

Chirale Phenanthro-Anellierte N-Heterocyclische Carbene: Synthese und Metallkomplexe

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. Jaroslav Mormul
aus Namslau

Tübingen
2012

Tag der mündlichen Qualifikation:

04.02.2013

Dekan:

Prof. Dr. Wolfgang Rosenstiel

1. Berichterstatter:

Prof. Dr. Ulrich Nagel

2. Berichterstatter:

Prof. Dr. Doris Kunz

Die vorliegende Arbeit wurde von Juli 2009 bis Dezember 2012 am Institut für Anorganische Chemie der Eberhard Karls Universität Tübingen unter Leitung von Prof. Dr. Ulrich Nagel durchgeführt.

Mein größter Dank geht an Prof. Dr. Ulrich Nagel für die Bereitstellung des sehr interessanten Themas, der hervorragenden Betreuung und dem allgemein sehr guten Arbeitsklima. Die zahlreichen Unterhaltungen erwiesen sich immer wieder als Quell neuer Ideen und als Grundlage dieser Arbeit.

„Ich sage nur ein Wort: Vielen Dank!“¹

Manfred Steimann für seine stete Hilfsbereitschaft und die Unterstützung bei allen chemischen und technischen Belangen und vor allem für die Bearbeitung der Kristallstrukturen.

Den ehemaligen Mitgliedern des Arbeitskreises Dr. Björn Teufel, Dr. Claus Diez, Dr. Murat Ciftci, Dr. Arne Siessegger für die angenehme Arbeitsatmosphäre, die große Hilfsbereitschaft, die guten wissenschaftlichen Diskussionen und die lustigen Stunden in- und außerhalb der Universität.

Prof. Dr. Doris Kunz und ihrem Arbeitskreis für die viele Hilfe, die interessanten Diskussionen und die nette Zeit innerhalb und außerhalb der Uni.

Allen Mitgliedern des Instituts für Anorganische Chemie der Universität Tübingen für die schöne Zeit.

Meinen Modulpraktikanten für ihr Engagement, vor allem Armin Auch, der auch danach, während seiner Zeit als HiWi, sehr gute Arbeit geleistet hat.

Dr. Jochen Glaser und Elke Niquet für die angenehme Praktikumszeit.

Dr. Cäcilia Maichle-Mössmer, Elke Niquet und Alexander Seyboldt für die Messung und Berechnung von Röntgenstrukturen.

Dr. Klaus Eichele und Angelika Ehmann für die Aufnahme zahlreicher NMR-Spektren und die Hilfe bei allen Fragestellungen in Bezug auf die NMR-Spektroskopie.

Dr. Dorothee Wistuba für die Messung der FT-ICR Massenspektren.

Wolfgang Bock für die Messung der Elementaranalysen.

Den Mitarbeitern der Werkstätten der Universität Tübingen für die Anfertigung und Reparatur zahlreicher Geräte.

Irene Gust, Rita Raus und Sabine Ehrlich für die Hilfe bei allen Verwaltungsangelegenheiten.

Dr. Verena Gierz, Dominik Buck, Benjamin Raible, Dominic Schmid und Alexander Seyboldt für das Korrekturlesen dieser Arbeit und die guten Anmerkungen.

Allen nicht namentlich genannten Mitgliedern der Universität Tübingen für die Hilfsbereitschaft.

Meiner Familie, die mich all die Jahre seelisch und finanziell unterstützt hat.

Und nicht zuletzt meiner Freundin Verena für die wundervollen letzten Jahre!!

Meiner Familie

Abstract

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Darstellung von chiralen Phenanthro-anellierten N-heterocyclischen Carbenliganden (NHCs) und entsprechenden Metallkomplexen. Die Einführung des sterisch anspruchsvollen Phenanthrenrückgrades soll die Rotation der chiralen *N*-Substituenten verhindern, was einen positiven Einfluss auf die enantioselektive Katalyse mit diesen Liganden haben sollte.

Im ersten Teil der Arbeit werden dazu allgemeine Methoden zur Darstellung von Imidazoliumsalzen mit einem chiralen 1-Phenylethylsubstituenten präsentiert. Diese konnten erfolgreich zu freien N-heterocyclischen Carbenen und Komplexen verschiedener Übergangsmetalle (Ag, Cu, Pd, Rh, Ir, Ru) umgesetzt werden. Durch temperaturabhängige NMR-Messungen eines Silberkomplexes wurde eine gehinderte Rotation des 1-Phenylethylsubstituenten nachgewiesen. Die Darstellung der Rhodiumkomplexe erfolgte durch Carbenübertragung (Transmetallierung) aus entsprechenden Kupferkomplexen.

Der zweite Teil beschäftigt sich mit Difluor-Derivaten der zuvor dargestellten Verbindungen. Auch hier konnten freie N-heterocyclische Carbene und verschiedene Metallkomplexe (Cu, Rh) dargestellt werden. Dabei wurden, je nach Stellung der Fluoratome, teils große Unterschiede in den spektroskopischen Eigenschaften der Verbindungen festgestellt.

Im dritten Teil der Arbeit wurden die bisherigen Erkenntnisse genutzt um ein sehr vielseitiges Ligandensystem aufzubauen. Die chiralen *N*-Substituenten tragen dabei wahlweise Hydroxy- oder Alkoxygruppen und können durch Reduktion von natürlich vorkommenden Aminosäuren erhalten werden. Einige der dargestellten Imidazoliumsalze wurden zu Silber-NHC-Komplexen umgesetzt wovon zwei strukturell untersucht werden konnten. Durch Transmetallierung mit einer Rhodium(I)-Vorstufe konnte ein Rhodium-NHC-Komplex dargestellt werden.

Abstract

This thesis describes the synthesis of chiral phenanthro-annulated N-heterocyclic carbene ligands (NHCs) and metal complexes thereof. The introduction of the sterically demanding phenanthrene backbone is supposed to hinder the rotation of the chiral *N*-substituent, which should have a positive effect on enantioselective catalysis with these ligands.

In the first part of the work general methods for the synthesis of imidazolium salts with a chiral 1-phenylethyl substituent are presented. Those were successfully converted to free N-heterocyclic carbenes and various metal complexes (Ag, Cu, Pd, Rh, Ir, Ru). Variable temperature NMR measurements were recorded for a silver complex and confirmed a hindered rotation of the chiral substituent. The synthesis of rhodium(I) complexes was accomplished by transmetalation with copper(I)-NHC complexes.

The second part deals with difluoro derivatives of the previously described compounds. We also synthesised free N-heterocyclic carbenes and metal complexes (Cu, Ag) thereof. Depending on the position of the fluorine atoms some major differences in the spectroscopic properties of the compounds were identified.

In the third part, the findings were used to develop a very versatile ligand system. The chiral *N*-substituents bear either a hydroxy or an alkoxy group and can be obtained by reduction of naturally occurring amino acids. Some of the imidazolium salts were converted to silver-NHC complexes, two of which were structurally characterized. A rhodium-NHC complex was prepared by transmetalation of a silver-NHC complex with a rhodium(I) precursor.

Inhaltsverzeichnis

1	<i>Einleitung</i>	1
2	<i>Zielsetzung</i>	14
3	<i>Ergebnisse und Diskussion</i>	16
3.1	1-Phenylethyl-substituierte N-heterocyclische Carbene	16
3.1.1	Eintopfsynthese zu 1-substituierten Imidazolderivaten.....	16
3.1.2	Alkylierung von 1-Phenylethyl-phenanthro[9,10- <i>d</i>]imidazol.....	23
3.1.3	Ionenaustausch mit Amberlyst A21	30
3.1.4	Darstellung und Reaktionen freier Carbene.....	33
3.1.5	Darstellung von Silber(I)-NHC-Komplexen	40
3.1.6	Transmetallierung von Silberkomplexen mit Rutheniumvorstufen.....	48
3.1.7	Versuche zur Transferhydrierung von Acetophenon mit den Rutheniumkomplexen 28 und 29	53
3.1.8	Darstellung von Kupfer(I)-NHC-Komplexen	56
3.1.9	Transmetallierung von Kupfer-NHC-Komplexen mit $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{cod})]_2$	60
3.1.10	Vorversuch zur Transmetallierung eines Kupfer(I)-NHC-Komplexes mit $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{cod})]_2$	74
3.1.11	Transmetallierung eines Silber(I)-NHC-Komplexes mit $[\text{IrCl}_2\text{Cp}^*]_2$	75
3.1.12	Transmetallierung von Kupfer(I)-NHC-Komplexen mit Palladium(II)-Vorstufen.....	79
3.1.13	Zusammenfassung	84
3.2	Difluor-funktionalisierte N-heterocyclische Carbene	88
3.2.1	Eintopfsynthese zu 1-substituierten Imidazolderivaten.....	89
3.2.2	Alkylierung der Difluor-funktionalisierten Phenanthro[9,10- <i>d</i>]imidazolderivate	91
3.2.3	Versuche zur Darstellung von freien Carbenen.....	92
3.2.4	Darstellung von Kupfer(I)-NHC-Komplexen	95
3.2.5	Transmetallierung von Difluor-funktionalisierten Kupfer(I)-Komplexen mit $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{cod})]_2$	98
3.2.6	Zusammenfassung	103
3.3	Ether- und Hydroxy-funktionalisierte N-heterocyclische Carbene	106
3.3.1	Umsetzung von Aminoalkoholen zu Phenanthro[9,10- <i>d</i>]imidazolderivaten.....	108

3.3.2	Veretherung und <i>N</i> -Alkylierung der OH-funktionalisierten Imidazolderivate.....	111
3.3.3	Darstellung von Silber(I)-Komplexen mit Ether-funktionalisierten NHC-Liganden.....	120
3.3.4	Transmetallierung von Ether-funktionalisierten Silber(I)-Komplexen mit [Rh(μ -Cl)(cod)] ₂	125
3.3.5	Zusammenfassung	128
3.4	Verschiedenes	130
3.4.1	Umsetzung von α -Aminosäureestern zu Ester-funktionalisierten Phenanthro[9,10- <i>d</i>]imidazolderivaten	130
3.4.2	Umsetzung von α -Aminosäuren zu Carboxyl-funktionalisierten Phenanthro[9,10- <i>d</i>]imidazolderivaten	131
3.4.3	„Der Ofen“	134
4	<i>Zusammenfassung und Ausblick</i>	141
5	<i>Experimenteller Teil</i>	146
5.1	Allgemeine Techniken	146
5.2	Charakterisierung der Verbindungen	147
5.3	1-Phenylethyl-substituierte NHCs	149
5.3.1	1-[(1 <i>S</i>)-1-Phenylethyl]phenanthro[9,10- <i>d</i>]imidazol (8).....	149
5.3.2	1-Methyl-phenanthro[9,10- <i>d</i>]imidazol (12).....	150
5.3.3	1-Benzyl-phenanthro[9,10- <i>d</i>]imidazol (13).....	151
5.3.4	1-Phenethyl-phenanthro[9,10- <i>d</i>]imidazol (14).....	152
5.3.5	1-Allyl-phenanthro[9,10- <i>d</i>]imidazol (15).....	153
5.3.6	3-Phenanthro[9,10- <i>d</i>]imidazol-1-yl-propionsäure (16)	153
5.3.7	Butylen-verbrücktes Di-Phenanthro[9,10- <i>d</i>]imidazol (18) und 4-Phenanthro[9,10- <i>d</i>]imidazol-1-yl-butylamin (17)	154
5.3.8	1-Butyl-3-[(1 <i>S</i>)-1-phenylethyl]phenanthro[9,10- <i>d</i>]imidazoliumbromid (19a · HBr)	155
5.3.9	1-Butyl-3-[(1 <i>S</i>)-1-phenylethyl]phenanthro[9,10- <i>d</i>]imidazoliumchlorid (19a · HCl)	156
5.3.10	1-Benzyl-3-[(1 <i>S</i>)-1-phenylethyl]phenanthro[9,10- <i>d</i>]imidazoliumbromid (19b · HBr)	157
5.3.11	1-Benzyl-3-[(1 <i>S</i>)-1-phenylethyl]phenanthro[9,10- <i>d</i>]imidazoliumchlorid (19b · HCl)	158
5.3.12	1-Benzyl-3-[(1 <i>S</i>)-1-phenylethyl]phenanthro[9,10- <i>d</i>]imidazoliumnitrat (19b · HNO ₃).....	159
5.3.13	1-Ethoxycarbonylmethyl-3-[(1 <i>S</i>)-1-phenylethyl]phenanthro[9,10- <i>d</i>]imidazoliumchlorid (19c · HCl).....	160
5.3.14	1-(2-Bromethyl)-3-[(1 <i>S</i>)-1-phenylethyl]phenanthro[9,10- <i>d</i>]imidazoliumchlorid (19d · HCl)	161

5.3.15	Alkylierung von 1-Methyl-phenanthro[9,10- <i>d</i>]imidazol mit α,α' -Dibrom- <i>m</i> -xylol zu 21b·2HBr	162
5.3.16	Alkylierung von 1-[1-Phenylethyl]-phenanthro[9,10- <i>d</i>]imidazol mit α,α' -Dibrom- <i>m</i> -xylol zu 21a·2HBr	163
5.3.17	1-Butyl-3-[(1 <i>S</i>)-1-phenylethyl]phenanthro[9,10- <i>d</i>]imidazolin-2-yliden (19a)	164
5.3.18	1-Benzyl-3-[(1 <i>S</i>)-1-phenylethyl]phenanthro[9,10- <i>d</i>]imidazolin-2-yliden (19b)	165
5.3.19	[1-Butyl-3-[(1 <i>S</i>)-1-phenylethyl]-2,3-dihydro-1H-phenanthro[9,10- <i>d</i>]imidazol-2-yl]-acetonitril (19a·MeCN)	166
5.3.20	Chloro-(1-Butyl-3-[(1 <i>S</i>)-1-phenylethyl]phenanthro[9,10- <i>d</i>]imidazolin-2-yliden)silber(I) (26)	167
5.3.21	Umsetzung von Imidazoliumbromid 19a·HBr mit Ag ₂ O	168
5.3.22	Chloro-[1-Benzyl-3-[(1 <i>S</i>)-1-phenylethyl]phenanthro[9,10- <i>d</i>]imidazolin-2-yliden]silber(I) (27)	169
5.3.23	Dichloro-[1-Butyl-3-[(1 <i>S</i>)-1-phenylethyl]phenanthro[9,10- <i>d</i>]imidazolin-2-yliden]-(C ₆ H ₆)ruthenium(II) (28)	170
5.3.24	Dichloro-[1-Benzyl-3-[(1 <i>S</i>)-1-phenylethyl]phenanthro[9,10- <i>d</i>]imidazolin-2-yliden]-(C ₆ H ₆)ruthenium(II) (29)	171
5.3.25	NMR-Versuch zur Umsetzung von 27 mit [IrCl ₂ Cp*] ₂ zu 37	172
5.3.26	Chloro-[1-Butyl-3-[(1 <i>S</i>)-1-phenylethyl]phenanthro[9,10- <i>d</i>]imidazolin-2-yliden]kupfer(I) (30)	173
5.3.27	Chloro-[1-Benzyl-3-[(1 <i>S</i>)-1-phenylethyl]phenanthro[9,10- <i>d</i>]imidazolin-2-yliden]kupfer(I) (31)	174
5.3.28	Chloro-[1-Ethoxycarbonylmethyl-3-[(1 <i>S</i>)-1-phenylethyl]phenanthro[9,10- <i>d</i>]imidazolin-2-yliden]kupfer(I) (32)	175
5.3.29	Chloro(η^4 -1,5-cod)[1-butyl-3-[(1 <i>S</i>)-1-phenylethyl]phenanthro[9,10- <i>d</i>]imidazolin-2-yliden]rhodium(I) (33)	176
5.3.30	Chloro(η^4 -1,5-cod)[1-benzyl-3-[(1 <i>S</i>)-1-phenylethyl]phenanthro[9,10- <i>d</i>]imidazolin-2-yliden]rhodium(I) (34)	177
5.3.31	Chloro(η^4 -1,5-cod)[1-ethoxycarbonylmethyl-3-[(1 <i>S</i>)-1-phenylethyl]phenanthro[9,10- <i>d</i>]imidazolin-2-yliden]rhodium(I) (35)	178
5.4	Difluor-1-phenylethyl-substituierte NHCs	180
5.4.1	1-[1-(2,5-Difluor-phenyl)-ethyl]-phenanthro[9,10- <i>d</i>]imidazol (43)	180
5.4.2	1-[1-(3,4-Difluor-phenyl)-ethyl]-phenanthro[9,10- <i>d</i>]imidazol (44)	181
5.4.3	1-Benzyl-3-[(2,5-Difluor-phenyl)ethyl]phenanthro[9,10- <i>d</i>]imidazoliumchlorid (45·HCl)	182

5.4.4	1-Benzyl-3-[(3,4-Difluor-phenyl)ethyl]phenanthro[9,10- <i>d</i>]imidazoliumchlorid (46·HCl)	183
5.4.5	1-Benzyl-3-[(2,5-Difluor-phenyl)ethyl]phenanthro[9,10- <i>d</i>]imidazolin-2-yliden (45)	185
5.4.6	1-Benzyl-3-[(3,4-Difluor-phenyl)ethyl]phenanthro[9,10- <i>d</i>]imidazolin-2-yliden (46)	186
5.4.7	Chloro-(1-Benzyl-3-[(2,5-Difluor-phenyl)ethyl]phenanthro[9,10- <i>d</i>]imidazolin-2-yliden)- kupfer(I) (47).....	187
5.4.8	Chloro-(1-Benzyl-3-[(3,4-Difluor-phenyl)ethyl]phenanthro[9,10- <i>d</i>]imidazolin-2-yliden)- kupfer(I) (48).....	188
5.4.9	Chloro(η^4 -1,5-cod)(1-benzyl-3-[(2,5-Difluor-phenyl)ethyl]phenanthro[9,10- <i>d</i>]imidazolin-2- yliden)rhodium(I) (49)	189
5.4.10	Chloro(η^4 -1,5-cod)(1-benzyl-3-[(3,4-Difluor-phenyl)ethyl]phenanthro[9,10- <i>d</i>]imidazolin-2- yliden)rhodium(I) (50)	191
5.5	Ether- und Hydroxy-funktionalisierte NHCs.....	193
5.5.1	2-Phenanthro[9,10- <i>d</i>]imidazol-1-yl-propanol (54)	193
5.5.2	2-Phenanthro[9,10- <i>d</i>]imidazol-1-yl-butanol (53)	194
5.5.3	3-Methyl-2-phenanthro[9,10- <i>d</i>]imidazol-1-yl-butanol (55).....	195
5.5.4	2-Phenanthro[9,10- <i>d</i>]imidazol-1-yl-phenylpropanol (56)	195
5.5.5	2-Phenanthro[9,10- <i>d</i>]imidazol-1-yl-1-phenylethanol (57).....	196
5.5.6	1-(1-Methoxymethyl-propyl)-1H-phenanthro[9,10- <i>d</i>]imidazol (58).....	197
5.5.7	1-Benzyl-3-(1-hydroxymethyl-propyl)-3H-phenanthro[9,10- <i>d</i>]imidazoliumchlorid (62)..	198
5.5.8	1-Benzyl-3-(1-methoxymethyl-propyl)-3H-phenanthro[9,10- <i>d</i>]imidazoliumchlorid (59)	199
5.5.9	1-Benzyl-3-(1-benzyloxymethyl-propyl)-3H-phenanthro[9,10- <i>d</i>]imidazoliumchlorid (65)	201
5.5.10	1-Butyl-3-(1-hydroxymethyl-propyl)-3H-phenanthro[9,10- <i>d</i>]imidazoliumbromid (63)...	202
5.5.11	1-Butyl-3-(1-methoxymethyl-propyl)-3H-phenanthro[9,10- <i>d</i>]imidazoliumchlorid (64) ..	202
5.5.12	1-Ethoxycarbonylmethyl-3-(1-hydroxymethyl-propyl)-3H-phenanthro[9,10- <i>d</i>]- imidazoliumbromid (60).....	203
5.5.13	1-Benzyl-3-(1-methoxymethyl-2-methyl-propyl)-3H-phenanthro[9,10- <i>d</i>]- imidazoliumchlorid (61).....	204
5.5.14	Chloro-(1-Benzyl-3-(1-methoxymethyl-2-methyl-propyl)phenanthro[9,10- <i>d</i>]imidazolin-2- yliden)silber(I) (66).....	205
5.5.15	Chloro(η^4 -1,5-cod)(1-Benzyl-3-(1-methoxymethyl-2-methyl-propyl)phenanthro[9,10- <i>d</i>]- imidazolin-2-yliden)rhodium(I) (69).....	206
5.6	Verschiedenes	207
5.6.1	2-Phenanthro[9,10- <i>d</i>]imidazol-1-yl-propionsäuremethylester (70).....	207

5.6.2	3-Methyl-2-phenanthro[9,10- <i>d</i>]imidazol-1-yl-buttersäure (72)	208
6	Anhang	209
6.1	Röntgenstrukturdaten	209
6.1.1	1-[(1 <i>S</i>)-1-Phenylethyl]phenanthro[9,10- <i>d</i>]imidazol (8)	209
6.1.2	1-Butyl-3-[(1 <i>S</i>)-1-phenylethyl]phenanthro[9,10- <i>d</i>]imidazoliumbromid (19a·HBr)	211
6.1.3	1,3-Dimethyl-phenanthro[9,10- <i>d</i>]imidazoliumiodid (20)	213
6.1.4	1-Butyl-2-(1-phenylethyl)-phenanthro[9,10- <i>d</i>]imidazol (25)	215
6.1.5	Bromo-(1-Butyl-3-[(1 <i>S</i>)-1-phenylethyl]phenanthro[9,10- <i>d</i>]imidazolin-2-yliden)silber(I) (26a)	218
6.1.6	Chloro-(1-Butyl-3-[(1 <i>S</i>)-1-phenylethyl]phenanthro[9,10- <i>d</i>]imidazolin-2-yliden)silber(I) (26)	221
6.1.7	Dichloro-[1-Butyl-3-[(1 <i>S</i>)-1-phenylethyl]phenanthro[9,10- <i>d</i>]imidazolin-2-yliden]- (C ₆ H ₆)ruthenium(II) (28)	224
6.1.8	Dichloro-[1-Benzyl-3-[(1 <i>S</i>)-1-phenylethyl]phenanthro[9,10- <i>d</i>]imidazolin-2-yliden]- (C ₆ H ₆)ruthenium(II) (29)	227
6.1.9	Bromo-(1-Benzyl-3-(1-phenylethyl)phenanthro[9,10- <i>d</i>]imidazolin-2-yliden)kupfer(I) (31a).	233
6.1.10	(Chloro/Bromo)(η^4 -1,5-cod)(1-benzyl-3-(1-phenylethyl)phenanthro[9,10- <i>d</i>]imidazolin-2- yliden)rhodium(I) (34/34a)	235
6.1.11	Bromo(η^4 -1,5-cod)(1-butyl-3-(1-phenylethyl)phenanthro[9,10- <i>d</i>]imidazolin-2-yliden)- rhodium(I) (33a)	238
6.1.12	(Chloro/Bromo)(η^4 -1,5-cod)(1-ethoxycarbonylmethyl-3-(1-phenylethyl)- phenanthro[9,10- <i>d</i>]imidazolin-2-yliden)rhodium(I) (35/35a)	240
6.1.13	(Chloro)(η^4 -1,5-cod)(1-ethoxycarbonylmethyl-3-(1-phenylethyl)- phenanthro[9,10- <i>d</i>]imidazolin-2-yliden)rhodium(I) (35)	243
6.1.14	Iodo(η^4 -1,5-cod)(1-butyl-3-(1-phenylethyl)phenanthro[9,10- <i>d</i>]imidazolin-2-yliden)- rhodium(I) (33b)	245
6.1.15	(Chloro/Bromo)(η^4 -1,5-cod)(1-benzyl-3-(1-phenylethyl)phenanthro[9,10- <i>d</i>]imidazolin-2- yliden)iridium(I) (36/36a)	248
6.1.16	Molekülstruktur des Iridium(III)-Komplexes 37	250
6.1.17	Molekülstruktur des Palladiumkomplexes 38/38a	253
6.1.18	Molekülstruktur des Palladiumkomplexes 40	256
6.1.19	Chloro(η^4 -1,5-cod)(1-benzyl-3-[(3,4-difluor-phenyl)ethyl]phenanthro[9,10- <i>d</i>]imidazolin-2- yliden)rhodium(I) (50)	259
6.1.20	2-Phenanthro[9,10- <i>d</i>]imidazol-1-yl-phenylpropanol (56)	262

6.1.21	1-Benzyl-3-(1-methoxymethyl-2-methyl-propyl)-3H-phenanthro- [9,10- <i>d</i>]imidazoliumbromid/iodid (61)	264
6.1.22	1-Ethoxycarbonylmethyl-3-(1-hydroxymethyl-propyl)-3H-phenanthro- [9,10- <i>d</i>]imidazoliumbromid (60)	266
6.1.23	Chloro-(1-Benzyl-3-(1-methoxymethyl-propyl)phenanthro[9,10- <i>d</i>]imidazolin-2-yliden)- silber(I) (67)	269
6.1.24	Bromo-(1-Butyl-3-(1-methoxymethyl-propyl)phenanthro[9,10- <i>d</i>]imidazolin-2-yliden)- silber(I) (68)	273
6.1.25	Chloro(η^4 -1,5-cod)(1-Benzyl-3-(1-methoxymethyl-2-methyl-propyl)phenanthro[9,10- <i>d</i>]- imidazolin-2-yliden)rhodium(I) (69)	278
6.1.26	2-Phenanthro[9,10- <i>d</i>]imidazol-1-yl-propionsäuremethylester (70)	281
6.2	Verzeichnis der dargestellten Moleküle	284
6.3	Abkürzungsverzeichnis	289
7	<i>Literaturverzeichnis</i>	291

1 Einleitung

Der Begriff Carben bezeichnet das elektronisch neutrale Methylen ($\text{H}_2\text{C}:$) und seine Derivate, bei denen der Kohlenstoff kovalent an zwei monovalente Gruppen oder eine divalente Gruppe gebunden ist und zwei freie Elektronen trägt.² Diese können dabei gepaart (Singulett-Zustand) oder ungepaart (Triplett-Zustand) vorliegen. Carbene besitzen aufgrund ihrer elektronischen Situation eine sehr hohe Reaktivität, und treten meistens nur als reaktive Zwischenstufen in chemischen Reaktionen auf. Über viele Jahrzehnte haben Forschungsgruppen erfolglos versucht, stabile Carbene herzustellen und zu isolieren. Ein wichtiger Fortschritt gelang Wanzlick *et al.* und Öfele unabhängig voneinander im Jahr 1968 mit der Darstellung der ersten Metallkomplexe mit N-heterocyclischen Carbenliganden (**Abbildung 1, II und IV**).^{3,4}

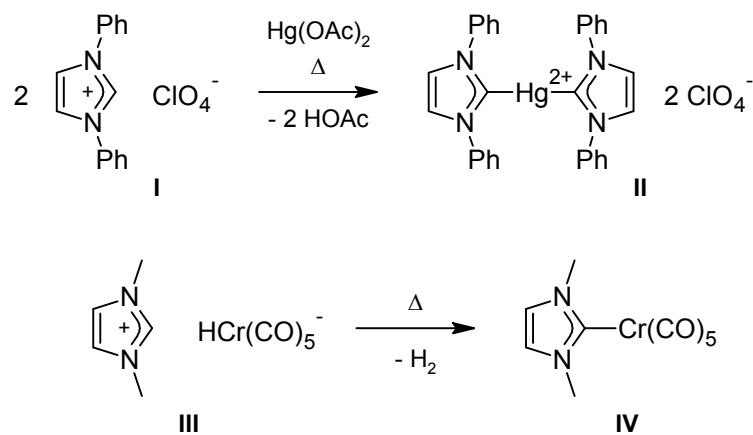


Abbildung 1. Von Wanzlick *et al.*³ (**II**) und Öfele⁴ (**IV**) dargestellte Metallkomplexe mit N-heterocyclischen Carbenliganden.

N-heterocyclische Carbene (NHCs) sind cyclische Carbene mit mindestens einem Stickstoffatom im Ring. In beiden Arbeiten wurde das Carben jedoch nur *in situ* durch Deprotonierung des entsprechenden Imidazoliumsalzes (**I** und **III**) hergestellt und durch Bindung an das jeweilige Metall abgefangen.

Der Durchbruch in der Carben-Chemie gelang Arduengo *et al.* im Jahre 1991 mit der Darstellung und Isolierung des ersten freien N-heterocyclischen Carbens.⁵ Die Forschung entstand aus einem Industrieprojekt der Firma DuPont, bei dem Imidazolin-2-thione als Vernetzer für Autolacke benötigt wurden. Um die Verbindungen möglichst einfach und kostengünstig herzustellen, wurde eine Syntheseroute erarbeitet, bei der Imidazoliumsalze in Gegenwart von Schwefel deprotoniert werden und das *in situ* gebildete Carben als entsprechendes Thion abgefangen wird. Da man annahm, dass die freien Carbene sehr reaktive Zwischenstufen sind, wurde diese Reaktion im Labor unter strengem Luft- und Feuchtigkeitsausschluss durchgeführt. Im technischen Maßstab, bei dem dies nicht so gründlich erfolgen konnte, blieb die Ausbeute der Reaktion jedoch sehr hoch. Das intermediäre Carben musste somit stabiler sein als zuerst angenommen.⁶ Folgeversuche führten danach zur ersten Isolierung eines freien N-heterocyclischen Carbens im Jahre 1991 durch Deprotonierung eines Imidazoliumsalzes (**Abbildung 2, VI**).

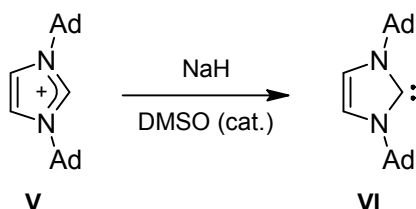


Abbildung 2. Darstellung des ersten freien N-heterocyclischen Carbens **VI** durch Arduengo *et al.* (Ad = Adamantyl).⁵

Auch Wanzlick *et al.* hatten zuvor versucht, freie Carbene durch Deprotonieren der entsprechenden Salze darzustellen. Anders als die Gruppe um Arduengo verwendeten sie dabei jedoch gesättigte Imidazoliniumsalze. Versuche, diese zu deprotonieren, resultierten damals in der Isolierung der Dimerisierungsprodukte, der Entetramine **VII** (**Abbildung 3**).^{7,8}

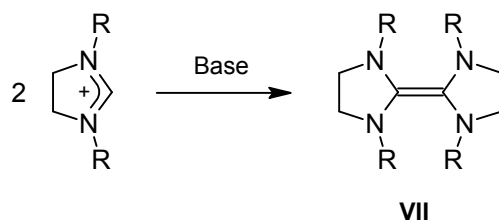


Abbildung 3. Deprotonierung von Imidazoliumsalzen unter Bildung von Entetraminen.

Aufgrund der ungewöhnlichen Reaktivität der Entetramine ging man zunächst davon aus, dass diese im Gleichgewicht mit den entsprechenden freien Carbenen stehen (sogenanntes Wanzlick-Gleichgewicht).⁸⁻¹⁰ Spätere Kreuzungsexperimente von Lemal *et al.* und Winberg *et al.* widerlegten dies jedoch für diese Verbindungen.^{11,12}

Anders ist dies im Fall von benzanellierten N-heterocyclischen Carbenen. Im Jahr 2000 konnten Hahn *et al.* ein Gleichgewicht zwischen dem Entetramin **VIII** und seinem „Monomer“ **IX** nachweisen (**Abbildung 4**).¹³

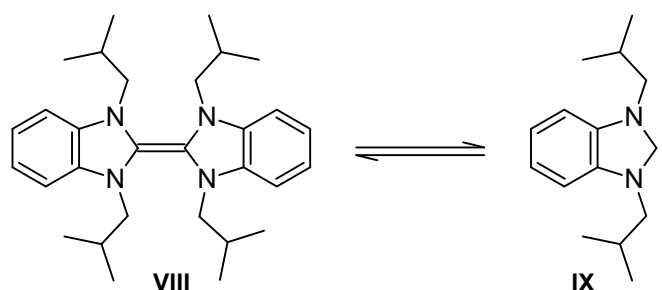


Abbildung 4. Von Hahn *et al.* gefundenes Gleichgewicht zwischen dem benzanellierten Entetramin **VIII** und dem entsprechenden freien Carben **IX**.

Bei NHCs handelt es sich um gewinkelte Singulett-Carbene. Die zwei freien Elektronen liegen gepaart in einem sp^2 -artigen Orbital (σ -Orbital) vor, während das p_π -Orbital unbesetzt ist (**Abbildung 5**).

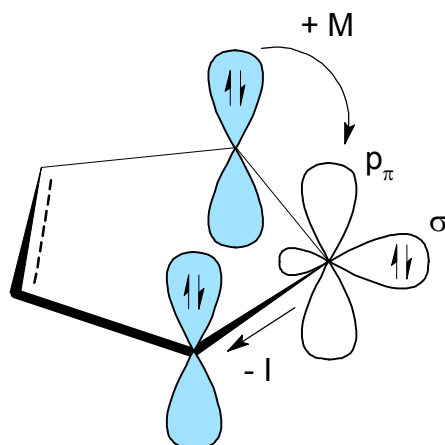


Abbildung 5. Vereinfachte Darstellung der stabilisierenden Effekte in N-heterocyclischen Carbenen. Blau (bzw. grau) dargestellt sind die freien Elektronenpaare der Stickstoffatome.

Die außergewöhnlich hohe Stabilität dieser Carbenklasse wird mit den elektronischen Eigenschaften der Stickstoffatome begründet. Durch deren negativen induktiven Effekt wird das besetzte σ -Orbital (HOMO) in der Energie abgesenkt. Durch die gleichzeitige Wechselwirkung der freien Elektronenpaare der Stickstoffatome, wird das leere p_π -Orbital (LUMO) in der Energie angehoben, der HOMO-LUMO-Abstand somit vergrößert.^{14,15}

Da Imidazole und deren Derivate vielfältige Anwendungsmöglichkeiten besitzen, gibt es verschiedene etablierte Methoden diese herzustellen. In der Literatur finden sich einige Übersichtsartikel zu der Darstellung und Verwendung von Imidazoliumsalzen und N-heterocyclischen Carbenen.^{14–20} Hier soll nur auf die für diese Arbeit wichtigen eingegangen werden.

Eine der einfachsten Möglichkeiten ist dabei die Umsetzung eines 1,2-Diketons, wie z. B. Glyoxal (**X**), mit einem Amin und Formaldehyd (**Abbildung 6**).

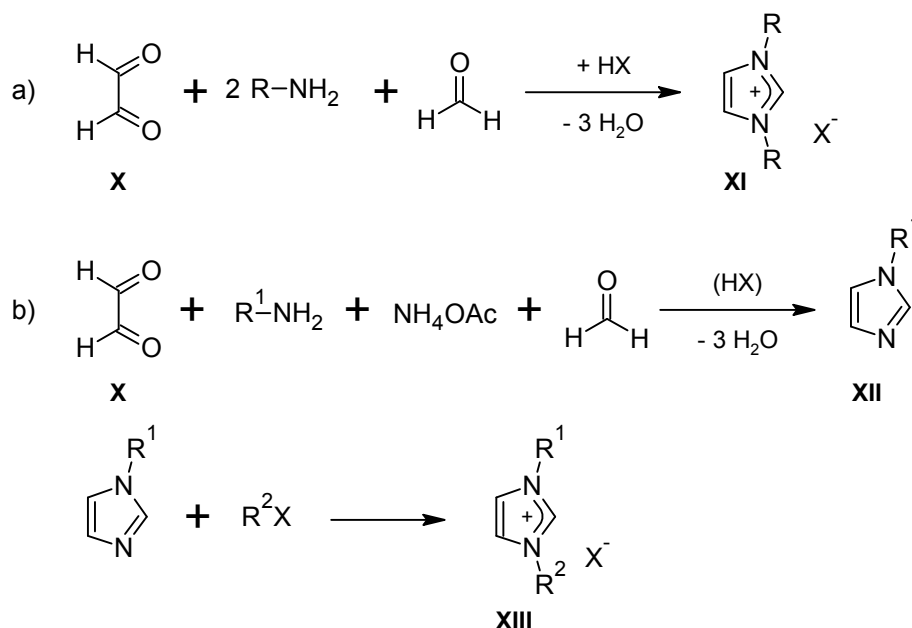


Abbildung 6. Zwei mögliche Methoden zur Darstellung von Imidazoliumsalzen durch Kondensation eines 1,2-Diketons (Glyoxal, **X**) mit Amin und Formaldehyd.

Auf diese Weise sind symmetrische Imidazoliumsalze (**XI**) in einem Schritt zugänglich (a). Imidazoliumsalze mit unsymmetrischem Substitutionsmuster (**XIII**) sind durch eine zweistufige Synthese darstellbar (b). Dazu wird das 1,2-Diketon im ersten Schritt mit einem Amin und einer Ammoniak-Quelle zum entsprechenden Imidazol **XII** umgesetzt. Durch nachfolgende Alkylierung ist eine große Bandbreite unsymmetrischer Imidazoliumsalze (**XIII**) zugänglich. Durch Deprotonieren mit einer starken Base (NaH, KO^tBu, ...) lassen sich diese zu den entsprechenden Carbenen umsetzen.

Zur Vermeidung der Dimerisierung war das erste NHC (**VI**) auch mit sterisch anspruchsvollen Adamantyl-Resten an den N-Atomen versehen.⁵ In der Folgezeit wurde jedoch festgestellt, dass die Größe der Substituenten nur einen untergeordneten Einfluss auf die Stabilität ungesättigter Imidazolin-2-ylidene (systematische Nomenklatur für NHCs)¹⁴ hat. Anders ist dies bei gesättigten Imidazolidin-2-ylidenen. Während Wanzlick *et al.* nur die entsprechenden Dimere beobachteten, konnte die Gruppe um Arduengo 1995 auch hier das erste freie

Carben, mit sterisch anspruchsvollen Mesitylresten an den N-Atomen, darstellen und kristallisieren.²¹

Auch bei benzanellierten NHCs konnte ein sterischer Einfluss der Substituenten auf die Dimerisierungsneigung festgestellt werden.²²

Allgemein lässt sich sagen, dass ungesättigte Imidazolin-2-ylidene eine hohe Stabilität gegenüber Dimerisierung aufweisen, während gesättigte Imidazolidin-2-ylidene mit sterisch weniger anspruchsvollen Substituenten nur als Dimere isoliert werden können. Benzanellierte NHCs nehmen eine Mittelstellung ein, wobei sogar Gleichgewichte zwischen freien NHCs und ihren Dimeren beobachtet werden können (s.o.).¹³ Ein ähnliches Verhalten zeigt sich bei der Reaktivität der freien Carbene gegenüber CH-aciden Verbindungen wie z. B. Acetonitril. Die Deprotonierung von Imidazolinium- und Benzimidazoliumsalzen in Acetonitril führt meist zu den entsprechenden Insertionsprodukten (**XIV** und **XV**), während ungesättigte Imidazolin-2-ylidene üblicherweise nicht mit Acetonitril reagieren (**Abbildung 7**).^{23,24}

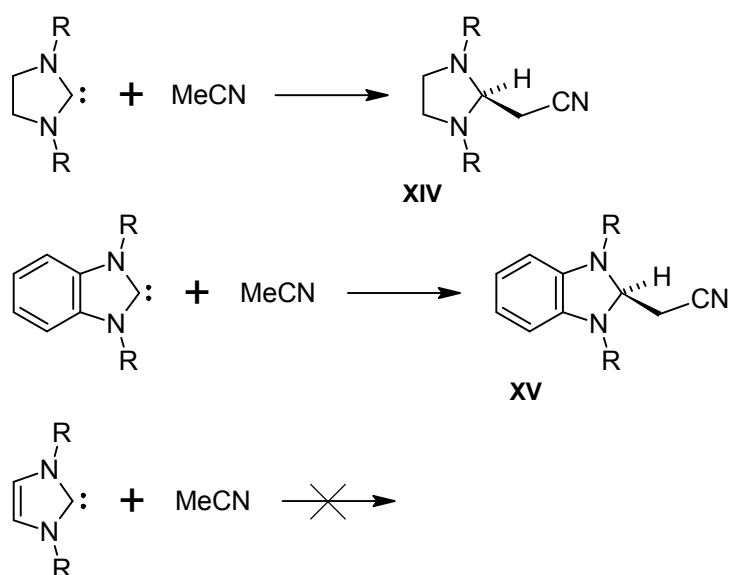


Abbildung 7. Umsetzung von verschiedenen freien Carbenen mit Acetonitril unter CH-Insertion.

Warum die ungesättigten NHCs stabiler gegenüber Dimerisierung und Reaktion mit CH-aciden Verbindungen sind als ihre gesättigten bzw. benzanellierten Derivate ist Gegenstand zahlreicher Untersuchungen. Viele experimentelle und theoretische Publikationen bestätigen diesen Zusammenhang und gründen ihn auf veränderte elektronische Effekte. Auch die mögliche Delokalisierung der Elektronen über das π -System wird als zusätzlich stabilisierender Faktor diskutiert.^{25–29}

Die unterschiedliche elektronische Situation am Carben-C-Atom geht einher mit signifikanten Unterschieden in den NCN-Winkeln der freien Carbene und den ^{13}C -NMR-Verschiebungen des Carben-Zentrums (**Tabelle 1**):^{30–32}

Tabelle 1. Vergleich der NCN-Winkel und ^{13}C -NMR chemischer Verschiebungen verschiedener Typen von N-heterocyclischen Carbenen.

	NCN-Winkel freier Carbene	^{13}C -NMR-Verschiebung des Carben-Zentrums
Imidazolin-2-ylidene	101 - 103°	205 - 220 ppm
Benzimidazolin-2-ylidene	$\approx 104^\circ$	225 - 231 ppm
Imidazolidin-2-ylidene	104 - 107°	235 - 245 ppm

Auch hier zeigt sich, dass sich die elektronische Situation von Benzimidazolin-2-ylidenen zwischen die der Imidazolin- und der Imidazolidin-2-ylidene einordnen lässt.

Freie Fünfring-NHCs reagieren mit Wasser unter Hydrolyse einer CN-Bindung, sind aber inert gegenüber Sauerstoff und anderen Oxidationsmitteln. Die oft erwähnte Luftempfindlichkeit ist vermutlich Hydrolyseempfindlichkeit.³³

Ihre größte Bedeutung haben die NHCs als Liganden für Übergangsmetalle erlangt. Bedingt durch das freie Elektronenpaar sind sie typische Zwei-Elektronen-Donoren, wie z. B. Phosphane oder Amine. Vom Imidazol abgeleitete NHCs werden dabei als sehr starke σ -Donoren mit nur schwachem π -Akzeptor-Verhalten

angesehen.³⁴ Mittlerweile sind von fast allen Übergangsmetallen NHC-Komplexe bekannt, von denen viele eine hohe katalytische Aktivität zeigen.^{17,19,20}

Freie N-heterocyclische Carbene sind sehr starke Basen, mit pK_s -Werten der entsprechenden Imidazoliumsalze von ca. 18 bis 25.^{35,36} Es liegt somit auch nahe, die Verbindungen für basenkatalysierte organische Reaktionen zu verwenden. Dabei sind verschiedene Reaktionstypen wie z. B. Umesterung/Acylierung oder Amidierung möglich.^{37,38} Interessant sind auch enantioselektive C-C-Knüpfungen. So kann z. B. die Benzoin-Addition oder die verwandte Stetter-Reaktion mit einem NHC statt Cyanid als Katalysator mit teilweise sehr hoher Enantioselektivität durchgeführt werden (**Abbildung 8**).^{39,40} Diese Reaktionen verlaufen über eine sogenannte Umpolung, bei der im ersten Schritt die Polarität der Carbonylgruppe umgekehrt wird.

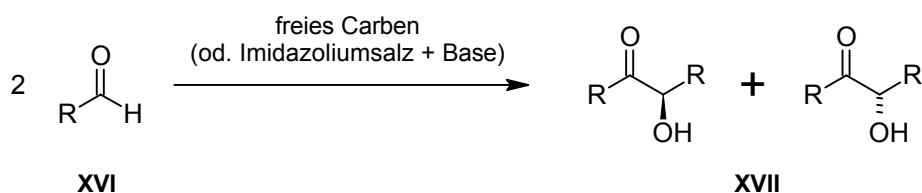


Abbildung 8. Durch ein N-heterocyclisches Carben katalysierte Benzoin-Addition eines Aldehyds **XVI**.

In der Natur hat sich dieses Prinzip seit langem bewährt. So ist das Vitamin B₁ (Thiamin) mit einem Thiazolium-Kation ausgestattet, das als intermediäres freies Carben ähnliche Reaktionen katalysiert.⁴¹⁻⁴³

Nachdem N-heterocyclische Carbene als Liganden in der Organometallchemie etabliert waren, wurden die Untersuchungen schnell auf chirale Verbindungen ausgedehnt. Das erste Beispiel für ein chirales NHC stammt von Herrmann *et al.* aus dem Jahre 1996.⁴⁴ Das Imidazoliumsalz (**XVIII** in **Abbildung 9**) wurde durch eine einfache Eintopfreaktion ausgehend von Glyoxal, Formaldehyd und enantiomerenreinem 1-Phenylethylamin, einem sehr kostengünstigen chiralen Amin, dargestellt und erfolgreich in der Hydrosilylierung von Ketonen getestet.

Obwohl der Enantiomerenüberschuss (ee) mit ca. 30 % noch sehr niedrig war, zeigte sich schon hier das Potential der Verbindungen. In den Folgejahren wurde eine Vielzahl von chiralen NHC-Liganden dargestellt und mit Metallvorstufen umgesetzt. Eine kleine Auswahl verschiedener chiraler NHCs ist in **Abbildung 9** gezeigt.⁴⁵

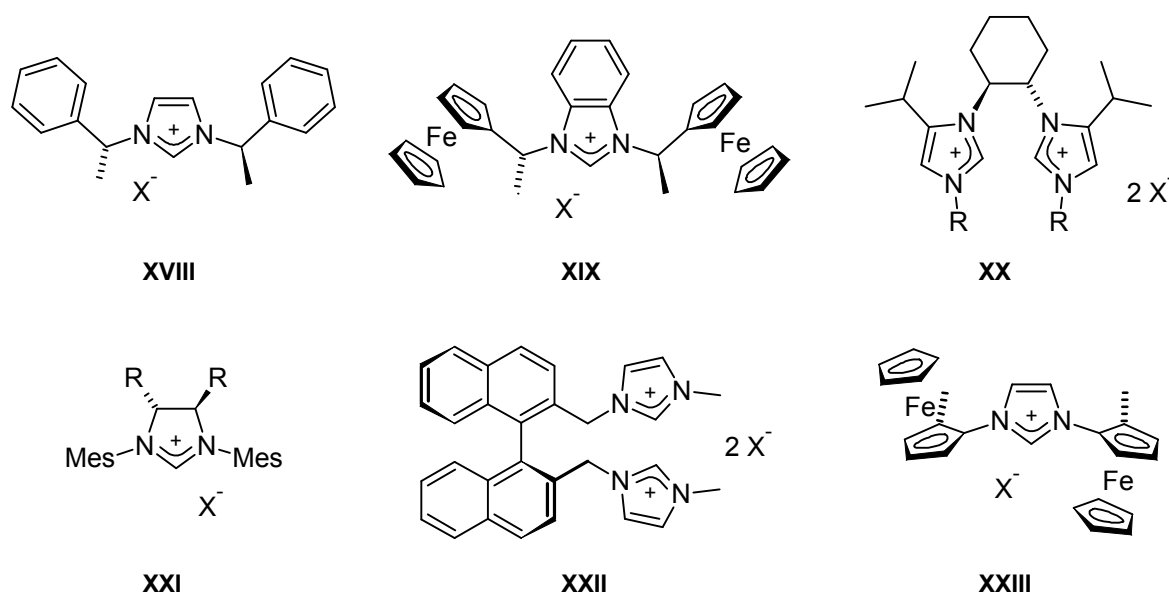


Abbildung 9. Einige Beispiele für chirale N-heterocyclische Carbenliganden (gezeigt sind die entsprechenden Imidazoliumsalze).

Verbindungen **XVIII**⁴⁴, **XIX**⁴⁶ und **XX**⁴⁷ sind Beispiele für Liganden mit chiralen N-Substituenten. Diese haben den Vorteil, dass sie sich relativ einfach aus entsprechenden chiralen Aminen darstellen lassen. Eine weitere Klasse von chiralen NHCs, mit dem chiralen Zentrum im Rückgrat des Heterocyclus, stellt Verbindung **XXI**⁴⁸ dar. Wie die Verbindungen **XXII**⁴⁹ und **XXIII**⁵⁰ zeigen, sind auch Systeme mit axialer, bzw. planarer Chiralität möglich.

Eine der wichtigsten katalytischen Transformationen ist die enantioselektive Hydrierung von C=C-, C=O- und C=N-Doppelbindungen.^{51–53} Dadurch sind chirale Alkane, Alkohole und Amine zugänglich, die für verschiedenste Anwendungen von Bedeutung sind. Erstaunlicherweise finden sich gerade auf diesem Gebiet sehr wenige NHC-Komplexe, die mit hoher Enantioselektivität

hydrieren können. Der vielleicht beste chirale NHC-Hydrierkatalysator wurde von Burgess *et al.* im Jahre 2001 publiziert.⁵⁴ Dabei handelt es sich um einen gemischten NHC-Oxazolin-Liganden, bei dem die chirale Information am Oxazolinring sitzt (**Abbildung 10, XXIV**). Dieser ist strukturell ähnlich aufgebaut wie der berühmte Hydrierkatalysator von Crabtree (**XXV**)⁵⁵ und zeigt wie dieser eine hohe Aktivität bei der Hydrierung von Alkenen. Auch die Selektivität dieses Systems ist mit Enantiomerenüberschüssen von über 90 % sehr hoch. Ein weiterer Vorteil ist die modulare Synthese der Verbindungen, wodurch sehr viele ähnliche Komplexe auf ihre Aktivität und Selektivität hin untersucht werden konnten, wobei je nach Substitutionsmuster teilweise drastische Unterschiede festgestellt wurden (Ausbeute von 12 bis 99 %, ee von 13 bis 98 %).⁵⁶

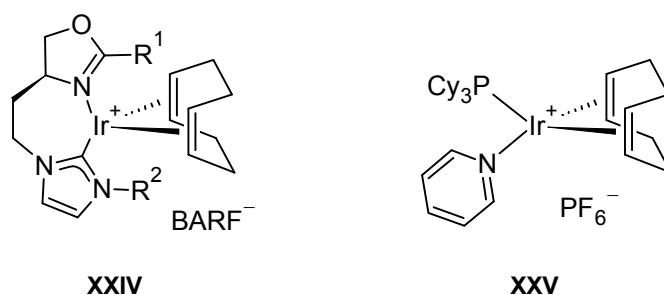


Abbildung 10. Links: Von Burgess *et al.* dargestellter Iridiumkomplex **XXIV** mit einem gemischten NHC-Oxazolin-Liganden (BARF⁻ = Tetrakis(3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl)borat). Rechts: „Crabtree-Katalysator“ **XXV**.

Eine andere Möglichkeit C=O- (und C=N-)Doppelbindungen zu hydrieren ist die Transferhydrierung.^{57,58} Dabei wird kein elementarer Wasserstoff sondern ein Wasserstoffdonor eingesetzt. Dies ist in den meisten Fällen 2-Propanol (**XXVII**), welches zu Aceton (**XXIX**) umgesetzt wird (**Abbildung 11**).

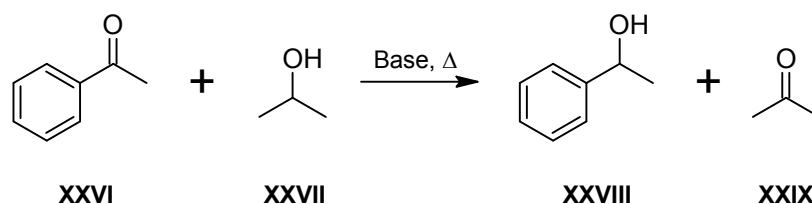


Abbildung 11. Schema der Transferhydrierung von Acetophenon (**XXVI**) mit 2-Propanol als H_2 -Donor.

Oft wird auch eine Mischung aus Triethylamin und Ameisensäure als H_2 -Donor verwendet.⁵⁸ Um das Reaktionsgleichgewicht auf die Produktseite zu schieben, wird der Wasserstoffdonor meistens als Lösemittel eingesetzt. Hier hat man zwar den Vorteil auf Wasserstoffgas verzichten zu können, jedoch benötigt diese Reaktion oft weit harschere Bedingungen, wie die Zugabe einer starken Base und hohe Temperaturen (oft unter Rückfluss), was weder für die Stabilität des Katalysators noch für dessen Selektivität förderlich ist. Und auch hier gibt es nur sehr wenige Beispiele für NHC-Komplexe, die die Hydrierung mit hoher Enantioselectivität katalysieren. Zwei der besten Systeme sind in **Abbildung 12** gezeigt (**XXX** und **XXXI**).

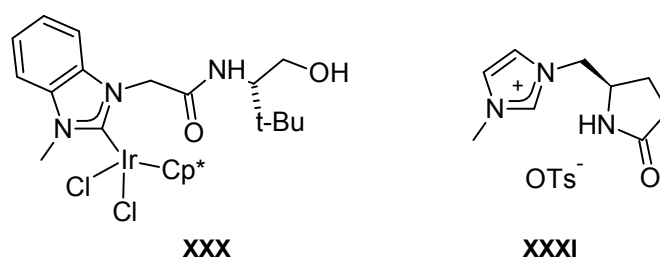


Abbildung 12. Von Sakaguchi *et al.* (**XXX**) und Vo-Thanh *et al.* (**XXXI**) dargestellte NHC-Komplexe bzw. Imidazoliums Salze für die Transferhydrierung von Acetophenon.

Wie bei dem oben erwähnten System von Burgess *et al.* haben auch diese Systeme zusätzliche Koordinationsstellen, welche eine Chelatisierung während der Katalyse ermöglichen. Der Iridiumkomplex **XXX** von Sakaguchi *et al.* zeigte bei der Transferhydrierung von Acetophenon einen Enantiomerenüberschuss (ee) von ca. 60 % bei knappen 60 % Umsatz.⁵⁹ Das Imidazoliumsalz **XXXI** von Vo-Thanh *et al.*

wurde *in situ* mit einer Base und $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{cod})]_2$ umgesetzt und erreichte in der gleichen Reaktion einen ee von 80 % bei 90 % Umsatz.⁶⁰

Warum ist es so schwierig passende NHC-Liganden für die enantioselektive Hydrierung und Transferhydrierung zu finden?

Über die letzten Jahre hat sich gezeigt, dass die, bei chiralen Phosphanliganden etablierten, strukturellen Erfordernisse sich nicht einfach auf NHCs übertragen lassen. Allgemein muss die chirale Information effektiv vom Liganden auf das Substrat übertragen werden. Oft verwendet man NHCs mit chiralen *N*-Substituenten, da diese im Vergleich zu anderen Systemen viel leichter zugänglich sind. Ein mögliches Problem dabei ist die freie Drehbarkeit der Substituenten um die CN-Bindung, wodurch keine definierte Umgebung um das Metallatom vorliegt.^{45,61} Dies zeigt sich auch in der Tatsache, dass die besten NHC-Liganden für die Hydrierung und Transferhydrierung zusätzliche Koordinationsstellen am chiralen Substituenten besitzen, durch die dieser am Metall fixiert werden kann. Um das Problem der freien Drehbarkeit auf andere Art zu umgehen, wurden von vielen Gruppen NHC-Liganden mit fixierten Substituenten dargestellt und oft erfolgreich in katalytischen Anwendungen getestet (drei Beispiele sind in **Abbildung 13** dargestellt).

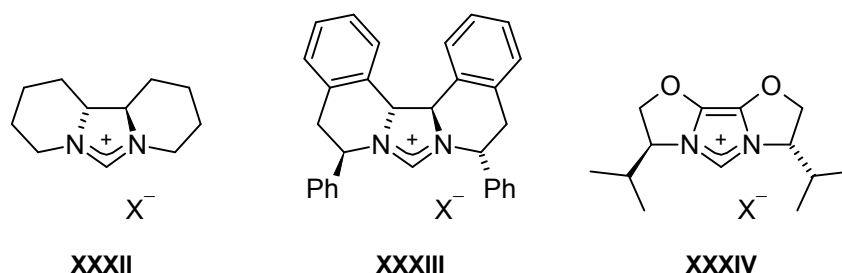


Abbildung 13. Beispiele für chirale Imidazoliumsalze mit eingeschränkter Flexibilität. Links und Mitte: Herrmann *et al.*^{61,62} Rechts: Glorius *et al.*⁶³

Die größten Probleme an diesem Ansatz sind, dass dadurch die Synthese des Liganden oft erschwert und vor allem die Vielfalt eingeschränkt wird. So erfordert z. B. die Darstellung des Imidazoliumsalzes **XXXII** in **Abbildung 13** eine 6-stufige Synthese und Racematspaltung mit insgesamt nur 13 % Ausbeute. Wie oben schon erwähnt zeigt sich sehr oft, dass schon kleine Variationen am Substrat einen großen Einfluss auf die Aktivität und Selektivität des Katalysators haben. Deswegen ist es sehr wichtig auch den Katalysator zur Anpassung ans jeweilige Substrat möglichst einfach variieren zu können.

2 Zielsetzung

In der Einleitung wurden verschiedene Beispiele für chirale N-heterocyclische Carbene gezeigt. Als möglicher Grund für die oft schlechte Enantioselektivität wurde die mögliche Rotation der N-Substituenten um die CN-Einfachbindung genannt. Um dies zu verhindern verwenden viele Gruppen NHCs mit zusätzlichen Koordinationstellen am N-Substituenten oder fest verankerten chiralen Substituenten. Basierend auf den bisherigen Erkenntnissen war das Ziel dieser Arbeit einen möglichst einfachen Weg zu N-heterocyclischen Carbenliganden zu finden, bei denen das chirale Zentrum im N-Substituenten sitzt und dieser nicht zur Rotation um die CN-Bindung befähigt ist. Um die Synthese einfach zu halten und die Vielfalt möglicher Liganden nicht einzuschränken, wollten wir die Substituenten nicht verankern sondern die Rotation durch die Wahl eines sterisch anspruchsvollen Rückgrates verhindern (**Abbildung 14**).

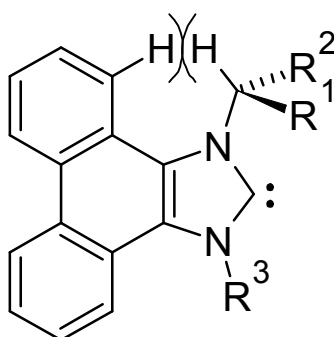


Abbildung 14. Phenanthro-anelliertes N-heterocyclisches Carben.

Phenanthren als Rückgrat hatte dabei verschiedene Vorteile. Es ist ein planares, starres System mit C₂-Symmetrie, wodurch keine weitere Flexibilität eingeführt und die NMR-Spektren nicht unnötig verkompliziert werden. Außerdem kann es auf verschiedenen Wegen (z. B. durch Bromierung) weiter funktionalisiert werden.⁶⁴ Einer der wichtigsten Vorteile ist aber, dass es als α,β -Diketon (9,10-Phenanthrenchinon) günstig im Handel erhältlich ist. Das bietet die Möglichkeit die sehr gut

etablierte Imidazolchemie zu nutzen um einfach zu verschiedenen Imidazoliumsalzen und Carbenkomplexen zu gelangen (**Abbildung 15**).

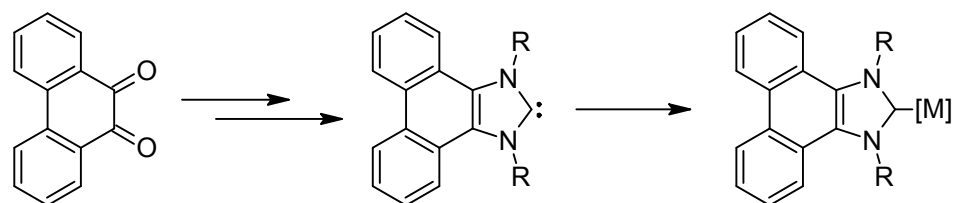


Abbildung 15. Geplante Darstellung von Phenanthro-anellierten Carbenkomplexen ausgehend von 9,10-Phenanthrenchinon.

Das Hauptaugenmerk lag dabei darauf, die Synthesen möglichst einfach, kostengünstig und trotzdem flexibel zu gestalten. Wichtig war vor allem die Auswahl der chiralen Amine. Dafür bot sich die Verwendung von natürlich vorkommenden Verbindungen, wie Aminosäuren und deren Derivate, an. So sollten Methoden etabliert werden um Phenanthro-anellierte Imidazoliumsalze mit unterschiedlichem Substitutionsmuster herzustellen und zu verschiedenen Metallkomplexen umzusetzen. Da mittlerweile sehr viele Metallkomplexe mit Imidazolin-, Imidazolidin- und Benzimidazolin-2-yliden-Liganden bekannt sind, sollte durch Literaturvergleich ein elektronischer und vor allem sterischer Einfluss des Phenanthrenrückgrates untersucht werden (**Abbildung 16**).

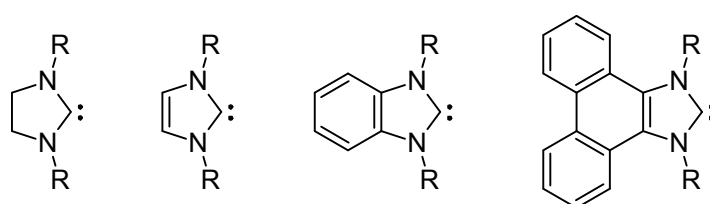


Abbildung 16. Vergleich von Imidazolidin-, Imidazolin-, Benzimidazolin- und Phenanthro-[9,10-*d*]imidazolin-2-ylidenen.

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 1-Phenylethyl-substituierte N-heterocyclische Carbene

3.1.1 Eintopfsynthese zu 1-substituierten Imidazolderivaten

Bisher findet man in der Literatur zwei Artikel über die Darstellung von Phenanthro-anellierten N-heterocyclischen Carbenen und entsprechenden Metallkomplexen. Tapu *et al.* berichteten als erste über die Darstellung von 1,3-Dibutylphenanthro[9,10-*d*]imidazoliumiodid (**3**) und dessen Umsetzung zu Rhodium(I)-, Iridium(I)- und Silber(I)-Carbenkomplexen.⁶⁵ Dazu setzten sie 9,10-Phenanthrenchinon (**1**) mit Formaldehyd und Ammoniumacetat in sehr hoher Ausbeute zu Phenanthro[9,10-*d*]imidazol (**2**) um (**Abbildung 17**). Dieses wurde dann durch zweifache Alkylierung zum entsprechenden Imidazoliumsalz **3** und weiter zu den Metallkomplexen umgesetzt.

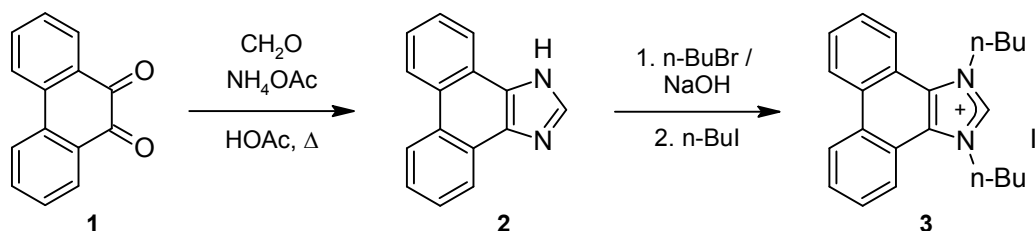


Abbildung 17. Darstellung von Phenanthro-anellierten Imidazoliumsalzen nach Tapu *et al.*⁶⁵

Obwohl diese Methode recht gut und mit hohen Ausbeuten funktioniert, lassen sich Substituenten mit chiralem Zentrum in α -Position zum *N*-Atom nicht ohne Racemisierung einführen. Dazu müsste die Substitutionsreaktion rein nach einem S_N2-Mechanismus verlaufen, was bei dem sterischen Anspruch des Imidazolderivats und seiner relativ geringen Nucleophilie nicht zu erwarten ist. Die zweite bisher beschriebene Route stammt von Heinicke *et al.* und wurde zur Darstellung von Imidazoliumsalzen mit aromatischen Substituenten (*o*- und *p*-Tolyl) verwendet.⁶⁶ Da sich Phenanthrenchinon jedoch auch unter harschen Bedingungen

(200 °C, 10 bar) nicht mit den entsprechenden Aminen zum Diimin kondensieren ließ, mussten sie von substituierten Benzildiimin 4 ausgehen, welche mit elementarem Lithium zu den Phenanthrendiaminen 5 und weiter mit Orthoformiat zu den Imidazoliumsalzen 6 umgesetzt wurden (**Abbildung 18**).

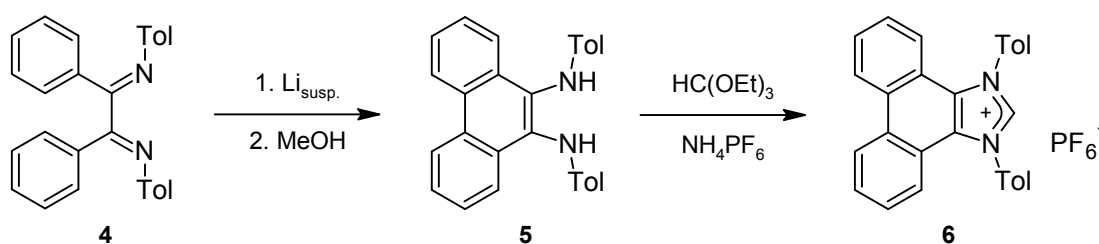


Abbildung 18. Darstellung von Phenanthro-annelierten Imidazoliumsalzen nach Heinicke *et al.*⁶⁶

Die Einschränkungen dieser Route resultieren zum Einen aus der Unverträglichkeit vieler funktioneller Gruppen mit elementarem Lithium, zum Anderen ist auf diesem Weg die Darstellung von Imidazoliumsalzen mit einem unsymmetrischen Substitutionsmuster relativ problematisch.

Durch Einsatz eines Gemisches aus einem primären Amin und Ammoniumacetat haben wir versucht, die Methode von Tapu *et al.* so abzuändern, um direkt zu 1-substituierten Imidazolderivaten zu gelangen (**Abbildung 19**). In ersten Versuchen wurde 9,10-Phenanthrenchinon (1) mit Formaldehyd, Ammoniumacetat und einem großem Überschuss 1-Phenylethylamin (7) (8 Äquivalente) in siedender Essigsäure umgesetzt. Nach Neutralisation und Extraktion konnte das verunreinigte Produkt in etwa 25 % Ausbeute erhalten werden. Folgeversuche mit mehr 1-Phenylethylamin und längerer Reaktionsdauer führten vorerst nicht zu verbesserten Ausbeuten. Dafür konnte eine sehr effektive Aufreinigung des Phenanthro[9,10-*d*]imidazols 8 gefunden werden. Das nach der Extraktion erhaltene Öl kann durch Waschen mit Acetonitril von den Nebenprodukten befreit werden, wobei das gewünschte Produkt als beiges Pulver ausfällt. Um die Ausbeute der Multikomponentenreaktion zu erhöhen, musste die optimale Eduktzusammensetzung gefunden werden.

Um diese schnell zu erreichen, wurde die Optimierung in einem Magnetrühraufsatz durchgeführt, welcher in Zusammenarbeit mit den Werkstätten des Chemischen Zentralinstituts der Universität Tübingen entwickelt und gebaut wurde (Näheres in Abschnitt 3.4.3).

Die Menge an chiralem Amin konnte so auf 1.5 Äquivalente reduziert und die Ausbeute trotzdem auf ca. 65 % gesteigert werden. Leider wurde bei den ersten Optimierungsversuchen der Einfluss des Lösemittels nicht untersucht. So dauerte es einige Zeit, bis erkannt wurde, dass die Reaktion mit viel höherer Ausbeute ($\approx 85\%$) in Methanol durchgeführt werden kann (**Abbildung 19**). Auch die Aufreinigung konnte so noch mal stark vereinfacht werden (Waschen mit ges. Kochsalzlösung und mit Acetonitril).

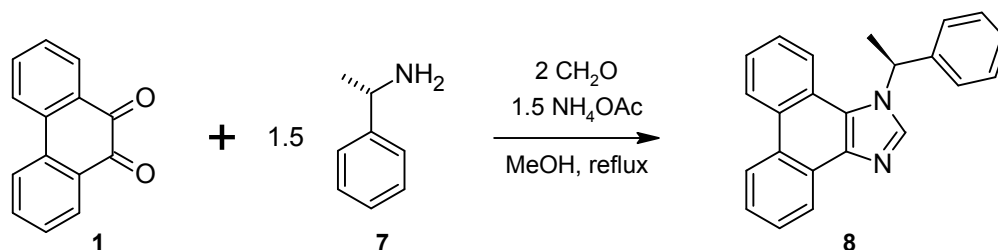


Abbildung 19. Darstellung von 1-[(1S)-1-Phenylethyl]-phenanthro[9,10-*d*]imidazol (**8**).

Als chirale Aminkomponente wurde 1-Phenylethylamin (**7**) verwendet. Bedingt durch den niedrigen Preis beider Enantiomere und die vielfältige Anwendbarkeit wird es oft zur Darstellung chiraler Verbindungen verwendet.⁶⁷ Auch das erste chirale N-heterocyclische Carben von Herrmann *et al.* (**XVIII**) wurde aus 1-Phenylethylamin hergestellt und erfolgreich in der Hydrosilylierung aromatischer Ketone eingesetzt.^{68–70} Obwohl das Proton am chiralen Zentrum durch die benzyliche Position relativ sauer ist, wurde dort bei der Synthese der Imidazoliumsalze keine Racemisierung beobachtet. Auch das entsprechende freie Carben konnte enantiomerenrein hergestellt werden, allerdings bei $-33\text{ }^{\circ}\text{C}$ in flüssigem Ammoniak.

Ein Vergleich der ^1H -NMR-Verschiebungen verschiedener 1-Phenylethyl-substituierter Imidazole ist in **Abbildung 20** dargestellt. Auffällig ist die stetige Tieffeldverschiebung des Protons am chiralen C-Atom vom Imidazolin-Derivat **9** zum Phenanthroimidazol-Derivat **8**. Der relativ hohe Wert für Verbindung **8** ist aber wahrscheinlich auf die räumliche Nähe zum aromatischen Rückgrat und dessen Ringstromeffekt zurückzuführen und nicht auf eine höhere Acidität des Protons.

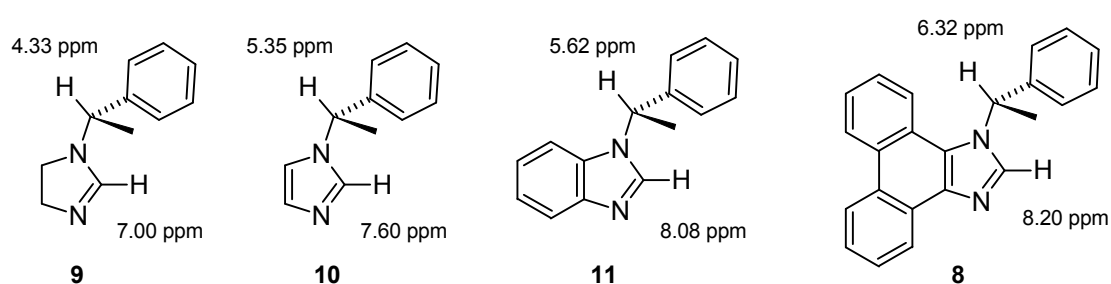


Abbildung 20. Vergleich der ^1H -NMR-Verschiebungen (CDCl_3) von Verbindung **8**, **9**⁷¹, **10**⁷¹ und **11**⁷².

Durch langsames Abkühlen einer heißen Acetonitril-Lösung von **8** konnten geeignete Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse erhalten werden (**Abbildung 21**).

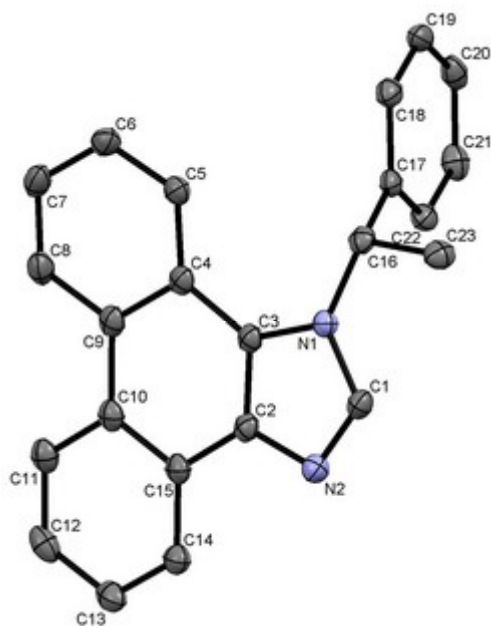


Abbildung 21. Molekülstruktur von Verbindung **8**. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome und kokristallisiertes Acetonitril sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: N(1)-C(1) = 1.3647(15), N(2)-C(1) = 1.3116(16), C(2)-C(3) = 1.3808(16), N(1)-C(1)-N(2) = 113.97(10), C(3)-N(1)-C(16) = 128.66(10).

Ein Vergleich mit der Molekülstruktur von 1-Phenylethyl-benzimidazol (**11**) zeigt bei den meisten Bindungslängen und -winkeln keine signifikanten Unterschiede.⁷³ Die Bindung zwischen C(2) und C(3) ist bei unserem System etwas verkürzt (1.3808(16) *vs.* 1.398(2) Å), was auf einen höheren Doppelbindungscharakter deutet. Der Winkel C(3)-N(1)-C(16) ist im Vergleich zum Benzimidazolderivat um ca. 4° erhöht (128.66(10) *vs.* 124.27(13)°), was vermutlich eine Auswirkung des sterisch anspruchsvollen Rückgrats ist.

Um die allgemeine Anwendbarkeit der Eintopfsynthese zu untersuchen, wurden in Vorversuchen verschiedene Aminderivate getestet. Die jeweils erhaltenen Produkte sind in **Abbildung 22** gezeigt.

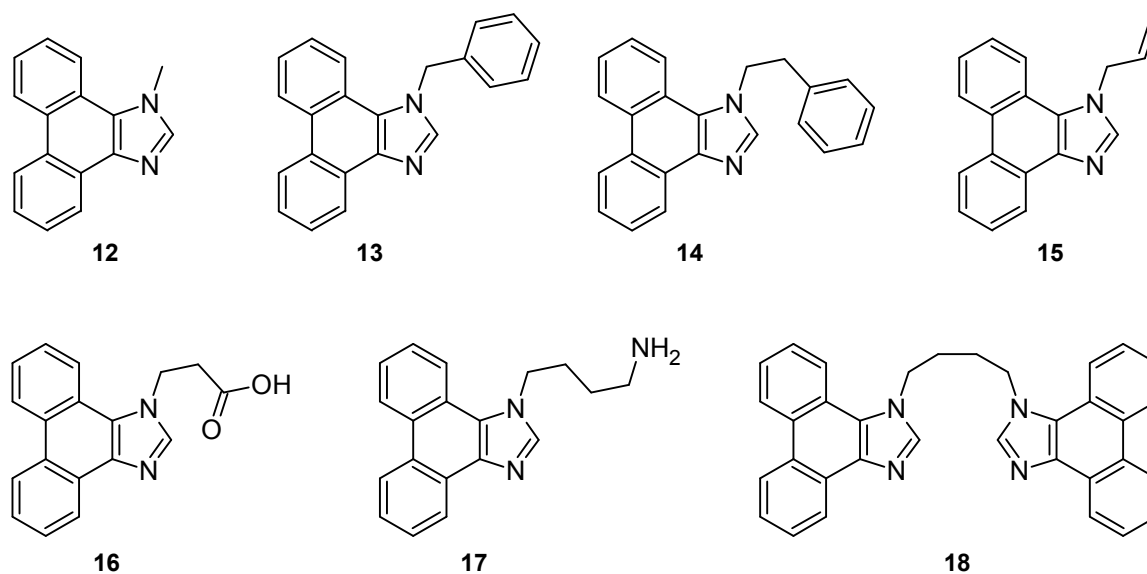


Abbildung 22. In Vorversuchen hergestellte Phenanthro[9,10-*d*]imidazolderivate **12** - **18**.

Verschiedene primäre Alkylamine mit sterisch nicht zu anspruchsvollen Resten ließen sich problemlos nach dieser Methode umsetzen. Die sterische Limitierung zeigte sich bei einem Vorversuch mit *tert*-Butylamin. Nach der üblichen Aufreinigungsprozedur konnten nur geringe Mengen des eingesetzten Phenanthrenchinons isoliert werden.

Die Verwendung von α -Aminosäuren führte schon nach kurzem Erhitzen zu undefinierten, schwarzen Produktgemischen, während bei der Verwendung von β -Alanin das gewünschte Produkt **16** erhalten wurde. Das zeigt eine prinzipielle Verträglichkeit der Methode mit Carbonsäurefunktionen. Die Unverträglichkeit mit α -Aminosäuren könnte ihre Ursache in der Bildung cyclischer Verbindungen haben, bei der die Amin- und die Carboxylgruppe mit dem Phenanthrenchinon reagieren. Bei der Verwendung von 1,4-Diaminobutan als Aminkomponente wurde ein Gemisch der Verbindungen **17** und **18** erhalten, welches aufgrund von Löslichkeitsunterschieden gut aufgetrennt werden konnte. Ein Bisimidazol mit einer Ethylen- oder Propylenbrücke konnte so nicht dargestellt werden. Die Umsetzung von Phenanthrenchinon mit 1,2-Diaminoethan lieferte schon bei Raumtemperatur ein 1,4-Diazabenzolderivat.

Aromatische Amine führten innerhalb von Minuten zur Schwarzfärbung der Lösung und auch hier konnte das gewünschte Produkt nicht isoliert werden. Durch Oxidation von Anilinsalzen lässt sich „Anilinschwarz“, einer der ältesten synthetischen Farbstoffe, herstellen.⁷⁴ Somit könnten die oxidierenden Eigenschaften des Phenanthrenchinons der Grund für das Misslingen der Reaktion sein.

Für die asymmetrische Katalyse werden oft Liganden mit C₂-Symmetrie eingesetzt, da dadurch die Anzahl möglicher diastereomerer Übergangszustände reduziert und somit die Selektivität des Katalysators erhöht wird. Auch wenn dies kein allgemeingültiges Kriterium ist und es viele unsymmetrische Liganden gibt, die eine hohe Enantioselektivität induzieren, haben wir versucht eine Methode zum direkten Einführen von zwei chiralen Substituenten zu finden. Unabhängig von der Symmetrie des Produktes wäre es nochmals eine enorme Vereinfachung der Route, da Imidazoliumsalze dadurch in einem Schritt zugänglich wären. Ausgehend von Glyoxal konnten Herrmann *et al.* so ein Imidazoliumsalz mit zwei 1-Phenylethylsubstituenten in einer Eintopfreaktion darstellen.⁶⁸ Analoge Versuche ausgehend von Phenanthrenchinon verliefen bei uns jedoch erfolglos. Ein anderer einfacher Weg zu symmetrischen Imidazoliumsalzen verläuft über die Kondensation eines 1,2-Diketons mit zwei Äquivalenten Amin zum entsprechenden Diimin und nachfolgender Umsetzung mit Formaldehyd. Wie oben schon erwähnt, war es Heinicke *et al.* auch unter harschen Bedingungen nicht möglich Phenanthrenchinon mit Alkylaminen zu entsprechenden Diiminen zu kondensieren. Auch wir haben einige Versuche durchgeführt Phenanthrendiimine darzustellen, jedoch alle erfolglos.

Kürzlich sind jedoch zwei Artikel erschienen in denen über die Darstellung von Phenanthrendiiminen berichtet wird.^{75,76} Durch die Verwendung von TiCl₄ als Katalysator und Wasserfänger und einer Base konnten so symmetrische wie unsymmetrische Phenanthrendiimine dargestellt und als Liganden in Chromkomplexen eingesetzt werden. Obwohl die Bedingungen (ca. 140 °C, 24 h, Base) sehr harsch und für empfindliche oder chirale Substituenten wahrscheinlich nicht

geeignet sind, könnte dies ein möglicher Zugang zu speziellen symmetrischen Imidazoliumsalzen werden.

3.1.2 Alkylierung von 1-Phenylethyl-phenanthro[9,10-*d*]imidazol

1-substituierte Imidazole lassen sich mit verschiedenen Alkylierungsmitteln zu Imidazoliumsalzen umsetzen.¹⁶ Die größte Bandbreite an möglichen Substituenten bei gleichzeitig niedrigen Kosten lässt sich durch die Verwendung von Alkylhalogeniden als Alkylierungsmittel realisieren. Um Substituenteneinflüsse untersuchen zu können, haben wir vier verschiedene Alkylierungsmittel verwendet (**Abbildung 23**).

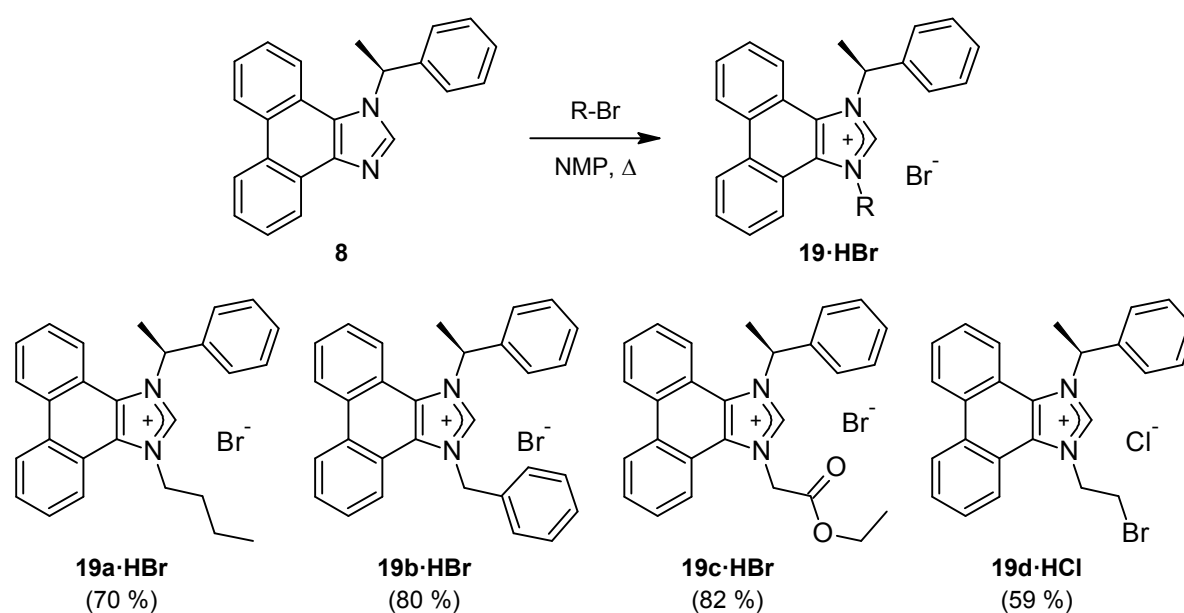


Abbildung 23. Darstellung der Imidazoliumsalze **19a-d·HX** (NMP = *N*-Methyl-2-pyrrolidon).

Verglichen mit nicht anellierten Imidazolderivaten ist die Alkylierungsreaktion bei diesem System stark verlangsamt, wodurch eine Reaktionsdauer von einigen Tagen bei 60 - 80 °C vonnöten ist. Eine Erhöhung der Temperatur beschleunigt die Reaktion zwar, jedoch entstehen dabei auch geringe Mengen schwer abtrennbarer Neben- bzw. Zersetzungsprodukte. Die besten Ergebnisse ließen sich durch Umsetzung der 1-substituierten Imidazolderivate mit einem großen Überschuss an

Alkylierungsmittel und durch Zugabe einer geringen Menge *N*-Methyl-2-pyrrolidon (NMP) als dipolar-aprotisches Lösemittel erzielen. Die Verwendung von strukturell ähnlichem Dimethylformamid führte zur Bildung geringer Mengen von Neben- oder Zersetzungsprodukten. Durch die Optimierung der Reaktionsbedingungen wurden bei der Alkylierung von 1-Phenylethyl-phenanthro[9,10-*d*]imidazol (**8**) meist hohe Ausbeuten über 70 % erreicht. Nur mit 1,2-Dibromethan als Alkylierungsmittel war diese deutlich niedriger. Somit lassen sich nach dieser Route, ausgehend von Phenanthrenchinon, Imidazoliumsalze in Gesamtausbeuten von ca. 50 - 70 % darstellen.

Die Alkylierung von **8** mit Bromessigsäureethylester zu Verbindung **19c·HBr** liefert ein Imidazoliumsalz mit Esterfunktion. Diese könnte als hemilabile Gruppe unterkoordinierte Zwischenstufen während der Katalyse stabilisieren. Außerdem hat man dadurch die Möglichkeit durch weitere chemische Transformationen (Hydrolyse, Umesterung, Amidbildung, ...) die Bandbreite an möglichen Liganden auf einfache Art und Weise zu erhöhen. Ein weiteres, leicht funktionalisierbares Imidazoliumsalz ist **19d·HCl**, welches durch Alkylierung mit 1,2-Dibromethan dargestellt werden konnte. **19d·HCl** wurde nicht als Bromid isoliert, sondern direkt zu dem entsprechenden Imidazoliumchlorid umgesetzt (siehe Kapitel 3.1.3).

Nicht-anellierte Imidazoliumsalze haben mittlerweile große Bedeutung als ionische Flüssigkeiten erlangt. Ionische Flüssigkeiten sind per Definition Salze mit einem Schmelzpunkt unter 100 °C und werden immer häufiger als Lösemittel für verschiedenste Reaktionen eingesetzt.⁷⁷⁻⁸² Im Vergleich zu nicht-anellierten Imidazoliumsalzen lassen sich die Phenanthro[9,10-*d*]imidazoliumsalze **19a-d·HX** jedoch nicht unzersetzt schmelzen (Zersetzungspunkte um 200 °C). Eine Schmelzpunktniedrigung könnte aber vielleicht durch die Einführung langkettiger *N*-Substituenten oder einer Funktionalisierung am Rückgrat erreicht werden.

Durch langsames Eindiffundieren von Diethylether in eine Methanol-Lösung von **19a·HBr** konnten geeignete Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse erhalten werden (**Abbildung 24**).

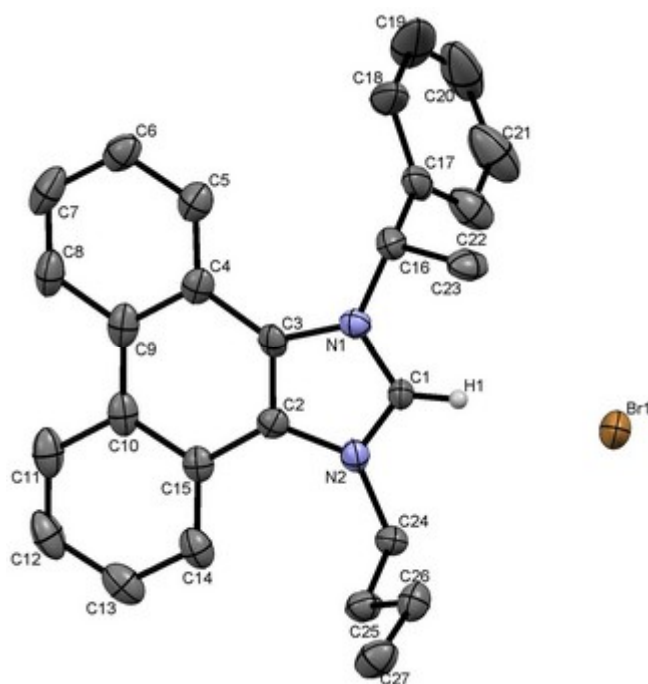


Abbildung 24. Molekülstruktur von Verbindung **19a·HBr**. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die meisten Wasserstoffatome und kokristallisiertes Chloroform sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: N(1)-C(1) = 1.324(5), N(2)-C(1) = 1.323(6), C(2)-C(3) = 1.368(6), H(1)⋯Br(1) = 2.588(1), N(1)-C(1)-N(2) = 111.7(4), C(3)-N(1)-C(16) = 129.8(3).

Im Vergleich mit der Molekülstruktur von Imidazol **8** zeigt sich eine Verringerung des NCN-Winkels von $113.97(10)^\circ$ auf $111.7(4)^\circ$. Dieser liegt zwischen den üblichen Winkeln von gesättigten Imidazoliniumsalzen ($\approx 113^\circ$) und ungesättigten Imidazoliumsalzen ($\approx 108^\circ$), ähnlich denen von Benzimidazoliumsalzen ($110 - 111^\circ$).⁸³

Das Imidazoliumsalz **19a**·HBr kristallisiert in Schichten, wobei die einzelnen Imidazoliumsalz-Einheiten genau übereinander, aber jeweils um 120° verdreht angeordnet sind (**Abbildung 25**). Der Abstand der π -Systeme ist dabei mit weniger als 3.5 \AA sehr klein (Vergleich C-C(π) Graphit = 3.36 \AA).⁸⁴

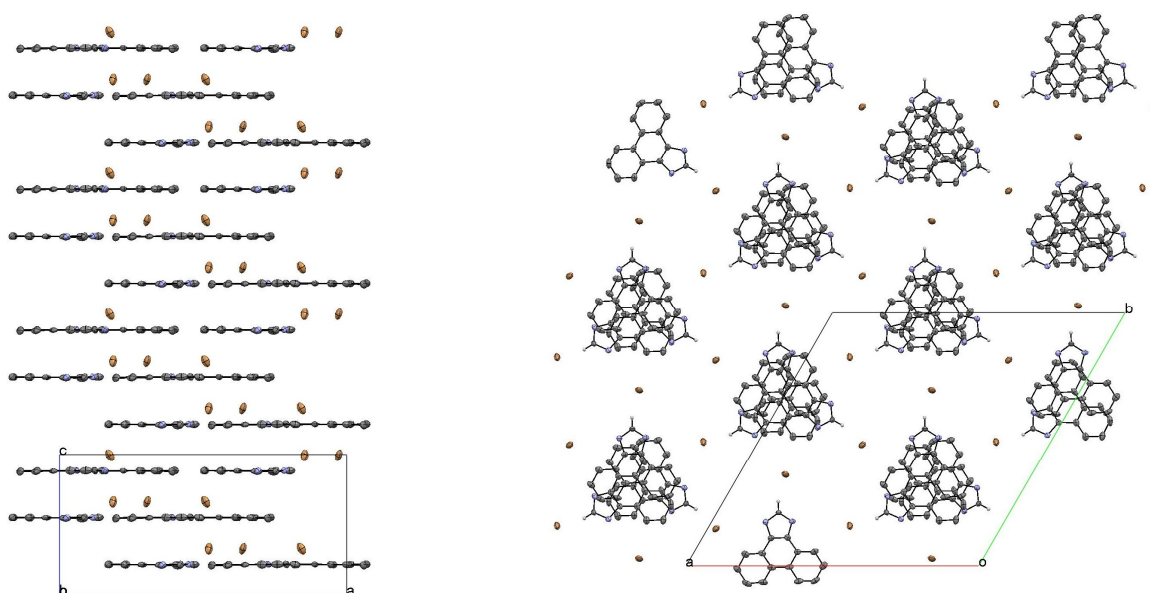


Abbildung 25. Ausschnitte aus der Kristallstruktur von Verbindung **19a**·HBr. Links entlang der Schichten, rechts senkrecht zur Aromatenebene. Die *N*-Substituenten, kokristallisiertes Chloroform und die meisten Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

In **Abbildung 25** sind die *N*-Substituenten und kokristallisiertes Chloroform aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Diese ordnen sich im Festkörper in den Lücken zwischen den Imidazolium-Einheiten an. Um zu untersuchen wie sich kleinere *N*-Substituenten auf die Kristallstruktur auswirken, wurde 1-Methylphenanthro[9,10-*d*]imidazol (**12**) mit Methyljodid und *N*-Methyl-2-pyrrolidon versetzt und bei $50 \text{ }^\circ\text{C}$ gelagert. Dabei bildete sich schon nach wenigen Minuten eine Suspension, aus der innerhalb von mehreren Tagen geeignete Einkristalle gewachsen sind. Die Molekülstruktur von Dimethylphenanthro[9,10-*d*]imidazoliumjodid (**20**) ist in **Abbildung 26** dargestellt.

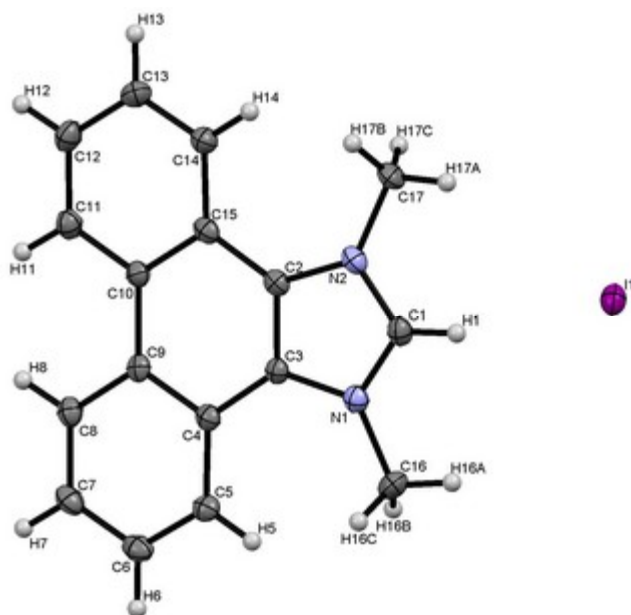


Abbildung 26. Molekülstruktur von Verbindung **20**. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Das zweite unabhängige Molekül ist aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: N(1)-C(1) = 1.323(6), N(2)-C(1) = 1.328(6), C(2)-C(3) = 1.380(6), H(1)⋯I(1) = 2.7726(6), N(1)-C(1)-N(2) = 110.6(4), C(3)-N(1)-C(16) = 129.9(4).

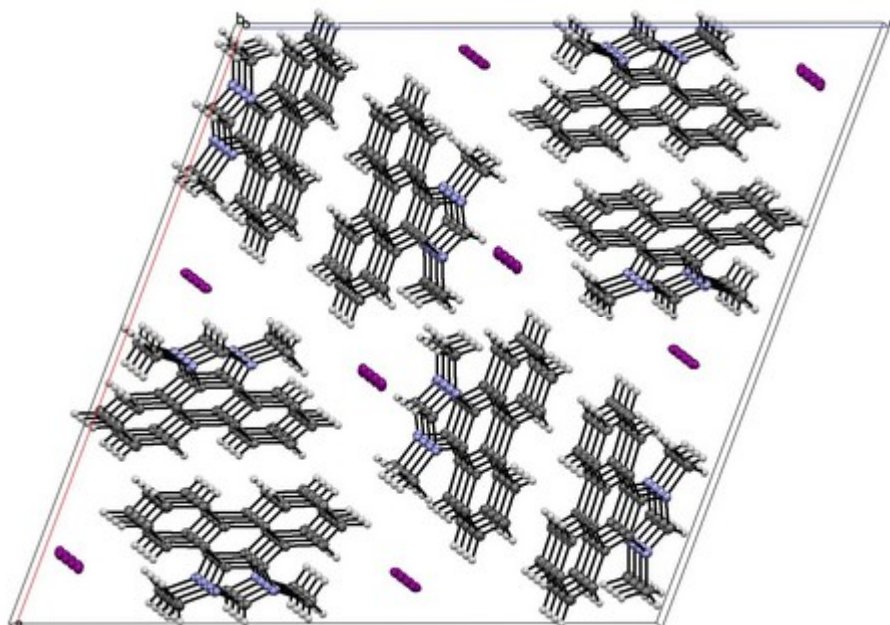


Abbildung 27. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von Verbindung **20** zur Darstellung der kanalförmigen Anordnung der Iodidionen. Innerhalb der Kanäle beträgt der I-I-Abstand ca. 5.6 Å.

Die Bindungslängen und -winkel unterscheiden sich nicht signifikant von denen des Imidazoliumsalzes **19a·HBr**. Anders als bei **19a·HBr** kristallisiert **20** jedoch nicht in Schichten. Wie **Abbildung 27** zeigt, sind die Moleküle hier so ausgerichtet, dass sich eine kanalartige Struktur der Anionen ergibt. Die Iodid-Iodid-Abstände innerhalb dieser Kanäle liegen ungefähr bei 5.6 Å (Summe der jeweiligen Ionenradien: 4.4 Å⁸⁵).

Die ¹³C-NMR-Verschiebung des NCN-Kohlenstoffatoms von freien N-heterocyclischen Carbenen ist eine gute Sonde, um die elektronische Situation am Carben-Kohlenstoff zu untersuchen.⁸⁶ Auch die entsprechenden Imidazoliumsalz-Vorstufen zeigen eine charakteristische Resonanzfrequenz.³⁰ So liegen die ¹³C-NMR-Verschiebungen von Imidazoliumsalzen im Bereich um 135 ppm, während die gesättigten Imidazoliniumsalze Verschiebungen von 150 - 160 ppm aufweisen. Benzimidazoliumsalze liegen dazwischen, bei Werten von 140 - 145 ppm. Diese Verschiebung trifft auch auf unsere Phenanthro-anellierte Imidazoliumsalze **19a-d·HX** zu (**19a·HBr** (*n*-Butyl): 140.5 ppm, **19b·HBr** (Benzyl): 141.5 ppm, **19c·HBr** (Ethoxycarbonylmethyl): 141.8 ppm, **19d·HCl** (2-Bromethyl): 141.9 ppm).

Einschränkungen bei der Alkylierung zeigten sich bei dem Versuch sterisch anspruchsvollere Gruppen einzuführen. Versuche mit Isopropyl- und sogar Isobutylbromid führten auch nach vielen Tagen Erhitzen nicht zum gewünschten Produkt. Beide Male wurde nur das Edukt und ein kleiner Teil protoniertes Edukt (durch HBr-Eliminierung aus dem Alkylierungsmittel) isoliert. Um die Eliminierung zu verhindern und die Aktivität des Alkylierungsmittels zu erhöhen, wurden auch Versuche mit Diphenylbrommethan und Diphenyldichlormethan durchgeführt. Jedoch konnte auch hier das gewünschte Produkt nicht erhalten werden. Da die Alkylierung mit Isopropylbromid bei nicht-anellierten Imidazolen recht gut und bei Benzimidazolen auch (jedoch etwas schlechter) funktioniert, ist der Grund für das Misslingen hier wahrscheinlich der sterische Anspruch des Phenanthren-Rückgrats.¹⁶

Ein Versuch, ein Racemat von **8** mit α,α' -Dibrom-*m*-xylol zu alkylieren, lieferte in guter Ausbeute ein 1:1-Gemisch beider Diastereomere von **21a·2HBr**, die sich durch Fällung voneinander trennen ließen (**Abbildung 28**).

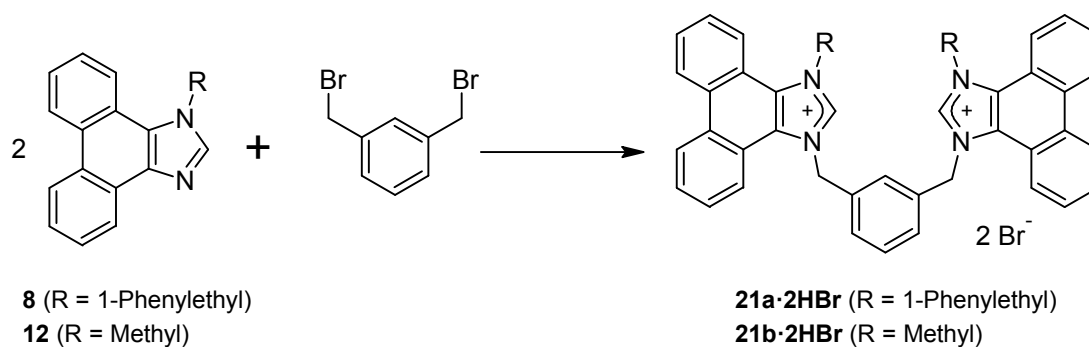


Abbildung 28. Darstellung der Bis-Imidazoliumsalze **21a·2HBr** und **21b·2HBr** durch Umsetzung mit α,α' -Dibrom-*m*-xylol.

Folgeversuche, das Bis-Imidazoliumsalz **21a·2HBr** mit verschiedenen Metallvorstufen umzusetzen führten jedoch immer zu sehr schwerlöslichen Produkten, die in NMR-Spektren sehr stark verbreiterte Signale lieferten und somit nicht identifiziert werden konnten. Ebenso wenig konnten geeignete Einkristalle der Verbindung erhalten werden. Zur Vereinfachung der NMR-Spektren wurde auch ein entsprechendes Bisimidazoliumsalz mit Methyl- statt 1-Phenylethylsubstituenten (**21b·2HBr**) dargestellt (**Abbildung 28**). Jedoch konnten auch hier in Folgeversuchen keine definierbaren Komplexe hergestellt werden, weswegen diese Route nicht weiter verfolgt wurde.

3.1.3 Ionenaustausch mit Amberlyst A21

Wie in Abschnitt 3.1.2 beschrieben, können Phenanthro-anellierte Imidazoliumsalze durch Alkylieren von 1-Alkyl-phenanthro[9,10-*d*]imidazol mit Alkylbromiden erhalten werden. Da die meisten eingesetzten Metallvorstufen Chloride als Anionen enthalten, kann das Bromidion in der Folgechemie zu Produktgemischen und somit zu einer erschwerten Analytik führen. Der Einsatz von Alkylchloriden als Alkylierungsmittel ist jedoch aufgrund der sehr langen Reaktionszeiten nicht praktikabel. Somit musste das Anion nach der Alkylierung ausgetauscht werden. Solche Austauschreaktionen werden oft in Lösemitteln durchgeführt, in denen eines der Produkte nicht oder nur sehr schlecht löslich ist (z. B. Umsetzung von Halogeniden mit KPF_6 in organischen Lösemitteln und nachfolgendes Abfiltrieren von Kaliumhalogenid). Aufgrund der Ähnlichkeit von Bromid und Chlorid erwies sich jedoch die Verwendung eines käuflichen Ionentauschers als viel einfacher.⁸⁷ Amberlyst A21 ist ein schwach basisches Ionentauscherharz mit tertiären Aminogruppen auf der Oberfläche.⁸⁸ Zum Ionenaustausch wird eine Säule mit dem Material befüllt und vor dem ersten Benutzen gründlich mit verschiedenen Lösemitteln gewaschen. Durch Beladen mit HCl und Umsetzen mit den Imidazoliumbromiden kann das Anion quantitativ gegen Chlorid ausgetauscht werden. Des Weiteren werden bei dem Ionentausch Nebenprodukte der Alkylierungsreaktion entfernt, wodurch die Imidazoliumchloride im Gegensatz zu den entsprechenden Bromiden nicht durch Umkristallisation aufgereinigt werden müssen. Durch die hohe Stabilität des Ionentauscherharzes, kann dieses sehr oft durch Base regeneriert und wiederverwendet werden, ohne dass die Austauschleistung gemindert wird. So war es während der gesamten Doktorarbeit nicht einmal nötig die Säulenfüllung zu erneuern. Da der Austausch beim Verwenden eines Ionentauschers nur auf der Statistik beruht, lassen sich so mit Amberlyst A21 prinzipiell alle Anionen einsetzen, sofern diese nicht zu basisch sind.

Um dies zu testen wurde ein Versuch mit Salpetersäure durchgeführt. Das Anion konnte so problemlos gegen NO_3^- ausgetauscht werden, was durch eine Elementaranalyse bestätigt wurde. Das ^1H -NMR-Spektrum des Imidazoliumnitrats $\mathbf{19b}\cdot\text{HNO}_3$ unterscheidet sich kaum von der Verbindung mit Bromid oder Chlorid als Anion (**Abbildung 29**).

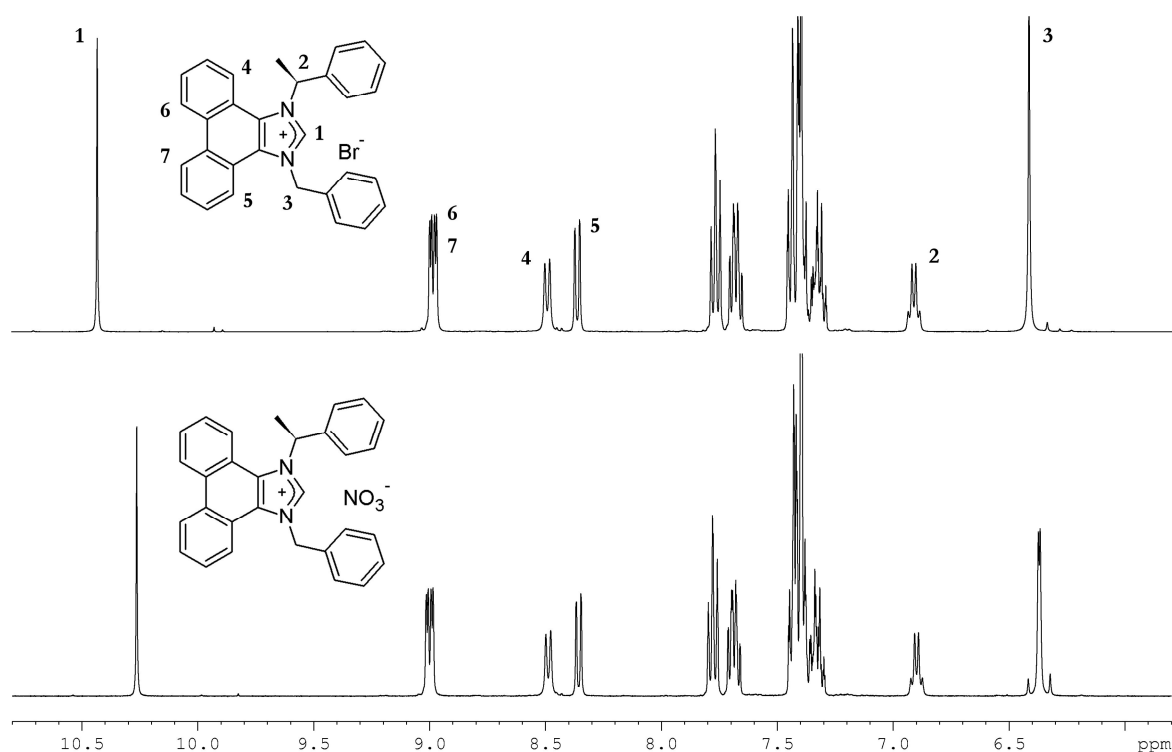


Abbildung 29. Ausschnitt aus den ^1H -NMR-Spektren in DMSO-d_6 von Verbindung $\mathbf{19b}\cdot\text{HBr}$ (oben) und $\mathbf{19b}\cdot\text{HNO}_3$ (unten). Die Zuordnung der Rückgrat-Signale erfolgt über NOESY-NMR-Spektroskopie.

Zwar unterscheidet sich die chemische Verschiebung des Imidazolium-Protons (in **Abbildung 29** mit **1** markiert), jedoch ist diese relativ stark von der Konzentration der Probe abhängig und somit nicht charakteristisch.⁸⁹ Auch das Signal der Methylengruppe (**3**) wird je nach Messbedingungen entweder als Singulett oder als zwei getrennte Dubletts ($^2J_{\text{HH}} \approx 17 \text{ Hz}$) mit starkem Dacheffekt detektiert.

Die Verwendung von Essigsäure zur Darstellung von Imidazoliumacetaten erwies sich jedoch als problematisch. Das NMR-Spektrum in absolutem Lösemittel zeigte, dass die Verbindung mit 0.5 Äquivalenten Essigsäure verunreinigt sein musste.

Durch längere Zeit im Vakuum konnte das Integral der Acetatgruppe auf den erwarteten Wert von „3“ gesenkt werden. Jedoch stimmte das Ergebnis der Elementaranalyse nicht mit dem gewünschten Produkt überein. Bei Versuchen, die Verbindung zu kristallisieren zeigte sich, dass noch eine größere Menge Bromid vorliegen musste. Da die Summe aus Essigsäure und Acetat gut über das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bestimmbar war, konnte der Anteil an nicht ausgetauschtem Imidazoliumbromid auf ungefähr 15 % geschätzt werden (**Tabelle 2**):

Tabelle 2. Theoretische und experimentell ermittelte Werte der Elementaranalyse des dargestellten Imidazoliumacetates.

Elementaranalyse	C	H	N
Ergebnis der Analyse	77.16 %	6.71 %	6.26 %
Imidazoliumacetat (theoret.)	79.42 %	6.89 %	6.39 %
0.84 Imidazoliumacetat + 0.16 Imidazoliumbromid + 0.16 HOAc	77.14 %	6.73 %	6.20 %

Ein vollständiger Austausch gegen Acetat könnte wahrscheinlich durch nochmalige Umsetzung im Ionentauscher erreicht werden. Das Problem der Essigsäure-Verunreinigung kann mehrere Gründe haben. Zwar wurde die Säule nach dem Beladen mit Essigsäure gründlich gespült, jedoch kann eine Verunreinigung mit Essigsäure nicht ausgeschlossen werden. Oder aber das Problem liegt in der Basizität des Acetations. Wie oben schon erwähnt, wurde hier ein schwach basischer Ionentauscher mit tertiären Amingruppen auf der Oberfläche verwendet. In Wasser unterscheiden sich die pK_s -Werte der Verbindungen relativ stark (4.76 für HOAc und 10.75 für Triethylammonium als Modells substanz), so dass das Gleichgewicht stark auf der Seite vom Ammoniumacetat liegt. Jedoch wird der Ionenaustausch nicht in Wasser, sondern in Methanol durchgeführt. Dafür finden sind zwar keine pK_s -Werte, jedoch für Dimethylsulfoxid als Lösemittel. Mit einem pK_s -Wert von 12.3 ist Essigsäure hier sogar eine schwächere Säure als Triethylammonium (9.0), das Acetatanion somit deutlich stärker basisch als

Triethylamin. Um basische Anionen für den Austausch einzusetzen wäre somit vermutlich ein stark basischer Anionentauscher (quartäres Ammoniumsalz, z. B. Amberlyst A27 oder A26) besser geeignet.⁸⁷

3.1.4 Darstellung und Reaktionen freier Carbene

N-heterocyclische Carbene lassen sich durch Deprotonierung der Imidazoliumsalze mit starken Basen herstellen. Ungesättigte Imidazolin-2-ylidene weisen dabei meist eine hohe Stabilität auf, während gesättigte Imidazolidin-2-ylidene oft direkt zum Tetraaminoethylen-Derivat dimerisieren. Bei Benzimidazol-Carbenen bewegt man sich anscheinend in einem Grenzbereich, bei dem u. a. der sterische Anspruch der Substituenten wichtig für die Stabilität des freien Carbens ist. So konnten Hahn *et al.* *N,N'*-Bis(2,2-dimethylpropyl)benzimidazolin-2-yliden (**IX**) ohne Dimerisierung isolieren und kristallisieren (**Abbildung 4**), während das Derivat mit Methylsubstituenten nur als Dimer erhalten werden konnte.²² Arduengo *et al.* und Alder *et al.* haben gezeigt, dass die Dimerisierung von NHCs durch Säure katalysiert wird.^{90,91}

Von den Gruppen um Tapu und Heinicke wurden bisher Phenanthro-anellierte Imidazoliumsalze mit drei unterschiedlichen Substituenten hergestellt und mit starken Basen deprotoniert (**Abbildung 30**).^{65,66} Anscheinend befindet man sich auch hier in einem Bereich, bei dem die Sperrigkeit der Substituenten einen großen Einfluss auf die Dimerisierungsneigung der freien NHCs hat.

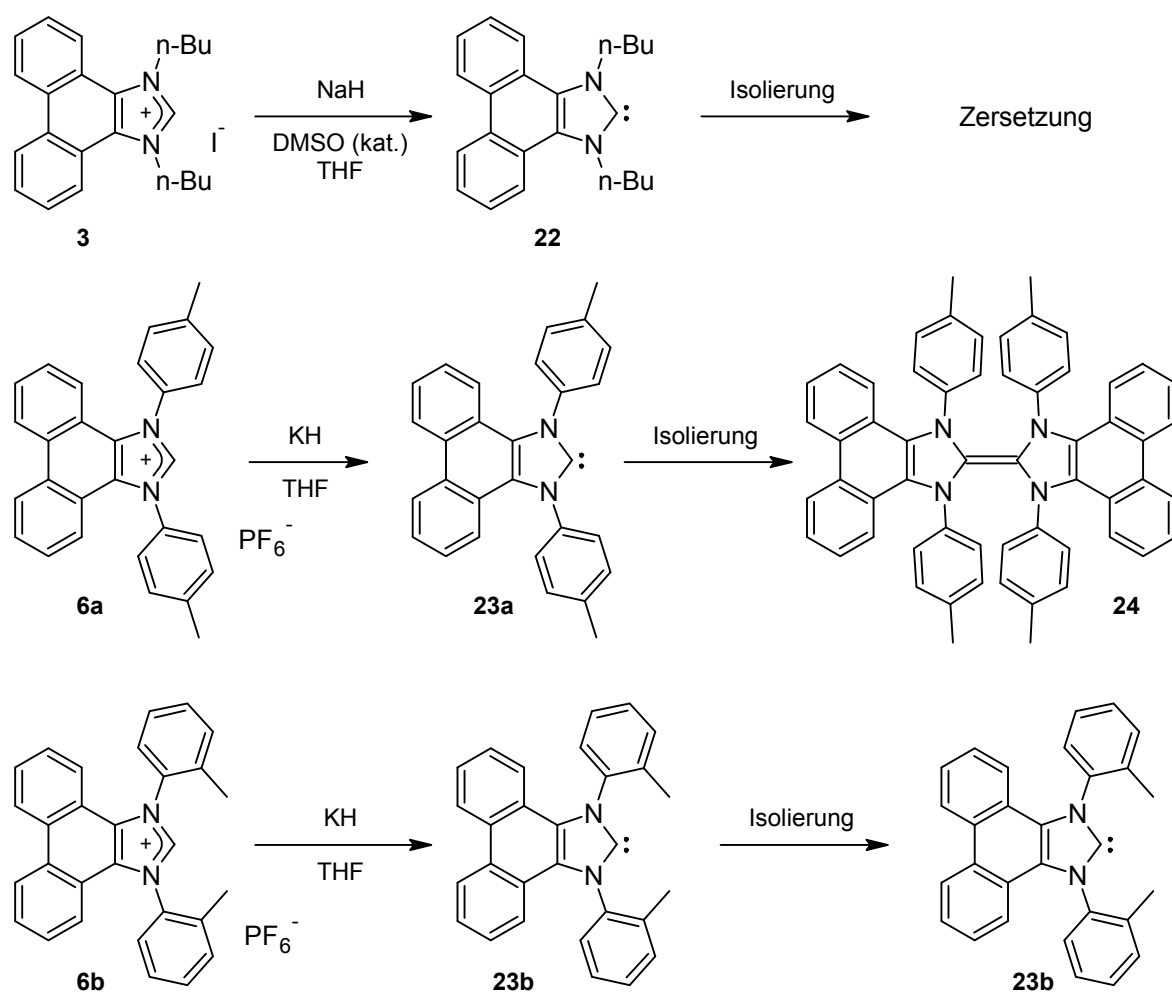


Abbildung 30. Umsetzung der Imidazoliumsalze von Tapu *et al.* (**3**, oben) und Heinicke *et al.* (**6a** (mitte), **6b** (unten)) mit starken Basen und anschließende Isolierung.

Während das freie Carben von Tapu *et al.* (**22**) in Lösung stabil war und untersucht werden konnte, trat beim Versuch es zu isolieren nicht näher definierte Zersetzung ein.⁶⁵ Die beiden Carbene von Heinicke *et al.* mit *para*- (**23a**), bzw. *ortho*-Toluidin-Substituenten (**23b**) wurden durch Deprotonieren mit Kaliumhydrid hergestellt. Dabei kam es beim sterisch weniger gehinderten *para*-Toluidin-Derivat **23a** zur Dimerisierung, während das freie Carben mit *ortho*-Toluidin-Substituenten (**23b**) isoliert werden konnte.⁶⁶

Durch Umsetzung der Imidazoliumsalze **19a·HBr** (*n*-Butyl) und **19b·HBr** (Benzyl) mit KO^tBu in THF konnten auch wir die freien Carbene **19a** und **19b** herstellen und ohne Dimerisierung isolieren (**Abbildung 31**). Dazu wurde die THF-Lösung

im Vakuum vom Lösemittel und entstandenem *tert*-Butanol befreit, der Rückstand in deuteriertem Benzol aufgenommen und nach Filtration NMR-spektroskopisch untersucht. Das wichtigste Kriterium für das Vorliegen eines freien Carbens ist die charakteristische Resonanzfrequenz des Carben-Kohlenstoffs im ^{13}C -NMR-Spektrum.⁸⁶ Es zeigten sich chemische Verschiebungen von 223 ppm (**19a**), bzw. von 225 ppm (**19b**). Die von Tapu *et al.* und Heinicke *et al.* angegeben Werte stimmen damit ziemlich gut überein. Auch findet sich durch Literaturvergleich wieder eine große Ähnlichkeit mit benzanellierten NHCs, während Imidazolin-2-ylidene etwas ins Hochfeld (210 - 220 ppm) und Imidazolidin-2-ylidene ins Tieffeld verschobene Resonanzfrequenzen zeigen (235 -240 ppm).³⁰

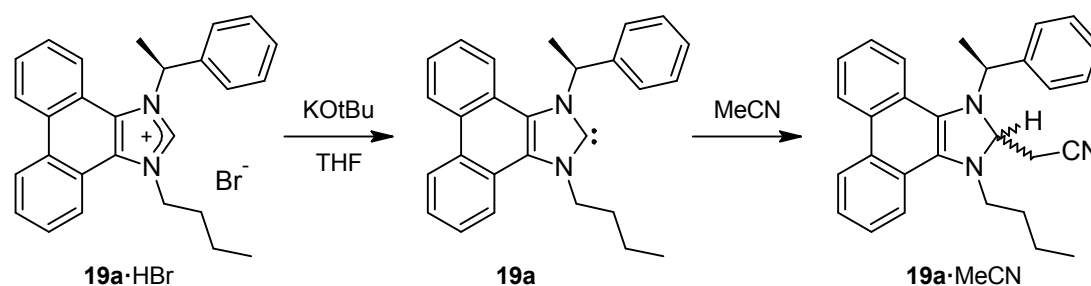


Abbildung 31. Darstellung des freien Carbens **19a** und Umsetzung mit Acetonitril zu **19a·MeCN**.

Versuche, die Imidazoliumsalze **19c·HBr** (Ethoxycarbonylmethyl) und **19d·HCl** (Bromethyl) zu den entsprechenden freien Carbenen umzusetzen verliefen nicht erfolgreich. Schon bei der Zugabe der starken Base zum Imidazoliumsalz **19c·HBr** färbte sich die Lösung innerhalb von Minuten dunkel bis schwarz. Nach Aufarbeitung konnten im ^1H -NMR-Spektrum nur extrem breite Signale detektiert werden. Einzig die Signale einer Ethylgruppe wurden als scharfe Multipletts mit der charakteristischen chemischen Verschiebung von Ethanol detektiert.⁹² Die Zersetzung scheint somit mit einer Esterspaltung einher zu gehen.

Das Imidazoliumsalz **19d·HCl** zersetzt sich bei der Reaktion zu mehreren Verbindungen. Dabei werden im ^1H -NMR-Spektrum mehrere charakteristische

Signale im Bereich für Alkene detektiert, was auf eine Eliminierung von HBr aus der Bromethylgruppe schließen lässt.

Die freien Carbene wurden jeweils als viskose Öle isoliert, konnten aufgrund ihrer hohen Löslichkeit in verschiedenen Lösemitteln und ihrer Empfindlichkeit jedoch nicht aufgereinigt oder kristallisiert werden. Die Umsetzung des freien Carbens **19a** mit Acetonitril resultierte in einer Insertion des Carben-Kohlenstoffs in eine CH-Bindung des Acetonitrils zum Produkt **19a·MeCN** (**Abbildung 31**). Diese Reaktivität ist für gesättigte und benzenellierte NHCs bekannt, während ungesättigte NHCs in Acetonitril allgemein stabil sind.^{23,24} Dieser Befund zeigt auf, wie wichtig die Doppelbindung im Rückgrat für die Stabilität der freien Carbene ist. Schon die Konjugation mit dem Phenanthren-Rückgrat scheint zu einer deutlich verminderten Stabilität der freien Carbene gegenüber Dimerisierung und Insertion in CH-Bindungen zu führen. Vor allem für organokatalytische Anwendungen mit freien NHCs muss dies jedoch kein Nachteil sein.

Da bei der Reaktion des freien Carbens mit Acetonitril ein neues Stereozentrum entsteht, erwartet man als Produkt zwei Diastereomere. Diese lassen sich auch im ¹H-NMR-Spektrum des Rohproduktes identifizieren, aber in einem Verhältnis von ca. 90 : 10. Obwohl das Acetonitrilmolekül recht klein ist, scheint der chirale Substituent eine hohe Stereodifferenzierung zu ermöglichen. Auch dies macht das System sehr interessant für enantioselektive organokatalytische Anwendungen. Um zu überprüfen welches Diastereomer das Hauptprodukt darstellt, wurde ein NOESY (Nuclear Overhauser Effect Spectroscopy)-NMR-Spektrum aufgenommen. Mit dieser Technik ist es möglich räumlich benachbarte Protonen zu identifizieren, weswegen sie häufig für Strukturaufklärung verwendet wird.

Durch das Spektrum können folgende Aussagen getroffen werden (für Atomnummerierung siehe **Abbildung 32**):

- H(16) und H(5) sind räumlich benachbart
- die Protonen an C(28) koppeln mit denen an C(23), aber nicht mit dem Phenylrest
- H(1) koppelt mit den *ortho*-Protonen des Phenylrestes

Somit erscheint das in **Abbildung 32** dargestellte Diastereomer am wahrscheinlichsten.

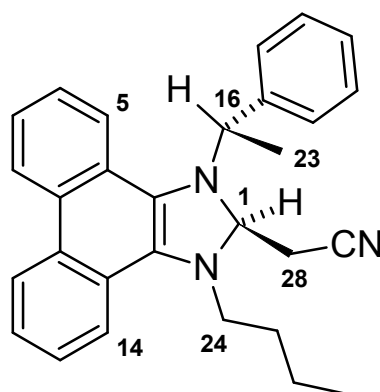


Abbildung 32. Vermutetes Hauptdiastereomer bei der Umsetzung von **19a** mit Acetonitril zu Verbindung **19a·MeCN**.

Ein interessantes Verhalten zeigen die beiden Protonen an C(24). Obwohl beide an dasselbe C-Atom gebunden sind, unterscheiden sie sich in ihrer chemischen Verschiebung um über 2 ppm (H(24A): $\delta = 2.8$ ppm, H(24B): $\delta = 0.4$ ppm; Vergleich: H(16): $\delta = 5.07$ ppm). Sowohl dies, als auch die Tatsache, dass nur eines der Protonen (H(24A)) im NOESY-Spektrum eine Kopplung mit H(14) zeigt, spricht dafür, dass die Butylgruppe in ihrer Beweglichkeit eingeschränkt ist. Der Grund für die starke Hochfeldverschiebung von H(24B) könnte mit dem Anisotropieeffekt der Cyanogruppe zusammenhängen, eine eindeutige Aussage lässt sich an dieser Stelle jedoch nicht treffen.

Versuche, die Deprotonierung in Methanol durchzuführen, lieferten ein Insertionsprodukt des Carbens in die O-H-Bindung, jedoch mit viel niedrigerem Diastereomerenüberschuss.

Unter Argonatmosphäre war das freie Carben **19a** in Lösung über Tage stabil und zeigte auch in Substanz nur geringe Zersetzungserscheinungen. Ein Versuch das isolierte Carben **19a** nach ca. drei Wochen mit Acetonitril umzusetzen führte zu der Bildung eines gelblichen Niederschlags. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigte, dass es sich dabei um eine saubere Verbindung handeln musste. Die Anzahl und das Muster der Signale entsprachen dem Ursprungscarben, jedoch unterschieden sich die Signale deutlich in ihrer chemischen Verschiebung. Das Produkt konnte aus heißem Acetonitril kristallisiert und röntgenographisch untersucht werden (**Abbildung 33**).

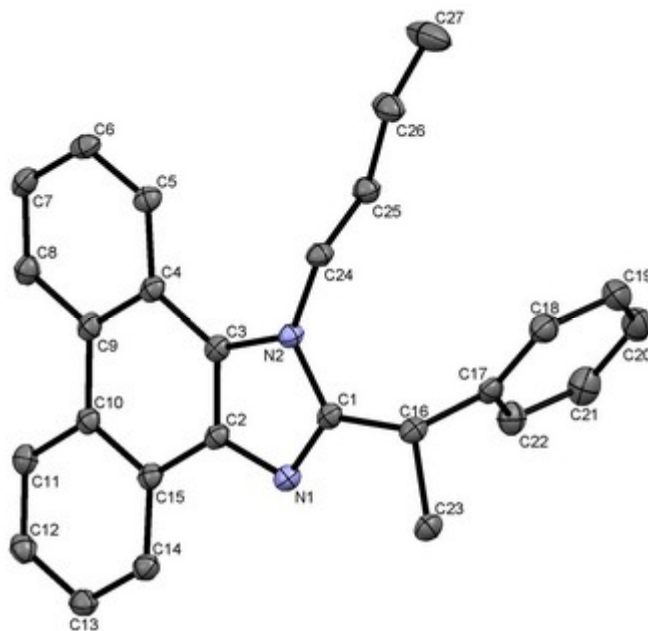


Abbildung 33. Molekülstruktur von Verbindung **25**. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: N(1)-C(1) = 1.3132(15), N(2)-C(1) = 1.3766(14), C(2)-C(3) = 1.3798(16), N(1)-C(1)-N(2) = 112.89(10).

Bei Verbindung **25** handelt es sich um ein 1,2-disubstituiertes Imidazolderivat, das aus dem Ursprungscarben durch einen formalen „1,2-shift“ entstanden ist. Diese Art der Umlagerung ist für klassische Carbene gut beschrieben und Gegenstand zahlreicher Untersuchungen.^{93–96} Bei N-heterocyclischen Carbenen wurde diese Reaktion jedoch nur selten und dann nur mit speziellen Substituenten beobachtet.^{97,98} Unser Befund zeigt, dass ein formaler 1,2-shift auch bei einfachen Alkylsubstituenten möglich ist. Es wird angenommen, dass der Mechanismus dieser Umlagerung intermolekular ist, bei dem im ersten Schritt ein freies Carben den Substituenten eines anderen Moleküls nukleophil angreift (**Abbildung 34**). Da ein positiv geladenes Imidazoliumsalz leichter nucleophil angegriffen wird, ist wie bei der Dimerisierung von freien NHC, auch diese Reaktion wahrscheinlich von Säure katalysiert.⁹⁷

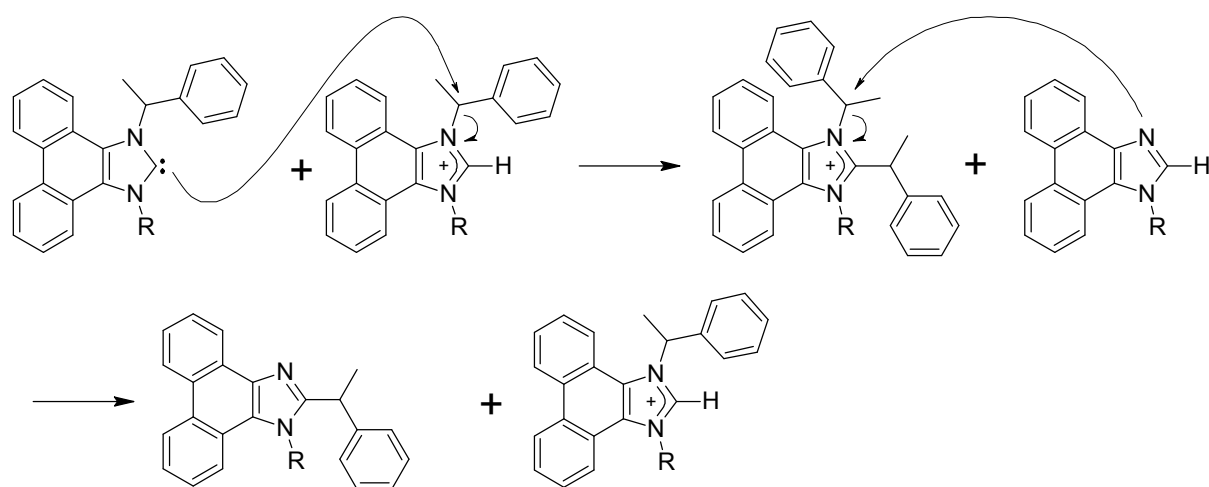


Abbildung 34. Postulierte säurekatalysierte Zersetzung des freien Carbens **19a** durch einen formalen „1,2-shift“ eines Substituenten.⁹⁷

Bei der Synthese des freien Carbens wurde ein enantiomerenreines Imidazoliumsalz eingesetzt, auskristallisiert ist das umgelagerte Produkt **25** jedoch als Racemat. Wie die Racemisierung genau zustande kommt, lässt sich nicht eindeutig klären. Zum einen kann die sehr lange Standzeit in Gegenwart starker Base der Grund dafür sein. Oder aber der nucleophile Angriff des Carbens erfolgt eher S_N1 -artig über ein Benzylkation (bzw. ein Kontaktionenpaar).

Da ein Kation in benzyli-scher Position stabilisiert ist, könnte dies auch erklären, warum es nur zur „Wanderung“ des Benzyl- und nicht des Butylsubstituenten kommt.

Folgeversuche zeigten eine reichhaltige Zersetzung-schemie des freien Carbens **19a**. Somit ist es dem glücklichen Umstand zu verdanken, dass sich das Umlagerungsprodukt **25** sehr schlecht in Acetonitril löst, dass diese Verbindung isoliert und charakterisiert werden konnte.

3.1.5 Darstellung von Silber(I)-NHC-Komplexen

Metallkomplexe mit N-heterocyclischen Carbenliganden lassen sich oft durch Umsetzung der freien Carbene mit entsprechenden Metallvorstufen darstellen. In Abschnitt 3.1.4 zeigte sich jedoch, dass diese Route mit vielen funktionellen Gruppen nicht verträglich ist. Auch besteht beim Einsatz starker Basen immer die Gefahr einer Racemisierung. Deswegen war es sinnvoller, Metallkomplexe über die Transmetallierungsroute von Wang und Lin mit Silber(I)-NHC-Komplexen herzustellen.⁹⁹ Bei der im Jahre 1998 publizierten Methode werden Silber-NHC-Komplexe durch Umsetzung von Imidazoliumsalzen mit Ag₂O hergestellt. Die Silberkomplexe eignen sich aufgrund der labilen Ag-Carben-Bindung sehr gut als Carbenüberträger, wenn sie mit anderen Metallvorstufen umgesetzt werden. Als Nebenprodukt bildet sich dabei meist nur ein leicht abzutrennendes, schwerlösliches Silbersalz. Durch diese Methode konnten viele Metallkomplexe mit NHC-Liganden hergestellt werden, die auf anderen Wegen nicht zugänglich waren.¹⁰⁰ Zusätzlich sind die Silberkomplexe oft relativ luftstabil, was deren Handhabung vereinfacht.^{101,102}

Die Silber(I)-NHC-Komplexe **26** und **27** konnten durch Umsetzung der Imidazoliumsalze **19a·HCl** und **19b·HCl** mit Ag_2O in guter bis sehr guter Ausbeute dargestellt werden (**Abbildung 35**).

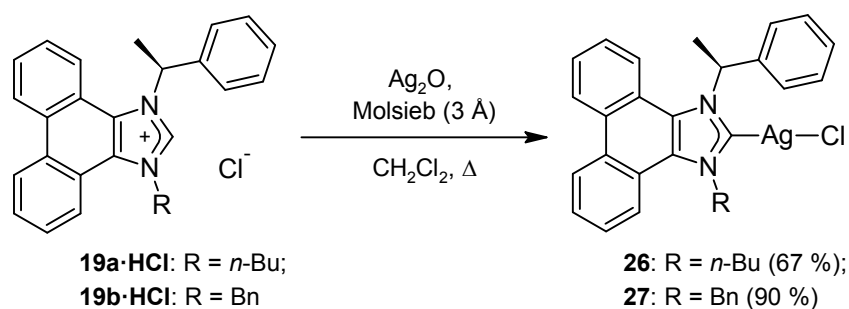


Abbildung 35. Darstellung der Silber(I)-NHC-Komplexe **26** und **27**.

Bei ersten Versuchen mit entsprechenden Imidazoliumbromiden zeigten sich hier die in Abschnitt 3.1.3 erwähnten Probleme. Obwohl die Produkte mehrfach aufgereinigt wurden und in NMR-Spektren sauber zu sein schienen, wich die Elementaranalyse stark von den erwarteten Werten ab. Es stellte sich heraus, dass bei der Synthese der Silberkomplexe in Dichlormethan ein Teil der Anionen mit dem Chlorid des Lösemittels austauscht, wodurch Gemische aus Cl/Br-Komplexen erhalten wurden. Dieses Phänomen ist literaturbekannt und kann auch verwendet werden um Anionen vollständig auszutauschen.^{103,104} So ließ sich z. B. in Acetonitril als Lösemittel ein Silber(I)-NHC-Komplex mit Cyanid-Anion herstellen.¹⁰⁵ Präparativ konnten wir diese Reaktion jedoch nicht nutzen, da bei uns nur ein Teil der Anionen ausgetauscht wurde (Br/Cl : 70/30). Durch Verwendung der entsprechenden Imidazoliumchloride **19a·HCl** und **19b·HCl** konnten diese Probleme verhindert und die Silberkomplexe **26** und **27** sauber dargestellt werden. In den ^1H -NMR-Spektren zeigte sich ein Signalsatz mit einer starken Verbreiterung einiger Signale, vor allem von den Protonen in räumlicher Nähe zum chiralen Zentrum (**Abbildung 36**). Um dies genauer zu untersuchen, haben wir NMR-Messungen bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt. Beim Abkühlen unter $0\text{ }^\circ\text{C}$ zeigte sich eine Verdoppelung aller Signale und somit ein Vorliegen von zwei

verschiedenen Spezies (**Abbildung 36**). Bei Erhöhung der Temperatur auf +50 °C war eine Schärfung des einfachen Signalsatzes zu beobachten. Es schien sich somit um zwei Spezies zu handeln, die sich bei Raumtemperatur auf der NMR-Zeitskala ineinander umwandeln.

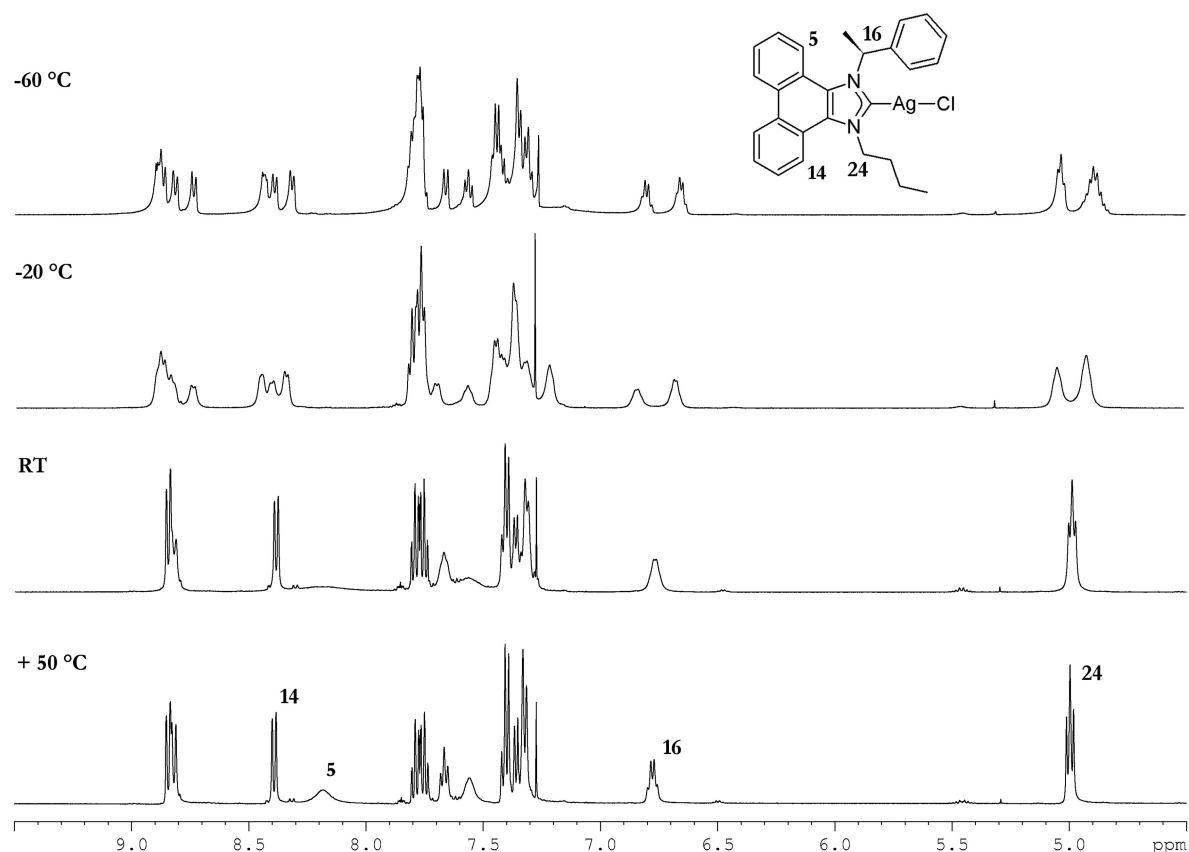


Abbildung 36. Ausschnitte aus den VT-¹H-NMR-Spektren von Silber-Komplex **26** (CDCl₃).

Für das Vorliegen zweier Spezies bei tiefer Temperatur gibt es verschiedene Erklärungsmöglichkeiten. NHC-Silber-Halogen-Komplexe zeigen als Festkörper eine breite Strukturvielfalt.^{100,105} Die häufigsten Typen sind monomere Strukturen [AgX(NHC)], Verbindungen vom Typ [Ag(NHC)₂]⁺[AgX₂]⁻ oder halogenverbrückte Dimere. Somit könnte es sich hier um ein Gleichgewicht zwischen einer monomeren und einer dimeren Spezies handeln. Ein solches Gleichgewicht sollte durch NMR-Messungen bei unterschiedlichen Konzentrationen beeinflussbar sein.¹⁰⁶ Auch die Wahl des Anions (Chlorid oder Bromid) und die Verwendung von racemischen Edukten (diastereomere Verbrückungsprodukte) sollten einen Einfluss

auf die NMR-Spektren haben. Da keine Auswirkungen der Konzentration, des Anions und der optischen Reinheit festgestellt wurden, scheint es sich nicht um ein Monomer-Dimer-Gleichgewicht zu handeln. Auffällig ist, dass die Protonen in der Nähe des chiralen Zentrums die stärkste Verbreiterung aufweisen. Es könnte sich somit auch um eine gehinderte Rotation des chiralen Substituenten um die C-N-Bindung handeln, was zu zwei rotameren Verbindungen führen würde, die sich im NMR-Spektrum voneinander unterscheiden sollten. Um diese Behauptung zu stützen haben wir ein NOESY-NMR-Spektrum bei $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ aufgenommen. Wenn es sich um Rotamere handelt, würde man nur bei einem Signalsatz eine Kopplung des Protons am chiralen Zentrum mit dem Rückgratproton erwarten ($\text{H}^5 \leftrightarrow \text{H}^{16}$, **Abbildung 37**).

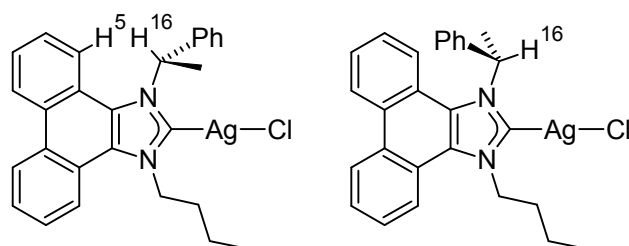


Abbildung 37. Zwei Rotamere von Komplex **26**, beobachtbar unterhalb $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Da die Messung dies bestätigte, scheint es sich dabei wirklich um eine gehinderte Rotation des chiralen Substituenten um die C-N-Bindung zu handeln. Mit den beiden Gleichungen

$$k_r \cong \frac{\pi}{\sqrt{2}} \Delta\nu \quad \text{und} \quad \Delta G = 19.1 T_c \left(10.32 + \lg \frac{T_c}{k_r} \right) \cdot 10^{-3} \left[\frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right]$$

lassen sich aus der chemischen Verschiebungsdifferenz der beiden Spezies ($\Delta\nu$) und der Koaleszenztemperatur T_c die Geschwindigkeitskonstante der Rotation am Koaleszenzpunkt (k_r) und die freie Enthalpie der Rotationsbarriere (ΔG) näherungsweise berechnen.¹⁰⁷ Mit $\Delta\nu = 74\text{ Hz}$ und $T_c = 275\text{ K}$ ergibt sich somit:

$$k_r \approx 164\text{ s}^{-1}; \quad \Delta G \approx 55 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Komplexe **26** und **27** zeigen nur wenige und stark verbreiterte Signale. Die Resonanz des Carben-Kohlenstoffatoms konnte bei Raumtemperatur weder im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -, noch im HMBC (Heteronuclear Multiple Bond Correlation)-NMR-Spektrum detektiert werden, was vielleicht ein Resultat der fluktuierenden Konformation ist.

Bei tiefer Temperatur konnten im HMBC-Spektrum die Signale der Carben-Atome für beide Isomere als Dubletts detektiert werden (**Abbildung 38**).

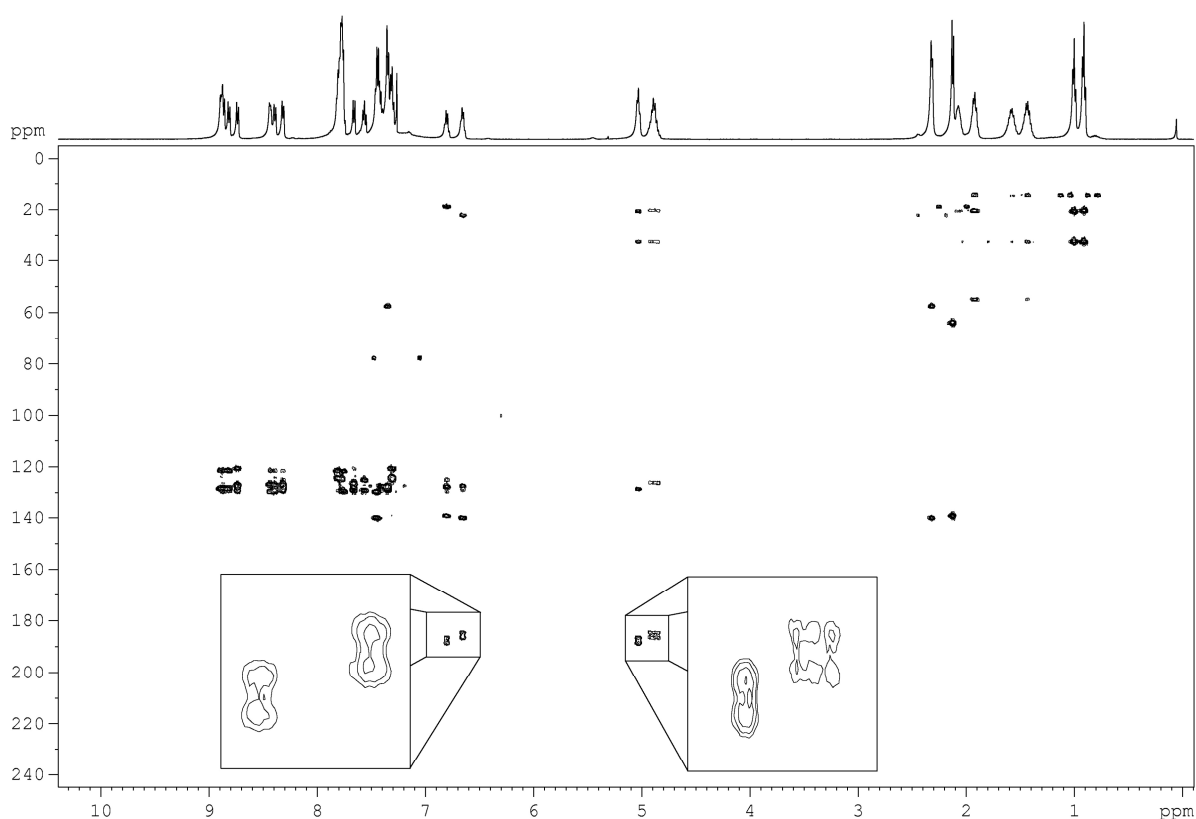


Abbildung 38. HMBC-NMR-Spektrum von Komplex **26** (-50 °C, CDCl_3). Die vergrößerten Bereiche stellen die Signale der Carben-C-Atome dar. Zum Vergleich ist oberhalb des HMBC-Spektrums ein separat gemessenes ^1H -NMR-Spektrum (-50 °C, CDCl_3) dargestellt.

Die Verschiebungsfrequenzen der Carben-Kohlenstoffatome der Rotamere von Verbindung **26** (186 ppm und 188 ppm) liegen dabei im üblichen Bereich für Silberkomplexe mit (Benzimidazolin-2-yliden)-Liganden.^{108,109} Die recht hohen Kopplungskonstanten ($^1J_{\text{AgC}} \approx 260$ Hz) sprechen auch für neutrale Komplexe vom

Typ NHC-Ag-Cl, während Komplexe vom Typ $[(\text{NHC})_2\text{Ag}^+]\text{X}^-$ Kopplungskonstanten im Bereich um 180 Hz zeigen.¹⁰⁶

Anders ist das Verhalten im Festkörper. Von dem Silberkomplex **26** und von dem Derivat mit Bromid-Anion (**26a**) konnten geeignete Einkristalle durch langsames Eindampfen einer Chloroform-Lösung erhalten werden (**Abbildung 39** und **Abbildung 40**).

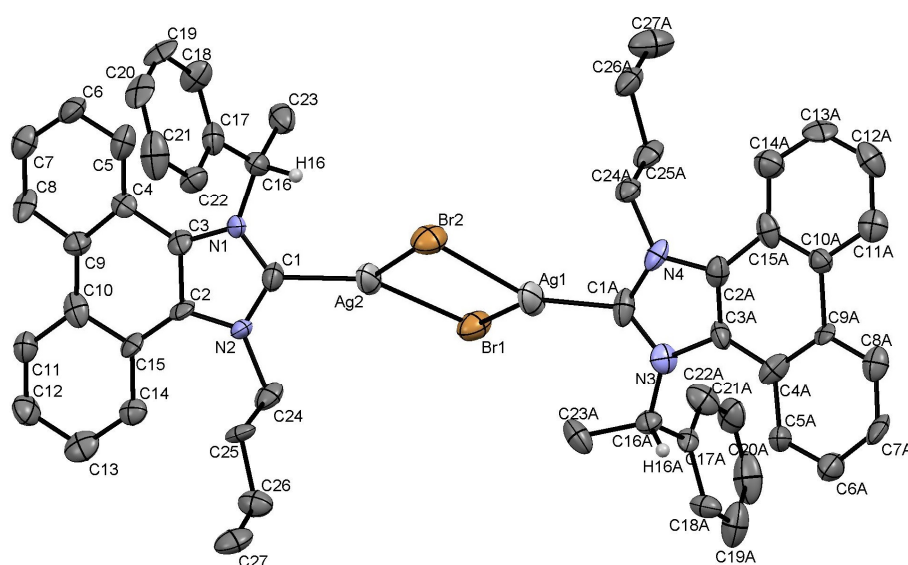


Abbildung 39. Molekülstruktur von Komplex **26a**. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die meisten Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: C(1)-Ag(2) = 2.133(11), C(1A)-Ag(1) = 2.125(11), N(1)-C(1) = 1.323(14), N(2)-C(1) = 1.369(15), C(2)-C(3) = 1.422(15), Ag(2)-Br(1) = 2.6993(19), Ag(2)-Br(2) = 2.599(2), N(1)-C(1)-N(2) = 107.1(9), N(3)-C(1A)-N(4) = 106.0(10), C(1)-Ag(2)-Br(1) = 129.0(3), C(1)-Ag(2)-Br(2) = 136.4(3), Br(1)-Ag(2)-Br(2) = 94.50(6), Ag(1)-Br(1)-Ag(2) = 85.40(6).

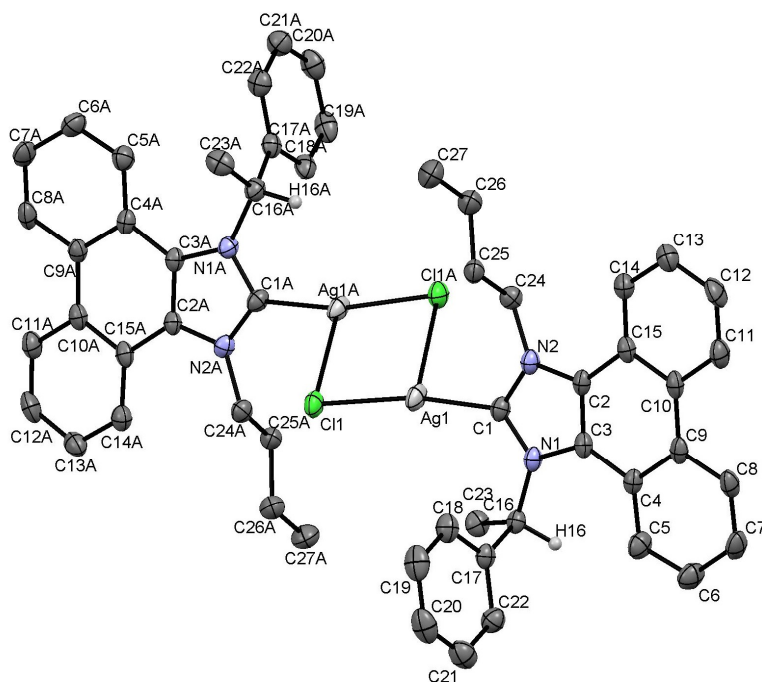


Abbildung 40. Molekülstruktur von Komplex **26**. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die meisten Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: C(1)-Ag(1) = 2.105(2), C(1A)-Ag(1A) = 2.088(2), N(1)-C(1) = 1.348(3), N(2)-C(1) = 1.351(3), C(2)-C(3) = 1.378(4), Ag(1)-Cl(1) = 2.3645(12), Ag(1)-Cl(1A) = 3.0426(8), N(1)-C(1)-N(2) = 106.1(2), C(3)-N(1)-C(16) = 124.9(2), C(3A)-N(1A)-C(16A) = 131.7(2), C(2)-N(2)-C(24) = 127.1(2), C(2A)-N(2A)-C(24A) = 127.6(2), C(1)-Ag(1)-Cl(1) = 165.57(6), C(1)-Ag(1)-Cl(1A) = 104.53(6), Cl(1)-Ag(1)-Cl(1A) = 89.90(2), Ag(1)-Cl(1)-Ag(1A) = 89.89(2).

Beide Strukturen zeigen ein halogenverbrücktes Dimer. Wie oben schon erwähnt, sind solche Dimere ein häufiges Strukturmotiv von Silber-NHC-Komplexen, wobei die Dimerisierungsneigung wahrscheinlich von den Kristallisationsbedingungen abhängt. Bouwman *et al.* konnten z. B. einen Silber-NHC-Komplex, je nach Wahl des Lösemittels, sowohl als Monomer als auch als Dimer kristallisieren.¹¹⁰

Wie die ausgewählten Bindungslängen und -winkel zeigen, unterscheidet sich die Geometrie des Liganden in beiden Strukturen nicht signifikant. Der Hauptunterschied besteht in dem Aufbau des $[\text{Ag}_2\text{X}_2]$ -Clusters. Während das Bromderivat **26a** eine Halogenverbrückung mit zwei ähnlichen C-Ag-Br-Winkeln zeigt, ist die Wechselwirkung der beiden (NHC)AgX-Einheiten im Chlorderivat **26** mit zwei stark unterschiedlichen C-Ag-Cl-Winkeln ($\approx 165^\circ$ und $\approx 105^\circ$) viel geringer

ausgeprägt. Dass die Verbrückung beim bromhaltigen Komplex **26a** viel stärker ist, liegt wahrscheinlich an der Größe und der leichteren Polarisierbarkeit des Bromid-Ions. Verglichen mit der Molekülstruktur des Imidazoliumsalzes **19a·HBr** sind die C(1)-N(1/2) Bindungen im Silberkomplex um ca. 2 pm verlängert, während der N-C-N-Winkel um ca. 5° verkleinert ist.

Beide Molekülstrukturen beinhalten außerdem die zwei möglichen Rotamere des Liganden und bestätigen somit, dass die Rotation des 1-Phenylethyl-Substituenten um die C-N-Bindung möglich ist. Die rotameren Liganden im Chlor-verbrückten Komplex **26** unterscheiden sich dabei sehr stark in dem Winkel C(3)-N(1)-C(16). Zeigt das Proton am chiralen Zentrum (C(16)) in Richtung des Rückgrates, liegt dieser bei 124.9(2)°, zeigt es in Richtung des Metallzentrums erhöht er sich auf 131.7(2)°. In diesem Rotamer ergibt sich dadurch ein sehr kurzer H-Ag-Abstand von ca. 2.58 Å (Van-der-Waals-Abstand: 2.92 Å).¹¹¹ Der N-C-N-Winkel ändert sich dabei nicht signifikant (106.1(2)° *vs.* 106.6(2)°). In der Struktur des Brom-verbrückten Komplexes **26a** findet sich dieser große Unterschied nicht (C(3)-N(1)-C(16) = 129.6(9)°, C(3A)-N(3)-C(16A) = 127.5(10)°). Jedoch liegt hier, bedingt durch die schlechte Kristallqualität, die Standardabweichung schon bei ca. 1°.

Somit scheinen die Reste am chiralen C-Atom zu klein zu sein um die Rotation des 1-Phenylethyl-Substituenten vollständig zu eliminieren, hindern sie aber so stark, dass sie auf der NMR-Zeitskala abläuft.

3.1.6 Transmetallierung von Silberkomplexen mit Rutheniumvorstufen

Wie oben schon erwähnt, bietet die Transmetallierungsrouten ausgehend von Silber(I)-NHC-Komplexen Zugang zu vielen anderen Metallkomplexen. Dazu wird der Silber-Komplex meist einfach mit der gewünschten Metallvorstufe umgesetzt, von ausgefallenem Silbersalz filtriert und nach Bedarf aufgereinigt.

In NMR-Vorversuchen hat sich gezeigt, dass die Silberkomplexe **26** und **27** mit $[\text{Ru}(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Cl}_2]_2$ in CD_2Cl_2 innerhalb weniger Tage relativ sauber ein neues Produkt liefern. Die lange Reaktionszeit lag wahrscheinlich an der schlechten Löslichkeit der Ruthenium-Vorstufe und konnte in Folgeversuchen durch starkes Rühren der Lösung erheblich vermindert werden. Die Produkte fielen nach der Reaktion in Dichlormethan nur leicht verunreinigt an und konnten durch Waschen mit Methanol aufgereinigt werden. Jedoch war das Waschen auch mit einer leichten Zersetzung der Komplexe zu den entsprechenden Imidazoliumsalzen verbunden. Da auch die Elementaranalysen der Produkte nach dieser Prozedur noch leicht von den theoretischen Werten abwichen, wurden verschiedene andere Lösemittel für die Reaktion getestet. Die besten Ergebnisse zeigten sich bei der Wahl von Tetrahydrofuran (THF). Bei der optimierten Prozedur wird der Silberkomplex mit der Ruthenium-Vorstufe zwei Stunden lang in heißem THF gerührt, in der Hitze vom Silbersalz filtriert und unter starkem Rühren abkühlen gelassen, wobei das Produkt in guter Ausbeute und sehr hoher Reinheit als leuchtend orangefarbenes Pulver (bei Versuchen in CH_2Cl_2 schwarz!) ausfällt (**Abbildung 41**).

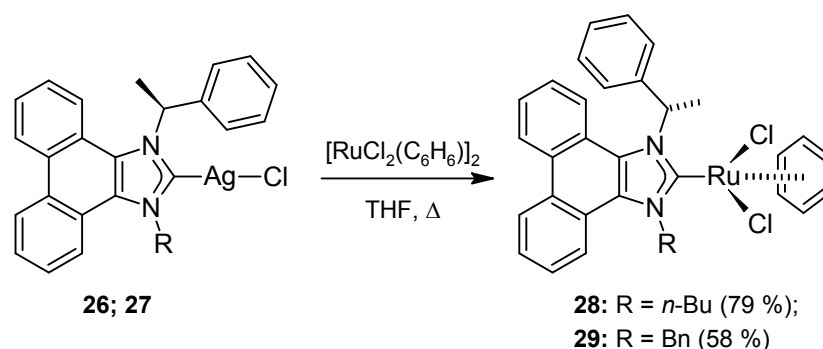


Abbildung 41. Umsetzung der Silberkomplexe **26** und **27** zu den Ru-Komplexen **28** und **29**.

Beide Komplexe (**28** und **29**) konnten durch langsames Eindampfen einer gesättigten Chloroform-Lösung kristallisiert und röntgendiffraktometrisch untersucht werden (**Abbildung 42** und **Abbildung 43**).

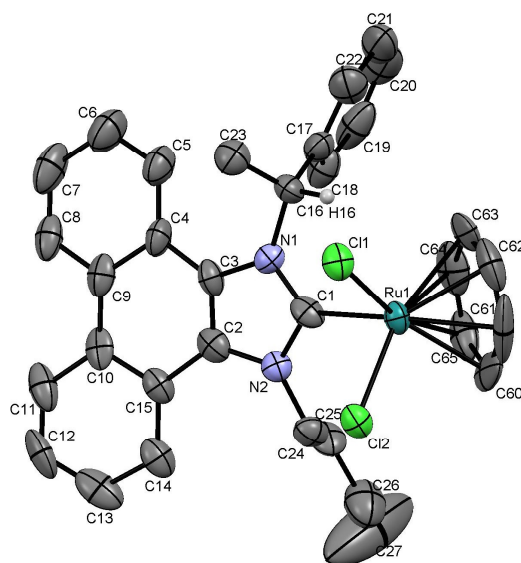


Abbildung 42. Molekülstruktur von Komplex **28**. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die meisten Wasserstoffatome, kokristallisiertes Chloroform und das zweite unabhängige Molekül sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: C(1)-Ru(1) = 2.082(8), N(1)-C(1) = 1.340(11), N(2)-C(1) = 1.378(9), C(2)-C(3) = 1.342(13), Ru(1)-Cl(1) = 2.423(2), Ru(1)-Cl(2) = 2.421(2), H(16)⋯Ru(1) = 2.7686(1), N(1)-C(1)-N(2) = 104.8(7), C(3)-N(1)-C(1) = 128.6(7), C(1)-Ru(1)-Cl(1) = 88.2(2), C(1)-Ru(1)-Cl(2) = 90.1(3), Cl(1)-Ru(1)-Cl(2) = 84.14(8).

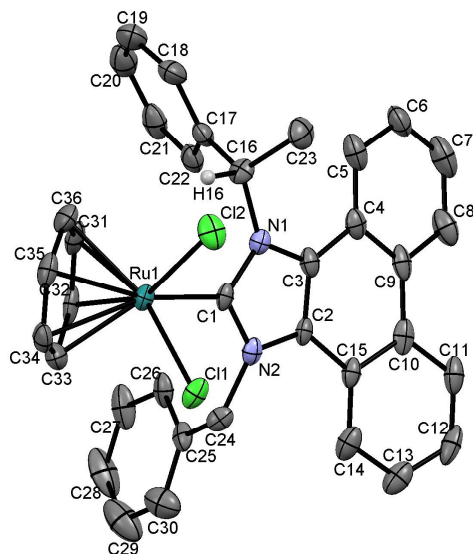


Abbildung 43. Molekülstruktur von Komplex **29**. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die meisten Wasserstoffatome, cokrystallisiertes Chloroform und die drei anderen unabhängigen Moleküle sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: C(1)-Ru(1) = 2.098(6), N(1)-C(1) = 1.367(7), N(2)-C(1) = 1.365(8), C(2)-C(3) = 1.372(9), Ru(1)-Cl(1) = 2.4245(16), Ru(1)-Cl(2) = 2.4234(18), H(16)⋯Ru(1) = 2.7605(8), N(1)-C(1)-N(2) = 105.3(5), C(3)-N(1)-C(16) = 128.4(6), C(1)-Ru(1)-Cl(1) = 90.17(19), C(1)-Ru(1)-Cl(2) = 89.96(18), Cl(1)-Ru(1)-Cl(2) = 82.94(7).

Die Verbindungen kristallisierten jeweils mit mehreren unabhängigen Molekülen in der Elementarzelle, die sich jedoch in ihren Daten nicht signifikant unterscheiden. In **Abbildung 42** und **Abbildung 43** ist deshalb aus Gründen der Übersichtlichkeit nur ein unabhängiges Molekül gezeigt (komplette Darstellung im Anhang).

Da die Kristalle von Komplex **28** eine recht schlechte Qualität besaßen und somit keine gute Strukturlösung lieferten ($R_1 = 8\%$, $wR_2 = 18.5\%$), werden die Bindungslängen und -winkel hier nicht diskutiert. Vergleicht man die Struktur von Komplex **29** mit strukturell ähnlichen Rutheniumkomplexen in der Literatur finden sich ähnliche Werte für den Ru-C-Abstand. Dieser schwankt in der Literatur zwischen 2.01 und 2.14 Å, wobei die Art des Carbens (Imidazolin-, Imidazolidin-, Benzimidazolidin-2-yliden) keine signifikante Rolle zu spielen scheint. Charakteristisch ist stattdessen der NCN-Winkel. Bei ungesättigten Imidazolin-2-yliden-Derivaten liegt dieser im Bereich von 102.0° bis 104.8°, bei Imidazolidin-2-

yliden-Derivaten im Bereich von 106.8° bis 108.7° . Der hier gemessene Wert von $105.3(5)^\circ$ stimmt am besten mit Benzimidazolin-2-yliden-Derivaten überein (104.1° - 105.5°).⁸³

Verglichen mit den eingesetzten Silberkomplexen ergeben sich innerhalb des Liganden keine signifikanten Unterschiede in den Bindungslängen und -winkeln. Erwähnenswert ist, dass diesmal bei allen unabhängigen Molekülen (insgesamt sechs) nur das Rotamer gefunden wird, bei dem das Proton am chiralen Zentrum in Richtung des Metallzentrums zeigt. Der Abstand $H(16)\cdots Ru(1)$ ist dabei mit ungefähr 2.7 \AA auch hier ziemlich kurz. Im 1H -NMR-Spektrum ist dieses Proton im Vergleich zu den Silberkomplexen um über 1 ppm ins Tieffeld verschoben. Dies könnte das Resultat einer elektrostatischen Wechselwirkung (anagostischer Effekt) sein und deutet darauf hin, dass die Position des Substituenten auch in Lösung fixiert ist.¹¹² Die Protonen der NCH_2 -Gruppe sind in den 1H -NMR-Spektren zu zwei Signalen aufgespalten, wobei die Differenz in der chemischen Verschiebung mit 0.8 ppm (**28**: R = *n*-Butyl) bzw. 1.6 ppm (**29**: R = Benzyl) relativ hoch ist. Somit scheint auch die freie Drehbarkeit des achiralen Substituenten eingeschränkt zu sein.

Setzt man eine orangefarbene Chloroform-Lösung des Ruthenium-Komplexes **28** (R = *n*-Butyl) Sonnenlicht aus, färbt sich diese innerhalb weniger Tage tiefschwarz. Ein Ausschnitt der NMR-spektroskopischen Verfolgung dieser Reaktion ist in **Abbildung 44** dargestellt.

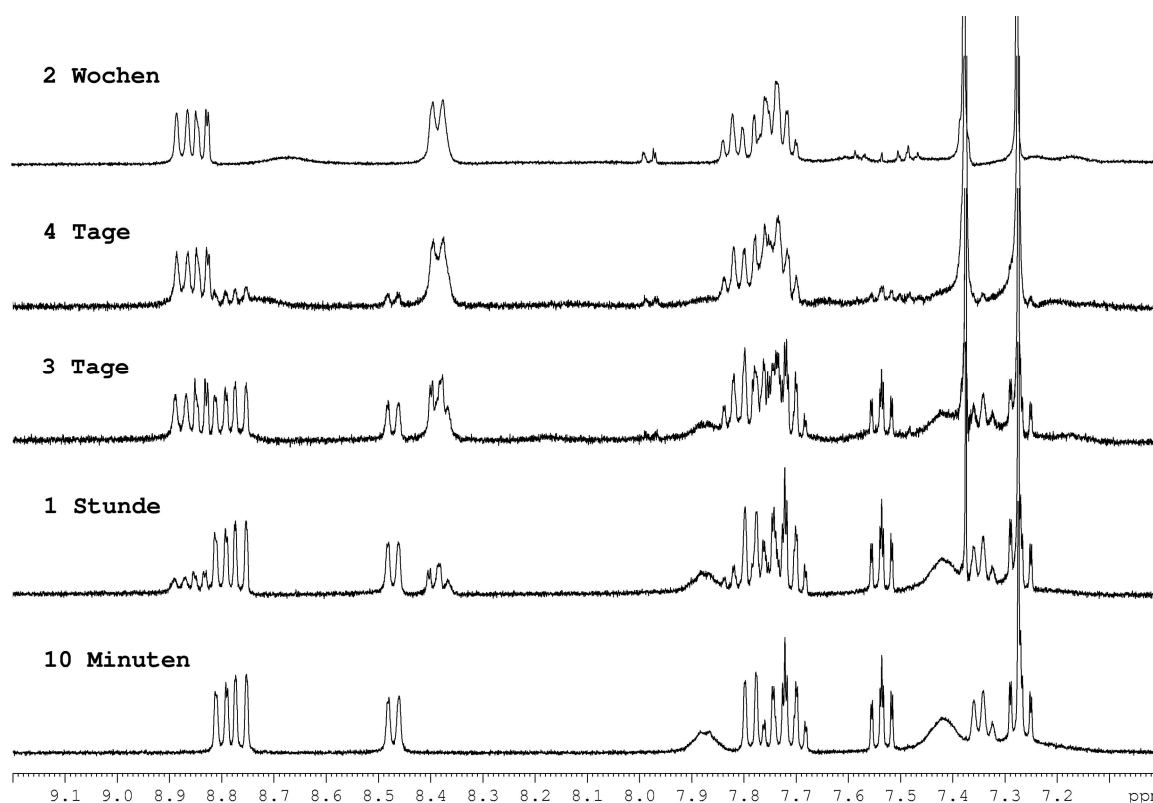


Abbildung 44. ¹H-NMR-spektroskopische Reaktionsverfolgung vom Ruthenium-Komplex **28** unter Lichteinwirkung (CDCl₃).

Man sieht deutlich den Rückgang des Ausgangskomplexes unter Bildung einer neuen Verbindung. Gleichzeitig verschwindet das Signal von koordiniertem Benzol unter Bildung von freiem Benzol. Dabei verschieben sich die Aromatensignale des 1-Phenylethyl-Substituenten in den Verschiebungsbereich des koordinierten Benzolrings (ca. 5 - 6 ppm). Ein im Dunkeln gelagertes NMR-Röhrchen zeigte über die gleiche Zeitspanne keine Änderung. Da sich die Verbindung nicht kristallisieren ließ, ist es nicht gelungen das Produkt eindeutig zu identifizieren. Das ¹H-NMR-Spektrum spricht aber für eine Koordination des Benzylsubstituenten bei gleichzeitiger Abspaltung des Benzolliganden. Ruthenium-NHC-Komplexe, bei denen ein *N*-Benzyl-Substituent an das Metallzentrum koordiniert ist, finden sich in der Literatur recht häufig.^{113–115} Auch über den photochemischen Austausch des koordinierten Benzols gegen andere Liganden, allerdings nicht in NHC-Komplexen, wurde schon berichtet.¹¹⁶ Ein analoger Versuch in deuteriertem Benzol zeigte das gleiche Verhalten, somit scheint das Lösemittel an der Bildung

des neuen Produktes nicht beteiligt zu sein. Folgeversuche müssten zeigen ob diese Reaktion von präparativem Interesse sein könnte.

3.1.7 Versuche zur Transferhydrierung von Acetophenon mit den Rutheniumkomplexen 28 und 29

Rutheniumkomplexe mit N-heterocyclischen Carbenliganden zeigen oft eine sehr hohe Aktivität in Metathesereaktionen^{19,20,117–119}, werden aber auch als Katalysatorvorstufen in Hydrierungen und Transferhydrierungen verwendet.^{120–125} Ich habe die chiralen Rutheniumkomplexe **28** und **29** in der enantioselektiven Transferhydrierung von Acetophenon mit 2-Propanol als H₂-Donor eingesetzt (**Abbildung 45**). Zur Gleichgewichtsverschiebung wird diese Reaktion meistens in 2-Propanol als Lösemittel durchgeführt. Auch andere Wasserstoffdonoren wie z. B. Ameisensäure werden verwendet, wobei sich unsere Komplexe in Vorversuchen damit schnell zersetzten.⁵⁸

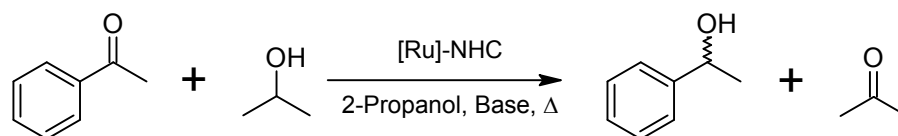


Abbildung 45. Enantioselektive Transferhydrierung von Acetophenon mit 2-Propanol als H₂-Donor.

Ein wichtiger Schritt bei der Katalyse ist die Koordination des H₂-Donors und die Hydridübertragung auf das Metall. Da 2-Propanol kein guter Ligand ist, wird der Katalysatemischung meist eine starke Base wie KOH oder KO^tBu zugesetzt. Zuerst wurden Versuche zur optimalen Bestimmung der Ausbeute und des Enantiomerenverhältnisses durchgeführt.

Ohne Aufreinigung der Produktmischung wurde bei einem ersten Versuch ein Umsatz (gaschromatographisch bestimmt, Vergleich von Produkt zu Edukt) von 79 % erreicht. Proben derselben Produktlösung wurden gleichzeitig verschieden lang am Rotationsverdampfer (100 mbar) und im Feinvakuum behandelt und der Umsatz danach durch $^1\text{H-NMR}$ -Messungen und durch gaschromatographische Analyse bestimmt (**Tabelle 3**):

Tabelle 3. Vergleich gemessener Ausbeuten der Transferhydrierung nach unterschiedlicher Vorbehandlung.

	100 mbar, 40 °C, 30 min	100 mbar, 40 °C, 3 h	Feinvakuum, RT, 30 min	Feinvakuum, RT, 3 h	Ohne Aufreinigung
Umsatz NMR	84 %	84 %	84 %	89 %	-
Umsatz GC	85 %	84 %	85 %	90 %	79 %

Man sieht deutlich, dass das Entfernen des Lösemittels im Vakuum die Ausbeutebestimmung verfälscht. Da der Umsatz nach drei Stunden bei 100 mbar jedoch konstant blieb, scheint es sich nicht um ein einfaches Verdampfen des Edukts zu handeln. Acetophenon bildet mit verschiedenen Alkoholen Azeotrope, somit könnte das der Grund für die vorgetäuschte Umsatzsteigerung sein. Bei längerer Zeit im Feinvakuum wird das Acetophenon dann auch weiter entfernt, was in noch höheren Umsätzen resultiert. Dies ist ein interessantes Ergebnis, weil viele Katalyseversuche in der Literatur durch Entfernen des Lösemittels im Vakuum aufgearbeitet werden. Die Bestimmung wurde danach so durchgeführt, dass eine Probe der Katalyselösung entnommen und mit Diethylether verdünnt wurde. Die Lösung wurde dann zum Entfernen des Katalysators über Kieselgel filtriert und direkt in den Gaschromatographen eingespritzt. Testmischungen mit einer genau bekannten Zusammensetzung von racemischem 1-Phenylethanol und Acetophenon bewiesen dabei die Anwendbarkeit dieser Methode. Auf einen GC-Standard konnte somit auch verzichtet werden.¹²⁶ Erste Versuche zeigten, dass die

Rutheniumkomplexe **28** und **29** aktive Katalysatorvorstufen für die enantioselektive Transferhydrierung von Acetophenon sind. Bei Versuchen, diese Ergebnisse zu reproduzieren, zeigten sich jedoch viele Probleme. Von Ansatz zu Ansatz schwankten die Reaktionsgeschwindigkeit und das gemessene Enantiomerenverhältnis sehr stark. Durch Wahl unterschiedlicher Basen und Aufreinigung / Absolutierung des Lösemittels konnte keine Verbesserung der Reproduzierbarkeit erreicht werden. Auch eine Veränderung der Reihenfolge der Eduktzugabe und verschieden lange Induktionsperioden führten nicht zum Ziel. Mal wurden recht hohe Umsatzgeschwindigkeiten beobachtet, bei einem anderen Versuch blieb die Katalyse bei 66 % Umsatz stehen. Die Produktlösungen waren bei einigen Versuchen nur leicht gelblich, manchmal aber auch fast schwarz mit viel Niederschlag. Ein Zusammenhang zwischen der Farbe der Produktlösung und der Umsatzgeschwindigkeit konnte nicht beobachtet werden. Die Enantiomerenverhältnisse schwankten zwischen 50 : 50 und ca. 55 : 45 (10 % ee).

Ein Problem für die Reproduzierbarkeit könnte dabei das acide Proton am chiralen Zentrum sein, das durch das Rückgrat in der Nähe des Metallzentrums fixiert ist. Unter den stark basischen Bedingungen und dem eventuellen Vorliegen von Metallhydriden, bietet sich hier natürlich eine Möglichkeit zur Zersetzung. Der stark schwankende Verlauf der Katalyse spricht auf jeden Fall für mehrere mögliche katalytisch aktive Spezies. Da auch die höchsten hier gemessenen Enantiomerenüberschüsse vergleichsweise niedrig ausfielen, wurde die Transferhydrierung mit diesen Liganden nicht weiter verfolgt.

3.1.8 Darstellung von Kupfer(I)-NHC-Komplexen

Der erste Kupfer(I)-NHC-Komplex wurde 1993 von Arduengo *et al.* durch Reaktion eines freien Carbens mit einem Kupfersalz dargestellt.¹²⁷ Der zweite Artikel folgte erst 2001 von Danopoulos *et al.* wobei, analog der da schon gut bekannten Silber-Carben-Chemie, Cu_2O als basische Metallvorstufe verwendet wurde.¹²⁸ Mittlerweile sind Cu(I)-NHC-Komplexe als Katalysatoren z. B. für Konjugat-Additionen an α,β -ungesättigte Ketone etabliert. Auch gibt es zahlreiche Beispiele für enantioselektive Reaktionen, teilweise mit sehr hohen Enantiomerenüberschüssen.^{129–133}

Die Kupferkomplexe **30** - **32** konnten durch Reaktion der Imidazoliumchloride **19a·HCl** - **19c·HCl** mit Cu_2O in 1,4-Dioxan in hohen Ausbeuten dargestellt werden (**Abbildung 46**).

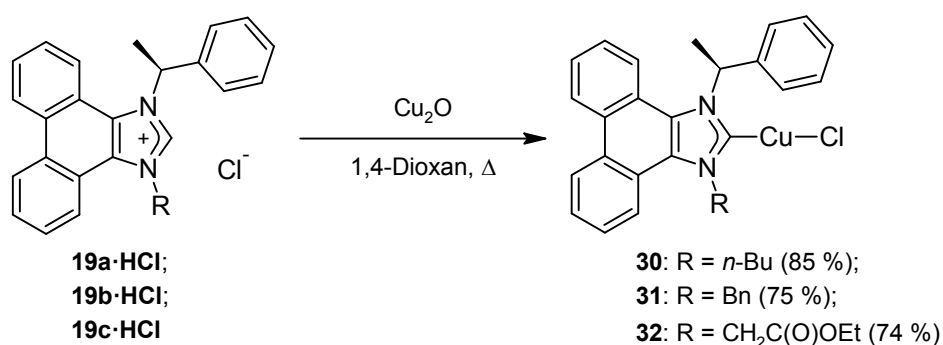


Abbildung 46. Darstellung der Kupfer(I)-NHC-Komplexe **30** - **32** durch Umsetzung der Imidazoliumsalze **19a·HCl** - **19c·HCl** mit Cu_2O .

Die Komplexe **30** und **31** zeigen dabei fast exakt das gleiche ^1H -NMR-Spektrum wie die entsprechenden Silberkomplexe **26** und **27** (Abschnitt 3.1.5). Auch hier ist somit eine Rotation des chiralen Substituenten im Bereich der NMR-Zeitskala wahrscheinlich. Vorversuche, die von Imidazoliumbromiden ausgingen lieferten, ähnlich wie bei den Silber(I)komplexen, auch fast die gleichen NMR-Spektren. Bei den Kupferkomplexen konnte jedoch das Carbenatom auch bei Raumtemperatur mittels HMBC-NMR nachgewiesen werden (**30** (R = *n*-Butyl): 182.9 ppm,

31 (R = Benzyl): 184.4 ppm, **32** (R = Ethoxycarbonylmethyl): 184.8 ppm). Diese Werte unterscheiden sich kaum von denen der Komplexe mit Bromid als Anion (**30a** (*n*-Butyl): 183.8 ppm, **31a** (Benzyl): 185.2 ppm, von **32a** (Ethoxycarbonylmethyl) nicht aufgenommen).

Verbindung **31a** konnte durch Überschichten einer Methylenchlorid-Lösung mit Pentan kristallisiert werden (**Abbildung 47**).

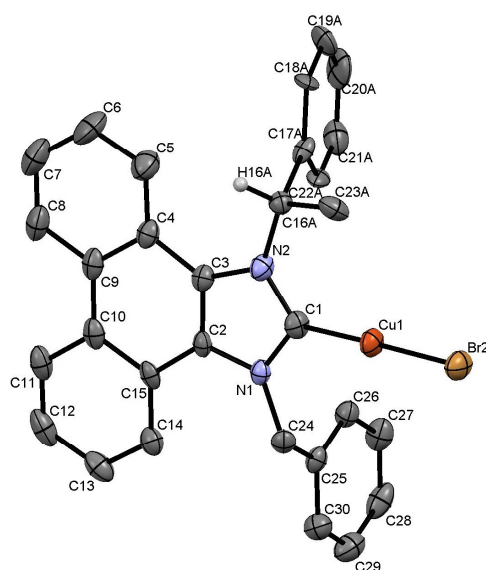


Abbildung 47. Molekülstruktur von Kupfer-Komplex **31a**. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die meisten Wasserstoffatome, kokristallisiertes Lösemittel und die Fehlordnung sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: C(1)-Cu(1) = 1.872(4), N(1)-C(1) = 1.364(5), N(2)-C(1) = 1.400(5), C(2)-C(3) = 1.368(6), Cu(1)-Br(2) = 2.2293(12), N(1)-C(1)-N(2) = 104.9(3), C(1)-Cu(1)-Br(2) = 177.80(14).

Im Gegensatz zu den Silberkomplexen aus Abschnitt 3.1.5 ist die Verbindung hier als Monomer auskristallisiert. Die 1-Phenylethylgruppe ist fehlgeordnet, was aus Gründen der Übersichtlichkeit in **Abbildung 47** nicht dargestellt ist (für eine vollständige Darstellung siehe Anhang). Der chirale Substituent steht in diesem Fall so, dass das benzyliche Proton in Richtung des Rückgrates zeigt und die Methylgruppe über dem Kupferatom steht (Abstand C(23A)⋯Cu(1) = 2.83(1) Å). Durch die NMR-Spektren ist es aber ziemlich sicher, dass auch hier in Lösung eine

Rotation des Substituenten erfolgt. Die Cu-C-Bindungslänge von ca. 1.87 Å liegt im üblichen Bereich von NHC-Kupfer-Komplexen.⁸³

Obwohl bei der Synthese des Kupferkomplexes **31a** kein racemisches Imidazoliumsalz eingesetzt wurde, kristallisierte die Verbindung als Racemat aus. Es war jedoch auffällig, dass bei allen Kristallisationsansätzen der Großteil der Verbindung wieder als Pulver ausfiel und nur ein kleiner Teil Einkristalle bildete. Wie in Abschnitt 3.1.9 noch gezeigt wird, kristallisierten die Folgeprodukte, welche aus den Kupferkomplexen erhalten wurden, wieder enantiomerenrein aus. Dadurch ist es wahrscheinlich, dass nur ein kleiner Teil des Kupferkomplexes **31a** als Racemat vorliegt, dieser Teil jedoch viel besser kristallisiert. Dies könnte zum einen daran liegen, dass das eingesetzte 1-Phenylethylamin eine optische Reinheit von 98 % besitzt, somit eventuell von vornherein geringe Anteile des anderen Enantiomers mitgeschleppt wurden. Der wahrscheinlichere Grund ist jedoch eine teilweise Racemisierung während der Darstellung der Kupferkomplexe. Während die Bildung der Silberkomplexe recht milde Bedingungen benötigt (40 °C, CH₂Cl₂), sind diese für die Kupferkomplexe viel harscher (100 °C, 1,4-Dioxan). Da das H-Atom am chiralen Zentrum durch die benzyliche Position relativ sauer ist, wäre es nicht verwunderlich, dass das Kochen mit dem basischen Kupfersalz zur teilweisen Racemisierung führt. Das Problem konnte schlussendlich durch eine Variation der Synthesebedingungen gelöst werden (siehe Abschnitt 3.4.3).

Trotz der harschen Bedingungen konnte hier auch der Kupferkomplex **32**, ausgehend vom Imidazoliumsalz **19c·HCl** (mit Esterfunktion) in guter Ausbeute dargestellt werden. Die Signale des chiralen Substituenten und der räumlich benachbarten Rückgratprotonen sind auch hier im ¹H-NMR-Spektrum stark verbreitert. Das Signal des räumlich benachbarten Rückgratprotons (H(14)) zeigt jedoch einen Unterschied zu bisherigen Komplexen (**Abbildung 48**). Während dieses Proton bisher als Dublett oder bei höherer Auflösung als Dublett von Dubletts auftrat (*ortho*- und *meta*-Kopplung), wird hier ein komplizierteres Multiplett detektiert. Dies wird an dieser Stelle so explizit erwähnt, weil es in den

Abschnitten 3.2 und 3.3 als allgemeines Merkmal von einigen speziellen Substituenten auftreten wird. Ob dieses Verhalten aus einer Wechselwirkung der Esterfunktion mit dem Metallzentrum resultiert, konnte nicht eindeutig geklärt werden.

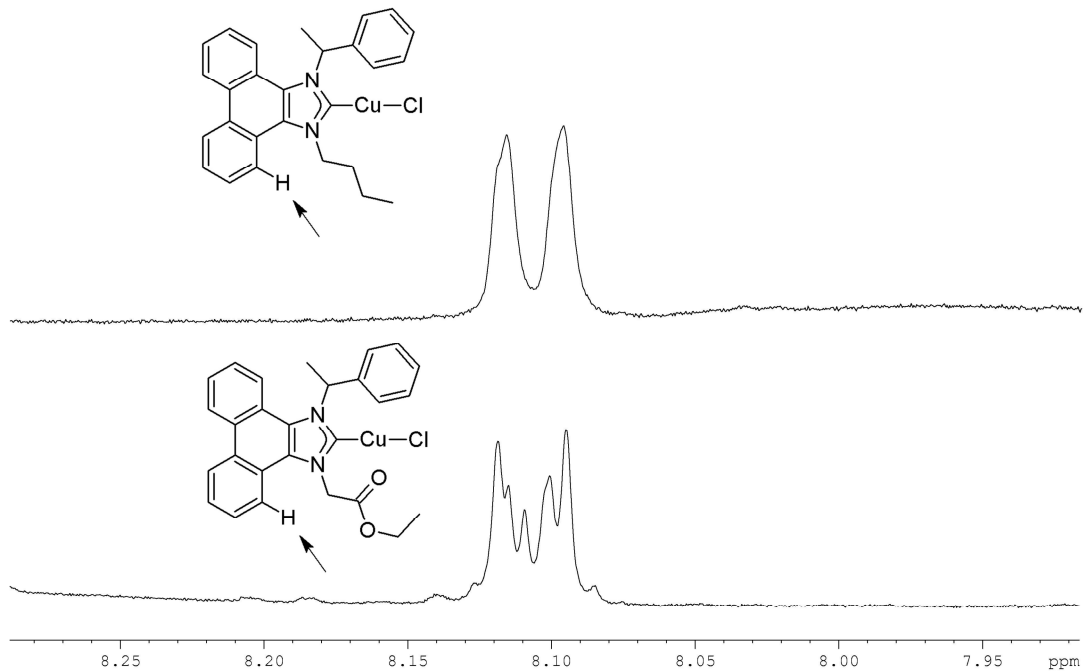


Abbildung 48. Vergleich der ¹H-NMR-Signale (CDCl₃) der dargestellten Rückgratprotonen in Verbindung **32** (unten) und **30** (oben). Zur besseren Vergleichbarkeit wurde das obere Spektrum in der x-Achse um ca. 0.3 ppm nach rechts verschoben.

3.1.9 Transmetallierung von Kupfer-NHC-Komplexen mit $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{cod})]_2$

Da sich Kupfer-NHC-Komplexe oft analog den entsprechenden Silber-NHC-Komplexen herstellen lassen und auch sonst ein ähnliches Verhalten zeigen, liegt es auf der Hand sie auch als Carbenüberträger in Transmetallierungsreaktionen zu testen. Albrecht *et al.* stellten so 2009 einen Ruthenium-NHC-Komplex her, während die Gruppe um Cazin 2010 so einen guten Zugang zu Gold- und Palladium-NHC-Komplexen fand.^{134,135} Mittlerweile finden sich auch Beispiele für die Transmetallierung mit Silber- und Nickel-Vorstufen.^{136,137}

Da der Kupferpreis derzeit nur ca. 1 % des Silberpreises beträgt, ist dies aus finanzieller Sicht sehr interessant. Zusätzlich könnten so auch Komplexe darstellbar sein, die sich über die Route mit Silber-Komplexen nicht synthetisieren lassen.¹³⁸ Aus dieser Sicht ist es fast verwunderlich, dass es bisher so wenig Transmetallierungsreaktionen ausgehend von Kupfer(I)-NHC-Komplexen gibt.

Da Rhodiumkomplexe mit N-heterocyclischen Carbenliganden sehr vielfältige Katalyseeigenschaften zeigen, haben wir versucht, diese durch Transmetallierung mit Kupferkomplexen darzustellen. Eine der am häufigsten verwendeten Rhodiumvorstufen ist $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{cod})]_2$ (cod = 1,5-Cyclooctadien).

Ein NMR-Versuch zur Umsetzung der Kupferkomplexe **30** - **32** mit der Rhodiumvorstufe in CD_2Cl_2 zeigte eine sehr schnelle Reaktion zu jeweils einem neuen Produkt (**Abbildung 49**). Jedoch wurde dabei kein vollständiger Umsatz erreicht, sondern ein Gleichgewicht zwischen den Produkten und Edukten (ungefähr 3 : 1). Der Grund für dieses Gleichgewicht könnte auf die bessere Löslichkeit von Kupfer(I)-chlorid im Gegensatz zu Silber(I)-chlorid in organischen Lösemitteln zurückzuführen sein. Eine weitere Ursache könnte eine stärkere Kupfer-Kohlenstoff-Bindung im Vergleich zur Silber-Kohlenstoff-Bindung sein, worauf auch theoretische Berechnungen hindeuten.¹³⁹ Wir haben verschiedene Lösemittel für die Transmetallierungsreaktion getestet (CH_2Cl_2 , THF, 1,4-Dioxan, CHCl_3 , ...), jedoch keines gefunden in dem eine Gleichgewichtsverschiebung

durch Schwerlöslichkeit von CuCl, bei gleichzeitig guter Löslichkeit des Produktkomplexes erreicht werden konnte.

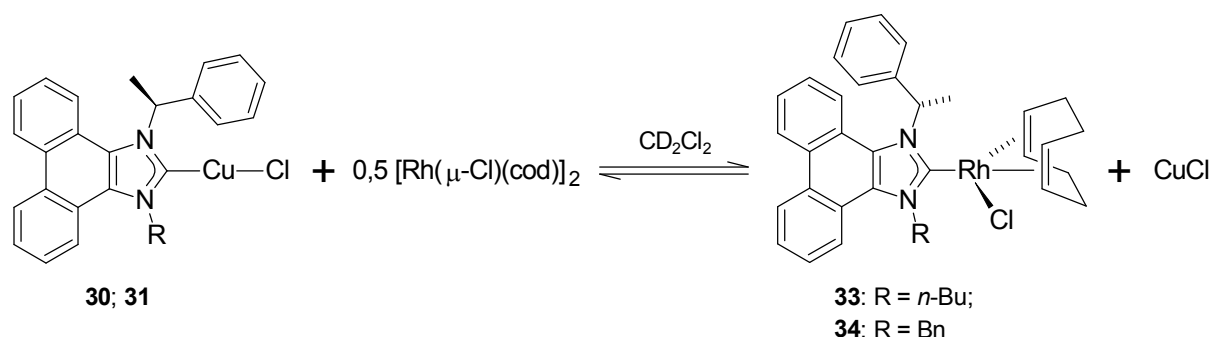


Abbildung 49. Gleichgewichtseinstellung bei der Transmetallierung von Kupfer-NHC-Komplexen **30** und **31** mit $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{cod})]_2$.

In Vorversuchen mit Silber-NHC-Komplexen verlief die Transmetallierung, wie erwartet, ohne Gleichgewichtseinstellung. Die Umsetzung der so dargestellten Rhodiumkomplexe mit CuCl führte ebenfalls zur Einstellung eines Gleichgewichtes. Wenn dies ein prinzipielles Problem bei der Transmetallierung ausgehend von Kupfer(I)-NHC-Komplexen ist, erklärt sich, dass es bisher nur so wenige Beispiele in der Literatur dazu gibt.

Acetonitril wurde bewusst nicht bei der ersten Lösemittel-Auswahl verwendet, da es Kupfer(I)-salze bekanntermaßen sehr gut löst. Es stellte sich aber heraus, dass die Rhodium-NHC-Komplexe, ähnlich wie das Imidazolderivat **8**, nur sehr schlecht in Acetonitril löslich sind. Die Transmetallierung ließ sich somit in Acetonitril durchführen, wobei das gewünschte Produkt als schwerlöslicher Feststoff in hoher Reinheit abfiltriert werden kann. Auch die Ausbeuten liegen dabei in einem guten bis sehr guten Bereich (68 % bei **33** (*n*-Butyl), 80 % bei **34** (Benzyl)).

In einem NMR-Vorversuch wurde NHC-Cu-Br **31a** mit $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{cod})]_2$ in CD_2Cl_2 umgesetzt und das Produkt durch Übersichten mit Diethylether kristallisiert (**Abbildung 50**).

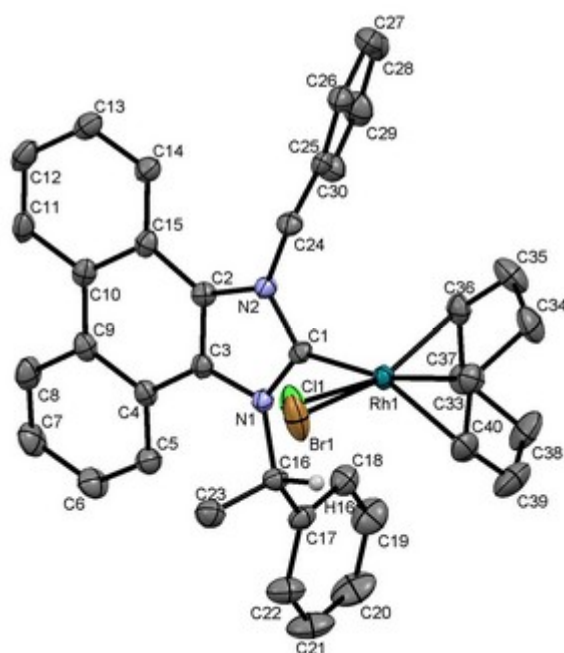


Abbildung 50. Molekülstruktur von Komplex **34/34a**. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die meisten Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: C(1)-Rh(1) = 2.035(3), N(1)-C(1) = 1.356(4), N(2)-C(1) = 1.353(4), C(2)-C(3) = 1.373(4), H(16)⋯Rh(1) = 2.5844(2), N(1)-C(1)-N(2) = 106.1(2), C(1)-Rh(1)-Cl(1) = 86.7(2), C(1)-Rh(1)-Br(1) = 89.5(4), C(3)-N(1)-C(16) = 128.0(2).

Die Strukturlösung zeigt das Produkt, bei dem die Chlorid- und die Bromidspezies kokristallisiert sind. Die Lage der Anionen unterscheidet sich dabei nur wenig voneinander ($\Delta_{\text{Cl-Br}} = 0.24(2)$ Å). Der Rh(1)-C(1)-Abstand beträgt in der Struktur 2.035(3) Å und ist damit ähnlich wie in vergleichbaren Verbindungen.⁸³ Das Rhodiumatom ist annähernd quadratisch planar umgeben, wobei sich die zwei Abstände zwischen Rh(1) und der Mitte der Doppelbindungen des Cyclooctadiens deutlich unterscheiden (2.11 Å (*trans* zum Carben) und 2.00 Å (*cis* zum Carben)). Dies wird in solchen Komplexen meistens beobachtet und ist wahrscheinlich ein Resultat des stärkeren *trans*-Einflusses des NHC-Liganden. Ähnlich wie bei den zwei Strukturen der Ruthenium-Komplexe **28** und **29** (Abschnitt 3.1.6) steht auch hier das Proton am chiralen Zentrum in Richtung des Metallzentrums (H(16)⋯Rh(1) = 2.5844(2) Å).

Vom Rhodiumkomplex **33a** (R = *n*-Butyl, X = Br) konnten geeignete Einkristalle durch mehrtägiges Lagern einer Aceton-Lösung im Kühlschrank erhalten werden (**Abbildung 51**).

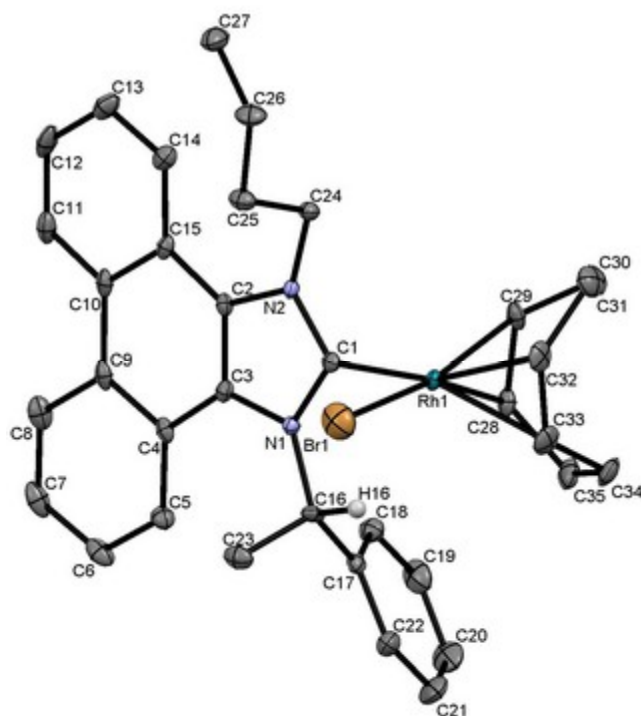


Abbildung 51. Molekülstruktur von Komplex **33a**. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die meisten Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: C(1)-Rh(1) = 2.022(4), N(1)-C(1) = 1.362(5), N(2)-C(1) = 1.350(5), C(2)-C(3) = 1.376(6), H(16)⋯Rh(1) = 2.5042(6), N(1)-C(1)-N(2) = 106.8(3), C(1)-Rh(1)-Br(1) = 90.37(11), C(3)-N(1)-C(16) = 131.6(3).

Auch hier ist das Rhodiumatom wieder annähernd quadratisch planar umgeben, mit zwei unterschiedlich langen Abständen zu den Mitten der Doppelbindungen des cod-Liganden (2.11 Å (*trans* zum Carben) und 2.00 Å (*cis* zum Carben)). Ein deutlicher Unterschied zur Molekülstruktur des Rhodium-Komplexes **34/34a** ist der hier um über drei Grad vergrößerte C(3)-N(1)-C(16)-Winkel (131.6(3)° *vs.* 128.0(2)°). Als Resultat ist das H-Atom am chiralen Zentrum (H(16)) hier ca. 8 pm näher am Metallzentrum.

Wie bei den Rutheniumkomplexen ist dieses Proton in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Verbindungen **33** und **34**, im Vergleich zu den entsprechenden Kupfer-NHC-Komplexen stark tieffeldverschoben (**33**: $\Delta\delta = 1.7$ ppm; **34**: $\Delta\delta = 1.8$ ppm). Dies deutet somit auch hier darauf hin, dass die Vorzugsstellung des chiralen Substituenten in Lösung so ist, dass das Proton in Richtung des Metallzentrums zeigt. Eine stärkere Wechselwirkung des Protons mit dem Rhodiumatom im *n*-Butyl-Komplex **33** konnte in den NMR-Spektren nicht nachgewiesen werden, der oben erwähnte Unterschied im Festkörper ist somit vermutlich ein Packungseffekt.

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Rhodiumkomplexes **34** (R = Benzyl) werden die Protonen der NCH_2 -Gruppe als zwei getrennte Dubletts (durch $^2J_{\text{HH}}$ -Kopplung) detektiert, wobei die Differenz der Signale ca. 1.3 ppm beträgt. Auch im Komplex **33** (R = *n*-Butyl) werden für die NCH_2 -Gruppe zwei getrennte Signale mit einer Differenz von ca. 0.5 ppm detektiert. Dies spricht für eine eingeschränkte Beweglichkeit des achiralen Substituenten.

Somit konnte hier ein einfacher Weg gefunden werden, um Rhodium-NHC-Komplexe durch Transmetallierung mit Kupfer-NHC-Komplexen darzustellen. Die Anwendbarkeit bedingt jedoch die Schwerlöslichkeit des Produktkomplexes in Acetonitril. Eine Darstellung von Rhodiumkomplexen mit nicht-anellierten Carbenliganden würde so wahrscheinlich nicht möglich sein, da diese allgemein in Acetonitril löslich sind. Schon die Änderung des Substitutionsmusters unter Verwendung des Ester-funktionalisierten Kupferkomplexes **32** zeigte, dass der entsprechende Rhodiumkomplex nicht mehr während der Synthese aus Acetonitril ausfällt. Eine umfassende Literaturrecherche über die Löslichkeit von Kupfer(I)halogeniden zeigte, dass diese zwar in Wasser kaum, jedoch in wässrigen Lösungen von Alkali- und Erdalkalihalogenen gut löslich sind.^{140,141} In der Literatur gibt es Beispiele für die Darstellung von Rhodium(I)-NHC-Komplexen in Wasser (durch Deprotonierung mit K_2CO_3).¹⁴² Da auch die hier dargestellten Rhodiumverbindungen eine hohe Stabilität gegenüber Luft und Wasser zeigten, wurde ein Versuch unternommen, den Rhodiumkomplex **35** in einem

Zweiphasengemisch aus Chloroform und einer gesättigten CaCl_2 -Lösung darzustellen (**Abbildung 52**).

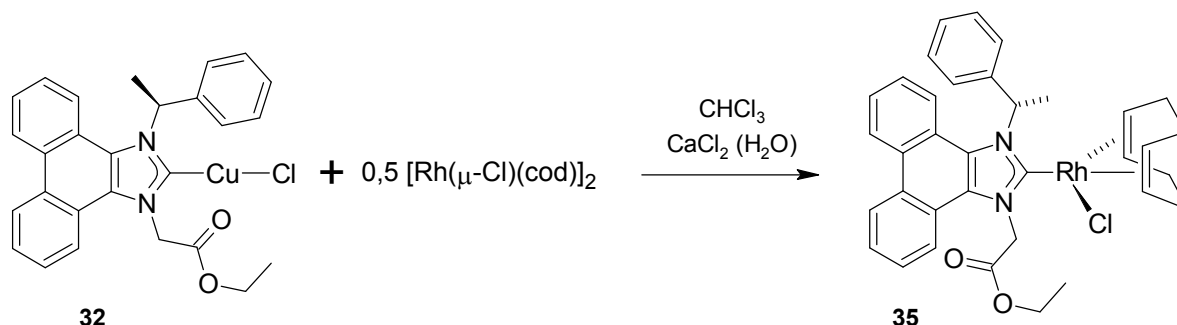


Abbildung 52. Darstellung des Ester-funktionalisierten Rhodium-NHC-Komplexes **35** in einem Zweiphasengemisch aus Chloroform und einer gesättigten, wässrigen CaCl_2 -Lösung.

Dazu werden die Edukte in Chloroform vorgelegt, wobei sich schnell eine Trübung durch ausfallendes CuCl ergibt. Die Zugabe der gesättigten, wässrigen CaCl_2 -Lösung führt unter starkem Rühren zu einem Verschwinden der Trübung. Nach Phasentrennung und erneutem Waschen mit der CaCl_2 -Lösung wird die Chloroform-Lösung über eine kurze Kieselgel/Kieselgur-Säule filtriert und eingengt. Das Gleichgewicht kann so einfach auf die Produktseite verschoben werden. Das Rohprodukt ist danach schon relativ sauber, muss aber noch durch Waschen mit Acetonitril aufgereinigt werden. Trotz der vergleichsweise vielen Aufreinigungsschritte kann so eine akzeptable Ausbeute von ca. 60 % erreicht werden. Erwähnenswert ist noch, dass bei dieser Reaktionsführung auch verunreinigte Kupfer-Komplexe eingesetzt werden können. Ein Versuch mit einer Charge, die durch Zersetzung/Oxidation schon relativ stark grün gefärbt war, lieferte das gewünschte Produkt in ähnlich guter Ausbeute und Reinheit, wobei die Kupfer-Vorstufe dabei natürlich im Überschuss eingesetzt wurde. CaCl_2 wurde gewählt weil es sich sehr gut in Wasser löst und somit eine hohe Salzkonzentration erreicht werden kann, was sowohl die Löslichkeit von CuCl verbessern als auch die Löslichkeit organischer Verbindungen verschlechtern sollte. Als Alternative wäre auch LiCl denkbar, welches sogar noch deutlich besser wasserlöslich ist.

Von dem Produktkomplex **35**, wie auch von einem Produkt mit Chlorid/Bromid-Gemisch (**35/35a**) konnten geeignete Einkristalle erhalten werden (**Abbildung 53**).

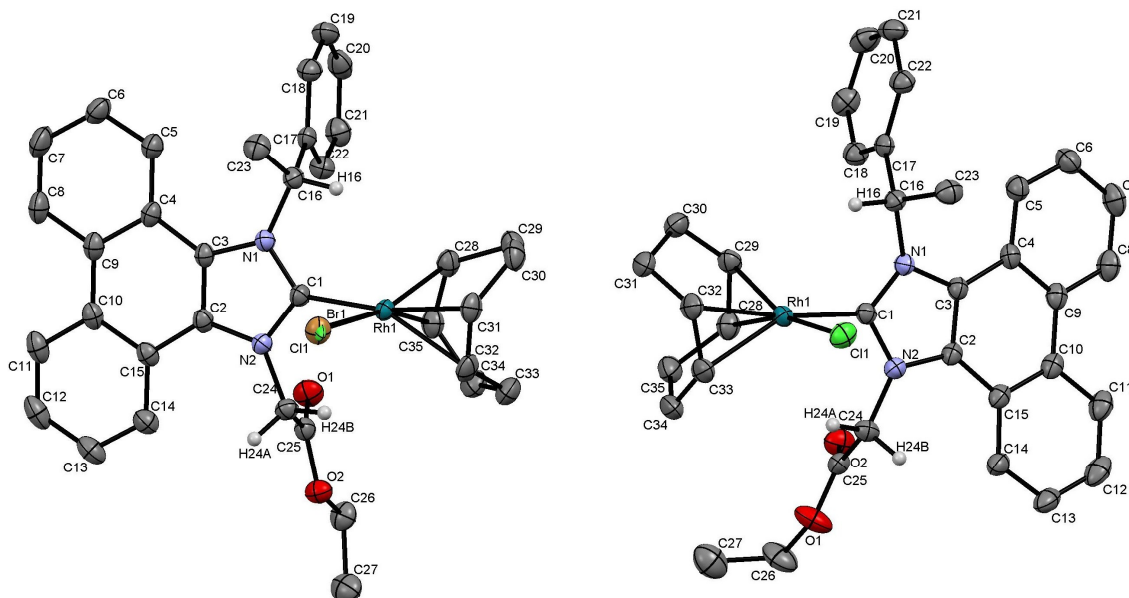


Abbildung 53. Molekülstruktur von Komplex **35/35a** (links) und **35** (rechts). Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die meisten Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] (links/rechts): C(1)-Rh(1) = 2.038(2)/2.031(2), N(1)-C(1) = 1.356(3)/1.353(3), N(2)-C(1) = 1.358(3)/1.361(3), C(2)-C(3) = 1.376(3)/1.372(3), H(16) \cdots Rh(1) = 2.746(1)/2.7724(6), N(1)-C(1)-N(2) = 105.85(17)/106.4(2), C(1)-Rh(1)-Cl(1) = 85.74(19)/89.74(7), C(1)-Rh(1)-Br(1) = 85.71(7)/-, C(3)-N(1)-C(16) = 130.18(17)/129.67(18).

Die Verbindungen sind in unterschiedlichen Kristallsystemen kristallisiert (links: Triklin, rechts: Monoklin). Die Bindungslängen werden von diesem Unterschied kaum beeinflusst. Jedoch lässt sich ein leichter Unterschied in der Umgebung um das Rhodiumatom feststellen (links/rechts, [$^\circ$]): C(1)-Rh(1)-Cl(1): (85.8(2)/89.77(7)), C(1)-Rh(1)-cod(*cis*): (95.3/92.8), Cl(1)-Rh(1)-cod(*trans*): (92.0/90.9), cod(*cis*)-Rh(1)-cod(*trans*): (87.1/87.3) (Winkel zum cod-Liganden sind auf die Mitte der Doppelbindung bezogen, *cis/trans* bezogen auf NHC-Ligand). In beiden Fällen ist das Rhodiumatom planar umgeben (Winkelsumme $\approx 360^\circ$). Die NMR-Spektren der drei synthetisierten Rhodium-Komplexe unterscheiden sich in den meisten Werten nicht signifikant voneinander. Die chemische Verschiebung

des Carben-Kohlenstoffatoms liegt bei 193.0 ppm (**33**, *n*-Butyl), 194.6 ppm (**34**, Benzyl) bzw. 194.8 ppm (**35**, Ethoxycarbonylmethyl) (CDCl_3). Diese ist gegenüber den zwei, von Tapu und Heinicke dargestellten [NHC-RhCl(cod)]-Komplexen etwas ins Tieffeld verschoben (192.3 ppm mit zwei *o*-Toluidin-Substituenten, 190.9 ppm mit zwei *n*-Butyl-Substituenten, jeweils CDCl_3).^{65,66} Wie oben, werden auch hier die Protonen der NCH_2 -Gruppe als zwei getrennte Signale detektiert, jedoch stark verbreitert und mit einer größeren Aufspaltung von fast 2 ppm (**Abbildung 54**).

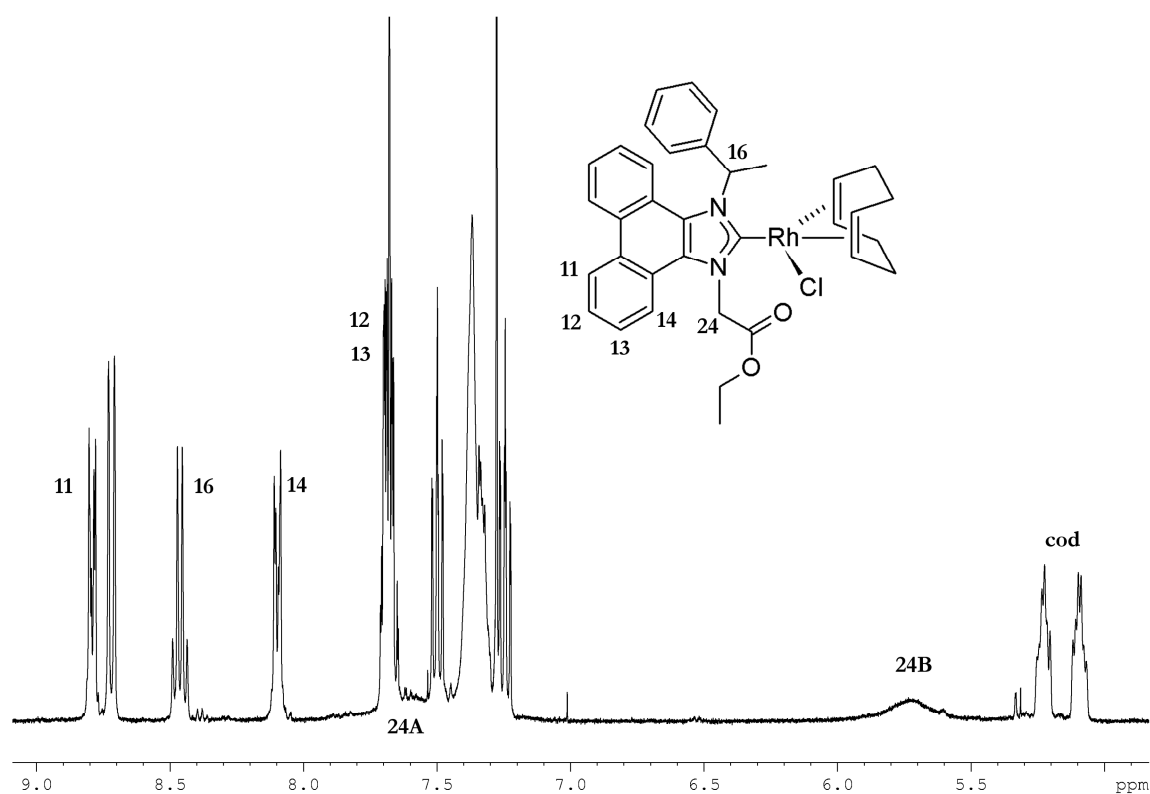


Abbildung 54. Ausschnitt aus dem ^1H -NMR-Spektrum des Ester-funktionalisierten Rhodium-Komplexes **35**.

Das ^1H -NMR-Spektrum in **Abbildung 54** zeigt eine Verunreinigung, die durch Waschen mit Acetonitril nicht entfernt werden konnte. Das Quartett mit geringer Intensität bei ca. 8.4 ppm deutet darauf hin, dass es sich dabei um eine relativ ähnliche Verbindung oder ein Isomer handeln könnte.

Mittels NOESY-NMR-Spektrum konnten die olefinischen Protonen des Cyclooctadiens einzeln zugeordnet werden. Dies zeigt, dass der NHC-Ligand in den Rhodium-Komplexen **33** - **35** nicht, bzw. nur sehr langsam um die Carben-Rhodium-Bindung rotiert. Das wird bei Rhodium-NHC-Komplexen oft beobachtet und hat vermutlich sterische Gründe.^{69,143,144}

Wie oben erwähnt, kann in den NMR-Spektren der Silber- und Kupferkomplexe kein Unterschied zwischen den Komplexen mit verschiedenen Halogenid-Ionen festgestellt werden. Bei den hier dargestellten Rhodiumkomplexen zeigt sich jedoch ein merklicher Einfluss des Anions auf die chemische Verschiebung der umgebenen Atome. Vor allem das Proton am chiralen Zentrum wird relativ stark von der Art des Anions beeinflusst. Um dies näher zu untersuchen, wurden die Rhodiumkomplexe auch mit Iodid-Anion dargestellt. Dazu wurde einfach eine CDCl₃-Lösung des entsprechenden Chloro-Komplexes mit Natriumiodid versetzt und einige Tage stehen gelassen. Durch den großen Löslichkeitsunterschied zwischen NaCl und NaI konnte so selektiv die Iodid-Spezies dargestellt werden. Von Baker *et al.* wurde 2003 eine umfangreiche Untersuchung zum Einfluss des Anions in [NHC-Rhodium-cod]-Komplexen durchgeführt.¹⁴⁵ Die größten Effekte wurden dabei bei den olefinischen Kohlenstoffatomen des cod-Liganden festgestellt. Das Interesse an solchen Untersuchungen liegt darin, dass gerade in katalytischen Anwendungen oft ein großer Einfluss des Anions auf die Aktivität und Selektivität des Katalysators festgestellt wird.^{146,147}

In den folgenden Tabellen sind charakteristische ¹H- und ¹³C-chemische Verschiebungen der Chloro-Rhodiumkomplexe **33** - **35** und der entsprechenden Iodo-Derivate **33b** - **35b** in CDCl₃ dargestellt. Die Wasserstoff- und Kohlenstoffatome des cod-Liganden sind mit „*cis/trans* chiral/achiral“ bezeichnet. „*Cis/trans*“ bezeichnet die relative Position der cod-Doppelbindung zum Carbenliganden. Die hier dargestellten Liganden besitzen jeweils einen chiralen und einen achiralen *N*-Substituenten. Die Bezeichnung „chiral/achiral“ sagt aus, ob sich das Wasserstoff-, bzw. Kohlenstoffatom näher am chiralen oder am achiralen Sub-

stituenten befindet. In **Tabelle 4** (X = Chlorid) und **Tabelle 5** (X = Iodid) sind die NMR-chemischen Verschiebungen von ausgewählten Atomen des cod-Liganden dargestellt. **Tabelle 6** (X = Chlorid) und **Tabelle 7** (X = Iodid) zeigt die ausgewählte NMR-chemische Verschiebung des NHC-Liganden. Aufgeführt sind dabei die Verschiebungen des Protons am chiralen C-Atom, des Carben-Kohlenstoffatoms und der Methylenprotonen des achiralen *N*-Substituenten. Da die Rotation des achiralen Substituenten stark eingeschränkt ist, zeigen die Methylenprotonen zwei getrennte Signale, welche sich mittels NOESY-NMR-Spektroskopie dem jeweiligen Proton zuordnen lassen.

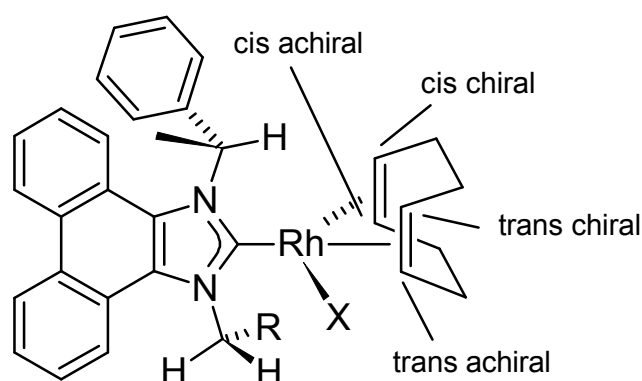


Tabelle 4. NMR-Daten von ausgewählten Atomen in den **Chloro**-Rhodiumkomplexen **33** - **35**. ^1H - und ^{13}C -chemische Verschiebungen in [ppm], Kopplungskonstanten (Klammer) in [Hz].

N-Substituent	<i>cis</i> chiral	<i>cis</i> achiral	<i>trans</i> chiral	<i>trans</i> achiral
	$^1\text{H}/^{13}\text{C}$ ($^1J_{\text{Rh-C}}$)	$^1\text{H}/^{13}\text{C}$ ($^1J_{\text{Rh-C}}$)	$^1\text{H}/^{13}\text{C}$ ($^1J_{\text{Rh-C}}$)	$^1\text{H}/^{13}\text{C}$ ($^1J_{\text{Rh-C}}$)
<i>n</i> -Butyl (33)	3.5 / 69.5 (14.6)	3.5 / 68.5 (14.1)	5.1 / 98.5 (7.1)	5.2 / 99.1 (6.6)
Benzyl (34)	3.5 / 69.5 (14.1)	3.3 / 69.4 (14.3)	5.1 / 98.5 (6.9)	5.2 / 99.4 (6.8)
Ethoxycarbonyl- methyl (35)	3.5 / 69.9 (14.1)	3.7 / 69.0 (14.1)	5.1 / 99.4 (6.6)	5.2 / 100.1 (7.1)

Vergleich (olefinische H- und C-Atome von freiem cod in CDCl_3): ^1H : 5.58 ppm; ^{13}C : 128.7 ppm.

Tabelle 5. NMR-Daten von ausgewählten Atomen in den **Iodo**-Rhodiumkomplexen **33b** - **35b**. ^1H - und ^{13}C -chemische Verschiebungen in [ppm], Kopplungskonstanten (Klammer) in [Hz].

N-Substituent	<i>cis</i> chiral	<i>cis</i> achiral	<i>trans</i> chiral	<i>trans</i> achiral
	$^1\text{H}/^{13}\text{C}$ ($^1J_{\text{Rh-C}}$)	$^1\text{H}/^{13}\text{C}$ ($^1J_{\text{Rh-C}}$)	$^1\text{H}/^{13}\text{C}$ ($^1J_{\text{Rh-C}}$)	$^1\text{H}/^{13}\text{C}$ ($^1J_{\text{Rh-C}}$)
<i>n</i> -Butyl (33b)	3.6 / 73.0 (13.7)	3.7 / 72.5 (14.1)	5.3 / 96.5 (6.6)	5.4 / 96.8 (7.1)
Benzyl (34b)	3.7 / 73.3 (13.9)	3.5 / 73.2 (13.3)	5.3 / 96.6 (6.9)	5.4 / 97.0 (6.9)
Ethoxycarbonyl- methyl (35b)	3.7 / 72.8 (13.9)	3.9 / 73.6 (13.9)	5.3 / 97.3 (6.4)	5.4 / 97.7 (6.4)

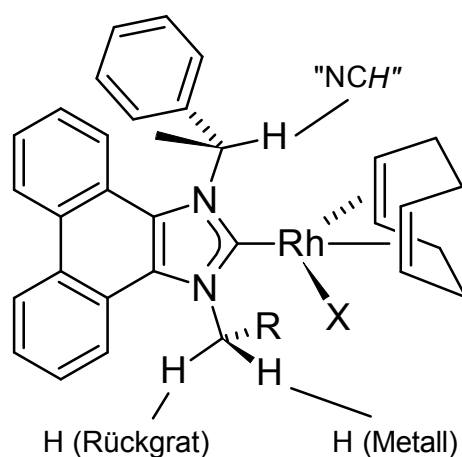


Tabelle 6. NMR-Daten von ausgewählten Atomen in den **Chloro**-Rhodiumkomplexen **33** - **35**. ^1H - und ^{13}C -chemische Verschiebungen in [ppm], Kopplungskonstanten (Klammer) in [Hz].

<i>N</i> -Substituent	^{13}C Carben-C-Atom ($^1J_{\text{Rh-C}}$)	$^1\text{H NCH}$ ($^3J_{\text{H-H}}$)	$^1\text{H NCH}_2$ Rückgrat	$^1\text{H NCH}_2$ Metall
<i>n</i> -Butyl (33)	193.0 (51.3)	8.52 (7.2)	5.39	5.92
Benzyl (34)	194.6 (51.8)	8.63 (7.2)	6.42	7.72
Ethoxycarbonylmethyl (35)	194.8 (51.3)	8.46 (7.3)	5.7	7.6

Tabelle 7. NMR-Daten von ausgewählten Atomen in den **Iodo**-Rhodiumkomplexen **33b** - **35b**. ^1H - und ^{13}C -chemische Verschiebungen in [ppm], Kopplungskonstanten (Klammer) in [Hz].

<i>N</i> -Substituent	^{13}C Carben ($^1J_{\text{Rh-C}}$)	$^1\text{H NCH}$ ($^3J_{\text{H-H}}$)	$^1\text{H NCH}_2$ Rückgrat	$^1\text{H NCH}_2$ Metall
<i>n</i> -Butyl (33b)	192.3 (49.4)	8.31 (7.1)	5.35	5.71
Benzyl (34b)	194.1 (49.7)	8.41 (7.2)	6.25	7.67
Ethoxycarbonylmethyl (35b)	194.3 (50.3)	8.26 (7.2)	5.6	7.4 - 7.5 ^a

^a Durch Überlagerung mit Aromatensignalen nicht eindeutig bestimmbar.

Wie in der Arbeit von Baker *et al.* zeigt sich auch hier ein deutlicher Einfluss des Anions auf die NMR-Signale des cod-Liganden. Die ^{13}C -chemische Verschiebung der *cis* (zum Carben)-stehenden Kohlenstoffatome wird beim Übergang von Chlorid zu Iodid ca. 3 - 4 ppm weiter im Tieffeld detektiert, während die *trans*-ständigen ca. 2 ppm ins Hochfeld verschoben werden. Dabei werden die Signale auf der Seite des achiralen Substituenten minimal stärker beeinflusst. Die ^1H -chemischen Verschiebungen der olefinischen Protonen werden bei den Iodid-Derivaten alle ca. 0.2 ppm weiter im Tieffeld detektiert. Im Vergleich mit den ^{13}C -Signalen des cod-Liganden, wird das Carben-Kohlenstoffatom durch den Austausch gegen Iodid kaum beeinflusst.

Charakteristisch für das jeweilige Anion sind die ^1H -chemischen Verschiebungen der NCH- und NCH₂-Gruppe. Diese werden beim Iodid-Derivat ins Hochfeld verschoben. Wie oben schon erwähnt, werden die Protonen der NCH₂-Gruppe als zwei getrennte Signale detektiert. Mittels NOESY-NMR-Spektren lässt sich zuordnen, welches Proton dabei in Richtung des Rückgrates und welches eher in Richtung des Metallzentrums zeigt. Das Proton, das in Richtung Metallzentrum zeigt, wird dabei im Vergleich zum Proton, welches in Richtung des Rückgrates zeigt in allen dargestellten Komplexen deutlich weiter im Tieffeld detektiert, wobei die Differenz mit ca. 0.4 ppm beim Butyl-Substituenten am kleinsten und mit ca. 2 ppm beim Ethoxycarbonylmethyl-Substituenten am größten ist. Diese starke Tieffeldverschiebung wurde oben schon bei dem Proton am chiralen Zentrum beobachtet und durch eine elektrostatische Wechselwirkung mit dem Metallzentrum erklärt. Dies passt auch zu dem Effekt, dass die Verschiebung zusammen mit der Elektronegativität des Anions abnimmt. Jedoch kann auch ein sterischer Einfluss durch den Anionentausch nicht ausgeschlossen werden.

Ein Austausch des Anions wurde auch bei der Umsetzung des Rhodium-Komplexes **34** mit Iodmethan beobachtet. Ob der Mechanismus über eine oxidative Addition des Iodmethans verläuft, müsste in weiteren Versuchen geklärt werden.

Vom Komplex **33b** (R = *n*-Butyl, X = I) konnten geeignete Einkristalle durch Eindiffundieren von Diethylether in eine Chloroform-Lösung erhalten werden (**Abbildung 55**).

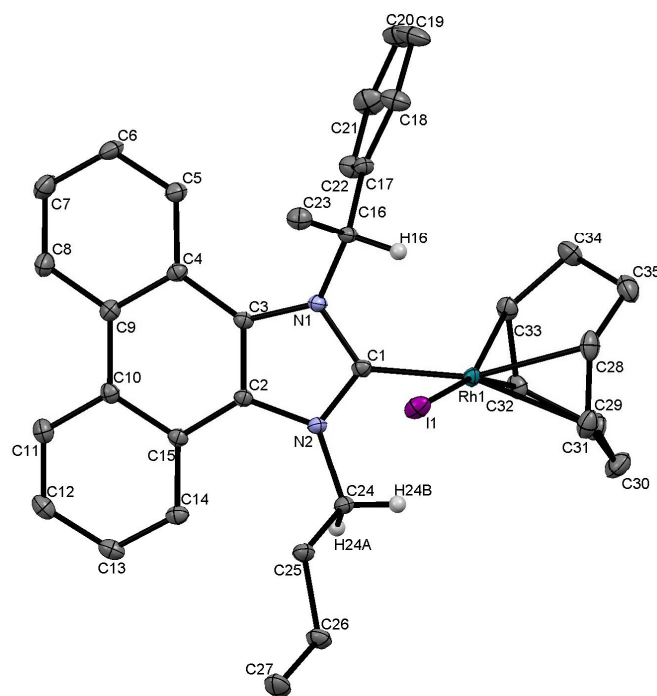


Abbildung 55. Molekülstruktur von Komplex **33b**. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die meisten Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: C(1)-Rh(1) = 2.0218(18), N(1)-C(1) = 1.358(2), N(2)-C(1) = 1.358(2), C(2)-C(3) = 1.375(2), H(16)⋯Rh(1) = 2.55(3), N(1)-C(1)-N(2) = 105.88(14), C(1)-Rh(1)-I(1) = 88.68(5), C(3)-N(1)-C(16) = 131.38(14).

Die gezeigten Bindungslängen und -winkel unterscheiden sich kaum von dem entsprechenden Komplex mit Bromid-Anion. Der NCN-Winkel ist hier um ca. 0.9° verkleinert, jedoch liegt die Abweichung damit noch innerhalb der dreifachen Standardabweichung. Nur der Winkel C(1)-Rh(1)-X(1) ist hier mit 88.68(5)° im Vergleich signifikant kleiner (90.37(11)° im Bromid-Derivat **33a**). Eine eindeutige Korrelation der Bindungslängen und -winkel mit NMR-Daten konnte bei den hier dargestellten Rhodiumkomplexen nicht festgestellt werden.

3.1.10 Vorversuch zur Transmetallierung eines Kupfer(I)-NHC-Komplexes mit $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{cod})]_2$

Analog zu den Versuchen mit $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{cod})]_2$ wurden Versuche mit der entsprechenden Iridium-Vorstufe in Acetonitril unternommen. Anders wie bei Versuchen mit der Rhodium-Vorstufe wurde hier im NMR-Röhrchen ein tieferer Niederschlag beobachtet. Im ^1H -NMR-Spektrum wurden zwei sehr ähnliche Signalsätze detektiert, was für das Auftreten von Zwischen- bzw. Nebenprodukten spricht. Danach konnte über Tage hinweg eine Verschiebung der Anteile hin zu einem Endprodukt beobachtet werden. Durch nachfolgendes Überschichten der CDCl_3 -Lösung mit Et_2O wurden geeignete Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse erhalten (**Abbildung 56**).

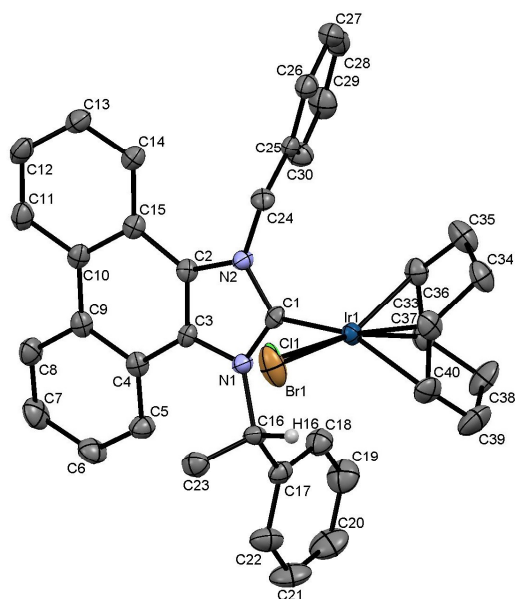


Abbildung 56. Molekülstruktur von Komplex **36/36a**. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die meisten Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: $\text{C}(1)\text{-Ir}(1) = 2.047(3)$, $\text{N}(1)\text{-C}(1) = 1.349(4)$, $\text{N}(2)\text{-C}(1) = 1.357(4)$, $\text{C}(2)\text{-C}(3) = 1.372(4)$, $\text{H}(16)\cdots\text{Ir}(1) = 2.6245(1)$, $\text{N}(1)\text{-C}(1)\text{-N}(2) = 106.7(3)$, $\text{C}(1)\text{-Ir}(1)\text{-Cl}(1) = 87.5(3)$, $\text{C}(1)\text{-Ir}(1)\text{-Br}(1) = 88.94(16)$, $\text{C}(3)\text{-N}(1)\text{-C}(16) = 127.4(3)$.

Die Molekülstruktur von **36/36a** zeigt eine Verbindung, die den oben beschriebenen Rhodium-Komplexen entspricht. Die Bindungslängen und -winkel unterscheiden sich nur wenig von dem entsprechenden Rhodiumkomplex **34/34a**. Das Iridiumatom ist mit einer Winkelsumme von 361.9° (bezogen auf die Mitte der Doppelbindungen des cod-Liganden) schwach pyramidalisiert. Der Abstand $\text{Ir}(1)\cdots\text{H}(16)$ beträgt ca. 2.62 \AA und auch hier zeigt sich eine Tieffeldverschiebung dieses Protons im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum. Da dieses Proton auch bei dem Zwischen-/Neben-Produkt stark Tieffeldverschoben ist und fast die gleiche Resonanzfrequenz wie im Endprodukt aufweist, handelt es sich bei den zwei Verbindungen wahrscheinlich nicht um die beiden möglichen Rotamere (wie bei dem Silberkomplex in Abschnitt 3.1.5). Bisher konnte nicht festgestellt werden, worum es sich bei dem zweiten Produkt handelt. Auch die Ursache für den tiefroten Niederschlag konnte nicht gefunden werden, weswegen die Darstellung von Ir(I)-NHC-Komplexen auf diesem Wege nicht weiter verfolgt wurde.

3.1.11 Transmetallierung eines Silber(I)-NHC-Komplexes mit $[\text{IrCl}_2\text{Cp}^*]_2$

Durch die oben erwähnten Probleme der Transmetallierung mit $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{cod})]_2$ wurde auf weitere Versuche in dieser Richtung verzichtet. Stattdessen wurde aber ein vielversprechender NMR-Versuch mit der Ir(III)-Vorstufe $[\text{IrCl}_2\text{Cp}^*]_2$ ($\text{Cp}^* =$ Pentamethylcyclopentadienyl) durchgeführt (**Abbildung 57**).

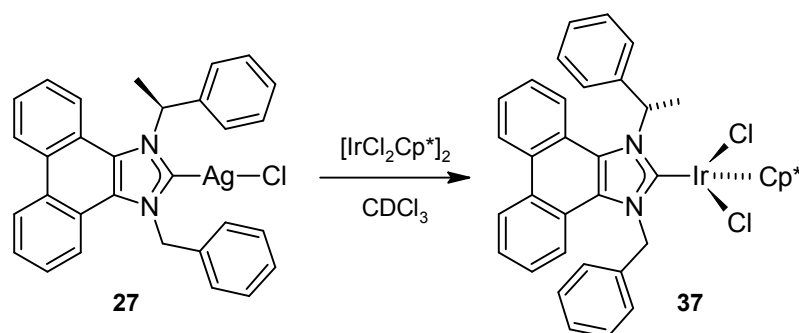


Abbildung 57. Transmetallierung des Silberkomplexes **27** mit $[\text{IrCl}_2\text{Cp}^*]_2$ zur Darstellung des Ir(III)-Komplexes **37**.

Die Umsetzung von Silberkomplex **27** mit $[\text{IrCl}_2\text{Cp}^*]_2$ verlief deutlich langsamer als die Transmetallierungen mit Rhodium(I)- und Iridium(I)-Vorstufen. Jedoch zeigte das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nach ca. einem Tag einen vollständigen Umsatz, mit nur geringen Mengen an Nebenprodukt(en). Wie bei den meisten oben erwähnten Metallkomplexen beobachtet man auch hier im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum eine starke Tieffeldverschiebung des Protons am chiralen Zentrum. Die Methylgruppen des Cp^* -Liganden zeigen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ein Singulett bei 1.35 ppm, dem üblichen Bereich für ähnliche Iridium(III)-Komplexe.^{148–150} Das Vorliegen eines Singuletts spricht für eine freie Drehbarkeit des Cp^* -Liganden. Ob der NHC-Ligand frei um die C-Ir-Bindung rotiert, konnte nicht eindeutig geklärt werden. Dass nur ein Signalsatz beobachtet wird, spricht entweder für keine oder für eine schnelle Rotation. Da die oben dargestellten Rhodiumkomplexe keine Rotation zeigen, ist diese jedoch auch hier unwahrscheinlich.

Wenige Tage nach Beginn der Reaktion sind am Boden des NMR-Röhrchens tiefrote Kristalle gewachsen, welche röntgendiffraktometrisch untersucht werden konnten (**Abbildung 58**).

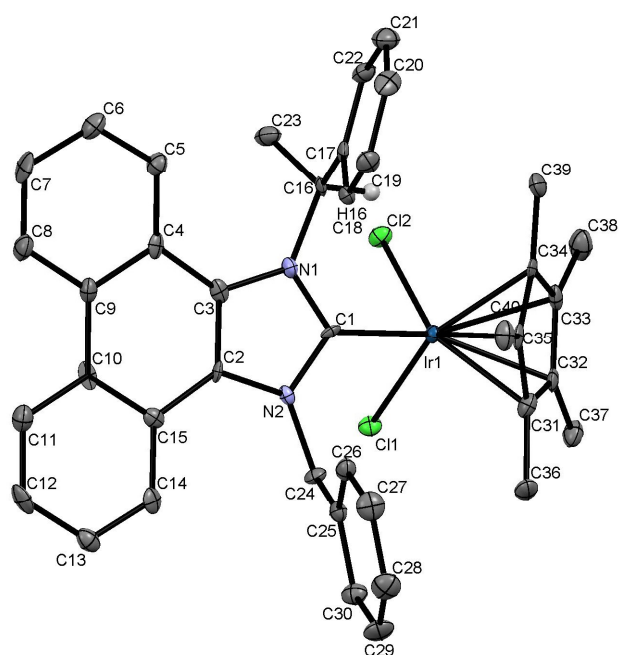


Abbildung 58. Molekülstruktur von Komplex **37**. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die meisten Wasserstoffatome und kokristallisiertes Chloroform sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: C(1)-Ir(1) = 2.058(4), N(1)-C(1) = 1.369(5), N(2)-C(1) = 1.375(5), C(2)-C(3) = 1.375(5), Ir(1)-Cp*(Mitte des Fünfringes) = 1.819, H(16)··Ir(1) = 2.7828(4), N(1)-C(1)-N(2) = 104.7(3), C(1)-Ir(1)-Cl(1) = 89.52(11), C(1)-Ir(1)-Cl(2) = 91.72(11), C(3)-N(1)-C(16) = 127.5(3).

Das Iridium-Atom liegt in einer „piano-stool“-artigen Koordination vor. Die C(1)-Ir(1)-Bindung steht dabei fast senkrecht zu der Ir-Cl-Ebene. Der C(1)-Ir(1)-Abstand liegt mit 2.058(4) Å in dem üblichen Bereich für ähnliche NHC-Ir(III)-Komplexe. Wie durch das ¹H-NMR-Spektrum schon vermutet, ist das Wasserstoffatom am chiralen Zentrum auch hier in Richtung des Metallzentrums angeordnet. Jedoch ist, verglichen mit dem Iridium(I)-Komplex **36/36a**, der Abstand Ir(1)-H(16) hier deutlich größer (2.7828(4) *vs.* 2.6245(1) Å), was vielleicht auch der Grund für die schwächere Tieffeldverschiebung dieses Protons im ¹H-NMR-Spektrum ist (7.63 ppm *vs.* 8.05/8.17 ppm). Verglichen mit den, in dieser Arbeit kristallisierten Rhodium(I)- und Iridium(I)-Komplexen, ist der NCN-Winkel mit 104.7(3)° relativ klein. Eine Literaturrecherche ergab, dass strukturell ähnliche Ir(III)-Komplexe mit Imidazolin-2-yliden-Liganden ähnliche NCN-Winkel

aufweisen. Im *Cambridge Crystallographic Data Centre* finden sich keine Beispiele für solche Komplexe mit gesättigten Imidazolin-2-yliden oder Benzimidazolin-2-yliden-Liganden.⁸³

Cp*-Ir(III)-Komplexe sind in der Literatur gut bekannt und werden unter anderem für Oppenauer-artige Oxidation von Alkoholen und für C-H-Aktivierung eingesetzt.^{19,20,151} Auch einer der besten, NHC-basierten, enantioselektiven Transferhydrierkatalysatoren (ee für Acetophenon $\approx 60\%$) gehört zu dieser Klasse, allerdings mit einer zusätzlichen Amidfunktion.⁵⁹

3.1.12 Transmetallierung von Kupfer(I)-NHC-Komplexen mit Palladium(II)-Vorstufen

NMR-Vorversuche zur Transmetallierung mit Silber(I)-NHC-Komplexen haben gezeigt, dass auch Palladium-NHC-Komplexe mit Phenanthro-anellierten N-heterocyclischen Carbenliganden zugänglich sind. Palladiumkomplexe sind für verschiedene katalytische Anwendungen interessant, unter anderem für Kreuzkupplungsreaktionen.^{152–154}

Vorversuche, ausgehend von Kupfer(I)-NHC-Komplexen in CD_2Cl_2 ergaben eine sehr schnelle Reaktion ohne messbares Gleichgewicht zwischen Edukten und Produkten.

Die Kupferkomplexe **30** und **31** wurden daraufhin mit einem halben Äquivalent PdCl_2 in Acetonitril umgesetzt (**Abbildung 59**). Da auch hier die Löslichkeit des gewünschten Produktkomplexes sehr schlecht ist, lassen sich die anfallenden Kupfersalze so sehr gut abtrennen.

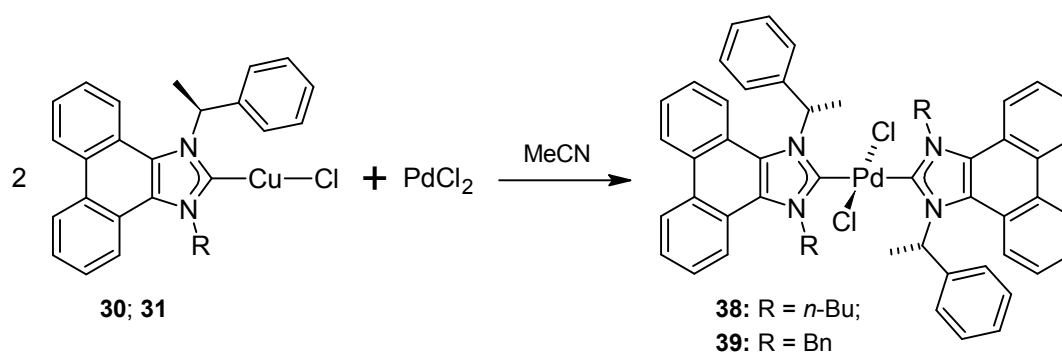


Abbildung 59. Darstellung der Palladium(II)-Komplexe **38** und **39** durch Transmetallierung mit den Kupfer(I)-Komplexen **30** und **31**.

Schon bei den Vorversuchen zeigte sich, dass die NMR-Spektren der Palladium-Komplexe sehr komplex sind. Da bei den ersten Versuchen eine NHC-Cu-Bromid-Vorstufe mit PdCl_2 umgesetzt wurde, bestand die Hoffnung, dass sich die Spektren durch Verwendung von nur einer Anionenart deutlich verbessern würden. Dies war

jedoch nicht der Fall. Ein Ausschnitt aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Verbindung **39** ist in **Abbildung 60** gezeigt.

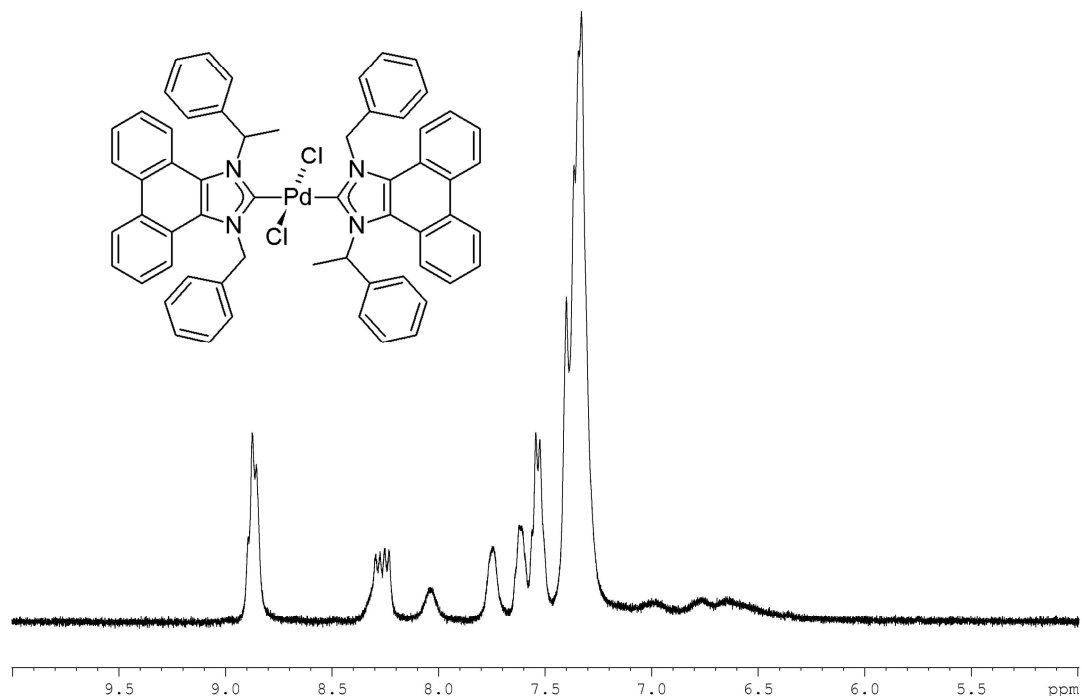


Abbildung 60. Ausschnitt aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum vom Palladium-Komplex **39**.

Ein weiteres Problem ergab sich bei den Elementaranalysen von Verbindung **38** und **39**. Obwohl die Produkte gründlich mit Acetonitril gewaschen wurden, entsprachen die Ergebnisse der Elementaranalysen nicht den erwarteten Werten. Eine genaue Analyse zeigte, dass die Messungen stimmen würden, wenn man ca. 5 % einer Salzverunreinigung annimmt. Da die wahrscheinlichsten Salze (PdCl_2 und CuCl) in Acetonitril löslich sind, wurden die Produktmischungen aus Acetonitril umkristallisiert. Jedoch wurden auch danach die gleichen Werte gemessen. Eine andere Möglichkeit für diese Abweichung wäre ein unvollständiger Ionenaustausch auf der Stufe der Imidazoliumsalze und dementsprechend ein Gemisch aus Bromid und Chlorid. Damit die Messungen stimmen, müsste jedoch ein ca. 1:1-Gemisch beider Anionen vorliegen, was aus den Elementaranalysen der Imidazoliumsalze und der Kupferkomplexe hätte ersichtlich sein müssen. Trotz

verschiedener weiterer Aufreinigungsversuche konnte nicht geklärt werden, was die Verunreinigung ist und ob nicht doch ein anderes Problem vorliegt.

In einem Vorversuch wurde ein Bromo-Kupferkomplex zur Transmetallierung verwendet. Nach wenigen Tagen sind in der Chloroform-Lösung geeignete Einkristalle gewachsen, wodurch die Bildung von Verbindung **38/38a** nachgewiesen werden konnte (**Abbildung 61**).

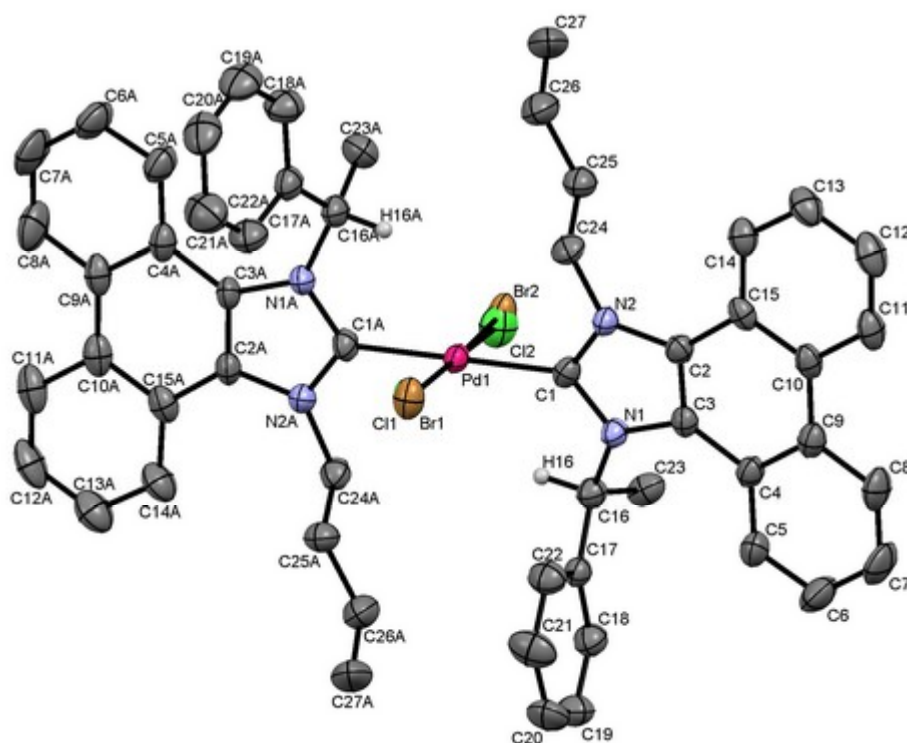


Abbildung 61. Molekülstruktur von Verbindung **38/38a**. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Cokristallisiertes Chloroform, Wasser und die meisten Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in **Tabelle 8** dargestellt.

Tabelle 8. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von Verbindung **38/38a**.

	Ligand 1	Ligand 1A
C(1)-Pd	2.038(4)	2.029(4)
N(1)-C(1)	1.348(5)	1.352(6)
N(2)-C(1)	1.350(6)	1.352(6)
C(2)-C(3)	1.377(6)	1.377(7)
H(16)···Pd(1)	2.6598(5)	2.6041(8)
C(3)-N(1)-C(16)	130.4(3)	131.2(4)
N(1)-C(1)-N(2)	106.7(4)	107.5(4)
C(1)-Pd-Br(1)	89.30(17)	89.48(17)
C(1)-Pd-Br(2)	91.64(15)	89.58(16)

Das Palladiumatom ist quadratisch-planar von zwei NHC-Liganden und zwei Halogenatomen umgeben. Die von den Imidazolringen aufgespannten Ebenen stehen dabei fast senkrecht zu dieser Ebene (81.5° (**X**) und 88.6° (**XA**)).

Bei Vorversuchen zur Darstellung von Palladiumkomplexen mit einem 1:1-Verhältnis vom Silber-NHC-Komplex **27** und [Pd(MeCN)₂Cl₂] wurde ein, im ¹H-NMR auch stark verbreitertes, jedoch anderes Produkt erhalten. Nach einiger Zeit sind Einkristalle im NMR-Röhrchen (CDCl₃) gewachsen und wurden röntgenographisch untersucht (**Abbildung 62**).

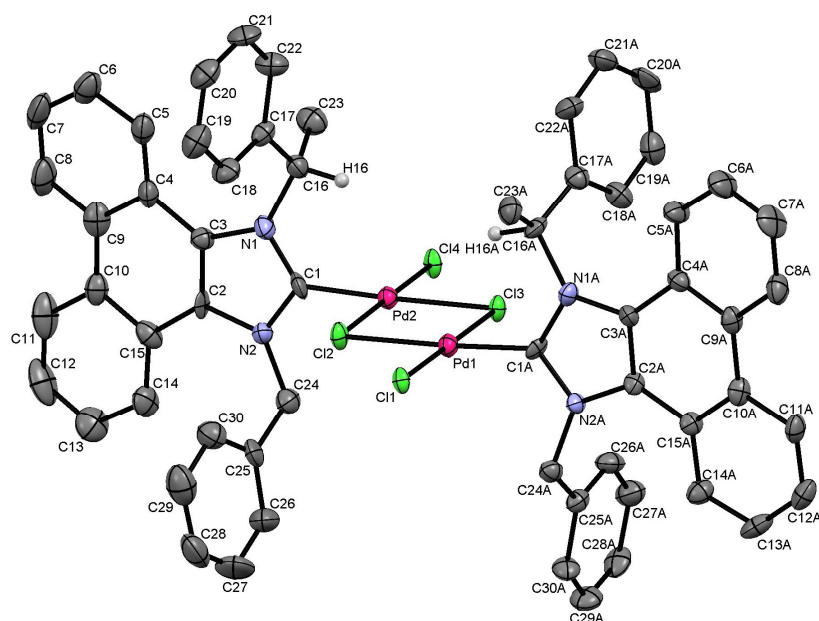


Abbildung 62. Molekülstruktur von Verbindung **40**. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Cokristallisiertes Lösemittel und die meisten Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel sind in **Tabelle 9** dargestellt.

Tabelle 9. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von Verbindung **40**.

	Ligand 1	Ligand 1A
C(1)-Pd	1.948(9)	1.960(8)
N(1)-C(1)	1.342(13)	1.361(11)
N(2)-C(1)	1.365(11)	1.359(11)
C(2)-C(3)	1.372(12)	1.369(11)
Pd(2)-Cl(2)	2.357(2)	
Pd(2)-Cl(3)	2.440(2)	
Pd(2)-Cl(4)	2.340(2)	
H(16)⋯Pd	2.5301(6)	2.5462(5)
C(3)-N(1)-C(16)	131.0(7)	131.8(7)
N(1)-C(1)-N(2)	108.9(7)	108.0(7)
C(1)-Pd-Cl(1)	-	88.3(2)
C(1)-Pd-Cl(2)	91.3(3)	177.3(2)
C(1)-Pd-Cl(3)	177.1(3)	91.0(2)
C(1)-Pd-Cl(4)	87.2(3)	-

In dieser Struktur liegt eine $[\text{Pd}_2\text{Cl}_2]$ -Einheit vor, bei der jedes Palladiumatom zusätzlich von einem Chloratom und einem NHC-Liganden koordiniert ist. Dies ist ein bekanntes Strukturmotiv für Palladiumkomplexe mit N-heterocyclischen Carbenliganden.⁸³ Die Palladiumatome sind dabei annähernd quadratisch-planar umgeben. Die beiden in *cis*-Position zum Carben stehenden Chloratome unterscheiden sich nur wenig in ihrer Bindungslänge zum Metallzentrum. Die Bindung zum *trans*-ständigen Chloratom ist etwas verlängert. Im Vergleich zur Struktur von Verbindung **38/38a** ist die Palladium-Kohlenstoff-Bindung hier signifikant kürzer. Beides kann mit dem starken *trans*-Einfluss des Carbenliganden erklärt werden.

Die übrigen Kristalle wurden in deuteriertem Lösemittel gelöst und NMR-spektroskopisch untersucht. Auch hier waren alle Signale sehr stark verbreitert.

Obwohl die Palladiumkomplexe prinzipiell einfach herstellbar sind, ist die Chemie hier mit einigen Schwierigkeiten verbunden. Wie Verbindung **40** zeigt, liefern auch kristalline Produkte stark verbreiterte Signale im ^1H -NMR-Spektrum. Obwohl die Gesamtintegrale zu den gewünschten Verbindungen passen, ist es nicht möglich eindeutige Aussagen über die Reinheit der Verbindungen zu treffen. Es gibt viele mögliche Gründe für dieses Verhalten. Gehinderte Rotationen um die C-N- und die M-C-Bindung würden zu verschiedenen möglichen Diastereomeren führen. Auch eine zusätzliche *cis-trans*-Isomerie wäre denkbar. Wegen der verschiedenen Schwierigkeiten bei der Aufreinigung und Analyse wurde die Darstellung von Palladiumkomplexen nicht weiter verfolgt.

3.1.13 Zusammenfassung

Das Ziel des ersten Teils dieser Arbeit war, einen einfachen Zugang zu Phenanthro-anellierten Imidazoliumsalzen und entsprechenden N-heterocyclischen Carbenkomplexen zu finden. Dabei wurde 1-Phenylethylamin, aufgrund des sehr niedrigen Preises, als chirales Startreagenz gewählt. Dadurch war es möglich, die

Reaktionen von vornherein in einem relativ großen Maßstab (0.5 - 5 g) durchzuführen, was die Arbeit im Labor sehr erleichterte.

Das 1-Phenylethyl-substituierte Phenanthro[9,10-*d*]imidazol **8** wurde in einer einfachen Multikomponenten-Reaktion dargestellt. Durch Optimierung der Eduktanteile, des Lösemittels und der Aufreinigungsprozedur konnte die Ausbeute der Reaktion dabei auf ca. 85 % gesteigert werden. Durch Alkylierung mit Alkylbromiden konnten verschiedene unsymmetrische Imidazoliumsalze in guten Ausbeuten erhalten werden. Die Zugabe von *N*-Methyl-2-pyrrolidon erwies sich als förderlich für die Reaktionsgeschwindigkeit der Alkylierung. Auch die Einführung funktioneller Gruppen, die eine weitere Funktionalisierung erlauben, war so problemlos möglich.

Die Imidazoliumsalze **19a-d·HX** konnten somit in einer zweistufigen Synthese in Gesamtausbeuten bis zu 70 % erhalten werden. Desweiteren konnte ein kommerziell erhältlicher Anionentauscher (Amberlyst A21) etabliert werden, wodurch Imidazoliumsalze mit verschiedenen Anionen einfach zugänglich waren. Zur Überprüfung der Anwendbarkeit wurden Verbindungen mit Chlorid- und Nitrat-Anion dargestellt. Versuche, Imidazoliumacetate darzustellen zeigten eine prinzipielle Machbarkeit, jedoch ist, aufgrund der Basizität des Acetat-Ions, ein stark basischer Ionentauscher dafür wahrscheinlich besser geeignet.

Durch Deprotonierung der Imidazoliumsalze konnten die freien Carbene **19a** und **19b** erhalten und ohne Dimerisierung isoliert werden. Die Deprotonierung in Acetonitril als Lösemittel lieferte das Insertionsprodukt des freien Carbens in eine C-H-Bindung des Acetonitrils. Die hohe Diastereoselektivität der Insertion (ca. 90 : 10) macht die Carbene sehr interessant für die enantioselektive Organokatalyse. Durch Kristallisation konnte ein Zersetzungsprodukt des freien Carbens **19a** isoliert und charakterisiert werden. Es handelte sich dabei um ein Produkt, das durch einen formalen 1,2-shift des chiralen 1-Phenylethylsubstituenten gebildet wurde.

Die Imidazoliumsalze **19a·HX** - **19c·HX** wurden mit Ag_2O bzw. Cu_2O in guter bis sehr guter Ausbeute zu entsprechenden Silber- bzw. Kupferkomplexen umgesetzt. Mittels Tieftemperatur-NMR-Untersuchungen konnte eine gehinderte Rotation des chiralen Substituenten um die C-N-Bindung nachgewiesen werden.

Die Rutheniumkomplexe **28** und **29** konnten, ausgehend von den entsprechenden Silberkomplexen **26** und **27**, durch eine sehr einfache Transmetallierungsprozedur in guter Ausbeute und hoher Reinheit dargestellt werden. Beide Komplexe zeigten Aktivität und Selektivität in der enantioselektiven Transferhydrierung von Acetophenon. Dabei schwankten jedoch von Versuch zu Versuch die Ausbeute und der Enantiomerenüberschuss sehr stark. Desweiteren wurden Hinweise auf einen photochemischen Austausch des Benzolliganden in **28** gegen den Benzolring des 1-Phenylethylsubstituenten gefunden.

Auch die Kupferkomplexe **30**, **31** und **32** konnten in der Transmetallierung eingesetzt werden. Auf diesem Wege gelang es erstmals Rhodium- und Iridiumkomplexe durch Transmetallierung aus Kupferkomplexen herzustellen. Dabei erwies sich die hohe Löslichkeit von Kupferchlorid in organischen Lösemitteln als Problem, da es dadurch in Vorversuchen immer zu einer Gleichgewichtseinstellung zwischen Produkten und Edukten kam.

Für dieses Problem konnten zwei Lösungen gefunden werden. Zum Einen kann die Reaktion in Acetonitril durchgeführt werden, wenn das gewünschte Produkt in diesem schlecht löslich ist. Das Produkt kann dann in hoher Reinheit durch einfache Filtration vom leicht löslichen Kupfersalz abgetrennt werden. Eine allgemeinere Route ist die Umsetzung in einem Zweiphasengemisch aus Chloroform und einer gesättigten CaCl_2 -Lösung in der Kupfer(I)-halogenide sehr gut löslich sind. Dazu muss der gewünschte Komplex wasserstabil sein, was Rh(I)- und Ir(I)-NHC-Komplexe aber oft sind.

Durch den Austausch von Chlorid gegen Iodid in den Rhodiumkomplexen konnten auch Komplexe der Form $[\text{RhI}(\text{NHC})(\text{cod})]$ NMR-spektroskopisch

untersucht werden, wobei Einflüsse auf die chemischen Verschiebungen der Signale der *N*-Substituenten und des cod-Liganden festgestellt wurden.

Ein Vorversuch zeigte, dass durch Transmetallierung auch Verbindungen vom Typ $[\text{IrCl}_2\text{Cp}^*(\text{NHC})]$ gut zugänglich sind. Genauso konnte gezeigt werden, dass verschiedene Palladiumkomplexe aus den Silber-, bzw. Kupferkomplexen dargestellt werden können. Jedoch erwies sich die Aufreinigung und Analyse der Verbindungen als sehr schwierig.

Bedingt durch die guten Kristallisationseigenschaften des Carbenliganden konnten im ersten Teil der Arbeit sehr viele Verbindungen röntgendiffraktometrisch untersucht werden.

3.2 Difluor-funktionalisierte N-heterocyclische Carbene

In Kapitel 3.1 wurde eine einfache Route zu Phenanthro-anellierten Imidazolen, Imidazoliumsalzen und entsprechenden N-heterocyclischen Carbenkomplexen vorgestellt. Die Methoden wurden soweit optimiert, dass sich verschiedene Imidazoliumsalze und Übergangsmetallkomplexe einfach, schnell und in großer Menge darstellen lassen. Als chiraler Substituent wurde dabei die 1-Phenylethylgruppe gewählt. In der Einleitung wurde erwähnt, dass schon geringe elektronische oder sterische Änderungen am Liganden zu deutlich verschiedenen Eigenschaften führen können.

Um den Einfluss der Substituenten auf die Eigenschaften der Verbindungen zu untersuchen, wurden zwei Difluor-funktionalisierte Amine als Startreagenz verwendet (**Abbildung 63**).

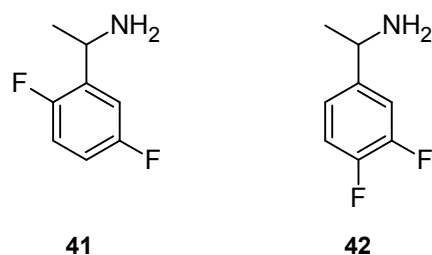


Abbildung 63. 1-(2,5-Difluorphenyl)ethylamin **41** und 1-(3,4-Difluorphenyl)ethylamin **42**.

Diese besitzen, im Vergleich zu bisher verwendetem 1-Phenylethylamin, einen veränderten sterischen Anspruch und veränderte elektronische Eigenschaften. Auch der Vergleich der daraus hergestellten fluorierten Verbindungen untereinander ist interessant, da sich diese nur in der relativen Stellung eines Fluoratoms unterscheiden. Wie sich im Verlauf der Arbeit zeigte, ist die Einführung von Fluoratomen auch sehr hilfreich bei der Reinheitsprüfung und Identifizierung von Nebenprodukten mittels ^{19}F -NMR-Spektroskopie. Im Handel sind Difluorierte 1-Phenylethylaminderivate zwar sehr teuer (>100 \$/g), Teufel hat jedoch in

unserem Arbeitskreis einen einfachen Zugang zu dieser Verbindungsklasse gefunden.¹⁵⁵

Zur Untersuchung von elektronischen und sterischen Einflüssen wurden die Difluor-substituierten Amine **41** und **42** als Racemate eingesetzt.

3.2.1 Eintopfsynthese zu 1-substituierten Imidazolderivaten

Die Difluor-funktionalisierten Imidazole **43** und **44** konnten, wie in Abschnitt 3.1.1 beschrieben, durch eine Multikomponentenreaktion und anschließende Aufreinigung mit Acetonitril dargestellt werden (**Abbildung 64**).

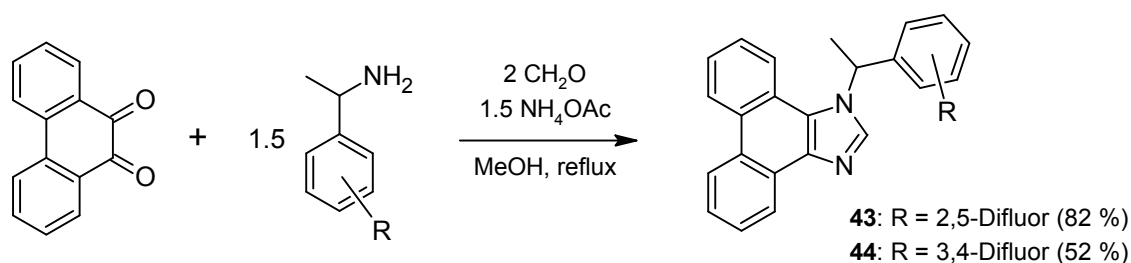


Abbildung 64. Darstellung der Phenanthro-anellierten Imidazolderivate **43** und **44**.

Während das 2,5-Difluorderivat **43** in sehr hoher Ausbeute dargestellt werden konnte, war diese beim 3,4-Difluorderivat **44** weitaus niedriger. Die Produkte wurden nach der Eintopfsynthese durch Waschen mit Acetonitril aufgereinigt. Da der 3,4-Difluor-Substituent ein deutlich verändertes Dipolmoment besitzt, könnte die niedrige Ausbeute auf eine verbesserte Löslichkeit der Verbindung in Acetonitril zurückzuführen sein.

Schon hier zeigt sich in den ¹H-NMR-Spektren eine deutliche Änderung zum unsubstituierten Imidazolderivat **8**. Die Protonen des Rückgratringes, der dem chiralen Substituenten benachbart ist, zeigen ein deutlich verändertes Kopplungsmuster (**Abbildung 65**). Statt der erwarteten Dubletts für die Protonen H(5) und H(8) (bzw. Dublett von Dublett durch *ortho*- und *meta*-Kopplung), wird hier bei beiden Verbindungen jeweils ein kompliziertes Multiplett detektiert. Ein ähnliches

Kopplungsmuster wurde schon in Abschnitt 3.1.8 bei der Darstellung des Esterfunktionalisierten Kupferkomplexes **32** gezeigt.

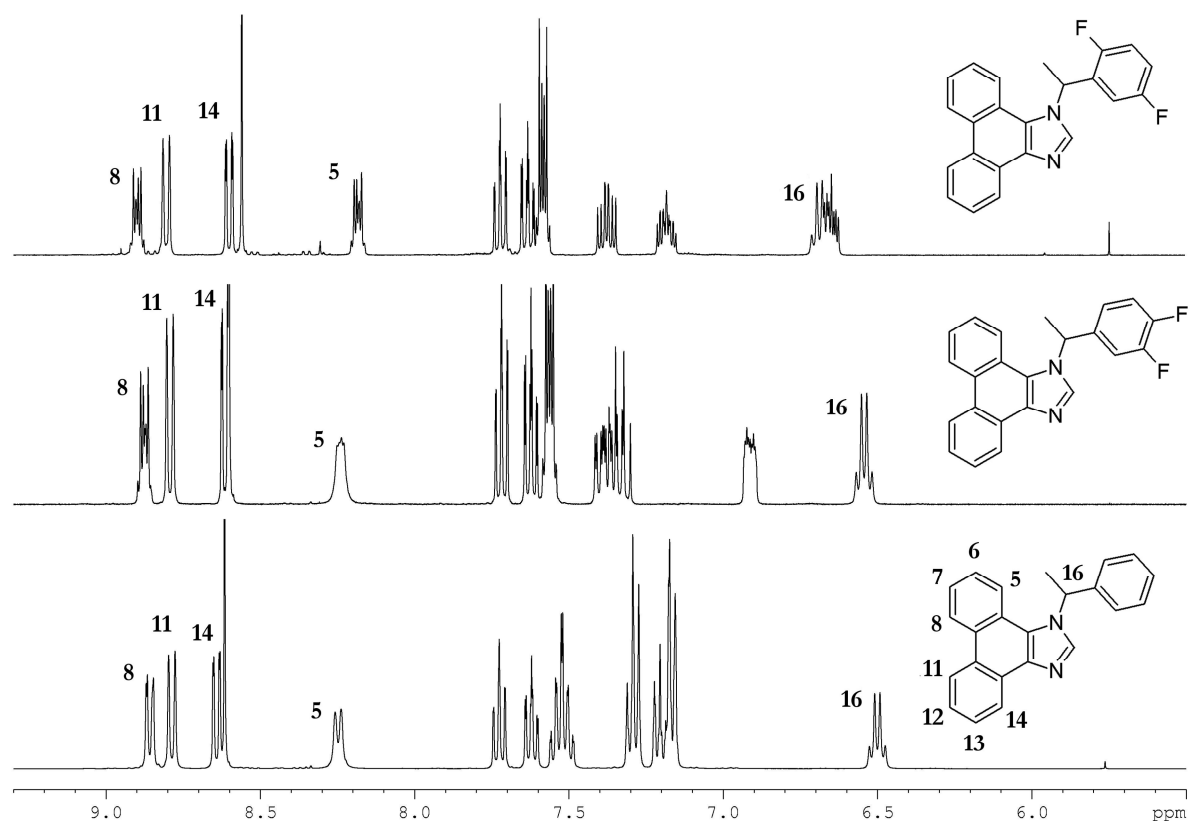


Abbildung 65. Vergleich der ^1H -NMR-Spektren (Ausschnitte) der Verbindungen **43** (oben), **44** (Mitte) und **8** (unten) (DMSO-d_6).

Die Protonen des zweiten Rückgrat-Ringes (H(11) - H(14)) zeigen das übliche Kopplungsmuster. Auch das Proton H(16) wird in allen drei Spektren wie erwartet als Quartett (bei Verbindung **43** überlagert vom Signal eines aromatischen Protons) detektiert. Ein ^{19}F -entkoppeltes ^1H -NMR-Spektrum führte zu keiner Änderung im Kopplungsmuster der Protonen H(5) und H(8), so dass eine direkte Wechselwirkung mit den Fluoratomen ausgeschlossen werden kann.

Die Ursache für das unerwartete Kopplungsmuster der Protonen H(5) und H(8) konnte trotz verschiedener Simulationen bisher nicht gefunden werden.

3.2.2 Alkylierung der Difluor-funktionalisierten Phenanthro[9,10-*d*]-imidazolderivate

Die Imidazolderivate **43** und **44** wurden jeweils mit Benzylbromid in *N*-Methyl-2-pyrrolidon nach der in Abschnitt 3.1.2 gezeigten Methode zu den entsprechenden Imidazoliumsalzen umgesetzt. Das Anion wurde direkt im Anschluss mit dem Amberlyst A21 Ionentauscher gegen Chlorid ausgetauscht (**Abbildung 66**).

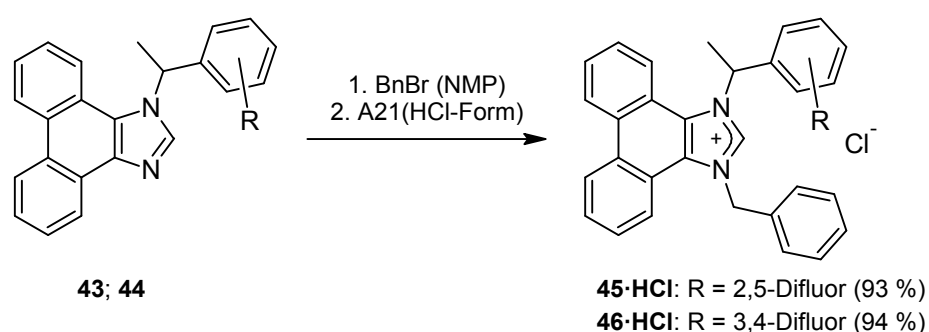


Abbildung 66. Darstellung der Imidazoliumsalze **45·HCl** und **46·HCl** durch Alkylierung mit Benzylbromid und anschließendem Ionenaustausch.

Die Identifizierung der Verbindungen **45·HCl** und **46·HCl** erfolgte mittels NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie (ESI⁺). Eine Elementaranalyse wurde nicht durchgeführt.

Interessanterweise verschwinden hier im ¹H-NMR-Spektrum die oben gezeigten Unterschiede zu den nicht-fluorierten Imidazoliumsalzen. Die Rückgratprotonen benachbart zum chiralen Substituenten erscheinen wieder als übliche Dubletts. Auch sonst zeigt das Substitutionsmuster keinen größeren Einfluss auf die Signale im ¹H- und ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum. Im ¹⁹F{¹H}-NMR-Spektrum sind jeweils zwei Dubletts (durch F-F-Kopplung) mit annähernd gleichen Resonanzfrequenzen und Kopplungskonstanten wie bei den Difluor-Imidazolderivaten **43** und **44** sichtbar.

3.2.3 Versuche zur Darstellung von freien Carbenen

In Abschnitt 3.1.4 konnte gezeigt werden, dass die freien Carbene **19a** und **19b** durch Deprotonieren der entsprechenden Imidazoliumsalze mit starken Basen darstellbar und ohne Dimerisierung isolierbar sind. Um den Einfluss des Substitutionsmusters auf freie N-heterocyclische Carbene zu untersuchen, wurden die Difluor-Imidazoliumsalze **45·HCl** und **46·HCl** mit Kalium-*tert*-butanolat umgesetzt.

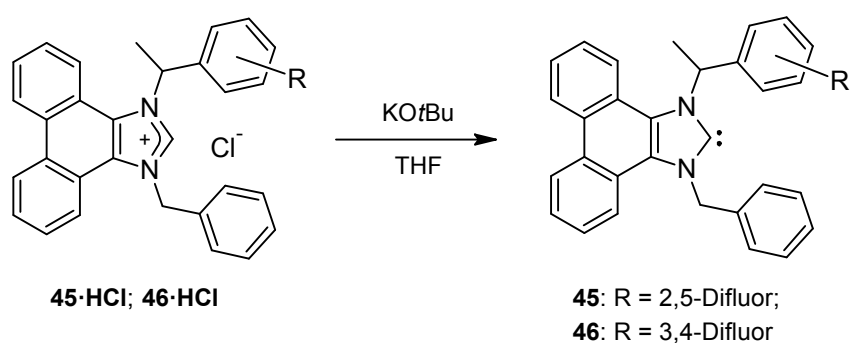


Abbildung 67. Darstellung der freien Carbene **45** und **46** durch Umsetzung der Imidazoliumsalze **45·HCl** und **46·HCl** mit KO t Bu.

Auch hier konnten die freien Carbene **45** und **46** dargestellt und ohne Dimerisierung isoliert werden. Während **45** (2,5-Difluor) dabei in relativ hoher Reinheit erhalten wurde, zeigte das $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **46** (3,4-Difluor) ein Gemisch von drei Produkten im Verhältnis 1 : 0.4 : 0.2, von denen das Hauptprodukt das freie Carben ist. Nach ca. 24 Stunden in Lösung wurde jedoch keine weitere Zersetzung festgestellt. Wie in der Einleitung und in Abschnitt 3.1.4 erwähnt, verlaufen einige Zersetzungsreaktionen freier Carbene (Dimerisierung, 1,2-shift) wahrscheinlich bimolekular und sind somit stark konzentrationsabhängig. Die stärkere Zersetzung bei dem 3,4-Difluorderivat **46** könnte somit durch ein unbewusst langsames Entfernen des Lösemittels verursacht worden sein, da dadurch längere Zeit eine sehr hohe Konzentration des freien Carbens vorliegt.

Um dies zu untersuchen, wurde die gleiche Reaktion mit einem veränderten Aufbau durchgeführt, wodurch es möglich war, das Lösemittel (2 ml THF) in weniger als zehn Sekunden im Vakuum zu entfernen. Zwar zeigten sich auch bei diesem Versuch die gleichen zwei Nebenprodukte, jedoch in einem viel geringeren Anteil (1 : 0.04 : 0.07). Interessanterweise lag bei diesem Versuch das Hauptzersetzungsprodukt des ersten Versuchs zu einem geringeren Anteil vor. Durch schnelles Entfernen des Lösemittels konnte somit den Anteil der Nebenprodukte deutlich verringert, jedoch nicht vollständig verhindert werden.

Da das Lösemittel bei dem 2,5-Difluor-Derivat **45** bestimmt nicht so schnell entfernt wurde, Nebenprodukte dort jedoch nicht in nennenswertem Umfang beobachtet wurden, scheinen sich die beiden Difluorderivate in ihrer Stabilität zu unterscheiden. Besser ersichtlich wird dies, wenn die freien Carbene einige Tage in Lösung aufbewahrt werden (C_6D_6). Verbindung **45** (2,5-Difluor) zeigte nach vier Tagen in Lösung, in einem luftdicht verschlossenen NMR-Röhrchen, mehrere Zersetzungsprodukte im Bereich bis ca. 25 %. Ein $^{19}F\{^1H\}$ -NMR-Spektrum zeigte, dass es sich dabei um mindestens vier neue Verbindungen handelte. Eine Lösung von Verbindung **46** (3,4-Difluor) wurde einmal in einem luftdicht verschlossenen NMR-Röhrchen und einmal in einem nur mit Kunststoffdeckel und Parafilm verschlossenen Röhrchen gelagert. Schon unter Luftabschluss überwogen die Zersetzungsprodukte das freie Carben nach vier Tagen bei weitem. In der Lösung, die nicht unter Luftabschluss gelagert wurde, waren nach der gleichen Zeit gar keine Signale des freien Carbens sondern nur noch die der Zersetzungsprodukte detektierbar. Ein Vergleich der $^{19}F\{^1H\}$ -NMR-Spektren zeigte, dass die Hauptzersetzungsprodukte von Verbindung **46** in beiden Fällen (inert und nicht inert) die gleichen waren. Die Zersetzungsreaktionen scheinen somit durch den Kontakt mit der Luft beschleunigt worden zu sein.

Verglichen mit den Fluor-freien Carbenen **19a** und **19b** zeigen sich nur wenige Unterschiede in den NMR-Spektren. Die Signale im 1H -NMR-Spektrum von Verbindung **45** (2,5-Difluor) sind etwas schärfer als bei Verbindung **46**

(3,4-Difluor) und **19b** (ohne Fluor). In den $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren wird kaum ein Unterschied der Signale zu den entsprechenden Difluor-Imidazolen und -Imidazoliumsalzen festgestellt. Auch die Carben-Signale im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (223 ppm bei **45** (2,5-Difluor), 224 ppm bei **46** (3,4-Difluor)) unterschieden sich nur sehr wenig von den Fluor-freien Verbindungen **19a** (*n*-Butyl, 223 ppm) und **19b** (Benzyl, 225 ppm). Eine elektronische Beeinflussung des Carbenzentrums durch die Difluorsubstituenten kann so mit großer Wahrscheinlichkeit ausgeschlossen werden.

3.2.4 Darstellung von Kupfer(I)-NHC-Komplexen

Um den Einfluss der Fluoratome auf ein Metallzentrum zu untersuchen, wurden die Difluor-Imidazoliumsalze **45**·HCl und **46**·HCl, nach der in Abschnitt 3.1.8 etablierten Methode, mit Cu₂O zu den entsprechenden Kupferkomplexen **47** und **48** umgesetzt (**Abbildung 68**).

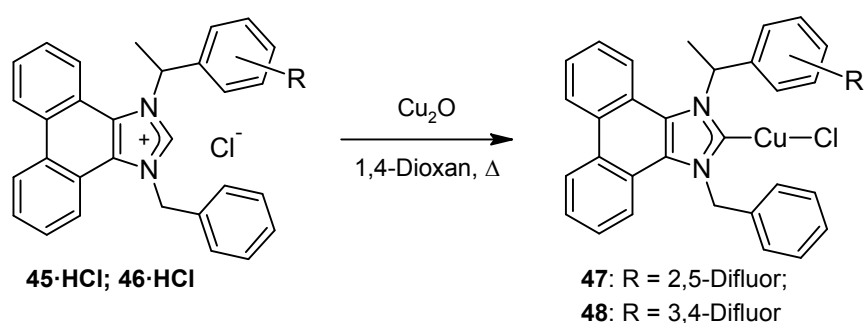


Abbildung 68. Darstellung der Kupfer(I)-NHC-Komplexe **47** und **48**.

Das 2,5-Difluor-Derivat **47** wurde genauso aufgearbeitet wie der entsprechende Kupfer-Komplex ohne Fluor (**31**) (Abfiltrieren von überschüssigem Cu₂O und Fällung) und zeigte in den NMR-Spektren eine hohe Reinheit. Die Elementaranalyse deutete jedoch darauf hin, dass das Produkt mit einer kleinen Menge ($\approx 5\%$) eines anorganischen Salzes verunreinigt war. Eine weitere Aufreinigung wurde nicht durchgeführt.

Das 3,4-Difluor-Derivat **48** erwies sich in verschiedenen Lösemitteln als so schlecht löslich, dass eine Abtrennung von dem überschüssigen Cu₂O nicht möglich war. Das Problem konnte dadurch umgangen werden, dass statt mit einem Überschuss von Cu₂O hier mit einem leichten Überschuss des Imidazoliumsalzes gearbeitet wurde. Dadurch lag am Ende der Reaktion kein Cu₂O mehr vor. Zum Abtrennen des überschüssigen Imidazoliumsalzes und von Nebenprodukten wurde das Produktgemisch mit Dichlormethan gewaschen und dadurch elementaranalysenrein erhalten.

Alle in Kapitel 3.1 dargestellten Kupfer(I)- und Silber(I)-Komplexe zeigten bei Raumtemperatur stark verbreiterte Signale in den ^1H -NMR-Spektren. Durch Tieftemperatur-NMR-Messungen konnten wir zeigen, dass es sich dabei wahrscheinlich um eine gehinderte Rotation des chiralen Substituenten handelt. Ein interessantes Verhalten zeigen auch die Difluor-Derivate **47** und **48** (**Abbildung 69**).

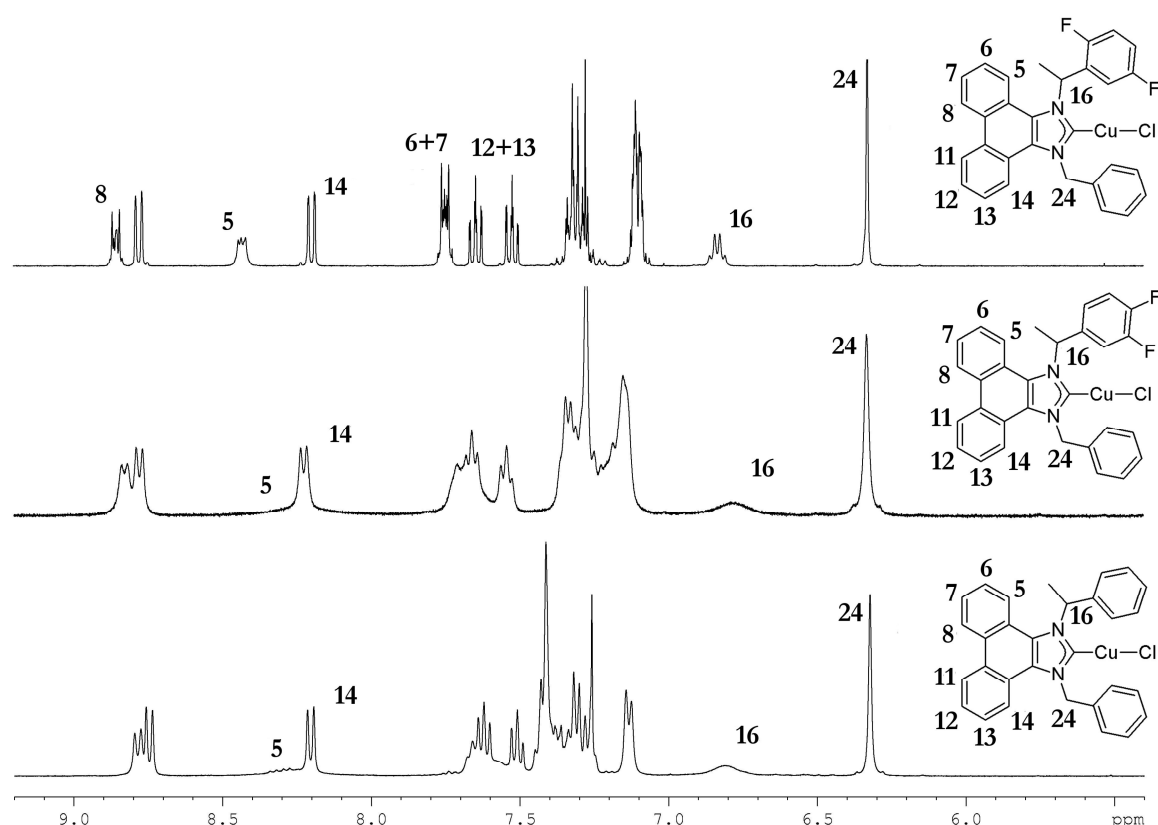


Abbildung 69. Ausschnitt aus den ^1H -NMR-Spektren der Kupfer-Komplexe **47** (oben), **48** (Mitte) und **31** (unten).

Wie **Abbildung 69** zeigt, ist das ^1H -NMR-Spektrum des 3,4-Difluor-Derivates **48** ähnlich dem des nicht fluorierten Kupferkomplexes **31**. Die Signale der Protonen in der Nähe des chiralen Zentrums (H(5) und H(16)) sind jeweils sehr stark verbreitert.

Die Signale von Verbindung **48** im $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum sind im Vergleich zu dem entsprechenden freien Carben **46** und dem Imidazoliumsalz **46·HCl** etwas

hochfeldverschoben. Jedoch wird nur eines der Signale als Dublett detektiert, während das andere stark verbreitert ist.

Wenn man klären könnte, welches Fluoratom verbreitert ist, könnte man daraus vielleicht weitere Rückschlüsse auf die Gründe für die Signalverbreiterung ziehen. Leider hat sich bisher keine Möglichkeit gefunden die Signale eindeutig den jeweiligen Fluoratomen zuzuordnen.

Einen deutlichen Unterschied zu den bisherigen Silber- und Kupfer-Komplexen sieht man bei dem 2,5-Difluor-Derivat **47**. Hier werden die Signale im ^1H -NMR-Spektrum als scharfe Multipletts detektiert, wobei die Signale der Rückgratprotonen H(5) - H(8) wieder das aus Abschnitt 3.2.1 bekannte Kopplungsmuster zeigen. Die Signale im $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum sind auch hier im Vergleich zu dem entsprechenden Imidazoliumsalz **45·HCl** und dem freien Carben **45** leicht hochfeldverschoben, wobei hier beide Signale eine leichte Verbreiterung zeigen.

Da im ^1H -NMR-Spektrum nur ein Signalsatz beobachtet wird, könnte es sich um eine beschleunigte Rotation des chiralen Substituenten um die C-N-Bindung handeln. Dass die Rotation durch die Einführung von Fluorsubstituenten beschleunigt wird, ist jedoch wenig wahrscheinlich. Eine weitere Erklärungsmöglichkeit ist, dass es sich bei dem beobachteten Produkt nur um eines der zwei möglichen Rotamere handelt. Im NOESY-NMR-Spektrum sieht man eine deutliche Kopplung zwischen den Protonen H(5) und H(16). Somit liegt bei Raumtemperatur wahrscheinlich die Konformation vor, bei der das Proton am chiralen Zentrum in Richtung des Rückgrates zeigt. Eine geometrische Betrachtung zeigt, dass sich in diesem Rotamer das *ortho*-Fluoratom in der Nähe des Kupferzentrums befindet. Es könnte sich also um eine koordinative Wechselwirkung des Fluoratoms mit dem Metallzentrum handeln, welche dieses Rotamer stabilisiert. Im HMBC-Spektrum konnte das Carben-Signal von Verbindung **47** bei 182.8 ppm detektiert werden. Dieses ist im Vergleich zur unfluorierten Verbindung **31** (185.2 ppm) leicht hochfeldverschoben.

Aufgrund der sehr schlechten Löslichkeit des 3,4-Difluor-Derivats **48** kann hier leider keine Aussage über die Resonanzfrequenz des Carbenatoms getroffen werden. Trotz vieler Versuche war eine Kristallisation der Verbindungen nicht erfolgreich.

3.2.5 Transmetallierung von Difluor-funktionalisierten Kupfer(I)-Komplexen mit $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{cod})]_2$

Kann ein Einfluss der Fluoratome auch in Rhodiumkomplexen beobachtet werden?

Vor allem für katalytische Anwendungen wäre dies interessant. Ein Fluoratom in der Nähe des Metallzentrums könnte die elektronischen Eigenschaften und die Selektivität des Katalysators beeinflussen. Denkbar ist auch eine Stabilisierung von unterkoordinierten Zwischenstufen und eine dadurch erhöhte Lebensdauer des Katalysators.

Aus diesem Grund wurden die Kupfer-Komplexe **47** und **48**, wie in Abschnitt 3.1.9 beschrieben, durch Transmetallierung mit $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{cod})]_2$ in Acetonitril umgesetzt (**Abbildung 70**).

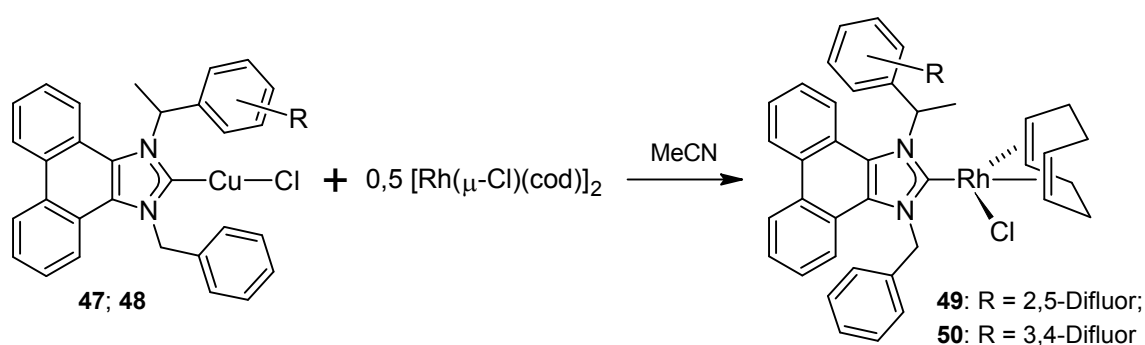


Abbildung 70. Darstellung der Rhodiumkomplexe **49** und **50** durch Transmetallierung der Kupferkomplexe **47** und **48** mit $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{cod})]_2$ in Acetonitril.

Beide Komplexe konnten auf diesem Wege erhalten werden, waren jedoch nach der Aufreinigungsprozedur noch mit geringen Mengen des jeweiligen Kupfer-

komplexes verunreinigt. Nochmaliges Waschen mit Acetonitril brachte keine Verbesserung. Für NMR-spektroskopische Untersuchungen war die Reinheit jedoch ausreichend. Der Rhodium-Komplex **50** (3,4-Difluor) unterscheidet sich im ^1H -NMR-Spektrum kaum von dem nicht-fluorierten Rhodiumkomplex **34**. Sowohl die Signale der *N*-Substituenten, als auch die des cod-Liganden liegen in einem sehr ähnlichen Verschiebungsbereich. Auch im ^{13}C -NMR-Spektrum zeigen die Signale des cod-Liganden keine große Änderung zur entsprechenden unfluorierten Verbindung **34**. Verglichen mit **34** wird das Carbenatom im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum mit 195.1 ppm ca. 0.5 ppm weiter im Tieffeld detektiert.

Interessanter sind die NMR-Spektren des Rhodiumkomplexes **49** (2,5-Difluor). In **Tabelle 10** ist ein Vergleich ausgewählter NMR-chemischer Verschiebungen für die Rhodiumkomplexe **34**, **49** und **50** dargestellt. Die Nomenklatur der H- und C-Atome ist in folgendem Bild erklärt (genauere Erklärung in Abschnitt 3.1.9).

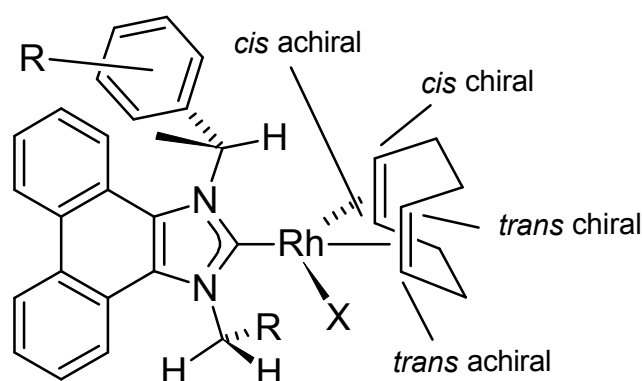


Tabelle 10. Übersicht der ^1H - und ^{13}C -chemischen Verschiebungen des cod-Liganden in den Rhodiumkomplexen **34**, **49** und **50**.

Substitutionsmuster des chiralen <i>N</i> - Substituenten	<i>cis</i> chiral $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ ($^1J_{\text{Rh-C}}$)	<i>cis</i> achiral $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ ($^1J_{\text{Rh-C}}$)	<i>trans</i> chiral $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ ($^1J_{\text{Rh-C}}$)	<i>trans</i> achiral $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ ($^1J_{\text{Rh-C}}$)
Unfluoriert (34)	3.5 / 69.5 (14.1)	3.3 / 69.4 (14.3)	5.1 / 98.5 (6.9)	5.2 / 99.4 (6.8)
3,4-Difluor (50)	3.4 / 69.5 (14.1)	3.3 / 69.4 (14.1)	5.1 / 98.9 (7.1)	5.2 / 99.9 (6.6)
2,5-Difluor (49)	3.1 ^a / 69.2 (14.1)	3.2 ^a / 69.8 (14.1)	5.2 / 99.7 ^a	5.1 / 99.4 (6.6)

Spektren in CDCl_3 aufgenommen. ^a Signal ist stark verbreitert.

Im ^1H -NMR-Spektrum von Verbindung **49** unterscheiden sich vor allem die Signale der olefinischen cod-Protonen in *cis*-Position (zum NHC) vom 3,4-Difluor- (**49**) und vom unfluorierten Derivat (**34**). Zusätzlich zu der Verschiebung, sind die Signale der *cis*-ständigen Protonen stark verbreitert, wobei die Halbwertsbreite des Protons in der Nähe des chiralen Substituenten (*cis* chiral) deutlich größer ist. Auch die Signale im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum weichen für das 2,5-Difluor-Derivat deutlich vom üblichen Muster ab. Das *trans*-ständige C-Atom auf der „chiralen Seite“ (*trans* chiral) ist ca. 1 ppm tieffeldverschoben und wird nicht wie sonst üblich als Dublett, sondern stark verbreitert detektiert. Das Carben-C-Atom weist eine Besonderheit auf, die bei allen vorherigen Rhodiumkomplexen nicht beobachtet

wurde. Es wird im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum nicht detektiert. Eine Erhöhung der Konzentration und eine nochmalige Erhöhung der Messdauer führten zwar zu einem Spektrum mit deutlich verbessertem Signal/Rausch-Verhältnis, jedoch konnte auch hier das übliche Dublett für das Carben-C-Atom nicht detektiert werden.

Burling *et al.* stellten 2006 einen Rhodium-NHC-Komplex mit einem Pentafluorbenzylsubstituenten dar (**Abbildung 71**).¹⁵⁶ Interessanterweise beobachteten sie im ^{13}C -NMR-Spektrum keine Verbreiterung der olefinischen cod-Kohlenstoffatome. Auch das Carben-C-Atom konnte als Dublett bei ca. 184 ppm detektiert werden.

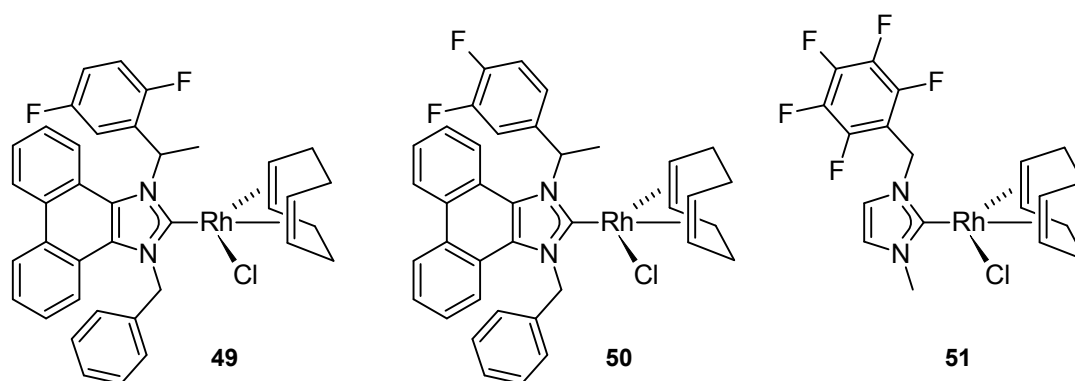


Abbildung 71. In dieser Arbeit dargestellte Difluor-Rhodiumkomplexe **49** (links) und **50** (Mitte). Rechts: Von Burling *et al.* dargestellter Rhodiumkomplex **51** mit Pentafluorbenzylsubstituent.

Der Grund für die Abweichungen beim 2,5-Difluor-Derivat konnte nicht gefunden werden. Da sich das 3,4-Difluorderivat **50** nur wenig vom unfluorierten Rhodiumkomplex **34** unterscheidet, scheinen diese Effekte vom Fluoratom in *ortho*-Position hervorgerufen zu werden.

Wie bei dem entsprechenden Kupferkomplex schon erwähnt, ist dieses Fluoratom geometrisch in der Lage, an das Metallatom zu koordinieren. Anders als beim Kupferkomplex **47**, wird hier jedoch im NOESY-NMR-Spektrum nur eine sehr schwache Kopplung des Protons am chiralen Zentrum mit dem Rückgratproton detektiert. Da die Kopplung des Protons am chiralen Zentrum mit den Protonen des cod-Liganden sehr intensiv ist, muss angenommen werden, dass die relative

Stellung des chiralen Substituenten sich nicht von den anderen Rhodiumkomplexen unterscheidet. Auch die starke Tieffeldverschiebung des Protons am chiralen Zentrum (8.92 ppm) spricht dafür, dass es in die Richtung des Metallzentrums zeigt. Zum Vergleich: die Methylenprotonen des Pentafluorbenzylsubstituenten im Rhodiumkomplex **51** von Burling *et al.* werden bei ca. 5.7 ppm detektiert.

Von dem Rhodiumkomplex **50** (3,4-Difluor) konnten geeignete Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse erhalten werden (**Abbildung 72**).

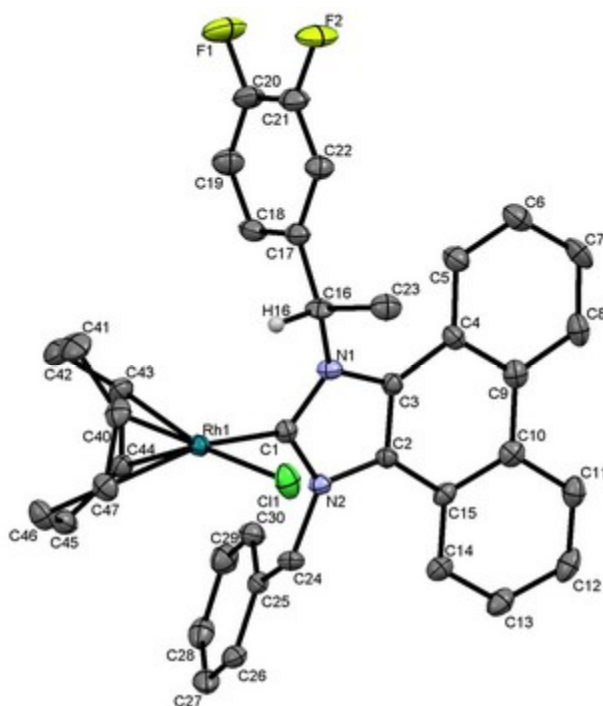


Abbildung 72. Molekülstruktur von Komplex **50**. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die meisten Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: C(1)-Rh(1) = 2.033(3), N(1)-C(1) = 1.363(4), N(2)-C(1) = 1.365(4), C(2)-C(3) = 1.381(4), H(16)⋯Rh(1) = 2.5719(4), N(1)-C(1)-N(2) = 105.4(2), C(1)-Rh(1)-Cl(1) = 87.45(8), C(3)-N(1)-C(1) = 128.2(2).

Der Vergleich mit den Molekülstrukturen des unfluorierten Rhodiumkomplexes **34** und des Pentafluorderivates **51** zeigt keine signifikanten Unterschiede in den Bindungslängen und -winkeln.¹⁵⁶ Wie durch das ¹H-NMR-Spektrum vermutet, zeigt das Proton am chiralen Zentrum in Richtung des Metalls.

Trotz verschiedener Versuche konnten keine Einkristalle von dem 2,5-Difluor-Derivat **49** erhalten werden.

3.2.6 Zusammenfassung

Im ersten Teil der Arbeit konnte eine sehr einfache und schnelle Methode zur Darstellung von Phenanthro-anellierten Imidazoliumsalzen und N-heterocyclischen Carbenkomplexen ausgehend von 1-Phenylethylamin etabliert werden. Teufel hat in unserem Arbeitskreis einen einfachen Zugang zu verschiedenen Difluorderivaten von 1-Phenylethylamin gefunden.¹⁵⁵

Somit bestand eine einfache Möglichkeit, den elektronischen und sterischen Einfluss von fluorierten Substituenten auf die dargestellten Verbindungen zu untersuchen. Als Amine wurden dabei 1-(2,5-Difluorphenyl)ethylamin **41** und 1-(3,4-Difluorphenyl)ethylamin **42** gewählt.

Schon bei der Darstellung der beiden Imidazolderivate **43** und **44** zeigte sich ein deutlicher Einfluss des Substitutionsmusters auf die Eigenschaften der Verbindungen. Die Ausbeute der Multikomponentenreaktion war bei dem 3,4-Difluorderivat mit 52 % deutlich niedriger als bei dem 2,5-Difluorderivat. Die ¹H-NMR-Spektren unterschieden sich vor allem im Kopplungsmuster der Rückgratprotonen.

Durch Alkylierung mit Benzylbromid in *N*-Methyl-2-pyrrolidon und anschließendem Anionentausch mit dem Amberlyst A21 Ionentauscher, konnten die Imidazoliumchloride **45·HCl** und **46·HCl** in hoher Ausbeute erhalten werden. Durch Deprotonieren mit KO^tBu wurden diese zu den entsprechenden freien Carbenen **45** und **46** umgesetzt. Wie im ersten Teil der Arbeit (Abschnitt 3.1.4) konnten auch hier die freien Carbene ohne Dimerisierung isoliert werden. Das 2,5-Difluorderivat **45** wurde dabei in hoher Reinheit dargestellt, während bei dem 3,4-Difluorderivat **46** zwei Zersetzungsprodukte detektiert werden konnten. Für die Angabe der Anzahl und der Anteile der jeweiligen Verunreinigung erwies sich das

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum als große Hilfe. Die Bildung der Zersetzungsprodukte konnte durch beschleunigtes Entfernen des Lösemittels deutlich minimiert werden, was für einen konzentrationsabhängigen Zersetzungsmechanismus spricht. Weitere Untersuchungen zeigten, dass das freie Carben mit dem 2,5-Difluorsubstituenten (**45**) deutlich stabiler als das 3,4-Difluorderivat **46** ist.

Aus den Imidazoliumsalzen konnten die Kupferkomplexe **47** und **48** durch Umsetzung mit Cu_2O dargestellt werden. Das 2,5-Difluorderivat **47** war dabei laut Elementaranalyse wahrscheinlich mit ca. 5 % Salz verunreinigt. Aufgrund der Schwerlöslichkeit des 3,4-Difluorderivats **48**, war eine Darstellung durch Reaktion des Imidazoliumsalzes mit einem Überschuss Cu_2O nicht praktikabel. Stattdessen konnte die Verbindung durch Umsetzung von Cu_2O mit einem leichten Überschuss des Imidazoliumsalzes **46**·**HCl** elementaranalysenrein erhalten werden.

Sehr interessant war das ^1H -NMR-Spektrum des 2,5-Difluorderivats **47**. Alle bisher dargestellten Kupfer- und Silberkomplexe zeigten dort stark verbreiterte Signale, die wir mit einer gehinderten Rotation des chiralen Substituenten um die C-N-Bindung erklären konnten. Hier jedoch wurde keine Verbreiterung festgestellt. Eine mögliche Erklärung dafür wäre eine Wechselwirkung des *ortho*-Fluoratoms mit dem Metallzentrum und eine dadurch verhinderte Rotation des Substituenten. Durch Kristallstrukturanalyse könnten Hinweise auf die eventuellen Gründe für dieses Verhalten gefunden werden. Leider konnte bisher keine Methode gefunden werden, um die Difluor-funktionalisierten Kupferkomplexe zu kristallisieren.

Die Rhodiumkomplexe **49** und **50** konnten durch Transmetallierung der Kupferkomplexe **47** und **48** mit $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{cod})]_2$ dargestellt werden. Dabei zeigte sich jedoch, dass die Produkte noch mit geringen Mengen des jeweiligen Kupferkomplexes verunreinigt waren. Da die Produktsignale in den NMR-Spektren eindeutig identifiziert werden konnten, wurde auf eine weitere Aufreinigung verzichtet. Vor allem beim 2,5-Difluorderivat **49** zeigte sich ein deutlicher Einfluss des Difluorsubstituenten auf die NMR-Spektren. Eine koordinative Wechsel-

wirkung des *ortho*-Fluoratoms mit dem Metallzentrum erscheint aber aufgrund des NOESY-NMR-Spektrums als unwahrscheinlich.

Nachdem im ersten Teil der Arbeit allgemeine Methoden etabliert wurden, konnten sie hier erfolgreich auf andere Substituenten angewendet werden. Die Änderungen am Substitutionsmuster wurden dabei bewusst gering gehalten, um die Vergleichbarkeit zu erhalten. Überraschend waren dabei die teils starken Auswirkungen auf die NMR-Spektren.

Da mit der Methode von Teufel noch viele andere halogenhaltige 1-Phenylethylamine darstellbar sind, wären weitere Untersuchungen von Interesse.

3.3 Ether- und Hydroxy-funktionalisierte N-heterocyclische Carbene

In den vorangegangenen Abschnitten wurden einfache Wege zu N-heterocyclischen Carbenkomplexen mit chiralem 1-Phenylethylsubstituenten gezeigt. Durch röntgenografische und spektroskopische Untersuchungen konnten wir zeigen, dass bei diesem Substituenten eine Rotation um die exocyclische C-N-Bindung zwar gehindert, aber immer noch möglich ist.

Im dritten Teil der Arbeit sollte deswegen eine einfache Methode gefunden werden, durch die Imidazoliumsalze mit einem großen Spektrum an N-Substituenten dargestellt werden können. Um den strukturellen und elektronischen Einfluss des Substitutionsmusters zu untersuchen, sollten diese auch zu Metallkomplexen umgesetzt werden.

Sucht man nach günstigen chiralen Aminen, stößt man schnell auf die natürlichen Aminosäuren. Diese sind im Handel nicht nur sehr günstig (< 50 Cent pro Gramm), sondern bieten zusätzlich eine große Vielfalt an Substituenten. In Abschnitt 3.1.1 wurde erwähnt, dass die Verwendung von α -Aminosäuren in der Eintopfsynthese nicht das gewünschte Produkt lieferte. Durch die Verwendung von α -Aminocarboxylaten konnte dieses Problem vermieden werden (siehe Abschnitt 3.4.2).

Als synthetisch einfacher erwies sich jedoch die Verwendung von α -Aminoalkoholen, die durch Reduktion der entsprechenden Aminosäuren zugänglich sind.¹⁵⁷ Die Syntheseplanung ist in **Abbildung 73** gezeigt.

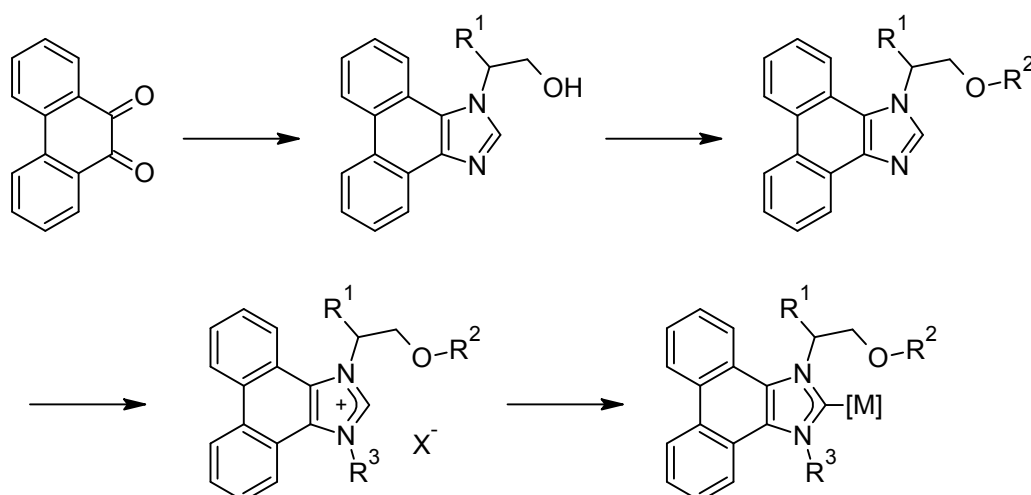


Abbildung 73. Geplante Route zu chiralen NHC-Komplexen mit Etherfunktion.

Durch die in **Abbildung 73** gezeigte Route lässt sich eine große Bandbreite an funktionalisierten Imidazoliumsalzen und NHC-Komplexen darstellen. R^1 ergibt sich aus der Wahl der α -Aminosäure. R^2 wird über eine Williamson'sche Ether-synthese eingeführt¹⁵⁸ und R^3 über die, hier etablierte, Alkylierungsprozedur. Ausgehend vom α -Aminoalkohol wären die Imidazoliumsalze somit in einer dreistufigen Synthese zugänglich. Zusätzlich könnte die Etherfunktion als hemilabile Gruppe fungieren und die Aktivität und Selektivität des Katalysators positiv beeinflussen.

Einige Vorversuche zu diesem Abschnitt sind von Armin Auch, während seiner mehrmonatigen Tätigkeit als studentische Hilfskraft, in unserem Arbeitskreis durchgeführt worden. Einige der in den folgenden Abschnitten gezeigten Verbindungen sind deswegen nicht vollständig sondern nur durch NMR-Spektroskopie charakterisiert worden.

3.3.1 Umsetzung von Aminoalkoholen zu Phenanthro[9,10-*d*]-imidazolderivaten

α -Aminosäuren lassen sich, mit einem Gemisch von NaBH_4 und I_2 , zu entsprechenden α -Aminoalkoholen reduzieren.^{157,159} Der Einfachheit halber, haben wir für erste Versuche jedoch kommerziell erhältliches, enantiomerenreines (*R*)-2-Aminobutanol (**52**) verwendet (**Abbildung 74**).

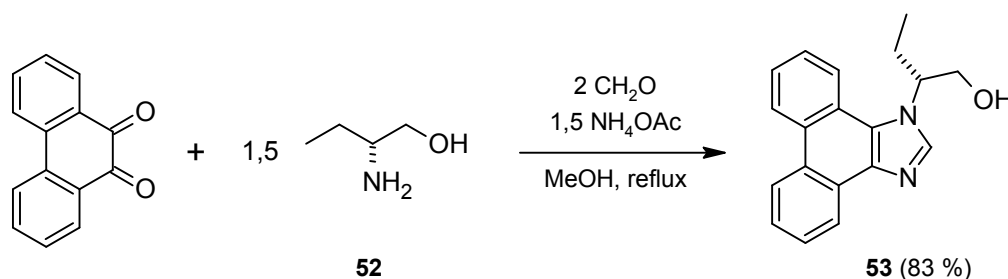


Abbildung 74. Darstellung des Hydroxy-funktionalisierten Imidazolderivates **53**.

Wie bei den bisherigen Imidazolderivaten, wurde Verbindung **53** in Methanol mit anschließender Aufreinigung durch Waschen mit Acetonitril dargestellt. Die hohe Ausbeute von 83 % zeigt, dass sich auch Hydroxy-funktionalisierte Amine problemlos in der Multikomponentenreaktion einsetzen lassen.

Im Gegensatz zu bisherigen Verbindungen mit dem 1-Phenylethylsubstituenten, ist das chirale C-Atom hier nicht in benzylicher Position, so dass eine basenkatalysierte Racemisierung weniger wahrscheinlich ist. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum wird dieses Proton bei ca. 5.2 ppm detektiert (ca. 6.5 ppm beim 1-Phenylethylderivat **8**, jeweils in DMSO-d_6).

Um den Einfluss des Substitutionsmusters zu untersuchen, wurden verschiedene Aminderivate in der Eintopfsynthese getestet. **Abbildung 75** zeigt die während der gesamten Arbeit dargestellten Hydroxy- und Alkoxy-funktionalisierten Phenanthro[9,10-*d*]imidazolderivate **53** - **58**.

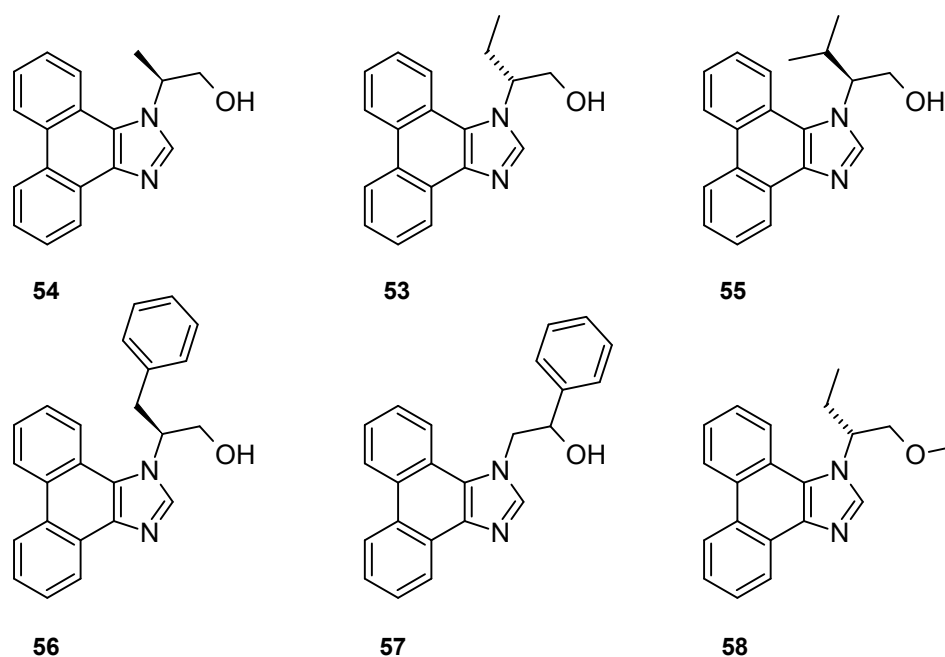


Abbildung 75. Dargestellte Hydroxy- und Alkoxy-funktionalisierte Phenanthro[9,10-*d*]imidazol-derivate **53** - **58**.

Die zur Darstellung der Verbindungen **54**, **55** und **56** verwendeten Aminoalkohole wurden durch Reduktion der entsprechenden Aminosäure erhalten (Alanin, Valin, Phenylalanin).

Ein großer Vorteil bei der Arbeit mit verschiedenen, strukturell ähnlichen Verbindungen ist, dass so der Einfluss geringer sterischer Änderungen untersucht werden kann. Dies zeigt sich gut bei den Verbindungen **54**, **53** und **55**, bei denen sich der chirale Substituent nur um jeweils ein C-Atom unterscheidet. Vor allem zur Untersuchung sterischer Einflüsse bei katalytischen Reaktionen ist dies sehr nützlich.

Verbindung **57** wurde nicht aus dem entsprechenden Aminoalkohol, sondern durch Umsetzung von 1H-Phenanthro[9,10-*d*]imidazol mit Base und Styroloxid unter Epoxidöffnung dargestellt. So sind chirale Hydroxy-funktionalisierte Verbindungen, mit chiraalem Zentrum in β -Position zum N-Atom zugänglich. Diese Methode wurde hier jedoch nicht weiter verfolgt.

Durch Verwendung von 1-Methoxymethyl-propylamin in der Multikomponentenreaktion konnte die Ether-funktionalisierte Verbindung **58** dargestellt werden. Wie im nächsten Abschnitt gezeigt wird, ist dies jedoch keine vorteilhafte Reaktionsführung.

Von Verbindung **56** konnten geeignete Einkristalle durch langsames Abkühlen einer heißen Acetonitril-Lösung erhalten werden (**Abbildung 76**).



Abbildung 76. Molekülstruktur von Verbindung **56**. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die meisten Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: N(1)-C(1) = 1.2833(15), N(2)-C(1) = 1.3570(14), C(2)-C(3) = 1.3584(15), H(1)⋯O(1) = 2.51(1), N(1)-C(1)-N(2) = 113.34(10), C(3)-N(2)-C(16) = 127.26(9).

Ein Vergleich mit der Molekülstruktur von 1-(1-Phenylethyl)-phenanthro[9,10-*d*]-imidazol (**8**, Abschnitt 3.1.1), zeigt keine signifikanten Änderungen in den Bindungslängen und -winkeln. Eine Besonderheit der Festkörperstruktur ist in **Abbildung 77** gezeigt. Die Moleküle sind untereinander durch Wasserstoffbrücken

zwischen einer OH-Gruppe und einem N-Atom verknüpft. Dadurch ergibt sich ein „leiterartiger“ Aufbau.

Der intermolekulare O(1)-N(1)-Abstand ist mit 2.83 \AA ca. 25 pm kürzer als die Summe der jeweiligen Van-der-Waals-Radien.¹¹¹

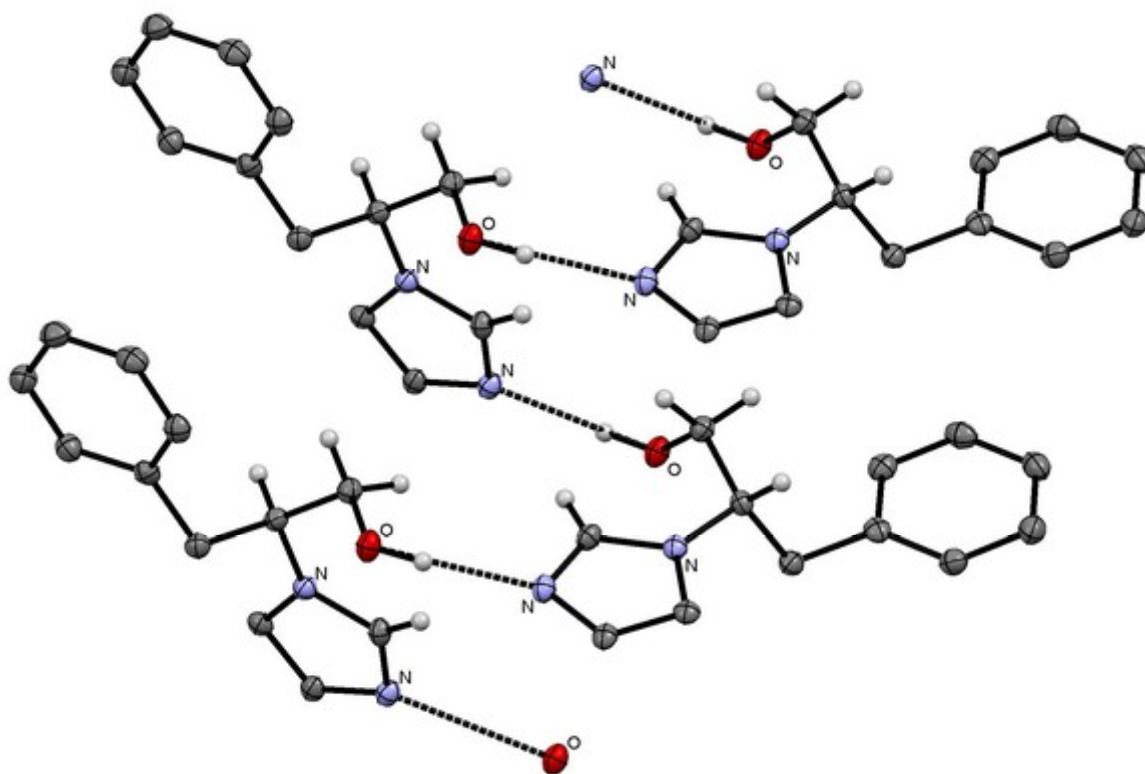


Abbildung 77. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von **56**. Zur besseren Übersichtlichkeit sind das Phenanthren-Rückgrat und die meisten Wasserstoffatome nicht dargestellt. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

3.3.2 Veretherung und N-Alkylierung der OH-funktionalisierten Imidazolderivate

Bei den ersten Versuchen zur Herstellung Ether-funktionalisierter Imidazoliumsalze mit 2-Aminobutanol wurde die OH-Funktion vor der Imidazolsynthese mit Iodmethan verethert.¹⁵⁸ Dabei wurde jedoch auch immer ein Teil der Verbindung am N-Atom alkyliert. Die Produkte konnten zwar destillativ getrennt werden, jedoch war dies mit großen Ausbeuteverlusten verbunden.

In Folgeversuchen zeigte sich, dass die OH-Gruppe bei der Eintopfsynthese nicht stört und die Hydroxy-funktionalisierten Imidazolderivate in hoher Ausbeute erhalten werden können. Die Veretherung des Sauerstoffatoms konnte somit nach der Multikomponentenreaktion erfolgen, wodurch die Bildung von Nebenprodukten deutlich minimiert wurde. **Abbildung 78** zeigt die Veretherungsreaktion am Beispiel des Hydroxybutyl-Imidazolderivats **53**.

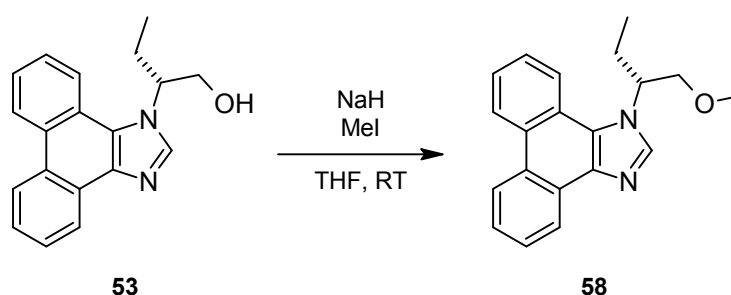


Abbildung 78. Veretherung der Hydroxy-funktionalisierten Verbindung **53** zur Alkoxy-funktionalisierten Verbindung **58**.

Das Hydroxy-funktionalisierte Imidazolderivat wird dazu unter inerten Bedingungen mit Natriumhydrid am Sauerstoffatom deprotoniert und mehrere Stunden mit Iodmethan umgesetzt (Williamsonsche Ethersynthese). Nach der Aufreinigung wird im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum statt des Triplets für das OH-Proton ein Singulett bei ca. 3.3 ppm für die Ethergruppe detektiert (DMSO-d_6). Alle anderen Signale unterscheiden sich nur wenig von der eingesetzten Hydroxy-funktionalisierten Verbindung.

Durch langsames Abkühlen einer heißen Acetonitril-Lösung konnten geeignete Einkristalle von Verbindung **58** erhalten werden (**Abbildung 79**).

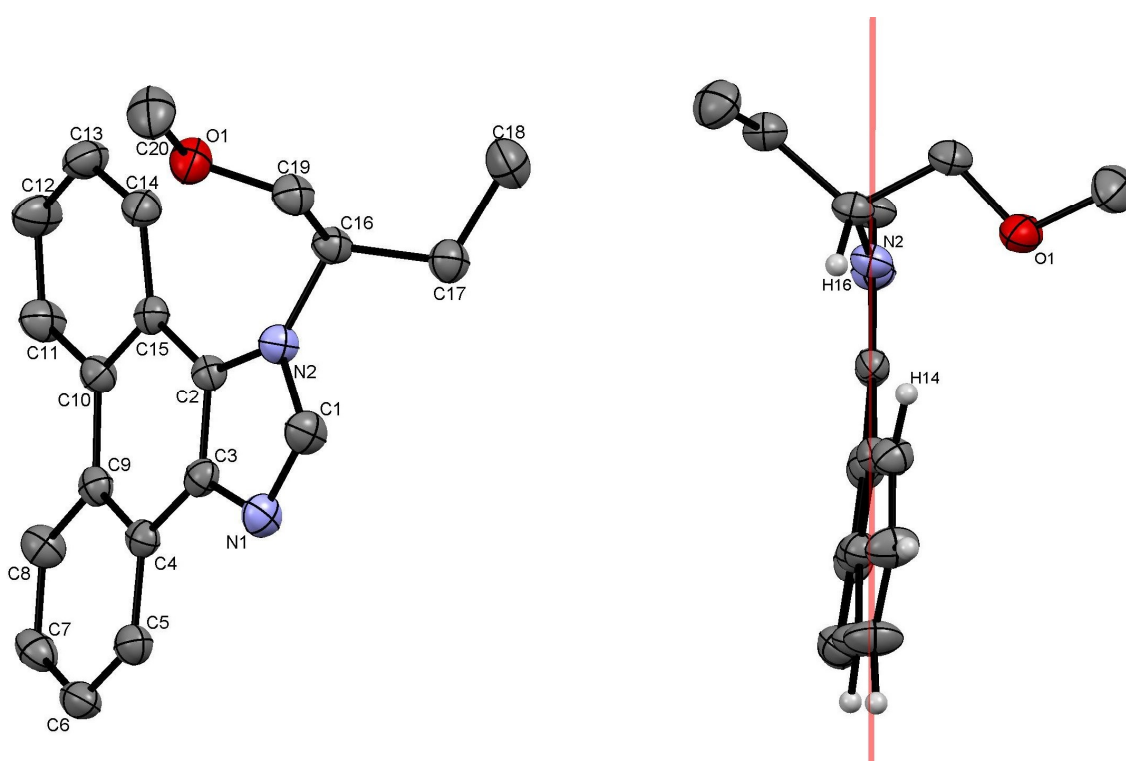


Abbildung 79. Links: Molekülstruktur von Verbindung **58**. Rechts: Verdeutlichung der räumlichen Nähe der Protonen H(14) und H(16) und der daraus resultierenden Verzerrung des Rückgrates. Die senkrechte Linie stellt die Ebene des Imidazolrings dar. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die meisten Wasserstoffatome sind nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: N(1)-C(1) = 1.308(2), N(2)-C(1) = 1.365(2), C(2)-C(3) = 1.376(3), N(1)-C(1)-N(2) = 114.37(16), C(2)-N(2)-C(16) = 130.50(15). Diederwinkel C(14)-C(15)-N(2)-C(16) = 19.7(2)°.

Im Vergleich zu den Strukturen von 1-(1-Phenylethyl)-phenanthro[9,10-*d*]imidazol (**8**, Abschnitt 3.1.1) und 2-Phenanthro[9,10-*d*]imidazol-1-yl-phenylpropanol (**56**, Abschnitt 3.3.1) ist hier das Molekül stark verzerrt. In **Abbildung 79** (rechts) sieht man, dass sowohl das Phenanthrenrückgrat als auch der *N*-Substituent außerhalb der Imidazolebene liegen. Die Ursache dieser Verzerrung liegt wahrscheinlich darin, dass sich hier die Protonen H(14) und H(16) sehr nahe kommen und sowohl das Rückgrat als auch der chirale Substituent sich dadurch ausweichen müssen. Der Abstand der beiden Protonen ist mit 1.98(3) Å ca. 40 pm geringer als die Summe der Van-der-Waals-Radien (2.4 Å).¹¹¹

Eine Möglichkeit, die Stärke dieser Verzerrung zu charakterisieren, ist die Angabe des Diederwinkels C(14)-C(15)-N(2)-C(16). Dieser liegt für Verbindung **58** bei $19.7(2)^\circ$.

Nach Aufreinigung der Ether-funktionalisierten Imidazole konnten diese analog den in Abschnitt 3.1.2 beschriebenen Imidazolderivaten am zweiten N-Atom alkyliert werden.

Da es sich bei der Veretherung und der *N*-Alkylierung prinzipiell um die gleiche Reaktion handelt, wäre es eine große Vereinfachung, wenn man diese beiden Schritte kombinieren könnte. Von Vorteil ist dabei der große Reaktivitätsunterschied der beiden Reaktionszentren. Das Alkoholat reagiert schon in relativ verdünnter Lösung bei Raumtemperatur binnen Stunden, während für die Alkylierung des N-Atoms weit harschere Bedingungen nötig sind (2-3 Tage, $> 60^\circ\text{C}$). Nach vielen Optimierungsversuchen konnte ich eine Reaktionsführung entwickeln, um sowohl das Sauerstoff-, als auch das Stickstoffatom unabhängig voneinander in einem Reaktionsgefäß zu alkylieren. Als Beispiel ist in **Abbildung 80** die Umsetzung vom Imidazolderivat **53** zum Imidazoliumsalz **59** gezeigt.

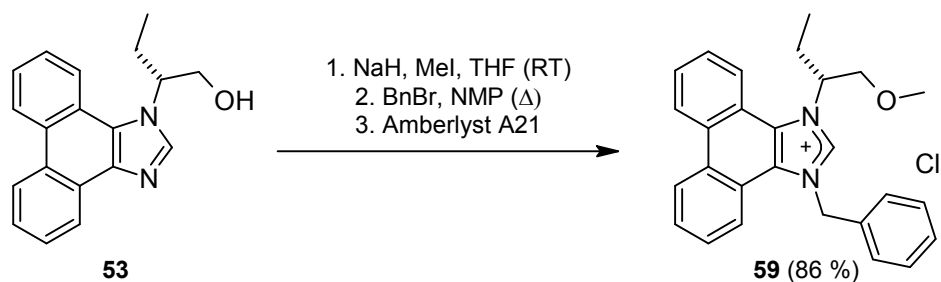


Abbildung 80. Beispielhafte Umsetzung von Verbindung **53** zum Imidazoliumsalz **59**.

Dazu wird das Hydroxy-funktionalisierte Imidazolderivat mit Natriumhydrid und dem jeweiligen Alkylhalogenid mehrere Stunden bei Raumtemperatur zum Ether umgesetzt. Nach Entfernen des Lösemittels im Vakuum werden *N*-Methyl-2-pyrrolidon und das zweite Alkylhalogenid zugesetzt und die Mischung bei $60 - 70^\circ\text{C}$ 2 - 3 Tage lang gerührt. Sofern das erste Alkylhalogenid leicht flüchtig

ist, kann es problemlos im Überschuss eingesetzt werden, da es dann zusammen mit dem Lösemittel im Vakuum entfernt wird. Wenn keine Alkyljodide, sondern -bromide eingesetzt werden, empfiehlt es sich, eine kleine Menge Natriumiodid als Katalysator für die Substitutionsreaktion zuzusetzen.¹⁶⁰

Bei der Alkylierung des O-Atoms mit Methyljodid entsteht Natriumiodid als Nebenprodukt. Dieses hat Anfangs die Aufreinigung der Verbindungen erschwert, da es in vielen organischen Lösemitteln gut löslich ist und deswegen schlecht entfernt werden konnte. Die Abtrennung der Salze ließ sich jedoch durch Verwendung des Ionentauschers sehr vereinfachen. Dazu wird das Produktgemisch in Dichlormethan aufgeschlämmt und auf eine Säule mit dem Amberlyst A21 (HCl-Form) aufgetragen. Zum Einen wird dabei das Anion des Imidazoliumsalzes gegen Chlorid getauscht, zum Anderen Natriumiodid in Natriumchlorid überführt, welches in Dichlormethan sehr schlecht löslich ist und so abfiltriert wird. Beim Regenerieren der Säule mit einer wässrigen NaOH-Lösung wird das Salz wieder restlos entfernt. Wie in Abschnitt 3.1.3 schon erwähnt, musste die Füllung der Ionentauschersäule während der gesamten Doktorarbeit kein einziges Mal erneuert werden.

Bei Versuchen, das N-Atom nach der Veretherung des O-Atoms mit 1-Brombutan zu alkylieren, wurde als Nebenreaktion eine Etherspaltung beobachtet. Da die Spaltung von Ethern säurekatalysiert verläuft, konnte diese in Folgeversuchen durch Zugabe einer nicht-nucleophilen Base (Diisopropylethylamin) verhindert werden.

In den ¹H-NMR-Spektren der hier dargestellten Imidazoliumsalze zeigen die Rückgratprotonen wieder die gleiche, ungewöhnliche Multiplettaufspaltung, wie schon einige Verbindungen in den vorhergehenden Abschnitten.

In **Abbildung 81** sind Ausschnitte aus den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Imidazoliumsalze **59** und **60** gezeigt. Die Multiplettaufspaltung wird hier nur bei den sauerstoffhaltigen *N*-Substituenten beobachtet. Der Rückgratring, der dem Benzylsubstituenten benachbart ist, zeigt das erwartete Muster mit zwei Dubletts (**E, H**) und zwei Triplett-ähnlichen Multipletts (**F, G**).

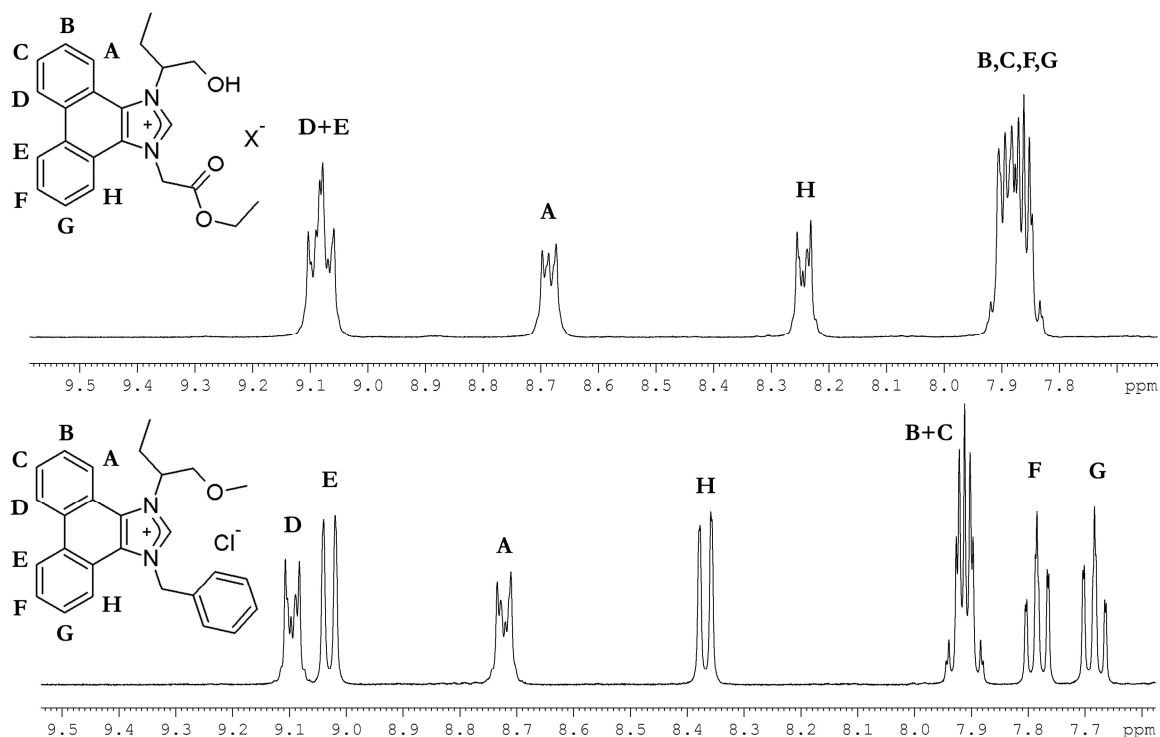


Abbildung 81. Ausschnitte aus den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Imidazoliumsalze **59** (unten) und **60** (oben).

Einkristalle des Imidazoliumsalzes **61** konnten durch mehrwöchiges Stehenlassen einer Diethylether-NMP-Waschlösung (siehe Abschnitt 5.5.13) erhalten werden. Da das Produkt noch nicht im Ionentauscher umgesalzt war, enthält die Molekülstruktur ein Bromid-/Iodid-Anionengemisch (**Abbildung 82**).

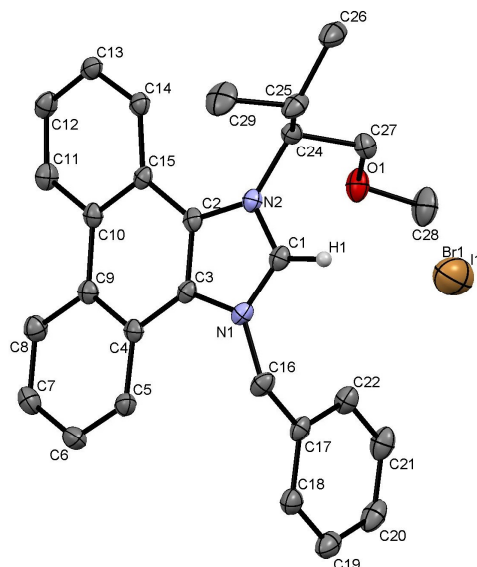


Abbildung 82. Molekülstruktur von Verbindung **61**. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die meisten Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: N(1)-C(1) = 1.327(2), N(2)-C(1) = 1.324(2), C(2)-C(3) = 1.381(2), H(1)⋯Br(1) = 2.64(2), H(1)-O(1) = 3.24(2), N(1)-C(1)-N(2) = 110.55(14). Diederwinkel C(14)-C(15)-N(2)-C(24) = 18.6(1)°.

Wie man am Diederwinkel C(14)-C(15)-N(2)-C(24) sieht, ist auch hier das Rückgrat stark verzerrt.

Im Vergleich zu einem Alkoholat-Ion zeigt eine OH-Gruppe kaum nucleophile Eigenschaften. Dadurch war es möglich, die Hydroxy-funktionalisierten Imidazol-derivate in hoher Ausbeute am N-Atom zu alkylieren, ohne gleichzeitig das Sauerstoffatom zu verethern (**Abbildung 83**).



Abbildung 83. Direkte N-Alkylierung von 2-Phenanthro[9,10-*d*]imidazol-1-yl-butanol zum Hydroxy-funktionalisierten Imidazoliumsalz **62**.

Die NMR-Spektren von Verbindung **62** unterscheiden sich nur wenig von dem entsprechenden veretherten Derivat **59**.

Von Verbindung **60** konnten geeignete Einkristalle durch langsames Abkühlen einer heißen Acetonitril-Lösung erhalten werden (**Abbildung 84**).

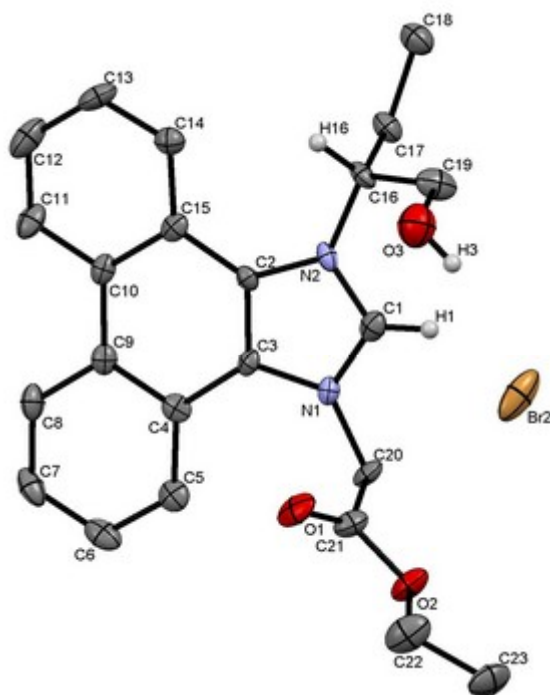


Abbildung 84. Molekülstruktur von Verbindung **60**. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Das zweite unabhängige Molekül, die meisten Wasserstoffatome und kokristallisiertes Acetonitril sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: N(1)-C(1) = 1.324(5), N(2)-C(1) = 1.334(5), C(2)-C(3) = 1.374(5), H(1)⋯Br(2) = 2.6356(6), H(3)⋯Br(2) = 2.3902(7), N(1)-C(1)-N(2) = 110.7(4). Diederwinkel C(14)-C(15)-N(2)-C(24) = 1.5(3)°.

In diesem Abschnitt ist eine allgemeine Methode gezeigt worden, mit der eine Vielzahl von Hydroxy- und Alkoxy-funktionalisierten Imidazoliumsalzen dargestellt werden kann. Da sich die Verbindungen sehr ähnlich sind, wurde die Methode nur anhand weniger Beispiele illustriert. Eine Übersicht der so dargestellten Imidazoliumsalze ist in **Abbildung 85** gezeigt.

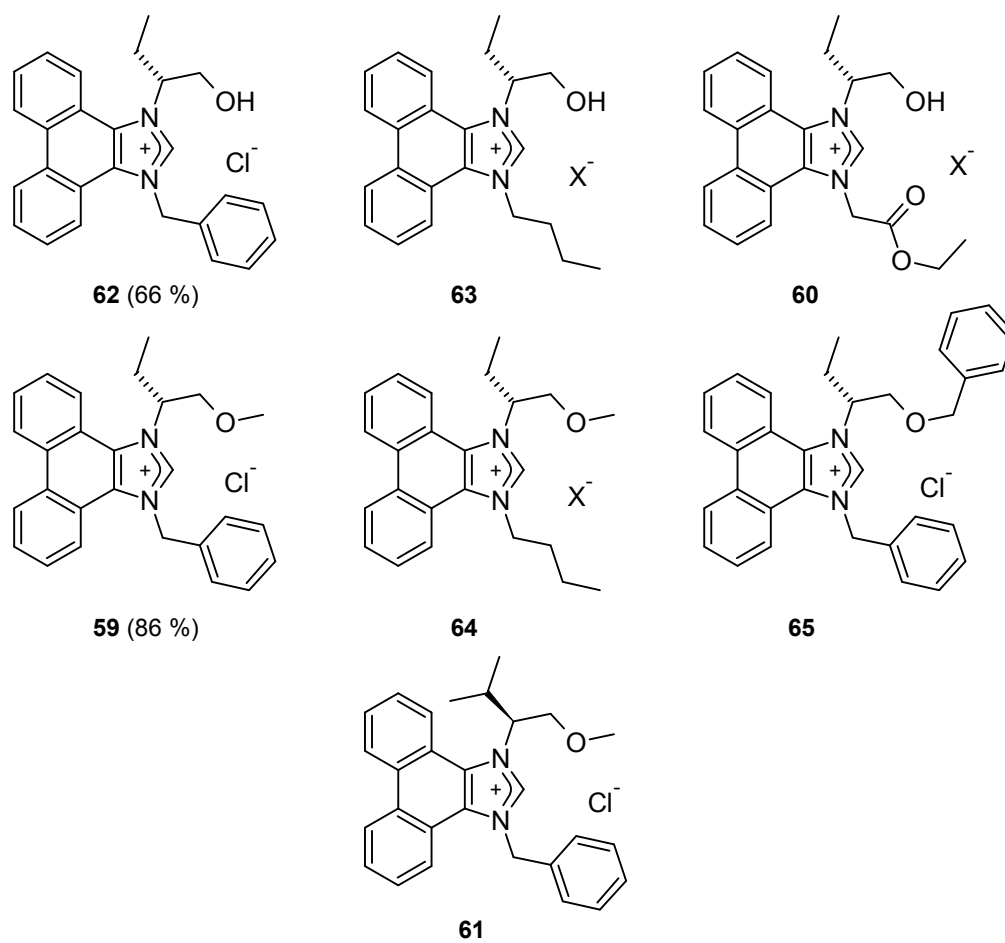


Abbildung 85. Dargestellte Imidazoliumsalze 59 - 65.

3.3.3 Darstellung von Silber(I)-Komplexen mit Ether-funktionalisierten NHC-Liganden

Nachdem die Imidazoliumsalze in zwei Stufen und Gesamtausbeuten über 60 % zugänglich waren, wurden Versuche zur Umsetzung mit Silber(I)oxid durchgeführt. Aus Zeitgründen wurden hier nur drei Silberkomplexe dargestellt (**Abbildung 86**).

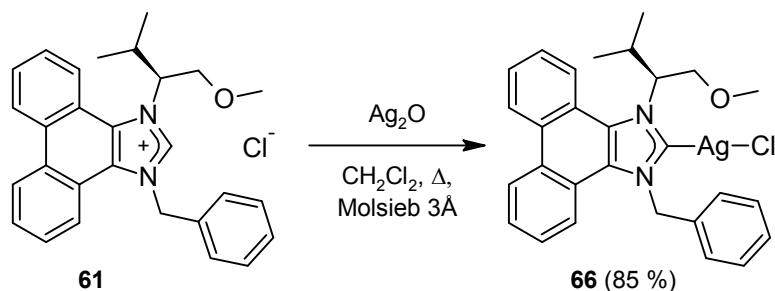


Abbildung 86. Darstellung des Silber(I)-Komplexes **66** durch Umsetzung des Ether-funktionalisierten Imidazoliumsalzes **61**. Auf die gleiche Weise wurden zwei weitere Silberkomplexe mit $\text{R}^1 = 1\text{-(Methoxymethyl)-propyl}$ dargestellt (**67**, $\text{R}^2 = \text{Benzyl}$; **68**, $\text{R}^2 = n\text{-Butyl}$), jedoch mit einem Anionengemisch, weswegen keine Elementaranalyse und Ausbeutebestimmung durchgeführt wurde.

In Abschnitt 3.1.5 wurden die Silber-NHC-Komplexe **26** und **27** mit dem 1-Phenylethylsubstituenten dargestellt. Beide zeigten bei Raumtemperatur stark verbreiterte Signale im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum. Temperaturabhängige NMR-Messungen haben gezeigt, dass der Grund für die Verbreiterung wahrscheinlich eine gehinderte Rotation des chiralen Substituenten um die C-N-Bindung ist. In Abschnitt 3.1.8 konnten die strukturell analogen Kupfer-NHC-Komplexe **30** und **31** dargestellt werden. Da diese bei Raumtemperatur sehr ähnliche NMR-Spektren lieferten, ist es wahrscheinlich, dass auch bei diesen die Rotation des 1-Phenylethylsubstituenten gehindert ist. In Abschnitt 3.2.4 wurde ein Kupfer-NHC-Komplex mit einem 1-(2,5-Difluor-phenyl)ethylsubstituenten (**47**) dargestellt, bei dem die Signale im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum keine Verbreiterung zeigen.

Auch bei den hier dargestellten Silber-NHC-Komplexen **66**, **67** und **68** sind die Signale im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum sehr scharf. Wie bei dem Kupfer-Komplex **47**

spricht dies auch hier dafür, dass jeweils nur eines der beiden Rotamere beobachtet wird. Im NOESY-NMR-Spektrum von Verbindung **66** sieht man eine deutliche Kopplung des Protons am chiralen C-Atom mit dem räumlich benachbarten Rückgratproton. Wahrscheinlich liegt somit das Rotamer vor, bei dem das Proton in Richtung des Rückgrates zeigt.

Trotz vieler Versuche ist es nicht gelungen den Silberkomplex **66** zu kristallisieren. Geeignete Einkristalle wurden jedoch von den Silberkomplexen **67** (mit Chlorid-Anion) und **68** (mit Bromid-Anion) erhalten (**Abbildung 87** und **Abbildung 88**).

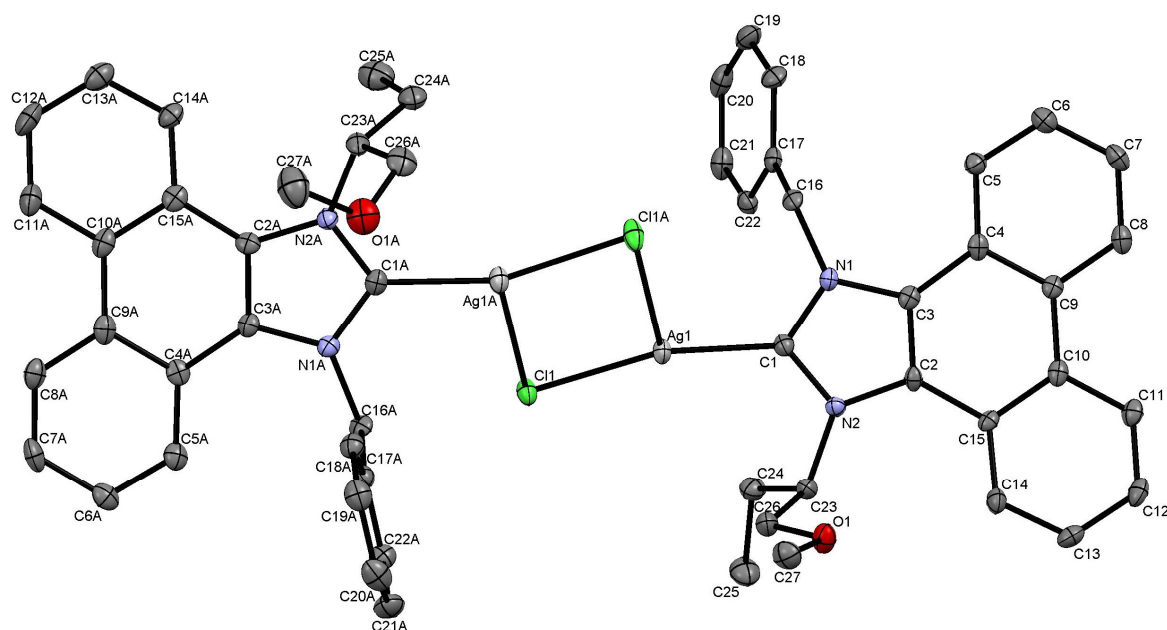


Abbildung 87. Molekülstruktur von Komplex **67**. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome, das zweite unabhängige Molekül und kokristallisiertes Dichlormethan sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in **Tabelle 11** aufgeführt.

Tabelle 11. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von Verbindung **67**.

	Dimer 1		Dimer 2	
	Ligand 1	Ligand 1A	Ligand 1B	Ligand 1C
C(1)-Ag(1)	2.099(3)	2.106(3)	2.097(3)	2.103(3)
N(1)-C(1)	1.350(4)	1.354(4)	1.353(4)	1.352(4)
N(2)-C(1)	1.359(4)	1.352(4)	1.358(4)	1.359(4)
C(2)-C(3)	1.370(5)	1.382(4)	1.376(4)	1.370(5)
Ag(1)-Cl(1/1B)	2.3791(7) / -	2.8976(9) / -	- / 2.3720(7)	- / 2.9686(9)
Ag(1)-Cl(1A/1C)	2.9445(9) / -	2.3927(7) / -	- / 3.0109(9)	- / 2.3708(7)
C(2)-N(2)-C(23)	127.3(2)	125.6(2)	127.4(2)	126.5(2)
N(1)-C(1)-N(2)	105.4(2)	106.2(2)	106.0(2)	105.9(2)
C(1)-Ag(1)-Cl(1/1B)	164.52(8) / -	107.33(9) / -	- / 165.76(9)	- / 106.95(9)
C(1)-Ag(1)-Cl(1A/1C)	105.83(9) / -	161.24(9) / -	- / 106.74(9)	- / 165.08(9)
C(14)-C(15)-N(2)-C(23)	26.4(3)	31.9(3)	21.6(3)	27.0(3)

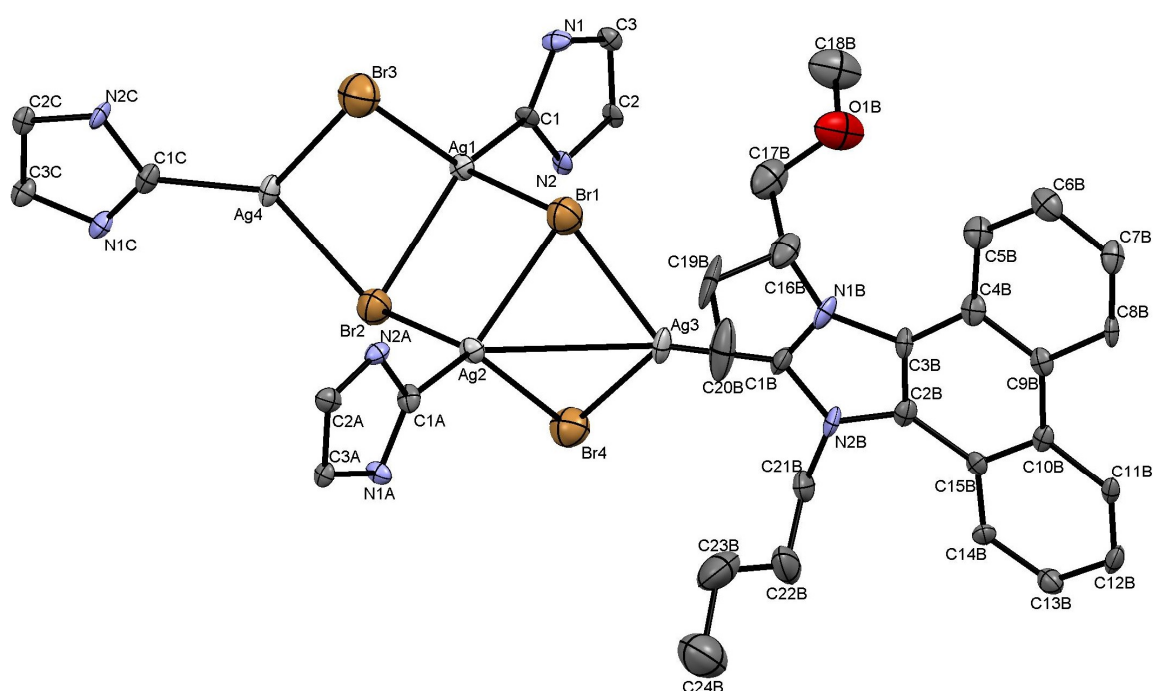


Abbildung 88. Molekülstruktur von Verbindung **68**. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind nur bei einem Molekül das Rückgrat und die *N*-Substituenten dargestellt. Der chirale Substituent der drei anderen Liganden befindet sich an N(1) (bzw. N(1A) und N(1C)). Die H-Atome sind ebenso nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in **Tabelle 12** aufgeführt.

Tabelle 12. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von Verbindung **68**.

	Ligand 1	Ligand 1A	Ligand 1B	Ligand 1C
C(1)-Ag	2.161(8)	2.154(9)	2.146(9)	2.131(9)
N(1)-C(1)	1.368(11)	1.348(12)	1.348(12)	1.353(12)
N(2)-C(1)	1.353(11)	1.380(11)	1.362(11)	1.364(11)
C(2)-C(3)	1.377(12)	1.341(12)	1.346(12)	1.374(12)
C(3)-N(1)-C(16)	128.7(7)	126.4(7)	127.8(8)	127.0(8)
N(1)-C(1)-N(2)	105.8(7)	104.2(7)	105.4(8)	105.1(7)
C(1)-Ag-Br(1)	111.8(2)	123.7(2)	127.2(3)	-
C(1)-Ag-Br(2)	122.3(2)	114.7(2)	-	130.6(2)
C(1)-Ag-Br(3)	129.4(2)	-	-	130.5(2)
C(1)-Ag-Br(4)	-	129.8(2)	135.0(3)	-
C(5)-C(4)-N(1)-C(16)	19.2(8)	24.6(8)	23.8(9)	20.0(8)

Die Molekülstruktur von Verbindung **67** enthält zwei unabhängige Moleküle, von denen aus Gründen der Übersichtlichkeit nur eines dargestellt ist. Wie bei den Silberkomplexen **26** und **27** aus Abschnitt 3.1.5 ist auch hier die Verbindung als halogenverbrücktes Dimer auskristallisiert. Der chirale Substituent steht bei allen vier Liganden so, dass das Proton am chiralen Zentrum in Richtung des Rückgrates zeigt. Dies ist ein weiterer Hinweis darauf, dass die Position des chiralen Substituenten fixiert ist. Die Winkel zwischen den Imidazol-Ebenen und der Ebene des $[\text{Ag}_2\text{Cl}_2]$ -Clusters liegen im Bereich von $35 - 45^\circ$. Wie man an den in **Tabelle 11** gezeigten Diederwinkeln sieht, tritt eine starke Abstoßung zwischen dem Rückgrat und dem chiralen Substituenten auf.

Ein anderes Strukturmotiv zeigt der Silberkomplex **68** in **Abbildung 88**. Hier sind zwei $[\text{Ag}_2\text{Br}_2]$ -Cluster über jeweils eine Kante zu einem $[\text{Ag}_4\text{Br}_4]$ -Cluster verbrückt. Bei bisher bekannten Verbindungen mit einer $[\text{Ag}_4\text{X}_4]$ -Einheit, liegt diese meist in der sogenannten Heterocuban-Struktur vor, bei der die Silber- und Halogenatome abwechselnd an den Ecken mehr oder weniger idealer Würfel angeordnet sind.¹⁶¹⁻¹⁶⁴ Im Gegensatz dazu zeigt **Abbildung 88** eine offene Struktur, bei der zwei Silberatome an jeweils zwei Bromatome und die anderen zwei an jeweils drei Bromatome gebunden sind. Auch dieses Strukturmotiv ist, vor allem mit Phosphor- und Schwefelliganden, bekannt.¹⁶⁵⁻¹⁶⁸ Meines Wissens gibt es in der Literatur nur ein Beispiel für einen solchen Cluster mit N-heterocyclischen Carbenliganden, wobei das Carben in diesem Fall eine zusätzliche Donorfunktion (Thioether) im Seitenarm trägt.¹⁶⁹ Dadurch sind bei diesem System nur zwei Silberatome von je einem NHC koordiniert, während die zwei anderen an den Thioether-Liganden gebunden sind. Eine ausschließlich NHC-stabilisierte Struktur mit Ag_4Br_4 -Cluster wie in Verbindung **68** ist noch nicht beschrieben worden.

Die Ag-Ag-Abstände bei Verbindung **68** betragen $3.168(1) \text{ \AA}$ (Ag(2)-Ag(3)), $3.243(1) \text{ \AA}$ (Ag(1)-Ag(4)) und $3.621(1) \text{ \AA}$ (Ag(1)-Ag(2)). Zwei der Abstände sind somit kürzer als die Summe der Van-der-Waals-Radien (3.44 \AA).¹¹¹

Auch in dieser Struktur liegt nur das Rotamer vor, bei dem das Proton am chiralen C-Atom in Richtung des Rückgrates zeigt.

3.3.4 Transmetallierung von Ether-funktionalisierten Silber(I)-Komplexen mit $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{cod})]_2$

Metallkomplexe mit funktionalisierten N-heterocyclischen Carbenliganden haben ein breites Anwendungsfeld in der homogenen Katalyse.^{170,171} Oro *et al.* haben verschiedene Rhodium(I)- und Iridium(I)-Komplexe mit Donor-funktionalisierten NHC-Liganden dargestellt und in katalytischen Anwendungen getestet.^{172,173} Dabei zeigten NHC-Liganden mit einem Sauerstoff-Donor eine deutlich höhere Aktivität in der Iridium-katalysierten Transferhydrierung als strukturell ähnliche NHC-Liganden mit einem Stickstoff-Donor. Erklärt wurde dies damit, dass der N-Donor sehr stark an das Metallzentrum bindet, wodurch eine Koordination des Substrates erschwert wird.

Zur Darstellung eines Sauerstoff-funktionalisierten Rhodium(I)-Komplexes, wurde der Silberkomplex **66** mit $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{cod})]_2$ umgesetzt (**Abbildung 89**).

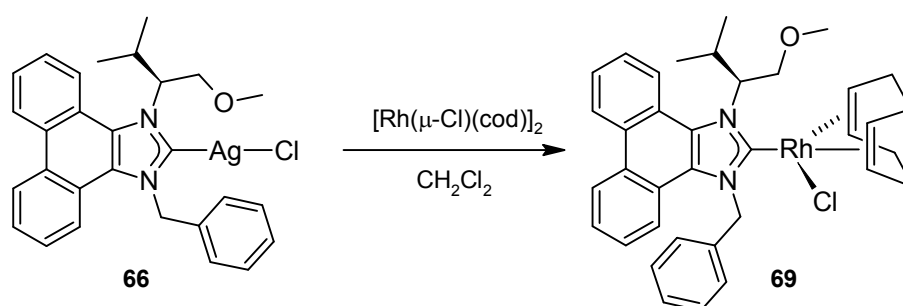


Abbildung 89. Darstellung des Rhodiumkomplexes **69** durch Transmetallierung des Silberkomplexes **66** mit $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{cod})]_2$.

Die Transmetallierungsreaktion wurde in Dichlormethan durchgeführt und das Produkt, nach Abtrennung des Silbersalzes, durch Waschen mit Acetonitril aufgereinigt. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigte, dass in Lösung mehrere Produkte vorliegen mussten. Im Bereich von 0 - 2 ppm wurden sechs Dubletts detektiert,

woraus sich schließen lässt, dass es sich um ein Gemisch von mindestens drei Produkten handeln muss. Im HMBC-Spektrum waren keine Signale für das Carben-C-Atom detektierbar.

Durch langsames Abkühlen einer heißen Acetonitril-Lösung konnten geeignete Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse erhalten werden. Die Strukturlösung bestätigte die Bildung des gewünschten Rhodium-NHC-Komplexes. In der Elementarzelle liegen zwei unabhängige Moleküle vor, von denen eines fehlgeordnet ist. In **Abbildung 90** sind diese nebeneinander dargestellt, wobei die Fehlordnung aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt ist.

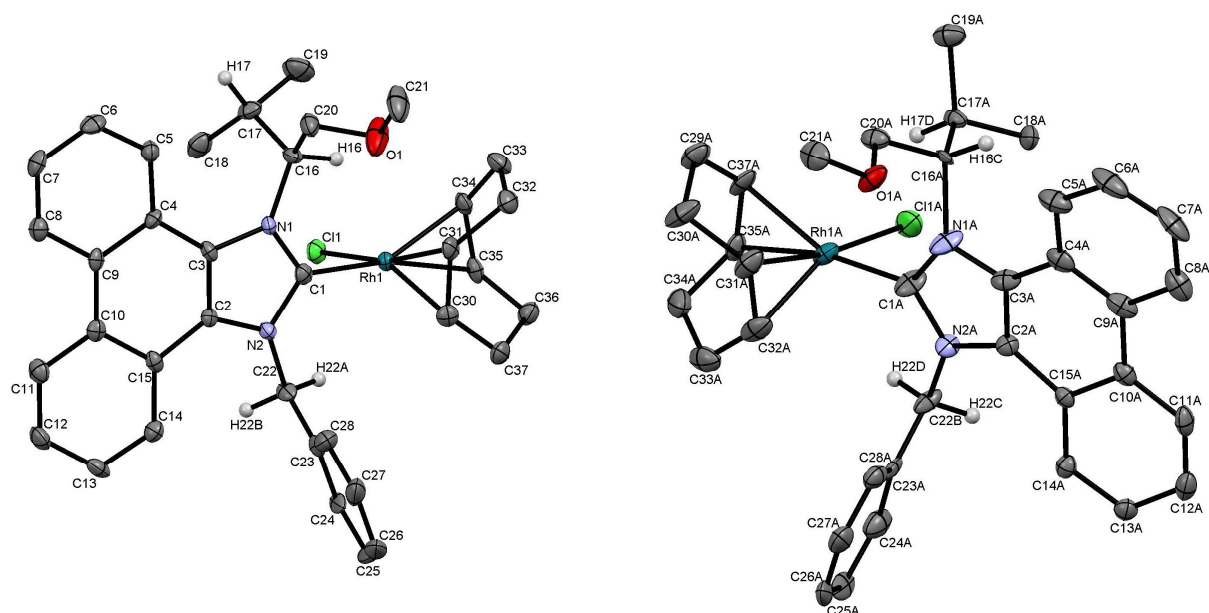


Abbildung 90. Ausschnitte aus der Molekülstruktur von Komplex **69**. Links: Rotamer mit Proton H(16) in Richtung des Metallzentrums. Rechts: Rotamer mit Proton in Richtung des Rückgrats. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die meisten Wasserstoffatome und die Fehlordnung in der rechten Struktur sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: C(1)-Rh(1) = 2.036(4), N(1)-C(1) = 1.354(5), N(2)-C(1) = 1.368(5), C(2)-C(3) = 1.368(5), H(16)⋯Rh(1) = 2.5792(6), N(1)-C(1)-N(2) = 105.8(3), C(1)-Rh(1)-Cl(1) = 89.42(11), C(3)-N(1)-C(16) = 130.3(3). Diederwinkel C(5)-C(4)-N(1)-C(16) = 7.9(3)°.

Anders als bei den Strukturen der Silberkomplexe **67** und **68**, liegen hier im Festkörper beide Rotamere vor. In **Abbildung 90** (links) ist das Rotamer gezeigt,

bei dem das Proton am chiralen Zentrum in Richtung des Metallatoms zeigt. Die Bindungslängen und -winkel unterscheiden sich dabei nur sehr wenig von den bisherigen Rhodiumkomplexen. Das zweite unabhängige Molekül (**Abbildung 90** rechts) ist eine Überlagerung beider Rotamere. Dargestellt ist aber nur das, bei dem das Proton am chiralen Zentrum in Richtung des Rückgrates zeigt. Da die Fehlordnung das ganze Molekül betrifft, diese jedoch nur für den chiralen Substituenten verfeinert werden konnte, ist eine Aussage über die Bindungslängen und -winkel nicht möglich.

Ein ^1H -NMR-Spektrum der aufgelösten Einkristalle zeigte wieder das oben beschriebene Produktgemisch. Die Ursache für das Vorliegen verschiedener Spezies in Lösung konnte nicht eindeutig geklärt werden. Da die Kristallstrukturanalyse gezeigt hat, dass eine Rotation des chiralen Substituenten um die C-N-Bindung möglich ist, könnte auch in Lösung eine Mischung beider Rotamere vorliegen. Da aber noch mindestens eine weitere Spezies vorliegt, reicht diese Erklärung allein nicht aus. Weitere Untersuchungen, wie z. B. temperaturabhängige NMR-Messungen, wären von Interesse, konnten aus Zeitgründen aber leider nicht durchgeführt werden.

Der Rhodiumkomplex **69** wurde in der katalytischen Hydrierung mit elementarem Wasserstoff und in der katalytischen Transferhydrierung mit 2-Propanol als Wasserstoffdonor getestet. Beidesmal wurde als Substrat Acetophenon (Methylphenylketon) gewählt.

Die Hydrierung wurde in einem Stahlautoklaven mit Glaseinsatz bei 10 bar Wasserstoffdruck durchgeführt. Dabei wurde der Wasserstoffverbrauch elektronisch aufgezeichnet. Auch nach einer Reaktionsdauer von 48 Stunden konnte kein Wasserstoffverbrauch detektiert werden. Durch die Zugabe von AgBF_4 sollte das Halogenatom abstrahiert und so eine freie Koordinationsstelle geschaffen werden. Jedoch war auch danach kein Wasserstoffverbrauch messbar.

Die Transferhydrierung wurde in 2-Propanol bei 80 °C und Kaliumhydroxid als Hilfsbase durchgeführt. Innerhalb von ca. zwei Stunden färbte sich die Reaktionslösung dunkelrot bis schwarz. Eine nach zwei Stunden entnommene Probe wurde gaschromatographisch untersucht und zeigte einen geringen Umsatz bei 0 % Enantiomerenüberschuss. Aufgrund der Farbe der Lösung und der nicht vorhandenen Enantioselektivität, schien sich der Komplex zersetzt zu haben. Weitere Versuche wurden nicht durchgeführt.

3.3.5 Zusammenfassung

In diesem Teil der Arbeit konnte eine Methode gezeigt werden, mit der sowohl Hydroxy- als auch Alkoxy-funktionalisierte Imidazoliumsalze mit einem sehr leicht veränderbaren Substitutionsmuster dargestellt werden können.

Die in Abschnitt 3.1.1 entwickelte Multikomponentenreaktion konnte problemlos zur Darstellung von Hydroxy-funktionalisierten Imidazolderivaten übernommen werden. Als Startreagenzien dienten α -Aminoalkohole, die durch Reduktion von natürlichen α -Aminosäuren zugänglich sind. Die OH-Funktion konnte durch Umsetzung mit verschiedenen Alkylhalogeniden verethert werden, während die Alkylierung des N-Atoms nach der in Abschnitt 3.1.2 entwickelten Methode erfolgte. Eine große Vereinfachung konnte durch die Kombination der Veretherung und N-Alkylierung erreicht werden. So war es möglich, Imidazoliumsalze, die an drei Stellen veränderbar sind, in nur zwei Stufen darzustellen.

Anfängliche Probleme mit der Abtrennung von Natriumiodid konnten durch die Verwendung des Ionentauschers mit Dichlormethan als Lösemittel gelöst werden. Das Natriumiodid wird beim Ionentausch in Natriumchlorid überführt, welches in Dichlormethan kaum löslich ist und somit, zusammen mit anderen Salzen, abfiltriert wird.

Drei der dargestellten Imidazoliumsalze wurden zu Silber-NHC-Komplexen umgesetzt. Von zwei Silberkomplexen konnten geeignete Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse erhalten werden. Verbindung **67** kristallisierte als halogenverbrücktes Dimer aus, während Verbindung **68** eine tetramere Struktur, mit einem NHC:Ag:Br-Verhältnis von 1:1:1 zeigte. Meines Wissens ist so eine Struktur in der Literatur bisher nicht bekannt. Bei allen acht unabhängigen Ligandmolekülen in den beiden Strukturen, wurde nur das Rotamer detektiert, bei dem das Proton am chiralen C-Atom in Richtung des Rückgrates zeigt. Die Abstoßung zwischen diesem Proton und dem benachbarten Rückgratproton führte zu einer teilweise sehr starken Biegung des Liganden.

Der Silberkomplex **66** wurde mit $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{cod})]_2$ umgesetzt. Nach der Aufreinigung konnte im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ein Gemisch aus mindestens drei Spezies detektiert werden. Durch Röntgenstrukturanalyse konnten wir zeigen, dass der gewünschte Rhodium-NHC-Komplex gebildet wurde. In der Molekülstruktur lag eine Fehlordnung vor, bei der zwei rotamere Formen des Liganden kokristallisiert waren. Wie bei den Liganden mit 1-Phenylethylsubstituent ist somit auch hier eine Rotation des chiralen Substituenten möglich. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der aufgelösten Einkristalle zeigte wieder das zuvor beobachtete Produktgemisch. Zur weiteren Untersuchung wären temperaturabhängige NMR-Messungen interessant, konnten aus Zeitgründen jedoch nicht mehr durchgeführt werden.

3.4 Verschiedenes

3.4.1 Umsetzung von α -Aminosäureestern zu Ester-funktionalisierten Phenanthro[9,10-*d*]imidazolderivaten

Durch die Verwendung von α -Aminoalkoholen in Abschnitt 3.3 ist eine große Anzahl verschiedener Imidazoliumsalze und Metallkomplexe zugänglich. Ein großer Vorteil ist, dass sich die Edukte leicht aus natürlichen Aminosäuren herstellen lassen. Versuche α -Aminosäuren direkt in der Eintopfsynthese einzusetzen führten schnell zu undefinierbaren Produktmischungen. Um die Säurefunktion zu schützen wurden daraufhin Versuche mit entsprechenden Methylestern durchgeführt. Dies war im Fall von Alaninmethylester auch möglich, jedoch mit vergleichsweise schlechter Ausbeuten von unter 40 % (**Abbildung 91**).

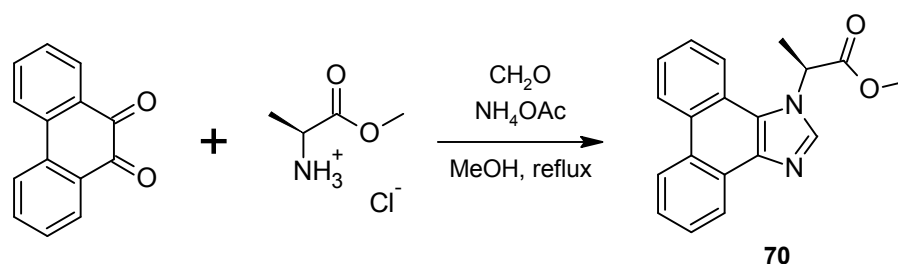


Abbildung 91. Darstellung von Verbindung **70** aus Phenanthrenchinon und Alaninmethylester.

Das ¹H-NMR-Spektrum von Verbindung **70** zeigt keine prinzipiellen Unterschiede zu den bisherigen Phenanthro[9,10-*d*]imidazolderivaten. Nur das Rückgratproton benachbart zum chiralen Zentrum (H(14) in **Abbildung 92**) ist hier sehr stark verbreitert. Die Ursache für diese Verbreiterung konnte nicht eindeutig geklärt werden.

70 konnte durch mehrwöchiges Lagern einer Aceton-Suspension bei 50 °C kristallisiert werden (**Abbildung 92**).

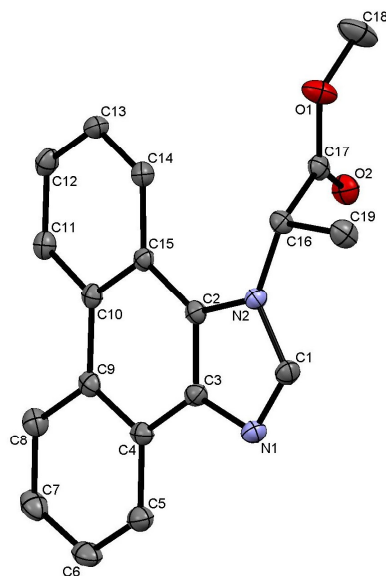


Abbildung 92. Molekülstruktur von Verbindung **70**. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome, cokrystallisiertes Wasser und das zweite unabhängige Molekül sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: N(1)-C(1) = 1.3133(17), N(2)-C(1) = 1.3623(16), C(2)-C(3) = 1.3762(17), N(1)-C(1)-N(2) = 113.38(11), C(2)-N(2)-C(16) = 128.59(10).

Folgeversuche mit anderen Aminosäureestern wie Valin- oder Serinmethylester zeigten, dass auch diese Verbindungen prinzipiell zugänglich sind, jedoch mit noch schlechteren Ausbeuten und großen Aufreinigungsschwierigkeiten. Bei Vorversuchen zur *N*-Alkylierung der Ester-funktionalisierten Imidazolderivate wurden verschiedene unbekannte Nebenprodukte detektiert. Da eine Aufreinigung der Produktgemische nicht möglich war, wurden keine weiteren Versuche in diese Richtung unternommen.

3.4.2 Umsetzung von α -Aminosäuren zu Carboxyl-funktionalisierten Phenanthro[9,10-*d*]imidazolderivaten

Da Aminosäuren in der Eintopfsynthese nicht eingesetzt werden konnten und Aminosäureester nur in schlechter Ausbeute erhalten wurden, musste ein anderer Weg zu Carboxyl-funktionalisierten Phenanthro-anellierten Imidazolderivaten gefunden werden. Der Vorteil der Carboxylgruppe ist, dass sie sehr einfach zu

verschiedenen Gruppen umgesetzt werden kann. Zwei mögliche Beispiele dafür sind in **Abbildung 93** gezeigt.

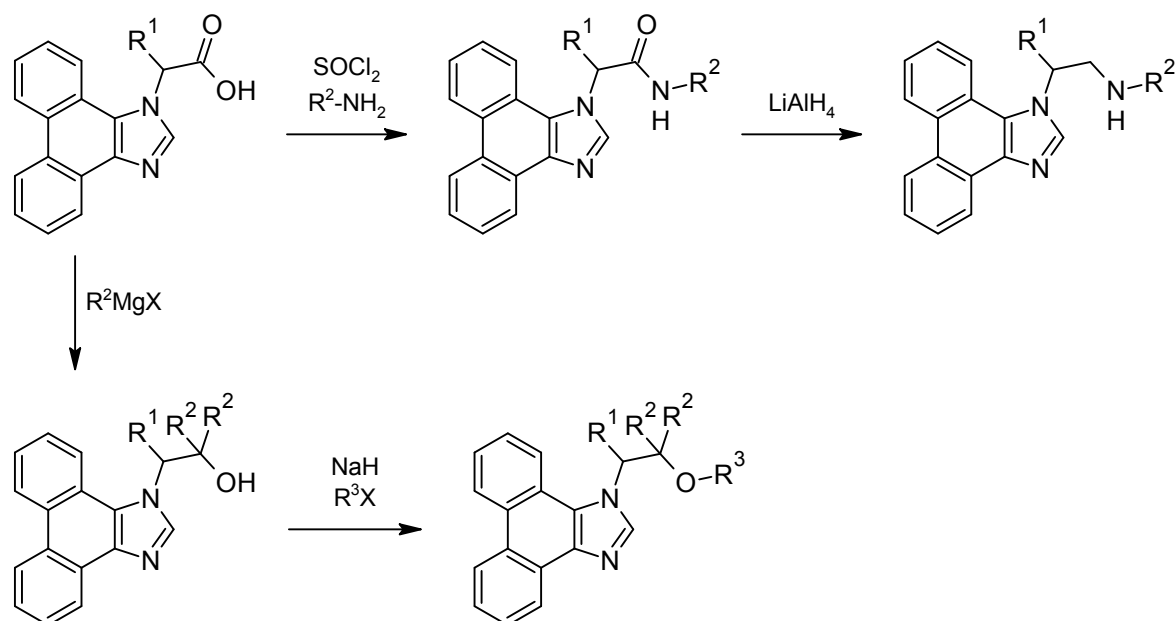


Abbildung 93. Beispiele für mögliche Umsetzungen ausgehend von Carboxyl-funktionalisierten Imidazolderivaten.

Da α -Aminosäuren und α -Aminosäureester eine vergleichsweise hohe Carbonylaktivität aufweisen, könnte diese der Grund für die Probleme in der Eintopfsynthese sein. Um die Carbonylaktivität auf ein Minimum zu reduzieren, habe ich Versuche mit α -Aminocarboxylaten durchgeführt. Dazu wurde die Aminosäure Valin mit NaOH in Methanol zu Verbindung **71** deprotoniert. Anschließend wurden Phenanthrenchinon, Ammoniumacetat und Paraformaldehyd zugegeben und die Lösung unter Rückfluss gerührt (**Abbildung 94**).

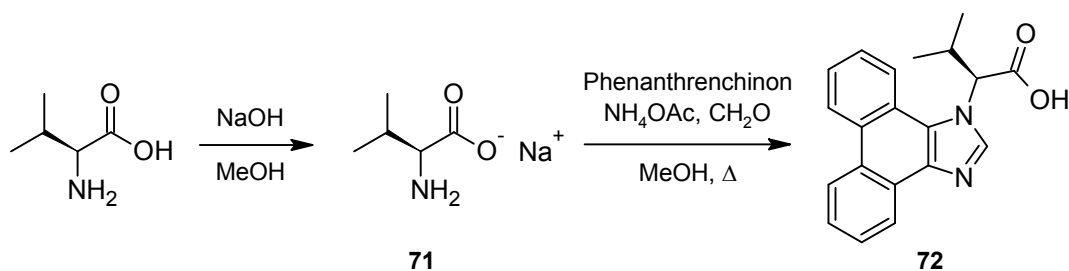


Abbildung 94. Darstellung des Carboxyl-funktionalisierten Imidazolderivates **72**.

Nach Neutralisation ließ sich das Carboxyl-funktionalisierte Imidazolderivat **72** leicht verunreinigt in ca. 40 % Ausbeute darstellen. Aus Zeitgründen konnten keine weiteren Versuche zur Erhöhung der Ausbeute und der Reinheit durchgeführt werden. Vorversuche haben gezeigt, dass das Carboxyl-funktionalisierte Imidazolderivat **72** mit SOCl_2 und einem Amin zum entsprechenden Carbonsäureamid umgesetzt werden kann. Auch die nachfolgende Reduktion mit LiAlH_4 zum Amin war möglich.

Die Darstellung und Umsetzung von Phenanthro-anellierten Imidazolderivaten mit Carboxylfunktion ist somit prinzipiell möglich. Weitere Versuche wurden nicht mehr durchgeführt.

3.4.3 „Der Ofen“

Während dieser Arbeit hat sich schnell gezeigt, dass schon geringe Änderungen des Substitutionsmusters zu deutlich unterschiedlichen Eigenschaften der Verbindungen führen. Obwohl einerseits gewollt, führte dies oft zu Problemen bei der Durchführung der Reaktionen und der Aufarbeitung. Prinzipiell können solche Probleme nur mit der Durchführung einer großen Anzahl an Versuchen gelöst werden. So kann man verschiedene Eduktzusammensetzungen, Lösemittel, Reaktionszeiten usw. testen, um zu einem möglichst optimalen Ergebnis zu gelangen. Dies ist jedoch bei sukzessivem Abarbeiten ein äußerst langwieriger Prozess und für gleichzeitig durchgeführte Reaktionen fehlt oft der Platz.

Um solche „Screening“-Versuche effizient durchführen zu können, haben wir, in Zusammenarbeit mit der Metallwerkstatt des Chemischen Zentralinstituts, einen Heizplattenaufsatz zum parallelen Durchführen mehrerer Reaktionen geplant und bauen lassen (**Abbildung 95**). Liebevoll wird dieser Aufsatz auch „Der Ofen“ genannt.

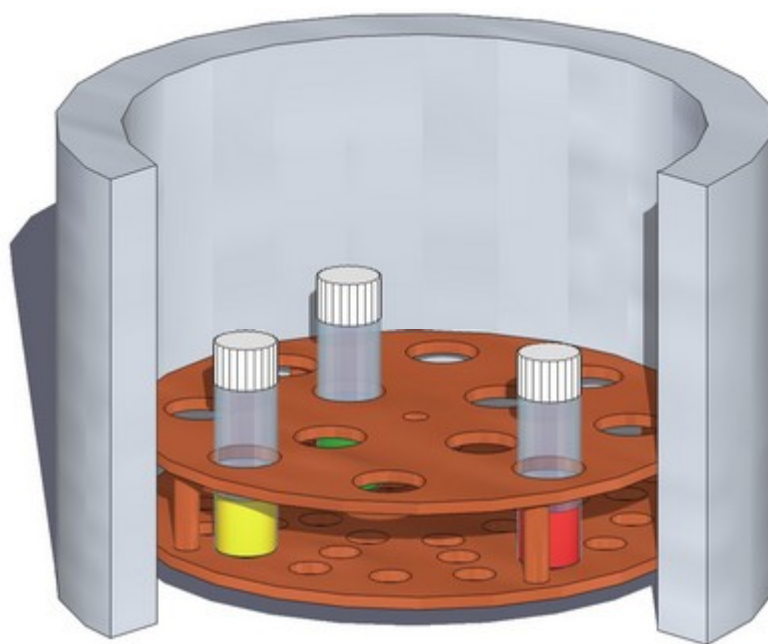


Abbildung 95. „Der Ofen“. Zur besseren Anschaulichkeit ist der vordere Teil der Zylinderwand nicht dargestellt.

Dieser besteht aus einem nach oben und unten offenen Edelstahl-Zylinder, wobei der innere Durchmesser dem üblichen Durchmesser von Laborheizplatten (≈ 134 mm) entspricht. Zur besseren Wärmeisolation ist die Zylinderwand hohl und mit Glaswolle gefüllt. Der innere Einsatz ist austauschbar und besteht aus zwei Kupferplatten in einem Abstand von wenigen Zentimetern. Die obere Platte ist in unserem Fall mit zwölf Löchern für handelsübliche Probenfläschen versehen, die untere besitzt zur schnelleren Temperatureinstellung mehrere kleinere Löcher. Zum Verschließen wird auf die Apparatur ein Exsikkator-Deckel mit oben liegendem Hahnanschluss gelegt, durch den ein Kontaktthermometer eingeführt werden kann. Mit diesem Aufbau ist es möglich zwölf Reaktionen parallel durchzuführen. In vielen Fällen hat dies wertvolle Hinweise für die Durchführung von Reaktionen geliefert, wobei hier nur wenige Beispiele gezeigt sind:

Optimierung von Eduktzusammensetzungen

Die Eintopfsynthese zu 1-(1-Phenylethyl)-phenanthro[9,10-*d*]imidazol (**8**, Abschnitt **3.1.1**) erfordert die Reaktion von vier verschiedenen Komponenten, wodurch viele Nebenreaktionen möglich sind. Durch ein Screening verschiedener Zusammensetzungen konnte zum Einen die Menge an chiralem Amin auf ein Minimum begrenzt werden, zum Anderen zeigte sich, dass ein Überschuss von Formaldehyd förderlich für den Anteil an gewünschtem Produkt ist.

Aufreinigung von Produktgemischen

Die meisten der hier dargestellten Verbindungen konnten durch Waschen, Fällern oder Kristallisieren aufgereinigt werden. Um schnell geeignete Lösemittel oder Lösemittelmischungen zu finden wurden viele Rohprodukte längere Zeit in diesen gerührt. Nicht selten zeigte sich dabei, dass das gewünschte Produkt erst nach längerem Rühren sauber ist bzw. aus der Lösung ausfällt. Die erforderliche Zeit kann durch paralleles Arbeiten somit stark verringert werden. Auch wurden oft mehrere Lösemittel gefunden, in denen das Produkt aufgereinigt werden konnte, wobei sich jedoch die Ausbeuten teilweise stark unterschieden. Bei

Einzelversuchen würde dies wahrscheinlich oft dazu führen, dass man mit dem „schlechteren“ Lösemittel weiterarbeitet, wenn dieses zuerst entdeckt wird.

Züchten von Einkristallen für die Röntgenstrukturanalyse

Eine häufig verwendete Methode zum Züchten von Einkristallen ist das Kristallisieren aus heißer Lösung. Dabei ist es von Vorteil, wenn das Abkühlen möglichst langsam erfolgt, was durch die gute Isolation des Aufsatzes gegeben ist. Messungen haben auch gezeigt, dass der Temperaturgradient innerhalb des Aufsatzes nur sehr gering ist, wodurch die Kristallqualität nicht durch Konvektion gemindert wird. So konnten hier von verschiedenen Verbindungen geeignete Einkristalle für die Kristallstrukturanalyse erhalten werden.

Racemisierungsfreie Darstellung von Kupfer-NHC-Komplexen

In Abschnitt 3.1.8 wurde eine Möglichkeit gezeigt Kupfer(I)-NHC-Komplexe durch Umsetzung von Imidazoliumsalzen mit Cu_2O darzustellen. Im Vergleich zu den entsprechenden Silber(I)-NHC-Komplexen wurden diese unter Rückfluss in 1,4-Dioxan hergestellt. Mehrere Versuche geeignete Einkristalle zu züchten führten immer zu der Kristallisation eines Racemates. Da die Kristalle der Folgeprodukte (Rhodium-Komplexe, Abschnitt 3.1.9) immer das enantiomerenreine Produkt enthielten, schien es sich dabei jedoch nicht um eine vollständige Racemisierung zu handeln. Um dies genauer zu untersuchen, wurden verschiedene Lösemittel und Bedingungen für die Komplexbildung getestet. Für ein erstes Screening wurden sechs verschiedene Lösemittel, jeweils mit und ohne Zugabe von Molsieb (3 \AA) als Wasserfänger, verwendet. Da die Bestimmung des Racemisierungsgrades in Kupfer-NHC-Komplexen relativ schwierig und zeitaufwändig ist, musste zuerst ein einfacher Weg hierfür gefunden werden. Allgemein verläuft die Racemisierung hier wahrscheinlich durch den Austausch des Protons am chiralen Zentrum mit einem Proton aus der Lösung (z. B. aus dem entstandenen Wasser). Wenn man die Protonen aus der Lösung gegen Deuteronen austauschen könnte, könnte eine Racemisierung durch einfache Integration im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum festgestellt und

quantifiziert werden. Das Wasser in der Lösung entsteht durch die Reaktion von zwei Äquivalenten Imidazoliumsalz mit Cu_2O . Als Deuteriumquelle wurde somit das deuterierte Imidazoliumsalz **45·DCI** verwendet, welches leicht durch Erhitzen des Imidazoliumsalzes **45·HCl** in MeOD dargestellt werden kann (**Abbildung 96**).

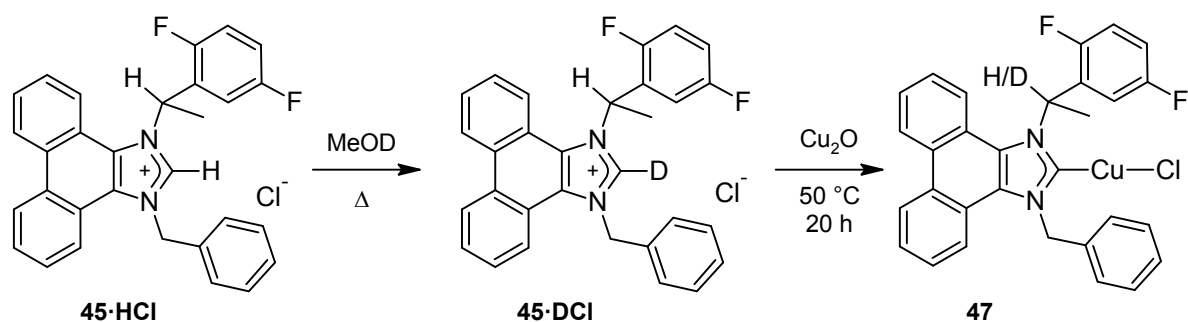


Abbildung 96. Darstellung des deuterierten Imidazoliumsalzes **45·DCI** und Umsetzung zum Kupfer(I)-Komplex **47**.

Das 2,5-Difluor-Derivat wurde dabei aus verschiedenen Gründen gewählt. Wie in Abschnitt 3.2.4 gezeigt, sind die Signale im ^1H -NMR-Spektrum des entsprechenden Kupfer-Komplexes **47** kaum verbreitert und können somit besser integriert werden. Das *ortho*-Fluoratom sollte auch zu einer erhöhten Acidität des Protons am chiralen Zentrum führen und die Racemisierungstendenz somit erhöhen.

Für das Screening wurden sechs verschiedene Lösemittel verwendet (Chloroform, 1,4-Dioxan (abs.), Tetrahydrofuran (abs.), Aceton, Benzol (abs.), Acetonitril (abs.)). Dabei wurde jeweils ein Äquivalent Imidazoliumsalz **45·DCI** mit zwei Äquivalenten Cu_2O 20 Stunden bei $50\text{ }^\circ\text{C}$ umgesetzt. Die Einwaage pro Gläschen war mit ca. 25 mg sehr gering, wodurch sich Wägefehler deutlich auf das Ergebnis auswirken würden.¹⁷⁴ Um dies zu vermeiden, wurde eine größere Menge Imidazoliumsalz mit der entsprechenden Menge Cu_2O abgewogen und sehr gründlich verrieben. Von dieser Mischung wurden dann jeweils ca. 25 mg in die zwölf Probenfläschchen gefüllt. Die Hälfte der Gläschen wurde mit Molsieb (3 \AA) versetzt. Die Ergebnisse sind im folgenden Diagramm aufgelistet (**Diagramm 1**).

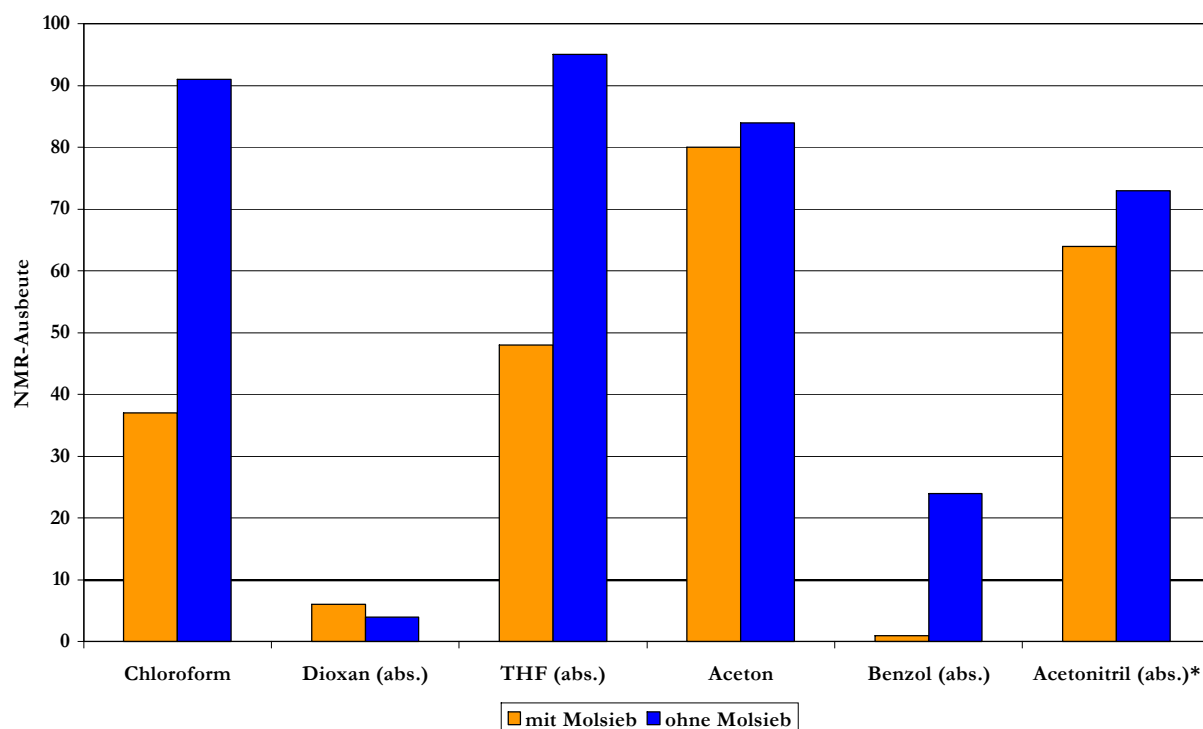


Diagramm 1. Durch Integration im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bestimmte Ausbeute nach 20 Stunden bei $50\text{ }^\circ\text{C}$ bei der Umsetzung des Imidazoliumsalzes **45·DCI** mit Cu_2O in verschiedenen Lösemitteln. Jeweils links ist die Umsetzung in Gegenwart von Molsieb, rechts ohne Molsieb gezeigt. *Durch verbreiterte NMR-Signale und ein unbekanntes Nebenprodukt ist die Angabe für Acetonitril ungenau.

Die Ergebnisse in **Diagramm 1** zeigen einen sehr starken Einfluss des Lösemittels auf die gemessene Ausbeute der Reaktion. Bei der Verwendung von Acetonitril als Lösemittel kam es zur Bildung eines unbekanntes Nebenproduktes. Eine eindeutige Aussage über die Ausbeute ist somit nicht möglich.

Die Kupferkomplexe aus den Abschnitten 3.1.8 und 3.2.4 wurden durch Reaktion in 1,4-Dioxan (16 Stunden unter Rückfluss) dargestellt. Durch die hohe Temperatur, konnten dabei Ausbeuten bis zu 85 % erreicht werden. Bei den hier gewählten milderen Bedingungen ist Dioxan jedoch eines der schlechtesten Lösemittel. Nur die Wahl von Benzol mit Molsieb lieferte eine noch schlechtere Ausbeute. Die besten Lösemittel für die Darstellung des Kupfer-NHC-Komplexes **47** waren Chloroform, THF und Aceton. Bis auf 1,4-Dioxan, führte die Zugabe von Molsieb bei allen Lösemitteln zu einer Verringerung der Ausbeute. In der

Literatur werden viele Kupfer-NHC-Komplexe durch Umsetzung von Imidazoliumsalzen mit Cu_2O ohne Zugabe von Molsieb dargestellt.^{128,175–179} Eine systematische Untersuchung von Cazin *et al.* hat gezeigt, dass bei ausreichend hoher Temperatur ($\geq 100\text{ °C}$) sogar Toluol und Wasser geeignete Lösemittel für die Umsetzung sind.¹⁸⁰ Daraus haben sie geschlossen, dass die Temperatur der wichtigste Faktor für diese Reaktion ist.

Die Ergebnisse in **Diagramm 1** zeigen, dass die Anwesenheit von Molsieb die Ausbeute der Reaktion in fast allen Lösemitteln verringert. Dies spricht dafür, dass die Reaktionsgeschwindigkeit durch das entstehende Wasser erhöht wird. Besonders deutlich ist das bei der Verwendung von Benzol als Lösemittel. Da Wasser ein hohes Dipolmoment besitzt, erhöht sich im Verlauf der Reaktion ohne Molsieb die Polarität der Lösung. Jedoch ist die Menge an theoretisch möglichem Wasser so gering, dass sich bei 100 % Umsatz nur eine ca. 0.5 %ige Lösung ergeben würde (Vol.-% Wasser in Lösemittel). Spuren von Wasser könnten aber einen positiven Einfluss auf die Löslichkeit von Cu_2O haben und dadurch die Reaktionsgeschwindigkeit erhöhen.

Aceton und Chloroform wurden vor dem Versuch nicht absolutiert, enthielten somit von vornherein Wasser. Da die Löslichkeit von Wasser in Chloroform sehr gering ist, reichte die Zugabe von Molsieb aus um einen deutlichen Unterschied in der Ausbeute zu verursachen. Beim stärker wasserhaltigen Aceton reichte die Menge an Molsieb anscheinend nicht aus, weswegen nur ein geringer Unterschied detektiert wurde.

Zur Untersuchung der Racemisierungsneigung wurde ein deuteriertes Imidazoliumsalz eingesetzt. Durch Integration des Protons am chiralen Zentrum im ^1H -NMR-Spektrum kann so eine Aussage über eine eventuelle Racemisierung gemacht werden (siehe **Abbildung 96**). Im Fall von Chloroform und THF (jeweils ohne Molsieb) zeigt sich, dass keine merkliche Racemisierung stattgefunden hat.

Durch eine ungünstige Überlagerung mit Signalen des Eduktes kann für die anderen Versuche keine eindeutige Aussage über eine Racemisierung gemacht werden.

Die parallele Durchführung der zwölf Ansätze lieferte gleich mehrere Erkenntnisse.

Aceton, Chloroform und Tetrahydrofuran sind geeignete Lösemittel für die Darstellung von Kupferkomplexen mit Phenanthro-anellierten NHC-Liganden, wobei mit THF die besten Ergebnisse erzielt wurden. Eine Racemisierung bei diesen Bedingungen wurde nicht beobachtet.

Acetonitril ist für die Darstellung des gewünschten Komplexes nicht geeignet. Jedoch könnte auch das Nebenprodukt von Interesse sein.

Überrascht hat die Erkenntnis, dass die Reaktionsgeschwindigkeit durch die Anwesenheit von Molsieb teilweise sehr stark verringert wurde.

4 Zusammenfassung und Ausblick

Die Arbeit gliederte sich in drei Teile. Im ersten Teil wurden Methoden erarbeitet um Phenantro-anellierte Imidazole, Imidazoliumsalze und entsprechende Metallkomplexe mit einem chiralen 1-Phenylethylsubstituenten darzustellen. Die Imidazoliumsalze konnten in einer sehr einfachen zweistufigen Synthese mit verschiedenen Anionen erhalten werden (**Abbildung 97**).

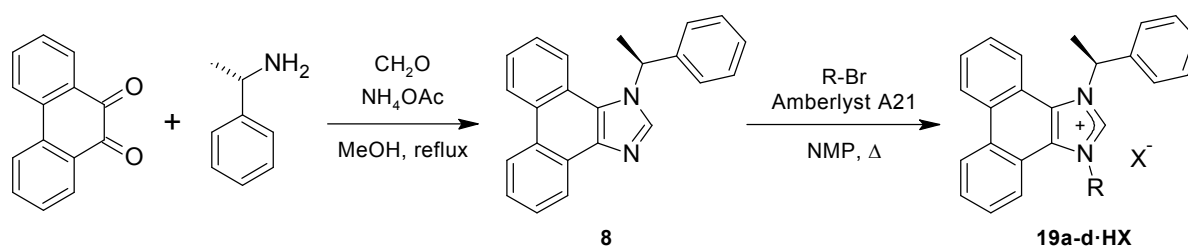


Abbildung 97. Darstellung chiraler Phenanthro-anellierter Imidazoliumsalze.

Durch Umsetzung mit KO^tBu konnten freie Carbene dargestellt und ohne Dimerisierung isoliert werden. Ein Zersetzungsprodukt des freien Carbens **19a** konnte abgetrennt und charakterisiert werden. Dabei handelte es sich um ein Produkt, das durch einen formalen 1,2-shift des chiralen Substituenten entstanden ist (**Abbildung 98** links). Die Umsetzung des freien Carbens **19a** mit Acetonitril resultierte in einer C-H-Insertion des freien Carbens mit einer Diastereoselektivität von 90:10 (**Abbildung 98** rechts).

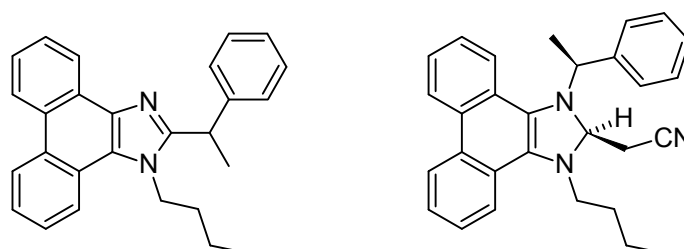


Abbildung 98. Links: Ein nachgewiesenes Zersetzungsprodukt des freien Carbens **19a**. Rechts: Insertionsprodukt des freien Carbens **19a** mit Acetonitril (es ist nur das vermutete Hauptdiastereomer gezeigt).

Weitere Experimente könnten sich mit der Anwendung der C-H-Insertionsreaktion in der enantio- bzw. diastereoselektiven Synthese befassen.

Die Imidazoliumsalze konnten erfolgreich zu verschiedenen Silber(I)- und Kupfer(I)-NHC-Komplexen umgesetzt werden (**Abbildung 99**).

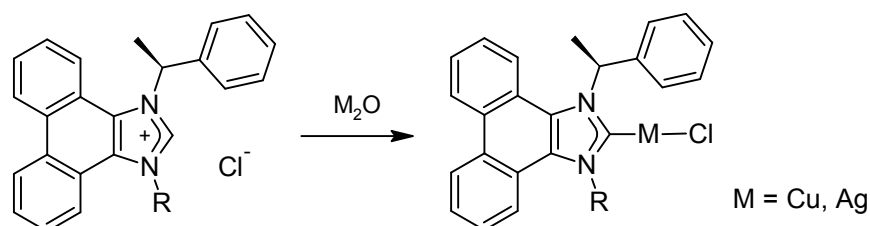


Abbildung 99. Darstellung von Cu(I)- und Ag(I)-NHC-Komplexen.

Mittels Röntgenstrukturanalyse und temperaturabhängiger NMR-Spektroskopie konnte eine gehinderte Rotation des chiralen 1-Phenylethylsubstituenten nachgewiesen und die Geschwindigkeitskonstante näherungsweise ermittelt werden. Die Silber-NHC-Komplexe konnten erfolgreich zur Darstellung von Ruthenium(II)- und Iridium(III)-Komplexen durch Transmetallierung verwendet werden. Die Rutheniumkomplexe zeigten Hinweise auf einen lichtinduzierten Austausch eines Benzolliganden. Um dies jedoch eindeutig zu bestätigen, müssten noch geeignete Einkristalle des Produktes erhalten werden. Da sich die Iridium(III)-Komplexe sehr gut darstellen und kristallisieren ließen, wären weitere Experimente in dieser Richtung vielversprechend.

Auch die Kupferkomplexe wurden erfolgreich in der Transmetallierung eingesetzt. Erstmals konnten meines Wissens so Rhodium(I)-NHC-Komplexe ausgehend von Kupfer(I)-NHC-Komplexen dargestellt werden. Um eine hohe Anwendbarkeit der Transmetallierungsreaktion zu ermöglichen, wurde zusätzlich eine Methode entwickelt, bei der die Reaktion in einem Zweiphasengemisch aus Chloroform und einer wässrigen Calciumchloridlösung durchgeführt wird (**Abbildung 100**).

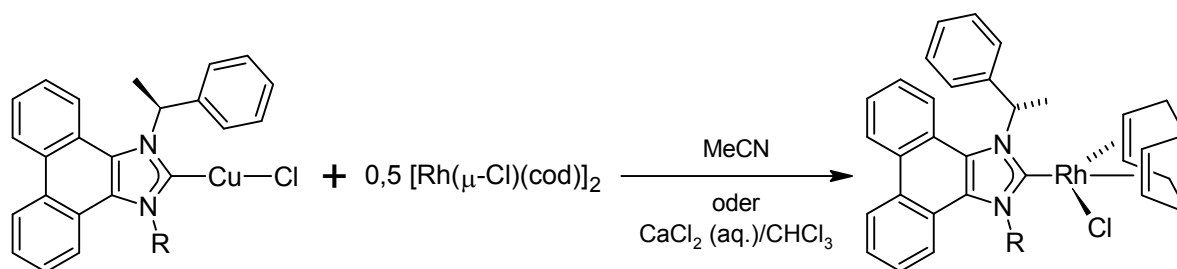


Abbildung 100. Darstellung von Rhodiumkomplexen durch Transmetallierung von Kupferkomplexen mit $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{cod})]_2$ in Acetonitril bzw. einem Zweiphasengemisch aus Chloroform und einer gesättigten wässrigen CaCl_2 -Lösung.

Auch Palladiumkomplexe waren durch Transmetallierung der Kupferkomplexe mit PdCl_2 zugänglich. Jedoch erwies sich deren Analyse und Aufreinigung als sehr schwierig.

Im zweiten Teil wurde der Einfluss von Fluoratomen am chiralen Substituenten auf die Eigenschaften der dargestellten Verbindungen untersucht. Dazu wurden zwei Difluor-substituierte 1-Phenylethylamine als Startreagenzien verwendet, die durch die Methode von Teufel in unserem Arbeitskreis gut zugänglich sind.¹⁵⁵ Schon durch diese geringen Änderungen des Substitutionsmusters wurden die Eigenschaften der dargestellten Kupfer- und Rhodiumkomplexe deutlich verändert (**Abbildung 101**).

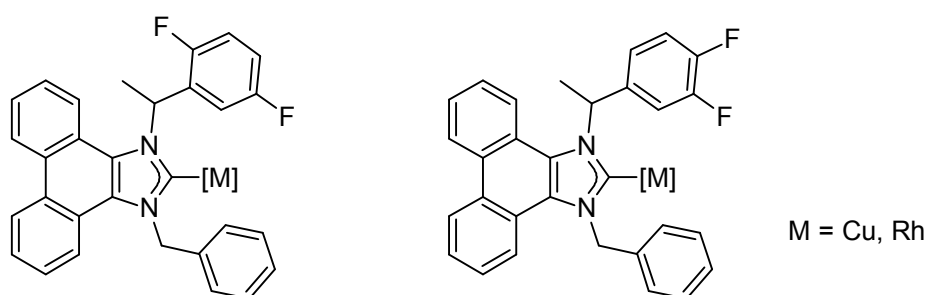


Abbildung 101. Dargestellte Difluor-funktionalisierte Kupfer- und Rhodiumkomplexe.

Auch konnte ein Einfluss des Substituenten auf die Stabilität der freien Carbene **45** und **46** festgestellt werden. Die Auswirkungen des Substitutionsmusters müssten durch weitere Experimente wie z. B. temperaturabhängige NMR-Messungen

untersucht werden. Auch röntgendiffraktometrische Untersuchungen wären sehr hilfreich bei der Deutung der Ergebnisse.

Im dritten Teil wurden die Erkenntnisse verwendet, um ein sehr leicht veränderbares Ligandsystem aufzubauen. Als Edukte dienten dabei chirale α -Aminoalkohole, die sich leicht aus entsprechenden α -Aminosäuren darstellen lassen. Mit der hier etablierten Methode können sowohl Hydroxy- als auch Alkoxy-funktionalisierte Phenanthro[9,10-*d*]imidazoliumsalze mit verschiedenen Anionen dargestellt werden. Des Weiteren sind in nur zwei Stufen Imidazoliumsalze mit drei variablen Substituenten zugänglich, was ein großer Vorteil für katalytische Anwendungen ist (**Abbildung 102**).

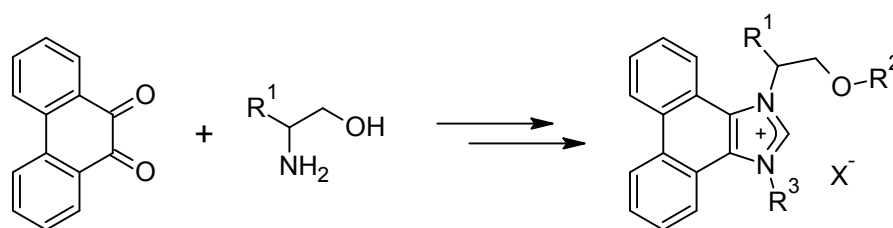


Abbildung 102. Zweistufige Darstellung von Hydroxy- bzw. Alkoxy-funktionalisierten Imidazoliumsalzen mit drei variablen Substituenten und variablem Anion.

Drei der dargestellten Imidazoliumsalze wurden durch Reaktion mit Ag_2O zu entsprechenden Silber-NHC-Komplexen umgesetzt. Davon konnten zwei kristallisiert und röntgendiffraktometrisch untersucht werden. Der Silberkomplex **68** kristallisierte als Tetramer mit einem $[\text{Ag}_4\text{Br}_4]$ -Cluster. Sowohl die NMR-Spektren als auch die Kristallstrukturen der Silberkomplexe deuteten darauf hin, dass eine Rotation des chiralen Substituenten um die C-N-Bindung hier nicht erfolgt.

Durch Transmetallierung des Silberkomplexes **66** mit $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{cod})]_2$ wurde laut NMR-Spektrum ein Gemisch von mindestens drei Spezies erhalten. Eine röntgendiffraktometrische Untersuchung zeigte, dass der gewünschte Rhodiumkomplex entstanden ist. Die Kristallstruktur enthielt zwei mögliche Rotamere des

Komplexes, was zeigt, dass eine Rotation des chiralen Substituenten um die C-N-Bindung möglich ist. Bei den drei Spezies im ^1H -NMR-Spektrum könnte es sich somit um Isomere/Rotamere des gewünschten Rhodiumkomplexes handeln.

Im Verlauf der Doktorarbeit wurden einige der dargestellten Metallkomplexe mit dem 1-Phenylethylsubstituenten in der Hydrierung und Transferhydrierung von prochiralen Edukten getestet. Bis jetzt zeigten diese jedoch entweder keine Aktivität oder keine Selektivität. Weitere Untersuchungen sollten sich mit der Anwendung in anderen katalytischen Transformationen befassen. Bedingt durch den günstigen Preis der Edukte, die einfache zweistufige Synthese der Imidazoliumsalze und der hohen Variabilität der Liganden wären dabei vor allem die Hydroxy- und Alkoxy-funktionalisierten Liganden von Interesse.

5 Experimenteller Teil

5.1 Allgemeine Techniken

Sofern nicht anders angegeben, wurden die Reaktionen zum Aufbau der Liganden an Luft in nicht speziell aufgereinigten Lösemitteln durchgeführt. Die Reaktionen zur Darstellung von Metallkomplexen und freien Carbenen wurden unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit unter Verwendung der Schlenk-Technik¹⁸¹ durchgeführt. Als Inertgas diente Argon 5.0 der Firma *Westphalen AG*. Die verwendeten Glasgeräte wurden teilweise vor Gebrauch im Feinvakuum inertisiert. Die Lösemittel wurden nach Standardmethoden getrocknet.¹⁸² Deuterierte Lösemittel wurden, wenn nötig, ebenfalls nach Standardmethoden getrocknet. Kommerziell erhältliche Chemikalien wurden bei den Firmen *Acros*, *Fluka*, *Sigma-Aldrich*, *Strem*, *ABCR* und *Roth* erworben und ohne Aufreinigung eingesetzt. Die chiralen Aminoalkohole wurden nach Literaturvorschrift hergestellt.^{157,159} Die Versuche zur Hydrierung mit elementarem Wasserstoff wurden an einer, im Arbeitskreis entwickelten, Hydrierapparatur in Stahllautoklaven mit Glaseinsatz durchgeführt. Für den Ionentausch bei der Darstellung von Imidazoliumsalzen wurde eine Säule mit dem Amberlyst A21 Ionentauscher verwendet. Zum Beladen mit dem gewünschten Anion wurde die Säule mit einer ca. 2 molaren Lösung der jeweiligen Säure (HCl, HNO₃) gespült. Zum Regenerieren wurde eine 1%ige NaOH-Lösung verwendet. Durch die teilweise sehr niedrigen Einwaagen bei der Darstellung von Metallkomplexen sind die Ausbeuten mit einem relativ großen Fehler behaftet.¹⁷⁴ Viele Verbindungen wurden in beiden enantiomeren Formen dargestellt, die experimentellen Prozeduren beschreiben jeweils nur ein Enantiomer.

5.2 Charakterisierung der Verbindungen

Kernresonanzspektren

Die NMR-Spektren wurden mit einem Bruker DRX-400 Spektrometer (^1H -NMR bei 400.13 MHz, ^{13}C -NMR bei 100.61 MHz, ^{19}F -NMR bei 376.48 MHz) aufgenommen. Die temperaturabhängigen NMR-Spektren wurden mit einem Bruker AVII-500 Spektrometer aufgenommen (^1H -NMR bei 500.13 MHz). Die chemischen Verschiebungen (δ) sind in ppm relativ zu Tetramethylsilan angegeben. Die Standardisierung erfolgt intern durch Kalibrierung auf das Restprotonensignal des jeweiligen Lösemittels. Die Signalzuordnung erfolgte teilweise mit 2D-NMR-Experimenten.

Massenspektren

Die Massenspektren wurden auf einem *Bruker Daltonics* APEX II FT-ICR in Methanol oder Acetonitril als Lösungsmittel gemessen. Alle Messungen fanden an der massenspektrometrischen Abteilung der Universität Tübingen statt.

Gaschromatographie

Die GC-Messungen wurden auf einem 438A der Firma *Chrompack* mit einer „Lipodex E“ Säule (chirales Cyclodextrin; Säulendurchmesser: 0.25 mm, Länge: 50 m) der Firma *Macherey-Nagel* und einem FID (Temperatur 250 °C) gemessen. Als Trägergas wurde Argon/Wasserstoff (Split: 1:80) verwendet. Die Datenerfassung und Auswertung erfolgte mit Software der Fa. Kontron, Datensystem 450-MT2.

Schmelzpunktbestimmung

Die Schmelzpunkte wurden auf einem Melting Point M-560 der Firma *Büchi* in handelsüblichen Glaskapillaren gemessen.

Elementaranalyse

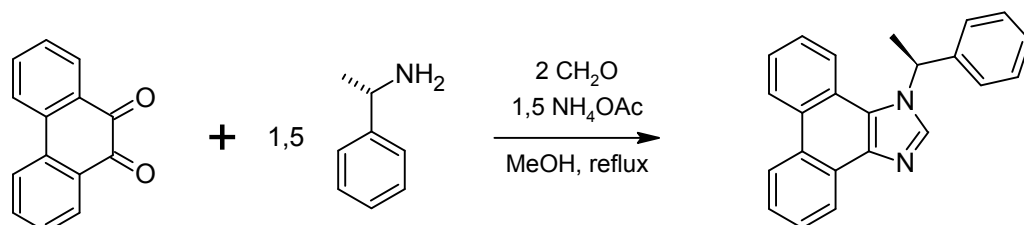
Die Elementaranalysen wurden am Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen an einem varioMICROcube der Firma *Elementar Analysensysteme GmbH* (Hanau) im CHNS-Modus durchgeführt.

Technische Daten zur Röntgenstrukturanalyse

Die Kristalle wurden auf einem einem STOE IPDS II, einem *Bruker* APEX II oder 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 wurde das Programm SHELXTL¹⁸³ verwendet.

5.3 1-Phenylethyl-substituierte NHCs

5.3.1 1-[(1*S*)-1-Phenylethyl]phenanthro[9,10-*d*]imidazol (8)



4.00 g (19.2 mmol) 9,10-Phenanthrenchinon werden zusammen mit 3.5 g (3.7 ml, 29 mmol) (*S*)-(-)-1-Phenylethylamin, 1.16 g (38.6 mmol) Paraformaldehyd und 2.22 g (28.8 mmol) Ammoniumacetat in 70 ml Methanol vorgelegt und eine Stunde unter Rückfluss gerührt. Nach beendeter Reaktion wird das Lösemittel im Vakuum entfernt, der Rückstand in 40 ml Dichlormethan aufgeschlämmt und vier Mal mit je 40 ml gesättigter NaCl-Lösung gewaschen. Das Dichlormethan wird im Vakuum entfernt und der gelb-braune Rückstand mit 7 ml Acetonitril versetzt, woraufhin das gewünschte Produkt als gelbliches Pulver ausfällt. Nach langem Rühren wird dieses abfiltriert, zwei Mal mit je 4 ml Acetonitril gewaschen und getrocknet. Man erhält 5.31 g (16.5 mmol, 85.6 %) des Produktes als helles Pulver.

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 400.13 MHz): δ 8.83 - 8.88 (m, 1H, ArH), 8.76 - 8.81 (m, 1H, ArH), 8.58 - 8.64 (m, 1H, ArH), 8.6 (s, 1H, NCHN), 8.21 - 8.28 (m, 1H, ArH), 7.68 - 7.74 (m, 1H, ArH), 7.58 - 7.65 (m, 1H, ArH), 7.45 - 7.57 (m, 2H, ArH), 7.13 - 7.33 (m, 5H, ArH), 6.51 (q, $^3J = 6.9$ Hz, 1H, NCH), 2.07 (d, $^3J = 7.0$ Hz, 3H, CH_3).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (DMSO- d_6 , 100.61 MHz): δ 142.5, 140.5 (NCHN), 138.1, 128.8, 128.1, 127.4, 127.4, 127.2, 127.1, 126.7, 125.5, 125.0, 124.9, 124.2, 123.4, 122.6, 121.9, 121.7 (ArC), 56.6 (NCH), 23.5 (CH_3). Durch Signalüberlagerung kann ein aromatisches C-Atom nicht detektiert werden.

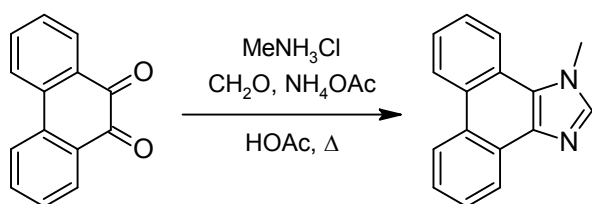
Elementaranalyse (C₂₃H₁₈N₂, 322.40):

berechnet: C 85.68 % H 5.63 % N 8.69 %

gefunden: C 85.63 % H 5.59 % N 8.73 %

Schmelzpunkt: 187 °C

5.3.2 1-Methyl-phenanthro[9,10-*d*]imidazol (12)



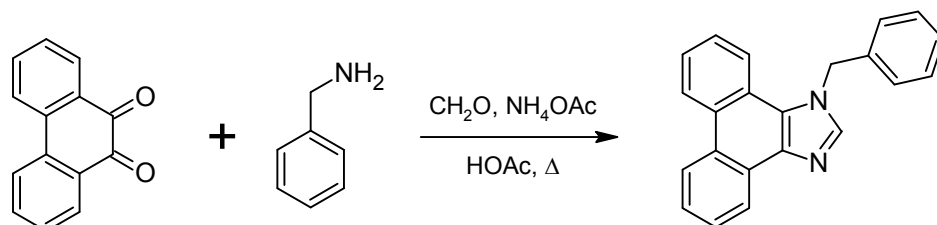
5.00 g (24.0 mmol) 9,10-Phenanthrenchinon werden zusammen mit 3.25 g (48.1 mmol) Methylammoniumchlorid, 1.40 g (46.6 mmol) Paraformaldehyd und 3.70 g (48.0 mmol) Ammoniumacetat in 70 ml Methanol vorgelegt und vier Stunden unter Rückfluss gerührt. Nach beendeter Reaktion wird das Lösemittel im Vakuum entfernt, der Rückstand in 50 ml Chloroform aufgeschlämmt und vier Mal mit je 50 ml Wasser gewaschen, wobei beim ersten Waschen noch 5 ml konz. Ammoniaklösung zugesetzt werden um Schaumbildung zu vermeiden. Das Lösemittel wird im Vakuum entfernt und der gelb-braune Rückstand mit 5 ml Acetonitril versetzt, woraufhin das gewünschte Produkt als gelbliches Pulver ausfällt. Nach langem Rühren wird dieses abfiltriert, zwei Mal mit je 4 ml Acetonitril gewaschen und getrocknet. Man erhält 3.8 g (69 %) des Produktes als helles Pulver. (Reaktion nicht optimiert!)

¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 400.13 MHz): δ 8.91 (d, ³J = 7.6 Hz, 1H, ArH), 8.81 (d, ³J = 8.2 Hz, 1H, ArH), 8.49 - 8.55 (m, 2H, ArH), 8.20 (s, 1H, NCHN), 7.58 - 7.75 (m, 4H, ArH), 4.31 (s, 3H, NCH₃).

¹³C{¹H}-NMR (DMSO-*d*₆, 100.61 MHz): δ 143.3, 137.5, 127.9, 127.3, 127.2, 127.0, 125.5, 125.2, 125.0, 124.2, 123.5, 123.2, 121.7, 121.2 (ArC), 35.1 (CH₃). Durch Signalüberlagerung kann ein aromatisches C-Atom nicht detektiert werden.

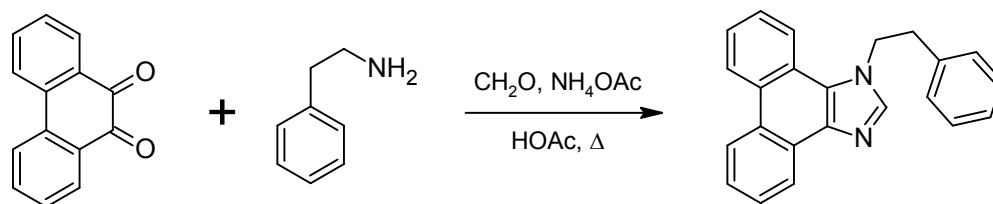
5.3.3 1-Benzyl-phenanthro[9,10-*d*]imidazol (13)

Die ersten Reaktionen zu den Imidazolderivaten wurden, nach einer leicht abgeänderten Methode von Tapu et al., in Essigsäure durchgeführt. Die Ausbeute und Reinheit der Produkte lag dabei weit unter denen der danach etablierten Methanol-Methode.



0.50 g (2.4 mmol) 9,10-Phenanthrenchinon werden zusammen mit 0.5 g (0.5 ml, 5 mmol) Benzylamin, 0.17 g (5.7 mmol) Paraformaldehyd und 0.37 g (4.8 mmol) Ammoniumacetat in 10 ml Eisessig vorgelegt und 24 Stunden unter Rückfluss gerührt. Nach Abkühlen wird die Mischung mit 20 ml Wasser verdünnt und die Essigsäure vorsichtig mit konz. Ammoniaklösung neutralisiert. Das Produkt wird drei Mal mit Dichlormethan extrahiert und die vereinigten organischen Extrakte drei Mal mit gesättigter Kochsalzlösung gewaschen. Das Lösemittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand mit 5 ml Acetonitril gewaschen, wobei ein helles Pulver ausfällt. Dieses wird abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 340 mg ($\approx 46\%$). (Produkt ist etwas mit 1H-Phenanthro[9,10-*d*]imidazol verunreinigt!)

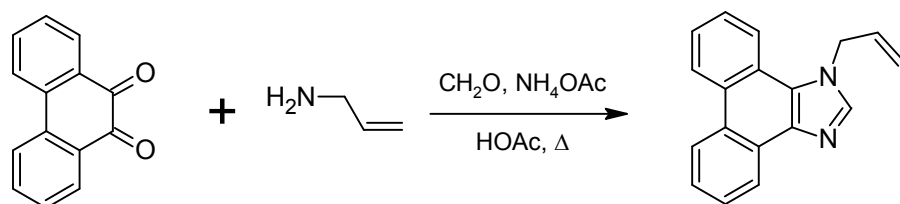
$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 400.13 MHz): δ 8.85 - 8.89 (d, $^3J = 7.7$ Hz, 1H, ArH), 8.78 - 8.83 (d, $^3J = 8.3$ Hz, 1H, ArH), 8.57 - 8.63 (d, $^3J = 6.9$ Hz, 1H, ArH), 8.44 (s, 1H, NCHN), 8.12 - 8.16 (d, $^3J = 7.8$ Hz, 1H, ArH), 7.47 - 7.76 (m, 4H, ArH), 7.20 - 7.34 (m, 3H, ArH), 7.09 - 7.14 (d, $^3J = 7.2$ Hz, 2H, ArH), 6.02 (s, 2H, NCH $_2$).

5.3.4 1-Phenethyl-phenanthro[9,10-*d*]imidazol (14)

0.50 g (2.4 mmol) 9,10-Phenanthrenchinon werden zusammen mit 0.6 g (0.6 ml, 5 mmol) Phenethylamin, 0.17 g (5.7 mmol) Paraformaldehyd und 0.37 g (4.8 mmol) Ammoniumacetat in 10 ml Eisessig vorgelegt und 16 Stunden unter Rückfluss gerührt. Nach Abkühlen wird die Mischung mit 20 ml Wasser verdünnt und die Essigsäure vorsichtig mit konz. Ammoniaklösung neutralisiert. Das Produkt wird drei Mal mit Chloroform extrahiert und die vereinigten organischen Extrakte drei Mal mit gesättigter Kochsalzlösung gewaschen. Das Lösemittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand mit 5 ml Acetonitril gewaschen, wobei ein helles Pulver ausfällt. Dieses wird abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 360 mg (47 %). (nicht optimiert!)

¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 400.13 MHz): δ 8.97 (d, ³*J* = 7.9 Hz, 1H, ArH), 8.85 (d, ³*J* = 8.3 Hz, 1H, ArH), 8.50 (d, ³*J* = 7.8 Hz, 1H, ArH), 8.47 (d, ³*J* = 7.6 Hz, 1H, ArH), 7.95 (s, 1H, NCHN), 7.77 - 7.83 (m, 1H, ArH), 7.60 - 7.72 (m, 3H, ArH), 7.13 - 7.30 (m, 5H, ArH), 4.96 (t, ³*J* = 7.3 Hz, 2H, NCH₂), 3.22 (t, ³*J* = 7.3 Hz, 2H, NCH₂CH₂).

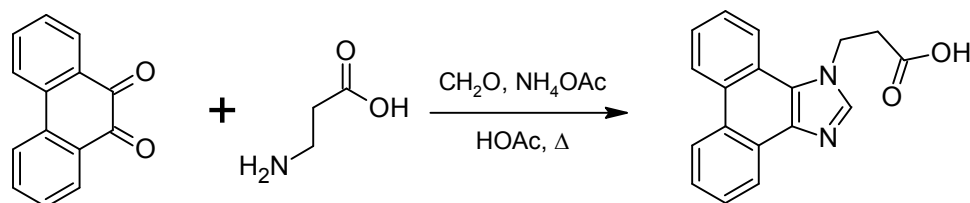
5.3.5 1-Allyl-phenanthro[9,10-*d*]imidazol (15)



0.50 g (2.4 mmol) 9,10-Phenanthrenchinon werden zusammen mit 0.3 g (0.4 ml, 5 mmol) Allylamin, 0.17 g (5.7 mmol) Paraformaldehyd und 0.37 g (4.8 mmol) Ammoniumacetat in 10 ml Eisessig vorgelegt und 24 Stunden unter Rückfluss gerührt. Nach Abkühlen wird die Mischung mit 20 ml Wasser verdünnt und die Essigsäure vorsichtig mit konz. Ammoniaklösung neutralisiert. Das Produkt wird drei Mal mit Chloroform extrahiert, die vereinigten organischen Extrakte drei Mal mit gesättigter Kochsalzlösung gewaschen und das Lösemittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde nicht weiter aufgereinigt.

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 400.13 MHz): δ 8.91 (d, $^3J = 8.1$ Hz, 1H, ArH), 8.82 (d, $^3J = 8.3$ Hz, 1H, ArH), 8.56 (d, $^3J = 8.0$ Hz, 1H, ArH), 8.30 (s, 1H, NCHN), 8.26 (d, $^3J = 8.1$ Hz, 1H, ArH), 7.59 - 7.73 (m, 4H, ArH), 6.26 (ddt, $^3J = 17.2$ Hz, $^3J = 10.5$ Hz, $^3J = 4.3$ Hz, 1H, NCH₂CH), 5.35 - 5.40 (m, 2H, NCH₂), 5.17 - 5.23 (m, 1H, NCH₂CHCH₂), 4.78 - 4.86 (m, 1H, NCH₂CHCH₂).

5.3.6 3-Phenanthro[9,10-*d*]imidazol-1-yl-propionsäure (16)

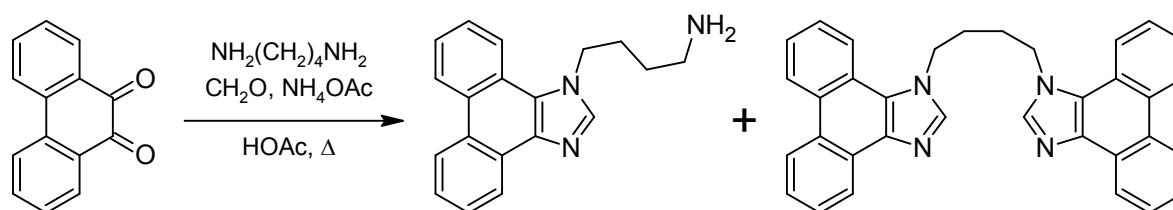


0.50 g (2.4 mmol) 9,10-Phenanthrenchinon werden zusammen mit 0.4 g (5 mmol) β -Alanin, 0.17 g (5.7 mmol) Paraformaldehyd und 0.37 g (4.8 mmol) Ammoniumacetat in 10 ml Eisessig vorgelegt und 6 Stunden unter Rückfluss gerührt. Nach Abkühlen wird die Mischung mit 20 ml Wasser verdünnt und der gebildete

Niederschlag abfiltriert. Das Produkt ist wenig verunreinigt und wurde nicht weiter aufgereinigt.

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO-d_6 , 400.13 MHz): δ 8.94 (d, $^3J = 8.0$ Hz, 1H, *ArH*), 8.82 (d, $^3J = 8.2$ Hz, 1H, *ArH*), 8.52 (d, $^3J = 7.2$ Hz, 1H, *ArH*), 8.34 (d, $^3J = 8.0$ Hz, 1H, *ArH*), 8.20 (s, 1H, *NCHN*), 7.58 - 7.78 (m, 4H, *ArH*), 4.92 (t, $^3J = 6.8$ Hz, 2H, *NCH₂*), 2.91 (t, $^3J = 7.0$ Hz, 2H, *NCH₂CH₂*).

5.3.7 Butylen-verbrücktes Di-Phenanthro[9,10-*d*]imidazol (18) und 4-Phenanthro[9,10-*d*]imidazol-1-yl-butylamin (17)



Nach den oben beschriebenen Vorschriften wurde 9,10-Phenanthrenchinon mit einem Äquivalent 1,4-Diaminobutan zwei Stunden in Eisessig unter Rückfluss gerührt. Nach der Aufarbeitung konnten knappe 15 % des Butylenverbrückten Diimidazols **18** isoliert werden.

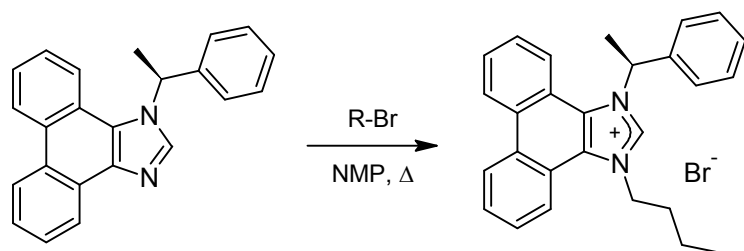
$^1\text{H-NMR}$ (DMSO-d_6 , 400.13 MHz): δ 8.86 - 8.91 (m, 2H, *ArH*), 8.81 (d, $^3J = 8.3$ Hz, 2H, *ArH*), 8.50 (d, $^3J = 7.8$ Hz, 2H, *ArH*), 8.23 - 8.27 (m, 2H, *ArH*), 8.22 (s, 2H, *NCHN*), 7.54 - 7.71 (m, 8H, *ArH*), 4.69 - 4.76 (br m, 4H, *NCH₂*), 1.96 - 2.02 (br m, 4H, *NCH₂CH₂*).

Bei der Aufarbeitung hatte sich ein heller Niederschlag in der ges. Kochsalzlösung gebildet. Dieser wurde abfiltriert und NMR-spektroskopisch untersucht. Er bestand aus relativ sauberem 4-Phenanthro[9,10-*d*]imidazol-1-yl-butylamin.

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO-d_6 , 400.13 MHz): δ 8.93 (d, $^3J = 8.2$ Hz, 1H, *ArH*), 8.82 (d, $^3J = 8.3$ Hz, 1H, *ArH*), 8.53 (d, $^3J = 7.0$ Hz, 1H, *ArH*), 8.35 (d, $^3J = 8.0$ Hz, 1H, *ArH*), 8.29 (s, 1H, *NCHN*), 7.58 - 7.78 (m, 4H, *ArH*), 4.73 (t, $^3J = 6.8$ Hz, 2H, *NCH₂*),

2.73 (t, $^3J = 7.4$ Hz, 2H, H_2NCH_2), 1.90 - 2.00 (br m, 2H, CH_2), 1.53 - 1.63 (br m, 2H, CH_2). Die NH_2 -Gruppe wurde nicht detektiert.

5.3.8 1-Butyl-3-[(1*S*)-1-phenylethyl]phenanthro[9,10-*d*]imidazoliumbromid (19a·HBr)



2.6 g (8.1 mmol) 1-[(1*S*)-1-Phenylethyl]phenanthro[9,10-*d*]imidazol werden mit 10 ml (93 mmol) *n*-Butylbromid und 1.5 ml *N*-Methyl-2-pyrrolidon 3 Tage unter Rückfluss gerührt. Nach Abkühlen wird die Reaktionsmischung unter starkem Rühren mit 15 ml Diethylether versetzt und der Niederschlag abfiltriert. Zur Aufreinigung des Produktes wird der Niederschlag in 15 ml Dichlormethan aufgeschlämmt, durch Zugabe von 15 ml Diethylether wieder vollständig ausgefällt und abfiltriert. Nach Trocknen im Vakuum wird das Produkt aus Methanol umkristallisiert. Man erhält 2.4 g (5.2 mmol, 65 %) eines weißen, zu elektrostatischer Aufladung neigenden Pulvers. Durch langsames Abkühlen der Methanolösung können weitere 0.2 g Produkt isoliert werden. Die Gesamtausbeute beträgt somit 70 %.

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO-d_6 , 400.13 MHz): δ 10.22 (s, 1H, NCHN), 8.98 - 9.08 (m, 2H, ArH), 8.56 - 8.62 (m, 1H, ArH), 8.38 - 8.47 (m, 1H, ArH), 7.85 - 7.99 (m, 2H, ArH), 7.72 - 7.80 (m, 1H, ArH), 7.63 - 7.70 (m, 1H, ArH), 7.22 - 7.41 (m, 5H, ArH), 6.85 (q, $^3J = 6.7$ Hz, 1H, NCH), 5.00 - 5.18 (m, 2H, NCH_2), 2.16 (d, $^3J = 6.6$ Hz, 3H, NCCH_3), 2.01 - 2.15 (m, 2H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.48 - 1.60 (m, 2H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.00 (t, $^3J = 7.4$ Hz, 3H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (DMSO-d_6 , 100.61 MHz): δ 140.5 (NCHN), 139.8, 129.4, 129.4, 129.2, 128.8, 128.2, 128.2, 128.0, 127.9, 126.3, 126.1, 125.6, 124.7, 124.6, 123.0,

122.4, 120.3, 120.1 (ArC), 59.7 (NCH), 50.2 (NCH₂), 30.8 (CH₃CH₂CH₂), 24.0 (NCCH₃), 18.9 (CH₃CH₂CH₂), 13.5 (CH₃CH₂CH₂).

Elementaranalyse (C₂₇H₂₇BrN₂, 459.43):

berechnet: C 70.59 % H 5.92 % N 6.10 %

gefunden: C 69.90 % H 5.85 % N 6.10 %

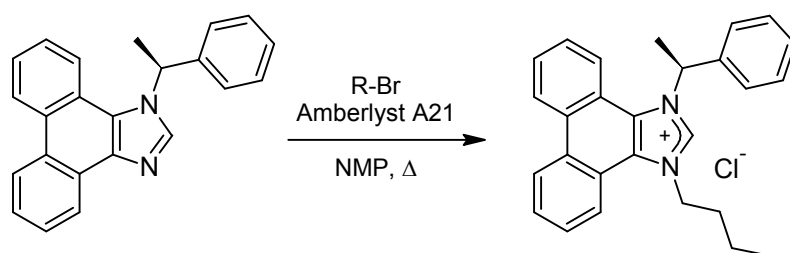
Die Elementaranalyse weicht relativ stark von dem erwarteten Wert ab. Ein besseres Ergebnis konnte nicht erhalten werden.

FT-ICR HR-ESI⁺ (MeOH):

m/z = 379.216950 [M]⁺, berechnet m/z = 379.216875.

Schmelzpunkt: 206 °C (Zersetzung)

5.3.9 1-Butyl-3-[(1*S*)-1-phenylethyl]phenanthro[9,10-*d*]imidazoliumchlorid (19a·HCl)



1.0 g (3.1 mmol) 1-[(1*S*)-1-Phenylethyl]phenanthro[9,10-*d*]imidazol werden mit 5 ml (≈46 mmol) *n*-Butylbromid und 1 ml *N*-Methyl-2-pyrrolidon 3 Tage lang unter Rückfluss gerührt. Nach Abkühlen wird die Reaktionsmischung mit 10 ml Diethylether versetzt, der weiße Niederschlag abfiltriert und mit 5 ml Diethylether gewaschen. Der Niederschlag wird in einer Mischung aus 10 ml Dichlormethan und 1 ml Methanol aufgeschlämmt, durch Zugabe von 10 ml Diethylether wieder vollständig ausgefällt und abfiltriert. Zur weiteren Aufreinigung wird diese Prozedur noch zwei Mal wiederholt. Das Produkt wird in Methanol aufgelöst und durch eine Säule mit dem Amberlyst A21 Ionentauscher (HCl-Form) geleitet. Nach Entfernen des Lösemittels im Vakuum erhält man 0.97 g von Verbindung **19a·HCl** als weißes Pulver.

NMR- und Elementaranalyse zeigten, dass das Produkt 0.4 Äquivalente Wasser und 0.4 Äquivalente Methanol enthielt, die im Vakuum nicht entfernt werden konnten.
 → Ausbeute = 72 %.

Die NMR-Spektren entsprechen denen von Verbindung **19a·HBr**.

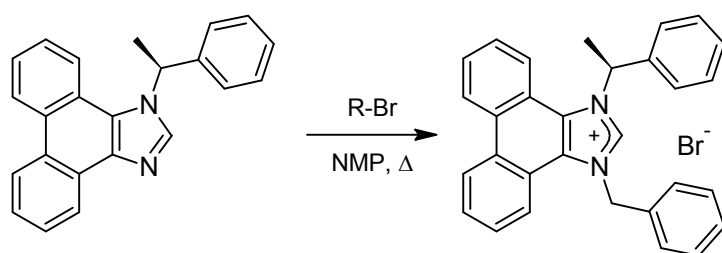
Elementaranalyse ($C_{27}H_{27}ClN_2 \cdot (0.4 H_2O, 0.4 MeOH)$, 434.99):

berechnet: C 75.65 % H 6.81 % N 6.44 %

gefunden: C 75.91 % H 6.47 % N 6.63 %

Schmelzpunkt: 211 °C (Zersetzung)

5.3.10 1-Benzyl-3-[(1*S*)-1-phenylethyl]phenanthro[9,10-*d*]imidazoliumbromid (19b·HBr)



1.5 g (4.7 mmol) 1-[(1*S*)-1-Phenylethyl]phenanthro[9,10-*d*]imidazol werden mit 7 ml (≈ 59 mmol) Benzylbromid und 3 ml *N*-Methyl-2-pyrrolidon drei Tage lang bei 80 °C gerührt. Nach Abkühlen wird die Reaktionsmischung mit 10 ml Diethylether versetzt, der Niederschlag abfiltriert, in einer Mischung aus 15 ml CH_2Cl_2 und 1,5 ml MeOH wieder aufgelöst, mit 10 ml Et_2O gefällt und abfiltriert. Nach Trocknen wird das Produkt aus EtOH umkristallisiert. Man erhält 1.84 g (80.1 %) eines weißen, zu elektrostatischer Aufladung neigenden Pulvers.

1H -NMR (DMSO- d_6 , 400.13 MHz): δ 10.32 (s, 1H, NCHN), 8.97 - 9.05 (m, 2H, ArH), 8.46 - 8.52 (m, 1H, ArH), 8.33 - 8.39 (m, 1H, ArH), 7.65 - 7.82 (m, 4H, ArH), 7.29 - 7.47 (m, 10H, ArH), 6.91 (q, $^3J = 6.6$ Hz, 1H, NCH), 6.41 (d, $^2J = 18.0$ Hz, 1H, NCH $_2$), 6.36 (d, $^2J = 17.8$ Hz, 1H, NCH $_2$), 2.20 (d, $^3J = 6.7$ Hz, 3H, CH $_3$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (DMSO- d_6 , 100.61 MHz): δ 141.5 (NCHN), 139.7, 134.3, 129.4, 129.3, 129.2, 129.1, 128.3, 128.2, 128.2, 128.0, 126.6, 126.4, 126.3, 125.8, 124.6, 124.5, 123.1, 122.7, 120.1, 119.8 (ArC), 60.0 (NCH), 53.1 (NCH₂), 24.0 (CH₃).
Durch Überlagerungen können nicht alle aromatischen C-Atome aufgelöst werden.

Elementaranalyse (C₃₀H₂₅BrN₂, 493.44):

berechnet: C 73.02 % H 5.11 % N 5.68 %

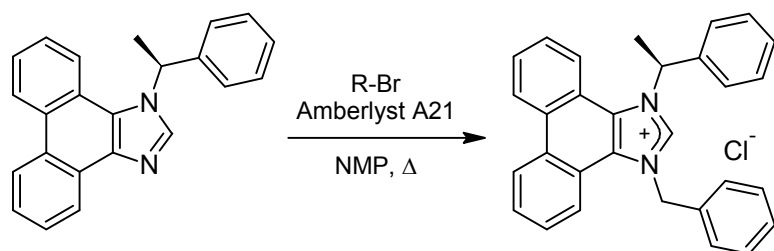
gefunden: C 72.97 % H 5.18 % N 5.54 %

FT-ICR HR-ESI⁺ (MeOH):

$m/z = 413.200858$ [M]⁺, berechnet $m/z = 413.201225$.

Schmelzpunkt: 200 °C (Zersetzung)

5.3.11 1-Benzyl-3-[(1*S*)-1-phenylethyl]phenanthro[9,10-*d*]imidazoliumchlorid (19b·HCl)



1.1 g (3.4 mmol) 1-[(1*S*)-1-Phenylethyl]phenanthro[9,10-*d*]imidazol werden mit 5 ml (≈ 42 mmol) Benzylbromid und 3 ml *N*-Methyl-2-pyrrolidon 3 Tage bei 80 °C gerührt. Nach Abkühlen wird die Reaktionsmischung mit 20 ml Diethylether versetzt, der weiße Niederschlag abfiltriert und mit 10 ml Diethylether gewaschen. Der Niederschlag wird in einer Mischung aus 10 ml Dichlormethan und 1 ml Methanol aufgeschlämmt, durch Zugabe von 10 ml Diethylether wieder vollständig ausgefällt und abfiltriert. Zur weiteren Aufreinigung wird diese Prozedur noch ein Mal wiederholt. Das Produkt wird in Methanol aufgelöst und durch eine Säule mit dem Amberlyst A21 Ionentauscher (HCl-Form) geleitet. Nach Entfernen des Lösemittels im Vakuum erhält man 1.22 g (80 %) von Verbindung **19b·HCl** als weißes Pulver.

Die NMR-Spektren entsprechen denen von Verbindung **19b·HBr**.

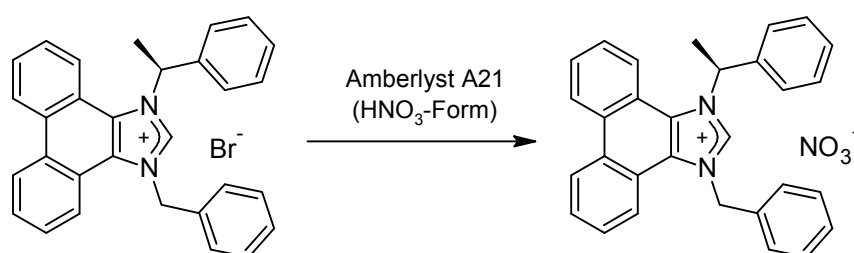
Elementaranalyse ($C_{30}H_{25}ClN_2$, 448.99):

berechnet: C 80.25 % H 5.61 % N 6.24 %

gefunden: C 79.95 % H 5.57 % N 6.22 %

Schmelzpunkt: 197 °C (Zersetzung)

5.3.12 1-Benzyl-3-[(1S)-1-phenylethyl]phenanthro[9,10-d]imidazoliumnitrat (**19b·HNO₃**)



500 mg von Verbindung **19b·HBr** werden in Methanol aufgelöst und durch eine Säule mit dem Amberlyst A21 Ionentauscher (HNO_3 -Form) geleitet. Nach Entfernen des Lösemittels im Vakuum erhält man 440 mg (90 %) von Verbindung **19b·HNO₃** als weißes Pulver (enthält 0.3 Äquivalente Wasser).

1H -NMR (DMSO- d_6 , 400.13 MHz): δ 10.27 (s, 1H, NCHN), 9.01 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 1H, ArH), 9.00 (d, $^3J = 8.1$ Hz, 1H, ArH), 8.49 (d, $^3J = 8.2$ Hz, 1H, ArH), 8.36 (d, $^3J = 8.4$ Hz, 1H, ArH), 7.65 - 7.82 (m, 4H, ArH), 7.29 - 7.47 (m, 10H, ArH), 6.90 (q, $^3J = 6.6$ Hz, 1H, NCH), 6.40 (d, $^2J = 17.2$ Hz, 1H, NCH₂), 6.35 (d, $^2J = 17.6$ Hz, 1H, NCH₂), 2.20 (d, $^3J = 6.8$ Hz, 3H, CH₃).

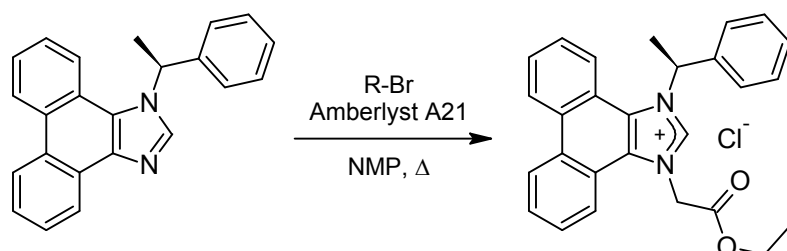
Das $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektrum entspricht dem von Verbindung **19b·HBr**.

Elementaranalyse ($(C_{30}H_{25}N_3O_3 \cdot 0.3 H_2O)$, 480.94):

berechnet: C 74.92 % H 5.37 % N 8.74 %

gefunden: C 75.22 % H 5.13 % N 8.93 %

5.3.13 1-Ethoxycarbonylmethyl-3-[(1*S*)-1-phenylethyl]phenanthro[9,10-*d*]-imidazoliumchlorid (**19c**·HCl)



1.92 g (5.96 mmol) 1-[(1*S*)-1-Phenylethyl]phenanthro[9,10-*d*]imidazol werden mit 10 ml (90 mmol) Bromessigsäureethylester und 5 ml *N*-Methyl-2-pyrrolidon 3 Tage lang bei 70 °C gerührt. Nach Abkühlen wird die Reaktionsmischung mit 20 ml Diethylether versetzt, der weiße Niederschlag abfiltriert und mit 5 ml Diethylether gewaschen. Der Niederschlag wird in 10 ml Dichlormethan gelöst, durch Zugabe von 10 ml Diethylether wieder vollständig ausgefällt und abfiltriert. Zur weiteren Aufreinigung wird diese Prozedur noch zwei Mal wiederholt. Nach Filtration und Trocknung im Vakuum erhält man 2.4 g (82 %) des Imidazoliumbromids **19c**·HBr als hygroskopisches, weißes Pulver. 500 mg des Produktes werden in Methanol aufgelöst und durch eine Säule mit dem Amberlyst A21 Ionentauscher (HCl-Form) geleitet. Nach Entfernen des Lösemittels im Vakuum erhält man 450 mg von Verbindung **19c**·HCl als hygroskopisches, weißes Pulver. Hochgerechnete Ausbeute: 81 %.

¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 400.13 MHz): δ 10.25 (s, 1H, NCHN), 9.02 - 9.07 (m, 1H, ArH), 9.01 (d, ³*J* = 8.0 Hz, 1H, ArH), 8.49 (d, ³*J* = 8.3 Hz, 1H, ArH), 8.29 - 8.34 (m, 1H, ArH), 7.85 - 7.90 (m, 2H, ArH), 7.78 (t, ³*J* = 7.2 Hz, 1H, ArH), 7.69 (t, ³*J* = 8.1 Hz, 1H, ArH), 7.27 - 7.40 (m, 5H, ArH), 6.94 (q, ³*J* = 6.6 Hz, 1H, NCH), 6.22 (d, ²*J* = 18.5 Hz, 1H, NCH₂), 6.17 (d, ²*J* = 18.5 Hz, 1H, NCH₂), 4.23 - 4.35 (m, 2H, OCH₂), 2.14 (d, ³*J* = 6.6 Hz, 3H, NCCH₃), 1.23 (t, ³*J* = 7.1 Hz, 3H, OCH₂CH₃).

¹³C{¹H}-NMR (DMSO-*d*₆, 100.61 MHz): δ 166.5 (C(O)O), 141.8 (NCHN), 139.5, 129.4, 129.3, 129.2, 128.5, 128.5, 128.4, 128.2, 128.1, 126.8, 125.8, 125.7, 124.7,

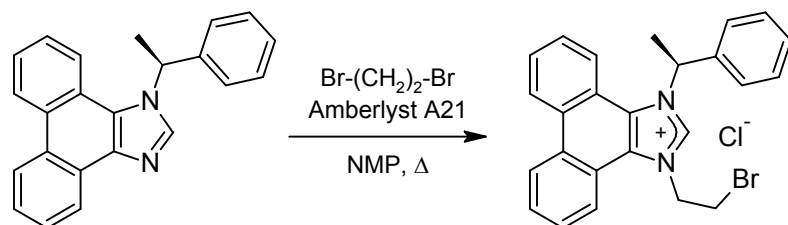
124.6, 123.1, 121.9, 120.2, 119.9 (ArC), 62.3 (OCH₂), 60.0 (NCH), 51.5 (NCH₂), 23.8 (NCCH₃), 14.0 (OCH₂CH₃).

FT-ICR HR-ESI⁺ (MeCN):

$m/z = 409.190734 [M]^+$, berechnet $m/z = 409.191054$.

Beim Versuch ein Massenspektrum in MeOH aufzunehmen kam es sehr schnell zu einer Umesterung. Aufgrund der Hygroskopie der Verbindung konnte keine Elementaranalyse durchgeführt werden.

5.3.14 1-(2-Bromomethyl)-3-[(1*S*)-1-phenylethyl]phenanthro[9,10-*d*]-imidazoliumchlorid (19d·HCl)



1.0 g (3.1 mmol) 1-[(1*S*)-1-Phenylethyl]phenanthro[9,10-*d*]imidazol wird mit 5 ml (≈ 58 mmol) 1,2-Dibromethan und 3 ml *N*-Methylpyrrolidon 3 Tage lang bei 80 °C gerührt. Nach Abkühlen wird die Reaktionsmischung mit 10 ml Diethylether versetzt und der weiße Niederschlag abfiltriert. Der Niederschlag wird in einer Mischung aus 10 ml Dichlormethan und 1 ml Methanol aufgeschlämmt, durch Zugabe von 10 ml Diethylether wieder vollständig ausgefällt und abfiltriert. Zur weiteren Aufreinigung wird diese Prozedur noch ein Mal wiederholt. Das Imidazoliumbromid wird in Methanol gelöst und durch eine Säule mit dem Amberlyst A21 Ionentauscher (HCl-Form) geleitet. Nach Entfernen des Lösemittels im Vakuum erhält man 900 mg (59 %) von Verbindung **19d·HCl** als weißes Pulver (enthält noch ca. 0.8 Äquivalente H₂O und ca. 0.25 Äquivalente MeOH).

¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 400.13 MHz): δ 10.29 (s, 1H, NCHN), 9.08 - 9.12 (m, 1H, ArH), 9.05 (d, ³*J* = 8.0 Hz, 1H, ArH), 8.56 - 8.61 (m, 1H, ArH), 8.45 (d, ³*J* =

8.6 Hz, 1H, *ArH*), 7.89 - 7.98 (m, 2H, *ArH*), 7.76 - 7.83 (m, 1H, *ArH*), 7.67 - 7.72 (m, 1H, *ArH*), 7.28 - 7.42 (m, 5H, *ArH*), 6.92 (q, $^3J = 6.8$ Hz, 1H, *NCH*), 5.47 - 5.59 (m, 2H, *NCH*₂), 4.22 (t, $^3J = 6.1$ Hz, 2H, *CH*₂Br), 2.15 (d, $^3J = 6.7$ Hz, 3H, *CH*₃).

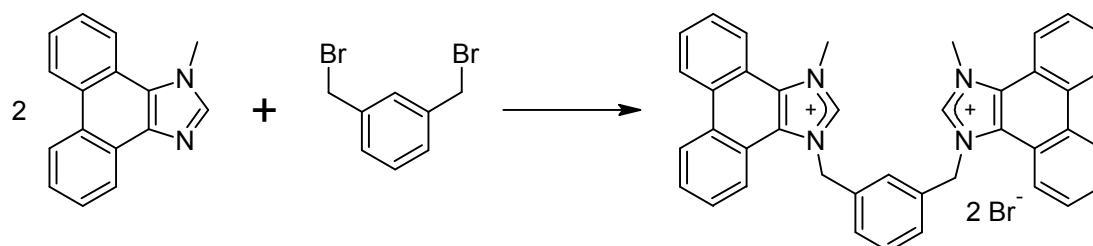
¹³C{¹H}-NMR (DMSO-d₆, 100.61 MHz): δ 141.5, 139.6, 129.5, 129.5, 129.2, 128.9, 128.5, 128.3, 128.2, 128.1, 126.3, 125.9, 125.6, 124.8, 124.6, 123.0, 122.3, 120.1, 119.9 (*ArC*), 59.8, 51.0, 30.6 (*CH*₂Br), 24.0 (*NCCH*₃).

Elementaranalyse (C₂₅H₂₂ClBrN₂ · (0.8 H₂O / 0.25 MeOH), 488.24):

berechnet: C 62.12 % H 5.08 % N 5.74 %

gefunden: C 62.43 % H 4.89 % N 5.66 %

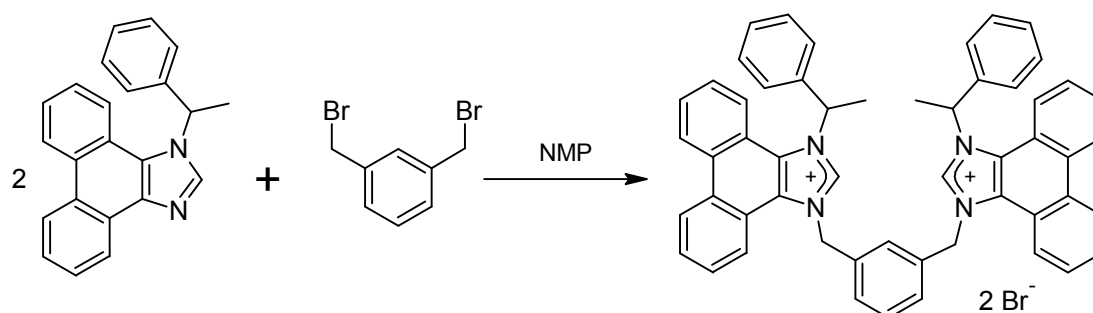
5.3.15 Alkylierung von 1-Methyl-phenanthro[9,10-*d*]imidazol mit α,α' -Dibrom-*m*-xylol zu 21b·2HBr



0.62 g 1-Methyl-phenanthro[9,10-*d*]imidazol (2.7 mmol) werden mit 0.35 g (1.3 mmol) α,α' -Dibrom-*m*-xylol und 2 ml *N*-Methyl-2-pyrrolidon versetzt und 2 Tage bei 70 °C gerührt. Nach Abkühlen werden unter starkem Rühren 10 ml Et₂O zugegeben und der Niederschlag abfiltriert. Der Niederschlag wird in 10 ml CH₂Cl₂ aufgeschlämmt und mit Et₂O wieder vollständig ausgefällt. Das Produkt wird abfiltriert und im Vakuum getrocknet.

¹H-NMR (DMSO-d₆, 400.13 MHz): δ 9.81 (s, 2H, *NCHN*), 8.91 - 8.97 (m, 2H, *ArH*), 8.82 (d, $^3J = 8.2$ Hz, 2H, *ArH*), 8.64 - 8.69 (m, 2H, *ArH*), 7.98 (d, $^3J = 7.9$ Hz, 2H, *ArH*), 7.88 - 7.96 (m, 4H, *ArH*), 7.57 - 7.63 (m, 2H, *ArH*), 7.36 - 7.49 (m, 3H, *ArH*), 7.13 - 7.21 (m, 3H, *ArH*), 6.19 (s, 4H, *NCH*₂), 4.50 (s, 6H, *NCH*₃).

5.3.16 Alkylierung von 1-[1-Phenylethyl]-phenanthro[9,10-*d*]imidazol mit α,α' -Dibrom-*m*-xylol zu 21a·2HBr



1.0 g (3.1 mmol) racemisches 1-(1-Phenylethyl)-phenanthro[9,10-*d*]imidazol wird mit 0.17 g (0.63 mmol) α,α' -Dibrom-*m*-xylol und 4 ml *N*-Methyl-2-pyrrolidon versetzt und 4 Tage bei 70 °C gerührt. Nach Abkühlen werden unter starkem Rühren 10 ml Et₂O zugegeben und der Niederschlag abfiltriert. Der Niederschlag wird in einer Mischung aus 10 ml CH₂Cl₂ und 2 ml MeOH gelöst und mit Et₂O wieder ausgefällt. Nach wenigen ml Et₂O fällt dabei ein Gemisch beider Diastereomere (ca. 80 : 20) aus. Dieses wird abfiltriert und die Lösung mit mehr Et₂O versetzt, wobei wieder ein Gemisch der Diastereomere (ca. 20 : 80) ausfällt. Die Produktgemische enthalten jeweils noch *N*-Methyl-2-pyrrolidon als Verunreinigung. Eine weitere Aufreinigung wurde nicht durchgeführt.

Diastereomer 1:

¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 400.13 MHz): δ 10.33 (s, 2H, NCHN), 8.91 (d, ³*J* = 8.5 Hz, 2H, ArH), 8.84 (d, ³*J* = 8.7 Hz, 2H, ArH), 8.42 (d, ³*J* = 8.5 Hz, 2H, ArH), 8.07 (d, ³*J* = 8.2 Hz, 2H, ArH), 7.58 - 7.82 (m, 6H, ArH), 7.28 - 7.49 (m, 14H, ArH), 7.08 - 7.14 (m, 2H, ArH), 6.76 (q, ³*J* = 6.7 Hz, 2H, NCH), 6.35 (s, 4H, NCH₂), 2.12 (d, ³*J* = 6.5 Hz, 6H, CH₃).

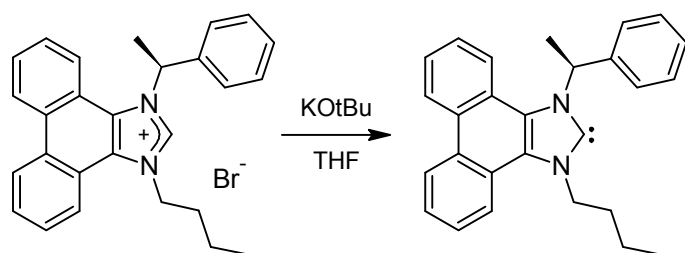
Diastereomer 2:

¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 400.13 MHz): δ 10.31 (s, 2H, NCHN), 8.93 (d, ³*J* = 8.6 Hz, 2H, ArH), 8.81 (d, ³*J* = 8.7 Hz, 2H, ArH), 8.41 (d, ³*J* = 8.9 Hz, 2H, ArH), 8.06 (d, ³*J* = 8.2 Hz, 2H, ArH), 7.69 - 7.84 (m, 4H, ArH), 7.52 - 7.57 (m, 2H, ArH), 7.28 -

7.50 (m, 14H, ArH), 7.10 - 7.16 (m, 2H, ArH), 6.69 (q, $^3J = 6.4$ Hz, 2H, NCH), 6.34 (s, 4H, NCH₂), 2.11 (d, $^3J = 6.2$ Hz, 6H, CH₃).

5.3.17 1-Butyl-3-[(1S)-1-phenylethyl]phenanthro[9,10-d]imidazolin-2-yliden

(19a)

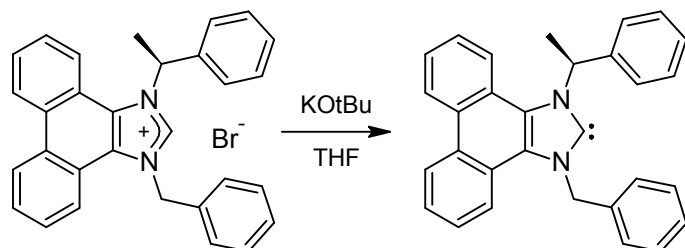


Zu einer Mischung von 50 mg (0.11 mmol) Imidazoliumsalz **19a·HBr** in 2 ml THF (abs.) werden 25 mg (0.22 mmol) KO t Bu zugegeben und 15 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösemittel und *tert*-Butanol werden im Vakuum entfernt und das Carben mit C₆D₆ extrahiert. Die Lösung wird über Kanüle direkt in ein NMR-Rohr filtriert und spektroskopisch analysiert.

¹H-NMR (C₆D₆, 400.13 MHz): δ 8.53 (d, $^3J = 8.3$ Hz, 1H, ArH), 8.49 (d, $^3J = 8.0$ Hz, 1H, ArH), 8.34 - 8.41 (m, 2H, ArH), 7.44 - 7.50 (m, 1H, ArH), 7.34 - 7.40 (m, 1H, ArH), 7.22 - 7.32 (m, 4H, ArH), 7.05 - 7.11 (m, 2H, ArH), 6.92 - 6.97 (m, 1H, ArH), 6.13 (br m, 1H, NCH), 4.87 (t, $^3J = 7.5$ Hz, 2H, NCH₂), 2.33 (d, $^3J = 6.7$ Hz, 3H, NCHCH₃), 1.91 - 2.04 (m, 2H, NCH₂CH₂), 1.35 - 1.45 (m, 2H, CH₂CH₃), 0.86 (t, $^3J = 7.4$ Hz, 3H, CH₂CH₃).

¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆, 100.61 MHz): δ 223.3 (NCN), 145.4, 142.8, 142.5, 129.8, 129.4, 129.0, 128.0, 127.6, 127.5, 127.3, 126.8, 125.8, 125.3, 125.2, 124.8, 124.5, 123.6, 122.0 (ArC), 59.9 (NCH), 52.1 (NCH₂), 33.0 (NCH₂CH₂), 26.8 (br, NCHCH₃), 19.9 (CH₂CH₃), 13.8 (CH₂CH₃).

5.3.18 1-Benzyl-3-[(1*S*)-1-phenylethyl]phenanthro[9,10-*d*]imidazolin-2-yliden (19b)

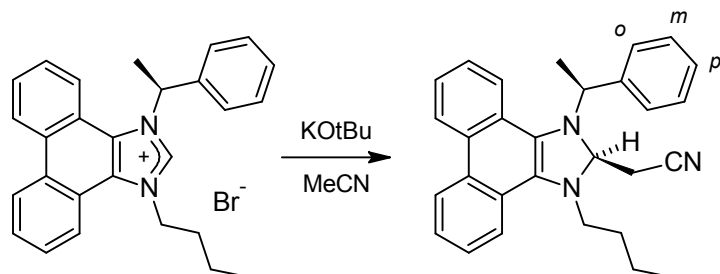


Zu einer Mischung von 48 mg (97 μmol) Imidazoliumsalz **19b**·HBr in 2 ml THF (abs.) werden 25 mg (0.22 mmol) KOtBu zugegeben und 15 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösemittel und *tert*-Butanol werden im Vakuum entfernt und das Carben mit C₆D₆ extrahiert. Die Lösung wird über Kanüle direkt in ein NMR-Rohr filtriert und spektroskopisch analysiert.

¹H-NMR (C₆D₆, 400.13 MHz): δ 8.38 - 8.47 (m, 3H, ArH), 8.22 - 8.27 (m, 1H, ArH), 6.90 - 7.37 (m, 14H, ArH), 6.19 (br m, 1H, NCH), 6.15 (br, 2H, NCH₂), 2.37 (d, ³J = 6.6 Hz, 3H, CH₃).

¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆, 100.61 MHz): δ 225.1 (NCN), 60.0 (NCH), 55.8 (NCH₂), 27.1 (CH₃). Durch Nebenprodukte und Überlagerungen konnten die aromatischen Signale nicht unterschieden werden.

5.3.19 [1-Butyl-3-[(1*S*)-1-phenylethyl]-2,3-dihydro-1*H*-phenanthro[9,10-*d*]-imidazol-2-yl]-acetonitril (**19a**·MeCN)



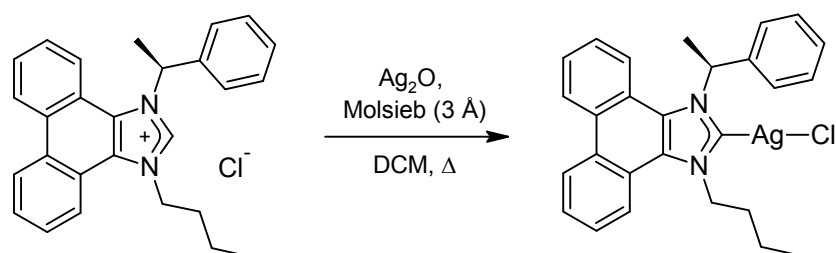
Zu einer Mischung von 48 mg (0.10 mmol) Imidazoliumsals **19a**·HBr in 2 ml MeCN (abs.) werden 33 mg (0.22 mmol) KO*t*Bu zugegeben und 45 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösemittel und *tert*-Butanol werden im Vakuum entfernt und der Feststoff mit C₆D₆ extrahiert. Die Lösung wird über Kanüle direkt in ein NMR-Rohr filtriert und spektroskopisch analysiert.

¹H-NMR (C₆D₆, 400.13 MHz): δ 8.58 (d, ³J = 8.3 Hz, 1H, ArH), 8.52 (d, ³J = 8.3 Hz, 1H, ArH), 8.10 (d, ³J = 8.1 Hz, 1H, ArH), 7.86 (d, ³J = 7.8 Hz, 1H, ArH), 7.49 - 7.54 (m, 1H, ArH), 7.40 - 7.45 (m, 1H, ArH), 7.29 - 7.39 (m, 2H, ArH), 6.78 (tt, ³J = 7.4 Hz, ⁴J = 1.3 Hz, 1H, ArH_{para}), 6.67 - 6.73 (m, 2H, ArH_{meta}), 6.50 - 6.55 (m, 2H, ArH_{ortho}), 5.07 (q, ³J = 7.3 Hz, 1H, NCH), 4.49 (t, ³J = 6.6 Hz, 1H, NC(H)N), 2.73 - 2.83 (m, 1H, NCH₂), 2.04 (d, ³J = 6.6 Hz, 2H, CH₂CN), 1.59 (d, ³J = 7.3 Hz, 3H, NCHCH₃), 1.51 - 1.62 (m, 1H, NCH₂CH₂), 1.16 - 1.30 (m, 1H, NCH₂CH₂), 1.16 - 1.30 (m, 1H, CH₂CH₃), 1.00 - 1.13 (m, 1H, CH₂CH₃), 0.86 (t, ³J = 7.2 Hz, 3H, CH₂CH₃), 0.39 - 0.48 (m, 1H, NCH₂).

¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆, 100.61 MHz): δ 140.4, 135.1, 131.2, 130.3, 130.2, 128.7, 128.0, 127.5, 127.3, 126.3, 126.2, 125.3, 125.3, 124.8, 124.5, 123.3, 123.1, 118.3 (ArC), 77.7 (NC(H)N), 57.6 (NCH), 53.1 (NCH₂), 33.1 (NCH₂CH₂), 27.5 (CH₂CN), 20.8 (CH₂CH₃), 19.7 (CHCH₃), 14.5 (CH₂CH₃).

Das zweite Diastereomer liegt nur zu einem geringen Prozentsatz vor und konnte nicht analysiert werden.

5.3.20 Chloro-(1-Butyl-3-[(1S)-1-phenylethyl]phenanthro[9,10-d]imidazolin-2-yliden)silber(I) (26)



0.32 g (0.73 mmol) **19a·HCl** (enthält jeweils 0.4 Äquivalente H₂O und MeOH) werden mit 0.18 g (0.78 mmol) Silber(I)oxid und 0.3 g Molsieb (3 Å) 72 Stunden bei 40 °C in 20 ml Dichlormethan (abs.) gerührt. Nach Beendigung der Reaktion wird die gelbliche Lösung über Kanüle filtriert und im Vakuum auf ca. ¼ eingengt. Durch Zugabe von 15 ml Petrolether (30-50) wird das Produkt als helles Pulver ausgefällt, welches abfiltriert und im Vakuum bei 40 °C getrocknet wird. Ausbeute: 0.26 mg (67 %).

¹H-NMR (CDCl₃, 400.13 MHz, **RT**): δ 8.76 - 8.89 (m, 2H, ArH), 8.34 - 8.43 (m, 1H, ArH), 8.17 (br s, 1H, ArH), 7.71 - 7.83 (m, 2H, ArH), 7.66 (br s, 1H, ArH), 7.56 (br s, 1H, ArH), 7.27 - 7.44 (m, 5H, ArH), 6.75 (br s, 1H, NCH), 4.98 (t, ³J = 7.2 Hz, 2H, NCH₂), 2.26 (br d, 3H, NCHCH₃), 2.04 (br s, 2H, NCH₂CH₂), 1.55 (br s, 2H, CH₂CH₃), 1.01 (t, ³J = 7.3 Hz, 3H, CH₂CH₃).

¹H-NMR (CDCl₃, 400.13 MHz, **50 °C**): δ 8.77 - 8.86 (m, 2H, ArH), 8.36 - 8.40 (m, 1H, ArH), 8.17 (br s, 1H, ArH), 7.71 - 7.80 (m, 2H, ArH), 7.62 - 7.68 (m, 1H, ArH), 7.54 (br s, 1H, ArH), 7.28 - 7.42 (m, 5H, ArH), 6.76 (br q, ³J = 7.1 Hz, 1H, NCH), 4.98 (t, ³J = 7.5 Hz, 2H, NCH₂), 2.27 (d, ³J = 7.1 Hz, 3H, NCHCH₃), 2.05 (m, 2H, NCH₂CH₂), 1.56 (m, 2H, CH₂CH₃), 1.01 (t, ³J = 7.4 Hz, 3H, CH₂CH₃).

Das ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum zeigte nur wenige und stark verbreiterte Signale und konnten deswegen nicht ausgewertet werden. Einige Signale konnten aus HSQC- und HMBC-Spektren ermittelt werden.

^{13}C -NMR (CDCl_3 , 100.61 MHz, **RT**): δ 129.3, 128.3, 127.9, 126.6, 126.4, 126.2, 124.3, 121.5 (ArC), 54.1 (NCH₂), 32.4 (NCH₂CH₂), 20.8 (NCHCH₃), 19.9 (CH₂CH₃), 13.7 (CH₂CH₃).

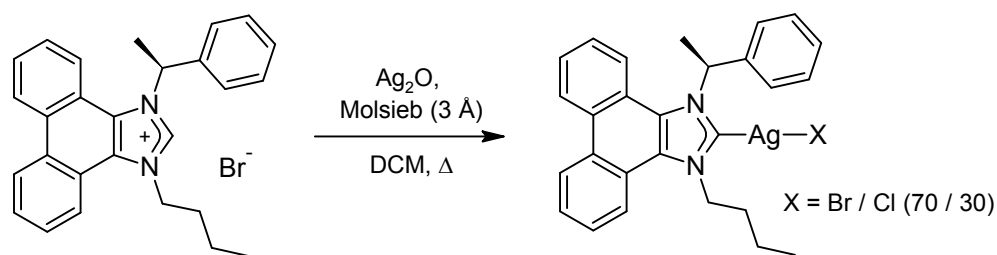
Die Signale der Carben-C-Atome konnten durch ein HMBC-Spektrum bei -50 °C ermittelt werden: 187.6 ppm und 185.5 ppm ($^1J_{\text{AgC}} \approx 260$ Hz).

Elementaranalyse ($\text{C}_{27}\text{H}_{26}\text{AgClN}_2$, 521.83):

berechnet: C 62.14 % H 5.02 % N 5.37 %

gefunden: C 62.43 % H 4.98 % N 5.33 %

5.3.21 Umsetzung von Imidazoliumbromid **19a**·HBr mit Ag_2O



0.65 g (1.4 mmol) **19a**·HBr werden mit 0.33 g (1.4 mmol) Silber(I)oxid und 0.3 g Molsieb (3 Å) 72 Stunden bei 40 °C in 30 ml Dichlormethan (abs.) gerührt. Nach Beendigung der Reaktion wird die gelbe Lösung über Kanüle filtriert und im Vakuum auf ca. $\frac{1}{4}$ eingeeengt. Durch Zugabe von 15 ml Petrolether (30-50) wird das Produkt als helles Pulver ausgefällt, welches abfiltriert und im Vakuum getrocknet wird. Das Produkt wird als eine Mischung aus Bromid und Chlorid (70/30) erhalten.

Ausbeute: 475 mg (61 %) (Chlorid eingerechnet)

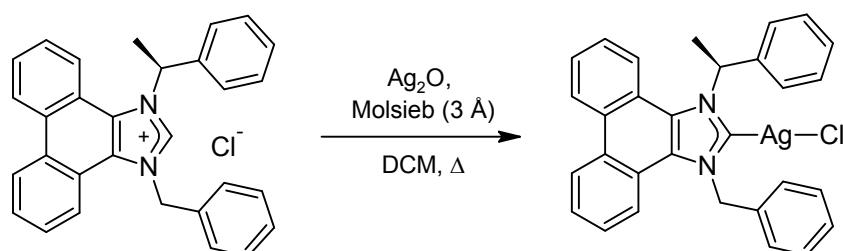
Die NMR-Spektren entsprechen denen von Verbindung **26**.

Elementaranalyse ($\text{C}_{27}\text{H}_{26}\text{AgBr}_{0.7}\text{Cl}_{0.3}\text{N}_2$, 552.95):

berechnet: C 58.64 % H 4.74 % N 5.07 %

gefunden: C 58.44 % H 4.64 % N 5.10 %

5.3.22 Chloro-[1-Benzyl-3-[(1*S*)-1-phenylethyl]phenanthro[9,10-*d*]imidazolin-2-yliden]silber(I) (27)



0.37 g (0.82 mmol) **19b·HCl** werden mit 0.19 g (0.82 mmol) Silber(I)oxid und 0.3 g Molsieb (3 Å) 72 Stunden bei 40 °C in 20 ml Dichlormethan (abs.) gerührt. Nach Beendigung der Reaktion wird die gelbliche Lösung über Kanüle filtriert und im Vakuum auf ca. 1/4 eingengt. Durch Zugabe von 15 ml Petrolether (30-50) wird das Produkt als helles Pulver ausgefällt, welches abfiltriert und im Vakuum getrocknet wird. Ausbeute: 0.41 g (90 %).

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 400.13 MHz): δ 8.91 - 9.05 (m, 2H, ArH), 8.52 (br s, 1H, ArH), 8.27 - 8.36 (m, 1H, ArH), 7.55 - 7.78 (m, 4H, ArH), 7.06 - 7.49 (m, 10H, ArH), 6.91 (br s, 1H, NCH), 6.31 (br s, 2H, NCH₂), 2.26 (br s, 3H, CH₃).

Das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigte nur wenige und stark verbreiterte Signale und konnten deswegen nicht ausgewertet werden. Einige Signale konnten aus HSQC- und HMBC-Spektren ermittelt werden.

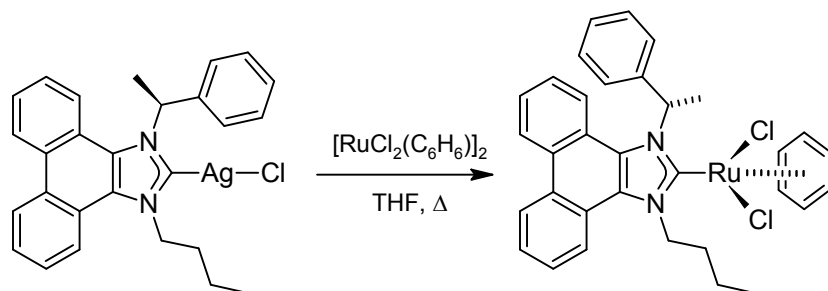
$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6 , 100.61 MHz): δ 136.1, 129.1, 129.0, 128.7, 127.9, 127.8, 127.7, 126.8, 126.7, 125.7, 124.6, 124.2, 122.3, 120.6, 119.5 (ArC), 58.0 (NCH), 57.0 (NCH₂).

Elementaranalyse (C₃₀H₂₄AgClN₂, 555.85):

berechnet: C 64.82 % H 4.35 % N 5.04 %

gefunden: C 65.00 % H 4.43 % N 4.91 %

5.3.23 Dichloro-[1-Butyl-3-[(1S)-1-phenylethyl]phenanthro[9,10-d]imidazolin-2-yliden](C₆H₆)ruthenium(II) (**28**)



45 mg (86 μ mol) Silber-Komplex **26** werden mit 22 mg (44 μ mol) $[\text{RuCl}_2(\text{C}_6\text{H}_6)]_2$ zwei Stunden in 10 ml THF (abs.) bei 60 °C gerührt. Die Lösung wird heiß über Kanüle filtriert und unter Rühren langsam auf RT abgekühlt, wobei das Produkt ausfällt. Dieses wird abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Man erhält 47 mg (79 %) von Verbindung **28** (mit 0.9 Äquivalenten THF) als orangefarbenes Pulver.

¹H-NMR (CDCl_3 , 400.13 MHz): δ 8.77 (d, $^3J = 7.9$ Hz, 1H, ArH), 8.74 (d, $^3J = 8.3$ Hz, 1H, ArH), 8.44 (d, $^3J = 8.0$ Hz, 1H, ArH), 7.85 (br s, 1H, NCH), 7.64 - 7.80 (m, 3H, ArH), 7.10 - 7.59 (br m, 7H, ArH), 5.83 (br s, 1H, NCH₂), 5.52 (s, 6H, C₆H₆), 5.03 (br s, 1H, NCH₂), 2.24 (d, $^3J = 7.0$ Hz, 3H, NCHCH₃), 2.14 - 2.26 (m, 2H, NCH₂CH₂), 1.43 - 1.70 (m, 2H, CH₂CH₃), 1.03 (t, $^3J = 7.2$ Hz, 3H, CH₂CH₃).

¹³C-NMR (CDCl_3 , 100.61 MHz): δ 143.4, 130.5, 129.7, 129.5, 129.2, 128.9, 127.5, 127.2, 126.3, 126.2, 126.1, 125.7, 124.8, 124.0, 123.6, 122.0, 121.8, 120.4 (ArC), 86.4 (C₆H₆), 61.4 (NCH), 54.4 (NCH₂CH₂), 33.3 (NCH₂CH₂), 21.7 (CHCH₃), 20.3 (CH₂CH₃), 14.0 (CH₂CH₃).

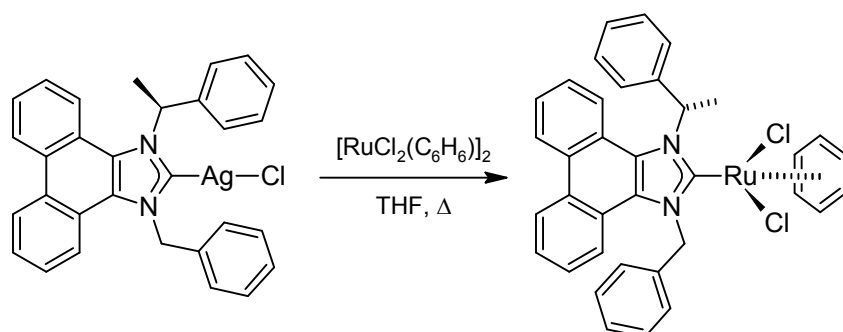
Das Carben-Kohlenstoffatom konnte nicht detektiert werden.

Elementaranalyse (C₃₃H₃₂RuCl₂N₂ · 0.9 THF, 693.49):

berechnet: C 63.39 % H 5.70 % N 4.04 %

gefunden: C 63.33 % H 5.44 % N 4.21 %

5.3.24 Dichloro-[1-Benzyl-3-[(1*S*)-1-phenylethyl]phenanthro[9,10-*d*]-imidazolin-2-yliden](C₆H₆)ruthenium(II) (**29**)



46 mg (83 μmol) Silber-Komplex **27** werden mit 21 mg (41 μmol) $[\text{RuCl}_2(\text{C}_6\text{H}_6)]_2$ zwei Stunden in 10 ml THF (abs.) bei 60 °C gerührt. Die Lösung wird heiß über Kanüle filtriert und langsam auf RT abgekühlt, wobei das Produkt ausfällt. Dieses wird abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Man erhält 34 mg (58 %) von Verbindung **29** (mit 0.6 Äquivalenten THF) als orangefarbenes Pulver.

¹H-NMR (CDCl_3 , 400.13 MHz): δ 8.69 - 8.76 (m, 2H, ArH), 8.28 (d, ³J = 8.4 Hz, 1H, ArH), 8.02 (q, ³J = 7.0 Hz, 1H, NCH), 7.86 (d, ³J = 8.5 Hz, 1H, ArH), 7.76 (d, ²J = 19.0 Hz, 1H, NCH₂), 7.51 - 7.59 (m, 2H, ArH), 7.42 - 7.50 (m, 3H, ArH), 7.20 - 7.40 (m, 7H, ArH), 7.07 - 7.12 (m, 2H, ArH), 6.18 (d, ²J = 18.9 Hz, 1H, NCH₂), 5.34 (s, 6H, C₆H₆), 2.31 (d, ³J = 7.0 Hz, 3H, CH₃).

¹³C-NMR (CDCl_3 , 100.61 MHz): δ 184.7 (NCN), 143.3, 138.5, 131.1, 129.6, 129.4, 129.4, 129.1, 127.6, 127.4, 127.3, 126.4, 126.3, 126.1, 126.0, 124.8, 124.7, 123.7, 122.5, 121.1, 120.3 (ArC), 86.2 (C₆H₆), 61.6 (NCH), 56.8 (NCH₂), 22.0 (CHCH₃).

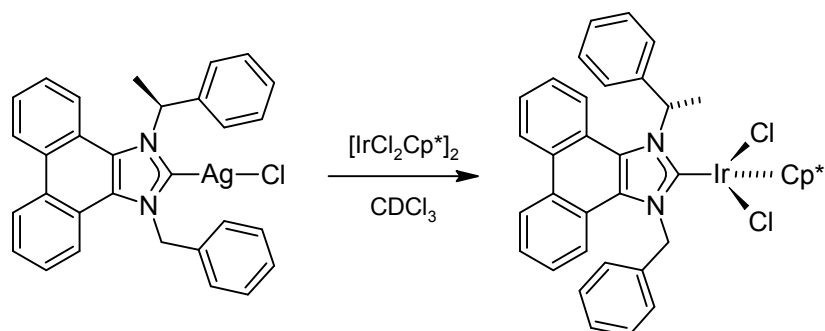
Durch Überlagerung konnten nicht alle C-Atome aufgelöst werden.

Elementaranalyse (C₃₆H₃₀RuCl₂N₂ · 0.6 THF, 705.88):

berechnet: C 65.34 % H 4.97 % N 3.97 %

gefunden: C 65.05 % H 4.80 % N 3.93 %

5.3.25 NMR-Versuch zur Umsetzung von **27** mit $[\text{IrCl}_2\text{Cp}^*]_2$ zu **37**

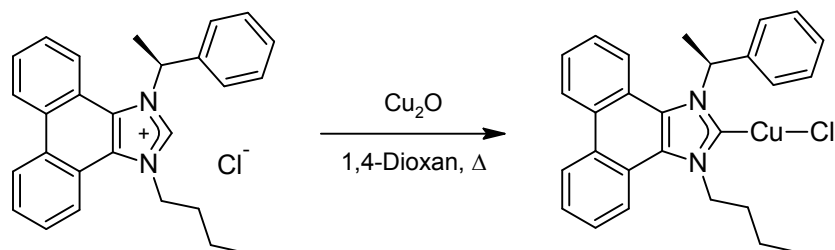


In einem NMR-Röhrchen werden 8 mg (0.01 mmol) $[\text{IrCl}_2\text{Cp}^*]_2$ und 11 mg (0.02 mmol) Silber-Komplex **27** in 0.5 ml CDCl_3 (abs.) gelöst. Die Probe wird über Nacht bei RT stehen gelassen.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400.13 MHz): δ 8.70 (d, $^3J = 8.2$ Hz, 1H, ArH), 8.65 (d, $^3J = 8.2$ Hz, 1H, ArH), 8.21 (d, $^3J = 7.9$ Hz, 1H, ArH), 7.81 (dd, $^3J = 8.6$ Hz, $^4J = 0.9$ Hz, 1H, ArH), 7.63 (q, $^3J = 7.0$ Hz, 1H, NCH), 7.08 - 7.73 (m, 12H, ArH + NCH₂), 6.88 - 6.95 (m, 2H, ArH), 6.23 (d, $^2J = 18.8$ Hz, 2H, NCH₂), 2.48 (d, $^3J = 7.0$ Hz, 3H, CH₃), 1.35 (s, 15H, Cp(CH₃)₅).

Zwei Tage später sind am Boden des Röhrchens tiefrote Kristalle gewachsen. Nach dem Auskristallisieren der Verbindung konnte kein $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum mehr aufgenommen werden.

5.3.26 Chloro-[1-Butyl-3-[(1S)-1-phenylethyl]phenanthro[9,10-d]imidazolin-2-yliden]kupfer(I) (30)



920 mg (2.22 mmol) **19a·HCl** werden mit 320 mg (2.24 mmol) Kupfer(I)oxid 16 Stunden unter Rückfluss in 20 ml 1,4-Dioxan (abs.) gerührt. Nach Beendigung der Reaktion wird das Lösemittel im Vakuum entfernt, der Rückstand in 20 ml CH_2Cl_2 aufgeschlämmt und über Kanüle filtriert. Die Lösung wird im Vakuum auf ca. $\frac{1}{4}$ eingengt und das Produkt durch Zugabe von 10 ml Diethylether ausgefällt. Man erhält ein weißes Pulver, das nach Filtration im Vakuum getrocknet wird. Ausbeute: 900 mg (85 %).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400.13 MHz): δ 8.77 - 8.86 (m, 2H, ArH), 8.38 (d, $^3J = 7.8$ Hz, 1H, ArH), 8.20 (br s, 1H, ArH), 7.71 - 7.81 (m, 2H, ArH), 7.65 (br t, 1H, ArH), 7.55 (br s, 1H, ArH), 7.30 - 7.44 (m, 5H, ArH), 6.71 (br s, 1H, NCH), 5.07 (t, $^3J = 7.4$ Hz, 2H, NCH_2), 2.35 (br s, 3H, NCHCH_3), 2.01 - 2.11 (m, 2H, NCH_2CH_2), 1.52 - 1.64 (m, 2H, CH_2CH_3), 1.02 (t, $^3J = 7.3$ Hz, 3H, CH_2CH_3).

Das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigte nur wenige und stark verbreiterte Signale und konnten deswegen nicht ausgewertet werden. Einige Signale konnten aus HSQC- und HMBC-Spektren ermittelt werden.

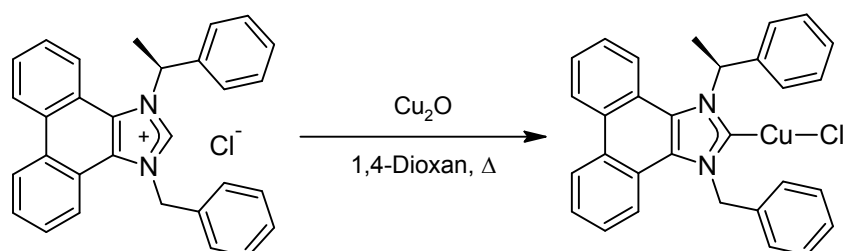
$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100.61 MHz): δ 182.9 (NCN), 139.7, 129.3, 127.9, 126.8, 124.3, 121.6 (ArC), 53.2 (NCH_2), 32.7 (NCH_2CH_2), 19.8 (CH_2CH_3), 13.6 (CH_2CH_3).

Elementaranalyse ($\text{C}_{27}\text{H}_{26}\text{CuClN}_2$, 477.51):

berechnet: C 67.91 % H 5.49 % N 5.87 %

gefunden: C 67.72 % H 5.28 % N 5.82 %

5.3.27 Chloro-[1-Benzyl-3-[(1*S*)-1-phenylethyl]phenanthro[9,10-*d*]imidazolin-2-yliden]kupfer(I) (31)



740 mg (1.65 mmol) **19b·HCl** werden mit 236 mg (1.65 mmol) Kupfer(I)oxid 16 Stunden unter Rückfluss in 20 ml 1,4-Dioxan (abs.) gerührt. Nach Beendigung der Reaktion wird das Lösemittel im Vakuum entfernt, der Rückstand in 20 ml CH₂Cl₂ aufgeschlämmt und über Kanüle filtriert. Die Lösung wird im Vakuum auf ca. ¼ eingengt und das Produkt durch Zugabe von 10 ml Diethylether ausgefällt. Man erhält ein weißes Pulver, das nach Filtration im Vakuum getrocknet wird. Ausbeute: 670 mg (75 %).

Das Produkt wurde ohne weitere Aufreinigung in Folgereaktionen eingesetzt. Für die Elementaranalyse und NMR-Messungen wurde eine kleine Menge mit CH₂Cl₂ gewaschen.

¹H-NMR (CDCl₃, 400.13 MHz): δ 8.78 (d, ³J = 8.3 Hz, 1H, ArH), 8.75 (d, ³J = 8.3 Hz, 1H, ArH), 8.24 (br s, 1H, ArH), 8.22 (d, ³J = 8.4 Hz, 1H, ArH), 7.47 - 7.70 (m, 4H, ArH), 7.23 - 7.46 (m, 8H, ArH), 7.13 (d, ³J = 7.1 Hz, 2H, ArH), 6.81 (br s, 1H, NCH), 6.32 (s, 2H, NCH₂), 2.42 (br s, 3H, NCHCH₃).

¹³C-NMR-Spektren zeigten nur wenige und stark verbreiterte Signale und konnten deswegen nicht ausgewertet werden. Einige Signale konnten aus HSQC- und HMBC-Spektren bei +50 °C ermittelt werden.

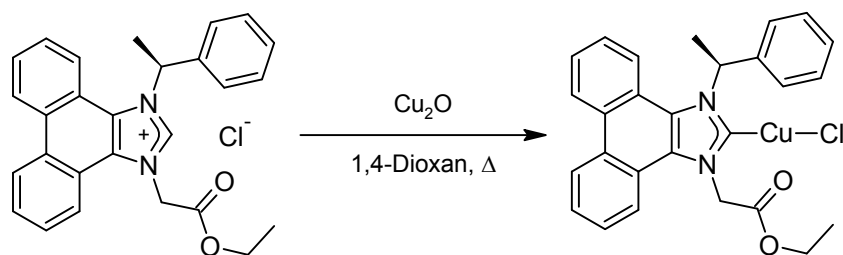
¹³C-NMR (CDCl₃, 100.61 MHz, 50 °C): δ 184.4 (NCN), 139.8, 135.3, 129.5, 128.4, 127.8, 126.8, 125.8, 123.7, 122.1, 121.3 (ArC), 59.7 (NCH), 56.8 (NCH₂).

Elementaranalyse ($C_{30}H_{24}CuClN_2 \cdot 0.4 CH_2Cl_2$, 545.50):

berechnet: C 66.93 % H 4.58 % N 5.14 %

gefunden: C 66.73 % H 4.31 % N 5.18 %

5.3.28 Chloro-[1-Ethoxycarbonylmethyl-3-[(1*S*)-1-phenylethyl]-phenanthro[9,10-*d*]imidazolin-2-yliden]kupfer(I) (32)



450 mg (1.01 mmol) **19c·HCl** werden mit 145 mg (1.01 mmol) Kupfer(I)oxid 18 Stunden unter Rückfluss in 15 ml 1,4-Dioxan (abs.) gerührt. Nach Beendigung der Reaktion wird das Lösemittel im Vakuum entfernt, der Rückstand in 20 ml CH_2Cl_2 aufgeschlämmt und über Kanüle filtriert. Das Lösemittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand mit 10 ml Petrolether (30-50) gewaschen. Man erhält ein weißes Pulver, das nach Filtration im Vakuum getrocknet wird. Ausbeute: 380 mg (74 %).

Das Produkt wurde ohne weitere Aufreinigung umgesetzt.

1H -NMR ($CDCl_3$, 400.13 MHz): δ 8.78 - 8.85 (m, 2H, ArH), 8.27 (br s, 1H, ArH), 8.08 - 8.14 (m, 1H, ArH), 7.52 - 7.76 (m, 4H, ArH), 7.32 - 7.46 (m, 5H, ArH), 6.72 (br s, 1H, NCH), 5.84 (s, 2H, NCH₂), 4.29 (q, $^3J = 7.1$ Hz, 2H, OCH₂), 2.38 (br, 3H, NCHCH₃), 1.28 (t, $^3J = 7.1$ Hz, 3H, CH₂CH₃).

^{13}C -NMR-Spektren zeigten nur wenige und stark verbreiterte Signale und konnten deswegen nicht ausgewertet werden. Einige Signale konnten aus HSQC- und HMBC-Spektren ermittelt werden.

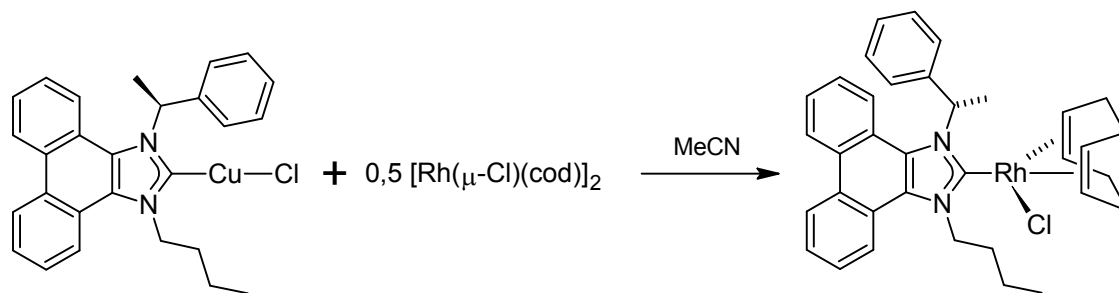
^{13}C -NMR ($CDCl_3$, 100.61 MHz): δ 184.8 (NCN), 167.1 (C=O), 129.6, 127.9, 126.8, 126.6, 124.4, 120.7 (ArC), 62.5 (OCH₂), 14.0 (CH₂CH₃).

Elementaranalyse (C₂₇H₂₄CuClN₂O₂, 507.49):

berechnet: C 63.90 % H 4.77 % N 5.52 %

gefunden: C 64.34 % H 5.01 % N 5.36 %

5.3.29 Chloro(η^4 -1,5-cod)[1-butyl-3-[(1*S*)-1-phenylethyl]phenanthro[9,10-*d*]-imidazolin-2-yliden]rhodium(I) (33**)**



43 mg (87 μ mol) [Rh(μ -Cl)(cod)]₂ werden mit 83 mg (174 μ mol) **30** in 2 ml Acetonitril (abs.) aufgelöst und ca. 1 Stunde bei RT gerührt, bis das Produkt als gelbes Pulver ausfällt. Dieses wird über Kanüle abfiltriert und zwei Mal mit je 1 ml Acetonitril (abs.) gewaschen. Das Produkt wird im Vakuum getrocknet. Man erhält 74 mg (68 %) von Verbindung **33** als gelbes Pulver.

¹H-NMR (CDCl₃, 400.13 MHz): δ 8.78 (d, ³J = 8.0 Hz, 1H, ArH), 8.70 (d, ³J = 8.4 Hz, 1H, ArH), 8.51 (q, ³J = 7.1 Hz, 1H, NCH), 8.42 (d, ³J = 7.8 Hz, 1H, ArH), 7.72 - 7.77 (m, 1H, ArH), 7.64 - 7.70 (m, 2H, ArH), 7.44 - 7.49 (m, 1H, ArH), 7.26 - 7.36 (m, 5H, ArH), 7.19 - 7.25 (m, 1H, ArH), 5.91 (ddd, ²J = 13.8 Hz, ³J = 12.6 Hz, ³J = 5.1 Hz, 1H, NCH_BCH₂), 5.38 (ddd, ²J = 13.9 Hz, ³J = 12.4 Hz, ³J = 4.3 Hz, 1H, NCH_ACH₂), 5.17 - 5.25 (m, 1H, CH_{cod}), 5.03 - 5.10 (m, 1H, CH_{cod}), 3.47 - 3.56 (m, 2H, CH_{cod}), 2.35 - 2.59 (m, 3H), 2.25 (d, ³J = 7.2 Hz, 3H, NCHCH₃), 2.15 - 2.26 (m, 1H), 1.69 - 2.12 (m, 8H), 1.21 (t, ³J = 7.4 Hz, 3H, CH₂CH₃).

¹³C-NMR (CDCl₃, 100.61 MHz): δ 193.0 (d, ¹J_{RhC} = 51.6 Hz, NCN), 141.7, 129.0, 128.7, 128.7, 128.4, 128.2, 127.3, 127.0, 126.2, 125.8, 125.5, 125.3, 125.2, 124.0, 123.4, 121.7, 121.5, 120.7 (ArC), 99.1 (d, ¹J = 6.8 Hz, CH_{cod}), 98.5 (d, ¹J = 6.9 Hz,

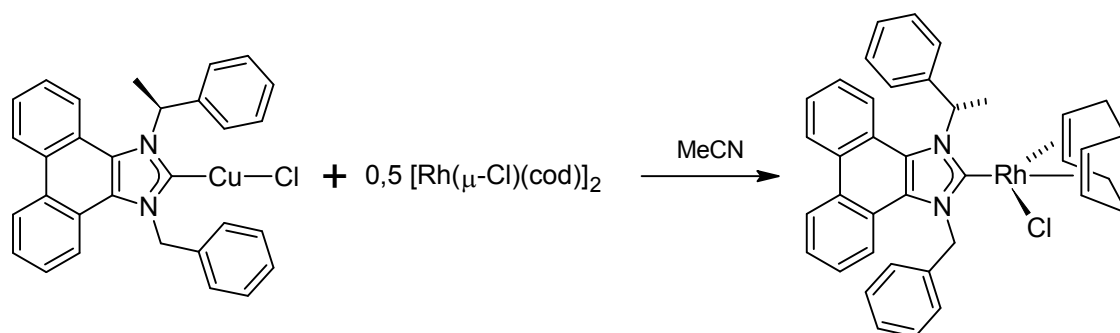
CH_{cod}), 69.5 (d, $^1J = 14.2$ Hz, CH_{cod}), 68.5 (d, 14.5 Hz, CH_{cod}), 62.3 (NCH), 52.0 (NCH₂), 33.2, 32.3, 31.6, 29.6, 28.1, 20.4, 18.9 (CHCH₃), 13.8 (CH₂CH₃).

Elementaranalyse (C₃₅H₃₈ClN₂Rh, 625.05):

berechnet: C 67.25 % H 6.13 % N 4.48 %

gefunden: C 67.25 % H 6.00 % N 4.66 %

5.3.30 Chloro(η^4 -1,5-cod)[1-benzyl-3-[(1S)-1-phenylethyl]phenanthro[9,10-d]-imidazolin-2-yliden]rhodium(I) (**34**)



23 mg (47 μmol) $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{cod})]_2$ werden mit 52 mg (95 μmol) **31** in 1 ml Acetonitril (abs.) aufgelöst und solange bei RT gerührt, bis das Produkt als gelbes Pulver ausfällt. Dieses wird über Kanüle abfiltriert und zwei Mal mit je 0.5 ml Acetonitril (abs.) gewaschen. Das Produkt wird im Vakuum getrocknet. Man erhält 51 mg (80 %) von Verbindung **34** als gelbes Pulver.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400.13 MHz): δ 8.67 - 8.75 (m, 2H, ArH), 8.61 (q, $^3J = 7.2$ Hz, 1H, NCH), 8.13 (d, $^3J = 8.4$ Hz, 1H, ArH), 7.74 (d, $^3J = 8.2$ Hz, 1H, ArH), 7.70 (d, $^2J = 17.1$ Hz, 1H, NCH₂), 7.22 - 7.59 (m, 14H, ArH), 6.40 (d, $^2J = 17.7$ Hz, 1H, NCH₂), 5.11 - 5.21 (m, 1H, CH_{cod}), 5.00 - 5.08 (m, 1H, CH_{cod}), 3.47 - 3.55 (m, 1H, CH_{cod}), 3.24 - 3.33 (m, 1H, CH_{cod}), 2.27 - 2.40 (m, 1H, (CH_2)_{cod}), 2.30 (d, $^3J = 7.2$ Hz, 3H, CH₃), 2.12 - 2.24 (m, 1H, (CH_2)_{cod}), 1.52 - 1.95 (m, 6H, (CH_2)_{cod}).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100.61 MHz): δ 194.6 (d, $^1J_{\text{RhC}} = 51.9$ Hz, NCN), 141.6, 137.4, 129.9, 129.1, 129.1, 128.7, 128.6, 128.1, 127.5, 127.2, 127.1, 126.3, 125.9, 125.7, 125.4, 125.1, 123.6, 123.4, 122.1, 121.2, 120.7 (ArC), 99.4 (d, $^1J = 6.8$ Hz, CH_{cod}),

98.5 (d, $^1J = 6.9$ Hz, CH_{cod}), 69.5 (d, $^1J = 14.1$ Hz, CH_{cod}), 69.4 (d, $^1J = 14.3$ Hz, CH_{cod}), 62.4 (NCH), 55.5 (NCH₂), 32.9 ($(\text{CH}_2)_{\text{cod}}$), 32.0 ($(\text{CH}_2)_{\text{cod}}$), 29.1 ($(\text{CH}_2)_{\text{cod}}$), 28.2 ($(\text{CH}_2)_{\text{cod}}$), 18.7 (CH₃).

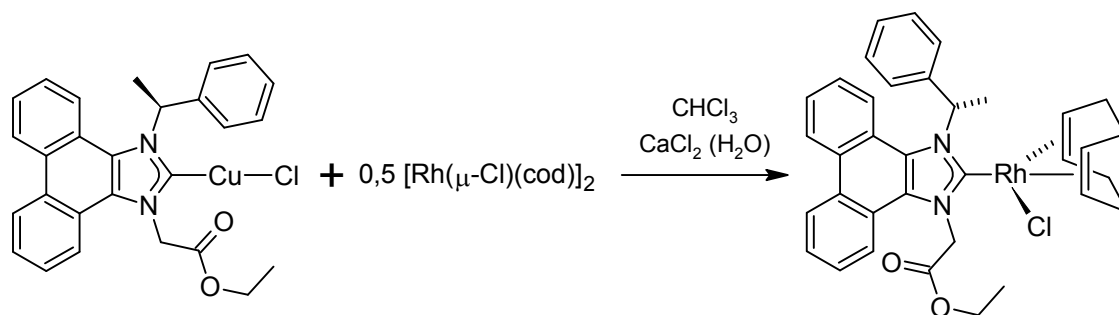
Durch Überlagerung kann das Signal eines C-Atoms nicht aufgelöst werden.

Elementaranalyse ($\text{C}_{38}\text{H}_{36}\text{ClN}_2\text{Rh} \cdot 0.33 \text{ MeCN}$, 672.61):

berechnet: C 69.03 % H 5.54 % N 4.85 %

gefunden: C 69.01 % H 5.81 % N 4.79 %

5.3.31 Chloro(η^4 -1,5-cod)[1-ethoxycarbonylmethyl-3-[(1*S*)-1-phenylethyl]-phenanthro[9,10-*d*]imidazolin-2-yliden]rhodium(I) (35)



23 mg (47 μmol) $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{cod})]_2$ und 50 mg (99 μmol) des Cu-Komplexes **32** werden in 2 ml CHCl_3 gelöst wobei sich schnell eine Trübung bildet. Zu der Suspension werden 2 ml einer gesättigten, wässrigen CaCl_2 -Lösung zugegeben. Nach ca. 5 Minuten starkem Rühren wird die organische Phase abgetrennt und die wässrige mit 1 ml CHCl_3 extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden erneut mit 2 ml der CaCl_2 -Lösung gewaschen und wie zuvor getrennt und nachgewaschen. Die gelbe CHCl_3 -Lösung wird mit MgSO_4 getrocknet und auf eine Pipettensäule, gefüllt mit Kieselgel und einer Deckschicht Kieselgur aufgetragen. Es wird so oft mit CHCl_3 nachgewaschen bis die Lösung farblos von der Säule kommt (ca. 3 ml). Das Lösemittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand mit 1 ml Acetonitril versetzt wobei das Produkt als gelbes Pulver ausfällt. Dieses wird über Kanüle abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 37 mg (61 %).

^1H -NMR (CDCl_3 , 400.13 MHz): δ 8.75 - 8.80 (m, 1H, ArH), 8.70 (d, $^3J = 8.4$ Hz, 1H, ArH), 8.45 (q, $^3J = 7.2$ Hz, 1H, NCH), 8.06 - 8.11 (m, 1H, ArH), 7.63 - 7.70 (m, 3H, ArH), 7.50 - 7.70 (br m, 1H, NCH₂), 7.45 - 7.51 (m, 1H, ArH), 7.28 - 7.41 (m, 5H, ArH), 7.20 - 7.26 (m, 1H, ArH), 5.48 - 5.96 (br m, 1H, NCH₂), 5.17 - 5.26 (m, 1H, CH_{cod}), 5.03 - 5.12 (m, 1H, CH_{cod}), 4.42 (q, $^3J = 7.0$ Hz, 2H, OCH₂), 3.63 - 3.72 (m, 1H, CH_{cod}), 3.48 - 3.56 (m, 1H, CH_{cod}), 2.21 - 2.50 (m, 3H, (CH₂)_{cod}), 2.24 (d, $^3J = 7.2$ Hz, 3H, NCHCH₃), 1.83 - 2.04 (m, 4H, (CH₂)_{cod}), 1.65 - 1.77 (m, 1H, (CH₂)_{cod}), 1.38 (t, $^3J = 7.0$ Hz, 3H, CH₂CH₃).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 100.61 MHz): δ 194.8 (d, $^1J_{\text{RhC}} = 51.3$ Hz, NCN), 169.3 (C=O), 141.3, 129.7, 129.1, 128.9, 128.6, 128.0, 127.4, 127.2, 126.3, 126.0, 125.5, 125.4, 125.3, 124.1, 123.5, 121.5, 120.7, 120.6 (ArC), 100.1 (d, $^1J = 6.2$ Hz, CH_{cod}), 99.4 (d, $^1J = 6.2$ Hz, CH_{cod}), 69.9 (d, $^1J = 14.0$ Hz, CH_{cod}), 69.0 (d, $^1J = 14.0$ Hz, CH_{cod}), 62.4 (NCH), 62.2 (OCH₂), 54.2 (NCH₂), 32.9, 32.5, 28.9, 28.6 ((CH₂)_{cod}), 18.8 (NCHCH₃), 14.3 (CH₂CH₃).

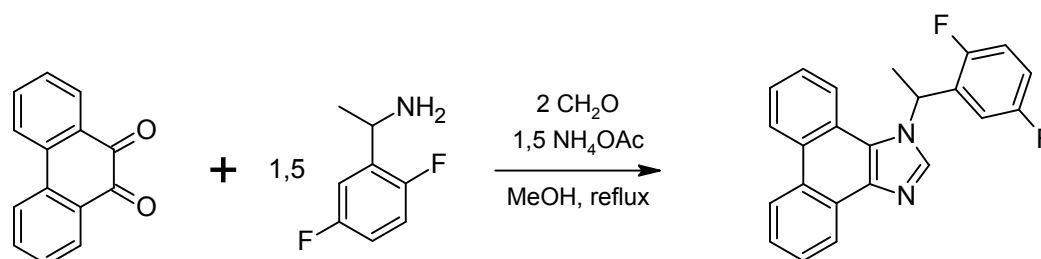
Elementaranalyse (C₃₅H₃₆ClN₂O₂Rh, 655.03):

berechnet: C 64.18 % H 5.54 % N 4.28 %

gefunden: C 64.06 % H 5.33 % N 4.46 %

5.4 Difluor-1-phenylethyl-substituierte NHCs

5.4.1 1-[1-(2,5-Difluor-phenyl)-ethyl]-phenanthro[9,10-*d*]imidazol (43)



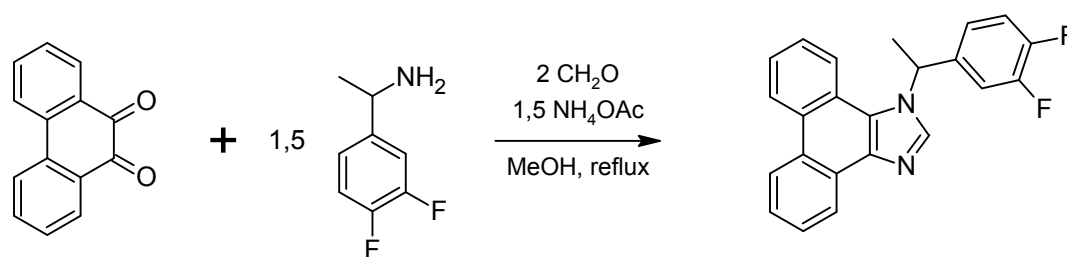
2.0 g (10 mmol) 1-(2,5-Difluor-phenyl)ethylammoniumchlorid werden in 50 ml Methanol gelöst und mit 2.4 ml einer NaOMe-Lösung (25 % in MeOH, 10 mmol) versetzt. Zu der Lösung werden 9,10-Phenanthrenchinon (1.43 g, 6.88 mmol), Paraformaldehyd (0.41 g, 14 mmol) und Ammoniumacetat (0.79 g, 10 mmol) zugegeben und 3 Stunden unter Rückfluss gerührt. Nach beendeter Reaktion wird das Lösemittel im Vakuum entfernt, der Rückstand in 30 ml Dichlormethan aufgeschlämmt und vier Mal mit je 30 ml brine gewaschen. Das Dichlormethan wird im Vakuum entfernt und der gelb-braune Rückstand mit 5 ml Acetonitril versetzt, woraufhin das gewünschte Produkt als gelbliches Pulver ausfällt. Nach langem Rühren wird dieses abfiltriert, zwei Mal mit je 1 ml Acetonitril gewaschen und im Vakuum getrocknet. Man erhält 2.02 g (82 %) des Produktes als helles Pulver.

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 400.13 MHz): δ 8.88 - 8.93 (m, 1H, ArH), 8.81 (d, $^3J = 8.3$ Hz, 1H, ArH), 8.59 - 8.63 (m, 1H, ArH), 8.57 (s, 1H, NCHN), 8.16 - 8.22 (m, 1H, ArH), 7.70 - 7.75 (m, 1H, ArH), 7.56 - 7.66 (m, 3H, ArH), 7.35 - 7.42 (m, 1H, ArH), 7.15 - 7.22 (m, 1H, ArH), 6.69 (q, $^3J = 6.9$ Hz, 1H, NCH), 6.62 - 6.69 (m, 1H, ArH), 2.09 (d, $^3J = 6.8$ Hz, 3H, CH_3).

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (DMSO- d_6 , 376.48 MHz): δ -117.1 (d, $^5J_{\text{FF}} = 18.2$ Hz, 1F), -124.4 (d, $^5J_{\text{FF}} = 18.0$ Hz, 1F).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (DMSO- d_6 , 100.61 MHz): δ 158.4 (dd, $^1J_{\text{C-F}} = 241.4$ Hz, $^4J_{\text{C-F}} = 1.6$ Hz, ArC), 155.2 (dd, $^1J_{\text{C-F}} = 241.3$ Hz, $^4J_{\text{C-F}} = 2.1$ Hz, ArC), 140.6 (NCHN), 138.0 (ArC), 131.1 (dd, $^2J_{\text{C-F}} = 16.3$ Hz, $^3J_{\text{C-F}} = 7.3$ Hz, ArC), 128.2, 127.5, 127.4, 127.0, 126.9, 125.7, 125.1, 124.5, 124.5, 123.5, 122.6, 121.9, 120.8 (ArC), 117.6 (dd, $^2J_{\text{C-F}} = 24.5$ Hz, $^3J_{\text{C-F}} = 8.8$ Hz, ArC), 116.5 (dd, $^2J_{\text{C-F}} = 24.2$ Hz, $^3J_{\text{C-F}} = 8.9$ Hz, ArC), 113.4 (dd, $^2J_{\text{C-F}} = 25.6$ Hz, $^3J_{\text{C-F}} = 4.1$ Hz, ArC), 51.3 (NCH), 21.4 (CH_3).

5.4.2 1-[1-(3,4-Difluor-phenyl)-ethyl]-phenanthro[9,10-*d*]imidazol (44)



2.0 g (10 mmol) 1-(3,4-Difluor-phenyl)ethylammoniumchlorid werden in 50 ml Methanol gelöst und mit 2.4 ml einer NaOMe-Lösung (25 % in MeOH, 10 mmol) versetzt. Zu der Lösung werden 9,10-Phenanthrenchinon (1.45 g, 6.97 mmol), Paraformaldehyd (0.46 g, 15 mmol) und Ammoniumacetat (0.79 g, 10 mmol) zugegeben und 3 Stunden unter Rückfluss gerührt. Nach beendeter Reaktion wird das Lösemittel im Vakuum entfernt, der Rückstand in 30 ml Dichlormethan aufgeschlämmt und vier Mal mit je 30 ml brine gewaschen. Das Dichlormethan wird im Vakuum entfernt und der gelb-braune Rückstand mit 5 ml Acetonitril versetzt, woraufhin das gewünschte Produkt als gelbliches Pulver ausfällt. Nach langem Rühren wird dieses abfiltriert, zwei Mal mit je 1 ml Acetonitril gewaschen und im Vakuum getrocknet. Man erhält 1.29 g (52 %) des Produktes als helles Pulver.

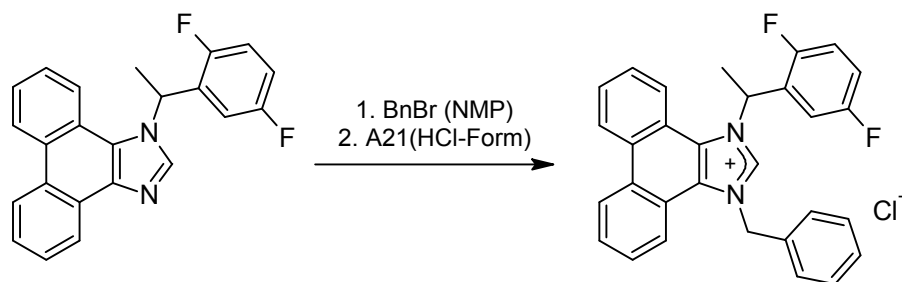
^1H -NMR (DMSO- d_6 , 400.13 MHz): δ 8.85 - 8.91 (m, 1H, ArH), 8.80 (d, $^3J = 8.4$ Hz, 1H, ArH), 8.60 - 8.64 (m, 1H, ArH), 8.61 (s, 1H, NCHN), 8.21 - 8.28 (br m, 1H, ArH), 7.69 - 7.75 (m, 1H, ArH), 7.53 - 7.66 (m, 3H, ArH), 7.30 - 7.43 (m,

2H, ArH), 6.89 - 6.95 (m, 1H, ArH), 6.55 (q, $^3J = 6.8$ Hz, 1H, NCH), 2.08 (d, $^3J = 6.7$ Hz, 3H, CH₃).

¹⁹F{¹H}-NMR (DMSO-d₆, 376.48 MHz): δ -137.6 (d, $^3J_{\text{FF}} = 22.3$ Hz, 1F), -140.1 (d, $^3J_{\text{FF}} = 22.3$ Hz, 1F).

¹³C{¹H}-NMR (DMSO-d₆, 100.61 MHz): δ 149.5 (dd, $^1J_{\text{C-F}} = 246.4$ Hz, $^2J_{\text{C-F}} = 12.9$ Hz, ArC), 148.6 (dd, $^1J_{\text{C-F}} = 245.8$ Hz, $^2J_{\text{C-F}} = 12.5$ Hz, ArC), 140.5 (NCHN), 140.3 (m, ArC), 138.1, 128.2, 127.5, 127.3, 127.0, 126.9, 125.6, 125.0, 124.8, 124.3, 123.5, 122.5 (ArC), 122.3 (dd, $^3J_{\text{C-F}} = 6.6$ Hz, $^4J_{\text{C-F}} = 3.3$ Hz, ArC), 121.9, 121.5 (ArC), 118.0 (d, $^2J_{\text{C-F}} = 17.3$ Hz, ArC), 115.2 (d, $^2J_{\text{C-F}} = 17.9$ Hz, ArC), 55.7 (NCH), 23.2 (CH₃).

5.4.3 1-Benzyl-3-[(2,5-Difluor-phenyl)ethyl]phenanthro[9,10-*d*]imidazoliumchlorid (45·HCl)



1.0 g (2.8 mmol) 1-[(2,5-Difluor-phenyl)ethyl]phenanthro[9,10-*d*]imidazol wird mit 5 ml (≈ 42 mmol) Benzylbromid und 3 ml *N*-Methyl-2-pyrrolidon 3 Tage lang bei 80 °C gerührt. Nach Abkühlen wird die Reaktionsmischung mit 20 ml Diethylether versetzt, der weiße Niederschlag abfiltriert und mit 10 ml Diethylether gewaschen. Der Niederschlag wird in einer Mischung aus 10 ml Dichlormethan und 1 ml Methanol aufgeschlämmt, durch Zugabe von 10 ml Diethylether wieder vollständig ausgefällt und abfiltriert. Das Produkt wird in einer Mischung aus Methanol und Aceton (10:1) aufgelöst und durch eine Säule mit dem Amberlyst A21 Ionentauscher (HCl-Form) geleitet. Nach Entfernen des Lösemittels im Vakuum

erhält man 1.28 g von Verbindung **45·HCl** als weißes Pulver. Ein NMR-Spektrum in absolutem DMSO- d_6 deutet auf 0.5 Äquivalente Wasser. Ausbeute: 93 %.

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 400.13 MHz): δ 10.45 (s, 1H, NCHN), 9.06 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 1H, ArH), 9.02 (d, $^3J = 8.2$ Hz, 1H, ArH), 8.36 (d, $^3J = 7.7$ Hz, 2H, ArH), 7.66 - 7.85 (m, 4H, ArH), 7.27 - 7.51 (m, 8H, ArH), 7.00 (q, $^3J = 6.7$ Hz, 1H, NCH), 6.39 (s, 2H, NCH $_2$), 2.22 (d, $^3J = 6.6$ Hz, 3H, CH $_3$).

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (DMSO- d_6 , 376.48 MHz): δ -116.5 (d, $^5J_{\text{FF}} = 18.2$ Hz, 1F), -124.0 (d, $^5J_{\text{FF}} = 17.9$ Hz, 1F).

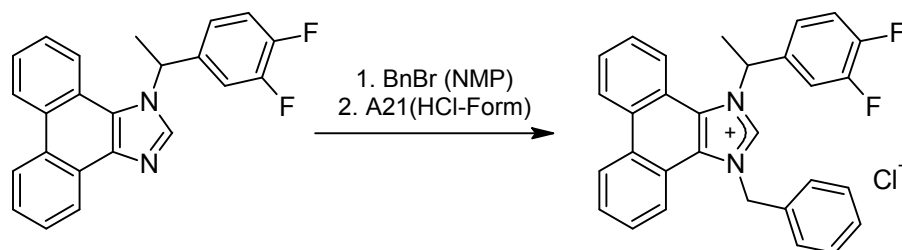
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (DMSO- d_6 , 100.61 MHz): δ 142.1 (NCHN), 129.5, 129.3, 129.0, 128.4, 128.3, 128.3, 128.2, 126.5, 126.2, 124.9, 124.5, 122.7, 122.0, 120.1, 119.8, 119.5, 114.6, 114.3 (ArC), 55.0 (NCH), 53.1 (NCH $_2$), 21.6 (CH $_3$).

Die Kombination von schlechter Löslichkeit und C-F-Kopplung führte dazu, dass nicht alle C-Atome detektiert werden konnten

FT-ICR HR-ESI $^+$ (MeOH):

$m/z = 449.181986$ [M] $^+$, berechnet $m/z = 449.182382$.

5.4.4 1-Benzyl-3-[(3,4-Difluor-phenyl)ethyl]phenanthro[9,10-*d*]imidazoliumchlorid (**46·HCl**)



1.0 g (2.8 mmol) 1-[(3,4-Difluor-phenyl)ethyl]phenanthro[9,10-*d*]imidazol wird mit 5 ml (≈ 42 mmol) Benzylbromid und 3 ml *N*-Methyl-2-pyrrolidon 3 Tage lang bei 80 °C gerührt. Nach Abkühlen wird die Reaktionsmischung mit 20 ml Diethylether versetzt, der weiße Niederschlag abfiltriert und mit 10 ml Diethylether gewaschen. Der Niederschlag wird in einer Mischung aus 10 ml Dichlormethan und 1 ml

Methanol aufgeschlämmt, durch Zugabe von 10 ml Diethylether wieder vollständig ausgefällt und abfiltriert. Das Produkt wird in einer Mischung aus Methanol und Aceton (20:1) aufgelöst und durch eine Säule mit dem Amberlyst A21 Ionentauscher (HCl-Form) geleitet. Nach Entfernen des Lösemittels im Vakuum erhält man 1.31 g von Verbindung **46·HCl** als weißes Pulver. Ein NMR-Spektrum in absolutem DMSO-d₆ deutet auf 0.75 Äquivalente Wasser. Ausbeute: 94 %.

¹H-NMR (DMSO-d₆, 400.13 MHz): δ 10.52 (s, 1H, NCHN), 9.03 (d, ³J = 7.7 Hz, 1H, ArH), 9.01 (d, ³J = 8.1 Hz, 1H, ArH), 8.49 (d, ³J = 8.4 Hz, 1H, ArH), 8.36 (d, ³J = 7.9 Hz, 1H, ArH), 7.65 - 7.84 (m, 5H, ArH), 7.30 - 7.53 (m, 7H, ArH), 6.93 (q, ³J = 6.5 Hz, 1H, NCH), 6.43 (d, ²J = 17.1 Hz, 1H, NCH₂), 6.38 (d, ²J = 17.2 Hz, 1H, NCH₂), 2.20 (d, ³J = 6.6 Hz, 3H, CH₃).

¹⁹F{¹H}-NMR (DMSO-d₆, 376.48 MHz): δ -137.0 (d, ³J_{FF} = 22.4 Hz, 1F), -138.9 (d, ³J_{FF} = 22.5 Hz, 1F).

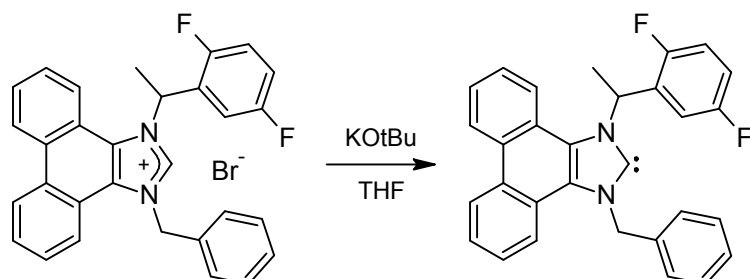
¹³C{¹H}-NMR (DMSO-d₆, 100.61 MHz): δ 150.3 - 151.0 (m, ArC), 147.8 - 148.5 (m, ArC), 141.8 (NCHN), 137.3, 134.3, 129.5, 129.4, 129.0, 128.3, 128.2, 128.2, 128.1, 126.5, 126.5, 126.3, 124.7, 124.5, 123.3, 122.9, 122.7, 120.1, 119.9, 119.5, 118.4, 118.2, 116.0, 115.8 (ArC), 58.9 (NCH), 53.0 (NCH₂), 23.6 (CH₃).

Die Unterscheidung zwischen Singulets und Multipletts war durch die hohe Peakdichte und teilweise Überlagerung nicht möglich.

FT-ICR HR-ESI⁺ (MeOH):

m/z = 449.182009 [M]⁺, berechnet m/z = 449.182382.

5.4.5 1-Benzyl-3-[(2,5-Difluor-phenyl)ethyl]phenanthro[9,10-*d*]imidazolin-2-yliden (45)



Zu einer Mischung von 25 mg (52 μmol) Imidazoliumsalz **45·HCl** in 2 ml THF (abs.) werden 20 mg (0.18 mmol) KO*t*Bu zugegeben und 15 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösemittel und *tert*-Butanol werden im Vakuum entfernt und das Produkt mit C_6D_6 extrahiert. Die Lösung wird über Kanüle direkt in ein NMR-Rohr filtriert und spektroskopisch analysiert.

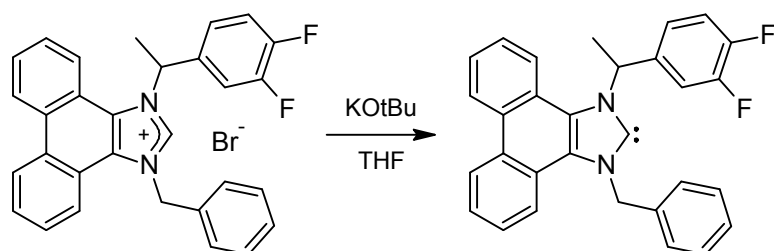
^1H -NMR (C_6D_6 , 400.13 MHz): δ 8.50 (d, $^3J = 8.0$ Hz, 1H, ArH), 8.43 (d, $^3J = 8.4$ Hz, 1H, ArH), 8.36 - 8.40 (m, 1H, ArH), 8.17 - 8.20 (m, 1H, ArH), 7.40 - 7.45 (m, 1H, ArH), 7.16 - 7.33 (m, 4H, ArH), 6.93 - 7.13 (m, 5H, ArH), 6.58 - 6.67 (m, 2H, ArH + NCH), 6.33 - 6.39 (m, 1H, ArH), 6.05 (d, $^2J = 17.1$ Hz, 1H, NCH₂), 6.00 (d, $^2J = 17.0$ Hz, 1H, NCH₂), 2.29 (d, $^3J = 6.7$ Hz, 3H, CH₃).

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , 376.48 MHz): δ -116.6 (d, $^5J_{\text{FF}} = 18.0$ Hz, 1F), -126.6 (d, $^5J_{\text{FF}} = 17.7$ Hz, 1F).

Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und HMBC-NMR-Spektrum sind nur sehr wenige C-Atome sichtbar.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , 100.61 MHz): δ 223 (NCN), 157.2, 138.0, 133.4, 128.3, 127.0, 125.6, 124.6, 124.4, 122.7, 122.2 (ArC), 52.9 (NCH).

5.4.6 1-Benzyl-3-[(3,4-Difluor-phenyl)ethyl]phenanthro[9,10-*d*]imidazolin-2-yliden (46)



Die Durchführung war analog Abschnitt 5.4.5. Dabei wurde ein Gemisch aus Hauptprodukt und zwei Nebenprodukten erhalten (1 : 0.2 : 0.1).

In einem zweiten Versuch wurde darauf geachtet, das Lösemittel möglichst schnell im Vakuum zu entfernen. Der folgende Aufbau ist nicht zwingend, jedoch müssen folgende Faktoren berücksichtigt werden: Wahl großer Gefäße (damit die Lösung nicht in die Vakuumleitung spritzen kann), Druck nicht zu niedrig (sonst zu großes Gasvolumen), große Durchmesser und kurze Wege für das Gas.

In einem großen Schlenkrohr werden 25 mg (52 μ mol) Imidazoliumsalz **46**·HCl in 2 ml THF (abs.) aufgeschlämmt und 20 mg (0.18 mmol) KOtBu zugegeben. Nach 15 Minuten Rühren wird auf das Schlenkrohr im Gegenstrom ein U-förmig gebogenes Rohr aufgesetzt, dessen anderes Ende an ein Auffanggefäß mit separatem Vakuumananschluss angeschlossen ist. Dieses wird in flüssigen Stickstoff getaucht und die gesamte Apparatur möglichst schnell evakuiert. Nachdem das Lösemittel vollständig entfernt ist wird das Produkt mit C₆D₆ extrahiert. Die Lösung wird über Kanüle direkt in ein NMR-Rohr filtriert und spektroskopisch analysiert.

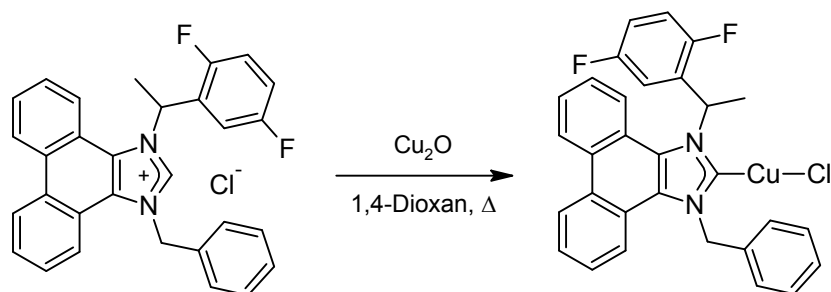
¹H-NMR (C₆D₆, 400.13 MHz): δ 8.45 - 8.49 (m, 1H, ArH), 8.40 - 8.44 (m, 1H, ArH), 8.20 - 8.26 (m, 2H, ArH), 6.94 - 7.37 (m, 10H, ArH), 6.69 - 6.74 (m, 1H, ArH), 6.52 - 6.61 (m, 1H, ArH), 6.08 (s, 2H, NCH₂), 5.98 (br m, 1H, NCH), 2.20 (d, ³J = 6.5 Hz, 3H, CH₃).

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , 376.48 MHz): δ -136.6 (d, $^3J_{\text{FF}} = 21.5$ Hz, 1F), -139.8 (d, $^3J_{\text{FF}} = 21.4$ Hz, 1F).

Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und HMBC-NMR-Spektrum sind nur sehr wenige C-Atome sichtbar.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , 100.61 MHz): δ 224 (NCN), 138.8, 129.4, 128.7, 128.2, 127.6, 126.9, 125.2, 122.6, 115.9 (ArC), 55.5.

5.4.7 Chloro-(1-Benzyl-3-[(2,5-Difluor-phenyl)ethyl]phenanthro[9,10-*d*]-imidazolin-2-yliden)kupfer(I) (47)



300 mg (0.62 mmol) **45·HCl** werden mit 88 mg (0.61 mmol) Kupfer(I)oxid 17 Stunden unter Rückfluss in 10 ml 1,4-Dioxan (abs.) gerührt. Nach Beendigung der Reaktion wird das Lösemittel im Vakuum entfernt, der Rückstand in 10 ml CH_2Cl_2 aufgeschlämmt und über Kanüle filtriert. Der Rückstand wird nochmals mit 5 ml CH_2Cl_2 extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden im Vakuum auf ca. $\frac{1}{4}$ eingengt und das Produkt durch Zugabe von 10 ml Diethylether ausgefällt. Man erhält ein weißes Pulver, das nach Filtration im Vakuum getrocknet wird. Ausbeute: 365 mg.

^1H -NMR (CDCl_3 , 400.13 MHz): δ 8.71 - 8.76 (m, 1H, ArH), 8.66 (d, $^3J = 8.4$ Hz, 1H, ArH), 8.27 - 8.35 (m, 1H, ArH), 8.08 (dd, $^3J = 8.4$ Hz, $^4J = 0.8$ Hz, 1H, ArH), 7.60 - 7.66 (m, 2H, ArH), 7.50 - 7.56 (m, 1H, ArH), 7.38 - 7.43 (m, 1H, ArH), 7.13 - 7.24 (m, 4H, ArH), 6.95 - 7.02 (m, 4H, ArH), 6.72 (q, $^3J = 7.0$ Hz, 1H, NCH), 6.21 (s, 2H, NCH_2), 2.34 (d, $^3J = 7.0$ Hz, 3H, CH_3).

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 376.48 MHz): δ -114.7 (br s, 1F), -122.5 (br s, 1F).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 100.61 MHz): δ 183 (NCN (aus HMBC-Spektrum bestimmt)), 160.5, 158.1, 157.2, 154.8, 135.3, 129.8, 129.4, 129.2, 128.1, 127.9, 127.8, 127.4, 126.7, 126.7, 126.7, 125.7, 124.6, 124.0, 122.2, 121.6, 121.5, 121.2, 117.3, 117.2, 117.1, 117.0, 115.3, 115.3, 115.1, 115.0 (ArC), 57.4 (NCH_2), 53.4 (NCH), 22.0 (CH_3).

Die Unterscheidung zwischen Singulets und Multipletts war durch die hohe Peakdichte und teilweise Überlagerung nicht möglich.

Obwohl die NMR-Spektren des Produktes gut aussehen, weichen die Werte der Elementaranalyse stark ab. Die Werte sprechen für eine 5 %ige Salzverunreinigung.

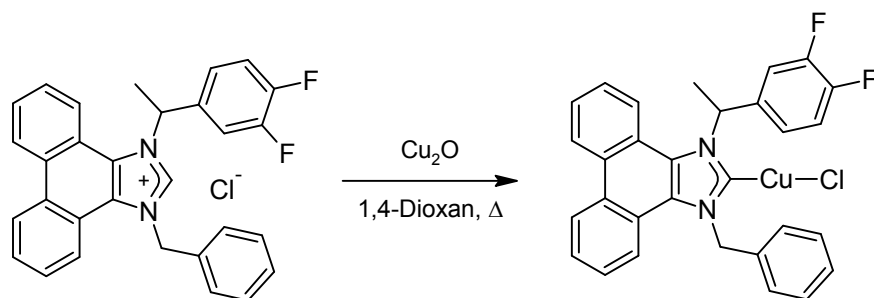
Elementaranalyse ($\text{C}_{30}\text{H}_{22}\text{ClCuF}_2\text{N}_2$, 547.50):

berechnet: C 65.81 % H 4.05 % N 5.12 %

gefunden: C 62.36 % H 3.82 % N 4.62 %

berechnet mit 5 % Salz: C 62.52 % H 3.85 % N 4.86 %

5.4.8 Chloro-(1-Benzyl-3-[(3,4-Difluor-phenyl)ethyl]phenanthro[9,10-*d*]-imidazolin-2-yliden)kupfer(I) (48)



300 mg (0.62 mmol) **46·HCl** werden mit 88 mg (0.61 mmol) Kupfer(I)oxid 19 Stunden unter Rückfluss in 10 ml 1,4-Dioxan (abs.) gerührt. Nach Beendigung der Reaktion wird das Lösemittel im Vakuum entfernt, der Rückstand mehrmals in insgesamt 100 ml CH_2Cl_2 aufgeschlämmt und über Kanüle filtriert. Die vereinigten organischen Phasen werden im Vakuum vom Lösemittel befreit. Man erhält 160 mg des Produktes als weißes Pulver, welches noch mit Lösemittel (CH_2Cl_2 , Dioxan) verunreinigt ist.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400.13 MHz): δ 8.70 - 8.88 (m, 2H, ArH), 8.16 - 8.27 (m, 1H, ArH), 8.03 - 8.43 (br m, 1H, ArH), 7.47 - 7.78 (m, 4H, ArH), 7.05 - 7.39 (m, 8H, ArH), 6.60 - 6.92 (br m, 1H, NCH), 6.32 (br s, 2H, NCH₂), 2.30 - 2.52 (br m, 3H, CH₃).

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 376.48 MHz): δ -134.9 (d, $^3J_{\text{FF}} = 20.6$ Hz, 1F), -137.1 (br m, 1F).

Durch die schlechte Löslichkeit konnte weder ein ^{13}C - noch ein HMBC-Spektrum aufgenommen werden.

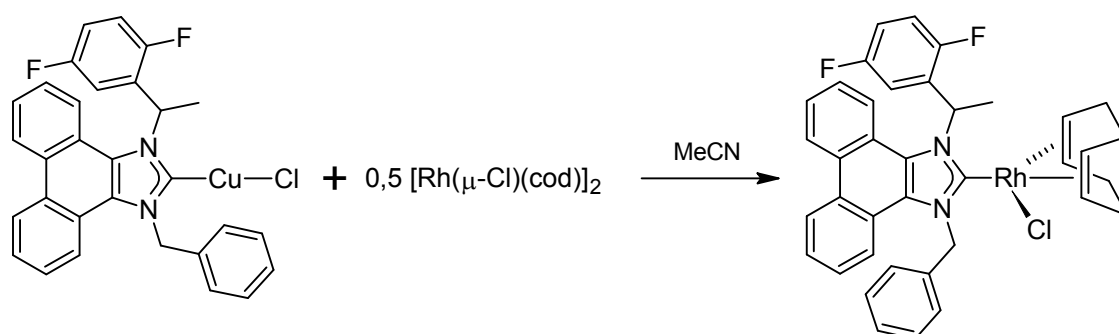
Ein Versuch, das Produkt durch Reaktion von einem Überschuss Imidazoliumsalz mit Cu_2O und anschließendes Waschen mit CH_2Cl_2 darzustellen lieferte ein elementaranalysenreines Produkt.

Elementaranalyse ($\text{C}_{30}\text{H}_{22}\text{ClCuF}_2\text{N}_2$, 547.50):

berechnet: C 65.81 % H 4.05 % N 5.12 %

gefunden: C 65.88 % H 3.82 % N 5.25 %

5.4.9 Chloro(η^4 -1,5-cod)(1-benzyl-3-[(2,5-Difluor-phenyl)ethyl]phenanthro[9,10-*d*]imidazolin-2-yliden)rhodium(I) (49)



15 mg (30 μmol) $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{cod})]_2$ werden mit 33 mg (60 μmol) **47** in 1 ml Acetonitril (abs.) aufgelöst und ca. 1 Stunde bei RT gerührt, wobei das Produkt als gelbes Pulver ausfällt. Dieses wird über Kanüle abfiltriert und ein Mal mit 1 ml Acetonitril (abs.) gewaschen. Das Produkt wird im Vakuum getrocknet. Man erhält

30 mg von Verbindung **49** als gelbes Pulver. Laut ^1H - und ^{19}F -NMR-Spektrum ist das Produkt noch mit einer geringen Menge des Kupferkomplexes verunreinigt.

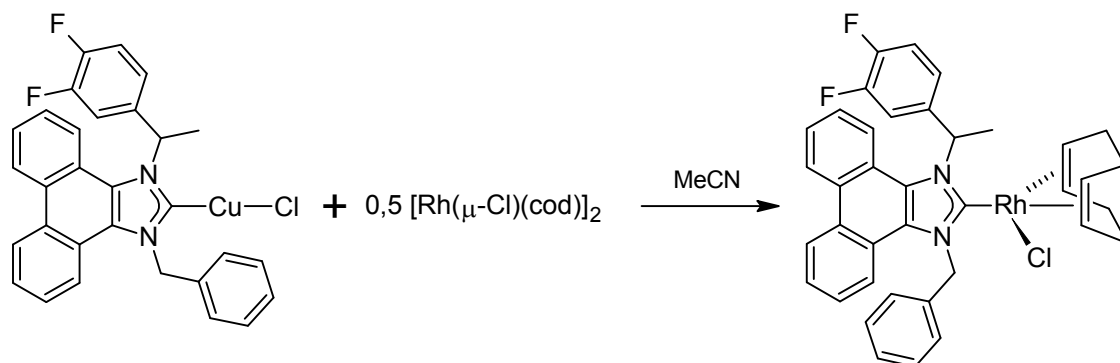
^1H -NMR (CDCl_3 , 400.13 MHz): δ 8.85 - 8.98 (br m, 1H, NCH), 8.74 - 8.81 (m, 2H, ArH), 8.12 (d, $^3J = 8.4$ Hz, 1H, ArH), 7.98 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 1H, ArH), 7.58 - 7.67 (m, 1H, NCH₂), 7.55 - 7.63 (m, 2H, ArH), 7.42 - 7.49 (m, 2H, ArH), 6.99 - 7.39 (br m, $\approx 8\text{H}$ (wegen dem Nebenprodukt nicht eindeutig), ArH), 6.35 (d, $^2J = 17.6$ Hz, 1H, NCH₂), 5.14 - 5.21 (m, 1H, CH_{cod}), 5.06 - 5.14 (m, 1H, CH_{cod}), 3.17 - 3.29 (br m, 1H, CH_{cod}), 3.01 - 3.19 (br m, 1H, CH_{cod}), 2.31 (d, 3H, CH₃), 2.19 - 2.39 (m, 2H, (CH₂)_{cod}), 1.75 - 1.92 (m, 4H, (CH₂)_{cod}), 1.54 - 1.70 (m, 2H, (CH₂)_{cod}).

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 376.48 MHz): δ -117.5 (br m, 1F), -118.2 (br m, 1F).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 100.61 MHz): δ 137.1, 129.2, 129.1, 128.9, 128.8, 128.2, 127.6, 127.4, 126.5, 126.1, 125.8, 125.7, 125.7, 123.9, 123.7, 122.2, 121.1, 120.6, 117.6, 115.8, 115.7, 115.6, 115.5, 115.3, 115.1 (ArC), 99.7 (CH_{cod}), 99.4 (d, $^1J_{\text{Rh-C}} = 6.6$ Hz, CH_{cod}), 69.8 (d, $^1J_{\text{Rh-C}} = 14.1$ Hz, CH_{cod}), 69.2 (d, $^1J_{\text{Rh-C}} = 14.1$ Hz, CH_{cod}), 59.6 (NCH), 55.6 (NCH₂), 32.6 ((CH₂)_{cod}), 32.5 ((CH₂)_{cod}), 28.7 ((CH₂)_{cod}), 28.5 ((CH₂)_{cod}), 19.1 (CH₃).

Die Unterscheidung zwischen Singulett und Multiplett war durch die hohe Peakdichte und teilweise Überlagerung nicht möglich.

5.4.10 Chloro(η^4 -1,5-cod)(1-benzyl-3-[(3,4-Difluor-phenyl)ethyl]phenanthro-[9,10-*d*]imidazolin-2-yliden)rhodium(I) (**50**)



16 mg (32 μmol) $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{cod})]_2$ werden mit 36 mg (66 μmol) **48** in 1 ml Acetonitril (abs.) aufgelöst und ca. 1 Stunde bei RT gerührt, wobei das Produkt als gelbes Pulver ausfällt. Dieses wird über Kanüle abfiltriert und ein Mal mit 1 ml Acetonitril (abs.) gewaschen. Das Produkt wird im Vakuum getrocknet. Man erhält 35 mg von Verbindung **50** als gelbes Pulver. Laut ^1H - und ^{19}F -NMR-Spektrum ist das Produkt noch mit einer geringen Menge des Kupferkomplexes verunreinigt.

^1H -NMR (CDCl_3 , 400.13 MHz): δ 8.71 - 8.76 (m, 2H, ArH), 8.58 (q, $^3J = 6.8$ Hz, 1H, NCH), 8.13 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 1H, ArH), 7.60 - 7.72 (m, 1H, NCH₂), 7.03 - 7.67 (m, ≈ 13 H (wegen dem Nebenprodukt nicht eindeutig), 6.42 (d, $^2J = 17.2$ Hz, 1H, NCH₂), 5.13 - 5.22 (m, 1H, CH_{cod}), 4.99 - 5.09 (m, 1H, CH_{cod}), 3.38 - 3.46 (m, 1H, CH_{cod}), 3.22 - 3.31 (m, 1H, CH_{cod}), 2.14 - 2.40 (m, 2H, (CH₂)_{cod}), 2.28 (d, $^3J = 7.2$ Hz, 3H, CH₃), 1.52 - 1.99 (m, 6H, (CH₂)_{cod}).

Die Methylen-Signale des cod-Liganden haben, bedingt durch die Verunreinigung, insgesamt ein etwas zu hohes Gesamtintegral.

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 376.48 MHz): δ -135.5 (d, $^3J_{\text{FF}} = 21.1$ Hz, 1F), -139.3 (d, $^3J_{\text{FF}} = 21.4$ Hz, 1F).

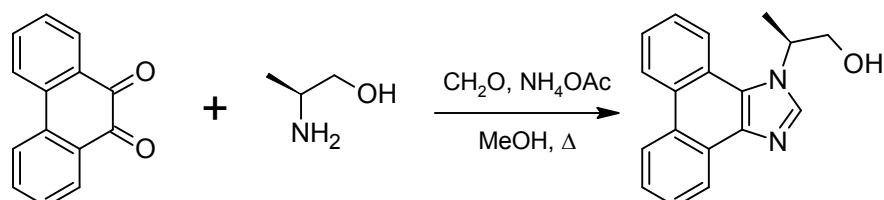
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 100.61 MHz): δ 195.1 (d, $^1J_{\text{Rh-C}} = 52.0$ Hz, NCN), 139.1, 137.1, 130.1129.1, 129.0, 128.7, 127.7, 127.6, 127.6, 127.6, 127.4, 126.5, 126.1, 126.0, 125.9, 125.8, 125.7, 125.6, 124.9, 123.7, 123.7, 123.6, 122.2, 121.3, 121.1,

120.5, 118.2, 118.0, 114.7, 114.5 (ArC), 99.94 (d, $^1J_{\text{Rh-C}} = 6.8$ Hz, CH_{cod}), 98.9 (d, $^1J_{\text{Rh-C}} = 6.9$ Hz, CH_{cod}), 69.5 (d, $^1J_{\text{Rh-C}} = 14.1$ Hz, CH_{cod}), 69.4 (d, $^1J_{\text{Rh-C}} = 6.8$ Hz, CH_{cod}), 61.7 (NCH), 55.6 (NCH₂), 33.2 ($(\text{CH}_2)_{\text{cod}}$), 31.9 ($(\text{CH}_2)_{\text{cod}}$), 29.1 ($(\text{CH}_2)_{\text{cod}}$), 28.1 ($(\text{CH}_2)_{\text{cod}}$), 18.8 (CH_3).

Die Unterscheidung zwischen Singulets und Multipletts war durch die hohe Peakdichte und teilweise Überlagerung nicht möglich.

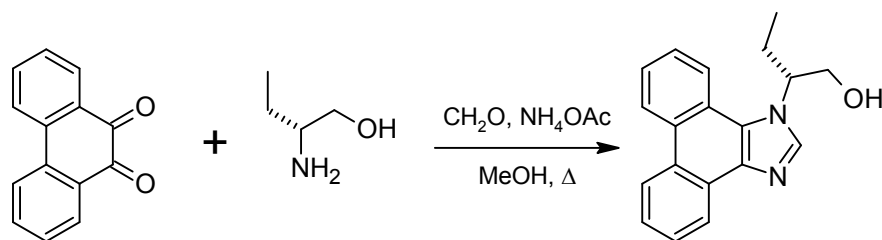
5.5 Ether- und Hydroxy-funktionalisierte NHCs

5.5.1 2-Phenanthro[9,10-*d*]imidazol-1-yl-propanol (54)



700 mg (9.3 mmol) (*S*)-Alaninol werden in 20 ml Methanol gelöst. Zu der Lösung werden 9,10-Phenanthrenchinon (970 mg, 4.7 mmol), Paraformaldehyd (280 mg, 9.3 mmol) und Ammoniumacetat (720 mg, 9.4 mmol) zugegeben und 5 Stunden unter Rückfluss gerührt. Nach beendeter Reaktion wird das Lösemittel im Vakuum entfernt, der Rückstand in 20 ml Chloroform aufgeschlämmt und mit einem Gemisch aus 25 ml Wasser und 5 ml Ammoniaklösung (konz.) gewaschen. Das Lösemittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand mit 5 ml Aceton versetzt, woraufhin das gewünschte Produkt als gelbliches Pulver ausfällt. Nach langem Rühren wird dieses abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Man erhält 815 mg (63 %) des Produktes als helles Pulver. (nicht optimiert!)

¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 400.13 MHz): δ 8.95 (d, ³*J* = 7.9 Hz, 1H, ArH), 8.83 (d, ³*J* = 8.2 Hz, 1H, ArH), 8.56 (dd, ³*J* = 7.9 Hz, ⁴*J* = 1.1 Hz, 1H, ArH), 8.47 (dd, ³*J* = 8.6 Hz, ⁴*J* = 1.0 Hz, 1H, ArH), 8.39 (s, 1H, NCHN), 7.59 - 7.76 (m, 4H, ArH), 5.27 - 5.36 (m, 1H, NCH), 5.23 (t, ³*J* = 5.5 Hz, 1H, OH), 3.95 - 4.03 (m, 1H, CH₂OH), 3.83 - 3.91 (m, 1H, CH₂OH), 1.67 (t, ³*J* = 6.7 Hz, 3H, CH₃).

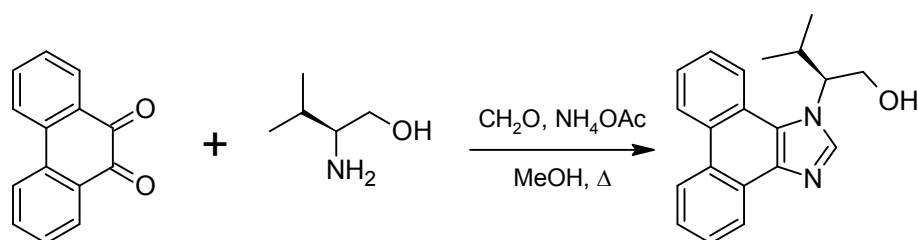
5.5.2 2-Phenanthro[9,10-*d*]imidazol-1-yl-butanol (53)

2.15 g (24 mmol) (*R*)-2-Aminobutanol werden in 30 ml Methanol gelöst. Zu der Lösung werden 9,10-Phenanthrenchinon (2.5 g, 12 mmol), Paraformaldehyd (0.72 g, 24 mmol) und Ammoniumacetat (1.9 g, 25 mmol) zugegeben und 3 Stunden unter Rückfluss gerührt. Nach beendeter Reaktion wird das Lösemittel im Vakuum entfernt, der Rückstand in 70 ml Chloroform aufgeschlämmt und zwei Mal mit gesättigter NaCl-Lösung (brine) gewaschen. Das Lösemittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand mit 5 ml Acetonitril versetzt, woraufhin das gewünschte Produkt als gelbliches Pulver ausfällt. Nach langem Rühren wird dieses abfiltriert, noch drei Mal mit je 3 ml Acetonitril gewaschen und im Vakuum getrocknet. Man erhält 2.89 g (83 %) des Produktes als helles Pulver.

¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 400.13 MHz): δ 8.93 (d, ³*J* = 7.6 Hz, 1H, *ArH*), 8.81 (d, ³*J* = 8.4 Hz, 1H, *ArH*), 8.59 (dd, ³*J* = 8.0 Hz, ⁴*J* = 1.2 Hz, 1H, *ArH*), 8.51 (d, ³*J* = 8.2 Hz, 1H, *ArH*), 8.41 (s, 1H, *NCHN*), 7.58 - 7.75 (m, 4H, *ArH*), 5.20 (t, ³*J* = 5.4 Hz, 1H, *OH*), 5.13 - 5.20 (m, 1H, *NCH*), 3.98 - 4.06 (m, 1H, *CH*₂*OH*), 3.89 - 3.96 (m, 1H, *CH*₂*OH*), 2.03 - 2.20 (m, 2H, *CH*₂*CH*₃), 0.90 (t, ³*J* = 7.4 Hz, 3H, *CH*₃).

¹³C{¹H}-NMR (DMSO-*d*₆, 100.61 MHz): δ 140.5 (*NCHN*), 137.1, 128.2, 127.3, 127.2, 127.2, 127.0, 125.2, 125.2, 124.8, 124.4, 123.4, 123.1, 121.7, 121.2 (*ArC*), 62.9 (*CH*₂*OH*), 60.5 (*NCH*), 24.4 (*CH*₂*CH*₃), 10.1 (*CH*₂*CH*₃)

5.5.3 3-Methyl-2-phenanthro[9,10-*d*]imidazol-1-yl-butanol (55)

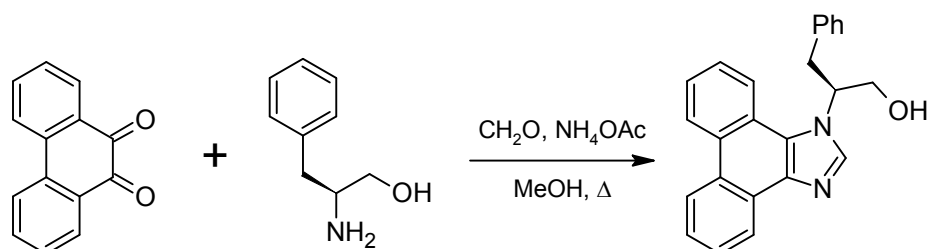


Wie in 5.5.1 beschrieben, wird Phenanthrenchinon mit (*R*)-Valinol umgesetzt. Das Produkt kann aus Acetonitril umkristallisiert werden.

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 400.13 MHz): δ 8.94 (d, $^3J = 7.9$ Hz, 1H, ArH), 8.82 (d, $^3J = 8.2$ Hz, 1H, ArH), 8.56 (dd, $^3J = 7.9$ Hz, $^4J = 1.1$ Hz, 1H, ArH), 8.52 (d, $^3J = 8.1$ Hz, 1H, ArH), 8.41 (s, 1H, NCHN), 7.58 - 7.75 (m, 4H, ArH), 5.09 (t, $^3J = 5.1$ Hz, 1H, OH), 4.97 - 5.04 (m, 1H, NCH), 4.08 - 4.18 (m, 1H, CH_2OH), 3.96 - 4.04 (m, 1H, CH_2OH), 2.40 - 2.50 (m, 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.08 (t, $^3J = 6.6$ Hz, 3H, CH_3), 0.82 (t, $^3J = 6.6$ Hz, 3H, CH_3).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (DMSO- d_6 , 100.61 MHz): δ 141.0 (NCHN), 136.9, 128.3, 127.2, 127.2, 127.2, 127.0, 125.5, 125.2, 124.8, 124.5, 123.4, 123.3, 121.7, 121.2 (ArC), 64.9, 60.9, 30.4 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 19.4 (CH_3), 18.9 (CH_3).

5.5.4 2-Phenanthro[9,10-*d*]imidazol-1-yl-phenylpropanol (56)



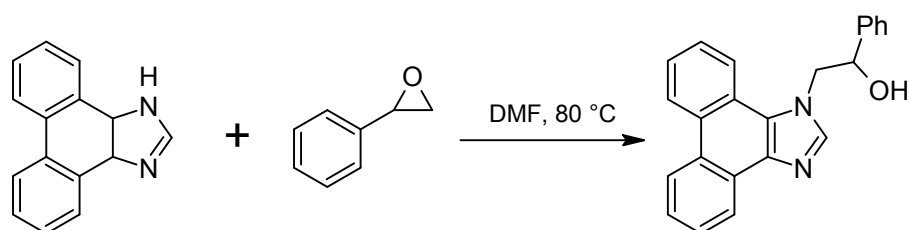
Wie in 5.5.1 beschrieben, wird Phenanthrenchinon mit (*R*)-Phenylalaninol umgesetzt. Das Produkt kann aus Acetonitril umkristallisiert werden.

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 400.13 MHz): δ 8.91 (d, $^3J = 8.1$ Hz, 1H, ArH), 8.79 (d, $^3J = 8.2$ Hz, 1H, ArH), 8.51 (dd, $^3J = 8.0$ Hz, $^4J = 1.2$ Hz, 1H, ArH), 8.46 - 8.50 (m, 1H, ArH), 8.48 (s, 1H, NCHN), 7.56 - 7.72 (m, 4H, ArH), 7.23 - 7.28 (m, 2H, ArH),

7.12 - 7.18 (m, 2H, ArH), 7.04 - 7.09 (m, 1H, ArH), 5.56 - 5.65 (m, 1H, NCH), 5.29 (t, $^3J = 5.3$ Hz, 1H, OH), 3.91 - 4.02 (m, 2H, CH₂OH), 3.47 (d, $^3J = 8.1$ Hz, 2H, CH₂Ph).

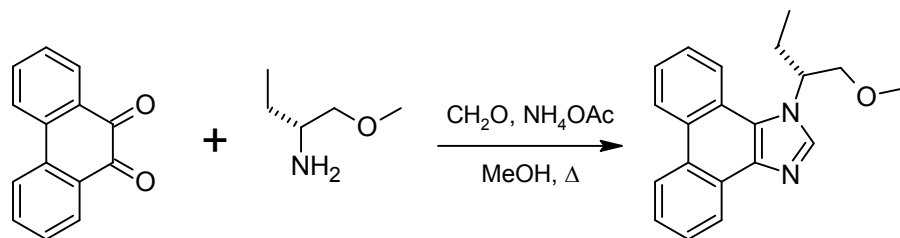
¹³C{¹H}-NMR (DMSO-d₆, 100.61 MHz): δ 140.8 (NCHN), 137.5, 137.0, 129.0, 128.3, 128.1, 127.2, 127.1, 127.1, 127.0, 126.4, 125.2, 125.1, 124.8, 124.4, 123.4, 123.1, 121.7, 121.0 (ArC), 63.1, 60.0, 36.8 (CH₂Ph).

5.5.5 2-Phenanthro[9,10-*d*]imidazol-1-yl-1-phenylethanol (57)



1H-Phenanthro[9,10-*d*]imidazol wird mit einem Äquivalent Phenyloxiran über Nacht bei 80 °C in Dimethylformamid gerührt. Das Produkt kann mit Acetonitril gewaschen oder aus diesem umkristallisiert werden.

¹H-NMR (DMSO-d₆, 400.13 MHz): δ 8.96 (d, $^3J = 8.0$ Hz, 1H, ArH), 8.85 (d, $^3J = 8.3$ Hz, 1H, ArH), 8.53 (dd, $^3J = 7.8$ Hz, $^4J = 1.2$ Hz, 1H, ArH), 8.52 (d, $^3J = 8.0$ Hz, 1H, ArH), 7.99 (s, 1H, NCHN), 7.59 - 7.83 (m, 4H, ArH), 7.28 - 7.44 (m, 5H, ArH), 5.84 (d, $^3J = 4.5$ Hz, 1H, CHOH), 5.02 - 5.09 (m, 1H, CHOH), 4.90 (dd, $^3J = 4.7$ Hz, $^2J = 14.6$ Hz, 1H, NCH₂), 4.79 (dd, $^3J = 8.3$ Hz, $^2J = 14.7$ Hz, 1H, NCH₂).

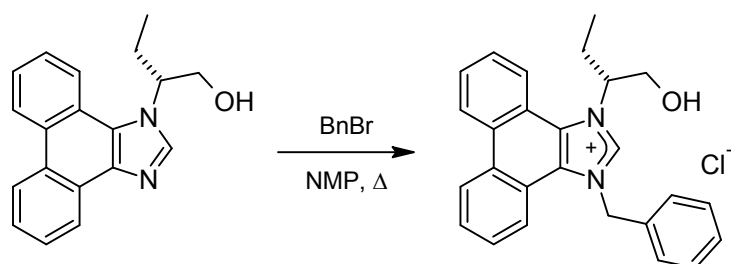
5.5.6 1-(1-Methoxymethyl-propyl)-1H-phenanthro[9,10-*d*]imidazol (58)

0.55 g (5.3 mmol) (*R*)-1-Methoxymethyl-propylamin werden in 30 ml Methanol gelöst. Zu der Lösung werden 9,10-Phenanthrenchinon (1.1 g, 5.3 mmol), Paraformaldehyd (0.32 g, 11 mmol) und Ammoniumacetat (0.81 g, 11 mmol) zugegeben und 3 Stunden unter Rückfluss gerührt. Nach beendeter Reaktion wird das Lösemittel im Vakuum entfernt, der Rückstand in einer Mischung aus 30 ml Dichlormethan, 40 ml Wasser und 10 ml Ammoniaklösung (konz.) aufgeschlämmt. Die organische Phase wird abgetrennt und die wässrige noch drei Mal mit je 30 ml CH_2Cl_2 extrahiert. Die vereinten organischen Phasen werden drei Mal mit je 30 ml brine gewaschen. Das Lösemittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand mit 2 ml Acetonitril versetzt, woraufhin das gewünschte Produkt als gelbliches Pulver ausfällt. Nach langem Rühren wird dieses abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Man erhält 1.02 g (63 %) des Produktes als helles Pulver.

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO-d_6 , 400.13 MHz): δ 8.95 (d, $^3J = 8.4$ Hz, 1H, *ArH*), 8.82 (d, $^3J = 8.3$ Hz, 1H, *ArH*), 8.56 (dd, $^3J = 7.9$ Hz, $^4J = 1.1$ Hz, 1H, *ArH*), 8.49 (d, $^3J = 8.1$ Hz, 1H, *ArH*), 8.41 (s, 1H, *NCHN*), 7.59 - 7.75 (m, 4H, *ArH*), 5.29 - 5.38 (m, 1H, *NCH*), 3.99 (dd, $^2J = 10.4$ Hz, $^3J = 6.8$ Hz, 1H, CH_2OMe), 3.85 (dd, $^2J = 10.5$ Hz, $^3J = 4.2$ Hz, 1H, CH_2OMe), 3.24 (s, 3H, OCH_3), 2.04 - 2.14 (m, 2H, CH_2CH_3), 0.90 (t, $^3J = 7.4$ Hz, 3H, CH_3).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (DMSO-d_6 , 100.61 MHz): δ 140.4 (*NCHN*), 137.2, 128.3, 127.3, 127.2, 127.2, 127.1, 125.3, 125.2, 124.9, 124.5, 123.4, 123.0, 121.8, 121.1 (*ArC*), 73.4 (CH_2OCH_3), 58.4 (OCH_3), 58.2 (*NCH*), 24.9 (CH_2CH_3), 9.9 (CH_2CH_3).

5.5.7 1-Benzyl-3-(1-hydroxymethyl-propyl)-3H-phenanthro[9,10-*d*]-imidazoliumchlorid (62)



1.0 g (3.4 mmol) 2-Phenanthro[9,10-*d*]imidazol-1-yl-butanol (**53**) wird mit 5 ml (≈ 42 mmol) Benzylbromid, 3 ml *N*-Methyl-2-pyrrolidon und einer Spatelspitze NaI 3 Tage lang bei 70 °C gerührt. Nach Abkühlen wird die Reaktionsmischung mit 20 ml Diethylether versetzt und gründlich gerührt. Der weiße Niederschlag wird abfiltriert und noch zwei Mal mit jeweils 20 ml Diethylether gewaschen. Nach Filtration und Trocknung erhält man 1.53 g des verunreinigten Imidazoliumbromids. Von diesem werden 0.5 g in Dichlormethan aufgeschlämmt, die Suspension auf eine Säule mit dem Amberlyst A21 Ionentauscher (HCl-Form) aufgetragen und mit CH₂Cl₂ eluiert. Nach Entfernen des Lösemittels im Vakuum wird das rohe Imidazoliumchlorid aus 2-Propanol umkristallisiert. Man erhält 0.31 g des Produktes als weißes Pulver. Ausbeute (hochgerechnet): 0.95 g (66 %)

Durch vorsichtiges Einengen der 2-Propanol-Lösung können weitere 50 mg gewonnen werden. Die hochgerechnete Gesamtausbeute liegt somit bei 1.1 g (77 %).

¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 400.13 MHz): δ 10.41 (s, 1H, NCHN), 9.08 (d, ³*J* = 9.6 Hz, 1H, ArH), 9.01 (d, ³*J* = 8.4 Hz, 1H, ArH), 8.74 (d, ³*J* = 9.3 Hz, 1H, ArH), 8.33 (d, ³*J* = 8.2 Hz, 1H, ArH), 7.85 - 7.95 (m, 2H, ArH), 7.73 - 7.80 (m, 1H, ArH), 7.63 - 7.70 (m, 1H, ArH), 7.27 - 7.45 (m, 5H, ArH), 6.40 (d, ²*J* = 17.4 Hz, 1H, NCH₂), 6.35 (d, ²*J* = 17.5 Hz, 1H, NCH₂), 5.60 - 5.70 (m, 2H, OH + NCH), 4.00 - 4.15 (m, 2H, CH₂OH), 2.20 - 2.35 (m, 2H, CH₂CH₃), 1.09 (t, ³*J* = 7.5 Hz, 3H, CH₃).

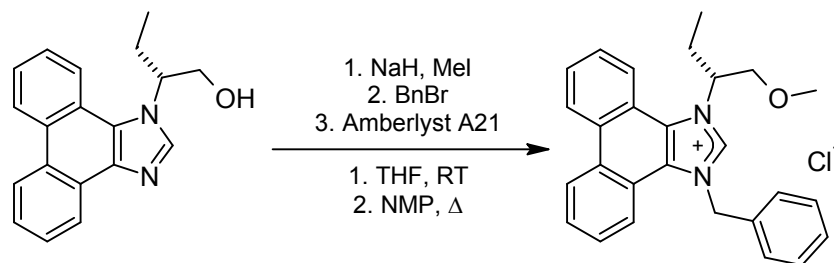
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (DMSO- d_6 , 100.61 MHz): δ 141.7, 134.3, 129.6, 129.2, 129.1, 128.7, 128.2, 128.1, 128.1, 128.1, 126.8, 126.2, 125.7, 124.8, 124.5, 122.8, 122.5, 120.7, 119.9 (ArC), 63.5, 60.8, 52.7, 23.7 (CH_2CH_3), 10.0 (CH_3).

Elementaranalyse ($\text{C}_{26}\text{H}_{25}\text{ClON}_2$, 416.94):

berechnet: C 74.90 % H 6.04 % N 6.72 %

gefunden: C 74.80 % H 5.90 % N 6.87 %

5.5.8 1-Benzyl-3-(1-methoxymethyl-propyl)-3H-phenanthro[9,10-*d*]-imidazoliumchlorid (59)



Zu einer Suspension von 0.2 g NaH (60 %ig, 5 mmol) in 10 ml THF (abs.) wird eine Lösung von 1.0 g (3.4 mmol) 2-Phenanthro[9,10-*d*]imidazol-1-yl-butanol (**53**), gelöst in 80 ml THF (abs.), langsam zugetropft. Die Suspension wird bis zur Beendigung der Wasserstoffentwicklung gerührt (ca. 30 Minuten). Zu der Mischung werden 0.4 ml (6 mmol) Iodmethan zugegeben und ca. 3 Stunden bei RT gerührt. Das Lösemittel und überschüssiges Iodmethan werden im Vakuum entfernt. Zu dem Feststoff werden 5 ml (≈ 42 mmol) Benzylbromid, 3 ml *N*-Methyl-2-pyrrolidon und 1 ml Diisopropylethylamin (Hünig-Base) zugegeben und bei 70 °C 3 Tage gerührt. Nach Abkühlen wird die Reaktionsmischung mit 20 ml Diethylether versetzt und gründlich gerührt. Der weiße Niederschlag wird abfiltriert und noch zwei Mal mit jeweils 20 ml Diethylether gewaschen. Nach Filtration und Trocknung erhält man 3.07 g des verunreinigten Imidazoliumbromids. Von diesem werden 0.5 g in Dichlormethan aufgeschlämmt, die Suspension auf eine Säule mit dem Amberlyst A21 Ionentauscher (HCl-Form) aufgetragen und mit CH_2Cl_2 eluiert. Nach Entfernen des Lösemittels im Vakuum

wird das rohe Imidazoliumchlorid aus 2-Propanol umkristallisiert. Durch vorsichtiges Einengen der 2-Propanol-Lösung kann weiteres Produkt gewonnen werden. Beide Chargen sind noch mit Diisopropylethylammoniumchlorid verunreinigt und werden deswegen in CH_2Cl_2 gelöst und mit Wasser gewaschen. Nach Phasentrennung und Entfernen des Lösemittels im Vakuum, erhält man 0.23 g des Produktes als weißes Pulver. Laut NMR- und Elementaranalyse enthält das Produkt noch 0.5 Äquivalente CH_2Cl_2 , welches nicht im Vakuum entfernt werden konnte. Die hochgerechnete Gesamtausbeute beträgt somit 86 %. (nicht optimiert!)

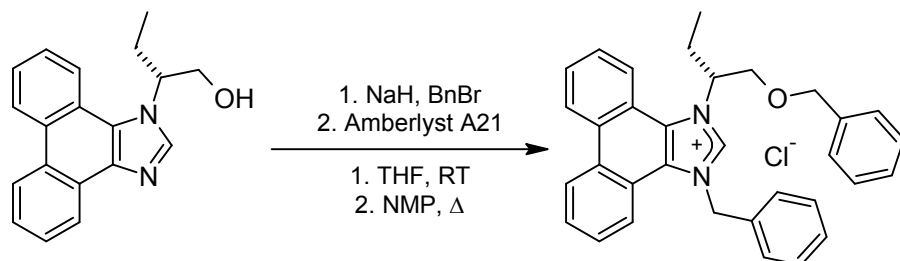
$^1\text{H-NMR}$ (DMSO-d_6 , 400.13 MHz): δ 10.37 (s, 1H, NCHN), 9.07 - 9.13 (m, 1H, ArH), 9.03 (d, $^3J = 8.1$ Hz, 1H, ArH), 8.69 - 8.76 (m, 1H, ArH), 8.37 (d, $^3J = 7.6$ Hz, 1H, ArH), 7.87 - 7.96 (m, 2H, ArH), 7.76 - 7.82 (m, 1H, ArH), 7.66 - 7.72 (m, 1H, ArH), 7.23 - 7.42 (m, 5H, ArH), 6.38 (s, 2H, NCH_2), 5.77 - 5.86 (m, 1H, NCH), 4.10 (dd, $^2J = 10.8$ Hz, $^3J = 5.6$ Hz, 1H, CH_2OMe), 3.98 (dd, $^2J = 10.8$ Hz, $^3J = 3.4$ Hz, 1H, CH_2OMe), 3.32 (s, 3H, OCH_3), 2.22 - 2.34 (m, 2H, CH_2CH_3), 1.10 (t, $^3J = 7.4$ Hz, 3H, CH_2CH_3).

Elementaranalyse ($\text{C}_{27}\text{H}_{27}\text{ClON}_2 \cdot 0.5 \text{CH}_2\text{Cl}_2$, 473.43):

berechnet: C 69.77 % H 5.96 % N 5.92 %

gefunden: C 69.89 % H 6.16 % N 5.75 %

5.5.9 1-Benzyl-3-(1-benzyloxymethyl-propyl)-3H-phenanthro[9,10-*d*]-imidazoliumchlorid (65)

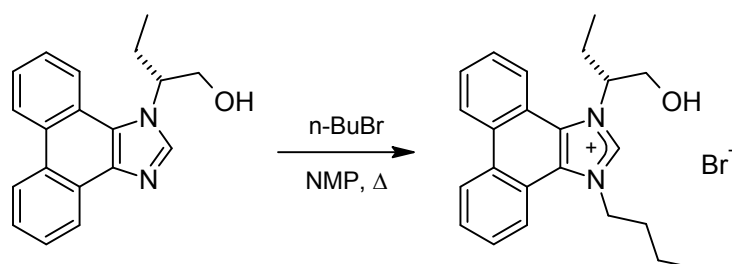


Das Produkt kann mit der in Abschnitt 5.5.8 beschriebenen Methode hergestellt werden.

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 400.13 MHz): δ 10.17 (s, 1H, NCHN), 9.06 - 9.11 (m, 1H, ArH), 9.03 (d, $^3J = 8.0$ Hz, 1H, ArH), 8.69 - 8.76 (m, 1H, ArH), 8.35 (d, $^3J = 7.7$ Hz, 1H, ArH), 7.87 - 7.94 (m, 2H, ArH), 7.76 - 7.82 (m, 1H, ArH), 7.66 - 7.72 (m, 1H, ArH), 7.22 - 7.36 (m, 5H, ArH), 7.11 - 7.18 (m, 5H, ArH), 6.33 (s, 2H, NCH₂), 5.80 - 5.88 (m, 1H, NCH), 4.56 (d, $^2J = 12.0$ Hz, 1H, OCH₂Ph), 4.51 (d, $^2J = 12.0$ Hz, 1H, OCH₂Ph), 4.17 (dd, $^2J = 10.8$ Hz, $^3J = 5.0$ Hz, 1H, CH₂OBn), 4.09 (dd, $^2J = 10.8$ Hz, $^3J = 3.3$ Hz, 1H, CH₂OBn), 2.26 - 2.37 (m, 2H, CH₂CH₃), 1.10 (t, $^3J = 7.4$ Hz, 3H, CH₂CH₃).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (DMSO- d_6 , 100.61 MHz): δ 141.3, 137.5, 134.1, 129.7, 129.3, 129.1, 128.7, 128.3, 128.2, 128.1, 127.5, 127.4, 126.8, 126.1, 125.7, 124.8, 124.5, 122.7, 122.5, 120.5, 119.8 (ArC), 72.2 (OCH₂Ph), 68.8 (OCH₂CH), 61.4 (NCH), 52.8 (NCH₂), 24.0 (CH₂CH₃), 9.8 (CH₃).

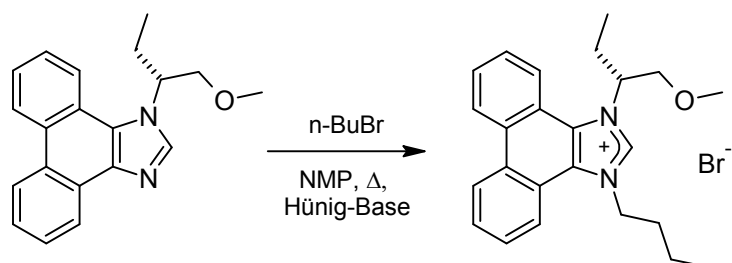
5.5.10 1-Butyl-3-(1-hydroxymethyl-propyl)-3H-phenanthro[9,10-*d*]-imidazoliumbromid (63)



1.0 g (3.4 mmol) 2-Phenanthro[9,10-*d*]imidazol-1-yl-butanol wird mit 5 ml 1-Brombutan (≈ 47 mmol) und 2 ml *N*-Methyl-2-pyrrolidon versetzt und für 3 Tage bei 100 °C gerührt. Nach Abkühlen wird das Produkt vollständig mit Diethylether ausgefällt und nach dem Abfiltrieren mit heißem Aceton gewaschen. (nicht optimiert!)

¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 400.13 MHz): δ 9.91 (s, 1H, NCHN), 9.09 - 9.15 (m, 2H, ArH), 8.66 - 8.72 (m, 1H, ArH), 8.55 (d, ³*J* = 7.7 Hz, 1H, ArH), 7.87 - 7.97 (m, 4H, ArH), 5.54 - 5.62 (m, 1H, NCH), 5.0 - 5.5 (br m, 1H, OH), 5.02 (t, ³*J* = 7.2 Hz, 2H, NCH₂), 4.03 (dd, ²*J* = 12.1 Hz, ³*J* = 4.8 Hz, 1H, CH₂OH), 3.98 (dd, ²*J* = 12.0 Hz, ³*J* = 3.6 Hz, 1H, CH₂OH), 2.13 - 2.27 (m, 2H, CH₂), 1.94 - 2.06 (m, 2H, CH₂), 1.39 - 1.50 (m, 2H, CH₂), 1.03 (t, ³*J* = 7.4 Hz, 3H, CH₃), 0.95 (t, ³*J* = 7.4 Hz, 3H, CH₃).

5.5.11 1-Butyl-3-(1-methoxymethyl-propyl)-3H-phenanthro[9,10-*d*]-imidazoliumchlorid (64)

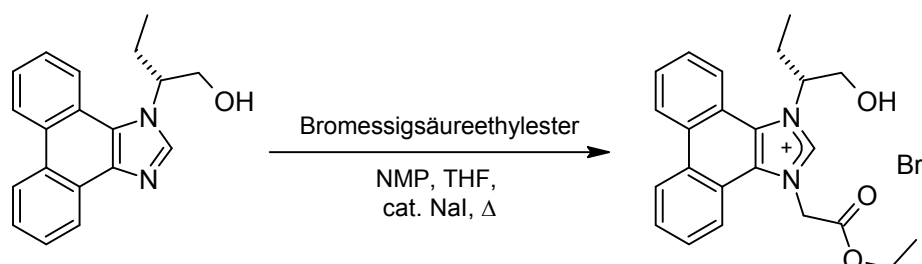


0.7 g (2.3 mmol) 1-(1-Methoxymethyl-propyl)-1H-phenanthro[9,10-*d*]imidazol werden mit 1.3 ml (12 mmol) 1-Brombutan, 2 ml *N*-Methyl-2-pyrrolidon und 2 ml Diisopropylethylamin (Hünig-Base) versetzt und für 3 Tage bei 80 °C gerührt.

Nach Abkühlen wird das Produkt vollständig mit Diethylether ausgefällt und abfiltriert. Zum Abtrennen des Ammoniumsalzes wird das Gemisch in CH_2Cl_2 gelöst und mehrmals mit Wasser gewaschen. (nicht optimiert!)

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO-d_6 , 400.13 MHz): δ 9.93 (s, 1H, NCHN), 9.08 - 9.15 (m, 2H, ArH), 8.66 - 8.71 (m, 1H, ArH), 8.56 (d, $^3J = 7.9$ Hz, 1H, ArH), 7.87 - 7.97 (m, 4H, ArH), 5.69 - 5.79 (m, 1H, NCH), 4.96 - 5.10 (m, 2H, NCH_2), 4.04 (dd, $^2J = 10.8$ Hz, $^3J = 6.0$ Hz, 1H, CH_2OMe), 3.92 (dd, $^2J = 10.9$ Hz, $^3J = 3.4$ Hz, 1H, CH_2OMe), 3.28 (s, 3H, OCH_3), 2.16 - 2.25 (m, 2H, CH_2), 1.95 - 2.04 (m, 2H, CH_2), 1.34 - 1.44 (m, 2H, CH_2), 1.02 (t, $^3J = 7.4$ Hz, 3H, CH_3), 0.93 (t, $^3J = 7.4$ Hz, 3H, CH_3).

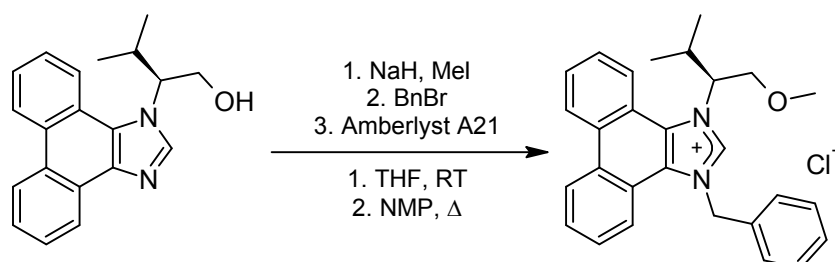
5.5.12 1-Ethoxycarbonylmethyl-3-(1-hydroxymethyl-propyl)-3H-phenanthro[9,10-*d*]imidazoliumbromid (60)



0.5 g (1.7 mmol) 2-Phenanthro[9,10-*d*]imidazol-1-yl-butanol warden mit 0.6 ml (5 mmol) Bromessigsäureethylester, 2 ml *N*-Methyl-2-pyrrolidon, 2 ml THF und einer katalytischen Menge NaI versetzt und 3 Tage bei 60 °C gerührt. Nach Abkühlen wird das Produkt vollständig mit Diethylether ausgefällt und abfiltriert. (nicht optimiert!)

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO-d_6 , 400.13 MHz): δ 10.10 (s, 1H, NCHN), 9.04 - 9.13 (m, 2H, ArH), 8.65 - 8.72 (m, 1H, ArH), 8.21 - 8.28 (m, 1H, ArH), 7.82 - 7.94 (m, 4H, ArH), 6.20 (d, $^2J = 18.4$ Hz, 1H, NCH_2), 6.12 (d, $^2J = 18.4$ Hz, 1H, NCH_2), 5.58 - 5.68 (m, 1H, NCH), 5.3 - 5.6 (br m, 1H, OH), 4.26 (q, $^3J = 6.9$ Hz, 2H, OCH_2CH_3), 3.99 - 4.11 (m, 2H, CH_2OH), 2.09 - 2.28 (m, 2H, CH_2), 1.21 (t, $^3J = 7.1$ Hz, 3H, CH_3), 1.01 (t, $^3J = 7.4$ Hz, 3H, CH_3).

5.5.13 1-Benzyl-3-(1-methoxymethyl-2-methyl-propyl)-3H-phenanthro[9,10-*d*]imidazoliumchlorid (61)



0.13 g NaH (3.3 mmol, 60 %ig) werden in 30 ml THF (abs.) aufgeschlämmt. Zu der Suspension wird eine Lösung von 0.97 g (3.2 mmol) 3-Methyl-2-phenanthro[9,10-*d*]imidazol-1-yl-butanol in 60 ml THF langsam zugetropft und eine Stunde bei RT gerührt. Danach werden 0.2 ml (3.2 mmol) Iodmethan zugegeben und weitere 3 Stunden gerührt. Nach beendeter Reaktion wird das Lösemittel im Vakuum entfernt. 0.7 ml (6 mmol) Benzylbromid und 1 ml *N*-Methyl-2-pyrrolidon werden zugegeben und die Mischung drei Tage bei 70 °C gerührt. Eine Probe wird durch eine Säule mit dem Amberlyst A21 Ionentauscher (HCl-Form) laufen lassen und aus Isopropanol umkristallisiert.

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 400.13 MHz): δ 10.37 (s, 1H, NCHN), 9.08 - 9.13 (m, 1H, ArH), 9.04 (d, $^3J = 8.2$ Hz, 1H, ArH), 8.73 - 8.79 (m, 1H, ArH), 8.39 (d, $^3J = 8.1$ Hz, 1H, ArH), 7.88 - 7.95 (m, 2H, ArH), 7.77 - 7.83 (m, 1H, ArH), 7.67 - 7.73 (m, 1H, ArH), 7.23 - 7.43 (m, 5H, ArH), 6.36 (s, 2H, NCH₂), 5.63 - 5.70 (m, 1H, NCH), 4.18 (dd, $^2J = 11.0$ Hz, $^3J = 6.5$ Hz, 1H, CH₂OMe), 3.98 (dd, $^2J = 10.8$ Hz, $^3J = 2.7$ Hz, 1H, CH₂OMe), 3.32 (s, 3H, OCH₃), 2.57 - 2.68 (m, 1H, CH(CH₃)₂), 1.19 (d, $^3J = 6.7$ Hz, 3H, CH₃), 1.06 (d, $^3J = 6.7$ Hz, 3H, CH₃).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (DMSO- d_6 , 100.61 MHz): δ 141.9 (NCN), 134.2, 129.8, 129.3, 129.2, 128.8, 128.3, 128.3, 127.0, 126.1, 125.6, 125.0, 124.5, 122.6, 122.6, 120.5, 119.9, 119.5, 69.9, 65.5, 58.6, 52.9, 30.1 (CH(CH₃)₂), 19.2 (CH₃), 18.0 (CH₃).

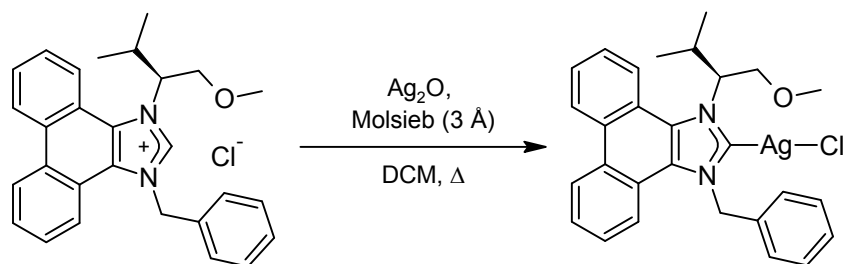
Durch Signalüberlagerungen kann das Signal eines C-Atoms nicht detektiert werden.

Elementaranalyse ($C_{28}H_{28}ClON_2 \cdot (0.75 H_2O / 0.1 iPrOH)$, 463.51):

berechnet: C 73.33 % H 6.59 % N 6.04 %

gefunden: C 73.01 % H 6.59 % N 6.17 %

5.5.14 Chloro-(1-Benzyl-3-(1-methoxymethyl-2-methyl-propyl)phenanthro-[9,10-*d*]imidazolin-2-yliden)silber(I) (**66**)



160 mg (0.36 mmol) Verbindung **61** werden mit 100 mg (0.43 mmol) Silber(I)oxid und 0.3 g Molsieb (3 Å) 72 Stunden bei 40 °C in 10 ml Dichlormethan (abs.) gerührt. Nach Beendigung der Reaktion wird die gelbliche Lösung über Kanüle filtriert und im Vakuum auf ca. 1/3 eingengt. Durch Zugabe von 10 ml Petrolether (30-50) wird das Produkt als helles Pulver ausgefällt, welches abfiltriert und im Vakuum getrocknet wird. Ausbeute: 170 mg (85 %). Zur weiteren Aufreinigung kann das Produkt erneut in Dichlormethan gelöst und mit Petrolether gefällt werden. Das Produkt wurde jedoch ohne weitere Aufreinigung analysiert und umgesetzt.

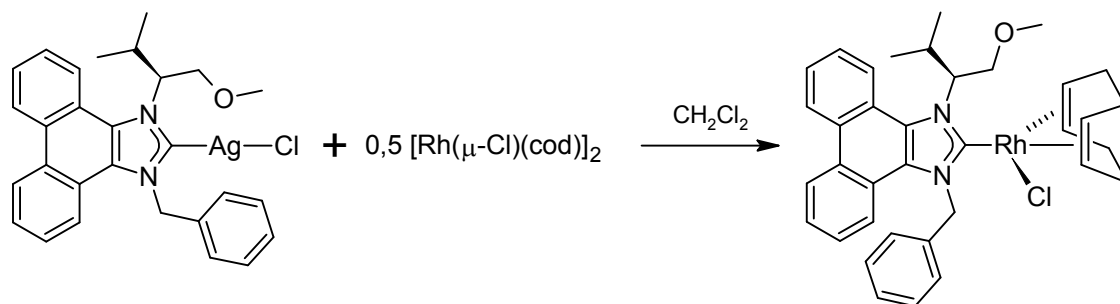
1H -NMR ($CDCl_3$, 400.13 MHz): δ 8.79 - 8.84 (m, 1H, ArH), 8.75 (d, $^3J = 8.4$ Hz, 1H, ArH), 8.68 - 8.72 (m, 1H, ArH), 8.15 (d, $^3J = 8.6$ Hz, 1H, ArH), 7.69 - 7.77 (m, 2H, ArH), 7.58 - 7.65 (m, 1H, ArH), 7.47 - 7.53 (m, 1H, ArH), 7.27 - 7.35 (m, 3H, ArH), 7.08 - 7.13 (m, 2H, ArH), 6.29 (s, 2H, NCH_2), 5.33 (dt, $^3J = 4.9$ Hz, $^3J = 3.4$ Hz, 1H, NCH), 4.59 (dd, $^2J = 9.5$ Hz, $^3J = 9.5$ Hz, 1H, CH_2OMe), 4.27 (dd, $^2J = 10.2$ Hz, $^3J = 3.6$ Hz, 1H, CH_2OMe), 3.38 (s, 3H, OCH_3), 3.00 - 3.11 (m, 1H, $CH(CH_3)_2$), 1.27 (d, $^3J = 6.5$ Hz, 3H, CH_3), 0.71 (d, $^3J = 6.6$ Hz, 3H, CH_3).

Elementaranalyse ($C_{28}H_{28}AgClON_2$, 551.86):

berechnet: C 60.94 % H 5.11 % N 5.08 %

gefunden: C 60.65 % H 5.13 % N 5.10 %

5.5.15 Chloro(η^4 -1,5-cod)(1-Benzyl-3-(1-methoxymethyl-2-methyl-propyl)-phenanthro[9,10-*d*]imidazolin-2-yliden)rhodium(I) (69)

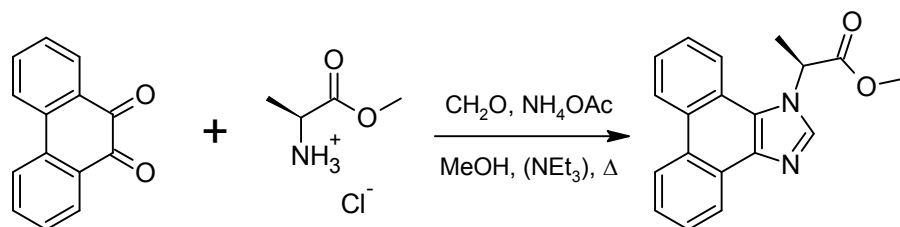


34 mg (62 μ mol) Verbindung **66** werden in 2 ml CH_2Cl_2 gelöst und mit 15 mg (30 μ mol) $[Rh(\mu-Cl)(cod)]_2$ versetzt. Nach ca. einer Stunde Rühren wird der gebildete Niederschlag abfiltriert und das Lösemittel im Vakuum entfernt. Der ölige Rückstand wird mit 1 ml Acetonitril versetzt und so lange gerührt bis sich ein gelber Niederschlag bildet. Dieser wird abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 30 mg.

Anhand der Signale der Isopropylgruppe im 1H -NMR-Spektrum lässt sich zeigen, dass in Lösung mindestens drei Spezies vorliegen. Das Produkt konnte durch langsames Abkühlen einer heißen Acetonitril-Lösung kristallisiert werden.

5.6 Verschiedenes

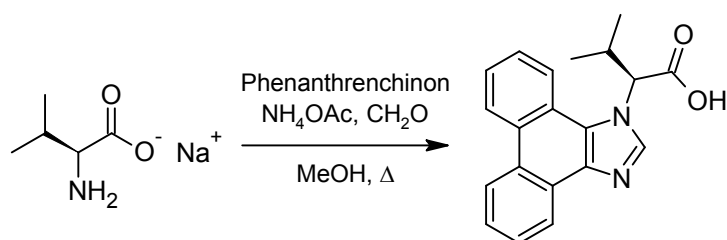
5.6.1 2-Phenanthro[9,10-*d*]imidazol-1-yl-propionsäuremethylester (70)



500 mg (2.4 mmol) Phenanthrenchinon werden zusammen mit 670 mg (4.8 mmol) Alaninmethylester-hydrochlorid, 140 mg (4.7 mmol) Paraformaldehyd und 370 mg (4.8 mmol) Ammoniumacetat in 20 ml Methanol gelöst, mit wenigen Tropfen Triethylamin versetzt und 4 Stunden unter Rückfluss gerührt. Nach Entfernen des Lösemittels im Vakuum wird das Produktgemisch in 10 ml CHCl_3 aufgeschlämmt und mit einer Mischung aus 25 ml H_2O und 5 ml Ammoniaklösung (konz.) gewaschen. Nach Abtrennen der organischen Phase wird die wässrige noch zweimal mit je 10 ml CHCl_3 extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden dreimal mit je 20 ml brine gewaschen. Das Lösemittel wird im Vakuum entfernt und der ölige Rückstand mit 3 ml Aceton versetzt woraufhin das Produkt leicht verunreinigt als helles Pulver ausfällt. Ausbeute: 260 mg (< 40 %).

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO-d_6 , 400.13 MHz): δ 8.96 (d, $^3J = 8.0$ Hz, 1H, ArH), 8.84 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 1H, ArH), 8.58 (dd, $^3J = 7.9$ Hz, $^4J = 1.2$ Hz, 1H, ArH), 8.44 (s, 1H, NCHN), 8.03 - 8.23 (br m, 1H, ArH), 7.62 - 7.75 (m, 4H, ArH), 6.16 (q, $^3J = 7.2$ Hz, 1H, NCH), 3.70 (s, 3H, OCH_3), 2.02 (d, $^3J = 7.2$ Hz, 3H, CH_3).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (DMSO-d_6 , 100.61 MHz): δ 171.4 (C=O), 141.0, 140.7, 137.7, 128.2, 127.4, 127.3, 127.1, 127.0, 125.5, 125.1, 124.5, 123.5, 122.7, 121.9, 120.8, 55.3, 52.9, 17.8 (CH_3).

5.6.2 3-Methyl-2-phenanthro[9,10-*d*]imidazol-1-yl-buttersäure (72)

0.3 g (7.5 mmol) NaOH werden in 20 ml Methanol vorgelegt. Zu der Mischung werden 0.84 g (7.2 mmol) Valin zugegeben und solange gerührt, bis sich eine klare Lösung ergibt. Nach Zugabe von 0.95 g (4.6 mmol) 9,10-Phenanthrenchinon, 0.56 g (7.3 mmol) NH₄OAc und 0.29 g (9.7 mmol) Paraformaldehyd wird die Mischung 5 Stunden unter Rückfluss gerührt. Das Lösemittel wird im Vakuum entfernt und der Niederschlag in 30 ml CH₂Cl₂ aufgeschlämmt. Zu der Suspension werden 10 ml gesättigte Kochsalzlösung und 13 ml 2 N HCl-Lösung gegeben und einige Minuten gerührt. Die organische Phase wird abgetrennt und die wässrige noch drei Mal mit je 30 ml CH₂Cl₂ extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden im Vakuum getrocknet und danach mit 5 ml Aceton versetzt, wobei das Produkt leicht verunreinigt als helles Pulver ausfällt. Dieses wird abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 0.58 g (< 40 %).

¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 400.13 MHz): δ 9.56 - 9.76 (br s, 1H, ArH), 9.05 (d, ³J = 8.2 Hz, 1H, ArH), 8.95 (d, ³J = 7.9 Hz, 1H, ArH), 8.78 (d, ³J = 7.7 Hz, 1H, ArH), 8.61 - 8.70 (br d, 1H, ArH), 7.74 - 7.88 (m, 4H, ArH), 5.72 - 5.82 (br d, 1H, NCH), 2.88 - 2.99 (m, 1H, CH(CH₃)₂), 1.16 - 1.29 (br d, 1H, CH₃), 0.99 - 1.10 (br d, 1H, CH₃).

6 Anhang

6.1 Röntgenstrukturdaten

6.1.1 1-[(1*S*)-1-Phenylethyl]phenanthro[9,10-*d*]imidazol (8)

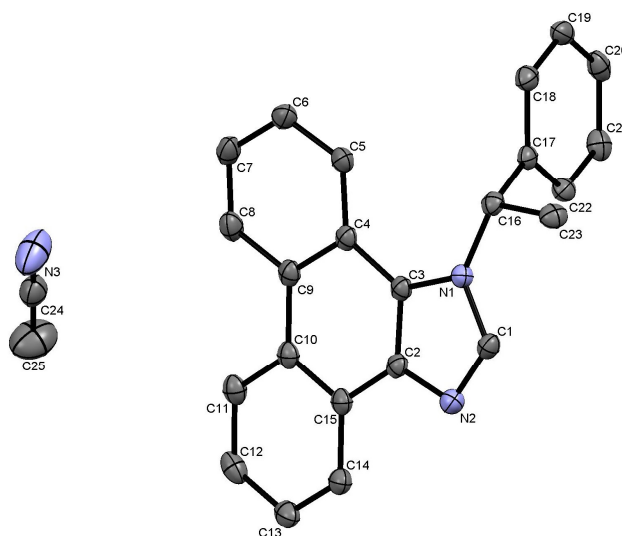


Tabelle 13. Kristalldaten und Strukturverfeinerung für **8**.

Identification code	sh001	
Empirical formula	$C_{48}H_{39}N_5$	
Formula weight	685.84	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	1.54178 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	C2	
Unit cell dimensions	$a = 18.3637(12)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 5.9131(4)$ Å	$\beta = 102.526(2)^\circ$
	$c = 16.2839(10)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Volume	$1726.12(19)$ Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.320 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.603 mm ⁻¹	
F(000)	724	
Crystal size	0.39 x 0.25 x 0.11 mm ³	
Theta range for data collection	2.78 to 66.54°	
Index ranges	-19 ≤ h ≤ 21, -7 ≤ k ≤ 7, -19 ≤ l ≤ 19	

Reflections collected	10506
Independent reflections	2968 [R(int) = 0.0262]
Completeness to theta = 66.54°	98.3 %
Absorption correction	Numerical
Max. and min. transmission	0.9344 and 0.7988
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	2968 / 1 / 244
Goodness-of-fit on F ²	1.054
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0263, wR2 = 0.0683
R indices (all data)	R1 = 0.0264, wR2 = 0.0685

Tabelle 14. Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) für **8**. U_{eq} wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors.

Atom	x	y	z	U_{eq}
N(1)	9019(1)	1454(2)	2909(1)	18(1)
N(2)	9540(1)	4041(2)	2206(1)	21(1)
N(3)	5000	5565(4)	0	56(1)
C(20)	8399(1)	1176(2)	5812(1)	24(1)
C(21)	8776(1)	2748(2)	5427(1)	24(1)
C(22)	8952(1)	2262(2)	4659(1)	20(1)
C(17)	8752(1)	194(2)	4269(1)	18(1)
C(16)	8981(1)	-498(2)	3461(1)	18(1)
C(3)	8443(1)	2867(2)	2504(1)	18(1)
C(4)	7643(1)	2796(2)	2425(1)	18(1)
C(9)	7227(1)	4522(2)	1918(1)	20(1)
C(10)	7594(1)	6296(2)	1520(1)	20(1)
C(11)	7194(1)	8077(2)	1052(1)	23(1)
C(12)	7546(1)	9701(2)	675(1)	25(1)
C(18)	8368(1)	-1367(2)	4658(1)	21(1)
C(19)	8191(1)	-876(2)	5423(1)	24(1)
C(1)	9650(1)	2255(2)	2695(1)	19(1)
C(2)	8782(1)	4440(2)	2084(1)	18(1)
C(15)	8375(1)	6230(2)	1593(1)	20(1)
C(13)	8320(1)	9616(2)	750(1)	25(1)
C(14)	8728(1)	7899(2)	1201(1)	22(1)
C(5)	7256(1)	1096(2)	2762(1)	21(1)
C(6)	6488(1)	1056(2)	2599(1)	24(1)
C(7)	6078(1)	2730(2)	2104(1)	27(1)
C(8)	6439(1)	4427(2)	1777(1)	26(1)
C(23)	9728(1)	-1756(2)	3681(1)	22(1)
C(24)	5000	7483(4)	0	31(1)

C(25)	5000	9917(4)	0	58(1)
-------	------	---------	---	-------

6.1.2 1-Butyl-3-[(1*S*)-1-phenylethyl]phenanthro[9,10-*d*]imidazoliumbromid (19a·HBr)

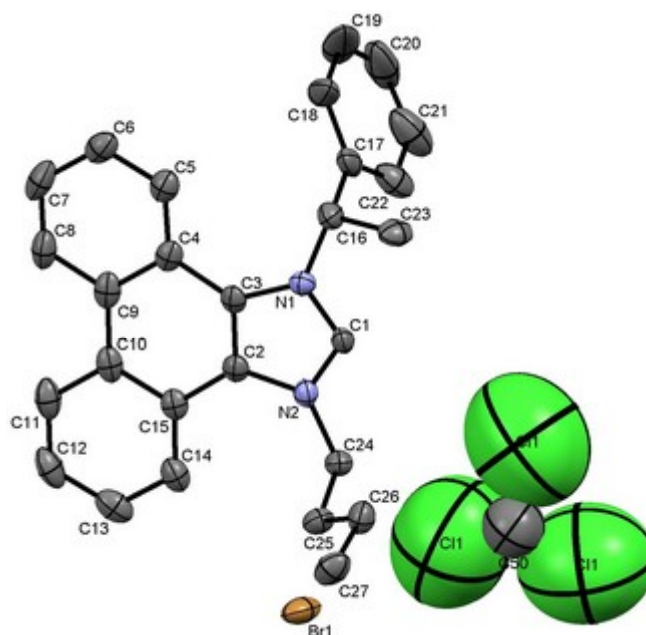


Tabelle 15. Kristalldaten und Strukturverfeinerung für **19a·HBr**.

Identification code	jm036mul	
Empirical formula	$C_{27.33}H_{27.33}BrClN_2$	
Formula weight	499.21	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Rhombohedral	
Space group	R3	
Unit cell dimensions	$a = 24.194(3)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 24.194(3)$ Å	$\beta = 90^\circ$
	$c = 10.277(2)$ Å	$\gamma = 120^\circ$
Volume	$5209.9(15)$ Å ³	
Z	9	
Density (calculated)	1.432 Mg/m ³	
Absorption coefficient	1.909 mm ⁻¹	
F(000)	2316	
Crystal size	0.26 x 0.20 x 0.10 mm ³	
Theta range for data collection	4.68 to 28.46°	

Index ranges	-25<=h<=32, -31<=k<=31, -12<=l<=12
Reflections collected	15502
Independent reflections	5444 [R(int) = 0.0453]
Completeness to theta = 28.46°	96.1 %
Absorption correction	Numerical
Max. and min. transmission	0.6547 and 0.5592
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	5444 / 1 / 285
Goodness-of-fit on F ²	1.146
Final R indices [I>2σ(I)]	R1 = 0.0590, wR2 = 0.1020
R indices (all data)	R1 = 0.0827, wR2 = 0.1095
Absolute structure parameter	0.006(11)
Largest diff. peak and hole	0.636 and -0.452 eÅ ⁻³

Tabelle 16. Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{Å}^2 \cdot 10^3$) für **19a·HBr**. U_{eq} wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors.

Atom	x	y	z	U_{eq}
Br(1)	8418(1)	3617(1)	3272(1)	50(1)
N(1)	8270(2)	6418(2)	2128(3)	25(1)
N(2)	8241(2)	5499(2)	2171(3)	26(1)
C(1)	7900(2)	5789(2)	2156(4)	25(1)
C(2)	8885(2)	5975(2)	2162(4)	26(1)
C(3)	8906(2)	6550(2)	2138(4)	25(1)
C(4)	9501(2)	7155(2)	2145(4)	28(1)
C(5)	9544(2)	7750(2)	2137(4)	34(1)
C(6)	10127(2)	8310(2)	2152(4)	39(1)
C(7)	10688(2)	8271(2)	2162(5)	44(1)
C(8)	10653(2)	7691(2)	2145(5)	40(1)
C(9)	10066(2)	7111(2)	2133(4)	31(1)
C(10)	10043(2)	6496(2)	2128(4)	30(1)
C(11)	10605(2)	6453(2)	2098(4)	40(1)
C(12)	10582(2)	5877(3)	2091(4)	44(1)
C(13)	9997(2)	5308(2)	2135(4)	40(1)
C(14)	9439(2)	5330(2)	2159(4)	35(1)
C(15)	9447(2)	5914(2)	2147(4)	26(1)
C(16)	8010(2)	6867(2)	2118(4)	31(1)
C(17)	8011(2)	7099(2)	3492(5)	40(1)
C(18)	8281(3)	7750(3)	3736(8)	87(3)
C(19)	8282(4)	7957(4)	4992(12)	128(5)
C(20)	8035(3)	7528(5)	6023(9)	96(3)
C(21)	7734(3)	6887(4)	5768(6)	74(2)

C(22)	7728(3)	6678(3)	4511(5)	49(1)
C(23)	7340(2)	6538(2)	1522(5)	38(1)
C(24)	7939(2)	4793(2)	2194(4)	28(1)
C(25)	7956(2)	4526(2)	861(4)	33(1)
C(26)	7443(2)	4482(2)	-69(4)	36(1)
C(27)	7537(2)	4309(2)	-1442(5)	44(1)
Cl(1)	7314(9)	3383(12)	5500(20)	616(12)
C(50)	6667	3333	4890(30)	150(8)

6.1.3 1,3-Dimethyl-phenanthro[9,10-*d*]imidazoliumiodid (20)

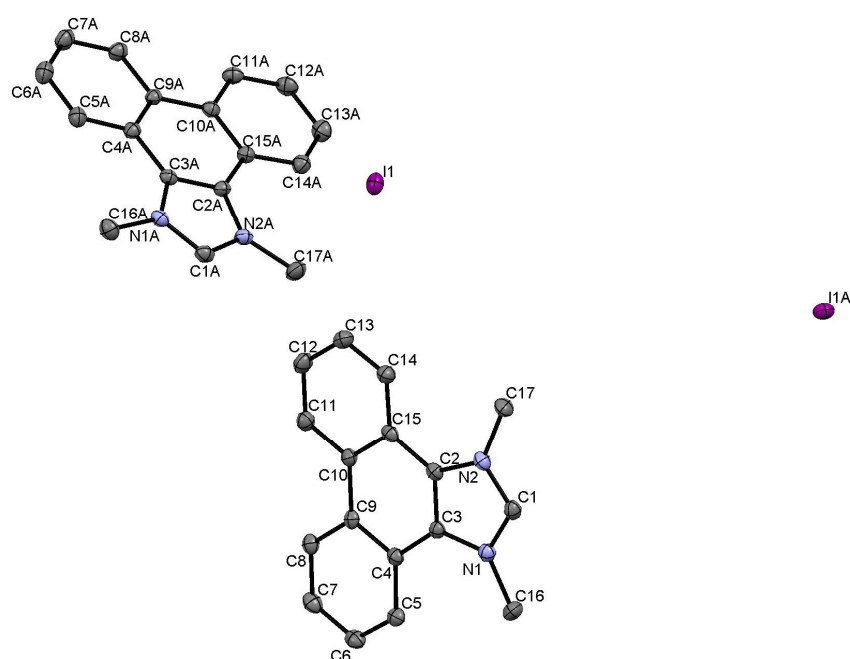


Tabelle 17. Kristalldaten und Strukturverfeinerung für **20**.

Identification code	jmp517_0m	
Empirical formula	$C_{17}H_{15}IN_2$	
Formula weight	374.21	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2(1)/n	
Unit cell dimensions	$a = 23.666(5)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 5.5797(11)$ Å	$\beta = 110.64(3)^\circ$
	$c = 23.767(5)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Volume	$2936.9(10)$ Å ³	

Z	4
Density (calculated)	1.693 Mg/m ³
Absorption coefficient	2.172 mm ⁻¹
F(000)	1472
Crystal size	0.96 x 0.21 x 0.13 mm ³
Theta range for data collection	1.83 to 30.42°
Index ranges	-33<=h<=33, -7<=k<=7, -33<=l<=33
Reflections collected	66247
Independent reflections	8775 [R(int) = 0.0251]
Completeness to theta = 30.42°	98.8 %
Absorption correction	None
Max. and min. transmission	0.7595 and 0.2293
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	8775 / 0 / 365
Goodness-of-fit on F ²	1.314
Final R indices [I>2σ(I)]	R1 = 0.0465, wR2 = 0.1062
R indices (all data)	R1 = 0.0499, wR2 = 0.1073
Largest diff. peak and hole	2.590 and -1.740 eÅ ⁻³

Tabelle 18. Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{Å}^2 \cdot 10^3$) für **20**. U_{eq} wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors.

Atom	x	y	z	U_{eq}
I(1)	4000(1)	1482(1)	5662(1)	21(1)
N(1)	7123(2)	12394(7)	5620(2)	18(1)
N(2)	6192(2)	12429(7)	5590(2)	18(1)
C(1)	6588(2)	13429(8)	5382(2)	19(1)
C(2)	6482(2)	10562(8)	5973(2)	16(1)
C(3)	7073(2)	10549(8)	5998(2)	15(1)
C(4)	7509(2)	8861(8)	6344(2)	16(1)
C(5)	8125(2)	8872(9)	6392(2)	18(1)
C(6)	8513(2)	7127(9)	6721(2)	22(1)
C(7)	8307(2)	5326(9)	7011(2)	22(1)
C(8)	7711(2)	5316(8)	6978(2)	19(1)
C(9)	7294(2)	7069(8)	6646(2)	15(1)
C(10)	6664(2)	7062(8)	6616(2)	17(1)
C(11)	6448(2)	5295(9)	6917(2)	21(1)
C(12)	5854(2)	5292(9)	6892(2)	23(1)
C(13)	5452(2)	7061(9)	6570(2)	23(1)
C(14)	5647(2)	8811(9)	6273(2)	21(1)
C(15)	6252(2)	8834(8)	6288(2)	17(1)
C(16)	7637(2)	13094(10)	5449(2)	24(1)

C(17)	5555(2)	13119(9)	5359(2)	23(1)
I(1A)	4339(1)	1957(1)	972(1)	20(1)
N(1A)	4389(2)	12039(7)	8818(2)	18(1)
N(2A)	4414(2)	11784(7)	7912(2)	17(1)
C(1A)	4625(2)	12947(8)	8437(2)	19(1)
C(2A)	4026(2)	9986(8)	7963(2)	16(1)
C(3A)	4017(2)	10124(8)	8540(2)	15(1)
C(4A)	3680(2)	8480(8)	8767(2)	17(1)
C(5A)	3658(2)	8575(9)	9352(2)	21(1)
C(6A)	3341(2)	6886(10)	9540(2)	25(1)
C(7A)	3034(2)	5057(10)	9151(2)	25(1)
C(8A)	3047(2)	4940(9)	8578(2)	20(1)
C(9A)	3369(2)	6632(8)	8364(2)	15(1)
C(10A)	3374(2)	6512(8)	7748(2)	16(1)
C(11A)	3055(2)	4713(9)	7342(2)	20(1)
C(12A)	3053(2)	4608(9)	6761(2)	23(1)
C(13A)	3367(2)	6342(9)	6558(2)	23(1)
C(14A)	3683(2)	8092(9)	6941(2)	21(1)
C(15A)	3699(2)	8207(8)	7540(2)	16(1)
C(16A)	4578(2)	12906(9)	9440(2)	23(1)
C(17A)	4630(2)	12315(10)	7419(2)	24(1)

6.1.4 1-Butyl-2-(1-phenylethyl)-phenanthro[9,10-*d*]imidazol (25)

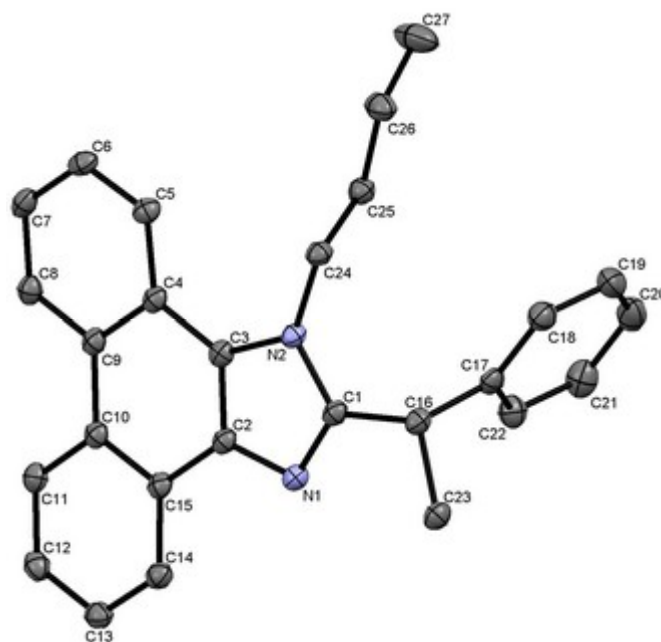


Tabelle 19. Kristalldaten und Strukturverfeinerung für **25**.

Identification code	jmp433		
Empirical formula	C ₂₇ H ₂₆ N ₂		
Formula weight	378.50		
Temperature	100(2) K		
Wavelength	0.71073 Å		
Crystal system	Monoclinic		
Space group	P2(1)/c		
Unit cell dimensions	a = 21.144(4) Å	α = 90°	
	b = 5.2752(11) Å	β = 91.25(3)°	
	c = 18.201(4) Å	γ = 90°	
Volume	2029.6(7) Å ³		
Z	4		
Density (calculated)	1.239 Mg/m ³		
Absorption coefficient	0.072 mm ⁻¹		
F(000)	808		
Crystal size	0.515 x 0.104 x 0.066 mm ³		
Theta range for data collection	1.93 to 25.03°		
Index ranges	-25 ≤ h ≤ 25, -6 ≤ k ≤ 5, -21 ≤ l ≤ 21		
Reflections collected	23315		
Independent reflections	3466 [R(int) = 0.0275]		
Completeness to theta = 25.03°	96.5 %		
Absorption correction	Numerical		
Max. and min. transmission	1.0000 and 0.9320		
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²		
Data / restraints / parameters	3466 / 0 / 367		
Goodness-of-fit on F ²	1.040		
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0335, wR2 = 0.0874		
R indices (all data)	R1 = 0.0358, wR2 = 0.0896		
Extinction coefficient	0.0063(9)		
Largest diff. peak and hole	0.218 and -0.186 eÅ ⁻³		

Tabelle 20. Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{Å}^2 \cdot 10^3$) für **25**. U_{eq} wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors.

Atom	x	y	z	U_{eq}
N(1)	3089(1)	5000(2)	3483(1)	16(1)
N(2)	2660(1)	4303(2)	2364(1)	15(1)
C(1)	2683(1)	3636(2)	3096(1)	16(1)
C(2)	3352(1)	6631(2)	2981(1)	16(1)
C(3)	3096(1)	6263(2)	2285(1)	16(1)
C(4)	3275(1)	7781(2)	1664(1)	16(1)

C(5)	3048(1)	7433(2)	936(1)	18(1)
C(6)	3224(1)	9026(2)	377(1)	19(1)
C(7)	3638(1)	11033(2)	526(1)	20(1)
C(8)	3875(1)	11395(2)	1228(1)	19(1)
C(9)	3709(1)	9793(2)	1816(1)	16(1)
C(10)	3989(1)	10162(2)	2553(1)	16(1)
C(11)	4434(1)	12091(2)	2711(1)	19(1)
C(12)	4708(1)	12337(2)	3401(1)	21(1)
C(13)	4558(1)	10634(3)	3962(1)	21(1)
C(14)	4124(1)	8744(2)	3831(1)	19(1)
C(15)	3826(1)	8513(2)	3133(1)	16(1)
C(16)	2264(1)	1614(2)	3416(1)	17(1)
C(17)	1577(1)	2470(2)	3430(1)	18(1)
C(18)	1098(1)	1084(3)	3081(1)	24(1)
C(19)	470(1)	1838(3)	3125(1)	30(1)
C(20)	314(1)	3982(3)	3520(1)	30(1)
C(21)	786(1)	5386(3)	3867(1)	28(1)
C(22)	1413(1)	4638(3)	3820(1)	24(1)
C(23)	2499(1)	910(2)	4190(1)	20(1)
C(24)	2284(1)	3017(2)	1790(1)	17(1)
C(25)	1697(1)	4454(3)	1526(1)	20(1)
C(26)	1368(1)	2998(3)	902(1)	26(1)
C(27)	808(1)	4389(4)	562(1)	41(1)

6.1.5 Bromo-(1-Butyl-3-[(1*S*)-1-phenylethyl]phenanthro[9,10-*d*]imidazolin-2-yliden)silber(I) (26a)

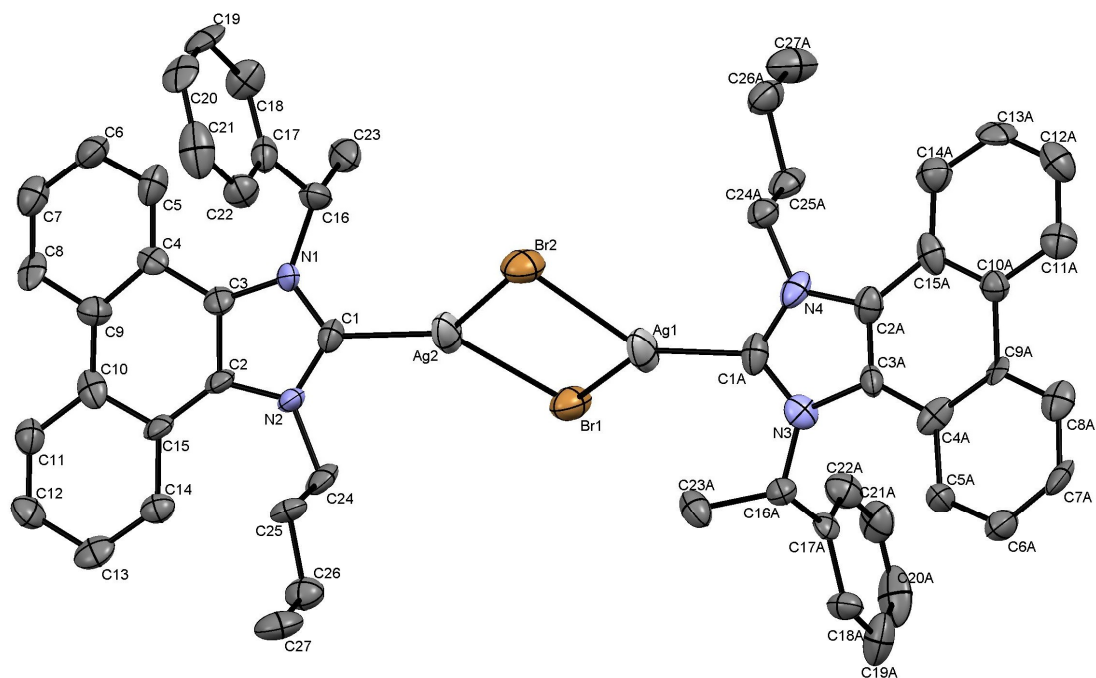


Tabelle 21. Kristalldaten und Strukturverfeinerung für **26a**.

Identification code	jmp325	
Empirical formula	$C_{27}H_{26}AgBrN_2$	
Formula weight	566.28	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2(1)	
Unit cell dimensions	$a = 13.108(3)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 15.206(3)$ Å	$\beta = 119.03(3)^\circ$
	$c = 13.355(3)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Volume	$2327.5(8)$ Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.616 Mg/m ³	
Absorption coefficient	2.600 mm ⁻¹	
F(000)	1136	
Crystal size	0.20 x 0.20 x 0.15 mm ³	
Theta range for data collection	3.33 to 26.37°	
Index ranges	-16 ≤ h ≤ 16, -19 ≤ k ≤ 19, -16 ≤ l ≤ 16	
Reflections collected	31886	

Independent reflections	9421 [R(int) = 0.1123]
Completeness to theta = 26.37°	99.5 %
Absorption correction	Sphere
Max. and min. transmission	0.4913 and 0.4820
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	9421 / 7 / 564
Goodness-of-fit on F ²	1.141
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0825, wR2 = 0.1807
R indices (all data)	R1 = 0.1043, wR2 = 0.1932
Absolute structure parameter	0.13(2)
Largest diff. peak and hole	1.452 and -1.137 eÅ ⁻³

Tabelle 22. Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{Å}^2 \cdot 10^3$) für **26a**. U_{eq} wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors.

Atom	x	y	z	U_{eq}
Ag(1)	3940(1)	8655(1)	6184(1)	60(1)
Ag(2)	1194(1)	9488(1)	3992(1)	58(1)
Br(1)	2450(1)	8025(1)	4200(1)	50(1)
Br(2)	2795(1)	10203(1)	5864(1)	52(1)
N(1)	-815(8)	10539(6)	1996(8)	28(2)
N(2)	-1462(7)	9306(6)	2268(7)	26(2)
C(1)	-512(10)	9835(8)	2671(9)	31(3)
C(2)	-2408(10)	9699(7)	1325(9)	28(2)
C(3)	-1958(10)	10503(8)	1154(10)	31(3)
C(4)	-2716(9)	11075(7)	169(9)	26(2)
C(5)	-2306(11)	11781(9)	-124(10)	41(3)
C(6)	-3031(12)	12240(9)	-1144(12)	43(3)
C(7)	-4157(12)	11956(9)	-1866(11)	41(3)
C(8)	-4574(11)	11261(8)	-1570(10)	35(3)
C(9)	-3864(11)	10732(8)	-537(11)	35(3)
C(10)	-4327(10)	9987(9)	-302(10)	34(3)
C(11)	-5507(10)	9716(9)	-939(10)	36(3)
C(12)	-5947(11)	8989(10)	-740(11)	43(3)
C(13)	-5213(12)	8377(9)	127(11)	42(3)
C(14)	-4037(10)	8624(9)	803(9)	33(2)
C(15)	-3563(9)	9421(8)	636(9)	30(2)
C(16)	58(10)	11292(8)	2332(10)	34(3)
C(17)	-345(10)	12133(8)	2629(10)	36(3)
C(18)	-203(12)	12932(10)	2256(10)	41(3)
C(19)	-468(12)	13711(8)	2651(12)	47(3)
C(20)	-909(11)	13698(9)	3373(12)	46(3)

C(21)	-1098(12)	12901(12)	3744(12)	58(5)
C(22)	-789(11)	12094(9)	3375(10)	38(3)
C(23)	606(11)	11331(8)	1557(12)	45(3)
C(24)	-1456(11)	8438(7)	2834(10)	38(3)
C(25)	-2000(10)	8527(8)	3609(10)	32(2)
C(26)	-2243(12)	7634(9)	3929(12)	41(3)
C(27)	-2687(14)	7683(10)	4748(13)	53(4)
N(3)	5918(9)	7589(7)	8352(8)	33(2)
N(4)	6518(9)	8794(7)	7938(8)	35(2)
C(1A)	5566(10)	8288(9)	7612(10)	37(3)
C(2A)	7504(10)	8425(9)	8887(10)	34(3)
C(3A)	7127(9)	7680(8)	9143(10)	30(3)
C(4A)	7877(12)	7180(8)	10149(9)	32(3)
C(5A)	7513(10)	6406(8)	10570(10)	34(3)
C(6A)	8270(11)	5998(9)	11569(11)	41(3)
C(7A)	9397(11)	6303(8)	12204(11)	40(3)
C(8A)	9780(12)	6997(9)	11775(10)	39(3)
C(9A)	9038(9)	7429(7)	10789(9)	24(2)
C(10A)	9460(10)	8238(8)	10420(10)	31(3)
C(11A)	10641(11)	8464(9)	11034(10)	39(3)
C(12A)	11054(11)	9206(10)	10707(11)	46(3)
C(13A)	10308(11)	9642(8)	9780(11)	40(3)
C(14A)	9168(11)	9441(10)	9185(11)	42(3)
C(15A)	8701(9)	8720(10)	9480(10)	37(3)
C(16A)	5178(9)	6850(7)	8223(10)	30(2)
C(17A)	5517(9)	6067(7)	7734(9)	26(2)
C(18A)	5332(10)	5192(9)	8038(11)	35(3)
C(19A)	5529(12)	4492(13)	7515(12)	59(4)
C(20A)	5914(12)	4631(13)	6739(13)	65(5)
C(21A)	6078(12)	5448(10)	6431(12)	47(3)
C(22A)	5879(11)	6124(10)	6951(10)	43(3)
C(23A)	3855(10)	7016(8)	7516(11)	41(3)
C(24A)	6468(10)	9634(8)	7359(10)	34(3)
C(25A)	6867(11)	9569(8)	6490(10)	39(3)
C(26A)	7044(12)	10489(9)	6088(11)	46(3)
C(27A)	7479(15)	10417(11)	5198(13)	62(4)

6.1.6 Chloro-(1-Butyl-3-[(1*S*)-1-phenylethyl]phenanthro[9,10-*d*]imidazolin-2-yliden)silber(I) (26)

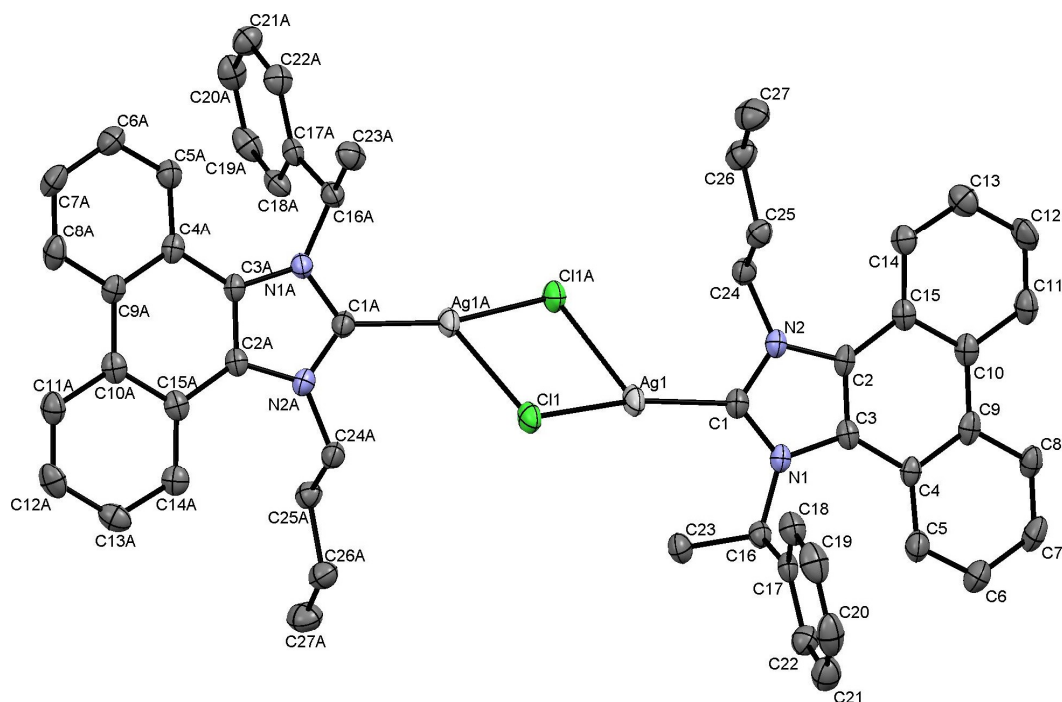


Tabelle 23. Kristalldaten und Strukturverfeinerung für **26**.

Identification code	jmp375b_0m	
Empirical formula	C ₂₇ H ₂₆ AgClN ₂	
Formula weight	521.82	
Temperature	123(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2(1)	
Unit cell dimensions	a = 12.479(3) Å	α = 90°
	b = 15.533(3) Å	β = 117.43(3)°
	c = 13.401(3) Å	γ = 90°
Volume	2305.6(8) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.503 Mg/m ³	
Absorption coefficient	1.007 mm ⁻¹	
F(000)	1064	
Crystal size	0.34 x 0.14 x 0.07 mm ³	
Theta range for data collection	1.71 to 26.37°	
Index ranges	-15 ≤ h ≤ 15, -19 ≤ k ≤ 19, -16 ≤ l ≤ 16	

Reflections collected	46142
Independent reflections	9343 [R(int) = 0.0214]
Completeness to theta = 26.37°	99.9 %
Absorption correction	Numerical
Max. and min. transmission	0.95351 and 0.85391
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	9343 / 1 / 563
Goodness-of-fit on F ²	1.021
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0195, wR2 = 0.0462
R indices (all data)	R1 = 0.0218, wR2 = 0.0470
Absolute structure parameter	-0.015(11)
Largest diff. peak and hole	0.486 and -0.255 eÅ ⁻³

Tabelle 24. Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{Å}^2 \cdot 10^3$) für **26a**. U_{eq} wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors.

Atom	x	y	z	U_{eq}
Ag(1)	6121(1)	5407(1)	4059(1)	33(1)
Cl(1)	7787(1)	5560(1)	5864(1)	30(1)
N(1)	4192(2)	6242(1)	1789(1)	23(1)
N(2)	3605(2)	5038(1)	2168(1)	24(1)
C(1)	4547(2)	5588(2)	2535(2)	25(1)
C(2)	2637(2)	5343(2)	1192(2)	23(1)
C(3)	3011(2)	6116(2)	948(2)	22(1)
C(4)	2252(2)	6607(2)	-52(2)	23(1)
C(5)	2583(2)	7382(2)	-390(2)	33(1)
C(6)	1839(2)	7765(2)	-1397(2)	37(1)
C(7)	716(2)	7416(2)	-2093(2)	35(1)
C(8)	347(2)	6688(2)	-1763(2)	30(1)
C(9)	1097(2)	6250(2)	-755(2)	25(1)
C(10)	688(2)	5450(2)	-459(1)	25(1)
C(11)	-481(2)	5115(2)	-1133(2)	33(1)
C(12)	-880(2)	4382(2)	-854(2)	38(1)
C(13)	-124(2)	3925(2)	110(2)	35(1)
C(14)	1021(2)	4218(2)	777(2)	28(1)
C(15)	1458(2)	4979(2)	516(2)	24(1)
C(16)	4945(2)	7007(1)	1873(2)	23(1)
C(17)	4589(2)	7770(2)	2362(2)	24(1)
C(18)	4213(2)	7680(2)	3186(2)	32(1)
C(19)	3973(2)	8410(2)	3659(2)	40(1)
C(20)	4118(2)	9219(2)	3324(2)	43(1)
C(21)	4493(2)	9316(2)	2501(2)	40(1)

C(22)	4727(2)	8598(2)	2025(2)	31(1)
C(23)	6303(2)	6842(2)	2516(2)	29(1)
C(24)	3695(2)	4196(2)	2718(2)	27(1)
C(25)	3145(2)	4176(2)	3518(2)	28(1)
C(26)	2987(2)	3252(2)	3816(2)	36(1)
C(27)	2491(3)	3200(2)	4660(2)	44(1)
Ag(1A)	-1329(1)	3808(1)	5643(1)	31(1)
Cl(1A)	-3063(1)	3588(1)	3906(1)	32(1)
N(1A)	630(2)	2940(1)	7783(1)	23(1)
N(2A)	1249(2)	4191(1)	7528(1)	23(1)
C(1A)	313(2)	3639(2)	7088(2)	25(1)
C(2A)	2176(2)	3861(2)	8510(1)	21(1)
C(3A)	1790(2)	3064(2)	8684(2)	21(1)
C(4A)	2514(2)	2556(2)	9670(2)	23(1)
C(5A)	2148(2)	1771(2)	9937(2)	30(1)
C(6A)	2840(2)	1356(2)	10932(2)	34(1)
C(7A)	3941(2)	1704(2)	11700(2)	34(1)
C(8A)	4350(2)	2444(2)	11442(2)	32(1)
C(9A)	3660(2)	2893(2)	10426(2)	24(1)
C(10A)	4098(2)	3708(2)	10196(2)	25(1)
C(11A)	5278(2)	4008(2)	10906(2)	31(1)
C(12A)	5693(2)	4774(2)	10718(2)	36(1)
C(13A)	4944(2)	5291(2)	9817(2)	32(1)
C(14A)	3791(2)	5014(2)	9096(2)	28(1)
C(15A)	3349(2)	4218(2)	9252(2)	23(1)
C(16A)	-253(2)	2224(2)	7508(2)	26(1)
C(17A)	212(2)	1372(2)	7301(2)	24(1)
C(18A)	730(2)	1340(2)	6577(2)	29(1)
C(19A)	1062(2)	567(2)	6292(2)	35(1)
C(20A)	888(2)	-199(2)	6730(2)	36(1)
C(21A)	374(2)	-176(2)	7447(2)	33(1)
C(22A)	34(2)	598(2)	7722(2)	30(1)
C(23A)	-856(2)	2207(2)	8272(2)	32(1)
C(24A)	1206(2)	5035(2)	7003(2)	27(1)
C(25A)	1914(2)	5062(2)	6333(2)	27(1)
C(26A)	2126(2)	5991(2)	6089(2)	32(1)
C(27A)	2749(3)	6049(2)	5346(2)	42(1)

6.1.7 Dichloro-[1-Butyl-3-[(1S)-1-phenylethyl]phenanthro[9,10-*d*]imidazolin-2-yliden](C₆H₆)ruthenium(II) (28)

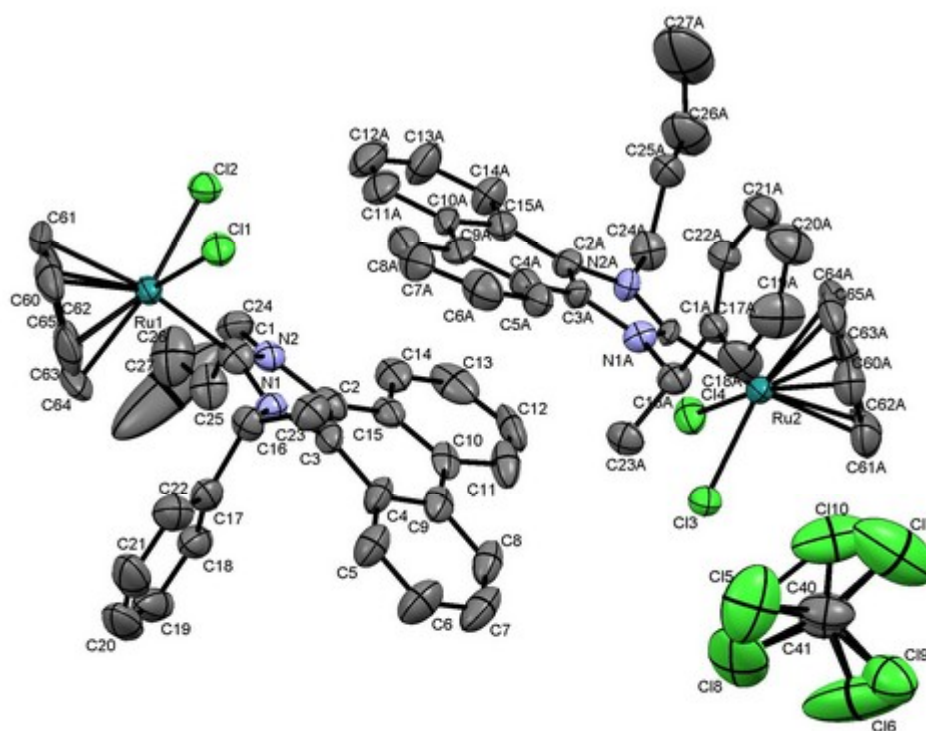


Tabelle 25. Kristalldaten und Strukturverfeinerung für **28**.

Identification code	jmp378	
Empirical formula	C ₆₇ H ₆₅ Cl ₇ N ₄ Ru ₂	
Formula weight	1376.52	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Orthorhombic	
Space group	P2(1)22(1)	
Unit cell dimensions	a = 15.5123(5) Å	α = 90°
	b = 24.6122(10) Å	β = 90°
	c = 17.6381(5) Å	γ = 90°
Volume	6734.1(4) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.358 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.767 mm ⁻¹	
F(000)	2808	
Crystal size	0.29 x 0.19 x 0.05 mm ³	
Theta range for data collection	4.62 to 26.37°	

Index ranges	-19<=h<=19, -30<=k<=30, -21<=l<=22
Reflections collected	95782
Independent reflections	13708 [R(int) = 0.1090]
Completeness to theta = 26.37°	99.2 %
Absorption correction	None
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	13708 / 72 / 763
Goodness-of-fit on F ²	1.148
Final R indices [I>2σ(I)]	R1 = 0.0793, wR2 = 0.1761
R indices (all data)	R1 = 0.0916, wR2 = 0.1828
Absolute structure parameter	-0.01(5)
Largest diff. peak and hole	1.542 and -0.774 eÅ ⁻³

Tabelle 26. Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{Å}^2 \cdot 10^3$) für **28**. U_{eq} wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors.

Atom	x	y	z	U_{eq}
Ru(1)	11510(1)	7679(1)	6427(1)	33(1)
Ru(2)	4193(1)	7576(1)	8671(1)	33(1)
Cl(1)	11557(1)	8350(1)	7432(1)	42(1)
Cl(2)	11226(1)	7048(1)	7450(1)	42(1)
Cl(3)	4339(1)	8137(1)	7548(1)	44(1)
Cl(4)	4196(1)	6826(1)	7779(1)	46(1)
N(1)	9773(4)	8297(3)	6203(4)	34(2)
N(2)	9559(4)	7437(3)	6348(4)	35(1)
N(1A)	6126(4)	7945(2)	8679(4)	32(1)
N(2A)	6021(4)	7062(3)	8766(4)	34(2)
C(1)	10195(5)	7832(3)	6325(5)	40(2)
C(2)	8727(5)	7688(4)	6316(5)	41(2)
C(3)	8870(5)	8219(4)	6197(5)	38(2)
C(4)	8181(5)	8592(4)	6052(5)	43(2)
C(5)	8250(6)	9120(4)	5743(6)	55(3)
C(6)	7548(7)	9451(5)	5589(8)	72(3)
C(7)	6712(7)	9249(5)	5761(7)	71(4)
C(8)	6620(6)	8737(5)	6049(6)	53(3)
C(9)	7324(6)	8384(4)	6204(5)	46(2)
C(10)	7180(5)	7833(4)	6447(5)	40(2)
C(11)	6368(6)	7626(5)	6648(5)	57(3)
C(12)	6211(7)	7111(6)	6829(5)	62(3)
C(13)	6884(8)	6747(5)	6809(6)	64(3)
C(14)	7709(6)	6902(4)	6628(5)	49(2)
C(15)	7882(5)	7457(4)	6458(4)	38(2)

C(16)	10264(6)	8811(3)	6122(5)	39(2)
C(17)	10302(6)	8998(4)	5304(5)	42(2)
C(18)	9887(7)	8738(4)	4703(5)	53(2)
C(19)	10004(9)	8938(6)	3957(6)	73(4)
C(20)	10509(10)	9371(6)	3803(7)	78(4)
C(21)	10933(9)	9612(5)	4375(7)	77(4)
C(22)	10836(7)	9433(5)	5123(6)	62(3)
C(23)	9978(6)	9228(4)	6718(6)	50(2)
C(24)	9719(6)	6850(4)	6229(5)	44(2)
C(25)	9415(6)	6662(4)	5453(6)	51(2)
C(26)	9603(9)	6070(6)	5327(9)	89(4)
C(27)	9199(16)	5779(9)	4860(30)	290(20)
C(60)	12226(12)	7048(6)	5858(9)	97(6)
C(61)	12871(8)	7428(10)	6261(6)	95(6)
C(62)	12829(7)	7936(7)	6101(7)	66(3)
C(63)	12273(8)	8166(5)	5620(7)	68(4)
C(64)	11694(7)	7834(7)	5230(5)	69(4)
C(65)	11660(7)	7291(6)	5324(6)	64(3)
C(1A)	5559(4)	7533(3)	8721(4)	27(2)
C(2A)	6908(5)	7192(3)	8706(5)	36(2)
C(3A)	6967(4)	7739(3)	8673(5)	31(2)
C(4A)	7792(5)	8011(4)	8597(5)	42(2)
C(5A)	7936(5)	8567(4)	8722(5)	45(2)
C(6A)	8753(6)	8786(5)	8608(6)	59(3)
C(7A)	9431(6)	8466(5)	8399(6)	56(3)
C(8A)	9314(6)	7910(5)	8307(5)	52(2)
C(9A)	8499(5)	7663(4)	8428(4)	42(2)
C(10A)	8425(5)	7077(4)	8421(4)	43(2)
C(11A)	9132(6)	6738(5)	8267(6)	56(3)
C(12A)	9081(7)	6179(5)	8259(7)	65(3)
C(13A)	8279(6)	5929(5)	8409(7)	65(3)
C(14A)	7567(6)	6245(4)	8567(7)	53(2)
C(15A)	7629(5)	6831(4)	8579(5)	43(2)
C(16A)	5854(5)	8512(3)	8680(5)	40(2)
C(17A)	6008(5)	8781(4)	9465(5)	36(2)
C(18A)	5887(8)	9345(4)	9513(6)	62(3)
C(19A)	6016(9)	9599(4)	10224(8)	77(4)
C(20A)	6210(9)	9313(5)	10851(7)	70(3)
C(21A)	6344(7)	8760(5)	10795(6)	55(3)
C(22A)	6235(6)	8503(4)	10094(5)	42(2)
C(23A)	6157(6)	8837(4)	7981(5)	43(2)
C(24A)	5676(6)	6543(4)	9002(5)	44(2)
C(25A)	5965(7)	6388(4)	9800(5)	51(2)
C(26A)	5643(11)	5830(5)	10037(7)	83(4)

C(27A)	6078(16)	5574(8)	10674(11)	155(10)
C(60A)	3739(6)	8205(4)	9443(6)	51(2)
C(61A)	3058(7)	8064(5)	8974(6)	55(3)
C(62A)	2779(5)	7520(5)	8905(4)	55(3)
C(63A)	3222(7)	7120(5)	9298(6)	59(3)
C(64A)	3901(7)	7266(6)	9824(5)	63(3)
C(65A)	4157(7)	7814(6)	9854(5)	63(3)
C(40)	3168(9)	9464(9)	7645(8)	75(14)
Cl(5)	4184(8)	9680(4)	7395(11)	146(6)
Cl(6)	2398(10)	9766(9)	7097(14)	217(14)
Cl(7)	2971(16)	9552(5)	8593(7)	184(10)
C(41)	3093(9)	9414(8)	7529(6)	59(10)
Cl(8)	3761(8)	9459(5)	6753(7)	150(7)
Cl(9)	2278(6)	9883(7)	7490(5)	101(3)
Cl(10)	3669(8)	9479(4)	8360(7)	124(5)

6.1.8 Dichloro-[1-Benzyl-3-[(1*S*)-1-phenylethyl]phenanthro[9,10-*d*]-imidazolin-2-yliden](C₆H₆)ruthenium(II) (29)

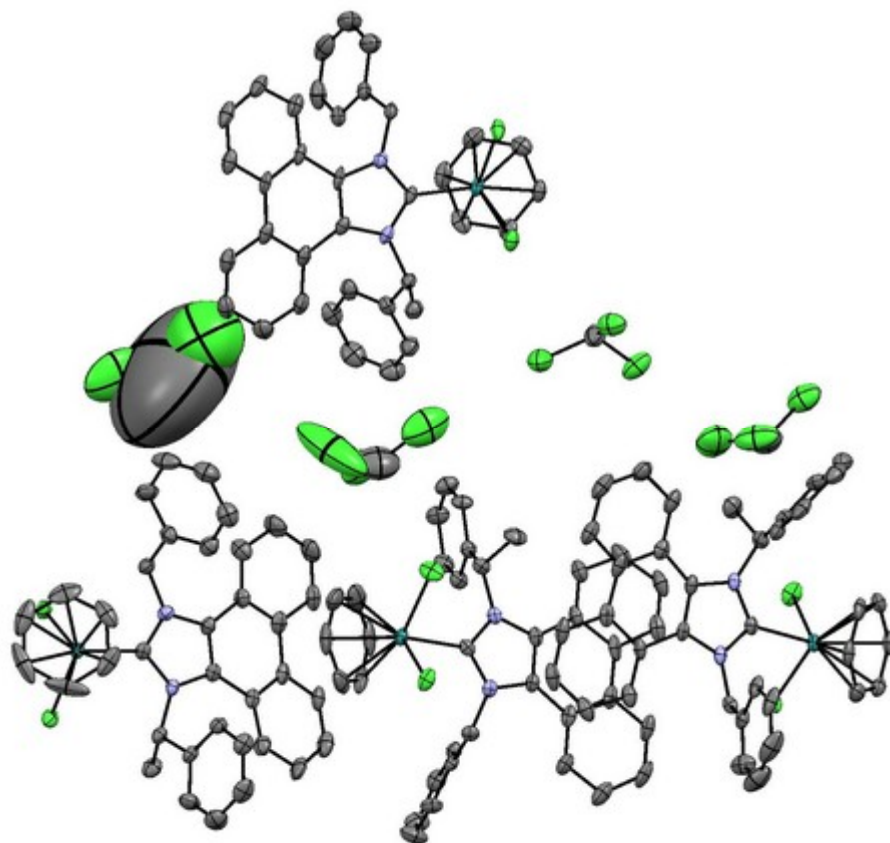


Tabelle 27. Kristalldaten und Strukturverfeinerung für **29**.

Identification code	jmp417	
Empirical formula	$C_{148}H_{124}Cl_{20}N_8Ru_4$	
Formula weight	3127.83	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P1	
Unit cell dimensions	$a = 13.1888(12)$ Å	$\alpha = 91.415(5)^\circ$
	$b = 15.9305(15)$ Å	$\beta = 90.658(5)^\circ$
	$c = 17.7015(16)$ Å	$\gamma = 113.317(5)^\circ$
Volume	$3413.5(5)$ Å ³	
Z	1	
Density (calculated)	1.522 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.881 mm ⁻¹	
F(000)	1584	
Crystal size	0.38 x 0.24 x 0.04 mm ³	
Theta range for data collection	1.68 to 26.37°	
Index ranges	-16 ≤ h ≤ 16, -19 ≤ k ≤ 19, -22 ≤ l ≤ 22	
Reflections collected	64069	
Independent reflections	26317 [R(int) = 0.0205]	
Completeness to theta = 26.37°	99.7 %	
Absorption correction	None	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	26317 / 123 / 1626	
Goodness-of-fit on F ²	0.989	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0467, wR2 = 0.1097	
R indices (all data)	R1 = 0.0521, wR2 = 0.1136	
Absolute structure parameter	-0.02(2)	
Largest diff. peak and hole	3.200 and -1.798 eÅ ⁻³	

Tabelle 28. Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å² · 10³) für **29**. U_{eq} wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors.

Atom	x	y	z	U_{eq}
Ru(1)	9653(1)	-1241(1)	5506(1)	19(1)
Ru(1A)	9930(1)	11048(1)	10368(1)	18(1)
Ru(1B)	190(1)	3954(1)	2473(1)	20(1)
Ru(1C)	9755(1)	5985(1)	7559(1)	19(1)
Cl(1)	10847(2)	-615(1)	6610(1)	27(1)
Cl(2)	8234(2)	-1788(1)	6445(1)	35(1)
Cl(3)	4495(2)	2724(2)	1530(1)	59(1)

Cl(4)	4473(2)	4495(2)	1832(2)	85(1)
Cl(5)	3891(2)	3654(2)	350(1)	55(1)
Cl(1A)	8687(2)	10729(1)	11428(1)	27(1)
Cl(2A)	11330(2)	11529(1)	11375(1)	29(1)
Cl(3A)	5651(3)	5315(3)	7812(2)	101(1)
Cl(4A)	5647(7)	6487(3)	6610(3)	298(5)
Cl(5A)	4989(4)	4563(3)	6308(2)	142(2)
Cl(1B)	-891(2)	3794(1)	1320(1)	30(1)
Cl(2B)	1682(2)	4249(1)	1595(1)	30(1)
Cl(3B)	5908(3)	1183(2)	2381(2)	108(1)
Cl(4B)	6209(2)	1301(2)	778(2)	96(1)
Cl(5B)	4957(2)	-432(2)	1424(2)	78(1)
Cl(2C)	8412(2)	5482(1)	6520(1)	36(1)
Cl(1C)	11048(2)	6470(1)	6543(1)	29(1)
Cl(3C)	3647(18)	9145(8)	5183(4)	540(14)
Cl(4C)	3847(7)	8705(5)	6726(4)	271(5)
Cl(5C)	4362(7)	10567(5)	6339(3)	254(4)
N(1)	8400(5)	48(4)	5306(3)	21(1)
N(2)	10165(5)	836(4)	5475(3)	22(1)
N(1A)	10629(5)	9381(4)	10354(3)	19(1)
N(2A)	8850(5)	8927(4)	10325(3)	23(1)
N(1B)	1473(5)	6075(4)	2731(3)	22(1)
N(2B)	-269(5)	5715(4)	2527(3)	22(1)
N(1C)	9038(5)	3856(4)	7578(3)	20(1)
N(2C)	10818(5)	4551(4)	7596(3)	19(1)
C(1)	9387(6)	-37(5)	5437(3)	21(1)
C(2)	9678(6)	1463(5)	5397(4)	21(1)
C(3)	8573(6)	981(5)	5280(4)	24(2)
C(4)	7829(6)	1418(5)	5108(4)	26(1)
C(5)	6712(7)	969(6)	4842(4)	35(2)
C(6)	6101(7)	1463(6)	4653(4)	39(2)
C(7)	6530(7)	2380(6)	4720(5)	45(2)
C(8)	7603(7)	2853(6)	4974(4)	35(2)
C(9)	8286(6)	2388(5)	5181(4)	30(2)
C(10)	9436(7)	2907(5)	5413(4)	26(2)
C(11)	9873(7)	3867(5)	5560(4)	35(2)
C(12)	10962(8)	4351(5)	5716(4)	37(2)
C(13)	11677(7)	3926(5)	5715(4)	35(2)
C(14)	11296(7)	2988(5)	5601(4)	32(2)
C(15)	10175(6)	2460(4)	5469(3)	24(1)
C(16)	7361(6)	-765(5)	5171(4)	25(1)
C(17)	7015(6)	-909(5)	4344(4)	26(1)
C(18)	6163(6)	-1742(6)	4131(5)	38(2)
C(19)	5830(7)	-1970(6)	3383(5)	43(2)

C(20)	6309(7)	-1361(6)	2831(4)	43(2)
C(21)	7167(7)	-503(6)	3038(4)	38(2)
C(22)	7518(6)	-304(5)	3782(4)	29(2)
C(23)	6467(7)	-815(6)	5740(4)	38(2)
C(24)	11346(6)	1042(4)	5471(4)	22(1)
C(25)	11877(6)	1382(4)	4725(4)	24(1)
C(26)	11274(7)	1262(5)	4055(4)	28(2)
C(27)	11802(8)	1512(6)	3380(4)	40(2)
C(28)	12913(9)	1896(7)	3342(6)	56(3)
C(29)	13523(8)	2030(7)	4002(6)	58(3)
C(30)	13006(7)	1768(6)	4688(5)	42(2)
C(31)	9087(7)	-1725(5)	4347(4)	32(2)
C(32)	10183(7)	-1125(5)	4340(4)	31(2)
C(33)	10982(6)	-1267(5)	4797(4)	33(2)
C(34)	10670(6)	-2047(5)	5238(4)	29(2)
C(35)	9568(7)	-2652(5)	5260(4)	30(2)
C(36)	8752(7)	-2483(5)	4830(4)	33(2)
C(40)	3907(2)	3483(2)	1308(1)	46(2)
C(1A)	9806(5)	9692(5)	10355(3)	20(1)
C(2A)	9066(6)	8143(5)	10334(4)	23(1)
C(3A)	10184(6)	8413(5)	10348(3)	21(1)
C(4A)	10718(6)	7773(5)	10405(3)	23(1)
C(5A)	11856(6)	7998(5)	10340(4)	32(2)
C(6A)	12301(7)	7354(6)	10470(5)	39(2)
C(7A)	11601(8)	6474(6)	10652(4)	39(2)
C(8A)	10493(7)	6230(5)	10675(4)	30(2)
C(9A)	10009(6)	6849(5)	10533(4)	26(2)
C(10A)	8801(6)	6550(5)	10473(4)	29(2)
C(11A)	8105(7)	5607(5)	10505(4)	34(2)
C(12A)	6988(7)	5313(5)	10438(5)	43(2)
C(13A)	6508(7)	5926(5)	10311(5)	47(2)
C(14A)	7166(7)	6855(5)	10280(4)	36(2)
C(15A)	8310(6)	7184(4)	10363(4)	25(1)
C(16A)	11812(5)	10028(5)	10379(3)	23(1)
C(17A)	12414(6)	9997(5)	9667(4)	23(1)
C(18A)	13567(6)	10408(6)	9675(5)	37(2)
C(19A)	14145(7)	10422(6)	9020(5)	42(2)
C(20A)	13591(7)	10049(6)	8345(4)	38(2)
C(21A)	12459(7)	9672(6)	8331(4)	33(2)
C(22A)	11866(6)	9618(5)	8982(4)	25(1)
C(23A)	12385(6)	9969(5)	11133(4)	34(2)
C(24A)	7752(6)	8948(5)	10303(4)	26(1)
C(25A)	7174(6)	8717(5)	9536(4)	29(1)
C(26A)	7545(6)	8365(5)	8917(4)	34(2)

C(27A)	6946(7)	8151(6)	8255(4)	41(2)
C(28A)	5986(7)	8291(6)	8179(5)	50(2)
C(29A)	5619(7)	8656(6)	8763(5)	49(2)
C(30A)	6208(6)	8871(6)	9459(5)	41(2)
C(31A)	9324(8)	10886(6)	9211(4)	44(2)
C(32A)	8784(8)	11312(8)	9620(5)	53(3)
C(33A)	9346(12)	12100(8)	10019(5)	60(3)
C(34A)	10442(14)	12485(6)	10046(5)	71(4)
C(35A)	11051(8)	12027(9)	9650(6)	74(4)
C(36A)	10476(9)	11233(7)	9210(5)	46(2)
C(40A)	5799(3)	5504(3)	6858(2)	130(6)
C(1B)	503(6)	5350(5)	2569(3)	21(1)
C(3B)	1333(6)	6897(5)	2767(4)	24(1)
C(2B)	226(7)	6670(5)	2625(4)	25(2)
C(15B)	-250(6)	7338(5)	2539(3)	26(1)
C(14B)	-1384(7)	7128(5)	2390(4)	32(2)
C(13B)	-1736(7)	7815(6)	2250(4)	36(2)
C(12B)	-974(8)	8732(6)	2238(4)	39(2)
C(11B)	115(7)	8954(6)	2409(4)	33(2)
C(10B)	502(6)	8267(5)	2578(4)	25(2)
C(9B)	1651(6)	8509(5)	2832(4)	28(2)
C(8B)	2352(7)	9432(5)	2999(4)	34(2)
C(7B)	3400(7)	9680(5)	3267(4)	38(2)
C(6B)	3828(7)	9015(5)	3377(4)	38(2)
C(5B)	3183(6)	8120(5)	3212(4)	33(2)
C(4B)	2093(6)	7841(5)	2936(4)	26(1)
C(16B)	2520(5)	5933(5)	2839(4)	24(1)
C(17B)	2914(6)	6054(5)	3661(4)	27(1)
C(18B)	3804(6)	5818(5)	3833(4)	35(2)
C(19B)	4196(8)	5890(7)	4582(5)	47(2)
C(20B)	3724(8)	6206(6)	5145(5)	48(2)
C(21B)	2833(7)	6420(5)	4985(4)	38(2)
C(22B)	2428(6)	6340(5)	4242(4)	32(2)
C(23B)	3371(6)	6432(5)	2248(4)	32(2)
C(24B)	-1456(6)	5154(5)	2436(4)	25(1)
C(25B)	-2106(6)	5081(5)	3148(4)	26(1)
C(26B)	-1649(6)	5377(5)	3856(4)	28(2)
C(27B)	-2324(9)	5205(6)	4498(5)	44(2)
C(28B)	-3448(8)	4751(6)	4390(6)	51(3)
C(29B)	-3924(8)	4474(7)	3677(6)	53(2)
C(30B)	-3245(7)	4625(6)	3058(5)	42(2)
C(31B)	-372(8)	3811(6)	3638(4)	36(2)
C(32B)	-1203(7)	3172(5)	3188(4)	34(2)
C(33B)	-964(6)	2538(5)	2721(4)	32(2)

C(34B)	95(6)	2552(5)	2701(4)	28(2)
C(35B)	956(6)	3236(5)	3138(4)	31(2)
C(36B)	723(7)	3836(5)	3631(4)	33(2)
C(40B)	6015(3)	630(2)	1556(1)	77(3)
C(1C)	9877(5)	4701(4)	7567(3)	19(1)
C(2C)	10589(6)	3614(5)	7597(3)	20(1)
C(3C)	9467(6)	3171(5)	7586(4)	22(1)
C(4C)	8904(6)	2188(4)	7559(4)	25(1)
C(5C)	7766(7)	1682(5)	7639(4)	32(2)
C(6C)	7330(8)	740(5)	7543(5)	42(2)
C(7C)	7979(8)	275(5)	7358(4)	37(2)
C(8C)	9087(8)	745(5)	7307(4)	34(2)
C(9C)	9614(7)	1705(5)	7435(4)	30(2)
C(10C)	10806(6)	2181(5)	7475(3)	26(2)
C(11C)	11485(7)	1679(5)	7452(4)	34(2)
C(12C)	12596(8)	2083(6)	7536(4)	41(2)
C(13C)	13112(7)	3031(6)	7672(4)	42(2)
C(14C)	12471(6)	3548(5)	7687(4)	32(2)
C(15C)	11317(6)	3134(5)	7592(3)	25(1)
C(16C)	7874(5)	3739(5)	7552(4)	23(1)
C(17C)	7273(6)	3395(5)	8290(4)	24(1)
C(18C)	6134(5)	3126(5)	8306(4)	28(1)
C(19C)	5572(6)	2881(6)	8974(4)	36(2)
C(20C)	6111(6)	2890(6)	9638(5)	38(2)
C(21C)	7264(6)	3155(5)	9632(4)	31(2)
C(22C)	7831(6)	3410(5)	8972(4)	27(1)
C(23C)	7301(6)	3256(6)	6823(4)	38(2)
C(24C)	11926(5)	5286(4)	7658(3)	21(1)
C(25C)	12460(5)	5427(4)	8431(3)	20(1)
C(26C)	13500(6)	6125(5)	8539(4)	32(2)
C(27C)	14039(7)	6286(6)	9240(5)	46(2)
C(28C)	13545(7)	5730(6)	9835(4)	42(2)
C(29C)	12519(7)	5045(5)	9735(4)	34(2)
C(30C)	11973(6)	4882(5)	9044(4)	25(1)
C(31C)	9495(10)	5891(6)	8768(4)	51(3)
C(32C)	10563(9)	6481(7)	8656(5)	49(3)
C(33C)	10781(8)	7219(6)	8180(5)	48(2)
C(34C)	9871(9)	7386(5)	7849(4)	43(2)
C(35C)	8849(8)	6780(7)	7992(6)	52(2)
C(36C)	8647(9)	6038(7)	8449(6)	54(3)
C(40C)	4320(7)	9515(5)	6044(3)	1800(200)

6.1.9 Bromo-(1-Benzyl-3-(1-phenylethyl)phenanthro[9,10-*d*]imidazolin-2-yliden)kupfer(I) (31a)

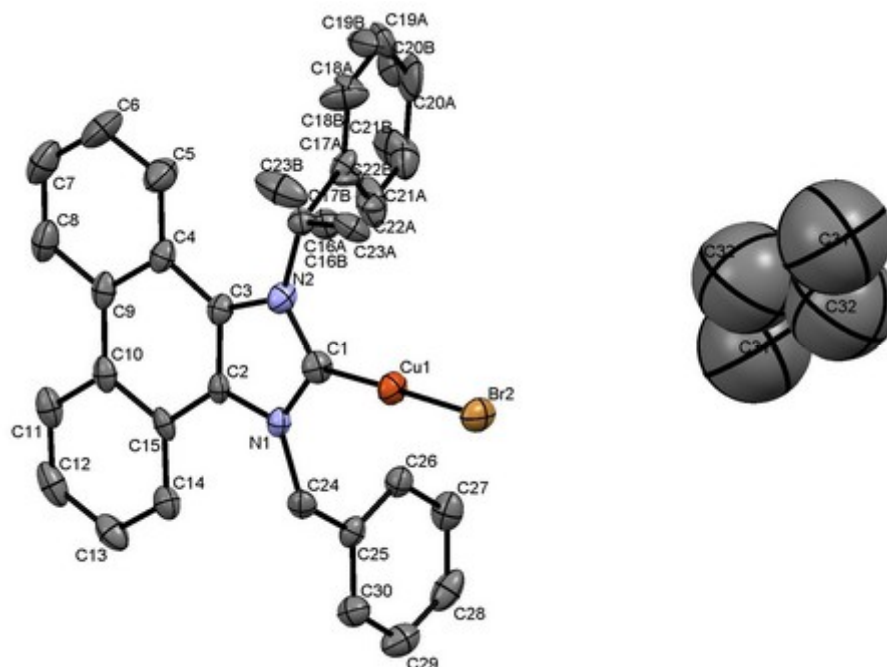


Tabelle 29. Kristalldaten und Strukturverfeinerung für **31a**.

Identification code	jmp047	
Empirical formula	C ₃₂ H ₂₄ BrCuN ₂	
Formula weight	579.98	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 8.5824(17) Å	α = 114.27(3)°
	b = 12.034(2) Å	β = 101.82(3)°
	c = 14.331(3) Å	γ = 96.97(3)°
Volume	1285.1(4) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.499 Mg/m ³	
Absorption coefficient	2.428 mm ⁻¹	
F(000)	588	
Crystal size	0.15 x 0.15 x 0.10 mm ³	
Theta range for data collection	4.78 to 26.37°	
Index ranges	-10 ≤ h ≤ 10, -15 ≤ k ≤ 15, -17 ≤ l ≤ 17	
Reflections collected	18513	
Independent reflections	5207 [R(int) = 0.0391]	

Completeness to $\theta = 26.37^\circ$	99.2 %
Absorption correction	None
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	5207 / 24 / 394
Goodness-of-fit on F^2	1.345
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0585, wR2 = 0.1081
R indices (all data)	R1 = 0.0651, wR2 = 0.1102
Extinction coefficient	0.0013(5)
Largest diff. peak and hole	0.385 and -0.646 $e\text{\AA}^{-3}$

Tabelle 30. Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) für **31a**. U_{eq} wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors.

Atom	x	y	z	U_{eq}
Cu(1)	13078(1)	3830(1)	2449(1)	29(1)
Br(2)	15395(1)	5239(1)	2922(1)	36(1)
N(1)	10109(4)	2007(3)	1024(3)	22(1)
N(2)	10639(4)	1992(3)	2558(3)	27(1)
C(1)	11171(5)	2599(4)	2024(3)	26(1)
C(2)	8936(5)	1019(4)	927(3)	22(1)
C(3)	9289(5)	1000(4)	1895(3)	24(1)
C(4)	8384(5)	40(4)	2069(4)	27(1)
C(5)	8660(7)	-32(5)	3040(4)	41(1)
C(6)	7772(8)	-1005(6)	3124(5)	54(2)
C(7)	6573(7)	-1923(5)	2247(5)	50(1)
C(8)	6245(6)	-1859(4)	1296(5)	39(1)
C(9)	7117(5)	-889(4)	1168(4)	27(1)
C(10)	6707(5)	-829(4)	150(4)	26(1)
C(11)	5410(5)	-1710(4)	-727(4)	32(1)
C(12)	4983(6)	-1621(4)	-1656(4)	38(1)
C(13)	5804(6)	-642(5)	-1770(4)	35(1)
C(14)	7113(5)	230(4)	-941(4)	29(1)
C(15)	7606(5)	151(4)	24(3)	23(1)
C(16A)	11445(12)	2270(11)	3662(8)	23(2)
C(16B)	11390(14)	2654(12)	3772(9)	30(3)
C(23A)	13150(11)	3098(9)	4097(7)	32(2)
C(23B)	12609(14)	1952(14)	4060(9)	53(3)
C(17B)	10200(30)	2940(30)	4310(20)	30(6)
C(18B)	10530(30)	2860(30)	5270(20)	44(7)
C(19B)	9470(30)	3150(20)	5901(14)	50(6)
C(20B)	8080(30)	3530(20)	5580(15)	43(5)
C(21B)	7750(30)	3620(20)	4625(17)	48(6)

C(22B)	8810(40)	3320(30)	3991(17)	46(8)
C(17A)	10300(30)	2880(20)	4438(18)	23(5)
C(18A)	10480(30)	2930(20)	5441(17)	27(5)
C(19A)	9410(30)	3420(20)	6023(12)	41(5)
C(20A)	8160(30)	3863(19)	5602(17)	54(7)
C(21A)	7980(30)	3810(20)	4599(18)	42(5)
C(22A)	9060(30)	3320(20)	4017(15)	26(4)
C(24)	10295(5)	2423(4)	223(3)	25(1)
C(25)	9114(5)	3216(4)	58(3)	24(1)
C(26)	8440(5)	3912(4)	839(4)	28(1)
C(27)	7432(5)	4676(4)	660(4)	34(1)
C(28)	7091(6)	4716(5)	-307(4)	38(1)
C(29)	7762(6)	4018(5)	-1090(4)	39(1)
C(30)	8768(6)	3278(4)	-907(4)	32(1)
C(31)	3240(50)	9370(40)	3920(30)	410(20)
C(32)	4580(60)	9250(30)	4830(40)	390(20)

6.1.10 (Chloro/Bromo)(η^4 -1,5-cod)(1-benzyl-3-(1-phenylethyl)phenanthro-
[9,10-*d*]imidazolin-2-ylidene)rhodium(I) (34/34a)

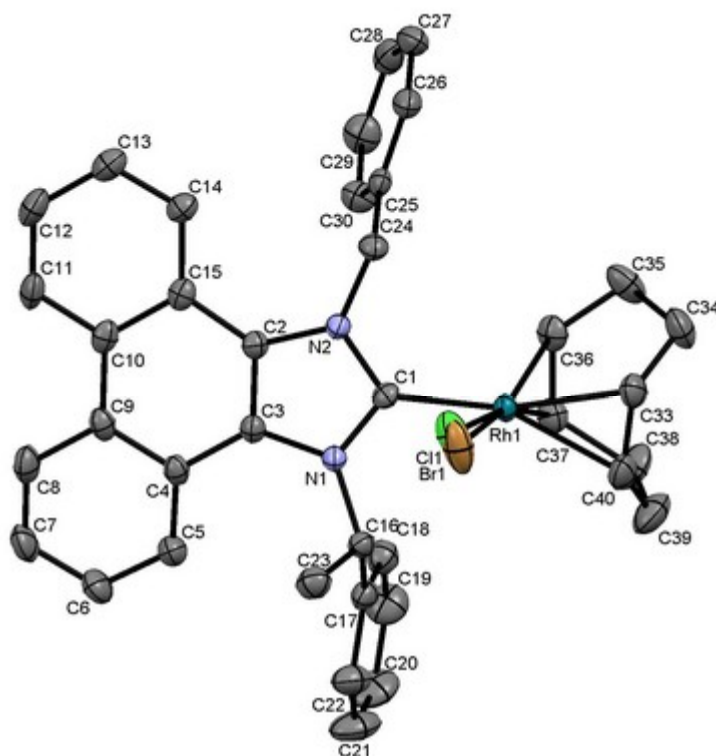


Tabelle 31. Kristalldaten und Strukturverfeinerung für **34/34a**.

Identification code	jmrhn		
Empirical formula	$C_{38}H_{36}Br_{0.16}Cl_{0.84}N_2Rh$		
Formula weight	666.07		
Temperature	173(2) K		
Wavelength	0.71073 Å		
Crystal system	Orthorhombic		
Space group	P2(1)2(1)2(1)		
Unit cell dimensions	a = 10.1713(4) Å	$\alpha = 90^\circ$	
	b = 15.4419(10) Å	$\beta = 90^\circ$	
	c = 19.3980(13) Å	$\gamma = 90^\circ$	
Volume	3046.7(3) Å ³		
Z	4		
Density (calculated)	1.611 Mg/m ³		
Absorption coefficient	1.991 mm ⁻¹		
F(000)	1500		
Crystal size	0.30 x 0.15 x 0.10 mm ³		
Theta range for data collection	4.71 to 26.78°		
Index ranges	-12 ≤ h ≤ 11, -19 ≤ k ≤ 19, -24 ≤ l ≤ 24		
Reflections collected	45260		
Independent reflections	6403 [R(int) = 0.0593]		
Completeness to theta = 26.37°	98.3 %		
Absorption correction	None		
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²		
Data / restraints / parameters	6403 / 0 / 390		
Goodness-of-fit on F ²	1.147		
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0318, wR2 = 0.0653		
R indices (all data)	R1 = 0.0346, wR2 = 0.0661		
Absolute structure parameter	-0.02(2)		
Largest diff. peak and hole	0.407 and -0.670 eÅ ⁻³		

Tabelle 32. Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å² · 10³) für **34/34a**. U_{eq} wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors.

Atom	x	y	z	U_{eq}
Rh(1)	10654(1)	8638(1)	2063(1)	19(1)
Cl(1)	9048(7)	9697(4)	1747(4)	35(1)
Br(1)	9075(16)	9780(10)	1848(9)	48(3)
N(1)	8314(2)	7564(2)	2517(1)	19(1)
N(2)	8759(2)	7313(2)	1443(1)	19(1)
C(1)	9179(3)	7751(2)	2006(2)	19(1)
C(2)	7590(3)	6868(2)	1583(2)	20(1)

C(3)	7312(3)	7020(2)	2265(2)	20(1)
C(4)	6176(3)	6644(2)	2597(2)	21(1)
C(5)	5972(3)	6632(2)	3315(2)	28(1)
C(6)	4865(3)	6267(3)	3595(2)	34(1)
C(7)	3912(3)	5920(2)	3166(2)	36(1)
C(8)	4090(3)	5908(2)	2471(2)	32(1)
C(9)	5234(3)	6249(2)	2159(2)	24(1)
C(10)	5480(3)	6162(2)	1420(2)	22(1)
C(11)	4534(3)	5809(2)	971(2)	30(1)
C(12)	4802(3)	5647(2)	292(2)	33(1)
C(13)	6051(3)	5819(2)	27(2)	29(1)
C(14)	6987(3)	6200(2)	439(2)	26(1)
C(15)	6711(3)	6398(2)	1134(1)	22(1)
C(16)	8302(3)	8100(2)	3147(2)	21(1)
C(17)	8583(3)	7600(2)	3799(2)	25(1)
C(18)	9401(4)	6868(2)	3790(2)	31(1)
C(19)	9669(4)	6422(3)	4393(2)	44(1)
C(20)	9137(5)	6690(3)	5015(2)	52(1)
C(21)	8315(6)	7404(3)	5027(2)	51(1)
C(22)	8050(4)	7860(2)	4430(2)	38(1)
C(23)	7071(3)	8670(2)	3154(2)	32(1)
C(24)	9431(3)	7414(2)	780(1)	23(1)
C(25)	10145(3)	6615(2)	528(2)	21(1)
C(26)	10721(4)	6646(2)	-124(2)	29(1)
C(27)	11361(3)	5929(3)	-390(2)	35(1)
C(28)	11402(3)	5170(2)	-12(2)	36(1)
C(29)	10838(4)	5133(2)	630(2)	37(1)
C(30)	10222(3)	5857(2)	900(2)	31(1)
C(33)	12295(3)	9554(2)	1863(2)	28(1)
C(34)	13497(3)	9074(3)	1606(2)	39(1)
C(35)	13236(4)	8120(2)	1449(2)	39(1)
C(36)	12144(3)	7723(2)	1867(2)	28(1)
C(37)	11968(3)	7789(2)	2573(2)	28(1)
C(38)	12941(4)	8265(3)	3038(2)	49(1)
C(39)	12611(5)	9206(3)	3140(2)	49(1)
C(40)	11932(4)	9625(2)	2538(2)	33(1)

6.1.11 Bromo(η^4 -1,5-cod)(1-butyl-3-(1-phenylethyl)phenanthro[9,10-*d*]-imidazolin-2-yliden)rhodium(I) (33a)

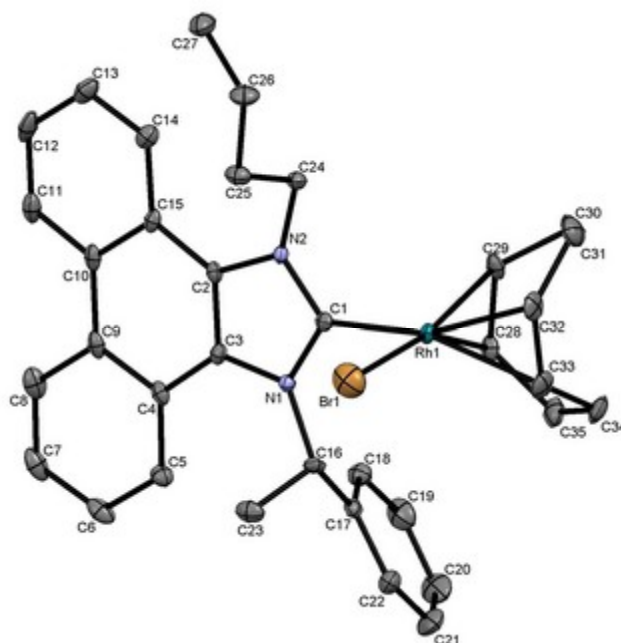


Tabelle 33. Kristalldaten und Strukturverfeinerung für **33a**.

Identification code	mo_jmp360_0m	
Empirical formula	C ₃₅ H ₃₈ BrN ₂ Rh	
Formula weight	669.49	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2(1)/n	
Unit cell dimensions	a = 10.938(2) Å	$\alpha = 90^\circ$
	b = 18.271(4) Å	$\beta = 104.03(3)^\circ$
	c = 14.877(3) Å	$\gamma = 90^\circ$
Volume	2884.5(10) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.542 Mg/m ³	
Absorption coefficient	2.005 mm ⁻¹	
F(000)	1368	
Crystal size	0.150 x 0.106 x 0.069 mm ³	
Theta range for data collection	1.80 to 26.37°	
Index ranges	-13 ≤ h ≤ 13, -22 ≤ k ≤ 22, -18 ≤ l ≤ 18	
Reflections collected	70111	
Independent reflections	5903 [R(int) = 0.0340]	

Completeness to theta = 26.37°	99.8 %
Absorption correction	Numerical
Max. and min. transmission	0.93251 and 0.83475
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	5903 / 0 / 354
Goodness-of-fit on F ²	1.061
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0443, wR2 = 0.1329
R indices (all data)	R1 = 0.0479, wR2 = 0.1358
Largest diff. peak and hole	1.504 and -2.727 e.Å ⁻³

Tabelle 34. Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{Å}^2 \cdot 10^3$) für **33a**. U_{eq} wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors.

Atom	x	y	z	U_{eq}
Rh(1)	5858(1)	1693(1)	4283(1)	9(1)
Br(1)	7855(1)	1277(1)	5335(1)	30(1)
N(1)	5469(3)	2675(2)	5818(2)	9(1)
N(2)	6308(3)	3291(2)	4867(2)	10(1)
C(1)	5904(4)	2619(2)	5037(3)	10(1)
C(2)	6143(4)	3783(2)	5550(3)	10(1)
C(3)	5606(4)	3397(2)	6150(3)	11(1)
C(4)	5281(4)	3737(2)	6935(3)	11(1)
C(5)	4719(4)	3370(2)	7567(3)	14(1)
C(6)	4513(4)	3714(3)	8344(3)	18(1)
C(7)	4849(4)	4446(3)	8506(3)	20(1)
C(8)	5353(4)	4830(3)	7884(3)	18(1)
C(9)	5573(4)	4495(2)	7079(3)	13(1)
C(10)	6128(4)	4907(2)	6432(3)	12(1)
C(11)	6376(4)	5664(2)	6541(3)	17(1)
C(12)	6887(4)	6055(2)	5938(3)	20(1)
C(13)	7184(4)	5702(2)	5183(3)	18(1)
C(14)	6943(4)	4970(2)	5042(3)	15(1)
C(15)	6414(4)	4553(2)	5655(3)	11(1)
C(16)	5180(4)	1989(2)	6245(3)	11(1)
C(17)	3796(4)	1893(2)	6242(3)	11(1)
C(18)	2879(4)	2414(2)	5903(3)	16(1)
C(19)	1612(4)	2271(3)	5855(3)	25(1)
C(20)	1256(5)	1602(3)	6152(4)	32(1)
C(21)	2166(5)	1077(3)	6486(4)	28(1)
C(22)	3425(4)	1220(2)	6526(3)	18(1)
C(23)	6145(4)	1849(3)	7160(3)	17(1)
C(24)	7043(4)	3385(2)	4169(3)	12(1)

C(25)	8452(4)	3380(2)	4631(3)	16(1)
C(26)	9279(4)	3561(3)	3961(3)	19(1)
C(27)	9327(5)	4375(3)	3748(3)	23(1)
C(28)	3886(4)	1813(2)	3851(3)	14(1)
C(29)	4432(4)	2117(2)	3168(3)	15(1)
C(30)	4405(5)	1754(3)	2242(3)	20(1)
C(31)	5572(5)	1271(3)	2280(3)	22(1)
C(32)	6085(4)	906(2)	3205(3)	17(1)
C(33)	5378(4)	566(2)	3741(3)	18(1)
C(34)	3958(4)	461(3)	3452(3)	22(1)
C(35)	3256(4)	1076(3)	3820(3)	20(1)

6.1.12 (Chloro/Bromo)(η^4 -1,5-cod)(1-ethoxycarbonylmethyl-3-(1-phenylethyl)phenanthro[9,10-*d*]imidazolin-2-ylidene)rhodium(I) (35/35a)

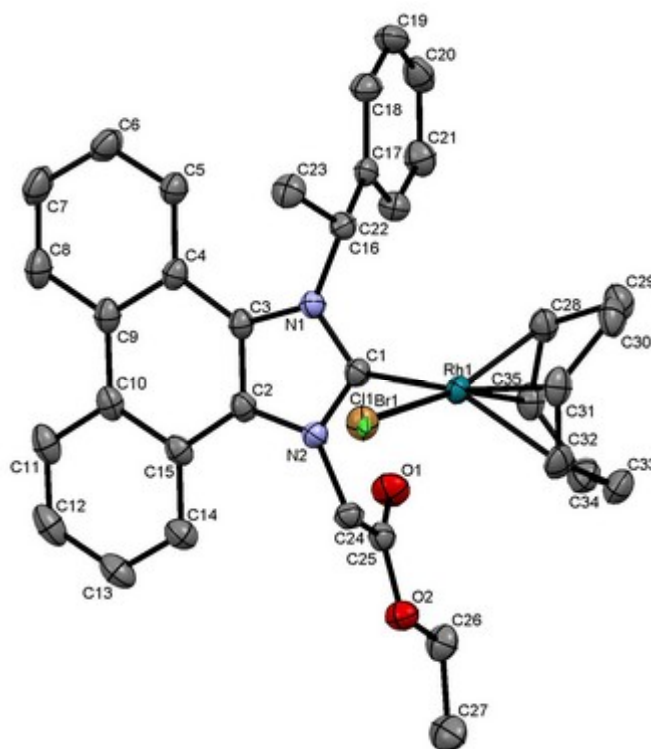


Tabelle 35. Kristalldaten und Strukturverfeinerung für **35/35a**.

Identification code	jmp320	
Empirical formula	$C_{35}H_{36}Br_{0.75}Cl_{0.25}N_2O_2Rh$	
Formula weight	688.00	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	$a = 8.6576(17)$ Å	$\alpha = 102.08(3)^\circ$
	$b = 11.384(2)$ Å	$\beta = 92.13(3)^\circ$
	$c = 16.348(3)$ Å	$\gamma = 112.17(3)^\circ$
Volume	$1447.0(6)$ Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.580 Mg/m ³	
Absorption coefficient	1.685 mm ⁻¹	
F(000)	746	
Crystal size	0.60 x 0.40 x 0.40 mm ³	
Theta range for data collection	3.39 to 29.34°	
Index ranges	-11 ≤ h ≤ 11, -15 ≤ k ≤ 15, 0 ≤ l ≤ 22	
Reflections collected	7765	
Independent reflections	7765 [R(int) = 0.0000]	
Completeness to theta = 29.34°	97.9 %	
Absorption correction	Numerical	
Max. and min. transmission	0.8058 and 0.5834	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	7765 / 0 / 382	
Goodness-of-fit on F ²	0.965	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0307, wR2 = 0.0600	
R indices (all data)	R1 = 0.0461, wR2 = 0.0636	
Largest diff. peak and hole	0.525 and -0.483 eÅ ⁻³	

Tabelle 36. Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å² · 10³) für **35/35a**. U_{eq} wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors.

Atom	x	y	z	U_{eq}
Rh(1)	8993(1)	8102(1)	1807(1)	21(1)
Br(1)	7428(2)	9545(1)	1958(1)	30(1)
Cl(1)	7387(9)	9539(8)	1940(5)	26(3)
N(1)	5819(2)	6058(2)	2267(1)	22(1)
N(2)	7460(2)	7476(2)	3359(1)	22(1)
O(1)	9824(2)	6809(2)	4134(1)	35(1)

O(2)	11339(2)	8916(2)	4789(1)	29(1)
C(1)	7325(2)	7084(2)	2507(1)	22(1)
C(2)	6036(3)	6706(2)	3660(1)	23(1)
C(3)	4985(3)	5800(2)	2970(1)	22(1)
C(4)	3372(3)	4841(2)	3040(1)	24(1)
C(5)	2330(3)	3789(2)	2373(1)	29(1)
C(6)	766(3)	2943(2)	2481(2)	35(1)
C(7)	178(3)	3121(3)	3252(2)	40(1)
C(8)	1191(3)	4095(3)	3920(2)	36(1)
C(9)	2834(3)	4961(2)	3849(1)	26(1)
C(10)	3963(3)	5904(2)	4585(1)	25(1)
C(11)	3504(3)	5939(2)	5410(2)	32(1)
C(12)	4578(4)	6793(3)	6102(2)	37(1)
C(13)	6180(3)	7655(3)	6022(1)	34(1)
C(14)	6687(3)	7647(2)	5236(1)	30(1)
C(15)	5598(3)	6782(2)	4506(1)	24(1)
C(16)	5296(3)	5398(2)	1362(1)	23(1)
C(17)	5275(2)	4027(2)	1195(1)	22(1)
C(18)	4249(3)	3040(2)	507(1)	29(1)
C(19)	4314(3)	1819(2)	335(2)	36(1)
C(20)	5413(3)	1559(2)	843(2)	36(1)
C(21)	6451(3)	2526(2)	1522(2)	33(1)
C(22)	6382(3)	3749(2)	1694(1)	28(1)
C(23)	3761(3)	5588(2)	1015(2)	31(1)
C(24)	8997(3)	8496(2)	3835(1)	24(1)
C(25)	10061(3)	7943(2)	4262(1)	25(1)
C(26)	12569(3)	8539(2)	5186(2)	33(1)
C(27)	13735(3)	9700(3)	5840(2)	41(1)
C(28)	9892(3)	6670(2)	1253(2)	29(1)
C(29)	10718(3)	6935(3)	468(2)	34(1)
C(30)	10497(3)	8055(3)	158(2)	35(1)
C(31)	10334(3)	9070(2)	850(2)	30(1)
C(32)	11365(3)	9619(2)	1616(2)	31(1)
C(33)	12867(3)	9321(3)	1857(2)	37(1)
C(34)	12430(3)	8279(3)	2370(2)	36(1)
C(35)	10680(3)	7234(2)	2088(2)	30(1)

6.1.13 (Chloro)(η^4 -1,5-cod)(1-ethoxycarbonylmethyl-3-(1-phenylethyl)-phenanthro[9,10-*d*]imidazolin-2-yliden)rhodium(I) (35)

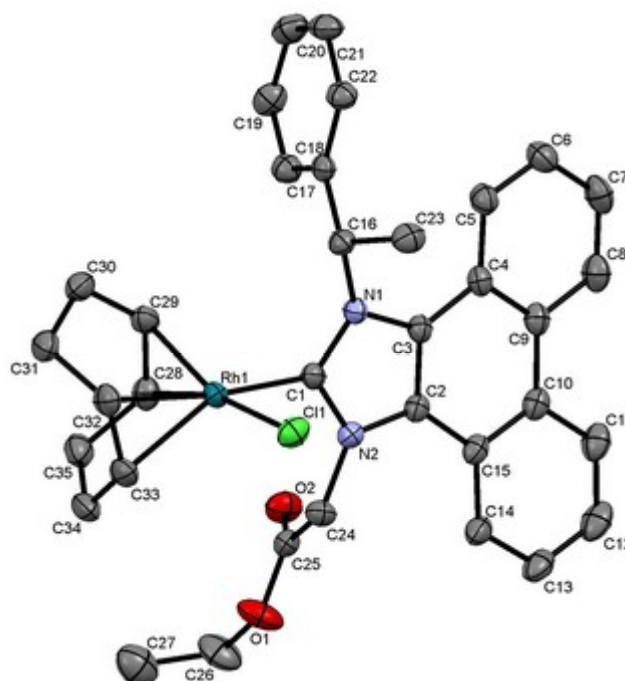


Tabelle 37. Kristalldaten und Strukturverfeinerung für **35**.

Identification code	jm666	
Empirical formula	C ₃₅ H ₃₆ ClN ₂ O ₂ Rh	
Formula weight	655.02	
Temperature	163(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2(1)	
Unit cell dimensions	a = 10.417(2) Å	$\alpha = 90^\circ$
	b = 11.519(2) Å	$\beta = 108.94(3)^\circ$
	c = 12.866(3) Å	$\gamma = 90^\circ$
Volume	1460.2(5) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.490 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.712 mm ⁻¹	
F(000)	676	
Crystal size	0.25 x 0.10 x 0.05 mm ³	
Theta range for data collection	2.72 to 26.37°	
Index ranges	-13 ≤ h ≤ 13, -14 ≤ k ≤ 14, -16 ≤ l ≤ 16	
Reflections collected	26031	

Independent reflections	5949 [R(int) = 0.0436]
Completeness to theta = 26.37°	99.7 %
Absorption correction	Numerical
Max. and min. transmission	0.9345 and 0.8360
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	5949 / 1 / 372
Goodness-of-fit on F ²	0.601
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0218, wR2 = 0.0676
R indices (all data)	R1 = 0.0226, wR2 = 0.0689
Absolute structure parameter	0.016(18)
Largest diff. peak and hole	0.325 and -0.454 eÅ ⁻³

Tabelle 38. Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{Å}^2 \cdot 10^3$) für **35**. U_{eq} wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors.

Atom	x	y	z	U_{eq}
Rh(1)	5532(1)	3318(1)	1881(1)	22(1)
Cl(1)	3561(1)	2150(1)	1127(1)	31(1)
N(1)	6391(2)	1887(2)	4041(2)	22(1)
N(2)	7029(2)	1132(2)	2740(2)	23(1)
O(1)	8581(2)	1126(2)	601(2)	44(1)
O(2)	9536(2)	1419(2)	2419(2)	35(1)
C(1)	6364(2)	2051(2)	2993(2)	21(1)
C(2)	7478(2)	375(2)	3628(2)	22(1)
C(3)	7085(2)	851(2)	4455(2)	22(1)
C(4)	7451(2)	315(2)	5533(2)	23(1)
C(5)	7154(3)	794(2)	6441(2)	29(1)
C(6)	7544(3)	245(2)	7448(2)	33(1)
C(7)	8237(3)	-811(3)	7576(2)	37(1)
C(8)	8547(3)	-1285(2)	6718(2)	34(1)
C(9)	8178(2)	-748(2)	5669(2)	25(1)
C(10)	8507(2)	-1286(2)	4763(2)	25(1)
C(11)	9154(3)	-2382(2)	4884(3)	34(1)
C(12)	9434(3)	-2904(2)	4024(3)	38(1)
C(13)	9084(3)	-2373(2)	3010(3)	36(1)
C(14)	8459(3)	-1305(2)	2852(2)	29(1)
C(15)	8157(2)	-731(2)	3721(2)	24(1)
C(16)	5413(2)	2564(2)	4431(2)	23(1)
C(17)	6062(2)	3238(3)	5477(2)	23(1)
C(18)	7382(3)	3647(2)	5754(2)	29(1)
C(19)	7965(3)	4274(2)	6725(2)	33(1)
C(20)	7224(3)	4486(3)	7421(2)	36(1)

C(21)	5900(3)	4104(2)	7151(2)	34(1)
C(22)	5314(2)	3492(2)	6186(2)	27(1)
C(23)	4231(2)	1762(2)	4419(2)	30(1)
C(24)	7145(2)	1035(2)	1653(2)	25(1)
C(25)	8569(2)	1219(2)	1626(2)	24(1)
C(26)	9874(3)	1348(3)	401(3)	48(1)
C(27)	9726(3)	2404(3)	-291(3)	50(1)
C(28)	7469(3)	4139(2)	2230(2)	30(1)
C(29)	6725(3)	4666(2)	2835(2)	28(1)
C(30)	5977(3)	5809(2)	2578(2)	33(1)
C(31)	5152(3)	5957(2)	1343(2)	33(1)
C(32)	4572(3)	4816(2)	822(2)	31(1)
C(33)	5208(3)	4088(2)	276(2)	31(1)
C(34)	6592(3)	4299(2)	154(2)	36(1)
C(35)	7671(3)	4682(2)	1220(2)	36(1)

6.1.14 Iodo(η^4 -1,5-cod)(1-butyl-3-(1-phenylethyl)phenanthro[9,10-*d*]-imidazolin-2-yliden)rhodium(I) (33b)

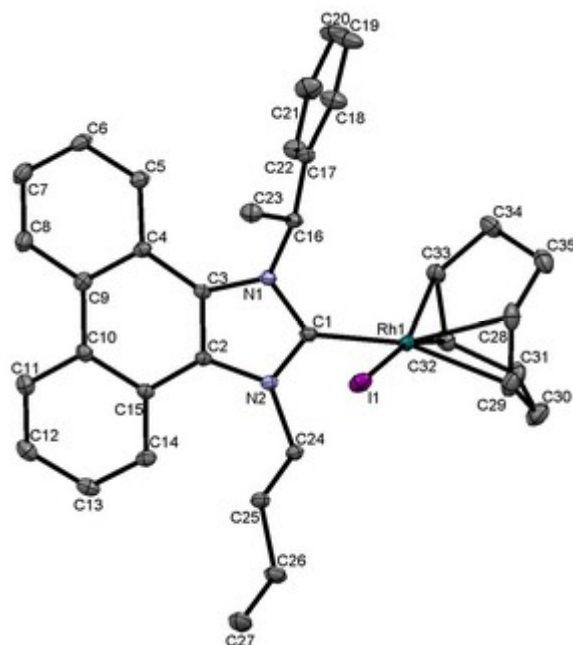


Tabelle 39. Kristalldaten und Strukturverfeinerung für **33b**.

Identification code	mo_jmp360_1_0m	
Empirical formula	C ₃₅ H ₃₈ IN ₂ Rh	
Formula weight	716.48	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 8.9631(18) Å	α = 102.18(3)°
	b = 11.666(2) Å	β = 92.19(3)°
	c = 15.687(3) Å	γ = 112.08(3)°
Volume	1473.1(5) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.615 Mg/m ³	
Absorption coefficient	1.654 mm ⁻¹	
F(000)	720	
Crystal size	0.19 x 0.15 x 0.08 mm ³	
Theta range for data collection	1.34 to 30.71°	
Index ranges	-12 ≤ h ≤ 12, -16 ≤ k ≤ 16, -22 ≤ l ≤ 22	
Reflections collected	48314	
Independent reflections	8972 [R(int) = 0.0288]	
Completeness to theta = 30.71°	98.1 %	
Absorption correction	Numerical	
Max. and min. transmission	0.8978 and 0.7380	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	8972 / 0 / 504	
Goodness-of-fit on F ²	1.085	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0231, wR2 = 0.0486	
R indices (all data)	R1 = 0.0290, wR2 = 0.0509	
Largest diff. peak and hole	0.666 and -0.627 eÅ ⁻³	

Tabelle 40. Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{Å}^2 \cdot 10^3$) für **33b**. U_{eq} wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors.

Atom	x	y	z	U_{eq}
Rh(1)	8526(1)	8886(1)	2947(1)	11(1)
I(1)	11481(1)	10598(1)	3735(1)	17(1)
N(1)	9876(2)	6830(1)	2758(1)	11(1)
N(2)	10152(2)	7616(1)	1611(1)	11(1)
C(1)	9584(2)	7703(2)	2403(1)	12(1)
C(2)	10833(2)	6702(2)	1461(1)	11(1)

C(3)	10660(2)	6198(2)	2186(1)	11(1)
C(4)	11162(2)	5173(2)	2233(1)	12(1)
C(5)	10866(2)	4523(2)	2908(1)	14(1)
C(6)	11341(2)	3527(2)	2894(1)	18(1)
C(7)	12131(3)	3141(2)	2207(1)	22(1)
C(8)	12436(2)	3758(2)	1544(1)	19(1)
C(9)	11950(2)	4773(2)	1522(1)	13(1)
C(10)	12187(2)	5349(2)	777(1)	12(1)
C(11)	12975(2)	4958(2)	72(1)	16(1)
C(12)	13128(2)	5445(2)	-656(1)	17(1)
C(13)	12462(2)	6334(2)	-721(1)	15(1)
C(14)	11696(2)	6743(2)	-50(1)	14(1)
C(15)	11567(2)	6287(2)	718(1)	11(1)
C(16)	9624(2)	6866(2)	3692(1)	12(1)
C(17)	8284(2)	5673(2)	3821(1)	13(1)
C(18)	7924(2)	5659(2)	4678(1)	20(1)
C(19)	6676(3)	4614(2)	4838(2)	26(1)
C(20)	5778(2)	3564(2)	4152(2)	26(1)
C(21)	6110(2)	3577(2)	3298(2)	24(1)
C(22)	7344(2)	4635(2)	3133(1)	18(1)
C(23)	11250(2)	7309(2)	4268(1)	16(1)
C(24)	10204(2)	8532(2)	1094(1)	13(1)
C(25)	11937(2)	9509(2)	1137(1)	14(1)
C(26)	12081(2)	10313(2)	478(1)	17(1)
C(27)	13799(3)	11259(2)	509(2)	23(1)
C(28)	7194(2)	9801(2)	3853(1)	19(1)
C(29)	7495(2)	10372(2)	3168(1)	20(1)
C(30)	6291(3)	10072(2)	2367(2)	24(1)
C(31)	5340(2)	8632(2)	1966(1)	20(1)
C(32)	6316(2)	7841(2)	2066(1)	15(1)
C(33)	6297(2)	7284(2)	2776(1)	16(1)
C(34)	5416(2)	7446(2)	3566(1)	21(1)
C(35)	5560(2)	8824(2)	3939(1)	22(1)

6.1.15 (Chloro/Bromo)(η^4 -1,5-cod)(1-benzyl-3-(1-phenylethyl)phenanthro-[9,10-*d*]imidazolin-2-yliden)iridium(I) (36/36a)

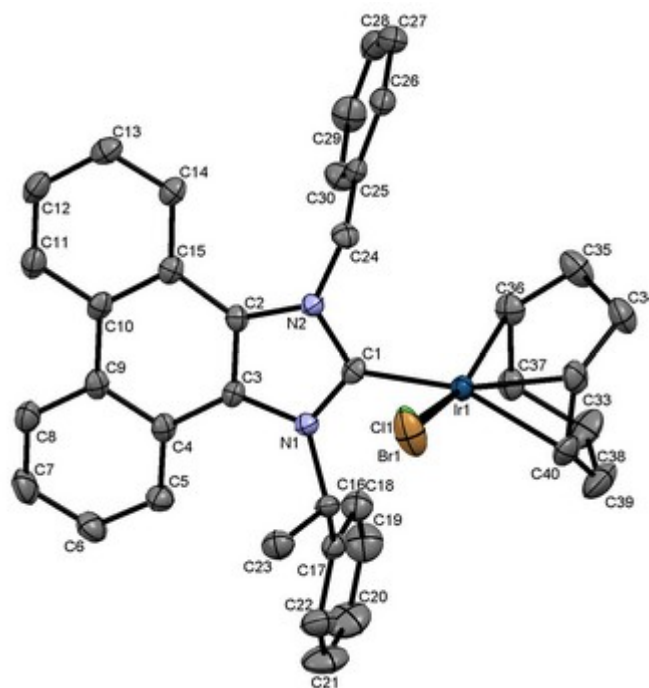


Tabelle 41. Kristalldaten und Strukturverfeinerung für **36/36a**.

Identification code	muljm272	
Empirical formula	$C_{38}H_{36}Br_{0.45}Cl_{0.55}IrN_2$	
Formula weight	768.54	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Orthorhombic	
Space group	P212121	
Unit cell dimensions	$a = 10.2085(4)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 15.4586(9)$ Å	$\beta = 90^\circ$
	$c = 19.3800(9)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Volume	$3058.3(3)$ Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.669 Mg/m ³	
Absorption coefficient	5.037 mm ⁻¹	
F(000)	1628	
Crystal size	0.30 x 0.15 x 0.10 mm ³	
Theta range for data collection	4.70 to 26.37°	
Index ranges	-11 ≤ h ≤ 12, -19 ≤ k ≤ 19, -24 ≤ l ≤ 24	
Reflections collected	44333	

Independent reflections	6199 [R(int) = 0.0514]
Completeness to theta = 30.71°	98.8 %
Absorption correction	None
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	6199 / 0 / 391
Goodness-of-fit on F ²	1.141
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0188, wR2 = 0.0377
R indices (all data)	R1 = 0.0198, wR2 = 0.0379
Absolute structure parameter	-0.007(5)
Largest diff. peak and hole	0.564 and -0.809 eÅ ⁻³

Tabelle 42. Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{Å}^2 \cdot 10^3$) für **36/36a**. U_{eq} wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors.

Atom	x	y	z	U_{eq}
Ir(1)	10671(1)	8635(1)	2073(1)	20(1)
Br(1)	9082(5)	9792(4)	1848(3)	45(1)
Cl(1)	9091(9)	9732(7)	1795(6)	31(1)
C(1)	9175(3)	7755(2)	2017(2)	20(1)
N(2)	8773(3)	7313(2)	1450(1)	19(1)
C(2)	7605(3)	6866(2)	1594(2)	19(1)
C(3)	7332(3)	7013(2)	2277(2)	19(1)
N(1)	8323(3)	7564(2)	2527(1)	20(1)
C(15)	6729(3)	6400(2)	1144(2)	21(1)
C(10)	5503(3)	6158(2)	1431(2)	22(1)
C(9)	5263(3)	6242(2)	2176(2)	23(1)
C(4)	6201(3)	6635(2)	2615(2)	21(1)
C(14)	7001(3)	6196(2)	445(2)	25(1)
C(13)	6067(3)	5819(2)	32(2)	29(1)
C(12)	4824(4)	5648(2)	297(2)	32(1)
C(11)	4559(3)	5806(2)	977(2)	29(1)
C(8)	4125(4)	5899(2)	2484(2)	30(1)
C(7)	3953(4)	5907(3)	3185(2)	37(1)
C(6)	4906(4)	6248(3)	3614(2)	34(1)
C(5)	6013(3)	6614(2)	3333(2)	27(1)
C(24)	9435(4)	7413(2)	786(1)	22(1)
C(25)	10144(3)	6617(2)	532(2)	21(1)
C(26)	10730(4)	6648(2)	-118(2)	27(1)
C(27)	11375(4)	5932(3)	-382(2)	35(1)
C(28)	11413(4)	5173(3)	-13(2)	36(1)
C(29)	10845(4)	5136(2)	636(2)	36(1)
C(30)	10226(3)	5852(2)	907(2)	30(1)

C(16)	8292(3)	8102(2)	3164(2)	21(1)
C(17)	8579(3)	7605(2)	3821(2)	25(1)
C(18)	9415(4)	6892(2)	3814(2)	32(1)
C(19)	9686(4)	6441(3)	4415(2)	44(1)
C(20)	9133(5)	6708(3)	5036(2)	52(1)
C(21)	8305(6)	7408(3)	5049(2)	49(1)
C(22)	8032(4)	7859(2)	4446(2)	36(1)
C(23)	7054(3)	8654(3)	3167(2)	31(1)
C(33)	12293(4)	9526(2)	1845(2)	30(1)
C(34)	13487(4)	9049(3)	1577(2)	36(1)
C(35)	13220(4)	8089(3)	1429(2)	38(1)
C(36)	12132(4)	7707(2)	1846(2)	27(1)

6.1.16 Molekülstruktur des Iridium(III)-Komplexes 37

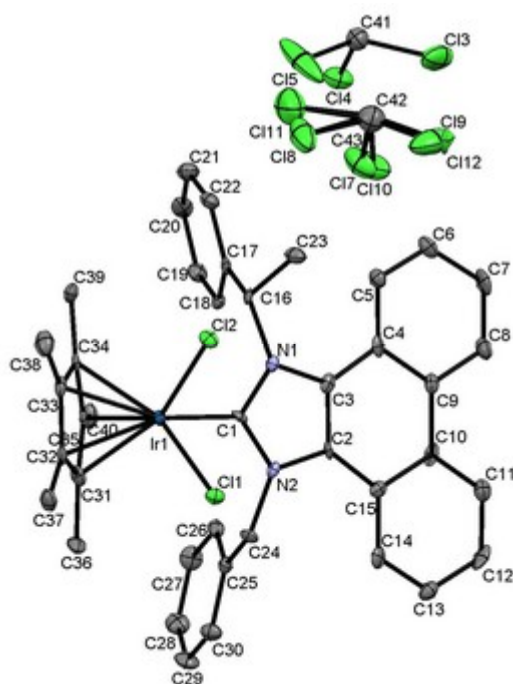


Tabelle 43. Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 37.

Identification code	mo_jmp480_0m
Empirical formula	C ₄₂ H ₄₁ Cl ₈ IrN ₂
Formula weight	1049.57
Temperature	100(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Orthorhombic
Space group	P2(1)2(1)2(1)

Unit cell dimensions	a = 7.5537(15) Å	$\alpha = 90^\circ$
	b = 21.488(4) Å	$\beta = 90^\circ$
	c = 25.588(5) Å	$\gamma = 90^\circ$
Volume	4153.2(14) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.679 Mg/m ³	
Absorption coefficient	3.763 mm ⁻¹	
F(000)	2080	
Crystal size	0.198 x 0.109 x 0.088 mm ³	
Theta range for data collection	1.85 to 26.37°	
Index ranges	-9<=h<=8, -24<=k<=26, -31<=l<=31	
Reflections collected	30866	
Independent reflections	8406 [R(int) = 0.0454]	
Completeness to theta = 30.71°	99.9 %	
Absorption correction	Numerical	
Max. and min. transmission	0.7458 and 0.6075	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	8406 / 18 / 521	
Goodness-of-fit on F ²	0.956	
Final R indices [I>2σ(I)]	R1 = 0.0285, wR2 = 0.0449	
R indices (all data)	R1 = 0.0378, wR2 = 0.0475	
Absolute structure parameter	-0.006(4)	
Largest diff. peak and hole	0.963 and -0.685 eÅ ⁻³	

Tabelle 44. Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{Å}^2 \cdot 10^3$) für **37**. U_{eq} wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors.

Atom	x	y	z	U_{eq}
Ir(1)	4964(1)	6011(1)	9669(1)	9(1)
Cl(1)	7364(1)	6200(1)	10287(1)	13(1)
Cl(2)	7226(2)	6267(1)	9029(1)	14(1)
N(1)	5900(4)	4707(2)	9227(1)	11(1)
N(2)	5981(4)	4710(2)	10076(1)	8(1)
C(1)	5637(4)	5083(2)	9652(2)	8(1)
C(2)	6535(5)	4116(2)	9916(2)	9(1)
C(3)	6474(5)	4112(2)	9378(2)	11(1)
C(4)	6952(5)	3562(2)	9079(2)	12(1)
C(5)	6723(5)	3485(2)	8537(2)	14(1)
C(6)	7277(5)	2961(2)	8282(2)	18(1)
C(7)	8139(6)	2492(2)	8558(2)	20(1)
C(8)	8300(5)	2541(2)	9090(2)	18(1)
C(9)	7687(5)	3061(2)	9372(2)	12(1)

C(10)	7726(5)	3067(2)	9941(2)	12(1)
C(11)	8334(5)	2547(2)	10224(2)	17(1)
C(12)	8277(5)	2526(2)	10762(2)	19(1)
C(13)	7610(5)	3030(2)	11035(2)	16(1)
C(14)	7046(5)	3554(2)	10773(2)	15(1)
C(15)	7085(5)	3589(2)	10224(2)	11(1)
C(16)	5531(4)	4931(2)	8690(2)	9(1)
C(17)	3958(5)	4585(2)	8452(2)	11(1)
C(18)	2842(5)	4203(2)	8744(2)	12(1)
C(19)	1425(5)	3906(2)	8516(2)	17(1)
C(20)	1055(5)	3991(2)	7992(2)	20(1)
C(21)	2117(6)	4377(2)	7702(2)	21(1)
C(22)	3553(6)	4673(2)	7929(2)	16(1)
C(23)	7211(5)	4956(2)	8355(2)	18(1)
C(24)	5614(5)	4899(2)	10610(2)	12(1)
C(25)	4057(5)	4570(2)	10849(2)	12(1)
C(26)	2879(5)	4209(2)	10561(2)	14(1)
C(27)	1420(5)	3938(2)	10804(2)	20(1)
C(28)	1148(6)	4014(2)	11331(2)	22(1)
C(29)	2303(6)	4371(2)	11622(2)	21(1)
C(30)	3769(5)	4649(2)	11388(2)	16(1)
C(31)	2668(6)	6229(2)	10143(2)	14(1)
C(32)	3445(5)	6820(2)	9976(2)	13(1)
C(33)	3396(5)	6837(2)	9427(2)	13(1)
C(34)	2621(6)	6268(2)	9234(2)	13(1)
C(35)	2087(5)	5905(2)	9683(2)	13(1)
C(36)	2266(6)	6065(2)	10700(2)	17(1)
C(37)	4121(5)	7314(2)	10336(2)	18(1)
C(38)	4005(6)	7357(2)	9083(2)	23(1)
C(39)	2124(5)	6140(2)	8682(2)	19(1)
C(40)	999(5)	5328(2)	9671(2)	17(1)
C(41)	8169(6)	6106(2)	1612(2)	23(1)
Cl(3)	6055(2)	6398(1)	1754(1)	51(1)
Cl(4)	9799(2)	6541(1)	1933(1)	29(1)
Cl(5)	8295(3)	5322(1)	1790(1)	78(1)
C(42)	7466(17)	3251(6)	2731(5)	34(4)
Cl(7)	5980(30)	3762(10)	2374(8)	44(3)
Cl(8)	6802(11)	2503(2)	2592(4)	50(2)
Cl(9)	9473(14)	3295(5)	2557(4)	66(2)
C(43)	7190(30)	3353(10)	2759(8)	10(5)
Cl(10)	6180(50)	3864(18)	2343(15)	42(5)
Cl(11)	6090(20)	2615(4)	2824(7)	58(3)
Cl(12)	9700(20)	3399(8)	2557(7)	47(3)

6.1.17 Molekülstruktur des Palladiumkomplexes 38/38a

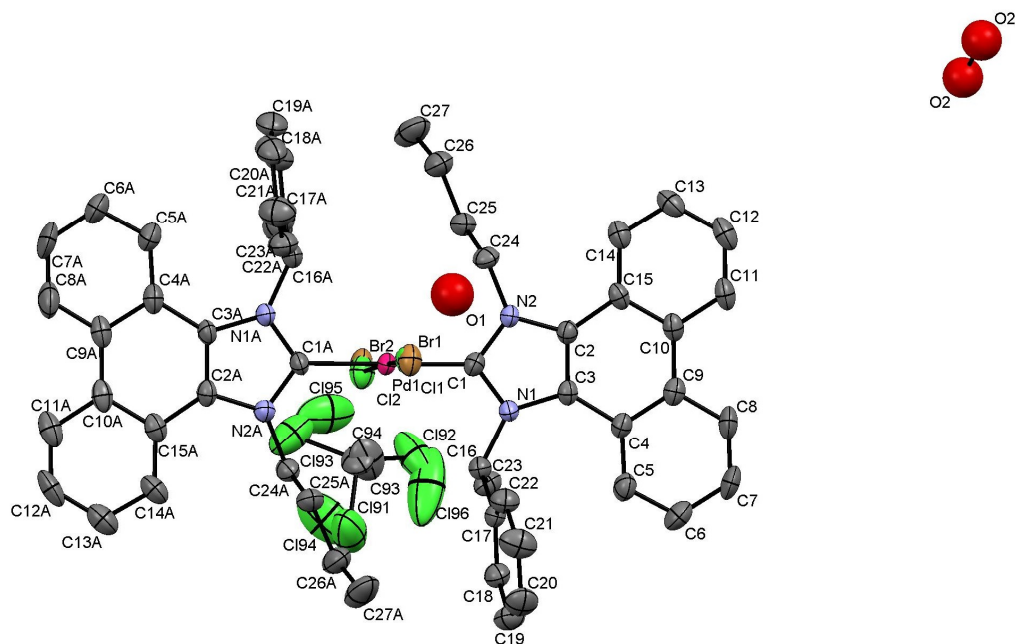


Tabelle 45. Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 38/38a.

Identification code	muljm279	
Empirical formula	$C_{55}H_{53}Br_{1.50}Cl_{3.50}N_4O_2Pd$	
Formula weight	1134.38	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	C2	
Unit cell dimensions	$a = 22.6312(15)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 9.6402(4)$ Å	$\beta = 95.329(5)^\circ$
	$c = 24.4482(16)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Volume	$5310.8(5)$ Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.441 Mg/m ³	
Absorption coefficient	1.698 mm ⁻¹	
F(000)	2340	
Crystal size	0.45 x 0.15 x 0.10 mm ³	
Theta range for data collection	4.55 to 26.37°	
Index ranges	-28 ≤ h ≤ 28, -10 ≤ k ≤ 12, -30 ≤ l ≤ 30	
Reflections collected	37595	
Independent reflections	10370 [R(int) = 0.0385]	
Completeness to theta = 26.37°	99.2 %	
Absorption correction	None	

Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	10370 / 7 / 655
Goodness-of-fit on F^2	1.100
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0402, wR2 = 0.1010
R indices (all data)	R1 = 0.0458, wR2 = 0.1039
Absolute structure parameter	0.011(10)
Largest diff. peak and hole	1.214 and -0.526 $e\text{\AA}^{-3}$

Tabelle 46. Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) für **37**. U_{eq} wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors.

Atom	x	y	z	U_{eq}
Pd(1)	3365(1)	3389(3)	2567(1)	27(1)
Br(1)	4064(2)	1870(5)	3098(2)	40(1)
Br(2)	2653(2)	4947(6)	2068(2)	38(1)
Cl(1)	4028(14)	1900(30)	3076(12)	41(5)
Cl(2)	2688(13)	4730(40)	2041(12)	47(5)
N(1)	4286(2)	4235(5)	1790(1)	27(1)
N(2)	4399(2)	5373(5)	2556(1)	28(1)
N(1A)	2438(2)	2645(5)	3337(2)	29(1)
N(2A)	2383(2)	1272(5)	2626(2)	30(1)
C(1)	4063(2)	4402(6)	2278(2)	29(1)
C(2)	4841(2)	5843(6)	2240(2)	28(1)
C(3)	4786(2)	5090(5)	1759(2)	27(1)
C(4)	5214(2)	5186(6)	1357(2)	30(1)
C(5)	5209(2)	4334(6)	888(2)	39(1)
C(6)	5647(3)	4455(8)	533(2)	52(1)
C(7)	6098(3)	5451(8)	630(3)	57(2)
C(8)	6110(2)	6280(7)	1085(2)	45(1)
C(9)	5678(2)	6174(6)	1470(2)	33(1)
C(10)	5708(2)	7052(5)	1958(2)	30(1)
C(11)	6152(2)	8068(6)	2054(2)	38(1)
C(12)	6175(2)	8942(7)	2497(2)	45(1)
C(13)	5742(2)	8827(6)	2877(2)	43(1)
C(14)	5307(2)	7819(6)	2798(2)	35(1)
C(15)	5281(2)	6911(5)	2350(2)	29(1)
C(16)	3942(2)	3391(6)	1356(2)	31(1)
C(17)	4262(2)	2085(5)	1208(2)	28(1)
C(18)	4184(2)	1498(6)	689(2)	38(1)
C(19)	4470(2)	280(6)	571(2)	45(1)
C(20)	4849(3)	-356(6)	963(2)	51(1)
C(21)	4923(3)	175(7)	1487(2)	54(1)

C(22)	4625(2)	1394(6)	1605(2)	41(1)
C(23)	3701(2)	4321(6)	883(2)	38(1)
C(24)	4290(2)	5754(6)	3121(2)	34(1)
C(25)	3850(2)	6956(6)	3136(2)	38(1)
C(26)	3745(3)	7330(7)	3730(2)	54(2)
C(27)	3277(3)	8472(8)	3745(3)	73(2)
C(1A)	2683(2)	2358(6)	2866(2)	29(1)
C(2A)	1944(2)	829(6)	2958(2)	30(1)
C(3A)	1972(2)	1710(5)	3403(2)	28(1)
C(4A)	1547(2)	1617(6)	3809(2)	34(1)
C(5A)	1532(2)	2516(7)	4262(2)	44(1)
C(6A)	1124(3)	2326(8)	4644(3)	55(2)
C(7A)	714(3)	1301(9)	4564(3)	73(2)
C(8A)	704(2)	439(8)	4128(3)	58(2)
C(9A)	1115(2)	553(6)	3733(2)	35(1)
C(10A)	1106(2)	-400(6)	3271(2)	36(1)
C(11A)	686(2)	-1499(7)	3199(2)	46(1)
C(12A)	679(3)	-2402(7)	2776(3)	53(2)
C(13A)	1085(3)	-2295(7)	2393(3)	52(1)
C(14A)	1508(2)	-1263(6)	2441(2)	45(1)
C(15A)	1526(2)	-283(6)	2872(2)	35(1)
C(16A)	2679(2)	3802(5)	3685(2)	34(1)
C(17A)	2882(2)	3370(7)	4267(2)	35(1)
C(18A)	2846(2)	4241(7)	4713(2)	46(1)
C(19A)	3035(3)	3821(7)	5243(2)	55(2)
C(20A)	3266(3)	2545(8)	5337(2)	56(2)
C(21A)	3318(3)	1620(8)	4896(2)	60(2)
C(22A)	3114(3)	2052(7)	4371(2)	46(1)
C(23A)	2287(3)	5077(6)	3614(2)	44(1)
C(24A)	2516(2)	778(6)	2083(2)	35(1)
C(25A)	2958(2)	-402(6)	2103(2)	41(1)
C(26A)	3101(3)	-817(7)	1530(3)	58(2)
C(27A)	3560(4)	-1959(7)	1528(3)	79(2)
C(93)	2002(1)	5610(2)	710(2)	60(6)
Cl(91)	2010(3)	4081(6)	347(4)	118(3)
Cl(92)	2283(4)	6951(8)	348(3)	108(3)
Cl(93)	1299(2)	5879(10)	904(2)	92(2)
C(94)	2080(2)	5692(3)	696(4)	71(8)
Cl(94)	1794(7)	4107(5)	483(6)	128(4)
Cl(95)	1528(5)	6758(15)	893(4)	123(5)
Cl(96)	2428(5)	6410(20)	166(6)	174(7)
O(1)	5177(6)	607(15)	4287(6)	102(4)
O(2)	9813(5)	7883(13)	4776(5)	90(3)

6.1.18 Molekülstruktur des Palladiumkomplexes 40

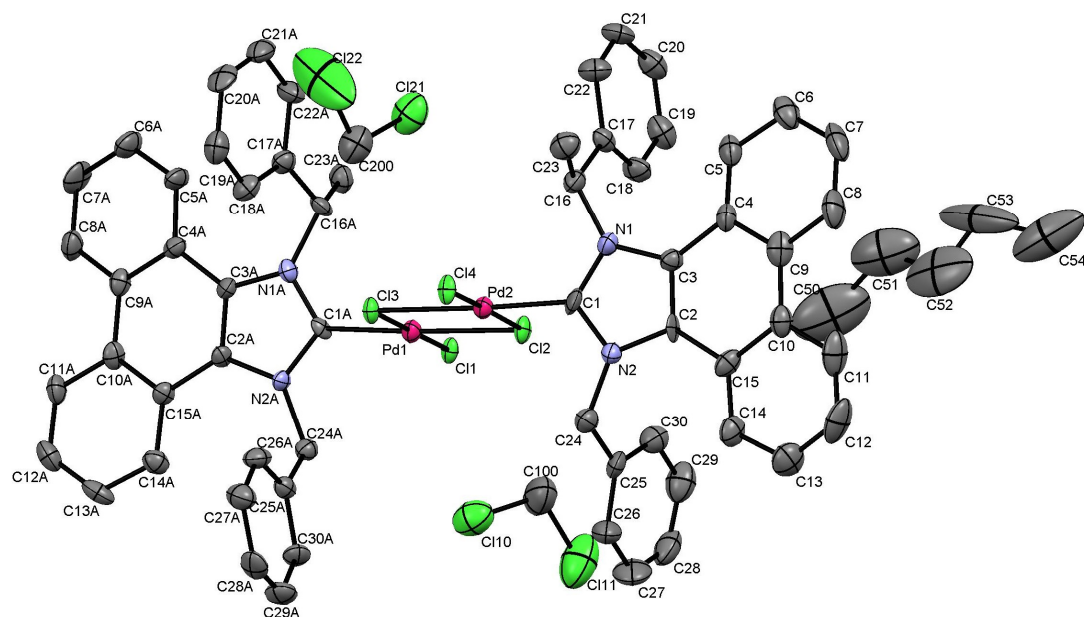


Tabelle 47. Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 40.

Identification code	jmp229	
Empirical formula	$C_{67}H_{64}Cl_8N_4Pd_2$	
Formula weight	1421.62	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2(1)/n	
Unit cell dimensions	$a = 17.9987(12)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 10.1517(17)$ Å	$\beta = 108.7005(2)^\circ$
	$c = 17.9987(5)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Volume	$3115.1(6)$ Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.516 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.965 mm ⁻¹	
F(000)	1444	
Crystal size	0.25 x 0.10 x 0.10 mm ³	
Theta range for data collection	3.40 to 26.37°	
Index ranges	-22 ≤ h ≤ 22, -12 ≤ k ≤ 12, -22 ≤ l ≤ 22	
Reflections collected	41255	
Independent reflections	12570 [R(int) = 0.0710]	
Completeness to theta = 26.37°	99.7 %	
Absorption correction	Numerical	
Max. and min. transmission	0.97600 and 0.75478	

Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	12570 / 1 / 734
Goodness-of-fit on F^2	1.112
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0597, wR2 = 0.1429
R indices (all data)	R1 = 0.0726, wR2 = 0.1504
Absolute structure parameter	0.00
Largest diff. peak and hole	1.704 and -1.025 $e\text{\AA}^{-3}$

Tabelle 48. Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) für **40**. U_{eq} wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors.

Atom	x	y	z	U_{eq}
Pd(1)	2172(1)	6854(1)	3314(1)	20(1)
Pd(2)	2878(1)	6622(1)	1740(1)	20(1)
Cl(1)	2614(1)	6256(2)	4625(1)	18(1)
Cl(2)	3349(1)	6055(2)	3080(1)	21(1)
Cl(3)	1698(1)	7456(2)	1968(1)	20(1)
Cl(4)	2463(1)	7230(2)	417(1)	21(1)
Cl(10)	3847(2)	9390(4)	4418(2)	62(1)
Cl(11)	5141(2)	8696(6)	5762(2)	92(1)
Cl(21)	1038(2)	4024(4)	687(2)	60(1)
Cl(22)	19(5)	4811(7)	-835(3)	174(4)
N(1)	3852(4)	4636(8)	1312(4)	24(2)
N(2)	4498(4)	6498(8)	1663(4)	21(2)
N(1A)	525(3)	6710(8)	3279(4)	22(1)
N(2A)	1055(4)	8600(7)	3775(4)	18(1)
C(1)	3804(4)	5866(10)	1567(5)	26(2)
C(3)	4620(5)	4457(8)	1256(5)	23(2)
C(2)	5013(4)	5627(9)	1465(5)	21(2)
C(15)	5794(5)	5863(10)	1454(5)	29(2)
C(14)	6222(5)	7009(10)	1698(5)	35(2)
C(13)	6980(6)	7146(11)	1630(6)	46(2)
C(12)	7298(6)	6150(14)	1333(6)	55(3)
C(11)	6887(6)	5003(13)	1091(6)	49(3)
C(10)	6136(5)	4795(10)	1144(5)	31(2)
C(9)	5718(5)	3546(10)	928(5)	34(2)
C(8)	6071(6)	2493(13)	646(6)	47(3)
C(7)	5725(6)	1248(11)	500(6)	50(3)
C(6)	5014(6)	1040(10)	614(5)	41(2)
C(5)	4628(5)	2094(10)	842(5)	34(2)
C(4)	4966(5)	3336(9)	992(5)	28(2)
C(16)	3149(5)	3828(9)	1031(5)	25(2)

C(17)	3195(5)	2572(9)	1502(5)	23(2)
C(18)	3672(6)	2492(11)	2263(6)	33(2)
C(19)	3695(6)	1356(11)	2711(6)	40(2)
C(20)	3225(6)	301(10)	2386(6)	38(2)
C(21)	2726(7)	382(11)	1605(7)	41(3)
C(22)	2715(5)	1475(10)	1174(6)	36(2)
C(23)	2895(5)	3675(9)	132(5)	37(2)
C(24)	4611(5)	7858(9)	1918(5)	29(2)
C(25)	5136(5)	8044(12)	2778(6)	35(2)
C(26)	5412(6)	9291(12)	3020(7)	47(3)
C(27)	5871(8)	9469(16)	3783(8)	63(4)
C(28)	6077(6)	8468(16)	4295(7)	51(3)
C(29)	5849(6)	7229(15)	4044(7)	52(3)
C(30)	5360(5)	6998(12)	3294(6)	36(2)
C(1A)	1193(5)	7442(9)	3464(4)	17(2)
C(2A)	284(4)	8612(8)	3785(4)	19(2)
C(3A)	-38(4)	7424(8)	3491(5)	22(2)
C(4A)	-819(4)	7070(8)	3489(5)	22(2)
C(5A)	-1187(5)	5865(9)	3225(5)	32(2)
C(6A)	-1899(5)	5551(10)	3317(6)	41(2)
C(7A)	-2267(5)	6408(10)	3671(6)	41(2)
C(8A)	-1940(5)	7634(10)	3914(5)	33(2)
C(9A)	-1214(4)	7999(8)	3824(4)	24(2)
C(10A)	-875(4)	9311(9)	4077(4)	23(2)
C(11A)	-1298(5)	10285(9)	4329(5)	29(2)
C(12A)	-999(5)	11526(9)	4538(5)	32(2)
C(13A)	-270(5)	11843(8)	4513(4)	32(2)
C(14A)	176(5)	10920(8)	4279(5)	28(2)
C(15A)	-129(4)	9647(8)	4048(4)	20(2)
C(16A)	515(5)	5367(8)	2963(5)	24(2)
C(17A)	-96(5)	5210(10)	2178(5)	26(2)
C(18A)	-311(5)	6265(11)	1649(5)	32(2)
C(19A)	-818(5)	6115(12)	881(6)	38(2)
C(20A)	-1141(6)	4880(13)	634(6)	40(3)
C(21A)	-920(6)	3804(12)	1129(6)	40(2)
C(22A)	-410(6)	3960(10)	1899(6)	34(2)
C(23A)	530(5)	4357(8)	3599(5)	31(2)
C(24A)	1703(5)	9551(8)	4124(5)	23(2)
C(25A)	1723(5)	10704(9)	3626(5)	22(2)
C(26A)	1303(5)	10762(10)	2823(6)	30(2)
C(27A)	1384(5)	11851(11)	2377(6)	36(2)
C(28A)	1898(6)	12874(9)	2740(6)	35(2)
C(29A)	2302(6)	12818(11)	3509(7)	36(2)
C(30A)	2221(5)	11737(10)	3963(5)	29(2)

C(50)	6498(15)	3200(30)	3205(13)	157(12)
C(51)	6751(15)	1840(20)	2769(11)	128(8)
C(52)	7446(15)	1880(40)	2557(12)	136(10)
C(53)	7572(16)	691(16)	2287(11)	171(16)
C(54)	8421(13)	610(30)	1987(10)	135(11)
C(100)	4394(8)	8152(17)	4972(9)	70(4)
C(200)	678(7)	5371(16)	49(7)	54(3)

6.1.19 Chloro(η^4 -1,5-cod)(1-benzyl-3-[(3,4-Difluor-phenyl)ethyl]phenanthro-[9,10-*d*]imidazolin-2-yliden)rhodium(I) (50)

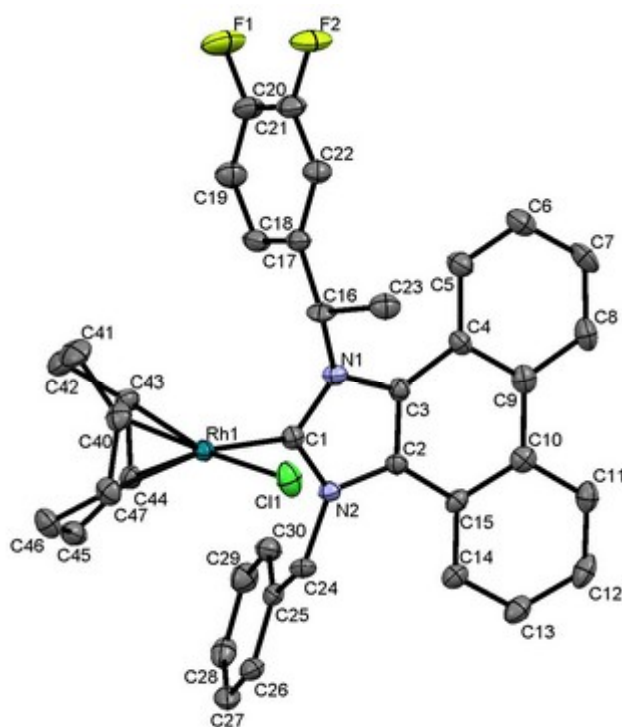


Tabelle 49. Kristalldaten und Strukturverfeinerung für **50**.

Identification code	mo_jmp515_0m	
Empirical formula	C ₃₈ H ₃₄ ClF ₂ N ₂ Rh	
Formula weight	695.03	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Orthorhombic	
Space group	P2(1)2(1)2(1)	
Unit cell dimensions	a = 10.238(2) Å	$\alpha = 90^\circ$

	$b = 15.279(3) \text{ \AA}$	$\beta = 90^\circ$
	$c = 19.835(4) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$
Volume	$3102.6(11) \text{ \AA}^3$	
Z	4	
Density (calculated)	1.488 Mg/m^3	
Absorption coefficient	0.679 mm^{-1}	
F(000)	1424	
Crystal size	$0.40 \times 0.18 \times 0.10 \text{ mm}^3$	
Theta range for data collection	$1.68 \text{ to } 28.30^\circ$	
Index ranges	$-13 \leq h \leq 12, -20 \leq k \leq 20, -25 \leq l \leq 26$	
Reflections collected	39884	
Independent reflections	7574 [R(int) = 0.0402]	
Completeness to theta = 28.30°	98.9 %	
Absorption correction	None	
Max. and min. transmission	0.9377 and 0.7738	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	7574 / 0 / 398	
Goodness-of-fit on F^2	1.083	
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0335, wR2 = 0.0823	
R indices (all data)	R1 = 0.0388, wR2 = 0.0866	
Largest diff. peak and hole	$1.696 \text{ and } -0.498 \text{ e\AA}^{-3}$	

Tabelle 50. Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (\AA^2) für **50**. U_{eq} wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors.

Atom	x	y	z	U_{eq}
Rh(1)	0.56219(2)	0.636051(13)	0.299028(10)	0.01648(6)
Cl(1)	0.40384(8)	0.52968(5)	0.33113(5)	0.03014(18)
F(1)	0.4503(3)	0.85703(15)	-0.05252(9)	0.0468(5)
F(2)	0.2755(2)	0.72379(15)	-0.04939(9)	0.0422(5)
N(1)	0.3294(3)	0.74580(15)	0.25480(11)	0.0181(5)
N(2)	0.3748(2)	0.77089(15)	0.35994(11)	0.0164(5)
C(1)	0.4174(3)	0.72683(16)	0.30424(15)	0.0177(5)
C(2)	0.2576(3)	0.81507(17)	0.34674(13)	0.0165(5)
C(3)	0.2299(3)	0.80042(17)	0.27955(13)	0.0166(5)
C(4)	0.1160(3)	0.83641(19)	0.24794(15)	0.0196(6)
C(5)	0.0948(3)	0.8385(2)	0.17748(15)	0.0252(7)
C(6)	-0.0176(3)	0.8729(2)	0.15016(16)	0.0292(7)
C(7)	-0.1131(3)	0.9066(2)	0.19205(17)	0.0300(7)
C(8)	-0.0945(3)	0.9079(2)	0.26113(17)	0.0269(7)
C(9)	0.0210(3)	0.87501(17)	0.29103(15)	0.0209(6)
C(10)	0.0461(3)	0.88402(17)	0.36339(14)	0.0214(6)

C(11)	-0.0495(3)	0.91832(19)	0.40765(15)	0.0254(6)
C(12)	-0.0215(3)	0.9342(2)	0.47485(17)	0.0285(7)
C(13)	0.1031(3)	0.9182(2)	0.49967(15)	0.0257(6)
C(14)	0.1971(3)	0.88158(18)	0.45909(14)	0.0222(6)
C(15)	0.1698(3)	0.86166(19)	0.39053(13)	0.0181(5)
C(16)	0.3272(3)	0.68945(18)	0.19395(14)	0.0204(6)
C(17)	0.3549(3)	0.73905(19)	0.12893(14)	0.0210(6)
C(18)	0.4399(3)	0.81029(19)	0.12718(14)	0.0247(6)
C(19)	0.4721(3)	0.8516(2)	0.06672(15)	0.0288(7)
C(20)	0.4184(4)	0.8203(2)	0.00758(15)	0.0298(7)
C(21)	0.3323(4)	0.7518(2)	0.00827(15)	0.0276(7)
C(22)	0.2985(3)	0.70988(19)	0.06822(14)	0.0233(6)
C(23)	0.2052(3)	0.63186(19)	0.19421(14)	0.0261(6)
C(24)	0.4414(3)	0.76057(17)	0.42495(12)	0.0187(5)
C(25)	0.5127(3)	0.84170(18)	0.44900(14)	0.0183(6)
C(26)	0.5706(3)	0.83913(19)	0.51288(13)	0.0226(6)
C(27)	0.6333(3)	0.9120(2)	0.53901(15)	0.0298(7)
C(28)	0.6392(3)	0.9883(2)	0.50174(17)	0.0280(7)
C(29)	0.5826(3)	0.9906(2)	0.43769(17)	0.0289(7)
C(30)	0.5210(3)	0.9180(2)	0.41147(15)	0.0238(6)
C(40)	0.6849(3)	0.5349(2)	0.25176(16)	0.0245(6)
C(41)	0.7499(4)	0.5759(2)	0.19124(16)	0.0349(8)
C(42)	0.7913(3)	0.6714(2)	0.20311(18)	0.0305(7)
C(43)	0.6948(3)	0.72038(19)	0.24774(14)	0.0212(6)
C(44)	0.7115(3)	0.72836(19)	0.31817(14)	0.0189(6)
C(45)	0.8203(3)	0.6870(2)	0.35843(15)	0.0252(6)
C(46)	0.8470(3)	0.5902(2)	0.34090(17)	0.0270(7)
C(47)	0.7247(3)	0.5424(2)	0.31800(15)	0.0230(7)

6.1.20 2-Phenanthro[9,10-*d*]imidazol-1-yl-phenylpropanol (56)

Tabelle 51. Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 56.

Identification code	cu_jmpsh005_0m	
Empirical formula	C ₂₄ H ₂₀ N ₂ O	
Formula weight	352.42	
Temperature	293(2) K	
Wavelength	1.54180 Å	
Crystal system	Orthorhombic	
Space group	P2(1)2(1)2(1)	
Unit cell dimensions	a = 5.0351(10) Å	α = 90°
	b = 18.005(4) Å	β = 90°
	c = 18.207(4) Å	γ = 90°
Volume	1650.6(6) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.418 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.684 mm ⁻¹	
F(000)	744	
Theta range for data collection	3.45 to 74.22°	
Index ranges	-6 ≤ h ≤ 5, -21 ≤ k ≤ 21, -21 ≤ l ≤ 21	
Reflections collected	14439	
Independent reflections	3057 [R(int) = 0.0210]	
Completeness to theta = 74.22°	91.1 %	
Absorption correction	None	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	

Data / restraints / parameters	3057 / 0 / 325
Goodness-of-fit on F^2	1.054
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0228, wR2 = 0.0616
R indices (all data)	R1 = 0.0231, wR2 = 0.0619
Absolute structure parameter	0.14(19)
Extinction coefficient	0.0024(3)
Largest diff. peak and hole	0.147 and -0.147 $e\text{\AA}^{-3}$

Tabelle 52. Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) für **56**. U_{eq} wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors.

Atom	x	y	z	U_{eq}
N(1)	4466(2)	1557(1)	5163(1)	17(1)
N(2)	2096(2)	1551(1)	6182(1)	15(1)
O(1)	-145(2)	3123(1)	6355(1)	20(1)
C(1)	2643(2)	1887(1)	5532(1)	16(1)
C(2)	5171(2)	968(1)	5603(1)	16(1)
C(3)	3722(2)	944(1)	6232(1)	15(1)
C(4)	3959(2)	356(1)	6766(1)	16(1)
C(5)	2281(2)	235(1)	7355(1)	17(1)
C(6)	2623(2)	-343(1)	7840(1)	18(1)
C(7)	4724(2)	-805(1)	7771(1)	20(1)
C(8)	6350(2)	-712(1)	7190(1)	19(1)
C(9)	5984(2)	-152(1)	6658(1)	16(1)
C(10)	7596(2)	-109(1)	6003(1)	17(1)
C(11)	9571(2)	-618(1)	5876(1)	20(1)
C(12)	11049(2)	-571(1)	5256(1)	21(1)
C(13)	10610(2)	-18(1)	4732(1)	23(1)
C(14)	8681(2)	482(1)	4832(1)	20(1)
C(15)	7156(2)	447(1)	5465(1)	17(1)
C(16)	260(2)	1823(1)	6734(1)	16(1)
C(17)	1657(2)	2082(1)	7436(1)	17(1)
C(18)	-63(2)	2118(1)	8099(1)	17(1)
C(19)	44(2)	1568(1)	8640(1)	20(1)
C(20)	-1598(2)	1579(1)	9234(1)	22(1)
C(21)	-3366(2)	2142(1)	9303(1)	23(1)
C(22)	-3452(2)	2702(1)	8778(1)	22(1)
C(23)	-1807(2)	2691(1)	8185(1)	19(1)
C(24)	-1420(2)	2431(1)	6412(1)	17(1)

6.1.21 1-Benzyl-3-(1-methoxymethyl-2-methyl-propyl)-3H-phenanthro- [9,10-*d*]imidazoliumbromid/iodid (61)

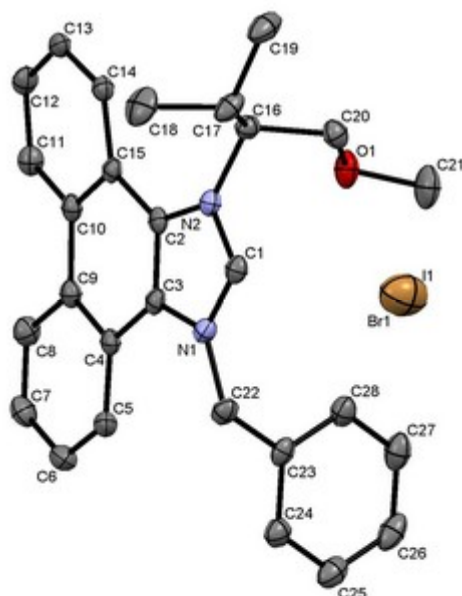


Tabelle 53. Kristalldaten und Strukturverfeinerung für **61**.

Identification code	mo_jmpmuell_0m	
Empirical formula	$C_{28}H_{29}Br_{0.29}I_{0.71}N_2O$	
Formula weight	522.61	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Orthorhombic	
Space group	P2(1)2(1)2(1)	
Unit cell dimensions	$a = 8.7031(17)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 11.223(2)$ Å	$\beta = 90^\circ$
	$c = 24.825(5)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Volume	$2424.8(8)$ Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.432 Mg/m ³	
Absorption coefficient	1.453 mm ⁻¹	
F(000)	1066.8	
Crystal size	0.15 x 0.10 x 0.10 mm ³	
Theta range for data collection	1.64 to 26.37°	
Index ranges	-10 ≤ h ≤ 10, -14 ≤ k ≤ 13, -31 ≤ l ≤ 31	
Reflections collected	48114	
Independent reflections	2822 [R(int) = 0.0323]	
Completeness to theta = 26.37°	99.9 %	

Absorption correction	Numerical
Max. and min. transmission	0.741 and 0.705
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	4950 / 0 / 395
Goodness-of-fit on F^2	1.093
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0144, wR2 = 0.0318
R indices (all data)	R1 = 0.0147, wR2 = 0.0318
Absolute structure parameter	-0.004(7)
Largest diff. peak and hole	0.193 and -0.317 $e\text{\AA}^{-3}$

Tabelle 54. Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) für **61**. U_{eq} wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors.

Atom	x	y	z	U_{eq}
I(1)	2122(1)	8329(1)	1521(1)	17(1)
Br(1)	2187(3)	8306(3)	1519(1)	62(1)
N(1)	5546(2)	5927(1)	698(1)	18(1)
N(2)	5763(1)	5357(1)	1534(1)	18(1)
O(1)	3057(2)	4354(1)	1739(1)	29(1)
C(1)	5171(2)	6164(1)	1205(1)	19(1)
C(2)	6585(2)	4536(1)	1227(1)	17(1)
C(3)	6433(2)	4884(1)	696(1)	17(1)
C(4)	7067(2)	4218(1)	254(1)	18(1)
C(5)	6953(2)	4555(2)	-292(1)	22(1)
C(6)	7548(2)	3845(2)	-690(1)	26(1)
C(7)	8297(2)	2787(2)	-560(1)	26(1)
C(8)	8440(2)	2448(2)	-30(1)	24(1)
C(9)	7823(2)	3139(1)	392(1)	19(1)
C(10)	8021(2)	2781(1)	956(1)	18(1)
C(11)	8802(2)	1724(2)	1091(1)	22(1)
C(12)	9123(2)	1424(1)	1618(1)	23(1)
C(13)	8691(2)	2189(2)	2032(1)	21(1)
C(14)	7874(2)	3210(1)	1920(1)	19(1)
C(15)	7481(1)	3512(1)	1385(1)	16(1)
C(16)	5275(2)	5304(1)	2110(1)	20(1)
C(17)	5880(2)	6399(2)	2416(1)	26(1)
C(18)	7610(2)	6521(2)	2361(1)	37(1)
C(19)	5439(2)	6318(2)	3010(1)	34(1)
C(20)	3527(2)	5214(2)	2123(1)	23(1)
C(21)	1433(2)	4356(2)	1682(1)	39(1)
C(22)	5020(2)	6712(2)	256(1)	22(1)
C(23)	3684(2)	6222(1)	-63(1)	20(1)

C(24)	3563(2)	6516(2)	-608(1)	24(1)
C(25)	2308(2)	6138(2)	-907(1)	30(1)
C(26)	1171(2)	5460(2)	-670(1)	31(1)
C(27)	1278(2)	5163(2)	-131(1)	30(1)
C(28)	2528(2)	5547(2)	175(1)	24(1)

6.1.22 1-Ethoxycarbonylmethyl-3-(1-hydroxymethyl-propyl)-3H-phenanthro[9,10-d]imidazoliumbromid (60)

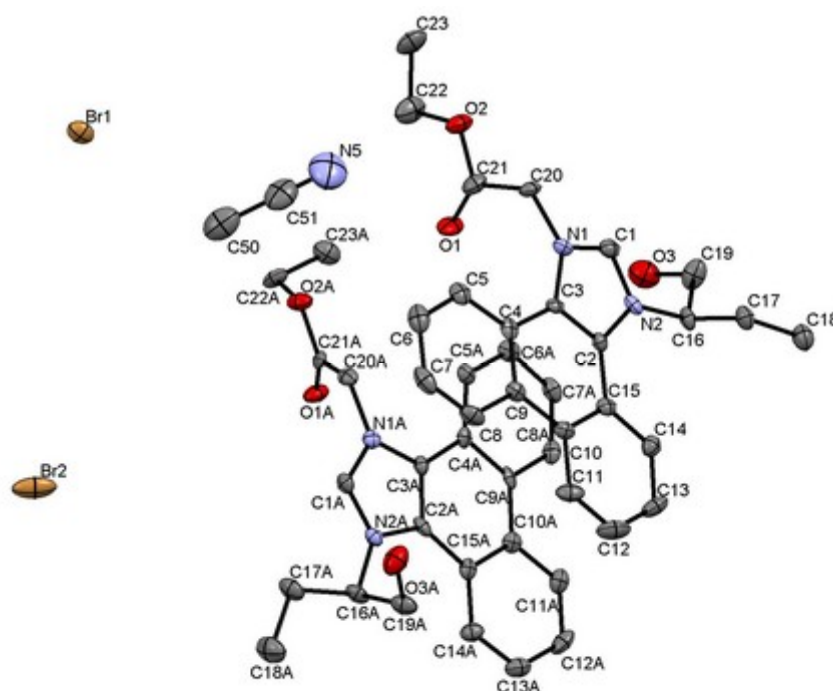


Tabelle 55. Kristalldaten und Strukturverfeinerung für **60**.

Identification code	comafa31	
Empirical formula	$C_{48}H_{53}Br_2N_5O_6$	
Formula weight	955.77	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	1.54178 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2(1)	
Unit cell dimensions	$a = 7.8862(16)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 13.196(3)$ Å	$\beta = 92.93(3)^\circ$
	$c = 21.046(4)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Volume	$2187.2(8)$ Å ³	

Z	2
Density (calculated)	1.451 Mg/m ³
Absorption coefficient	2.802 mm ⁻¹
F(000)	988
Crystal size	0.281 x 0.142 x 0.080 mm ³
Theta range for data collection	2.10 to 58.75°
Index ranges	-8<=h<=6, -14<=k<=12, -22<=l<=20
Reflections collected	12491
Independent reflections	4788 [R(int) = 0.0185]
Completeness to theta = 58.75°	83.6 %
Absorption correction	None
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	4788 / 1 / 557
Goodness-of-fit on F ²	1.072
Final R indices [I>2σ(I)]	R1 = 0.0280, wR2 = 0.0690
R indices (all data)	R1 = 0.0285, wR2 = 0.0694
Largest diff. peak and hole	0.946 and -0.521 eÅ ⁻³

Tabelle 56. Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{Å}^2 \cdot 10^3$) für **61**. U_{eq} wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors.

Atom	x	y	z	U_{eq}
Br(1)	3566(1)	674(1)	4856(1)	27(1)
Br(2)	2620(1)	5693(1)	9833(1)	47(1)
N(1)	2058(4)	7153(2)	1528(2)	16(1)
N(2)	3016(4)	8463(2)	1021(1)	16(1)
O(1)	3989(4)	5400(2)	1718(1)	31(1)
O(2)	1674(4)	4447(2)	1408(2)	28(1)
O(3)	4660(4)	7768(2)	-133(2)	44(1)
C(1)	2232(5)	7569(3)	963(2)	20(1)
C(2)	3359(5)	8632(3)	1674(2)	15(1)
C(3)	2771(5)	7802(3)	1990(2)	14(1)
C(4)	2974(5)	7679(3)	2669(2)	16(1)
C(5)	2499(5)	6800(3)	3003(2)	21(1)
C(6)	2716(5)	6743(3)	3652(2)	27(1)
C(7)	3421(5)	7563(4)	3994(2)	27(1)
C(8)	3919(5)	8414(3)	3676(2)	23(1)
C(9)	3714(5)	8509(3)	3009(2)	17(1)
C(10)	4300(5)	9406(3)	2678(2)	17(1)
C(11)	5058(5)	10226(3)	3016(2)	25(1)
C(12)	5669(6)	11051(3)	2714(2)	35(1)
C(13)	5541(5)	11119(3)	2053(2)	28(1)

C(14)	4803(5)	10341(3)	1702(2)	21(1)
C(15)	4171(5)	9473(3)	2001(2)	17(1)
C(16)	3324(5)	9107(3)	458(2)	19(1)
C(17)	1920(5)	9914(3)	406(2)	23(1)
C(18)	2184(5)	10687(4)	-115(2)	30(1)
C(19)	3398(6)	8494(3)	-151(2)	31(1)
C(20)	1214(5)	6165(3)	1572(2)	20(1)
C(21)	2506(6)	5311(3)	1586(2)	25(1)
C(22)	2768(6)	3563(4)	1330(3)	39(1)
C(23)	1707(7)	2790(3)	973(2)	37(1)
N(1A)	7685(4)	7056(2)	3481(2)	17(1)
N(2A)	8984(4)	8251(2)	4038(1)	16(1)
O(1A)	9337(3)	5522(2)	2879(1)	25(1)
O(2A)	7109(3)	4479(2)	2932(1)	24(1)
O(3A)	6847(4)	9243(2)	4956(2)	36(1)
C(1A)	8190(5)	7361(3)	4064(2)	17(1)
C(2A)	8964(5)	8553(3)	3399(2)	16(1)
C(3A)	8145(5)	7807(3)	3048(2)	14(1)
C(4A)	7875(5)	7849(3)	2368(2)	15(1)
C(5A)	6986(5)	7119(3)	1993(2)	17(1)
C(6A)	6761(5)	7219(3)	1352(2)	20(1)
C(7A)	7439(5)	8047(3)	1048(2)	22(1)
C(8A)	8302(5)	8785(3)	1405(2)	20(1)
C(9A)	8520(5)	8726(3)	2067(2)	15(1)
C(10A)	9343(5)	9538(3)	2442(2)	17(1)
C(11A)	9878(5)	10437(3)	2148(2)	22(1)
C(12A)	10659(5)	11208(3)	2484(2)	26(1)
C(13A)	10968(5)	11108(3)	3137(2)	26(1)
C(14A)	10457(5)	10263(3)	3444(2)	22(1)
C(15A)	9617(5)	9467(3)	3114(2)	17(1)
C(16A)	9592(5)	8813(3)	4621(2)	21(1)
C(17A)	9842(6)	8084(3)	5181(2)	26(1)
C(18A)	10623(7)	8629(4)	5775(2)	40(1)
C(19A)	8362(5)	9662(3)	4744(2)	26(1)
C(20A)	6833(5)	6088(3)	3380(2)	19(1)
C(21A)	7936(5)	5351(3)	3037(2)	17(1)
C(22A)	7996(6)	3722(3)	2562(2)	26(1)
C(23A)	7624(6)	3897(4)	1861(2)	29(1)
C(50)	4708(7)	3099(4)	3890(3)	49(2)
C(51)	3554(8)	3454(4)	3384(3)	47(1)
N(5)	2641(7)	3727(4)	2982(3)	70(2)

6.1.23 Chloro-(1-Benzyl-3-(1-methoxymethyl-propyl)phenanthro[9,10-*d*]-imidazolin-2-yliden)silber(I) (67)

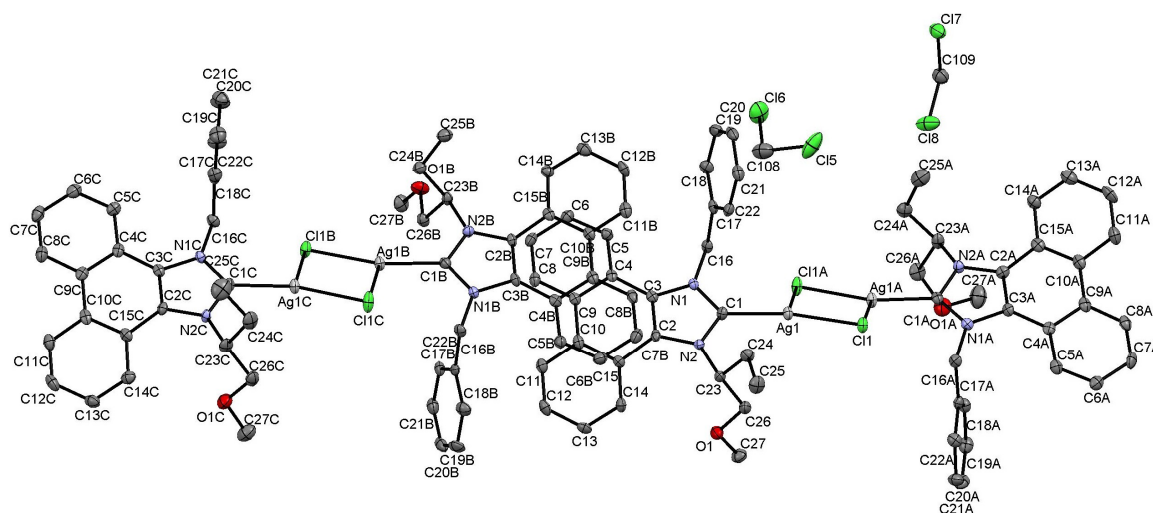


Tabelle 57. Kristalldaten und Strukturverfeinerung für **67**.

Identification code	jmpfd14_0m	
Empirical formula	$C_{110}H_{108}Ag_4Cl_8N_8O_4$	
Formula weight	2321.12	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2(1)	
Unit cell dimensions	$a = 12.2866(7)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 29.8428(17)$ Å	$\beta = 103.825(3)^\circ$
	$c = 13.6330(7)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Volume	$4854.0(5)$ Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.588 Mg/m ³	
Absorption coefficient	1.075 mm ⁻¹	
F(000)	2360	
Crystal size	0.63 x 0.07 x 0.04 mm ³	
Theta range for data collection	1.54 to 26.37°	
Index ranges	-15 ≤ h ≤ 15, -37 ≤ k ≤ 37, -16 ≤ l ≤ 16	
Reflections collected	79455	
Independent reflections	19498 [R(int) = 0.0531]	
Completeness to theta = 26.37°	99.6 %	
Absorption correction	Numerical	
Max. and min. transmission	0.9542 and 0.5499	

Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	19498 / 1 / 1215
Goodness-of-fit on F^2	1.010
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0269, wR2 = 0.0528
R indices (all data)	R1 = 0.0340, wR2 = 0.0550
Absolute structure parameter	-0.008(11)
Largest diff. peak and hole	0.597 and -0.530 $e\text{\AA}^{-3}$

Tabelle 58. Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) für **67**. U_{eq} wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors.

Atom	x	y	z	U_{eq}
Ag(1)	8357(1)	4229(1)	7240(1)	16(1)
Cl(1)	8647(1)	4204(1)	9028(1)	17(1)
N(1)	7610(2)	4262(1)	4902(2)	12(1)
N(2)	9031(2)	3822(1)	5363(2)	12(1)
O(1)	11436(2)	3924(1)	6285(2)	21(1)
C(1)	8305(3)	4080(1)	5725(2)	13(1)
C(2)	8814(3)	3856(1)	4314(2)	13(1)
C(3)	7886(3)	4123(1)	4013(2)	12(1)
C(4)	7373(2)	4217(1)	2967(2)	13(1)
C(5)	6381(3)	4464(1)	2628(2)	16(1)
C(6)	5954(3)	4542(1)	1614(2)	19(1)
C(7)	6492(3)	4375(1)	907(2)	18(1)
C(8)	7446(3)	4120(1)	1215(2)	16(1)
C(9)	7918(3)	4032(1)	2247(2)	12(1)
C(10)	8964(3)	3781(1)	2570(2)	14(1)
C(11)	9555(3)	3623(1)	1863(2)	16(1)
C(12)	10593(3)	3432(1)	2169(2)	19(1)
C(13)	11113(3)	3398(1)	3188(2)	18(1)
C(14)	10550(3)	3532(1)	3908(2)	17(1)
C(15)	9462(3)	3705(1)	3615(2)	12(1)
C(16)	6734(3)	4579(1)	5008(2)	14(1)
C(17)	5601(3)	4364(1)	4918(2)	14(1)
C(18)	4633(3)	4611(1)	4542(2)	18(1)
C(19)	3585(3)	4440(1)	4546(2)	23(1)
C(20)	3492(3)	4014(1)	4924(2)	22(1)
C(21)	4450(3)	3759(1)	5281(2)	22(1)
C(22)	5498(3)	3932(1)	5280(2)	17(1)
C(23)	9759(3)	3484(1)	6022(2)	15(1)
C(24)	9062(3)	3174(1)	6525(2)	19(1)
C(25)	9675(3)	2736(1)	6901(2)	26(1)

C(26)	10679(3)	3719(1)	6784(2)	19(1)
C(27)	12169(3)	4229(1)	6937(2)	23(1)
Ag(1A)	8374(1)	5166(1)	9121(1)	17(1)
Cl(1A)	8032(1)	5204(1)	7320(1)	21(1)
N(1A)	8978(2)	5116(1)	11457(2)	14(1)
N(2A)	7653(2)	5600(1)	10948(2)	14(1)
O(1A)	9020(2)	6336(1)	10826(2)	30(1)
C(1A)	8378(3)	5329(1)	10626(2)	14(1)
C(2A)	7777(3)	5553(1)	11991(2)	14(1)
C(3A)	8650(3)	5256(1)	12323(2)	14(1)
C(4A)	9097(2)	5155(1)	13370(2)	13(1)
C(5A)	10027(3)	4878(1)	13755(2)	18(1)
C(6A)	10424(3)	4813(1)	14773(2)	19(1)
C(7A)	9904(3)	5029(1)	15454(2)	22(1)
C(8A)	9009(3)	5301(1)	15103(2)	19(1)
C(9A)	8548(3)	5367(1)	14067(2)	17(1)
C(10A)	7530(3)	5630(1)	13697(2)	18(1)
C(11A)	6889(3)	5788(1)	14369(2)	23(1)
C(12A)	5889(3)	6010(1)	14027(3)	26(1)
C(13A)	5467(3)	6076(1)	12995(3)	24(1)
C(14A)	6069(3)	5936(1)	12324(2)	19(1)
C(15A)	7121(3)	5722(1)	12657(2)	16(1)
C(16A)	9843(3)	4790(1)	11393(2)	14(1)
C(17A)	11027(3)	4968(1)	11711(2)	14(1)
C(18A)	11281(3)	5420(1)	11869(2)	18(1)
C(19A)	12393(3)	5558(1)	12139(2)	22(1)
C(20A)	13249(3)	5250(1)	12244(2)	24(1)
C(21A)	13008(3)	4798(1)	12088(3)	25(1)
C(22A)	11900(3)	4656(1)	11828(2)	18(1)
C(23A)	7137(3)	5988(1)	10332(2)	18(1)
C(24A)	6265(3)	5862(1)	9382(2)	23(1)
C(25A)	5296(3)	5581(1)	9561(3)	31(1)
C(26A)	8065(3)	6272(1)	10041(3)	24(1)
C(27A)	8862(4)	6631(1)	11594(3)	39(1)
Ag(1B)	6498(1)	2765(1)	-2487(1)	17(1)
Cl(1B)	6122(1)	2742(1)	-4276(1)	20(1)
N(1B)	7236(2)	2730(1)	-156(2)	12(1)
N(2B)	5797(2)	3166(1)	-616(2)	14(1)
O(1B)	5077(2)	4213(1)	-1950(2)	24(1)
C(1B)	6535(3)	2914(1)	-976(2)	15(1)
C(2B)	6012(3)	3133(1)	439(2)	12(1)
C(3B)	6948(3)	2867(1)	734(2)	13(1)
C(4B)	7459(3)	2766(1)	1776(2)	14(1)
C(5B)	8448(3)	2513(1)	2113(2)	18(1)

C(6B)	8864(3)	2422(1)	3130(2)	20(1)
C(7B)	8318(3)	2588(1)	3840(2)	21(1)
C(8B)	7372(3)	2849(1)	3527(2)	17(1)
C(9B)	6914(3)	2944(1)	2505(2)	15(1)
C(10B)	5864(3)	3202(1)	2183(2)	13(1)
C(11B)	5291(3)	3353(1)	2892(2)	18(1)
C(12B)	4272(3)	3566(1)	2613(2)	20(1)
C(13B)	3776(3)	3628(1)	1592(2)	20(1)
C(14B)	4320(3)	3493(1)	873(2)	17(1)
C(15B)	5387(3)	3286(1)	1145(2)	14(1)
C(16B)	8121(3)	2413(1)	-261(2)	15(1)
C(17B)	9266(3)	2619(1)	-143(2)	14(1)
C(18B)	10205(3)	2362(1)	271(2)	22(1)
C(19B)	11273(3)	2532(1)	337(3)	25(1)
C(20B)	11401(3)	2957(1)	-18(2)	24(1)
C(21B)	10479(3)	3212(1)	-430(2)	23(1)
C(22B)	9409(3)	3049(1)	-492(2)	17(1)
C(23B)	5063(3)	3496(1)	-1278(2)	15(1)
C(24B)	4153(3)	3278(1)	-2101(2)	19(1)
C(25B)	3196(3)	3084(1)	-1716(3)	24(1)
C(26B)	5767(3)	3829(1)	-1706(2)	17(1)
C(27B)	5635(3)	4577(1)	-2285(3)	25(1)
Ag(1C)	6711(1)	1780(1)	5655(1)	17(1)
Cl(1C)	7120(1)	1792(1)	7445(1)	24(1)
N(1C)	5970(2)	1829(1)	3320(2)	13(1)
N(2C)	7335(2)	1357(1)	3774(2)	13(1)
O(1C)	9650(2)	1412(1)	4700(2)	27(1)
C(1C)	6620(3)	1622(1)	4135(2)	15(1)
C(2C)	7168(3)	1413(1)	2731(2)	14(1)
C(3C)	6277(3)	1699(1)	2436(2)	12(1)
C(4C)	5792(3)	1805(1)	1391(2)	15(1)
C(5C)	4798(3)	2052(1)	1056(2)	16(1)
C(6C)	4358(3)	2124(1)	42(2)	22(1)
C(7C)	4901(3)	1954(1)	-664(2)	22(1)
C(8C)	5861(3)	1708(1)	-355(2)	21(1)
C(9C)	6338(3)	1623(1)	682(2)	15(1)
C(10C)	7381(3)	1365(1)	1005(2)	15(1)
C(11C)	8006(3)	1235(1)	310(2)	20(1)
C(12C)	9018(3)	1024(1)	613(3)	23(1)
C(13C)	9469(3)	936(1)	1635(3)	22(1)
C(14C)	8881(3)	1056(1)	2333(2)	19(1)
C(15C)	7817(3)	1262(1)	2041(2)	15(1)
C(16C)	5145(3)	2165(1)	3421(2)	16(1)
C(17C)	3942(3)	2002(1)	3201(2)	15(1)

C(18C)	3650(3)	1548(1)	3172(2)	19(1)
C(19C)	2536(3)	1422(1)	3007(3)	26(1)
C(20C)	1696(3)	1742(1)	2871(2)	25(1)
C(21C)	1982(3)	2192(1)	2898(3)	27(1)
C(22C)	3092(3)	2321(1)	3056(3)	23(1)
C(23C)	7973(3)	989(1)	4394(2)	19(1)
C(24C)	7184(3)	688(1)	4802(3)	26(1)
C(25C)	6277(4)	484(1)	3952(3)	36(1)
C(26C)	8943(3)	1174(1)	5199(2)	23(1)
C(27C)	10564(3)	1611(1)	5388(3)	33(1)
C(108)	3262(3)	2307(1)	5689(3)	38(1)
C(109)	2338(3)	5014(1)	9419(3)	27(1)
Cl(5)	3002(1)	2052(1)	6785(1)	48(1)
Cl(6)	2431(1)	2791(1)	5383(1)	42(1)
Cl(7)	1030(1)	4741(1)	9088(1)	32(1)
Cl(8)	3450(1)	4644(1)	9393(1)	40(1)

6.1.24 Bromo-(1-Butyl-3-(1-methoxymethyl-propyl)phenanthro[9,10-*d*]-imidazolin-2-yliden)silber(I) (68)

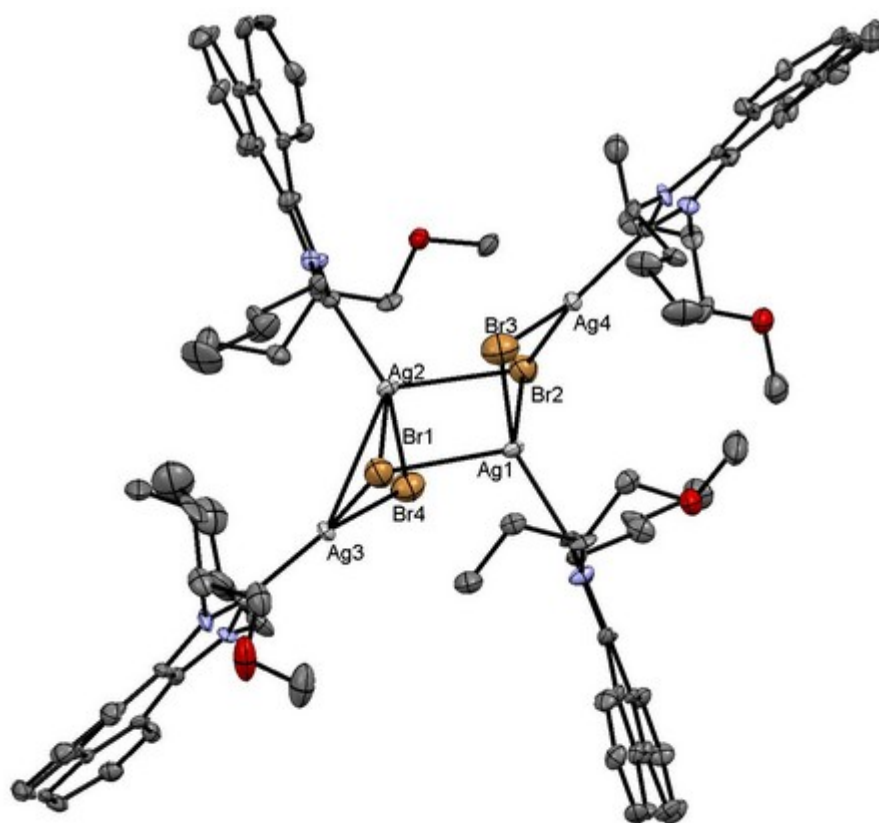


Tabelle 59. Kristalldaten und Strukturverfeinerung für **68**.

Identification code	jm074	
Empirical formula	$C_{96}H_{111}Ag_4Br_4N_8O_4$	
Formula weight	2192.02	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2(1)	
Unit cell dimensions	a = 14.084(3) Å	$\alpha = 90^\circ$
	b = 14.451(3) Å	$\beta = 102.73(3)^\circ$
	c = 22.543(5) Å	$\gamma = 90^\circ$
Volume	4475.3(15) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.627 Mg/m ³	
Absorption coefficient	2.704 mm ⁻¹	
F(000)	2208	
Crystal size	0.25 x 0.20 x 0.15 mm ³	
Theta range for data collection	1.57 to 26.37°	
Index ranges	-17 ≤ h ≤ 17, -18 ≤ k ≤ 18, -28 ≤ l ≤ 28	
Reflections collected	70368	
Independent reflections	9526 [R(int) = 0.0335]	
Completeness to theta = 26.37°	99.9 %	
Absorption correction	None	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	18115 / 1 / 1059	
Goodness-of-fit on F ²	1.024	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0645, wR2 = 0.2035	
R indices (all data)	R1 = 0.0681, wR2 = 0.2075	
Absolute structure parameter	0.249(13)	
Extinction coefficient	0.00028(13)	
Largest diff. peak and hole	3.409 and -3.911 eÅ ⁻³	

Tabelle 60. Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å² · 10³) für **68**. U_{eq} wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors.

Atom	x	y	z	U_{eq}
Ag(1)	1896(1)	2655(1)	7225(1)	19(1)
Ag(2)	3074(1)	4800(1)	7803(1)	19(1)
Ag(3)	3743(1)	5058(1)	6561(1)	23(1)
Ag(4)	1407(1)	2476(1)	8556(1)	20(1)
Br(1)	2006(1)	4365(1)	6680(1)	42(1)
Br(2)	3072(1)	3063(1)	8340(1)	39(1)

Br(3)	241(1)	3064(1)	7562(1)	54(1)
Br(4)	4806(1)	4321(1)	7523(1)	46(1)
N(1)	1605(5)	1106(6)	6184(3)	19(2)
N(2)	3121(5)	1267(5)	6642(3)	14(1)
N(1A)	3314(5)	6366(5)	8818(3)	16(1)
N(2A)	1814(5)	6257(5)	8342(3)	16(1)
N(1B)	3406(6)	6210(5)	5327(4)	21(2)
N(2B)	4932(5)	6070(6)	5739(3)	18(2)
N(1C)	1688(5)	1412(6)	9827(3)	20(2)
N(2C)	178(5)	1558(5)	9374(3)	18(2)
O(1)	700(6)	-159(6)	6854(4)	35(2)
O(1A)	4652(5)	5303(4)	9732(3)	22(1)
O(1B)	1655(7)	5252(6)	4535(4)	53(2)
O(1C)	2609(5)	3(5)	9282(3)	31(2)
C(1)	2209(6)	1531(6)	6665(4)	15(2)
C(2)	3105(6)	645(6)	6160(3)	13(2)
C(3)	2140(6)	566(6)	5868(4)	15(2)
C(4)	1853(6)	96(6)	5278(4)	17(2)
C(5)	907(6)	84(7)	4902(4)	24(2)
C(6)	699(6)	-342(7)	4352(4)	22(2)
C(7)	1419(7)	-777(7)	4130(4)	22(2)
C(8)	2362(6)	-765(7)	4476(4)	18(2)
C(9)	2606(6)	-318(6)	5051(4)	17(2)
C(10)	3621(6)	-297(6)	5400(4)	15(2)
C(11)	4366(6)	-758(7)	5179(4)	22(2)
C(12)	5332(6)	-723(6)	5491(4)	22(2)
C(13)	5563(6)	-236(7)	6043(4)	24(2)
C(14)	4860(6)	203(6)	6274(4)	20(2)
C(15)	3883(6)	193(6)	5955(3)	13(2)
C(16)	549(6)	1091(7)	6153(4)	20(2)
C(17)	316(7)	738(7)	6739(4)	24(2)
C(18)	568(10)	-520(9)	7419(7)	52(3)
C(19)	76(6)	2043(7)	5974(4)	21(2)
C(20)	202(8)	2390(8)	5364(5)	34(2)
C(21)	3975(6)	1598(6)	7087(4)	18(2)
C(22)	4290(7)	906(8)	7598(4)	25(2)
C(23)	5293(7)	1149(8)	7981(4)	28(2)
C(24)	5643(8)	500(9)	8513(5)	37(3)
C(1A)	2737(6)	5934(6)	8342(4)	16(2)
C(2A)	1841(7)	6858(6)	8812(4)	18(2)
C(3A)	2756(6)	6920(6)	9142(4)	14(2)
C(4A)	3036(6)	7355(6)	9726(4)	15(2)
C(5A)	3928(6)	7240(6)	10145(4)	17(2)
C(6A)	4134(7)	7674(7)	10715(4)	24(2)

C(7A)	3439(7)	8230(7)	10872(4)	23(2)
C(8A)	2531(7)	8336(6)	10486(4)	22(2)
C(9A)	2299(6)	7898(6)	9900(4)	14(2)
C(10A)	1314(6)	7936(6)	9528(4)	15(2)
C(11A)	584(7)	8480(6)	9695(4)	22(2)
C(12A)	-359(7)	8466(7)	9356(5)	26(2)
C(13A)	-612(7)	7927(7)	8843(5)	25(2)
C(14A)	74(6)	7412(7)	8658(4)	22(2)
C(15A)	1061(6)	7395(6)	8979(4)	17(2)
C(16A)	4380(6)	6364(6)	8905(4)	18(2)
C(17A)	4789(6)	5428(7)	9126(4)	20(2)
C(18A)	4899(7)	4384(6)	9944(5)	27(2)
C(19A)	4655(7)	6656(8)	8306(4)	26(2)
C(20A)	4279(9)	7616(9)	8110(6)	40(3)
C(21A)	986(6)	5934(6)	7883(4)	16(2)
C(22A)	684(7)	6584(7)	7341(4)	21(2)
C(23A)	-269(9)	6273(9)	6950(5)	43(3)
C(24A)	-613(11)	6910(13)	6404(5)	61(4)
C(1B)	4026(7)	5867(7)	5820(4)	21(2)
C(2B)	4869(7)	6560(6)	5207(4)	18(2)
C(3B)	3924(6)	6629(6)	4925(4)	17(2)
C(4B)	3588(7)	7015(6)	4327(4)	19(2)
C(5B)	2646(7)	6942(7)	3981(4)	25(2)
C(6B)	2357(7)	7352(7)	3406(4)	27(2)
C(7B)	3060(7)	7851(7)	3180(4)	22(2)
C(8B)	3993(7)	7888(7)	3488(4)	18(2)
C(9B)	4309(6)	7480(6)	4081(4)	16(2)
C(10B)	5324(6)	7447(6)	4388(4)	15(2)
C(11B)	6044(6)	7929(6)	4151(4)	15(2)
C(12B)	6998(7)	7875(7)	4416(4)	22(2)
C(13B)	7296(7)	7340(7)	4942(4)	22(2)
C(14B)	6641(6)	6886(6)	5195(4)	17(2)
C(15B)	5640(6)	6944(6)	4942(4)	15(2)
C(16B)	2357(7)	6301(8)	5324(5)	33(2)
C(17B)	1888(9)	5376(9)	5174(6)	41(3)
C(18B)	1384(10)	4320(9)	4359(7)	54(3)
C(19B)	2178(9)	6714(9)	5905(6)	46(3)
C(20B)	2586(12)	7608(9)	6056(6)	56(4)
C(21B)	5799(8)	5808(8)	6199(4)	30(2)
C(22B)	6301(11)	6576(10)	6598(5)	49(3)
C(23B)	5803(10)	7013(11)	7030(7)	59(4)
C(24B)	6409(13)	7739(13)	7442(7)	72(5)
C(1C)	1101(6)	1761(6)	9320(4)	17(2)
C(2C)	186(6)	1054(6)	9907(4)	14(2)

C(3C)	1146(6)	996(6)	10206(4)	18(2)
C(4C)	1447(6)	572(6)	10798(4)	20(2)
C(5C)	2379(7)	630(7)	11183(5)	26(2)
C(6C)	2611(7)	194(9)	11740(5)	35(2)
C(7C)	1867(8)	-322(8)	11929(5)	34(2)
C(8C)	966(8)	-358(7)	11592(5)	28(2)
C(9C)	711(6)	95(6)	11023(4)	18(2)
C(10C)	-313(6)	91(7)	10664(4)	16(2)
C(11C)	-1052(7)	-402(6)	10881(4)	19(2)
C(12C)	-1985(7)	-360(6)	10595(4)	19(2)
C(13C)	-2284(6)	179(6)	10047(4)	18(2)
C(14C)	-1565(6)	659(6)	9831(4)	18(2)
C(15C)	-588(6)	620(6)	10128(4)	14(2)
C(16C)	2764(6)	1373(7)	9893(4)	22(2)
C(17C)	3022(7)	900(7)	9349(5)	26(2)
C(18C)	2798(8)	-469(7)	8770(5)	36(2)
C(19C)	3205(6)	2322(7)	9996(4)	24(2)
C(20C)	3037(8)	2842(8)	10564(5)	35(2)
C(21C)	-656(6)	1793(6)	8888(4)	18(2)
C(22C)	-985(7)	966(7)	8474(4)	23(2)
C(23C)	-1931(7)	1207(9)	8028(5)	36(2)
C(24C)	-2303(9)	409(10)	7579(5)	47(3)

6.1.25 Chloro(η^4 -1,5-cod)(1-Benzyl-3-(1-methoxymethyl-2-methyl-propyl)-phenanthro[9,10-*d*]imidazolin-2-yliden)rhodium(I) (69)

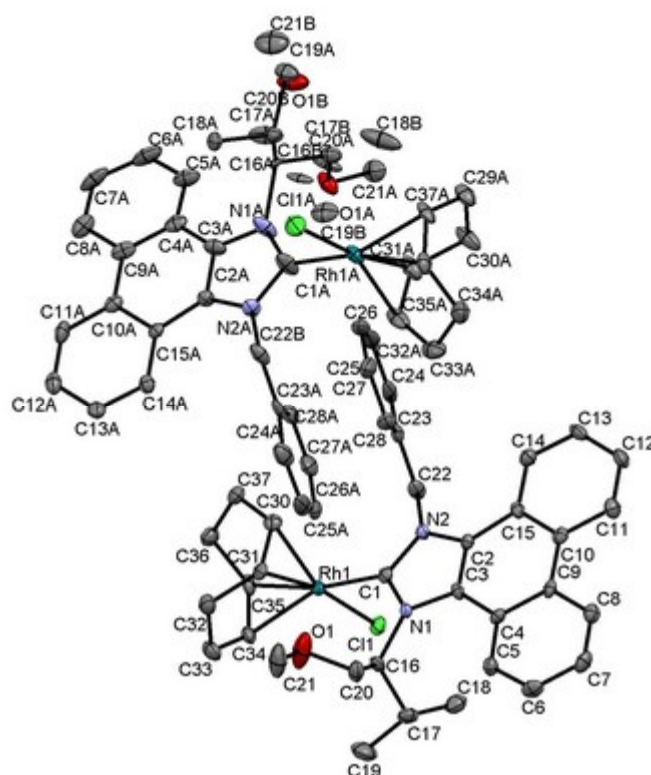


Tabelle 61. Kristalldaten und Strukturverfeinerung für **69**.

Identification code	mo_jmp516_0m	
Empirical formula	C ₃₆ H ₄₀ ClN ₂ ORh	
Formula weight	655.06	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2(1)	
Unit cell dimensions	a = 17.519(4) Å	$\alpha = 90^\circ$
	b = 10.590(2) Å	$\beta = 114.58(3)^\circ$
	c = 17.709(4) Å	$\gamma = 90^\circ$
Volume	2987.8(10) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.456 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.693 mm ⁻¹	
F(000)	1360	
Crystal size	0.17 x 0.09 x 0.06 mm ³	

Theta range for data collection	1.28 to 26.37°
Index ranges	-21<=h<=21, -13<=k<=12, -22<=l<=19
Reflections collected	11502
Independent reflections	6463 [R(int) = 0.0335]
Completeness to theta = 26.37°	94 %
Absorption correction	Numerical
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	11502 / 1 / 812
Goodness-of-fit on F ²	1.086
Final R indices [I>2σ(I)]	R1 = 0.0328, wR2 = 0.0713
R indices (all data)	R1 = 0.0363, wR2 = 0.0725
Absolute structure parameter	0.03(2)
Largest diff. peak and hole	0.67 and -0.90 eÅ ⁻³

Tabelle 62. Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å²) für **69**. U_{eq} wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij}-Tensors.

Atom	x	y	z	U _{eq}
Rh(1)	0.576927(15)	0.70256(2)	0.306145(16)	0.01338(7)
Rh(1A)	-0.091670(16)	0.80262(3)	0.191742(17)	0.01941(8)
Cl(1)	0.68775(5)	0.56244(10)	0.38523(6)	0.0204(2)
Cl(1A)	-0.20155(7)	0.93449(12)	0.10051(9)	0.0405(3)
N(1)	0.46825(17)	0.4784(3)	0.21626(18)	0.0138(6)
N(2)	0.45978(17)	0.5113(3)	0.33355(19)	0.0147(7)
N(1A)	0.0101(2)	1.0347(4)	0.2814(2)	0.0274(8)
N(2A)	0.02577(18)	0.9948(3)	0.1691(2)	0.0184(7)
C(20)	0.4332(3)	0.5246(4)	0.0664(3)	0.0233(9)
C(1)	0.4938(2)	0.5575(4)	0.2822(2)	0.0156(8)
C(2)	0.41564(19)	0.4007(4)	0.3007(2)	0.0131(7)
C(3)	0.4211(2)	0.3780(4)	0.2271(2)	0.0141(8)
C(4)	0.3879(2)	0.2655(3)	0.1794(2)	0.0145(8)
C(5)	0.3889(2)	0.2371(4)	0.1020(2)	0.0186(9)
C(6)	0.3590(2)	0.1234(4)	0.0624(2)	0.0218(9)
C(7)	0.3267(2)	0.0338(4)	0.0984(3)	0.0221(9)
C(8)	0.3246(2)	0.0585(4)	0.1730(2)	0.0198(8)
C(9)	0.35415(19)	0.1741(3)	0.2160(2)	0.0154(8)
C(10)	0.34792(17)	0.1978(5)	0.2945(2)	0.0160(7)
C(11)	0.3155(2)	0.1061(4)	0.3320(2)	0.0216(9)
C(12)	0.3086(2)	0.1301(4)	0.4046(3)	0.0238(10)
C(13)	0.3321(2)	0.2474(4)	0.4433(3)	0.0217(9)
C(14)	0.3643(2)	0.3373(4)	0.4097(2)	0.0186(9)
C(15)	0.37533(18)	0.3149(4)	0.3364(2)	0.0156(8)

C(16)	0.5016(2)	0.4978(4)	0.1526(2)	0.0177(8)
C(17)	0.5674(2)	0.3989(4)	0.1535(2)	0.0214(9)
C(18)	0.6022(2)	0.3147(4)	0.2287(2)	0.0286(9)
C(19)	0.6384(3)	0.4727(5)	0.1444(3)	0.0374(12)
O(1)	0.4192(2)	0.6551(3)	0.05596(18)	0.0478(9)
C(21)	0.3618(3)	0.6874(5)	-0.0255(3)	0.0428(12)
C(22)	0.4844(2)	0.5649(4)	0.4166(2)	0.0201(8)
C(23)	0.4184(2)	0.6437(4)	0.4281(3)	0.0217(9)
C(24)	0.4391(3)	0.7002(5)	0.5049(3)	0.0316(10)
C(25)	0.3816(4)	0.7765(5)	0.5192(4)	0.0474(15)
C(26)	0.3034(4)	0.7948(5)	0.4582(4)	0.0469(14)
C(27)	0.2807(3)	0.7396(4)	0.3804(3)	0.0360(12)
C(28)	0.3387(3)	0.6635(4)	0.3660(3)	0.0271(10)
C(30)	0.4862(2)	0.8409(4)	0.2946(3)	0.0186(9)
C(31)	0.4878(2)	0.8247(4)	0.2166(2)	0.0180(8)
C(32)	0.5275(2)	0.9138(4)	0.1772(3)	0.0244(9)
C(33)	0.6188(2)	0.8800(4)	0.1963(3)	0.0254(9)
C(34)	0.6648(2)	0.8236(4)	0.2822(2)	0.0187(8)
C(35)	0.6622(2)	0.8668(4)	0.3547(3)	0.0197(9)
C(36)	0.6151(2)	0.9835(4)	0.3620(3)	0.0244(10)
C(37)	0.5258(2)	0.9489(4)	0.3533(3)	0.0227(9)
C(1A)	-0.0120(3)	0.9512(5)	0.2173(2)	0.0260(10)
C(2A)	0.0698(2)	1.1068(4)	0.2010(2)	0.0163(8)
C(3A)	0.0609(2)	1.1312(4)	0.2731(2)	0.0214(9)
C(4A)	0.0982(2)	1.2415(4)	0.3231(3)	0.0224(10)
C(5A)	0.1065(2)	1.2599(5)	0.4044(3)	0.0294(11)
C(6A)	0.1389(3)	1.3686(5)	0.4471(3)	0.0368(12)
C(7A)	0.1645(3)	1.4638(5)	0.4091(3)	0.0349(12)
C(8A)	0.1625(2)	1.4462(4)	0.3316(3)	0.0276(10)
C(9A)	0.1316(2)	1.3335(4)	0.2871(2)	0.0229(10)
C(10A)	0.13725(19)	1.3093(4)	0.2079(2)	0.0184(8)
C(11A)	0.1708(2)	1.3983(4)	0.1711(3)	0.0228(9)
C(12A)	0.1809(2)	1.3740(4)	0.1000(3)	0.0241(10)
C(13A)	0.1595(2)	1.2561(4)	0.0627(3)	0.0197(9)
C(14A)	0.1253(2)	1.1660(4)	0.0950(2)	0.0178(9)
C(15A)	0.11144(18)	1.1912(4)	0.1667(2)	0.0148(7)
C(16A)	-0.0394(6)	1.0593(8)	0.3368(5)	0.0137(16)
C(17A)	-0.1328(5)	1.0746(6)	0.2889(5)	0.0189(14)
C(18A)	-0.1522(4)	1.1881(6)	0.2303(4)	0.0238(15)
C(19A)	-0.1773(5)	1.0911(8)	0.3470(5)	0.0282(17)
C(20A)	-0.0130(6)	0.9546(7)	0.4014(5)	0.0227(16)
C(21A)	0.1046(4)	0.8688(7)	0.5108(4)	0.0310(18)
O(1A)	0.0760(5)	0.9510(6)	0.4414(4)	0.0263(17)
O(1B)	-0.1262(5)	1.0792(9)	0.3841(5)	0.040(2)

C(16B)	-0.0209(7)	0.9981(16)	0.3435(7)	0.021(3)
C(20B)	-0.0871(8)	1.0964(14)	0.3274(7)	0.034(3)
C(19B)	0.1295(8)	0.9413(11)	0.4469(6)	0.030(3)
C(18B)	0.0062(7)	0.8655(14)	0.4683(6)	0.053(4)
C(21B)	-0.2029(8)	1.1446(15)	0.3594(8)	0.047(4)
C(17B)	0.0383(10)	0.9635(16)	0.4344(8)	0.028(3)
C(22B)	0.0093(2)	0.9335(4)	0.0892(2)	0.0216(9)
C(23A)	0.0813(2)	0.8583(4)	0.0854(2)	0.0208(9)
C(24A)	0.0707(3)	0.8063(5)	0.0102(3)	0.0328(10)
C(25A)	0.1341(3)	0.7333(4)	0.0046(3)	0.0378(13)
C(26A)	0.2077(3)	0.7144(5)	0.0735(3)	0.0337(11)
C(27A)	0.2204(3)	0.7690(4)	0.1486(3)	0.0323(10)
C(28A)	0.1566(2)	0.8411(4)	0.1544(3)	0.0232(9)
C(29A)	-0.1385(2)	0.6129(5)	0.2937(3)	0.0292(10)
C(30A)	-0.0441(2)	0.5853(5)	0.3197(3)	0.0351(12)
C(31A)	-0.0032(2)	0.6859(5)	0.2847(3)	0.0294(11)
C(32A)	0.0029(2)	0.6711(5)	0.2084(3)	0.0302(13)
C(33A)	-0.0322(3)	0.5625(5)	0.1476(3)	0.0336(11)
C(34A)	-0.1203(3)	0.5243(5)	0.1341(3)	0.0324(11)
C(35A)	-0.1729(2)	0.6343(4)	0.1385(3)	0.0218(9)
C(37A)	-0.1801(2)	0.6730(4)	0.2084(3)	0.0244(11)

6.1.26 2-Phenanthro[9,10-*d*]imidazol-1-yl-propionsäuremethylester (70)

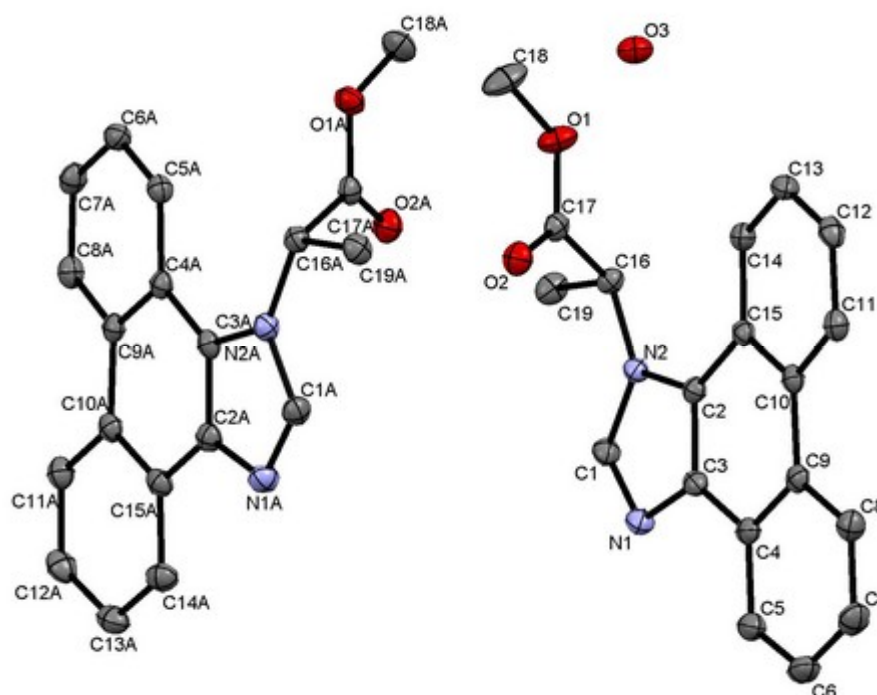


Tabelle 63. Kristalldaten und Strukturverfeinerung für **70**.

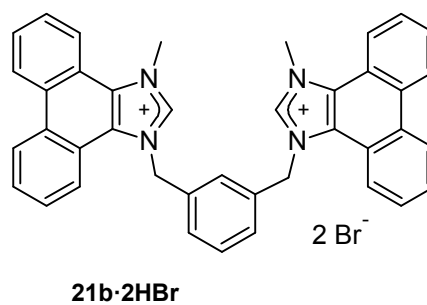
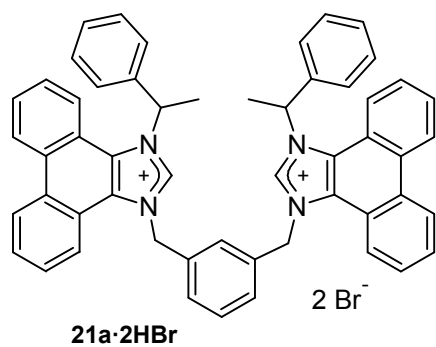
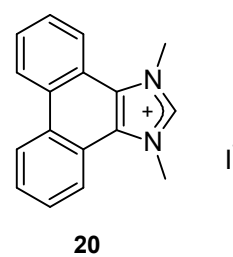
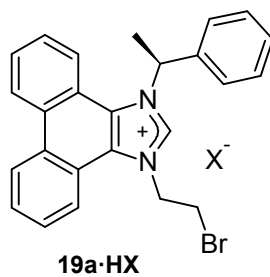
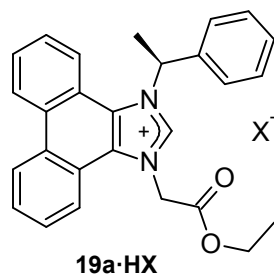
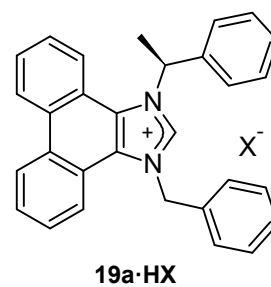
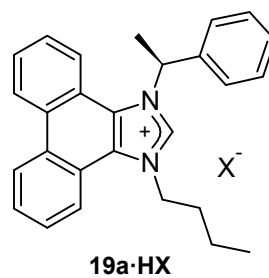
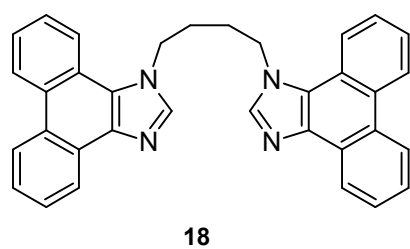
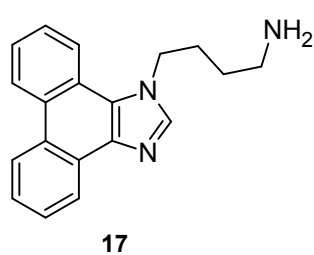
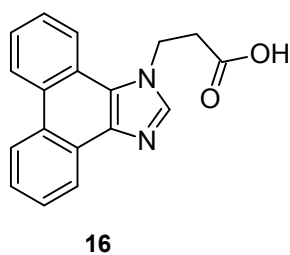
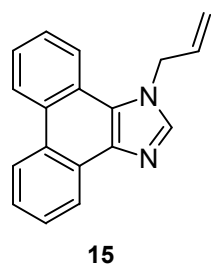
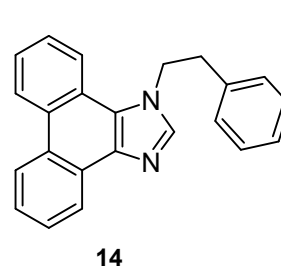
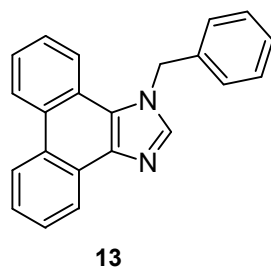
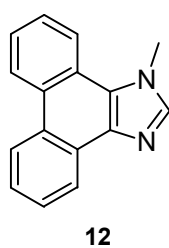
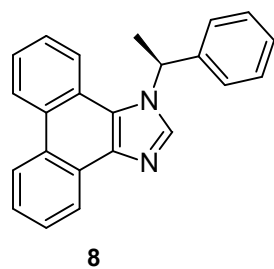
Identification code	mo_jmp112		
Empirical formula	C ₃₈ H ₃₃ N ₄ O _{4.50}		
Formula weight	617.68		
Temperature	100(2) K		
Wavelength	0.71073 Å		
Crystal system	Orthorhombic		
Space group	Pbcn		
Unit cell dimensions	a = 19.282(4) Å	α = 90°	
	b = 11.357(2) Å	β = 90°	
	c = 27.564(6) Å	γ = 90°	
Volume	6036(2) Å ³		
Z	8		
Density (calculated)	1.359 Mg/m ³		
Absorption coefficient	0.090 mm ⁻¹		
F(000)	2600		
Crystal size	0.42 x 0.26 x 0.21 mm ³		
Theta range for data collection	1.48 to 26.37°		
Index ranges	-24 ≤ h ≤ 23, -14 ≤ k ≤ 14, -34 ≤ l ≤ 34		
Reflections collected	108741		
Independent reflections	6158 [R(int) = 0.0303]		
Completeness to theta = 26.37°	99.8 %		
Absorption correction	None		
Max. and min. transmission	0.9816 and 0.9631		
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²		
Data / restraints / parameters	6158 / 0 / 428		
Goodness-of-fit on F ²	1.039		
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0341, wR2 = 0.0907		
R indices (all data)	R1 = 0.0395, wR2 = 0.0955		
Largest diff. peak and hole	0.276 and -0.244 eÅ ⁻³		

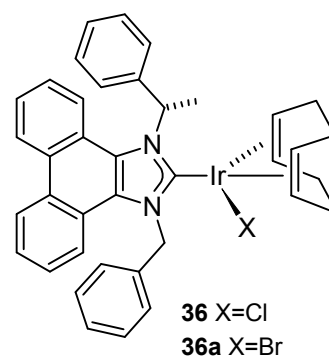
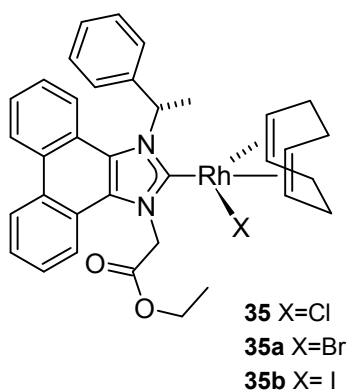
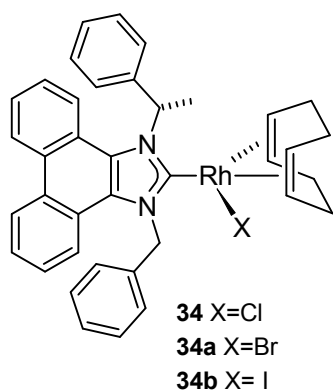
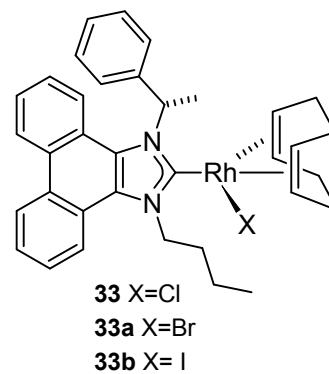
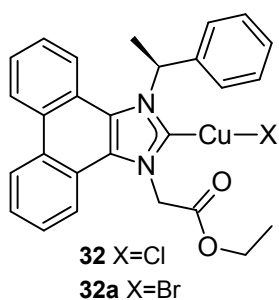
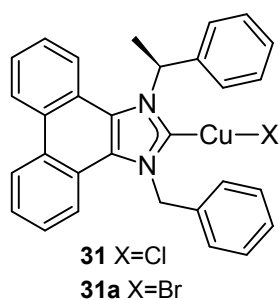
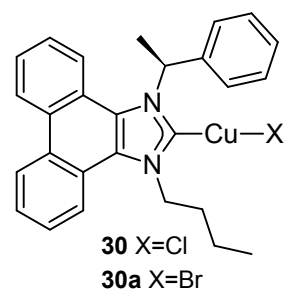
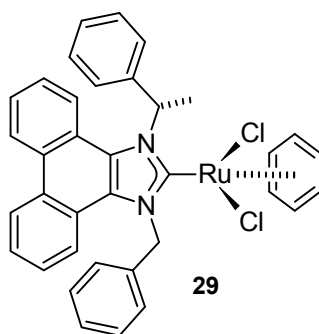
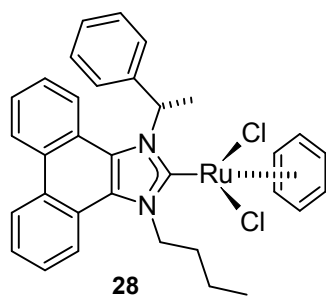
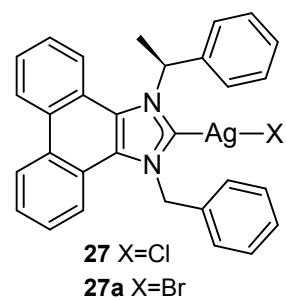
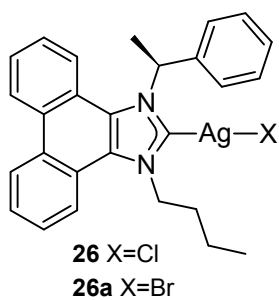
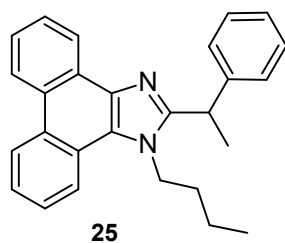
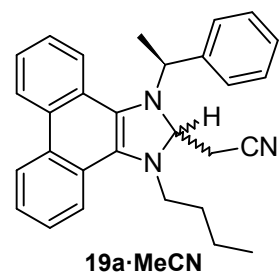
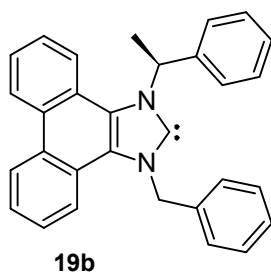
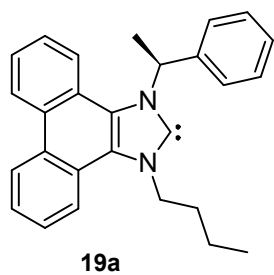
Tabelle 64. Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{Å}^2 \cdot 10^3$) für **70**. U_{eq} wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors.

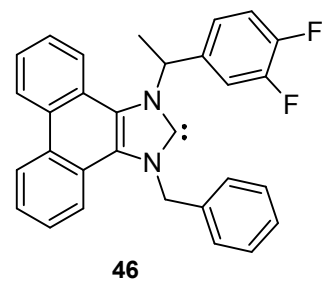
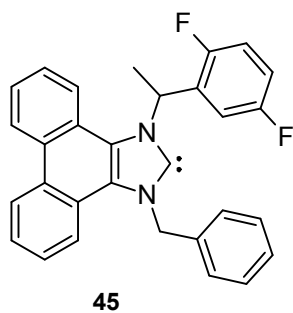
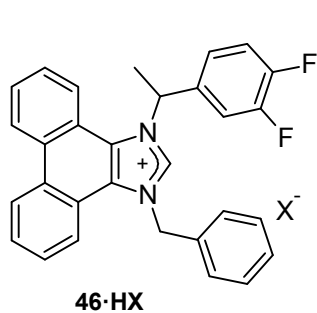
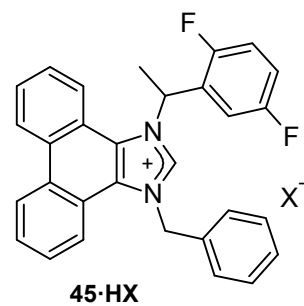
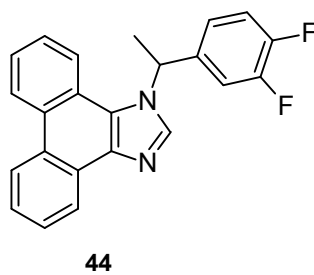
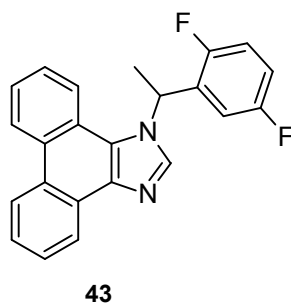
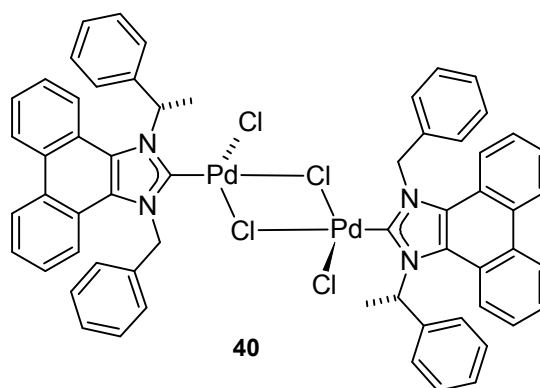
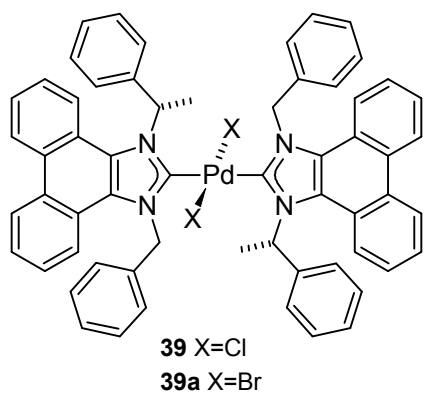
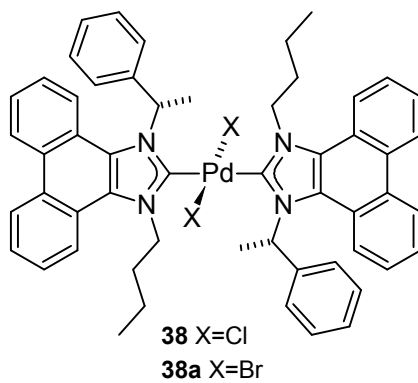
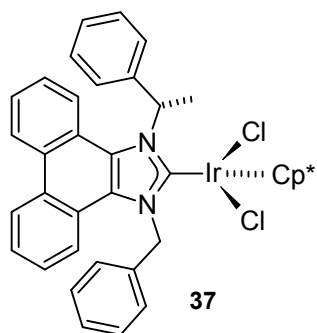
Atom	x	y	z	U_{eq}
N(1)	3788(1)	3710(1)	2524(1)	19(1)
N(2)	2629(1)	3769(1)	2512(1)	15(1)
N(1A)	3563(1)	-1008(1)	532(1)	20(1)
N(2A)	2417(1)	-1338(1)	555(1)	16(1)
O(1)	870(1)	3470(1)	2106(1)	24(1)
O(2)	1809(1)	2407(1)	1891(1)	22(1)
O(1A)	690(1)	-1175(1)	1014(1)	21(1)

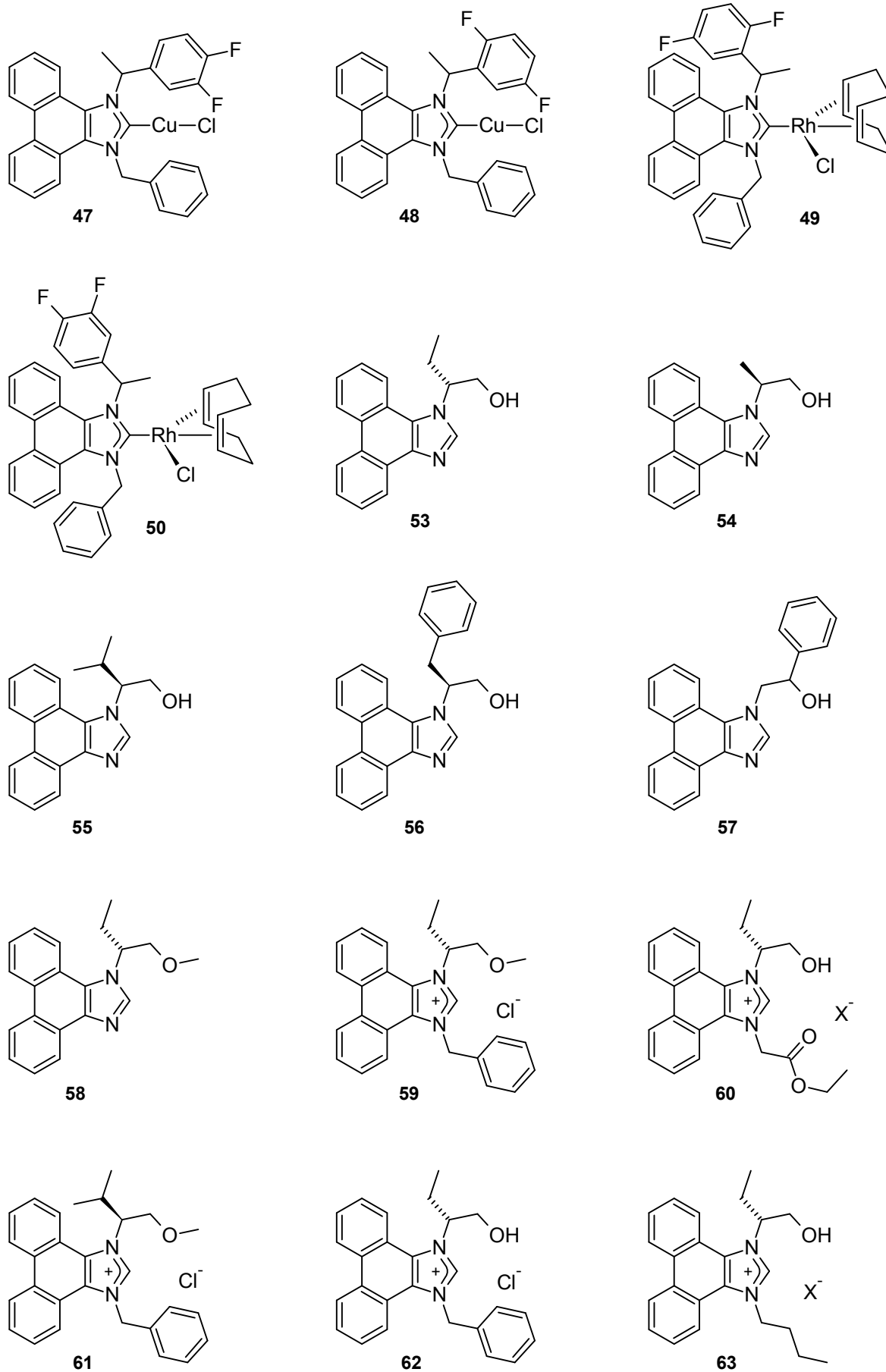
O(2A)	1617(1)	-57(1)	1206(1)	23(1)
O(3)	0	10209(1)	2500	21(1)
C(1)	3236(1)	4232(1)	2347(1)	18(1)
C(2)	2812(1)	2860(1)	2826(1)	14(1)
C(3)	3526(1)	2846(1)	2826(1)	16(1)
C(4)	3919(1)	2022(1)	3109(1)	16(1)
C(5)	4649(1)	2044(1)	3122(1)	21(1)
C(6)	5006(1)	1244(1)	3402(1)	25(1)
C(7)	4647(1)	406(1)	3676(1)	24(1)
C(8)	3933(1)	370(1)	3664(1)	20(1)
C(9)	3547(1)	1174(1)	3380(1)	16(1)
C(10)	2786(1)	1152(1)	3361(1)	15(1)
C(11)	2406(1)	259(1)	3598(1)	18(1)
C(12)	1695(1)	207(1)	3580(1)	20(1)
C(13)	1326(1)	1070(1)	3329(1)	19(1)
C(14)	1674(1)	1967(1)	3098(1)	17(1)
C(15)	2406(1)	2018(1)	3095(1)	14(1)
C(16)	1936(1)	4177(1)	2378(1)	16(1)
C(17)	1547(1)	3225(1)	2097(1)	16(1)
C(18)	430(1)	2680(1)	1830(1)	34(1)
C(19)	1958(1)	5279(1)	2061(1)	21(1)
C(1A)	3064(1)	-1656(1)	713(1)	19(1)
C(2A)	3221(1)	-212(1)	238(1)	17(1)
C(3A)	2515(1)	-387(1)	244(1)	15(1)
C(4A)	2034(1)	370(1)	-10(1)	15(1)
C(5A)	1306(1)	246(1)	-11(1)	17(1)
C(6A)	883(1)	1051(1)	-238(1)	19(1)
C(7A)	1171(1)	2012(1)	-481(1)	20(1)
C(8A)	1881(1)	2137(1)	-499(1)	18(1)
C(9A)	2334(1)	1333(1)	-271(1)	16(1)
C(10A)	3089(1)	1489(1)	-294(1)	16(1)
C(11A)	3406(1)	2396(1)	-566(1)	20(1)
C(12A)	4114(1)	2543(1)	-568(1)	23(1)
C(13A)	4547(1)	1808(1)	-293(1)	23(1)
C(14A)	4253(1)	911(1)	-26(1)	21(1)
C(15A)	3533(1)	727(1)	-32(1)	17(1)
C(16A)	1763(1)	-1834(1)	726(1)	16(1)
C(17A)	1366(1)	-899(1)	1010(1)	16(1)
C(18A)	253(1)	-367(1)	1278(1)	27(1)
C(19A)	1872(1)	-2904(1)	1053(1)	20(1)

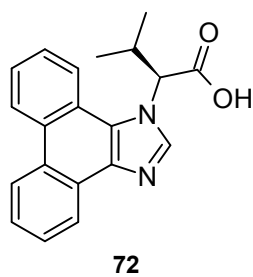
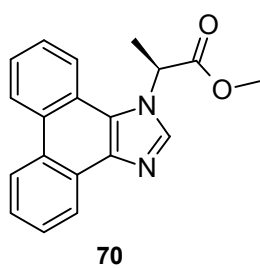
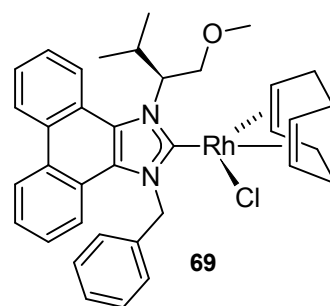
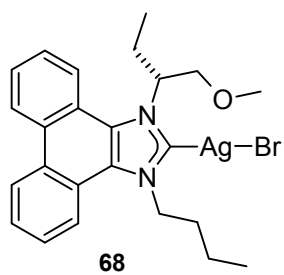
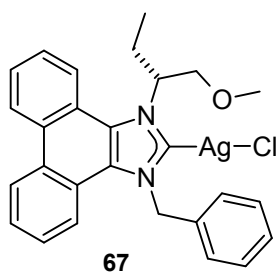
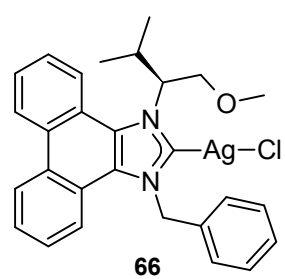
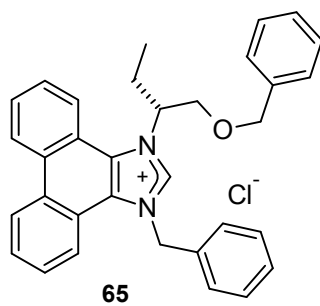
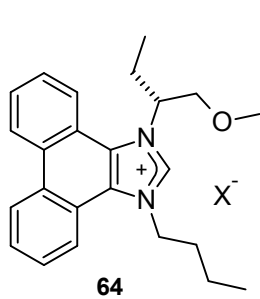
6.2 Verzeichnis der dargestellten Moleküle











6.3 Abkürzungsverzeichnis

Å	Ångström (= 10^{-10} m)
Abb.	Abbildung
abs.	absolut (sauerstoff- und wasserfrei)
Äq.	Äquivalente
Ar	Arylrest
Bn	Benzylrest
br	breites Signal
cod	Cyclooctadien
d	Dublett
dd	Dublett von Dubletts
ddd	Dublett von Dubletts von Dubletts
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
ESI	Electrospray Ionisation
ee	Enantiomeric Excess
FID	Flammenionisationsdetektor
FT-ICR	Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance
g	Gramm
GC	Gaschromatographie
{ ¹ H}	Protonen Breitbandentkoppelt
HMBC	Heteronuclear Multiple Bond Correlation
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital

HR	High resolution
HSQC	Heteronuclear Single Quantum Coherence
<i>J</i>	Kopplungskonstante [Hz]
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
M	Metallatom; Molekölion
m	Multipllett
mg	Milligramm
NHC	N-heterocyclisches Carben
NMP	<i>N</i> -Methyl-2-pyrrolidon
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
NOESY	Nuclear Overhauser Enhancement Spectroscopy
Ph	Phenyl
ppm	Parts per million
q	Quartett
R	Rest
<i>R, S</i>	Konfiguration nach Cahn-Ingold-Prelog ¹⁸⁴
RT	Raumtemperatur
s	Singulett
t	Tripllett
THF	Tetrahydrofuran
X	Halogenid
δ	Chemische Verschiebung
Δ	Erhitzen

7 Literaturverzeichnis

- (1) Hrubesch, H. *www.fussballerzitate.de*.
- (2) In *IUPAC Compendium of Chemical Terminology*; Nič, M.; Jirát, J.; Košata, B.; Jenkins, A.; McNaught, A., Eds.; IUPAC: Research Triangle Park, NC.
- (3) Wanzlick, H.-W.; Schönherr, H.-J. *Angew. Chem.* **1968**, *80*, 154.
- (4) Öfele, K. J. *Organomet. Chem.* **1968**, *12*, P42–P43.
- (5) Arduengo, A. J.; Harlow, R. L.; Kline, M. J. *Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361–363.
- (6) Arduengo, A. J.; Krafczyk, R. *Chem. unserer Zeit* **1998**, *32*, 6–14.
- (7) Wanzlick, H.-W.; Schikora, E. *Angew. Chem.* **1960**, *72*, 494.
- (8) Wanzlick, H.-W.; Schikora, E. *Chem. Ber.* **1961**, *94*, 2389–2393.
- (9) Wanzlick, H.-W. *Angew. Chem.* **1962**, *74*, 129–134.
- (10) Kirmse, W. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 8798–8801.
- (11) Lemal, D. M.; Lovald, R. A.; Kawano, K. I. *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 2518–2519.
- (12) Winberg, H. E.; Carnahan, J. E.; Coffman, D. D.; Brown, M. J. *Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 2055–2056.
- (13) Hahn, F. E.; Wittenbecher, L.; Le Van, D.; Fröhlich, R. *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 551–554.
- (14) Herrmann, W. A.; Köcher, C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 2162–2187.
- (15) Bourissou, D.; Guerret, O.; Gabbaï, F. P.; Bertrand, G. *Chem. Rev.* **1999**, *100*, 39–92.
- (16) Starikova, O. V.; Dolgushin, G. V.; Larina, L. I.; Ushakov, P. E.; Komarova, T. N.; Lopyrev, V. A. *Russ. J. Org. Chem.* **2003**, *39*, 1467–1470.
- (17) Herrmann, W. A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1290–1309.
- (18) Hahn, F. E.; Jahnke, M. C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3122–3172.
- (19) Díez-González, S.; Marion, N.; Nolan, S. P. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3612–3676.
- (20) Bantreil, X.; Broggi, J.; Nolan, S. P. *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. B: Org. Chem.* **2009**, *105*, 232–263.
- (21) Arduengo, A. J.; Goerlich, J. R.; Marshall, W. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11027–11028.
- (22) Hahn, F. E.; Wittenbecher, L.; Boese, R.; Bläser, D. *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 1931–1935.

- (23) Korotkikh, N. I.; Raenko, G. F.; Pekhtereva, T. M.; Shvaika, O. P.; Cowley, A. H.; Jones, J. N. *Russ. J. Org. Chem.* **2006**, *42*, 1822–1833.
- (24) Arduengo III, A. J.; Calabrese, J. C.; Davidson, F.; Rasika Dias, H. V.; Goerlich, J. R.; Krafczyk, R.; Marshall, W. J.; Tamm, M.; Schmutzler, R. *Helv. Chim. Acta.* **1999**, *82*, 2348–2364.
- (25) Boehme, C.; Frenking, G. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2039–2046.
- (26) Heinemann, C.; Müller, T.; Apeloig, Y.; Schwarz, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2023–2038.
- (27) Tafipolsky, M.; Scherer, W.; Öfele, K.; Artus, G.; Pedersen, B.; Herrmann, W. A.; McGrady, G. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5865–5880.
- (28) Díez-González, S.; Nolan, S. P. *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 874–883.
- (29) Jacobsen, H.; Correa, A.; Poater, A.; Costabile, C.; Cavallo, L. *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 687–703.
- (30) Tapu, D.; Dixon, D. A.; Roe, C. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3385–3407.
- (31) Nonnenmacher, M.; Kunz, D.; Rominger, F.; Oeser, T. *Chem. Commun.* **2006**, 1378–1380.
- (32) Comba, P. *Modeling of molecular properties*; Wiley-VCH: Weinheim, Bergstr, 2011.
- (33) Denk, M. K.; Rodezno, J. M.; Gupta, S.; Lough, A. J. *J. Organomet. Chem.* **2001**, *617–618*, 242–253.
- (34) Jacobsen, H.; Correa, A.; Costabile, C.; Cavallo, L. *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 4350–4358.
- (35) Kim, Y.-J.; Streitwieser, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5757–5761.
- (36) Amyes, T. L.; Diver, S. T.; Richard, J. P.; Rivas, F. M.; Toth, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 4366–4374.
- (37) Glorius, F.; Hirano, K. In *Organocatalysis*; Reetz, M. T.; List, B.; Jaroch, S.; Weinmann, H., Eds.; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2008; Vol. 2007/2, pp. 203–225.
- (38) Enders, D.; Niemeier, O.; Henseler, A. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 5606–5655.
- (39) Jousseume, T.; Wurz, N. E.; Glorius, F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 1410–1414.
- (40) Enders, D.; Kallfass, U. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 1743–1745.
- (41) Enders, D.; Balensiefer, T. *Acc. Chem. Res.* **2004**, *37*, 534–541.
- (42) Breslow, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 3719–3726.
- (43) Mizuhara, S.; Handler, P. *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 571–573.

- (44) Herrmann, W. A.; Goossen, L. J.; Köcher, C.; Artus, G. R. J. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2805–2807.
- (45) César, V.; Bellemin-Laponnaz, S.; Gade, L. H. *Chem. Soc. Rev.* **2004**, *33*, 619–636.
- (46) Seo, H.; Kim, B. Y.; Lee, J. H.; Park, H.-J.; Son, S. U.; Chung, Y. K. *Organometallics* **2003**, *22*, 4783–4791.
- (47) Bonnet, L. G.; Douthwaite, R. E.; Hodgson, R. *Organometallics* **2003**, *22*, 4384–4386.
- (48) Seiders, T. J.; Ward, D. W.; Grubbs, R. H. *Org. Lett.* **2001**, *3*, 3225–3228.
- (49) Clyne, D. S.; Jin, J.; Genest, E.; Gallucci, J. C.; RajanBabu, T. V. *Org. Lett.* **2000**, *2*, 1125–1128.
- (50) Bertogg, A.; Camponovo, F.; Togni, A. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 347–356.
- (51) Shimizu, H.; Nagasaki, I.; Matsumura, K.; Sayo, N.; Saito, T. *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 1385–1393.
- (52) Johnson, N. B.; Lennon, I. C.; Moran, P. H.; Ramsden, J. A. *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 1291–1299.
- (53) Genet, J.-P. *Acc. Chem. Res.* **2003**, *36*, 908–918.
- (54) Powell, M. T.; Hou, D.-R.; Perry, M. C.; Cui, X.; Burgess, K. J. *Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 8878–8879.
- (55) Crabtree, R. *Acc. Chem. Res.* **1979**, *12*, 331–337.
- (56) Perry, M. C.; Cui, X.; Powell, M. T.; Hou, D.-R.; Reibenspies, J. H.; Burgess, K. J. *Am. Chem. Soc.* **2002**, *125*, 113–123.
- (57) Evans, D.; Osborn, J. A.; Jardine, F. H.; Wilkinson, G. *Nature* **1965**, *208*, 1203–1204.
- (58) Clapham, S. E.; Hadzovic, A.; Morris, R. H. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 2201–2237.
- (59) Chiyojima, H.; Sakaguchi, S. *Tetrahedron Lett.* **2011**, *52*, 6788–6791.
- (60) Aupoix, A.; Bournaud, C.; Vo-Thanh, G. *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, 2772–2776.
- (61) Baskakov, D.; Herrmann, W. A.; Herdtweck, E.; Hoffmann, S. D. *Organometallics* **2007**, *26*, 626–632.
- (62) Herrmann, W. A.; Baskakov, D.; Herdtweck, E.; Hoffmann, S. D.; Bunlaksananusorn, T.; Rampf, F.; Rodefied, L. *Organometallics* **2006**, *25*, 2449–2456.
- (63) Glorius, F.; Altenhoff, G.; Goddard, R.; Lehmann, C. *Chem. Commun.* **2002**, 2704–2705.
- (64) Bhatt, M. V. *Tetrahedron* **1964**, *20*, 803–821.

- (65) Tapu, D.; Owens, C.; VanDerveer, D.; Gwaltney, K. *Organometallics* **2009**, *28*, 270–276.
- (66) Ullah, F.; Kindermann, M. K.; Jones, P. G.; Heinicke, J. *Organometallics* **2009**, *28*, 2441–2449.
- (67) Juaristi, E.; Escalante, J.; León-Romo, J. L.; Reyes, A. *Tetrahedron: Asymmetry* **1998**, *9*, 715–740.
- (68) Herrmann, W. A.; Koecher, C.; Goossen, L. J.; Artus, G. R. J. *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 1627–1636.
- (69) Herrmann, W. A.; Goossen, L. J.; Artus, G. R. J.; Koecher, C. *Organometallics* **1997**, *16*, 2472–2477.
- (70) Herrmann, W. A.; Goossen, L. J.; Koecher, C.; Artus, G. R. J. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1997**, *35*, 2805–2807.
- (71) Génisson, Y.; Viguerie, N. L.; André, C.; Baltas, M.; Gorrichon, L. *Tetrahedron: Asymmetry* **2005**, *16*, 1017–1023.
- (72) Rivas, F. M.; Giessert, A. J.; Diver, S. T. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 1708–1711.
- (73) Williamson, C.; Storey, J. M. D.; Harrison, W. T. A. *Acta Cryst. E* **2007**, *63*, o3482.
- (74) Green, A. G.; Woodhead, A. E. *J. Chem. Soc., Trans.* **1910**, *97*, 2388–2403.
- (75) Gao, B.; Luo, X.; Gao, W.; Huang, L.; Gao, S.; Liu, X.; Wu, Q.; Mu, Y. *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 2755–2763.
- (76) Cherkasov, V. K.; Druzhkov, N. O.; Kocherova, T. N.; Shavyrin, A. S.; Fukin, G. K. *Tetrahedron* **2012**, *68*, 1422–1426.
- (77) Dupont, J.; de Souza, R. F.; Suarez, P. A. Z. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3667–3692.
- (78) van Rantwijk, F.; Sheldon, R. A. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2757–2785.
- (79) Sowmiah, S.; Srinivasadesikan, V.; Tseng, M.-C.; Chu, Y.-H. *Molecules* **2009**, *14*, 3780–3813.
- (80) Ni, B.; Headley, A. D. *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 4426–4436.
- (81) Baudequin, C.; Baudoux, J.; Levillain, J.; Cahard, D.; Gaumont, A.-C.; Plaquevent, J.-C. *Tetrahedron: Asymmetry* **2003**, *14*, 3081–3093.
- (82) Baudequin, C.; Brégeon, D.; Levillain, J.; Guillen, F.; Plaquevent, J.-C.; Gaumont, A.-C. *Tetrahedron: Asymmetry* **2005**, *16*, 3921–3945.
- (83) Allen, F. H. *Acta Cryst.* **2002**, *58B*, 380–388.
- (84) Shi, H.; Barker, J.; Saïdi, M. Y.; Koksang, R.; Morris, L. *Journal of Power Sources* **1997**, *68*, 291–295.
- (85) Riedel, E.; Janiak, C. *Anorganische Chemie*; De Gruyter: Berlin [u.a.], 2007.

-
- (86) Arduengo, A. J.; Dixon, D. A.; Kumashiro, K. K.; Lee, C.; Power, W. P.; Zilm, K. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6361–6367.
- (87) Dinarès, I.; Garcia de Miguel, C.; Ibáñez, A.; Mesquida, N.; Alcalde, E. *Green Chemistry* **2009**, *11*, 1507.
- (88) Kun, K. A.; Kunin, R. J. *Polym. Sci., C Polym. Symp.* **1967**, *16*, 1457–1469.
- (89) Leclercq, L.; Schmitzer, A. R. *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 4996–5001.
- (90) Arduengo, A. J.; Goerlich, J. R.; Marshall, W. J. *Liebigs Ann./Recl.* **1997**, *1997*, 365–374.
- (91) W. Alder, R.; E. Blake, M. *Chem. Commun.* **1997**, 1513–1514.
- (92) Fulmer, G. R.; Miller, A. J. M.; Sherden, N. H.; Gottlieb, H. E.; Nudelman, A.; Stoltz, B. M.; Bercaw, J. E.; Goldberg, K. I. *Organometallics* **2010**, *29*, 2176–2179.
- (93) Ford, F.; Yuzawa, T.; Platz, M. S.; Matzinger, S.; Fülcher, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4430–4438.
- (94) Sulzbach, H. M.; Platz, M. S.; Schaefer, H. F.; Hadad, C. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 5682–5689.
- (95) Keating, A. E.; Garcia-Garibay, M. A.; Houk, K. N. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10805–10809.
- (96) Storer, J. W.; Houk, K. N. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 10426–10427.
- (97) Solé; Gornitzka, H.; Guerret, O.; Bertrand, G. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9100–9101.
- (98) Aihara, H.; Matsuo, T.; Kawaguchi, H. *Chem. Commun.* **2003**, 2204–2205.
- (99) Wang, H. M. J.; Lin, I. J. B. *Organometallics* **1998**, *17*, 972–975.
- (100) Lin, I. J. B.; Vasam, C. S. *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 642–670.
- (101) Arnold, P. L. *Heteroatom Chem.* **2002**, *13*, 534–539.
- (102) Garrison, J. C.; Youngs, W. J. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 3978–4008.
- (103) Huang, W.; Zhang, R.; Zou, G.; Tang, J.; Sun, J. *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 3804–3809.
- (104) Xiao, X.-Q.; Jin, G.-X. *Dalton Trans.* **2009**, 9298.
- (105) Lee, K. M.; Wang, H. M. J.; Lin, I. J. B. *Dalton Trans.* **2002**, 2852–2856.
- (106) Su, H.-L.; Pérez, L. M.; Lee, S.-J.; Reibenspies, J. H.; Bazzi, H. S.; Bergbreiter, D. E. *Organometallics* **2012**, *31*, 4063–4071.
- (107) Naumer, H.; Adelhelm, M. *Untersuchungsmethoden in der Chemie/ : Einführung in die moderne Analytik/ ; 77 Tabellen*; Thieme: Stuttgart; New York, 1997.

- (108) Simpson, P. V.; Skelton, B. W.; Brown, D. H.; Baker, M. V. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 2011, 1937–1952.
- (109) Patil, S.; Deally, A.; Hackenberg, F.; Kaps, L.; Müller-Bunz, H.; Schobert, R.; Tacke, M. *HCA* **2011**, 94, 1551–1562.
- (110) Berding, J.; Kooijman, H.; Spek, A. L.; Bouwman, E. J. *Organomet. Chem.* **2009**, 694, 2217–2221.
- (111) Bondi, A. J. *Phys. Chem.* **1964**, 68, 441–451.
- (112) Brookhart, M.; Green, M. L. H.; Parkin, G. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2007**, 104, 6908–6914.
- (113) Baker, M. V.; Brown, D. H.; Haque, R. A.; Skelton, B. W.; White, A. H. *Dalton Trans.* **2010**, 39.
- (114) Geldbach, T. J.; Laurenczy, G.; Scopelliti, R.; Dyson, P. J. *Organometallics* **2005**, 25, 733–742.
- (115) Demir, S.; Özdemir, I.; Şahin, O.; Çetinkaya, B.; Büyükgüngör, O. *Synlett* **2010**, 2010, 496–500.
- (116) Lackner, W.; Standfest-Hauser, C. M.; Mereiter, K.; Schmid, R.; Kirchner, K. *Inorg. Chim. Acta* **2004**, 357, 2721–2727.
- (117) Vougioukalakis, G. C.; Grubbs, R. H. *Chem. Rev.* **2010**, 110, 1746–1787.
- (118) Ragone, F.; Poater, A.; Cavallo, L. J. *Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 4249–4258.
- (119) Fürstner, A.; Ackermann, L.; Gabor, B.; Goddard, R.; Lehmann, C. W.; Mynott, R.; Stelzer, F.; Thiel, O. R. *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 3236–3253.
- (120) Ortega, N.; Urban, S.; Beiring, B.; Glorius, F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 1710–1713.
- (121) Lund, C. L.; Sgro, M. J.; Cariou, R.; Stephan, D. W. *Organometallics* **2012**, 31, 802–805.
- (122) Monney, A.; Venkatachalam, G.; Albrecht, M. *Dalton Trans.* **2011**, 40, 2716–2719.
- (123) Gnanamgari, D.; Sauer, E. L. O.; Schley, N. D.; Butler, C.; Incarvito, C. D.; Crabtree, R. H. *Organometallics* **2009**, 28, 321–325.
- (124) Gandolfi, C.; Heckenroth, M.; Neels, A.; Laurenczy, G.; Albrecht, M. *Organometallics* **2009**, 28, 5112–5121.
- (125) Yiç it, M.; Yiç it, B.; Özdemir, İ.; Çetinkaya, E.; Çetinkaya, B. *Appl. Organometal. Chem.* **2006**, 20, 322–327.
- (126) Gierz, V. *Dissertation*; Tübingen, 2012.
- (127) Arduengo, A. J.; Dias, H. V. R.; Calabrese, J. C.; Davidson, F. *Organometallics* **1993**, 12, 3405–3409.

- (128) Tulloch, A. A. D.; Danopoulos, A. A.; Kleinhenz, S.; Light, M. E.; Hursthouse, M. B.; Eastham, G. *Organometallics* **2001**, *20*, 2027–2031.
- (129) Kehrli, S.; Martin, D.; Rix, D.; Mauduit, M.; Alexakis, A. *Chem.--Eur. J.* **2010**, *16*, 9890–9904, S9890/1–S9890/104.
- (130) Díez-Gonzalez, S.; Escudero-Adan, E. C.; Benet-Buchholz, J.; Stevens, E. D.; Slawin, A. M. Z.; Nolan, S. P. *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 7595–7606.
- (131) Díez-González, S.; Stevens, E. D.; Scott, N. M.; Petersen, J. L.; Nolan, S. P. *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 158–168.
- (132) Díez-González, S.; Nolan, S. *Synlett* **2007**, *2007*, 2158–2167.
- (133) Feringa, B. L. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2004**, *101*, 5834–5838.
- (134) Venkatachalam, G.; Heckenroth, M.; Neels, A.; Albrecht, M. *HCA* **2009**, *92*, 1034–1045.
- (135) Furst, M. R. L.; Cazin, C. S. J. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 6924.
- (136) Liu, X.; Pattacini, R.; Deglmann, P.; Braunstein, P. *Organometallics* **2011**, *30*, 3302–3310.
- (137) Chen, C.; Qiu, H.; Chen, W. *J. Organomet. Chem.* **2012**, *696*, 4166–4172.
- (138) Lake, B. R. M.; Bullough, E. K.; Williams, T. J.; Whitwood, A. C.; Little, M. A.; Willans, C. E. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 4887–4889.
- (139) Boehme, C.; Frenking, G. *Organometallics* **1998**, *17*, 5801–5809.
- (140) Fritz, J. J. *J. Phys. Chem.* **1981**, *85*, 890–894.
- (141) Hunt, T. S. *Am. J. Sci.* **1870**, *49*, 153.
- (142) Bittermann, A.; Baskakov, D.; Herrmann, W. A. *Organometallics* **2009**, *28*, 5107–5111.
- (143) Chianese, A. R.; Li, X.; Janzen, M. C.; Faller, J. W.; Crabtree, R. H. *Organometallics* **2003**, *22*, 1663–1667.
- (144) Faller, J. W.; Fontaine, P. P. *Organometallics* **2006**, *25*, 5887–5893.
- (145) Baker, M. V.; Brayshaw, S. K.; Skelton, B. W.; White, A. H. *Inorg. Chim. Acta* **2004**, *357*, 2841–2849.
- (146) Maitlis, P. M.; Haynes, A.; James, B. R.; Catellani, M.; Chiusoli, G. P. *Dalton Trans.* **2004**, 3409.
- (147) Fagnou, K.; Lautens, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 26–47.
- (148) Su, G.; Huo, X.-K.; Jin, G.-X. *J. Organomet. Chem.* **2011**, *696*, 533–538.
- (149) Corberán, R.; Sanaú, M.; Peris, E. *Organometallics* **2007**, *26*, 3492–3498.
- (150) Corberán, R.; Sanaú, M.; Peris, E. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3974–3979.
- (151) Corberán, R.; Sanaú, M.; Peris, E. *Organometallics* **2006**, *25*, 4002–4008.

- (152) Nicolaou, K. C.; Bulger, P. G.; Sarlah, D. *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 4516–4563.
- (153) Farina, V. *Adv. Synth. Catal.* **2004**, *346*, 1553–1582.
- (154) Kantchev, E. A. B.; O'Brien, C. J.; Organ, M. G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2768–2813.
- (155) Teufel, B. *Dissertation*; Tübingen, 2012.
- (156) Burling, S.; Mahon, M. F.; Reade, S. P.; Whittlesey, M. K. *Organometallics* **2006**, *25*, 3761–3767.
- (157) McKennon, M. J.; Meyers, A. I.; Drauz, K.; Schwarm, M. *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 3568–3571.
- (158) Meyers, A. I.; Poindexter, G. S.; Brich, Z. *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 892–898.
- (159) Kanth, J. V. B.; Periasamy, M. *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 5964–5965.
- (160) Beyer, H.; Walter, W. *Lehrbuch der organischen Chemie / : mit 24 Tabellen*; Hirzel: Stuttgart [u.a.], 1998.
- (161) Teo, B.-K.; Calabrese, J. C. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1976**, 185–186.
- (162) Dimmer, J.-A.; Wesemann, L. *Z. anorg. allg. Chem.* **2011**, *637*, 643–645.
- (163) Venter, G. J. S.; Roodt, A.; Meijboom, R. *Inorg. Chim. Acta* **2009**, *362*, 2475–2479.
- (164) Raynal, M.; Liu, X.; Pattacini, R.; Vallee, C.; Olivier-Bourbigou, H.; Braunstein, P. *Dalton Trans.* **2009**, 7288–7293.
- (165) Bender, S.; Hoyer, E.; Zahn, G. *Z. anorg. allg. Chem.* **1999**, *625*, 1489–1493.
- (166) Di Nicola, C.; Effendy; Pettinari, C.; Skelton, B. W.; Somers, N.; White, A. H. *Inorg. Chim. Acta* **2006**, *359*, 53–63.
- (167) Perez-Lourido, P. A.; Garcia-Vazquez, J. A.; Romero, J.; Louro, M. S.; Sousa, A.; Chen, Q.; Chang, Y.; Zubieta, J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 2047–2054.
- (168) Teo, B.-K.; Calabrese, J. C. *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 2474–2486.
- (169) Fliedel, C.; Braunstein, P. *Organometallics* **2010**, *29*, 5614–5626.
- (170) Binobaid, A.; Iglesias, M.; Beetstra, D. J.; Kariuki, B.; Dervisi, A.; Fallis, I. A.; Cavell, K. J. *Dalton Trans.* **2009**.
- (171) Kuhl, O. *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 592–607.
- (172) Jiménez, M. V.; Pérez-Torrente, J. J.; Bartolomé, M. I.; Gierz, V.; Lahoz, F. J.; Oro, L. A. *Organometallics* **2007**, *27*, 224–234.

-
- (173) Jiménez, M. V.; Fernández-Tornos, J.; Pérez-Torrente, J. J.; Modrego, F. J.; Winterle, S.; Cunchillos, C.; Lahoz, F. J.; Oro, L. A. *Organometallics* **2011**, *30*, 5493–5508.
- (174) Wernerova, M.; Hudlicky, T. *Synlett* **2010**, *2010*, 2701–2707.
- (175) McKie, R.; Murphy, J. A.; Park, S. R.; Spicer, M. D.; Zhou, S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 6525–6528.
- (176) Sabiah, S.; Lee, C.-S.; Hwang, W.-S.; Lin, I. J. B. *Organometallics* **2009**, *29*, 290–293.
- (177) Simonovic, S.; Whitwood, A. C.; Clegg, W.; Harrington, R. W.; Hursthouse, M. B.; Male, L.; Douthwaite, R. E. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, *2009*, 1786–1795.
- (178) Chun, J.; Lee, H. S.; Jung, I. G.; Lee, S. W.; Kim, H. J.; Son, S. U. *Organometallics* **2010**, *29*, 1518–1521.
- (179) Gierz, V.; Maichle-Mössmer, C.; Kunz, D. *Organometallics* **2012**, *31*, 739–747.
- (180) Citadelle, C. A.; Nouy, E. L.; Bisaro, F.; Slawin, A. M. Z.; Cazin, C. S. J. *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 4489–4491.
- (181) Komiya, S. *Synthesis of organometallic compounds/ : a practical guide*; Wiley: Chichester; New York, 1997.
- (182) Armarego, W. L. F.; Chai, C. L. L. *Purification of laboratory chemicals*; Butterworth-Heinemann: Amsterdam; Boston, 2003.
- (183) Sheldrick, G. M. *Acta Crystallographica Section A Foundations of Crystallography* **2007**, *64*, 112–122.
- (184) Cahn, R. S.; Ingold, C.; Prelog, V. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1966**, *5*, 385–415.