

***N*-Heterocyclische Carbene und Silylene als Liganden an Palladium-Komplexen: Katalysatoren für C-C-Kupplungen**

Christian Werner Klaus Gstöttmayr

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Chemie der Technischen Universität München zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr. K. Köhler

Prüfer der Dissertation:

1. Univ.-Prof. Dr. Dr. h.c. mult. W. A. Herrmann
2. Univ.-Prof. Dr. Th. Bach
3. Univ.-Prof. Dr. H. Brunner,
Universität Regensburg

Die Dissertation wurde am 17. April 2002 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch die Fakultät für Chemie am 27. Mai 2002 angenommen.

Ein Plan ist nur eine Liste von Dingen, die nicht passieren.

(R. Phillippe in "The Way of the Gun")

Meinen Eltern
und Karin

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von November 1999 bis April 2002 am
Anorganisch-chemischen Institut der Technischen Universität München.

Mein Dank gilt meinem verehrten Lehrer

Herrn Prof. Dr. Dr. h.c. mult. Wolfgang A. Herrmann

für das uneingeschränkte Vertrauen, für sein fachliches und persönliches Interesse
am Gelingen dieser Arbeit und für die Schaffung einer Atmosphäre, in der sich die
Forschung frei entfalten kann.

Mein Dank gilt ferner:

Herrn Dr. Karl Öfele für seine Anregungen und Hilfestellungen in- und außerhalb der "Carbenseminare".

Herrn Dr. Christian Limberg für sein Engagement, sein Interesse an meiner Arbeit und die daraus hervorgegangenen Diskussionen und Anregungen.

Dr. Eberhardt Herdtweck, Manja Grosche, Peter "Perfektionist" Sirsch und Georg Eickerling für die Anfertigung und Auswertung der Einkristall-Röntgenstrukturanalysen und ihre Geduld ("Ich hätte da noch eine Bitte wegen des Titelbilds, Peter...").

Frank "Schwubbeldischwubdischwub" Bielert für das Asyl in der "Metallocen-Glove-Box", für die Messung und Auswertung unzähliger NMR-Spektren, sowie die Überlassung von Palladium- und Silylen-Vorstufen.

Meinen Laborkollegen Dr. Karl Öfele und Dr. Volker Böhm für die angenehme Atmosphäre und die Möglichkeit, im bestausgerüsteten Labor des Instituts arbeiten zu können (Was man hier nicht findet, gibt es auch nicht!).

Den Mitgliedern der "Carben-Gruppe" Dr. Thomas Weskamp, Dr. Jürgen Schwarz, Dr. Martina Prinz, Dr. Florian Kohl, Karin Denk, Michael Mühlhofer und Frank Bielert für die gute Zusammenarbeit, die exzellente Arbeitsatmosphäre und die interessanten Gesprächsthemen beim Mittagessen ("Mei, ihr habt's es scho' gut.").

Meinem Praktikanten und Hiwi Jan Schütz für seine engagierte Mitarbeit.

Frau Dr. Gabriele Raudaschl-Sieber und Karin Denk für die reibungslose Zusammenarbeit im Geologenpraktikum.

Allen Mitgliedern des Arbeitskreises für die schöne Arbeitsatmosphäre und ihre Freundschaft, besonders Karin Denk, Frank Bielert, Michael Mühlhofer, Markus Gitter, Jörg Fridgen, Dr. Jens Scheidel, Dr. Rochus Schmid, "Si Mui" Birgit Wolbank, Dr. Volker Böhm, Dr. Michaela Nagl, Dr. Thomas Weskamp, Dr. Florian Rampf, Dr. Wolfgang Hieringer und Dr. Iris Nagl.

Rodica Dumitrescu für die Aufnahme der Massenspektren.

Florian Geistmann für die Aufnahme der Lumineszenzspektren.

Herrn Barth und seinen Mitarbeitern im Mikroanalytischen Labor des Anorganisch-chemischen Instituts für die Anfertigung der Elementaranalysen.

Dr. Dimitrios Mihaios für seine Unterstützung, sein finanzielles Wohlwollen und nicht zuletzt für die Bereitstellung des modernsten Raums des Instituts zum Verfassen dieser Arbeit.

Frau Grötsch, Frau Huber, Frau Kaufmann und Frau Schuhbauer-Gerl aus dem Sekretariat für ihre Unterstützung und Geduld.

Dr. Uli Scholz (BAYER AG) und Dr. Hans-Christian Militzer (BAYER AG) für die angenehme Zusammenarbeit und die interessanten Diskussionen und Anregungen.

Alexander Adleff für seine Freundschaft und sein exzellentes Englisch ("Ich glaub', Sie versteh'n mich schon.").

Karin Denk für ihre Freundschaft und die Bereitschaft, dieses Werk mit mir zu überarbeiten (Falls jetzt also noch Fehler drin sein sollten, ist sie schuld...☺).

Abkürzungen

Ad	Adamantyl-
Ar	Aryl-
B	Base
Bu	Butyl-
cal	Kalorien (1 cal = 4.19 J)
COD	1,5-Cyclooctadien
Cy	Cyclohexyl-
δ	chemische Verschiebung in der Kernresonanzspektroskopie
dba	Dibenzylidenaceton
DMAc	Dimethylacetamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
eq	Äquivalent(e)
Et	Ethyl-
GC	Gaschromatographie
h	Stunde
Hz	Hertz
Im(Mes) ₂ Cl	1,3-Dimesitylimidazoliumchlorid
Im(<i>t</i> -Bu) ₂ BF ₄	1,3-Di- <i>tert.</i> -butylimidazoliumtetrafluoroborat
<i>i</i> -Pr	Isopropyl-
Kat	Katalysator
λ_{exc}	Anregungswellenlänge
λ_{em}	Emissionswellenlänge
Me	Methyl-
Mes	Mesityl-
MHz	Megahertz
min	Minuten
MLCT	Metall-Ligand " <i>Charge Transfer</i> "
MS	Massenspektrometrie
NHC	<i>N</i> -heterocyclisches Carben
NHS	<i>N</i> -heterocyclisches Silylen

NMR	Kernresonanzspektroskopie
Np	Neopentyl-
OAc	Acetat
Ph	Phenyl-
PhEt	1-Phenylethyl-
ppm	parts per million
<i>t</i> -Bu	<i>tert.</i> -Butyl-
TEA	Triethylamin
TOF	Umsatzfrequenz in [mol Produkt \times mol Kat ⁻¹ \times h ⁻¹]
TON	Umsatzzahl in [mol Produkt \times mol Kat ⁻¹]
Tol	Tolyl-
X	Halogenid

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	<i>N</i>-Heterocyclische Carbene	2
1.1.1	Einführung in die Substanzklasse	2
1.1.2	NHC-Komplexe in der Homogenkatalyse	6
1.1.3	Darstellung der 1,3-Di-R-imidazoliumsalzvorstufen	10
1.1.4	Darstellung freier <i>N</i> -heterocyclischer Carbene	13
1.1.5	Darstellung von NHC-Metall-Komplexen	14
1.2	Homogenkatalysierte C-C-Kupplungsreaktionen	17
1.3	Konzeption dieser Arbeit	23
2	Palladium-Komplexe mit <i>N</i>-heterocyclischen Carbenliganden (NHC)	25
2.1	Gemischtsubstituierte NHC-Phosphanpalladium(II)-Komplexe ...	26
2.1.1	Synthese	28
2.1.2	Katalytische Untersuchungen	31
2.1.3	Fazit	38
2.2	Homoleptische ungesättigte Bis(NHC)palladium(0)-Komplexe	39
2.2.1	Synthese der Bis(NHC)palladium(0)-Komplexe	41
2.2.2	Besonderheiten bei der Darstellung von Bis(1,3-diadamantylimidazolin-2-yliden)palladium(0)	49
2.2.3	Einsatz der Bis(NHC)palladium(0)-Komplexe in der <i>Suzuki</i> -Kreuzkupplung	56
2.2.4	Besondere Aktivität von Bis(1,3-diadamantyl-imidazolin-2-yliden)- palladium(0) in der <i>Suzuki</i> -Kreuzkupplung	61
2.2.5	Fazit	65

2.3	Gemischtsubstituierte ungesättigte NHC-Phosphanpalladium(0)-Komplexe	67
2.3.1	Synthese	67
2.3.2	Katalytische Untersuchungen.....	72
2.3.3	Fazit.....	76
2.4	Homoleptische gesättigte Bis(NHC)palladium(0)-Komplexe	77
2.4.1	Synthese von Alkoholataddukten	78
2.4.2	Charakterisierung der gesättigten NHC	80
2.4.3	Synthese der gesättigten Bis(NHC)palladium(0)-Komplexe	81
2.4.4	Fazit und Ausblick.....	87
2.5	Lumineszenzuntersuchungen	90
2.5.1	Lumineszenz von Bis(1,3-diadamantylimidazolin-2-yliden)palladium(0)...	92
2.5.2	Lumineszenz von Bis(1,3-dimesitylimidazolidin-2-yliden)palladium(0)	96
2.5.3	Fazit und Ausblick.....	101
3	Palladium-Komplexe mit <i>N</i>-heterocyclischen Silylenliganden (NHS)	103
3.1	Vorarbeiten	104
3.1.1	Das freie <i>N</i> -heterocyclische Silylen	104
3.1.2	Reaktionen der NHS mit Metallen der 8. Nebengruppe.....	108
3.2	Gemischtsubstituierte gesättigte NHS-Phosphanpalladium(0)-Komplexe	111
3.2.1	Darstellung und Eigenschaften.....	111
3.2.2	Katalytische Untersuchungen.....	118
3.3	Homoleptische gesättigte NHS-Palladium(0)-Komplexe	119
3.4	Vergleiche der Bindungseigenschaften von NHS mit denen der NHC und der Phosphane	124
4	Experimenteller Teil	129
4.1	Allgemeine Arbeitstechniken	130

4.1.1	Lösungsmittel.....	130
4.2	Charakterisierung	131
4.2.1	Kernresonanzspektroskopie	131
4.2.2	Elementaranalysen	132
4.2.3	Massenspektrometrie.....	132
4.2.4	Gaschromatographie.....	132
4.2.5	Röntgenstrukturanalysen	132
4.2.6	Lumineszenzspektroskopie	132
4.3	Ligandsynthesen	133
4.3.1	1,3-Di-R-imidazoliumsalze	133
4.3.2	1,3-Di-R-imidazolidiniumsalze	137
4.3.3	1,3-Di-R-imidazolin-2-ylidene 1	141
4.3.4	Alkoholataddukte der 1,3-Di-R-imidazolidiniumsalze 10	142
4.3.5	<i>N,N'</i> -Di- <i>tert.</i> -butyl-1,3-diaza-2-sila-2-yliden 13a und seine Vorstufen... 143	
4.4	Komplexsynthesen.....	145
4.4.1	Vorstufen für Palladium(II)-Komplexe	145
4.4.2	Vorstufen für Palladium(0)-Komplexe	146
4.4.3	Gemischtsubstituierte NHC-Triphenylphosphanpalladium(II)- Komplexe 2 und 3	149
4.4.4	Bis(NHC)palladium(0)-Komplexe 7	151
4.4.5	Gemischtsubstituierte NHC-Tri(<i>o</i> -tolyl)phosphanpalladium(0)- Komplexe 9	157
4.4.6	Gesättigte Bis(NHC)palladium(0)-Komplexe 11	159
4.4.7	Palladium(0)-Komplexe gesättigter <i>N</i> -heterocyclischer Silylene 15 und 16	160
4.5	Katalysen	162
4.6	Anhang	163
5	Zusammenfassung	173
6	Literatur	183

Einleitung

1.1 *N*-Heterocyclische Carbene

Das Design optimierter Steuerliganden für katalytisch aktive Metallzentren gehört zu den wichtigsten Arbeitsgebieten im Bereich der Homogenkatalyse.^[1] Besonders häufig findet man ein- und mehrzählige Liganden mit Phosphor (Phosphane, Phosphite) und Stickstoff (Amine, Amide, Imine, Imide, Nitride) als koordinierende Atome. Zwei neue Klassen von Steuerliganden, die das Potential haben, die bisherigen Systeme zu erweitern, sind die Liganden des zweibindigen Kohlenstoffs, die so genannten Carbene, und ihre schwereren Homologen, die Silylene.

In den letzten Jahren haben vor allem die *N*-heterocyclischen Carbene (NHC) ihren Platz als Steuerliganden in der Homogenkatalyse erobert.^[2-4]

1.1.1 Einführung in die Substanzklasse

Der Begriff "Carben" fasst allgemein divalente Kohlenstoffspezies $:CR^1R^2$ ($R^1, R^2 = H, Alkyl, Aryl, Alkoxy, Amino$) zusammen.^[5] Lange Jahre wurden Carbene nicht als Liganden in der Homogenkatalyse in Betracht gezogen. In Metallkomplexen fungieren sie nämlich beinahe ausschließlich als extrem reaktive Zentren und können somit nicht als Steuerliganden verstanden werden. Oft wird während eines Katalysezyklus das Carbenfragment gezielt auf das Substrat übertragen. Dafür sind die Olefinmetathese und die Cyclopropanierung wohl die prominentesten Beispiele.^[1]

In ihren Bindungseigenschaften gegenüber Übergangsmetallen zeichnen sich die Carbene besonders durch ihr Verhältnis von σ -Donor- und π -Akzeptorfähigkeit aus. Dadurch ergibt sich praktisch eine Metall-Kohlenstoff-Doppelbindung, die jedoch durch die Natur der Substituenten R^1 und R^2 gesteuert werden kann. Je nach Reaktivität des Metall-Kohlenstoff-Fragments unterscheidet man zwischen den elektrophilen *Fischer*-^[6,7] und den nucleophilen *Schrock*-Carbenen^[8]. Die Rationalisierung dieses Reaktionsverhaltens ist unter Einbeziehung der verschiedensten Faktoren im Einzelfall möglich.^[9] Qualitativ lässt sich die unterschiedliche Reaktivität dadurch begründen, dass im Fall der *Fischer*-Carben-Komplexe das Zusammenwirken der π -Akzeptorliganden am Metall und der

induktiven Effekte der Heteroatome am Carbenzentrum zu einem elektrophilen Carbenkohlenstoff-Atom führt, im Fall der *Schrock*-Carben-Komplexe die nucleophile Natur des Carbenzentrums auf eine starke Metall-Carben-Bindung bei gleichzeitiger Abwesenheit von Substituenten mit negativem induktiven Effekt am Carbenkohlenstoff-Atom zurückzuführen ist. Dieser Sachverhalt kann auch durch einen Vergleich der freien Carbene beschrieben werden: Carbene, die im freien Zustand als Singulett-Carbene vorliegen, zeigen eher elektrophile Reaktivität, Carbene, die einen Triplett-Grundzustand besitzen, reagieren als Nucleophile (Abbildung 1-1).^[10]

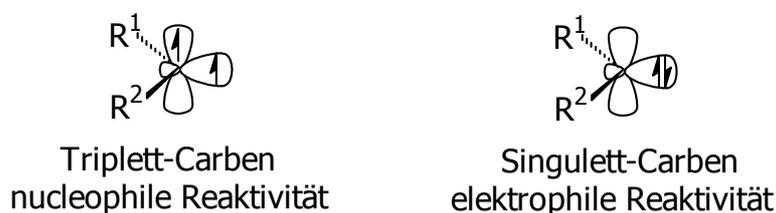


Abbildung 1-1: Singulett- und Triplett-Carbene.

Diese Klassifizierung lässt sich nun weder, was die Reaktivität betrifft, noch was die strukturellen Gegebenheiten angeht, auf die Klasse der *N*-heterocyclischen Carbene übertragen, die erstmals 1968 in Form ihrer Metall-Komplexe in der Literatur auftraten (Abbildung 1-2).^[11,12]

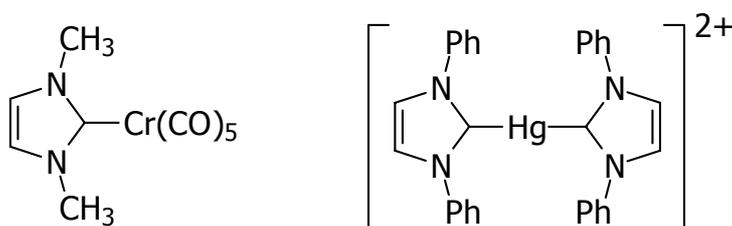
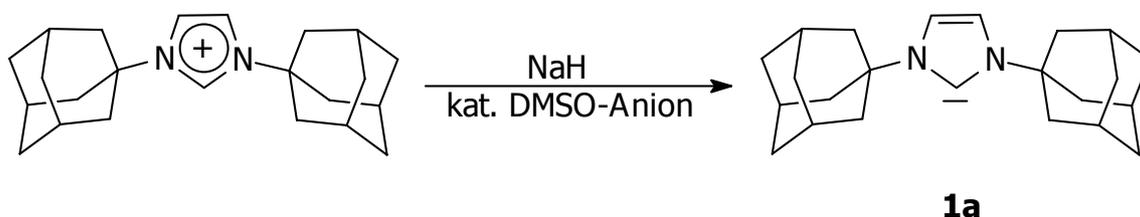


Abbildung 1-2: Die ersten Metall-Komplexe mit 1,3-Di-R-imidazolin-2-ylidenen.^[11,12]

Das Ziel, das *Wanzlick*^[11] und *Öfele*^[12] damals verfolgten, war ein völlig anderes: Es sollte die π -Koordination von Heterocyclen als Ergänzung zu den entsprechenden carbocyclischen Liganden in der Metallocenchemie untersucht werden. *Öfele* und *Wanzlick* gingen bei ihren Arbeiten von den entsprechenden

1,3-Di-R-imidazoliumsalzen aus, die *in situ* durch Basenzusatz bzw. basische Liganden an den Metallvorstufen deprotoniert wurden. Diese neuen Liganden waren in ihrer freien Form als 1,3-Di-R-imidazolin-2-ylidene damals noch nicht zugänglich und ihr Einsatzgebiet somit beschränkt. Dies erklärt vielleicht, warum die *N*-heterocyclischen Carbene und ihre Komplexverbindungen über Jahrzehnte von der Bildfläche des chemischen Interesses weitgehend verschwunden waren.

1991 erlebten die *Öfele/Wanzlick*-Komplexe eine Renaissance, als es *Arduengo* gelang, durch Deprotonierung der von *Wanzlick* und *Öfele* eingesetzten 1,3-Di-R-imidazoliumsalze erstmals überhaupt freie Carbene in Form der 1,3-Di-R-imidazolin-2-ylidene zu isolieren und zu kristallisieren (Schema 1-1).^[13]



Schema 1-1: Darstellungsweise des ersten freien NHC 1,3-Diadamantylimidazolin-2-yliden **1a**.^[13]

Ab diesem Zeitpunkt wurde in unserer Arbeitsgruppe konsequent das Ziel verfolgt, das Potential der 1,3-Di-R-imidazolin-2-ylidene als neuartige Ligandenklasse in der Homogenkatalyse zu nutzen.

Als das Hauptkriterium für ihren Einsatz in Übergangsmetallkatalysierten Reaktionen erwies sich die genaue Kenntnis der elektronischen und sterischen Eigenschaften von NHC-Liganden aus langjährigen, fundierten strukturchemischen Untersuchungen an ihren Metall-Komplexen.^[2,14] Daraus ergibt sich, dass die Bindung der NHC zum Metall am ehesten einer dativen σ -Bindung wie in Phosphanen ähnelt. Die Bindungslängen liegen im Bereich von Einfachbindungen, und laut theoretischen Berechnungen ist der π -Anteil der Bindungen als sehr gering anzusehen.^[2,14-18] Deswegen können im Fall der NHC keine Bindungsverhältnisse wie bei der Metallcarbenen des *Fischer*- oder *Schrock*-Typs angenommen werden. So hat sich inzwischen auch die Darstellungsweise gemäß Abbildung 1-3 in der Literatur weitgehend durchgesetzt.

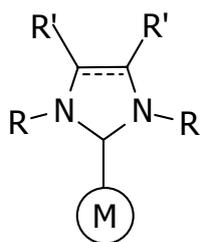
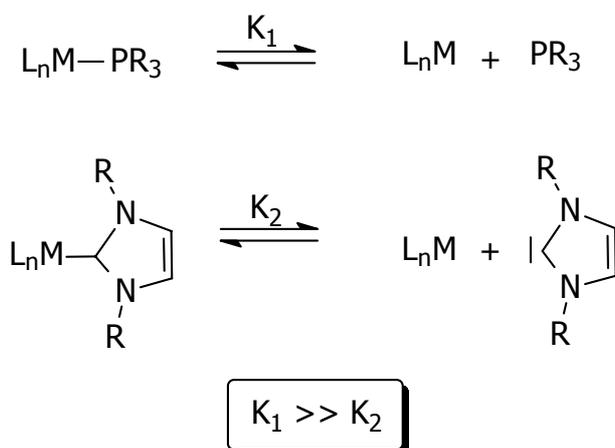


Abbildung 1-3: *N*-Heterocyclische Carbene als Zweielektronendonoren.

Die 1,3-Di-R-imidazolin-2-yliden-Metall-Komplexe unterscheiden sich dementsprechend auch in ihrer Reaktivität deutlich von den herkömmlichen Carben-Komplexen. Sie erweisen sich als erstaunlich resistent gegenüber nucleophilen und elektrophilen Angriffen. Die *N*-heterocyclischen Carbene nehmen also eher die Funktion eines Zuschauer- oder Steuerliganden ein, als die einer reaktiven Spezies. Theoretische und experimentelle Ergebnisse zeigen außerdem, dass die Lage des Ligandendissoziationsgleichgewichts im Fall der Carbene wegen ihrer wesentlich höheren Dissoziationsenergie deutlich eher auf der Seite des Komplexes liegt als bei den analogen Phosphan-Komplexen (Schema 1-2).^[19-21]



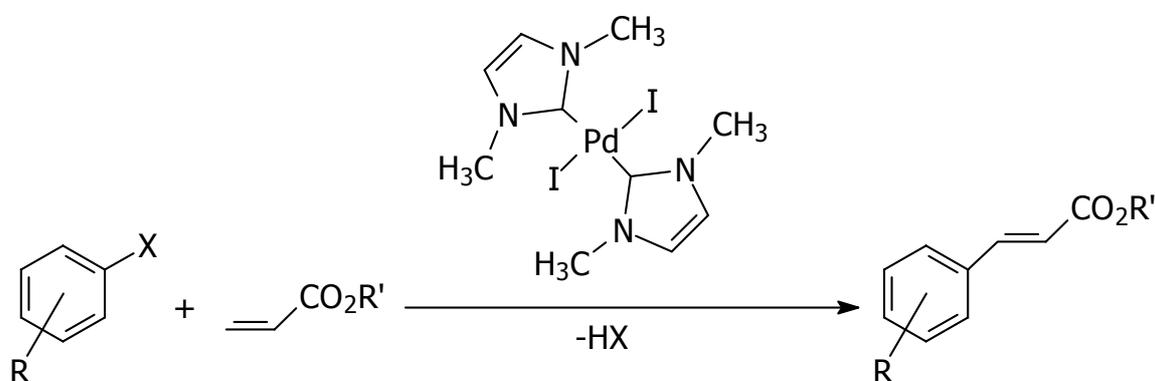
Schema 1-2: Dissoziationsgleichgewichte für Phosphan- und NHC-Komplexe.

Zusammen mit der hohen thermischen und chemischen Stabilität dieser metallorganischen Verbindungen lassen diese Erkenntnisse NHC prädestiniert für eine Verwendung als Liganden in der Homogenkatalyse erscheinen.

1.1.2 NHC-Komplexe in der Homogenkatalyse

Einzelne Berichte über katalytische Eigenschaften von Metall-NHC-Komplexen sind schon seit den Arbeiten von *Nile* 1977 bekannt.^[22] *Lappert* berichtete 1981 detailliert über die Verwendung von 1,3-Di-R-imidazolidin-2-yliden-Liganden in der rhodium- und rutheniumkatalysierten Hydrosilylierung, Hydrierung und Disilansynthese.^[23]

Durch den Einsatz von NHC-Palladium-Komplexen in der katalytischen *Heck*-Reaktion in unserer Arbeitsgruppe begann 1995 die gezielte Umsetzung koordinationschemischer Erkenntnisse in die Praxis (Schema 1-3).^[24]



Schema 1-3: NHC-Palladium-Komplexe in der *Heck*-Reaktion.^[24]

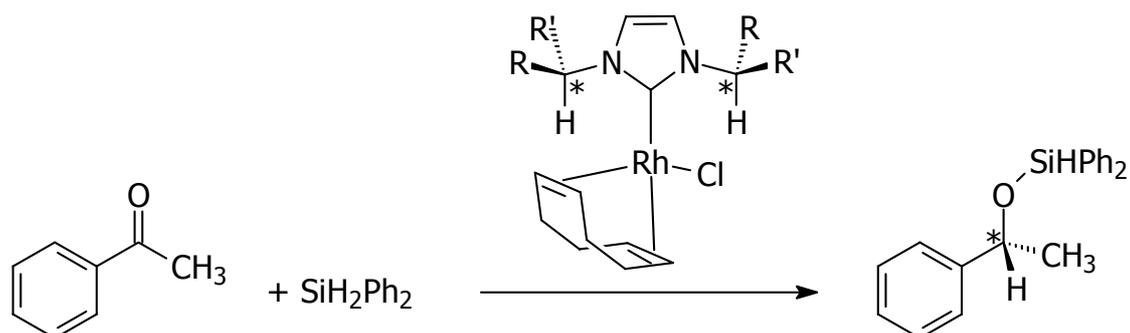
Neben der guten katalytischen Aktivität stellen vor allem die hohe Stabilität (gegenüber Wärme, Oxidation und Hydrolyse), die leichte Zugänglichkeit und die fehlende Notwendigkeit eines Ligandüberschusses Vorteile gegenüber bekannten Systemen dar.^[24,25]

Weitere Beispiele für den erfolgreichen Einsatz von NHC-Komplexen in der Homogenkatalyse stellen die Hydroformylierung,^[26] die Hydrierung,^[27] die Isomerisierung,^[28] die Ethylen/CO-Copolymerisation^[29] und die asymmetrische Hydrosilylierung^[30-32] dar.

In den folgenden Beispielen sollen zwei typische Fälle dargestellt werden, in denen NHC-Liganden den Pool der bekannten Liganden sinnvoll ergänzen bzw. erweitern.

Chirale Induktion durch NHC-Liganden

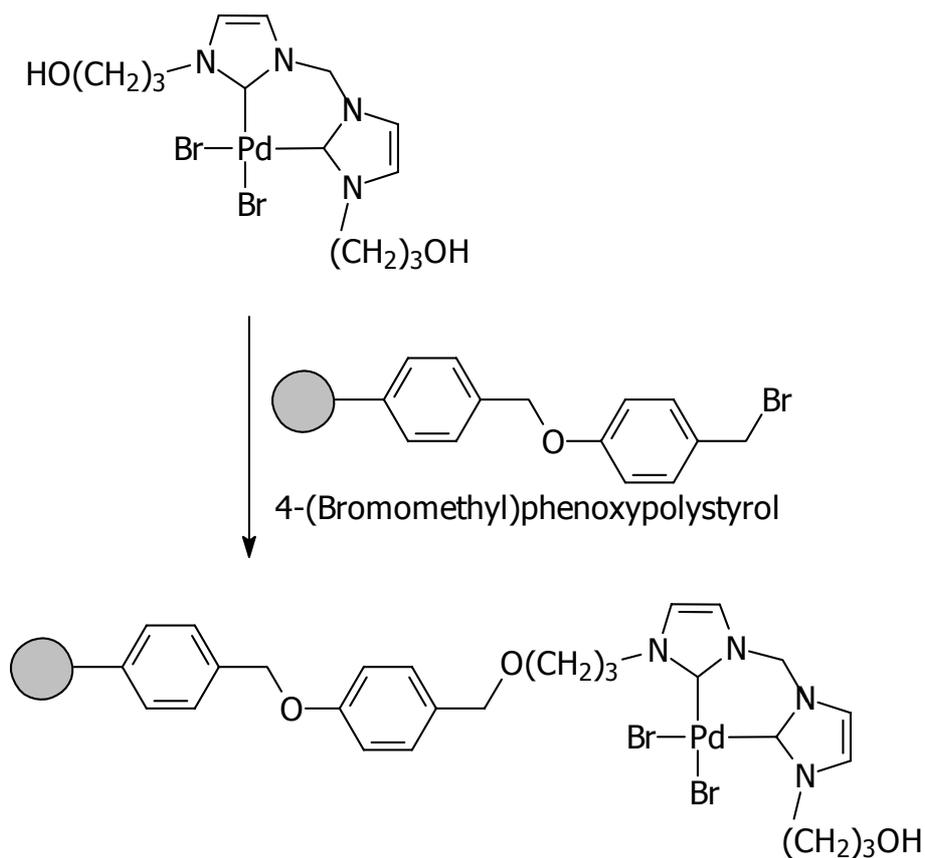
In den Arbeiten von *Gooben* wurden 1996 erstmals einfach zugängliche, C_2 -symmetrische, chirale NHC-Liganden zur Übertragung chiraler Information genutzt.^[30] In der als Modellreaktion getesteten Hydrosilylierung von Acetophenon können dabei mit einzähnigen Liganden Enantiomerenüberschüsse von bis zu 70% erzielt werden (Schema 1-4).^[27]



Schema 1-4: Asymmetrische Hydrosilylierung von Acetophenon mit chiralen NHC-Komplexen.

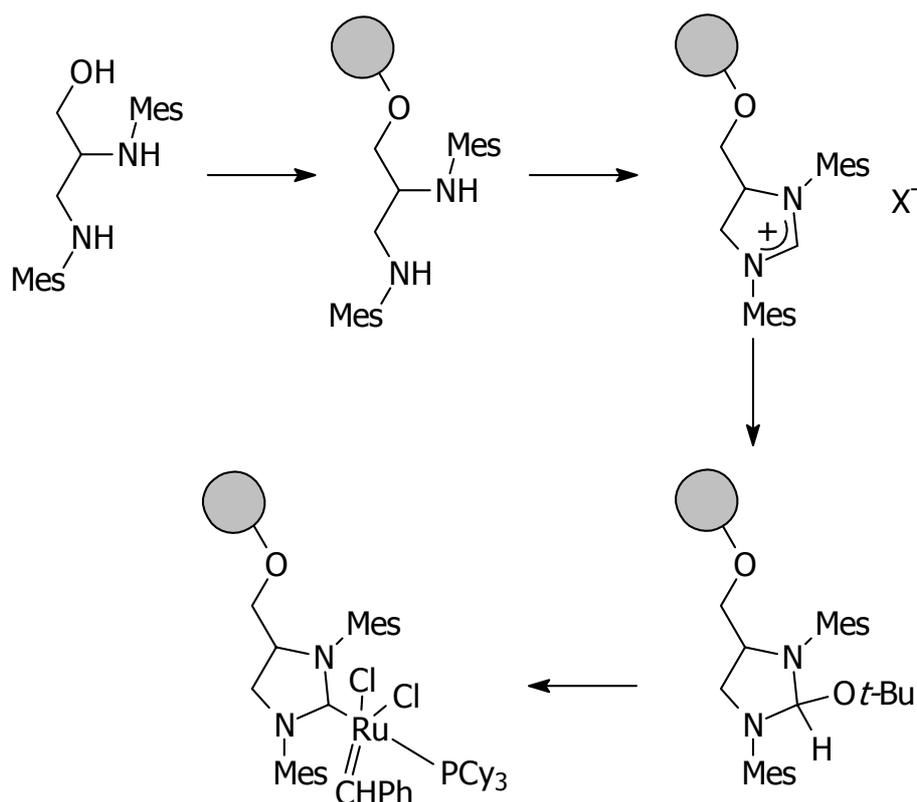
Immobilisierung von NHC-Komplexen

NHC-Liganden bieten sich dank ihrer extrem starken Metall-Kohlenstoff-Bindung für eine Immobilisierung von Metall-Komplexen geradezu an. Das Ausbluten ("leaching") des Katalysators nimmt im Vergleich zu entsprechenden Phosphan-Systemen deutlich ab. Zu Verankerung bieten sich die sehr leicht modifizierbaren Alkylsubstituenten am Stickstoff an (Schema 1-5).^[33] Auf diese Art wurden in unserer Arbeitsgruppe NHC-Palladium-Komplexe auf Polystyrol verankert.



Schema 1-5: Immobilisierung eines NHC-Palladium-Komplexes über die Alkylsubstituenten am Stickstoff.^[33]

Eine andere Möglichkeit besteht darin, den Heterocyclen über sein Kohlenstoffrückgrat auf den Träger zu binden. Dabei wird der Heterocyclen direkt auf dem Träger aufgebaut. Ein Beispiel für diese Art der Immobilisierung wurde von *Blechert* vorgestellt (Schema 1-6).^[34]



Schema 1-6: Immobilisierung eines Ruthenium-NHC-Komplexes über das Kohlenstoff-Rückgrat.^[34]

Die Vorteile der NHC-Komplexe beruhen also im wesentlichen auf zwei Gesichtspunkten: der stabilen Metall-Kohlenstoff-Bindung und der einfachen Modifizierbarkeit des Heterocyclen-Grundgerüsts.^[35] Daraus lassen sich die verschiedenen Anwendungsmöglichkeiten in der Katalyse ableiten (Abbildung 1-4).

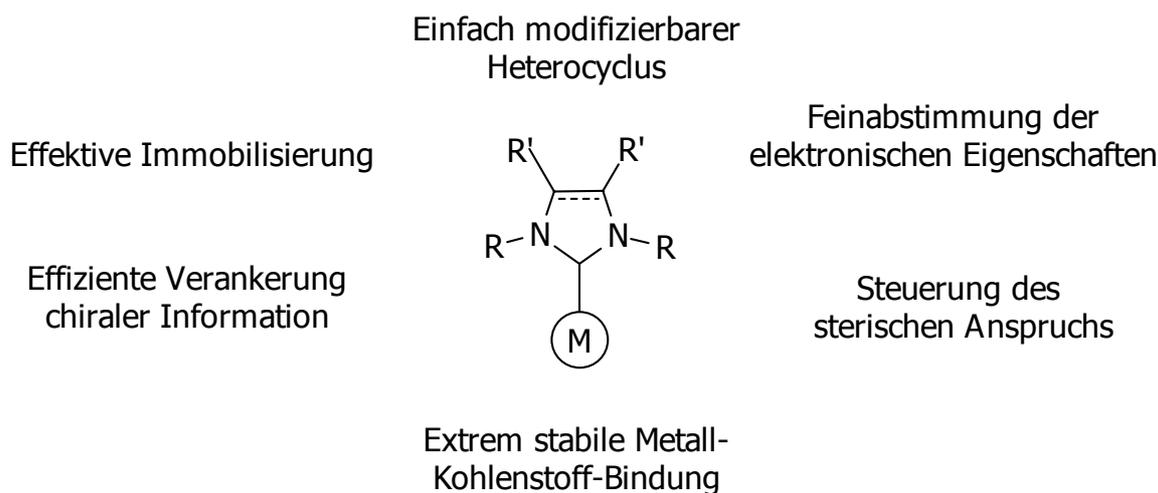


Abbildung 1-4: Modifikationsmöglichkeiten von NHC-Liganden.

Neben der bereits bekannten Übertragung chiraler Information und der effektiven Immobilisierung sind durch die einfache Modifizierbarkeit des Grundgerüsts auch wasserlösliche ^[36,37] und in fluorierten Phasen lösliche ^[38] NHC-Metall-Komplexe zugänglich.

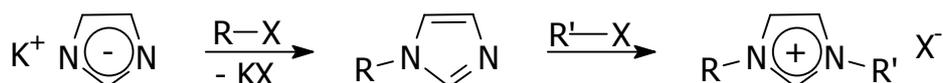
Im Gegensatz zu Phosphanen können bei NHC elektronische und sterische Eigenschaften weitgehend entkoppelt voneinander variiert werden. Die Sterik wird dabei über das Substitutionsmuster an den Stickstoffatomen gesteuert. Davon bleiben die elektronischen Eigenschaften, vor allem die σ -Donorstärke, weitgehend unberührt. Diese wiederum können durch Variation des Heterocyclus an sich (Imidazol, Imidazolidin, Benzimidazol, Pyrazol, Triazol u. a.) variiert werden.

1.1.3 Darstellung der 1,3-Di-R-imidazoliumsalzvorstufen

Die erwähnte Variationsbreite der NHC-Liganden beruht auf der Synthese ihrer Vorstufen, der 1,3-Di-R-imidazolium- bzw. 1,3-Di-R-imidazolidiniumsalze. Diese sind je nach gewünschtem Substitutionsmuster auf zwei verschiedene Arten zugänglich.

Darstellung von 1,3-Di-R-imidazoliumsalzen durch sukzessive Alkylierung

Ausgehend von Kaliumimidazolid sind symmetrisch und unsymmetrisch substituierte Imidazoliumsalze durch sukzessive Alkylierung in 1- und 3-Position mit meist käuflich erhältlichen Alkylhalogeniden gleichermaßen gut zugänglich (Schema 1-7).



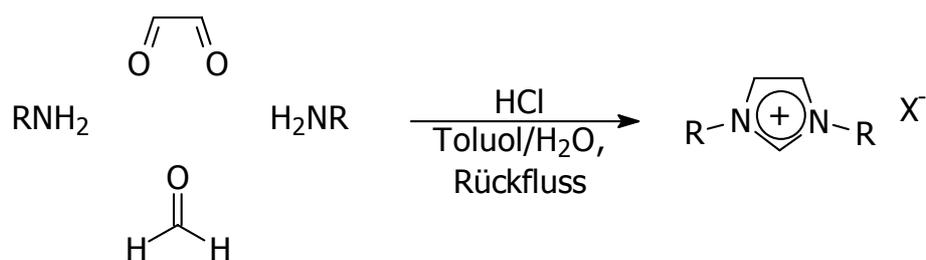
Schema 1-7: Darstellung von 1-R,3-R'-Imidazoliumsalzen durch sukzessive Alkylierung.

Diese Methode stößt allerdings an ihre Grenzen, wenn sterisch anspruchsvollere Substituenten eingeführt werden sollen, da die konkurrierenden Eliminierungsreaktionen bereits bei sekundären Alkylhalogeniden zu einem großen Problem werden und eine Alkylierung mit tertiären Alkylhalogeniden praktisch unmöglich machen.

Die Ausbeuten bei analog durchgeführten Kupplungsreaktionen mit Halogenaromaten sind meist nur mäßig, was aber durch eine von *Buchwald* publizierte kupferkatalysierte Kupplung von Imidazolen an Halogenaromaten in hohen Ausbeuten umgangen werden könnte.^[39]

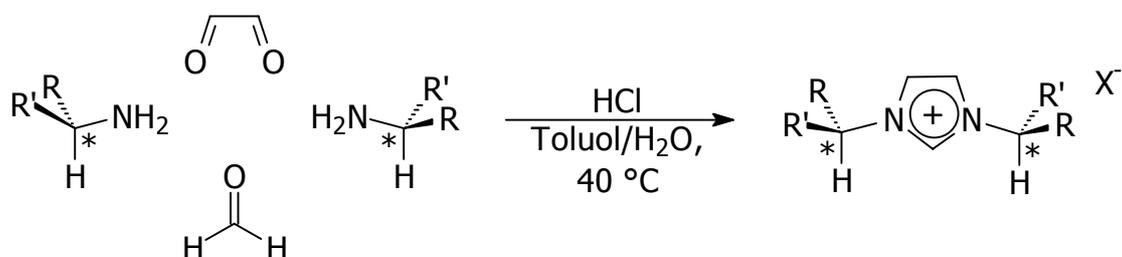
1,3-Di-R-imidazolium- und 1,3-Di-R-imidazolidiniumsalze über eine Ringschlusssynthese

Die Darstellung von 1,3-Di-R-imidazoliumsalzen mit sterisch anspruchsvollen Substituenten ist durch eine einstufige Ringschlusssynthese aus primären Aminen, Glyoxal, Paraformaldehyd und Salzsäure möglich. Dabei wird als Lösungsmittel ein Toluol/Wasser-Gemisch verwendet und das Wasser dabei azeotrop entfernt (Schema 1-8). Diese Reaktion wurde von *Arduengo* patentiert.^[40]



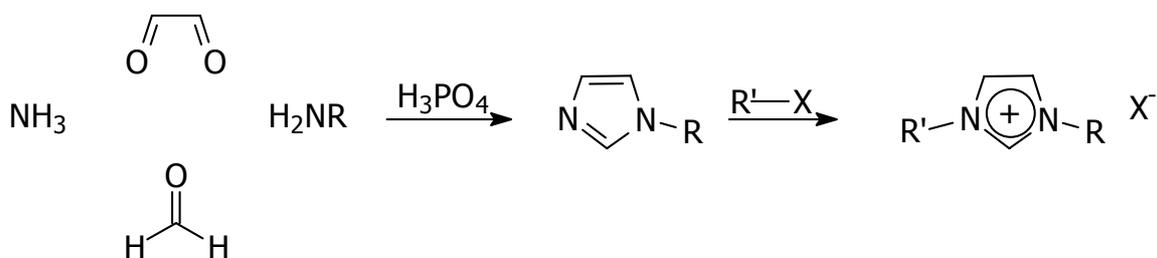
Schema 1-8: Synthese der 1,3-Di-R-imidazoliumsalze durch eine Ringschlussynthese nach *Arduengo*.^[40]

1996 gelang es in unserem Arbeitskreis, diese Syntheseroute unter wesentlich milderen Bedingungen um die racemisierungsfreie Darstellung C_2 -symmetrischer, chiraler 1,3-Di-R-imidazoliumsalze zu erweitern (Schema 1-9).^[31,32]



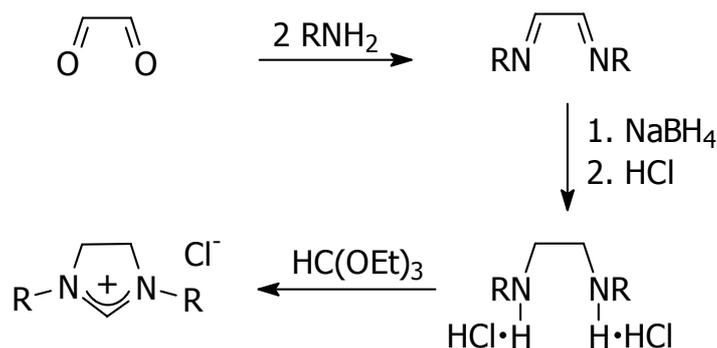
Schema 1-9: Chirale 1,3-Di-R-imidazoliumsalze durch racemisierungsfreie Ringschlussynthese.^[31,32]

Einen Mittelweg zwischen Substitutions- und Ringschlussynthese stellt die von *Gridnev* publizierte Ringschlussynthese von 1-Alkylimidazolen dar.^[41] Es ist problemlos möglich, diese in einem zweiten Schritt zu den entsprechenden 1-R,3-R'-imidazoliumsalzen zu alkylieren (Schema 1-10).



Schema 1-10: Ringschlussynthese von 1-Alkylimidazolen mit anschließender Alkylierung zum 1-R,3-R'-imidazoliumsalz.^[41]

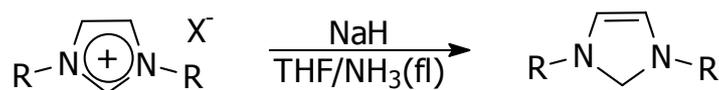
Im Fall der C-C-gesättigten 1,3-Di-R-imidazolidiniumsalze ist eine Ringschlussynthese über eine Eintopfreaktion nicht möglich. Hier wird zunächst durch Umsetzung von Glyoxal mit zwei Äquivalenten des entsprechenden primärenamins ein Diimin erzeugt. Mit Natriumborhydrid wird zum entsprechenden Diamin reduziert, das anschließend in das Dihydrochlorid überführt wird. Der Ringschluss erfolgt durch Kondensation mit Ameisensäureorthoester (Schema 1-11).^[42]



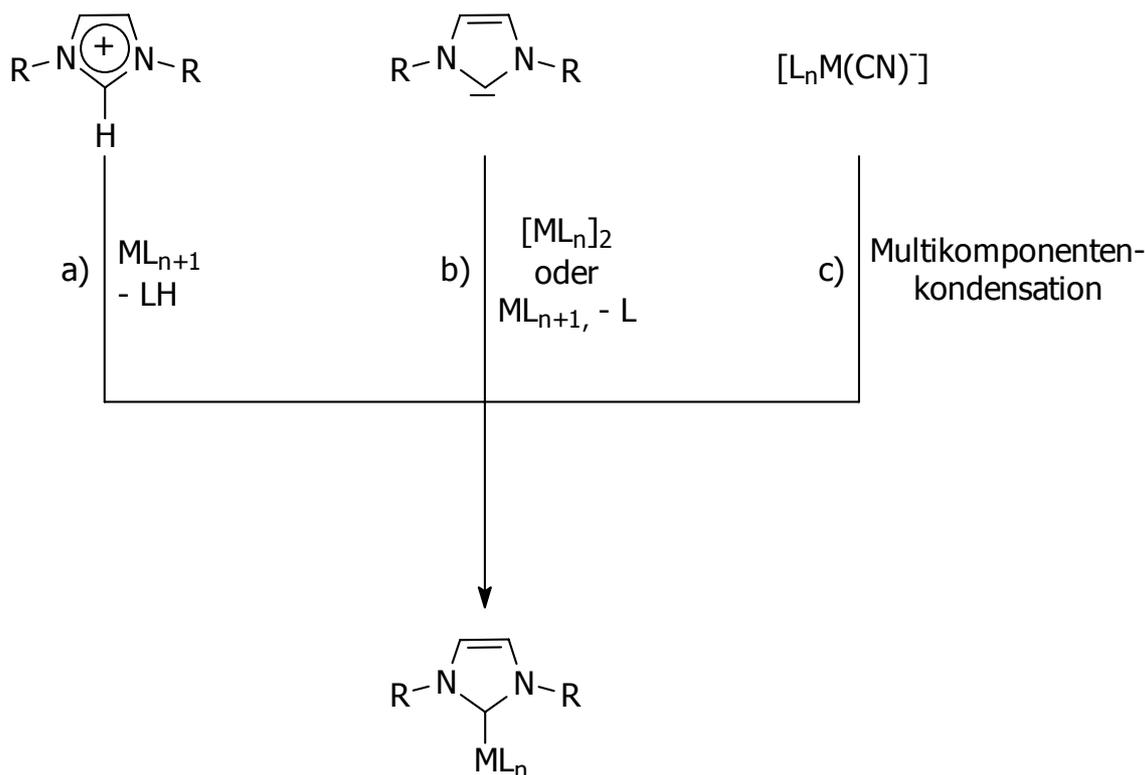
Schema 1-11: Synthese von 1,3-Di-R-imidazolidiniumsalzen über Ringschlussynthese.^[42]

1.1.4 Darstellung freier *N*-heterocyclischer Carbene

Aus den vielfältigen Möglichkeiten zur Darstellung freier NHC^[2] hat sich besonders die in unserem Arbeitskreis von *Köcher* entwickelte "Ammoniakmethode" bewährt (Schema 1-12).^[43,44] Sie ermöglicht für den überwiegenden Teil der 1,3-Di-R-imidazolium- und 1,3-Di-R-imidazolidiniumsalze die Darstellung der entsprechenden freien Carbene in nahezu quantitativen Ausbeuten. Außerdem entfallen aufwändige Reinigungsschritte, die das freie NHC belasten würden.



Schema 1-12: Darstellung von freien 1,3-Di-R-imidazolin-2-ylidenen nach der "Ammoniakmethode".^[43,44]



Schema 1-15: Verschiedene Darstellungsmöglichkeiten von Metall-NHC-Komplexen.

Den einfachsten und auch schon am längsten bekannten Weg stellt die direkte Umsetzung von einfachen Metallvorstufen mit Azoliumsalzen über Weg a) dar. Ein im Metallsalz vorhandener basischer Ligand (Acetat, Alkoxid oder Hydrid) sorgt für die Deprotonierung des Azoliumsalzes.^[11,12,26,47,48] Bei dieser Route kann man Arbeiten unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss meist völlig vermeiden.

Der Weg über das freie Carben b) muss gewählt werden, wenn keine geeignete Metallvorstufe mit basischen Liganden existiert. Das freie Carben ist in der Lage, Zweielektronendonoren wie CO zu ersetzen oder zweikernige, halo- oder acetatoverbrückte Einheiten aufzubrechen.^[43-46,49-60] Dieser Weg ist zwar aufwändiger als Route (a), besitzt allerdings ein wesentlich breiteres Anwendungsspektrum.

Die von *Fehlhammer* in der Literatur etablierten Multikomponentenreaktionen (c) sind ein weiterer Zugangsweg zu Metall-NHC-Komplexen.^[61] Sie stellen gleichzeitig ein metallorganisches Analogon zu *Ugi's* Vier-Komponenten-Reaktion dar: Aus anionischen Metall-Cyano-Vorstufen generierte Cyanwasserstoff-

Komplexe werden mit einem Aldehyd, einem Isocyanid und einem Amin zu den entsprechenden NHC-Komplexen umgesetzt.

Ist man in der Wahl der Syntheseroute nicht eingeschränkt, z. B. durch vorgegebene Liganden, die eine *in situ*-Deprotonierung unmöglich machen, oder Empfindlichkeit des entstehenden Komplexes gegen freierwerdenden Alkohol o. ä., wird man sich immer für eine Komplexsynthese über die einfach zugänglichen 1,3-Di-R-imidazoliumsalze entscheiden. Apparativer Aufwand durch Arbeiten unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss kann so meist vermieden werden, auch fallen der Deprotonierungsschritt und die Isolierung des freien NHC weg.

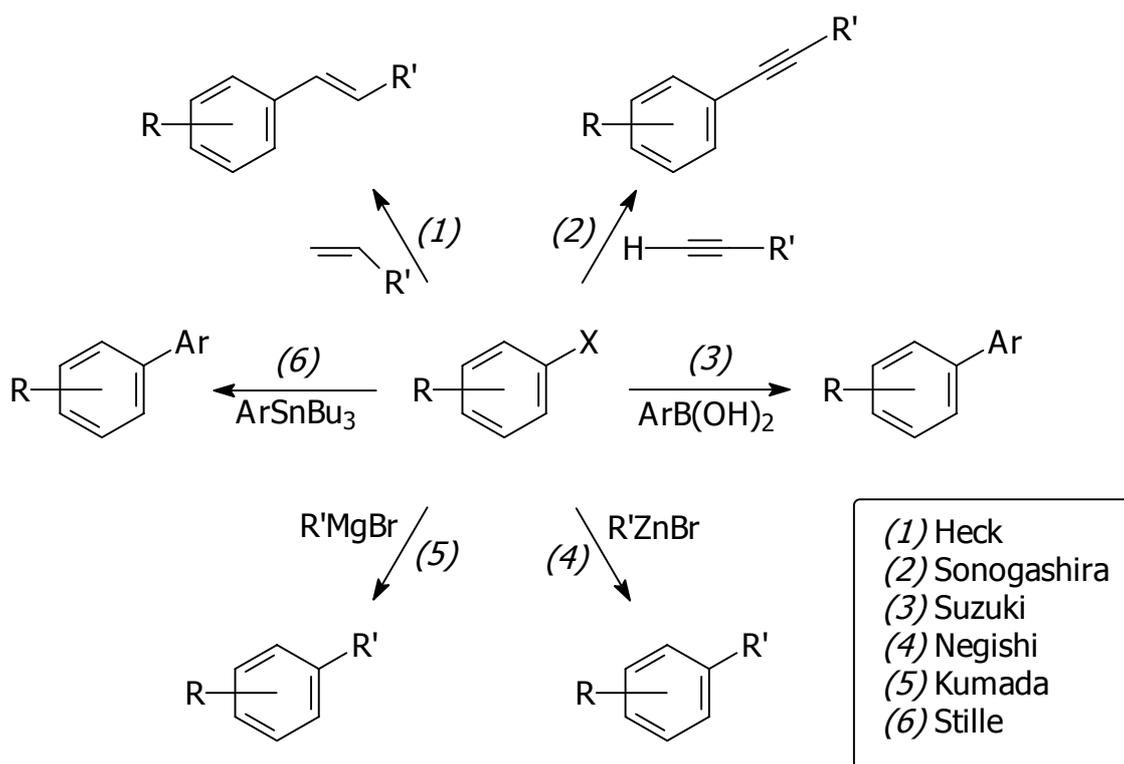
Gelangt man auf diese Art und Weise jedoch nicht zum gewünschten Ziel, bietet sich trotz allem die aufwändigere, allerdings bedeutend universellere Route über das freie NHC an.

1.2 Homogenkatalysierte C-C-Kupplungsreaktionen

Die Knüpfung von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen ist wohl der bedeutendste Synthesetypus in der präparativen organischen Chemie. Nicht nur bei Totalsynthesen komplexer Naturstoffe verlassen sich präparativ arbeitende Chemiker auf C-C-Bindungsknüpfungen als Schlüsselschritt,^[62] auch in der industriellen Produktion von Feinchemikalien besitzen solche Reaktionsschritte eine sehr große Bedeutung.^[63] Insbesondere Verfahren mit metallorganischen Homogenkatalysatoren zur C-C-Bindungsknüpfung sind heutzutage von größerem Interesse, da dabei im Allgemeinen weniger Nebenprodukte entstehen als bei stöchiometrischem Einsatz metallorganischer Reagenzien.^[1,64]

Die Verknüpfung von Aromaten mit sp^2 - bzw. sp -Kohlenstoffzentren ist ein Schlüsselschritt der modernen Aromatenchemie.^[65] Die Chemie der aromatischen Systeme erlebte auf Grund dieser Entwicklungen in den 70-er Jahren eine Renaissance, die sich seit den 80er Jahren stetig fortsetzt. Als besonders effizient haben sich solche C-C-Verknüpfungsreaktionen erwiesen, die von Palladium- oder Nickel-Komplexen katalysiert werden (Schema 1-16).^[66,67]

Nicht zuletzt aufgrund ihrer hohen Selektivität und Toleranz gegenüber einer Reihe funktioneller Gruppen haben diese Katalysatoren eine herausragende Stellung im Repertoire synthetisch arbeitender Chemiker erworben. Dies wird auch dadurch unterstrichen, dass es sich in allen Fällen um Namensreaktionen handelt.^[68]

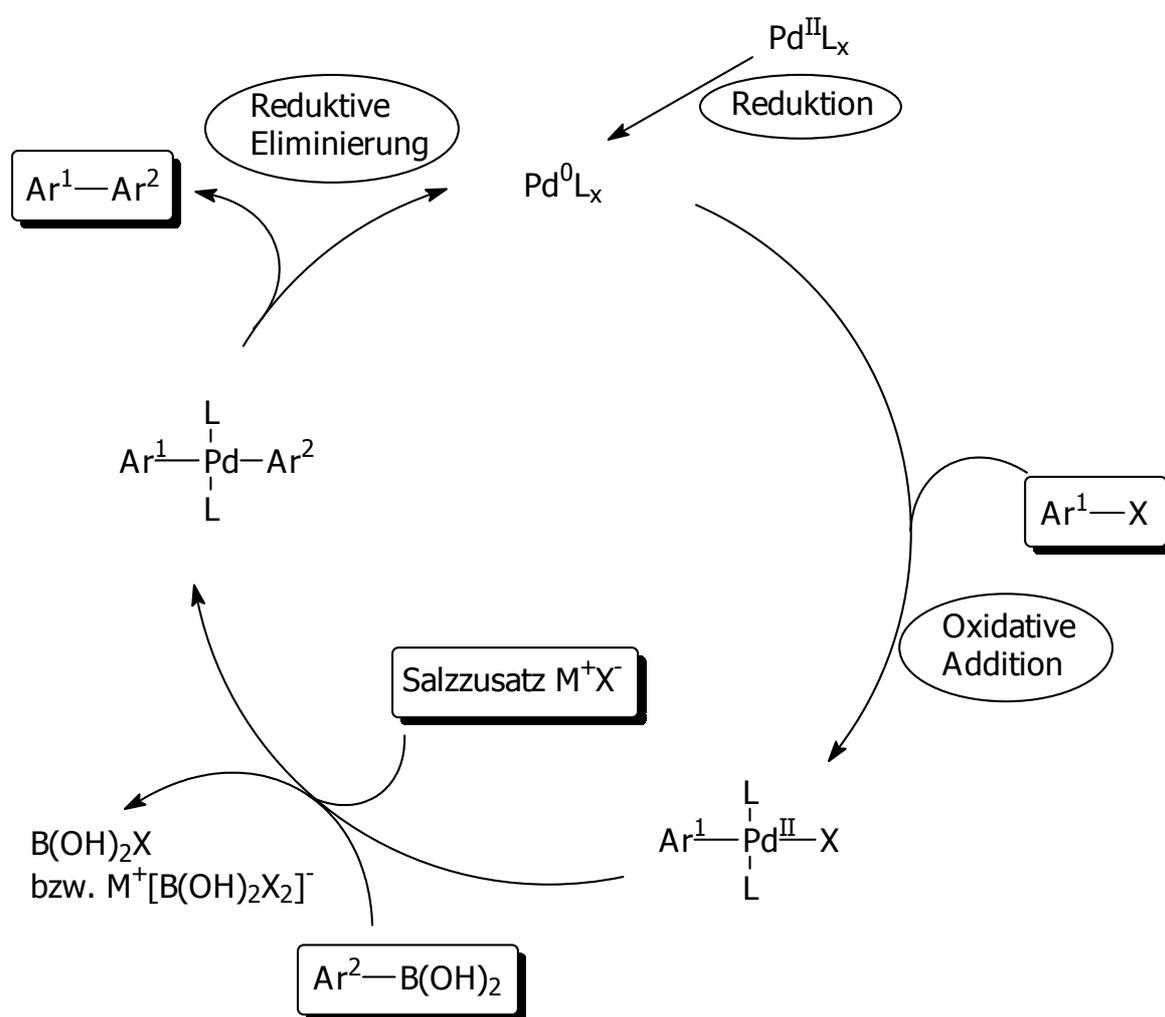


Schema 1-16: Palladium- und Nickel-katalysierte C-C-Verknüpfungsreaktionen vom Heck-Typ.

So erlaubt die *Heck*-Reaktion (1) die Verknüpfung von Halogenaromaten ^[*] und Olefinen.^[69-73] Die Kreuzkupplung zweier aromatischer Systeme wird durch die Reaktion von Halogenaromaten mit metallorganischen Arylverbindungen ermöglicht: in der *Stille*-Kreuzkupplung (6) werden Stannane verwendet,^[74-76] in der *Suzuki*-Kreuzkupplung (3) Boronsäurederivate^[77-80] und in der *Negishi*-Reaktion (4) Zinkarylverbindungen^[81-83]. Schließlich ist es auch möglich, *Grignard*-Reagenzien in der *Kumada*-Reaktion (5) katalytisch umzusetzen,^[84-86] während die *Sonogashira*-Reaktion (2),^[87-92] die zeitgleich von drei verschiedenen Arbeitsgruppen unabhängig voneinander publiziert wurde, die Kupplung terminaler Alkine mit Halogenaromaten beschreibt.

[*] Neben Halogenaromaten können auch aktivierte Phenole (als Triflate), Aniline (als Diazoniumsalze) Benzoesäuren (als Anhydride oder Säurechloride) und weitere aromatische Substrate verwendet werden.^[66]

Die formale Ähnlichkeit dieser Reaktionen besteht im Oxidationsstufenwechsel des Katalysators zwischen Palladium(0) und Palladium(II), der oxidativen Addition des Halogenaromaten an Palladium(0) sowie der Insertion eines der Reaktanden in eine Palladium-Kohlenstoffbindung. Aufgrund dieser gemeinsamen Elementarschritte hat sich der Begriff der "Reaktionen vom *Heck*-Typ" für die oben beschriebenen katalytischen Umsetzungen durchgesetzt. Die Mechanismen dieser Reaktionen unterscheiden sich dennoch im Detail (Schema 1-17 und Schema 1-18):

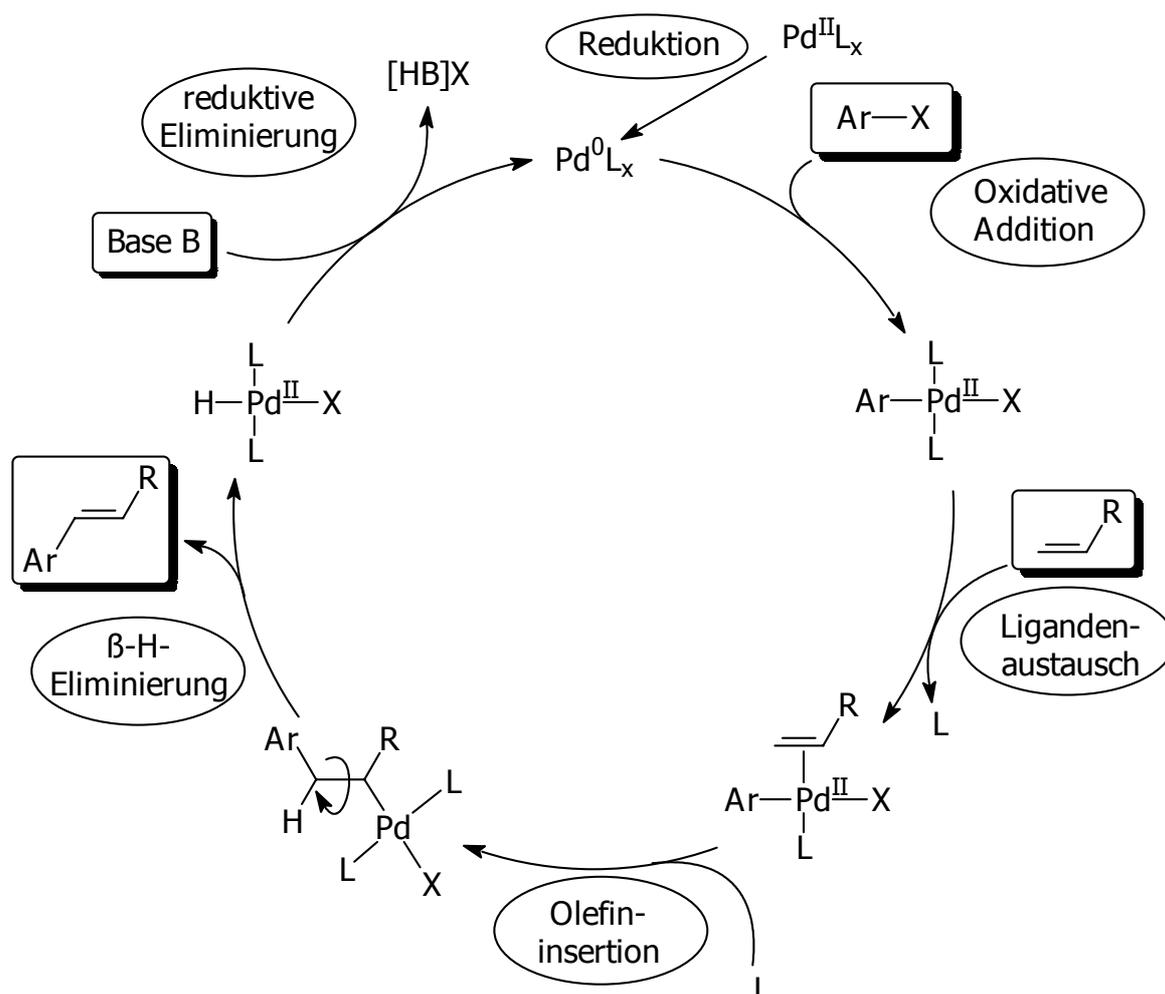


Schema 1-17: Der Katalysezyklus einer Kreuzkupplungsreaktion am Beispiel der *Suzuki*-Kreuzkupplung.

Durch oxidative Addition des Halogenaromaten an einen 14-Elektronen-Palladium(0)-Komplex wird bei allen Reaktionen der Katalysezyklus initiiert. Der

gebildete Palladium(II)-Komplex reagiert aber auf unterschiedliche Weise weiter. Im Fall der Kreuzkupplungsreaktionen (Schema 1-17) erfolgt eine Transmetallierung des metallorganischen Reaktanden auf das Palladiumzentrum. Die darauf folgende Regeneration des Katalysators erfolgt durch reduktive Eliminierung des Produktes.

Die *Heck*-Reaktion selbst durchläuft einen differenzierten Katalysezyklus (Schema 1-18):

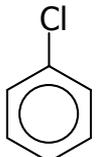
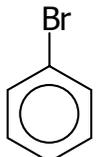
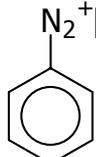
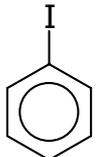
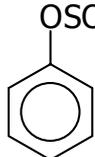
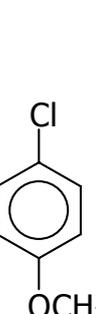
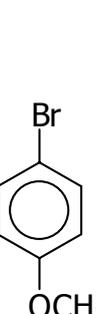
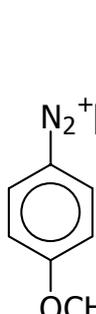
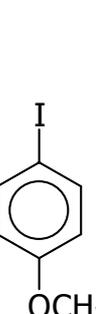
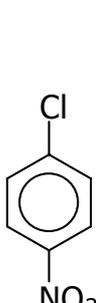
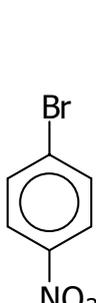
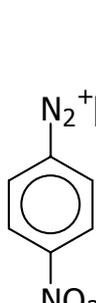
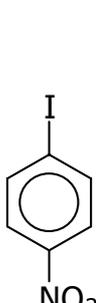


Schema 1-18: Der Reaktionsmechanismus der *Heck*-Reaktion.

Nach der oxidativen Addition des Halogenaromaten wird ein Olefin erst über eine π -Koordinat gebunden und schließlich in die Palladium-Aromat-Bindung inseriert. Durch β -Hydrid-Eliminierung wird das Produkt der Katalyse freigesetzt, wobei neben dem *trans*-ständigen Hauptprodukt das *cis*-Olefin sowie *geminale*

Olefine als Nebenprodukte in unterschiedlichen Mengen auftreten können. Die dabei entstandene Palladium-Hydrid-Spezies wird im nächsten Schritt durch Basenzusätze wieder zum Palladium(0)-Komplex regeneriert.

Die erwähnten Halogenaromaten in diesen Reaktionen vom *Heck*-Typ können wahlweise Chlor-, Brom- oder Iodaromaten sein. Während in organischen Forschungslaboratorien gerne die reaktiveren Iodaromaten verwendet werden, die sich mit nahezu jeder Palladiumverbindung als Katalysator einfach umsetzen lassen, ist es vor allem aus Sicht der chemischen Industrie für die Produktion von Feinchemikalien interessant, auch Chloraromaten zu aktivieren.^[93,94] Die Kosten für diese Vorstufen sind gegenüber Iod- und Bromaromaten um den Faktor 10 bis 100 geringer (Schema 1-19) und rechtfertigen damit auch teurere Palladiumkatalysatoren.

ökonomisch vorteilhaft	ökonomisch akzeptabel		zu teuer	
 1.70	 8.-	 30.-	 60.-	 240.-
 10.-	 19.-	 45.-	 80.-	 265.-
 1.80	 70.-	 50.-	 115.-	 250.-

Schema 1-19: Preisvergleich für verschiedene Aromaten. Preis in DM/kg (Quelle: Hoechst AG, 1995)

Die Schwierigkeit bei der Aktivierung von Chloraromaten besteht in der hohen Bindungsenergie der Chlor-Kohlenstoff-Bindung, die in Chlorbenzol bei 298 K bei 96 kcal/mol liegt (gegenüber 81 kcal/mol in Brombenzol).^[95] Dadurch wird der erste Schritt der oxidativen Addition erschwert und kann nur noch von extrem aktiven Palladiumkatalysatoren bewerkstelligt werden.

1.3 Konzeption dieser Arbeit

Obwohl sich die NHC als Liganden in den letzten Jahren in der metallorganischen Chemie etabliert haben (siehe Kapitel 1.1.2) und Beispiele für Metallkomplexe mit nahezu jedem Zentralmetall bekannt sind, waren Palladium(0)-Komplexe mit diesem Ligandsystem noch weitgehend unbekannt. Das einzige zu Beginn dieser Arbeit bekannte Beispiel beschreibt einen Bis(NHC)palladium(0)-Komplex, der durch π -Koordination eines Olefins stabilisiert wurde.^[96] Synthesen zur Darstellung homoleptischer NHC-Komplexe des nullwertigen Palladiums waren jedoch noch nicht beschrieben, während die analogen Nickel- und Platin-Komplexe schon 1994 von *Arduengo* synthetisiert werden konnten (Abbildung 1-5).^[57]

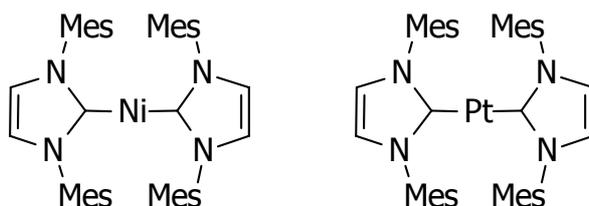


Abbildung 1-5: Von *Arduengo* beschriebene homoleptische NHC-Komplexe von Nickel(0) und Platin(0).^[57]

Deshalb galt das Interesse dieser Arbeit der Synthese homoleptischer NHC-Palladium(0)-Komplexe. Neben einem allgemein gültigen Syntheseweg, sollte dabei auch versucht werden, die NHC bezüglich ihrer Substituenten am Stickstoff und des Kohlenstoffrückgrats des Fünfrings zu variieren. Auch Möglichkeiten zur Synthese gemischtsubstituierter NHC-Phosphan-Systeme sollten evaluiert werden. Das Interesse an diesen neuen Komplexklassen ist dabei keineswegs rein akademischer Natur, vielmehr handelt es sich bei solchen Palladium(0)-Systemen um potentielle C-C-Kupplungskatalysatoren. Aber um einen katalytischen Einsatz solcher verhältnismäßig aufwändigen Systeme rechtfertigen zu können, müssten sie in der Lage sein, auch reaktionsträge Chloraromaten zu aktivieren (siehe Kapitel 1.2).

Darum sollten die neuen Komplexe auch bezüglich ihrer Fähigkeiten, Chloraromaten in C-C-Kupplungsreaktionen umzusetzen, untersucht, optimiert und mit den bekannten Phosphanpalladium(0)-Katalysatoren verglichen werden. Ziele in diesem Bereich sind neben der Aktivierung von Chloraromaten auch die Verringerung der Katalysatorkonzentration sowie der Reaktionstemperatur.

In der Olefinmetathese haben sich in den letzten Jahren Ruthenium-Katalysatoren etabliert, die neben einem labilen Phosphanliganden, der unter Reaktionsbedingungen dissoziiert, noch ein NHC als stabilisierenden Steuerliganden tragen. Diese Komplexe vereinen die wichtigen Katalysatoreigenschaften Stabilität und Aktivität. Ob dieses Prinzip auf Palladium-Systeme übertragbar ist, sollte vorerst an Palladium(II)-Modellsystemen, die schon zu Beginn der Arbeit prinzipiell zugänglich waren, untersucht werden und später auf die entsprechenden Palladium(0)-Systeme übertragen werden.

Die schwereren Homologen der NHC, die *N*-heterocyclischen Silylene (NHS), fristen bisher als Liganden immer noch ein Schattendasein, obwohl sie annähernd so lange bekannt sind wie die NHC. Im Bezug auf ihre Bindungseigenschaften (geringere Tendenz zur Ausbildung von Doppelbindungen, Verfügbarkeit leerer d-Orbitale etc.) besteht im Vergleich zu den NHC noch viel Aufklärungsbedarf. Deshalb sollten diese Liganden an Palladium(0) gebunden werden und die Eigenschaften der entstandenen Komplexe mit den NHC-Komplexen verglichen werden. Auch hier erhofft man sich, durch ein tieferes Verständnis den Weg zu neuen Katalysatorklassen zu ebnen.

Palladium-Komplexe mit *N*-heterocyclischen Carbenliganden (NHC)

2.1 Gemischtsubstituierte NHC-Phosphan-palladium(II)-Komplexe

Palladium(II)-Komplexe der *N*-heterocyclischen Carbene sind schon länger bekannt und auf verschiedenste Wege zugänglich.^[14,43,48,97,98] Sie verfügen über eine außerordentliche thermische Stabilität und hohe Dissoziationsenergien für die Palladium-NHC-Bindung.^[33] Diese Komplexe wurden erfolgreich in der *Heck*-, *Suzuki*-, *Sonogashira*-Reaktion, sowie der Ethylen/CO-Copolymerisation eingesetzt.^[24,29,33,99]

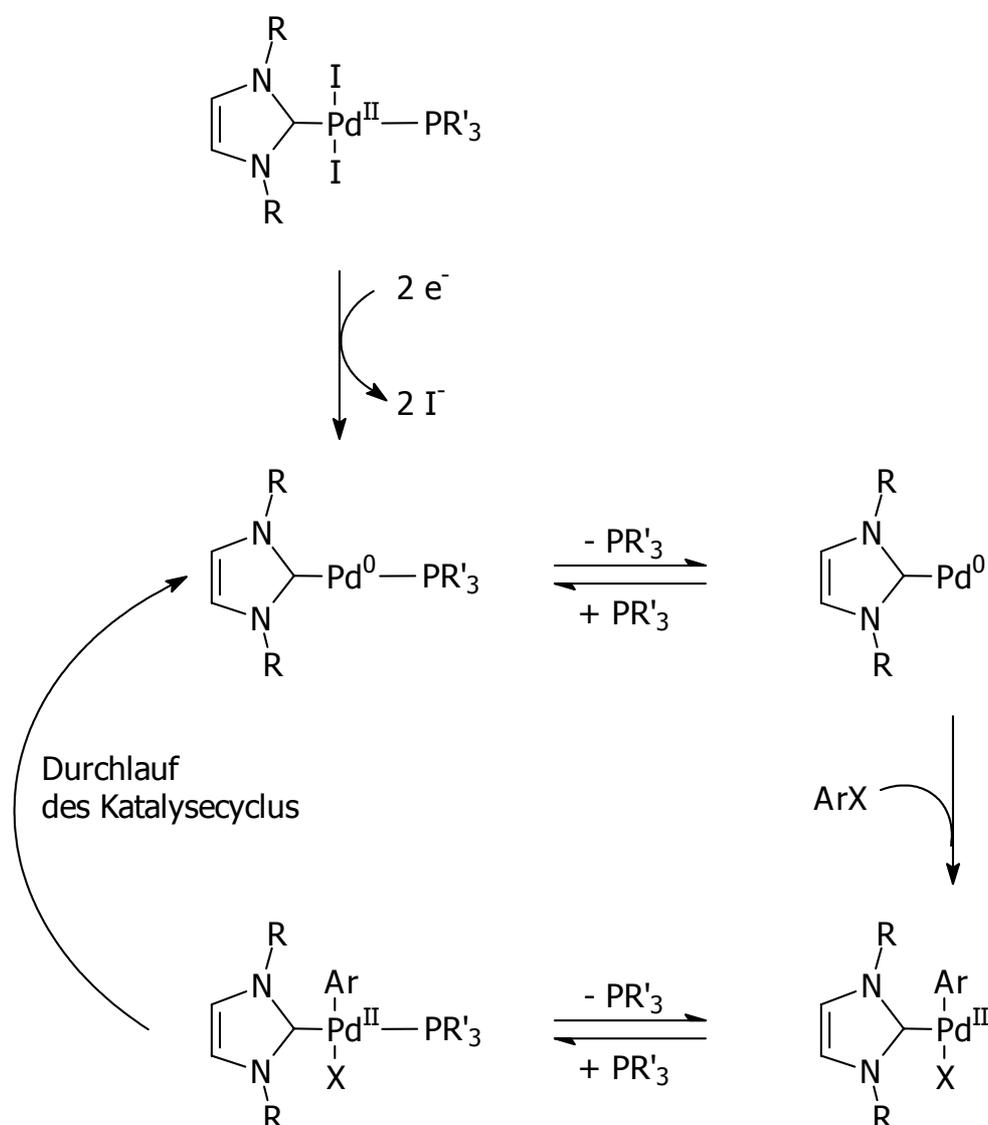
Die analogen Phosphan-Komplexe des zweiwertigen Palladiums sind sogar noch länger bekannt und einfach durch Zugabe eines Überschuss an freiem Phosphan auf ein Palladium(II)-Salz zu erhalten.^[100] Diese Komplexe waren es auch, mit denen zum ersten Mal C-C-Kupplungen katalysiert wurden.^[66] Trotz ihrer katalytischen Aktivität in vielen Reaktionen leidet die Leistungsfähigkeit dieser Systeme unter der Tatsache, dass der Katalysator durch Dissoziation beider Liganden deaktiviert wird und Palladiumschwarz ausfällt.

Gemischtsubstituierte Komplexe, die sowohl ein NHC als auch ein Phosphan als Liganden am Palladium tragen, waren zu Beginn dieser Arbeit noch weitgehend unbekannt.^[101]

Die Idee, das Zentralmetall mit einem fest gebundenen Liganden zu stabilisieren, während ein weiterer labiler Ligand unter Reaktionsbedingungen dissoziiert und damit eine freie Koordinationsstelle schafft, wurde erstmals in der rutheniumkatalysierten Olefinmetathese realisiert.^[21] Hier zeigt der gemischtsubstituierte Komplex eine deutlich höhere Aktivität als der Bis(NHC)-^[102] bzw. Bis(phosphan)-Komplex^[103-105].

Aufgrund dieser Ergebnisse stellte sich die Frage, ob sich dieses Konzept auf Palladium-Komplexe übertragen lässt und ähnlich positive Einflüsse auf katalytische Eigenschaften hat. Nach mechanistischem Verständnis beinhaltet der Katalysezyklus bei "Reaktionen vom *Heck*-Typ" als einen der ersten Schritte die Abspaltung eines Liganden unter Schaffung einer freien Koordinationsstelle. Dort

findet anschließend die oxidative Addition statt, während der zweite Ligand die aktive Spezies stabilisiert (Schema 2-1).



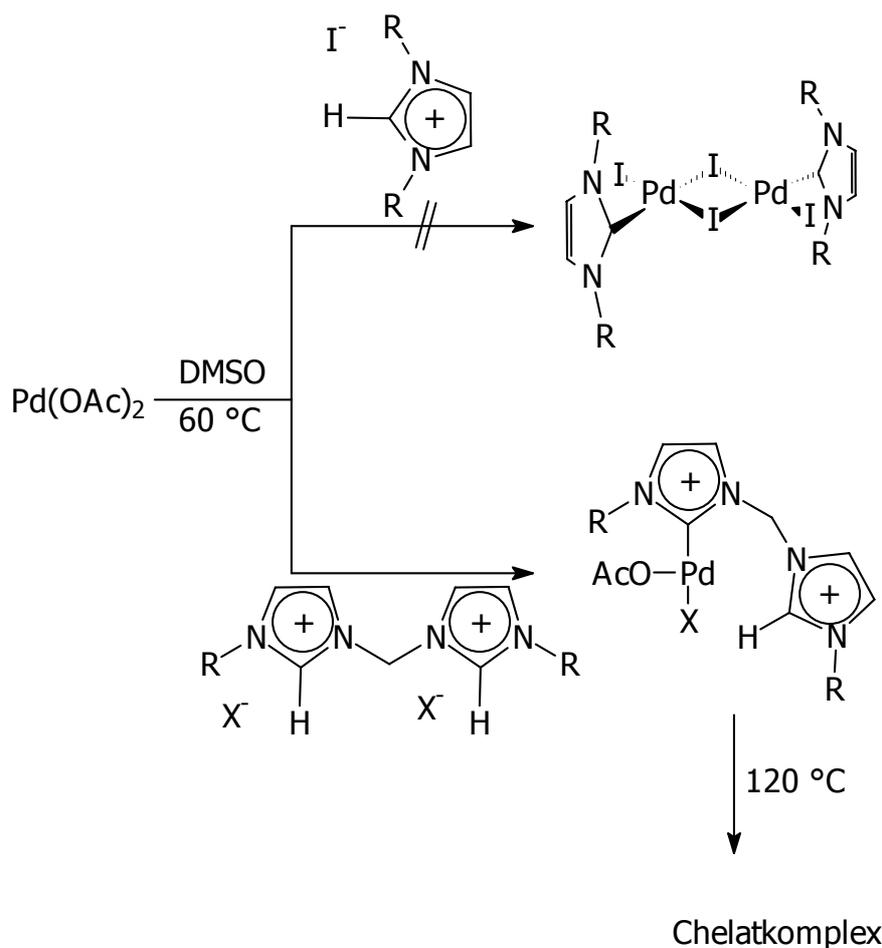
Schema 2-1: Postulierter Mechanismus für die oxidative Addition von Halogenaromaten an gemischtsubstituierte NHC-Phosphanpalladium-Komplexe.^[106]

Die Verwendung der fest gebundenen NHC zusammen mit den labilen Phosphanen sollte also sowohl die Aktivität als auch die Stabilität des Katalysators erhöhen. Außerdem sind NHC in ihrem elektronischen Verhalten mit basischen Alkylphosphanen wie z. B. $P(t\text{-Bu})_3$ vergleichbar, welche sich als exzellente Liganden für diese C-C-Kupplungsreaktionen etabliert haben.^[107-117]

2.1.1 Synthese

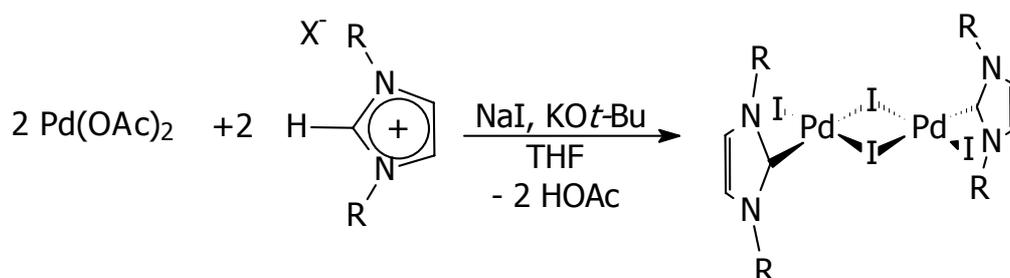
Die Synthese der gemischtsubstituierten Palladium(II)-Komplexe verläuft über zwei Stufen. Dass Phosphane von den fester bindenden NHC aus Komplexen verdrängt werden wurde beispielsweise schon in der Rutheniumchemie gezeigt.^[102] Deshalb scheint es sinnvoll, erst einen unterkoordinierten zweikernigen NHC-Komplex zu synthetisieren, der dann anschließend durch Zugabe eines Überschuss an freiem Phosphan abgesättigt wird.

Die Synthese eines verbrückten zweikernigen Komplexes in Analogie zu chelatisierten Bis(NHC)palladium(II)-Komplexen gelingt nicht.^[25,29,48,118] Die Reaktion eines Äquivalents Palladium(II)acetats mit einem Äquivalent 1,3-Di-R-imidazoliumsalz in DMSO liefert eine untrennbare Mischung verschiedener Verbindungen.



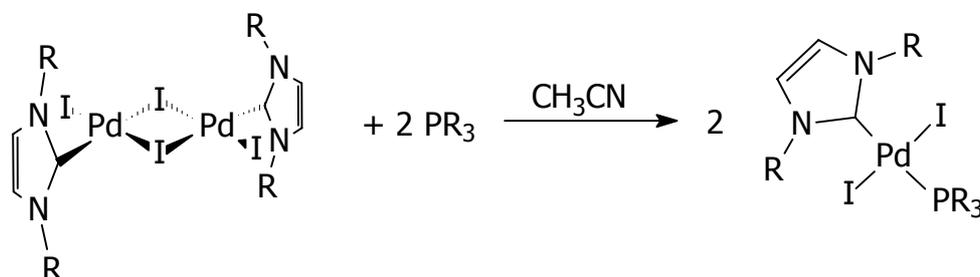
Schema 2-2: : Fehlgeschlagener Versuch der Darstellung eines zweikernigen Komplexes in DMSO.^[25]

Deswegen wird der zweikernige Komplex nach der Methode von *Enders* dargestellt.^[49] Dabei lässt man Palladiumacetat mit einem 1,3-Di-*R*-imidazoliumsalz reagieren. Das freie NHC wird durch Deprotonierung durch den basischen Acetatliganden *in situ* erzeugt und bildet bei richtiger Stöchiometrie die gewünschte Verbindung (Schema 2-3).



Schema 2-3: Darstellung zweikerniger NHC-Palladium(II)-Komplexe.^[49]

In der zweiten Stufe wird der gewünschte gemischtsubstituierte NHC-Phosphan-Komplex durch Zugabe von freiem Phosphan in Acetonitril gebildet (Schema 2-4).



Schema 2-4: Darstellung gemischtsubstituierter NHC-Phosphanpalladium(II)-Komplexe.

Nachdem gezeigt wurde, dass kleine Substituenten am Stickstoff-Atom des NHC zu katalytisch inaktiven Komplexen führen,^[101] wird bei der Synthese auf die sterisch anspruchsvollen NHC 1,3-Di-*tert*-butylimidazolin-2-yliden **1b** und 1,3-Di-(1'-(*R*)-phenylethyl)imidazolin-2-yliden **1c** zurückgegriffen. Durch Variation der Phosphane sind so die Komplexe **2a – d** und **3a – d** zugänglich.

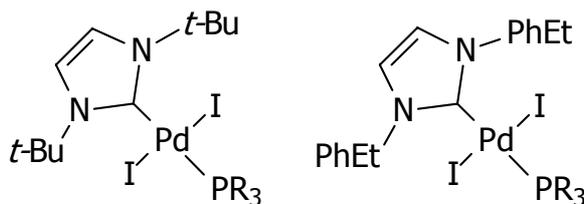
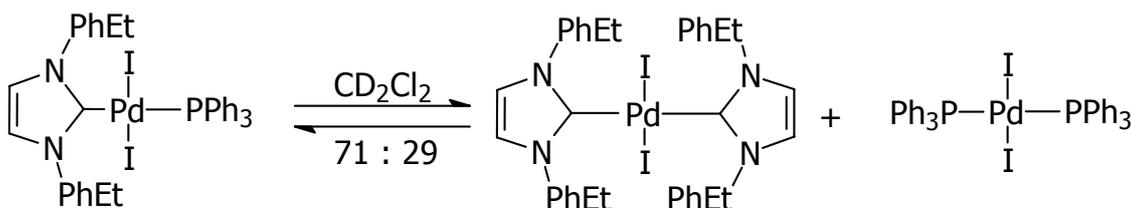
**2a:** R = Ph**2b:** R = *o*-Tol**2c:** R = Cy**2d:** R = *t*-Bu**3a:** R = Ph**3b:** R = *o*-Tol**3c:** R = Cy**3d:** R = *t*-Bu

Abbildung 2-1: Gemischtsubstituierte Palladium(II)-Komplexe mit sterisch anspruchsvollen NHC-Liganden.

Die Verbindungen **2a** und **3a** wurden isoliert und kristallisiert, während die restlichen *in situ* aus den zweikernigen Verbindungen dargestellt und direkt in der Katalyse eingesetzt wurden. ¹H-NMR-Experimente mit den Komplexen **2** und **3** zeigen auch bei tiefen Temperaturen (-80 °C) nur einen einfachen Signalsatz, was auf schnelle Fluktuation zwischen *cis*- und *trans*-Isomer hinweist. Das erklärt auch, warum die Kristallstruktur von **2a** eine *trans*-Stellung von NHC und Phosphan zeigt, während bei **3a** Phosphan und NHC *cis* zueinander stehen.^[106, 119]

Das Carbenkohlenstoff-Atom weist gegenüber dem zweikernigen Edukt im ¹³C-NMR eine deutliche Tieffeldverschiebung auf. Das lässt sich durch die größere π-Akzeptorfähigkeit des Phosphans erklären, welches Elektronendichte vom Carbenkohlenstoff-Atom abzieht. Dementsprechend ist das Signal des Phosphans im ³¹P-NMR auch zu höherem Feld gegenüber vergleichbaren Bis(phosphan)-Komplexen verschoben. Des Weiteren beobachtet man sowohl bei **2a** als auch bei **3a** eine Fernkopplung des Phosphors mit den olefinischen Wasserstoff- bzw. den Kohlenstoffatomen über vier bzw. fünf Bindungen hinweg.

Stabilitätsuntersuchungen an **3a** in verschiedenen Lösungsmitteln zeigen auch nach mehreren Tagen keinerlei Palladiumschwarz-Abscheidung in THF, Toluol oder CD₂Cl₂. In letzterem kann jedoch in NMR-Experimenten eine Gleichgewichtseinstellung zwischen gemischtsubstituierten und homoleptischen Komplexen beobachtet werden (Schema 2-5), die beispielsweise in Toluol nicht auftritt.



Schema 2-5: Gleichgewicht zwischen gemischtsubstituierten und homoleptischen Komplexen in Lösung.

Das Verhältnis zwischen gemischtsubstituierten und homoleptischen Komplexen liegt für **3a** bei 71 : 29 und stellt sich erst langsam ein, so dass man für katalytische Untersuchungen mit frisch dargestelltem Komplex **3a** ausschließlich von der gemischtsubstituierten Spezies ausgehen kann. Vergleiche der ^1H -NMR-Spektren der isolierten gemischtsubstituierten Komplexe mit äquimolaren Gemischen aus den entsprechenden zweikernigen Vorstufen mit dem jeweiligen Phosphan weisen keinerlei Unterschiede auf. Diese Beobachtung, zusammen mit der beobachteten Gleichgewichtseinstellung in Lösung, lässt es sinnvoll erscheinen, für katalytische Anwendungen von *in situ*-Mischungen auszugehen, anstatt die Komplexe vorher zu isolieren und kristallisieren.

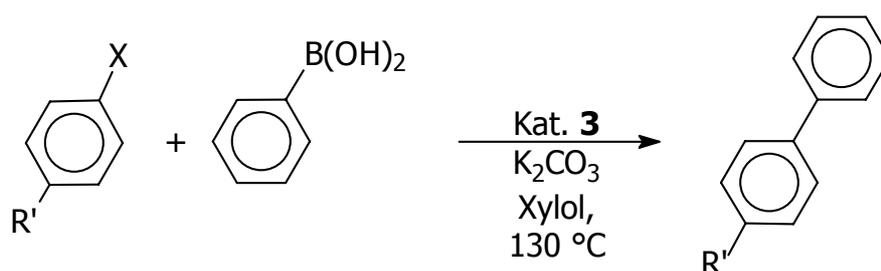
2.1.2 Katalytische Untersuchungen

Die dargestellten Komplexe wurden als potentielle Katalysatoren in verschiedenen C-C-Kupplungsreaktionen untersucht. Als wichtige C-C-Kupplungen gelten neben der *Heck*-Reaktion ^[69-73] (Verknüpfung von Halogenaromaten mit Olefinen) auch die *Stille*-Kreuzkupplung ^[74-76] (Verknüpfung von Halogenaromaten mit Zinnorganyle) und die *Suzuki*-Kreuzkupplung ^[77-80] (Verknüpfung von Halogenaromaten mit Arylboronsäuren). Die *Suzuki*-Kreuzkupplung hat gegenüber der *Stille*-Kreuzkupplung den Vorteil, dass die borhaltigen Nebenprodukte ungiftig sind und sich leicht vom gewünschten Produkt abtrennen lassen.

Suzuki-Kreuzkupplung ^[106,120]

Die Komplexe **2** und **3** wurden in der Kupplung von Chlor- und Bromaromaten mit Phenylboronsäure untersucht (Tabelle 2-1). Die dabei verwendeten Bedingungen sind im wesentlichen analog zu den von *Fu* publizierten Bedingungen.^[114]

Tabelle 2-1: Ergebnisse der *Suzuki*-Kreuzkupplung für die gemischtsubstituierten Palladium(II)-Komplexe ^[a].



Eintrag	X	R'	mol% [Pd]	Zeit [h]	PR ₃	Ausbeute [%] ^[b]
1	Br	C(O)CH ₃	1.0	14	PPh ₃	>99
2	Br	C(O)CH ₃	0.1	13	PPh ₃	>99
3	Br	H	1.0	13	PPh ₃	>99
4	Br	OCH ₃	1.0	14	PPh ₃	>99 ^[c]
5	Cl	OCH ₃	1.0	12	PCy ₃	>99
6	Cl	C(O)CH ₃	1.0	13	PCy ₃	90
7	Cl	H	1.0	13	P(<i>o</i> -Tol) ₃	6
8	Cl	H	1.0	13	PPh ₃	10 ^[c]
9	Cl	H	1.0	13	PCy ₃	42
10	Cl	H	1.0	32	PCy ₃	87 ^[d]
11	Cl	OCH ₃	1.0	32	PCy ₃	69 ^[d]
12	Cl	CH ₃	2.0	5	PCy ₃	97 ^[d]
13	Cl	OCH ₃	3.0 ^[e]		---	0
14	Br	OCH ₃	1.0 ^[f]	14	PPh ₃	33 ^[g]
15	Br	OCH ₃	1.0 ^[f]	14	P(<i>o</i> -Tol) ₃	55
16	Br	OCH ₃	1.0 ^[f]	14	PCy ₃	10

^[a] 1.0 eq Halogenaromat, 1.5 eq Phenylboronsäure, 1.5 eq K₂CO₃.

^[b] Gaschromatographisch bestimmt mit Diethylenglykol-di-*n*-butylether als internem

Standard. ^[c] Gleiches Ergebnis bei Einsatz von isoliertem **3a**. ^[d] Mit Cs₂CO₃, statt K₂CO₃. ^[e] Mit Bis(1,3-dimethylimidazolin-2-yliden)palladium(II)diiodid als Katalysator. ^[f] Mit **2** als Katalysator ^[g] Gleiches Ergebnis bei Einsatz von isoliertem **2a**.

Wie sich herausstellt, weisen die Komplexe **3** die größte Aktivität auf. Der Einfluss des eingesetzten Phosphans wird erst bei der Kupplung der Chloraromaten deutlich. Dort erreichen nur die Komplexe mit Tricyclohexylphosphan hohe Umsätze (vgl. Eintrag 7-9). Der aktivste gemischtsubstituierte Komplex ist somit **3c**. Der Baseneinfluss in der Kupplung von Chloraromaten zeigt, dass Cäsiumcarbonat hier die besten Resultate liefert (vgl. Einträge 9 und 10).

Ein Vergleich mit Bis(1,3-dimethylimidazolin-2-yliden)palladium(II)diiodid macht den Einfluss des Phosphanliganden deutlich. Mit zwei fest gebundenen Liganden steht dem Komplex keine freie Koordinationstelle mehr zur Verfügung, und er zeigt deshalb auch keine katalytische Aktivität.

Bei den Komplexen **2** erweist sich der Tricyclohexylphosphanligand als ungeeignet (Eintrag 16). Hier werden die höchsten Umsätze mit Tri(*o*-tolyl)phosphan erzielt (Eintrag 15). Das ist ein Hinweis darauf, dass die eingesetzten Phosphanliganden für jedes NHC neu optimiert werden müssen.

Ein Zeit-Umsatz-Vergleich von **3c** mit den analogen homoleptischen Bis[1,3-di(1'-(*R*)-phenylethyl)imidazolin-2-yliden]- und Bis(tricyclohexylphosphan)palladium(II)-Komplexen zeigt, dass mit dem gemischtsubstituierten Komplex die gleichen Umsätze erzielt werden wie mit dem Bis(phosphan)-Komplex, obwohl die Anfangsaktivität geringer ist. Die Zersetzung des Katalysators in Form von Abscheidung elementaren Palladiums wird bei dem gemischtsubstituierten Komplex im Gegensatz zu dem Bis(phosphan)-Komplex bei der Katalyse nicht beobachtet. Der Katalysator wird also nicht deaktiviert. Der Bis(NHC)-Komplex bleibt zwar ebenfalls stabil, zeigt aber eine noch deutlich geringere Aktivität. Nachteil des gemischtsubstituierten Systems ist die deutlich längere Induktionsperiode (Zeit bis zum Wendepunkt auf der Zeit-Umsatz-Kurve) von etwa 1.5 h gegenüber 30 min für den Bis(phosphan)-Komplex. Diese Induktionsperiode ist die Zeit, die nötig ist, um die aktive Spezies zu generieren (Diagramm 2-1). *J. Fischer* zeigte, dass bei Bis(1,3-dimethyl)imidazolin-2-yliden-

palladium(II)diiodid durch Zugabe von Hydrazin die Reduktion zu Palladium(0) forciert werden kann und dann keine Induktionsphase mehr beobachtet wird.^[99] Dies ist ein Hinweis darauf, dass eine Palladium(0)spezies die katalytisch aktive Spezies ist. Bei den gemischtsubstituierten Komplexen konnte durch Hydrazinzugabe allerdings keine Aktivitätssteigerung beobachtet werden.

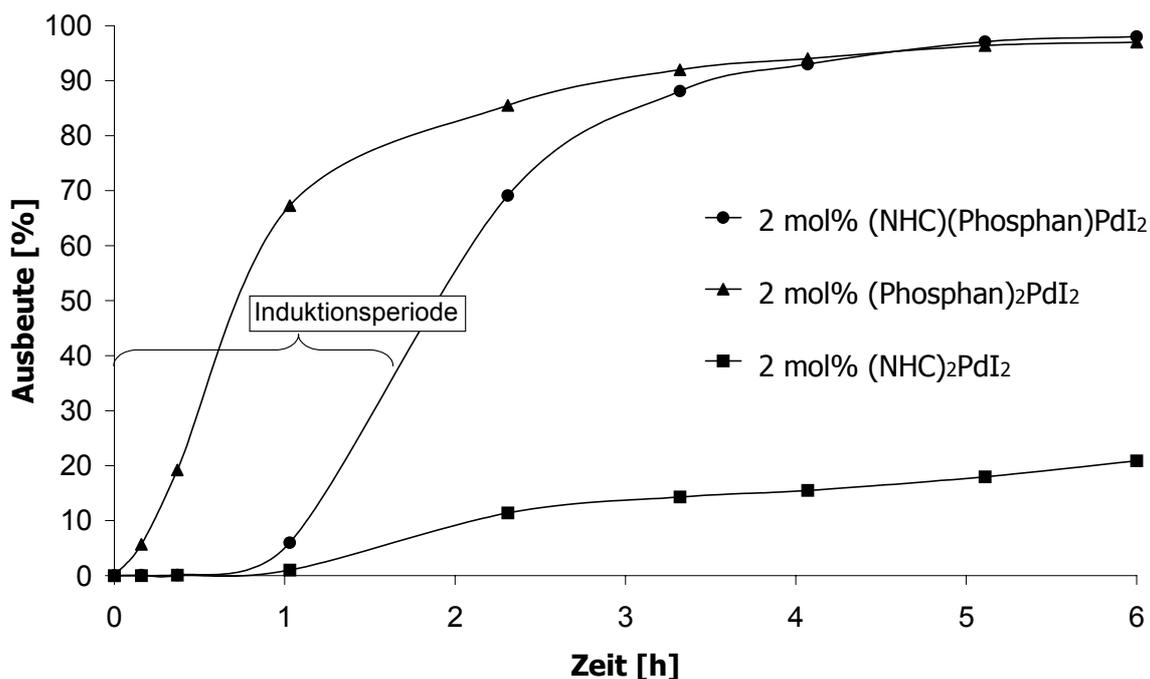


Diagramm 2-1: Vergleich zwischen gemischtsubstituierten und homoleptischen Palladium(II)-Komplexen in der *Suzuki*-Kreuzkupplung von 4-Chlortoluol mit Phenylboronsäure und Kaliumcarbonat als Salzzusatz bei 130 °C in Xylol. NHC = **1c**; Phosphan = Tricyclohexylphosphan.

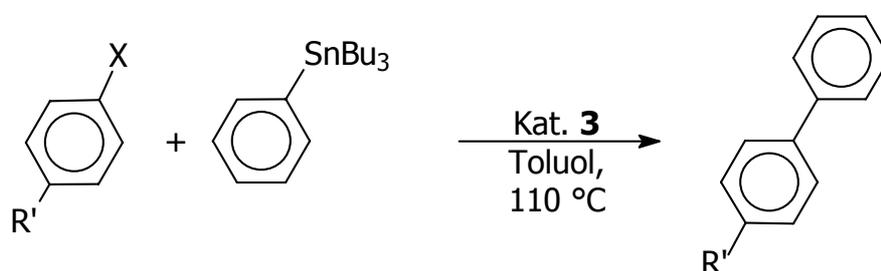
Nachdem sich die Komplexe **2** und **3** erfolgreich in der *Suzuki*-Kreuzkupplung einsetzen lassen, wurden sie bezüglich ihres Potentials in der *Stille*-Kreuzkupplung untersucht.

Stille-Kreuzkupplung ^[106,120]

Bisher gab es noch keine Beispiele für den Einsatz von NHC als Liganden in Katalysatoren für die *Stille*-Kreuzkupplung. Durch ein Screening der *in situ* in Toluol dargestellten Komplexe **2** und **3** in der Testreaktion von

4-Bromacetophenon mit Phenyltributylzinn ohne Salzzusätze wurde **3a** als aktivster Katalysator identifiziert. Anders als in der *Suzuki*-Kreuzkupplung erweist sich das sterisch weniger anspruchsvolle Triphenylphosphan in Kombination mit **1c** als überlegen gegenüber allen anderen Phosphanen. So können mit dem Katalysator **3a** Bromaromaten mit guten TON umgesetzt werden, während er bei Chloraromaten an seine Grenzen stößt (Tabelle 2-2).

Tabelle 2-2: Ergebnisse der *Stille*-Kreuzkupplung für die gemischtsubstituierten Palladium(II)-Komplexe ^[a].



Eintrag	X	R'	Zeit [h]	PR ₃	Ausbeute [%] ^[b]
1 ^[c]	Br	C(O)CH ₃	17	---	11
2	Br	C(O)CH ₃	17	PPh ₃	>99
3	Br	C(O)CH ₃	17	P(<i>o</i> -Tol) ₃	65
4	Br	C(O)CH ₃	17	P(<i>t</i> -Bu) ₃	47
5	Br	C(O)CH ₃	17	PCy ₃	9
6 ^[d]	Br	C(O)CH ₃	17	PPh ₃	72
7 ^[e]	Br	C(O)CH ₃	17	PPh ₃	23
8	Br	H	17	PPh ₃	91
9	Br	OCH ₃	25	PPh ₃	82
10	Cl	C(O)CH ₃	17	PPh ₃	4

^[a] 1.0 eq Halogenaromat, 1.2 eq Phenyltributylzinn, 1 mol% [Pd].

^[b] Gaschromatographisch bestimmt mit Diethylenglykol-di-*n*-butylether als internem Standard.

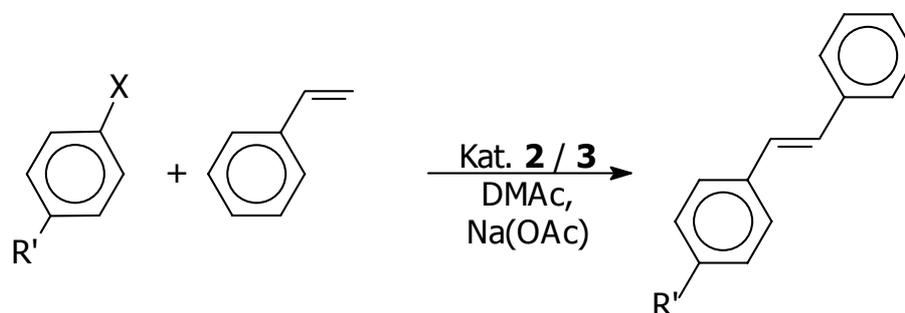
^[c] Mit Bis[1,3-di(1'-(*R*)-phenylethyl)imidazolin-2-yliden]diiodo- μ,μ' -diododipalladium(II) als Katalysator. ^[d] Mit Katalysator **2**. ^[e] Mit 1,3-Dimethylimidazolin-2-yliden als NHC-Ligand.

Heck-Reaktion ^[106,120]

Da Styrole häufig verwendete Synthesebausteine in der organischen Chemie sind, zählt die *Heck*-Reaktion zu den wohl wichtigsten C-C-Kupplungsreaktionen.^[69-73]

Hier werden diese unter Erhalt der Doppelbindung an Halogenaromaten gekuppelt, so dass das Produkt für weitere Reaktionen, z. B. Additionsreaktionen, zur Verfügung steht.

Für die Testreaktion von 4-Bromanisol mit Styrol in DMAc ohne Additive erwies sich **3b** als aktivster Katalysator. Die Verwendung von Tri(*o*-tolyl)phosphan führt zu etwas besseren Ausbeuten als das etwas kleinere Triphenylphosphan. Es erweist es sich also günstig, sowohl sterisch anspruchsvolle NHC als auch sterisch anspruchsvolle Phosphane einzusetzen. Ähnlich wie in der *Stille*-Kreuzkupplung können auch hier vor allem Bromaromaten mit guten Ausbeuten umgesetzt werden, während die Chloraromaten mit diesem Katalysatorsystem schlecht zu aktivieren sind (Eintrag 12-14). Die höhere Aktivität der gemischtsubstituierten Systeme gegenüber den Bis(NHC)-Komplexen zeigt sich auch in dieser Reaktion deutlich (Eintrag 11).

Tabelle 2-3: Ergebnisse der *Heck*-Reaktion für die gemischtsubstituierten Palladium(II)-Komplexe ^[a].

Eintrag	X	R'	mol% [Pd]	R am NHC	PR ₃	Ausbeute [%] ^[b]
1	Br	C(O)CH ₃	1.0	PhEt	PPh ₃	98
2 ^[c]	Br	H	1.0	PhEt	---	87
3	Br	H	1.0	PhEt	PPh ₃	92
4	Br	OCH ₃	1.0	PhEt	PCy ₃	62
5	Br	OCH ₃	1.0	PhEt	P(<i>t</i> -Bu) ₃	83
6	Br	OCH ₃	1.0	PhEt	PPh ₃	90
7	Br	OCH ₃	1.0	PhEt	P(<i>o</i> -Tol) ₃	98
8	Br	OCH ₃	1.0	<i>t</i> -Bu	PCy ₃	53
9	Br	OCH ₃	1.0	<i>t</i> -Bu	PPh ₃	60
10	Br	OCH ₃	1.0	<i>t</i> -Bu	P(<i>o</i> -Tol) ₃	43
11 ^[d]	Br	OCH ₃	3.0	Me	---	5
12	Cl	C(O)CH ₃	1.0	PhEt	PCy ₃	2
13	Cl	C(O)CH ₃	1.0	PhEt	PPh ₃	0
14	Cl	C(O)CH ₃	1.0	PhEt	P(<i>o</i> -Tol) ₃	2

^[a] 1.0 eq Halogenaromat, 1.2 eq Styrol, 1.5 eq NaOAc, 130 °C, 14 h.

^[b] Gaschromatographisch bestimmt mit Diethylenglykol-di-*n*-butylether als internem Standard.

^[c] Mit Bis[1,3-di(1'-(*R*)-phenylethyl)imidazolin-2-yliden]diiodo- μ,μ' -diododipalladium(II) als Katalysator.

^[d] Mit Bis(1,3-dimethylimidazolin-2-yliden)palladium(II)diiodid als Katalysator.

2.1.3 Fazit

Gemischtsubstituierte NHC-Phosphanpalladium(II)-Komplexe lassen sich ausgehend von Palladiumacetat in zwei Stufen herstellen. In der ersten Stufe werden die NHC-Liganden über 1,3-Di-R-imidazoliumsalze eingeführt. Der entstehende zweikernige Komplex kann in einer zweiten Stufe durch Zugabe von Phosphan aufgebrochen werden. Auf diese Weise lassen sich beliebige NHC und Phosphane einführen.

Die entstandenen NHC-Phosphanpalladium(II)-Komplexe lassen sich als Katalysatoren in den verschiedensten C-C-Kupplungsreaktionen erfolgreich einsetzen. Dabei gibt es nicht ein optimales System, sondern zumindest die Phosphane müssen für jede Reaktion neu optimiert werden, während sich bei den NHC durchweg das sterisch anspruchsvolle **1c** behauptet. Bromaromaten werden in den verschiedenen Reaktionen durchweg mit guten bis sehr guten Umsätzen gekuppelt, während sich Chloraromaten nur in der *Suzuki*-Kreuzkupplung gut umsetzen lassen.

Die in der Zeit-Umsatz-Kurve für die *Suzuki*-Kreuzkupplung aufgetretene Induktionsperiode (Diagramm 2-1) wird auch bei den anderen C-C-Kupplungsreaktionen beobachtet. Nachdem eine *in situ*-Reduktion mit beispielsweise Hydrazin für diese Systeme nicht von Erfolg gekrönt war, sollte versucht werden, von vornherein Palladium(0) als Zentralmetall zu verwenden und bezüglich einer Aktivitätssteigerung zu untersuchen.

2.2 Homoleptische ungesättigte Bis(NHC)-palladium(0)-Komplexe

Wirft man einen Blick auf die aktuelle Literatur, so stellt man fest, dass die aktivsten Palladiumkatalysatoren für C-C-Kupplungen vom *Heck*-Typ fast ausschließlich Palladium(0)-Systeme sind, die sperrige, elektronenreiche Liganden tragen. *Fu* verwendet ein verhältnismäßig einfaches System, bestehend aus der käuflichen Palladium(0)-Vorstufe $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ und einem Äquivalent Tri(*tert.*-butyl)phosphan. Damit gelang es ihm, Chloraromaten in einer breiten Palette verschiedener C-C-Kupplungsreaktionen zu aktivieren.^[114-117] *Buchwald* setzt sogar sterisch noch anspruchsvollere Phosphane ein (Abbildung 2-2) und kann dadurch Chloraromaten schon bei Raumtemperatur umsetzen bzw. bei höheren Temperaturen die Katalysatorkonzentration in untere ppm Bereiche absenken.^[111-113]

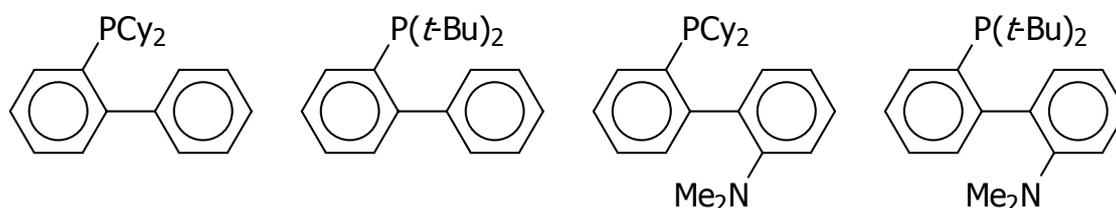


Abbildung 2-2: Von *Buchwald* verwendete sterisch anspruchsvolle Phosphanliganden.

Ähnliche Ansätze, jedoch ausnahmsweise mit zweiwertigem Palladium(II)acetat als Palladiumquelle, verfolgt auch *Beller*, der adamantylsubstituierte Phosphane einsetzt (Abbildung 2-3).^[121]

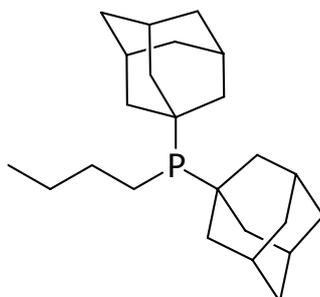


Abbildung 2-3: *Bellers* Diadamantyl-*n*-butylphosphan als Ligand für $\text{Pd}(\text{OAc})_2$.^[121]

Da NHC in ihrem elektronischen Verhalten genau dieser Art von basischen Alkylphosphanen ähnlich sind,^[2-4] liegt ein viel versprechender Ansatz für potentielle Katalysatoren in der Synthese von NHC-Palladium-Komplexen mit nullwertigem Palladiumzentrum. Auch der sterische Anspruch, den die hier gezeigten Phosphanliganden haben, lässt sich durch Einführung räumlich anspruchsvoller Substituenten am NHC-Stickstoff-Atom gewährleisten. Die große Breite an käuflich bzw. auf einfachem Wege präparativ erhältlichen primären Aminen eröffnet sogar eine noch größere Variationsbreite als bei den Phosphanen. So stellte *Nolan* zeitgleich mit unseren ersten Bis(NHC)palladium(0)-Katalysatoren ein System aus Pd₂(dba)₃ und sperrigen 1,3-Di-R-imidazoliumsalzen vor (Abbildung 2-4).^[122-126]

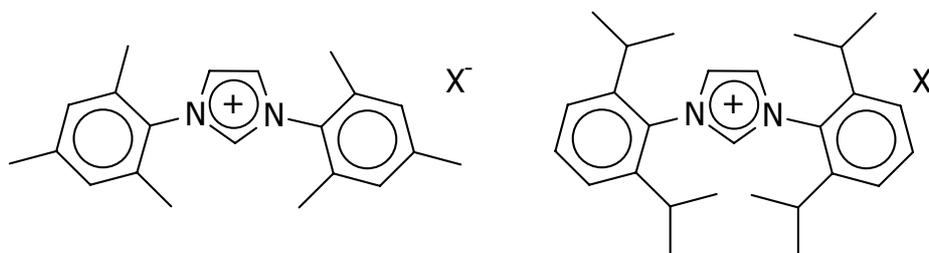


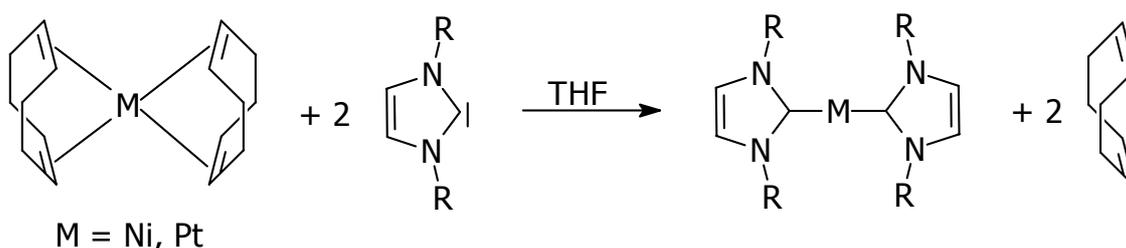
Abbildung 2-4: Von *Nolan* als Ligandenvorstufen eingesetzte 1,3-Di-R-imidazoliumsalze.

Der katalytisch aktive NHC-Palladium(0)-Komplex wird während der Katalyse *in situ* generiert. Allerdings werden auch bei diesen Systemen Induktionsperioden beobachtet, obwohl hier das Palladium schon in der Oxidationsstufe Null vorliegt, jedoch das NHC erst noch generiert werden muss. Des Weiteren sind erhöhte Temperaturen nötig, damit dieser Schritt überhaupt ermöglicht wird.

Will man aktive Katalysatoren mit NHC-Liganden erhalten, so ist es nötig, den katalytisch aktiven, nullwertigen Palladium-Komplex vorher zu synthetisieren, da, anders als bei den Phosphanen, das freie NHC in Lösung unter Katalysebedingungen zu reaktiv ist und in Nebenreaktionen abgebaut würde.^[122]

2.2.1 Synthese der Bis(NHC)palladium(0)-Komplexe

Palladium(0)-Komplexe *N*-heterocyclischer Carbene waren zu Beginn dieser Arbeit noch nicht bekannt. Während die Komplexe des leichteren und schwereren Homologen Nickel und Platin, ausgehend von Ni(cod)₂ bzw. Pt(cod)₂, schon 1994 dargestellt werden konnten (Schema 2-6),^[57] ist die Synthese der entsprechenden Palladium(0)-Komplexe aufgrund der Instabilität von Pd(cod)₂ auf diesem Weg nicht möglich.



Schema 2-6: Darstellung der NHC-Komplexe von Nickel(0) und Platin(0).^[57]

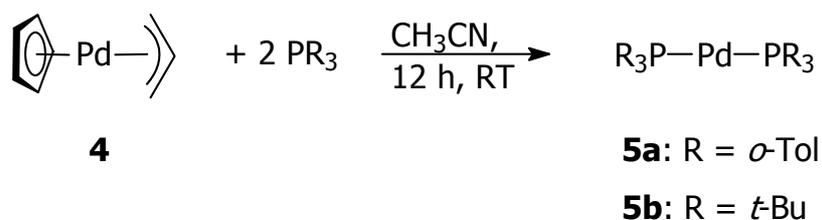
Als andere Möglichkeiten lassen sich folgende Synthesemethoden in Betracht ziehen:

- reduktiver Austausch an (η^5 -Cyclopentadienyl)(η^3 -allyl)palladium(II) **4** mit freiem NHC, in Analogie zur Darstellung von Bis(phosphan)palladium(0)-Komplexen,
- Reaktion von Pd₂(dba)₃ mit freiem NHC, analog zu *Nolans in situ*-Systemen,
- Austausch an Phosphanpalladium(0)-Komplexen mit freiem NHC.

Reduktiver Austausch an (η^5 -Cyclopentadienyl)(η^3 -allyl)palladium(II) **4** mit freiem NHC

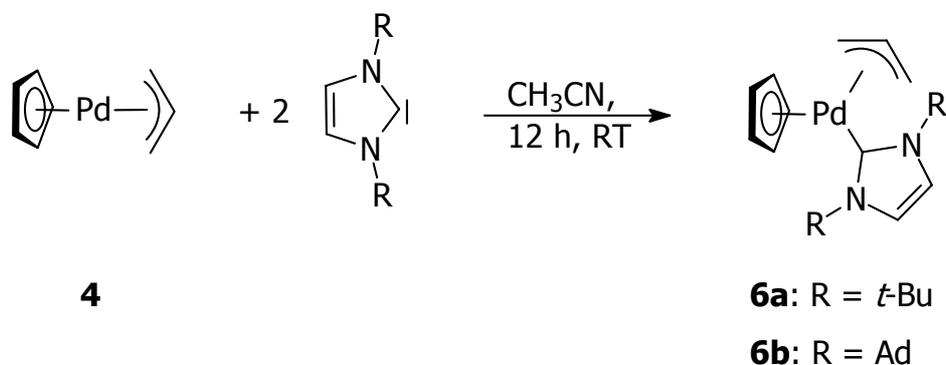
Die Darstellung über einen reduktiven Austausch an (η^5 -Cyclopentadienyl)-(η^3 -allyl)palladium(II) **4** ist aus der Phosphanchemie schon länger bekannt.^[127] Dabei löst man die rote Palladiumvorstufe in Acetonitril und gibt bei Raumtemperatur eine Suspension bzw. Lösung des entsprechenden freien Phosphans in Acetonitril zu. Man beobachtet im Laufe von zwölf Stunden das

Aufhellen der roten Lösung bei gleichzeitigem Ausfallen des gelben bzw. weißen Produkts. Die Synthese wurde ursprünglich für Bis(tri-*tert.*-butylphosphan)-palladium(0) **5b** beschrieben, lässt sich aber auch als Alternative zur gängigen Darstellung von Bis[tri(*o*-tolyl)phosphan]palladium(0) **5a** einsetzen (Schema 2-7).^[128]



Schema 2-7: Darstellung von Bis(phosphan)palladium(0)-Komplexen.

Versuche, dieses Verfahren auf die ähnlichen NHC-Liganden zu übertragen, schlugen aufgrund einer unerwarteten Nebenreaktion fehl: Bei der Umsetzung mit 1,3-Diadamantyl-2-yliden **1a** und 1,3-Di-*tert.*-butyl-2-yliden **1b** beobachtet man die Addition eines NHC ohne Reduktion des Palladium. Dementsprechend kommt es zur Bildung einer Palladium(II)-spezies **6**, die zusätzlich zu den beiden π -koordinierten Liganden noch einen NHC-Liganden trägt. In CD_2Cl_2 zerfallen diese Komplexe rasch, während sie in weniger polaren Lösungsmitteln wie z. B. C_6D_6 nicht löslich sind. Deshalb ist es auch nicht möglich, ein gut aufgelöstes ^{13}C -NMR-Spektrum aufzunehmen.

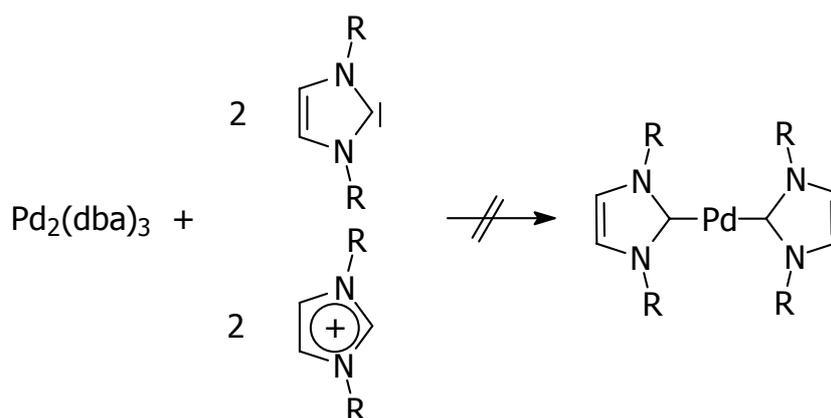


Schema 2-8: Reaktion von **4** mit freiem NHC.

Bei Einsatz von 1,3-Dimesitylimidazolin-2-yliden **1d** bildet sich anscheinend eine unterkoordinierte Palladiumspezies, deren $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nur die Signale des NHC-Liganden enthält. Im CI-Massenspektrum treten nur Fragmente mit einem NHC-Liganden am Palladium auf. Es ist anzunehmen, dass es zur Bildung reaktiver Cluster kam, die durch Fällung vor Weiterreaktion geschützt sind, aber sowohl in CDCl_2 als auch in C_6D_6 schnell zerfallen. Dadurch entziehen sie sich auch einer weitergehenden Analytik.

Reaktion von $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ mit freiem NHC

$\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ ist die am häufigsten verwendete Palladium(0)-Quelle für Katalysatoren (siehe oben). Doch obwohl *Nolan* zu einem späteren Zeitpunkt katalytische Aktivität bei Mischungen aus $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ mit 1,3-Di-R-imidazoliumsalzen nachweisen konnte, zeigte sich schon früh, dass eine Darstellung definierter Palladium(0)-Komplexe auf diesem Weg nicht möglich ist. Weder die Reaktion mit 1,3-Di-R-imidazoliumsalzen noch Umsetzung mit dem freien NHC führt zum gewünschten Produkt (Schema 2-9). Während mit den 1,3-Di-R-imidazoliumsalzen keinerlei Reaktion beobachtet wird, reagiert freies NHC in Nebenreaktionen mit freiwerdendem dba unter Bildung von nicht auftrennbaren Produktgemischen.



Schema 2-9: Fehlgeschlagener Versuch zur Darstellung von Bis(NHC)palladium(0) aus $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$.

Wie sich später durch Katalysevergleiche mit definierten, zweifach koordinierten Komplexen herausstellen sollte, ist die katalytisch aktive Spezies im Fall der *Nolan*-

Systeme kein Palladium(0)-Komplex, der zwei NHC-Liganden trägt, sondern offensichtlich eine unterkoordinierte, nicht isolierbare Zwischenstufe. Diese These wird auch dadurch untermauert, dass die katalytische Aktivität, im Fall von *in situ*-Mischungen, bei einem Verhältnis 1,3-Di-R-imidazoliumsalz : Palladium = 2:1 gegenüber 1,3-Di-R-imidazoliumsalz : Palladium = 1:1 abnimmt.

Austausch an Phosphanpalladium(0)-Komplexen mit freiem NHC

Während bei Metall-NHC-Komplexen die Liganden im allgemeinen fest gebunden sind, stehen die entsprechenden Phosphan-Komplexe im Gleichgewicht mit einer niedriger koordinierten Spezies und freiem Phosphan (Schema 1-2 auf Seite 5). Diese unterkoordinierte Spezies sollte einem Angriff durch freies NHC zugänglich sein. So könnten sukzessiv alle Phosphane durch freies Carben verdrängt werden. Dieses Konzept wurde beispielsweise an den Ruthenium-Systemen bereits erfolgreich demonstriert.^[102]

Als Palladiumvorstufe bietet sich Tetrakis(triphenylphosphan)palladium(0) **5c** an. **5c** ist zum einen der günstigste, kommerziell erhältliche Komplex dieser Art, zum anderen einfach zu handhaben und gut löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. Als NHC wurde für erste Testreaktionen **1b** gewählt, da es sich sehr rein und in hohen Ausbeuten in freier Form darstellen lässt.

Unter Argon wird zu einer Lösung dieser Vorstufe in Toluol ein Überschuss (4.2 eq) **1b** in Toluol bei RT unter Rühren langsam zugetropft. Der Überschuss an freiem **1b** soll sicherstellen, dass alle Phosphane durch NHC-Liganden ersetzt werden. Das Experiment wird ³¹P-NMR-spektroskopisch verfolgt. Anfänglich kann man die Bildung eines neuen Signals bei $\delta = 38.1$ ppm beobachten, wobei gleichzeitig die Intensität des Signals für das freie Phosphan ($\delta = 25.6$ ppm) zunimmt und das Signal des Edukts ($\delta = 18.8$ ppm) abnimmt. Diese Beobachtungen stehen mit der postulierten Reaktionsfolge des sukzessiven Austauschs der Phosphane im Einklang. Allerdings bilden sich schon nach wenigen Minuten weitere Signale und nach Entfernen des Lösungsmittels erhält man ein Gemisch verschiedener Spezies. Lediglich das freie Phosphan lässt sich durch mehrmaliges Waschen mit *n*-Hexan entfernen. Die Produktmischung konnte nicht weiter aufgearbeitet werden. Eine Variation des Lösungsmittels (THF), der

Temperatur (50 °C) oder der Menge an zugegebenem NHC (2.2 eq) hat keine Auswirkung auf die Selektivität.

Um dem sterischen Anspruch des eingesetzten NHC gerecht zu werden, wurde daraufhin Bis(tricyclohexylphosphan)palladium(0) **5d** als Vorstufe verwendet. Wegen des sterisch anspruchsvollen Phosphans sind nur zwei Liganden am Metallzentrum gebunden. So sollte es bei einem sukzessiven Phosphan-NHC-Austausch auch weniger Zwischenstufen geben und dadurch die Bildung einer Produktmischung unterbunden werden.

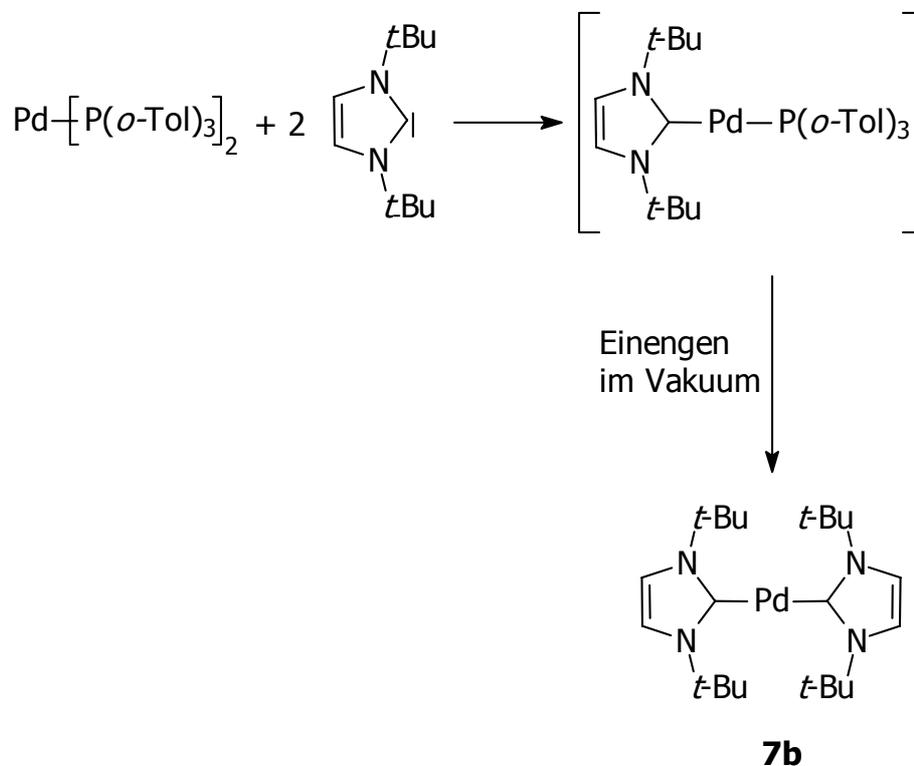
Die Reaktion wird analog zur Reaktion mit **5c** ausgeführt. In diesem Fall kommt es sofort nach Beginn der Zugabe von **1b** zur Bildung von drei neuen Signalen sowie zur Fällung eines Niederschlags. Nach wenigen Minuten scheidet sich Palladiumschwarz aus der Lösung ab. Weder aus der Lösung noch aus dem gebildeten Niederschlag ließ sich ein Produkt isolieren.

Als weitere Palladiumvorstufe wurde schließlich Bis[tri(*o*-tolyl)phosphan]palladium(0) **5a** untersucht. Bedingt durch den sterischen Anspruch des Phosphans sind auch hier nur zwei Liganden am Metallzentrum gebunden. Im Gegensatz zu den beiden anderen Phosphan-Komplexen, ist dieser weder in Toluol noch in THF gut löslich.

Eine Lösung von **1b** in Toluol wird zu einer Suspension von **5a** in Toluol zugetropft. Während der Zugabe kann man ein Aufklaren der Lösung beobachten, bis es schließlich nach Zugabe von etwa 2.2 eq freiem NHC zur Bildung einer klaren gelben Lösung kommt. Im ³¹P-NMR kann man verfolgen, wie sich bei $\delta = 3.2$ ppm ein neues Signal bildet, wobei die Intensität des Eduktsignals ($\delta = -8.5$ ppm) abnimmt wird und die Intensität des Signals für das freie Phosphan ($\delta = -31.0$ ppm) zunimmt. Nach 160 min kann kein Edukt mehr detektiert werden. Es lässt sich keine Aussage darüber treffen, ob zuerst selektiv nur der gemischtsubstituierte NHC-Phosphan-Komplex entsteht, da der Bis(NHC)-Komplex im ³¹P-NMR nicht detektiert werden kann.

Die Tatsache, dass nach Entfernen des Lösungsmittels auch das Signal bei $\delta = -3.2$ ppm nicht mehr detektierbar ist, deutet darauf hin, dass während des Konzentrationsprozesses auch der zweite Phosphanligand durch ein NHC

ausgetauscht wird und dabei der entsprechende Bis(NHC)-Komplex **7b** entsteht (Schema 2-10).



Schema 2-10: Darstellung des homoleptischen Komplexes Bis(1,3-di-*tert*-butylimidazolin-2-yliden)palladium(0) **7b**.

Die Isolierung und Reinigung des Komplexes gelingt durch mehrmaliges Waschen mit kaltem *n*-Hexan. Dabei gehen das entstandene freie Phosphan sowie Reste von freiem NHC in Lösung, während der Komplex weitgehend unlöslich ist. Die Gelbfärbung des *n*-Hexans zeigt, dass dennoch Ausbeuteverluste im Reinigungsschritt erfolgen. ¹³C-NMR-spektroskopisch beobachtet man für das Signal des Carbenkohlenstoff-Atoms bei der Komplexierung eine Hochfeldverschiebung um etwa 20 ppm zu $\delta = 194.5$ ppm. Gegenüber den entsprechenden Bis(NHC)palladium(II)-Komplexen liegt das Signal jedoch um etwa 30 ppm in tieferem Feld.

Versuche, den Komplex aus der Mischung direkt zu kristallisieren, waren nicht erfolgreich. Vermutlich verhindert der große Überschuss an freiem Phosphan (2:1) die Kristallisation. Zu dieser Zeit publizierte auch *Cloke* ein Verfahren, um **7b**

darzustellen.^[129] Er setzt die Cokondensation von elementarem Palladium und **1b** ein. Neben der Tatsache, dass die Ausbeuten nur etwa 30 % betragen, ist dieses Verfahren auf leicht sublimierbare NHC wie **1b** beschränkt. In diesem Fall erhielt *Cloke* durch Einengen einer Lösung von **7b** in C₆D₆ röntgenfähige Kristalle.

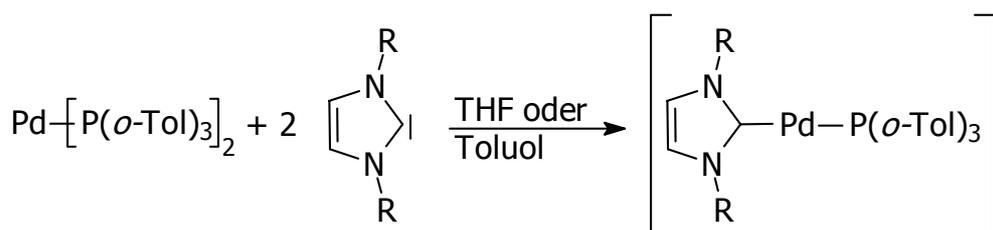
Eine Kristallstrukturanalyse zeigt, dass im Kristall das Metallzentrum linear zweifach koordiniert ist. Die Palladium-Kohlenstoff-Bindung liegt mit 2.041 Å im erwarteten Bereich für eine Metall-Kohlenstoff-Einfachbindung. Aufgrund des linearen NHC-Metall-NHC-Vektors (C1-Pd-C1' = 180.0°) erreicht das Molekül eine *D*_{2d}-Symmetrie. Die beiden Fünfringe sind 90° zueinander verdreht, was eine sterische Abschirmung des Metallzentrums in alle drei Raumrichtungen durch die vier *tert.*-Butyl-Gruppen bewirkt. Nichtsdestotrotz zeigt die Struktur, dass das Zentralatom relativ exponiert und ungeschützt ist. Die Planarität der Imidazolringe bleibt erhalten. Der N-C-N Winkel wird durch die Komplexierung wie erwartet auf 105.3° gegenüber einem Wert von 102.4° des analogen, freien NHC 1,3-Dimesitylimidazolin-2-yliden **1d** aufgeweitet.^[130]

Nachdem es nun möglich ist, ausgehend von **5a** die Phosphanliganden gegen **1b** auszutauschen, wurde versucht, die Reaktion auf andere 1,3-Di-R-imidazolin-2-ylidene auszudehnen, um zu untersuchen, ob es sich um eine allgemeingültige Route zur Darstellung homoleptischer Bis(NHC)palladium(0)-Komplexe handelt.

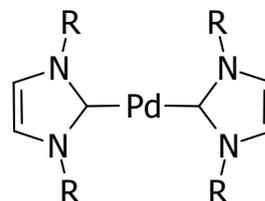
Zunächst wurden 1,3-Di-(1'-(*R*)-phenylethyl)-2-yliden **1c**, 1,3-Dimesitylimidazolin-2-yliden **1d**, 1,3-Diisopropyl-2-yliden **1e**, 1,3-Dicyclohexyl-2-yliden **1f** und 1,3-Bis[(2,6-diisopropyl)phenyl]imidazolin-2-yliden **1g** als potentielle Komplexliganden untersucht. Bei allen fünf NHC erfolgt nach Zugabe von etwa 2.2 eq NHC ein vollständiger Austausch der Tri(*o*-tolyl)phosphanliganden. Die Komplexe **7c - g** wurden isoliert. Die NHC-Lösung kann auch schneller zugegeben werden, ohne die Ausbeute dadurch zu verringern. Dadurch sind die Reaktionen teilweise schon nach wenigen Minuten abgeschlossen. Außerdem kann man die Reaktion sowohl in Toluol als auch in THF durchführen, was vor allem bei **1c** von Bedeutung ist, da das freie Carben nur in Lösung stabil ist und nicht durch Kristallisation isoliert werden kann. Bei Umsetzung mit allen drei NHC lässt sich die Bildung eines neuen Signals im ³¹P-NMR verfolgen, das nach der Aufarbeitung jedoch nicht mehr detektierbar ist.

In allen Fällen entsteht lediglich der Bis(NHC)-Komplex, die Bildung höher koordinierter Spezies als Nebenprodukt wird nicht beobachtet. Die Ausbeuten sind von der Löslichkeit des Produkts in *n*-Hexan abhängig, liegen jedoch in allen Fällen über 50 %.

Auf diesem Wege eröffnet sich nun erstmals eine einfache Route um *N*-heterocyclische Bis(NHC)palladium(0)-Komplexe aus leicht erhältlichen Vorstufen in guten Ausbeuten und größerem Maßstab zu synthetisieren.^[131]



Einengen
im Vakuum



7b: R = *t*-Bu (61 %)

7c: R = PhEt (52 %)

7d: R = Mes (69 %)

7e: R = *i*-Pr (75 %)

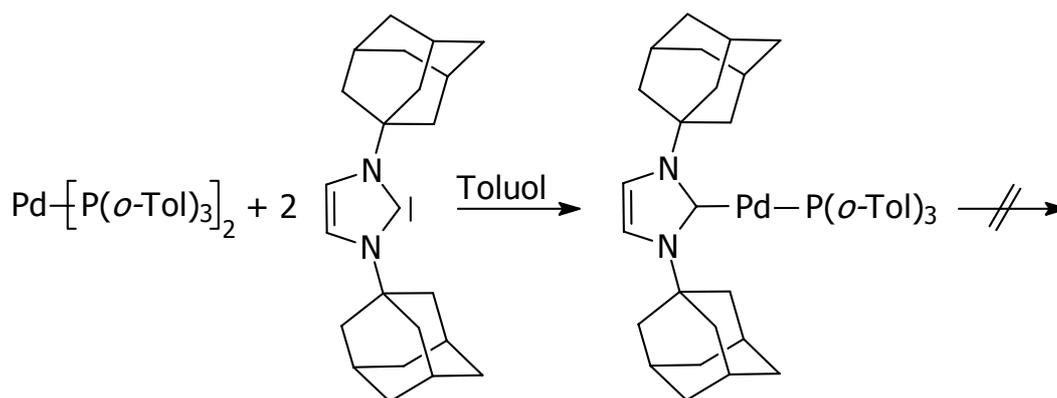
7f: R = Cy (64 %)

7g: R = 2,6-(Di-*i*-Pr)phenyl
(55 %)

Schema 2-11: Allgemeines Reaktionsschema zur Darstellung der Bis(NHC)-Komplexe.

2.2.2 Besonderheiten bei der Darstellung von Bis(1,3-diadamantylimidazolin-2-yliden)palladium(0)

Mit dem Ziel, auch einen Bis(NHC)palladium(0)-Komplex mit sterisch sehr anspruchsvollen NHC-Liganden zu synthetisieren, wurde versucht, NHC **1a** als Ligand einzuführen. Die Adamantylsubstituenten weisen eine große dreidimensionale Ausdehnung auf, während die beispielsweise ebenfalls recht großen Mesitylsubstituenten nur in zwei Dimensionen viel Platz beanspruchen. **1a** bietet sich auch aufgrund der einfachen Handhabung an: Es gilt als eines der stabilsten NHC und kann im isolierten Zustand über Monate bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ gelagert werden. Diese Stabilität war vermutlich auch ein Grund dafür, dass dieses NHC als erstes seiner Klasse isoliert und röntgenographisch untersucht wurde.^[13] Bei dem Einsatz in der neu entwickelten Syntheseroute zeigt sich mit **1a** jedoch erstmals eine Abweichung vom üblichen Reaktionsschema. Bei Zugabe des NHC zur Suspension von **5a** in Toluol beobachtet man im ^{31}P -NMR die Bildung eines neuen Signals bei $\delta = 14.3\text{ ppm}$, und gleichzeitig das Aufklaren der Lösung. Auffällig ist hier, dass das Signal eine deutlich größere Höhe im Vergleich zu anderen NHC erreicht. Bei der Aufarbeitung zeigt sich dann, dass sich selektiv nur der gemischtsubstituierte NHC-Phosphan-Komplex gebildet hat (Schema 2-12).

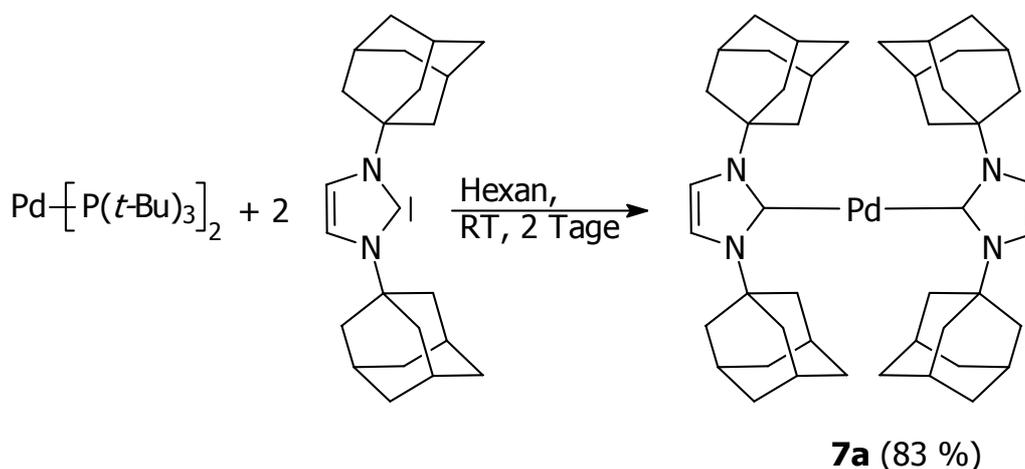


Schema 2-12: Besonderes Verhalten von **1a** in der Komplexsynthese.

Selbst durch Einsatz eines größeren Überschuss an **1a** konnte keine zweifache Substitution erreicht werden. Auf die Eigenschaften der gemischtsubstituierten

Komplexe soll weiter unten noch näher eingegangen werden (siehe Kapitel 2.3 auf Seite 67).

Eine weitere Phosphanvorstufe, die noch nicht als Edukt untersucht wurde, ist das Bis(tri-*tert.*-butylphosphan)palladium(0) **5b**. Diese Vorstufe ist zwar deutlich luft- und feuchtigkeitsempfindlicher als **5a**, verfügt damit einhergehend aber auch über eine größere Reaktivität, d. h. der Ligand ist deutlich labiler koordiniert. Des Weiteren ist **5a** im Gegensatz zu **5b** sowohl in Toluol als auch in *n*-Hexan sehr gut löslich. Das ermöglicht eine Reaktion in *n*-Hexan. Dabei liegen alle Edukte in Lösung vor, während entstehende NHC-Produkte im Allgemeinen aus *n*-Hexan ausfallen (Schema 2-13).



Schema 2-13: Darstellung von **7a** über Phosphanaustausch.

Bei Zutropfen der *n*-Hexanlösung von 2.3 eq **1a** zu einer Lösung von **5b** in *n*-Hexan beobachtet man zuerst nur eine leichte Gelbfärbung der ursprünglich farblosen Reaktionsmischung. ³¹P-NMR-spektroskopisch detektiert man ein neues Signal bei $\delta = 98$ ppm. Rührt man weiter bei Raumtemperatur, beobachtet man nach zwölf Stunden das Ausfallen eines leuchtend gelben Feststoffs. Der Feststoff wird abfiltriert, und das Filtrat lässt man solange weiterreagieren, bis kein weiterer Feststoff mehr ausfällt und ³¹P-NMR-spektroskopisch nur noch freies Phosphan bei $\delta = 63$ ppm detektiert werden kann. Die Charakterisierung zeigt, dass ausschließlich der gewünschte Bis(NHC)-Komplex **7a** ausgefallen ist und der gemischtsubstituierte Komplex nur als Zwischenstufe gebildet wurde. Das ¹³C-NMR-Signal für das Carbenkohlenstoff-Atom liegt mit $\delta = 191.8$ ppm im

erwarteten Bereich. Da sich der Komplex **7a** nur schlecht in C₆D₆ löst, wurden sowohl die ¹H- als auch die ¹³C-NMR-Spektren zusätzlich noch in d₈-Toluol aufgenommen. Allerdings waren keine signifikanten Unterschiede zu bemerken.

Der Vorteil dieser Darstellungsmethode liegt auf der Hand: Es treten keine Ausbeuteverluste bei der Abtrennung von freiem Phosphan auf und durch Trocknen des abfiltrierten Rohprodukts erhält man **7a** in großer Reinheit und guten Ausbeuten (83%).^[132]

Durch Umkristallisieren von reinem **7a** aus Diethylether bei Raumtemperatur gelang es, für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle zu erhalten (Abbildung 2-5).

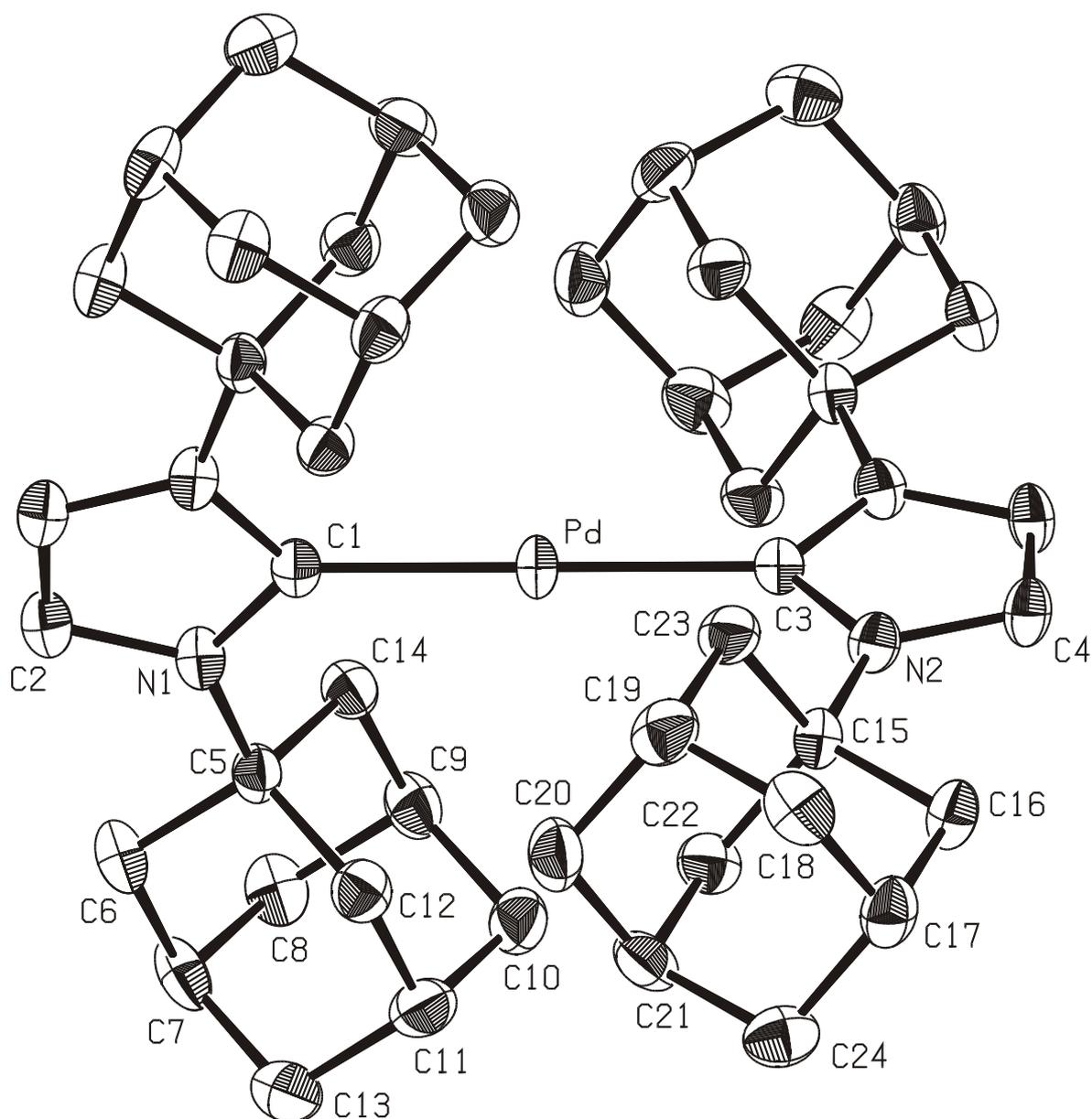


Abbildung 2-5: ORTEP-Darstellung ^[133] der Molekülstruktur von **7a** im Festkörper. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Die Wasserstoffatome sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Der C-Pd-C-Winkel beträgt 180° , und die NHC-Ebenen sind zueinander um 95.6° verdreht. Der Kohlenstoff-Palladium-Abstand der ist gegenüber **7b** (2.041 \AA) leicht elongiert auf 2.076 \AA , was sich mit dem erhöhten sterischen Anspruch der Adamantylsubstituenten erklären lässt. Der N-C-N Winkel ist zwar im Vergleich zu **7b** (105.3°) mit 103.4° etwas kleiner, gegenüber dem freien NHC **1a** ist er durch die Komplexierung immer noch um 1.2° aufgeweitet.^[13] Auch wenn durch

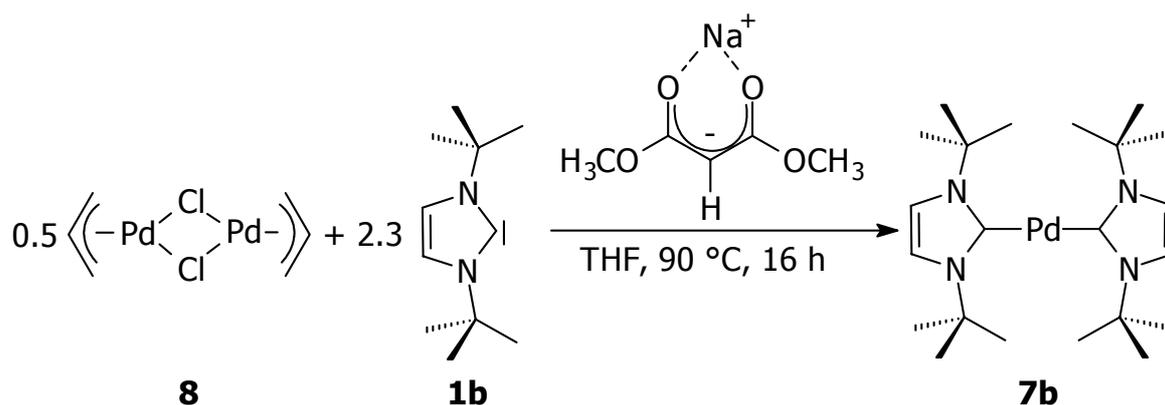
Abbildung 2-5 vielleicht der Eindruck entsteht, die Adamantylreste beider NHC würden sich gegenseitig behindern, so konnte dennoch gezeigt werden, dass zumindest unter der Annahme der Bindungslängen und -winkel im Kristall eine Rotation der Fünfringe um die C1-Pd-C3-Bindung noch möglich sein sollte. Da die (nicht gezeigten) Wasserstoffatome nur berechnet wurden, lässt sich aber nicht ausschließen, dass es dabei zu sterischen Wechselwirkungen kommt. Eine Auswahl der Bindungslängen und -winkel ist in Tabelle 2-4 zusammengefasst.

Tabelle 2-4: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **7a**.

Bindung	Abstand [Å]	Gruppe	Winkel [deg]
Pd-C1	2.076(5)	C1-Pd-C3	180.00
Pd-C3	2.084(5)	Pd-C1-N1	128.3(2)
N1-C1	1.375(5)	Pd-C3-N2	128.2(2)
N1-C2	1.376(6)	N1-C1-N1'	103.4(4)
N1-C5	1.493(5)	N2-C3-N2'	103.7(4)
N2-C3	1.371(5)		
N2-C4	1.374(6)		
N2-C15	1.489(6)		
C2-C2'	1.322(7)		
C4-C4'	1.322(7)		

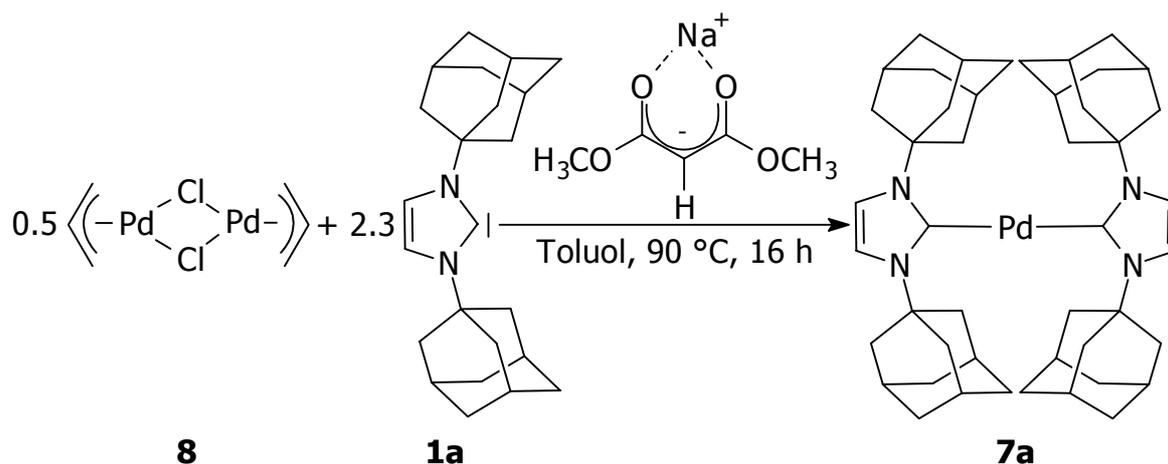
Ein großer kommerzieller Nachteil der vorgestellten Syntheserouten liegt an dem Phosphan austausch an sich. Zum einen sind zum Beispiel die Phosphanvorstufen selbst schon aktive C-C-Kupplungskatalysatoren,^[116] d.h. jede weitere Umsetzung muss zu einem noch deutlich aktiveren Katalysator führen, um sie wirtschaftlich überhaupt rechtfertigen zu können. Ein weiteres Problem sind die hohen Kosten für diese Phosphanedukte. So kosten beispielsweise 2 g **5b** zur Zeit 752 €. ^[134] Synthetisiert man **5b** selbst, so erhält man es, ausgehend von dem deutlich günstigeren Edukt Allylpalladiumchlorid Dimer **8** (2g: 123 €), in zweistufiger Reaktion mit einer Gesamtausbeute von maximal 87 % und tauscht die aufwändig eingeführten Phosphanliganden im nächsten Schritt wieder aus.

Cloke beschreibt in einem kürzlich erschienenen Artikel nun eine einstufige Synthese von Bis(NHC)-Komplex **7b** und zwar ausgehend von **8**, so dass die gesamten Zwischenschritte von Einführung der Phosphane bis zu deren Austausch wegfallen (Schema 2-14).^[135] Das macht diese Synthese, sowohl was den Zeital als auch den Kostenfaktor betrifft, deutlich attraktiver. Dabei wird **8** in einem Druckrohr zusammen mit dem NHC und Natriumdimethylmalonat in THF suspendiert und die Mischung anschließend für 16 h auf 90 °C erhitzt. Das Natriumdimethylmalonat fungiert als Reduktionsmittel für die Palladium(II)-vorstufe, und das entstehende Palladium(0) wird vom freien NHC abgefangen. Nach der Reaktion wird von entstandenem Natriumchlorid und kleinen Mengen Palladiumschwarz abfiltriert und das Filtrat eingeeengt. *Cloke* konnte durch Kristallisation auf diese Weise **7b** in 60 % Ausbeute erhalten.



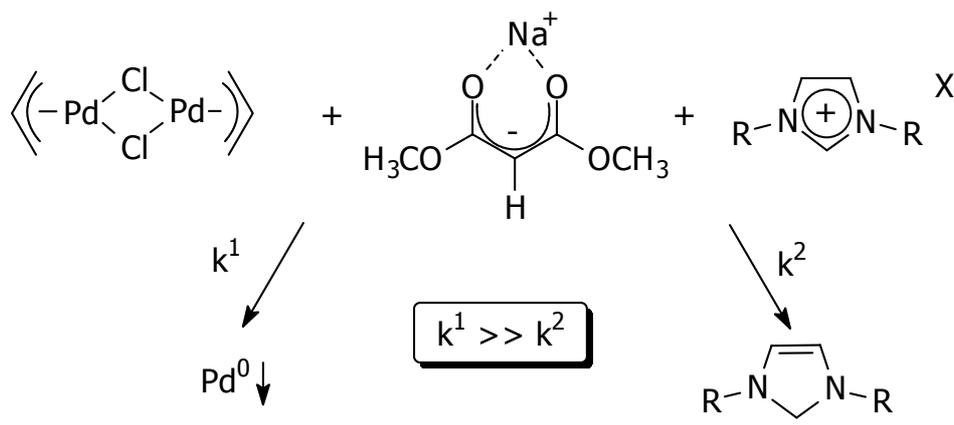
Schema 2-14: Alternative Synthesevorschrift für **7b**.^[135]

Da sich *Cloke* nur auf NHC **1b** beschränkt, sollte untersucht werden, ob sich das oben genannte Verfahren auch auf andere NHC übertragen lässt. Dass dies der Fall ist, zeigten Untersuchungen mit **1a**, mit dem Ziel **7a** zu synthetisieren. Als weitere Vereinfachung wurde von THF auf Toluol als Lösungsmittel gewechselt, so dass nicht mehr unter erhöhtem Druck gearbeitet werden muss (Schema 2-15).^[132]



Schema 2-15: Anwendung der alternative Syntheseroute zur Darstellung von **7a**.

Das freie NHC wird bei der "Ammoniakmethode" durch Reduktion der entsprechenden 1,3-Di-R-imidazoliumsalzen mit Natriumhydrid / Ammoniak dargestellt.^[43,44] Da die oben genannte Reaktion ebenso in reduzierendem Milieu abläuft, wurde versucht, auch hier die 1,3-Di-R-imidazoliumsalze anstatt des freien NHC einzusetzen. Gelänge diese Reaktion, so wäre dies eine weitere starke Vereinfachung, da die Darstellung der freien NHC mit der "Ammoniakmethode" neben der entsprechenden Apparatur auch den Umgang mit flüssigen Gasen erfordert. Man müsste also statt mit einem Äquivalent Natriumdimethylmalonat mit mindestens 3.3 eq arbeiten, um neben der Reduktion des Palladiums auch die des 1,3-Di-R-imidazoliumsalzes zu gewährleisten. Wie sich herausstellte, schlägt dieser Syntheseweg fehl. Schon vor dem Erwärmen beobachtet man eine deutliche Dunkelfärbung der Lösung, die auf entstehendes Palladiumschwarz hindeutet. Nach 16 h bei 90 °C erhält man eine tiefschwarze Suspension, in der das gesamte Palladium in elementarer Form vorliegt. Auch Variationen von Reaktionszeit und -temperatur führten nicht zum gewünschten Ergebnis. Offensichtlich wird die Reduktion der Palladiumvorstufe deutlich schneller vollzogen als die Reduktion des 1,3-Di-R-imidazoliumsalzes, d. h. bis das freie NHC generiert ist, ist das entstandene unterkoordinierte Palladium(0) schon ausgefallen (Schema 2-16).



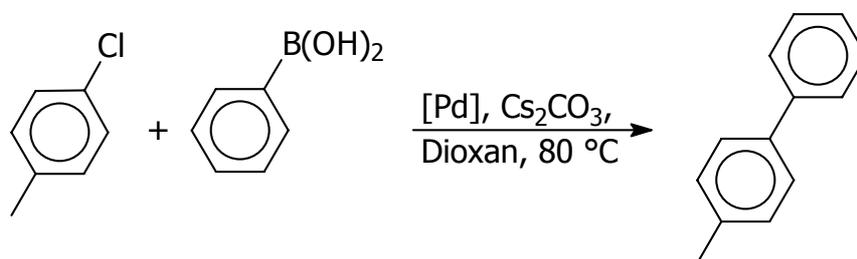
Schema 2-16: Vergleich der Reaktionszeiten von **8** und 1,3-Di-R-imidazoliumsalzen mit Natriumdimethylmalonat.

Auch der Versuch, als NHC-Vorstufe die entsprechenden Alkoholataddukte einzusetzen (siehe hierzu auch Kapitel 2.4.1 auf Seite 78),^[46,136-139] die normalerweise bei erhöhten Temperaturen das freie NHC *in situ* erzeugen, führte nicht zum gewünschten Ergebnis. Auch diese Alkoholateliminierung dauert im Vergleich zur Reduktion von Palladium(II) zu lange.

2.2.3 Einsatz der Bis(NHC)palladium(0)-Komplexe in der *Suzuki*-Kreuzkupplung

Erste Katalysescreenings mit den Komplexen **7b** - **f** (**7a** war erst zu einem späteren Zeitpunkt zugänglich) zeigen eine bevorzugte Aktivität in der *Suzuki*-Kreuzkupplung, so dass diese Reaktion näher untersucht wurde. Die Reaktionsbedingungen wurden, analog zu den gemischtsubstituierten Palladium(II)-Komplexen, der Literatur für die $\text{Pd}_2(\text{dba})_3/\text{P}t\text{-Bu}_3$ -Systeme entnommen und sind noch nicht optimiert.^[114]

Als Testreaktion wurde die Kupplung von 4-Chlortoluol mit Phenylboronsäure in Gegenwart von Cäsiumcarbonat in 1,4-Dioxan bei 80 °C gewählt. Die Katalyseergebnisse sind, ebenso wie der Vergleich mit den *in situ*-Systemen,^[122] in Tabelle 2-5 zusammengefasst.

Tabelle 2-5: Zusammenfassung der Katalyseergebnisse für die *Suzuki*-Kreuzkupplung mit den Katalysatoren **7b - g** sowie Vergleich mit *in situ*-Systemen ^[a].

Eintrag	Katalysator	Additiv	Zeit [min]	Ausbeute [%] ^[b]
1	7b	---	60	68
2 ^[c]	7b	---	120	0
3	7b	---	10	55
4	7b ^[d]	---	1	46
5	7c	---	120	3
6	7d	---	120	0
7	7e	---	120	17
8	7f	---	120	7
9	7g	---	120	10
10	Pd ₂ (dba) ₃	Im(Mes) ₂ Cl ^[e]	120	85
11	Pd ₂ (dba) ₃	Im(<i>t</i> -Bu) ₂ BF ₄ ^[e]	120	0

^[a] 1.0 eq 4-Chlortoluol, 1.5 eq Phenylboronsäure, 2.0 eq Cs₂CO₃, 3 mol% [Pd].

^[b] Gaschromatographisch bestimmt mit Diethylenglykol-di-*n*-butylether als internem Standard. ^[c] bei 40 ° C. ^[d] mit 5 mol% **7b**. ^[e] 3 mol% Additiv.

7b erweist sich mit 68 % Umsatz als aktivster Katalysator (Eintrag 1). Mit **7d** kann dagegen keine Umsetzung beobachtet werden (Eintrag 6). Auch **7c**, dessen NHC-Ligand bei den gemischtsubstituierten Palladium(II)-Systemen zu den besten Leistungen führte, schneidet nur sehr schlecht ab (Eintrag 5). Auch die restlichen Bis(NHC)-Komplexe **7e - g** zeigen nur geringe Aktivität (Eintrag 7-9). Wie Eintrag 2 zeigt, sind die Reaktionstemperaturen von 80 °C für die Aktivität von größter Bedeutung. Schon bei 40 °C beobachtet man keinerlei Umsetzung mehr. Für den Versuch, quantitative Ausbeuten zu erzielen, wurden 5 mol% Katalysator

eingesetzt. Allerdings zeigt sich, dass durch Erhöhung der Katalysatorkonzentration nicht die Gesamtausbeute gesteigert wird, sondern nur die Reaktionsgeschwindigkeit. Im speziellen Fall bedeutet dies, dass schon nach einer Minute ein Umsatz von 46 % beobachtet wird (Eintrag 4). Dies entspricht einer TOF von 552 [mol Produkt \times mol⁻¹ Pd \times h⁻¹].

Die katalytischen Eigenschaften von **7b** und **d** stehen in Widerspruch zu dem von *Nolan* publizierten System,^[122] in dem unter ansonsten gleichen Bedingungen statt definierter Komplexe eine *in situ*-Mischung von Pd₂(dba)₃ mit 1,3-Di-*R*-imidazoliumsalzen verwendet wird. Während in eigenen Messungen bei den *in situ*-Systemen die höchsten Ausbeuten mit einem Äquivalent 1,3-Dimesitylimidazoliumchlorid bezogen auf Palladium erreicht wurden (Eintrag 10), ist der analoge Bis(NHC)-Komplex **7d** (Eintrag 6) inaktiv. Dies deutet darauf hin, dass zumindest bei den *in situ*-Mischungen die aktive Spezies nicht der 14-Elektronen-Komplex **7d** sein kann. Umgekehrt zeigte sich bei Verwendung von 1,3-Di-*tert.*-butylimidazoliumtetrafluoroborat mit Pd₂(dba)₃ (Eintrag 11) keine Aktivität, während der entsprechende Bis(NHC)-Komplex **7b** (Eintrag 1) hohe Ausbeuten erzielt. Diese Beobachtung legt nahe, dass bei den *in situ*-Mischungen intermediär ein anderer Komplex entsteht, der auch eine andere katalytische Aktivität aufweist.

Bezüglich der Aktivität der Bis(NHC)-Komplexe gibt es zwei mögliche Erklärungen:

- Entweder der Komplex zerfällt in Lösung und dabei entsteht die katalytisch aktive Spezies, die z.B. ein 12-Elektronen-Mono(NHC)-Komplex sein könnte. Diese Theorie wird von der Tatsache gestützt, dass man vor allem bei Einsatz von **7b** während der Reaktion das Ausfallen von Palladiumschwarz beobachten kann, während der inaktive Komplex **7d** auch nach zwei Stunden noch nicht sichtbar elementares Palladium abgeschieden hat. Ein weiterer Hinweis darauf ist die Tatsache, dass in anderen Lösungsmitteln wie z. B. Toluol und THF, in denen der Komplex **7b** stabil bleibt, keine Umsetzung beobachtet werden konnte. Ebenso findet keine Umsetzung bei niedrigeren Temperaturen statt (Eintrag 2), bei denen der Komplex deutlich langsamer zerfällt,

- oder der 14-Elektronen-Bis(NHC)-Komplex stellt die katalytisch aktive Spezies dar, zerfällt aber während der katalytischen Cyclen aufgrund des Elektronenüberschusses am Metallzentrum und erreicht deshalb keine quantitativen Ausbeuten. Für dieses Postulat spricht die geringe sterische Abschirmung durch die *tert.*-Butyl-Gruppen bei **7b**, wie man in der Kristallstruktur erkennen kann.^[129] Diese Aussage wird vor allem dadurch untermauert, dass **7a**, dessen Kristallstruktur (Abbildung 2-5, Seite 52) eine deutlich stärkere Abschirmung des Palladiumzentrums zeigt, noch aktiver ist und sich gleichzeitig langsamer zersetzt (mehr dazu siehe unten). Eine oxidative Addition des Chloraromaten sollte unter diesen Umständen möglich sein. Versuche einer stöchiometrischen oxidativen Addition von Iodaromaten, analog bekannter Reaktionen mit Phosphan-Komplexen,^[128] schlugen allerdings fehl. Kinetische Messungen (Diagramm 2-2) mit **7b** zeigen innerhalb der Messgenauigkeit keine Induktionsperiode. Das spricht dafür, dass die katalytisch aktive Spezies nicht erst *in situ* gebildet werden muss.

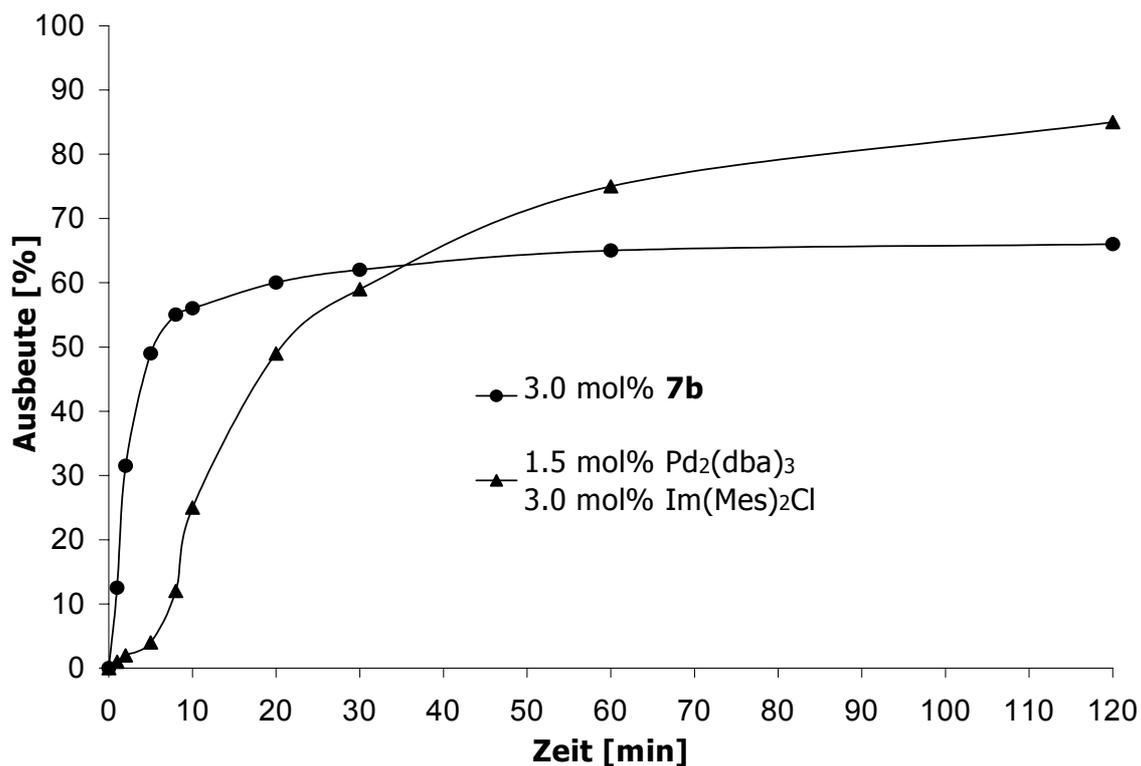


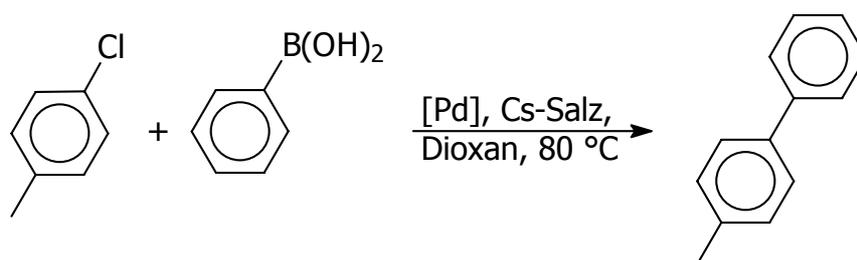
Diagramm 2-2: Zeit-Umsatzkurve für die *Suzuki*-Kreuzkupplung von 4-Chlortoluol mit Phenylboronsäure und Cäsiumcarbonat als Salzzusatz bei 80 °C in 1,4-Dioxan unter Verwendung des Bis(NHC)-Komplexes **7b** und Vergleich mit der *in situ*-Mischung aus Pd₂(dba)₃ und 1,3-Dimesitylimidazoliumchlorid.

Eine genauere Betrachtung der Kinetik zeigt, dass es sich bei **7b** um einen außerordentlich aktiven Katalysator handelt. Nach 10 Minuten ist schon annähernd die maximale Ausbeute von 56 % erreicht, während die *in situ*-Mischung erst 24 % erreicht hat. Das sind Geschwindigkeiten, die bisher für die Kupplung von Chloraromaten noch nicht erreicht werden konnten, obwohl das System noch nicht optimiert ist. Bei Raumtemperatur wurde mit keinem der Katalysatoren **7b – g** Aktivität beobachtet.

2.2.4 Besondere Aktivität von Bis(1,3-diadamantyl-imidazolin-2-yliden)palladium(0) in der *Suzuki*-Kreuzkupplung

Bis(1,3-diadamantylimidazolin-2-yliden)palladium(0) **7a**, welches als letzter Bis(NHC)palladium(0)-Komplex zugänglich war, zeigte schon in ersten Untersuchungen besondere Aktivität in der *Suzuki*-Kreuzkupplung von Chloraromaten. So erhält man bei Einsatz von **7a** unter oben genannten Bedingungen schon nach 10 Minuten 78 % Umsatz (Tabelle 2-6, Eintrag 1) und übertrifft damit schon die Maximalausbeute von **7b** (Tabelle 2-5, Eintrag 1). Nach dreißig Minuten erreicht **7a** mit 85 % (Tabelle 2-6, Eintrag 2) die Maximalausbeute der *in situ*-Systeme (Tabelle 2-5, Eintrag 10) und erreicht schließlich nach einer Stunde mit 94 % (Tabelle 2-6, Eintrag 3) annähernd quantitativen Umsatz.

Aufgrund dieser viel versprechenden ersten Untersuchungen wurde **7a** als Katalysator weitergehend untersucht und die Reaktionsbedingungen optimiert: Setzt man beispielsweise die Katalysatorkonzentration auf 1 mol% herab, so erhält man unter ansonsten gleichen Bedingungen einen Umsatz von 87 % nach zwei Stunden (Tabelle 2-6, Eintrag 4). Eine Variation der Salzadditive von Cäsiumcarbonat auf Cäsiumfluorid brachte weitere Umsatzsteigerungen auf 97 % schon nach 20 min (Eintrag 5). Die dadurch erreichte TOF ^[140] von 1100 [mol Produkt × mol Pd⁻¹ × h⁻¹] ist im Vergleich mit der aktuellen Literatur ungeschlagen.^[132] Die Ergebnisse für Katalysen bei 80 °C sind in Tabelle 2-6 zusammengefasst.

Tabelle 2-6: Untersuchungen von Katalysator **7a** bei 80 °C ^[a].

Eintrag	mol% 7a	Salzzusatz	Zeit [min]	Ausbeute [%] ^[b]
1	3.0	Cs ₂ CO ₃	10	78
2	3.0	Cs ₂ CO ₃	30	85
3	3.0	Cs ₂ CO ₃	60	94
4	1.0	Cs ₂ CO ₃	120	87
5	3.0	CsF	20	97

^[a] 1.0 eq 4-Chlortoluol, 1.5 eq Phenylboronsäure, 2.0 eq Cs-Salz, 1,4-Dioxan, 80 °C.

^[b] Gaschromatographisch bestimmt mit Diethylenglykol-di-*n*-butylether als internem Standard.

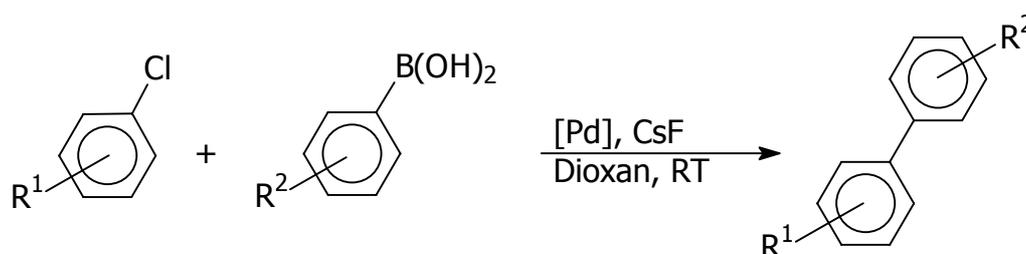
Nachdem die neueren Systeme von *Buchwald* und *Fu* vor allem durch ihre Aktivität bei Raumtemperatur glänzen,^[111-115] wurde auch **7a** bezüglich seiner Aktivität bei Raumtemperatur untersucht:

Tatsächlich lassen sich Chloraromaten mit **7a** auch bei Raumtemperatur in hohen Ausbeuten verknüpfen. Erste Untersuchungen, bei denen noch Cäsiumcarbonat als Salzzusatz verwendet wurde, ergaben 70 % Umsatz nach zwei Stunden für die Kupplung von 4-Chlortoluol mit Phenylboronsäure. Verwendet man stattdessen Cäsiumfluorid als Salzzusatz, so kann man den Umsatz auf 75 % erhöhen. Dagegen erweist sich Kaliumcarbonat als deutlich ungünstiger.

Auch die verwendeten Lösungsmittel wurden einer Optimierung unterzogen. Hier zeigte sich allerdings, dass man mit dem von Anfang an verwendeten 1,4-Dioxan schon die optimale Wahl getroffen hat. Andere Lösungsmittel, wie THF, Toluol und Diethylether erwiesen sich als weniger geeignet. Mit dem auf diese Weise optimierten System (2.0 eq CsF, 1,4-Dioxan) wurden im Anschluss verschiedenste

Substrate bei Raumtemperatur untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2-7 aufgelistet.

Tabelle 2-7: Untersuchung verschiedener Substrate mit Katalysator **7a** bei Raumtemperatur ^[a].



Eintrag	R ¹	R ²	Zeit [h]	Ausbeute [%] ^[b]
1	4-CH ₃	H	2	75
2	4-CH ₃	H	24	57 ^[c]
3	4-CH ₃	H	6 ^[d]	>99
4	4-OCH ₃	H	6 ^[d]	>99
5	4-CF ₃	H	2	95
6	4-CF ₃	H	6 ^[d]	>99
7	3-CH ₃	H	2	80
8	3-CH ₃	H	24	93
9	4-CF ₃	3-OCH ₃	24	97
10	4-COCH ₃	3-OCH ₃	24	95
11	4-CH ₃	3-OCH ₃	24	80
12	2-CH ₃	H	25	35
13	4-CH ₃	2-CH ₃	25	18

^[a] 1.0 eq Chloraromat, 1.5 eq Arylboronsäure, 2.0 eq CsF, 3 mol% **7a**, 1,4-Dioxan, RT.

^[b] Gaschromatographisch bestimmt mit Diethylenglykol-di-*n*-butylether als internem Standard. ^[c] Mit einer geringen Katalysatormenge von 0.1 mol% **7a**. ^[d] Reaktionszeiten nicht optimiert.

4-Chlortoluol wird mit Phenylboronsäure in Gegenwart von **7a** bei Raumtemperatur nach sechs Stunden quantitativ umgesetzt (Eintrag 3). Die

Umsatzzahl (TON) von 573 [mol Produkt \times mol Pd⁻¹] (Eintrag 2) ist für Chloraromaten unter diesen Bedingungen bisher unerreicht und verdeutlicht damit die Aktivität von **7a**.^[132] Sterisch ungehinderte Chloraromaten werden mit hohen bis quantitativen Ausbeuten umgesetzt. Die Reaktionszeit hängt dabei von den Substituenten in *para*-Stellung ab und liegt zwischen zwei und 24 Stunden (Eintrag 3-8): Aktivierte, elektronenarme Chloraromaten reagieren innerhalb von zwei Stunden annähernd quantitativ (Eintrag 5), während die elektronenreichen, desaktivierten Chloraromaten sechs Stunden für ähnliche Umsätze benötigen (Eintrag 4). Einen noch größeren Einfluss auf die Reaktionsraten zeigen die Substituenten der Arylboronsäure: Während *meta*-Substitution durch elektronisch aktivierte Chloraromaten gut kompensiert wird (Eintrag 9, 10), werden *ortho*-Substituenten sowohl in Chloraromaten als auch in den Boronsäuren weniger gut toleriert (Eintrag 12, 13). Aufgrund der ausladenden NHC-Liganden reagieren vor allem die sterisch weniger gehinderten Substrate sehr schnell mit dem Palladiumzentrum.

Bei keiner dieser katalytischen Reaktionen wurde eine Induktionsperiode beobachtet (Diagramm 2-3). Aufgrund der Tatsache, dass Palladiumschwarz während der Reaktion ausfällt, kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, dass während der Reaktion katalytisch aktive Cluster des Typs Pd_n(NHC)_m (n > 0.5 m) gebildet werden.

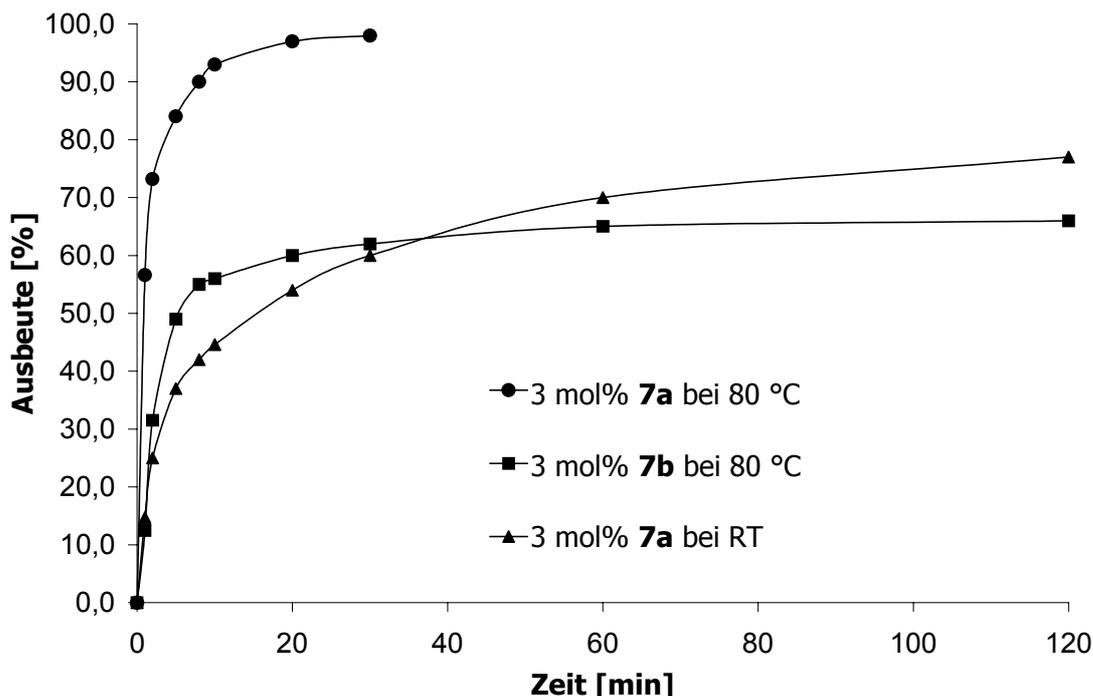


Diagramm 2-3: Zeit-Umsatzkurve für die *Suzuki*-Kreuzkupplung von 4-Chlortoluol mit Phenylboronsäure in 1,4-Dioxan unter Verwendung des Bis(NHC)-Komplexes **7a** im Vergleich zu **7b**.

Wie sich aus Diagramm 2-3 ersehen lässt, ist die Aktivität von **7a** bei Raumtemperatur mit der von **7b** bei 80 °C vergleichbar.

2.2.5 Fazit

Es wurde ein allgemein gültiger Zugangsweg zu homoleptischen Bis(NHC)palladium(0)-Komplexen über einen Phosphaustausch gefunden. Im Allgemeinen verwendet man Bis[tri(*o*-tolyl)phosphan]palladium(0) **5a**, während bei Verwendung von sterisch sehr anspruchsvollen NHC, wie z. B. 1,3-Diadamantyl-2-yliden **1a**, auf Bis(tri-*tert*-butylphosphan)palladium(0) **5b** als Vorstufe zurückgegriffen werden muss. Die gefundenen Komplexe weisen unterschiedliche Aktivität als Katalysatoren in der *Suzuki*-Kreuzkupplung auf. Während Bis(1,3-di-*tert*-butylimidazolin-2-yliden)palladium(0) **7b** über gute Aktivität bei erhöhten Temperaturen verfügt, kann man mit Bis(1,3-diadamantylimidazolin-2-yliden)palladium(0) **7a** sogar bei Raumtemperatur verschiedenste Chloraromaten quantitativ umsetzen.^[132] Als

charakteristische "Benchmark"-Daten sollen hier einerseits die TOF von 1100 [mol Produkt \times mol Pd⁻¹ \times h⁻¹] bei 80 °C, sowie die TON von 573 [mol Produkt \times mol Pd⁻¹] bei Raumtemperatur für die Umsetzung von 4-Chlortoluol mit Phenylboronsäure dienen. Beide Werte sind bei Vergleich mit der aktuellen Literatur unter diesen Bedingungen ungeschlagen.

2.3 Gemischtsubstituierte ungesättigte NHC-Phosphanpalladium(0)-Komplexe

Bei den Palladium(II)-Systemen haben sich die gemischtsubstituierten NHC-Phosphan-Komplexe als deutlich aktiver in C-C-Kupplungsreaktionen gegenüber den entsprechenden Bis(NHC)-Komplexen erwiesen. Gleichzeitig besitzen sie eine größere thermische Stabilität als die jeweiligen Phosphan-Komplexe. Nachdem wie im vorhergehenden Kapitel schon erwähnt, gemischtsubstituierte Komplexe als Nebenprodukte der Bis(NHC)-Komplexe anfallen können, sollte versucht werden die Reaktion gezielt in diese Richtung zu lenken und gemischtsubstituierte NHC-Phosphan-Komplexe als neue Substanzklasse zu untersuchen.

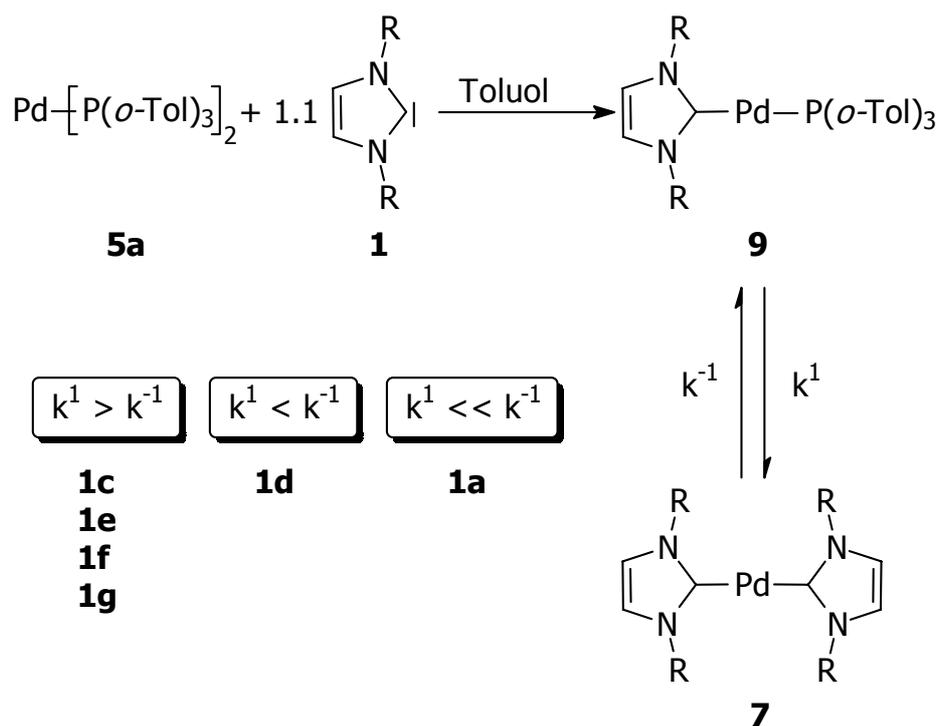
NHC-Phosphanpalladium(0)-Komplexe, die bisher noch nicht darstellbar waren,^[141] sollten noch aktiver sein als die Palladium(II)-Systeme, da die katalytisch aktive Spezies direkt eingesetzt wird. Dadurch sollte die lange Induktionszeit wegfallen. Dieses Prinzip lässt sich auch bei Vergleich der analogen homoleptischen Phosphan-Komplexe des zwei- und nullwertigen Palladiums beobachten.

2.3.1 Synthese

Bei der Synthese von **7a** – **g** lässt sich ³¹P-NMR-spektroskopisch die intermediäre Bildung eines neuen Signals beobachten (siehe Kapitel 2.2.1, Seite 41). Dieses Signal ist ein Hinweis darauf, dass es zumindest vorübergehend zur Bildung von gemischtsubstituierten Komplexen kommt. Dies legt nahe, dass bei gezielter Zugabe von nur einem Äquivalent NHC die Reaktion auf dieser Stufe abgebrochen werden sollte. Bei Zugabe von zwei Äquivalenten NHC kommt es erst beim Konzentrieren der Lösung zur quantitativen Bildung der Bis(NHC)-Komplexe.

Aus diesem Grund wurde eine Suspension von **5a** in Toluol mit jeweils nur 1.1 eq der NHC **1a** - **g** in Toluol versetzt. Dabei zeigt sich ein uneinheitliches Bild: Nach der Zugabe von **1b**, **c**, **e**, **f**, und **g** bleibt ein Teil des Edukts ungelöst. ¹H-NMR und ³¹P-NMR-Experimente zeigen, dass sich der Bis(NHC)-Komplex gebildet hat und

ein Teil des Edukts noch unreactiert vorliegt. Trennungsversuche scheiterten an der Tatsache, dass bei Anreicherung des gemischtsubstituierten Komplexes dieser sich, wie auch schon bei den Palladium(II)-Systemen beobachtet, in Bis(NHC)- und Bis(phosphan)-Komplex umwandelt. Anders verhalten sich NHC **1a** und **d**: Mit **1d** beobachtet man nach der Zugabe das vollständige Aufklaren der Lösung. In den NMR-Spektren kann man zwar noch Edukt und Bis(NHC)-Komplex beobachten, der gemischtsubstituierte Komplex **9d** allerdings bildet das Hauptprodukt. Im Fall des sterisch noch anspruchsvolleren NHC **1a** liegt das Gleichgewicht vollständig auf der Seite des gemischtsubstituierten Komplexes. Wie schon in Kapitel 2.2.2 erwähnt, erhält man hier sogar bei Einsatz eines Überschusses an NHC (2.2 eq) ausschließlich das gewünschte Produkt **9a**. Durch den Überschuss an NHC wird die Reaktion jedoch beschleunigt und ist schon nach 15 Minuten abgeschlossen. Es zeigt sich also, dass die Bildung des gemischtsubstituierten Komplexes einerseits von den Substituenten am Phosphan abhängt (siehe Kapitel 2.2.2 auf Seite 49), andererseits von den Substituenten am NHC. Je sterisch anspruchsvoller diese Reste sind, desto begünstigter ist die Bildung des gemischtsubstituierten Komplexes. (Schema 2-17).



Schema 2-17: Beobachtetes Gleichgewicht zwischen homoleptischen Komplexen **7** und heteroleptischen Komplexen **9**.

Die Löslichkeit der gemischtsubstituierten Komplexe **9a** und **d** folgt dem allgemeinen Trend, dass Phosphanpalladium(0)-Komplexe in Toluol bzw. *n*-Hexan schlechter löslich sind als ihre analogen NHC-Komplexe. So ist die Löslichkeit von **9a** in *n*-Hexan noch deutlich geringer als die der Bis(NHC)-Komplexe **7a** – **f**, aber immer noch größer als die des völlig unlöslichen Edukts **5a**. Dadurch erhält man bei gleicher Aufarbeitung wie bei **7b** – **g** (mehrmaliges Waschen mit kaltem *n*-Hexan) eine höhere Ausbeute von 80 %.

Durch Umkristallisieren von reinem **9a** aus Toluol bei -30 °C gelang es, für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle zu erhalten (Abbildung 2-6).

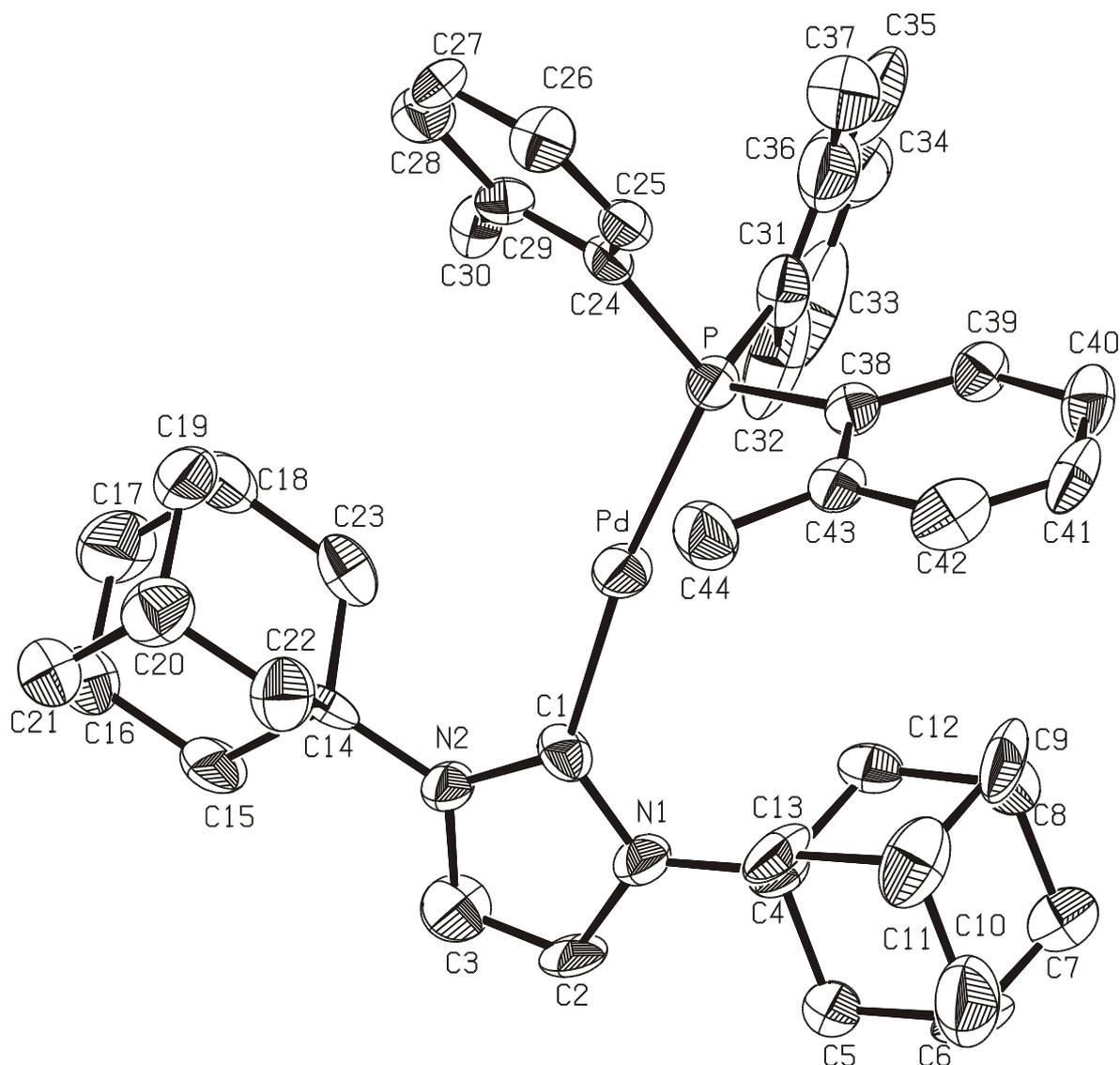


Abbildung 2-6: ORTEP-Darstellung ^[133] der Molekülstruktur von **9a** im Festkörper. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Die Wasserstoffatome sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

9a kristallisiert in einer triklinen Elementarzelle. Der Winkel C-Pd-P beträgt 170.4°. Der N-C-N-Winkel mit 104.1° etwas stärker aufgeweitet als beim homoleptischen Bis(NHC)-Komplex **7a** (103.4°). Der sterische Anspruch des Phosphanliganden ist offensichtlich geringer als der eines zweiten adamantylsubstituierten NHC und erlaubt dementsprechend die Aufweitung des Rings. Wichtige Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 2-8 zusammengefasst.

Tabelle 2-8: Ausgewählte Bindungslängen und –winkel von **9a**.

Bindung	Abstand [Å]	Gruppe	Winkel [deg]
Pd-C1	2.111(11)	C1-Pd-P	170.4(2)
Pd-P	2.223(3)	Pd-C1-N1	127.6(8)
N1-C1	1.364(14)	Pd-C1-N2	127.8(7)
N1-C2	1.388(17)	N1-C1-N2	104.1(9)
N1-C4	1.481(12)	C1-N2-C3	110.3(8)
N2-C1	1.364(14)		
N2-C3	1.368(15)		
N2-C14	1.470(11)		
C2-C3	1.317(15)		
P-C24	1.850(9)		

Die Unterschiede in den Bindungslängen zwischen Carbenkohlenstoff-Palladium und Phosphor-Palladium sind mit $\Delta l = 0.11 \text{ \AA}$ deutlich kleiner als bei dem gemischtsubstituierten Palladium(II)-Komplex **2a** ^[106] ($\Delta l = 0.30 \text{ \AA}$). So ist die Bindung C1-Pd mit 2.111 \AA länger als in dem homoleptischen Bis(NHC)-Komplex **7a** (2.076 \AA), während die Bindung P-Pd mit 2.223 \AA gegenüber dem analogen homoleptischen Bis(phosphan)-Komplex **5a** (2.276 \AA) ^[128] leicht verkürzt ist. Es lässt sich nicht klar entscheiden ob diese Längenunterschiede elektronische Gründe haben oder ob sie aus den sterischen Gegebenheiten bzw. Kristallpackungseffekten resultieren. Denkbar wäre allerdings, dass durch die π -Akzeptorfähigkeit des Phosphans Elektronendichte von dem reinen σ -Donor NHC auf das Phosphan übertragen wird, dadurch die Bindung formal einen stärkeren Doppelbindungscharakter erhält und verkürzt wird, während die Bindungslänge C-Pd zunimmt. Das Metallzentrum ist durch das NHC **1a** stärker abgeschirmt als durch das Tri(*o*-tolyl)phosphan.

In Tabelle 2-9 sind die Unterschiede der Bindungslängen Ligand-Palladium zwischen den homoleptischen und den heteroleptischen Komplexen zusammengefasst:

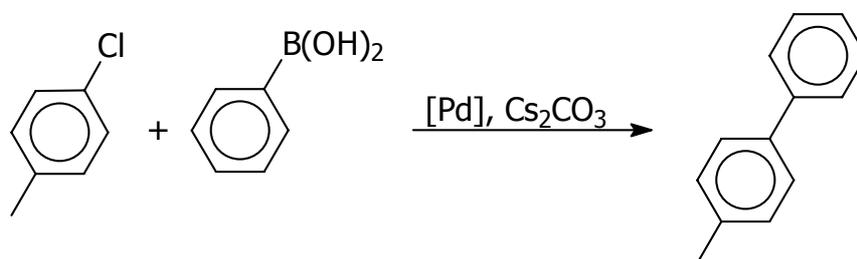
Tabelle 2-9: Vergleich der Bindungslängen von gemischtsubstituierten und homoleptischen Palladium-Komplexen.

Komplex		I (C1-Pd) [Å]	I (P-Pd) [Å]	Δ [Å]
Bis(phosphan)palladium(0)	5a	-	2.276(1)	-
Bis(NHC)palladium(0)	7a	2.076(5)	-	-
NHC-Phosphanpalladium(II)	2a	2.032(6)	2.333(7)	0.30
NHC-Phosphanpalladium(0)	9a	2.111(11)	2.222(3)	0.11

2.3.2 Katalytische Untersuchungen

Die beiden gemischtsubstituierten Komplexe **9a** und **d** sollten bezüglich ihrer katalytischen Aktivität in der *Suzuki*-Kreuzkupplung untersucht werden und in ihrem Verhalten den homoleptischen Bis(NHC)-Komplexen gegenübergestellt werden. Deshalb wurde auch hier als Testreaktion die Kupplung von 4-Chlortoluol mit Phenylboronsäure in 1,4-Dioxan bzw. Toluol mit Cäsiumcarbonat als Base verwendet. Die Ergebnisse der durchgeführten Experimente sind in Tabelle 2-10 zusammengefasst.

Tabelle 2-10: *Suzuki*-Kreuzkupplung mit gemischtsubstituierten NHC-Phosphanpalladium(0)-Komplexen ^[a].



Eintrag	Katalysator	T [°C]	Zeit	Lösungsmittel	Ausbeute [%] ^[b]
1	9a	80	10 min	1,4-Dioxan	14
2	9a	80	120 min	1,4-Dioxan	58
3	9a	80	120 min	Toluol	0
4	9a	25	22 h	1,4-Dioxan	20
5	^[c]	80	60 min	1,4-Dioxan	32
6	^[c]	80	120 min	1,4-Dioxan	47
7	9d	80	30 min	1,4-Dioxan	43
8	9d	80	60 min	1,4-Dioxan	64
9	9d	80	120 min	1,4-Dioxan	80

^[a] 1.0 eq 4-Chlortoluol, 1.5 eq Phenylboronsäure, 2.0 eq Cs₂CO₃, 3 mol% [Pd].

^[b] Gaschromatographisch bestimmt mit Diethylenglykol-di-*n*-butylether als internem Standard. ^[c] 1:1 Mischung aus Bis[tri(*o*-tolyl)phosphan]palladium(0) **5a** und Bis(1,3-dimesitylimidazolin-2-yliden)palladium(0) **7d**.

Die Komplexe **9a** und **d** zeigen in der *Suzuki*-Kreuzkupplung hohe katalytische Aktivität. Obwohl die Aktivität von **9a** nicht ganz so hoch ist wie die von **9d** und unter den nicht optimierten Bedingungen nur etwa 60% Umsatz erzielt werden können (Eintrag 2), liegt der Vorteil im Einsatz von **9a** darin, dass sich diese Spezies in reiner Form isolieren lässt. Man beobachtet keine Abscheidung elementaren Palladiums, d.h. der Komplex ist unter den Reaktionsbedingungen stabil.

Die Bedeutung des Lösungsmittels für die Katalyse zeigt Eintrag 3. In Toluol wird ähnlich wie bei den Bis(NHC)-Komplexen **7** keinerlei katalytische Aktivität

beobachtet. Die Koordinationsfähigkeit von 1,4-Dioxan erleichtert vermutlich die Dissoziation des Phosphanliganden.

Eintrag 4 zeigt, dass **9a** auch bei Raumtemperatur aktiv ist. Die Aktivität von **9a** liegt aber dennoch deutlich unter der des entsprechenden Bis(NHC)-Komplexes **7a**. In diesem Fall kommt es also zu einer Aktivitätsverminderung durch Einführung eines Phosphanliganden. Da es nicht möglich war, die Phosphanliganden zu variieren (der katalytisch viel versprechende Tri-*tert*-butylphosphanligand lässt sich nicht einführen, da die Reaktion von **5b** mit **1a** wie schon in Kapitel 2.2.2 erwähnt selektiv zum Bis(NHC)-Komplex **7a** führt), lässt sich keine endgültige Aussage darüber treffen, warum die katalytische Aktivität abnimmt. Es sind zwei verschiedene Begründungen vorstellbar:

- Die Aktivitätsminderung liegt an den Substituenten am Phosphan. Diese These wird dadurch gestützt, dass der homoleptische Bis(phosphan)-Komplex **5a** unter den eingesetzten Bedingungen inaktiv ist und dass auch bei den Palladium(II)-Systemen aus Kapitel 2.1.2 die Aktivität vom jeweils eingesetzten Phosphan abhängt.
- Der entstandene Komplex weist eine höhere Stabilität als sein homoleptisches Analogon **7a** auf und ist dadurch inaktiver in der Katalyse. Man beobachtet in Katalysevergleichen mit **9a** keine Palladiumschwarzabscheidung, während man mit **7a** im Laufe der Katalyse immer die Abscheidung von elementarem Palladium beobachten kann. Damit stehen die Stabilitätsverhältnisse im Widerspruch zu den Palladium(II)-Systemen, wo der homoleptische Bis(NHC)-Komplex stabiler ist als der gemischtsubstituierte Komplex. Bedenkt man, dass man in **7a** ein nullwertiges Palladiumzentrum hat, das von zwei reinen σ -Donoren umgeben ist, so kann man sich vorstellen, dass es zu einer "Elektronendichteübersättigung" kommt, die zwar den Komplex destabilisiert, aber gleichzeitig die oxidative Addition von Halogenaromaten (siehe Schema 2-1 auf Seite 27) begünstigt. Umgekehrt wird die Dissoziation des Phosphans mit seiner π -Akzeptorfähigkeit in Komplex **9a** durch die hohe Elektronendichte am Palladium gehemmt (Abbildung 2-7).

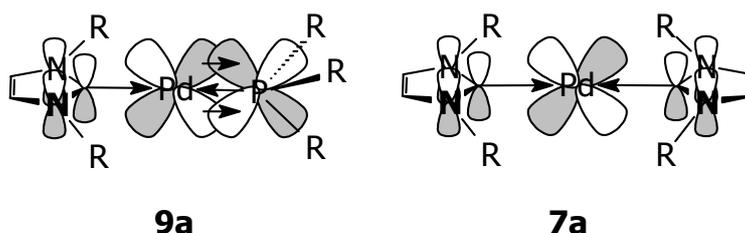


Abbildung 2-7: Die π -Akzeptorfähigkeit des Phosphans in **9a** gegenüber den NHC als reinen σ -Donoren in **7a**.

Mit **9d** wird eine Ausbeute von 80 % erreicht (Eintrag 9), obwohl der gemischtsubstituierte Komplex nicht ganz rein isoliert wurde, also vermutlich weniger als 3 mol% aktive Spezies in der Lösung vorliegen. Die hohen Umsätze mit Komplex **9d** gegenüber dem Komplex **7d**, der unter gleichen Bedingungen keinerlei Umsätze erzielt (Tabelle 2-5, Eintrag 6, Seite 57), verdeutlichen die Wichtigkeit eines labilen Liganden bei diesem System. Um die Theorie des vermuteten Gleichgewichts zwischen homoleptischen und gemischtsubstituierten Komplexen zu überprüfen, wurde auch eine 1:1-Mischung aus Bis[tri(*o*-tolyl)phosphan]palladium(0) **5a** und Bis(1,3-dimesitylimidazolin-2-yliden)palladium(0) **7d** auf katalytische Aktivität überprüft. Auch hier werden Umsätze beobachtet (Eintrag 5 und 6), obwohl beide eingesetzten Komplexe alleine keine katalytische Aktivität zeigen. Es wird also *in situ* der gemischtsubstituierte Komplex **9d** gebildet, was auch ^{31}P - und ^1H -NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden konnte. Der geringere Umsatz im Vergleich mit dem direkten Einsatz von **9d** zeigt, dass die Einstellung des Gleichgewichts, bedingt durch die Stabilität des Bis(NHC)-Komplexes, nur langsam vonstatten geht und mit der gleichzeitigen Zersetzung des Bis(phosphan)-Komplexes unter Katalysebedingungen konkurriert. Der zersetzte Bis(phosphan)-Komplex steht außerdem zur Bildung des gemischtsubstituierten Komplexes nicht mehr zur Verfügung, was an einer deutlichen Abscheidung elementaren Palladiums zu erkennen ist.

2.3.3 Fazit

Es gelang erstmals, gemischtsubstituierte ungesättigte NHC-Phosphanpalladium(0)-Komplexe darzustellen und im Fall von **9a** eine Kristallstrukturanalyse zu erhalten. Anders als bei den Palladium(II)-Systemen eröffnet sich hier allerdings kein allgemein gültiger Syntheseweg, bei dem sowohl Phosphan als auch NHC beliebig variiert werden können. Vielmehr steht die Bildung des gewünschten Produkts in Konkurrenz mit den jeweiligen homoleptischen Bis(NHC)- und Bis(phosphan)-Komplexen. Deswegen sind bisher nur die Komplexe **9a** und **d** zugänglich (Abbildung 2-8).

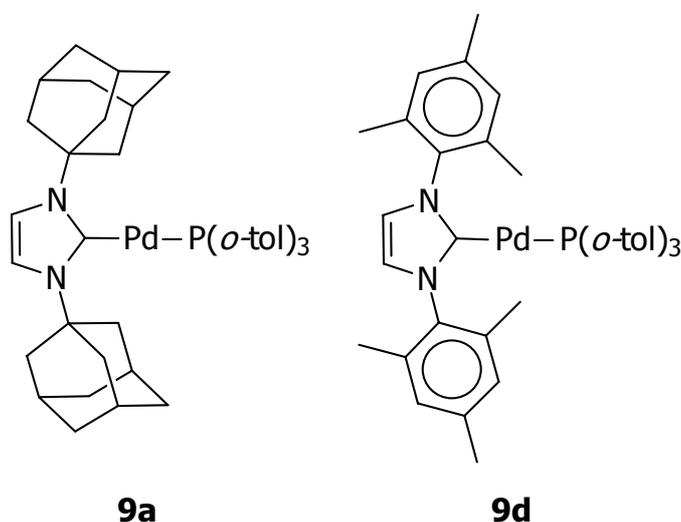


Abbildung 2-8: Dargestellte gemischtsubstituierte NHC-Phosphanpalladium(0)-Komplexe.

Obwohl **9a** den Bis(NHC)-Komplexen **7b – f** in der *Suzuki*-Kreuzkupplung überlegen ist und Chloraromaten auch bei Raumtemperatur zu aktivieren vermag, kann es sich gegenüber seinem homoleptischen Bis(NHC)-Analogon **7a** nicht durchsetzen. Hier geht das Konzept, das bei den Palladium(II)-Systemen und bei den Ruthenium-Metathesekatalysatoren Anwendung gefunden hat, nicht auf. Anders ist es bei Komplex **9d**. Während hier die homoleptischen Bis(NHC)- und Bis(phosphan)-Komplexe katalytisch inaktiv sind, beobachtet man mit dem gemischtsubstituierten System gute Umsätze in der *Suzuki*-Kreuzkupplung bei höheren Temperaturen. Absolut betrachtet kann aber auch **9d** bezüglich seiner Aktivität nicht mit Komplex **7a** mithalten.

2.4 Homoleptische gesättigte Bis(NHC)palladium(0)-Komplexe

Ein großer Vorteil der NHC gegenüber den Phosphanen besteht darin, dass sich sterische und elektronische Eigenschaften dieser Liganden weitgehend unabhängig voneinander "tunen" lassen.

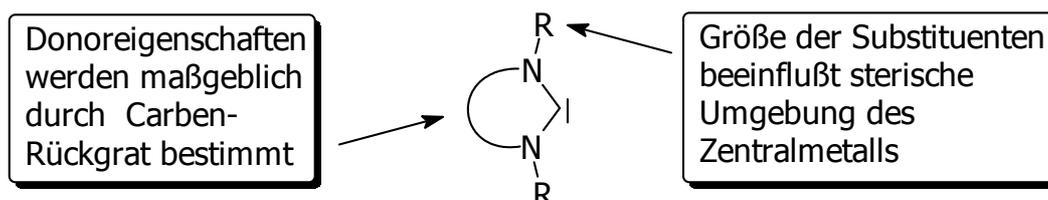


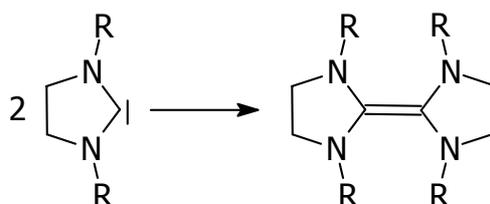
Abbildung 2-9: Variationsmöglichkeiten bei der Synthese von NHC.

Die Sterik wird weitgehend über die Substituenten am Stickstoff gesteuert, während die elektronischen Eigenschaften davon weitgehend unberührt bleiben. Diese können wiederum durch Variation des Heterocyclus an sich verändert werden. Bekannt sind diesbezüglich u. a. Imidazolidin-, Benzimidazol-, Triazol- und Pyrazol-Systeme.

In der rutheniumkatalysierten Olefinmetathese zeigen die gemischtsubstituierten NHC-Phosphan-Systeme^[21] gegenüber den Bis(phosphan)-^[103-105] und Bis(NHC)-Komplexen^[102] eine deutliche Aktivitätssteigerung in der Katalyse. In der nächsten Generation von Metathesekatalysatoren stellte *Grubbs* ein System vor, welches ein gesättigtes NHC also ein 1,3-Di-R-imidazolidin-2-yliden anstatt des üblichen ungesättigten 1,3-Di-R-imidazolin-2-yliden-Liganden trägt.^[137] Wie gezeigt werden konnte, verfügen die gesättigten NHC gegenüber den ungesättigten über eine noch höhere σ -Donorfähigkeit und erhöhen damit die Elektronendichte am Zentralmetall.^[142] Von Palladium(0)-Systemen waren gesättigte Bis(NHC)- und NHC-Phosphan-Komplexe in der Literatur noch nicht bekannt.^[141] Dementsprechend konnten auch noch keine Aussagen darüber getroffen werden, wie sich Veränderungen der σ -Donorstärke auf solche Komplexe auswirken. Die Übertragung des Synthesekonzepts von den ungesättigten auf die gesättigten NHC scheint einfach. Als problematisch stellt sich in diesem

Zusammenhang jedoch die Dimerisierungsneigung der freien gesättigten NHC mit sterisch wenig anspruchsvollen Substituenten heraus.

Während eine solche Dimerisierung bei den ungesättigten 1,3-Di-R-imidazolin-2-ylidenen praktisch nicht auftritt, ist diese Reaktion von den gesättigten 1,3-Di-R-imidazolidin-2-ylidenen wohlbekannt (Schema 2-18).^[143-150]



Schema 2-18: Dimerisierung von 1,3-Di-R-imidazolidin-2-ylidenen.

Deswegen wurden nicht die freien NHC über die "Ammoniakmethode" generiert, sondern als aktivierte Vorstufe Alkoholataddukte der gesättigten NHC eingesetzt (Abbildung 2-10). Diese werden durch Reaktion der entsprechenden 1,3-Di-R-imidazolium- bzw. 1,3-Di-R-imidazolidiniumsalze mit Alkoholaten in THF erhalten.

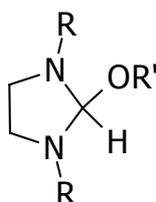


Abbildung 2-10: Alkoholataddukte als Vorstufe für gesättigte NHC-Liganden.

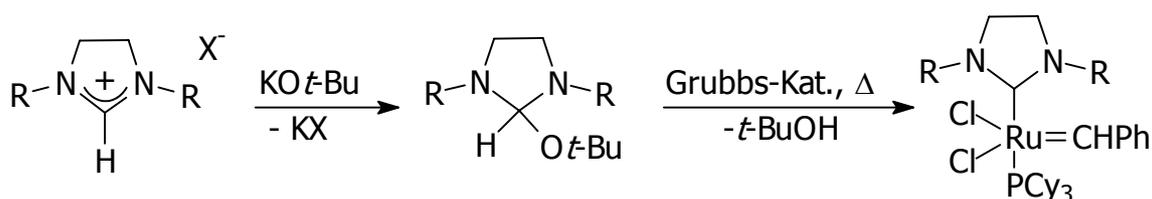
2.4.1 Synthese von Alkoholataddukten

Mit Hilfe dieser Methode werden zwar nicht direkt freie Carbene erzeugt, allerdings ermöglichen die Alkoholataddukte eine sehr leichte Einführung von Carbenliganden in alkoholstabile Metall-Komplexe.

Ursprünglich stammt dieser Syntheseweg aus der Triazolchemie, wobei freie Triazolcarbene durch thermische Eliminierung von Methanol aus dem

entsprechenden Alkoholataddukt erzeugt werden (siehe Schema 1-14 auf Seite 14).^[46]

1999 wurde diese Methode von *Grubbs*^[136-138] und *Nolan*^[139] wieder aufgegriffen. Sie wählten statt Methanolat *tert.*-Butanolat als Alkoholat. Auf diese Art und Weise lassen sich die Alkoholataddukte von 1,3-Di-R-imidazoliumsalzen und 1,3-Di-R-imidazolidiniumsalzen synthetisieren. Deren Umsetzung mit dem *Grubbs*-Katalysator^[103-105] führt bei höheren Temperaturen durch *in situ*-Eliminierung von *tert.*-Butanol zu NHC-Phosphan-Komplexen (Schema 2-19).



Schema 2-19: Synthese von NHC-Phosphan-Komplexen aus *tert.*-Butanolat-Addukten.^[136-139]

Entscheidender als die Wahl des Alkoholats ist hierbei allerdings die Wahl des Alkali-Gegenions. Während Natriumhalogenide sich in Ethanol lösen, fallen die entsprechenden Kaliumsalze aus der Lösung aus und verschieben so das Gleichgewicht dieser Reaktion auf die Seite der Alkoholataddukte. Da sich das Abfiltrieren der entsprechenden Kaliumsalze sehr langwierig gestaltet, sie aber gleichzeitig keine weiteren Reaktionen stören, kann man die THF-Lösung direkt zur Weiterreaktion verwenden. Je nach Reaktivität des Metallfragments muss dabei auf bis zu 80 °C erwärmt werden.

Dabei gibt es einige Punkte, die beachtet werden müssen:

- Die entstehenden Metall-Komplexe müssen stabil gegenüber Alkoholen, vor allem *tert.*-Butanol, sein, da dies bei der thermischen Eliminierung in äquivalenten Mengen freigesetzt wird.
- Bei der Bildung des Alkoholats sollte streng darauf geachtet werden, dass kein Überschuss an Kalium-*tert.*-butanolat eingesetzt wird, da die Alkoholatlösung ohne Aufarbeitung zur Komplexbildung eingesetzt wird und somit nicht abreagiertes Alkoholat mit in die Reaktionsmischung gelangt.

Gerade bei empfindlichen Metall-Komplexen kann eine Reaktion mit der starken Base zur Zerstörung der Komplexstruktur führen.

- Da je nach Reaktivität des eingesetzten Metall-Komplexes zur Alkoholeliminierung auf bis zu 80 °C erwärmt werden muss, sollten sowohl der Ausgangskomplex als auch die Zielverbindung eine entsprechende Temperaturstabilität aufweisen.

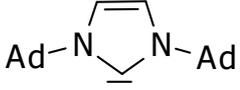
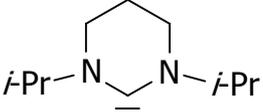
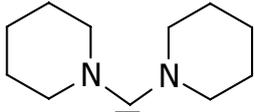
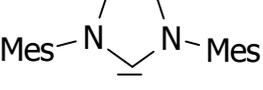
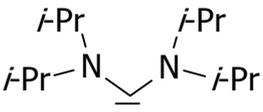
Diese Methode stellt eine recht universelle Möglichkeit dar, NHC in Metall-Komplexe einzuführen. Im Bezug auf die Substituenten unterliegt man, falls das entsprechende 1,3-Di-R-imidazolidiniumsalz zugänglich ist, keinerlei Beschränkungen. Neben gesättigten NHC lassen sich auf diese Weise auch *N*-heterocyclische Sechsringcarbene,^[151] sowie offenkettige Bis(dialkylamino)-carbene^[142,152] in Metall-Komplexe einführen.

2.4.2 Charakterisierung der gesättigten NHC

Einen guten Hinweis auf die σ -Donorstärke bzw. die Basizität freier Carbene geben die Verschiebungen der Carbenkohlenstoff-Signale im ^{13}C -NMR. Die Signale liegen immer in sehr tiefem Feld und lassen sich damit einfach charakterisieren und zuordnen. Wie schon erwähnt, haben die Substituenten am Stickstoff der NHC nur sehr geringen Einfluss auf die elektronischen Eigenschaften der Carbenkohlenstoff-Atome. Dementsprechend liegen die Signale der ungesättigten NHC in einem engen Bereich um $\delta = 211$ ppm (Im Fall von **1a** sind es $\delta = 211.4$ ppm,^[13] von **1f**: $\delta = 210.1$ ppm^[19]). In etwas tieferem Feld bei etwa $\delta = 236$ ppm liegen die Signale für die Carbenkohlenstoff-Atome sowohl für die gesättigten Sechsringcarbene^[151] als auch die offenkettigen Carbene mit vergleichbarer Gerüststruktur. Die Carbenkohlenstoff-Signale für die gesättigten analogen 1,3-Di-R-imidazolidin-2-ylidene sind noch weiter tieffeldverschoben bei etwa $\delta = 244$ ppm zu detektieren.^[153] Mit $\delta = 255.5$ ppm bildet das von Alder gefundene Bis(*N,N*-diisopropylamino)carben bisher die Obergrenze. Bei den offenkettigen Bis(*N,N*-dialkylamino)carbenen ist die strikte Trennung von sterischen und elektronischen Eigenschaften nicht mehr gewährleistet. Die

^{13}C -NMR-Verschiebungen der verschiedenen Carbentypen sind in Tabelle 2-11 zusammengefasst.

Tabelle 2-11: ^{13}C -NMR-Verschiebungen der Carbenkohlenstoffe verschiedener freier Carbentypen.

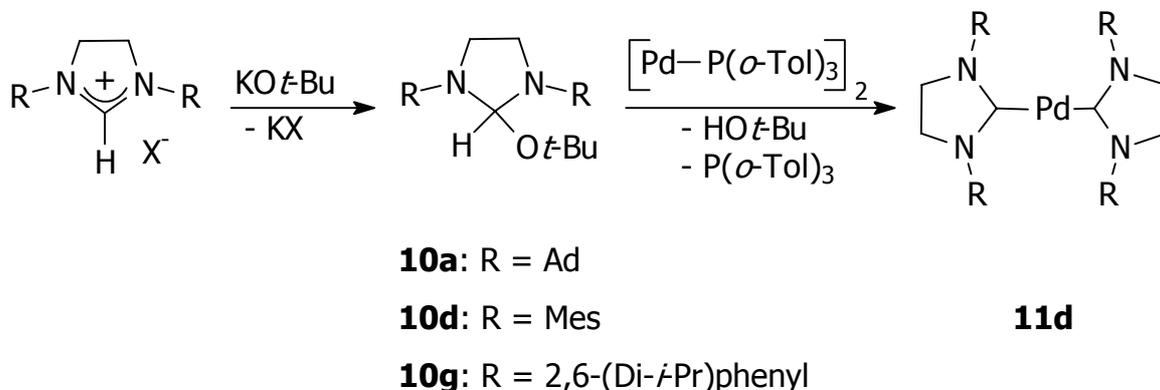
Carben	Verschiebung des Carben-Kohlenstoff-Atoms
	211.4 ppm
	236.2 ppm
	236.8 ppm
	244.5 ppm
	255.5 ppm

Sollte es also möglich sein, 1,3-Di-R-imidazolidin-2-ylidene als Liganden an Palladium(0) einzuführen, so wäre nach Variation des sterischen Anspruchs auch das Spektrum bezüglich der σ -Donorfähigkeit dieser Ligandenklasse annähernd ausgeschöpft.

2.4.3 Synthese der gesättigten Bis(NHC)palladium(0)-Komplexe

Die in Kapitel 2.4.1 beschriebenen Alkoholataddukte wurden zur Synthese von homoleptischen gesättigten NHC-Komplexen des nullwertigen Palladiums eingesetzt. Neben den bekannten Alkoholataddukten ^[136-139] des 1,3-Dimesitylimidazolidiniumchlorids **10d** und des 1,3-Bis[(2,6-diisopropyl)phenyl]imidazolidiniumchlorids **10g** wurde außerdem versucht, das

Alkoholataddukt **10a** von 1,3-Diadamantylimidazolidiniumchlorid zu synthetisieren. 2.8 eq 1,3-Di-R-imidazolidiniumsalz werden dazu in THF suspendiert und mit einer äquimolaren Menge Kalium-*tert*-butanolat in THF versetzt. Man beobachtet ein langsames Aufklaren und nach 30 bis 60 Minuten erhält man eine aufgrund des entstandenen Kaliumchlorids leicht trübe THF-Lösung die direkt weiter umgesetzt werden kann. Gibt man ein Äquivalent des gelben Palladium-Komplexes **5a** als Feststoff langsam zu, so beobachtet man im Fall von **10d** und **g**, dass sich die ursprünglich milchige Lösung schlagartig leuchtend orange verfärbt (Schema 2-20). Um eine quantitative Umsetzung zu erhalten, gibt man Toluol zu der Lösung zu und erhitzt die Reaktionsmischung anschließend für eine Stunde unter Rückfluss auf 80 °C, wobei eine Farbvertiefung zu beobachten ist. Nach weiterem Rühren bei Raumtemperatur über Nacht wird das Lösungsmittel abgezogen, der orangerote Feststoff in wenig *n*-Hexan aufgenommen und vom entstandenen Kaliumchlorid abfiltriert. Die Mutterlauge wird auf -30 °C gekühlt, um durch weitere Kristallisation von **10d** und **g** Ausbeuteverluste zu minimieren.

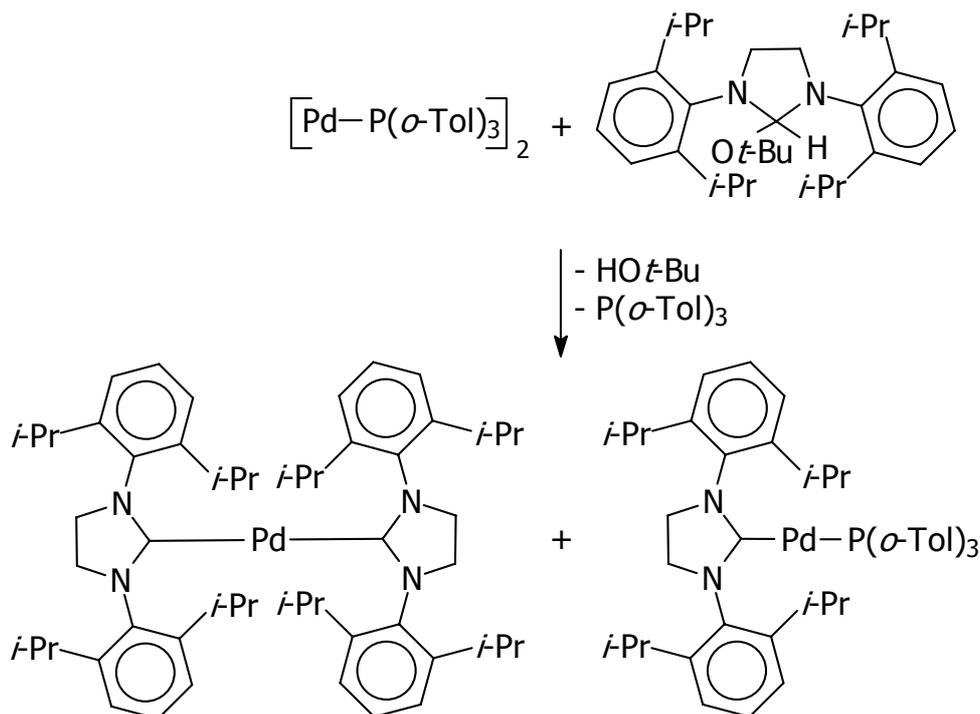


Schema 2-20: Darstellung gesättigter homoleptischer Bis(NHC)palladium(0)-Komplexe.

Im Fall von **10a** beobachtet man nach Zugabe der Palladiumvorstufe keine Farbveränderung, und die NMR-Daten deuten darauf hin, dass die gewünschte Reaktion nicht stattgefunden hat. Vielmehr zeigten weitere Untersuchungen, dass es schon bei der Bildung des Alkoholataddukts zu unerwünschten Nebenreaktionen kommt. So beobachtet man im ¹H-NMR-Spektrum neben den erwarteten Signalen zusätzlich ein Signal bei δ = 8.44 ppm mit einer Intensität von etwa 0.8. Das annähernd gleiche Spektrum erhält man, wenn man versucht,

das freie NHC über die "Ammoniakroute" darzustellen. Von der chemischen Verschiebung her könnte man das neue Signal für das Signal des Protons des unreaktierten 1,3-Di-R-imidazolidinium-Salzes halten. Dieses erscheint jedoch bei $\delta = 8.15$ ppm, und außerdem ist der erhaltene Feststoff anders als die 1,3-Di-R-imidazolidinium-Salze in *n*-Hexan löslich. Denkbar wäre auch eine reduktive Dimerisierung unter Ausbildung einer Einfachbindung mit jeweils noch einem Wasserstoff am C1-Atom. Doch auch diese Annahme konnte mit dem Massenspektrum der Substanz nicht in Einklang gebracht werden. Das entstandene Produkt ist auf jeden Fall nicht das Alkoholat oder das freie NHC und reagiert dementsprechend nicht mit der Palladiumvorstufe **5a**.

Bei Einsatz von **10g** läuft die Reaktion wie erwünscht ab, doch bei der Kristallisation erhält man zum einen nur sehr geringe Ausbeuten, zum anderen erkennt man schon rein optisch, dass es sich um ein Gemisch aus zwei Produkten handelt, von denen das eine leuchtend grün, das andere leuchtend rot ist. Es ist anzunehmen, und konnte auch durch ^{31}P -NMR-Spektren untermauert werden, dass sich neben dem Bis(NHC)-Komplex auch noch ein gemischtsubstituierter NHC-Phosphan-Komplex gebildet hat (Schema 2-21). Dies erscheint vor allem deshalb wahrscheinlich, weil exakt dieser Komplex kurze Zeit später von *Cloke* beschrieben wurde.^[141] Aufgrund der geringen Ausbeute und der extremen Licht-, Luft- und Feuchtigkeitsempfindlichkeit der beiden Produkte gelangen jedoch Trennung und Charakterisierung nicht.



Schema 2-21: Vermutete Reaktion bei Einsatz von **10g**.

Verwendet man **10d** als Alkoholataddukt, so entsteht ausschließlich der gewünschte orangeleuchtende Bis(NHC)-Komplex **11d**. Die bei der Aufarbeitung erhaltenen Kristalle waren für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet (Abbildung 2-11).

Der C-Pd-C-Winkel beträgt 174.02° . Die Bindungslänge C-Pd beträgt 1.992 bzw. 2.004 Å und ist damit kürzer als in allen anderen bisher geschilderten Palladium(0)-Komplexen. Dies ist vor allem in sofern bemerkenswert, als die Substituenten am NHC sterisch sehr anspruchsvoll sind. Da aber bisher noch keine anderen gesättigten Bis(NHC)palladium(0)-Komplexe bekannt sind, lässt sich kein aussagekräftiger Vergleich anstellen. Die Phenylringe der Substituenten stehen annähernd senkrecht zu den Imidazolidinium-Fünfringen ($82^\circ - 95^\circ$). Die Fünfringe selbst sind aufgrund der fehlenden Doppelbindung nicht planar, sondern um etwa 6° über die Stickstoff-Atome geknickt und wie erwartet zueinander verdreht. Deswegen ist der N-C-N-Winkel mit 106.2 bzw. 106.7 Å aufgeweitet gegenüber den Komplexen **7** mit ungesättigten NHC. Wichtige Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 2-12 zusammengefasst.

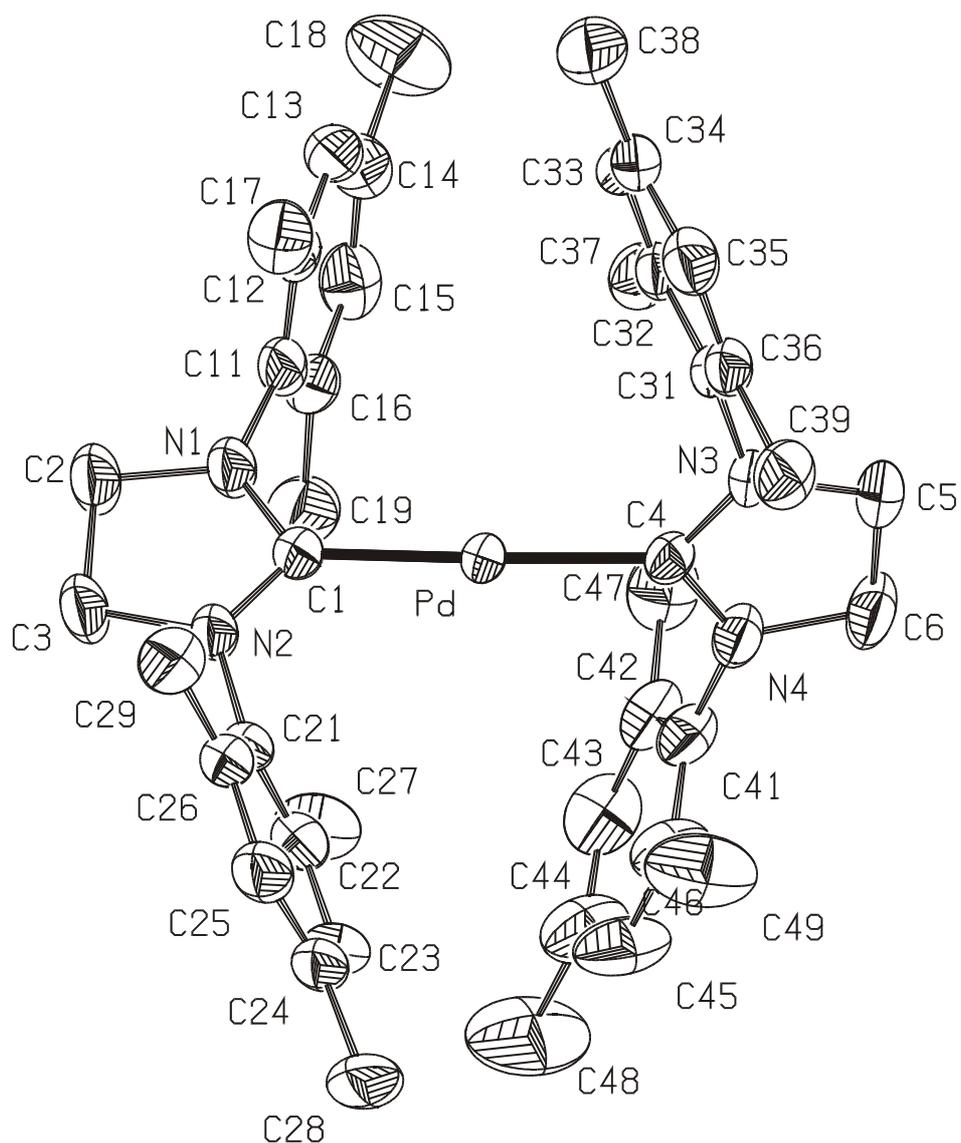


Abbildung 2-11: ORTEP-Darstellung ^[133] der Molekülstruktur von **11d** im Festkörper. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Die Wasserstoffatome sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Tabelle 2-12: Ausgewählte Bindungslängen und –winkel von **11d**.

Bindung	Abstand [Å]	Gruppe	Winkel [deg]
Pd-C1	1.992(4)	C1-Pd-C4	174.02(15)
Pd-C4	2.004(4)	Pd-C1-N1	124.8(3)
N1-C1	1.345(5)	Pd-C1-N2	129.0(3)
N1-C2	1.479(6)	N1-C1-N2	106.2(3)
N1-C11	1.434(5)	C1-N2-C3	114.1(3)
N2-C1	1.346(5)		
N2-C3	1.481(5)		
N2-C21	1.429(5)		
C2-C3	1.532(6)		

¹³C-NMR-spektroskopisch beobachtet man, wie vorausgesagt, eine sehr starke Tieffeldverschiebung des Signals des Carbenkohlenstoff-Atoms auf $\delta = 218.6$ ppm. Das sind noch einmal 32 ppm tiefer als beim Komplex **7d** mit entsprechendem ungesättigtem NHC. Auch ansonsten kann man deutliche Unterschiede zwischen **11d** und **7d** beobachten. Während der beigefarbene Komplex **7d** verhältnismäßig luft- und feuchtigkeitsstabil ist, zersetzt sich das leuchtend orange **11d** als Feststoff schon bei Anwesenheit kleinster Spuren von Luft und Feuchtigkeit. Sogar in der Glovebox beobachtet man bei Raumtemperatur langsame Zersetzung. Wie sich später herausstellen sollte, zersetzt sich **11d** auch lichtinduziert (siehe Kapitel 2.5.2). So kann **11d** nur bei -30 °C im Dunkeln über längere Zeit gelagert werden. Diese Eigenschaften erschweren den Einsatz von **11d** als Katalysator. Zum einen müssen sämtliche Substrate und Lösungsmittel besonders sorgfältig entgast bzw. von Feuchtigkeit befreit werden, zum anderen lässt sich **11d** natürlich nicht wie die Komplexe **7** und **9** an Luft einwiegen. So wurden auch in keiner der untersuchten C-C-Kupplungsreaktionen, sei es *Stille*-, *Suzuki*- oder *Negishi*-Kreuzkupplung, Umsätze erzielt. Man beobachtet sofort nach Zusammengeben der Substrate mit dem Katalysator die Abscheidung von Palladiumschwarz.

Dieser Mangel an Reaktivität lässt sich mit zwei Argumenten begründen:

- Sterische Effekte, d.h. die Alkylsubstituenten am Stickstoff würden durch die lineare Koordination zu nah aneinander geraten. Da von den entsprechenden NHC-Komplexen allerdings bekannt ist, dass sich die beiden Fünfringe nahezu 90° zueinander verdrehen, und so auch sterisch extrem anspruchsvolle Substituenten wie Adamantylreste toleriert werden, kann der sterische Aspekt eigentlich nicht ausschlaggebend sein.
- Elektronische Effekte: Von den verschiedenen NHC-Komplexen des nullwertigen Palladiums ist bekannt, dass mit steigender Basizität / σ -Donorfähigkeit der Liganden die Stabilität der Bis(NHC)-Komplexe abnimmt. So sind die 1,3-Di-R-imidazolin-2-yliden-Komplexe sehr stabil, während der entsprechende 1,3-Di-R-imidazolidin-2-yliden-Komplexe **11d** gegen Licht, Luft und Feuchtigkeit extrem empfindlich ist. Mit der relativ geringen Elektronenaffinität von Palladium(0) lässt sich schließlich die geringe Bindungstendenz von starken σ -Donoren wie den Bis(dialkylamino)carbenen erklären (Abbildung 2-12).

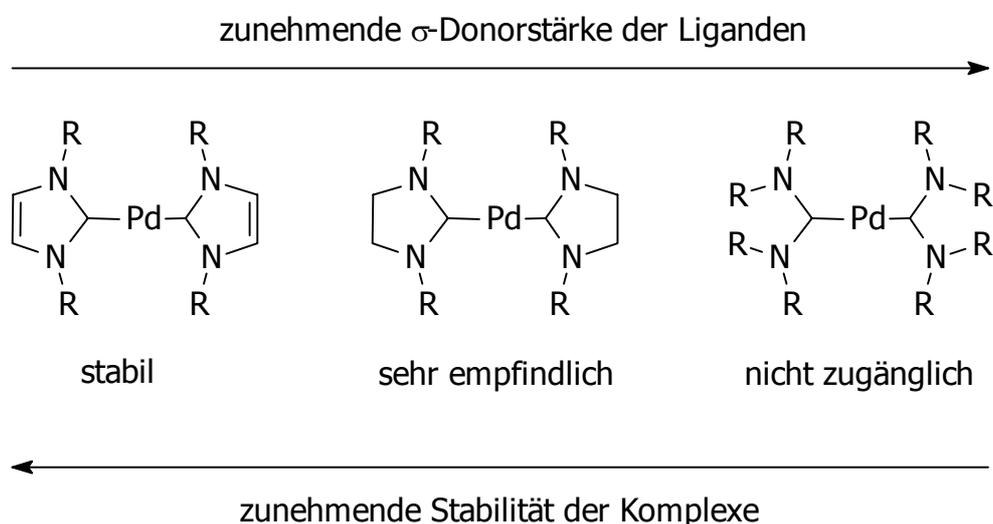


Abbildung 2-12: Änderung der Stabilität von Carbenpalladium(0)-Komplexen mit steigender σ -Donorfähigkeit der Carbenliganden.

Damit ist das Spektrum bezüglich *N*-heterocyclischer Carbene an Palladium(0) sowohl, was sterischen Anspruch betrifft, als auch, was die Donorstärke der Liganden angeht, ausgeschöpft.

In Kapitel 3 werden die schwereren Homologen der NHC, die *N*-heterocyclischen Silylene (NHS), hinsichtlich ihrer Bindungseigenschaften untersucht und mit den NHC verglichen.

2.5 Lumineszenzuntersuchungen

Im Rahmen der Untersuchungen an Bis(NHC)palladium(0)-Komplexen fielen bei einigen Verbindungen (im speziellen **7a** und **11d**) ihre besonders kräftigen und leuchtenden Farben auf. Bestrahlt man diese beiden Komplexe mit handelsüblichen UV-Lampen, wie man sie zur Bestrahlung von GC-Platten verwendet (Wellenlänge: 365 nm), so stellt man fest, dass **7a** und **11d** tatsächlich fluoreszieren. Fluoreszenzphänomene kann man bei vielen Metall-Komplexen beobachten; dabei spielen Carbenliganden im Allgemeinen und *N*-heterocyclische Carbenliganden im Speziellen bisher allerdings nur eine untergeordnete Rolle.^[154-160] Auch Beispiele mit Palladium als Zentralmetall sind noch rar.^[161] Durchforstet man die Literatur allerdings nach dem zu Palladium(0) isovalenzelektronischen Analogon Gold(I), so wird man schnell fündig.^[159,160,162,163] Das liegt vermutlich an der Eigenschaft des einwertigen "closed shell" Metalls schwache Gold-Gold-Wechselwirkungen auszubilden. Berechnungen zeigen dabei Bindungsenergien zwischen 7 und 11 kcal/mol, die im Bereich der Bindungsenergien von Wasserstoffbrücken liegen.^[164,165] Dementsprechend liegen auch die Bindungsabstände der Goldzentren unter denen reiner *van der Waals*-Abstände, die etwa 3.6 Å betragen würden.^[166-168] In einem Beispiel ordnen sich Gold(I)-1,3-Dimethylbenzimidazol-2-ylidene in der Form an, dass es einerseits zu spinverbotenen Gold-Gold-Übergängen kommt und andererseits die π -Systeme der Benzimidazolringe miteinander wechselwirken (Abbildung 2-13).^[159]

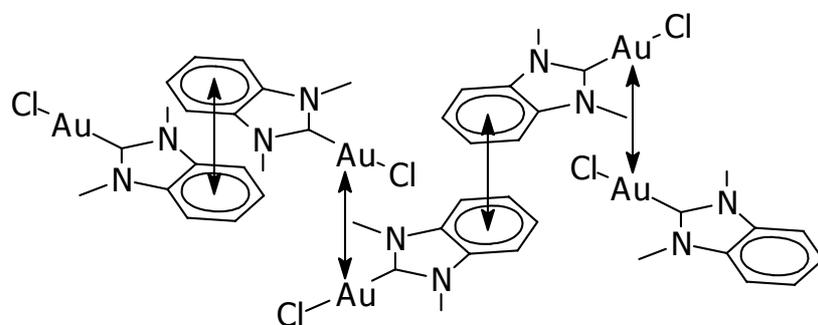


Abbildung 2-13: Lumineszenzerzeugende Wechselwirkungen bei Gold(I)-NHC-Komplexen (Gold-Gold-Abstand: 3.1664 Å, Ring-Ring-Abstand: 3.45 Å).^[159]

Diese Interaktion zwischen den Metallzentren kann man zwar auch bei Platin-Komplexen beobachten,^[169] für Palladium ist sie aber untypisch. Auch eine genauere Betrachtung der Kristallstrukturen von **7a** und **11d** zeigt, dass hier aufgrund der extrem ausladenden Liganden die Palladium-Palladium-Abstände größer als 10 Å sind^[170,171] und damit Wechselwirkungen zwischen den Metallzentren ausgeschlossen werden können.

Andere Gründe für Lumineszenz von Metall-Komplexen sind Wechselwirkungen mit Lösungsmittelmolekülen.^[172] Hierbei sind die Komplexe in reiner Form farblos und erhalten durch Kontakt mit geringen Mengen Lösungsmittel ihre Farbe und Lumineszenz. Dieses Phänomen könnte für die Lumineszenz von **11d** verantwortlich sein: Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum hat der Komplex seine typische orange leuchtende Farbe und wird nach mehreren Tagen in der Glovebox farblos. Unter Umständen sind also nur die letzten Lösungsmittelreste verdunstet und haben den reinen Komplex in farbloser Form gebildet. Wäre dies der Fall, so müsste diese Farbveränderung allerdings reversibel sein und sich der orange Komplex durch Zugabe von Lösungsmittelspuren zurückgewinnen lassen. Dies ist jedoch nicht der Fall, und so erscheint es viel wahrscheinlicher, dass sich **11d** lichtinduziert zersetzt hat.

Durch Kreuzvergleich mit anderen Metallen bzw. Liganden zeigt sich, dass die Lumineszenz anscheinend im Bereich der Palladium(0)-Carbenkohlenstoff-Bindung erzeugt wird. Dieselben Liganden an anderen Metallen führen zu keinerlei Lumineszenz, und umgekehrt zeigt auch **9d** gegenüber **7a** keinerlei Lumineszenz, obwohl hier nur ein Ligand durch Phosphan ersetzt wurde. Erste theoretische Berechnungen ergeben, dass unter der Annahme zueinander senkrecht stehender NHC-Liganden bei Palladium(0) ein "Charge-Transfer" vom Metall auf das Carben (MLCT) durch Licht mit einer Wellenlänge von etwa 350 nm angeregt werden sollte.^[173] Betrachtet man die experimentellen Daten, so stehen zum einen die NHC tatsächlich mehr oder weniger senkrecht zueinander, zum anderen zeigen folgende Untersuchungen (siehe Kapitel 2.5.1 und 2.5.2), dass auch die beobachtete Anregungswellenlänge in diesem Bereich liegt. Im folgenden wurden **7a** und **11d** sowohl als Feststoff als auch in Lösung (*n*-Hexan) in einem Lumineszenzspektrometer bezüglich maximaler Anregungswellenlänge λ_{exc} und

maximaler Emissionswellenlänge λ_{em} untersucht. Des Weiteren wurde untersucht, ob es durch Lichtanregung zur Komplexersetzung kommt.

2.5.1 Lumineszenz von Bis(1,3-diadamantylimidazolin-2-yliden)palladium(0)

Eine Probe der frisch dargestellten Verbindung **7a** wurde unter Schutzgas in den Probenbehälter abgefüllt und sofort vermessen. Für die untersuchte Anregungswellenlänge wurde der Bereich von 300-420 nm abgescannt und $\lambda_{em} = 490$ nm als Detektionswellenlänge verwendet. Der Emissionswellenlängenbereich wurde, unter Einstrahlung mit $\lambda_{exc} = 334$ nm, von 430-620 nm untersucht. Das Anregungsmaximum bei 334 nm und das Emissionsmaximum bei 490 nm wurden durch sukzessives Optimieren von Anregungs- und Emissionsmaximum gefunden (mehr zur Systematik der Messung in Kapitel 2.5.2, Seite 99). Dabei fällt auf, dass die Anregung des Moleküls weitgehend unabhängig von der eingestrahlten Wellenlänge ist. Dafür liefert das Emissionsspektrum ein definiertes Maximum, was auf einen definierten Strahlungsübergang schließen lässt (Diagramm 2-4).

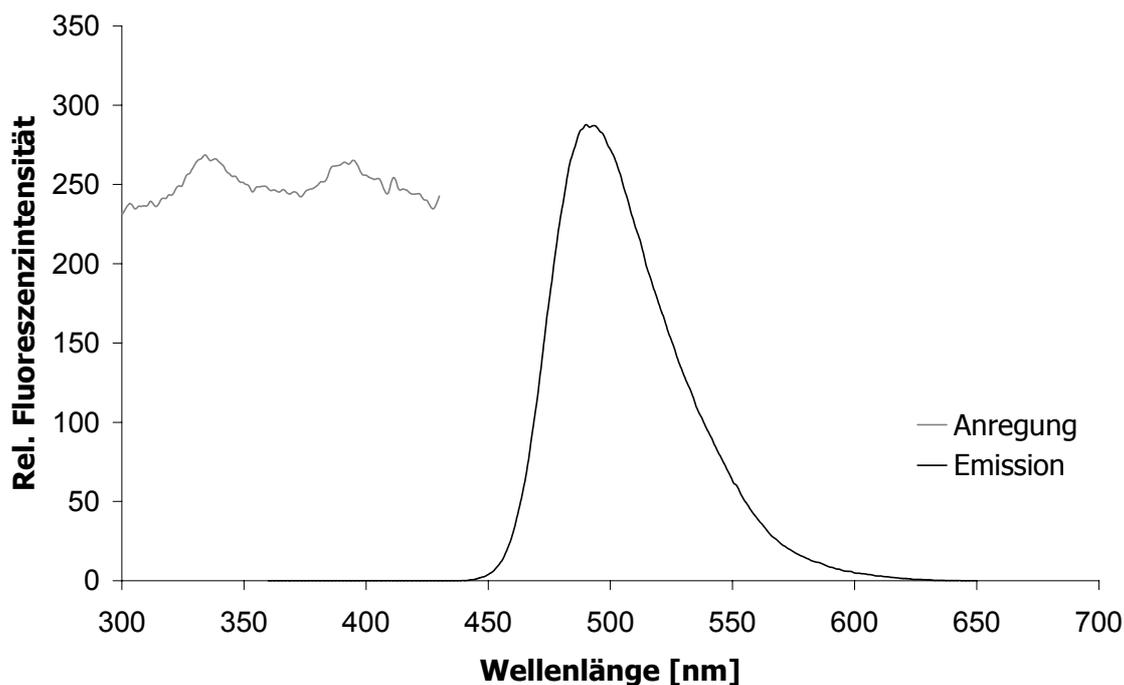


Diagramm 2-4: Anregungsspektrum ($\lambda_{\text{em}} = 490 \text{ nm}$) und Emissionsspektrum ($\lambda_{\text{exc}} = 334 \text{ nm}$) von **7a** als Feststoff.

Um zu untersuchen, ob durch kontinuierliche Bestrahlung mit der maximalen Anregungswellenlänge $\lambda_{\text{exc}} = 334 \text{ nm}$ **7a** photoinduziert abgebaut wird, wurde ein und dieselbe Probe nach verschiedenen Bestrahlungszeiten vermessen. Würde der Komplex zersetzt, so müsste mit der Zeit die relative Fluoreszenzintensität abnehmen. Die in Diagramm 2-5 gezeigte Abnahme der Intensität liegt allerdings im Rahmen der Messgenauigkeit der Spektren, so dass **7a** stabil gegenüber Lichteinwirkung zu sein scheint.

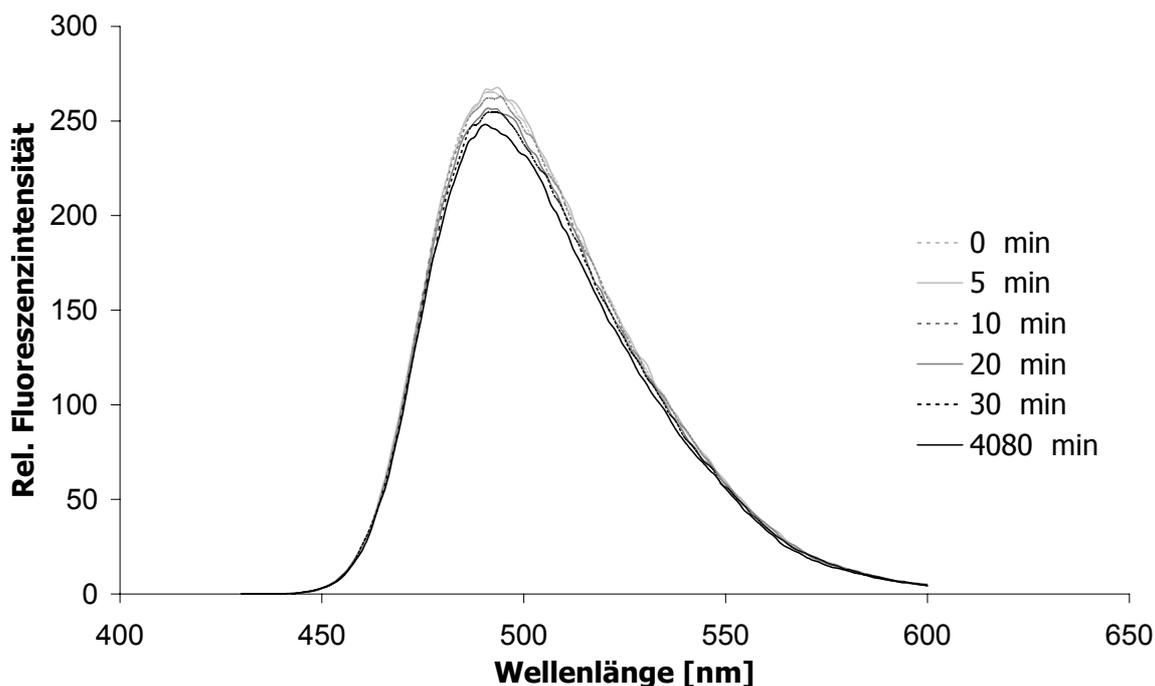


Diagramm 2-5: Untersuchung der Auswirkung von Bestrahlungsdauer (mit der maximalen Anregungswellenlänge $\lambda_{\text{exc}} = 334 \text{ nm}$) auf **7a**.

Obwohl sich **7a** nur schlecht in *n*-Hexan löst, beobachtet man bei Löslichkeitsuntersuchungen eine hellgelbe Verfärbung des *n*-Hexans. Es sind also für Lumineszenzmessungen ausreichende Mengen **7a** in Lösung gegangen. Andere Lösungsmittel, wie z. B. Toluol oder THF, in denen sich der Komplex besser lösen würde, weisen selbst Fluoreszenz in den untersuchten Wellenlängenbereichen auf und würden so die Messungen verfälschen. Auffällig ist die Tatsache, dass die Fluoreszenz in Lösung deutlich geringer ist als im Feststoff. Diese Beobachtung lässt sich gut mit den vermuteten MLCT-Übergängen vereinen, da deren Intensität proportional zur Konzentration der Probe ist. Die Ergebnisse der Messung sind in Diagramm 2-6 aufgezeichnet.

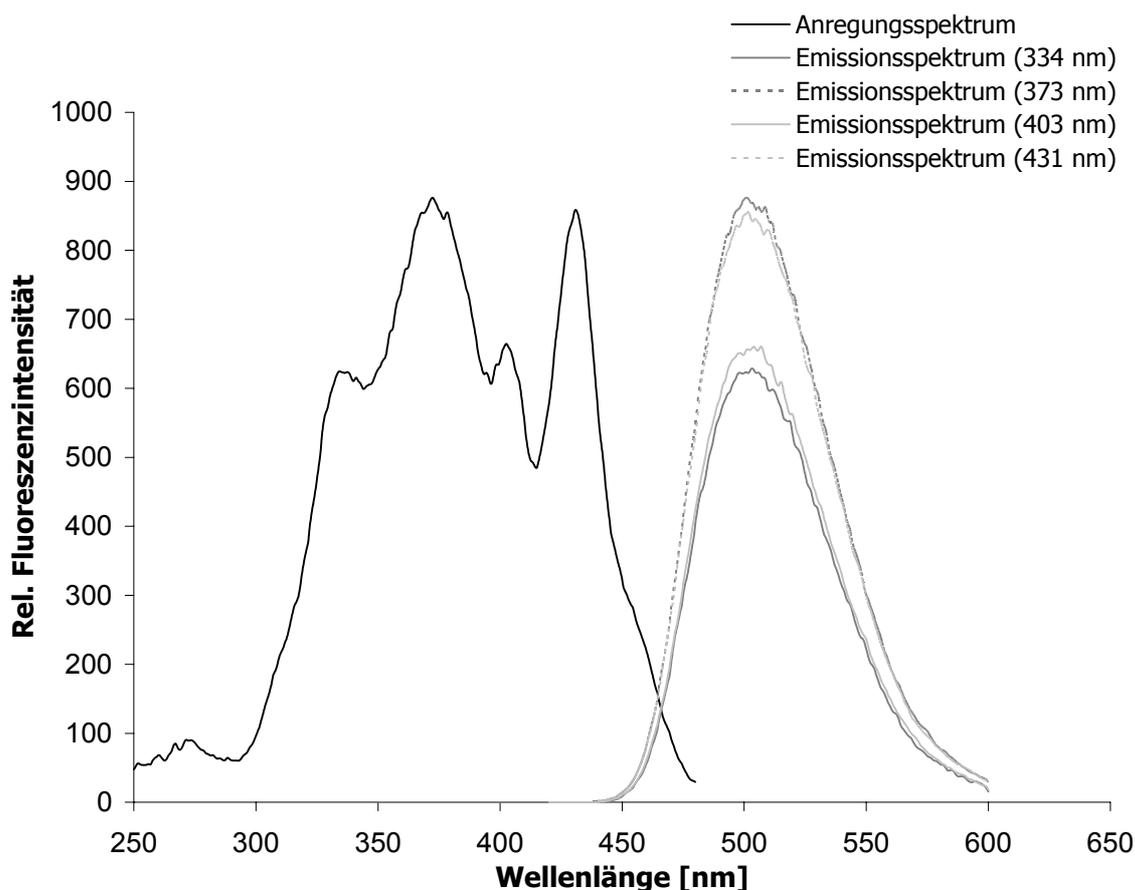


Diagramm 2-6: Anregungsspektrum ($\lambda_{em} = 501.5$ nm) und Emissionsspektren von **7a**, gelöst in *n*-Hexan.

Anders als im Feststoff kristallisieren sich in *n*-Hexanlösung vier definierte Anregungsmaxima heraus, die allerdings immer zu einer Emission bei gleicher Wellenlänge (501.5 nm) führen. Die relative Fluoreszenzintensität ist am größten, wenn Licht mit der Wellenlänge 373 nm bzw. 431 nm eingestrahlt wird. Die beiden weiteren Maxima bei 334 nm und 403 nm führen zu einer geringeren Emission. In diesem Zusammenhang ist interessant, dass die beiden schwächeren Maxima auch schon im Feststoff zu beobachtende Anregungswellenlängen sind, während bei 373 nm und 431 nm im Feststoff keine Maxima zu beobachten sind. Die größere Emissionswellenlänge in Lösung spricht dafür, dass es zu strahlungsfreien Energieübergängen zwischen Komplex und Lösungsmittel kommt. Der Vergleich zwischen Lösung und Feststoff ist in Tabelle 2-13 zusammengefasst.

Tabelle 2-13: Zusammenfassung der maximalen Anregungs- und Emissionswellenlängen für **7a** als Feststoff und in Lösung.

	Max. Anregungswellenlänge [nm]	Max. Emissionswellenlänge [nm]
7a (Feststoff)	334	490
7a (in <i>n</i> -Hexan)	334, 373, 403, 431	501.5

2.5.2 Lumineszenz von Bis(1,3-dimesitylimidazolidin-2-yliden)palladium(0)

Die Handhabung von **11d** für Lumineszenzuntersuchungen erweist sich als deutlich schwieriger, als das für **7a** der Fall ist. Zum einen ist der Komplex deutlich luft- und feuchtigkeitsempfindlicher als **7a**, zum anderen bestätigt sich der Verdacht auf lichtinduzierte Zersetzung (siehe unten). Dementsprechend ist es hier besonders wichtig, frisch synthetisierten Komplex zu verwenden oder aber den Komplex vorher im Tiefkühlfach der Glovebox dunkel zu lagern. Auch das Abfüllen in den Probenbehälter erfolgt, anders als bei **7a**, in der Glovebox. Für die Flüssigproben wurden die Küvetten, die normalerweise nur durch einen Teflonstopfen verschlossen werden, noch zusätzlich mit Parafilm abgedichtet. Trotzdem konnte man bei einigen Messreihen das Eindringen von Luft beobachten. Die dadurch ausgelöste Zersetzung von **11d** lässt sich aber von der lichtinduzierten dadurch unterscheiden, dass sich die Lösung nicht gleichmäßig entfärbt, sondern die Entfärbung erst oben an der Flüssigkeitsschicht beginnt und sich dann mehr oder weniger schnell nach unten fortsetzt. In der ersten Versuchsreihe wurde der orange Feststoff bestrahlt (Diagramm 2-7).

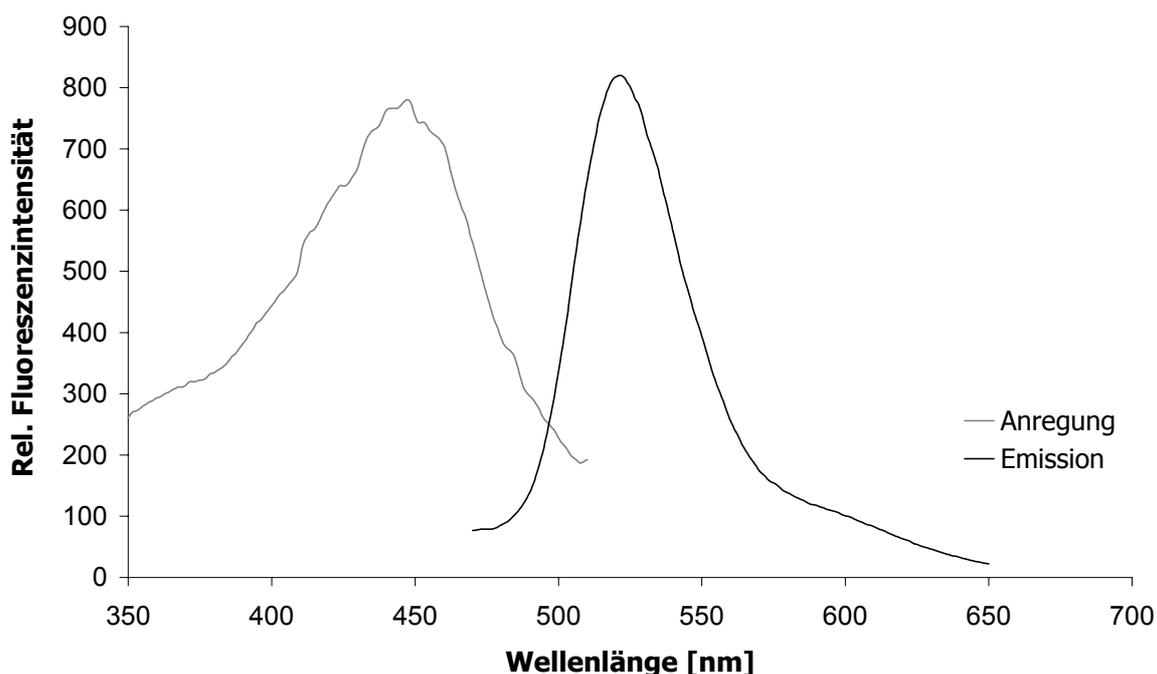


Diagramm 2-7: Anregungsspektrum ($\lambda_{em} = 521.5$ nm) und Emissionsspektrum ($\lambda_{exc} = 447.5$ nm) von **11d** als Feststoff.

Hier lassen sich sowohl ein deutliches Anregungs- als auch Emissionsmaximum ausmachen. Gegenüber **7a** findet sowohl Anregung als auch Emission bei größeren Wellenlängen statt, entsprechend der Farbe der Komplexe (**7a**: leuchtend grün-gelb; **11d**: leuchtend gelb-orange). Auffallend ist, dass bei **7a** der Unterschied zwischen Anregungs- und Emissionswellenlänge $\Delta\lambda = 156$ nm beträgt, während er bei **11d** nur 74 nm beträgt. Das bedeutet, dass bei **11d** wesentlich weniger Energie strahlungsfrei abgegeben wird. Die Fluoreszenzintensität von **11d** ist zwar mit bloßem Auge erkennbar größer als die von **7a**, dennoch kann man diese nicht aus dem Wert der relativen Fluoreszenzintensität herauslesen, da der auch noch von der Menge an Komplex, die sich tatsächlich im Strahlengang befindet bzw. von der Konzentration der Probe abhängt.

Nach dieser Untersuchung wurde die Emissionsintensität in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdauer untersucht. Zu diesem Zweck wurde die Probe kontinuierlich mit der maximalen Anregungswellenlänge 447.5 nm bestrahlt und alle 5 Minuten ein Emissionsspektrum aufgenommen (Diagramm 2-8).

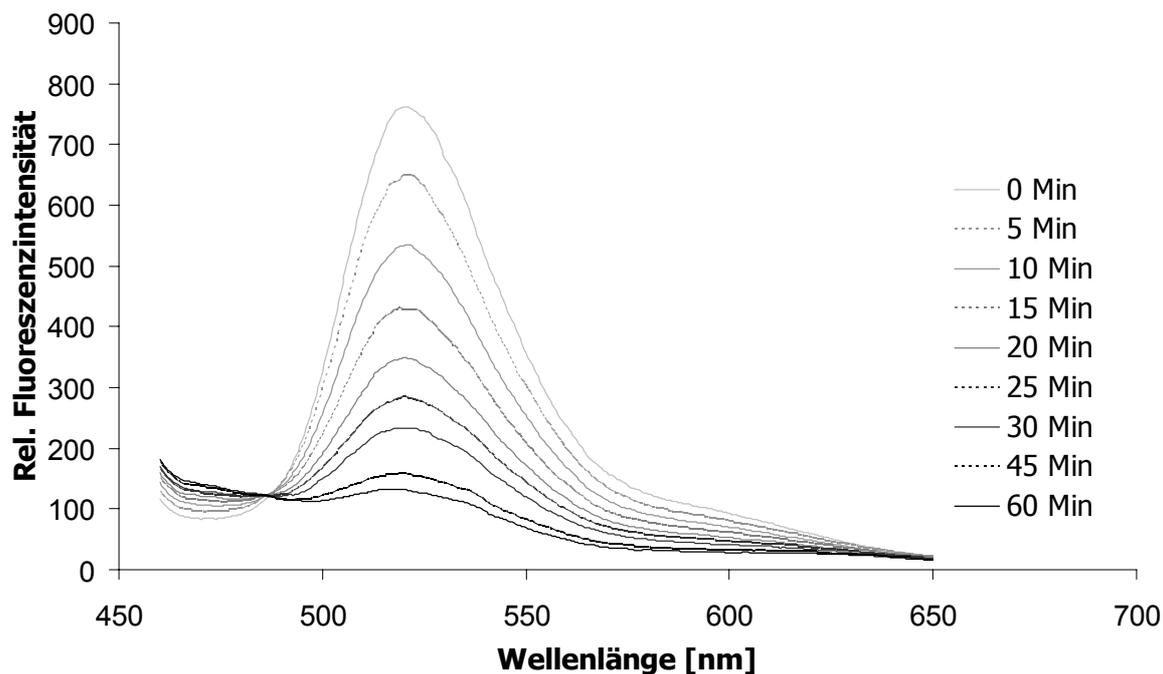


Diagramm 2-8: Untersuchung der Auswirkung von Bestrahlungsdauer (mit der maximalen Anregungswellenlänge $\lambda_{\text{exc}} = 447.5 \text{ nm}$) auf **11d**.

Wie schon vermutet, stellt man, anders als bei **7a**, eine deutliche Abnahme der Emissionsintensität mit der Zeit fest. Dieser Effekt lässt sich schon mit bloßem Auge verfolgen und wurde erstmals bei der mehrtägigen Lagerung des Feststoffs in der Glovebox bei Raumtemperatur beobachtet. In Diagramm 2-9 ist die Abnahme der Emissionsintensität gegen die Zeit aufgetragen. Man sieht eine Abklingkurve, die sich asymptotisch Null nähert, aber zumindest am Anfang nicht gegen $1/x$ abklingt, sondern linear gegen $-x$.

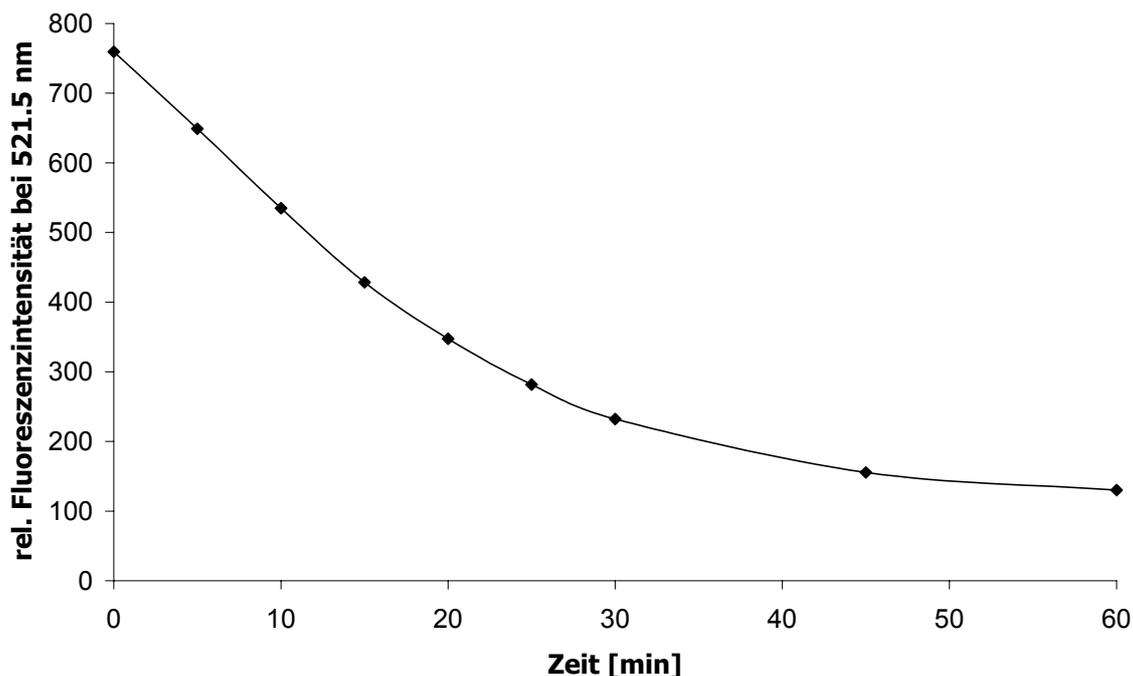


Diagramm 2-9: Abnahme der Emissionsintensität von **11d** in Abhängigkeit der Bestrahlungsdauer.

Eine Lösung von **11d** in *n*-Hexan führt zu einem verhältnismäßig komplizierten Lumineszenzspektrum. Um Anregungs- und Emissionsspektren zu erhalten, muss in den ersten Messungen die maximale Anregungswellenlänge für die Emission bzw. die richtige beobachtete Emissionswellenlänge für das Anregungsspektrum gefunden werden. Dies geschieht normalerweise, indem man ein erstes Emissionsspektrum aufnimmt, wobei man mit 365 nm (entsprechend der UV-Lampen-Wellenlänge mit der das Lumineszenzphänomen zuerst beobachtet wurde) einstrahlt und ein Emissionsspektrum aufnimmt. In den bisherigen Versuchen beobachtete man bei diesen Spektren dann *ein* definiertes Maximum, welches anschließend als beobachtete Emissionswellenlänge für das Anregungsspektrum genommen wurde. Die Maxima aus diesen Spektren können dann zur Kontrolle nochmals als Einstrahlwellenlänge für das Emissionsspektrum verwendet werden. Im vorliegenden Fall ergab die Einstrahlung mit 365 nm jedoch *zwei* Emissionsmaxima, die dann einzeln als beobachtete Wellenlänge für die Anregungsspektren verwendet werden müssen. Auf diese Weise ergab es sich, dass bei einer Beobachtungswellenlänge von 536 nm das entsprechende

Anregungsspektrum zwei Maxima hat (347 nm und 443 nm), wie an der dicken schwarzen Linie in Diagramm 2-10 erkennbar ist. Bei einer Beobachtungswellenlänge von 601 nm, die dem größeren Emissionsmaximum entspricht, erhält man ein Spektrum mit drei Maxima (332 nm, 385 nm und 485 nm), das durch die dicke graue Linie gekennzeichnet ist. Bei allen fünf Anregungswellenlängen nimmt man im Anschluss Emissionsspektren auf. Die durchgezogenen Linien gehören dabei zu den Anregungsmaxima, die bei der beobachteten Emissionswellenlänge von $\lambda_{em} = 536$ nm gefunden wurden, während die gestrichelten Linien zu den Anregungsmaxima bei $\lambda_{em} = 601$ nm gehören. Dementsprechend sind bei den durchgezogenen Linien die Intensitätsunterschiede zwischen den Emissionsmaxima 536 nm und 601 nm geringer. Umgekehrt ist bei den gestrichelten Linien das Maximum bei 536 nm viel geringer ausgeprägt, oder im Fall von $\lambda_{exc} = 485$ nm nicht vorhanden, als das Maximum bei 601 nm.

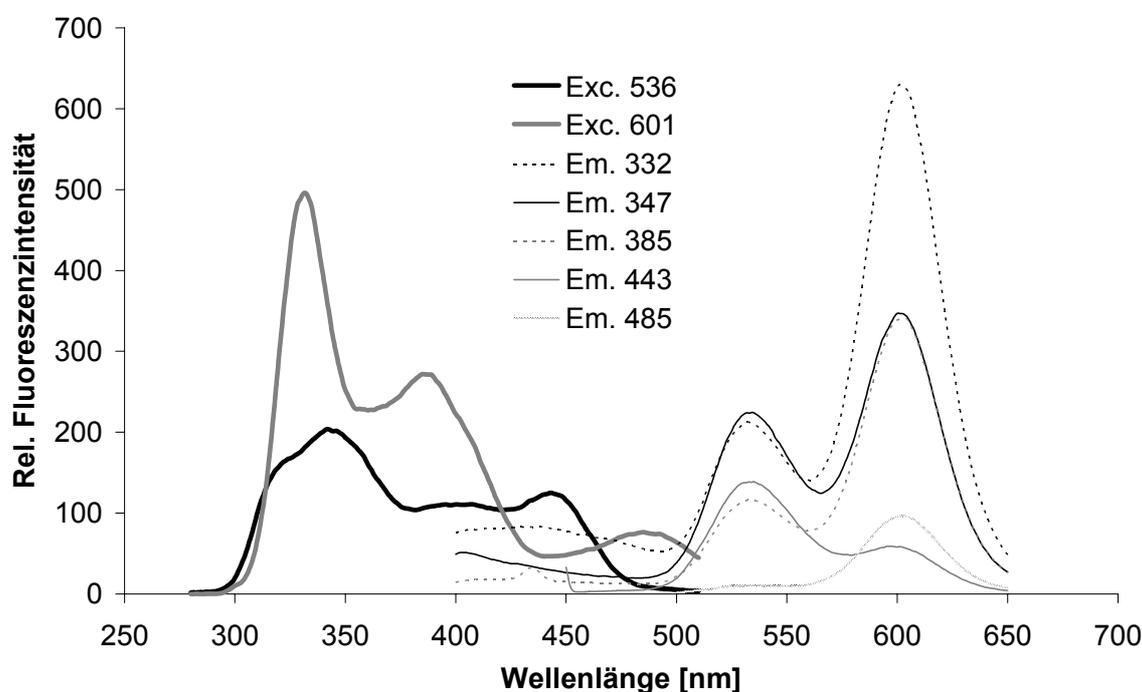


Diagramm 2-10: Anregungsspektren und Emissionsspektren von **11d** in *n*-Hexan.

Der Vergleich zwischen Emission in Lösung und im Feststoff ist in Tabelle 2-14 zusammengefasst.

Tabelle 2-14: Zusammenfassung der maximalen Anregungs- und Emissionswellenlängen für **11d** als Feststoff und in Lösung.

	Max. Anregungswellenlänge [nm]	Max. Emissionswellenlänge [nm]
11d (Feststoff)	447.5	521.5
11d (in <i>n</i> -Hexan)	332, 347, 385, 443, 485	536, 601

2.5.3 Fazit und Ausblick

Bei zwei der neuen NHC-Palladium(0)-Komplexe **7a** und **11d** beobachtet man eine stark ausgeprägte Fluoreszenz bei Bestrahlung mit Licht. Diese Fluoreszenz beobachtet man sowohl im Feststoff als auch, in verminderter Form, in Lösung (*n*-Hexan). Aufgrund der ausladenden Liganden kann eine Wechselwirkung zwischen den Metallzentren, wie sie bei isovalenzelektronischen Gold(I)-Komplexen beobachtet wird, ausgeschlossen werden: Der Palladium-Palladium-Abstand ist in beiden Fällen größer als 10 Å, während er bei den lumineszierenden Gold(I)-Komplexen kleiner als 3.6 Å ist. Erste theoretische Untersuchungen legen den Verdacht nahe, dass die beobachtete Lumineszenz aus "Charge Transfer"-Übergängen vom Metall auf das Carbenkohlenstoff-Atom resultiert. Weitere theoretische Untersuchungen dazu werden zur Zeit von *W. Heringer* durchgeführt.

**Palladium-Komplexe
mit *N*-heterocyclischen
Silylenliganden (NHS)**

3.1 Vorarbeiten

3.1.1 Das freie *N*-heterocyclische Silylen

Silylene sind zweifach koordinierte Siliziumverbindungen mit freiem Elektronenpaar. Als reaktive Zwischenstufen haben sie in der Siliziumchemie eine größere Bedeutung als ihre leichteren Homologen, die Carbene, in der organischen Chemie.^[174,175] Ähnlich wie die Carbene ist auch diese Stoffklasse hochreaktiv, weshalb ihre Isolierung lange Zeit Probleme bereitete. Während stabile Germylene und Stannylene schon lange bekannt waren,^[176] gelang es, das ungesättigte *N*-heterocyclische Silylen (NHS) **12** erst als letztes aus dieser Gruppe 1994 zu isolieren,^[177] drei Jahre nachdem *Arduengo* erstmals von freien NHC berichtet hatte.^[13] Zwei Jahre später gelang es schließlich, auch das gesättigte NHS **13a** darzustellen,^[178] und kurze Zeit später wurde von dem ersten 1,3-Di-*neo*-pentylbenzimidazolin-2-yliden analogen NHS **14** berichtet.^[179]

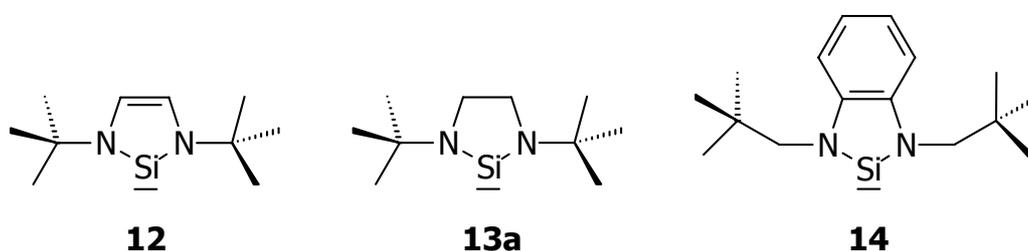
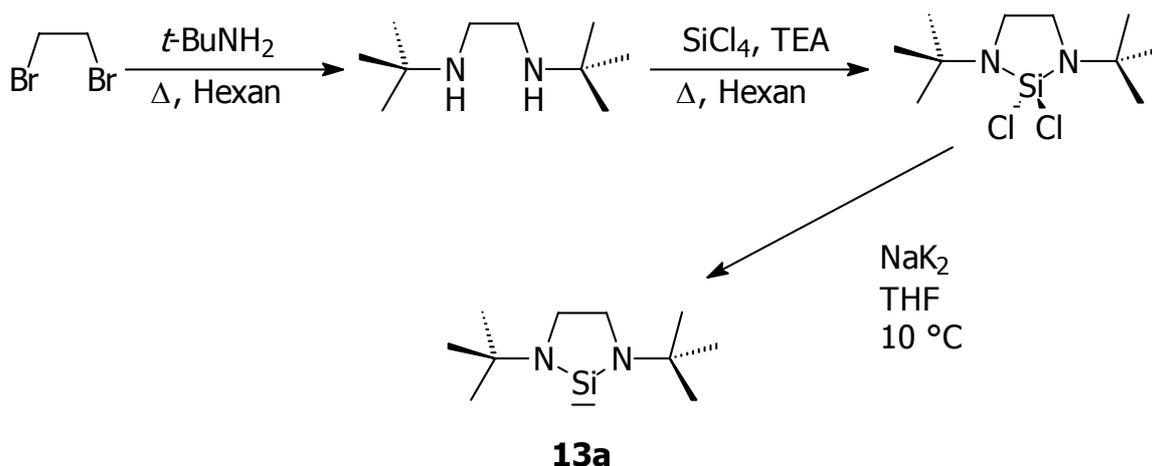


Abbildung 3-1: Bekannte freie *N*-heterocyclische Silylene.

Die Synthese des Kohlenstoff-Rückgrats verläuft ähnlich wie bei den NHC: Im Fall von **12** lässt man Glyoxal mit *tert.*-Butylamin reagieren und erhält auf diese Weise das Diimin. Dieses wird mit metallischem Lithium zum Lithiumdiimin reduziert, gefolgt vom Ringschluss mit Siliziumtetrachlorid. Der entscheidende und schwierigste Schritt ist die anschließende Reduktion zum freien Silylen. Bei den meisten Reduktionsmethoden entstehen Gemische, die nicht aufzutrennen sind. Schließlich erwies sich die Reduktion mit flüssigem Kalium in siedendem THF als Mittel der Wahl, mit dem sich **12** in 80 % Ausbeute darstellen lässt.^[177] Neben der extremen Luft- und Feuchtigkeitsempfindlichkeit stellt vor allem die Gefahr der

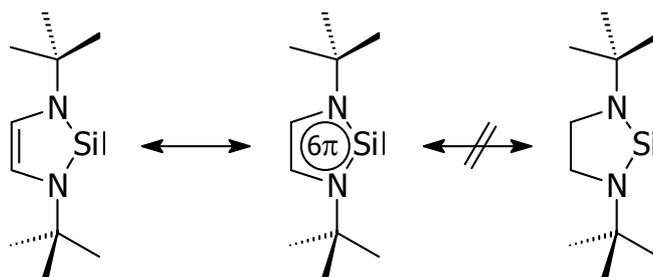
Überreduktion zur vierfach stickstoffsubstituierten Siliziumverbindung ein Problem dar. **12** ist erstaunlich temperaturstabil und kann über Monate als Lösung in Toluol auf 150 °C erhitzt werden.^[177] Dementsprechend lässt sich **12** auch unter vermindertem Druck unzersetzt bei 90 °C destillieren und aufreinigen. Analog dazu verläuft die Synthese von **14**, wobei von dem entsprechenden aromatischen *o*-Diamin ausgegangen wird.^[179]

Die Synthese von **13a** gelingt durch Reaktion von Dibrommethan mit einem Überschuss an *tert*-Butylamin. Das entstandene *N,N'*-Di-*tert*-butylethyldiamin wird durch Zugabe von Triethylamin und Siliziumtetrachlorid zur Dichlorid-Vorstufe umgesetzt. Das Triethylamin (TEA) fängt vermutlich die entstehende Salzsäure ab und ist essentiell für diese Reaktion. Hier hat sich als Reduktionsmethode der Wahl der Einsatz einer Natrium-Kalium-Legierung bei 10 °C erwiesen (Schema 3-1).^[180]



Schema 3-1: Darstellung des freien gesättigten *N*-heterocyclischen Silylens **13a**.

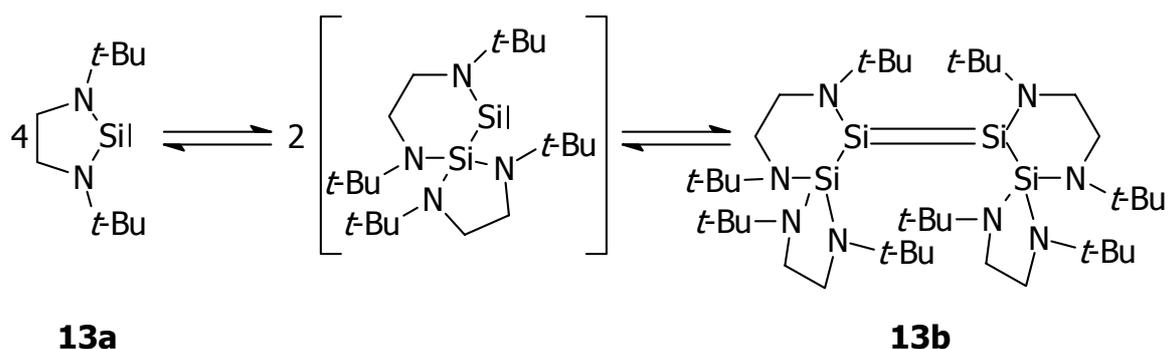
Im Vergleich zum ungesättigten Silylen **12** ist **13a** deutlich instabiler. Die Frage nach dem Grund dafür wird seit Jahren kontrovers diskutiert. Eine These ist, dass **12** durch aromatische Elektronendelokalisation Stabilität gewinnt, was bei **13a** nicht möglich ist (Schema 3-2).



Schema 3-2: Elektronendelokalisation bei **12** im Vergleich zu **13a**.

So zeigen beispielsweise $^1\text{H-NMR}$ -Experimente mit **12**, dass die olefinischen Protonen gegenüber der Dichlorid-Vorstufe um 0.75 ppm tieffeldverschoben sind, entsprechend einem moderaten Ringstrom, wie er bei aromatischer Delokalisierung vorliegt.^[177] *Ab initio*-Rechnungen ergaben, dass es bei Einführung einer $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ -Brücke in ein $(\text{H}_2\text{N})_2\text{Si}$ -Fragment zu einer Stabilisierung um 9 kcal/mol kommt, vermutlich durch elektrostatische Effekte. Fügt man stattdessen eine CH=CH -Brücke ein, so wird das Molekül sogar um weitere 12 kcal/mol stabilisiert. Diese Stabilisierung lässt sich mit einer π -Delokalisierung erklären.^[17] Allerdings ergeben die gleichen Berechnungen für Carbene eine Stabilisierung um 29 kcal/mol, so dass man davon ausgehen kann, dass die Elektronendelokalisation bei Carbenen eine deutlich größere Rolle spielt.

Ein anderer großer Unterschied zwischen **12** und **13a** liegt in einer beobachteten Tetramerisierung. Während **12** als weißer kristalliner Feststoff bei Raumtemperatur unter Schutzgas gelagert werden kann, beobachtet man bei dem ursprünglich farblosen **13a** auch im Feststoff eine langsame Umwandlung zu einem roten Produkt. Wie gezeigt werden konnte, handelt es sich dabei um die Insertion eines Silylens in die N-Si-Bindung eines weiteren Silylens. Zwei dieser entstandenen Aminosilylsilylene können anschließend dimerisieren und das entsprechende Tetramer **13b** bilden.^[181] Während Insertionsreaktionen von Silylenen in Stickstoff-Metall-Bindungen schon vorher bekannt waren,^[182,183] erstaunt bei dieser Reaktion vor allem, dass sie reversibel ist (Schema 3-3).



Schema 3-3: Reversible Umwandlung von **13a** in **13b**.

Dabei findet, wie schon erwähnt, bei Raumtemperatur eine langsame Umwandlung von **13a** in das rote Tetramer **13b** statt. Lagert man **13a** bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$, so kann diese Umwandlung weiter verlangsamt werden. In Lösung (z. B. *n*-Hexan oder C_6D_6) bildet sich **13b** deutlich schneller und hat dann eine tiefrote Farbe. Erhitzt man diese Lösung mehrere Minuten auf $60\text{ }^{\circ}\text{C}$, so findet eine quantitative Umwandlung in das monomere Silylen **13a** statt, erkennbar an einer Entfärbung der Lösung. Diese Umwandlung kann $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch verfolgt werden (Abbildung 3-2).

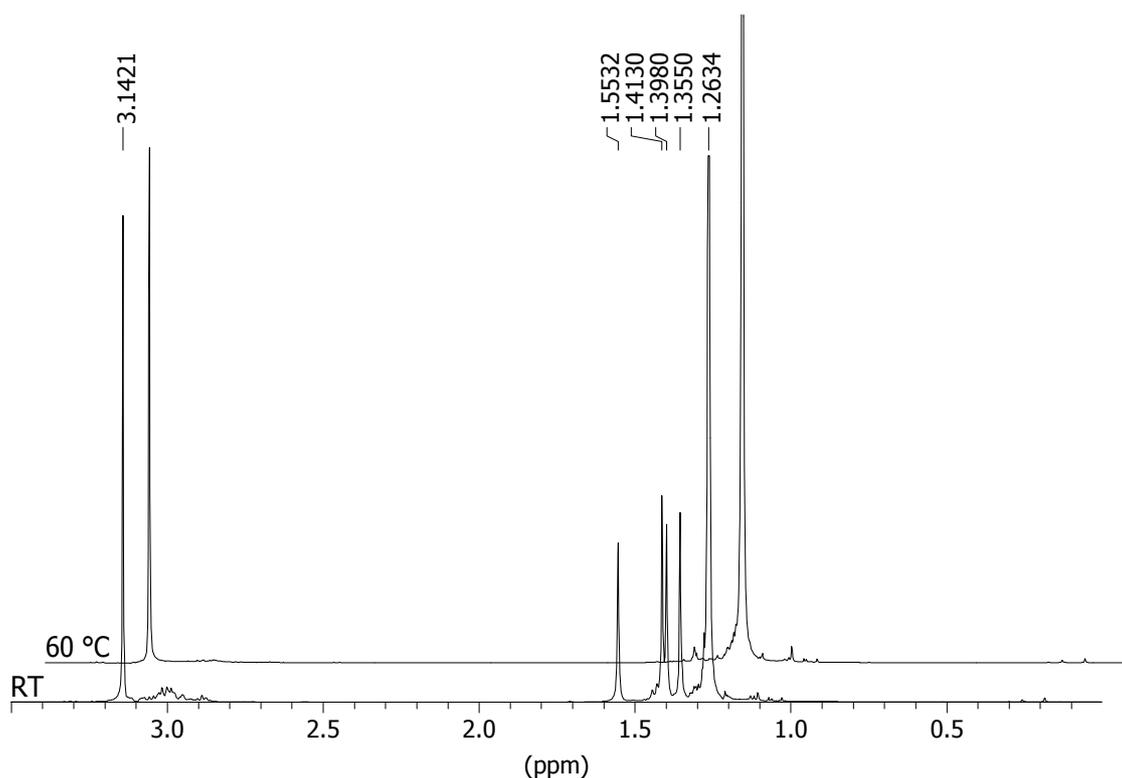


Abbildung 3-2: ¹H-NMR-Spektren von **13b** (bei RT) und **13a** (bei 60 °C).

Während man für die äquivalenten CH₂-Gruppen im Rückgrat von **13a** ein definiertes Singulett bei $\delta = 3.14$ ppm erhält, kann man für die 16 unterschiedlichen Wasserstoffatome im Tetramer ein Multiplett bei etwa $\delta = 3.05$ ppm erkennen. Auch für die *tert.*-Butyl-Gruppen sieht man für das Monomer nur ein Signal bei $\delta = 1.26$ ppm, während im Tetramer dafür vier Signale erscheinen ($\delta = 1.36, 1.40, 1.41$ und 1.55 ppm).

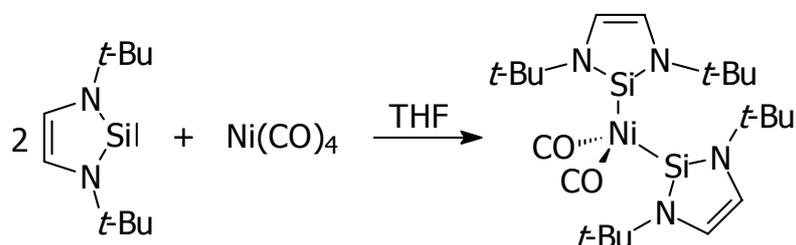
Auf diese Weise lässt sich das freie Silylen kurz vor seiner Verwendung durch Erwärmen generieren. Aber auch das Tetramer kann man direkt in Reaktionen einsetzen. Das im Gleichgewicht stehende Monomer wird dann als Ligand verbraucht und verschiebt so das Gleichgewicht in Richtung **13a**.

3.1.2 Reaktionen der NHS mit Metallen der 8. Nebengruppe

Obwohl mittlerweile schon einige Metall-Komplexe mit NHS bekannt sind, sind gerade Beispiele mit Metallen aus der 8. Nebengruppe immer noch rar.^[184,185,186]

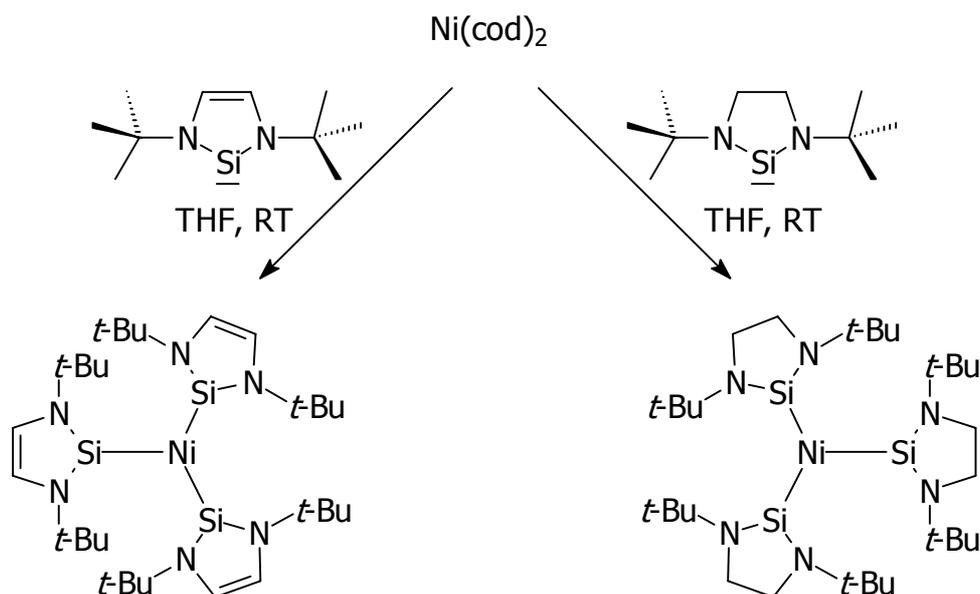
Ein sehr früh publiziertes Beispiel beschreibt einen Nickel(0)-Komplex, der neben

zwei CO-Gruppen zweimal den Liganden **12** trägt und durch Reaktion von $\text{Ni}(\text{CO})_4$ mit **12** dargestellt werden kann (Schema 3-4).^[184]



Schema 3-4: Darstellung des ersten NHS-Nickel-Komplexes.

Das einzige Beispiel dieser Gruppe, bei dem **13a** als Ligand fungiert, ist ebenfalls ein Nickel-Komplex. Dabei lässt man $\text{Ni}(\text{cod})_2$ mit einem Überschuss an freiem **12** bzw. **13a** reagieren und erhält so erstmals homoleptische Komplexe (Schema 3-5).^[186]

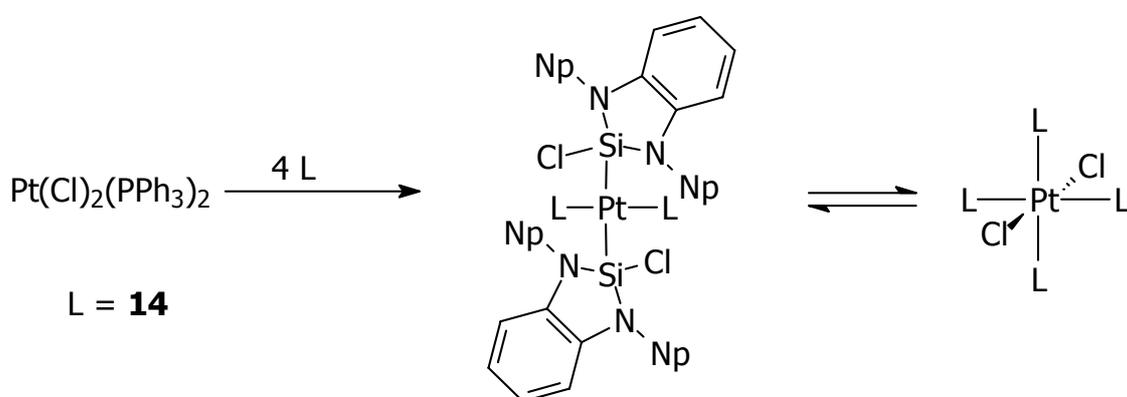


Schema 3-5: Darstellung homoleptischer NHS-Nickel-Komplexe mit **12** und **13a**.

Obwohl Nickel im Vergleich zum Palladium das kleinere Metall ist, haben im Fall der Silylene **12** und **13a** drei Liganden Platz am Zentralmetall, während das Palladium im analogen NHC-Komplex **7b** nur Platz für zwei Liganden bietet. Der Grund dafür ist wohl die Nickel-Silizium-Bindung in $\text{Ni}(\mathbf{12})_3$ die mit 2.143 Å um

0.1 Å länger ist als die Palladium-Kohlenstoff-Bindung in **7b** (2.041 Å). Versuche mit **14** führten bei dieser Reaktion sogar zu Vierfachsubstitution, bedingt durch die Substituenten am Stickstoff, die die Möglichkeit haben, sich vom Zentralmetall wegzudrehen.

Bei Reaktionen mit Platin(II)-Komplexen beobachtet man die Insertion des NHS in die Metall-Halogenid-Bindung. In diesem Fall wirkt das Silylen reduzierend. In anschließenden Umlagerungsreaktionen kann das Halogen, unter Rückbildung des Silylens, auch wieder an das Metall gebunden werden (Schema 3-6).^[185]



Schema 3-6: Reaktionen von **14** mit Platin(II)-Verbindungen.

Von Palladium-Komplexen mit *N*-heterocyclischen Silylenen waren zu diesem Zeitpunkt noch keine Beispiele bekannt.

Deshalb sollte, nachdem für die *N*-heterocyclischen Carbene als Liganden am Palladium(0) das Spektrum bezüglich Sterik und Elektronik weitgehend ausgeschöpft ist, untersucht werden, ob es möglich ist NHS als Liganden am Palladium (0) einzuführen, und wie sich diese im Vergleich zu NHC verhalten. In dieser Arbeit sollte dabei vor allem Silylen **13a** als Ligand untersucht werden, während *F. Bielert* das entsprechende ungesättigte Silylen **12** auf seine Tauglichkeit als Ligand für Palladium(0) untersuchte.^[187]

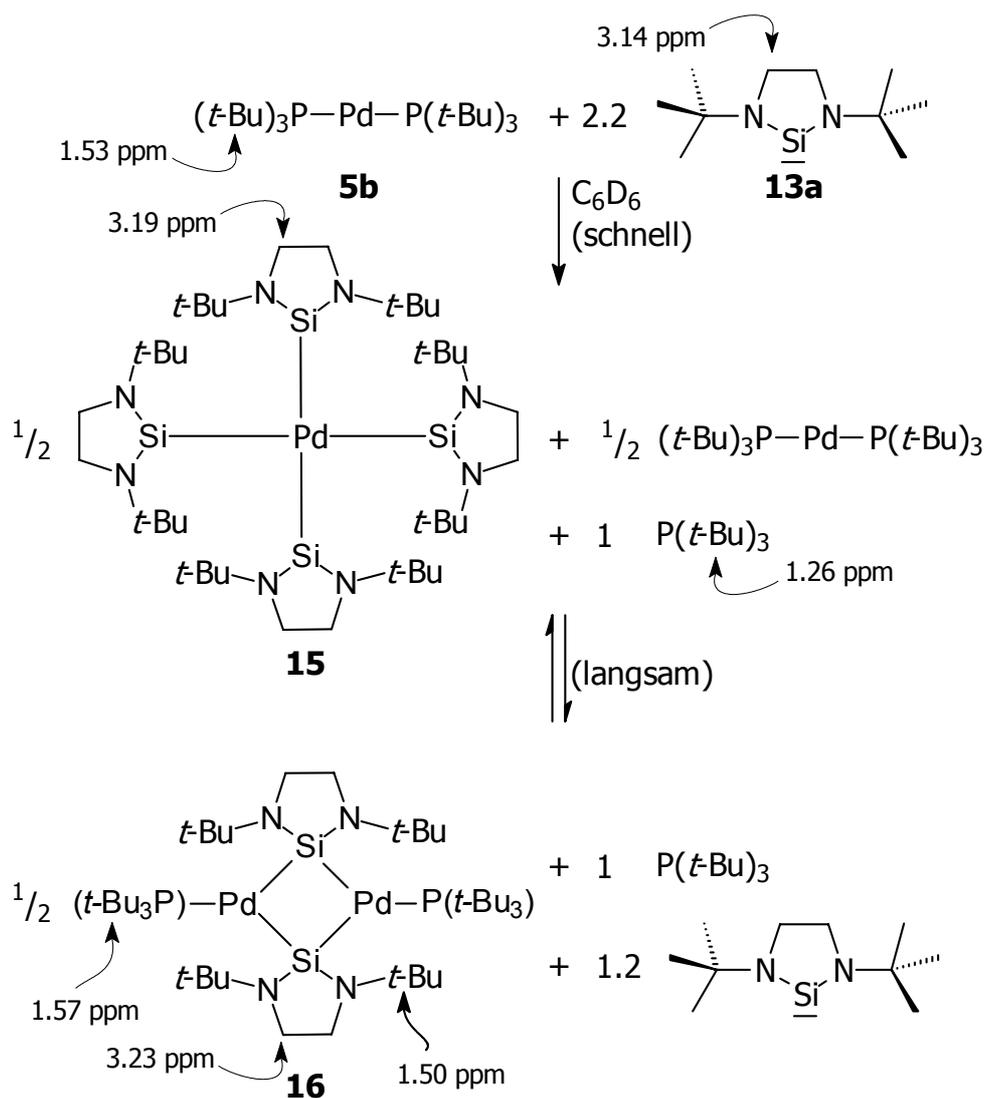
3.2 Gemischtsubstituierte gesättigte NHS-Phosphanpalladium(0)-Komplexe

3.2.1 Darstellung und Eigenschaften

Die für die *N*-heterocyclischen Carbene gefundene Route über Phosphan austausch am Palladium(0), ausgehend von **5**, sollte auf die *N*-heterocyclischen Silylene übertragen werden. Da Silylen **13a** im ¹H-NMR-Spektrum für das Fünfringrückgrat ein scharfes Singulett für die Ethylen-Gruppe liefert, ist es möglich, Experimente in deuteriertem Benzol durchzuführen und die Reaktion ¹H-NMR-spektroskopisch zu verfolgen. Dabei wählt man als Phosphanvorstufe **5b**, welche nur über einen Satz von 54 äquivalenten Wasserstoffatomen (sechs *tert.*-Butyl-Gruppen) verfügt. Auf diese Weise können nicht nur Zwischenprodukte und entstandene Verbindungen anhand neuer Signale im beobachteten Bereich detektiert werden, sondern durch Integration der Signale auch die Produktverhältnisse bestimmt werden.

In einer ersten Versuchsreihe wurden 2.2 eq **13b** in C₆D₆ gelöst und in einem NMR-Röhrchen mit Septum für 10 Minuten auf 50 °C geheizt. Dabei entfärbt sich die rote Lösung und das freie Silylen **13a** entsteht quantitativ (siehe Abbildung 3-2, Seite 108). Zu dieser Lösung wird nun direkt eine Lösung von einem Äquivalent der Palladiumvorstufe **5b** über eine Spritze zugegeben. Die Lösung verfärbt sich dabei wieder erkennbar rötlich. In dem direkt danach aufgenommenem ¹H-NMR-Spektrum kann man die Bildung eines neuen Signals bei $\delta = 3.19$ ppm beobachten, während das ursprüngliche Signal für **13a** bei $\delta = 3.14$ ppm nicht mehr detektierbar ist. Gleichzeitig beobachtet man ein neues Signal bei $\delta = 1.26$ ppm (Dublett), das den *tert.*-Butyl-Wasserstoffatomen entstandenen freien *tert.*-Butylphosphans zuzuordnen ist. Da kein Signal für freies Silylen mehr beobachtet wird, ist anzunehmen, dass die Reaktion bezüglich des NHS quantitativ abläuft. Dennoch lassen sich aber weiterhin *tert.*-Butyl-Wasserstoffatome des Edukts **5b** ¹H-NMR-spektroskopisch detektieren (Triplett bei $\delta = 1.53$ ppm). Aus der Integration der Signale für das Edukt und das freie Phosphan geht ein Verhältnis von 1:1 hervor. Das bedeutet, nur die Hälfte von **5b** hat mit dem Silylen abreagiert, während die andere Hälfte noch unreagiert

vorliegt. Zusammen mit den Erkenntnissen über die homoleptischen Nickel-Komplexe (der homoleptische Nickel(0)-Komplex hat drei **13a** als Liganden) lässt sich daraus folgern, dass kein Bis(NHS)palladium(0) entstanden ist, sondern Tetrakis(NHS)palladium(0) **15**. Lässt man diese Mischung aus vierfachsubstituiertem Komplex und **5b** im Verhältnis 1:1 einige Tage bei Raumtemperatur stehen, so beobachtet man, dass die Intensität des ¹H-NMR-Signals für das Edukt ebenso abnimmt wie die der Signale für den Komplex **15**. Außerdem nimmt das Signal für das freie Phosphan nicht weiter zu, dafür entstehen aber sowohl im für die Protonensignale am Fünfring erwarteten Bereich zwei Signale ($\delta = 3.23$ ppm und $\delta = 3.14$ ppm) als auch im für die Protonensignale der *tert.*-Butyl-Gruppen erwarteten Bereich ($\delta = 1.50$ ppm und $\delta = 1.57$ ppm), was darauf hindeutet, dass **15** mit **5b** unter Bildung eines gemischtsubstituierten NHS-Phosphan-Komplexes **16** reagiert (Schema 3-7).



Schema 3-7: Reaktion von **5b** mit **13a** (mit wichtigen $^1\text{H-NMR}$ -Verschiebungen in C_6D_6).

Nach etwa fünf Tagen ist diese Reaktion abgeschlossen und **16** ist quantitativ entstanden. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des durch Kristallisation gereinigten Komplexes **16** zeigt im für die Protonen am Fünfring erwarteten Bereich ausschließlich das Signal bei $\delta = 3.23$ ppm, sowie die Signale für die *tert.*-Butyl-Gruppen bei $\delta = 1.57$ und $\delta = 1.50$ ppm (Abbildung 3-3).

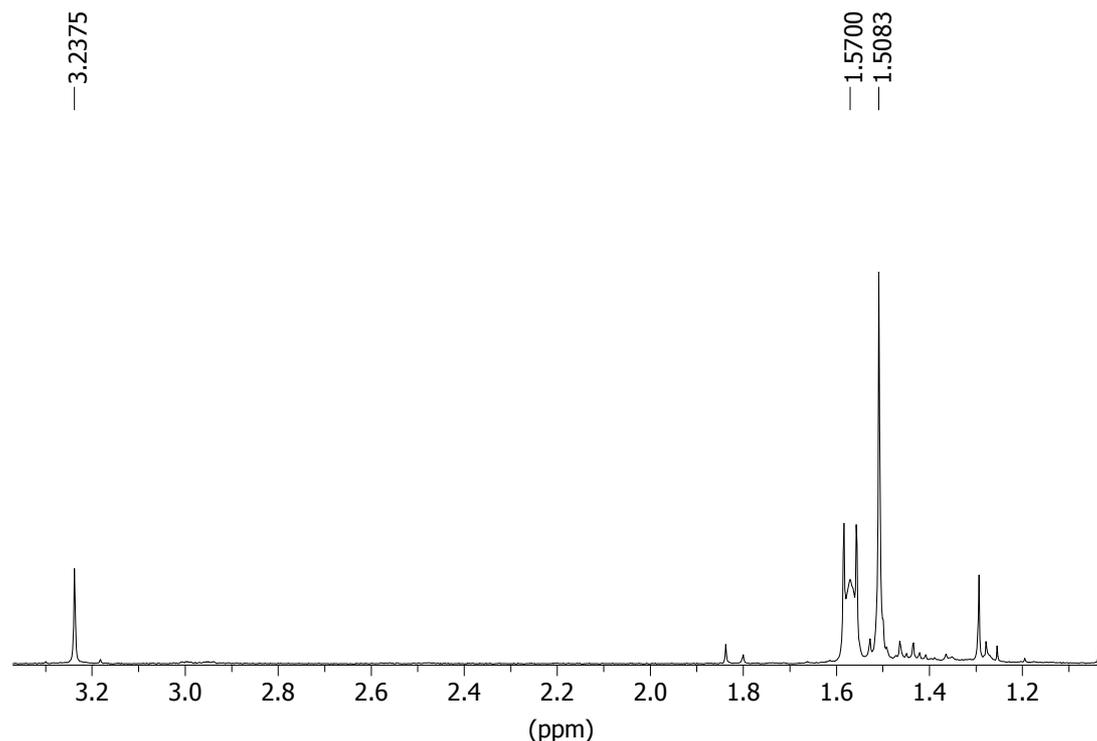


Abbildung 3-3: ^1H -NMR-Spektrum von **16**.

Die Reaktion lässt sich auch in präparativem Maßstab in nicht deuteriertem Benzol durchführen. Die Isolierung und Reinigung von **16** gestaltet sich dabei sehr einfach:

Wie sich herausstellte, ist **16** im Gegensatz zu allen anderen Produkten und den Edukten in dieser Reaktionsmischung nur schlecht löslich in Benzol und wird durch Kristallisation aus dem Gleichgewicht entfernt. Gibt man jedoch isoliertes **16** zusammen mit freiem Silylen **13a** in Benzol, so beobachtet man eine langsame Lösung und die Reaktion läuft in die andere Richtung ab (Bildung von **15**). Die Lage des Gleichgewichts ist also abhängig von der Menge an Silylen.

Mit dem ungesättigten Silylen **12** gelang es *F. Bielert*, kurze Zeit später auch den analogen ungesättigten Komplex darzustellen.^[187]

Aufgrund der guten Kristallisierbarkeit von **16** war es möglich für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle durch Umkristallisation bei Raumtemperatur aus Benzol zu erhalten, wodurch auch gezeigt werden konnte, dass es sich um einen zweikernigen Komplex handelt (Abbildung 3-4).^[188]

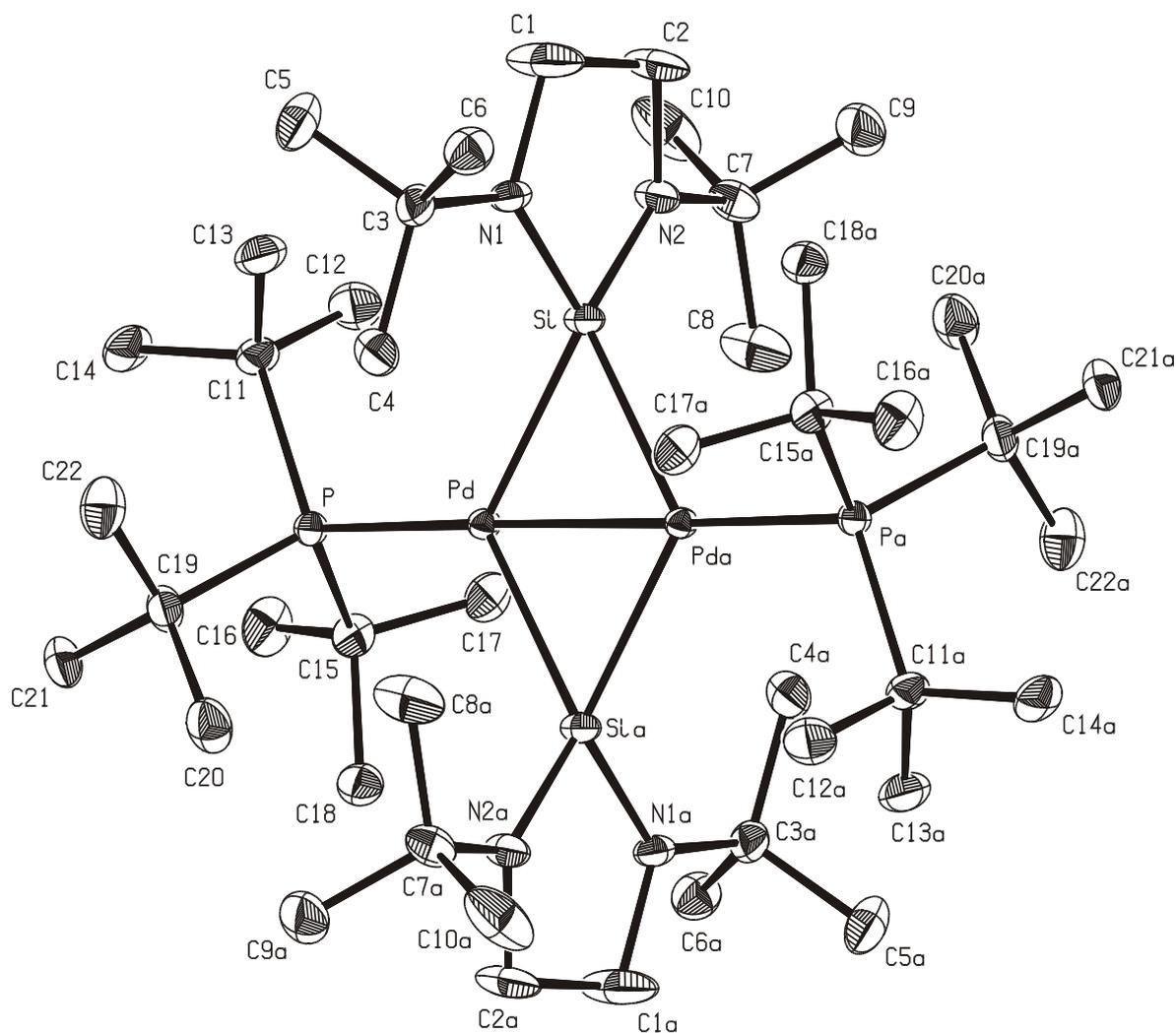


Abbildung 3-4: ORTEP-Darstellung ^[133] der Molekülstruktur von **16** im Festkörper. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Die Wasserstoffatome sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Der zweikernige Komplex hat eine annähernd lineare Koordination P-Pd-Pda-Pa (der Winkel Pda-Pd-P beträgt 179.06°) und wird von zwei Silyleneinheiten überbrückt. Dabei stehen die NHS-Fünfringe senkrecht zur Pd-Pda-Bindung. Die Pd-Pda-Bindungslänge beträgt 2.6779 Å und ist damit etwas länger als in zweikernigen Palladium(I)-Komplexen mit vergleichbarer Struktur (Pd-Pd = 2.53-2.70 Å),^[189,190] aber kürzer als in metallischem Palladium (2.75 Å). Der Winkel Pd-Si-Pda beträgt 67.04°. Silyl-Verbrückungen zweier Metallzentren sind in der Siliziumchemie ein bekanntes Strukturmuster. Der Winkel M-Si-M liegt dabei meistens in einem Bereich um 70°.^[191,192] Der Pd-P-Abstand beträgt 2.3632 Å, und ist damit deutlich länger als im gemischtsubstituierten

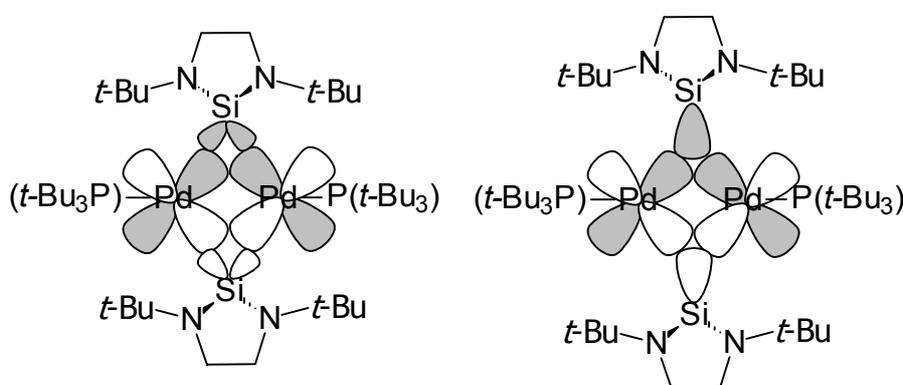
NHC-Phosphan-Komplex **9a** (2.223 Å). Daraus Vermutungen über die Donorstärke des NHS abzuleiten, ist jedoch nicht möglich, da es sich in beiden Fällen um verschiedene Phosphane und auch um verschiedene Strukturprinzipien handelt (einkerniger gegenüber zweikernigem Komplex). Der Winkel N1-Si-N2 ist mit 91.34° deutlich kleiner als der des 1,3-Di-*tert.*-butylimidazolin-2-yliden-Komplexes **7b**, was darauf schließen lässt, dass das freie koordinierende Elektronenpaar einen größeren räumlichen Anspruch hat als bei den Carbenen. Die Asymmetrie der Pd-Si-Pda-Sia-Einheit wird deutlich, wenn man die folgende Bindungslängen betrachtet: Pd-Si = 2.3943 Å und Pd-Sia = 2.4543 Å. Vergleicht man diese Werte mit einem kürzlich von *Fürstner* publizierten Komplex,^[193] der Triphenylphosphan und ungesättigtes NHS trägt, so stellt man fest, dass bei diesem Komplex die Pd-Si und Pd-Sia Abstände annähernd gleich groß sind. Dies kann mit der besseren π-Akzeptorfähigkeit der Arylphosphane gegenüber den Alkylphosphanen erklärt werden, wodurch der zweikernige Komplex stabilisiert wird, während bei **16** von einer Dimerisierung zweier einzelner NHS-Phosphanpalladium-Einheiten gesprochen werden kann. Es ist durchaus denkbar, dass in Lösung die zweikernige Spezies mit der einkernigen im Gleichgewicht steht.

Die wichtigsten Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 3-1 zusammengefasst.

Tabelle 3-1: Ausgewählte Bindungslängen und –winkel von **16**.

Bindung	Abstand [Å]	Gruppe	Winkel [deg]
Pd-P	2.3632(5)	P-Pd-Si	123.34(2)
Pd-Si	2.3943(6)	Pda-Pd-P	179.06(1)
Pd-Sia	2.4543(5)	Pd-Si-Pda	67.04(1)
Pd-Pda	2.6779(2)	Si-Pd-Sia	112.96(2)
P-C11	1.917(2)	N1-Si-N2	91.34(8)
Si-N1	1.7416(19)		
Si-N2	1.7402(18)		
N1-C1	1.452(3)		
C1-C2	1.447(11)		

Zur Zeit sind noch Berechnungen im Gange, die untersuchen sollen, ob im Fall des Komplexes **16** überhaupt noch von einem Silylenliganden die Rede sein kann, oder ob es sich um ein verbrückendes vierbindiges Silan handelt (Abbildung 3-5).^[194] Dagegen sprechen aber sowohl die unterschiedlichen Bindungslängen Si-Pd/Si-Pda als auch die vom idealen Tetraeder (104.9°) stark abweichenden Winkel am Silizium. Nicht zuletzt ist, wie schon erwähnt, durch weitere Zugabe von NHS die problemlose Rückreaktion zu Pd(**13a**)₄ möglich, wo das Silizium zweifellos als Silylen vorliegt. Auch ob und wie die Orbitale der Palladiumzentren miteinander wechselwirken, konnte bisher noch nicht zweifelsfrei geklärt werden.

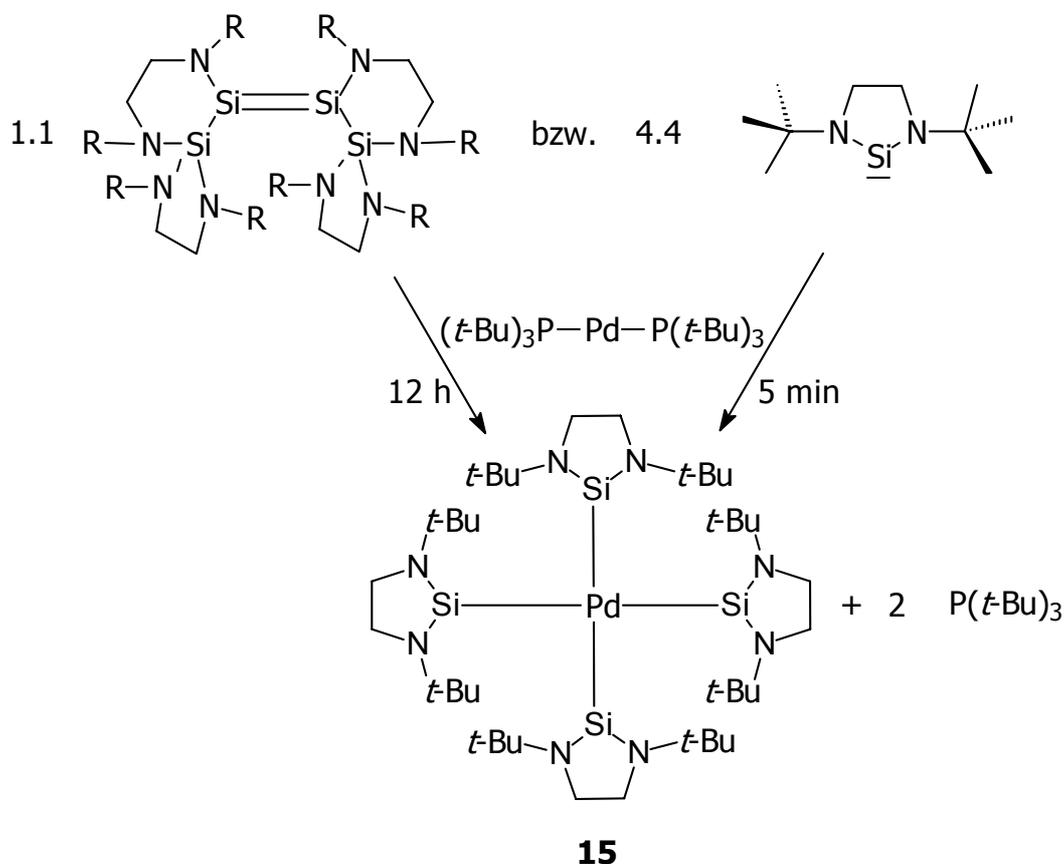
**Abbildung 3-5:** Unterschiedliche Bindungsmodi von Silan (links) und Silylen (rechts).

3.2.2 Katalytische Untersuchungen

Komplex **16** wurde ebenso wie sein ungesättigtes Analogon ^[187] auf seine katalytischen Eigenschaften in der *Suzuki*-Kreuzkupplung getestet. Dabei zeigte sich allerdings sehr schnell, dass Chloraromaten mit diesem "Katalysator" nicht aktiviert werden können. *Fürstner* schreibt seinem Silylen-Komplex katalytische Eigenschaften in der *Suzuki*-Kreuzkupplung zu.^[193] Wirft man allerdings einen genaueren Blick auf die von ihm gewählten Bedingungen, so stellt man fest, dass er aktivierte (elektronenarme) Bromaromaten bei erhöhten Temperaturen mit 5 mol% Komplex (entspricht 10 mol% Palladium) in moderaten bis guten Ausbeuten umsetzt. Unter diesen Bedingungen kann man allerdings höhere Ausbeuten erzielen, wenn man den schon zu Palladiumschwarz zersetzten Komplex Pd(**12**)₃ verwendet.^[195] Es ist also fraglich, ob die katalytische Aktivität tatsächlich von dem NHS-Komplex herrührt oder ob es sich lediglich um eine heterogene Katalyse mit elementarem Palladium handelt, zumal auch bei Verwendung von frischem Komplex unter Katalysebedingungen sofort die Abscheidung von Palladiumschwarz beobachtet wird.

3.3 Homoleptische gesättigte NHS-Palladium(0)-Komplexe

Nachdem bei der Synthese von **16** $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch die Bildung des homoleptischen Komplexes **15** als Zwischenprodukt beobachtet werden konnte, sollte versucht werden, diese Verbindung gezielt herzustellen und zu isolieren. Da die Voruntersuchungen zeigten, dass **15** vierfach substituiert ist, wurden die Reaktionsbedingungen in der Form variiert, dass statt 2.2 eq **13a** ein größerer Überschuss von 4.4 eq eingesetzt wurde. Je nachdem, ob die Lösung mit der Vorstufe **13b** vorher erhitzt wird oder nicht, läuft die Reaktion zu gelbem **15** in einem Zeitraum von wenigen Minuten (bei vorhergehendem Erhitzen von **13b**) bis zu zwölf Stunden (bei direktem Einsatz von **13b** bei Raumtemperatur) quantitativ ab (Schema 3-8).



Schema 3-8: Reaktion von **5b** zu **15**.

Da allerdings sowohl **15** als auch das entstehende freie Phosphan in den untersuchten Lösungsmitteln (*n*-Hexan, Benzol) sehr gut löslich sind, bereitet die Trennung und Isolierung Probleme. Vor allem der Versuch der Kristallisation misslingt insofern, als dass es nur möglich ist, rote Kristalle von **16** aus der ursprünglich gelben Lösung zu erhalten. Neben **16** kann man nach mehreren Tagen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum außerdem noch weitere Silylenspezies sowie freies **13a** detektieren: Die neuen Signale bei $\delta = 3.30$ ppm und $\delta = 3.12$ ppm scheinen, da ihr Integralverhältnis immer gleich groß ist, einem homoleptischen zweikernigen Komplex **17** zuzuordnen zu sein, der die gleiche Struktur wie **16** hat, doch statt der zwei Phosphane zwei weitere Liganden **13a** trägt (Abbildung 3-6). Doch auch diese Spezies entzieht sich einer Isolierung.

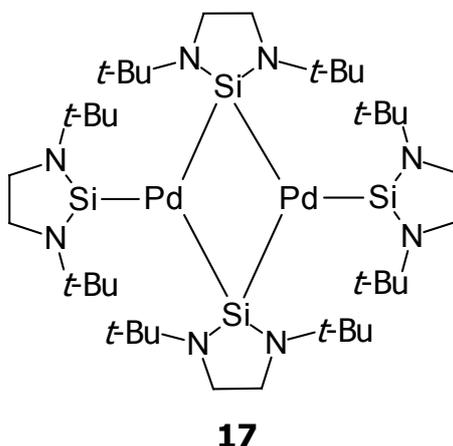


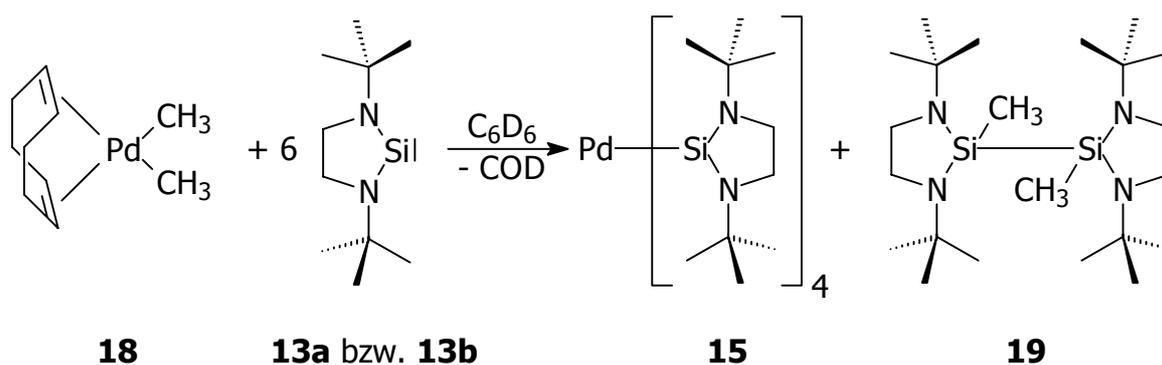
Abbildung 3-6: Vermutete unterkoordinierte homoleptische NHS-Palladium(0)-Spezies.

Da diese Phosphan-NHS-Austauschreaktionen auch in weiteren Optimierungsversuchen nur zu Produktgemischen führten und immer nur **16** isolierbar war, wurde nach einer anderen Palladiumvorstufe gesucht, deren Liganden nicht mehr nachträglich in die Reaktion eingreifen können.

Erste Untersuchungen in diese Richtung zielten darauf ab, das alternative Syntheschema für die Darstellung von Bis(NHC)palladium(0) auf **13a** zu übertragen (siehe Schema 2-15, Seite 55). Doch sobald man zu der Mischung aus **8** und Natriumdimethylmalonat das Silylen **13a** bzw. das Tetramer **13b** zugibt und erhitzt, kann man nur die Abscheidung von Palladiumschwarz beobachten.

Sowohl die Stabilität von **13a** als auch die von **15** sind deutlich geringer einzuschätzen als die ihrer Carbenanaloga.

Eine Synthese in Analogie zu den homoleptischen Ni(**13a**)₃-Komplexen ist aufgrund der thermischen Instabilität von Pd(cod)₂ nicht möglich. Verwendet man stattdessen allerdings Pd(cod)Me₂ **18**, welches sich aus Pd(cod)Cl₂ herstellen lässt und nicht ganz so instabil ist wie Pd(cod)₂, so hat man ebenfalls eine Vorstufe, deren Liganden nachträglich nicht mehr in die Reaktion eingreifen sollten.^[196] In diesem Fall muss jedoch das Palladium(II) erst zu Palladium(0) reduziert werden. Um nicht weitere Reagenzien in die Reaktion einzubringen, die dann unter Umständen unerwünschte Nebenreaktionen auslösen, wurde **13a** nicht nur als Ligand gewählt, sondern gleichzeitig auch noch als Reduktionsmittel eingesetzt. In einem ersten Schritt sollte also durch Methylierung von **13a** unterkoordiniertes Palladium(0) freigesetzt werden, welches anschließend sofort von überschüssigem **13a** abgefangen wird. Erstaunlicherweise reicht es auch hier, die Silylenvorstufe **13b** einzusetzen und die Reaktion bei Raumtemperatur durchzuführen. Allerdings benötigt man pro **18** zur Reduktion zwei Äquivalente **13a** unter Bildung einer Spezies **19**, d.h. das Silylen fungiert in diesem Fall nur als Einelektronenreduktionsmittel (Schema 3-9).



Schema 3-9: Darstellung von **15**, ausgehend von **18**.

Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt, dass die Reaktion glatt und quantitativ abläuft. Außer den Signalen für **15** ($\delta = 3.19$ ppm und 1.44 ppm) erhält man lediglich die Signale für COD ($\delta = 5.60$ ppm und 2.20 ppm) und für **19** ($\delta = 2.90$ ppm, 1.15 ppm und 0.31 ppm). Auch das anfänglich noch detektierbare unterkoordinierte

Zwischenprodukt **17** ($\delta = 1.29, 1.54, 3.12, \text{ und } 3.30 \text{ ppm}$) ist nach 24 h kaum mehr nachweisbar (Abbildung 3-7).

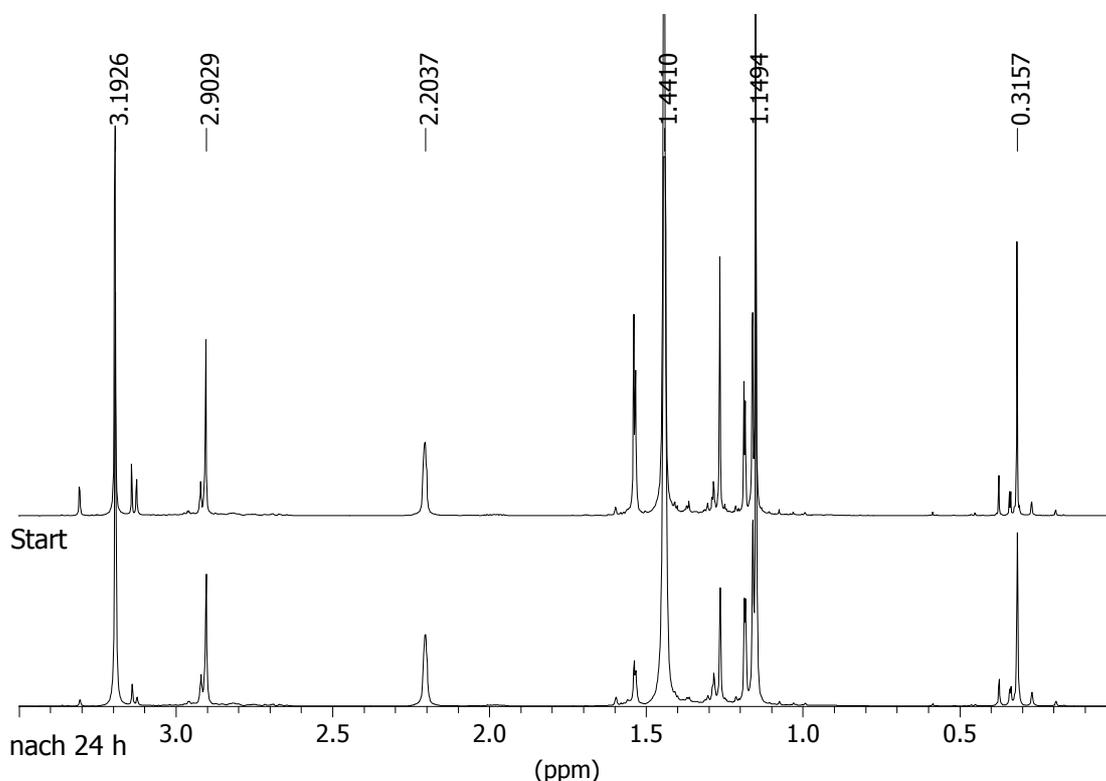
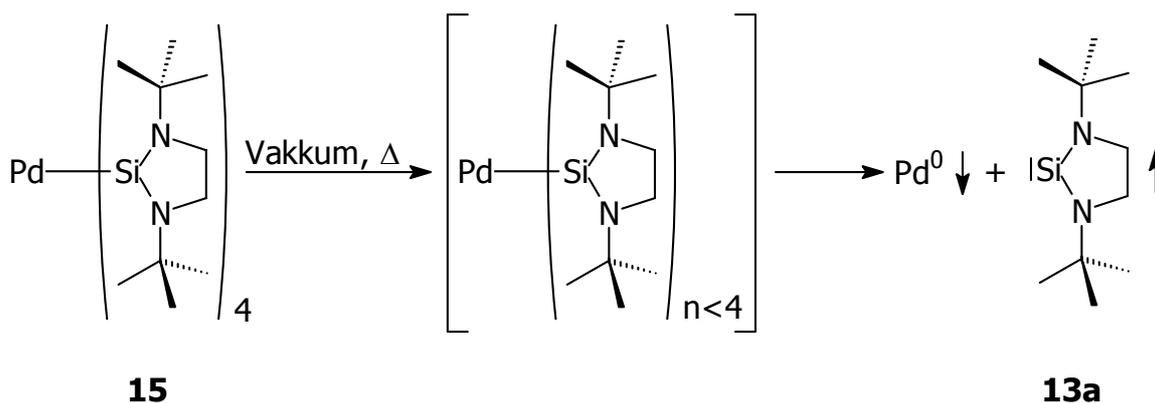


Abbildung 3-7: ^1H -NMR Spektrum von der Reaktion von **15** mit **13a**

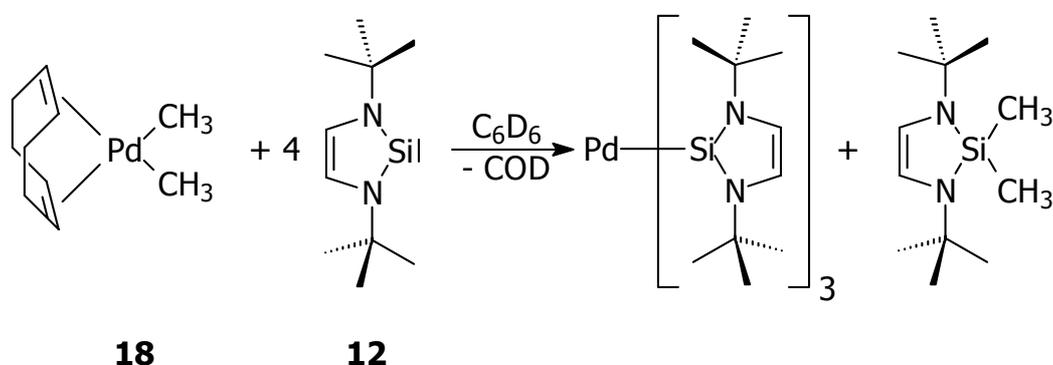
Doch auch bei dieser Reaktionsführung bereitet die Isolierung von **15** Probleme. Zwar lassen sich Lösungsmittel und COD problemlos bei Raumtemperatur im Vakuum entfernen, doch der noch feuchte entstehende gelbe Feststoff enthält noch das methylierte Silylen **19**. Untersuchungen mit **19** zeigten zwar, dass es sich auch im Hochvakuum bzw. unter erhöhten Temperaturen sublimieren lässt, allerdings liegt der Sublimationspunkt über dem von **13a** ($60 \text{ }^\circ\text{C}$ bei 0.1 Torr).^[180] Das führt offensichtlich zu Problemen: Sobald man Bedingungen wählt, bei denen **13a** sublimiert würde, kann man beobachten, wie der ursprünglich gelbe Feststoff immer bräunlicher wird, bis schließlich nur noch elementares Palladium vorliegt. Selbst im Feststoff ist es also möglich, durch verminderten Druck und Temperatur die Liganden von **15** abzuspalten und zu sublimieren (Schema 3-10).



Schema 3-10: Abbau von **15** durch verminderten Druck und Temperatur.

Versucht man stattdessen, den von COD befreiten, feuchten gelben Feststoff in wenig *n*-Hexan oder Benzol zu lösen und umzukristallisieren, so beobachtet man das selbe Phänomen. Entweder bilden sich keine Kristalle (bei tiefen Temperaturen) oder es scheidet sich an der Flüssigkeitsgrenze abermals elementares Palladium ab (bei Abdampfen des Lösungsmittels in der Glovebox).

Mit dem ungesättigten Silylen **12** stellt sich dieser Syntheseweg weit weniger problematisch dar: Man benötigt lediglich vier Äquivalente **12** pro **18**, da in diesem Fall das Silylen als ein Zwei-Elektronen-Reduktionsmittel fungiert, welches eine Dimethylspezies bildet und außerdem nur drei **12** als Liganden am Palladium Platz finden (Schema 3-11). In diesem Fall gelingt auch die Isolierung von $\text{Pd}(\mathbf{12})_3$,^[187] da der Sublimationspunkt der Dimethylspezies unter dem von **19** liegt und gleichzeitig **12** erst bei 85 °C (0.1 Torr) sublimieren würde.^[177]



Schema 3-11: Reaktion von **18** mit **12**.

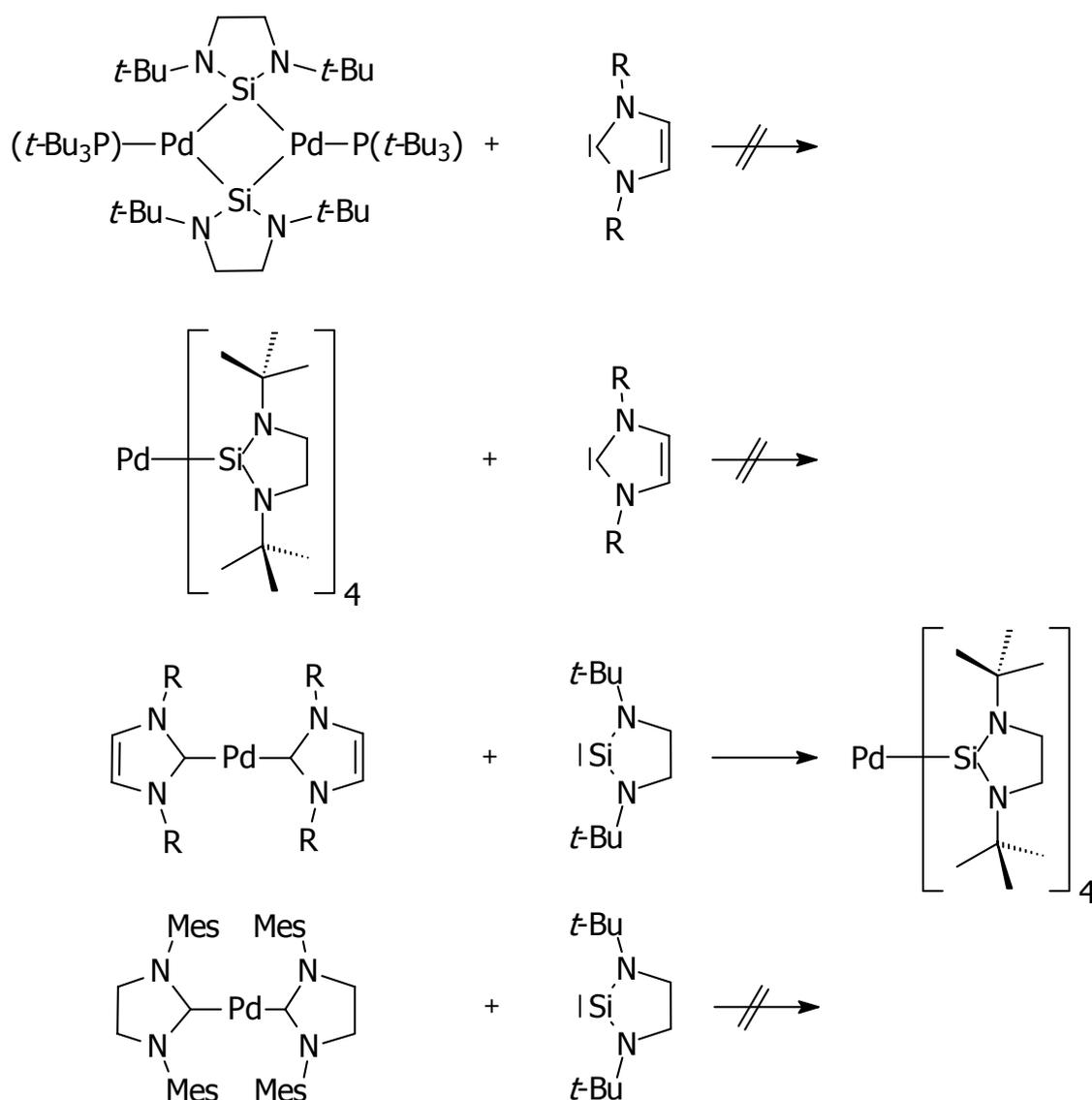
3.4 Vergleiche der Bindungseigenschaften von NHS mit denen der NHC und der Phosphane

Bedingt durch die gescheiterten Versuche, **15** zu isolieren, drängt sich der Gedanke auf, die Bindungsstärke von **13a** an nullwertigem Palladium sei geringer, als die der NHC. In einer Reihe von Versuchen sollte durch Kombination von Phosphanen, NHC und NHS überprüft werden, welche Liganden in der Lage sind, andere aus Palladium(0)-Komplexen zu verdrängen.

Bisher war bekannt, dass sowohl NHC als auch NHS in der Lage sind, Phosphane aus Palladium(0)-Komplexen freizusetzen und stattdessen selbst als Liganden zu fungieren. Im Fall des Silylens **13a** muss man jedoch die Einschränkung machen, dass, bedingt durch die Möglichkeit einen schwerlöslichen zweikernigen gemischtsubstituierten Komplex **16** zu bilden, auch die Rückreaktion (Freisetzung von **13a** und Bindung eines Phosphans) möglich ist.

In weiteren "Crossover"-Experimenten sollten nun einerseits die NHS-Komplexe **15** und **16** mit freiem NHC **1** versetzt werden und des weiteren das Verhalten der NHC-Komplexe **7** und **11d** in Gegenwart von **12** und **13a** evaluiert werden. Zu diesem Zweck wurden jeweils die Komplexe in C₆D₆ vorgelegt und das freie NHC bzw. NHS im Überschuss zugegeben (Schema 3-12).

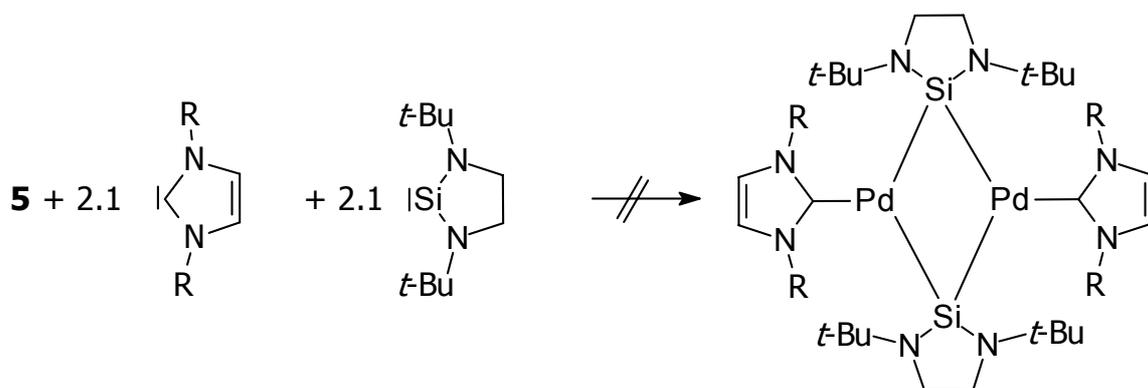
Schließlich wurden auch noch Untersuchungen angestellt in denen zu Phosphan-Komplex **5b** eine äquimolare Mischung aus jeweils zwei Äquivalenten NHC und NHS gegeben wurde, um zu überprüfen, ob man die Bildung gemischtsubstituierter NHS-NHC-Komplexe beobachten kann (Schema 3-13).



Schema 3-12: "Crossover"-Experimente mit NHC und NHS.

Die Austauschuntersuchungen ergaben, dass NHC wider Erwarten nicht in der Lage sind, NHS aus ihren Komplexen zu verdrängen. Auch nach längerer Reaktion bzw. Erwärmen war in keinem der Fälle die Entstehung eines NHC-Komplexes zu beobachten. Umgekehrt kommt es jedoch zu einem quantitativen Austausch, wenn man das gesättigte Silylen **13** (und zwar sowohl als **13a** als auch als **13b**) zu einer Lösung der Bis(NHC)-Komplexe **7** gibt. Dabei entsteht aufgrund des NHS-Überschusses der vierfach substituierte Komplex **15**. Setzt man geringere Mengen **13** ein (zwei Äquivalente), so entsteht zuerst wieder **15** (zusammen mit unverbrauchtem **7** und freiem **1**) und wandelt sich dann innerhalb von Tagen unter Verbrauch der restlichen Menge **7** in die unterkoordinierte Spezies **17** um.

Der NHC-Ligand bleibt dabei erhalten und kann als freies Carben in der Lösung detektiert werden. Allerdings blieben auch hier alle Versuche erfolglos, aus dieser Lösung **15** bzw. **17** zu isolieren. Zu einem ebenso überraschenden Ergebnis kommt man bei der Reaktion des gesättigten Bis(NHC)-Komplexes **11d** mit **13**: Hier gelingt es nicht, das gesättigte NHC aus seinem Komplex zu drängen, obwohl bisherige Untersuchungen den Eindruck erweckten, die Komplexe der gesättigten NHC seien reaktiver als die der ungesättigten (höhere Luft- und Feuchtigkeitsempfindlichkeit etc.). Ein Kreuzversuch mit **15** und freiem gesättigten NHC wurde in diesem Fall nicht durchgeführt. Die in dieser Arbeit verwendeten Alkoholataddukte würden den Komplex **15** auf Grund des entstehenden Alkohols zersetzen.



Schema 3-13: Versuch der Synthese gemischtsubstituierter NHS-NHC-Komplexe.

Wie Schema 3-13 zeigt, gelingt die Synthese gemischtsubstituierter NHS-NHC-Komplexe bisher nicht. Es bildet sich abermals zuerst **15** und nicht reagiertes **5** wird zum Bis(NHC)-Komplex umgesetzt, der sich später unter Bildung von **17** wieder zersetzt. Das ungesättigte Silylen **12** verhält sich in all diesen Reaktionen analog zu seinem gesättigten Analogon.^[195]

Anhand dieser Untersuchungen lässt sich für die Bindungsstärke verschiedener Liganden am Palladium(0) folgende Reihe formulieren:

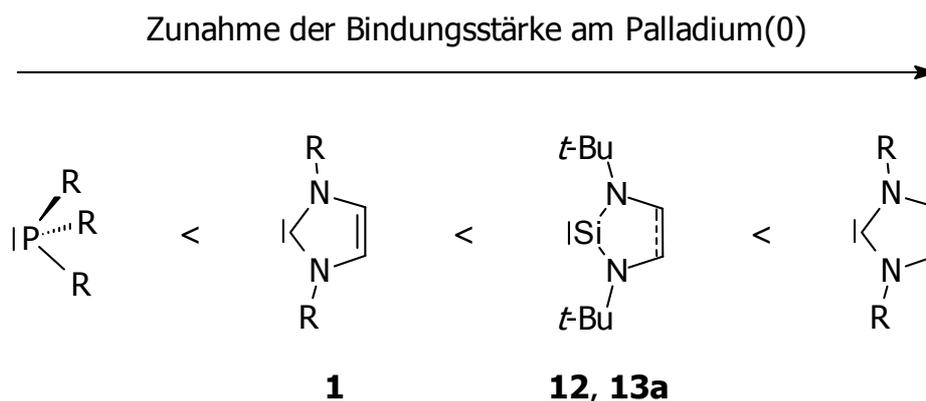


Abbildung 3-8: Vergleich der Bindungsstärken zwischen Phosphan, NHC und NHS.

Nachdem sich gezeigt hat, dass bei NHS die Bindungsstärke deutlich weniger davon abhängt, ob der Ligand einen gesättigten oder ungesättigten Fünfring trägt, müsste nun noch untersucht werden, wie sich andere Substituenten am NHS auf den Liganden auswirken. In Bezug auf **12** und **13a** sind bisher noch keine Beispiele mit anderen Substituenten publiziert worden. Versuche, anders substituierte NHS darzustellen, sind im Gange.^[195]

Experimenteller Teil

4.1 Allgemeine Arbeitstechniken

Alle Umsetzungen in Zusammenhang mit metallorganischen Verbindungen wurden unter sorgfältigem Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit unter Anwendung der Schlenkrohrtechnik durchgeführt. Als Schutzgas wurde in der Regel über CuO-Katalysator nachgereinigter und mit Molekularsieb (4 Å) getrockneter Stickstoff verwendet. Darüber hinaus wurde in speziellen Fällen Schweiß-Argon 4.6 der Reinheit 99.996 Vol.-% (Firma Messer Griessheim) verwendet. Dabei wurde an einer Vakuumanlage gearbeitet, die über zwei Kühlfallen an eine Öldrehschieberpumpe der Firma Edwards angeschlossen war (Endvakuum: 1.2×10^{-2} mbar).

4.1.1 Lösungsmittel

Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach Vortrocknung über CaCl_2 durch mehrtägiges Refluxieren in Umlaufapparaturen mit geeigneten Trocknungsmitteln (THF: Kalium; CH_2Cl_2 : CaH_2 ; *n*-Pentan, *n*-Hexan, Toluol, Ether: Natrium), bzw. über *Grubbs*-Apparaturen von Feuchtigkeit befreit und mit Stickstoff oder Argon gesättigt über Molekularsieb (4 Å) gelagert. Flüssiger Ammoniak wurde bei tiefen Temperaturen (-78 °C) über Kalium getrocknet und anschließend direkt in das Reaktionsgefäß einkondensiert.

4.2 Charakterisierung

4.2.1 Kernresonanzspektroskopie

Die Kernresonanzspektren wurden an den Geräten:

Jeol JNM GX 400 (Messfrequenzen: ^1H 399.8 MHz, ^{13}C 100.5 MHz, ^{31}P 161.8 MHz, ^{29}Si 79.4 MHz),

Bruker DPX 400 (Messfrequenzen: ^1H 400.0 MHz, ^{13}C 185.0 MHz, ^{31}P 116.98 MHz),

Jeol JNM GX 270 (Messfrequenzen: ^1H 270.2 MHz, ^{13}C 67.9 MHz, ^{31}P 109.4 MHz) aufgenommen.

Zur Aufnahme der Kernresonanzspektren wurden hochreine deuterierte Lösungsmittel (Deuterierungsgrad >99.5 %) verwendet. Diese wurden in der Regel mit Stickstoff oder Argon gesättigt und über Molekularsieb getrocknet.

Die Angabe der chemischen Verschiebung δ erfolgt in ppm relativ zu der eingestrahlten Frequenz, wobei für die chemischen Verschiebungen der ^1H - und ^{13}C -Spektren das Restsignal des deuterierten Lösungsmittels als interner Standard verwendet wurde (Tabelle 4-1) während die chemischen Verschiebungen der ^{31}P -Spektren bezüglich 85 %iger *ortho*-Phosphorsäure als externem Standard angegeben sind.

Lösungsmittel	δ (^1H -NMR)	δ (^{13}C -NMR)
CD_2Cl_2	5.32	53.8
C_6D_6	7.15	128.0
d8-Toluol	2.03	20.4
d8-THF	3.58	67.7

Tabelle 4-1: Chemische Verschiebung der verwendeten deuterierten Lösungsmittel.

Zur Kennzeichnung der Signalmultiplizitäten werden folgende Abkürzungen gebraucht: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, m = Multipllett, sept = Septett. Die Kopplungskonstanten J sind in Hertz (Hz) angegeben.

4.2.2 Elementaranalysen

Die Bestimmung des Metall-, Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Stickstoffgehalts der einzelnen Verbindungen wurden im Mikroanalytischen Labor der Technischen Universität München (Leitung: *M. Barth*) durchgeführt.

4.2.3 Massenspektrometrie

Die Proben der luftempfindlichen Metall-Komplexe wurden in der Glovebox präpariert und in einer maßgefertigten Glasschleuse zur Analyse gebracht. Die CI-Massenspektren (*i*-Buten, positive und negative Ionen) wurden mit einem Finnigan-MAT 90-Massenspektrometer von *R. Dumitrescu* aufgenommen.

4.2.4 Gaschromatographie

Zur Analyse von Reaktionsprodukten wurde ein Gaschromatograph HP 5890 mit massenselektivem Detektor HP 5970 B der Firma Hewlett-Packard verwendet. Als interner Standard wurde Diethylenglykol-di-*n*-butylether verwendet

4.2.5 Röntgenstrukturanalysen

Die Einkristall-Röntgenstrukturanalysen wurden von *M. Grosche*, *Dr. E. Herdtweck*, *P. Sirsch* und *G. Eickerling* (Gerät: Nonius Kappa CCD) angefertigt.

4.2.6 Lumineszenzspektroskopie

Die Lumineszenzspektren wurden von *F. Geistmann* an einem Lumineszenzspektrometer LS 50B (Perkin Elmer) mit einem Photomultiplier von Hamamatsu (250-650 nm) aufgenommen.

4.3 Ligandsynthesen

4.3.1 1,3-Di-R-imidazoliumsalze



Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von 1,3-Di-R-imidazoliumchloriden durch Ringschlusssynthese

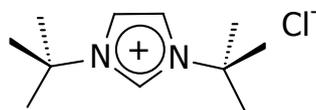
Zu 100 mmol Paraformaldehyd in 100 mL Toluol werden 100 mmol Amin getropft. Man rührt bis zum Aufklaren der Lösung (ca. 1 h), kühlt mit Hilfe eines Eisbades auf 0 °C und gibt weitere 100 mmol desamins zu. Unter Kühlung werden 100 mmol HCl (37 %ig in H₂O) als ca. 3 N Lösung in Wasser zugetropft. Anschließend werden nach Entfernung des Eisbades 100 mmol Glyoxal als 40 %ige wässrige Lösung zugegeben und das Reaktionsgemisch über Nacht bei 40 °C gerührt. Zur Aufarbeitung wird die wässrige Phase abdekantiert und mehrmals mit Ether gewaschen, bevor das Wasser und andere flüchtige Komponenten im Vakuum entfernt werden. Der Rückstand wird in Methylenchlorid aufgenommen, von darin unlöslichen Bestandteilen mittels Filtration abgetrennt und über MgSO₄ getrocknet. Erneute Filtration und Entfernen des Lösungsmittels liefern schließlich das Produkt.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von 1,3-Di-R-imidazoliumtetrafluoroboraten

Zu 100 mmol Paraformaldehyd in 100 mL Toluol werden 100 mmol Amin getropft bzw. als Feststoff in kleinen Portionen zugegeben. Man rührt bis zum Aufklaren der Lösung (ca. 1 h), kühlt mit Hilfe eines Eisbades auf 0 °C und gibt weitere 100 mmol desamins zu. Unter Kühlung werden 100 mmol HBF₄ (48 %ig in H₂O) als ca. 3 N Lösung in Wasser zugetropft. Anschließend wird die Kühlung entfernt, 100 mmol Glyoxal als 40 %ige wässrige Lösung zugegeben und das Reaktionsgemisch über Nacht bei 40 °C gerührt. Zur Aufarbeitung wird das Rohprodukt abfiltriert, mit Tetrahydrofuran gewaschen und getrocknet.

Im folgenden sind die analytischen Daten der 1,3-Di-R-imidazoliumsalze angegeben:

1,3-Di-*tert.*-butylimidazoliumchlorid

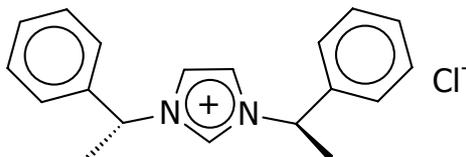


Ausbeute: 54 mmol = 54 % d. Th.

¹H-NMR (400 MHz, 300 K, CDCl₃): δ = 10.46 (s, 1 H, N₂CH), 7.55 (s, 2 H, NCH), 1.71 (s, 18 H, C(CH₃)₃).

¹³C-NMR (100.5 MHz, 300 K, CDCl₃): δ = 135.0 (NCHN), 119.4 (NCHCHN), 60.7 (C(CH₃)₃), 30.2 (C(CH₃)₃).

1,3-Di(R)-1'-phenylethylimidazoliumchlorid

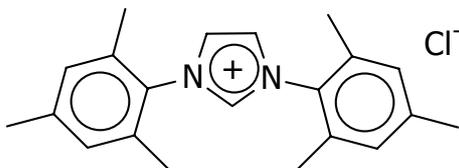


Ausbeute: 79 mmol = 79 % d. Th.

¹H-NMR (400 MHz, 300 K, CDCl₃): δ = 11.02 (s, 1 H, N₂CH), 7.37 (m, 2 H, C₆H₅), 7.28 (s, 2 H, NCH), 7.21 (m, 3 H, C₆H₅), 5.92 (m, 2 H, NCHCH₃Ph), 1.88 (d, 6 H, NCHCH₃Ph).

¹³C-NMR (100.5 MHz, 300 K, CDCl₃): δ = 137.9 (NCHN), 135.9 (*p*-C von C₆H₅), 129.1 (C₆H₅), 129.0 (CR₃), 126.8 (C₆H₅), 120.5 (NCHCHN), 59.5 (NCHCH₃Ph), 20.45 (CH₃).

1,3-Dimesitylimidazoliumchlorid

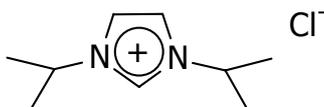


Ausbeute: 75 mmol = 75 % d. Th.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, 300 K, CDCl_3): $\delta = 10.54$ (s, 1 H, N_2CH), 7.66 (s, 2 H, NCH), 6.91 (s, 4 H, Aryl-H), 2.25 (s, 6 H, $p\text{-CH}_3$), 2.08 (s, 12 H, $o\text{-CH}_3$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.5 MHz, 300 K, CDCl_3): $\delta = 141.0$ (NCHN), 137.16 ($p\text{-C}$), 133.94 ($o\text{-C}$), 129.68 (R_2NC), 129.34 ($m\text{-C}$), 124.7 (NCHCHN), 20.97 ($p\text{-CH}_3$), 17.45 ($o\text{-CH}_3$).

1,3-Diisopropylimidazoliumchlorid



Ausbeute: 76 mmol = 76 % d. Th.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, 300 K, CDCl_3): $\delta = 10.66$ (s, 1 H, N_2CH), 7.53 (s, 2 H, NCH), 4.85 (m, 2 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.50 (d, 12 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.5 MHz, 300 K, CDCl_3): $\delta = 134.5$ (NCHN), 119.1 (NCHCHN), 52.1 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 22.2 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$).

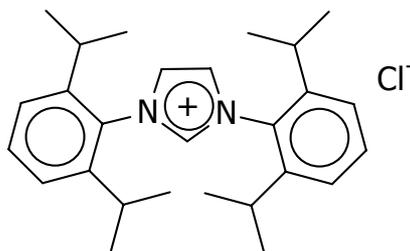
1,3-Dicyclohexylimidazoliumchlorid



Ausbeute: 82 mmol = 82 % d. Th.

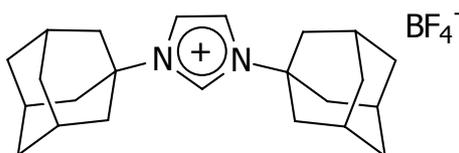
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, 300 K, CDCl_3): $\delta = 10.82$ (s, 1 H, N_2CH), 7.42 (s, 2 H, NCH), 4.49 (m, 2 H, CH von C_6H_{11}), 2.12 – 1.13 (m, 20 H, CH_2 von C_6H_{11}).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.5 MHz, 300 K, CDCl_3): $\delta = 136.0$ (NCHN), 119.7 (NCHCHN), 59.8 (CH von C_6H_{11}), 33.5, 24.9 und 24.6 (CH_2 von C_6H_{11}).

1,3-Bis[(2,6-diisopropyl)phenyl]imidazoliumchlorid

Ausbeute: 29 mmol = 29 % d. Th.

¹H-NMR (400 MHz, 300 K, CD₂Cl₂): δ = 11.16 (s, 1 H, N₂CH), 7.77 (s, 2 H, NCH), 7.60 (t, ³J_{HH} = 7.7 Hz, 2 H, *p*-Aryl-H), 7.39 (d, ³J_{HH} = 7.7 Hz, 4 H, *m*-Aryl-H), 2.43 (m, 4 H, CH(CH₃)₂) 1.28 (d, 12 H, CH(CH₃)₂), 1.25 (d, 12 H, CH(CH₃)₂).

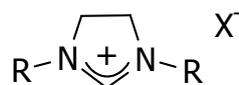
1,3-Diadamantylimidazoliumtetrafluoroborat

Ausbeute: 61 mmol = 61 % d. Th.

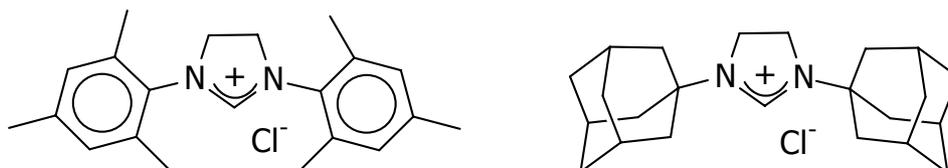
¹H-NMR (400 MHz, 300 K, CDCl₃): δ = 10.74 (s, 1 H, N₂CH), 7.25 (s, 2 H, NCH), 2.05 (d, 12 H, CH₂ von Ad), 1.64 (m, 12 H, CH₂ von Ad), 1.38 (m, 6 H, CH von Ad).

¹³C-NMR (100.5 MHz, 300 K, CDCl₃): δ = 133.5 (NCHN), 119.7 (NCHCHN), 55.1 (NCR₃ von Ad), 43.8, 35.9 und 29.4 (Ad).

4.3.2 1,3-Di-R-imidazolidiniumsalze



1,3-Dimesitylimidazolidiniumchlorid ^[42] und 1,3-Diadamantylimidazolidiniumchlorid



a) Darstellung von Glyoxalbismesitylimin bzw. Glyoxalbisadamantylimin

Zu einer Lösung von 67.61 g 2,4,6-Trimethylphenylamin bzw. 75.63 g 1-Adamantylamin (0.5 mol, 2.0 eq) in 300 mL *n*-Propanol werden bei Raumtemperatur 36.3 g einer 40 %igen wässrigen Glyoxallösung (0.25 mol Glyoxal, 1.0 eq), 100 mL *n*-Propanol und 50 mL Wasser gegeben. Die Reaktionsmischung wird 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, anschließend weitere 4 Stunden bei 60 °C. Nach der Zugabe von 200 mL Wasser fällt ein gelber Feststoff aus, der abgefiltert und im Vakuum getrocknet wird.

Die analytischen Daten für Glyoxalbismesitylimin entsprechen den Literaturwerten.^[42]

Glyoxalbisadamantylimin:

Ausbeute: 68.9 g (0.21 mol = 85 % d. Th.)

¹H-NMR (400 MHz, 300 K, CDCl₃): δ = 7.90(s, 2 H, NCH), 2.12 (m, 6 H, CH von Ad), 1.62 – 1.72 (m, 24 H, CH₂ von Ad).

¹³C-NMR (100.5 MHz, 300 K, CDCl₃): δ = 157.8 (NCHCHN), 58.5 (NCR₃ von Ad), 42.7, 36.4 und 29.3 (Ad).

b) Darstellung von *N,N'*-Bismesitylethandihydrochlorid bzw. *N,N'*-Bisadamantylethandihydrochlorid

Eine Suspension von 29.5 g Glyoxalbis(2,4,6-trimethylphenyl)imin bzw. 32.5 g Glyoxalbis(1-adamantyl)imin (100 mmol, 1.0 eq) in 400 mL THF wird bei 0 °C über einen Zeitraum von einer Stunde mit insgesamt 16.0 g Natriumborhydrid (410 mmol, 4.1 eq) in Portionen von jeweils 1 g versetzt. Die Reaktionsmischung wird 16 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend zwei Stunden unter Rückfluss erhitzt. Danach werden 300 mL Eiswasser und nach und nach 300 mL 3 M Salzsäure zu der Reaktionsmischung gegeben. Dabei bildet sich ein farbloser Niederschlag, der abfiltriert und im Vakuum getrocknet wird.

Die analytischen Daten für *N,N'*-Bismesitylethandihydrochlorid entsprechen den Literaturwerten.^[42]

N,N'-Bisadamantylethandihydrochlorid:

Ausbeute: 38.9 g (97 mmol = 97 % d. Th.)

¹H-NMR (400 MHz, 300 K, d₆-dms_o): δ = 9.54 (br, 2 H, CH₂NHR), 3.37 (s, 4 H, CH₂NHR), 2.12 (m, 6 H, CH von Ad), 1.88 (m, 12 H, CH₂ von Ad), 1.64 (m, 12 H, CH₂ von Ad).

¹³C-NMR (100.5 MHz, 300 K, d₆-dms_o): δ = 56.8 (NCR₃ von Ad), 37.6 (Ad), 35.8 (CH₂-CH₂), 35.1 und 28.4 (Ad).

c) Darstellung von 1,3-Dimesitylimidazolidiniumchlorid und 1,3-Diadamantylimidazolidiniumchlorid

Ein Mischung aus 11.21 g *N,N'*-Bismesitylethandihydrochlorid bzw. 12.15 g *N,N'*-Bisadamantylethandihydrochlorid (30.3 mmol), 100 mL Triethylorthoameisensäureester und zwei Tropfen 96 %iger Ameisensäure wird in einer Destillationsapparatur erhitzt, bis die Abscheidung von Ethanol beendet ist. Die Reaktionsmischung erreichte eine Temperatur von 130 °C. Bei Abkühlen auf Raumtemperatur fällt ein farbloser Feststoff aus, der abfiltriert und im Vakuum getrocknet wird.

1,3-Dimesitylimidazolidiniumchlorid:

Ausbeute: 8.3 g (24.24 mmol, 80 % d. Th.)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, 300 K, d_6 -dms $_o$): δ = 9.22 (s, 1 H, N_2CH), 7.08 (s, 4 H, m -CH), 4.48 (s, 4 H, NCH_2), 2.36 (s, 12 H, o - CH_3), 2.28 (s, 6 H, p - CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.5 MHz, 300 K, d_6 -dms $_o$): δ = 160.2 (N_2CH), 139.5 (p -C), 135.3 (o -C), 130.8 ($ipso$ -C), 129.3 (m -C), 50.9 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 20.5 (p - CH_3), 17.2 (o - CH_3).

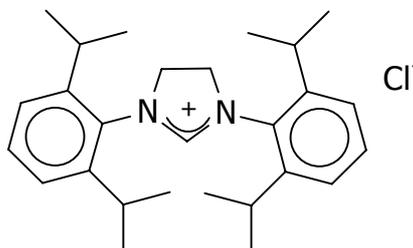
1,3-Diadamantylimidazolidiniumchlorid:

Ausbeute: 10.3 g (27.57 mmol, 91 % d. Th.)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, 300 K, d_6 -dms $_o$): δ = 8.16 (s, 1 H, N_2CH), 3.90 (s, 4 H, NCH_2), 2.11 (s, 6 H, CH von Ad), 1.89 (d, 12 H, CH_2 von Ad), 1.64 (m, 12 H, CH_2 von Ad).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.5 MHz, 300 K, d_6 -dms $_o$): δ = 160.2 (N_2CH), 139.5 (p -C), 135.3 (o -C), 130.8 ($ipso$ -C), 129.3 (m -C), 50.9 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 20.5 (p - CH_3), 17.2 (o - CH_3).

1,3-Bis[(2,6-diisopropyl)phenyl]imidazolidiniumchlorid ^[42]



a) Darstellung von Glyoxal-bis(2,6-diisopropylphenyl)imin

Zu einer Lösung von 49.25 g 2,4,6-Trimethylphenylamin (0.28 mol, 2.0 eq) in 200 mL *n*-Propanol werden bei Raumtemperatur 18.15 g einer 40 %igen wässrigen Glyoxallösung (0.125 mol Glyoxal, 1.0 eq), 20 mL *n*-Propanol und 50 mL Wasser gegeben. Die Reaktionsmischung wird eine Stunde bei 70 °C gerührt. Nach der Zugabe von 200 mL Wasser fällt ein gelber Feststoff aus, der abfiltriert und im Vakuum getrocknet wird.

Die analytischen Daten entsprechen den Literaturwerten.^[42]

b) Darstellung von *N,N'*-Bis(2,6-diisopropylphenylamino)ethandihydrochlorid

Eine Suspension von 18.88 g Glyoxal-bis-(2,6-diisopropylphenyl)imin (50 mmol, 1.0 eq) in 200 mL THF wird bei 0 °C über einen Zeitraum von 40 min mit insgesamt 8.0 g Natriumborhydrid (211 mmol, 4.1 eq) in Portionen von jeweils 1 g versetzt. Die Reaktionsmischung wird 16 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend zwei Stunden unter Rückfluss erhitzt. Danach werden 200 mL Eiswasser und vorsichtig 200 mL 3 M Salzsäure zu der Reaktionsmischung gegeben. Dabei bildet sich ein farbloser Niederschlag, der abfiltriert und im Vakuum getrocknet wird.

Die analytischen Daten entsprechen den Literaturwerten.^[42]

c) Darstellung von 1,3-Bis[(2,6-diisopropyl)phenyl]imidazolidiniumchlorid

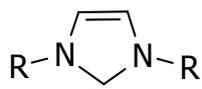
Eine Mischung von 8.0 g *N,N'*-Bis(2,6-diisopropylphenylamino)ethandihydrochlorid (19.2 mmol), 100 mL Triethylorthoameisensäureester und zwei Tropfen 96 %iger Ameisensäure wird 45 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur fällt ein farbloser Feststoff aus, der abfiltriert und im Vakuum getrocknet wird. Die NMR-Analyse deutet auf ein Imidazoliniumsalz/Orthoameisensäureester-Addukt hin. Durch wiederholtes Umkristallisieren aus Acetonitril/Diethylether wird das reine Produkt erhalten.

Ausbeute: 4.82 g (11.3 mmol, 59 % d. Th.)

¹H-NMR (400 MHz, 300 K, d₆-dms_o): δ = 9.63 (s, 1 H, N₂CH), 7.3 – 7.6 (m, 6 H, Aryl-H), 4.41 (s, 4 H, NCH₂), 3.09 (sept, ³J_{HH} = 6.9 Hz, 4 H, CH(CH₃)₂), 1.36 (d, ³J_{HH} = 6.9 Hz, 12 H, CH(CH₃)₂), 1.25 (d, ³J_{HH} = 6.9 Hz, 12 H, CH(CH₃)₂).

¹³C-NMR (100.5 MHz, 300 K d₆-dms_o): δ = 160.0 (N₂CH), 146.0 (o-C), 131.0 (p-C), 129.8 (ipso-C), 124.7 (m-C), 53.7 (NCH₂CH₂N), 28.3 (CH(CH₃)₂), 25.0 (CH(CH₃)₂), 23.2 (CH(CH₃)₂).

4.3.3 1,3-Di-R-imidazolin-2-ylidene **1**



10.0 mmol des entsprechenden 1,3-Di-R-imidazoliumhalogenids bzw. -tetrafluoroborats werden in 10 mL THF vorgelegt. Nach Aufkondensieren von ca. 15 mL Ammoniak werden 1.1 eq Natriumhydrid zugegeben (falls der Ammoniak nicht über Kalium getrocknet ist, muss ein größerer Überschuss verwendet werden). Innerhalb von 1.5 – 2 h bildet sich eine gelbliche Lösung.

Bei isolierbaren 1,3-Di-R-imidazolin-2-ylidenen wird anschließend der Ammoniak abgedampft, alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt, das Produkt im Hochvakuum getrocknet, und dreimal mit 20 mL Pentan extrahiert. Das Produkt kristallisiert bei tiefen Temperaturen ($-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ oder $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$). Die Ausbeute an isoliertem 1,3-Di-R-imidazolin-2-yliden beträgt in der Regel über 70 %.

Auf diese Weise wurden folgende NHC synthetisiert und isoliert:

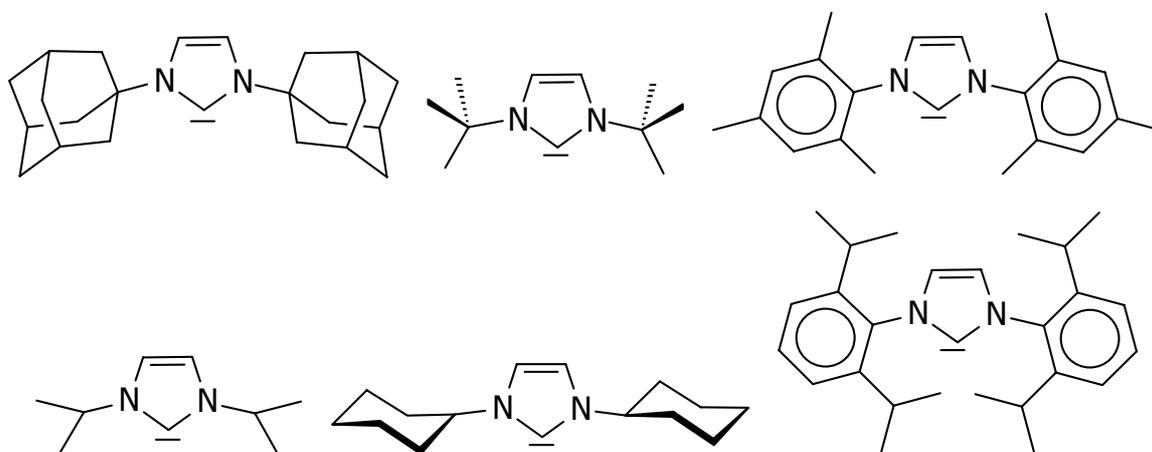


Abbildung 4-1: 1,3-Diadamantyl- **1a**, 1,3-Di-*tert.*-butyl- **1b**, 1,3-Dimesityl- **1d**, 1,3-Diisopropyl- **1e**, 1,3-Dicyclohexyl- **1f** und 1,3-Bis[(2,6-diisopropyl)phenyl]imidazolin-2-yliden **1g**.

Im Fall des 1,3-Di-(1'-(*R*)-phenylethyl)imidazolin-2-ylidens **1c**, welches sich nicht isolieren lässt, wird die nach Abdampfen des Ammoniaks erhaltene THF-Lösung ohne Aufarbeitung in der Komplexsynthese verwendet. Dabei wird von einer

NHC-Ausbeute von ca. 90 % ausgegangen und durch Filtration von den anorganischen Salzen abgetrennt.

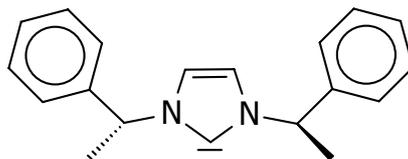
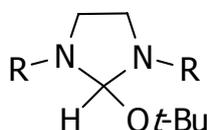


Abbildung 4-2: Nicht isoliertes 1,3-Di-(1'-(*R*)-phenylethyl)imidazolin-2-yliden **1c**.

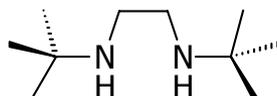
4.3.4 Alkoholataddukte der 1,3-Di-R-imidazolidiniumsalze **10**



Eine Suspension von 5 mmol des entsprechenden 1,3-Di-R-imidazolidiniumsalzes in 50 mL THF werden bei Raumtemperatur tropfenweise mit einer Lösung von 5 mmol Kalium-*tert.*-butanolat in 100 mL THF versetzt. Dabei löst sich das Salz langsam auf und die Farbe der Reaktionsmischung ändert sich in hellgelb. Die Reaktionsmischung wird 30–60 min bei Raumtemperatur gerührt und danach direkt in der Komplexsynthese eingesetzt. Auf diese Weise wurden die Alkoholataddukte von 1,3-Dimesitylimidazolidiniumchlorid (**10d**) und von 1,3-Bis[(2,6-diisopropyl)phenyl]imidazolidiniumchlorid (**10g**) dargestellt.

4.3.5 *N,N'*-Di-*tert.*-butyl-1,3-diaza-2-sila-2-yliden **13a** und seine Vorstufen

N,N'-Di-*tert.*-butylethylendiamin ^[180]



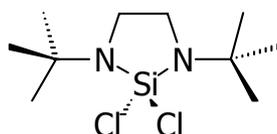
65 mL Dibromethan (0.75 mol), 394 mL *tert.*-Butylamin (3.75 mol) 100 mL *n*-Hexan und 100 mL Wasser werden für drei Tage unter Rückfluss erhitzt. Anschließend lässt man die Reaktionsmischung abkühlen und gibt in kleinen Portionen 81.0 g Natriumhydroxid zu der Mischung zu. Durch die entstehende Reaktionswärme fängt das Gemisch erneut zu sieden an. Nach erneutem Abkühlen wird die zweiphasige Flüssigkeit abfiltriert und die organische Phase über Natriumhydroxid aufbewahrt. Das *n*-Hexan wird ebenso wie Rückstände der flüssigen Edukte abdestilliert. So erhält man das Produkt, welches einen Siedepunkt von 49 °C bei 1,3 mbar hat.

Ausbeute: 93 g (0.54mol = 72 % d. Th.)

¹H-NMR (400 MHz, 300 K, D₆D₆): δ = 2.54 (s, 4 H, CH₂CH₂), 1.01 (s, 18 H, C(CH₃)₃).

¹³C-NMR (100.5 MHz, 300 K D₆D₆): δ = 49.8 (C(CH₃)₃), 43.6 (CH₂CH₂), 29.5 (C(CH₃)₃).

N,N'-Di-*tert.*-butyl-1,3-diaza-2,2-dichloro-2-silacyclopentan ^[180]



20.0 g *N,N'*-Di-*tert.*-butylethylendiamin (116 mmol) werden in 250 mL *n*-Hexan gelöst und auf 0 °C gekühlt. Über eine Kanüle werden unter Rühren 20.0 g SiCl₄ (118 mmol) zugetropft. Die Lösung lässt man dann auf Raumtemperatur

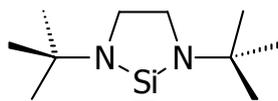
erwärmen und gibt dann 40 mL Triethylamin zu. Die Mischung wird über Nacht unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird vom entstandenen Ammoniumsalz abfiltriert und dieses noch zweimal mit 30 mL *n*-Hexan gewaschen. Die vereinigten Hexanphasen werden im Vakuum getrocknet und der weiße Rückstand bei 90 °C und 1,3 mbar destilliert.

Ausbeute: 21 g (78 mmol = 67% d. Th.)

¹H-NMR (400 MHz, 300 K, D₆D₆): δ = 2.71 (s, 4 H, CH₂CH₂), 1.20 (s, 18 H, C(CH₃)₃).

¹³C-NMR (100.5 MHz, 300 K D₆D₆): δ = 51.8 (C(CH₃)₃), 41.7 (CH₂CH₂), 29.0 (C(CH₃)₃).

N,N'*-Di-*tert*.-butyl-1,3-diaza-2-sila-2-yliden **13a* ^[180]



Eine Lösung von 10 g *N,N'*-Di-*tert*.-butyl-1,3-diaza-2,2-dichloro-2-silacyclopentan (37.1 mmol) in 100 mL THF wird über eine Kanüle zu einer mit Trockeneis gekühlten Natrium/Kalium-Legierung (2.0 g Kalium, 0.6 g Natrium) in 50 mL THF und 20 mL Triethylamin getropft. Die Mischung wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt, ¹H-NMR-spektroskopisch überwacht und sofort nach vollständiger Reaktion (2 - 3 h) abfiltriert. Das Filtrat wird getrocknet und ergibt so das Produkt als hellorange Kristalle.

Ausbeute: 6 g (30 mmol = 80 % d. Th.)

¹H-NMR (400 MHz, 300 K, D₆D₆): δ = 3.14 (s, 4 H, CH₂CH₂), 1.26 (s, 18 H, C(CH₃)₃).

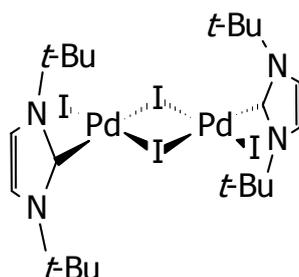
¹³C-NMR (100.5 MHz, 300 K, D₆D₆): δ = 52.5 (C(CH₃)₃), 46.5 (CH₂CH₂), 31.7 (C(CH₃)₃).

²⁹Si-NMR (79.4 MHz, 300 K, D₆D₆): δ = 118.9 (s).

4.4 Komplexsynthesen

4.4.1 Vorstufen für Palladium(II)-Komplexe

Bis(1,3-di-*tert.*-butylimidazolin-2-yliden)diiodo- μ,μ' -diododipalladium(II) ^[49]



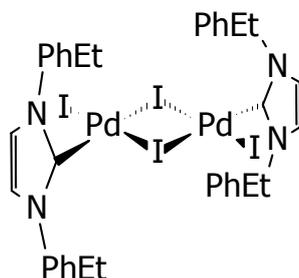
112 mg (0.50 mmol) Palladiumacetat, 300 mg (2.00 mmol) Natriumiodid und 66 mg (0.60 mmol) Kalium-*tert.*-butanolat werden zusammen mit 134 mg (0.50 mmol) 1,3-Di-*tert.*-butylimidazoliumtetrafluoroborat in 40 mL THF gelöst und 1 – 5 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und das Produkt säulenchromatographisch gereinigt. (Silicagel, Ether/*n*-Hexan, 1:1).

Ausbeute: 486 mg (0.45 mmol = 90 % d. Th.)

¹H-NMR (400 MHz, 300 K, CD₂Cl₂): δ = 7.31 (br, 1 H, NCH=CHN) 7.26 (br, 1 H, NCH=CHN), 2.12 (s, 9 H, C(CH₃)₃), 2.05 (s, 9 H, C(CH₃)₃).

¹³C-NMR (100.4 MHz, 300 K, CD₂Cl₂): δ = 147.3, 146.7 (NCN), 60.7, 60.0 (NC(CH₃)₃), 33.9, 33.0 (C(CH₃)₃).

Bis[1,3-di(1'-(*R*)-phenylethyl)imidazolin-2-yliden]diiodo- μ,μ' -diododipalladium(II) ^[49]



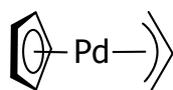
112 mg (0.50 mmol) Palladiumacetat, 300 mg (2.00 mmol) Natriumiodid und 66 mg (0.60 mmol) Kalium-*tert.*-butanolat werden zusammen mit 156 mg (0.50 mmol) 1,3-Di(1'-(*R*)-phenylethyl)imidazoliumchlorid in 40 mL THF gelöst und 1 – 5 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und das Produkt säulenchromatographisch gereinigt. (Silicagel, Ether/*n*-Hexan, 1:1)

Ausbeute: 291 mg (0.46 mmol = 92 % d. Th.)

Die analytischen Daten entsprechen den Literaturwerten.^[49]

4.4.2 Vorstufen für Palladium(0)-Komplexe

(η^5 -Cyclopentadienyl)(η^3 -allyl)palladium(II) 4 ^[197]

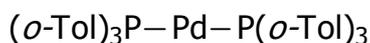


860 mg (2.3 mmol) ((η^3 -C₃H₅)Pd(μ -Cl))₂ werden in 40 mL einer 1:1 Mischung aus THF und Toluol bei -20 °C gelöst. 440 mg (5 mmol) Na(C₅H₅), gelöst in 40 mL THF, werden langsam über eine Kanüle zugetropft, wobei eine Rotfärbung eintritt. Die Lösung wird für eine weitere Stunde bei -20 °C gerührt und dann langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum, wird der Rückstand in 20 mL *n*-Hexan gelöst und bei -30 °C kristallisiert, wobei sich rote Nadeln bilden.

Ausbeute: 460 mg (2.1 mmol = 92 % d. Th.)

Die analytischen Daten entsprechen den Literaturwerten.^[197]

Bis[tri(*o*-tolyl)phosphan]palladium(0) *5a*^[198]



400 mg (1.88 mmol) (η^5 -Cyclopentadienyl)(η^3 -allyl)palladium(II) werden in 90 mL Acetonitril gelöst. Nach Zugabe von 1718 mg (5.64 mmol) P(*o*-Tol)₃, suspendiert in 100 mL Acetonitril, beobachtet man, dass sich das Phosphan auflöst, während das gelbe Produkt ausfällt. Nach 24 h Rühren bei Raumtemperatur ist die Reaktion beendet und die überstehende Lösung hat sich von rot nach gelb verfärbt. Das Produkt wird abfiltriert und zweimal mit 30 mL kaltem *n*-Hexan gewaschen.

Ausbeute: 1277 mg (1.79 mmol = 95 % d. Th.)

Die analytischen Daten entsprechen den Literaturwerten.^[128]

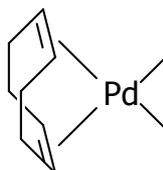
Bis(tri-*tert.*-butylphosphan)palladium(0) *5b*^[127]



400 mg (1.88 mmol) (η^5 -Cyclopentadienyl)(η^3 -allyl)palladium(II) werden in 90 mL Acetonitril gelöst. Nach Zugabe von 926.6 μL (5.64 mmol) P(*t*-Bu)₃, gelöst in 100 mL Acetonitril, beobachtet man, dass das weiße Produkt ausfällt. Nach 24 h Rühren bei Raumtemperatur ist die Reaktion beendet und die überstehende Lösung hat sich von rot nach gelb verfärbt. Das Produkt wird abfiltriert und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 1277 mg (1.79 mmol = 95 % d. Th.)

Die analytischen Daten entsprechen den Literaturwerten.^[127]

η^4 -1,5-Cyclooctadiendimethylpalladium(II) **18^[199]**

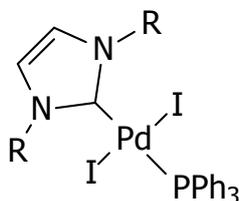
1.0 g frisches η^4 -1,5-Cyclooctadienpalladium(II)dichlorid (3.5 mmol) wird in 20 mL trockenem Diethylether bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ gelöst. Dazu wird eine Lösung von 7 mmol $\text{Cu}(\text{CH}_3)_2\text{Li}$ (dargestellt aus 1.33 g Kupfer(I)iodid mit 10 mL einer 1.4 M Methyllithium-Lösung) getropft und bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ 2 h gerührt. Die Lösung färbt sich tiefrot. Man lässt auf $0\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmen und gibt eine gesättigte Kaliumcyanid-Lösung zu. Die Etherphase wird abdekantiert und das Lösungsmittel bei Raumtemperatur im Vakuum entfernt. Man erhält ein weißes, mikrokristallines Produkt, das sich schon bei Raumtemperatur schnell zersetzt.

Ausbeute: 800 mg (3.29 mmol = 94 % d. Th.)

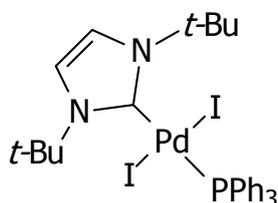
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, 300 K, C_6D_6): $\delta = 5.14$ (s, 4 H, CH), 1.84 (s, 8 H, CH_2), 0.89 (s, 6 H, CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (185.0 MHz, 300 K, C_6D_6): $\delta = 112.3$ (CH), 29.1 (CH_2), 3.9 (CH_3).

4.4.3 Gemischtsubstituierte NHC-Triphenylphosphan-palladium(II)-Komplexe **2** und **3**



(1,3-Di-*tert.*-butylimidazolin-2-yliden)(triphenylphosphan)palladium(II)diiodid **2a**



Es werden 216 mg (0.20 mmol) Bis(1,3-di-*tert.*-butylimidazolin-2-yliden)diiodo- μ' -diiododipalladium(II) in 10 mL Acetonitril gelöst und 105 mg (0.4 mmol) Triphenylphosphan zugegeben. Die Lösung wird 30 min bei Raumtemperatur gerührt und anschließend das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Kristallisationsansätze erfolgen direkt aus der Mutterlauge.

Ausbeute: 313 mg (0.39 mmol = 98 % d. Th.)

$^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, 300 K, CD_2Cl_2): δ = 7.76 – 7.69 (m, 6 H, Aryl- H), 7.40 – 7.38 (m, 9 H, Aryl- H), 7.31 (d, $^5J_{\text{PH}} = 1.5$ Hz, 2 H, NCH=CHN), 1.92 (s, 18 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (67.8 MHz, 300 K, CD_2Cl_2): δ = 133.0 (d, $^1J_{\text{CP}} = 44.1$ Hz, *ipso*-C von Phenyl), 134.7 (d, $J_{\text{CP}} = 10.2$ Hz), 129.8, 127.7 (d, $J_{\text{CP}} = 10.2$ Hz) (Aryl-C), 121.1 (d, $^4J_{\text{CP}} = 5.4$ Hz, NCH=CHN), 59.5 ($\text{N}(\text{C}(\text{CH}_3)_3)$), 32.3 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$).

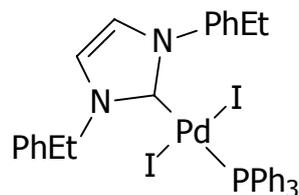
$^{31}\text{P-NMR}$ (109.1 MHz, 300 K, CD_2Cl_2): δ = 15.9 (s).

Elementaranalyse für $\text{C}_{29}\text{H}_{35}\text{N}_2\text{PPdI}_2$ (802.81 g mol^{-1})

ber.: C 43.39, H 4.36, N 3.49;

gef.: C 43.56, H 4.60, N 3.64.

[1,3-Di(1'-(*R*)-phenylethyl)imidazolin-2-yliden](triphenylphosphan)palladium(II)diiodid **3a**



Es werden 209 mg (0.20 mmol) Bis[1,3-di(1'-(*R*)-phenylethyl)imidazolin-2-yliden]diiodo- $\mu\mu'$ -diododipalladium(II) in 10 mL Methylenchlorid gelöst und 105 mg (0.4 mmol) Triphenylphosphan zugegeben. Die Lösung wird 10 min bei Raumtemperatur gerührt und anschließend das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Kristallisationsansätze erfolgen direkt aus der Mutterlauge.

Ausbeute: 332 mg (0.37 mmol = 95 % d. Th.)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, 300 K, CD_2Cl_2): δ = 7.76 – 7.35 (m, 25 H, Aryl- H), 7.08 (d, $^5J_{\text{PH}} = 1.5$ Hz, 2 H, $\text{NCH}=\text{CHN}$), 6.34 (q, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, 2H, NCHCH_3Ph), 1.93 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, 6 H, NCHCH_3Ph).

$^{13}\text{C-NMR}$ (67.8 MHz, 300 K, CD_2Cl_2): δ = = 155.9 (NCN), 140.2 (Aryl-C), 135.6 (Aryl-C, $J_{\text{PC}} = 10.0$ Hz), 133.1 (*ipso*-C von PPh_3 , $^1J_{\text{PC}} = 44.6$ Hz), 130.5 (Aryl-C, $^4J_{\text{PC}} = 2.3$ Hz) 128.8, 128.4, 128.3 (Aryl-C), 128. 1 (Aryl-C, $J_{\text{PC}} = 10.0$ Hz), 120.0 (NCH, $^4J_{\text{PC}} = 6.1$ Hz), 59.2 (NCH CH_3Ph), 20.4 (NCH CH_3Ph).

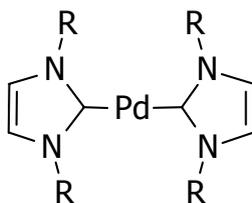
$^{31}\text{P-NMR}$ (109.1 MHz, 300 K, CD_2Cl_2): δ = 16.5 (s).

Elementaranalyse für $\text{C}_{37}\text{H}_{35}\text{N}_2\text{PPdI}_2$ (898.90 g mol^{-1})

ber.: C 49.44, H 3.92, N 3.12;

gef.: C 49.55, H 3.69, N 3.32.

4.4.4 Bis(NHC)palladium(0)-Komplexe 7

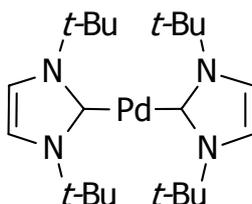


1.4 mmol Bis[tri(*o*-tolyl)phosphan]palladium(0) werden in 20 mL Toluol suspendiert. 3 mmol des freien 1,3-Di-R-imidazolin-2-ylidens, gelöst in 20 mL Toluol, werden unter Rühren bei RT zugetropft. Im Fall nicht isolierbarer NHC wird direkt die THF-Lösung verwendet.

Innerhalb von 10 min entsteht eine klare, gelbe bis orange Lösung. Nach Einengen zur Trockene wird das Produkt dreimal mit 25 mL kaltem *n*-Hexan gewaschen, um das freie Phosphan abzutrennen, und anschließend mehrere Stunden im Hochvakuum getrocknet.

Bis(1,3-diamantylimidazolin-2-yliden)palladium(0) kann auf diesem Weg nicht dargestellt werden, da sich unter diesen Bedingungen nur der gemischtsubstituierte NHC-Phosphan-Komplex bildet. Zur Darstellung des homoleptischen Komplexes siehe weiter unten.

Bis(1,3-di-*tert*-butylimidazolin-2-yliden)palladium(0) 7b



Ausbeute: 399 mg (0.85 mmol = 61 % d. Th.)

¹H-NMR (400 MHz, 300 K, C₆D₆): δ = 6.74 (s, 4 H, NCH=CHN), 2.12 (s, 36 H, C(CH₃)₃).

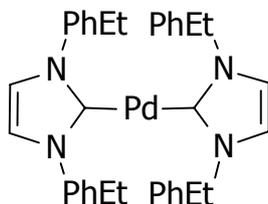
¹³C-NMR (100.5 MHz, 300 K, C₆D₆): δ = 194.5 (NCN), 113.9 (NCH=CHN), 57.4 (NC(CH₃)₃), 32.0 (C(CH₃)₃).

MS (CI): *m/z* (%) = 466 (100) [M⁺], 285 (11) [M⁺ - Carben], 180 (37) [Carben], 124 (53) [Carben - CMe₃].

Elementaranalyse für C₂₂H₄₀N₄Pd (467.20 g mol⁻¹)

ber.: C 56.56, H 8.64, N 11.99;

gef.: C 56.14, H 8.60, N 11.64.

Bis[1,3-di(1'-(R)-phenylethyl)imidazolin-2-yliden]palladium(0) 7c

Ausbeute: 482 mg (0.73 mmol = 52 % d. Th.)

¹H-NMR (400 MHz, 300 K, C₆D₆): δ = 7.81 – 6.60 (m, 22 H, davon 20 H von NCHCH₃Ph und 2 H von NCH=CHN), 5.96 (q, ³J_{HH} = 6.96 Hz, 1 H, NCHCH₃Ph), 5.60 (q, ³J_{HH} = 7.32 Hz, 1 H, NCHCH₃Ph), 4.35 (q, ³J_{HH} = 6.96 Hz, 1 H, NCHCH₃Ph), 2.74 (q, ³J_{HH} = 7.32 Hz, 1 H, NCHCH₃Ph) 1.74 (d, ³J_{HH} = 6.96 Hz, 3 H, NCHCH₃Ph), 1.62 (d, ³J_{HH} = 6.96 Hz, 3 H, NCHCH₃Ph), 1.27 (d, ³J_{HH} = 7.32 Hz, 3 H, NCHCH₃Ph), 1.19 (d, ³J_{HH} = 7.32 Hz, 3 H, NCHCH₃Ph).

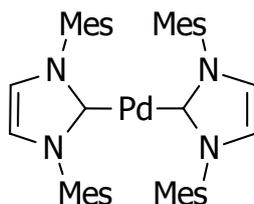
¹³C-NMR (100.5 MHz, 300 K, C₆D₆): δ = 197.4 (NCN), 142.6, 141.6, 141.2, 140.8 (br, *ipso*-C von NCHCH₃Ph), 129.2 – 126.6 (*o*-C, *m*-C, *p*-C von NCHCH₃Ph), 115.8, 115.7 (NCH), 52.2, 50.8, 45.2, 43.9 (NCHCH₃Ph) 21.4, 21.3, 21.2, 21.1 (NCHCH₃Ph).

MS (CI): m/z (%) = 419 (13), 276 (5) [Carben], 172 (28) [Carben - PhEt], 106 (24) [Pd⁺], 105 (100).

Elementaranalyse für C₃₈H₄₀N₄Pd (659.18 g mol⁻¹)

ber.: C 69.24, H 6.12, N 8.50;

gef.: C 69.89, H 6.63, N 8.64.

Bis(1,3-dimesitylimidazolin-2-yliden)palladium(0) 7d

Ausbeute: 690 mg (0.97 mmol = 69 % d. Th.)

¹H-NMR (400 MHz, 300 K, C₆D₆): δ = 6.66 (s, 8 H, Aryl-H), 6.02 (s, 4 H, NCH=CHN), 2.27 (s, 12 H, *p*-CH₃), 2.05 (s, 24 H, *o*-CH₃).

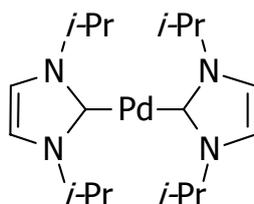
¹³C-NMR (100.5 MHz, 300 K, C₆D₆): δ = 186.2 (NCN), 137.3, 137.2 (*ipso*-C und *p*-C), 136.0 (*m*-C)– 125.1(*o*-C), 123.5 (NCH=CHN), 21.4 (*p*-CH₃), 18.6 (*o*-CH₃).

MS (CI): *m/z* (%) = 715 (100) [M⁺], 320 (38), 304 (77) [Carben], 289 (52) [M⁺ - Carben - Mes].

Elementaranalyse für C₄₂H₄₈N₄Pd (714.86 g mol⁻¹)

ber.: C 70.56, H 6.72, N 7.84;

gef.: C 70.23, H 6.66, N 7.64.

Bis(1,3-diisopropylimidazolin-2-yliden)palladium(0) 7e

Ausbeute: 431 mg (1.05 mmol = 75 % d. Th.)

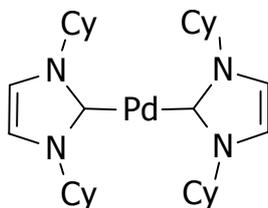
¹H-NMR (400 MHz, 300 K, d⁸-THF): δ = 7.47 (br, 2 H, NCH), 6.81 (br, 2 H, NCH), 3.24 (m, 4 H, CH(CH₃)₂), 1.42 (d, ³J_{HH} = 6.96 Hz, 3 H, CHCH₃), 1.38 (br, 3 H, CHCH₃), 1.12 (d, ³J_{HH} = 6.60 Hz, 3 H, CHCH₃), 1.08 (d, ³J_{HH} = 6.60 Hz, 3 H, CHCH₃).

MS (CI): *m/z* (%) = 411 (68) [M⁺ + H], 281 (64), 258 (13) [M⁺ - Carben], 207 (49), 152 (100) [Carben].

Elementaranalyse für $C_{18}H_{32}N_4Pd$ ($410.90 \text{ g mol}^{-1}$)

ber.: C 52.61, H 7.85, N 13.64;

gef.: C 52.43, H 7.80, N 13.57.

Bis(1,3-cyclohexylimidazolin-2-yliden)palladium(0) 7f

Ausbeute: 511 mg (0.90 mmol = 64 % d. Th.)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, 300 K, C_6D_6): δ = 6.50 (br, 1 H, NCH), 6.44 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.36$ Hz, 1 H, NCH), 5.77 (m, 2 H, CH von NC_6H_{11}), 5.50 (m, 2 H, CH von NC_6H_{11}), 1.78 – 1.47 (m, 16 H, CH_2 von NC_6H_{11}), 1.45 – 1.12 (m, 16 H, CH_2 von NC_6H_{11}), 1.05 – 0.82 47 (m, 8 H, CH_2 von NC_6H_{11}).

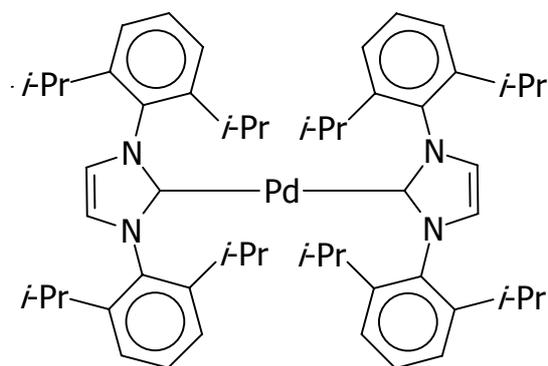
$^{13}\text{C-NMR}$ (100.5 MHz, 300 K, C_6D_6): δ = 182.4 (NCN), 116.7, 116.5 (NCH), 60.2, 59.9 (CH von NC_6H_{11}), 34.1, 26.4 und 25.8 (br, CH_2 von C_6H_{11}).

MS (CI): m/z (%) = 570 (17) [M^+], 337 (18) [$M^+ - \text{Carben} + H$], 233 (68) [$\text{Carben} + H$], 164 (100), 149 (13) [$\text{Carben} - C_6H_{11}$].

Elementaranalyse für $C_{30}H_{48}N_4Pd$ ($571.14 \text{ g mol}^{-1}$)

ber.: C 63.09, H 8.47, N 9.81;

gef.: C 62.89, H 8.63, N 9.64.

Bis{1,3-Bis[(2,6-diisopropyl)phenyl]imidazolin-2-yliden}palladium(0)**7g**

Im Gegensatz zu den anderen Bis(NHC)-Komplexen, ist dieser in *n*-Hexan löslich und wird deshalb durch Kristallisation aus *n*-Hexan bei -30 °C gereinigt.

Ausbeute: 680 mg (0.77 mmol = 55 % d. Th.)

¹H-NMR (400 MHz, 300 K, C₆D₆): δ = 7.29 (t, J = 7.67 Hz, 4 H, *p*-Aryl-H), 7.10 (d, ³J_{HH} = 7.67 Hz, 8 H, *m*-Aryl-H), 6.26 (s, 4 H, NCH), 2.88 (m, 8 H, CH(CH₃)₂), 1.21 (d, ³J_{HH} = 6.94 Hz, 24 H, CH(CH₃)₂), 1.12 (d, ³J_{HH} = 6.91 Hz, 24 H, CH(CH₃)₂).

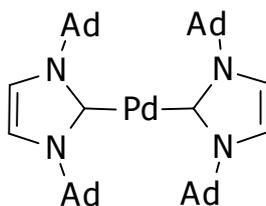
¹³C-NMR (100.5 MHz, 300 K, C₆D₆): δ = 199.2 (NCN), 123.4, 127.8, 139.0, 146.0 (Aryl-C), 121.2 (NCH), 28.7 (CH(CH₃)₂), 25.1 (CH(CH₃)₂), 24.0 (CH(CH₃)₂).

MS (CI): m/z (%) = 882 (100) [M⁺], 389 (45) [Carben⁺], 186 (11).

Elementaranalyse für C₅₄H₇₂N₄Pd (883.59 g mol⁻¹)

ber.: C 73.40, H 8.21, N 6.34;

gef.: C 73.23, H 8.36, N 6.27.

Bis(1,3-diadamantylimidazolin-2-yliden)palladium(0) 7a

1000 mg Bis(tri-*tert.*-butylphosphan)palladium(0) (1.81 mmol) wird in 30 mL *n*-Hexan gelöst. Dazu wird eine Lösung von 1,3-Diadamantylimidazolin-2-yliden (1400 mg, 4.16 mmol) in 30 mL *n*-Hexan zugetropft. Unter Rühren fällt innerhalb von 24 bis 48 h ein gelber Feststoff aus. Nach Abfiltrieren und Trocknen im Hochvakuum erhält man das Produkt als analytisch reines, leuchtend gelbes Pulver. Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden durch Umkristallisation aus Diethylether bei Raumtemperatur erhalten.

Ausbeute: 1177 mg (1.51 mmol = 83 % d. Th.)

Alternative Synthese: In einem Schlenkrohr werden 1,3-Diadamantylimidazolin-2-yliden (343 mg, 1.02 mmol), $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{PdCl}]_2$ (100 mg, 0.254 mmol) und Natriumdimethylmalonat (78 mg, 0.506 mmol) in 30 mL Toluol suspendiert. Die Mischung wird unter Rühren 16 h auf 90 °C erhitzt und verfärbt sich dabei braun. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur, wird entstandenes Palladiumschwarz abfiltriert und das Filtrat eingengt. Kristallisation bei -50 °C führte zu dem Produkt als leuchtend gelbem Feststoff.

Ausbeute: 219 mg (0.28 mmol, 55 % d. Th.)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, 300 K, $\text{d}_8\text{-Toluol}$): δ = 6.69 (s, 4 H, NCHCN), 3.05 (s, 24 H, CH_2 von $\text{C}_{10}\text{H}_{15}$), 2.06 - 2.12 (m, 12 H, CH von $\text{C}_{10}\text{H}_{15}$), 1.47 - 1.80 (m, 24 H, CH_2 von $\text{C}_{10}\text{H}_{15}$).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, 300 K, C_6D_6) δ = 6.75 (s, 4 H, NCHCN), 3.13 (s, 24 H, CH_2 von $\text{C}_{10}\text{H}_{15}$), 2.15 (m, 12 H, CH von $\text{C}_{10}\text{H}_{15}$), 1.82 (d, $^2J_{\text{HH}}$ = 11.92 Hz, 12 H, CH_2 von $\text{C}_{10}\text{H}_{15}$), 1.62 (d, $^2J_{\text{HH}}$ = 11.68 Hz 12 H, CH_2 von $\text{C}_{10}\text{H}_{15}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.5 MHz, 300 K, d_8 -Toluol): $\delta = 191.8$ (NCN), 112.7 (NCHCHN), 57.2 (ipso-C von $\text{C}_{10}\text{H}_{15}$), 44.0, 36.8, 31.0 ($\text{C}_{10}\text{H}_{15}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.5 MHz, 300 K, C_6D_6) $\delta = 191.8$ (NCN), 112.9 (NCHCHN), 57.3 (ipso-C von $\text{C}_{10}\text{H}_{15}$), 44.0, 36.7, 30.8 ($\text{C}_{10}\text{H}_{15}$).

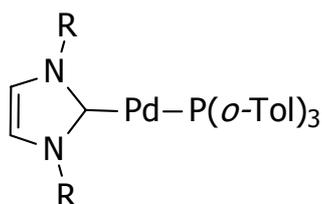
MS (CI): m/z (%) = 778 (3) [M^+], 336 (100) [NHC^+], 281 (33), 207 (27), 203 (40).

Elementaranalyse für $\text{C}_{46}\text{H}_{64}\text{N}_4\text{Pd}$ ($779.44 \text{ g mol}^{-1}$)

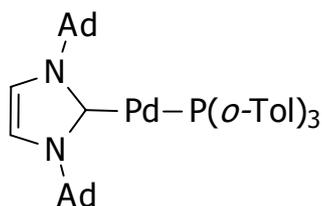
ber. C 70.88, H 8.28, N 7.19;

gef. C 70.80, H 8.24, N 7.22.

4.4.5 Gemischtsubstituierte NHC-Tri(*o*-tolyl)phosphan-palladium(0)-Komplexe **9**



1.4 mmol Bis[tri(*o*-tolyl)phosphan]palladium(0) werden in 20 mL Toluol suspendiert. Eine Lösung des freien 1,3-Di-R-imidazolin-2-ylidens in Toluol (Konzentration: 150 mmol/l) wird unter Rühren bei Raumtemperatur langsam zugetropft, bis eine klare gelblich orange Lösung entsteht. Je nach sterischem Anspruch des 1,3-Di-R-imidazolin-2-ylidens braucht man 1.1 bis 1.8 eq NHC. Nach Einengen zur Trockne wird das Produkt dreimal mit 15 mL kaltem *n*-Hexan gewaschen, um das freie Phosphan abzutrennen, und anschließend mehrere Stunden im Vakuum getrocknet.

1,3-Diadamantylimidazolidin-2-yliden-tri(*o*-tolyl)phosphanpalladium(0)**9a**

Ausbeute: 835 mg (1.11 mmol = 80 % d. Th.)

¹H-NMR (400 MHz, 300 K, C₆D₆): δ = 7.77 – 6.90 (m, 12 H, Aryl-H von Tol) 6.69 (s, 2 H, NCH=CHN), 3.00 (s, 9H, *o*-CH₃ von Tol) 2.72 (s, 12 H, CH₂ von Ad), 1.88 (s, 6 H, CH von Ad), 1.44 (s, 12 H, CH₂ von Ad).

¹³C-NMR (100.5 MHz, 300 K, C₆D₆): δ = 189.4 (d, ¹J_{CP} = 86.8 Hz, NCN), 143.0 (d, ¹J_{CP} = 13.1 Hz, *ipso*-C von Tol), 135.6 (d, J_{CP} = 27.7 Hz), 134.2 (d, J_{CP} = 11.5 Hz), 134.1 (d, J_{CP} = 10.0 Hz), 131.5 (*o*-C, *m*-C von Tol), 125.7 (*p*-C von Tol), 113.6 (d, ³J_{CP} = 5.4 Hz, NCH=CHN), 57.7 (*ipso*-C von Ad), 44.8, 36.3, 30.5 (Ad-C), 23.8 (CH₃ von Tol).

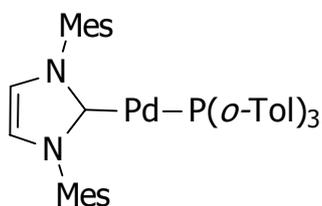
³¹P-NMR (161.6 MHz, 300 K, C₆D₆): δ = 14.3 (s).

MS (CI): m/z (%) = 336 (3) [Carben⁺] 304 (61) [Phosphan⁺], 289 (100) [Phosphan⁺ – Me], 211 (6), 197 (11), 165 (11).

Elementaranalyse für C₄₄H₅₃N₂PPd (747.32 g mol⁻¹)

ber.: C 70.72, H 7.09, N 3.75;

gef.: C 70.65, H 7.10, N 3.43.

1,3-Dimesitylimidazolin-2-yliden-tri(*o*-tolyl)phosphanpalladium(0) 9d

Ausbeute: 470 mg (0.66 mmol = 47 % d. Th.)

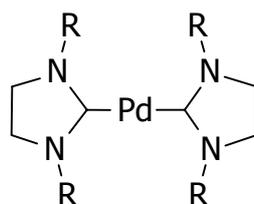
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, 300 K, C_6D_6): $\delta = 7.44 - 6.80$ (m, 12 H, Aryl- H von Tol) 6.62 (s, 4 H, Aryl-H von Mes), 6.25 (s, 2 H, $\text{NCH}=\text{CHN}$), 2.95 (s, 9H, $\sigma\text{-CH}_3$ von Tol) 2.18 (s, 12 H, $\sigma\text{-CH}_3$ von Mes), 2.05 (s, 6 H, $\rho\text{-CH}_3$ von Mes).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.5 MHz, 300 K, C_6D_6): $\delta = 144.1 - 124.7$ (Aryl- C von Tol und Mes), 123.6 ($\text{NCH}=\text{CHN}$), 23.0 ($\sigma\text{-CH}_3$ von Tol), 21.1 ($\rho\text{-CH}_3$ von Mes), 18.9 ($\sigma\text{-CH}_3$ von Mes).

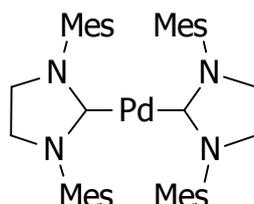
$^{31}\text{P-NMR}$ (161.6 MHz, 300 K, C_6D_6): $\delta = 22.9$ (s).

MS (CI): m/z (%) = 714 (100) [M^+], 410 (35) [$\text{M}^+ - \text{Phosphan}$], 304 (82) [Carben, Phosphan], 289 (52) [$\text{M}^+ - \text{Phosphan} - \text{Mes}$], 213 (23) [Phosphan $^+$ – Tol].

4.4.6 Gesättigte Bis(NHC)palladium(0)-Komplexe **11**



Bis(1,3-dimesitylimidazolidin-2-yliden)palladium(0) **11d**



Zur frisch angesetzten Lösung des Alkoholataddukts von 512 mg 1,3-Dimesitylimidazolidiniumchlorid (1.49 mmol, 2.8 eq) in 40 mL THF wird 379 mg Bis[tri(σ -tolyl)phosphan]palladium(0) (0.53 mmol, 1.0 eq) als Feststoff zugegeben. Sofort verfärbt sich die milchige Lösung leuchtend orange. Zu der Mischung werden 50 mL Toluol zugegeben und die Suspension für eine Stunde auf 80 °C erhitzt. Man beobachtet eine Farbvertiefung bei gleichzeitigem Aufklaren der Lösung. Man rührt über Nacht bei Raumtemperatur um die Reaktion abzuschließen und entfernt anschließend alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum. Das gelbe

Rohprodukt wird in wenig *n*-Hexan gelöst (rote Lösung), abfiltriert und das Filtrat eingengt. Kristallisation bei -50 °C führte zu dem Produkt als leuchtend orangem Feststoff.

Ausbeute: 209 mg (0.29 mmol = 55 % d. Th.)

¹H-NMR (400 MHz, 300 K, C₆D₆): δ = 6.83 (s, 8 H, Aryl-H), 2.99 (s, 8 H, CH₂CH₂), 2.34 (s, 12 H, *p*-CH₃), 2.12 (s, 24 H, *o*-CH₃).

¹³C-NMR (100.5 MHz, 300 K, C₆D₆): δ = 218.6 (NCN), 139.1, 136.6, 135.3, 128.9 (arom. C), 49.0 (CH₂CH₂), 21.4 (*p*-CH₃), 18.8 (*o*-CH₃).

MS (CI): *m/z* (%) = 718 (88) [M⁺], 412 (8), 305 (100) [Carben], 290 (15) [M⁺ - Carben - Mes], 146 (32).

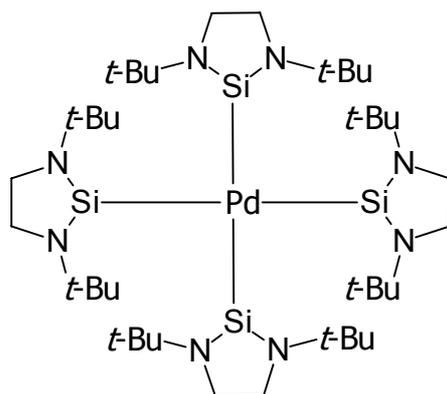
Elementaranalyse für C₄₂H₅₂N₄Pd (718.32 g mol⁻¹)

ber.: C 70.13, H 7.29, N 7.79;

gef.: C 70.20, H 7.18, N 7.84.

4.4.7 Palladium(0)-Komplexe gesättigter *N*-heterocyclischer Silylene **15** und **16**

Tetrakis(*N,N'*-Di-*tert.*-butyl-1,3-diaza-2-sila-2-yliden)palladium(0) **15**



In einer Glovebox werden zu 7.3 mg η^4 -1,5-Cyclooctadiendimethylpalladium(II) (0.03 mmol) gelöst in 0.3 mL C₆D₆ 35.5 mg *N,N'*-Di-*tert.*-butyl-1,3-diaza-2-sila-2-yliden (0.18 mmol) gelöst in 0.5 mL C₆D₆ zugetropft. Die Mischung wird über Nacht gerührt, wobei sich die ursprünglich rote Lösung gelb verfärbt. Das Produkt

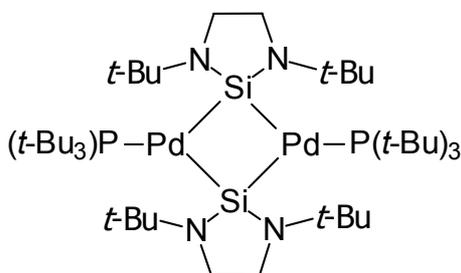
wird NMR-spektroskopisch charakterisiert. Beim Einengen im Vakuum beobachtet man Zerfall und Abscheidung von Palladiumschwarz.

Ausbeute: quantitativ laut NMR, aber nicht isolierbar.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, 300 K, C_6D_6): $\delta = 3.19$ (s, 16 H, CH_2CH_2), 1.44 (s, 72 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (185.0 MHz, 300 K, C_6D_6): $\delta = 52.7$ ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 45.8 (CH_2CH_2), 32.2 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$).

Bis(tri-*tert.*-butylphosphan)- μ' -bis(*N,N'*-di-*tert.*-butyl-1,3-diaza-2-sila-2-yliden)dipalladium(0) 16



153.7 mg Bis(tri-*tert.*-butylphosphan)palladium(0) (0.30 mmol) werden in 10 mL Benzol gelöst. Bei Raumtemperatur wird eine Lösung von 125.3 mg *N,N'*-Di-*tert.*-butyl-1,3-diaza-2-sila-2-yliden (0.63 mmol) gelöst in 10 mL Benzol zugetropft. Die ursprünglich farblose Lösung färbt sich sofort tiefrot und wird für weitere 30 min gerührt. Nach Einengen der Lösung wurden für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle nach mehreren Tagen bei Raumtemperatur erhalten

Ausbeute: 191 mg (0.19 mmol = 63 % d. Th.)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, 300 K, C_6D_6): $\delta = 3.23$ (s, 8 H, CH_2CH_2), 1.57 ($\text{PC}(\text{CH}_3)_3$), 1.50 (s, 36 H, $\text{NC}(\text{CH}_3)_3$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (185.0 MHz, 300 K, C_6D_6): $\delta = 53.4$ ($\text{NC}(\text{CH}_3)_3$), 46.9 (CH_2CH_2), 37.4 (d, $^1J_{\text{CP}} = 28.2$ Hz, $\text{PC}(\text{CH}_3)_3$), 34.1 – 33.1 (m, $\text{PC}(\text{CH}_3)_3$), 31.6 ($\text{NC}(\text{CH}_3)_3$).

$^{31}\text{P-NMR}$ (116.98 MHz, 300 K, C_6D_6): $\delta = 93.36$ (s).

Elementaranalyse für $\text{C}_{44}\text{H}_{98}\text{N}_4\text{P}_2\text{Pd}_2\text{Si}_2$ ($1012.49 \text{ g mol}^{-1}$)

ber.: C 52.1, H 9.67, N 5.52;

gef.: C 52.3, H 9.72, N 5.57.

4.5 Katalysen

Suzuki-Kreuzkupplung

In einem Schlenkrohr werden unter Argonatmosphäre 1 mmol Halogenaromat (Bromid oder Chlorid), 1.5 mmol Arylboronsäure und 1.5 bis 3.0 mmol Salzzusatz (Kaliumcarbonat, Kaliumfluorid, Cäsiumcarbonat oder Cäsiumfluorid) eingewogen. Nach Zugabe von 50 mg des internen Standards Diethylenglykol-di-*n*-butylether und 0.1 bis 5 mol% Katalysator, bezogen auf Palladium, in 3 mL Xylol bzw. 1,4-Dioxan wird die Mischung gegebenenfalls auf 80 bis 130 °C erhitzt. Die Reaktion wird über 2 bis 24 h GC-MS analytisch verfolgt.

Stille-Kreuzkupplung

In einem Schlenkrohr werden unter Argonatmosphäre 1 mmol Halogenaromat (Bromid oder Chlorid) und 1.2 mmol Phenyltributylzinn eingewogen. Nach Zugabe von 50 mg des internen Standards Diethylenglykol-di-*n*-butylether und 1 mol% Katalysator, bezogen auf Palladium, in 3 mL Toluol, wird die Mischung auf 110 °C erhitzt. Die Reaktion wird über 17 bis 25 h GC-MS analytisch verfolgt.

Heck-Reaktion

In einem Schlenkrohr werden unter Argonatmosphäre 1 mmol Halogenaromat (Bromid oder Chlorid), 1.2 mmol Styrol und 1.5 mmol Natriumacetat eingewogen. Nach Zugabe von 50 mg des internen Standards Diethylenglykol-di-*n*-butylether und 1 bis 3 mol% Katalysator, bezogen auf Palladium, in 3 mL Dimethylacetamid, wird die Mischung auf 130 °C erhitzt. Die Reaktion wird über 14 h GC-MS analytisch verfolgt.

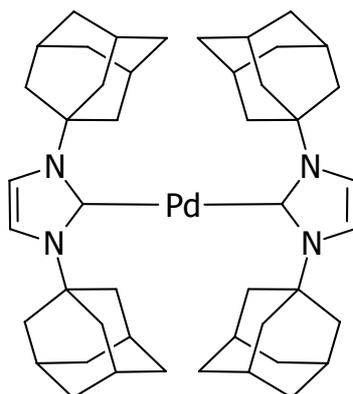
4.6 Anhang

4.6.1 Ergänzende Röntgenstrukturdaten zu *7a*

Messung: Grosche / Herdtweck

Formel: $C_{46}H_{66}N_4OPd$

$C_{46}H_{64}N_4Pd, H_2O$



Kristallformat: Gelbes Fragment. Ungefähres Format des vermessenen Einkristalls: $0.38 \times 0.32 \times 0.24$ mm

Molgewicht: 797.45 a.m.u.

F_{000} : 1696

Auslöschungen: hkl: $h+k \neq 2n$; h0l: $l \neq 2n$

Raumgruppe: Monoklin $C 2/c$ (I.T.-Nr.: 15)

Gitterkonstanten: Least-squares Verfeinerung von 4977 Reflexlagen mit dem Programm "Select + Cell";

Intensitätsbereich: $21.1 < I/\sigma(I) < 698.5$

Winkelbereich: $13.2^\circ < 2\theta < 51.6^\circ$; $\lambda = 0.71073$ Å; Mo($K\alpha$)

$a = 23.436(2)$ Å

$b = 13.213(1)$ Å $\beta = 104.645(9)^\circ$

$c = 12.999(1)$ Å

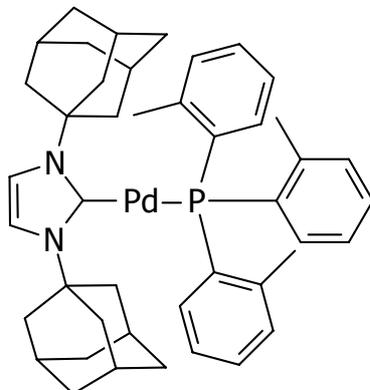
$V = 3894.5(6)$ Å³; $Z = 4$; $D_{\text{calc}} = 1.360$ g cm⁻³; Mos. = 0.010

Gerät:	IPDS; Imaging Plate Diffraction System (Stoe&Cie); Drehanode; 50 kV; 60 mA; 3.0 kW; Graphit-Monochromator; 70 mm Abstand Kristall-IP; $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$; Mo($K\alpha$)
Messtemperatur:	$(-74\pm 1)^\circ \text{ C}$; $(199\pm 1) \text{ K}$
Messbereich:	$2.25^\circ < \theta < 25.66^\circ$; h: -28/28, k: -16/16, l: -14/14
Scanmodus	Oszillation; Start: $\varphi = 0.0^\circ$; Ende: $\varphi = 310.0^\circ$; Inkrement: $\Delta\varphi = 1.00^\circ$
Reflexe:	23284 gemessene Reflexe; 520 ausgelöscht und aus dem Datensatz entfernt 22764 zu mittelnde Reflexe 3527 unabhängige Reflexe 95.5 % Vollständigkeit 2307 beobachtete Reflexe mit $I > 2.0 \sigma(I)$ 3527 alle unabhängige Reflexe zur Verfeinerung benützt 365 Parameter full matrix verfeinert. 9.7 Reflexe pro Parameter
Lösung:	Direkte Methoden; Differenzfouriersynthesen
Parameter:	In der asymmetrischen Einheit : 28 'Schwer'-Atome anisotrope Auslenkungsparameter 32 Wasserstoffatome isotrope Auslenkungsparameter 2 Wasserstoffatome berechnet
Wasserstoffatome:	Eine Differenzfouriersynthese nur mit den Lagen der 'Schwer'- Atome lässt alle Wasserstoffpositionen erkennen. Diese Wasserstoffe sind mit individuellen isotropen Auslenkungsparametern verfeinert. Die Wasserstoffatome, die an das Wassermolekül gebundenen sind, sind in idealer Geometrie berechnet ($d_{\text{O-H}} 0.99 \text{ \AA}$; ein kollektiv isotroper Auslenkungsfaktor; $B_{\text{H}} = 1.2 \cdot B_{\text{O}}$) und in die Strukturfaktorberechnung einbezogen, aber nicht verfeinert.
Atomformfaktoren:	Für Neutralatome; Anomale Dispersion berücksichtigt
LP-Korrektur:	Ja
Absorptionskorrektur:	Keine; $\mu = 0.518 \text{ mm}^{-1}$

Extinktionskorrektur:	Keine	
Gewichtung:	$w^{-1} = \sigma^2(F_o^2) + (a \cdot P)^2 + b \cdot P$	
	mit a: 0.0795; b: 0.0000; P: $[\text{Maximum}(0 \text{ oder } F_o^2) + 2 \cdot F_c^2] / 3$	
Shift/Err:	Kleiner 0.001 im letzten Verfeinerungszyclus	
Restelektronendichte:	$+1.21 \text{ e\AA}^{-3}$; -0.97 e\AA^{-3}	
R_{int} :	0.0860 (Basis F_o^2)	
R_1 :	$\Sigma(F_o - F_c) / \Sigma F_o $	
$[F_o > 4\sigma(F_o); N = 2307]$:		0.0451
$[alle \text{ Reflexe}; N = 3527]$:		0.0706
wR_2 :	$[\Sigma w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \Sigma w(F_o^2)^2]^{1/2}$	
$[F_o > 4\sigma(F_o); N = 2307]$:		0.1112
$[alle \text{ Reflexe}; N = 3527]$:		0.1185
Goodness of fit:	$[\Sigma w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (N_{\text{obs}} - N_{\text{var}})]^{1/2}$	0.934
Programme:	"Strux-V", "SHELXL-97", "SIR-92"	
Rechner:	Micro Vax; DEC 3000 AXP; Intel Pentium II PC	

4.6.2 Ergänzende Röntgenstrukturdaten zu *9a*

Messung: Grosche
 Formel: $C_{44}H_{53}N_2PPd$



Kristallformat: Gelbes Fragment. Ungefähres Format des vermessenen Einkristalls: $0.11 \times 0.31 \times 0.46$ mm

Molgewicht: 747.27 a.m.u.

F_{000} : 784

Raumgruppe: Triklin P-1 (I.T.-Nr.: 2)

Gitterkonstanten: Least-squares Verfeinerung von 4977 Reflexlagen mit den Programmen "Select + Cell";
 $\lambda = 0.71073$ Å; Mo($K\alpha$)
 $a = 12.2270(10)$ Å $\alpha = 94.414(5)^\circ$
 $b = 12.6790(9)$ Å $\beta = 104.735(4)^\circ$
 $c = 14.0740(13)$ Å $\lambda = 118.159(4)^\circ$
 $V = 1810.0(3)$ Å³; $Z = 2$; $D_{\text{calc}} = 1.371$ g cm⁻³;

Messtemperatur: $(-24 \pm 1)^\circ$ C; (297 ± 1) K

Messbereich: $2.7^\circ < \theta < 18.9^\circ$; h: -11/11, k: -11/11, l: -12/12

Scanmodus φ - und ω -Scans

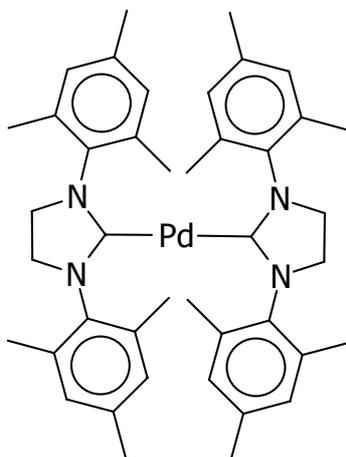
Reflexe: 4634 gemessene Reflexe;
 2849 unabhängige Reflexe
 95.5 % Vollständigkeit
 2415 beobachtete Reflexe mit $I > 2.0 \sigma(I)$
 617 Parameter full matrix verfeinert.

Absorptionskorrektur: Keine; $\mu = 0.6$ mm⁻¹

Extinktionskorrektur:	Keine	
Shift/Err:	0.01; 0.00	
Restelektronendichte:	+0.72 eÅ ⁻³ ; -0.34 eÅ ⁻³	
R_{int} :	0.0457 (Basis F_o^2)	
R_1 :	$\Sigma(F_o - F_c) / \Sigma F_o $	0.0556
wR_2 :	$[\Sigma w (F_o^2 - F_c^2)^2 / \Sigma w (F_o^2)^2]^{1/2}$	0.1045
Goodness of fit:	$[\Sigma w (F_o^2 - F_c^2)^2 / (N_{\text{obs}} - N_{\text{var}})]^{1/2}$	

4.6.3 Ergänzende Röntgenstrukturdaten zu **11d**

Messung: Grosche
 Formel: $C_{50}H_{68}N_4O_2Pd$
 $C_{42}H_{52}N_4Pd, 2 C_4H_8O$



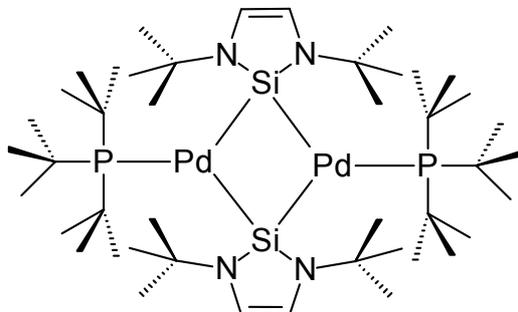
• 2 THF

Molgewicht: 718.32 a.m.u.
 F_{000} : 916
 Auslöschungen: $h0l: l \neq 2n; 0k0: k \neq 2n; 00l: l \neq 2n$
 Raumgruppe: Triklin P-1 (I.T.-Nr.: 2)
 Gitterkonstanten: Least-squares Verfeinerung von Reflexlagen mit dem Programm "Denzo & Scalepack";
 $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$; Mo($K\alpha$)
 $a = 10.4630(2) \text{ \AA}$ $\alpha = 88.4380(12)^\circ$
 $b = 13.8360(2) \text{ \AA}$ $\beta = 86.4320(19)^\circ$
 $c = 16.8120(5) \text{ \AA}$ $\lambda = 73.4400(13)^\circ$
 $V = 2328.22(13) \text{ \AA}^3$; $Z = 2$; $D_{\text{calc}} = 1.231 \text{ g cm}^{-3}$
 Gerät: IPDS; Imaging Plate Diffraction System (Stoe&Cie);
 Drehanode; 50 kV; 60 mA; 3.0 kW; Graphit-Monochromator;
 70 mm Abstand Kristall-IP; $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$; Mo($K\alpha$)
 Messtemperatur: $(-100 \pm 1)^\circ \text{ C}$; $(173 \pm 1) \text{ K}$
 Messbereich: $1.97^\circ < \theta < 26.42^\circ$; $h: -8/11, k: -17/13, l: -21/15$
 Scanmodus φ - und ω -Scans

Reflexe:	11353	gemessene Reflexe;
	8273	unabhängige Reflexe
	7318	beobachtete Reflexe mit $I > 2.0 \sigma(I)$
	516	Parameter full matrix verfeinert
	16.0	Reflexe pro Parameter
Lösung:	Direkte Methoden; Differenzfouriersynthesen	
Parameter:	In der asymmetrischen Einheit :	
	47	'Schwer'-Atome anisotrope Auslenkungsparameter
Wasserstoffatome:	Eine Differenzfouriersynthese nur mit den Lagen der 'Schwer'- Atome lässt alle Wasserstoffpositionen erkennen.	
Atomformfaktoren:	Für Neutralatome; Anomale Dispersion berücksichtigt	
LP-Korrektur:	Ja	
Absorptionskorrektur:	Keine	
Extinktionskorrektur:	Keine	
Gewichtung:	$w^{-1} = \sigma^2(F_o^2) + (0.0282 \cdot P)^2 + 0.3022 \cdot P$ ($P = (F_o^2 + 2 \cdot F_c^2)/3$)	
Shift/Err:	Kleiner 0.001 im letzten Verfeinerungszyclus	
Restelektronendichte:	$+0.54 \text{ eÅ}^{-3}$; -0.62 eÅ^{-3}	
R_1 :	$\Sigma(F_o - F_c) / \Sigma F_o $	
$[F_o > 4\sigma(F_o); N = 7318]$:	0.0477	
$[alle Reflexe; N = 8273]$:	0.0553	
wR_2 :	$[\Sigma w (F_o^2 - F_c^2)^2 / \Sigma w (F_o^2)^2]^{1/2}$	
$[F_o > 4\sigma(F_o); N = 7318]$:	0.1438	
$[alle Reflexe; N = 8273]$:	0.1502	
Goodness of fit:	$[\Sigma w (F_o^2 - F_c^2)^2 / (N_{obs} - N_{var})]^{1/2}$ 1.072	
Programme:	"Collect", "Denzo & Scalepack", "Sortav", "SHELXL-97", "SIR- 92", "PLATON-99"	
Rechner:	Linux-PC (Intel Pentium II/III)	

4.6.4 Ergänzende Röntgenstrukturdaten zu 16

Messung: Sirsch
 Formel: $C_{44}H_{98}N_4P_2Pd_2Si_2$



Molgewicht: 718.32 a.m.u.
 Kristallformat: Oranges Fragment. Ungefähres Format des vermessenen Einkristalls: $0.51 \times 0.13 \times 0.10$ mm
 F_{000} : 540
 Auslöschungen: keine
 Raumgruppe: Triklin P-1 (I.T.-Nr.: 2)
 Gitterkonstanten: Least-squares Verfeinerung von 4112 Reflexlagen mit dem Programm "Denzo & Scalepack";
 Winkelbereich: $2.04^\circ < \Theta < 26.37^\circ$; $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$; Mo($K\alpha$)
 $a = 10.3988(1) \text{ \AA}$ $\alpha = 102.4299(4)^\circ$
 $b = 12.3172(1) \text{ \AA}$ $\beta = 114.6975(5)^\circ$
 $c = 12.3344(1) \text{ \AA}$ $\lambda = 108.4758(9)^\circ$
 $V = 1245.63(2) \text{ \AA}^3$; $Z = 1$; $D_{\text{calc}} = 1.3520 \text{ g cm}^{-3}$
 Gerät: KappaCCD (Nonius); Drehanode; 50 kV; 60 mA; Graphit-Monochromator; $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$; Mo($K\alpha$)
 Messtemperatur: $(-150 \pm 2)^\circ \text{ C}$; $(123 \pm 2) \text{ K}$
 Messbereich: $2.04^\circ < \Theta < 26.37^\circ$; h: -12/11, k: -15/15, l: -15/15
 Scanmodus φ - und ω -Scans

Reflexe:	16791	gemessene Reflexe;
	4910	unabhängige Reflexe
	4532	beobachtete Reflexe mit $I > 2.0 \sigma(I)$
	254	Parameter full matrix verfeinert
	19.3	Reflexe pro Parameter
Lösung:	Direkte Methoden; Differenzfouriersynthesen	
Parameter:	In der asymmetrischen Einheit :	
	27	'Schwer'-Atome anisotrope Auslenkungsparameter
Wasserstoffatome:	Die Wasserstoffatome wurden in die berechneten Positionen gesetzt, aber nicht verfeinert..	
Atomformfaktoren:	Für Neutralatome; Anomale Dispersion berücksichtigt	
LP-Korrektur:	Ja	
Absorptionskorrektur:	Empirisch (Sortav)	
	$\mu = 0.867 \text{ mm}^{-1}$	
	$T_{\min} = 0.666$ (Sortav. 0.880)	
	$T_{\max} = 0.918$ (Sortav: 0.917)	
Extinktionskorrektur:	Keine	
Gewichtung:	$w^{-1} = \sigma^2(F_o^2) + (0.0000 \cdot P)^2 + 0.8133 \cdot P$ ($P = (F_o^2 + 2 \cdot F_c^2)/3$)	
Shift/Err:	Kleiner 0.001 im letzten Verfeinerungszyclus	
Restelektronendichte:	$+0.442 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$; $-0.366 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$	
R_{int}	0.0244 (Basis F_o^2)	
R_1 :	$\Sigma(F_o - F_c) / \Sigma F_o $	
$[F_o > 4\sigma(F_o); N = 4532]$:	0.0199	
$[alle Reflexe; N = 4910]$:	0.0230	
wR_2 :	$[\Sigma w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \Sigma w(F_o^2)^2]^{1/2}$	
$[F_o > 4\sigma(F_o); N = 4532]$:	0.0448	
$[alle Reflexe; N = 4910]$:	0.0460	
Goodness of fit:	$[\Sigma w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (N_{\text{obs}} - N_{\text{var}})]^{1/2}$ 1.076	
Programme:	"Collect", "Denzo & Scalepack", "Sortav", "SHELXL-97", "SIR-92", "PLATON-99"	
Rechner:	Linux-PC (Intel Pentium II/III)	

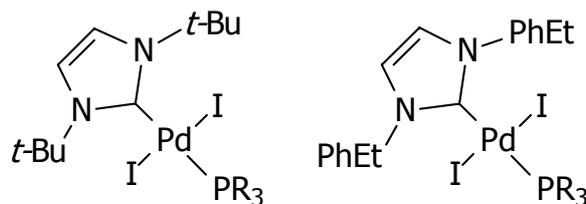
Zusammenfassung

N-heterocyclische Carbene (NHC) haben sich in den letzten Jahren als Liganden in homogenkatalytischen Systemen etabliert. In ihren Eigenschaften ergänzen bzw. übertreffen sie oftmals die schon länger bekannten Phosphane. Sie lassen sich sowohl an eine große Anzahl Übergangsmetalle als auch an einige Hauptgruppenmetalle koordinieren.

Während NHC-Komplexe des zweiwertigen Palladiums zu den ersten publizierten Komplexen dieser Ligandenklasse gehören, galt der Zugang zu nullwertigen NHC-Palladium-Systemen bisher als versperrt. Auch die schwereren Homologen der Carbene, die *N*-heterocyclischen Silylene (NHS) ließen sich bisher nicht an Palladium binden. Betrachtet man die aktuelle Literatur, so stellt man fest, dass für homogenkatalysierte C-C-Kupplungsreaktionen vom *Heck*-Typ jedoch fast ausschließlich Katalysatoren mit Palladium in der Oxidationsstufe Null verwendet werden.

Deshalb werden im Rahmen dieser Dissertation unter anderem Synthesewege zur Darstellung nullwertiger NHC-Palladium- und NHS-Palladium-Komplexe vorgestellt. Diese werden auf ihre katalytischen Eigenschaften hin untersucht und mit bekannten Systemen verglichen. Neben homoleptischen NHC- und NHS-Komplexen sollten dabei auch gemischtsubstituierte NHC-Phosphan- bzw. NHS-Phosphan-Komplexe untersucht werden, nachdem sich vor allem in der rutheniumkatalysierten Metathese solche gemischtsubstituierten Systeme bewährt haben.

Um einen Einblick in das Verhalten solcher gemischtsubstituierten Komplexe zu erhalten, wurde zuerst mit Palladium(II) gearbeitet. Hier kann man auf einfachem Wege ausgehend von literaturbekannten zweikernigen NHC-Palladium(II)-Verbindungen durch Zugabe von Phosphan diese Zweikerner spalten und erhält so die folgenden Komplexe:

**2a:** R = Ph**2b:** R = *o*-Tol**2c:** R = Cy**2d:** R = *t*-Bu**3a:** R = Ph**3b:** R = *o*-Tol**3c:** R = Cy**3d:** R = *t*-Bu

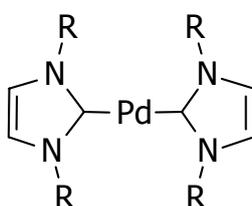
Nachdem gezeigt werden konnte, dass es auf die katalytischen Eigenschaften dieser Verbindungen keinen Einfluss hat, ob sie *in situ* in der Katalysemischung dargestellt werden oder erst nach vorheriger Isolierung eingesetzt werden, wurden nur **2a** und **3a** isoliert und kristallisiert. Die Komplexe wurden als Katalysatoren in der *Heck*-Reaktion und in der *Suzuki*- und *Stille*-Kreuzkupplung untersucht.

Dabei zeigte sich, dass die Vorteile eines festgebundenen und eines labilen Liganden in einem Komplex vereint werden, ebenso wie das schon bei den Ruthenium-Systemen in der Olefinmetathese der Fall war:

- Die Systeme verfügen über eine exzellente thermische Stabilität, ähnlich wie die schon länger bekannten Bis(NHC)palladium(II)-Komplexe. Auch nach mehreren Stunden bei Temperaturen um 130 °C kann man keine Abscheidung elementaren Palladiums beobachten.
- Selbst mit deaktivierten Chloraromaten lassen sich in der *Suzuki*-Kreuzkupplung Umsätze von 90 % bei Einsatz von nur 1 mol% Katalysator erzielen. Damit können sich diese Systeme mit den aktivsten bekannten Phosphan-Systemen messen.

Aufgrund der in den Katalysen beobachteten Induktionszeiten lässt sich folgern, dass auch bei diesen Umsetzungen erst ein katalytisch aktiver Palladium(0)-Komplex generiert werden muss, so dass folgende Untersuchungen auf die Synthese von NHC-Palladium(0)-Komplexen abzielten. Als äußerst vielseitige und

allgemein anwendbare Methode erwies sich dabei die Darstellung von Bis(NHC)palladium(0)-Komplexen über Phosphanaustausch, ausgehend von freiem NHC **1** und Bis[tri(*o*-tolyl)phosphan]palladium(0) **5a**. Dabei lässt sich $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch ein sukzessiver Austausch der zwei Phosphanliganden beobachten, wobei sich der intermediär entstehende gemischtsubstituierte Komplex nur in speziellen Fällen isolieren lässt (siehe unten). Mit dieser Methode konnte eine Vielzahl neuer Komplexe erstmals in guten Ausbeuten dargestellt werden.



7b: R = *t*-Bu

7c: R = PhEt

7d: R = Mes

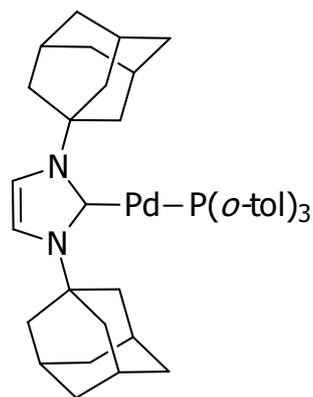
7e: R = *i*-Pr

7f: R = Cy

7g: R = 2,6-(Di-*i*-Pr)phenyl

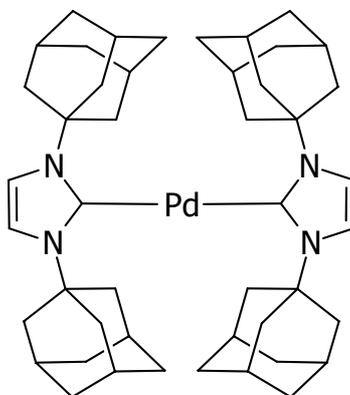
Durch direkten Einsatz dieser Palladium(0)-Systeme in der *Suzuki*-Kreuzkupplung werden Induktionszeiten vermieden und damit die Reaktionszeiten verkürzt. So konnten mit **7b** bereits unter nicht optimierten Bedingungen bis dahin unerreichte TOF von 552 [$\text{mol Produkt} \times \text{mol}^{-1} \text{Pd} \times \text{h}^{-1}$] in der *Suzuki*-Kreuzkupplung von 4-Chlortoluol mit Phenylboronsäure bei 80 °C erreicht werden.

Eine Sonderstellung bei dieser Umsetzung hat 1,3-Diadamantylimidazolin-2-yliden **1a**, welches bei Umsetzung mit **5a** auch im Überschuss selektiv nur zum gemischtsubstituierten Komplex **9a** führt, von dem auch eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse angefertigt werden konnte.

**9a**

9a verfügt, anders als bei den Palladium(II)-Systemen, über eine größere Stabilität als die entsprechenden Bis(NHC)-Komplexe **7** und kann beispielsweise mehrere Tage in 1,4-Dioxan auf 100 °C erhitzt werden, ohne merkliche Mengen elementaren Palladiums abzuscheiden, während eine solche Zersetzung für die "klassischen" *Suzuki*- und *Heck*-Katalysatoren (Phosphan-Komplexe) typisch ist. In der *Suzuki*-Kreuzkupplung von Chloraromaten ist **9a** der erste NHC-Komplex, mit dem schon bei Raumtemperatur katalytische Aktivität beobachtet werden kann.

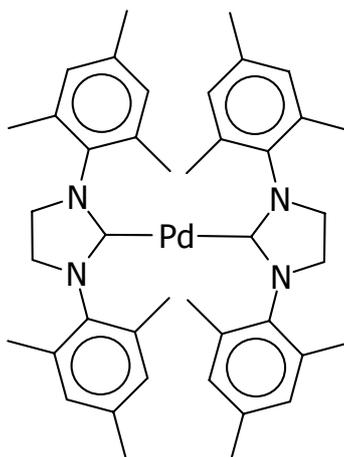
Setzt man **1a** mit einer anderen Phosphanvorstufe, dem Bis(tri-*tert.*-butylphosphan)palladium(0) **5b**, um, so beobachtet man, wie auch schon bei den anderen NHC, einen quantitativen Austausch beider Phosphanliganden unter Bildung des homoleptischen Bis(NHC)-Komplexes **7a**, dessen Kristalle für eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.

**7a**

Die katalytischen Eigenschaften von **7a** in der *Suzuki*-Kreuzkupplung übertreffen nicht nur alle bisher synthetisierten NHC-Palladium-Systeme, sondern können sich sogar mit den aktivsten literaturbekanntesten Phosphan-Systemen messen. So lassen sich verschiedenste Chloraromaten schon bei Raumtemperatur in nur zwei Stunden annähernd quantitativ an Boronsäurearomaten kuppeln. Als charakteristische "Benchmark"-Daten sollen hier einerseits die TOF von 1100 [mol Produkt \times mol Pd⁻¹ \times h⁻¹] bei 80 °C, sowie die TON von 573 [mol Produkt \times mol Pd⁻¹] bei Raumtemperatur, für die Umsetzung von 4-Chlortoluol mit Phenylboronsäure dienen. Beide Werte sind bei Vergleich mit der aktuellen Literatur unter diesen Bedingungen ungeschlagen.

Durch eine alternative Synthesevorschrift, bei der von der kommerziell deutlich günstigeren Palladiumvorstufe Allylpalladiumchlorid Dimer **8** ausgegangen wird, kann der Katalysator **7a** in einer einstufigen Synthese direkt und ohne den Einsatz teurer Phosphane dargestellt werden. In dieser Darstellungsmethode wird **8** unter erhöhten Temperaturen durch Natriumdimethylmalonat reduziert und das entstehende Palladium(0) durch anwesendes freies NHC **1** abgefangen und komplexiert.

Nachdem die NHC-Substituenten in den Verbindungen **7** erfolgreich variiert und optimiert werden konnten, war es ein weiteres Ziel, das NHC-Rückgrat in Palladium(0)-Komplexen zu variieren, wodurch vor allem die elektronischen Eigenschaften und damit die σ -Donorfähigkeit des NHC verändert werden. Verwendet man gesättigte NHC, bei denen die Doppelbindung im Fünfring hydriert ist, so steigt dadurch ihre σ -Donorfähigkeit, was bei den gemischtsubstituierten Ruthenium-Metathese-Katalysatoren zu einer weiteren Aktivitätssteigerung führte. Im Fall der Palladium(0)-Komplexe wird das Molekül jedoch destabilisiert und ist dadurch sehr empfindlich gegenüber Luft, Feuchtigkeit und sogar Lichtbestrahlung (siehe unten). Dennoch gelang es, durch thermische Eliminierung, ausgehend von dem Alkoholataddukt **10d** von 1,3-Dimesityl-imidazolidiniumchlorid und der Palladiumvorstufe **5a**, den gesättigten Bis(NHC)palladium(0)-Komplex **11d** darzustellen, von dem auch eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse angefertigt werden konnte.

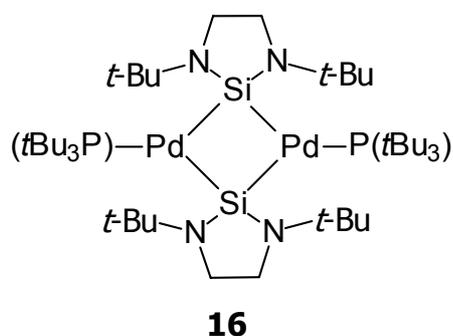
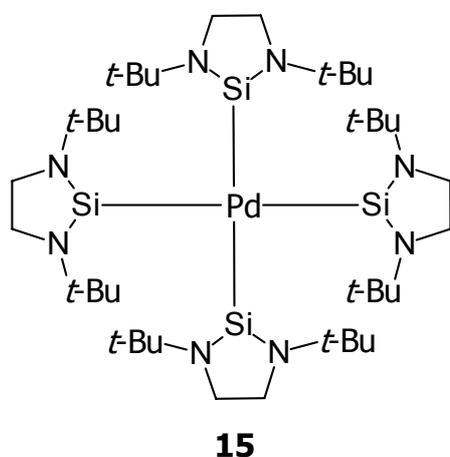
**11d**

Aufgrund seiner großen Empfindlichkeit eignet sich **11d** nicht für katalytische Anwendungen.

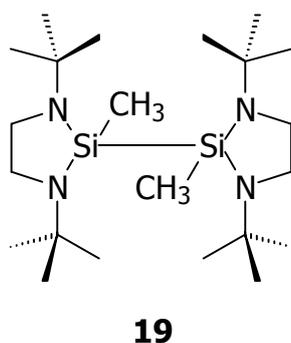
Dafür lassen sich an diesem System, wie auch bei **7a** sowohl im Feststoff, als auch in Lösung (*n*-Hexan) Lumineszenzphänomene beobachten. Diese wurden durch Messung der Emissionswellenlängen und der Anregungswellenlängen näher untersucht. Während es oft mehrere Anregungsmaxima für die beobachtete Fluoreszenz gibt, kann zumindest im Feststoff für beide Verbindungen nur ein definiertes Maximum für die Emissionswellenlänge detektiert werden. Hier erwies sich **7a** als stabil gegenüber Lichteinwirkung, wohingegen **11d** sich bei längerer Bestrahlung zersetzt. Untersuchungen dieser Phänomene mit Hilfe theoretischer Berechnungen sind noch im Gange. Erste Ergebnisse legen aber als Grund für die beobachtete Fluoreszenz "Charge Transfer"-Übergänge vom Metall auf den Carbenkohlenstoff (MLCT) nahe.

Nach umfangreichen Untersuchungen mit den NHC wurde versucht, deren schwerere Homologen, die *N*-heterocyclischen Silylene (NHS), als Liganden am nullwertigen Palladium einzusetzen. Dabei wurde versucht, das Synthesekonzept für die Komplexe **7** auf die Silylene zu übertragen. Wie sich zeigte, muss man die Phosphanvorstufe wechseln und geht deshalb von **5b** aus. Dieses reagiert mit dem in dieser Arbeit verwendeten gesättigten NHS **13a**, je nach Stöchiometrie,

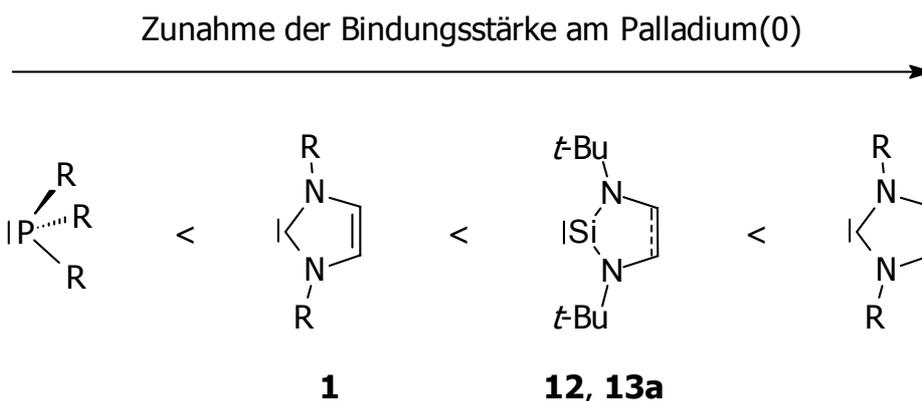
entweder zum homoleptischen Komplex **15** oder zum gemischtsubstituierten NHS-Phosphan-System **16**.



Während in allen Stöchiometrieverhältnissen immer zuerst der vierfach substituierte Komplex **15** entsteht, bleibt dieser nur bei Zugabe von mindestens vier Äquivalenten **13a** stabil, während sich bei einer Zusammensetzung von **13a** : **5b** = 2:1 oder kleiner nach Tagen der gemischtsubstituierte Komplex **16** annähernd quantitativ bildet und aus dem Reaktionsmedium Benzol gut auskristallisiert. Da eine Isolierung von **15** in Gegenwart von freiem Phosphan nicht gelang, wurde der homoleptische Komplex nach einer phosphanfreien Synthesemethode dargestellt. Dazu wurde von der äußerst reaktiven Vorstufe η^4 -1,5-Cyclooctadiendimethylpalladium(II) **18** ausgegangen. Diese wird in einer Art Eintopfsynthese in Gegenwart von sechs Äquivalenten **13a** erst unter Bildung des Disilans **19** zu Palladium(0) reduziert, welches von den restlichen vier NHS unter Bildung von **15** komplexiert wird.



Der Vergleich der Bindungsstärke von NHS, NHC und Phosphanen wurde in anschließenden "Crossover"-Experimenten angestellt. Dabei wurden die jeweiligen homoleptischen Komplexe **5**, **7**, **11** und **15** mit freiem Phosphan bzw. NHC bzw. NHS in Lösung gemischt und auf Austauschreaktionen hin untersucht. Die dabei gewonnenen Erkenntnisse lassen auf die Bindungsstärke der jeweiligen Liganden an Palladium(0) schließen.



So zeigte sich, dass NHS in der Lage sind, die ungesättigten NHC aus ihren Komplexen **7** zu verdrängen, während die gesättigten NHC-Komplexe **11** inert gegenüber freiem NHS sind. Umgekehrt vermag das freie NHC **1** nur Phosphane aus seinen Verbindungen **5** zu verdrängen, nicht jedoch Silylene aus Komplex **15** oder **16**.

Literatur

Literaturverzeichnis:

- [1] *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*, B. Cornils, W. A. Herrmann (Hrsg.), 2. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, **2002**.
- [2] W. A. Herrmann, C. Köcher, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2256; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 2162.
- [3] W. A. Herrmann, T. Weskamp, V. P. W. Böhm, *Advan. Organometal. Chem.* **2002**, *48*, 1.
- [4] W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1343; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1290.
- [5] W. v. E. Doering, M. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *88*, 4947.
- [6] E. O. Fischer, A. Maasböl, *Angew. Chem.* **1964**, *76*, 645; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1964**, *3*, 580.
- [7] E. O. Fischer, *Angew. Chem.* **1974**, *86*, 651.
- [8] R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 6796.
- [9] K. H. Dötz, H. Fischer, P. Hoffmann, F. R. Kreißl, U. Schubert, *Transition Metal Carbene Complexes*, Wiley-VCH, Weinheim, **1983**.
- [10] T. E. Taylor, M. B. Hall, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *106*, 1576.
- [11] H. W. Wanzlick, H. J. Schönherr, *Angew. Chem.* **1968**, *80*, 154; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1968**, *7*, 141.
- [12] K. Öfele, *J. Organomet. Chem.* **1968**, *12*, P42.
- [13] A. J. Arduengo III, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361.
- [14] M. Regitz, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 791; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, *35*, 725.
- [15] C. Boehme, G. Frenking, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2039.
- [16] C. Boehme, G. Frenking, *Organometallics* **1998**, *17*, 5801.
- [17] C. Heinemann, T. Müller, Y. Apeloig, H. Schwartz, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2023.
- [18] H. Jacobsen, T. Ziegler, *Organometallics* **1994**, *14*, 224.
- [19] C. Köcher, *Dissertation*, Technische Universität München **1997**.

- [20] R. Schmid, *Dissertation*, Technische Universität München, **1997**.
- [21] T. Weskamp, F. J. Kohl, W. Hieringer, D. Gleich, W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2573; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2416.
- [22] J. E. Hill, T. A. Nile, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *137*, 293.
- [23] M. F. Lappert, *Transition Metal Chemistry* A. Müller, E. Diemann (Hrsg.), Verlag Chemie, Heidelberg, **1981**.
- [24] W. A. Herrmann, M. Elison, J. Fischer, C. Köcher, G. R. J. Artus, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2602; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 2371.
- [25] W. A. Herrmann, C.-P. Reisinger, M. Spiegler, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *557*, 93.
- [26] C. Köcher, W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *532*, 261.
- [27] M. Steinbeck, *Dissertation*, Technische Universität München, **1998**.
- [28] M. Prinz, *Diplomarbeit*, Technische Universität München, **1996**.
- [29] M. G. Gardiner, W. A. Herrmann, C.-P. Reisinger, J. Schwarz, M. Spiegler, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *572*, 239.
- [30] L. J. Gooßen, *Dissertation*, Technische Universität München, **1997**.
- [31] W. A. Herrmann, L. J. Gooßen, M. Spiegler, *Organometallics* **1998**, *17*, 2162.
- [32] W. A. Herrmann, C. Köcher, L. J. Gooßen, G. R. J. Artus, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2980; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, *35*, 2805.
- [33] J. Schwarz, V. P. W. Böhm, M. G. Gardiner, M. Grosche, W. A. Herrmann, W. Hieringer, G. Raudaschl-Sieber, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 1773.
- [34] S. C. Schürer, S. Gessler, N. Buschmann, S. Blechert, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4062; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *40*, 3898.
- [35] *N-Heterocyclic Carbenes: A Conquest for Blood & Honor*, R. Stunken, R. Logan (Hrsg.), Hale Bopp-Verlag, München, **2001**.
- [36] *Aqueous-phase Organometallic Chemistry*, B. Cornils, W. A. Herrmann (Hrsg.), Wiley-VCH, Weinheim, **1998**.
- [37] W. A. Herrmann, C. W. Kohlpaintner, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1588; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1993**, *32*, 524.

- [38] B. Cornils, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2147; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 2057.
- [39] A. Kiyomori, J.-F. Marcoux, S. L. Buchwald, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 2657.
- [40] A. J. Arduengo III, *US 5077414*, **1991**.
- [41] A. A. Gridnev, I. M. Mihaltseva, *Synthetic Communications* **1994**, *24*, 1547.
- [42] A. J. Arduengo III, R. Krafczyk, R. Schmutzler, H. A. Craig, J. R. Goerlich, W. J. Marshall, M. Unverzagt, *Tetrahedron* **1999**, *55*, 14523.
- [43] W. A. Herrmann, M. Elison, J. Fischer, C. Köcher, G. R. J. Artus, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 772.
- [44] W. A. Herrmann, C. Köcher, L. J. Gooßen, G. R. J. Artus, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 1627.
- [45] N. Kuhn, T. Kratz, *Synthesis* **1993**, 561.
- [46] D. Enders, K. Breuer, G. Raabe, J. Runsink, J. H. Teles, J.-P. Melder, K. Ebel, S. Brode, *Angew. Chem* **1995**, *107*, 1119; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 1021.
- [47] M. H. Voges, C. Remming, M. Tilset, *Organometallics* **1999**, *18*, 529.
- [48] W. A. Herrmann, J. Schwarz, M. G. Gardiner, M. Spiegler, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *575*, 80.
- [49] D. Enders, H. Gielen, G. Raabe, J. Runsink, J. H. Teles, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 1483.
- [50] D. Enders, H. Gielen, G. Raabe, J. Runsink, J. H. Teles, *Chem. Ber.* **1997**, *130*, 1253.
- [51] D. Enders, H. Gielen, G. Raabe, J. Runsink, J. H. Teles, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 913.
- [52] M. Elison, *Dissertation*, Technische Universität München, **1996**.
- [53] A. J. Arduengo III, H.V. R. Dias, J. C. Calabrese, F. Davidson, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9724.

- [54] A. J. Arduengo III, H.V. R. Dias, J. C. Calabrese, F. Davidson, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 1541.
- [55] A. J. Arduengo III, H.V. R. Dias, F. Davidson, R. L. Harlow, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *462*, 13.
- [56] A. J. Arduengo III, H.V. R. Dias, J. C. Calabrese, F. Davidson, *Organometallics* **1993**, *12*, 3405.
- [57] A. J. Arduengo III, S. F. Gamper, J. C. Calabrese, F. Davidson, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4391.
- [58] A. J. Arduengo III, M. Tamm, J. C. Calabrese, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3625.
- [59] A. J. Arduengo III, S. F. Gamper, M. Tamm, J. C. Calabrese, F. Davidson, H. A. Craig, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 572.
- [60] W. P. Fehlhammer, T. Bliss, U. Kernbach, I. Brüdgam, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *490*, 149.
- [61] W. P. Fehlhammer, K. Bartel, A. Völkl, D. Achatz, *Z. Naturforsch. B* **1982**, *37*, 1044.
- [62] K. C. Nicolaou, E. J. Sorensen, *Classics in Total Synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim, **1996**.
- [63] *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, H.-J. Arpe (Hrsg.), Wiley-VCH, Weinheim.
- [64] *Transition Metals for Organic Synthesis*, M. Beller, C. Bolm (Hrsg.), Wiley-VCH, Weinheim, **1998**.
- [65] *Topics in Current Chemistry: Carbon Rich Compounds I*, A. de Meijere (Hrsg.), *196*, Springer, Berlin, **1998**.
- [66] J. Tsuji, *Palladium Reagents and Catalysts*, Wiley, Chichester, **1995**.
- [67] L. Brandsma, S. F. Vasilevsky, H. D. Verkruijsse, *Application of Transition Metal Catalysts in Organic Synthesis*, Springer, Berlin, **1998**.
- [68] *Catalysis from A to Z*, B. Cornils, W. A. Herrmann, R. Schlögl, C.-H. Wong (Hrsg.), Wiley-VCH, Weinheim, **2000**.
- [69] T. Mizoroki, K. Mori, A. Ozaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1971**, *44*, 581.

- [70] R. F. Heck, J. P. Nolley Jr., *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 2320.
- [71] A. de Meijere, F. E. Meyer, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2473; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1994**, *33*, 2379.
- [72] W. Cabri, I. Candiani, *Acc. Chem. Res.* **1995**, *28*, 2.
- [73] M. Shibasaki, E. M. Vogl, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *576*, 1.
- [74] D. Milstein, J. K. Stille, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 4992.
- [75] T. N. Mitchell, *Synthesis* **1992**, 803.
- [76] V. Farina, *Pure Appl. Chem.* **1996**, *68*, 73.
- [77] N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Commun.* **1979**, 866.
- [78] N. Miyaura, T. Yanagi, A. Suzuki, *Synth. Commun.* **1981**, *11*, 513.
- [79] N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457.
- [80] A. Suzuki, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *576*, 147.
- [81] E.-i. Neghishi, A. O. King, N. Okukado, *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 1821.
- [82] E.-i. Neghishi, *Acc. Chem. Res.* **1982**, *15*, 340.
- [83] E. Erdik, *Tetrahedron* **1992**, *48*, 9577.
- [84] K. Tamao, K. Sumitani, M. Kumada, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 4374.
- [85] R. J. P. Corriu, J. P. Masse, *Chem. Commun.* **1972**, 144.
- [86] M. Kumada, *Pure Appl. Chem.* **1980**, *52*, 669.
- [87] K. Sonogashira, Y. Tohda, N. Hagihara, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 4467.
- [88] L. Cassar, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *93*, 253.
- [89] H. A. Dieck, F. R. Heck, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *93*, 259.
- [90] K. Sonogashira, *Comprehensive Organic Synthesis*, B. M. Trost, I. Fleming, G. Pattenden (Hrsg.), *3*, Pergamon Press, Oxford, **1991**, 521.
- [91] R. Rossi, A. Carpita, F. Bellina, *Org. Prep. Proc. Int.* **1995**, *27*, 127.
- [92] K. Sonogashira, *Metal-catalyzed Cross-coupling Reactions*, F. Diederich, P. J. Stang (Hrsg.), Wiley-VCH, Weinheim, **1998**, 203.
- [93] R. R. Bader, P. Baumeister, H.-U. Blaser, *Chimia* **1996**, *50*, 99.
- [94] U. Scholz, Bayer AG, *persönliche Mitteilung*.
- [95] V. V. Grushin, H. Alper, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 1047.

- [96] D. S. McGuinness, K. J. Cavell, B. W. Skelton, A. H. White, *Organometallics* **1999**, *18*, 1596.
- [97] D. S. McGuinness, M. J. Green, K. J. Cavell, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *565*, 165.
- [98] M. J. Green, K. J. Cavell, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *554*, 175.
- [99] J. Fischer, *Dissertation*, Technische Universität München **1996**.
- [100] F. Ozawa, *Synthesis of Organometallic Compounds*, S. Komiya (Hrsg.), Wiley, Sussex, **1997**, 249.
- [101] Das erste Beispiel für einen (katalytisch inaktiven) gemischtsubstituierten NHC-Phosphanpalladium(II)-Komplex lieferte: C.-P. Reisinger, *Dissertation*, Technische Universität München **1997**.
- [102] T. Weskamp, W. C. Schattenmann, M. Spiegler, W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2628; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2490.
- [103] S. T. Nguyen, L. K. Johnson, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3974.
- [104] P. Schwab, M. B. France, J. W. Ziller, R. H. Grubbs, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2179; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 2039.
- [105] P. Schwab, R. H. Grubbs, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 100.
- [106] W. A. Herrmann, V. P. W. Böhm, C. W. K. Gstöttmayr, M. Grosche, C.-P. Reisinger, T. Weskamp, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *617-618*, 616.
- [107] R. Stürmer, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3509; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3307.
- [108] B. C. Hamann, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 7369.
- [109] G. Mann, C. Incarvito, A. L. Rheingold, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4369.
- [110] K. H. Shaughnessy, P. Kim, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 2123.
- [111] D. W. Old, J. P. Wolfe, S. I. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9722.

- [112] J. P. Wolfe, R. A. Singer, B. H. Yang, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9550.
- [113] J. P. Wolfe, S. L. Buchwald, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2570; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2413.
- [114] A. F. Littke, G. C. Fu, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 3586; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *38*, 3387.
- [115] A. F. Littke, C. Dai, G. C. Fu, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 4020.
- [116] C. Dai, G. C. Fu, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 2719.
- [117] A. F. Littke, G. C. Fu, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6989.
- [118] W. A. Herrmann, J. Schwarz, M. G. Gardiner, *Organometallics* **1999**, *18*, 4082.
- [119] C. W. K. Gstöttmayr, *Diplomarbeit*, Technische Universität München **1999**.
- [120] T. Weskamp, V.P.W. Böhm, W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *585*, 348.
- [121] A. Zapf, A. Ehrentraut, M. Beller, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4317; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 4153.
- [122] C. Zhang, J. Huang, M. L. Trudell, S. P. Nolan, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 3804.
- [123] J. Huang, S. P. Nolan, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9889.
- [124] J. Huang, G. Grasa, S. P. Nolan, *Org. Lett.* **1999**, *1*, 1307.
- [125] M. S. Viciu, G. A. Grasa, S. P. Nolan, *Organometallics* **2001**, *20*, 3607.
- [126] G. A. Grasa, M. S. Viciu, J. Huang, S. P. Nolan, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 7729.
- [127] S. Otsuka, T. Yoshida, M. Matsumoto, K. Nakatsu, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 5850.
- [128] F. Paul, J. Patt, J. F. Hartwig, *Organometallics* **1995**, *14*, 3030.
- [129] P. L. Arnold, F. Geoffrey, N. Cloke, T. Geldbach, P. B. Hitchcock, *Organometallics* **1999**, *18*, 3228.

- [130] A. J. Arduengo III, H. Bock, H. Chen, M. Denk, D. A. Dixon, J. C. Green, W. A. Herrmann, N. L. Jones, M. Wagner, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6641.
- [131] V. P. W. Böhm, C. W. K. Gstöttmayr, T. Weskamp, W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *595*, 186.
- [132] C. W. K. Gstöttmayr, V. P. W. Böhm, E. Herdtweck, M. Grosche, W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1421; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1363.
- [133] A. L. Spek, *PLATON, A Multipurpose Crystallographic Tool*, Utrecht University, Utrecht, Niederlande, **2001**.
- [134] Aktuelle Preise laut *STREM* Katalog **2001-2003**.
- [135] S. Caddick, F. G. N. Cloke, G. K. B. Clentsmith, P. B. Hitchcock, D. McKerrecher, L. R. Titcomb, M. R. V. Williams, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *617-618*, 635.
- [136] M. Scholl, T. M. Trnka, J. P. Morgan, R. H. Grubbs, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 2247.
- [137] M. Scholl, S. Ding, C. W. Lee, R. H. Grubbs, *Org. Lett.* **1999**, *1*, 953.
- [138] C. W. Bielawski, R. H. Grubbs, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3025; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2903.
- [139] J. Huang, H. Z. Schanz, E.D. Stevens, S. P. Nolan, *Organometallics* **1999**, *18*, 5375.
- [140] Die Umsatzfrequenz (TOF) wurde nach einer Minute bestimmt.
- [141] vor kurzem wurden erstmals gemischtsubstituierte NHC-Phosphanpalladium(0) und gesättigte Bis(NHC)palladium(0)-Komplexe (allerdings ohne Synthesevorschrift und Charakterisierung) in der Literatur beschrieben: L. R. Titcomb, S. Caddick, F. G. N. Cloke, D. J. Wilson, D. McKerrecher, *Chem. Commun.* **2001**, 1388.
- [142] K. Denk, P. Sirsch, W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *649/2*, 219.
- [143] H.-W. Wanzlick, E. Schikora, *Angew. Chem.* **1960**, *72*, 494.

- [144] H.-W. Wanzlick, *Angew. Chem.* **1962**, *74*, 129; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1962**, *1*, 75.
- [145] H.-J. Schönherr, H.-W. Wanzlick, *Chem. Ber.* **1970**, *103*, 1037.
- [146] D. M. Lemal, R. A. Lovald, K. I. Kawano, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 2518.
- [147] H. E. Winberg, J. E. Carnahan, D. D. Coffman, M. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 2055.
- [148] N. Wiberg, J. W. Buchler, *Chem. Ber.* **1963**, *96*, 3000.
- [149] Y. Liu, D. M. Lemal, *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41(5)*, 599.
- [150] Y. Liu, P. E. Lindner, D. M. Lemal, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 10626.
- [151] R. W. Alder, M. E. Blake, C. Bortolotti, S. Bufali, C. P. Butts, E. Linehan, J. M. Oliva, A. G. Orpen, M. J. Quayle, *Chem. Commun.* **1999**, 241.
- [152] K. Denk, *Dissertation*, Technische Universität München **2002**.
- [153] A. J. Arduengo III, J. R. Goerlich, W. J. Marshall, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11027
- [154] J. C. Green, R. G. Scurr, P. L. Arnold, F. G. N. Cloke, *Chem. Commun.* **1997**, 1963.
- [155] W.-M. Xue, M. C.-W. Chan, Z.-M. Su, K.-K. Cheung, S.-T. Liu, C.-M. Che, *Organometallics* **1998**, *17*, 1622.
- [156] S.-W. Lai, M. C.-W. Chan, Y. Wang, H.-W. Lam, S.-M. Peng, C.-M. Che, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *617-618*, 133.
- [157] S.-W. Lai, K.-K. Cheung, M. C.-W. Chan, C.-M. Che, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 193; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 182.
- [158] S.-W. Lai, M. C.-W. Chan, K.-K. Cheung, C.-M. Che, *Organometallics* **1999**, *18*, 3327.
- [159] H. M. J. Wang, C. Y. L. Chen, I. J. B. Lin, *Organometallics* **1999**, *18*, 1216.
- [160] R. L. White-Morris, M. M. Olmstead, F. Jiang, D. S. Tinti, A. L. Balch, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 2327.

- [161] D. Xu, H. J. Murfee, W. E. van der Veer, B. Hong, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *596*, 53.
- [162] L. H. Gade, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1219; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 1171.
- [163] J. C. Vickery, M. M. Olmstead, E. Y. Fung, A. L. Balch, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1227; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 1179.
- [164] H. Schmidbaur, W. Graf, G. Müller, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 439; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1988**, *27*, 417.
- [165] D. E. Harwell, M. D. Mortimer, C. B. Knobler, F. A. L. Anet, M. F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2679.
- [166] H. Schmidbaur, *Gold: Progress in Chemistry, Biochemistry, and Technology*, Wiley, New York, **1999**.
- [167] A. Grohmann, H. Schmidbaur, *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson (Hrsg.), Elsevier, Oxford, **1995**, *3*, 1.
- [168] R. J. Puddephatt, *Comprehensive Coordination Chemistry*, G. Wilkinson, R. D. Gillard, J. A. McCleverty (Hrsg.), Pergamon Press, Oxford, **1987**, *5*, 861.
- [169] Y. Kunugi, K. R. Mann, L. L. Miller, C. L. Exstrom, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 589.
- [170] M. Grosche, *persönliche Mitteilung*.
- [171] E. Herdtweck, *persönliche Mitteilung*.
- [172] M. A. Mansour, W. B. Connick, R. J. Lachicotte, H. J. Gysling, R. Eisenberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1329.
- [173] W. Hieringer, *persönliche Mitteilung*.
- [174] Übersichtsartikel über Silylene: P. Gaspar, R. West, *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, Z. Rappaport, Y. Apeloig, (Hrsg.), John Wiley & Sons, Chichester, **1998**, *3*, 2463.
- [175] M. Haaf, T. A. Schmedake, R. West, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 704.

- [176] Übersichtsartikel über Germylene und Stannylene: M. F. Lappert, *Main Group Metal Chem.* **1994**, *17*, 183.
- [177] M. Denk, R. Lennon, R. Hayashi, R. West, A. V. Belyakov, H. P. Verne, A. Haaland, M. Wagner, N. Metzler, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2691.
- [178] R. West, M. Denk, *Pure Appl. Chem* **1996**, *68*, 785.
- [179] B. Gerhus, M. F. Lappert, J. Heinicke, R. Boese, D. Bläser, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 1931.
- [180] M. Haaf, T. A. Schmedake, B. J. Paradise, R. West, *Can. J. Chem.* **2000**, *78*, 1526.
- [181] T. A. Schmedake, M. Haaf, Y. Apeloig, T. Müller, S. Bukalov, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9479.
- [182] B. Gehrhus, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, *Angew. Chem.* **1997**, *34*, 2039; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 2514.
- [183] A. Schäfer, W. Saak, M. Weidenbruch, H. Marsmann, G. Henkel, *Chem. Ber./Recl.* **1997**, *130*, 1733.
- [184] M. Denk, R. K. Hayashi, R. West, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 33.
- [185] B. Gerhus, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, H. Maciejewski, *Organometallics*, **1998**, *17*, 5599.
- [186] T. A. Schmedake, M. Haaf, B. J. Paradise, D. Powell, R. West, *Organometallics* **2000**, *17*, 3263.
- [187] F. Bielert, *Dissertation*, Technische Universität München, geplant für **2002**.
- [188] W. A. Herrmann, P. Härter, C. W. K. Gstöttmayr, F. Bielert, N. Seeboth, P. Sirsch, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *649/2*, 141.
- [189] R. Vilar, D. M. P. Mingos, C. J. Cardin, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 4313.
- [190] H. Werner, *Adv. Organomet. Chem.* **1981**, *19*, 155.
- [191] H. Ogino, H. Tobita, *Adv. Organomet. Chem.* **1998**, *42*, 223.
- [192] B. J. Aylett, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1982**, *5*, 2.

-
- [193] A. Fürstner, H. Krause, C. W. Lehmann, *Chem. Commun.* **2001**, 2372.
- [194] Ich danke A. Zeller für die Berechnungen, die er zu diesem Thema angestellt an.
- [195] F. Bielert, *persönliche Mitteilung*.
- [196] Ich danke F. Bielert für die Bereitstellung von Pd(COD)₂Me₂.
- [197] B. L. Shaw, *Proc. Chem. Soc., London* **1960**, 247.
- [198] Darstellung analog zu Pd[P(*t*-Bu)₃]₂-Komplexe: [127].
- [199] M. Rudler-Chauvin, H. Rudler, *J. Organomet. Chem.* **1977**, 134, 115.

Veröffentlichte Teile der vorliegenden Dissertation

1. *N*-HETEROCYCLIC CARBENE COMPLEXES OF PALLADIUM(0): SYNTHESIS AND APPLICATION IN THE SUZUKI CROSS COUPLING REACTION
V. P. W. Böhm, C. W. K. Gstöttmayr, T. Weskamp, W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* **2000**, 595, 186.
2. PALLADIUM(0) COMPLEXES
C. W. K. Gstöttmayr, *Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry*, W. A. Herrmann (Hrsg.), 9, Thieme, Stuttgart, **2000**, 101.
3. *N*-HETEROCYCLIC CARBENES AS LIGANDS FOR HIGHLY ACTIVE CATALYSTS IN C-C-COUPLING REACTIONS
C. W. K. Gstöttmayr, V. P. W. Böhm, W. A. Herrmann, *12th International Symposium on Homogeneous Catalysis (ISHC 12)*, 27. August bis 1. September 2000, Stockholm, Schweden, P84.
4. NICKEL-CATALYZED GRIGNARD CROSS-COUPLING OF ARYL CHLORIDES AND ARYL GRIGNARD REAGENTS
V. P. W. Böhm, T. Weskamp, C. W. K. Gstöttmayr, W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 1672; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 1602.
5. CATALYTIC C-C BOND FORMATION THROUGH SELECTIVE ACTIVATION OF C-F BONDS
V. P. W. Böhm, C. W. K. Gstöttmayr, T. Weskamp, W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 3500; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 3387.

6. *N*-HETEROCYCLIC CARBENES: NEW PERSPECTIVES IN ORGANOMETALLIC CHEMISTRY
C. W. K. Gstöttmayr, K. Denk, W. A. Herrmann, *Heidelberg Forum of Molecular Catalysis*, 7. Dezember 2001, Heidelberg, Deutschland, 45.
7. SYNTHESIS, STRUCTURE AND CATALYTIC APPLICATION OF PALLADIUM(II) COMPLEXES BEARING *N*-HETEROCYCLIC CARBENES AND PHOSPHINES
W. A. Herrmann, V. P. W. Böhm, C. W. K. Gstöttmayr, M. Grosche, C.-P. Reisinger, T. Weskamp, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 617-618, 616.
8. PATENT
W. A. Herrmann, C. W. K. Gstöttmayr, H.-C. Militzer, U. Scholz, *DE 10152989* (Bayer AG), **2001**.
9. TAILORING OF CATALYSTS: *N*-HETEROCYCLIC CARBENES AS AN EXAMPLE OF CATALYST DESIGN
W. A. Herrmann, K. Denk, C. W. K. Gstöttmayr, *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*, B. Cornils, W. A. Herrmann (Hrsg.), 2. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, **2002**, 829.
10. A DEFINED *N*-HETEROCYCLIC CARBENE COMPLEX FOR THE PALLADIUM CATALYZED SUZUKI CROSS-COUPLING OF ARYL CHLORIDES AT AMBIENT TEMPERATURES
C. W. K. Gstöttmayr, V. P. W. Böhm, E. Herdtweck, M. Grosche, W. A. Herrmann *Angew. Chem.* **2002**, 114, 1421; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 1363.

11. COMPLEXATION OF *N*-HETEROCYCLIC SILYLENES TO Pd(0): FORMATION OF HIGHLY LABILE HOMOLEPTIC COMPLEXES

W. A. Herrmann, P. Härter, C. W. K. Gstöttmayr, F. Bielert, N. Seeboth, P. Sirsch, *J. Organomet. Chem.* **2002**, 649/2, 141.

Lebenslauf

Christian Gstöttmayr

* 1. August 1974 in München

Sulzbacher Str. 12

80803 München

Schulbildung

1981 – 1985

Camerloher Grundschule München-Laim

1985 – 1994

Max-Planck-Gymnasium München-Pasing,
Abiturnote: sehr gut (1.4)

Studium

11/1994 – 09/1999

Chemie-Studium an der TU München,
Diplomnote: sehr gut (1.4)

03/1998 – 04/1998

Praktikum bei der Hoechst AG in Frankfurt a. M.

03/1999 – 09/1999

Diplomarbeit am Anorganisch-chemischen Institut der TU München bei Prof. Dr. Dr. h. c. mult. W. A. Herrmann
Thema: "Palladium(0)-Komplexe *N*-heterocyclischer Carbenliganden"
Note: sehr gut (1.0)

11/1999 – 05/2002

Dissertation am Anorganisch-chemischen Institut der TU München bei Prof. Dr. Dr. h. c. mult. W. A. Herrmann
Thema: "*N*-heterocyclische Carbene und Silylene als Liganden an Palladiumkomplexen: Katalysatoren für C-C-Kupplungen"