · 0.75 NaCl): Berechnet: C 80.58, H 6.36, N 7.83, Gefunden: C 80.34, H 6.66, N 7.96

13.4.8. Hbimca^{Homo} · 2 HBr (**1j**)



D (500 mg, 1.20 mmol) wird in Dimethylformamid (15 mL) gelöst und mit 4-Bromobut-1-en (416 μ L, 5.00 mmol, 4.2 eq) versetzt. Das Reaktionsgemisch wird für 3 Tage bei 80 °C gerührt und anschließend tropfenweise in eiskalten Diethylether (10 mL) eingeleitet um das Rohprodukt auszufällen. **1j** wird abfiltriert, in Dichlormethan (10 mL) aufgenommen und nochmals filtriert. Nach Entfernen des Lösemittels im Vakuum verbleibt ein Pulver, das mit abs. Tetrahydrofuran (3 x 2 mL) und Pentan (1 x 4 mL) gewaschen wird. **1j** wird als hellbeiger Feststoff (825 mg) erhalten.

Ausbeute: 98 %.

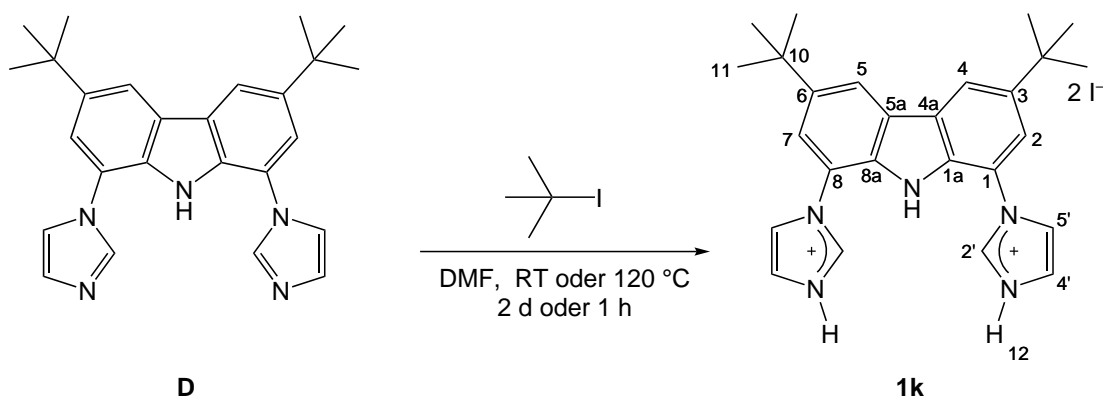
Zersetzungspunkt: 297 °C.

¹H-NMR (400.11 MHz, DMSO-*d*₆): δ (ppm) = 1.47 (s, 18 H, H11), 2.74–2.79 (m, 4 H, H13), 4.40 (t, ³*J*_{HH} = 7.2 Hz, 4 H, H12), 5.14 (dd, ²*J*_{HH} = 1.1 Hz, ³*J*_{HH} = 10.3 Hz, 2 H, H15_{cis}), 5.19 (dd, ²*J*_{HH} = 1.1 Hz, ³*J*_{HH} = 17.2 Hz, 2 H, H15_{trans}), 5.85–5.96 (m, 2 H, H14), 7.74 (d, ⁴*J*_{HH} = 1.3 Hz, 2 H, H2/7), 8.13 (d, ³*J*_{HH} = 1.8 Hz, 2 H, H4'), 8.32 (d, ³*J*_{HH} = 1.8 Hz, 2 H, H5'), 8.63 (d, ⁴*J*_{HH} = 1.3 Hz, 2 H, H4/5), 10.22 (s, 2 H, H2'), 11.72 (s, 1 H, NH).

¹³C-NMR (100.61 MHz, DMSO-*d*₆): δ (ppm) = 31.6 (C11), 33.2 (C13), 34.9 (C10), 48.4 (C12), 118.2 (C1/8), 119.1 (C4/5), 120.7 (C2/7), 120.7 (C15), 122.9 (C4'), 123.1 (C5'), 125.5 (C4a/5a), 132.1 (C1a/8a), 133.7 (C14), 137.4 (C2'), 143.7 (C3/6).

MS (ESI⁺, CH₃CN, *m/z* (%)) = 602.2 (50) [M-Br]⁺, 520.3 (45) [M-2Br+H]⁺, 466.3 (100) [M-2Br-C₄H₇]⁺, 412.1 (10) [M-2Br-C₈H₁₄]⁺, 260.7 (100) [M-2Br]²⁺.

EA (C₃₄H₄₅N₅Br₂): Berechnet: C 59.74, H 6.64, N 10.25, Gefunden: C 59.97, H 6.38, N 10.04.

13.4.9. Hbimca^H · 2 HI (1k)

D (100 mg, 0.243 μmol , 1.0 eq) wird in Dimethylformamid (15 mL) gelöst und mit 107 mg 2-Iodo-2-methylpropan (69.7 μL , 534 μmol , 2.2 eq) versetzt. Das Reaktionsgemisch wird für 2 Tage bei RT gerührt und anschließend in eiskalten Diethylether getropft um das Rohprodukt auszufällen. **1k** wird abfiltriert, in Dichlormethan (10 mL) aufgenommen und nochmals filtriert. Nach Entfernen des Lösemittels im Vakuum wird ein Pulver erhalten, das mit abs. Tetrahydrofuran (3 x 2 mL) und Pentan (1 x 4 mL) gewaschen wird. **1k** wird als hellbeiger Feststoff erhalten.

Da es sich bei dem Produkt in erster Linie um ein Nebenprodukt handelt, wurde die Ausbeute nicht bestimmt.

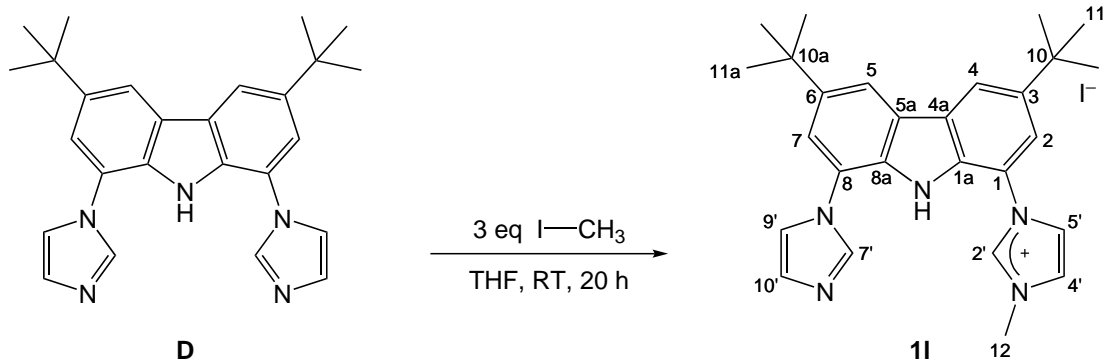
¹H-NMR (400.11 MHz, DMSO-d₆): δ (ppm) = 1.45 (s, 18 H, H11), 3.50 (s br, 2 H, H12), 7.74 (d, ⁴J_{HH} = 1.2 Hz, 2 H, H2/7) 8.04 (s br, 2 H, H5' oder H4'), 8.23 (s br, 2 H, H4' oder H5'), 8.63 (d, ⁴J_{HH} = 1.2 Hz, 2 H, H4/5), 9.67 (s, 2 H, H2'), 11.33 (s, 1 H, NH).

MS (ESI⁺, CH₃CN, *m/z* (%)) = 412.3 (100) [M-H]⁺, 206.5 (28) [M]²⁺.

MS (ESI⁻, CH₃CN, *m/z* (%)) = 126.7 (100) [I]⁻.

IR (KBr, $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]) = 740, 838, 946, 988, 1012, 1246, 1285, 1350, 1366, 1413, 1427, 1445, 1494, 1540, 1570, 1595, 2865, 2960, 3429.

13.5. Unymmetrische Bisimidazoliumsalze

 13.5.1. Hbimca^{Me} · HI (11)


Zu einer Lösung aus 500 mg 3,6-Di-*tert*-butyl-1,8-bis(imidazol-1-yl)carbazol (**D** 1.21 mmol, 1.0 eq) in 15 mL Tetrahydrofuran werden 225 μ L Methyljodid (3.63 mmol, 3.0 eq) zugegeben, wodurch sich die Lösung gelblich verfärbt. Die Lösung wird anschließend für 20 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich ein farbloser Niederschlag bildet. Der Feststoff wird abfiltriert und in Dichlormethan aufgenommen. Nach Entfernen des Lösemittels im Vakuum verbleibt das Produkt (551 mg) als farbloser, amorpher Feststoff.

Ausbeute: 82 %.

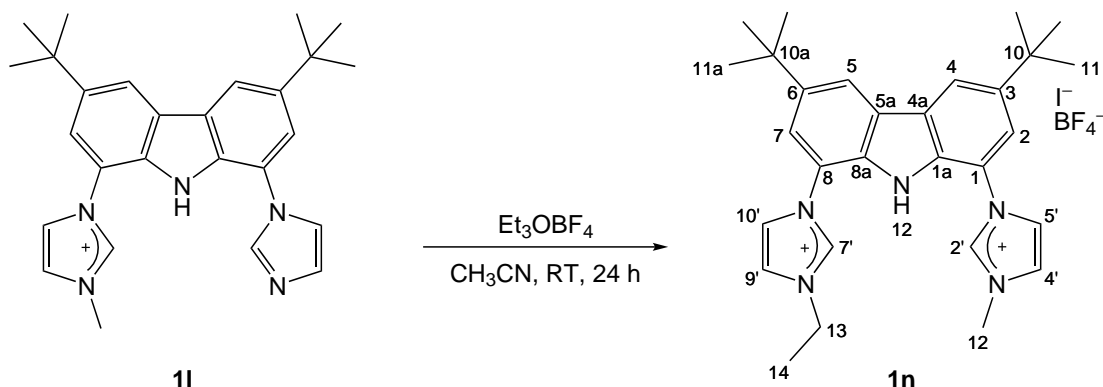
Schmelzpunkt: 287 °C, Zersetzung.

¹H-NMR (400.11 MHz, DMSO-*d*₆): δ (ppm) = 1.45 (jeweils: s, 9 H, H11 und H11a), 3.99 (s, 3 H, H12), 7.22 (pt, ⁴*J*_{HH} = 1.1 Hz, 1 H, H7'), 7.51 (d, ⁴*J*_{HH} = 1.7 Hz, 1 H, H7), 7.66 (d, ⁴*J*_{HH} = 1.7 Hz, 1 H, H2), 7.74 (pt, ³*J*_{HH} = 1.3 Hz, 1 H, H9'), 7.99 (pt, ³*J*_{HH} = 1.3 Hz, 1 H, H4'), 8.19 (pt, ³*J*_{HH} = 1.8 Hz, 1 H, H5'), 8.22 (d, ³*J*_{HH} = 1.1 Hz, 1 H, H10'), 8.44 (d, ⁴*J*_{HH} = 1.7 Hz, 1 H, H5), 8.58 (d, ⁴*J*_{HH} = 1.7 Hz, 1 H, H4), 9.71 (s br, ⁴*J*_{HH} = 1.7 Hz, 1 H, H2'), 11.33 (s, 1 H, NH).

¹³C-NMR (100.61 MHz, DMSO-*d*₆): δ (ppm) = 31.7 (C11 und C11a), 34.7 und 34.8 (C10 und C10a), 36.0 (C12), 116.8 (C5), 118.9 (C8), 119.1 (C4), 119.9 (C7), 120.2 (C9'), 121.0 (C2), 121.7 (C1), 123.7 (C4'), 123.7 (C5'), 125.0 (C5a), 125.7 (C4a), 129.2 (C7'), 132.1 (C1a und C8a), 137.2 (C10') 138.0 (C2'), 143.2 (C6), 142.6 (C3).

MS (ESI⁺, CH₃CN, *m/z* (%)) = 552.2 (100) [M-H]⁺.

EA (C₂₇H₃₂N₅I): Berechnet: C 58.70, H 5.66, N 12.65, Gefunden: C 58.38, H 6.29, N 12.30.

13.5.2. Hbimca^{Me,Et} · HI · HBF₄ (1n)

200 mg **1k** (0.360 mmol, 1.0 eq) und 158 mg Et₃OBF₄ (0.830 mmol, 1.5 eq) werden in 4 mL Acetonitril gelöst und für 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Im Anschluss wird das Lösemittel im Ölpumpenvakuum entfernt und der verbliebene Rückstand mit Tetrahydrofuran (3 mL) versetzt. Die erhaltene Suspension wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösemittel wird abfiltriert und es verbleibt ein farbloser Feststoff (153 mg) als Produkt.

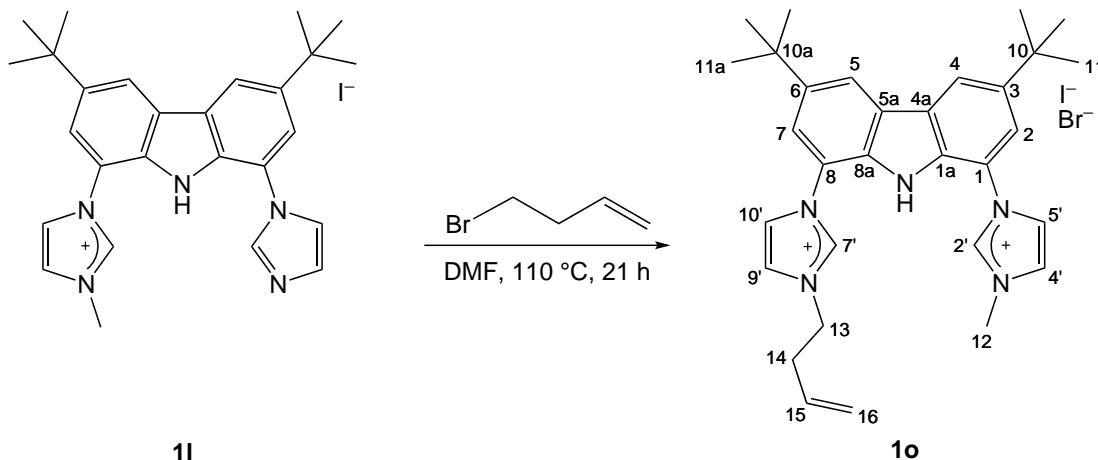
Ausbeute: 63 %.

Schmelzpunkt: 352 °C, Zersetzung.

¹H-NMR (400.11 MHz, DMSO-d₆): δ (ppm) = 1.47 (jeweils: s br, 9 H, H11 und H11a), 1.57 (t, ³J_{HH} = 7.4 Hz, 3 H, H14), 3.98 (s, 3 H, H12), 4.34 (q, ³J_{HH} = 7.4 Hz, 2 H, H13), 7.74 (d, ⁴J_{HH} = 1.6 Hz, 1 H, H2), 7.75 (d, ⁴J_{HH} = 1.6 Hz, 1 H, H7), 8.01 (ps t, ³J_{HH} = 1.8 Hz, 1 H, H4'), 8.12 (ps t, ³J_{HH} = 1.8 Hz, 1 H, H9'), 8.23 (ps t, ³J_{HH} = 1.8 Hz, 1 H, H5'), 8.26 (ps t, ³J_{HH} = 1.8 Hz, 1 H, H10'), 8.63 (jeweils: s, 1 H, H4 und H5), 9.83 (s br, 1 H, H2'), 9.86 (ps t, ⁴J_{HH} = 1.5 Hz, 1 H, H7'), 11.75 (s, 1 H, NH).

¹³C-NMR (62.89 MHz, DMSO-d₆): δ (ppm) = 14.7 (C14), 31.6 (C11 und C11a), 34.9 (C10 und C10a), 36.1, (C12), 44.7, (C13), 119.0 (C5), 119.1 (C4), 119.4 (C1 und C8), 120.9 (C7), 121.0 (C2), 122.5 (C9'), 123.3 (C5'), 123.4 (C10'), 123.9 (C4'), 125.4 (C4a und C5a), 132.3 (C1a und C8a), 137.1 (C7'), 138.0 (C2'), 143.7 (C3 und C6).

MS (ESI⁺, CH₃CN, m/z (%)) = 227.6 (100) [M-BF₄-I]²⁺.

13.5.3. Hbimca^{Me,Homo} · HI · HBr (1o)


200 mg **1k** (0.360 mmol, 1.0 eq) werden in 3 mL Dimethylformamid gelöst und mit 73 μ L Homoallylbromid (0.72 mmol, 3.0 eq) versetzt. Im Anschluss wird die gelbe Reaktionslösung 21 h bei 110 °C gerührt. Nach Entfernen des Lösemittels im Ölpumpenvakuum wird der Rückstand in etwas Ethanol aufgenommen und mit Diethylether versetzt. Dabei bildet sich ein feiner Niederschlag, der abfiltriert und in Dichlormethan aufgenommen wird. Das Lösemittel wird im Vakuum entfernt und es verbleibt ein beigefarbener Rückstand (225 mg) als Produkt.

Ausbeute: 91 %.

Schmelzpunkt: 263 °C.

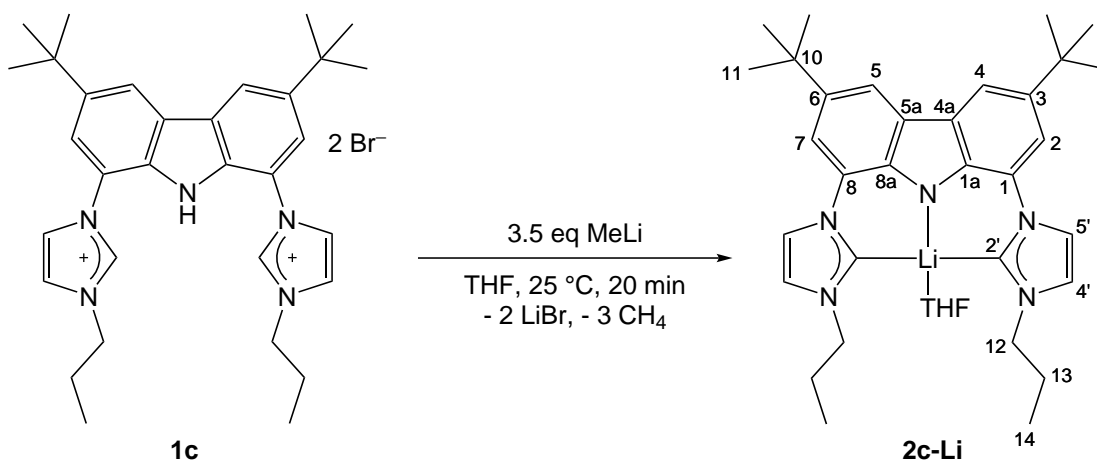
¹H-NMR (400.11 MHz, DMSO-*d*₆): δ (ppm) = 1.48 und 1.49 (jeweils: s br, 9 H, H11 und H11a), 2.79–2.82 (m, 2 H, H14), 4.04 (s, 3 H, H12), 4.45 (t, ³*J*_{HH} = 7.3 Hz, 2 H, H13), 5.14–5.30 (m, 2 H, H16), 5.84–6.02 (m, 1 H, H15), 7.76 (d, ⁴*J*_{HH} = 1.7 Hz, 1 H, H7), 7.77 (d, ⁴*J*_{HH} = 1.7 Hz, 1 H, H2), 8.06 (ps t, ³*J*_{HH} = 1.7 Hz, 1 H, H9'), 8.17 (ps t, ³*J*_{HH} = 1.7 Hz, 1 H, H4'), 8.30 (ps t, ³*J*_{HH} = 1.7 Hz, 1 H, H10'), 8.33 (ps t, ³*J*_{HH} = 1.7 Hz, 1 H, H5'), 8.66 (s br, 2 H, H4/5), 10.06 (s, 1 H, H7'), 10.11 (ps t, ⁴*J*_{HH} = 1.5 Hz, 1 H, H2'), 11.81 (s, 1 H, NH).

¹³C-NMR (62.89 MHz, DMSO-*d*₆): δ (ppm) = 31.6 (C11 und C11a), 33.2 (C14), 34.9 (C10 und C10a), 36.1, (C12), 48.4 (C13), 118.2 (C15), 119.0 (C1/8), 119.3 (C4/5), 120.8 (C2/7), 122.9 (C4'), 123.1 (C5'), 123.2 (C10'), 123.9 (C9'), 125.4 (C4a und C5a), 132.2 (C1a), 132.3 (C8a), 133.8 (C16), 137.4 (C2'), 138.0 (C7'), 143.7 (C3/6).

MS (ESI⁺, CH₃CN, *m/z*) = 608.1 [M-Br]⁺, 562.2 [M-I]⁺, 480.3 [M-Br-HI]⁺, 240.6 [M-Br-I]²⁺.

EA (C₃₁H₃₉BrIN₅ · 0.5 CH₂Cl₂): Berechnet: C 51.76, H 5.52, N 9.58; Gefunden: C 52.20, H 5.70, N 9.97.

13.6. Lithiumkomplexe

13.6.1. [Li(bimca^{nPr})] (2c)

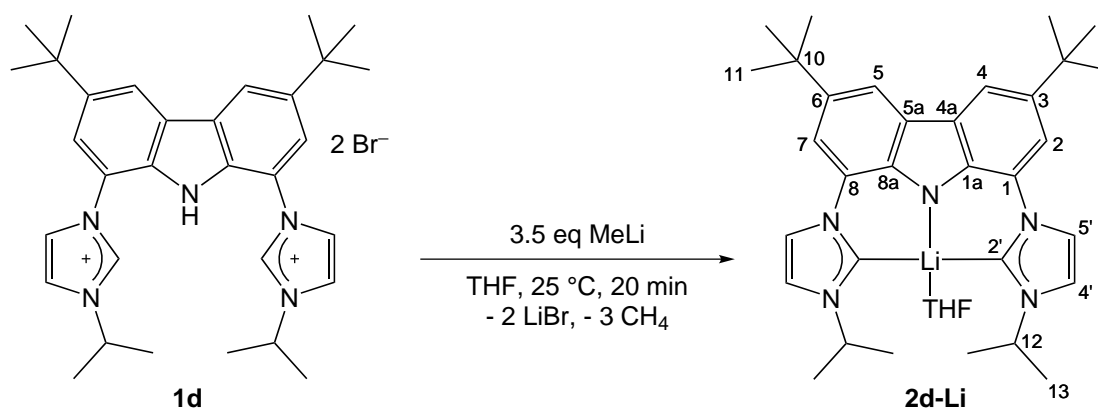
Zu einer Suspension von **1c** (10.0 mg, 15.6 μmol , 1.0 eq) in 0.5 mL THF- d_8 wird Methyl-lithium (1.2 mg, 55 μmol , 3.5 eq) als Feststoff gegeben. Unter Gasentwicklung entsteht eine gelbliche Lösung mit blauer Fluoreszenz. Nach 20 min ist die Gasentwicklung abgeschlossen und die fast quantitative Bildung von **2c** kann mittels NMR-Spektroskopie überprüft werden.

NMR-Ausbeute: 90 %.

$^1\text{H-NMR}$ (400.11 MHz, THF- d_8): δ (ppm) = 1.53 (s, 18 H, H11), 1.60–1.70 (m, 10 H, H13/14), 4.74 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.8 \text{ Hz}$, 4 H, H12), 7.51 (s br, 2 H, H4'), 7.65 (s br, 2 H, H2/7), 7.98 (s br, 2 H, H5'), 8.08 (s br, 2 H, H4/5).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.61 MHz, THF- d_8): δ (ppm) = 24.2 (C14), 32.8 (C11), 35.1 (C10), 53.3 (C12), 111.2 (C2/7), 113.9 (C4/5), 116.1 (C4'), 119.4 (C5'), 127.9 (C4a/5a), 128.3 (C1/8), 135.2 (C3/6), 143.5 (C1a/8a), 203.6 (C2'). Das Signal für C13 ist durch das Lösemittelsignal bei 25.3 ppm (THF) überlagert.

13.6.2. [Li(bimca^{iPr})] (2d)

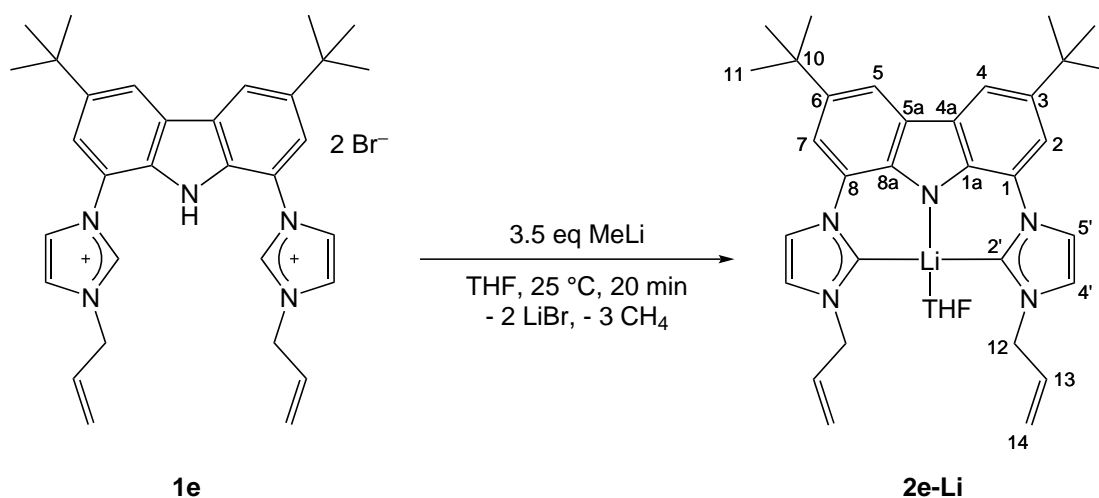


Zu einer Suspension von **1d** (10.0 mg, 15.6 μmol , 1.0 eq) in 0.5 mL THF- d_8 wird Methyl-lithium (1.2 mg, 55 μmol , 3.5 eq) als Feststoff gegeben. Unter Gasentwicklung entsteht eine gelbliche Lösung mit blauer Fluoreszenz. Nach 20 min ist die Gasentwicklung abgeschlossen und die fast quantitative Bildung von **2d** kann mittels NMR-Spektroskopie überprüft werden.

NMR-Ausbeute: 98 %.

$^1\text{H-NMR}$ (400.11 MHz, THF- d_8): δ (ppm) = 1.49 (s, 18 H, H11), 1.63 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.8 \text{ Hz}$, 12 H, H13), 4.77 (sept, $^3J_{\text{HH}} = 6.8 \text{ Hz}$, 2 H, H12), 7.25 (d, $^4J_{\text{HH}} = 1.7 \text{ Hz}$, 2 H, H4'), 7.39 (d, $^3J_{\text{HH}} = 1.7 \text{ Hz}$, 2 H, H2/7), 7.77 (d, $^3J_{\text{HH}} = 1.7 \text{ Hz}$, 2 H, H5'), 7.98 (d, $^4J_{\text{HH}} = 1.7 \text{ Hz}$, 2 H, H4/5).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.61 MHz, THF- d_8): δ (ppm) = 24.3 (C13), 32.8 (C11), 35.1 (C10), 53.4 (C12), 110.9 (C2/7), 114.0 (C4/5), 119.5 (C4'), 119.8 (C5'), 128.0 (C4a/5a), 128.1 (C1/8), 135.2 (C3/6), 143.5 (C1a/8a), 206.2 (C2').

13.6.3. [Li(bimca^{Allyl})] (2e)

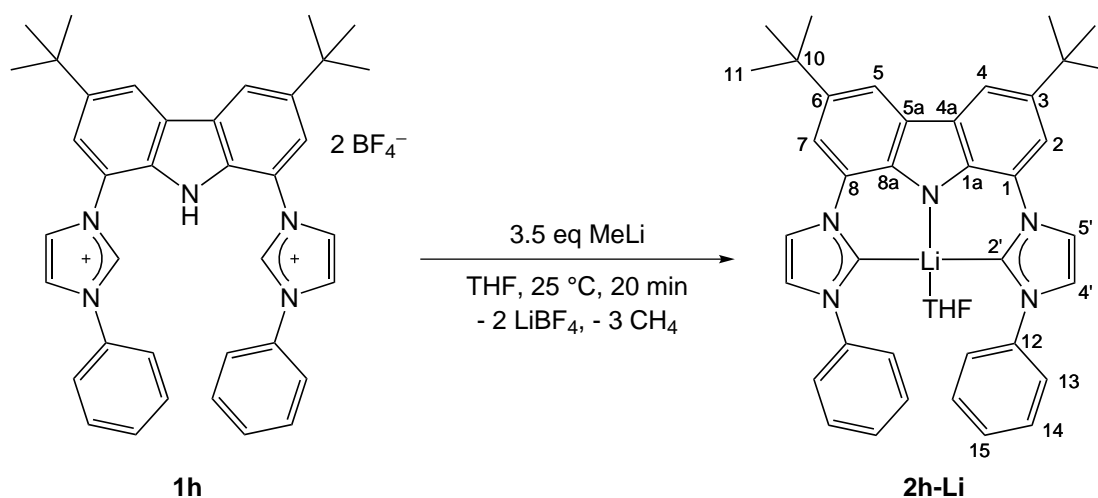
Zu einer Suspension von **1e** (10.0 mg, 15.3 μmol , 1.0 eq) in 0.5 mL THF- d_8 wird Methylolithium (1.2 mg, 54 μmol , 3.5 eq) als Feststoff zugegeben. Unter Gasentwicklung entsteht eine gelbe Lösung mit schwacher, blauer Fluoreszenz. Nach 20 min ist die Gasentwicklung abgeschlossen und die Bildung von **2e** kann mittels NMR-Spektroskopie überprüft werden.

NMR-Ausbeute: 90 %.

$^1\text{H-NMR}$ (400.11 MHz, THF- d_8): δ (ppm) = 1.49 (s, 18 H, H11), 4.89 (s br, 4 H, H12), 5.20–5.35 (m, 4 H, H14), 6.20 (m, 2 H, H13), 7.15 (s br, 2 H, H4'), 7.41 (s br, 2 H, H2/7), 7.79 (s br, 2 H, H5'), 8.00 (s br, 2 H, H4/5).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.61 MHz, THF- d_8): δ (ppm) = 32.7 (C11), 35.0 (C10), 54.5 (C12), 111.3 (C2/7), 114.0 (C4/5), 117.3 (C14), 118.9 (C4'), 119.6 (C5'), 128.1 (C4a/5a und C1/8), 132.5 (C13), 135.2 (C3/6), 143.5 (C1a/8a), 205.7 (C2').

13.6.4. [Li(bimca^{Ph})] (2h)



Zu einer Suspension von **1h** (10.0 mg, 13.5 μmol , 1.0 eq) in 0.5 mL THF- d_8 wird Methyl-lithium (1.0 mg, 47 μmol , 3.5 eq) als Feststoff zugegeben. Unter Gasentwicklung entsteht eine orange Lösung mit leichter blauer Fluoreszenz. Nach 20 min ist die Gasentwicklung abgeschlossen und die Bildung von **2h** kann mittels NMR-Spektroskopie überprüft werden.

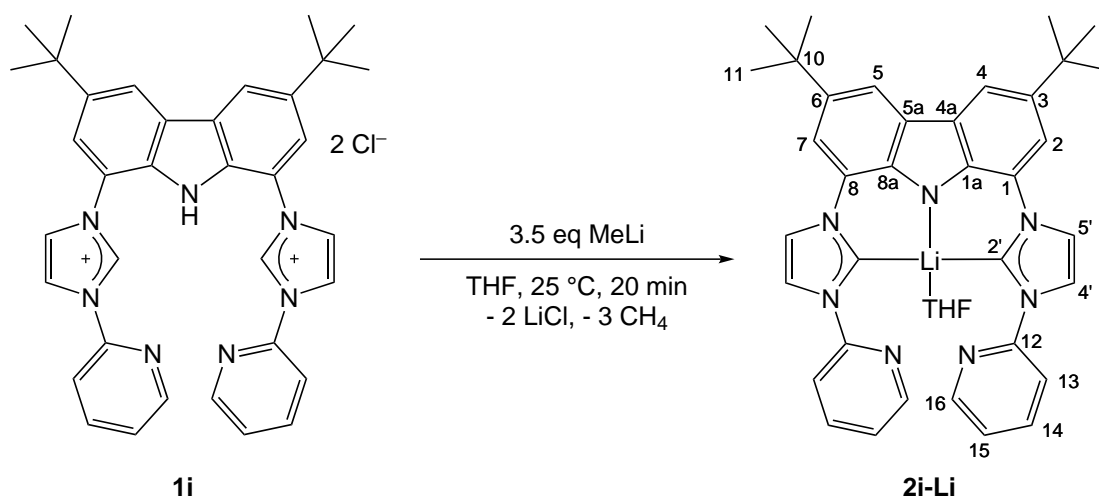
NMR-Ausbeute: 95 %.

$^1\text{H-NMR}$ (400.11 MHz, THF- d_8): δ (ppm) = 1.49 (s, 18 H, H11), 7.25 (s br, 2 H, H4'), 7.20–7.30 (m, 6 H, H13 und H15), 7.39 (s br, 2 H, H2/7), 7.67–7.70 (m, 4 H, H14), 7.76 (s br, 2 H, H5'), 7.78 (s br, 2 H, H4/5).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.61 MHz, THF- d_8): δ (ppm) = 32.8 (C11), 35.1 (C10), 111.8 (C2/7), 114.5 (C4/5), 118.7 (C4'), 120.9 (C5'), 122.3 (C13), 126.8 (C15), 127.8 (C4a/5a), 128.1 (C1/8), 130.2 (C14), 135.6 (C3/6), 143.2 (C1a/8a), 143.5 (C12), 205.1 (C2').

NMR-Ausbeute: 95 %.

$^7\text{Li-NMR}$ (97.21 MHz, THF- d_8): δ (ppm) = 0.59 (s, br)

13.6.5. [Li(bimca^{Py})] (2i)

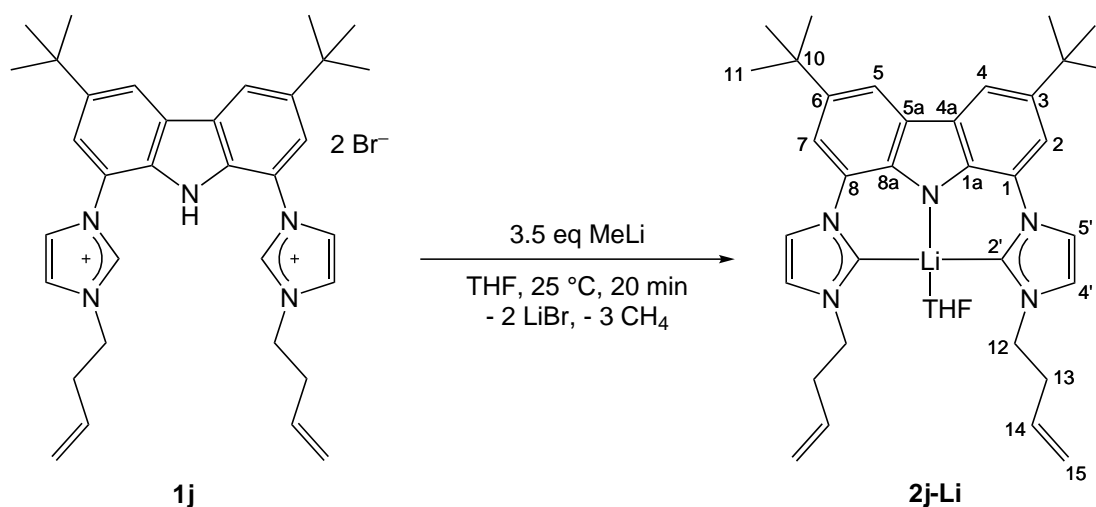
Zu einer Suspension von **1i** (10.0 mg, 15.7 μmol , 1.0 eq) in 0.5 mL THF- d_8 wird Methyllithium (1.2 mg, 55 μmol , 3.5 eq) als Feststoff zugegeben. Unter Gasentwicklung entsteht eine rote Lösung mit leichter blauer Fluoreszenz. Nach 20 min ist die Gasentwicklung abgeschlossen und die Bildung von **2i** kann mittels NMR-Spektroskopie überprüft werden.

NMR-Ausbeute: 90 %.

$^1\text{H-NMR}$ (400.11 MHz, THF- d_8): δ (ppm) = 1.53 (s, 18 H, H11), 7.27–7.31 (m, 2 H, HPy), 7.54 (d, $^3J_{\text{HH}} = 1.7$ Hz, 2 H, H4'), 7.60–7.70 (m, 2 H, HPy), 8.00 (d, $^4J_{\text{HH}} = 1.7$ Hz, 2 H, H2/7), 8.10 (d, $^3J_{\text{HH}} = 1.7$ Hz, 2 H, H5'), 8.19 (d, $^4J_{\text{HH}} = 1.7$ Hz, 2 H, H4/5), 8.20–8.23 (m, 2 H, HPy), 8.46–8.50 (m, 2 H, HPy).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.61 MHz, THF- d_8): δ (ppm) = 32.7 (C11), 35.0 (C10), 112.4 (C2/7), 114.6 (C4/5), 114.8 (CPy), 117.3 (C4'), 121.0 (C5'), 122.1 (CPy), 127.7 (C4a/5a), 128.2 (C1/8), 135.5 (C3/6), 139.5 (CPy), 143.5 (C1a/8a), 149.3 (CPy), 154.4 (CPy), 205.5 (C2').

13.6.6. [Li(bimca^{Homo})] (2j)



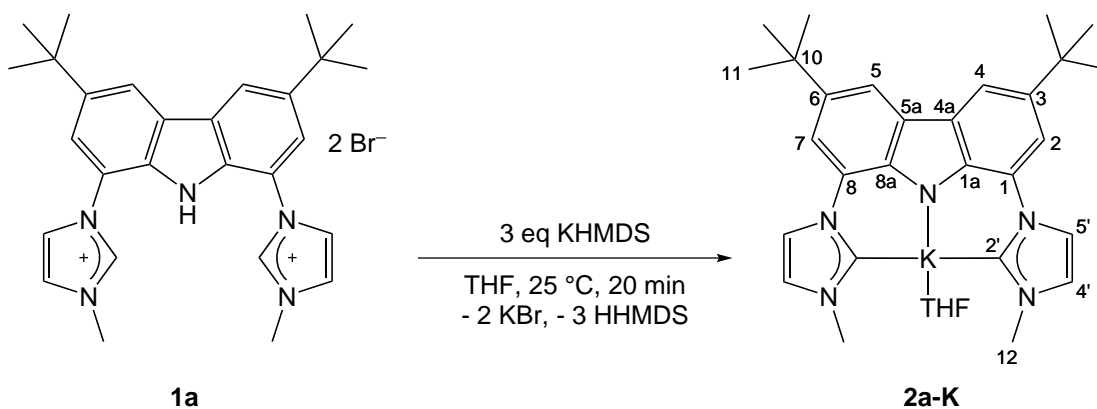
Zu einer Suspension von **1j** (10.0 mg, 14.7 μmol , 1.0 eq) in 0.5 mL THF- d_8 wird Methylolithium (1.1 mg, 51.5 μmol , 3.5 eq) als Feststoff zugegeben. Unter Gasentwicklung entsteht eine hell gelbe Lösung mit blauer Fluoreszenz. Nach 20 min ist die Gasentwicklung abgeschlossen und die Bildung von **2j** kann mittels NMR-Spektroskopie überprüft werden.

NMR-Ausbeute: 95 %.

$^1\text{H-NMR}$ (400.11 MHz, THF- d_8): δ (ppm) = 1.51 (s, 18 H, H11), 2.76 (m, 4 H, H13), 4.31 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.5 \text{ Hz}$, 4 H, H12), 5.07 (dd, $^2J_{\text{HH}} = 1.1 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{HH}} = 10.7 \text{ Hz}$, 2 H, H15 $_{\text{cis}}$), 5.20 (dd, $^2J_{\text{HH}} = 1.1 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{HH}} = 17.2 \text{ Hz}$, 2 H, H15 $_{\text{trans}}$), 5.85–5.96 (m, 2 H, H14), 7.23 (s br, 2 H, H4'), 7.42 (s br, 2 H, H2/7), 7.78 (s br, $^3J_{\text{HH}} = 1.8 \text{ Hz}$, 2 H, H5'), 8.00 (s br, $^4J_{\text{HH}} = 1.3 \text{ Hz}$, 2 H, H4/5).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.01 MHz, THF- d_8): δ (ppm) = 33.0 (C11), 35.3 (C10), 37.0 (C13), 51.9 (C12), 111.5 (C2/7), 114.3 (C4/5), 117.2 (C4'), 119.3 (C15), 119.4 (C5'), 128.3 (C4a/5a), 128.4 (C1/8), 135.6 (C3/6), 136.2 (C14), 143.7 (C1a/8a), 205.4 (C2').

13.7. Kaliumkomplexe

13.7.1. $[\text{K}(\text{bimca}^{\text{Me}})](2\text{a-K})$ 

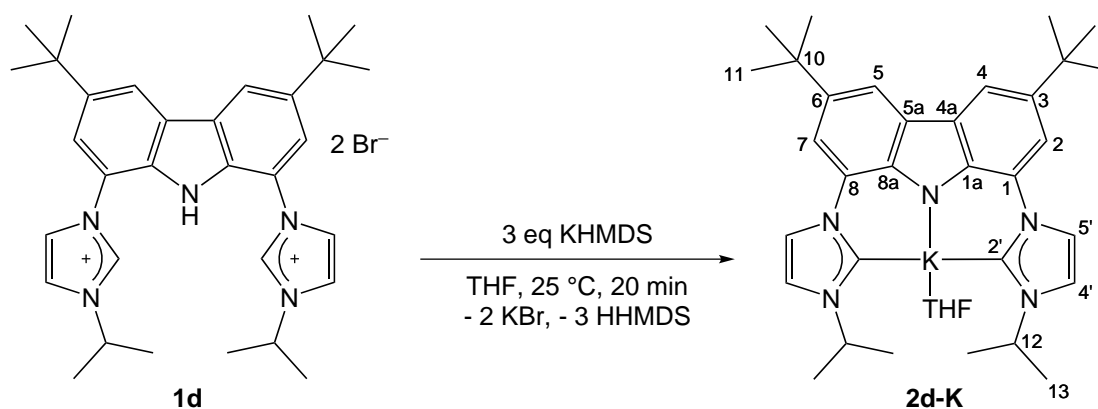
Zu einer Suspension von **1a** (25.0 mg, 40.5 μmol , 1.0 eq) in 0.5 mL THF- d_8 wird KHMDS (24.2 mg, 122 μmol , 3.0 eq) zugegeben. Nach 20 min ist eine rote Suspension entstanden, die eine starke blaue Fluoreszenz bei $\lambda = 354 \text{ nm}$ aufweist. Diese wird filtriert und die erhaltene Lösung spektroskopisch untersucht.

NMR-Ausbeute: 98 %.

$^1\text{H-NMR}$ (400.11 MHz, THF- d_8): δ (ppm) = 1.45 (s, 18 H, H11), 3.81 (s, 6 H, H12), 6.95 (s br, 2 H, H2/7), 7.12 (s br, 2 H, H5'), 7.31 (s br, 2 H, H4'), 8.02 (s br, 2 H, H4/5).

Aufgrund der schlechten Löslichkeit in Tetrahydrofuran kann kein $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum aufgenommen werden.

13.7.2. [K(bimca^{iPr})] (2d-K)



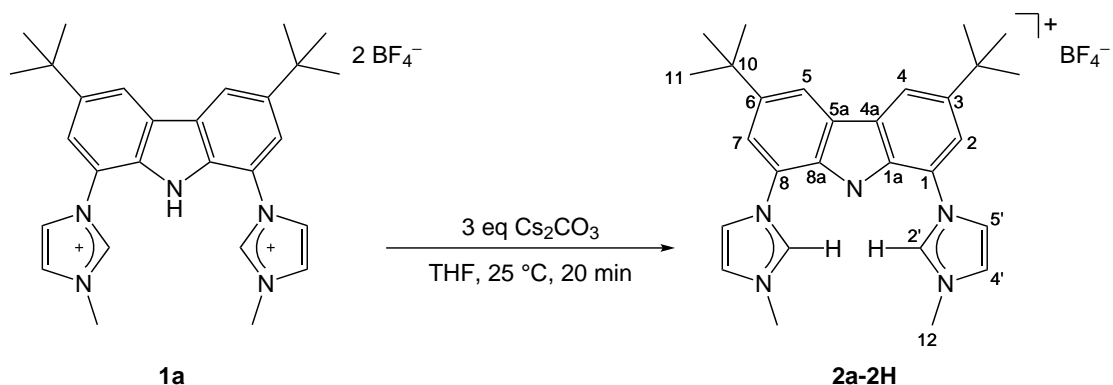
Zu einer Suspension von **1d** (10.0 mg, 15.6 μmol , 1.0 eq) in 0.5 mL THF- d_8 wird KHMDS (9.1 mg, 41 μmol , 3.0 eq) zugegeben. Nach 20 min ist eine rote Suspension entstanden, die eine blaue Fluoreszenz bei $\lambda = 354$ nm aufweist. Diese wird filtriert und die erhaltene Lösung NMR-spektroskopisch untersucht. **2d-K** ist schwer löslich in THF, was zu einem schlechten Signal/Rauschverhältnis im NMR-Spektrum führt.

NMR-Ausbeute: 60 %.

$^1\text{H-NMR}$ (400.11 MHz, THF- d_8): δ (ppm) = 1.51 (s, 18 H, H11), 1.55 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, 12 H, H13), 4.59 (s br, 2 H, H12), 7.05 (s br, 2 H, HAr), 7.32 (s br, 4 H, HAr), 8.06 (s br, 2 H, HAr).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.61 MHz, THF- d_8): δ (ppm) = 24.5 (C13), 33.0 (C11), 35.1 (C10), 53.0 (C12), 114.6 (C2/7), 115.7 (C4/5), 121.1 (CImi), 128.7 (C4a/5a), 134.6 (C1/8), 138.8 (C3/6), 146.2 (C1a/8a). Aufgrund der schlechten Löslichkeit in Tetrahydrofuran kann das Signal für die C2'-Position im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum nicht identifiziert werden. Zusätzlich kann das Signal für ein Imidazolkohlenstoffatom nicht identifiziert werden. Ein sehr schwaches Signal kann bei einer chemischen Verschiebung um 235 ppm detektiert werden, bei dem es sich jedoch auch um ein Artefakt handeln könnte.

13.8. Einfach deprotonierte Spezies

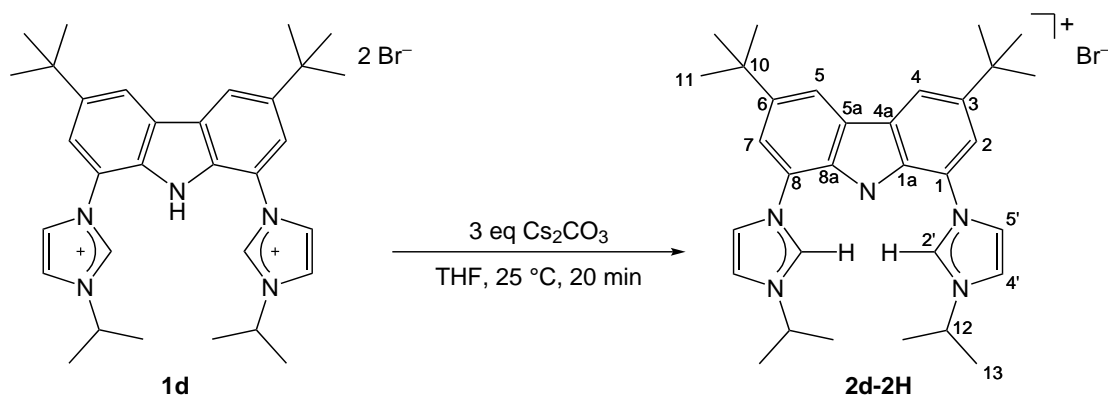
13.8.1. [bimca^{Me}(2H)]Br (2a-2H)

Eine Mischung aus **1a** (50.0 mg, 81.2 μmol , 1.0 eq) und Caesiumcarbonat (79.4 mg, 244 μmol , 3.0 eq) wird in Acetonitril (5 mL) suspendiert. Nach etwa 30 min klart die gelbe Suspension auf. Die Lösung wird noch zwei weitere Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend im Ölpumpenvakuum getrocknet. Der gelbe Rückstand wird in Dichlormethan (5 mL) aufgenommen, filtriert und die erhaltene Lösung über Magnesiumsulfat getrocknet. Man erhält das Produkt als sonnengelben Feststoff (55.0 mg).

Ausbeute: 64 %.

$^1\text{H-NMR}$ (400.11 MHz, DMSO- d_6): δ (ppm) = 1.48 (s, 18 H, H11), 4.59 (s, 6 H, H12), 7.68 (s br, 2 H, H2/7), 7.97 (s br, 2 H, H4'), 8.22 (s br, 2 H, H4/5), 8.74 (s br, 2 H, H5'), 10.78 (s br, 2 H, H2').

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.61 MHz, DMSO- d_6): δ (ppm) = 32.0 (C11), 34.6 (C10), 36.2 (C12), 112.2 (C2/7), 116.6 (C4/5), 119.6 (C4'), 120.2 (C5'), 123.0 (C4a/5a), 127.3 (C1/8), 137.0 (C2'), 136.1 (C3/6), 142.1 (C1a/8a).

13.8.2. [bimca^{iPr}(2H)]Br (2d-2H)


10.0 mg **1d** (15.6 μmol , 1.0 eq) werden mit Caesiumcarbonat (14.9 mg, 46.8 μmol , 3.0 eq) in 0.5 mL THF- d_8 versetzt und bei Raumtemperatur zur Reaktion gebracht. Nach 20 min bildet sich ein gelber Niederschlag mit blauer Fluoreszenz bei $\lambda = 354$ nm. Die überstehende Lösung wird abgenommen und der Niederschlag in deuteriertem Acetonitril und Dimethylsulfoxid untersucht.

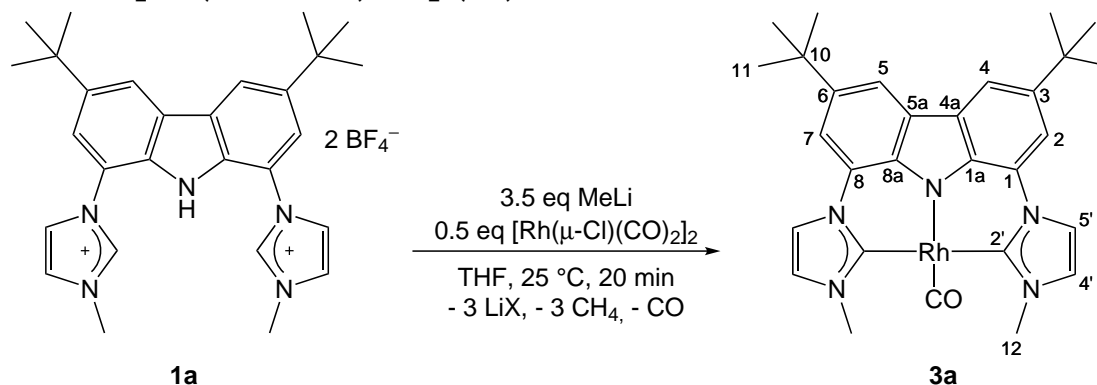
$^1\text{H-NMR}$ (400.11 MHz, CD_3CN): δ (ppm) = 1.53 (s, 18 H, H11), 1.70 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, 12 H, H13), 4.59 (sept, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, 2 H, H12), 7.65 (d, $^4J_{\text{HH}} = 1.7$ Hz, 2 H, H2/7), 7.76 (d, $^3J_{\text{HH}} = 1.8$ Hz, 2 H, H4'), 8.30 (d, $^4J_{\text{HH}} = 1.7$ Hz, 2 H, H4/5), 8.50 (d, $^3J_{\text{HH}} = 1.8$ Hz, 2 H, H5'), 10.60 (s, 2 H, H2').

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.61 MHz, CD_3CN): δ (ppm) = 23.5 (C13), 33.0 (C11), 35.9 (C10), 54.6 (C12), 114.2 (C1/8), 121.5 (C2/7), 122.1 (C4'), 122.7 (C5'), 129.2 (C4a/5a), 136.1 (C2'), 138.2 (C3/6), 146.2 (C1a/8a). Das Signal für den Kohlenstoff an Position 4/5 wird durch das Acetonitrilsignal bei 118 ppm verdeckt.

$^1\text{H-NMR}$ (400.11 MHz, $\text{DMSO}-d_6$): δ (ppm) = 1.48 (s, 18 H, H11), 1.63 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, 12 H, H13), 4.92 (sept, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, 2 H, H12), 7.68 (s br, 2 H, HAr), 8.22 (s br, 4 H, HAr), 8.82 (s br, 2 H, HAr), 10.60 (s br, 2 H, H2').

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.61 MHz, $\text{DMSO}-d_6$): δ (ppm) = 22.4 (C13), 32.1 (C11), 34.5 (C10), 52.4 (C12), 112.8 (C1/8), 116.6 (C2/7), 119.7 (C4/5), 120.5 (C4'), 121.4 (C5'), 127.2 (C4a/5a), 134.7 (C2'), 135.9 (C3/6), 142.3 (C1a/8a).

13.9. Rhodiumkomplexe

13.9.1. [Rh(bimca^{Me})CO] (3a)

Laut einer modifizierten Vorschrift von Moser^[49] werden 100 mg (163 μmol , 1 eq) **1a** in 10 ml Tetrahydrofuran gelöst. Anschließend werden in einer Argonatmosphäre 12.5 mg (569 μmol , 3.5 eq) Methyllithium hinzugefügt und es wird 15 min bei RT gerührt. Danach gibt man zur Reaktionslösung 31.6 mg (81.3 μmol , 0.5 eq) $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{CO})_2]_2$ und rührt weitere 2 h bei RT. Das Lösemittel wird in Ölpumpenvakuum entfernt und der zurückbleibende Feststoff mit Tetrahydrofuran über Kieselgel unter Argonatmosphäre säulenchromatographisch aufgereinigt. Das erhaltene Rohprodukt wird anschließend mit Pentan gewaschen um **3a** als gelben Feststoff (43.6 mg) zu erhalten. Die NMR-Daten sind im Einklang mit der Literatur^[49]. Zusätzlich wurde ein ^{13}C -NMR- sowie ein ATR-Spektrum aufgenommen.

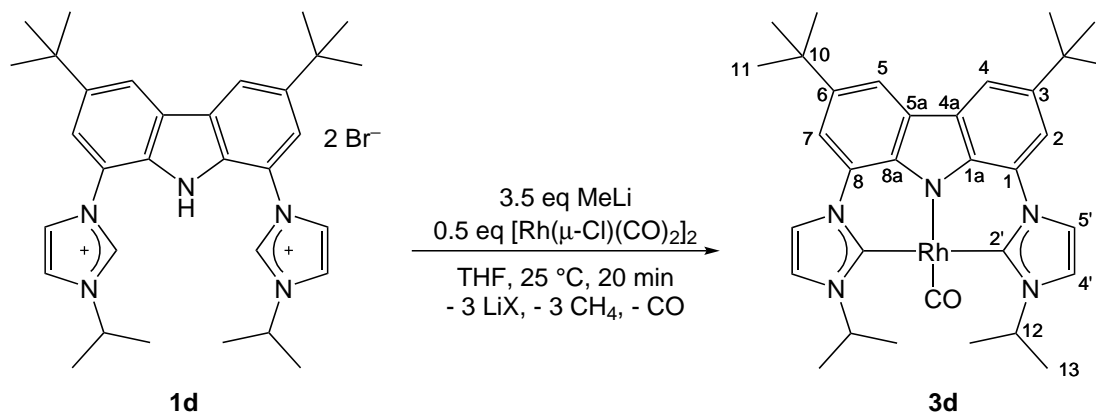
Ausbeute: 47 %.

^1H -NMR (400.11 MHz, THF- d_6): δ (ppm) = 1.55 (s, 18 H, H11), 4.20 (s, 6 H, H12), 7.45 (d, $^3J_{\text{HH}} = 2.0$ Hz, 2 H, H4'), 7.82 (d, $^3J_{\text{HH}} = 2.0$ Hz, 2 H, H5'), 8.16 (d, $^4J_{\text{HH}} = 1.8$ Hz, 2 H, H2/7), 8.23 (d, $^4J_{\text{HH}} = 1.8$ Hz, 2 H, H4/5).

^1H -NMR (400.11 MHz, C_6D_6): δ (ppm) = 1.56 (s, 18 H, H11), 3.74 (s, 6 H, H12), 7.14 (d, $^3J_{\text{HH}} = 1.6$ Hz, 2 H, H4'), 7.31 (d, $^3J_{\text{HH}} = 1.6$ Hz, 2 H, H5'), 7.63 (d, $^4J_{\text{HH}} = 2.0$ Hz, 2 H, H2/7), 8.49 (d, $^4J_{\text{HH}} = 2.0$ Hz, 2 H, H4/5).

^{13}C -NMR (100.61 MHz, C_6D_6): δ (ppm) = 32.5 (C11), 35.0 (C10), 40.3 (C12), 110.9 (C2/7), 114.7 (C4/5), 115.7 (C5'), 122.7 (C4'), 125.4 (C1/8), 129.3 (C4a/5a), 137.3 (C1a/8a), 139.2 (C3/6), 182.5 (d, $^1J_{\text{RhC}} = 45.9$ Hz, C2'), 199.8 (d, $^1J_{\text{RhC}} = 71.4$ Hz, CO).

IR (ATR, $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]) = 1925 (CO, vs).

13.9.2. [Rh(bimca^{iPr})CO] (3d)


100 mg **1d** (0.152 mmol, 1.0 eq) werden in einer Argonatmosphäre in abs. Tetrahydrofuran (15 mL) suspendiert und mit Methyllithium 11.7 mg, (0.532 mmol, 3.5 eq) versetzt. Die Reaktionsmischung färbt sich dabei gelb und wird für 10 min gerührt. Sobald die Lösung eine bläuliche Fluoreszenz aufweist, werden 29.5 mg [Rh(μ-Cl)(CO)₂]₂ (76.1 μmol, 0.5 eq) hinzugesetzt und für 2 h bei Raumtemperatur zur Reaktion gebracht. Die erhaltene gelbliche Lösung wird direkt unter Argonatmosphäre über eine kurze Kieselgelsäule gegeben. Anschließend wird das Lösemittel im Vakuum entfernt und das erhaltene Rohprodukt mit Pentan gewaschen. **3d** wird als gelber-oranger Feststoff (95 mg) isoliert.

Ausbeute: 99 %.

¹H-NMR (400.11 MHz, THF-d₈): δ (ppm) = 1.53 (s, 18 H, H11), 1.63 (d, ³J_{HH} = 6.7 Hz, 12 H, H13), 5.99 (sept, ³J_{HH} = 6.7 Hz, 2 H, H12), 7.64 (d, ³J_{HH} = 1.6 Hz, 2 H, H4'), 7.77 (d, ³J_{HH} = 1.6 Hz, 2 H, H5'), 8.12 (d, ⁴J_{HH} = 2.2 Hz, 2 H, H2/7), 8.27 (d, ⁴J_{HH} = 2.2 Hz, 2 H, H4/5).

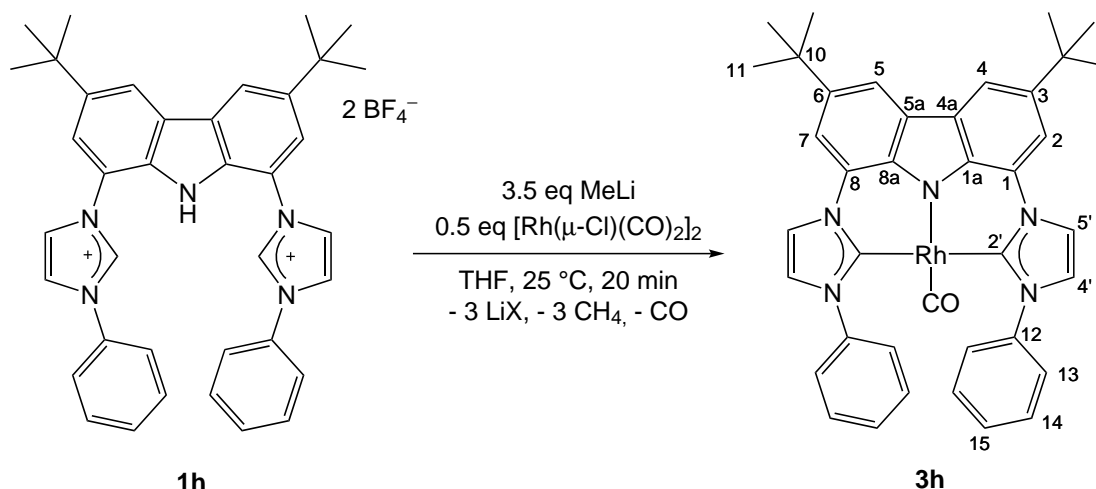
¹³C-NMR (100.61 MHz, THF-d₈): δ (ppm) = 23.7 (C13), 32.7 (C11), 35.6 (C10), 52.5 (C12), 111.7 (C2/7), 114.5 (C4/5), 115.7 (C5'), 118.8 (C4'), 125.9 (C1/8), 127.6 (C4a/5a), 137.9 (C1a/8a), 139.5 (C3/6), 182.1 (d, ¹J_{RhC} = 46.2 Hz, C2'), 197.5 (d, ¹J_{RhC} = 71.1 Hz, CO).

MS (EI⁺, m/z (%)) = 625.3 (100) [M]⁺, 597.3 (10) [M-CO]⁺.

MS (ESI⁺, THF/CH₃CN, m/z (%)) = 597.3 (100) [M-CO]⁺.

IR (ATR, $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]) = 1915 (CO, vs).

EA (C₃₃H₄₀N₅ORh · 0.4 LiBr): Berechnet: C 60.02, H 6.11, N 10.61; gefunden: C 60.44, H 6.36, N 10.19.

13.9.3. $[\text{Rh}(\text{bimca}^{\text{Ph}})\text{CO}]$ (**3h**)

1h (100 mg, 0.135 mmol, 1.0 eq) wird unter Argonatmosphäre in 10 mL Tetrahydrofuran suspendiert und mit Methyllithium (10.4 mg, 0.473 mmol, 3.5 eq) versetzt. Die Reaktionsmischung färbt sich dabei gelb und wird für 10 min gerührt. Sobald die Lösung eine bläuliche Fluoreszenz aufweist, werden 26.2 mg $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{CO})_2]_2$ (67.5 μmol, 1.0 eq) hinzugesetzt und für 2 h bei Raumtemperatur zur Reaktion gebracht. Anschließend wird das Lösemittel im Ölpumpenvakuum entfernt und der Rückstand mit Tetrahydrofuran als Laufmittel unter Argonatmosphäre über eine kurze Kieselgelsäule gegeben. Das erhaltene Produkt wird mit Pentan gewaschen um **3h** als gelben Feststoff (66.5 mg) zu erhalten.

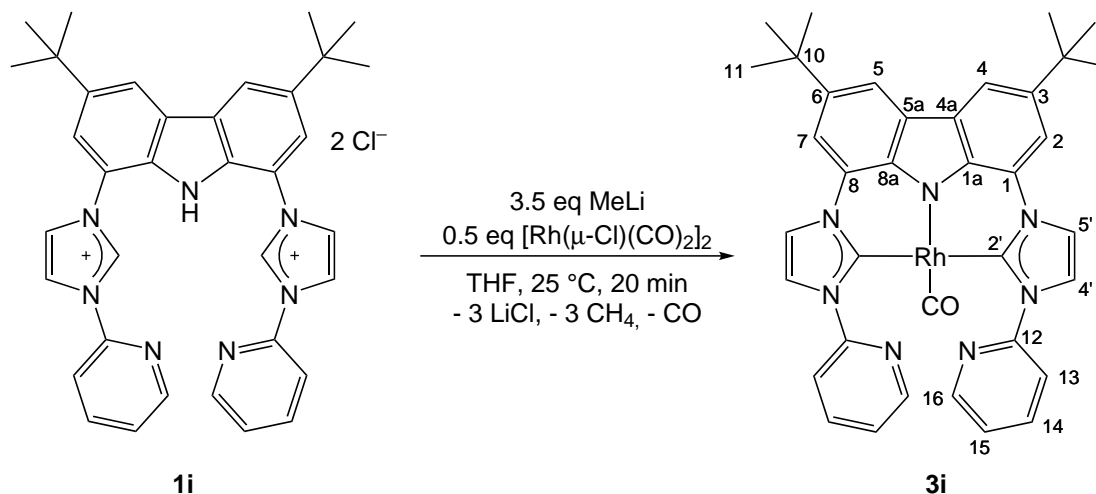
Ausbeute: 71 %.

$^1\text{H-NMR}$ (400.11 MHz, THF- d_6): δ (ppm) = 1.56 (s, 18 H, H11), 7.33 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, 4 H, H13), 7.42 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, 4 H, H14), 7.47 (d, $^3J_{\text{HH}} = 2.2$ Hz, 2 H, H4'), 7.42 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, 2 H, H15), 7.88 (d, $^3J_{\text{HH}} = 2.2$ Hz, 2 H, H5'), 8.18 (d, $^4J_{\text{HH}} = 1.5$ Hz, 2 H, H2/7), 8.42 (d, $^4J_{\text{HH}} = 1.5$ Hz, 2 H, H4/5).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.61 MHz, THF- d_6): δ (ppm) = 32.7 (C11), 35.6 (C10), 111.3 (C2/7), 114.7 (C4/5), 117.2 (C5'), 122.7 (C4'), 124.8 (C1/8), 127.9 (C13), 128.6 (C15), 129.0 (C4a/5a), 129.2 (C14), 137.0 (C1a/8a), 139.5 (C3/6), 143.8 (C12), 183.5 (d, $^1J_{\text{RhC}} = 46.6$ Hz, C2') 194.4 (d, $^1J_{\text{RhC}} = 71.1$ Hz, CO).

MS (FAB⁺, m/z (%)) = 664.4 (100) $[\text{M-CO}]^+$, 588.3 (15) $[\text{M-CO-Ph}]^+$.

IR (ATR, $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]) = 1953 (CO, vs).

13.9.4. $[\text{Rh}(\text{bimca}^{\text{Py}})\text{CO}]$ (**3i**)


1i (100 mg, 0.157 mmol, 1.0 eq) wird unter Argonatmosphäre in abs. Tetrahydrofuran (10 mL) suspendiert und mit Methyllithium (12.1 mg, 0.555 mmol, 3.5 eq) versetzt. Die Reaktionsmischung färbt sich dabei gelb und wird für 10 min gerührt. Sobald die Lösung eine bläuliche Fluoreszenz aufweist werden 0.5 eq $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{CO})_2]_2$ (30.4 mg, 790 μmol) hinzugesetzt und für 2 h bei Raumtemperatur zur Reaktion gebracht. Anschließend wird das Lösemittel im Ölpumpenvakuum entfernt und der Rückstand mit Tetrahydrofuran als Laufmittel unter Argonatmosphäre über eine kurze Kieselgelsäule filtriert. Das erhaltene Rohprodukt wird mit Pentan gewaschen um **3i** als orangefarbenen Feststoff (97 mg) zu erhalten.

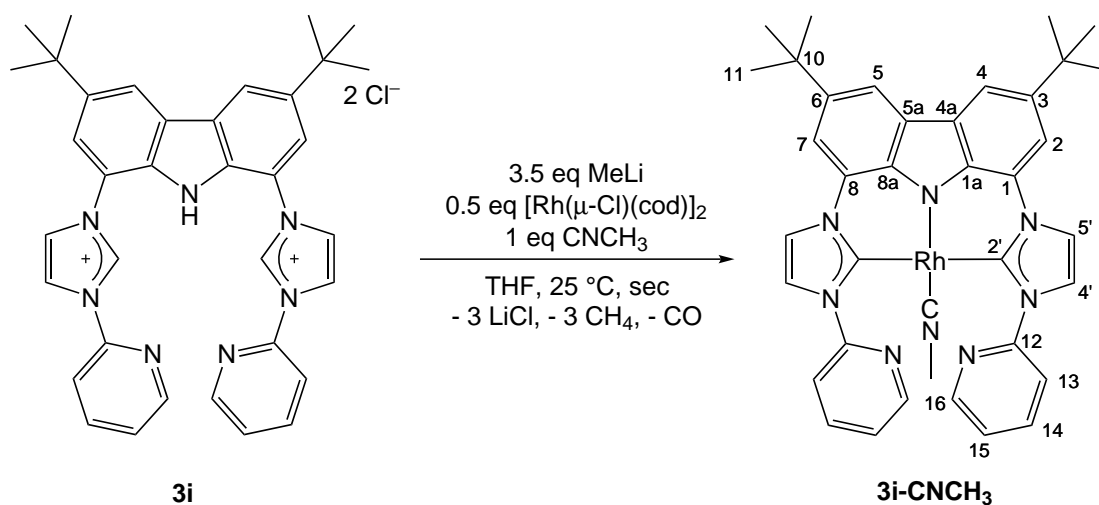
Ausbeute: 90 %.

$^1\text{H-NMR}$ (400.11 MHz, THF- d_6): δ (ppm) = 1.57 (s, 18 H, H11), 7.30 (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 4.9$ Hz, $^5J_{\text{HH}} = 1.0$ Hz, 2 H, H13 oder H16), 7.68 (d, $^3J_{\text{HH}} = 2.2$ Hz, 2 H, H4'), 7.93 (m, 4 H, H5', H14 oder H15), 8.21 (d, $^4J_{\text{HH}} = 1.5$ Hz, 2 H, H2/7), 8.23 (dt, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.0$ Hz, 2 H, H14 oder H15), 8.46 (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 4.9$ Hz, $^5J_{\text{HH}} = 1.0$ Hz, 2 H, H13 oder H16), 8.52 (d, $^4J_{\text{HH}} = 1.5$ Hz, 2 H, H4/5).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.61 MHz, THF- d_6): δ (ppm) = 32.8 (C11), 35.7 (C10), 111.5 (CCarb), 114.8 (CCarb), 123.7 (C5'), 124.0 (CPy), 124.5 (CPy), 125.2 (C1/8), 128.0 (C4a/5a), 136.6 (C1a/8a), 138.5 (CPy), 139.8 (C3/6), 149.9 (CPy), 155.5 (C12), 182.1 (d, $^1J_{\text{RhC}} = 46.2$ Hz, C2'). 191.8 (d, $^1J_{\text{RhC}} = 71.1$ Hz, CO).

IR (ATR, $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]) = 1948 cm^{-1} (CO, vs).

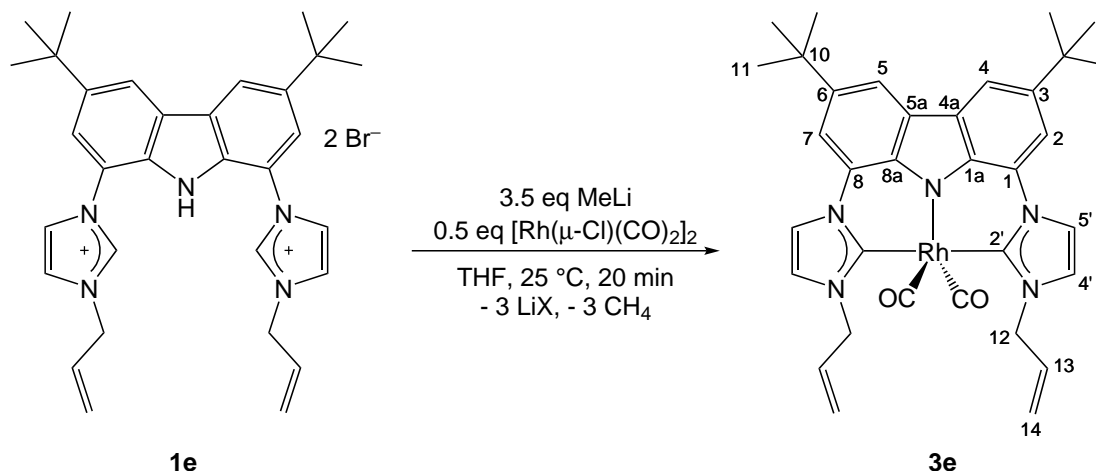
EA (C₃₇H₃₄N₇ORh · LiCl · 0.9 C₅H₁₂): Berechnet: C 62.08, H 5.62, N 12.21; Gefunden: C 61.68, H 5.66, N 11.76.

13.9.5. $[\text{Rh}(\text{bimca}^{\text{Py}})\text{CNCH}_3]$ (**3i-CNCH₃**)

In einem Young-NMR-Röhrchen wird **1i** (10.0 mg, 15.7 μmol , 1.0 eq) mit Methyllithium (1.2 mg, 55 μmol , 3.5 eq) in THF- d_8 zur Reaktion gebracht. Nach beendeter Gasentwicklung wird $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{cod})]_2$ (3.9 mg, 7.9 μmol , 0.5 eq) zugegeben, worauf sich die Lösung spontan dunkel grün färbt. Durch anschließende Zugabe von Methylisocyanat (0.9 μL , 0.02 mmol, 1.1 eq) entsteht eine dunkelrote Lösung, die im Ölpumpenvakuum getrocknet und der Rückstand anschließend mit Pentan gewaschen wird.

NMR-Ausbeute: 80 %.

$^1\text{H-NMR}$ (400.11 MHz, THF- d_8): δ (ppm) = 1.56 (s, 18 H, H10), 1.92 (s, 3 H, CNCH_3), 7.21 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7.6 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{HH}} = 5.6 \text{ Hz}$, 2 H, *HPy*), 7.56 (s br, 2 H, H4'), 7.85 (s br, 2 H, H5'), 7.91 (s br, 2 H, H2/7), 8.16 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.6 \text{ Hz}$, 2 H, *HPy*), 8.38 (s br, 2 H, H4/5), 8.42 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.6 \text{ Hz}$, 2 H, *HPy*), 8.53 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.6 \text{ Hz}$, 2 H, *HPy*).

13.9.6. $[\text{Rh}(\text{bimca}^{\text{Allyl}})(\text{CO})_2]$ (**3e**)


100 mg (0.149 mmol, 1.0 eq) **1e** werden unter Argonatmosphäre in abs. Tetrahydrofuran (25 mL) suspendiert und mit Methyllithium (11.5 mg, 0.522 mmol, 3.5 eq) versetzt. Die Reaktionsmischung färbt sich dabei gelb und wird für 10 min gerührt. Sobald die Lösung eine bläuliche Fluoreszenz aufweist werden 0.5 eq $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{CO})_2]_2$ (37.2 mg, 75.0 μmol) hinzugesetzt. Die orange-gelbe Lösung wird über Nacht bei RT gerührt und anschließend wird das Lösemittel im Ölpumpenvakuum entfernt. Der gelb-braune Rückstand wird mit 40 mL Toluol extrahiert, das Lösemittel im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Pentan gewaschen. Man erhält das Produkt als rot-bräunliches Pulver (111 mg).

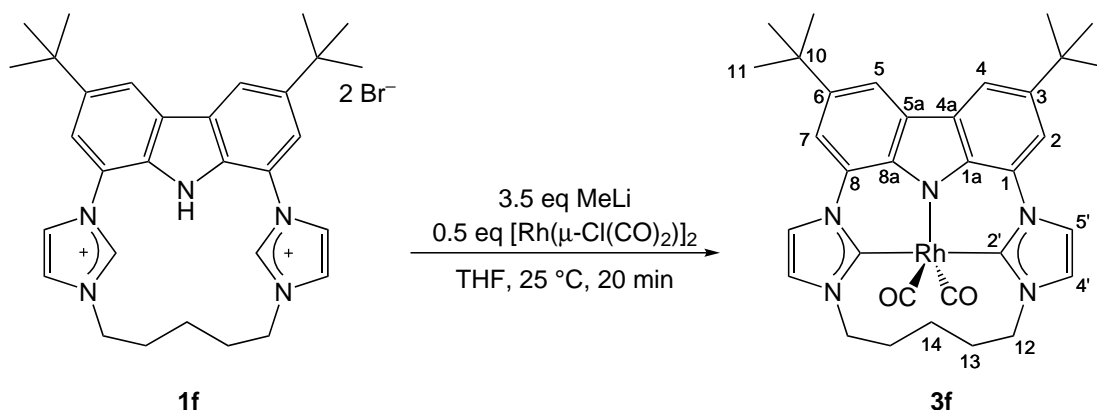
Ausbeute: 93 %.

$^1\text{H-NMR}$ (400.11 MHz, THF- d_8): δ (ppm) = 1.54 (s, 18 H, H11), 5.22–5.40 (m, 8 H, H12 oder H14), 6.27 (m, 2 H, H13), 7.45 (s br, 2 H, H4'), 7.80 (s br, 2 H, H5'), 8.14 (s br, 2 H, H2/7), 8.27 (s br, 2 H, H4/5).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.61 MHz, THF- d_8): δ (ppm) = 32.7 (C11), 35.6 (C10), 55.4 (C12), 111.7 (CCarb), 114.7 (CCarb), 117.9 (C5'), 118.0 (C14), 122.8 (C4'), 125.8 (C1/8), 127.7 (C4a/5a), 135.0 (C13), 136.7 (C1a/8a), 139.7 (C3/6), 183.0 (d, $^1J_{\text{RhC}} = 46.2$ Hz, C2'), 184.0 (d, $^1J_{\text{RhC}} = 71.4$ Hz, CO), 197.0 (d, $^1J_{\text{RhC}} = 71.1$ Hz, CO).

IR (KBr, $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]) = 1919 (CO, vs), 1990 (CO, vs).

MS (ESI⁺, THF/CH₃CN, m/z (%)) = 696.2 (25) $[\text{M}+\text{CH}_3\text{CN}+\text{Li-H}]^+$, 608.4 (100) $[\text{M}-\text{C}_3\text{H}_5]^+$, 592.4 (60) $[\text{M}-2\text{CO-H}]^+$.

13.9.7. $[\text{Rh}(\text{bimca}^{\text{C5}})(\text{CO})_2]$ (**3f**)

1e (100 mg, 0.153 mmol, 1.0 eq) wird unter Argonatmosphäre in abs. Tetrahydrofuran (25 mL THF) suspendiert und mit Methyllithium (11.8 mg, 3.5 eq) versetzt. Die Reaktionsmischung färbt sich dabei gelb und wird für 10 min gerührt. Sobald die Lösung eine bläuliche Fluoreszenz aufweist, werden 0.5 eq $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{CO})_2]_2$ (38.1 mg, 76.4 μmol) hinzugesetzt. Die orange-gelbe Lösung wird über Nacht bei RT gerührt und anschließend wird das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt. Der gelb-braune Rückstand wird mit 40 mL Toluol extrahiert, das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Pentan gewaschen. Man erhält das Produkt als bräunliches Pulver (107 mg).

Ausbeute: 89 %.

$^1\text{H-NMR}$ (400.11 MHz, THF-d_8): δ (ppm) = 1.52 (s, 18 H, H11), 2.25 (s br, 2 H, H13a), 2.82 (s br, 2 H, H13b), 3.75 (m, 2 H, H14a und H14b), 4.30 (m, 2 H, H12a), 5.16 (m, 2 H, H12b), 7.45 (s br, 2 H, HCarb), 7.68 (s br, 2 H, HCarb), 7.89 (s br, 2 H, HImi), 8.11 (s br, 2 H, HImi).

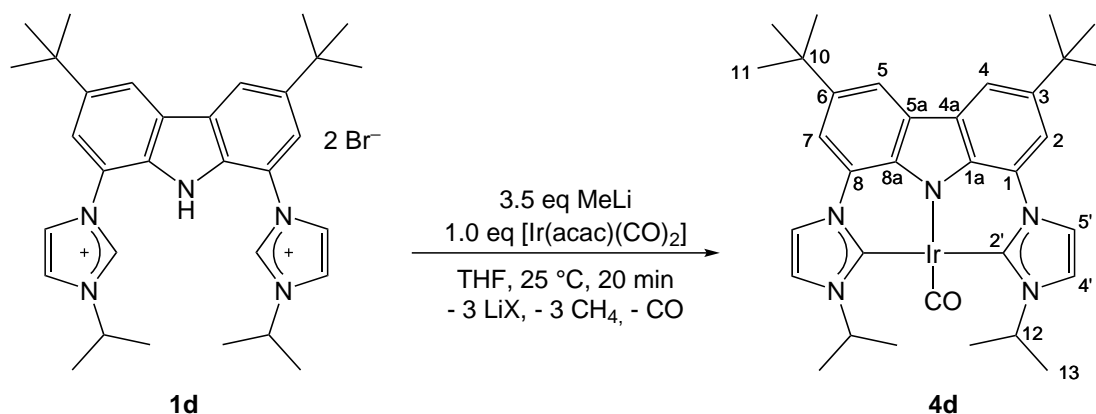
$^{13}\text{C-NMR}$ (100.61 MHz, THF-d_8): δ (ppm) = 32.9 (C11), 34.6 (C13), 34.7 (C10), 54.3 (C12), 59.7 (C14), 112.1 (CCarb), 115.4 (CCarb), 118.6 (C5'), 122.9 (C4'), 127.2 (C1/8), 127.5 (C4a/5a), 139.5 (C1a/8a), 139.8 (C3/6), 185.1 (d, $^1J_{\text{RhC}} = 47.1 \text{ Hz}$, C2'), 198.4 (d, $^1J_{\text{RhC}} = 73.5 \text{ Hz}$, CO), 206.9 (d, $^1J_{\text{RhC}} = 75.4 \text{ Hz}$, CO).

IR (KBr, $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]) = 1915 (CO, vs), 1991 (CO, vs).

MS (ESI⁺, THF/ CH_3CN , m/z (%)) = 662.2 (10) $[\text{M}-2\text{CO}-\text{H}+\text{Br}]^+$, 637.2 (1) $[\text{M}]^+$, 610.3 (10) $[\text{M}-\text{CO}+\text{H}]^+$, 580.5 (100) $[\text{M}-2\text{CO}-\text{H}]^+$ oder $[\text{M}-t\text{Bu}]^+$.

MS (FAB⁺, m/z (%)) = 579.5 (100) Überlagerung von $[\text{M}-2\text{CO}-\text{H}]^+$ und $[\text{M}-2\text{CO}-2\text{H}]^+$, $[\text{M}-t\text{Bu}]^+$, 480.3 (30) $[\text{1f}-\text{H}]^+$.

13.10. Iridiumkomplexe

 13.10.1. $[\text{Ir}(\text{bimca}^{\text{iPr}})\text{CO}](4\text{d})$


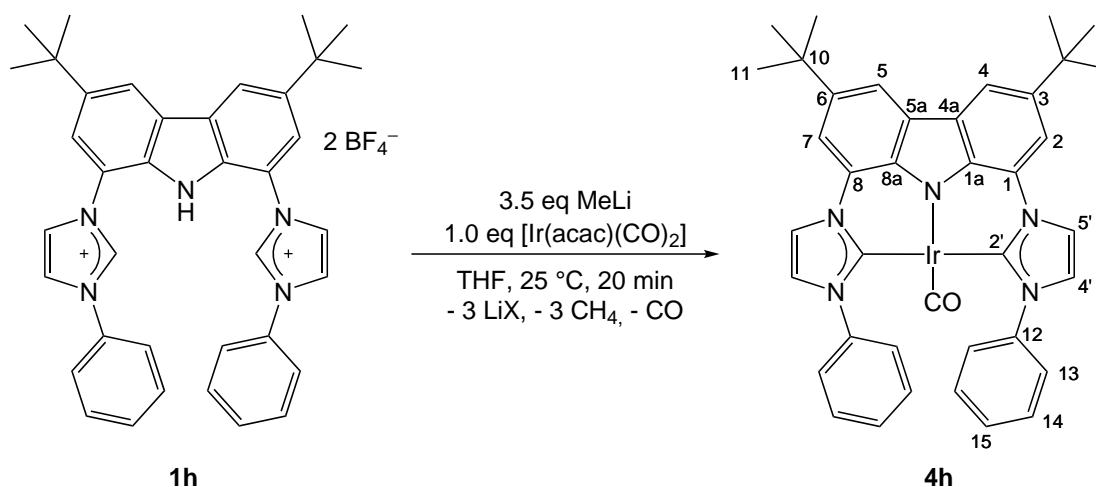
1d (50.0 mg, 76.0 μmol , 1.0 eq) wird in einer Glovebox in Tetrahydrofuran (3 mL) suspendiert und mit Methyllithium (5.9 mg, 0.27 mmol, 3.5 eq) versetzt. Die Reaktionsmischung färbt sich dabei gelb und wird für 10 min gerührt. Sobald die Lösung eine bläuliche Fluoreszenz aufweist wird $[\text{Ir}(\text{acac})(\text{CO})_2]$ (26.4 mg, 76.0 μmol , 1.0 eq) hinzugesetzt. Die hellorangefarbene Lösung wird nach 20 min Reaktionszeit im Ölpumpenvakuum getrocknet und der Rückstand mit abs. Toluol (20 mL) extrahiert. **4d** wird als gelber Feststoff (36.5 mg) erhalten.

NMR-Ausbeute: 67 %.

$^1\text{H-NMR}$ (400.11 MHz, THF-d_8): δ (ppm) = 1.58 (s, 18 H, H11), 1.65 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.7 \text{ Hz}$, 12 H, H13), 6.11 (sept, $^3J_{\text{HH}} = 6.7 \text{ Hz}$, 2 H, H12), 7.67 (d, $^3J_{\text{HH}} = 1.7 \text{ Hz}$, 2 H, H4'), 7.88 (d, $^3J_{\text{HH}} = 1.7 \text{ Hz}$, 2 H, H5'), 8.21 (d, $^4J_{\text{HH}} = 2.3 \text{ Hz}$, 2 H, H2/7), 8.36 (d, $^4J_{\text{HH}} = 2.3 \text{ Hz}$, 2 H, H4/5).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.61 MHz, THF-d_8): δ (ppm) = 23.5 (C13), 32.8 (C11), 35.6 (C10), 53.5 (C12), 111.9 (C2/7), 114.5 (C4/5), 117.4 (C5'), 119.3 (C4'), 126.1 (C1/8), 127.9 (C4a/5a), 136.8 (C1a/8a), 140.6 (C3/6), 175.5 (C2'), 184.2 (CO).

MS (ESI⁺, $\text{THF}/\text{CH}_3\text{CN}$, m/z (%)) = 743.3 (100) $[\text{M}-\text{CO}+\text{O}+\text{MeCN}]^+$, 702.3 (60) $[\text{M}-\text{CO}+\text{O}]^+$, 686.3 (100) $[\text{M}-\text{CO}]^+$.

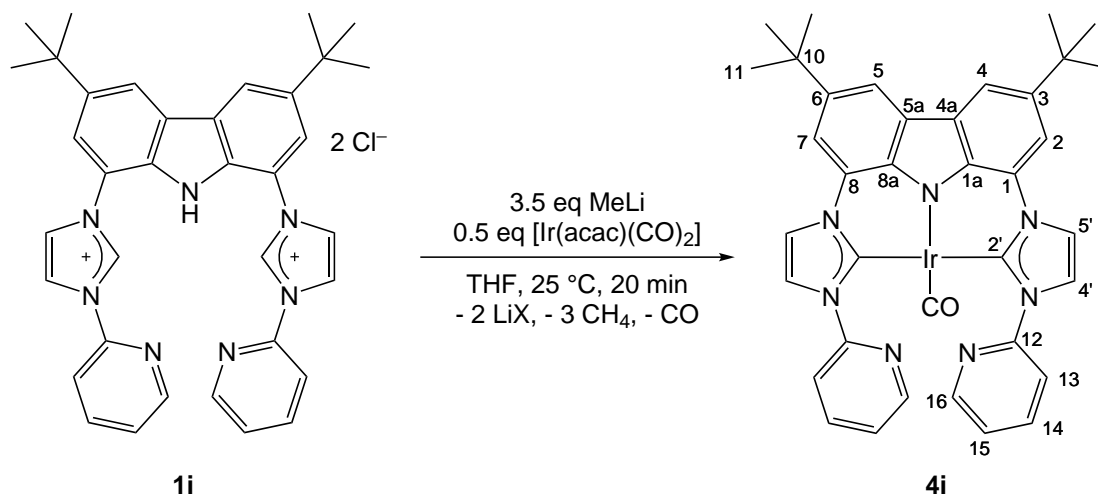
13.10.2. $[\text{Ir}(\text{bimca}^{\text{Ph}})\text{CO}]$ (**4h**)

20 mg **1h** (76 μmol , 1.0 eq) wird in der Glovebox in THF (1 mL) suspendiert und mit Methyllithium (2.1 mg, 0.27 mmol, 3.5 eq) versetzt. Die Reaktionsmischung färbt sich dabei gelb und wird für 10 min gerührt. Sobald die Lösung eine bläuliche Fluoreszenz aufweist wird $[\text{Ir}(\text{acac})(\text{CO})_2]$ (9.4 mg, 76 μmol , 1.0 eq) hinzugesetzt. Die hellorange Lösung wird nach einer Reaktionszeit von 20 min im Ölpumpenvakuum getrocknet und der Rückstand mit abs. Toluol (20 mL) extrahiert. Nach dem Entfernen des Lösemittels kann **4h** als gelb-oranger Feststoff (28 mg) erhalten werden.

NMR-Ausbeute: 99 %.

$^1\text{H-NMR}$ (400.11 MHz, THF- d_6): δ (ppm) = 1.58 (s, 18 H, H11), 7.25–7.35 (m, 2 H, H15), 7.36–7.43 (m, 4 H, H14), 7.45 (d, $^3J_{\text{HH}} = 2.2 \text{ Hz}$, 2 H, H4'), 7.67 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.7 \text{ Hz}$, 4 H, H13), 7.95 (d, $^3J_{\text{HH}} = 2.2 \text{ Hz}$, 2 H, H5'), 8.25 (d, $^4J_{\text{HH}} = 1.5 \text{ Hz}$, 2 H, H2/7), 8.44 (d, $^4J_{\text{HH}} = 1.5 \text{ Hz}$, 2 H, H4/5).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.61 MHz, THF- d_6): δ (ppm) = 32.7 (C11), 35.7 (C10), 111.5 (C2/7), 114.5 (C4/5), 116.4 (C5'), 125.2 (C4'), 128.1 (C1/8 und C13), 128.4 (C4a/5a), 128.8 (C15), 129.9 (C15), 135.6 (C1a/8a), 140.5 (C3/6), 143.8 (C12), 176.1 (C2'), 190.7 (CO).

13.10.3. [Ir(bimca^{Pγ})CO] (4i)


1i (50.0 mg, 78.2 μmol , 1.0 eq) wird in der Glovebox in THF (4 mL) suspendiert und mit Methyllithium (6.1 mg, 0.27 mmol, 3.5 eq) versetzt. Die Reaktionsmischung färbt sich dabei gelb und wird für 10 min gerührt. Sobald die Lösung eine bläuliche Fluoreszenz aufweist wird [Ir(acac)(CO)₂] (27.2 mg, 78.2 μmol , 1.0 eq) hinzugesetzt. Die hellorange-farbene Lösung wird nach 20 min Reaktionszeit im Ölpumpenvakuum getrocknet und der Rückstand mit abs. Toluol (20 mL) extrahiert. Nach Entfernen des Lösemittels wird **4i** als roter Feststoff (39 mg) erhalten.

NMR-Ausbeute: 65 %.

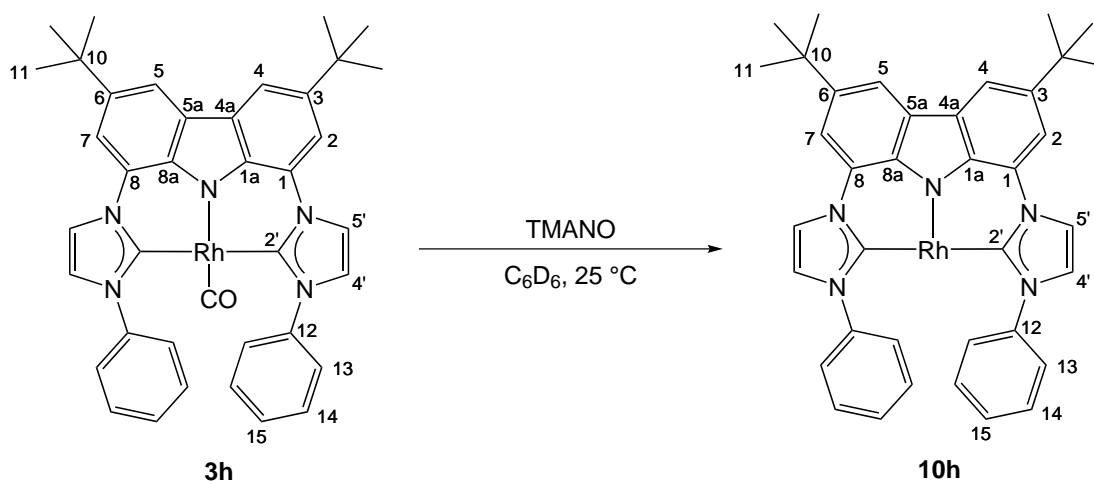
¹H-NMR (400.11 MHz, THF-d₈): δ (ppm) = 1.58 (s, 18 H, H11), 7.28 (dd, ³J_{HH} = 4.9 Hz, ⁴J_{HH} = 7.0 Hz, 2 H, H13 oder H16), 7.67 (d, ³J_{HH} = 2.3 Hz, 2 H, H4'), 7.92 (m, 2 H, H14 oder H15), 8.04 (d, ³J_{HH} = 2.3 Hz, 2 H, H5'). 8.33 (m, 4 H, H2/7, H14 oder H15), 8.46 (dd, ³J_{HH} = 4.9 Hz, ⁴J_{HH} = 1.7 Hz, 2 H, H13 oder H16), 8.52 (d, ⁴J_{HH} = 1.3 Hz, 2 H, H4/5).

¹³C-NMR (100.61 MHz, THF-d₈): δ (ppm) = 32.8 (C11), 35.7 (C10), 111.7 (C2/7), 114.9 (C4/5), 116.6 (C5'), 123.9 (C4'), 124.1 (CPy), 124.5 (CPy), 126.2 (C1/8), 128.3 (C4a/5a), 135.4 (C1a/8a), 138.4 (CPy), 140.9 (C3/6), 150.0 (CPy), 155.7 (C12), 174.8 (C2'), 182.0 (CO).

MS (ESI⁺, THF/CH₃CN, m/z (%)) = 772.3 (100) [M-CO+O]⁺.

13.11. Carbonylfreie Rhodium- und Iridiumkomplexe

13.11.1. [Rh(bimca^{Ph})CO] (10h)



Unter Argonatmosphäre werden in einem Young-NMR-Röhrchen 10.0 mg (14.4 μmol , 1.0 eq) **3h** in 0.5 mL Benzol- d_6 suspendiert. Zu der gelben Suspension werden anschließend 1.1 mg (14 μmol , 1.0 eq) Trimethylamino-*N*-oxid hinzugegeben. Nach 15 min ist eine blaue Suspension entstanden, die NMR-spektroskopisch untersucht werden kann.

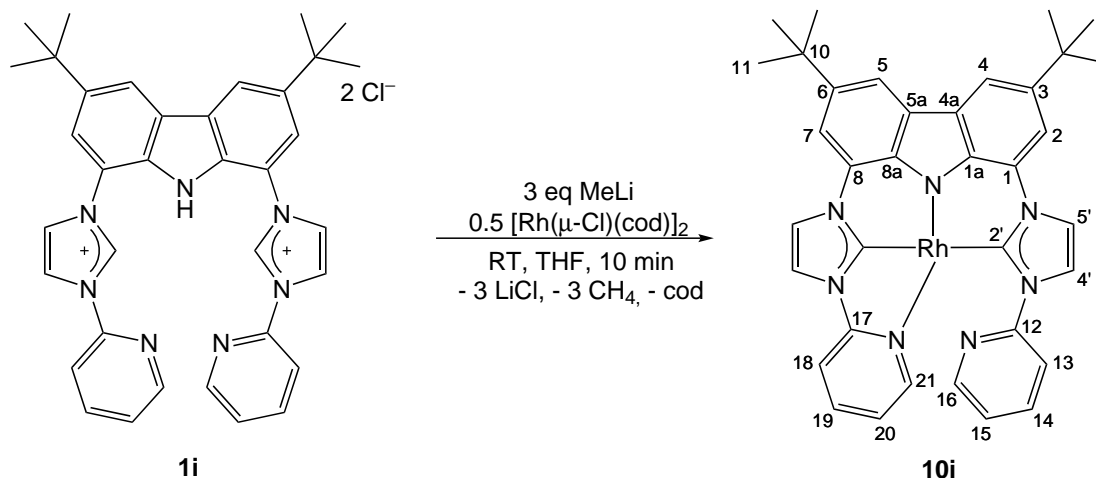
NMR-Ausbeute: 99 %.

¹H-NMR (400.11 MHz, C₆D₆): δ (ppm) = 1.58 (s, 18 H, H11), 6.51 (d, $^3J_{\text{HH}} = 2.2$ Hz, 2 H, H4'), 7.11–7.14 (m, 6 H, HPh), 7.39–7.44 (m, 6 H, H5', HPh), 7.66 (d, $^3J_{\text{HH}} = 1.9$ Hz, 2 H, H2/7), 8.53 (d, $^4J_{\text{HH}} = 1.9$ Hz, 2 H, H4/5).

¹³C-NMR (100.61 MHz, C₆D₆): δ (ppm) = 33.0 (C11), 35.4 (C10), 111.5 (C4/5), 115.2 (C2/7), 116.3 (C4'), 123.8 (C5'), 124.6 (C1/8), 137.4 (C4a/5a), 139.5 (C1a/8a), 143.5 (C3/6), 183.5 (d, $^1J_{\text{RhC}} = 46.8$ Hz, C2').

Die Signale für die Phenylsubstituenten können leider nicht zugeordnet werden. Es ist wahrscheinlich, dass diese durch das breite Benzolsignal verdeckt werden.

13.11.2. [Rh(bimca^{Py})] (10i)



Variante 1: In der Glovebox werden in einem Young-NMR-Röhrchen 10.0 mg (15.7 μmol , 1.0 eq) **1i** in 0.5 mL Tetrahydrofuran- d_8 gelöst und mit 1.2 mg (55 μmol , 3.5 eq) Methyllithium versetzt. Nach 5 Minuten ist eine gelbe Lösung entstanden und es werden 3.9 mg $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{cod})]_2$ (7.8 μmol , 0.5 eq) zugegeben, wodurch der tiefgrüne Komplex **10i** entsteht.

NMR-Ausbeute: 99 %.

Variante 2: Unter Argonatmosphäre werden 100 mg (157 μmol , 1.0 eq) **1i** in einem Gemisch aus 4 mL Pentan und 0.5 mL Tetrahydrofuran suspendiert und mit 12.0 mg (548 μmol , 3.5 eq) Methyllithium versetzt. Die Suspension wird für 60 min gerührt und anschließend mit 39 mg (78 μmol , 0.5 eq) $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{cod})]_2$ versetzt. Dabei bildet sich ein Gemisch aus grünem und weißem Feststoff (15 mg), der anschließend unter Schutzgas abfiltriert werden kann.

Ausbeute: 14 %.

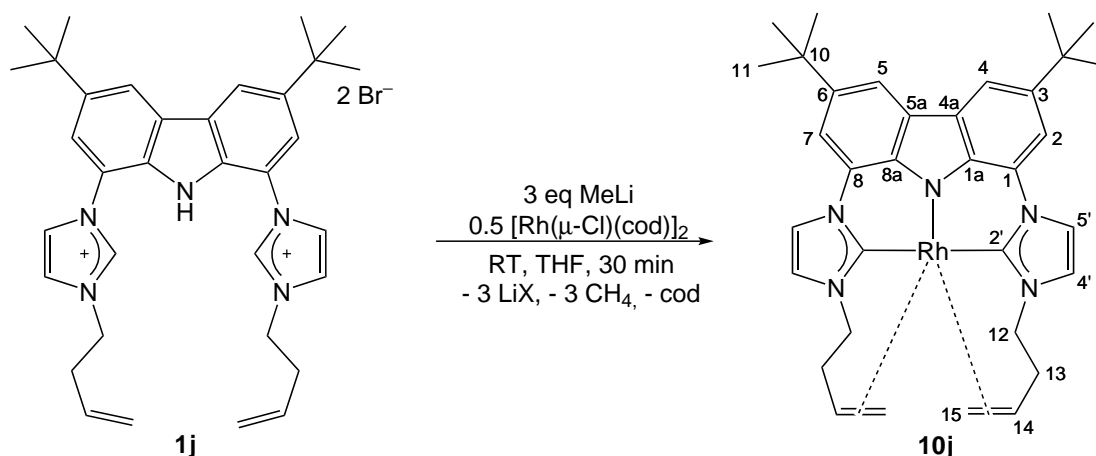
$^1\text{H-NMR}$ (400.11 MHz, THF-d_8): δ (ppm) = 1.59 (s, 9 H, H11), 1.62 (s, 9 H, H11a), 6.36 (m, 1 H, H Py_k), 7.12 (m, 2 H, H Py_{nk}), 7.43 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.1$ Hz, 1 H, H Py_k), 7.63 (m, 1 H, H Py_k), 7.95 (d, $^4J_{\text{HH}} = 1.2$ Hz, 1 H, H $Carb$), 7.99 (d, $^4J_{\text{HH}} = 1.2$ Hz, 1 H, H $Carb$), 8.07 (d, $^3J_{\text{HH}} = 2.1$ Hz, 1 H, H Imi), 8.12 (d, $^3J_{\text{HH}} = 2.1$ Hz, 1 H, H Imi), 8.14 (d, $^3J_{\text{HH}} = 5.6$ Hz, 1 H, H Py_k), 8.22 (m, $^3J_{\text{HH}} = 1.6$ Hz, 1 H, H Imi), 8.30 (m, $^4J_{\text{HH}} = 1.9$ Hz, 1 H, H $Carb$), 8.38 (m, $^3J_{\text{HH}} = 1.6$ Hz, 1 H, H Imi), 8.54 (m, $^4J_{\text{HH}} = 1.9$ Hz, 1 H, H $Carb$), 8.60 (m, 1 H, H Py_{nk}), 9.31 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 1 H, H Py_{nk}).

13.11. Carbonylfreie Rhodium- und Iridiumkomplexe

^{13}C -NMR (100.61 MHz, THF- d_8): δ (ppm) = 32.9 (C11), 33.0 (C11a), 35.7 (C10), 109.5 (CCarb), 109.9 (CPy), 111.1 (CCarb), 113.9 (CCarb), 114.6 (CCarb), 115.1 (CImi), 116.1 (CImi), 118.3 (CImi), 119.9 (CPy), 120.9 (CPy), 122.4 (CImi), 122.9, 123.1, 123.6 (CPy), 125.2 (eventuell: d, C2'), 125.5, 128.1, 128.9, 131.2, 131.5 (CPy), 136.6, 136.9, 137.9 (CPy), 138.5, 139.7, 149.2 (CPy), 151.0 (eventuell: d, C2'), 152.8 (CPy), 155.5.

MS (FAB $^+$, m/z (%)) = 667.3 (100) [M] $^+$.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum treten mehr Signale auf als eigentlich für den Komplex nötig. Eine genaue Zuordnung der Signale zu den jeweiligen Kohlenstoffen wird aus diesem Grund nicht getroffen. Es werden nur die Signale benannt, die im HSQC-Spektrum eine eindeutige Kreuzkopplung aufweisen.

13.11.3. [Rh(bimca^{Homo})] (**10j**)


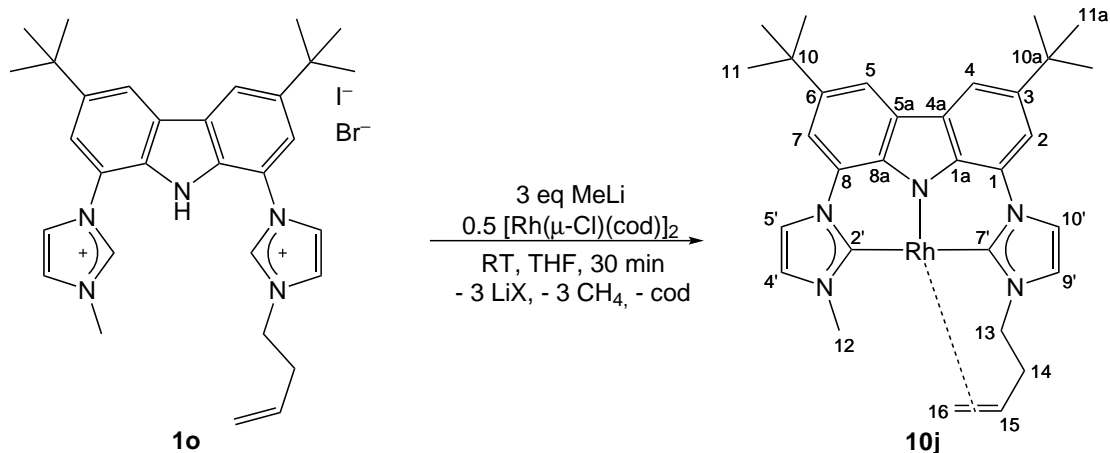
50.0 mg (73.4 μmol , 1.0 eq) **1j** werden mit 5.7 mg (0.26 mmol, 3.5 eq) Methyllithium versetzt und für 30 Minuten bei Raumtemperatur zur Reaktion gebracht. Anschließend wird die blau fluoreszierende Lösung mit 18.1 mg (36.7 μmol , 0.5 eq) $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{cod})]_2$ versetzt und nochmals für 2 h gerührt. **10j** wird in als orangefarbene Lösung in quantitativer NMR-Ausbeute erhalten. Diese kann im Ölpumpenvakuum getrocknet, mit Toluol extrahiert, nochmals getrocknet und anschließend mit Pentan (3 x 1 mL) gewaschen werden. Der so erhaltenen orangefarbene Feststoff ist eine Mischung aus **10j** und einer nicht identifizierten Rhodium(III)-Spezies die im Weiteren nicht abgetrennt werden kann.

NMR-Ausbeute: 99 %.

¹H-NMR (400.11 MHz, THF-d₈): δ (ppm) = 1.45 (m, 2 H, H13a), 1.50 (s, 18 H, H11), 1.70 (dd, $^2J_{\text{HH}} = 10.3$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 1.1$ Hz, 2 H, H15_{trans}), 2.44 (dd, $^2J_{\text{HH}} = 8.1$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 1.1$ Hz, 2 H, H15_{cis}), 2.78–2.82 (m, 2 H, H13b), 3.80–3.84 (m, 2 H, H12a), 4.14–4.22 (m, 2 H, H12b), 4.30–4.40 (m, 2 H, H14), 7.10 (d, $^3J_{\text{HH}} = 2.1$ Hz, 2 H, H4'), 7.52 (d, $^3J_{\text{HH}} = 1.5$ Hz, 2 H, H2/7), 8.02 (d, $^4J_{\text{HH}} = 1.5$ Hz, 2 H, H4/5).

¹³C-NMR (100.61 MHz, THF-d₈): δ (ppm) = 31.8 (C11), 34.5 (C10), 35.0 (C13), 49.9 (d, $^1J_{\text{RhC}} = 10.8$ Hz, C14), 51.5 (C12), 54.8 (d, $^1J_{\text{RhC}} = 6.6$ Hz, C15), 108.1 (C4/5), 114.1 (C2/7), 115.3 (C4'), 120.3 (C5'), 125.1 (C4a/5a), 127.4 (C1/8), 135.5 (C1a/8a), 136.8 (C3/6), 184.5 (d, $^1J_{\text{RhC}} = 38.2$ Hz, C2').

MS (ESI⁺, THF/CH₃CN, m/z (%)) = 740.5 (60) $[\text{M-H+Li+THF+CH}_3\text{CN}]^+$, 670.5 (90) $[\text{M-H+Li+CH}_3\text{CN}]^+$, 670.5 (100) $[\text{M-H+O}]^+$.

13.11.4. [Rh(bimca^{Me,Homo})] (10o)

Nach der Deprotonierung von 10.0 mg **10** (145 μmol , 1.0 eq) mit 1.1 mg Methyllithium (0.51 mmol, 3.5 eq) wird das dabei entstandene Produkt mit 3.6 mg $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})\text{cod}]_2$ (73 μmol , 0.5 eq) versetzt. Die orange-rote Lösung wird 4 d bei Raumtemperatur gerührt, bevor das Lösemittel im Vakuum entfernt wird. Der verbleibende Niederschlag wird in 0.7 mL Toluol gelöst, der Rückstand über einen Spritzenfilter entfernt und das Lösemittel im Vakuum entfernt. Der Feststoff wird anschließend mit Pentan gewaschen um überschüssiges Cyclooctadien abzutrennen. Als Produkt wird ein rötlicher Feststoff erhalten.

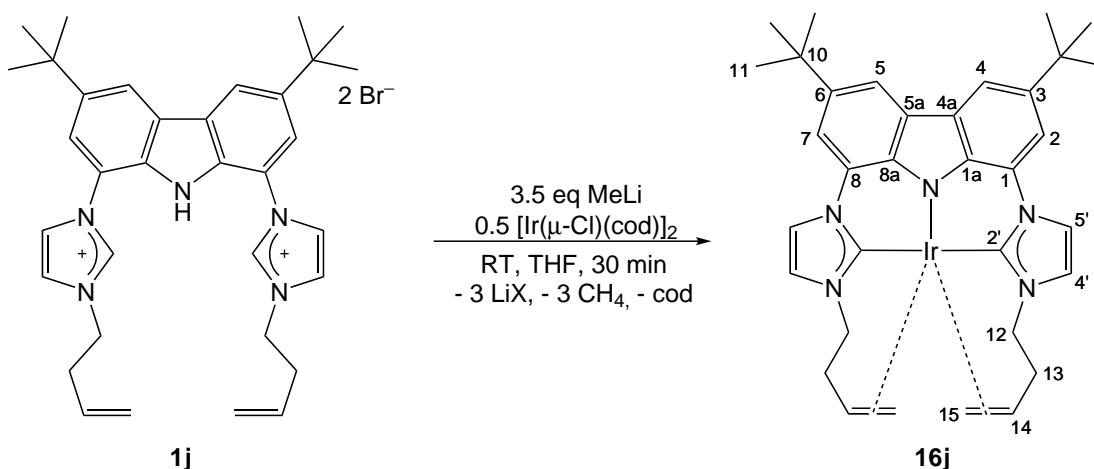
NMR-Ausbeute: 99 %.

$^1\text{H-NMR}$ (250.13 MHz, THF- d_6): δ (ppm) = 1.14–1.18 (m, 2 H, H14), 1.53 (jeweils s, 9 H, H11 und H11a), 3.73 (s, 3 H, H12), 3.95–4.00 (m, 1 H, H16), 4.21–4.26 (m, 1 H, H13), 4.41–4.51 (m, 1 H, H16), 4.52–4.63 (m, 1 H, H15), 7.21 (d, $^3J_{\text{HH}} = 2.2 \text{ Hz}$, 1 H, H4'), 7.30 (d, $^3J_{\text{HH}} = 2.2 \text{ Hz}$, 1 H, H9'), 7.72 (d, $^4J_{\text{HH}} = 1.7 \text{ Hz}$, 1 H, H2), 7.80 (d, $^4J_{\text{HH}} = 1.7 \text{ Hz}$, 1 H, H7), 8.03 (d, $^3J_{\text{HH}} = 2.2 \text{ Hz}$, 1 H, H10'), 8.11 (jeweils d: $^3J_{\text{HH}} = 1.7 \text{ Hz}$, 1 H, H4 und H5), 8.19 (d, $^4J_{\text{HH}} = 2.2 \text{ Hz}$, 1 H, H5').

$^{13}\text{C-NMR}$ (62.89 MHz, THF- d_6): δ (ppm) = 20.9 (C14), 32.9 (C11 und C11a), 35.6 und 35.7 (C10 und C10a), 37.6 (C12), 50.0 (C16), 53.8 (d, $^1J_{\text{RhC}} = 12.7 \text{ Hz}$, C15), 53.8 (d, $^1J_{\text{RhC}} = 13.9 \text{ Hz}$, C13), 109.7 (C2), 111.4 (C7), 113.7 (C5), 114.0 (C4), 114.8 (C10'), 116.5 (C5'), 118.3 (C9'), 124.7 (C4'), 126.2 (C8), 126.3 (C1), 127.5 (C5a), 127.9 (C4a), 136.3 (C8a), 137.5 (C1a), 139.2 (C6), 139.4 (C3), 187.2 (d, $^1J_{\text{RhC}} = 44.0 \text{ Hz}$, C7'), 187.9

Kapitel 13. Experimenteller Teil

(d, $^1J_{\text{RhC}} = 42.4 \text{ Hz}$, C2').

13.11.5. [Ir(bimca^{Homo})] (16j)

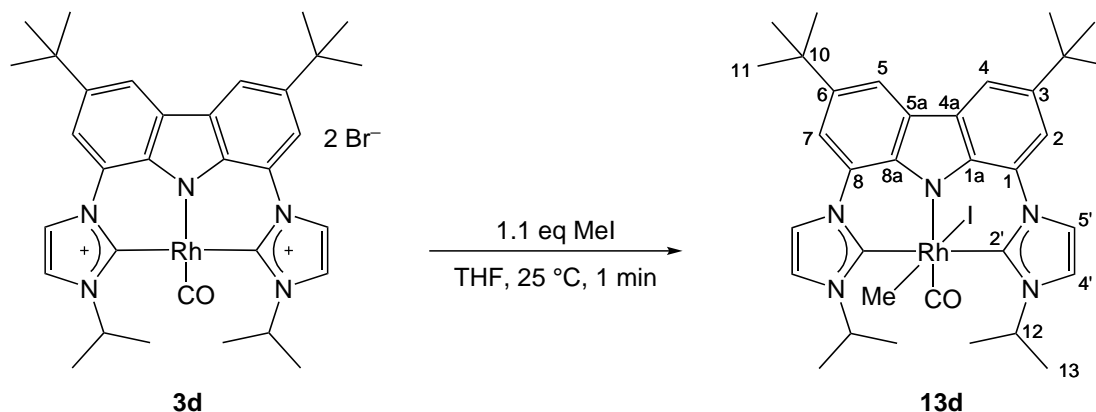
50.0 mg **1j** (73.4 μmol , 1.0 eq) werden mit 5.7 mg Methyllithium (0.26 mmol, 3.5 eq) versetzt und für 30 Minuten bei Raumtemperatur zur Reaktion gebracht. Anschließend werden 24.5 mg $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})\text{cod}]_2$ (73.4 μmol , 1.0 eq) zugegeben und nochmals für 30 Minuten gerührt. Eine Kühlung der Reaktionsmischung ist dabei nicht nötig. Die erhaltene gelb-orangefarbene Lösung wird im Ölpumpenvakuum getrocknet und mit 10 mL Toluol extrahiert. Das Toluol wird entfernt und es wird ein orangefarbener Feststoff erhalten, der jedoch weiterhin mit einer nicht abzutrennenden Iridiumkomponente verunreinigt ist.

NMR-Ausbeute: 99 %.

$^1\text{H-NMR}$ (400.11 MHz, THF- d_8): δ (ppm) = 0.78 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, 2 H, H12a), 1.20–1.30 (m, 2 H, H13a), 1.49 (s, 18 H, H10), 1.63 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, 2 H, H12b), 2.70–2.80 (m, 2 H, H13b), 3.70–3.76 (m, 4 H, H14 und H15), 4.28 (dt, $^2J_{\text{HH}} = 12.8$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 3.0$ Hz, 2 H, H15), 7.11 (d, $^3J_{\text{HH}} = 2.2$ Hz, 2 H, H4'), 7.52 (d, $^4J_{\text{HH}} = 1.6$ Hz, 2 H, H2/7), 7.94 (d, $^3J_{\text{HH}} = 2.2$ Hz, 2 H, H5'), 8.02 (d, $^4J_{\text{HH}} = 1.6$ Hz, 2 H, H4/5).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.61 MHz, THF- d_8): δ (ppm) = 22.7 (C14), 32.9 (C11), 35.3 (C13), 35.6 (C10), 39.8 (C12), 53.9 (C15), 109.6 (C4/5), 115.3 (C2/7), 115.7 (C4'), 121.0 (C5'), 126.4 (C4a/5a), 128.2 (C1/8), 129.1 (C1a/8a), 137.3 (C3/6), 164.6 (C2').

13.12. M(III)verbindungen (M = Rh, Ir)

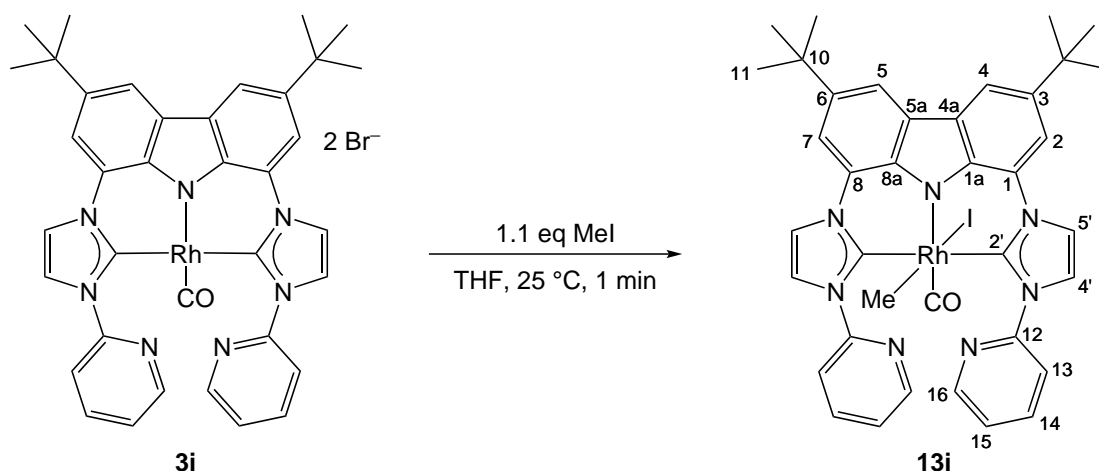
 13.12.1. [Rh(bimca^{iPr})(I)(CO)(Me)] (13d)


Unter Inertbedingungen wird bei Raumtemperatur zu einer Lösung von 10 mg (16 μmol , 1.0 eq) **3d** in 0.5 ml Tetrahydrofuran- d_8 1.0 μL (16 μmol , 1.1 eq) Methyljodid zu getropft. Das entstehende Produkt **13d** wird direkt ohne Aufreinigung charakterisiert.

NMR-Ausbeute: 99 %.

$^1\text{H-NMR}$ (400.11 MHz, THF- d_8): δ (ppm) = 0.37 (d, $^2J_{\text{RhH}} = 2.2 \text{ Hz}$, 3 H, Rh-CH₃), 1.51 (s, 18 H, H11), 1.66 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.7 \text{ Hz}$, 6 H, H13a), 1.72 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.7 \text{ Hz}$, 6 H, H13b), 5.73 (ps sept, $^3J_{\text{HH}} = 6.7 \text{ Hz}$, 2 H, H12), 7.70 (s br, 4 H, H4' und H5'), 8.08 (d, $^4J_{\text{HH}} = 1.6 \text{ Hz}$, 2 H, H2/7), 8.41 (d, $^4J_{\text{HH}} = 1.6 \text{ Hz}$, 2 H, H4/5).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.61 MHz, THF- d_8): δ (ppm) = 0.9 (d, $^1J_{\text{RhC}} = 19.8 \text{ Hz}$, Rh-CH₃) 24.1 (C13a), 24.6 (C13b), 32.8 (C11), 35.6 (C10), 55.3 (C12), 111.8 (C1/8), 115.6 (C2/7), 119.6 (C4/5), 120.7 (C5'), 124.9 (C4'), 129.2 (C4a/5a), 136.6 (C1a/8a), 140.1 (C3/6), 166.8 (d, $^1J_{\text{RhC}} = 36.0 \text{ Hz}$, C2'), 195.2 (d, $^1J_{\text{RhC}} = 58.2 \text{ Hz}$, CO).

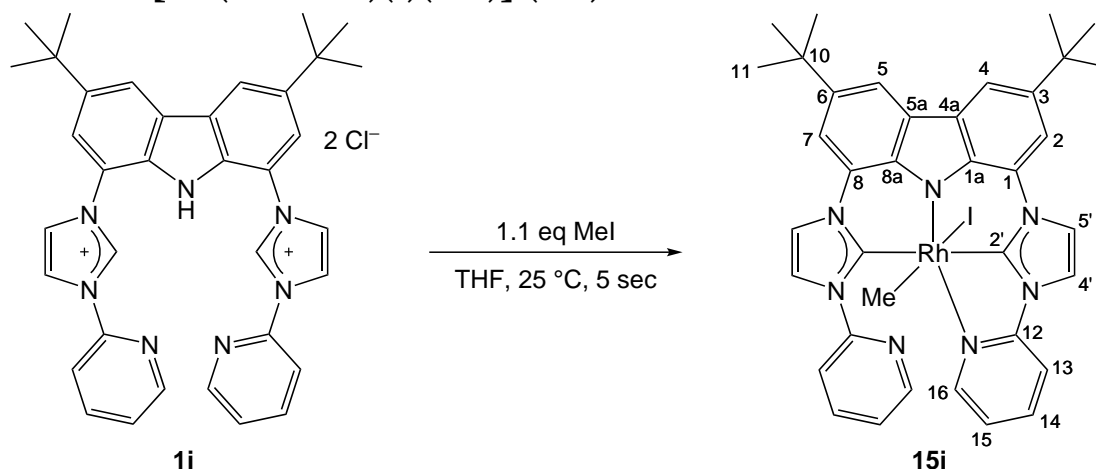
13.12.2. [Rh(bimca^{Py})(I)(Me)(CO)] (13i)

Unter Inertbedingungen wird bei Raumtemperatur zu einer Lösung von 10 mg (14 μmol , 1.0 eq) **3i** in 0.5 mL Tetrahydrofuran- d_8 1.0 μL (16 μmol , 1.1 eq) Methyljodid gegeben. Das entstehende Produkt **13i** wird direkt ohne Aufreinigung NMR-spektroskopisch charakterisiert.

NMR-Ausbeute: 99 %.

$^1\text{H-NMR}$ (400.11 MHz, THF- d_8): δ (ppm) = 0.45 (d, $^2J_{\text{RhH}} = 2.2 \text{ Hz}$, 3 H, Rh-CH₃), 1.55 (s, 18 H, H11), 7.38–7.43 (m, 2 H, HPy), 7.66 (d, $^3J_{\text{HH}} = 2.3 \text{ Hz}$, 2 H, H4'), 7.66 (d, $^4J_{\text{HH}} = 1.4 \text{ Hz}$, 2 H, H2/7), 8.02 (m, 2 H, HPy), 8.18 (d, $^4J_{\text{HH}} = 1.4 \text{ Hz}$, 2 H, H4/5), 8.41 (d, $^3J_{\text{HH}} = 2.3 \text{ Hz}$, 2 H, H5')

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.61 MHz, THF- d_8): δ (ppm) = 1.7 (d, $^2J_{\text{RhC}} = 19.5 \text{ Hz}$, Rh-CH₃) 32.5 (C11), 35.5 (C10), 111.5 (C1/8), 115.8 (C2/7), 118.2 (C4/5), 123.9 (C5'), 125.4 (C14), 125.6 (C15), 125.8 (C4'), 128.3 (C4a/5a), 134.1 (C1a/8a), 139.0 (C13), 139.6 (C3/6), 150.5 (C16), 154.2 (C12), 168.4 (d, $^1J_{\text{RhC}} = 36.3 \text{ Hz}$, C2'), 190.1 (d, $^1J_{\text{RhC}} = 57.0 \text{ Hz}$, CO).

13.12.3. $[\text{Rh}(\text{bimca}^{\text{Py}})(\text{I})(\text{Me})]$ (**15i**)


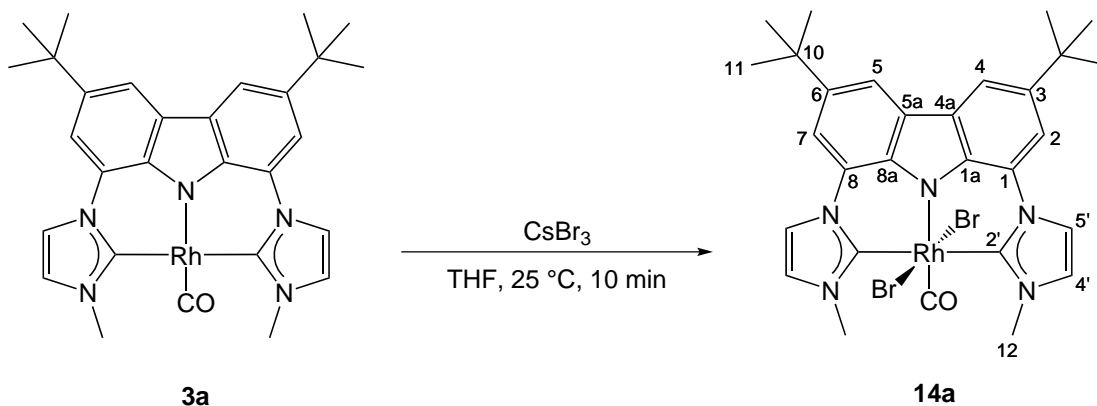
50.0 mg **1i** (78.3 μmol , 1.0 eq) werden in abs. Tetrahydrofuran (2 mL) suspendiert und mit Methyllithium (6.0 mg, 0.27 mmol, 3.5 eq) versetzt. Zu der erhaltenen Lösung wird anschließend $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{cod})_2]_2$ (19.3 mg, 29.2 μmol , 0.5 eq) gegeben und bei Raumtemperatur für 1 h gerührt. Dabei färbt sich die rote Lösung sofort dunkelgrün. Die Zugabe von einem Äquivalent Methyljodid (5.4 μL , 78 μmol) führt zu einem erneuten Farbumschlag von grün zu rot. Trocknen im Vakuum und anschließende Extraktion mit Acetonitril liefert einen orange-roten Feststoff **15i** (54.0 mg). Dieser zersetzt sich beim Aufnehmen in unterschiedlichen Lösemitteln sofort. Möglicherweise muss davon ausgegangen werden, dass schon nach der Extraktion eine Mischung verschiedener Rhodiumspezies vorliegt.

Ausbeute: 82 %.

$^1\text{H-NMR}$ (400.11 MHz, THF-d_6): δ (ppm) = 0.11 (s br, 3 H, Rh-CH_3), 1.56 (s, 18 H, H11), 6.54–6.58 (m, 1 H, HPy), 7.14 (s br, 1 H), 7.41 (s br, 2 H), 7.70–7.76 (m, 1 H), 8.02 (m, 2 H, HPy), 8.14 (s br, 1 H), 8.17 (s br, 1 H), 8.53 (s br, 1 H), 8.58 (s br, 1 H), 8.72–8.75 (s br, 2 H), 9.78 (s br, 1 H, HPy). Aufgrund der schnellen Zersetzung von **15i** in Lösung war es nicht möglich ^{13}C - beziehungsweise 2D-NMR-Spektren aufzunehmen. Eine genauere Zuordnung der Signale war daher nicht möglich. Zusätzlich konnten 2 Signale im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nicht detektiert werden.

MS (ESI^+ , CH_3CN , m/z (%)) = 794.1 (1) $[\text{M-CH}_3]^+$, 682.2 (100) $[\text{M-I}]^+$, 668.2 (6) $[\text{M-CH}_3\text{-I+H}]^+$.

MS (HR-ESI^+ , CH_3CN): berechnet für $[\text{M-I}]^+$: 682.21600, gefunden 682.21459.

13.12.4. [Rh(bimca^{Me})(Br)₂(CO)] (14a)

In einem Young-NMR-Röhrchen werden unter Argonatmosphäre 2.0 mg (3.5 μmol , 1.0 eq) **3a** in 0.5 mL Tetrahydrofuran- d_8 gelöst. In einem weiteren Schritt werden 1.3 mg (3.5 μmol , 1 eq) Caesiumtribromid zugesetzt. Bereits nach 10 min wird **14a** in fast quantitativer NMR-Ausbeute erhalten.

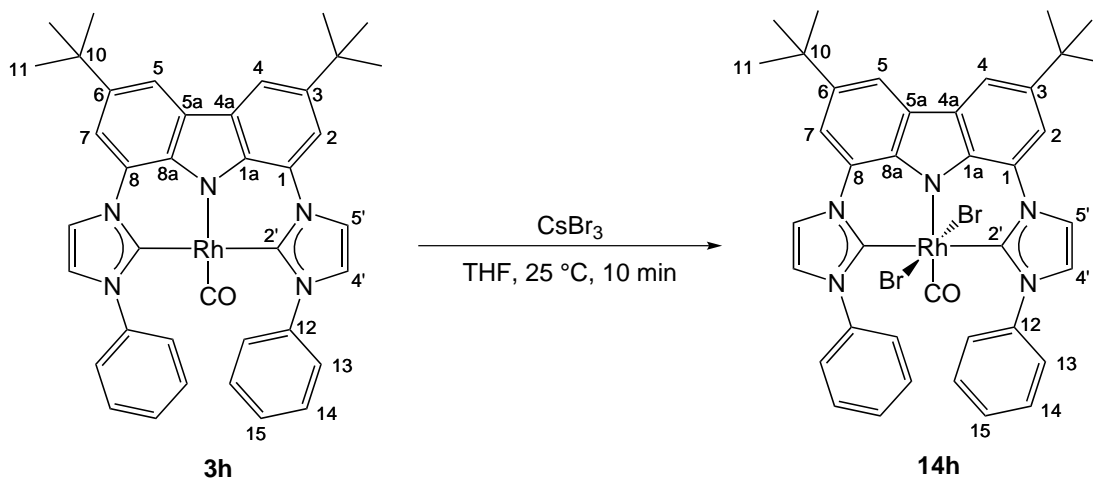
NMR-Ausbeute: 99 %.

¹H-NMR (400.11 MHz, THF- d_8): δ (ppm) = 1.52 (s, 18 H, H11), 4.35 (s, 6 H, H12), 7.59 (d, $^3J_{\text{HH}} = 2.1$ Hz, 2 H, H4'), 7.76 (d, $^4J_{\text{HH}} = 1.6$ Hz, 2 H, H2/7), 8.12 (d, $^3J_{\text{HH}} = 2.1$ Hz, 2 H, H5'), 8.41 (d, $^4J_{\text{HH}} = 1.6$ Hz, 2 H, H4/5).

¹³C-NMR (100.61 MHz, THF- d_8): δ (ppm) = 32.7 (C11), 35.6 (C10), 41.3 (C12), 111.7 (C1/8), 115.8 (C4/5), 118.8 (C2/7), 123.0 (C4'), 124.7 (C5'), 126.8 (C4a/5a), 129.2 (C1a/8a), 136.7 (C3/6).

Aufgrund des schlechten Signal-zu-Rauschverhältnisses konnte das Signale für die Carbenkohlenstoffatome sowie den CO-Liganden nicht detektiert werden.

13.12.5. $[\text{Rh}(\text{bimca}^{\text{Ph}})(\text{Br})_2(\text{CO})]$ (**14h**)



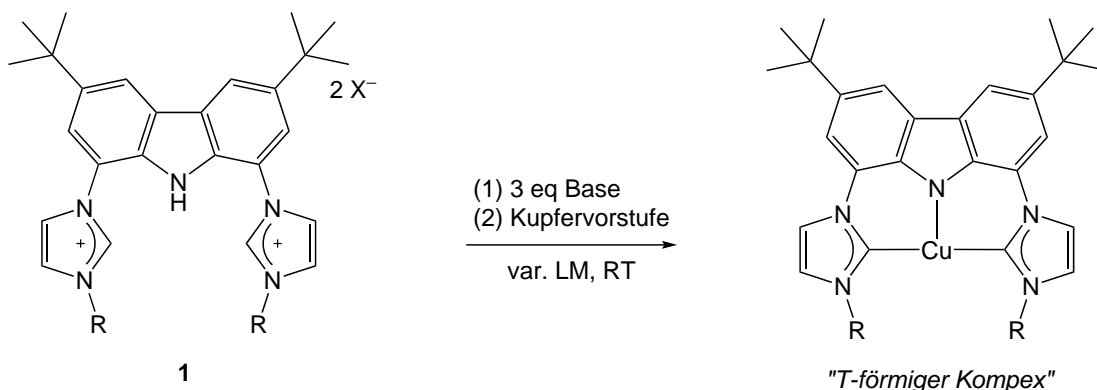
In einem Young-NMR-Röhrchen werden unter Argonatmosphäre 10.0 mg (14.4 mmol, 1.0 eq) des Rhodiumkomplexes **3h** eingewogen und in 0.5 mL Tetrahydrofuran- d_8 gelöst. Anschließend werden 5.4 mg (14 mmol, 1.0 eq) Caesiumtribromid hinzugefügt. Bereits nach 10 min wird **14h** in quantitativer NMR-Ausbeute erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400.11 MHz, THF-d_8): δ (ppm) = 1.55 (s, 18 H, H11), 7.43–7.50 (m, 6 H, HPh), 7.61 (d, $^3J_{\text{HH}} = 2.3$ Hz, 2 H, H4'), 7.85 (d, $^4J_{\text{HH}} = 1.4$ Hz, 2 H, H2/7), 7.94 (m, 4 H, HPh), 8.18 (d, $^3J_{\text{HH}} = 2.3$ Hz, 2 H, H5'), 8.63 (d, $^4J_{\text{HH}} = 1.4$ Hz, 2 H, H4/5).

MS (FAB $^+$, m/z (%)) = 825.2 (6) $[\text{M-CO}]^+$, 746.2 (11) $[\text{M-CO-Br}]^+$, 665.4 (100) $[\text{M-CO-2Br}]^+$.

13.13. Weitere Metallkomplexe

13.13.1. Darstellung von $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{bimca}^{\text{R}})]$ -Komplexen (20-24)



Ausgehend von verschiedenen Imidazoliumsalzen **1** wurde durch Deprotonierung mit unterschiedlichen Basen und anschließender Zugabe von verschiedenen Kupfervorstufen eine direkte Synthese von dreifach koordinierten Cu(bimca)-Verbindungen mit T-förmige Geometrie angestrebt (siehe Abbildung 10.3).

Dazu wurden die Reaktionsbedingungen und die Stöchiometrie variiert. Es wurden einerseits Kupferhalogenide aber auch Vorstufen mit schwach koordinierenden Anionen wie Triflat oder Tetrafluoroborat eingesetzt, um den Einfluss des Anions auf den Koordinationsmodus zu untersuchen. Als Basen wurden hauptsächlich Methyllithium und Kaliumhexamethyldisilazid eingesetzt. Ausgewählte Reaktionen und analytische Daten sind in Tabelle 13.1 dargestellt.

Für Reaktionen mit **1a** als Proligand gilt:

In den aufgenommenen NMR-Spektren können immer mehrere Verbindungen identifiziert werden, die miteinander im Gleichgewicht stehen, so dass die einzelnen Komponenten (**20-22**) nicht voneinander abgetrennt werden können. Einige Molekülstrukturen können durch eine Kristallstrukturanalyse identifiziert werden. Ein ausführliche Diskussion findet sich in Kapitel 10.1.1.

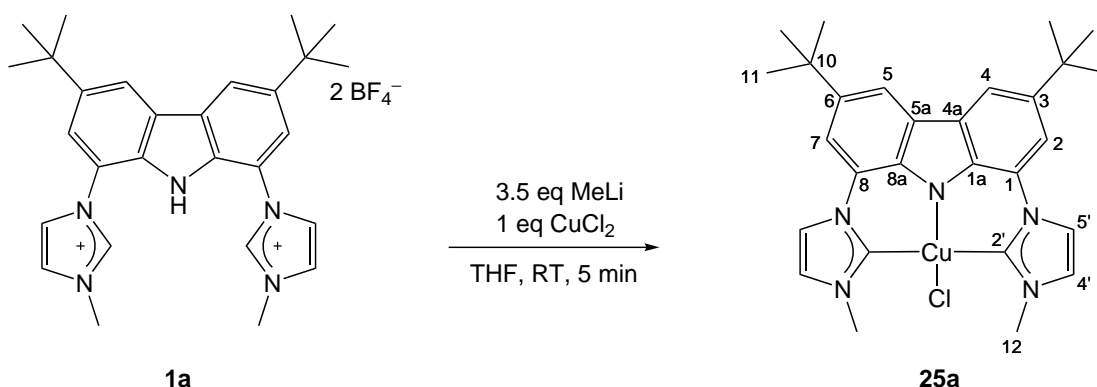
Für Reaktionen mit **1d** und **1h** als Proligand gilt:

Je nach Stöchiometrie bilden sich unterschiedliche Verbindungen. Durch eine Kristallstrukturanalyse konnte jeweils eine dimere Kupferverbindung identifiziert werden. Ein ausführliche Diskussion findet sich in Kapitel 10.1.1.

Kapitel 13. Experimenteller Teil

	Base	Bedingungen	erhalten wurden:	NMR-Verschiebungen [ppm]
1a	MeLi	[Cu] ^a , THF/MeCN	orange Lsg grüner FS	- -
1a	MeLi	[Cu] ^a , MeCN	grüner FS	-
1a	KHMDS	[Cu] ^a , MeCN	unlöslicher FS	-
1a	KHMDS	[Cu] ^a , THF	orange Lsg	2 Spezies erhalten: 20a 1.53, 4.19, 7.43, 7.73, 8.09, 8.29 21a 1.12, 3.80, 7.06, 7.15, 7.65 (2H)
1a	KHMDS	CuCl, THF/MeCN	orange Lsg	3 Spezies erhalten: 20a 1.53, 4.19, 7.43, 7.73, 8.09, 8.29 21a 1.12, 3.80, 7.06, 7.15, 7.65 (2H) 22a 1.46, 4.00, 7.25, 7.30, 7.37, 7.38, 8.14, 8.16
1a	MeLi	CuCl, THF	orange Lsg	2 Spezies (1:3) erhalten: 20a 1.53, 4.19, 7.43, 7.73, 8.09, 8.29 21a 1.12, 3.80, 7.06, 7.15, 7.65 (2H)
1a	KHMDS	1.5 eq CuI, THF	orange Lsg + FS	3 Spezies erhalten: 20a 1.53, 4.19, 7.43, 7.73, 8.09, 8.29 21a 1.12, 3.80, 7.06, 7.15, 7.65 (2H) 22a 1.46, 4.00, 7.25, 7.30, 7.37, 7.38, 8.14, 8.16
1a	MeLi	2 eq CuI, THF	orange Lsg	2 Spezies (1:1.5) erhalten: 20a 1.53, 4.19, 7.43, 7.73, 8.09, 8.29 21a 1.12, 3.80, 7.06, 7.15, 7.65 (2H)
1d	MeLi	CuI, THF	orange Lsg	1 unsym. oder 2 Spezies 1.52, 1.62, 5.63, 5.80 1.62, 7.70, 8.09, 8.17, 8.31, 8.43, 11.37
1d	MeLi	2 eq CuI, THF	orange Lsg	1 Hauptprodukt 23a 0.01, 0.93, 1.47, 3.40, 7.00, 7.09, 7.19, 8.21
1d	MeLi	3 eq CuI, THF	orange Lsg	Mehrere Spezies, HP aufgeführt 0.01, 0.93, 1.47, 3.40, 7.00, 7.09, 7.19, 8.21
1h	MeLi	3 eq CuI, THF	orange Lsg	24h

Tabelle 13.1.: Übersicht der durchgeführten Versuche zur Darstellung von Kupfer(I)-Verbindungen. Die Produkte wurden in variierenden Verhältnissen erhalten. Zusätzlich entsteht in einigen Fällen ein Niederschlag, der mit FS gekennzeichnet wird und nicht genauer untersucht werden konnte. Wenn nicht anders vermerkt, wurde für die Reaktion ein Äquivalent Kupfer, basierend auf dem Kupfergehalt der Vorstufe verwendet. ^a 0.5 Äquivalente [CuOTf]₂PhH.

13.13.2. [Cu(bimca^{Me})Cl] (25a)

In einer Glovebox werden Hbimca^{Me}₂ HBF₄ (**1a**, 100 mg, 0.163 mmol, 1.0 eq) mit Methylolithium (12.6 mg, 0.571 mmol, 3.5 eq) in Tetrahydrofuran (5 mL) suspendiert und bei Raumtemperatur für 20 min gerührt. Anschließend wird wasserfreies Kupferchlorid (21.9 mg, 0.163 mmol, 1.0 eq) zugegeben. Dabei kann ein Farbwechsel von gelb zu dunkelgrün beobachtet werden. Die Lösung wurde für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt und dann im Ölpumpenvakuum getrocknet. Der erhaltene grün bis schwarze Feststoff wird mit Dichlormethan (3 x 3 mL) extrahiert und anschließend mit *n*-Pentan (10 mL) ausgefällt. Die Lösung wird mittels Kanülentechnik entfernt und der erhaltene Feststoff wird mehrfach mit *n*-Pentan (3 x 1 mL) gewaschen. Nach Trocknen im Ölpumpenvakuum fällt das Produkt als grüner, extrem luftempfindlicher Feststoff (46.0 mg) an. Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse konnten aus einer gesättigten Lösung in Dichlormethan bei -40 °C erhalten werden.

Ausbeute: 42 %

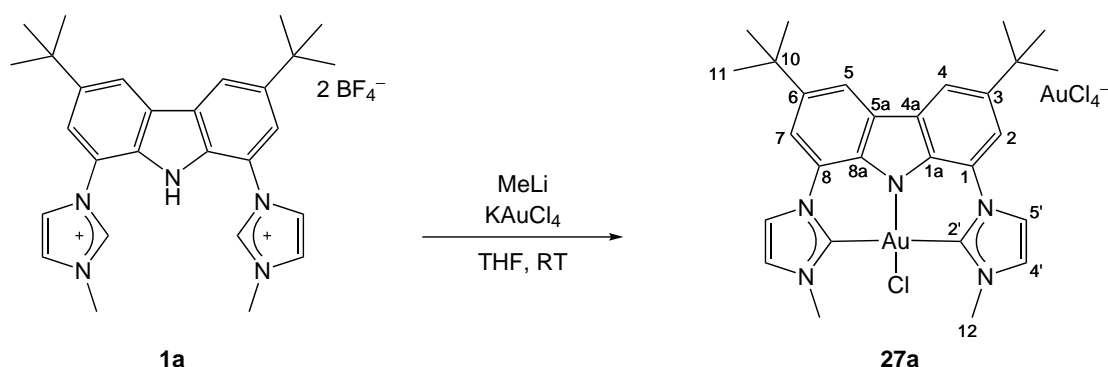
MS (ESI⁺, THF, *m/z* (%)) = 501.2 (100) [M-Cl]⁺.

EA (C₂₈H₃₂ClCuN₅ · 0.9 CuCl₂): Berechnet: C 51.06, H 4.90, N 10.63; Gefunden: C 51.32, H 5.09, N 10.74.

IR (KBr, $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]) = 690, 740, 770, 820, 860, 1060, 1270, 1313, 1384, 1517, 1530, 2956.

UV-Vis (THF, λ_{max} (ϵ_{log} in M⁻¹ · cm⁻¹)) = 389 (sh, 3.60), 400 (3.78).

Aufgrund des paramagnetischen Charakters des Kupfer(II)-Zentrums konnte kein NMR-Spektrum bei Raumtemperatur aufgenommen werden.

13.13.3. $[\text{Au}(\text{bimca}^{\text{Me}})\text{Cl}]$ (27a)


In einer Glovebox werden 50.0 mg **1a** (81.3 μmol , 1.0 eq) mit 6.3 mg Methyllithium (0.28 mmol, 3.5 eq) in Tetrahydrofuran (5 mL) suspendiert und für etwa 20 min unter Gasentwicklung zur Reaktion gebracht. Anschließend wird KAuCl_4 (61.4 mg, 163 μmol , 2 eq) hinzugegeben, daraufhin färbt sich die gelbe Lösung dunkelrot. Diese wird für eine weitere Stunde bei Raumtemperatur gerührt und dann im Ölpumpenvakuum getrocknet. Der erhaltene rote Rückstand wird mit Dichlormethan (3 x 3 mL) extrahiert und im Anschluss mit 10 mL *n*-Pentan ausgefällt. Die überstehende Lösung wird mittels Kanülentechnik entfernt. Der rote Rückstand wird dreimal mit *n*-Pentan (je 1 mL) gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Es können 46 mg des Produkts als roter Feststoff isoliert werden. Aus einer übersättigten Lösung in Toluol konnten kristalline, stark verwachsene Nadeln erhalten werden, die jedoch nicht für eine röntgenographische Untersuchung geeignet waren.

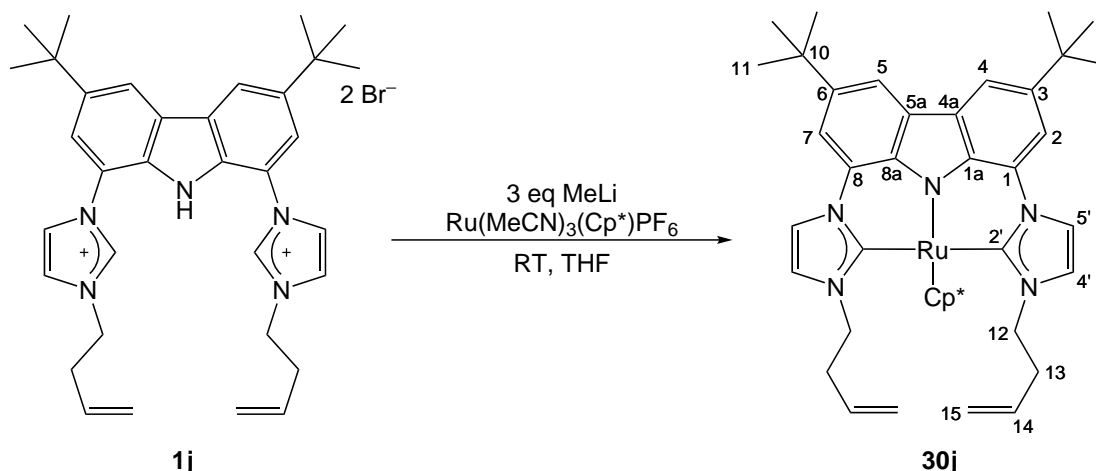
Ausbeute: 53 %.

$^1\text{H-NMR}$ (500.13 MHz, CD_2Cl_2): δ (ppm) = 1.54 (s, 18 H, H11), 4.43 (s, 6 H, H12), 7.57 (d, $^4J_{\text{HH}} = 2.1$ Hz, 2 H, H2/7), 7.78 (d, $^3J_{\text{HH}} = 1.6$ Hz, 2 H, H4'), 8.21 (d, $^3J_{\text{HH}} = 1.6$ Hz, 2 H, H5'), 8.23 (d, $^4J_{\text{HH}} = 2.1$ Hz, 2 H, H4/5).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.77 MHz, CD_2Cl_2): δ (ppm) = 32.2 (C11), 35.7 (C10), 42.7 (C12), 113.5 (C2/7), 117.9 (C4/5), 118.2 (C5'), 122.8 (C4'), 126.9 (C1/8), 129.5 (C4a/5a), 131.9 (C1a/8a), 145.4 (C3/6), 149.4 (C2').

MS (ESI⁺, CH_3CN , m/z (%)) = 670.5 (100) $[\text{M}]^+$, 635.4 (10) $[\text{M}-\text{Cl}]^+$.

MS (ESI⁻, CH_3CN , m/z (%)) = 336.8 (4) $[\text{AuCl}_4]^-$, 268.6 (100) $[\text{AuCl}_2]^-$.

13.13.4. [Ru(bimca^{Homö})Cp*] (30j)

1j (20.0 mg, 29.4 μmol , 1.0 eq) wird mit Methyllithium (2.2 mg, 0.10 mmol, 3.5 eq) in Tetrahydrofuran zur Reaktion gebracht. Die gelbe Lösung wird mit [Ru(CH₃CN)₃(Cp*)]PF₆ (14.8 mg, 29.4 μmol , 1.0 eq) versetzt und für 1 h bei RT gerührt. Anschließend wird die Lösung im Ölpumpenvakuum getrocknet und der rote Rückstand mit Pentan (3 x 1 mL) extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden im Ölpumpenvakuum getrocknet und man erhält 11.5 mg eines roten Pulvers.

Ausbeute: 52 %.

¹H-NMR (400.11 MHz, THF-d₈): δ (ppm) = 1.01 (s, 15 H, (CH₃-Cp*)), 1.51 (s, 18 H, H11), 2.64–2.90 (m, 4 H, H13), 4.51–4.64 (m, 2 H, H12a), 5.00–5.10 (m, 2 H, H12b), 5.13 (dd, ²J_{HH} = 1.7 Hz, ³J_{HH} = 10.0 Hz, 2 H, H15_{cis}), 5.24 (dd, ²J_{HH} = 1.7 Hz, ³J_{HH} = 14.8 Hz, 2 H, H15_{trans}), 5.90–5.96 (m, 2 H, H14), 7.28 (d, ³J_{HH} = 1.4 Hz, 2 H, H4'), 7.40 (d, ⁴J_{HH} = 1.1 Hz, 2 H, H2/7), 7.76 (d, ³J_{HH} = 1.4 Hz, 2 H, H5'), 8.00 (d, ⁴J_{HH} = 1.1 Hz, 2 H, H4/5).

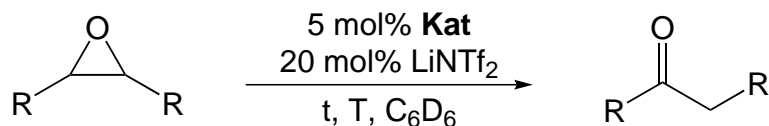
¹³C-NMR (100.61 MHz, THF-d₈): δ (ppm) = 10.2 (CH₃-Cp*), 33.0 (C11), 35.2 (C10), 35.6 (C13), 51.6 (C12), 83.3 (C_q-Cp*), 106.8 (C2/7), 114.2 (C4/5), 117.5 (C15), 118.7 (C5'), 120.4 (C4'), 127.0 (C1/8), 129.0 (C4a/5a), 136.4 (C14) 137.7 (C1a/8a), 143.5 (C3/6), 195.3 (C2').

MS (ESI⁺, CH₃CN, m/z (%)) = 788.3 (10) [M+2O+H]⁺, 772.4 (10) [M+O+H]⁺, 755.4 (75) [M]⁺, 636.2 (10) [M-Cp*+O]⁺, 620.2 (10) [M-Cp*]⁺.

MS (HR-ESI, CH₃CN): Berechnet für [M-Cp*]⁺: 620.23217, Gefunden 620.23244; berechnet für [M]⁺: 755.35009, gefunden 755.35109.

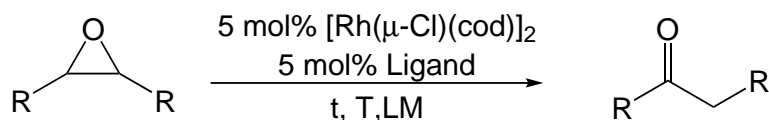
13.14. Katalyseexperimente zur Epoxidumlagerung

13.14.1. Allgemeine Durchführung mit 3a



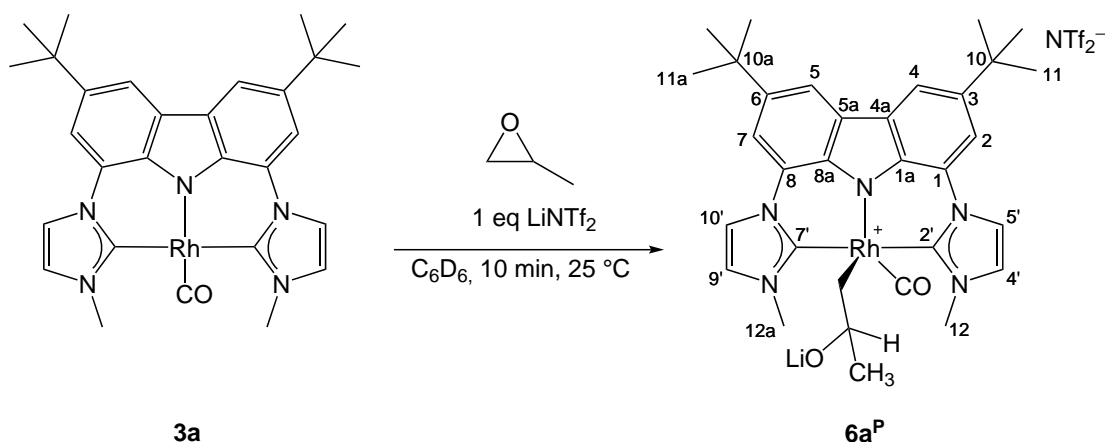
In einem Young NMR-Röhrchen werden der Katalysator (5 beziehungsweise 10 mol%), Lithium bis(trifluormethansulfonimid) und 1,3,5-Trimethoxybenzol, als interner Standard, vorgelegt. Als Lösemittel werden 0.5 mL Benzol-d₆ hinzugegeben. Die Lösung wird anschließend mit dem jeweiligen Epoxid versetzt und für einen definierten Zeitraum erhitzt. Die Reaktion kann via ¹H-NMR-Spektroskopie verfolgt und die Ausbeute bestimmt werden. Die NMR-Signale der erhaltenen Ketone wurden mit folgenden Literaturdaten¹ abgeglichen, um die Verbindungen eindeutig zu identifizieren:

13.14.2. Allgemeine Durchführung mit 10j



10.0 mg (14.7 μmol, 1.0 eq) **1j** werden in THF-d₈ suspendiert, mit 1.20 mg (41.5 μmol, 3.5 eq) Methyllithium versetzt und für 10 min bei Raumtemperatur zur Reaktion gebracht. Anschließend wird die blau fluoreszierende Lösung mit 3.6 mg (7.4 μmol, 0.5 eq) [Rh(μ-Cl)(cod)]₂ versetzt und nochmals für 10 min gerührt. **10j** wird in als orangefarbene Lösung in fast quantitativer NMR-Ausbeute erhalten. Die Lösung wird anschließend mit dem jeweiligen Epoxid versetzt und für einen definierten Zeitraum erhitzt. Die Reaktion kann per ¹H-NMR-Spektroskopie verfolgt. Alle Ausbeuten werden über einen zugesetzten Standard (1,3,5-Trimethoxybenzol) oder den internen Schliffettpik bestimmt. Die NMR-Signale der erhaltenen Ketone wurden mit Literaturdaten¹.

¹ Alle Literaturdaten wurden über die *Spectral Database for Organic Compounds* des National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST) in Japan (<http://sdfs.db.aist.go.jp>) abgefragt.

13.14.3. Darstellung von 6a^P

In der Glovebox werden in einem Young NMR-Röhrchen 10.0 mg **3a** (18 μmol , 1.0 eq) mit LiNTf_2 (5 mg, 17.5 μmol , 1.0 eq) in 0.5 mL Benzol gelöst. Anschließend wird Propylenoxid (1.5 μL , 21.1 μmol , 1.2 eq) der Reaktionslösung zugesetzt. Nach 10 Minuten wird die entstandene Lösung *in situ* via NMR- und IR-Spektroskopie untersucht.

Umsatz: 99 %.

¹H-NMR (400.11 MHz, C₆D₆): δ (ppm) = 1.04 (d, $^3J_{\text{HH}} = 5.8 \text{ Hz}$, 3 H, CH₃), 1.35 und 1.52 (jeweils: s, 9 H, H11/11a), 3.56–3.63 (m, 1 H, CH), 3.69 und 3.85 (jeweils: s br, 3 H, H12 und H12a), 6.32 und 6.49 (jeweils: s br, 1 H, H4' und H9'), 7.11 und 7.45 (jeweils: s br, 1 H, HCarb), 7.16 und 7.49 (jeweils: s br, 1 H, H5' und H10'), 7.86 und 8.07 (jeweils: s br, 1 H, HCarb).

Das Signal bei 7.16 ppm konnte nur über 2D-Kopplungsexperimente gefunden werden, da es durch das Benzolsignal verdeckt wird. Das Signal für die CH₂-Gruppe ist durch das *t*-Bu-Signal überlagert. Eine genaue Verschiebung konnte in Toluol-d₈ bestimmt werden.

¹H-NMR (400.11 MHz, C₇D₈): δ (ppm) = 1.04 (d, $^3J_{\text{HH}} = 5.8 \text{ Hz}$, 3 H, CH₃), 1.31 und 1.51 (jeweils: s, 9 H, H11/11a), 1.37–1.44 (s br, 2 H, CH₂), 3.56–3.63 (m, 1 H, CH), 3.65 und 3.82 (jeweils: s br, 3 H, H12 und H12a), 6.26 und 6.49 (jeweils: s br, 1 H, H4' und H9'), 7.09 und 7.40 (jeweils: s br, 1 H, HCarb), 7.15 und 7.52 (jeweils: s br, 1 H, H5' und H10'), 7.74 und 7.95 (jeweils: s br, 1 H, HCarb).

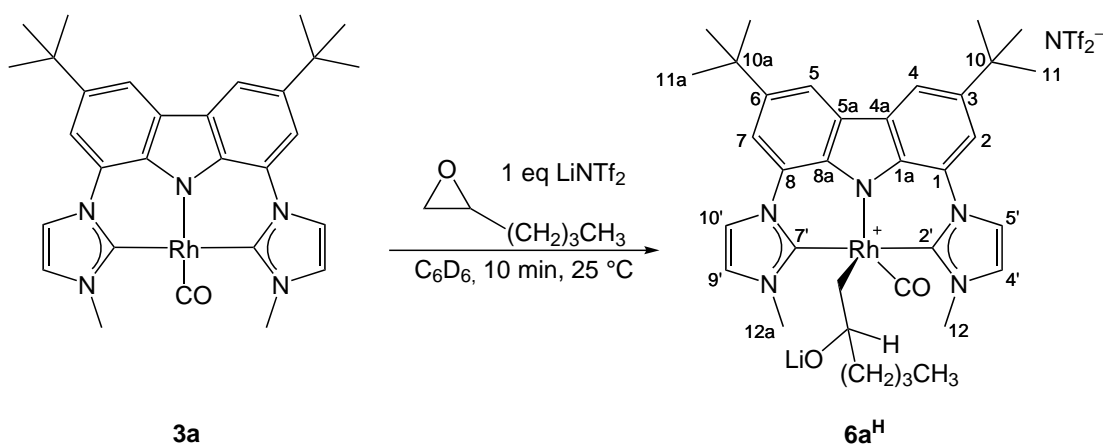
¹³C-NMR (100.61 MHz, C₆D₆): δ (ppm) = 19.1 (CH₃), 23.2 (d br, $^1J_{\text{RhC}} = 23.0 \text{ Hz}$, CH₂), 32.0 und 32.2 (C11 und C11a), 34.4 und 34.6 (C10 und C10a), 38.7 und 39.0 (C12 und C12a), 80.5 (s br, CH), 109.6 und 109.9 (CCarb), 114.2 und 114.5 (CCarb), 115.2 und

Kapitel 13. Experimenteller Teil

116.6 (C5' und C10'), 118.5 und 121.7 (C1/8), 123.4 und 123.7 (C4a/5a), 124.5 und 124.7 (C4'/9'), 135.5 (C1a/8a), 138.2 (C3/6), 174.1 und 174.5 (d, $^1J_{\text{RhC}} = 56.0$ Hz, C2'/7'), 207.1 (d, $^1J_{\text{RhC}} = 46.2$ Hz, CO).

IR (NaCl-Zelle, Benzol, $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]) = 2046 (CO, vs br), 1716 (w, Aceton), 1645 (w), 1588 (w).

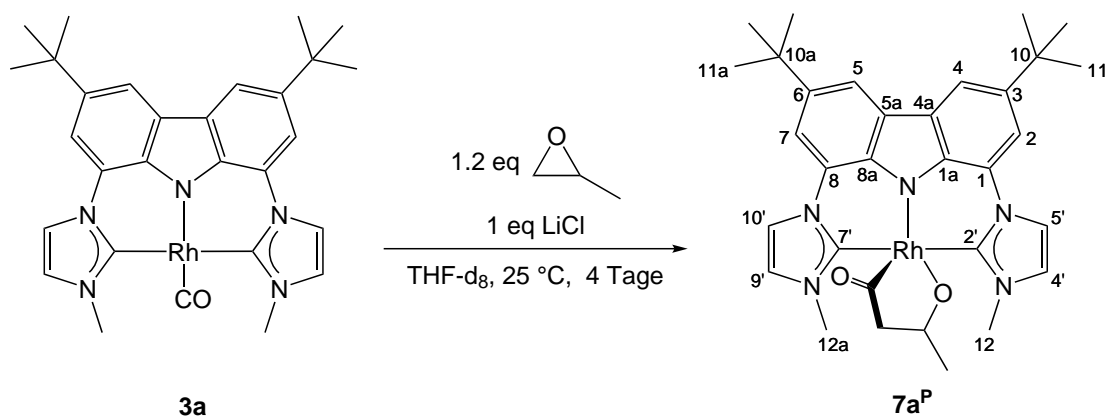
13.14.4. Darstellung von 6a^H



In der Glovebox werden in einem Young NMR-Röhrchen 10 mg **3a** (17.5 μmol , 1.0 eq) mit LiNTf₂ (5 mg, 17.5 μmol , 1 eq) in 0.5 mL Benzol gelöst. Anschließend wird Epoxyhexan (1.6 μL , 21 μmol , 1.2 eq) der Reaktionslösung zugesetzt. Nach 10 Minuten wird die entstandene Lösung *in situ* via NMR- und IR-Spektroskopie untersucht.

Umsatz: 95 %.

¹H-NMR (400.11 MHz, C₆D₆): δ (ppm) = 0.90 (d, $^3J_{\text{HH}} = 5.8$ Hz, 3 H, CH₃), 1.10–1.30 (m, 6 H, CH₂), 1.31 und 1.51 (s, 9 H, H11 und H11a), 1.37–1.44 (s br, 2 H, N–CH₂), 3.56–3.63 (m, 1 H, CH), 3.68 und 3.85 (jeweils: s br, 3 H, H12 und H12a), 6.18 und 6.38 (jeweils: s br, 1 H, H4' und H9'), 7.09 und 7.40 (jeweils: s br, 1 H, HCarb), 7.15 und 7.52 (jeweils: s br, 1 H, H5' und H10'), 7.74 und 7.56 (jeweils: s br, 1 H, HCarb).

13.14.5. Darstellung von 7a^P**Variante 1:**

In einer Glovebox wird Rh(bimca^{Me})CO (**3a**, 15 mg, 26 μmol , 1.0 eq) in 0.5 mL THF-d₈ gelöst und anschließend mit einem Äquivalent Propylenoxid (2 μL , 1.1 eq) und Lithiumchlorid (1 mg, 2 μmol , 1 eq) versetzt. Die Reaktion findet in einem Young-NMR-Röhrchen bei Raumtemperatur statt. Nach vier Tagen kann ein vollständiger Umsatz von **3a** zu **7a^P** beobachtet werden. Eine weitere Aufreinigung des Produktes ist nicht möglich, da sich **7a^P** im Vakuum zersetzt.

Variante 2:

In einer Glovebox wird Rh(bimca^{Me})CO (**3a**, 15 mg, 26 μmol , 1.0 eq) in 0.5 mL THF-d₈ gelöst und anschließend mit einem Äquivalent Propylenoxid (2 μL , 1 eq) und Lithiumchlorid (1 mg, 2 μmol , 1 eq) versetzt. Die Reaktion findet in einem Young-NMR-Röhrchen bei 60 °C statt. Nach 24 h kann ein vollständiger Umsatz von **3a** zu **7a^P** beobachtet werden.

Umsatz: 99 %.

¹H-NMR (400.11 MHz, THF-d₈): δ (ppm) = 1.16 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.2 \text{ Hz}$, 3 H, CH₃), 1.50 und 1.51 (jeweils: s, 9 H, H11 und H11a), 1.65–1.75 (m, 2 H, CH₂), 3.55–3.66 (m, 1 H, CH), 3.98 und 3.99 (jeweils: br, 3 H, H12/12a), 7.21 und 7.22 (jeweils: d, $^3J_{\text{HH}} = 2.1 \text{ Hz}$, 1 H, H4' und H9'), 7.61 und 7.64 (jeweils: d, $^4J_{\text{HH}} = 1.5 \text{ Hz}$, 1 H, H4 und H5), 7.99 und 8.00 (jeweils: d, $^4J_{\text{HH}} = 1.5 \text{ Hz}$, 1 H, H2 und H7), 8.18 und 8.19 (jeweils: d, $^3J_{\text{HH}} = 2.1 \text{ Hz}$, 1 H, H5' und H10').

¹H-NMR (400.11 MHz, CD₃CN): δ (ppm) = 1.14 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.1 \text{ Hz}$, 3 H, CH₃), 1.51 (s,

Kapitel 13. Experimenteller Teil

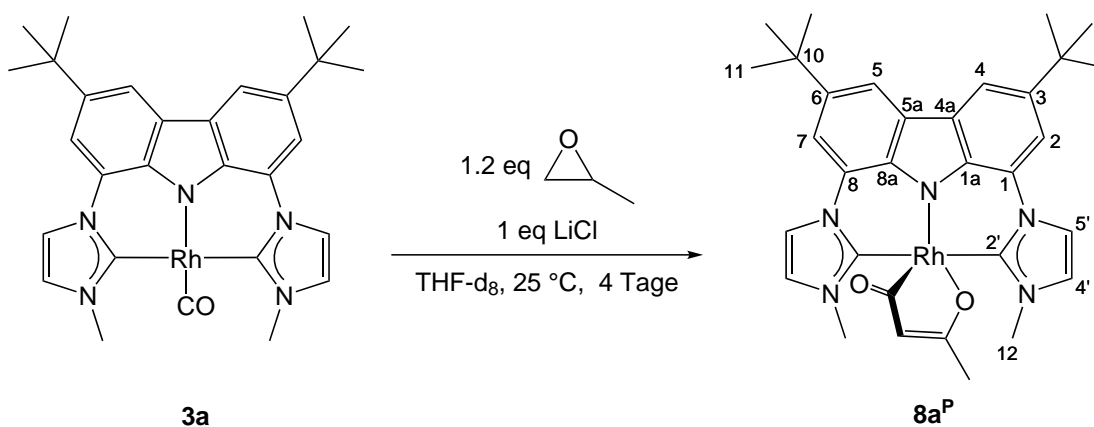
18 H, H11/11a), 1.56–1.63 und 1.64–1.73 (m, 1 H, CH₂), 3.55–3.66 (m, 1 H, CH), 3.95 (s br, 6 H, H12/12a), 7.23 und 7.24 (jeweils: d, ³J_{HH} = 2.2 Hz, 1 H, H4' und H9'), 7.68 und 7.70 (jeweils: d, ⁴J_{HH} = 1.5 Hz, 1 H, H4 und H5), 8.07 und 8.08 (jeweils: d, ⁴J_{HH} = 1.5 Hz, 1 H, H2 und H7), 8.18 und 8.20 (jeweils: d, ³J_{HH} = 2.2 Hz, 1 H, H5' und H10').

¹³C-NMR (100.61 MHz, THF-d₈): δ (ppm) = 22.3 (CH₃), 26.1 (d, ¹J_{RhC} = 30.0 Hz, CH₂), 32.9 (C11 und C11a), 35.5 (C10 und C10a), 39.5 und 39.8 (C12/12a), 79.4 (s br, CH), 109.5 und 109.7 (C4/5), 114.3 und 114.5 (C2/7), 117.6 und 117.8 (C5'/10'), 125.7 und 126.3 (C1/8), 127.5 und 127.6 (C4a/5a), 136.9 und 137.0 (C1a/8a), 136.9 und 137.0 (C3/6), 180.0 und 180.1 (d, ¹J_{RhC} = 41.0 Hz, C2'/7'), 229.4 (d, ¹J_{RhC} = 43.3 Hz, CAcyI).

¹³C-NMR (100.61 MHz, CD₃CN): δ (ppm) = 22.3 (CH₃), 26.6 (d, ¹J_{RhC} = 36.7 Hz, CH₂), 30.0 und 32.9 (C11 und C11a), 36.0 (C10 und C10a), 40.0 und 40.3 (C12/12a), 80.0 (s br, CH), 110.8 (C4/5), 115.0 und 115.3 (C2/7), 125.7 und 126.0 (C4'/9'), 126.2 und 126.7 (C1/8), 127.2 und 127.4 (C4a/5a), 136.0 und 136.6 (C1a/8a), 139.0 (C3/6), 179.6 und 179.8 (d, ¹J_{RhC} = 40.7 Hz, C2'/7'), 228.8 (d, ¹J_{RhC} = 43.3 Hz, CAcyI).

Das Signal für C5'/10' konnte aufgrund der Überlappung mit dem CD₃CN-Signal nicht detektiert werden.

MS (FAB⁺, m/z (%)) = 628.3 (1) [M+H]⁺, 542.3 (100) [M-C₃H₆O₂]⁺.

13.14.6. Darstellung von 8a^P

Rh(bimca^{Me})CO (**3a**, 15 mg, 26 μmol , 1.0 eq) wird unter Argonatmosphäre in 0.5 mL Tetrahydrofuran-d₈ gelöst und anschließend mit einem Äquivalent Propylenoxid (2 μL , 0.03 mmol, 1 eq) und Lithiumchlorid (1 mg, 2 μmol , 1 eq) versetzt. Nach vier Tagen bei 80 °C kann ein gelber Niederschlag erhalten werden. Dieser wird abfiltriert, in DCM-d₂ aufgenommen und NMR-spektroskopisch untersucht.

Umsatz: 99 %.

¹H-NMR (400.11 MHz, CD₂Cl₂): δ (ppm) = 1.55 (s, 18 H, H11), 1.16 (s br, 3 H, CH₃), 3.96 (s br, 1 H, CH), 4.18 (s, 6 H, H12), 7.17 (d, ³J_{HH} = 1.7 Hz, 2 H, H4'), 7.65 (d, ⁴J_{HH} = 1.3 Hz, 2 H, H4/5), 8.03 (d, ⁴J_{HH} = 1.3 Hz, 2 H, H2/7), 8.14 (d, ³J_{HH} = 1.7 Hz, 2 H, H5').

¹³C-NMR (100.61 MHz, CD₂Cl₂): δ (ppm) = 21.0 (CH₃), 31.0 (C10), 34.7 (C11), 38.7 (C12), 93.6 (CH), 110.8 (C4'), 114.7 (C4/5), 116.3 (C2/7), 125.3 (C5'), 127.6 (C1/8), 135.0 (C4a/5a), 137.2 (C1a/8a), 139.3 (C3/6), 174.6 (d, ¹J_{RhC} = 112.6 Hz, C2') 189.8 (d, ¹J_{RhC} = 89.0 Hz, C_q-ORh).

Das Signal für die C_{Acyl}-Gruppen konnte aufgrund des schlechten Signal zu Rauschverhältnisses nicht detektiert werden.

Danksagung



Mein Dank für die fachliche und finanzielle Unterstützung dieser Arbeit gilt:

Prof. Dr. Doris Kunz für die Möglichkeit diese Arbeit in ihrer Arbeitsgruppe durchzuführen und die Ergebnisse auf unterschiedlichen Konferenzen vorzustellen. Besonders bedanken möchte ich mich auch für die Freiheit und das Vertrauen, dass mir während des gesamten Forschungsprojektes entgegengebracht wurde und maßgeblich zum Gelingen dieser Arbeit beitrug.

Meinen aktuellen und ehemaligen Arbeitskollegen Alex, Benni, Bucki, Dome, Elisabeth, Kim, Kruck und Therry für die angenehme Arbeitsatmosphäre, ihren kompetenten Rat und ihre Hilfe in zahlreichen Angelegenheiten.

Meinen dreizehn Modul- und Erasmuspraktikanten sowie Bachelorstudenten (Dominic, Philipp, Leo, Anna, Vincent, Albert, Domenik, Johannes, Feiyang, Theo, Jurij, Katharina und Alex) für einige ungewollte aber lustige Havarien, zahlreiche Entdeckungen und die vielen gemeinsamen und erfolgreichen Stunden im Labor.

Meinen drei Kolleginnen Elisabeth, Kim und Therry für das Korrekturlesen dieser Arbeit.

Allen Angehörigen des Institutes für Anorganische und Organische Chemie. Insbesondere Dr. Klaus Eichele, Kristina Strohmeier und Paul Schuller für spezielle NMR-Messungen.

Dr. Dorothee Wistuba und Dr. Peter Haiss für die Aufnahme der Massenspektren sowie Wolfgang Bock und Petra Krüger für das Messen der Elementaranalysen.

Dr. Cäcilia Maichle-Mössmer und Prof. Dr. Karl Törnroos für die Hilfe bei Fragen zu problematischen Kristallstrukturen.

Sabine Ehrlich für die Unterstützung bei Verwaltungsangelegenheiten.

Der Landesgraduiertenförderung Baden-Württemberg für mein Promotionsstipendium sowie der Gesellschaft Deutscher Chemiker für zwei Reisestipendien.

Anhang A. Danksagung

Mein persönlicher Dank gilt:

Den beiden Nichtchemiker Caren und Tobi für das tapfere Korrekturlesen, obwohl Sie diese Arbeit an manchen Stellen eher als Kriegserklärung ohne Punkt und Komma empfunden haben.

Den vielen Freunden - die ich in den letzten Jahren in Tübingen kennen und schätzen lernen durfte - für gemeinsame Drinks im Colle, Pizza in der Manufaktur, verschiedenste Freizeitaktivitäten und die Unterstützung während dem Anfertigen dieser Dissertation.

Meiner Familie für die fortwährende Unterstützung von Kindesbeinen an.

Therry, für all die gespülten Schlenkkolben, den geteilten Schreibtisch, die vielen Einhornkekse, einige geleerte Sektflaschen sowie die tolle Zeit im Labor und in der gemeinsamen Freizeit.

Felix, für viele lehrreiche Sporteinheiten, deinen unvergleichlichen Humor, deine enorme Hilfsbereitschaft sowie die ehrliche und vertrauensvolle Freundschaft die zwischen uns entstanden ist.

Tobi, für den Mut mit mir in Tübingen zu studieren, unzählige SC2-Games und D3-Charaktere, deine Offenheit, den bedingungslosen Rückhalt und jedes Lächeln, dass du in mein Gesicht zauberst!

**Sometimes people are beautiful.
Not in the looks. Not in what they say.
Just in what they are.**

*Marcus Suzak -
I Am the Messenger*

Abkürzungsverzeichnis

B

3-NBA	3-Nitrobenzylalkohol
abs.	absolutiert
AlCl₃	Aluminiumchlorid
Äq.	Äquivalent(e)
Ar	Aryl-
dba	Dibenzylidenaceton
bipy	2,2'-Bipyridin
Bu	Butyl-
cod	1,5-Cyclooctadien
COSY	correlated spectroscopy
D	Donoratom
DCM	Dichlormethan
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DMF	<i>N,N'</i> -Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
EI	Elektronenstoßionisation
ESI	Elektronensprayionisation
EtOAc	Ethylacetat
EtOH	Ethanol
FAB	Fast Atom Bombardment
<i>i</i>Pr	<i>iso</i> -Propyl-
IR	Infrarot(spektroskopie)
<i>J</i>	Kopplungskonstante [Hz]
Kat	Katalysator
HMBC	heteronuclear multiple bond coherence
HOMO	highest occupied molecular orbital
HR-MS	high resolution mass spectrometry
HSQC	heteronuclear single quantum coherence
IR	Infrarot
KHMDS	Kaliumhexamethyldisilazid
L	Ligand
LM	Lösemittel
LUMO	lowest unoccupied molecular orbital
NHC	N-heterocyclische(s) Carben(e)
NMR	nuclear magnetic resonance
NOESY	nuclear Overhauser enhancement spectroscopy
MO	Molekülorbital
Me	Methyl-
Ph	Phenyl-
Py	Pyridyl-

Anhang B. Abkürzungsverzeichnis

RT	Raumtemperatur
q	Quartett
t	Triplett
s	Singulett (NMR), strong (IR)
THF	Tetrahydrofuran
w	weak
TOF	turnover frequency
TON	turnover number
xs	excess, dt. Überschuss

C.1. Hbimca^{Allyl} · 2 HBr (1e)

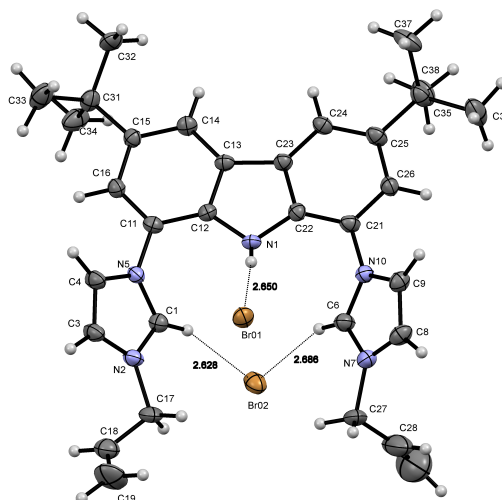
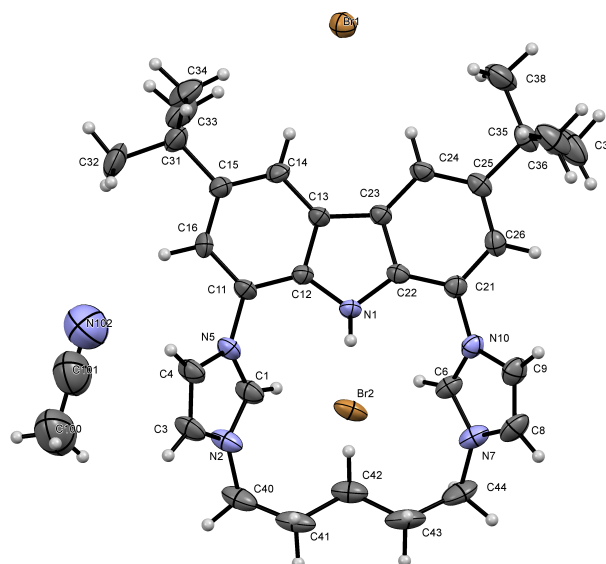


Tabelle C.1.: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für **1e**.

Strukturzeichen	Eva104	
CCDC-Nummer	1472370	
Summenformel	$C_{35}H_{49}Br_2N_5O_2$	
Molare Masse	731.59	
Temperatur	100(2) K	
Wellenlänge	0.71073	
Kristallsystem	orthorhombisch	
Raumgruppe	$P2_1na2_1$	
Gitterkonstanten	$a = 13.3028(15) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 17.311(2) \text{ \AA}$	$\beta = 90^\circ$
	$c = 16.0809(18) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	$3703.2(7) \text{ \AA}^3$	
Z	4	
Dichte (berechnet)	1.312 g/m^3	
Absorptionskoeffizient μ	2.225 mm^{-1}	
Kristallform	Block	
Kristallfarbe	farblos	
Kristallgröße	$0.17 \times 0.13 \times 0.07 \text{ mm}^3$	
gemessener Theta-Bereich	$1.931 - 29.020^\circ$	
gemessene Reflexe	129596	

Anhang C. Röntgenstrukturdaten

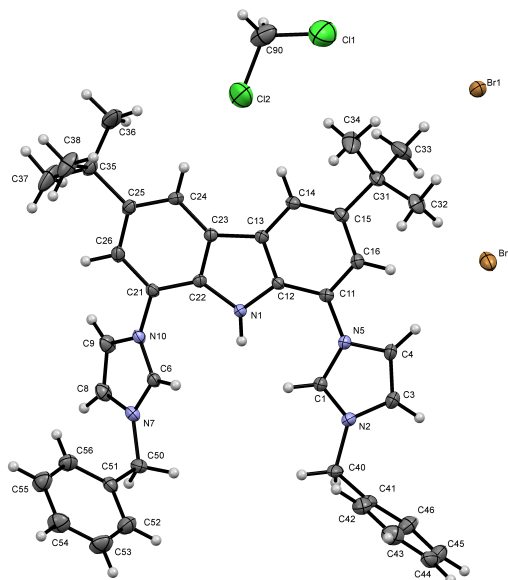
Vollständigkeit (Completeness)	98.0 %
Absorptionskorrektur	semi-empirisch
Strukturverfeinerung	full-matrix least-squares on F ₂
Data / Restraints / Parameters	7296 / 56 / 447
Goodness-of-fit on F ₂	1.035
R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R ₁ = 0.0466, wR ₂ = 0.1155
max/min Restelektronendichte	0.808 und -0.711 eÅ ⁻³

C.2. Hbimca^{C5} · 2 HBr (1f)Tabelle C.2.: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für **1f**.

Strukturzeichen	Eva121	
CCDC-Nummer	1472371	
Summenformel	C ₄₁ H ₄₅ Br ₂ Cl ₂ N ₅	
Molare Masse	838.52	
Temperatur	150(2) K	
Wellenlänge	0.71073	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	C ₂ /c	
Gitterkonstanten	$a = 20.2134(17) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 14.5713(12) \text{ \AA}$	$\beta = 111.234(2)^\circ$
	$c = 25.883(3) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	7105.9(12) ³	
Z	8	
Dichte (berechnet)	1.276 g/m ³	
Absorptionskoeffizient μ	2.311 mm ⁻¹	
Kristallform	Block	
Kristallfarbe	farblos	
Kristallgröße	0.20 x 0.19 x 0.12 mm ³	
gemessener Theta-Bereich	1.767 - 28.325°	
gemessene Reflexe	51295	

Anhang C. Röntgenstrukturdaten

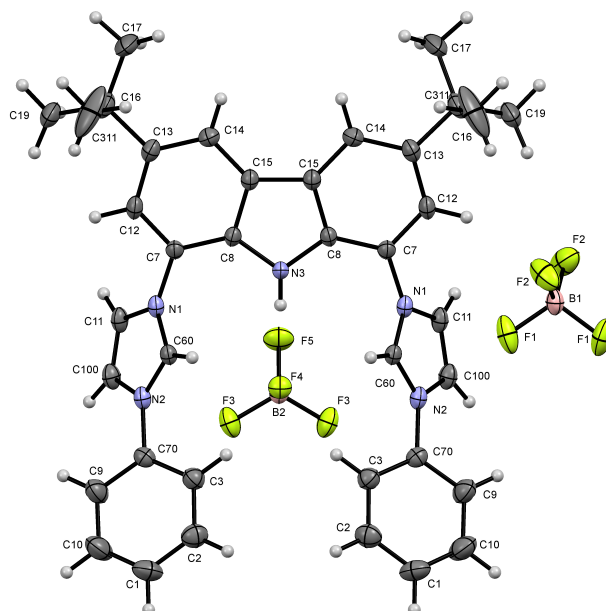
Vollständigkeit (Completeness)	99.6 %
Absorptionskorrektur	semi-empirisch
Strukturverfeinerung	full-matrix least-squares on F ₂
Data / Restraints / Parameters	8852 / 139 / 484489
Goodness-of-fit on F ₂	1.041
R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R ₁ = 0.0446, wR ₂ = 0.1224
max/min Restelektronendichte	0.766 und -0.558 eÅ ⁻³

C.3. Hbimca^{Benzyl} · 2 HBr (1g)Tabelle C.3.: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für **1g**.

Strukturzeichen	Eva121	
CCDC-Nummer	1472372	
Summenformel	$C_{41}H_{45}Br_2Cl_2N_5$	
Molare Masse	838.52	
Temperatur	150(2) K	
Wellenlänge	0.71073	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	$P2_1/c$	
Gitterkonstanten	$a = 14.5894(7) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 25.3500(11) \text{ \AA}$	$\beta = 94.759(1)^\circ$
	$c = 10.6923(5) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	$3940.8(3) \text{ \AA}^3$	
Z	4	
Dichte (berechnet)	1.413 g/m^3	
Absorptionskoeffizient μ	2.228 mm^{-1}	
Kristallform	Block	
Kristallfarbe	farblos	
Kristallgröße	$0.21 \times 0.18 \times 0.09 \text{ mm}^3$	
gemessener Theta-Bereich	$1.401 - 28.301^\circ$	

Anhang C. Röntgenstrukturdaten

gemessene Reflexe	148502
Vollständigkeit (Completeness)	99.9 %
Absorptionskorrektur	semi-empirisch
Strukturverfeinerung	full-matrix least-squares on F ₂
Data / Restraints / Parameters	9794 / 60 / 489
Goodness-of-fit on F ₂	1.078
R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R ₁ = 0.0398, wR ₂ = 0.1047
max/min Restelektronendichte	1.067 und -0.838 eÅ ⁻³

C.4. Hbimca^{Phenyl} · 2 HBF₄ (1h)Tabelle C.4.: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für **1h**.

Strukturzeichen	Phbimca2HBF ₄	
CCDC-Nummer	1472373	
Summenformel	C ₃₈ H ₃₉ B ₂ F ₈ N ₅	
Molare Masse	739.36	
Temperatur	100(2) K	
Wellenlänge	0.71073	
Kristallsystem	orthorhombisch	
Raumgruppe	<i>Pbcm</i>	
Gitterkonstanten	$a = 15.331(2) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 10.6223(14) \text{ \AA}$	$\beta = 90^\circ$
	$c = 25.494(3) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	$4151.7(9) \text{ \AA}^3$	
Z	4	
Dichte (berechnet)	1.183 g/m ³	
Absorptionskoeffizient μ	0.095 mm ⁻¹	
Kristallform	Plättchen	
Kristallfarbe	farblos	
Kristallgröße	0.03 x 0.02 x 0.01 mm ³	
gemessener Theta-Bereich	2.078 - 29.011°	
gemessene Reflexe	89380	

Anhang C. Röntgenstrukturdaten

Vollständigkeit (Completeness)	99.5 %
Absorptionskorrektur	semi-empirisch
Strukturverfeinerung	full-matrix least-squares on F ₂
Data / Restraints / Parameters	3797 / 0 / 255
Goodness-of-fit on F ₂	1.078
R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R ₁ = 0.0636, wR ₂ = 0.1379
max/min Restelektronendichte	0.382 und -0.264 eÅ ⁻³

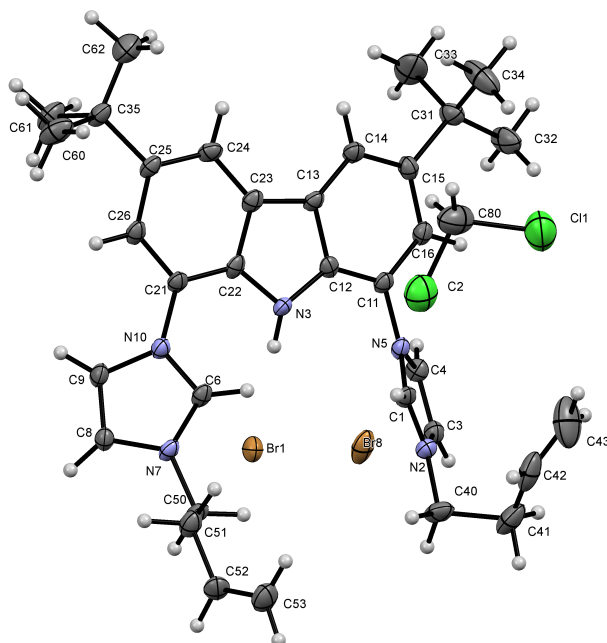
C.5. Hbimca^{Homo} · 2 HBr (1j)

Tabelle C.5.: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 1j.

Strukturzeichen	EvaHomo	
Summenformel	$C_{35}H_{45}Br_2Cl_2N_5$	
CCDC-Nummer	1498963	
Molare Masse	766.48	
Temperatur	100(2) K	
Wellenlänge	0.71073	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	$C2/c$	
Gitterkonstanten	$a = 35.860(4) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 12.2120(12) \text{ \AA}$	$\beta = 103.282(6)^\circ$
	$c = 17.2027(15) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	$4151.7(9) \text{ \AA}^3$	
Z	8	
Dichte (berechnet)	1.389 g/m^3	
Absorptionskoeffizient μ	2.388 mm^{-1}	
Kristallform	Nadel	
Kristallfarbe	farblos	
Kristallgröße	$0.85 \times 0.15 \times 0.14 \text{ mm}^3$	
gemessener Theta-Bereich	$1.167 - 25.025^\circ$	

Anhang C. Röntgenstrukturdaten

gemessene Reflexe	98408
Vollständigkeit (Completeness)	100.0 %
Absorptionskorrektur	semi-empirisch
Strukturverfeinerung	full-matrix least-squares on F ₂
Data / Restraints / Parameters	6482 / 392 / 407
Goodness-of-fit on F ₂	1.020
R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R ₁ = 0.0526, wR ₂ = 0.1207
max/min Restelektronendichte	1.572 und -1.033 eÅ ⁻³

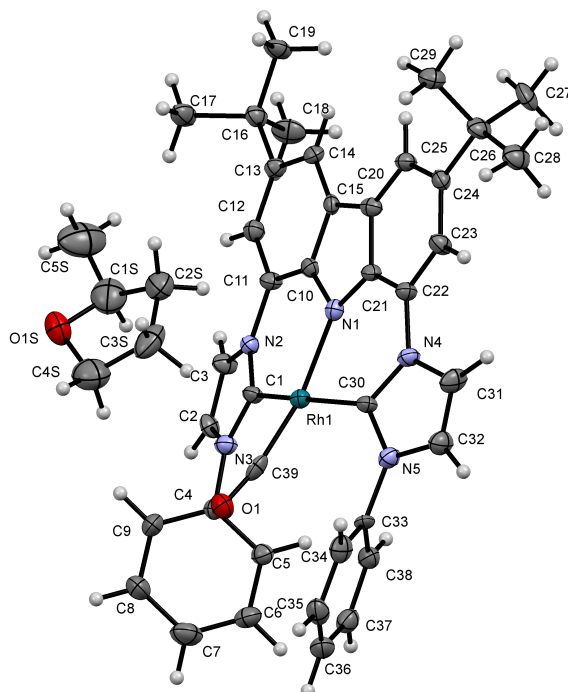
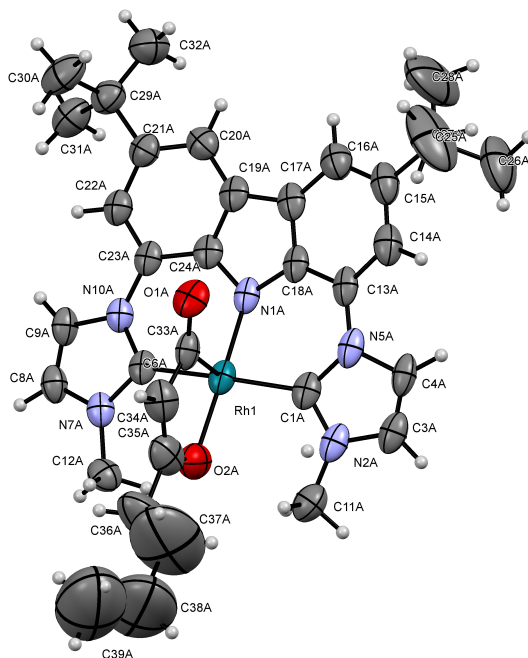
C.6. [Rh(bimca^{Phenyl})CO] 3h

Tabelle C.6.: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 3h.

Strukturzeichen	vm16c	
Summenformel	C ₄₄ H ₄₆ N ₅ O ₂ Rh	
molare Masse	779.77	
Temperatur	100(2) K	
Wellenlänge	0.71073	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	
Gitterkonstanten	$a = 11.9567(17) \text{ \AA}$ $b = 13.0048(18) \text{ \AA}$ $c = 115.825(2) \text{ \AA}$	$\alpha = 95.571(5)^\circ$ $\beta = 105.035(5)^\circ$ $\gamma = 117.162(5)^\circ$
Zellvolumen	$2046.7(5) \text{ \AA}^3$	
Z	2	
Dichte (berechnet)	1.265 g/m^3	
Absorptionskoeffizient μ	0.458 mm^{-1}	
Kristallform	Polyeder	
Kristallfarbe	gelb	
gemessener Theta-Bereich	$1.986 - 25.162^\circ$	

Anhang C. Röntgenstrukturdaten

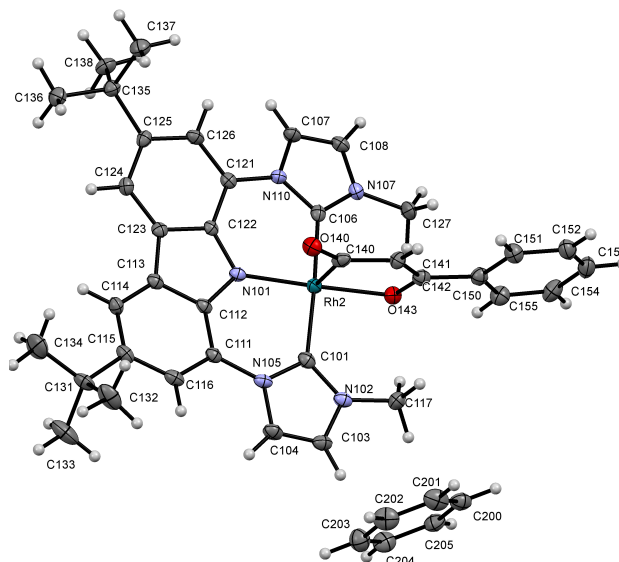
gemessene Reflexe	7158
Vollständigkeit (Completeness)	97.5 %
Absorptionskorrektur	semi-empirisch
Strukturverfeinerung	full-matrix least-squares on F ₂
Data / Restraints / Parameters	7158 / 0 / 476
Goodness-of-fit on F ₂	1.032
R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R ₁ = 0.0648, wR ₂ = 0.1395
max/min Restelektronendichte	0.966 and -0.986 eÅ ⁻³

C.7. 8a^HTabelle C.7.: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 8a^H.

Strukturzeichen	compound3b	
Summenformel	C ₁₀₉ H ₁₃₄ N ₁₅ O ₃ Rh ₃	
molare Masse	2075.04	
Temperatur	150(2) K	
Wellenlänge	0.71073	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P2 ₁ /n	
Gitterkonstanten	$a = 21.7612(5) \text{ \AA}$ $b = 21.6015(5) \text{ \AA}$ $c = 23.3468(5) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$ $\beta = 90.0110(7)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	10974(7) ³	
Z	4	
Dichte (berechnet)	1.256 g/m ³	
Absorptionskoeffizient μ	0.504 mm ⁻¹	
Kristallform	Block	
Kristallfarbe	orangefarben	
gemessener Theta-Bereich	1.589 - 25.067°	
gemessene Reflexe	262129	

Anhang C. Röntgenstrukturdaten

Vollständigkeit (Completeness)	99.8 %
Absorptionskorrektur	semi-empirisch
Strukturverfeinerung	full-matrix least-squares on F ²
Data / Restraints / Parameters	19427 / 1333 / 1288
Goodness-of-fit on F ²	1.029
R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R ₁ = 0.0554, wR ₂ = 0.1460
max/min Restelektronendichte	2.151 und -1.536 eÅ ⁻³

C.8. 8a^STabelle C.8.: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 8a^S.

Strukturzeichen	Eva328	
Summenformel	C ₈₀ H ₈₂ N ₁₀ O ₄ Rh ₂	
molare Masse	1453.37	
Temperatur	100(2) K	
Wellenlänge	0.71073	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	
Gitterkonstanten	$a = 8.5312(11) \text{ \AA}$	$\alpha = 84.832(3)^\circ$
	$b = 15.2566(13) \text{ \AA}$	$\beta = 85.813(3)^\circ$
	$c = 16.5086(14) \text{ \AA}$	$\gamma = 77.975(4)^\circ$
Zellvolumen	3377.0(5) ³	
Z	2	
Dichte (berechnet)	1.429 g/m ³	
Absorptionskoeffizient μ	0.549 mm ⁻¹	
Kristallform	Nadel	
Kristallfarbe	orangefarben	
gemessener Theta-Bereich	1.240 - 29.091 ^o	
gemessene Reflexe	109784	
Vollständigkeit (Completeness)	98.0 %	
Absorptionskorrektur	semi-empirisch	

Anhang C. Röntgenstrukturdaten

Strukturverfeinerung	full-matrix least-squares on F ₂
Data / Restraints / Parameters	17749 / 0 / 881
Goodness-of-fit on F ₂	1.057
R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R ₁ = 0.0557, wR ₂ = 0.1327
max/min Restelektronendichte	1.497 und -1.819 eÅ ⁻³

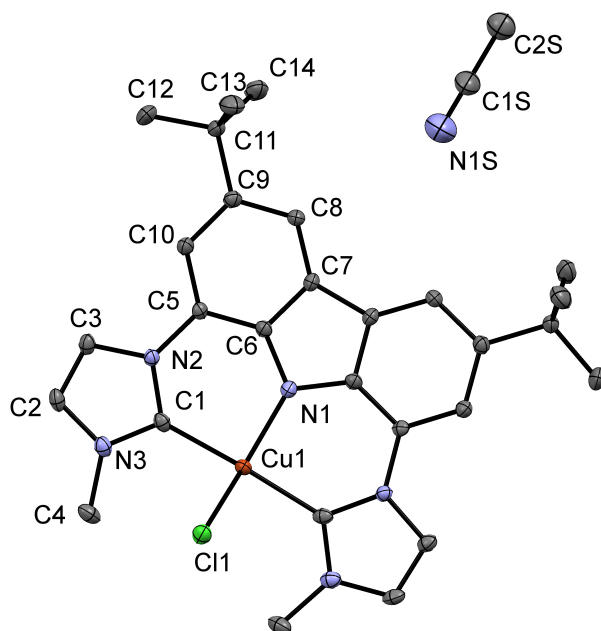
C.9. [Cu(bimca^{Me})Cl] 26a

Tabelle C.9.: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 26a.

Strukturzeichen	af26	
Summenformel	C ₃₀ H ₃₅ ClCuN ₆	
molare Masse	578.63	
Temperatur	100(2) K	
Wellenlänge	0.71073	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	C ₂ /m	
Gitterkonstanten	$a = 13.5526(7) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 14.5585(8) \text{ \AA}$	$\beta = 94.678(3)^\circ$
	$c = 16.1353(9) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	$3173.0(3) \text{ \AA}^3$	
Z	4	
Dichte (berechnet)	1.211 g/m ³	
Absorptionskoeffizient μ	0.800 mm ⁻¹	
Kristallform	Polyeder	
Kristallfarbe	grün	
Kristallgröße	0.200 x 0.150 x 0.100 mm ³	
gemessener Theta-Bereich	2.057 bis 30.587°	
gemessene Reflexe	5036	
Vollständigkeit (Completeness)	99.9 %	

Anhang C. Röntgenstrukturdaten

Absorptionskorrektur	semi-empirisch
Strukturverfeinerung	full-matrix least-squares on F ²
Data / Restraints / Parameters	5036 / 4 / 190
Goodness-of-fit on F ²	1.097
R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R ₁ = 0.0642, wR ₂ = 0.1677
max/min Restelektronendichte	1.027 und -1.064 eÅ ⁻³

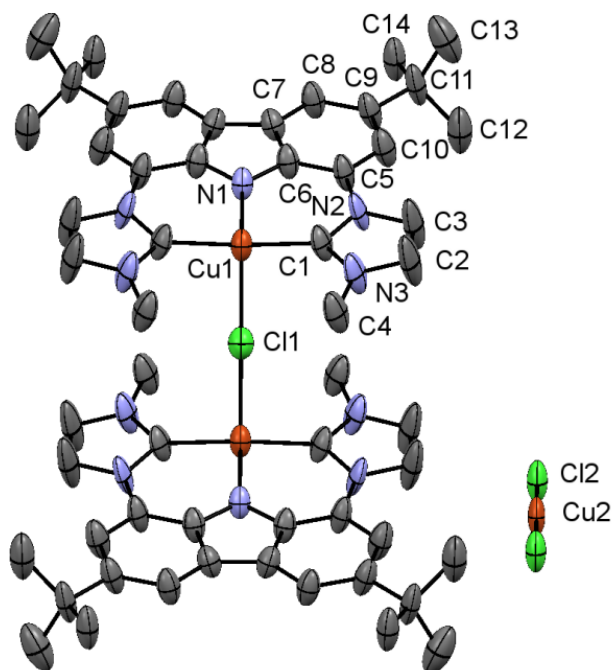
C.10. $[\text{Cu}(\text{bimca}^{\text{Me}})_2\text{Cl}]^+[\text{CuCl}_2]^-$ 26a

Tabelle C.10.: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 26a.

Strukturzeichen	Eva436	
Summenformel	$\text{C}_{56}\text{H}_{64}\text{Cl}_3\text{Cu}_3\text{N}_{10}$	
molare Masse	1174.14	
Temperatur	150(2) K	
Wellenlänge	0.71073	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	$P2/m$	
Gitterkonstanten	$a = 8.5312(11) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 14.2333(17) \text{ \AA}$	$\beta = 100.734(5)^\circ$
	$c = 15.1082(19) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	$1802.4(4) \text{ \AA}^3$	
Z	1	
Dichte (berechnet)	1.08 g/m^3	
Absorptionskoeffizient μ	1.0 mm^{-1}	
Kristallform	Polyeder	
Kristallfarbe	grün	
Kristallgröße	$0.17 \times 0.12 \times 0.06 \text{ mm}^3$	
gemessener Theta-Bereich	$1.432 - 23.817^\circ$	

Anhang C. Röntgenstrukturdaten

gemessene Reflexe	47655
Vollständigkeit (Completeness)	99.3 %
Absorptionskorrektur	semi-empirisch
Strukturverfeinerung	full-matrix least-squares on F ₂
Data / Restraints / Parameters	2908 / 23 / 175
Goodness-of-fit on F ₂	1.038
R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R ₁ = 0.0678, wR ₂ = 0.1964
max/min Restelektronendichte	0.53 und -0.59 eÅ ⁻³

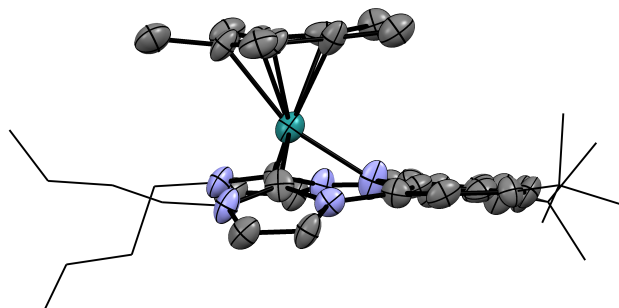
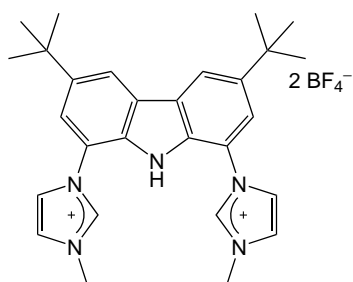
C.11. [Ru(bimca^{Homo})Cp*] 30j

Tabelle C.11.: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 30j.

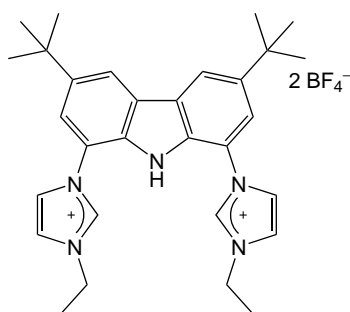
Strukturzeichen	RuBimcaFinal	
CCDC-Nummer	1498964	
Summenformel	C ₄₄ H ₅₅ N ₅ Ru	
molare Masse	755.00	
Temperatur	100(2) K	
Wellenlänge	0.71073	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	C ₂ /c	
Gitterkonstanten	$a = 30.031(4) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 9.5723(14) \text{ \AA}$	$\beta = 116.747(8)^\circ$
	$c = 29.856(4) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	$7664.4(19) \text{ \AA}^3$	
Z	8	
Dichte (berechnet)	1.309 g/m ³	
Absorptionskoeffizient μ	0.447 mm ⁻¹	
Kristallform	Prisma	
Kristallfarbe	rot	
Kristallgröße	0.20 x 0.14 x 0.06 mm ³	
gemessener Theta-Bereich	1.519 - 25.027°	
gemessene Reflexe	79106	
Vollständigkeit (Completeness)	100 %	
Absorptionskorrektur	semi-empirisch	
Strukturverfeinerung	full-matrix least-squares on F ²	
Data / Restraints / Parameters	6780 / 18 / 463	
Goodness-of-fit on F ²	1.015	
R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R ₁ = 0.0743, wR ₂ = 0.1649	

Anhang C. Röntgenstrukturdaten

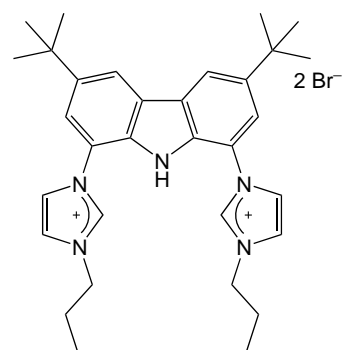
max/min Restelektronendichte 1.367 und -1.211 eÅ⁻³



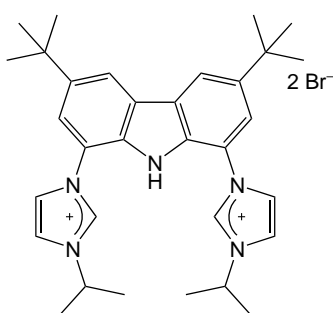
1a



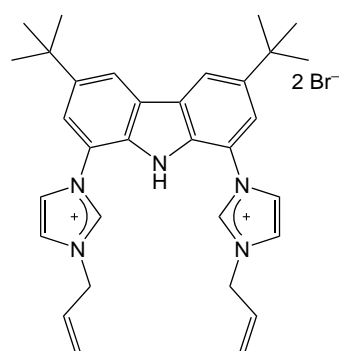
1b



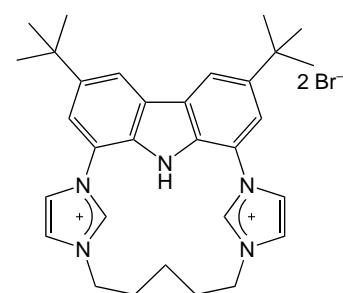
1c



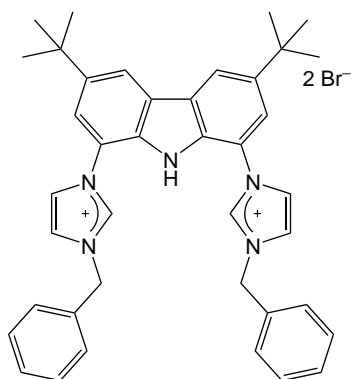
1d



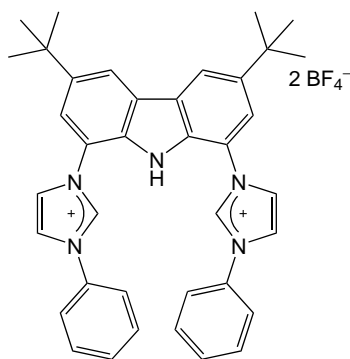
1e



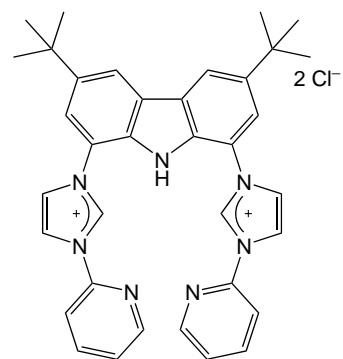
1f



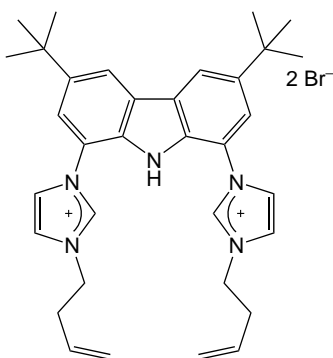
1g



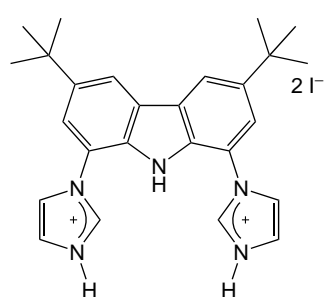
1h



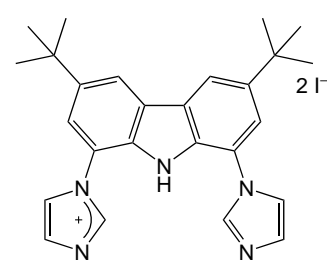
1i



1j

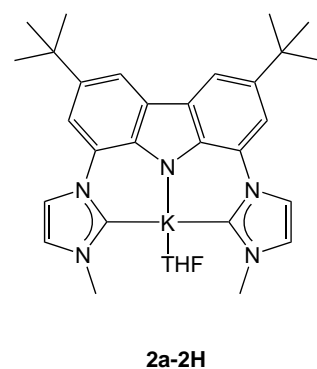
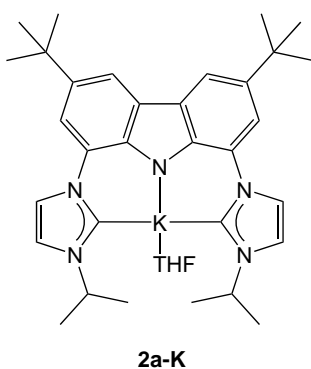
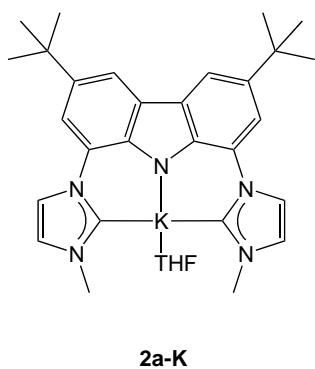
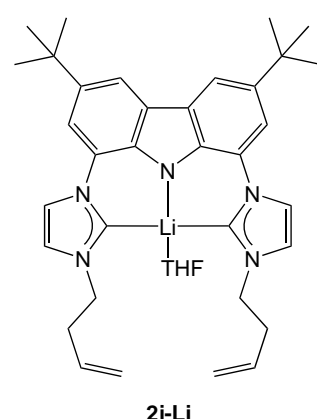
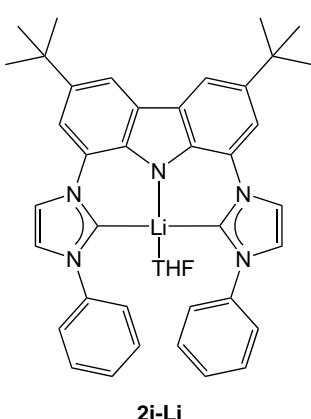
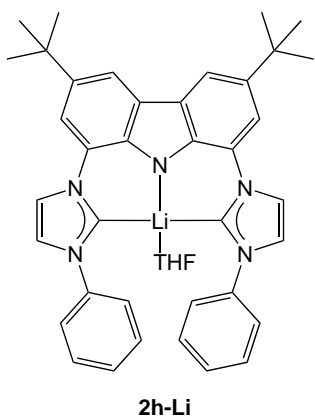
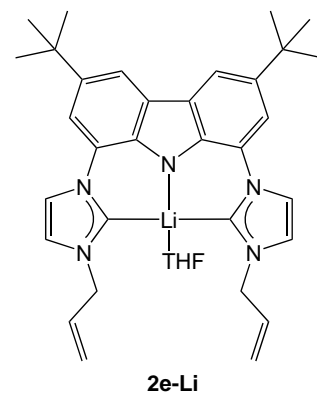
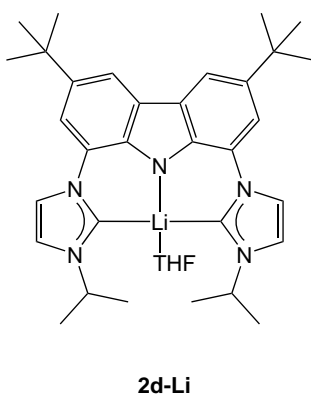
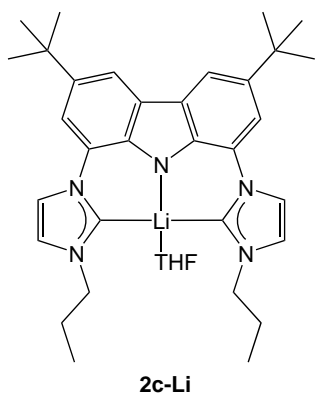
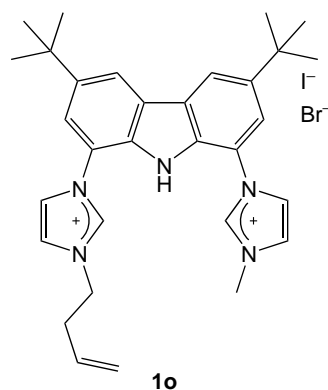
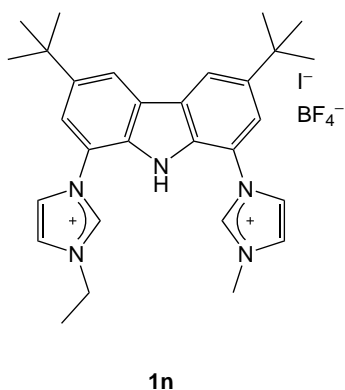
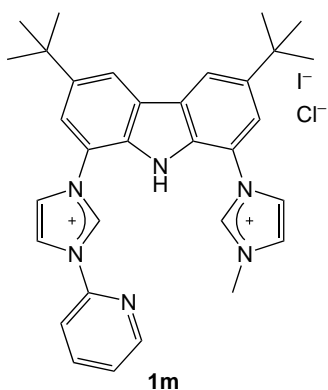


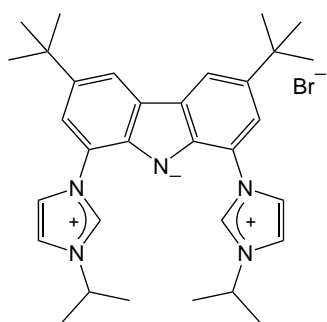
1k



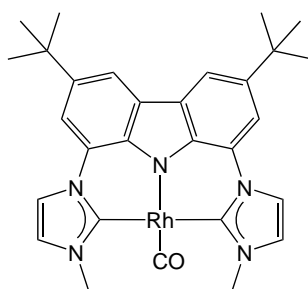
1l

Anhang D. Molekülverzeichnis

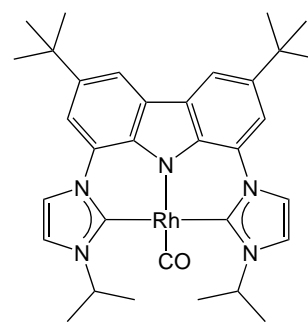




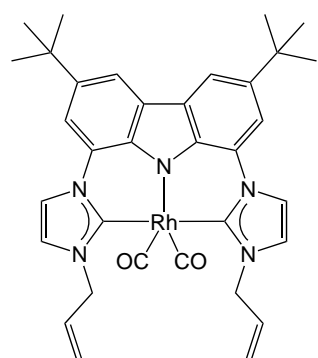
2a-2H



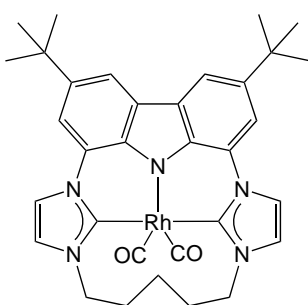
3a



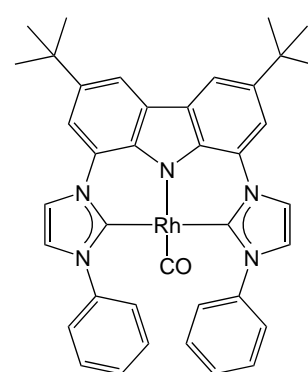
3d



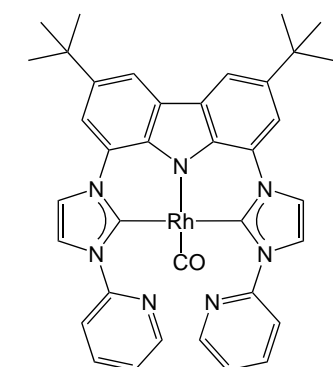
3e



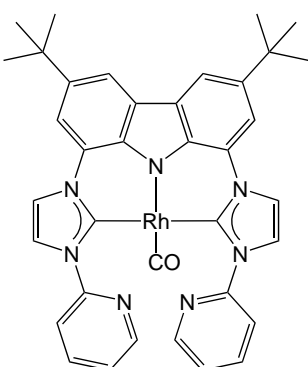
3f



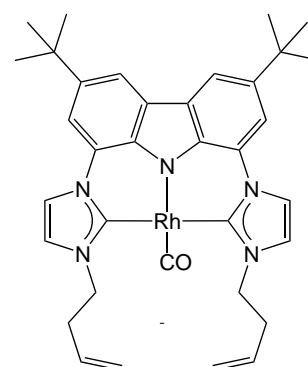
3h



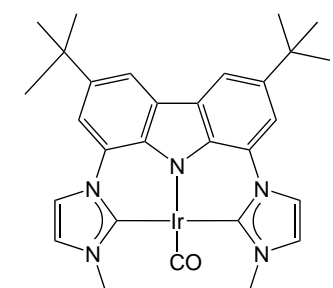
3i



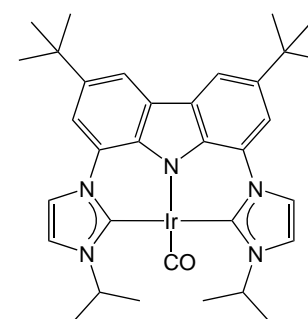
3i-CNCH₃



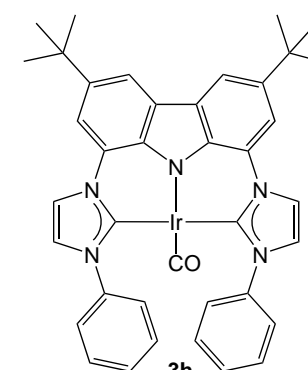
3j



3a

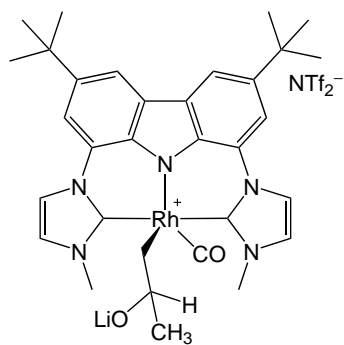


3d

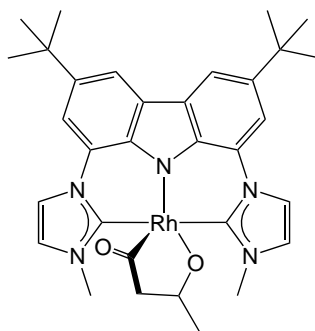


3h

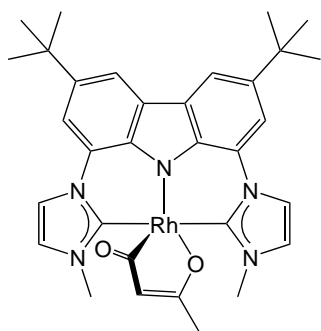
Anhang D. Molekülverzeichnis



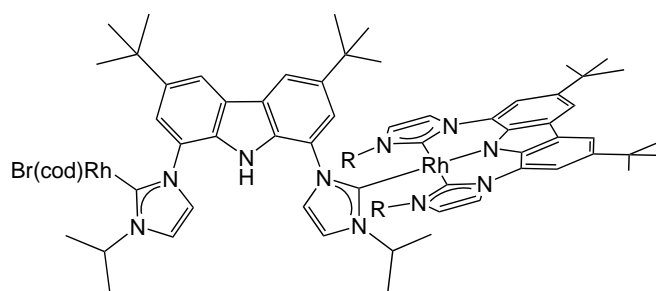
6a^P



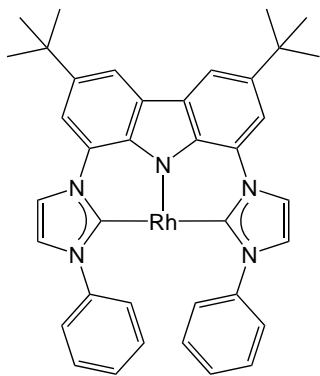
7a^P



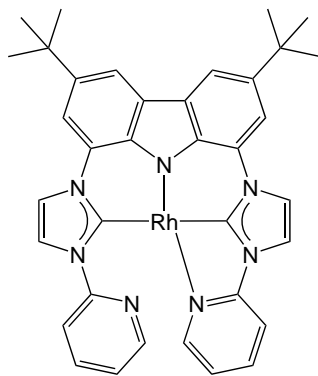
8a^P



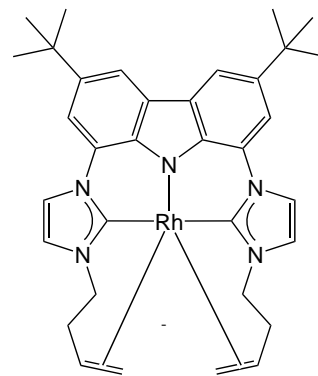
9d



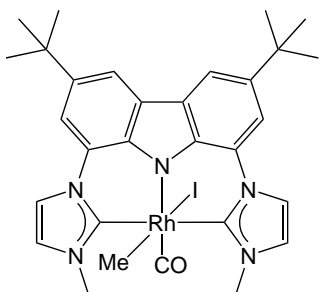
10h



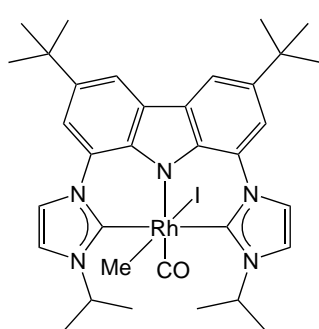
10i



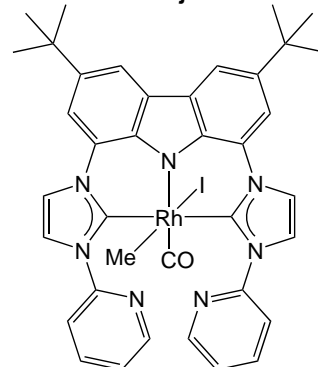
10j



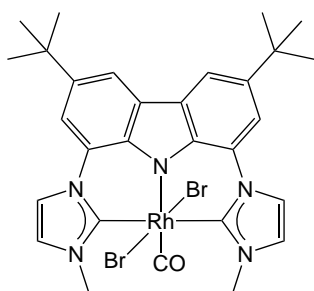
13a



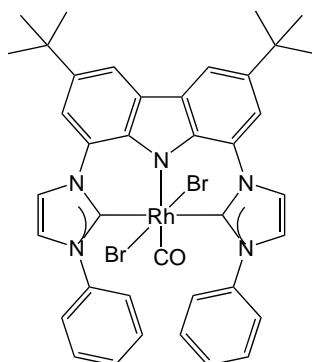
13d



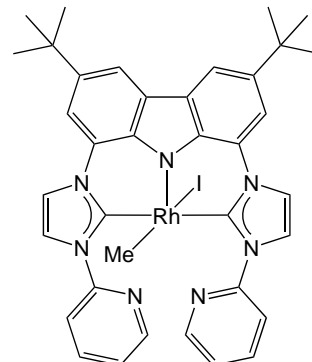
13h



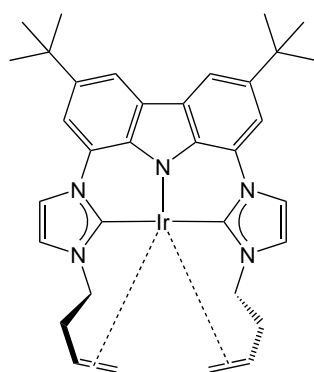
14a



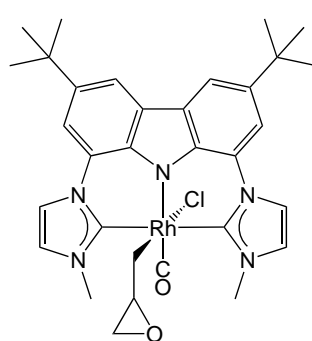
14h



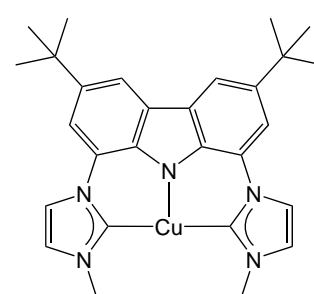
15i



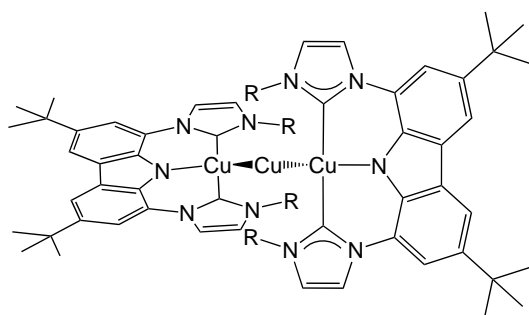
16j



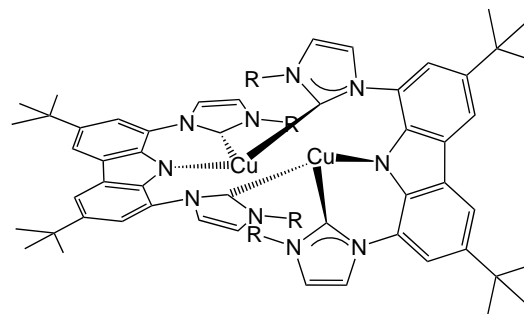
18



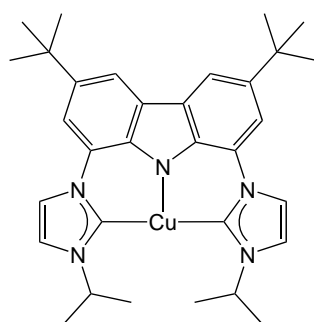
21



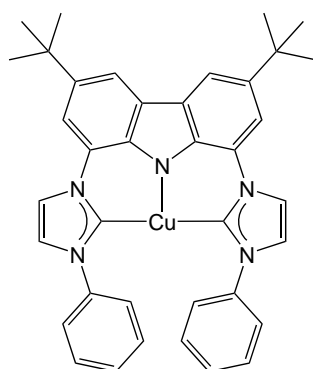
20



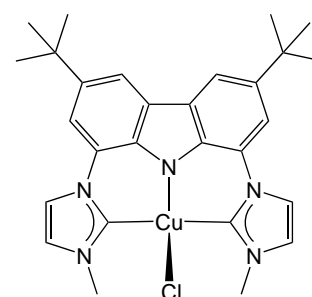
22



23

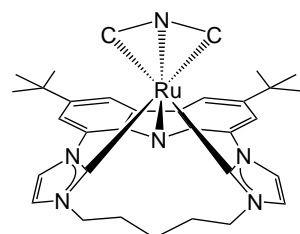
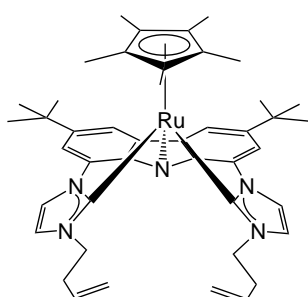
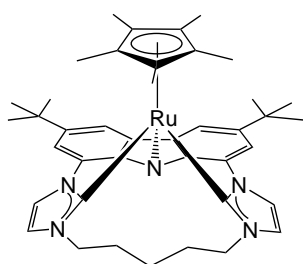
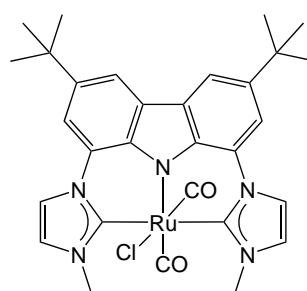
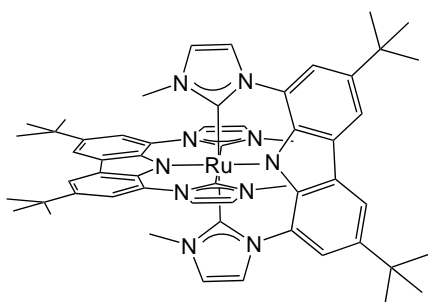
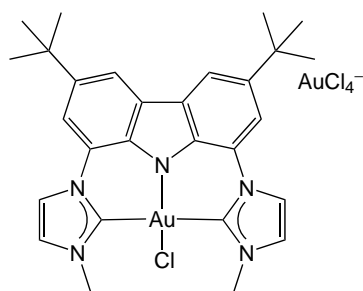
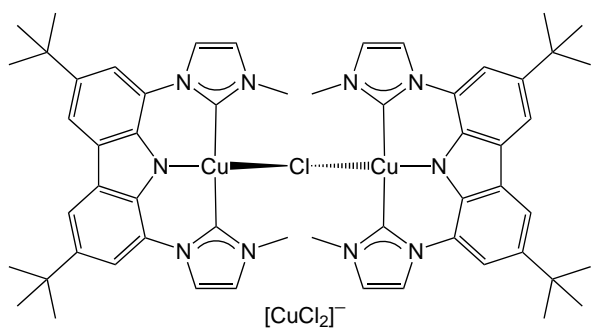


24



25a

Anhang D. Molekülverzeichnis



Publikationen

Strongly Electron Donating Tridentate N-Heterocyclic Biscarbene Ligands for Rhodium and Iridium Catalysts - E. Jürgens, D. Kunz, in "Molecular Catalysts: Structure and Functional Design", L. H. Gade, P. Hofmann (Eds.), Kapitel 9, Wiley-VCH, Weinheim **2014**.

Selective rearrangement of terminal epoxides into methylketones catalysed by a nucleophilic rhodium–NHC–pincer complex - E. Jürgens, B. Wucher, F. Rominger, K. W. Törnroos, D. Kunz, *Chem. Commun.* **2015**, 51, 1897–1900.

Optimised synthesis of monoanionic bis(NHC)-pincer ligand precursors and their Li-complexes - E. Jürgens, K. N. Buys, A.-T. Schmidt, S. K. Furfari, M. L. Cole, M. Moser, F. Rominger, D. Kunz, *New J. Chem.* **2016**, 40, 9160-9169.

Synthesis of copper(II) and gold(III) bis(NHC)-pincer complexes - E. Jürgens, O. Back, J. J. Mayer, K. Heinze, D. Kunz, *Z. Naturforsch.* **2016**, 71b, 1011-1018.

A Rigid CNC Pincer Ligand Acting as a Tripodal Cp Analogue - E. Jürgens, D. Kunz, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2016**, DOI: 10.1002/ejic.201601008.

Vorträge

The bimca ligand: Synthesis and application of its rhodium and iridium complexes - Kurzvortrag, International Summerschool on Organometallic Chemistry, Camerino, **2015**.

Bis(NHC)-Pincerkomplexe - Anorganisches Seminar, Universität Tübingen, **2015**.

Die rhodiumkatalysierte Umlagerung von Epoxiden zu Methylketonen - Koordinationschemietreffen, Kiel, **2016**.

Rhodium-NHC-Katalysatoren für die nucleophile Meinwald-Umlagerung - Tag der Organischen Chemie, Stuttgart, **2016**.

Posterpräsentationen

Katalytische Epoxidöffnung mit einem stark nucleophilen Rhodium-NHC-Pincer-Komplex, SFB-Abschlusstreffen, Heidelberg, **2013**.

Mild and selective epoxide rearrangement with pincer-type bis(carbene) complexes of rhodium, Koordinationschemietreffen, Kaiserslautern, **2014**.

NHC-Biscarbene Ligands For Highly Nucleophilic Rhodium Catalysts, 5th EuCheMS Chemistry Congress, Istanbul, **2014**.

[Rh(bimcaX)CO] - A nucleophilic catalyst for the selective rearrangement of monoalkylated epoxides into methylketones, Koordinationschemietreffen, Paderborn, **2015**.

[Rh(bimcaX)CO] - A nucleophilic catalyst for the selective rearrangement of monoalkylated epoxides into methylketones, JCF - Frühjahrssymposium, Münster, **2015**.

The bimca ligand: Synthesis and application of its rhodium and iridium complexes, International Summerschool on Organometallic Chemistry, Camerino, **2015**.

Rhodium complexes of tridentate NHC-biscarbene-ligands as highly nucleophilic catalysts, International Conference on Organometallic Chemistry XXI, Bratislava, **2015**.

The bimca ligand: Synthesis and application of its metal complexes, 6th EuCheMS Chemistry Congress, Sevilla, **2016**.

- [1] W. A. Herrmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1290–1309.
- [2] E. Peris, R. H. Crabtree, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 2239–2246.
- [3] R. H. Crabtree, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 5451–5457.
- [4] F. Boeda, S. P. Nolan, *Annual Reports Section "B"(Organic Chemistry)* **2008**, *104*, 184.
- [5] F. Wang, L. J. Liu, W. Wang, S. Li, M. Shi, *Coord. Chem. Rev.* **2012**, *256*, 804–853.
- [6] A. Biffis, M. Baron, C. Tubaro, *Poly-NHC complexes of transition metals: Recent applications and new trends*, Bd. 63, 1. Aufl., Elsevier Inc., **2015**, S. 203–288.
- [7] W. A. Herrmann, C. Köcher, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 2162–2187.
- [8] T. Dröge, F. Glorius, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 6940–6952.
- [9] M. N. Hopkinson, C. Richter, M. Schedler, F. Glorius, *Nature* **2014**, *510*, 485–496.
- [10] D. Bourissou, O. Guerret, F. P. Gabbaï, G. Bertrand, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 39–92.
- [11] P. L. Arnold, S. Pearson, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 596–609.
- [12] O. Schuster, L. Yang, H. G. Raubenheimer, M. Albrecht, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3445–3478.
- [13] H.-W. Wanzlick, H.-J. Schoenherr, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1968**, *7*, 141.
- [14] K. Oefele, *J. Organomet. Chem.* **1968**, *12*, 42–43.
- [15] A. J. Arduengo, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361–366.
- [16] P. de Frémont, N. Marion, S. P. Nolan, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 862–892.
- [17] H. Jacobsen, A. Correa, A. Poater, C. Costabile, L. Cavallo, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 687–703.
- [18] M. Nonnenmacher, D. M. Buck, D. Kunz, *Beilstein J. Org. Chem.* **2016**, *12*, 1884–1896.
- [19] H. A. Bent, *Chem. Rev.* **1961**, *61*, 275–311.
- [20] R. W. Alder, M. E. Blake, L. Chaker, J. N. Harvey, F. Paolini, J. Schütz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5896–5911.
- [21] S. Díez-González, S. P. Nolan, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 874–883.
- [22] C. Tolman, *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 313–348.
- [23] M. Nonnenmacher, D. Kunz in *Modeling of Molecular Properties*, (Hrsg.: P. Comba), Wiley-VCH, **2011**, S. 349–363.
- [24] O. Back, M. Henry-Ellinger, C. D. Martin, D. Martin, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 2939–2943.
- [25] R. R. Rodrigues, C. L. Dorsey, C. A. Arceneaux, T. W. Hudnall, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 162–164.

- [26] A. Liske, K. Verlinden, H. Buhl, K. Schaper, C. Ganter, *Organometallics* **2013**, *32*, 5269–5272.
- [27] L. Benhamou, E. Chardon, G. Lavigne, S. Bellemin-Laponnaz, V. César, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 2705–2733.
- [28] A. Nasr, A. Winkler, M. Tamm, *Coord. Chem. Rev.* **2016**, *316*, 68–124.
- [29] D. Enders, O. Niemeier, A. Henseler, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 5606–5655.
- [30] L. Mercks, M. Albrecht, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 1903–1912.
- [31] W. Liu, R. Gust, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 755–773.
- [32] R. Visbal, M. C. Gimeno, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 3551–74.
- [33] D. Pugh, A. A. Danopoulos, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 610–641.
- [34] M. Poyatos, J. A. Mata, E. Peris, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3677–707.
- [35] C. J. Moulton, B. L. Shaw, *Dalton Trans.* **1976**, 1020–1024.
- [36] J. T. Singleton, *Tetrahedron* **2003**, *59*, 1837–1857.
- [37] D. Morales-Morales, *Rev. Soc. Quim. Mex.* **2004**, *48*, 338–346.
- [38] D. Kunz, E. Jürgens, *Molecular Catalysts: Structure and Functional Design* **2014**, 183–206.
- [39] *The Privileged Pincer-Metal Platform: Coordination Chemistry & Applications*, 1. Aufl., (Hrsg.: G. van Koten, R. A. Gossage), Springer, **2016**.
- [40] R. E. Andrew, L. González-Sebastián, A. B. Chaplin, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 1299–1305.
- [41] E. Peris, J. Mata, J. a. Loch, R. H. Crabtree, *Chem. Commun.* **2001**, 201–202.
- [42] R. S. Simons, P. Custer, C. A. Tessier, W. J. Youngs, *Organometallics* **2003**, *22*, 1979–1982.
- [43] R. E. Douthwaite, J. Houghton, B. M. Kariuki, *Chem. Commun.* **2004**, *44*, 698–699.
- [44] W. Wei, Y. Qin, M. Luo, P. Xia, M. S. Wong, *Organometallics* **2008**, *27*, 2268–2272.
- [45] V. C. Vargas, R. J. Rubio, T. K. Hollis, M. E. Salcido, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 4847–4849.
- [46] A. R. Chianese, A. Mo, N. L. Lampland, R. L. Swartz, P. T. Bremer, *Organometallics* **2010**, *29*, 3019–3026.
- [47] A. R. Chianese, S. E. Shaner, J. A. Tendler, D. M. Pudalov, D. Y. Shopov, D. Kim, S. L. Rogers, A. Mo, *Organometallics* **2012**, *31*, 7359–7367.
- [48] W. Zuo, P. Braunstein, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 636–643.

-
- [49] M. Moser, B. Wucher, D. Kunz, F. Rominger, *Organometallics* **2007**, *26*, 1024–1030.
- [50] B. Wucher, M. Moser, S. A. Schumacher, F. Rominger, D. Kunz, *Angew. Chem. Int. Ed* **2009**, *48*, 4417–4421.
- [51] A. Seyboldt, B. Wucher, M. Alles, F. Rominger, C. Maichle-Mössmer, D. Kunz, *J. Organomet. Chem.* **2015**, *775*, 202–208.
- [52] A. Seyboldt, B. Wucher, S. Hohnstein, K. Eichele, F. Rominger, K. W. Törnroos, D. Kunz, *Organometallics* **2015**, *34*, 2717–2725.
- [53] M. Moser, Dissertation, Heidelberg, **2007**.
- [54] B. Wucher, Dissertation, Universität Tübingen, **2011**.
- [55] A. Seyboldt, Dissertation, Tübingen, **2014**.
- [56] E. Jürgens, Diplomarbeit, Tübingen, **2013**.
- [57] V. C. Gibson, S. K. Spitzmesser, A. J. P. White, D. J. Williams, *Dalton Trans.* **2003**, 2718–2727.
- [58] T. Suzuki, A. Kinoshita, H. Kawada, M. Nakada, *Synlett* **2003**, 570–572.
- [59] A. Kiyomori, J.-F. Marcoux, S. L. Buchwald, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 2657–2660.
- [60] L. Emmanuvel, R. K. Shukla, A. Sudalai, S. Gurunath, S. Sivaram, *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 4793–4796.
- [61] Y. Liu, M. Nishiura, Y. Wang, Z. Hou, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 5592–5593.
- [62] A. Rembiak, A. Koskinen, *Synthesis* **2015**, *47*, 3347–3353.
- [63] T. Mukaiyama, H. Kitagawa, J.-i. Matsuo, *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 9383–9386.
- [64] G. Kolm, H. Georg, *Liebigs Ann. Chem.* **1937**, *173*, 176–198.
- [65] T. Schmidt, „mündliche Mitteilung“.
- [66] F. Li, Bachelorarbeit, Universität Tübingen, **2015**.
- [67] D. C. Marelius, E. H. Darrow, C. E. Moore, J. A. Golen, A. L. Rheingold, D. B. Grotjahn, *Chem. - Eur. J.* **2015**, *21*, 10988–10992.
- [68] M. Bielawski, D. Aili, B. Olofsson, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 4602–7.
- [69] T. Lv, Z. Wang, J. You, J. Lan, G. Gao, *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 5723–5730.
- [70] J. Kessler, Modulbericht, Universität Tübingen, **2016**.
- [71] M. Bieniek, A. Michrowska, D. L. Usanov, K. Grela, *Chem. - Eur. J.* **2008**, *14*, 806–818.
- [72] A. Fürstner, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2000**, *39*, 3012–3043.
-

Anhang F. Literaturverzeichnis

- [73] D. Benitez, E. Tkatchouk, W. A. I. Goddard, *Chem. Commun.* **2008**, 6194–6196.
- [74] P. Liu, X. Xu, X. Dong, B. K. Keitz, M. B. Herbert, R. H. Grubbs, K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 1464–1467.
- [75] N. Bahri-Laleh, R. Credendino, L. Cavallo, *Beilstein J. Org. Chem.* **2011**, *7*, 40–45.
- [76] V. M. Marx, M. B. Herbert, B. K. Keitz, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 94–97.
- [77] L. E. Rosebrugh, M. B. Herbert, V. M. Marx, B. K. Keitz, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 1276–1279.
- [78] A. Fürstner, *Science* **2013**, *341*.
- [79] M. A. Fox, J. K. Whitesell, *Organische Chemie*, Spektrum Akademischer Verlag, **1995**.
- [80] K. Mill, Modulbericht, Universität Tübingen, **2016**.
- [81] J. Yoon, S. K. Kim, N. J. Singh, K. S. Kim, *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35*, 355.
- [82] C. J. Serpell, N. L. Kilah, P. J. Costa, V. Félix, P. D. Beer, *Angew. Chem. Int. Ed* **2010**, *49*, 5322–5326.
- [83] S. Bellemin-Laponnaz, S. Dagorne, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 8747–8774.
- [84] Y. Chu, H. Deng, J. P. Cheng, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 7790–7793.
- [85] A. M. Magill, K. J. Cavell, B. F. Yates, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8717–8724.
- [86] T. L. Amyes, S. T. Diver, J. P. Richard, F. M. Rivas, K. Toth, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 4366–4374.
- [87] D. Ripin, D. Evans, pKa tables, **2005**.
- [88] F. G. Bordwell, *Acc. Chem. Res* **1988**, *21*, 456–463.
- [89] P. L. Arnold, S. A. Mungur, A. J. Blake, C. Wilson, *Angew. Chem. Int. Ed* **2003**, *42*, 5981–5984.
- [90] M. J. Asay, S. P. Fisher, S. E. Lee, F. S. Tham, D. Borchardt, V. Lavallo, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 5359–5362.
- [91] A. P. Da Costa, R. Lopes, J. M. S. Cardoso, J. A. Mata, E. Peris, B. Royo, *Organometallics* **2011**, *30*, 4437–4442.
- [92] M. Brendel, J. Wenz, I. V. Shishkov, F. Rominger, P. Hofmann, *Organometallics* **2015**, *34*, 669–672.
- [93] I. V. Shishkov, F. Rominger, P. Hofmann, *Organometallics* **2009**, *28*, 3532–3536.
- [94] E. Jürgens, K. N. Buys, A.-T. Schmidt, S. K. Furfari, M. L. Cole, M. Moser, F. Rominger, D. Kunz, *New J. Chem.* **2016**, *40*, 9160–9169.

-
- [95] D. Tapu, D. Dixon, C. Roe, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3385–3407.
- [96] M. Otto, S. Conejero, Y. Canac, V. D. Romanenko, V. Rudzevitch, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1016–1017.
- [97] P. G. Eller, D. C. Bradley, M. B. Hursthouse, D. W. Meek, *Coord. Chem. Rev.* **1977**, *24*, 1–95.
- [98] S. Alvarez, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *193–195*, 13–41.
- [99] Y. Jean, *Molecular orbitals of transition metal complexes*, Oxford University Press, Oxford, **2005**.
- [100] J. F. Hartwig, *Organotransition metal chemistry: from bonding to catalysis*, University Science, Sausalito, **2010**.
- [101] M. A. Ortuño, S. Conejero, A. Lledós, *Beilstein J. Org. Chem.* **2013**, *9*, 1352–1382.
- [102] O. V. Ozerov, L. A. Watson, M. Pink, K. G. Caulton, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 6003–6016.
- [103] P. H. M. Budzelaar, R. De Gelder, A. W. Gal, *Organometallics* **1998**, *17*, 4121–4123.
- [104] P. Zhao, C. Krug, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 12066–12073.
- [105] A. B. Chaplin, A. S. Weller, *J. Organomet. Chem.* **2013**, *730*, 90–94.
- [106] A. B. Chaplin, *Organometallics* **2014**, *33*, 624–626.
- [107] K. Riener, M. J. Bitzer, A. Pöthig, A. Raba, M. Cokoja, W. A. Herrmann, F. E. Kühn, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 12767–12777.
- [108] S. Gründemann, A. Kovacevic, M. Albrecht, J. W. Faller, R. H. Crabtree, *Chem. Commun.* **2001**, 2274–2275.
- [109] G. Song, X. Wang, Y. Li, X. Li, *Organometallics* **2008**, *27*, 1187–1192.
- [110] J. Wolf, A. Labande, J. Daran, R. Poli, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 3024–3030.
- [111] W. Zuo, P. Braunstein, *Organometallics* **2012**, *31*, 2606–2615.
- [112] M. A. Ortuño, P. Vidossich, G. Ujaque, S. Conejero, A. Lledós, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 12165.
- [113] M. Lein, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 625–634.
- [114] M. Brookhart, M. L. H. Green, G. Parkin, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2007**, *104*, 6908–6914.
- [115] W. Hieber, A. Lipp, *Chem. Ber.* **1959**, *92*, 2085.
- [116] H. Alper, J. T. Edward, *Can. J. Chem.* **1970**, *48*, 1543–1549.
- [117] J. Elzinga, H. Hogeveen, *Chem. Commun.* **1977**, 705–706.
-

Anhang F. Literaturverzeichnis

- [118] U. Koelle, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *133*, 53–58.
- [119] D. J. Blumer, K. W. Barnett, T. L. Brown, *J. Organomet. Chem.* **1979**, *173*, 71–76.
- [120] J. Soderquist, C. Anderson, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 3961–3962.
- [121] D. Forster in *Catal. Org. Synth. Bd. 17*, (Hrsg.: F. G. A. Stone, R. West), Academic Press, **1979**, S. 255–267.
- [122] C. Thomas, *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *243*, 125–142.
- [123] M. Kriechbaum, D. Otte, M. List, U. Monkowius, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 8781.
- [124] C. C. C. Johansson Seechurn, A. Deangelis, T. J. Colacot in *Introd. to New Trends Cross-Coupling*, (Hrsg.: T. J. Colacot), 21, The Royal Society of Chemistry, **2015**, S. 1–19.
- [125] A. Klaiber, Modulbericht, Universität Tübingen, **2016**.
- [126] T. Katsuki, K. B. Sharpless, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 5974–5976.
- [127] C. C. Howard, W. Marckwald, *Ber. der Dtsch. Chem. Gesellschaft* **1899**, *32*, 2031–2035.
- [128] H. Wenker, *J. Am. Chem. Soc.* **1937**, *57*, 2328.
- [129] B. Rickborn in *Compr. Org. Synth.* (Hrsg.: B. M. Trost), Elsevier, **1991**, S. 733–775.
- [130] J. Gorzynski-Smith, *Synthesis* **1984**, *1984*, 629–656.
- [131] *Aziridines and Epoxides in Organic Synthesis*, (Hrsg.: A. K. Yudin), Wiley-VCH, Weinheim, **2006**.
- [132] C. Schneider, *Synthesis* **2006**, *2006*, 3919–3944.
- [133] C.-Y. D. Huang, A. G. Doyle, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 8153–98.
- [134] J. Meinwald, M. C. Seidel, B. C. Cadoff, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 6303–6305.
- [135] J. Meinwald, S. S. Labana, M. S. Chadha, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 582–585.
- [136] A. M. Anderson, J. M. Blazek, P. Garg, B. J. Payne, R. S. Mohan, *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 1527–1530.
- [137] M. W. Robinson, K. S. Pillinger, A. E. Graham, *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 5919–5921.
- [138] I. Karamé, M. Tommasino, M. Lemaire, *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 7687–7689.
- [139] D. Milstein, O. Buchman, J. Blum, *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 2299–2308.
- [140] J. R. Lamb, M. Mulzer, A. M. Lapointe, G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 15049–15054.
- [141] S. Kulasegaram, R. Kulawiec, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 7195–7196.

-
- [142] S. Kulasegaram, R. J. Kulawiec, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 6547–6561.
- [143] S. Kulasegaram, R. J. Kulawiec, *Tetrahedron* **1998**, *54*, 1361–1374.
- [144] A. Procopio, R. Dalpozzo, A. de Nino, M. Nardi, G. Sindona, A. Tagarelli, *Synlett* **2004**, 2633–2635.
- [145] K. Suda, K. Baba, S.-I. Nakajima, T. Takanami, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 7243–7246.
- [146] J. Prandi, J. Namy, G. Menoret, H. Kagan, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *285*, 449–460.
- [147] J. Eisenmann, R. Yamartino, J. James Howard, *J. Org. Chem.* **1961**, *26*, 2102–2104.
- [148] A. Babai, A.-V. Mudring, *Z. Anorg. Allgem. Chem* **2008**, *634*, 938–940.
- [149] P. Illner, R. Puchta, F. W. Heinemann, R. van Eldik, *Dalton Trans.* **2009**, 2795–2801.
- [150] E. Jürgens, B. Wucher, F. Rominger, K. W. Törnroos, D. Kunz, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 1897–1900.
- [151] J. T. Lee, P. J. Thomas, H. Alper, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 5424–5426.
- [152] V. Mahadevan, Y. D. Y. L. Getzler, G. W. Coates, *Chem. Commun.* **2002**, 2781–2784.
- [153] F. Jensen, V. Madan, D. Buchanan, **1970**, *92*, 1414–1416.
- [154] M. Allmendinger, M. Zintl, R. Eberhardt, G. A. Luinstra, F. Molnar, B. Rieger, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 971–979.
- [155] G. W. Coates, US2003162961A1 - Patent, **2003**.
- [156] T. L. Church, C. M. Byrne, E. B. Lobkovsky, G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 8156–62.
- [157] K. P. Gable, E. C. Brown, eng, *Synlett* **2003**, 2243–2245.
- [158] T. Isobe, T. Ishikawa, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 5832–5835.
- [159] T. Mitsudome, A. Noujima, Y. Mikami, T. Mizugaki, K. Jitsukawa, K. Kaneda, *Angew. Chem. Int. Ed* **2010**, *49*, 5390.
- [160] A. Noujima, T. Mitsudome, T. Mizugaki, K. Jitsukawa, K. Kaneda, *Angew. Chem. Int. Ed* **2011**, *50*, 2986–2989.
- [161] T. Mitsudome, A. Noujima, Y. Mikami, T. Mizugaki, K. Jitsukawa, K. Kaneda, *Chem. - Eur. J.* **2010**, *16*, 11818–11821.
- [162] S. Bi, J. Wang, L. Liu, P. Li, Z. Lin, *Organometallics* **2012**, *31*, 6139–6147.
- [163] M. G. Martin, B. Ganem, *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 251–254.
-

Anhang F. Literaturverzeichnis

- [164] J. P. Wolfe, J. E. Ney, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 1075–1078.
- [165] S. Weinreb in *Top. Curr. Chem. Bd. 190*, **1997**.
- [166] J. B. Sweeney, *Chem. Soc. Rev.* **2002**, *31*, 247–258.
- [167] A. Robert, **1989**, *1710*, 193–199.
- [168] P. Lu, *Tetrahedron* **2010**, *66*, 2549–2560.
- [169] A. D. Schwarz, Z. Chu, P. Mountford, *Organometallics* **2010**, *29*, 1246–1260.
- [170] W. Chamchaang, A. R. Pinhas, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 2943–2950.
- [171] C. R. Pitts, T. Lectka, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 7930–53.
- [172] H. Alper, F. Urso, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 6737–6738.
- [173] D. Ardura, L. Sordo, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 7315–7321.
- [174] M. E. Piotti, H. Alper, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 111–116.
- [175] J. C. Y. Lin, R. T. W. Huang, C. S. Lee, A. Bhattacharyya, W. S. Hwang, I. J. B. Lin, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3561–3598.
- [176] S. Gaillard, C. S. J. Cazin, S. P. Nolan, *Acc. Chem. Res.* **2011**, *45*, 778–787.
- [177] N. Marion, S. P. Nolan, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 1776–1782.
- [178] F. Lazreg, F. Nahra, C. S. Cazin, *Coord. Chem. Rev.* **2015**, *44*, 48–79.
- [179] M. A. Carvajal, J. J. Novoa, S. Alvarez, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1465–1477.
- [180] C. Bronner, O. S. Wenger, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 12409–12420.
- [181] D.-A. Rosca, D. A. Smith, M. Bochmann, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 7247.
- [182] D. E. Jenkins, R. E. Sykora, Z. Assefa, *Inorganica Chim. Acta* **2013**, *406*, 293–300.
- [183] A. Herbst, C. Bronner, *Organometallics* **2013**, *32*, 1807–1814.
- [184] M. Hashimoto, S. Igawa, M. Yashima, I. Kawata, M. Hoshino, M. Osawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 10348–10351.
- [185] M. Wallesch, D. Volz, D. M. Zink, U. Schepers, M. Nieger, T. Baumann, S. Bräse, *Chem. - Eur. J.* **2014**, *20*, 6578–6590.
- [186] K. Nozaki, K. Takahashi, K. Nakano, T. Hiyama, H.-Z. Tang, M. Fujiki, S. Yamaguchi, K. Tamao, *Angew. Chem. Int. Ed* **2003**, *42*, 2051–2053.
- [187] K. R. Justin Thomas, J. T. Lin, Y.-T. Tao, C.-W. Ko, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9404–9411.
- [188] V. W.-W. Yam, K. K.-W. Lo, *Chem. Soc. Rev.* **1999**, *28*, 323–334.
- [189] S. Igawa, M. Hashimoto, I. Kawata, M. Yashima, M. Hoshino, M. Osawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *133*, 10348–10351.

-
- [190] J. D. Egbert, C. S. J. Cazin, S. P. Nolan, *Catal. Sci. Technol.* **2013**, *3*, 912.
- [191] F. Lazreg, F. Nahra, C. S. J. Cazin, *Coord. Chem. Rev.* **2015**, *293-294*, 48–79.
- [192] A. Alexakis, C. Benhaim, *Eur. J. Org. Chem.* **2002**, *2002*, 3221–3236.
- [193] A. O. Larsen, W. Leu, C. N. Oberhuber, J. E. Campbell, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 11130–11131.
- [194] J. E. Hein, V. V. Fokin, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 1302–1315.
- [195] S. Diez-Gonzalez, S. P. Nolan, *Synlett* **2007**, 2158–2167.
- [196] J. Arduengo, H. V. R. Dias, J. C. Calabrese, *Organometallics* **1993**, *12*, 3405–3409.
- [197] S. Gischig, A. Togni, *Organometallics* **2005**, *24*, 203–205.
- [198] P. L. Arnold, M. Rodden, K. M. Davis, A. C. Scarisbrick, A. J. Blake, *Chem. Commun.* **2004**, 1612–1613.
- [199] D. J. Nelson, S. P. Nolan, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 6723–6753.
- [200] F. F. B. J. Janssen, L. P. J. Veraart, J. M. M. Smits, R. De Gelder, A. E. Rowan, *Cryst. Growth Des.* **2011**, *11*, 4313–4325.
- [201] J. Bauer, H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 4329–4346.
- [202] M. Kreye, M. Freytag, P. G. Jones, P. G. Williard, W. H. Bernskoetter, M. D. Walter, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 2946–9.
- [203] H. Kameo, T. Kawamoto, D. Bourissou, S. Sakaki, H. Nakazawa, *Organometallics* **2015**, *34*, 1440–1448.
- [204] S. Banerjee, M. K. Karunananda, S. Bagherzadeh, U. Jayarathne, S. R. Parmelee, G. W. Waldhart, N. P. Mankad, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 11307–11315.
- [205] X. Hu, I. Castro-Rodriguez, K. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 12237–12245.
- [206] D. I. Bezuidenhout, G. Kleinhans, G. Guisado-Barrios, D. C. Liles, G. Ung, G. Bertrand, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 2431.
- [207] T. Zou, C. T. Lum, C.-N. Lok, J.-J. Zhang, C.-M. Che, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 8786–8801.
- [208] P. Sinha, A. K. Wilson, M. A. Omary, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 12488–12489.
- [209] J. J. Mayer, Bachelorarbeit, Universität Tübingen, **2015**.
- [210] H. V. Huynh, S. Guo, W. Wu, *Organometallics* **2013**, *32*, 4591–4600.
- [211] S. Gaillard, A. M. Z. Slawin, A. T. Bonura, E. D. Stevens, S. P. Nolan, *Organometallics* **2010**, *29*, 394–402.
- [212] T. Zou, C. T. Lum, S. S.-Y. Chui, C.-M. Che, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2013**, *52*, 2930–2933.
-

Anhang F. Literaturverzeichnis

- [213] G. Alesso, M. A. Cinellu, S. Stoccoro, A. Zucca, G. Minghetti, C. Manassero, S. Rizzato, O. Swang, M. K. Ghosh, *Dalton Trans.* **2010**, 39, 10293–10304.
- [214] W. B. Connick, V. M. Miskowski, V. H. Houlding, H. B. Gray, *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 2585–2592.
- [215] I. E. Zanin, M. Y. Antipin, *Crystallogr. Reports* **2003**, 48, 283–292.
- [216] M. C. Puerta, P. Valerga, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, 193–195, 977–1025.
- [217] C. Gunanathan, D. Milstein, *Chem. Rev.* **2014**, 114, 12024–12087.
- [218] G. C. Vougioukalakis, R. H. Grubbs, *Chem. Rev.* **2010**, 110, 1746–1787.
- [219] B. Colasson, A. Credi, G. Ragazzon, *Coord. Chem. Rev.* **2015**, 325, 125–134.
- [220] S. Trofimenko, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, 88, 1842–1844.
- [221] W. Kläui, *Zeitschrift für Naturforsch. B* **1979**, 34, 1403–1407.
- [222] J. Takaya, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 5756–5757.
- [223] J. J. Kiernicki, B. S. Newell, E. M. Matson, N. H. Anderson, P. E. Fanwick, M. P. Shores, S. C. Bart, *Inorg. Chem.* **2014**, 53, 3730–3741.
- [224] T. B. Wen, Z. Y. Zhou, G. Jia, *Angew. Chem. Int. Ed* **2006**, 45, 5842–5846.
- [225] S. B. Harkins, J. C. Peters, *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 4316–4318.
- [226] J. J. Adams, N. Arulsamy, D. M. Roddick, *Organometallics* **2011**, 30, 697–711.
- [227] S. E. Flowers, B. M. Cossairt, *Organometallics* **2014**, 33, 4341–4344.
- [228] E. Colacino, J. Martinez, F. Lamaty, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, 251, 726–764.
- [229] E. Jürgens, D. Kunz, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, n/a–n/a.
- [230] E. Jürgens, O. Back, J. J. Mayer, K. Heinze, D. Kunz, *Zeitschrift für Naturforsch. B* **2016**, 71, 1005–1093.
- [231] W. L. F. Armarego, C. L. L. Chai, *Purification of Laboratory Chemicals*, 5. Aufl., Elsevier, Oxford, **2003**.
- [232] G. M. Sheldrick, SHELXS 97, Program for the Solution of Crystal Structures; **1997**.
- [233] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst* **1990**.
- [234] G. M. Sheldrick, SHELXTL; Bruker Analytical X-ray Division, Madison, WI, **2001**.