

TECHNISCHE UNIVERSITÄT MÜNCHEN

Lehrstuhl für Anorganische Chemie

***N*-Heterozyklische-Carben Metallkomplexe:  
Synthesewege, kinetische Studien,  
Anwendungen in der Katalyse**

**Agnes Bittermann**

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. J. P. Plank

Prüfer der Dissertation:

1. Univ.-Prof. Dr. Dr. h.c. mult. W. A. Herrmann
2. Univ.-Prof. Dr. Dr. h.c. B. Rieger

Die Dissertation wurde am 10. Juni 2009 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch die Fakultät für Chemie am 15. Juli 2009 angenommen.

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von November 2006 bis Juni 2009  
am Anorganisch-chemischen Institut der Technischen Universität München.

Mein besonderer Dank gilt meinem verehrten Lehrer

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

für die Aufnahme in den Arbeitskreis, für das uneingeschränkte Vertrauen, die große  
Freiheit, die mir beim Erstellen dieser Arbeit gewährt wurde und für sein persönliches  
Interesse am Gelingen dieser Arbeit.

Finanziell unterstützt wurde diese Arbeit vom BMBF (Bundesministerium für Bildung  
und Forschung) und von IDECAT (Integrated Design of Catalytic Nanomaterials for a  
Sustainable Production)

## Danksagung

Meinem Betreuer *Herrn Prof. Dr. Peter Härter* möchte ich für die Begleitung dieser wissenschaftlichen Arbeit und den damit verbundenen wissenschaftlichen Diskussionen, für die gemütlichen Autofahrten zu den BMBF Projekttreffen und den vielen Gesprächen danken.

Meinem Freund und Laborkollegen *Herrn Dr. Denys Baskakov* möchte ich für die zahlreichen Stunden danken, die er mit mir verbrachte um Unklarheiten gemeinsam zu lösen, zwickende, lästige Probleme, welchen ich während meiner Zeit als Doktorandin gegenüber stand, zu bewältigen, neue Ideen in meine Gedankenwelt warf, sowohl realisierbare, als auch unrealisierbare und verrückte, der mir immer wieder neuen Mut gab - mir einfach zur Seite stand.

Bei *Herrn Prof. Matthias Beller* möchte ich mich für die fünfwöchige Aufnahme am Leibniz-Institut für Katalyse in Rostock bedanken, die es mir ermöglichte eine Reihe meiner Katalysatoren in der Hydroformylierungs- und Hydroaminomethylierungsreaktionen zu testen. Bei *Herrn Dr. Ralf Jackstell* und seiner Arbeitsgruppe möchte ich mich im gleichen Sinne für die freundliche Bereitstellung eines Laborplatzes, die Betreuung während dieser Zeit und Einschulung in die „Autoklavenwelt“ bedanken.

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

Weiterer Dank gilt *Herrn Dr. Eberhardt Herdtweck* und *Herrn Dr. Stephan D. Hoffmann* für die Durchführung der Röntgenstrukturanalysen, *Frau Rodica Dumitrecu*

für die Anfertigung der Massenspektren, *Frau Ulrike Ammari* und *Herrn Thomas Tafelmaier* für die elementaranalytischen Messungen, *Frau Georgeta Krtusch* sei für die Tieftemperatur NMR- und TGMS Messungen zu danken, *Herrn Dr. Wolfgang Seidl* für die Aufnahme und anschließenden Diskussionen einiger TGMS Messungen. Auch unser Laborant *Herr Martin Schellerer* soll an dieser Stelle nicht vergessen werden.

*Herrn Dipl.-Ing. Sebastian Werner* und *Herrn Dipl.-Ing. Tobias Weiß* vom Lehrstuhl für Chemische Reaktionstechnik an der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg möchte ich für die Durchführung der homogenkatalytischen Untersuchungen meiner Katalysatoren in der SILP-WGS (supported ionic liquid phase- watergas shift reaction) danken. Ebenfalls möchte ich *Frau Dipl.-Chem. Sonja Wyrzgol* vom Lehrstuhl 2 für Technische Chemie an der TU München für die unterstützende Hilfe bei der Präparation mancher Katalysatoren und deren Einsatz im heterogenen System der SILP-WGS und für die Durchführung der katalytischen Tests erwähnen.

Weiters möchte ich allen Mitgliedern des SILP-WGS Projektes, im Besonderen *Herrn Dr. Norman Szesni* von der Süd-Chemie, für die gute Zusammenarbeit im Laufe des gesamten Projektes danken.

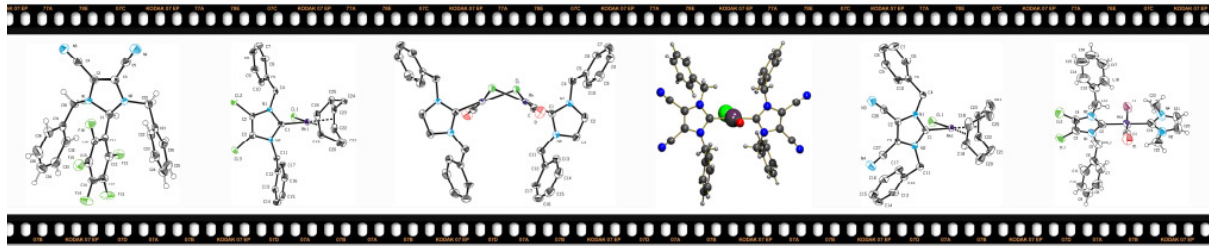
Die Damen des *Sekretariates* seien auch nicht außer Acht zu lassen, da sie sich um viele organisatorische und bürokratische Angelegenheiten gekümmert haben. Ebenso möchte ich *Herrn Dr. Dimitrios Mihalios* an dieser Stelle erwähnen.

Meinen beiden Laborkollegen *Frau M.Sc.Chem. Evangeline Tosh* und *Herrn Dipl.Chem. Peter Gigler* möchte ich ebenfalls danken, da sie mich eine längere bzw. kürzere Zeit ihres Laborlebens als Mitstreiterin in einem manches Mal recht übelriechenden Labor aushielten und mich unterstützen.

Natürlich gilt mein Dank noch allen Mitarbeitern/innen des gesamten Arbeitskreises, denen ich seit meinem Einstieg in diese Arbeit begegnet bin – denen die schon lange den CH7 Turm der TUM verlassen und all denen, die während meiner Zeit neu angefangen haben. Es war schön euch kennenzulernen!

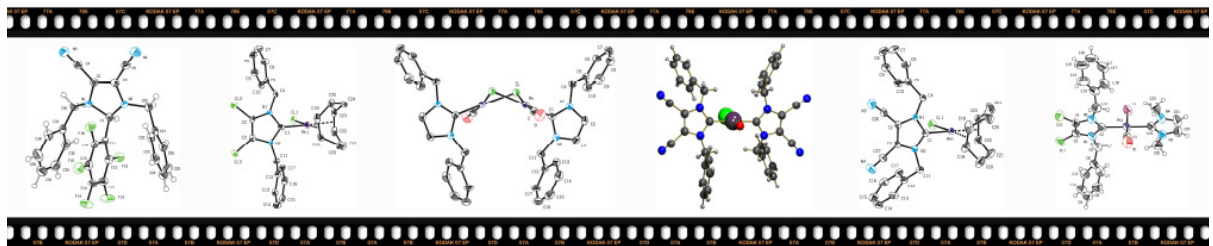
BMBF (Bundesministerium für Bildung und Forschung) und IDECAT (Integrated Design of Catalytic Nanomaterials for a Sustainable Production) seien für die finanzielle Unterstützung meiner Doktorarbeit dankend erwähnt.

Zu guter Letzt und in keiner Weise weniger wichtig, möchte ich für meine *Eltern* und meine *Schwester Klara* noch einen großen Dank aussprechen, da sie mich immer unterstützten, großes Interesse am Gelingen dieser Arbeit zeigten und meinen endlosen Erzählungen, dem Jammern bei frustrierenden Ereignissen und dem Jubeln bei gelungenen Arbeiten, zuhörten.



**SUCCESS – It's a Mind Game**

Sportkampagnenparole 1995-1997



## Inhaltsverzeichnis

<b>Abkürzungsverzeichnis</b>	<b>11</b>
<b>1. Einleitung</b>	<b>13</b>
1.1. Carbene	13
1.1.1. Historischer Hintergrund	13
1.1.2. Nomenklatur	15
1.1.3. Allgemeine Charakterisierung von Carbenen	17
1.1.4. Singlett Carbene	18
1.2. N-heterozyklische Carbene	19
1.2.1. Bildung der Diaminocarbene	20
1.2.2. Aufbau von Formamidiniumsalzen	23
1.3. N-Heterozyklische Carben- Metallkomplexe	26
1.3.1. Historischer Hintergrund	26
1.3.2. Eigenschaften der Carbenliganden	27
1.3.3. Komplexierung von Carbenen an Metalle	30
1.3.4. Vorteile der N-heterozyklischen Carbenliganden	35
1.4. Anwendungen	37
1.4.1. Organokatalyse	37
1.4.2. Organometallische Katalyse	39
<b>2. Aufgabenstellung</b>	<b>41</b>
<b>3. Ligandensynthese</b>	<b>42</b>
3.1. Synthese der 4,5-akzeptorsubstituierten Imidazoliumsalze und <i>1H</i> -Imidazol-2-yliden Vorstufen	42

3.1.1. Charakterisierung von 4,5-Dicyano-1,3-dibenzyl- 2-(pentafluorophenyl)-2,3-dihydro-imidazol	45
3.2. Synthese weiterer 1,3-disubstituierter Imidazoliumsalze und überbrückter Di-Imidazoliumsalze	50
<b>4. Komplexsynthese</b>	<b>53</b>
4.1. Synthese von 4,5-akzeptorsubstituierten NHC-Metallkomplexen	53
4.1.1. Synthese und analytische Daten der Rh(COD)(NHC)Cl Komplexe	54
4.1.2. Synthese und Charakterisierung von Rh(CO) <sub>2</sub> (NHC)Cl	61
4.2. Dimerisationsverhalten von Rh(CO) <sub>2</sub> (NHC)Cl	64
4.3. Rhodium(I), ein Carbentransfer-Übergangsmetallion	69
<b>5. Synthese von Carbenen durch Thermische Elimination von HCN</b>	<b>81</b>
5.1. Synthese von Cyanoaddukten	81
5.2. Synthese von NHC-Metall Komplexen durch thermische Freisetzung von Hydrogencyanid	89
<b>6. Synthese von NHC-Metall Komplexen mit Kaliumkarbonat als Deprotonierungsreagenz</b>	<b>93</b>
<b>7. Katalyse</b>	<b>98</b>
7.1. Hydroformylierung	98
7.1.1. Hydroformylierung von 1-Octen	103
7.1.2. Hydroformylierung von 2-Penten	105
7.2. Hydroaminomethylierung	108
7.2.1. Übergangsmetallkatalysierte Aminierung	108
7.2.2. Geschichtlicher Hintergrund der Hydroaminomethylierung	110
7.2.3. Selektive Hydroaminomethylierung von terminalen Olefinen	111



7.2.4. Hydroaminomethylierung von 1,1-Diphenylethen und Piperidin zu Fenpipran	113
7.3. Wassergasshift-Reaktion	117
7.3.1. Katalysatoren für die WGSR	121
7.3.1.1. Ru-NHC-Komplexe ausgehend von $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$	121
7.3.1.2. Ru- Komplexe basierend auf $[\text{Ru}(\text{CO})_3\text{X}_2]_2$	122
7.3.1.3. Ru-NHC-Komplexe ausgehend von $\text{RuHX}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$	126
7.3.2. Katalyseversuche der WGSR mit SILP Katalysatoren	130
7.3.2.1. Katalyseergebnisse der WGSR mit SILP Katalysatoren RhCl(CO) <sub>2</sub> (NHC) <b>94</b> im heterogenen System	131
7.3.2.2. Katalyseergebnisse der WGSR mit SILP Katalysatoren im homogenen System	132
<b>8.1. Zusammenfassung</b>	<b>133</b>
<b>8.2. Conclusion</b>	<b>137</b>
<b>9. Experimenteller Teil</b>	<b>141</b>
9.1. Allgemeine Arbeitsvorschrift	141
9.2. Ligandensynthese	148
9.2.1. Synthese der Imidazoliumsalze	148
9.2.2. Synthese der Imidazolidiniumsalze	157
9.2.3. Synthese des Pentafluorophenyladduktes	158
9.2.4. Synthese der CN-Addukte	162
9.2.5. Synthese unsymmetrisch substituierter Imidazoliumsalze und überbrückter Diimidazoliumsalze	169
9.2.6. Synthese freier Carbene	172
9.3. Synthese der Rh-NHC-Komplexe	173

## Inhalt

---

9.3.1. RhCl(COD)(NHC) Komplexe	173
9.3.2. RhCl(CO) <sub>2</sub> (NHC) Komplexe	176
9.3.3. [RhCl(CO)(NHC)] <sub>2</sub>	179
9.3.4. RhCl(CO)(NHC)(NHC)	181
9.4. Synthese von Rhodiumkomplex <b>93H</b> durch thermische Eliminierung von HCN	187
9.5. Synthese der Rh-NHC Komplexe via Deprotonierung mittels K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	187
9.5.1. in Toluol	187
9.5.2. in Wasser	190
9.6. Spezielle Katalysatoren für die Wassergasshift-Reaktion	191
9.6.1. Ru(CO) <sub>3</sub> (NHC) <sub>2</sub>	191
9.6.2. Synthese von RuX <sub>3</sub> (X = Br, I)	192
9.6.3. Synthese von [Ru(CO) <sub>3</sub> X <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> (X = Cl, Br, I)	192
9.6.4. [Ru(CO) <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> X] <sup>-</sup> [Imidazolium] <sup>+</sup>	193
9.7. Katalyseexperimente	197
9.7.1. Hydroformylierung	197
9.7.1.1. Hydroformylierung von 1-Octen zu Nonanal	197
9.7.1.2. Hydroformylierung von 2-Penten zu Hexanal	197
9.7.2. Hydroaminomethylierung	198
9.7.2.1. Hydromanimomethylierung von 1,1-Diphenylethen und Piperidin zu <i>N</i> -(3,3-Diphenylpropyl)piperidin	198
9.7.3. WGS-Katalyse im heterogenen System von RhCl(CO) <sub>2</sub> (NHC-X) (X = H, Cl, CN)	199
<b>10. Röntgenstrukturdaten</b>	<b>200</b>
<b>11. Literatur</b>	<b>212</b>

## Abkürzungsverzeichnis

acac	Acetylacetonat	DSC	Differentielle Scanning Kalorimetrie
Å	Angstrom	EI	elektronische Ionisierung
Ar	aromatischer Substituent	eq	Äquivalent
at	atomar	et. al.	und andere
BDiMIm	1-Butyl-2,3- dimethylimidazolium	Et <sub>2</sub> O	Diethylether
bipy	Bipyridin	FAB	fast atom bombardment
BMMIM	1-Butyl-2,3- dimethylimidazolium	GC	Gaschromatographie
<i>t</i> -Bu	<i>tert</i> -butyl	h	Stunde
BuLi	Butyllithium	Hrsg.	Herausgeber
Bz	Benzyl	Hz	Hertz
C	Kohlenstoff	IR	Infrarotspektroskopie
°C	Grad Celsius	<i>iso</i>	verzweigt
Cl	chemische Ionisierung	<i>J</i>	Kopplungskonstante [Hz]
CHCl <sub>3</sub>	Chloroform	KO <sup>t</sup> Bu	Kaliumtertbutoxid
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Methylenchlorid	L	Ligand allgemein
COD	Cyclo-1,5-octadien	LDA	Lithium diisopropylamid
δ	Chemische Verschiebung (NMR) ppm	M	Metall
DAMN	Diaminomaleonitril	Me	Methyl
Deg	degree - Grad	MeCN	Acetonitril
DMSO	Dimethylsulfoxid	MeOH	Methanol
		min	Minute
		ml	Milliliter

## Abkürzungsverzeichnis

---

mmol	Millimol	ppm	parts per million
MS	Massenspektroskopie	<i>i</i> -Pr	Isopropyl
m/z	Massen- zu Ladungsverhältnis	R	organische Gruppe
μmol	mikromol	RT	Raumtemperatur
$\nu$	Streckschwingung [cm <sup>-1</sup> ]	SILP	supported ionic liquid phase
<i>n</i>	linear	T	Temperatur
NHC	N- heterozyklisches Carben	T <sub>B</sub>	Siedepunkt
NMR	Kernspinresonanz- spektroskopie	T <sub>S</sub>	Schmelzpunkt
OAc	Acetoxy	<i>tert</i>	tertiär
OEt	Ethoxy	TG	Thermogravimetrie
OTf	Trifluoromethanesulfonat	THF	Tetrahydrofuran
p	Druck	TMS	Trimethyl silyl
ph	Phenyl	WGSR	Wassergasshift Reaktion
phen	Phenantrolin	X	Halogenid

# 1. Einleitung

Katalysatoren sind zur Durchführung verschiedenster Reaktionen unabdingbar. Das Design optimierter Steuerliganden für katalytisch aktive Metallzentren gehört in Folge dessen zu den wichtigsten Arbeitsgebieten der metallorganischen Chemie.<sup>1</sup> Das große Interesse führt zu einem ständig steigenden Bedarf an maßgeschneiderten Katalysatorsystemen. Großen Einsatz in der Katalyse finden niedervalente Übergangsmetalle, welche durch stabilisierende Liganden vor Metallagglomeration geschützt sind. Am weitesten entwickelt sind ein- und mehrzählige Liganden mit koordinierenden Phosphor-, Stickstoff- bzw. Sauerstoffatomen. In den letzten Jahren wurde eine neue Art von Steuerliganden entwickelt, wobei es sich um Verbindungen des zweibindigen Kohlenstoffs - so genannten Carbenen - handelt.<sup>2</sup>

## 1.1. Carbene

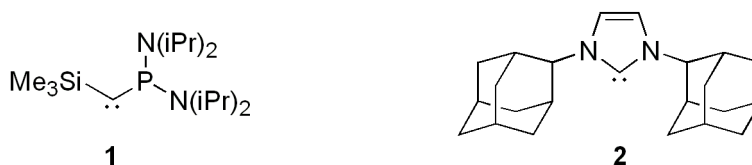
### 1.1.1. Historischer Hintergrund

Seit den bahnbrechenden Arbeiten von Doering im Jahre 1954 werden Carbene als einzigartige Intermediate, mit charakteristischen Merkmalen wie die eines Radikals erkannt.<sup>3</sup> Das Forschungsinteresse an dieser Substanzklasse ist stetig gestiegen, jedoch ist man anfangs der Meinung, diese Verbindungen auf Grund ihrer hohen Reaktivität nicht isolieren zu können. Die ersten Versuche, Carbene zu stabilisieren, sind in den 1980er Jahren von Tomioka durchgeführt worden. In seinen eleganten Untersuchungen erforscht er die triplett Diarylcarbene.<sup>4</sup> Bald danach kommt es zu einer grundlegenden Erkenntnis: Heteroatome stabilisieren freie Carbene.

Auch wenn die Geburtsstunde N-heterozyklischer Carbene schon in den 60er Jahren gewesen ist, wobei sich die Arbeiten von Wanzlick auf die Dimerisation dieser

## Allgemeiner Teil

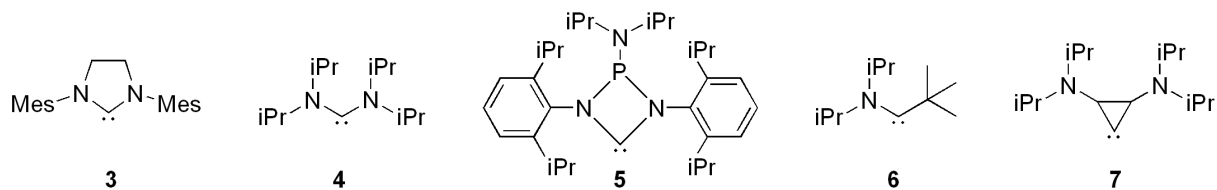
Spezies bezogen<sup>5</sup> und er Carbene mit Quecksilbersalzen abgefangen hat,<sup>6</sup> sind dreißig Jahre vergangen, bevor man das erste freie Carben isolieren konnte. 1988 hat sich Bertrand et. al. als Erster dieser Herausforderung erfolgreich gestellt und Carben **1** synthetisiert.<sup>7</sup> 1991 folgt die Isolierung des sterisch sehr anspruchsvollen *N*-substituierten Carben **2** durch Arduengo III.<sup>8</sup> Phosphinocarben **1** hält Temperaturen von 80-85°C und einem Druck von 10<sup>-2</sup> Torr stand und kann unter diesen Bedingungen destilliert werden. Im Vergleich dazu ist das *N*-heterozyklische Carben **2** eine kristalline Verbindung, welche bei 240-241°C ihren Schmelzpunkt ohne Zersetzung aufweist (Abbildung 1).



**Abbildung 1.** Die ersten frei isolierten Carbene.

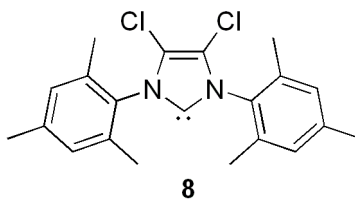
Die hohe Stabilität der NHCs hat sie in den nachfolgenden Jahren sehr populär gemacht und zur Synthese einer großen Vielzahl an analogen Verbindungen geführt (Abbildung 2). 1995 zeigt Arduengo, dass zur Stabilisierung von NHCs eine Aromatizität nicht unbedingt erforderlich ist (**3**). Ein weiterer Beweis folgt im Jahr darauf, durch die Isolierung des ersten azyklischen NHCs **4** durch Alder et. al.<sup>9</sup> Das große Interesse an diesem Themengebiet hat in kürzester Zeit in der Literatur eine Reihe zyklischer Carbenen mit unterschiedlichsten Ringgrößen hervor gebracht. Grubbs et. al. isoliert ein viergliedriges Carben (**5**),<sup>10</sup> Bertrand et. al. charakterisiert 2004 und 2006 Alkylcarben **6** und das dreigliedrige Carben **7** (Abbildung 2).<sup>11</sup>

## Allgemeiner Teil



**Abbildung 2.** Neuartige stabile Carbene.

In der Zwischenzeit treten in der Literatur auch Silizium und Germanium analoge N-heterozyklische Carbene, Germylene und Silylene auf.<sup>12</sup> Alle diese Carbene zeigen bei Raumtemperatur eine hohe Empfindlichkeit gegenüber Luft und Wasser. In weiteren Arbeiten sind so genannte „bottable Carbene“ **8** beschrieben. Diese sind nicht nur luftstabil, sondern halten auch „einer feuchten Nacht in Willington“ in Lösung und kristalliner Form stand (Abbildung 3).<sup>13</sup>

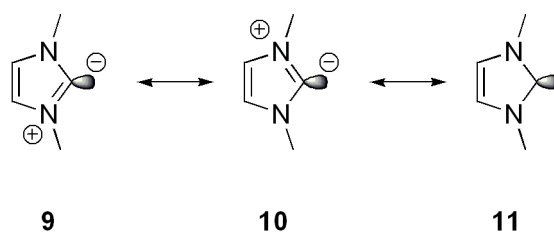


**Abbildung 3.** „bottable Carben“.

### 1.1.2. Nomenklatur

N-heterozyklische-Carbene werden in aktueller Literatur, obwohl sie keinen echten zweiwertigen Kohlenstoff aufweisen, meist kurz als „Carbene“ bezeichnet.<sup>2</sup> Eine wohl zutreffendere Bezeichnung wäre Ylid. Ylide besitzen einen formal dreifach gebundenen  $sp^2$  hybridisierten „Carben“-Kohlenstoff. Abbildung 4 zeigt die prinzipiellen Resonanzstrukturen eines auf Imidazol basierenden NHCs, welches eines der am weitest verbreiteten N-heterozyklischen Carbene darstellt.

## Allgemeiner Teil



**Abbildung 4.** Resonanzstrukturen eines Imidazol NHCs.

Zur Vereinfachung und auf Grund des 2-Elektronendonorcharakters wird im Folgenden die Carbenformel **11** verwendet. Trotzdem sollte man im Auge behalten, dass die ylidischen Formeln **9** und **10** eher mit der realen elektronischen Struktur in Einklang kommen.

Weiters werden zur Vereinheitlichung in dieser Arbeit NHCs **12**, welche verwandt mit der Imidazolstruktur sind, als 1,3-Di-R-1*H*-imidazol-2-yliden und NHCs **14** mit einer gesättigten C-C Doppelbindung als 1,3-Di-R-1*H*-imidazolidin-2-yliden bezeichnet. Die dazugehörigen Formamidiniumsalze werden als Imidazolium- **13** und Imidazolinium- **15** Salze bezeichnet (Abbildung 5).



**Abbildung 5.** Nomenklatur verschiedener NHCs und Formamidiniumsalze.



### 1.1.3. Allgemeine Charakterisierung von Carbenen

Carbene sind neutrale Substanzen welche einen zweiwertigen Kohlenstoff mit sechs Valenzelektronen aufweisen. Die beiden nicht bindenden Orbitale können auf zwei verschiedenen Arten besetzt werden. In einem Triplett-Carben **16** halten sich die beiden Elektronen mit parallelem Spin ( $\uparrow\uparrow$ ) in unterschiedlichen Orbitalen auf. Im Gegensatz dazu befinden sich in einem Singlett-Carben **17** die beiden Elektronen mit einem gepaarten Spin ( $\uparrow\downarrow$ ) in demselben Orbital (Abbildung 6). Im Singlettgrundzustand ähnelt ein Carben elektronisch gesehen einem Carbeniumion  $^+\text{CR}_3$ , im Triplettzustand eher einem freien Radikal  $\cdot\text{CR}_3$ .

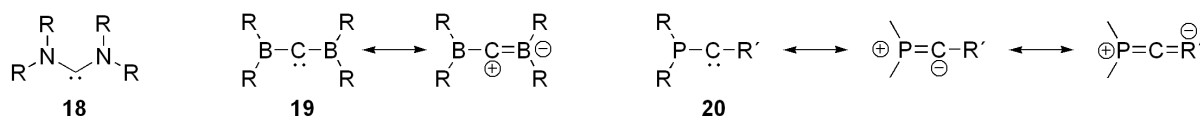


**Abbildung 6.** Triplett- und Singlettcarben.

Carbene können entweder eine lineare oder eine gewinkelte Struktur einnehmen. Abhängig ist dies von der Hybridisierung des Carbenatoms. Wenn sich das Kohlenstoffatom im  $sp^2$ -hybridisierten Zustand befindet, weist das Carben eine nichtlineare Struktur auf. Für den Triplett- und angeregten Singlettzustand treten lineare Strukturen mit  $sp$ -Hybridisierung des C-Atoms auf.<sup>14</sup> Experimentelle Befunde sind für die meisten Carbene mit einer nichtlinearen Struktur und einem Triplettgrundzustand im Einklang. Dihalogencarbene und Carbene, welche Sauerstoff-, Schwefel- und Stickstoffsubstituenten beinhalten und in einem Singlettgrundzustand liegen, spielen dabei jedoch eine wichtige Ausnahme.

### 1.1.4. Singlett Carbene

Singlettcarbene können durch elektronische und im Geringeren durch sterische Effekte stabilisiert werden. Elektronische Effekte erlauben die Unterscheidung von einem Singlettcarben in drei verschiedenen Varianten (Abbildung 7).<sup>15</sup>



**Abbildung 7.** Singlettcarbene.

1. Carbene mit zwei  $\pi$ -Donor- $\sigma$ -Akzeptor Substituenten (**18**). Diese eliminieren den Elektronenmangel am Carbenzentrum durch eine  $\pi$ -Orbitalinteraktion zwischen dem freien Elektronenpaar des Donoratoms und des leeren p-Orbitals vom Carben C-Atoms (+M-Effekt). Gleichzeitig wird das freie Elektronenpaar des Carben C-Atoms durch negative Induktionseffekte (-I) vom Donoratom stabilisiert (Push-Pull Effekt).
2. Carbene mit zwei  $\pi$ -Akzeptor- $\sigma$ -Donor Substituenten (**19**). Diese weisen eine lineare Geometrie auf und zeigen eine zwitterionische Struktur mit einem positiv geladenen Carben C-Atom.
3. Carbene mit einem  $\pi$ -Donor und einem  $\sigma$ -Akzeptor Substituenten (**20**). Diese befinden sich in einem quasi linear zwitterionischen Zustand mit negativ geladenem Carben C-Atom.

## 1.2. N-heterozyklische Carbene

Mit zwei Stickstoffsubstituenten neben dem C-Carben-Atom, sind NHC durch den oben beschriebenen Push-Pull-Effekt in deren Singlettzustand stabilisiert. Weiters befinden sich die zwei gepaarten Elektronen im  $\sigma$ -Orbital (Abbildung 8). Einerseits erhöht der  $\sigma$  Elektronen ziehende Stickstoff die  $\sigma$  nicht-bindenden Orbitale, indem er deren s-Charakter erhöht. Andererseits wird die Energie des besetzten  $p_{\pi}$ -Orbitals durch Interaktion mit den symmetrisch kombinierten freien Elektronenpaaren des Stickstoffs nach oben gehoben. Durch Kombination dieser Effekte wird der  $\sigma$ - $p_{\pi}$  Abstand erhöht und der Singlettzustand bevorzugt. Weiters führt es durch die pseudo  $sp^2$ -Hybridisierung, angenommen vom C-Carben-Atom, welches sich im Singlettzustand befindet, zur Ausbildung einer gebeugten Geometrie des fünfgliedrigen NHC Rings (Abbildung 8).



**Abbildung 8.** Push-pull Stabilisierung des NHCs.

Durch Interaktion des freien Elektronenpaares am Stickstoff mit dem  $p_{\pi}$ -Orbital des Carbens kommt es zu einer N–C Carbenbindungslänge von 1.365 Å, welche einem Doppelbindungscharakter sehr nahe kommt. Eine exakte Aussage über die  $\pi$ -Rückbindung ist gefunden worden, indem man ein dynamisches  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum von Bis(diisopropylamin)carben **4** aufgenommen hat.<sup>16</sup> Da der Hauptteil dieses Prozesses durch eine Rotation um die N–C Carbenbindung dargestellt wird, wird die gemessene Rotationsbarriere von 53 kJ/mol dem  $\pi$ -Anteil dieser Bindung zugeschrieben.

Das Dimerisationsverhalten von NHCs ist schon vor deren Isolierung als freie Moleküle beschrieben worden.<sup>5</sup> Alder hat vor kurzem gezeigt, dass die Dimerisation von *1H*-Imidazol-2-yliden **12** (Singlett/Triplett Lücke von 354 kJ/mol) thermodynamisch ungünstig ist. Bevorzugt tritt sie jedoch bei *1H*-Imidazolidin-2-yliden **14**, auf Grund der fehlenden Aromatizität, sowie bei azyklischen NHCs, wegen der fehlenden Konjugation hervorgerufen durch die freie Drehung um die N–C Carbenbindung, auf.<sup>17</sup> Diese Reaktion ist meist protonenkatalysiert.

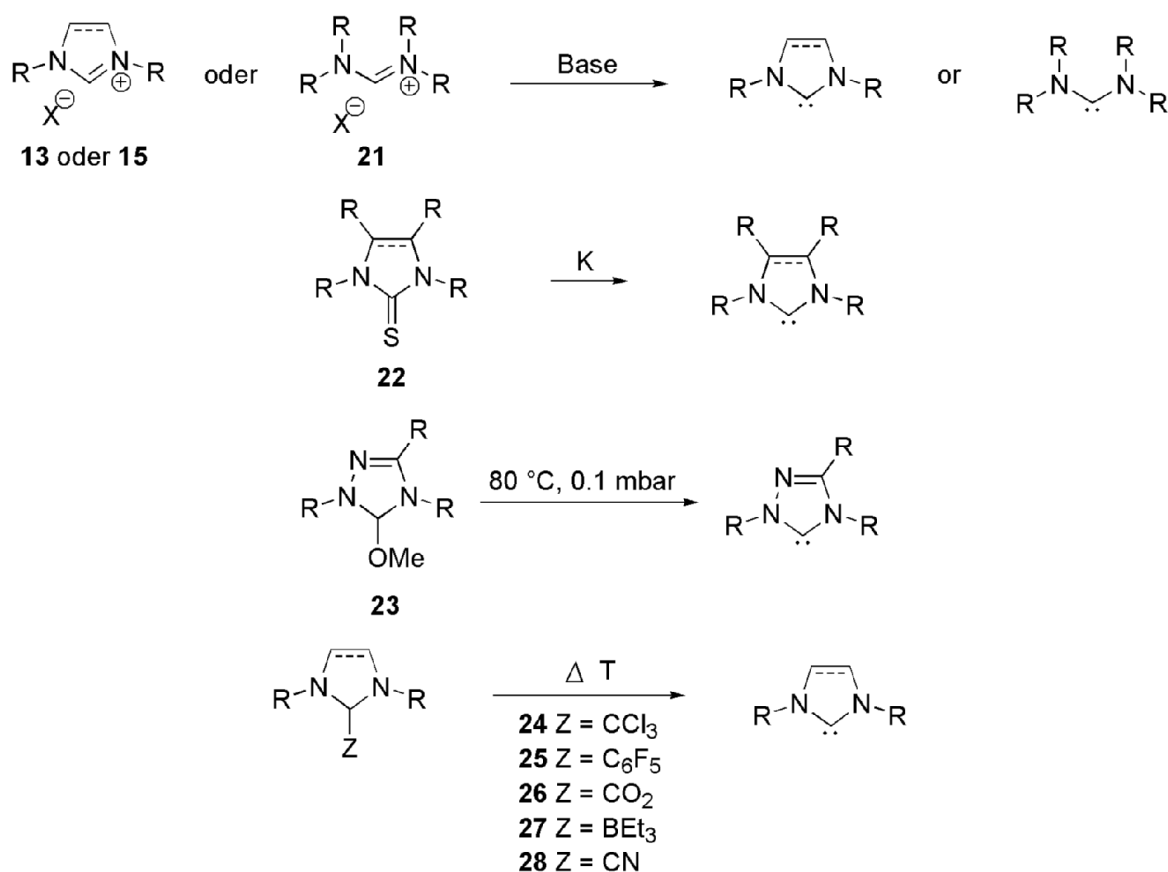
N-heterozyklische Carbene zeigen sehr charakteristische chemische Verschiebungen im <sup>13</sup>C-NMR Spektrum im Bereich zwischen 210 – 220 ppm tieffeldverschoben vom TMS-Signal für aromatische *1H*-Imidazol-2-ylidene **12** und 235 – 245 ppm für *1H*-Imidazolidin-2-ylidene **14** und azyklische NHCs wie **18**.<sup>15</sup>

### 1.2.1. Bildung der Diaminocarbene

Drei prinzipielle Methoden werden bislang erfolgreich zur Darstellung von Diaminocarbenen eingesetzt (Schema 1).

1. Deprotonierung des Imidazoliumsalzes **13** oder Formamidiniumsalzes **21**
2. Desulfurisierung von Thioharnstoff **22**
3. Thermolyse von:
  - Methanoladdukten **23**
  - Chloroformaddukten **24**
  - Pentafluorophenyladdukten **25**
  - Carboxylataddukten **26**
  - Boranaddukten **27**
  - Cyanoaddukten **28**

## Allgemeiner Teil



**Schema 1.** Darstellungsmethoden von freien NHCs.

Alder hat für Diisopropyl-1*H*-imidazol-2-yliden einen pK<sub>a</sub> Wert von 24 in DMSO gemessen.<sup>18</sup> Für Di-*tert*-butyl-1*H*-imidazol-2-yliden hat Streitwieser einen pK<sub>a</sub> von 20 auf der THF Skala gefunden.<sup>19</sup> Folglich ist es nicht überraschend, dass zur NHC Synthese stärkere Basen herangezogen werden, welche die korrespondierenden Imidazolium- bzw. Formamidiniumsalze in Abwesenheit von Wasser deprotonieren. Zur Isolierung des ersten freien NHCs, hat Arduengo und seine Gruppe NaH/KH in THF in Gegenwart von KO<sup>t</sup>Bu und DMSO verwendet.<sup>20</sup> Unsere Gruppe hat ebenfalls gezeigt, dass mildere Bedingungen wie Natriumamide in flüssigem Ammoniak und THF bei -40°C effizient wirken.<sup>21</sup> Erhöht sich der pK<sub>a</sub> Wert um 2 bis 6 Einheiten, gehen die Formamidiniumsalze, anstatt sich deprotonieren zu lassen, eher eine nukleophile Addition mit der Base ein.<sup>17</sup> Dieses Problem wird mittels gehinderten

## Allgemeiner Teil

Alkaliamidbasen wie Lithiumdiisopropylamid oder Kaliumhexamethyldisilazid behoben. Im Laufe dieser Arbeit ist eine neue Methode entwickelt worden, die es ermöglicht, Imidazolium- und Imidazolidiniumsalze mittels Kaliumkarbonat, einer sehr billigen, toxisch unbedenklichen, luft- und feuchtigkeitsstabilen Substanz mit einem  $pK_a$  von 10.25, in wässrigem System quantitativ zu deprotonieren.

1993 berichtet Kuhn und Kratz eine weitere Methode zur Synthese von *1H*-Imidazol-2-ylidenen. Dabei wird die Reduktion eines entsprechenden Thioharnstoffs **22** mittels metallischen Kaliums vorgestellt.<sup>22</sup> Diese heterogene Reaktion ist auf Grund der Unlöslichkeit der einzigen Nebenkomponente Kaliumsulfid in THF sehr attraktiv.

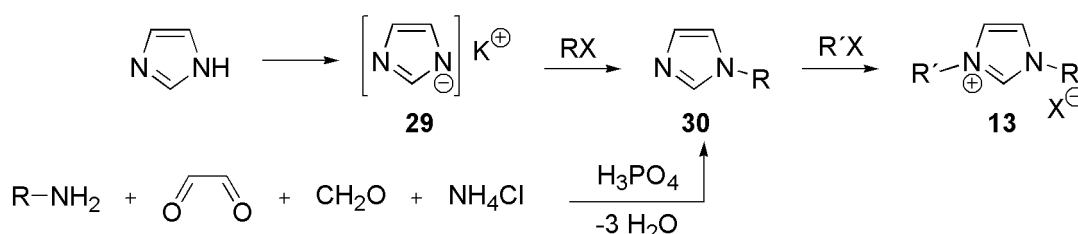
Kürzlich ist große Aufmerksamkeit den NHC Addukten geschenkt worden, welche durch thermische Aktivierung zum freien Carben umgesetzt werden können. Dies ist eine sehr elegante Methode, bei der meist leicht flüchtige Abgangsgruppen eingesetzt werden und es somit zu keinen großen Aufarbeitungsschwierigkeiten kommt. Enders nimmt 5-Methoxy-1,2,4-triazol-Addukte zur Hand, wobei mittels Thermolyse sauber und sehr einfach Methanol freigesetzt und das freie Carben generiert wird. Nachteil dieser speziellen Methode ist jedoch die extreme Empfindlichkeit der Methanoladdukte gegenüber Wasser und Luft.<sup>23</sup> Wanzlick<sup>24</sup> und Grubbs<sup>25</sup> wenden Chloroformaddukte zur Darstellung von Übergangsmetallcarbenkomplexen an. 2004 stellt Waymouth und Hedricks eine weitere basenfreie Methode vor, wobei Pentafluorophenyl-imidazolidin-Addukte zersetzt werden. Der wohl größte Vorteil dieser Entwicklung ist die hohe Stabilität dieser Carbenvorstufen und die Unempfindlichkeit gegenüber Luft und Feuchtigkeit.<sup>26</sup> Crabtree beschreibt *1H*-Imidazol-2-carboxylate als Ausgangsmaterial für die

Synthese von NHC-Komplexen durch Eliminierung von Kohlendioxid.<sup>27</sup> Trotz milder Reaktionsbedingungen hat diese Methode einen entscheidenden Nachteil; starke Basen sind zur Ausbildung korrespondierender CO<sub>2</sub> Addukte nötig. Clybure,<sup>28</sup> Yamaguchi und Ito<sup>29</sup> entwickeln zusätzlich zu den zuvor genannten Methoden die vielseitigen Boranaddukte.

Während dieser Arbeit ist eine weitere viel versprechende Möglichkeit entstanden, Carbenvorstufen thermisch zu zersetzen. Dies gelingt mittels *N,N*-disubstituierten 2-Cyano-2,3-dihydroimidazolen, welche das NHC auf Metallkomplexe unter Freisetzung von Cyanwasserstoff übertragen.

### 1.2.2. Aufbau von Formamidiniumsalzen

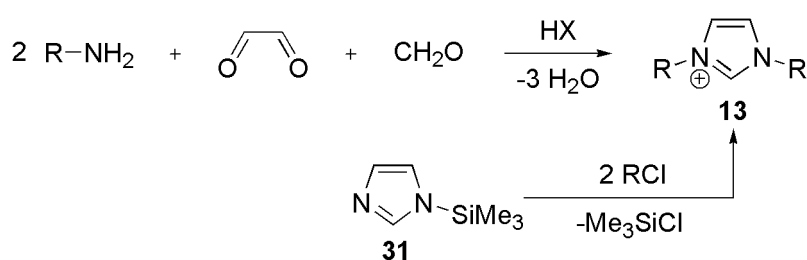
Wie bereits oben erwähnt sind Carbenderivate, welche auf dem Imidazolgrundgerüst basieren, die stabilsten ihrer Art. Sie finden große Anwendung, nicht zuletzt dank einer Vielzahl bewährter Syntheserouten. Die leichte Modifizierbarkeit der 1*H*-Imidazol-2-ylidene erlaubt eine einfache Variation der sterischen und elektronischen Verhältnisse in ihren Metallkomplexen. Die Formamidiniumsalze sind je nach gewünschtem Substitutionsmuster über verschiedenste Imidazoliumvorstufen zugänglich.



**Schema 2.** Synthese von Imidazoliumsalzen über einen Zweischnittmechanismus.

## Allgemeiner Teil

Die erste Methode um das einfach substituierte Imidazol **30** zu erhalten, beinhaltet die Reaktion zwischen Kaliumimidazol **29** und einem Alkylhalogenid RX. Dieser Schritt wird von einer weiteren Zugabe Alkylhalogenid gefolgt, welcher zum Endprodukt, dem Imidazoliumsalz **13** führt (Schema 2).<sup>30</sup> Durch diese sukzessive Alkylierung ist es möglich, symmetrisch und unsymmetrisch substituierte Imidazoliumsalze zu erhalten.



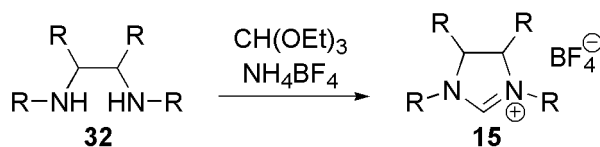
**Schema 3.** Synthese von symmetrischen Imidazoliumsalzen.

Die zweite Route geht von einem Trimethylsilyl substituierten Imidazol **31** und zwei Äquivalenten eines primären Alkylchlorids aus. Bei dieser Reaktion wird ein symmetrisch substituiertes Salz **13** durch Austausch der Trimethylsilylgruppe gegen einen Alkylsubstituenten, unter Freisetzung des flüchtigen Trimethylsilylchlorides, gebildet (Schema 3).<sup>31</sup> Dieser Syntheseweg weist jedoch Grenzen auf, da die Wahl des elektrophilen Substrates auf primäre Alkylhalogenide limitiert ist. Der Einsatz von sekundären Alkylhalogeniden führt zu konkurrierenden Nebenreaktionen und einem überschüssigen Anteil an Eliminationsnebenprodukten. Möchte man tertiäre Alkylreste in das Molekül einführen, ist eine Substitution fast unmöglich. Aus diesem Grund wird beim Aufbau von Imidazoliumsalzen mit größeren und sperrigeren Substituenten am Stickstoffatom eine einstufige Ringschluss-synthese mittels Glyoxal, Formaldehyd und zwei Äquivalenten primären Amins in Gegenwart einer Säure bevorzugt (Schema 3).<sup>21,32</sup>



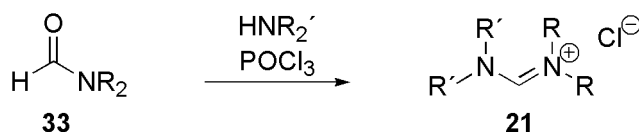
## Allgemeiner Teil

Die Kombination dieser Methode mit anschließender Alkylierung mittels primären Alkylhalogeniden, erlaubt die Synthese unsymmetrisch substituierter, sterisch anspruchsvoller Imidazoliumsalze (Schema 2).<sup>33</sup>



**Schema 4.** Synthese von Imidazoliniumsalzen.

Imidazoliniumsalze mit gesättigtem Rückgrad **15** sind leicht durch eine Reaktion zwischen sekundären Diaminen **32** und Triethylorthoformiat in Gegenwart eines Ammoniumsalzes zugänglich (Schema 4).<sup>34</sup>



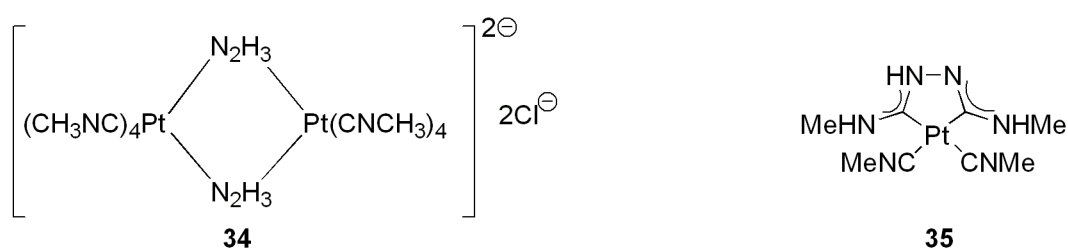
**Schema 5.** Synthese von azyklischen Formamidiniumsalzen.

Als letztes sei noch die Synthese von azyklischen Formamidiniumsalzen **21** zu erwähnen. Dies geschieht sehr einfach mittels der so genannten Vilsmeier-Hack Kondensationsreaktion zwischen Formamid **33** und einem Amin in Gegenwart von Phosphoroxychlorid (Schema 5).<sup>35</sup>

## 1.3. N-Heterozyklische Carben- Metallkomplexe

### 1.3.1. Historischer Hintergrund

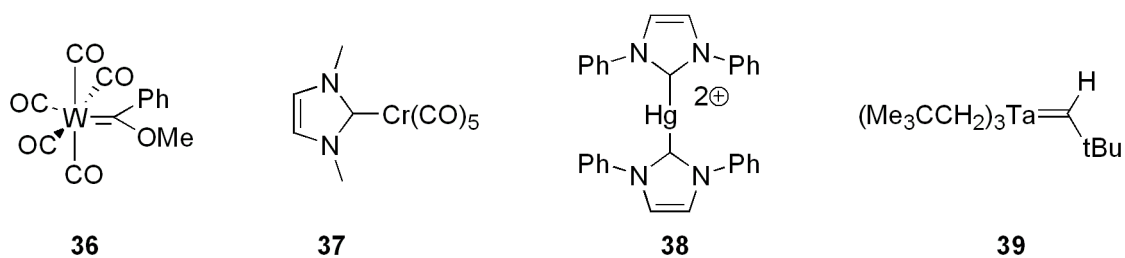
1925 schreibt Chugaev und seine Arbeitsgruppenmitglieder, dass bei Zugabe von Hydrazin zu Tetrakis(methylisocyanid)platin(II) ein roter, kristalliner Komplex mit der Formel “[Pt<sub>2</sub>(N<sub>2</sub>H<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CNMe)<sub>8</sub>]Cl<sub>2</sub>” **34**, welcher auf Grund analytischer Daten und Leitfähigkeitsmessungen charakterisiert worden ist, entsteht (Abbildung 9).<sup>36</sup>



**Abbildung 9.** Chugaev Carbenkomplexe.

45 Jahre später wird dieser Komplex **34** mittels Kristallstrukturanalyse von Enemark et. al. charakterisiert und man erkennt, dass es sich um einen Heteroatom stabilisierten Carbenkomplex **35** handelt.<sup>37</sup> Solch eine Struktur ist in der Zeit von Chugaev von jeglichen Gedanken weitest entfernt gewesen.

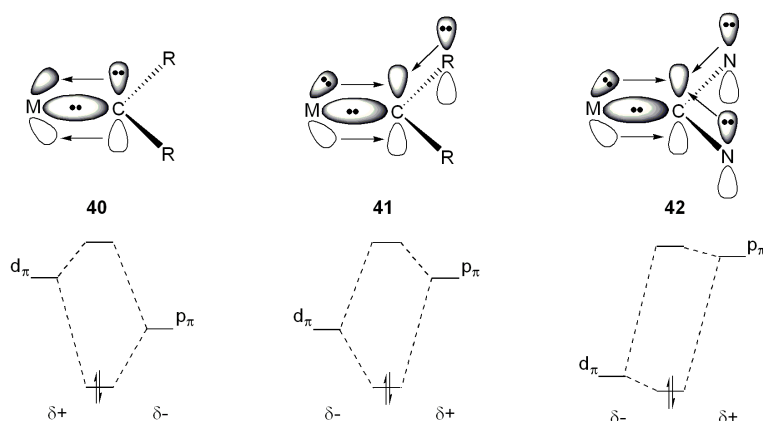
Es braucht bis 1964, bis Carbene durch Fischer und Maasböl in die anorganische Chemie eingeführt werden. Sie zeigen, dass durch Reaktion von Phenyllithium mit W(CO)<sub>6</sub> und anschließender Zugabe von Säure und Diazomethan, Komplex **36** entsteht (Abbildung 10).<sup>38</sup> Einige Jahre später melden Öfele und Wanzlick die erste Synthese von NHC Metallkomplexen **37** und **38**, welche die Fischercarbenfamilie erweiterten.<sup>39</sup> 1974 entwickelt Schrock eine neue Klasse von Carbene, die sogenannten Schrock-Carbene **39**, mit komplett unterschiedlicher Reaktivität zu bereits bekannten Systemen.<sup>40</sup>



**Abbildung 10.** Fischer, Öfele, Wanzlick und Schrock Carbenkomplexe.

### 1.3.2. Eigenschaften der Carbenliganden

Die Eigenschaften und das chemische Verhalten der Schrock und Fischer Alkyldiene lassen sich durch die unterschiedliche Metall-Carbenbindungssituation erklären.<sup>41</sup>



**Abbildung 11.** Partielles Moleküldiagramm von Schrock, Fischer und NHC-Carbenkomplexen.

Maßgeblich dafür ist der Energieunterschied zwischen dem  $d_{\pi}$ -Orbital des Metalls und dem  $p_{\pi}$ -Orbital des Carbens. Das Molekülorbitaldiagramm, Abbildung 11, beschreibt die Bindung von Fischer- (**41**) und Schrock- (**40**) Carbenen. Das Metall eines Schrockalkylidens ist elektrophil und wird durch Liganden mit Elektronendonoreigenschaften, wie auch durch Rückbindung vom besetzten  $p$ -Orbital des Kohlenstoffatoms, stabilisiert. Dies hat eine starke Metall-Kohlenstoff Doppelbindung zur Folge und lässt ein nukleophiles Kohlenstoffatom in dem

Komplex zurück. Schrockcarbene tendieren zur Bindung an frühe Übergangsmetalle in hohen Oxidationsstufen. Eine bessere  $\pi$  Donoreigenschaft vom gefüllten p-Orbital des Carbens zum  $d_{\pi}$ -Orbital des Metalls kann durch leere d-Orbitale, welche die Elektronenabstoßung in den überlappenden Orbitalen reduzieren, erzielt werden. Die abstoßenden Effekte unterdrücken die  $\pi$ -Donoreigenschaften und führen im Allgemeinen zur Destabilisierung der Metall-Schrockcarbenbindung. Gute Schrockcarbene sind Carbene, welche Substituenten mit keinen  $\pi$  Donoreigenschaften, wie z. B. Alkylgruppen, aufweisen.

Im Gegensatz dazu zeigen Fischer-carbene **41** nahezu gegenteilige Eigenschaften auf. Das Metall ist auf Grund der Donoreigenschaft des koordinierenden Elektronenpaars vom Carbenatom elektronenreich. Konkurrenz zu den d-Elektronen des Metalls sind elektronenziehende Liganden wie Kohlenmonoxid und die leeren p-Orbitale des Kohlenstoffes. Stabilisiert wird das Fischer-carben durch die Überlappung mit den Elektronenpaaren des Heteroatoms. Die resultierende C=M Mehrfachbindung ist schwach und hat eine geringe Rotationsbarriere. Viele der chemischen Eigenschaften von Fischer-carbenen sind Estern sehr ähnlich. Die Fischer-carbene bilden eine  $\sigma$ -Bindung zum Metall aus und haben weiters ein leeres p-Orbital, mit welchem Elektronendichte akzeptiert werden kann. Zumindest eine Substituentengruppe der Fischer-carbene muss als guter  $\pi$ -Donor agieren. Das leere p-Orbital der Fischer-carbene wird durch signifikanten  $\pi$ -Beitrag von Substituent(en) und Metall stabilisiert. Kritisch ist die  $\pi$ -Rück-Donoreigenschaft vom Metall zum leeren p-Orbital des Carbens. Fischer-carbenkomplexe mit schwachen  $\pi$ -Donor Metallen, wie frühen Übergangsmetallen in hohen Oxidationsstufen, sind sehr instabil. Auf der anderen Seite weisen Komplexe mit späten Übergangsmetallen und niederen Oxidationsstufen eine signifikant höhere Stabilität auf.

N-heterozyklische Carbenkomplexe (**40**) sind ebenfalls in Abbildung 11 dargestellt. Die Stabilität der NHC Komplexe beruht großteils auf Elektronenübertragung vom p-Orbital des benachbarten Stickstoffatoms zum leeren p-Orbital des Carbenkohlenstoffes. Messungen der IR CO Absorptionsschwingungen von NHC Carbonylmetallkomplexen (Fe, Cr, Rh, Mo und Ir) und deren Phosphinanaloga zeigen einen signifikanten Anstieg der Donorfunktion von NHCs, im Vergleich zu Trialkylphosphinen.<sup>42</sup> Experimentelle Ermittlungen,<sup>43</sup> kalorimetrische Studien<sup>44</sup> und theoretische Berechnungen<sup>45</sup> zeigen, dass die Liganden-Dissoziationsenergie von NHCs in Ru-Komplexen signifikant höher ist als die von Phosphinen. Weitere Berechnungen mit Metallen wie Au, Cu, Ag, Pd und Pt haben zu gleichen Ergebnissen geführt.<sup>46</sup> Die Rückbindung vom Metall zum Liganden ist als sehr gering angesehen worden.<sup>47</sup> Aus diesem Grund sind Metall-C-Carbenbindungen relativ lang (> 210 pm) und weiters kann der Ligand, solange keine sterische Hinderung vorliegt, um die M–C Achse frei rotieren.<sup>2</sup>

Vor kurzem sind theoretische und strukturelle Untersuchungen veröffentlicht worden, welche aufzeigen, dass die  $\pi$ -Rückbindung eine deutlich größere Rolle als zuvor angenommen spielt. Der Grad der Rückbindung ist abhängig vom Metall. Wobei diese Annahme in Frage gestellt werden kann, ist die Schlussfolgerung dass die  $\pi$ -Rückbindung der NHC-Liganden kleiner ist als die der Fischer-carbene eindeutig.<sup>48</sup>

Als Folge gibt es einen signifikanten Unterschied zwischen NHC-, Fischer- und Schrockcarbenkomplexen. *1H*-Imidazol-2-yliden Metallkomplexe sind resistent gegen nukleophile und elektrophile Angriffe, wie auch gegenüber anderen typischen Carbenzersetzungsreaktionen.<sup>49</sup> Die hohe thermische und chemische Stabilität der NHCs machen diese Liganden für die unterschiedlichen metallorganischen Katalysereaktionen sehr interessant.

Analog zum Öffnungswinkel von Tolman für Phosphine,<sup>50</sup> gibt es auch eine Methode um die sterischen Parameter der NHCs zu quantifizieren. Diese sind von Nolan entwickelt worden, welcher die NHCs als „Zaun“ mit „Länge“ und „Breite“ beschreibt.<sup>44</sup>

Der strukturelle Unterschied zwischen freien NHCs und Metall NHC Komplexen ist sehr deutlich. Im <sup>13</sup>C-NMR Spektrum werden die Signale vom freien Carbenkohlenstoff normalerweise bei Komplexierung um etwa 20 – 30 ppm Hochfeld verschoben.<sup>51</sup>

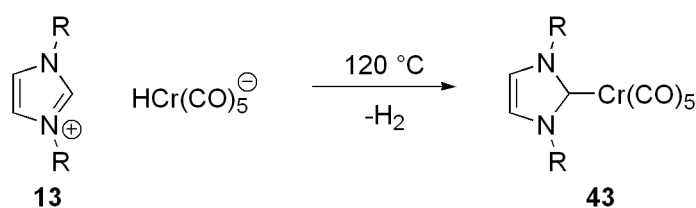
### **1.3.3. Komplexierung von Carbenen an Metalle**

Sieben Methoden werden in der Literatur zur Synthese von NHC Metallkomplexen angewendet:

1. Generierung freier Carbene mit der anschließenden Komplexierung an das Metall
2. *in situ* Deprotonierung des Imidazoliumsalzes mittels basischer Liganden bzw. Gegenionen am Metall
3. Zuhilfenahme einer externen Base in einer Eintopfreaktion mit der Metallvorstufe
4. Transmetallierung mittels Silberkomplexen
5. Oxidative Addition von 2-Chloro-1,3-disubstituierten Imidazoliumsalzen an den entsprechenden Metallkomplex
6. Metallatom Co-Kondensation
7. Synthese der Carbenkomplexe durch nukleophile Addition zu den metallkoordinierten Isocyanid Liganden

NHCs sind sehr starke  $\sigma$  Donoren und zeigen bei einer großen Breite an Metallen eine höhere Dissoziationsenergie als Phosphine. Wenn also deren freie Form isoliert werden kann, wird deren Komplexierung in hohen Ausbeuten erfolgen. Weiters ist bewiesen, dass NHCs dimere Metallspezies wie  $[(\eta^4\text{-cod})\text{RhCl}]_2$  spalten<sup>52</sup> und Phospin-,<sup>53</sup> sowie Pyridinliganden<sup>54</sup> an Metallen austauschen.

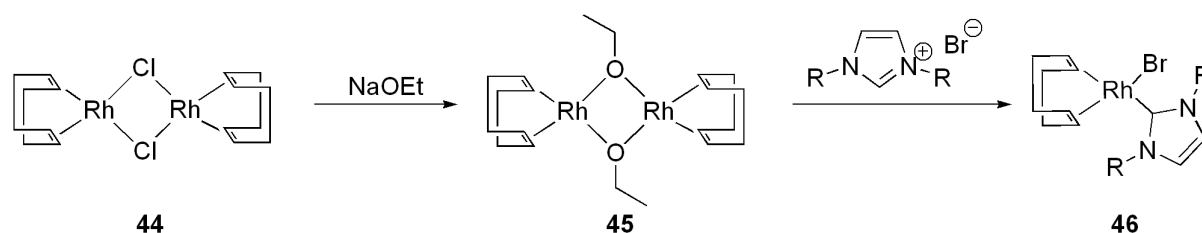
Öfele zeigt in seinen Originalarbeiten, dass die Bildung von Metall-NHC Komplexen **43** durch *in situ* Deprotonierung des korrespondierenden Imidazoliumsalzes **13**, durch das Metall selbst stattfindet (Schema 6).<sup>39a</sup> Das basische Metallion  $[\text{HCr}(\text{CO})_5]^-$  dient gleichzeitig als Base und Ligandakzeptor. Ernst zu nehmender Nachteil dieser Methode ist die limitierte Verfügbarkeit der Metallvorstufen.



**Schema 6.** Öfeles *in situ* Deprotonierung von basischen Metallionen.

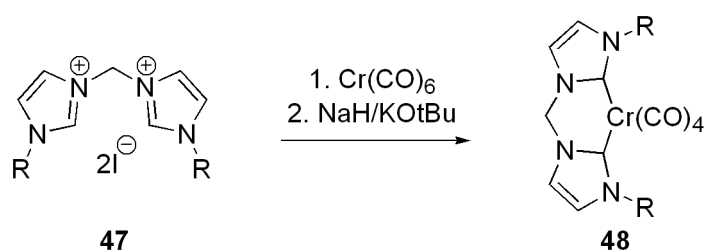
Ein basisches Gegenion an der Metallvorstufe kann ebenfalls zur Deprotonierung herangezogen werden. Zum Beispiel ist eine bequeme Methode zur Synthese von NHC-Pd(II) Komplexen das Mischen von  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  mit einem entsprechenden Imidazoliumsalz. Nach einer ähnlichen Methode können  $\mu$ -Alkoxo Komplexe von  $(\eta^4\text{-cod})$  Rhodium(I) und Iridium(I) **45** gebildet werden. Dies geschieht *in situ* durch Zugabe einer Natriumalkoxid Lösung in dem entsprechenden Alkohol zum  $\mu$ -chloro überbrückten Metall-COD-Komplex **44**. **45** deprotoniert das Imidazoliumsalz **13** unter Ausbildung des entsprechenden NHC-Komplexes **46** (Schema 7).<sup>42a</sup>

## Allgemeiner Teil



**Schema 7.** Synthese von NHC-Komplexen durch Deprotonierung von basischen Gegenionen an der Metallvorstufe.

Der Einsatz einer externen Base um NHCs in Gegenwart einer Metallvorstufe zu generieren, ist ebenfalls eine sehr effiziente Methode (Schema 8). Kalium *tert*-Butoxyat und Natriumhydrid können in THF bei Raumtemperatur dazu eingesetzt werden, um NHCs an  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  bzw.  $\text{W}(\text{CO})_6$  *in situ* zu koordinieren.<sup>55</sup> Eine große Vielzahl an Basen wie Triethylamin,<sup>56</sup> Lithiumdiisopropylamid<sup>57</sup> oder Phosphazen<sup>58</sup> sind mit Erfolg in den letzten Jahren eingesetzt worden. Wie auch schon in Kapitel 1.2.1. erwähnt, ist es während dieser Arbeit gelungen, Kaliumkarbonat, eines der billigsten, toxisch harmlosesten, luft- und feuchtigkeitsstabilsten Substanzen in wässrigem System als Deprotonierungsreagenz für Imidazolium- und Imidazolidiniumsalze einzusetzen.

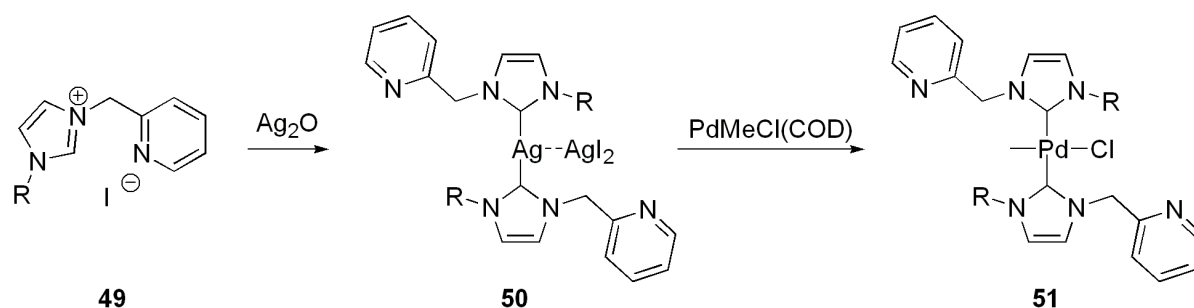


**Schema 8.** Synthese der NHC-Komplexe durch Deprotonierung mittels externen Basen.

Eine von Wang und Lin kürzlich entwickelte Methode macht es ermöglicht, NHC Metallkomplexe über Silber(I)carbenkomplexe zu synthetisieren.<sup>59</sup> Silber NHC



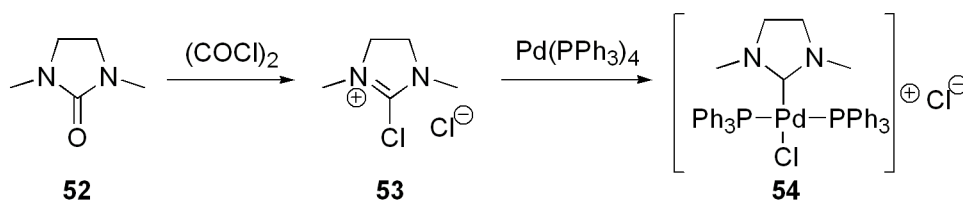
Komplexe wie **50** erhält man sehr einfach bei Raumtemperatur durch Vermengen eines Imidazoliumsalzes **49** mit  $\text{Ag}_2\text{O}$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Gibt man diesen gebildeten Komplex zu einer Chloro-Metallvorstufe erhält man den gewünschten NHC Metallkomplex **51**, welcher ohne schwierige Aufarbeitung, vom gebildeten, in THF unlöslichen  $\text{AgCl}$ , getrennt werden kann (Schema 9).<sup>60</sup> Der große Vorteil dieser Reaktion ist die hohe Toleranz an sensitiven Gruppen, welche durch gewöhnliche Deprotonierung des Imidazoliumsalzes mit starken Basen angegriffen werden.



**Schema 9.** Synthese eines NHC-Metallkomplexes durch Transmetallierung mittels Silber(I)komplexen.

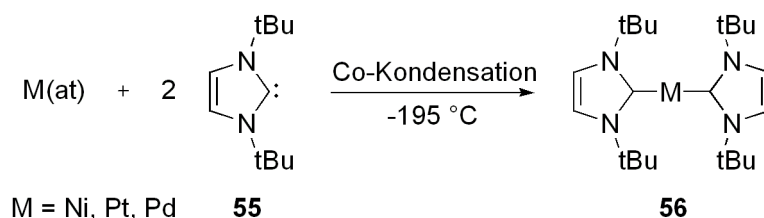
Oxidative Addition von niedervalenten Metallen an ein 2-Chloro-1,3-disubstituiertes Imidazoliumsalz **53** ist von Fürstner et. al. zur Synthese einer großen Zahl an Carbenkomplexen **54** eingesetzt worden (Schema 10).<sup>61</sup> Stone et. al. hat diese Methode entwickelt und aufgezeigt, dass die oxidative Addition eines Metalls an 2-Chlorothiazolium- oder 2-Chloro-2-methylpyridiniumsalze korrespondierende Carbenkomplexe in guten Ausbeuten gelingt.<sup>62</sup> Da die benötigten 2-Chloro-1,3-disubstituierten Imidazoliumsalze **53** sehr leicht aus zyklischen Harnstoffen bzw. Thioharnstoffen **52** durch Umsetzung mit z.B. Oxalylchlorid gewonnen werden können, erlaubt diese Methode eine erhebliche Strukturvielfalt.

## Allgemeiner Teil



**Schema 10.** Synthese von NHC-Metallkomplexen über oxidative Addition.

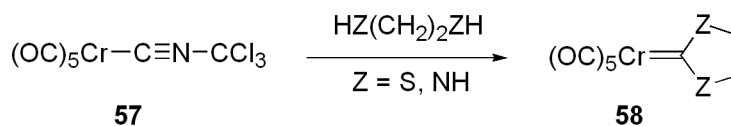
Der erste stabile 14-Elektronen Carbenkomplex mit zweifach koordiniertem Ni(0) und Pt(0) **56** ist 1994 zum ersten Mal von DuPont, durch direkte Reaktion eines isolierten Carbens **55** mit einer Metallvorstufe, synthetisiert worden.<sup>63</sup> Aus unerklärlichem Grund konnten Pd(0) Komplexe, welche bei katalytischen Anwendungen auf großes Interesse gestoßen sind, über diese Methode nicht erhalten werden. Erst 1999 ist es möglich nieder-koordinierte homoleptische Carbenkomplexe mit Elementen der Gruppe X durch Kondensation des flüchtigen Carbens mit Metaldampf zu synthetisieren. Ein großer Vorteil dieser Methode ist die Abwesenheit von konkurrierenden Liganden, Startmaterialien und Lösungsmittelmolekülen (Schema 11).<sup>64</sup>



**Schema 11.** Synthese der NHC-Metallkomplexe durch Metallatom Co-Kondensation.

Die siebte Synthesestrategie zur Ausbildung von Metallcarbenkomplexen ist die nukleophile Addition an metallkoordinierte Isocyanidliganden. Diese Addition kann entweder inter- oder intramolekular ausgeführt werden und repräsentiert eine breite Anwendungsmethode zur Ausbildung von Carbenkomplexen. Fehlhammer und seine Mitarbeiter zeigen auf, dass  $(\text{CO})_5\text{CrCNCCl}_3$  **57** mit Dithiolen und Diaminen reagiert und heterozyklische elektronenreiche Carbenkomplexe **58** ausbildet (Schema 12).<sup>65</sup>

## Allgemeiner Teil



**Schema 12.** Synthese von NHC-Metallkomplexen durch Einlagerung in die Koordinationssphäre des Metalls.

Weitere Entwicklungen dieser Methode ist die Synthese von N-heterozyklischen Carbenen mittels Ugi-analoger metallorganischen 4CC-Reaktionen (4CC = vier Komponentenkondensation) von metallkoordinierender Hydroisocyanidsäure.<sup>66</sup>

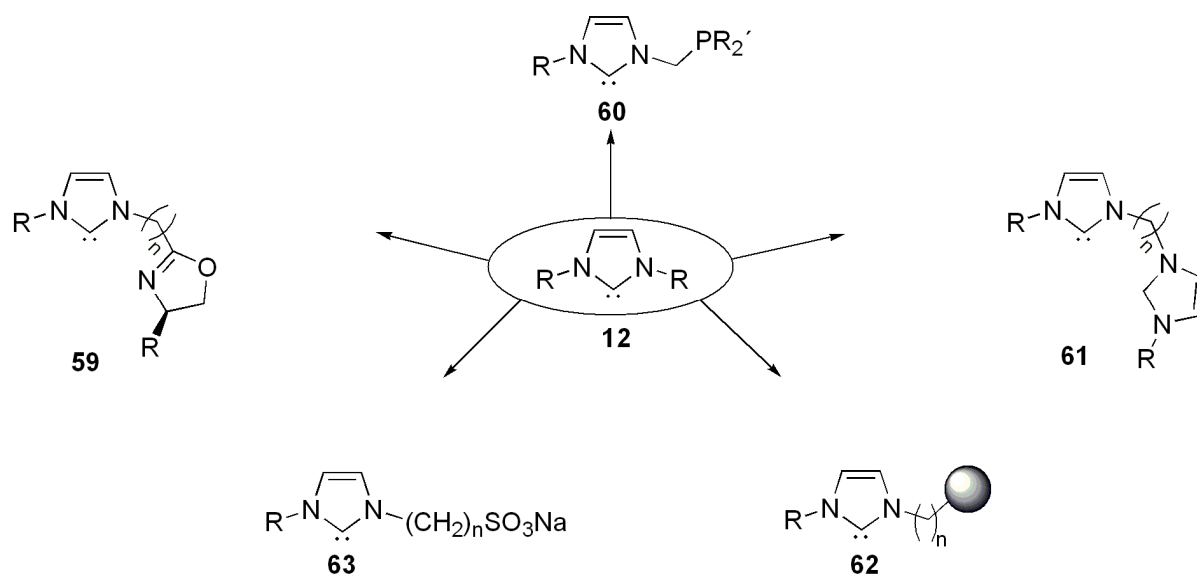
### 1.3.4. Vorteile der N-heterozyklischen Carbenliganden

Der größte Vorteil von NHC-Liganden ist deren Fähigkeit Komplexe mit so ziemlich allen bekannten Metallen aufzubauen. Das Zentralatom kann variieren von elektronenreichen Übergangsmetallen wie Pd(0) und Rh(I) bis hin zu elektronenarmen Hauptgruppenmetallkationen wie Be<sup>2+</sup> und Metallen in hohen Oxidationsstufen wie Ti(IV), Nb(V) und Rh(VI).<sup>67</sup>

Auf Grund ihrer ausgeprägten  $\sigma$ -Donorstärke können N-heterozyklische Carbene an Metalle, welche zu keiner  $\pi$ -Rückbindung fähig sind binden. Dies ist möglich, da NHCs mit ihrer freien Elektronenpaardelokalisierung am Stickstoffatom keine Rückbindung vom Metall benötigen.<sup>68</sup> Beides, die Synthese und die Strukturdaten solcher Komplexe führen zum Schluss, dass sie Donoraddukte zusammengefasst von Amino- und Etherkomplexen repräsentieren. Jedoch viel wichtiger ist der Fakt, dass NHCs die Fähigkeit besitzen thermodynamisch stabile Komplexe mit katalytisch aktiven Metallen wie Palladium, Rhodium, Ruthenium etc. zu bilden. Im Gegensatz zu Phospinkomplexen sind NHC Komplexe stabil gegenüber Hitze, Luft und Feuchtigkeit.<sup>69</sup>

## Allgemeiner Teil

Da Metall-Kohlenstoff-Bindungen in NHC-Komplexen viel stärker als Metall-Phosphor-Bindungen in Phosphinkomplexen sind, ist das Problem der schwachen Ligand-Metall-Bindung überwunden. Weiters können N-heterozyklische Carbene sehr schwer von verschiedensten Metallen dissoziieren und es muss kein großer Ligandenüberschuss bei der Synthese der entsprechenden Komplexe zugeführt werden.<sup>70</sup>



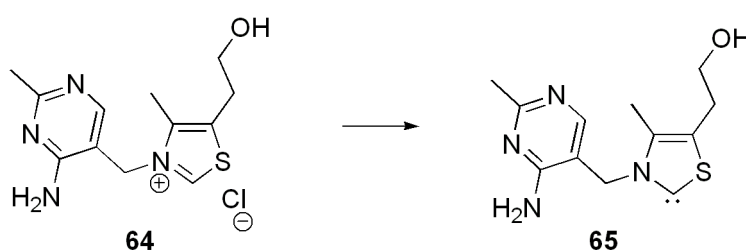
**Abbildung 12.** Unterschiedliche N-heterozyklische Carbene.

Es gibt viele unterschiedliche Synthesewege, welche bereits zuvor aufgezeigt worden sind, um N-heterozyklische Carbene **12** zu erhalten. Mittels dieses Wissens kann eine große Anzahl an unterschiedlich substituierten, chiralen **59**,<sup>71</sup> funktionalisierten **60**,<sup>72</sup> immobilisierten **62**,<sup>73</sup> wasserlöslichen **63**<sup>74</sup> oder chelatisierenden **61**<sup>75</sup> 1*H*-Imidazol-2-ylidenen aufgebaut werden (Abbildung 12). Somit ergibt sich eine große Vielzahl an Substraten, welche in der Katalyse getestet werden können.

## 1.4. Anwendungen

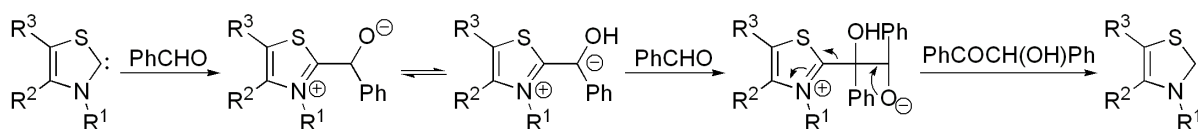
### 1.4.1. Organokatalyse

1958 erkennt Breslow zum ersten Mal, dass N-heterozyklische Carbene eine Rolle in der nukleophilen Katalyse enzymatischer Reaktionen spielen. Seine wegweisende Arbeit zeigt, dass der Vitamin B<sub>1</sub> Enzymkofaktor Thiamin **64**, ein natürlich vorkommendes Thiazoliumsalz, eine wichtige Rolle in biochemischen Umwandlungsreaktionen spielt (Abbildung 13).<sup>76</sup>



**Abbildung 13.** Thiamin und sein Carbenderivat.

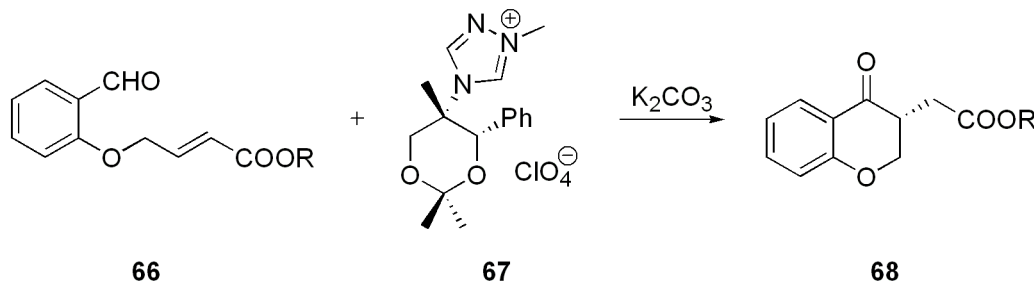
Als Thiamindiphosphat katalysiert es die Decarboxylierung von Brenztraubensäure zum aktiven Acetaldehyd, ebenso wie die Benzoinkondensation von aromatischen Aldehyden. Thiazolylden **65** wird als aktive Spezies dieser Reaktion erkannt (Schema 13).



**Schema 13.** Mechanismus der Benzoinkondensation katalysiert durch Thiamin.

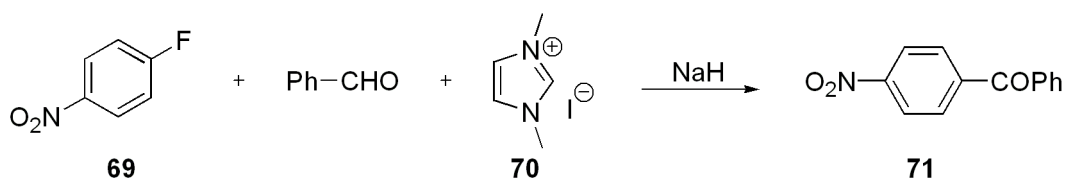
Des Weiteren ist ebenfalls bekannt, dass sich aliphatische Aldehyde einer benzoinartigen Kondensation, der sogenannten ylidenkatalysierten Stetter-Reaktion, unterziehen. Eine Vielzahl an Azoliumsalzen wie Imidazolium-, Thiazolium- und Triazoliumsalze sind als aktive Spezies für diese Umwandlung beschrieben

worden.<sup>77</sup> Nehmen  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Ketone an der Reaktion teil, wird sie als Michael-Stetter-Reaktion bezeichnet. Eine typische Reaktion ist die Umwandlung von  $\alpha,\beta$ -ungesättigtem Ester **66** zum zyklischen Keton **68** mittels Imidazoliumsalz **67**.<sup>78</sup>



**Schema 14.** Asymmetrische Michael-Stetter Reaktion.

Die Yliden katalysierte Polykondensation von Formaldehyd führt zur Ausbildung von Kohlenhydraten.<sup>79</sup> Die in Schema 14 beschriebene Reaktion ist als erstes von Enders et. al. aufgezeigt worden.<sup>80</sup> Es handelt sich um eine asymmetrische Version der Michael-Stetter Reaktion mittels chiralem Azoliumsalz **67**, welches zur Ausbildung von Benzopyranderivat **68** führt.



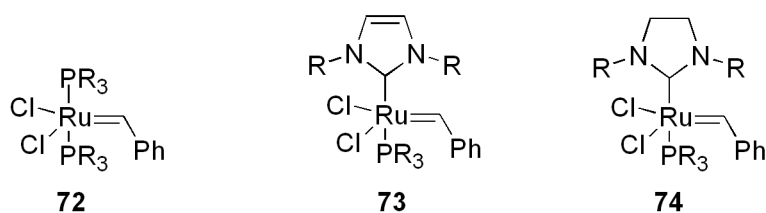
**Schema 15.** NHC katalysierte nukleophile aromatische Substitution.

Der potentielle Nutzen von NHCs als Katalysatoren in nukleophilen aromatischen Substitutionsreaktionen wird von Miyashita et. al. beschrieben. In ihren Veröffentlichungen zeigen sie die Acylierung von Arylfluorid **69** katalysiert durch 1*H*-Imidazol-2-yliden **70** (Schema 15).<sup>81</sup> Stabile NHCs werden weiters als effiziente Katalysatoren in *trans*-Esterifizierungs-, Acylierungsreaktionen, sowie der [4+2]-Cycloaddition von Ketenen mit *N*-Benzoyldiazonen eingesetzt.<sup>82</sup>

### 1.4.2. Organometallische Katalyse

Auf Grund ihrer starken Metall-Kohlenstoffbindung finden NHC Metallkomplexe eine große Anwendung in den verschiedensten katalytischen Transformationen der organometallischen- und Polymerchemie.<sup>2,47,83</sup> Nilsen hat 1977 zum ersten Mal über katalytische Eigenschaften von Metall-NHC-Komplexen berichtet.<sup>84</sup> In seiner Forschung sind Carben- und gemischte Carben-Phosphan-Rhodiumkomplexe als Katalysatoren in der Hydrosilylierung von Alkenen, Alkinen und Ketonen getestet worden. Jedoch erst 1995 beginnen intensive katalytische Untersuchungen und heute finden Metall-NHC-Komplexe Einsatz in einer großen Bandbreite an C-C Kupplungsreaktionen, wie Heck-,<sup>85</sup> Suzuki-,<sup>86</sup> Sonogashira-,<sup>87</sup> Stille-<sup>88</sup> und Kumada-Kupplungsreaktion,<sup>89</sup> ebenso in der Hartwig-Buchwald-Reaktion,<sup>90</sup> der  $\alpha$ -Arylierung von Amiden,<sup>91</sup> der Hydrierung,<sup>92</sup> Hydroformylierung<sup>93</sup> und der Hydrosilylierung<sup>32b,94</sup> (Schema 16).

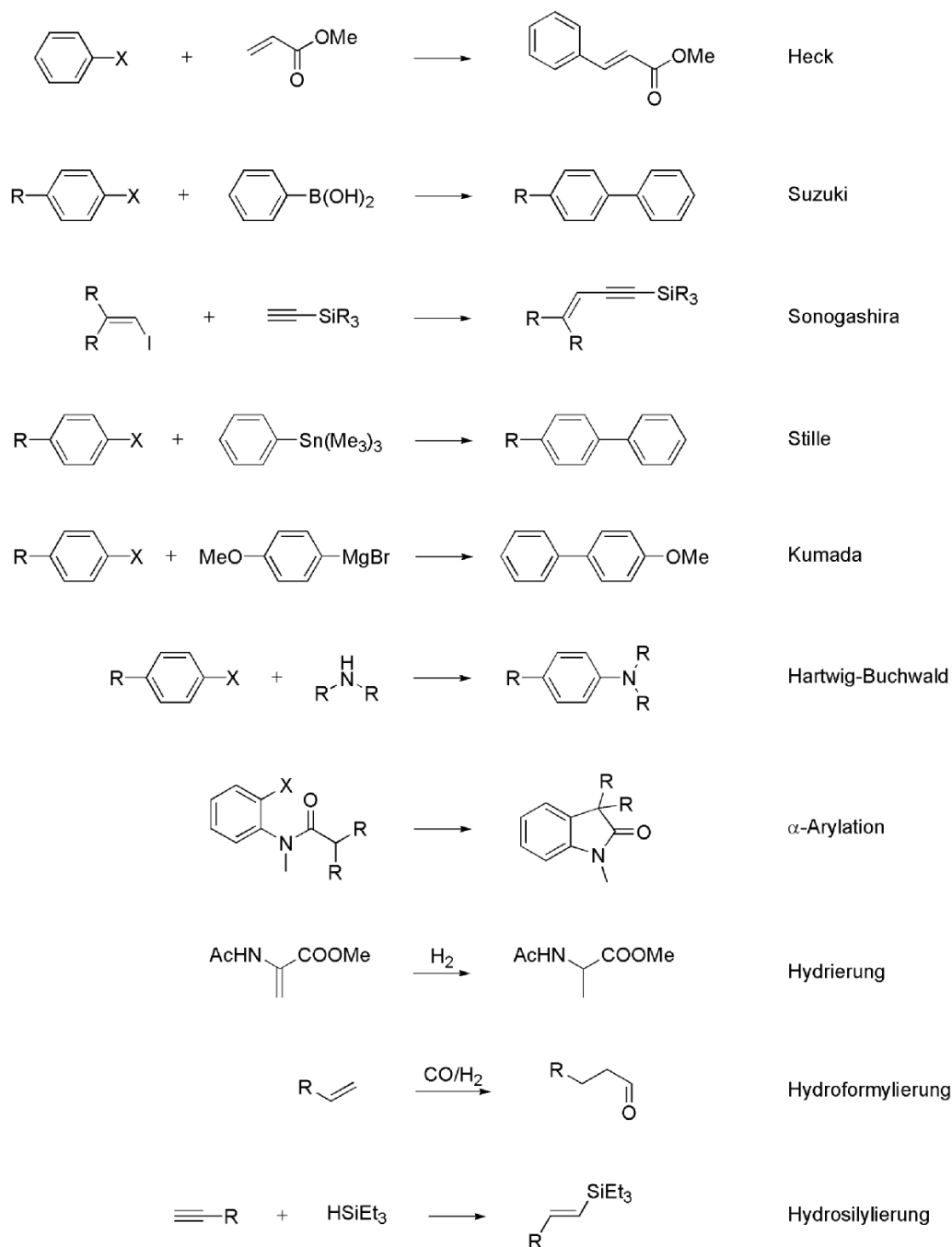
Es ist aber die Ruthenium katalysierte Olefinmetathese, in welchen NHC-Katalysatorkomplexe die höchste Effizienz und Aktivität von allen bisher bekannten Systemen aufgezeigt haben. Durchbruch in der katalytischen Metathesereaktion ist erzielt worden, indem ein Phosphin- durch einen NHC-Liganden bei Komplex **72** ausgetauscht wurde (Abbildung 14). In unserer Arbeitsgruppe ist dieses Phänomen aufgezeigt worden und man hat erkannt, dass man durch diese Veränderung eine viel aktivere Spezies (**73**) erhält.<sup>95</sup> Katalysator **74** zeigt exzellente Aktivitäten in der Ringöffnungsmetathese von 1,5-Cyclooctadien.



**Abbildung 14.** Hoch effiziente Metathesekatalysatoren.

## Allgemeiner Teil

Im gleichen Jahr hat Grubbs mit basischeren NHC-Liganden eine neue Generation der Ringschlussmetathesekatalysatoren vorgestellt.<sup>96</sup> Katalysator **74**, welcher einen 1*H*-Imidazolidin-2-yliden Liganden aufweist, zeigt außergewöhnliche Aktivität und weist große Toleranz gegenüber einer Vielzahl funktioneller Gruppen auf.



**Schema 16.** NHC-Metall katalysierte Reaktionen.



## 2. Aufgabenstellung

Die Modifizierung der elektronischen Eigenschaften von NHC-Liganden, um molekulare Katalysereaktionen zu beeinflussen, ist eine der Aufgaben dieser Dissertaion. Durch das Einführen elektronenziehender Substituenten oder elektronegativer Elemente in der 4,5-Postion des Imidazolyliidenrings wird die  $\sigma$ -Donorstärke der NHC-Liganden reduziert. Interaktionen von dem  $\pi$ -System der Liganden mit dem Metall repräsentieren durch die Einführgug von *N*-Benzylsubstituenten einen wichtigen Untersuchungspunkt. Induktive Effekte und Effekte hervorgerufenen durch Modifikation des  $\pi$ -Systems der Liganden mit 4,5-Dichloro- und 4,5-Dicyano- *1H*-Imidazolyliiden- Liganden sollen verglichen werden. Durch Komplexierung der Liganden an Rhodium(I) soll deren Aktivität in Katalysereaktionen wie der Hydroformylierungs-, Hydroaminomethylierungs- und Wassergasshift-Reaktion getestet werden.

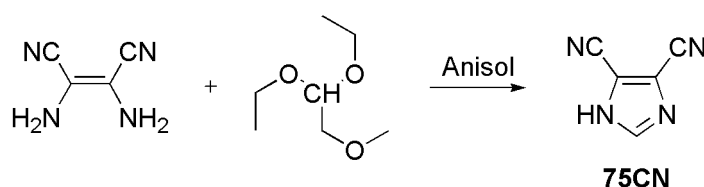
Da es viele sehr aktive katalytische Systeme gibt, welche NHC-Liganden beinhalten, es aber teilweise an alternativen, einfachen und sauberen Routen fehlt, freie Carbene zu synthetisieren und komplexieren, sollen während dieser Arbeit zusätzlich vereinfachte Methoden zur  $\text{RhCl}(\text{COD})(\text{NHC})$  Komplexsynthese erprobt und entwickelt werden.

Rutheniumkomplexe erweisen sich als besonders aktiv in der Wassergasshift-Reaktion. Aus diesem Grund liegt ein weiteres Augenmerk in der Darstellung ähnlicher Systeme. Als Anregung können geladene und ungeladene Ruthenium-Carbonylkomplexe zum Einsatz kommen. Hohe Erwartungen werden speziell an anionische bzw. kationische Rutheniumkomplexfragmente gestellt.

### 3. Ligandensynthese

#### 3.1. Synthese der 4,5-akzeptorsubstituierten Imidazoliumsalze und 1*H*-Imidazol-2-yliden Vorstufen

Im Folgenden wird die Synthese von 4,5 akzeptorsubstituierten Imidazoliumsalzen näher beschrieben. Ausgangsstoffe sind *N,N'* unsubstituierte Imidazole. Im Gegensatz zum gewöhnlichen Imidazol und zum 4,5-Dichloroimidazol, welche kommerziell erworben werden können, wird 4,5-Dicyanoimidazol **75CN** über eine Kondensation von Diaminomaleonitril und Triethylorthoformat in Anisol aufgebaut (Schema 17).<sup>97</sup>

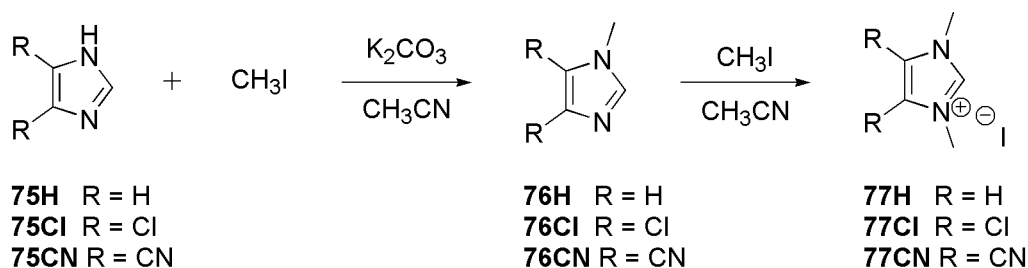


**Schema 17.** Synthese von 4,5-Dicyanoimidazol.

Zur Synthese der einfach alkylierten (Schema 18) bzw. benzylierten (Schema 19) Imidazole wird der entsprechende N-Heterozyklus mittels Kaliumkarbonat in Acetonitril deprotoniert und anschließend mit 1 bis 1.5 eq Alkyl- bzw. Arylhalogenid umgesetzt. Dadurch werden Ausbeuten um 80 % für **76** erhalten. Die analytischen Daten der bereits bekannten *N*-methylierten-Imidazole stimmen mit der Literatur überein.<sup>98,99</sup> Die Zweifachsubstitution zu **77** erweist sich als deutlich komplizierter. Dabei lassen sich die 4,5-akzeptorsubstituierten Imidazole bei Raumtemperatur nur mittels Trifluormethansulfonsäuremethylester methylieren.<sup>99</sup> Bei Zugabe von Methyljodid kommt es unter den gleichen milden Bedingungen zu keinem Umsatz. Bielawski et. al. hat zeitgleich mit diesen Untersuchungen eine Methode gefunden, entsprechende Iodidsalze zu generieren. Er führt die Reaktion bei erhöhter

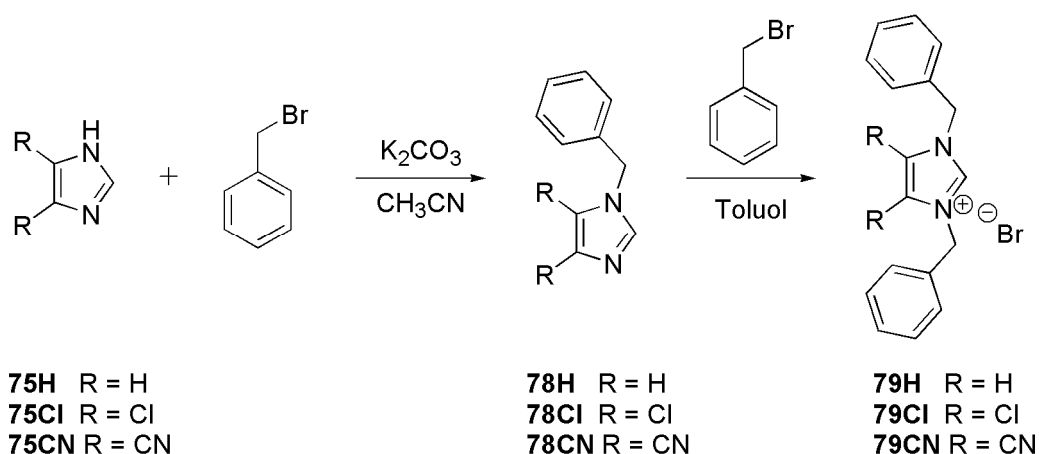
## Ligandensynthese

Temperatur im Falle von **76Cl** bei 60 °C und von **76CN** bei 80 °C in einem Druckrohr durch. Somit erhält man die gewünschten luftstabilen und farblosen Produkt (Schema 18).<sup>100</sup> Diese Ergebnisse machen es wiederum leicht möglich gewünschte Carbenkomplexe zu erhalten.



**Schema 18.** Synthese der zweifach methylierten Imidazoliumsalze **77**.

Die Synthese zu zweifach benzylierten Imidazoliumsalzen wird an die Literaturvorschrift von Starikova et. al. angelehnt.<sup>101</sup> Dabei geht man vom einfach benzylierten Imidazol **78** aus und setzt dieses in Toluol mit 3 eq Benzylbromid um (Schema 19).



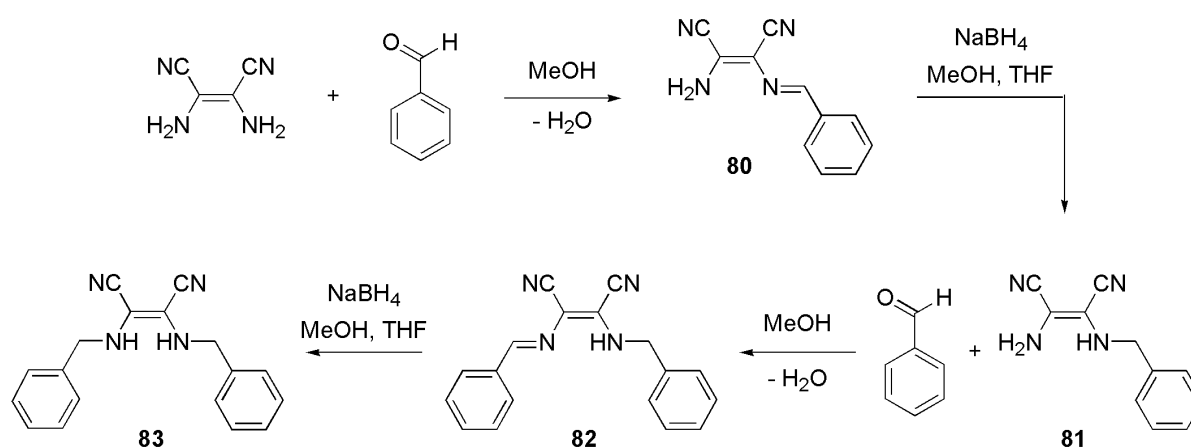
**Schema 19.** Synthese der zweifach benzylierten Imidazoliumsalze **79**.

Bereits nach 5 h fällt **79H** als ein feiner weißer Niederschlag aus. Eine trübe Lösung ist das Resultat für **79Cl** nach 1.5 Tagen und kein Niederschlag ist im Fall von **79CN**

## Ligandensynthese

nach 3 Tagen erkennbar. Nach Aufarbeitung der Salze sind die Ausbeuten dementsprechend von > 90 % für **79H** und 20 % für **79CN**. In Folge der schlechten Ausbeute bei der Zweifachbenzylierung wird ein weiterer, erfolgsversprechenderer Syntheseweg für eine analoge Carbovorstufe zur Synthese von 4,5-Dicyano-1,3-dibenzyl-1*H*-imidazol-2-yliden **92CN** eingeschlagen.

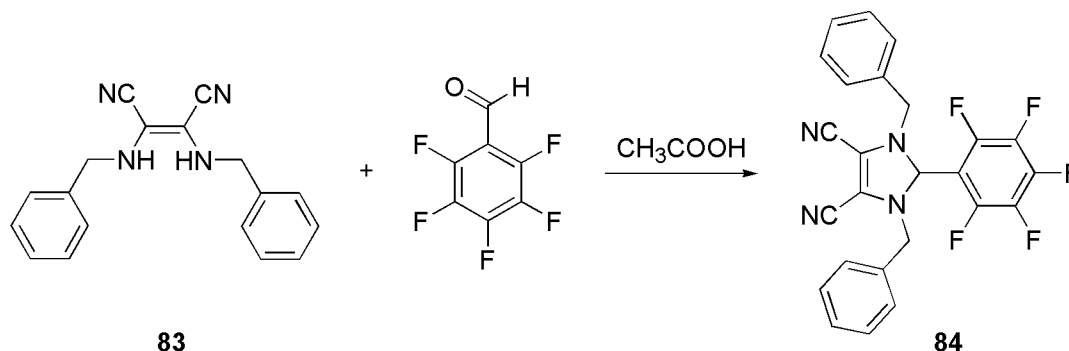
Diese alternative Synthese von **92CN** verläuft über die thermische Zersetzung von **84**. **84** gehört einer neuen Verbindungsklasse an, die erst kürzlich von Waymouth und Grubbs - wie in Kapitel 1.2.1. beschrieben - als Quelle zur Synthese von *N*-heterozyklischen Carbenen entwickelt worden ist.<sup>26</sup> Die entsprechenden Verbindungen werden durch Reaktion von *N,N'*-disubstituierten Diaminen mit Pentafluorobenzaldehyd in Gegenwart einer katalytischen Menge an Essigsäure erhalten. Bei dem hier beschriebenen NHC-Pentafluorophenyladdukt startet man mit dem azyklischen, kommerziell erhältlichen Diaminomaleonitil (DAMN). DAMN wird laut einer Literaturvorschrift<sup>102</sup> mit Benzaldehyd in Methanol kondensiert. Die daraus resultierende Schiffbase **80** wird mittels NaBH<sub>4</sub> zum entsprechenden *N*-benzyl Derivat **81** reduziert. Die zweite Ausbildung des Imins **82** und die nachfolgende Reduktion führt zum gewünschten *N,N'*-Dibenzyl-diaminomaleonitril **83** (Schema 20).



**Schema 20.** Synthese von *N,N'*-Dibenzyl-diaminomaleonitril **83**.<sup>102</sup>

## Ligandensynthese

Kondensation dieses *sec*-Diamins mit Pentafluorobenzaldehyd in Essigsäure gibt nach 48 Stunden die gewünschte Substanz **84** als luftstabile, hellgelbe, feste Verbindung in hoher Ausbeute (Schema 21).



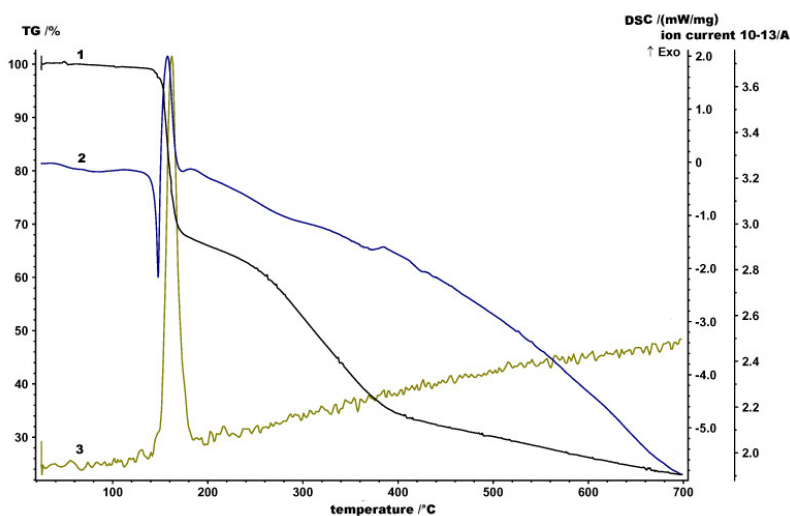
**Schema 21.** Synthese der NHC-Vorstufe **84**.

### 3.1.1. Charakterisierung von 4,5-Dicyano-1,3-dibenzyl-2-(pentafluorophenyl)-2,3-dihydro-imidazol

#### *TG-MS/DSC Studien von 84*

Da **84** als Vorstufe für das entsprechende benzylsubstituierte Carben fungieren soll, wird sein thermisches Verhalten genauer studiert. Hierzu wird **84** thermogravimetrisch und mit DSC analysiert. Das dazugehörige Diagramm wird in Abbildung 15 aufgezeigt. Bei dem Versuch werden 10 mg Probe von 35 bis 700 °C bei einer Rate von 10 K min<sup>-1</sup> aufgeheizt. Der Beginn der Zersetzung erfolgt - wie aus Abbildung 15 ersichtlich - bei 138 °C, wobei ein stark exothermer Peak sichtbar wird. Weiters geht diese Veränderung mit einer scharfen Zunahme des Ionenstroms (167 amu), welcher mittels Massenspektrometrie aufgezeigt wird (Max. bei 157.9 °C), einher. Dies indiziert die Abspaltung von Pentafluorobenzol und der Ausbildung des

freien Carbens **92CN**. Zusätzlich ist ein Massenverlust von 34 % zwischen 138 und 180 °C ersichtlich. Dies korreliert mit dem theoretischen Massenverlust von 37 % auf der Basis einer Pentafluorobenzoleliminierung aus **84**. Aufgrund dieses aufmunternden Ergebnisses wird diese Zersetzung im präparativen Maßstab durchgeführt.

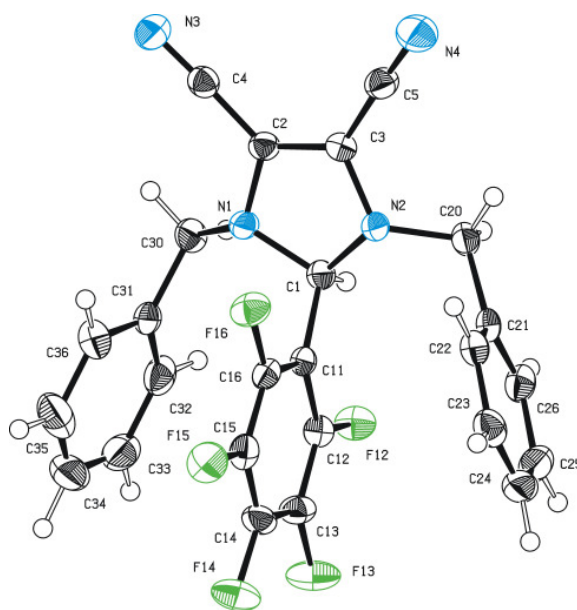


**Abbildung 15.** Thermogravimetrische Analyse (1), dynamische Differenzkalorimetrie (2) und massenspektroskopischer Ionenstrom (3, for 167 amu) der Komponente **84** als Funktion der Temperatur.

### *Röntgenstruktur Analyse von **84***

**84** ist das erste 2-(Pentafluorophenyl)-2,3-dihydroimidazol System, welches mittels Festphasenstrukturanalyse analysiert worden ist. Bislang sind nur Imidazolidin-Analoga dieser Verbindungsklasse in der Literatur beschrieben.<sup>26</sup> Dieses Ergebniss eröffnet Zugang zu metrischen Parametern zum qualitativen Vergleich einer großen Breite an Carbenvorstufen.

## Ligandensynthese



**Abbildung 16.** ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **84** im Festkörper. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %.

Komponente **84** kristallisiert in einem monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe  $P2_1/n$  (Abbildung 16). Die Kristallstruktur zeigt die erwartete tetraedrale Geometrie am C1-Kohlenstoff. Die  $C_{\text{carben}}\text{--}C11_{\text{pentafluorophenyl}}$  Bindungslänge (Tabelle 1) ist nahezu gleich der Bindungslänge in 1,3-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)-2-(pentafluorophenyl)imidazolidin,<sup>26</sup> jedoch länger als  $C_{\text{carben}}\text{--}NMe_2$ <sup>103</sup> und kürzer als  $C_{\text{carben}}\text{--}borane$ .<sup>28,29</sup> Der N1-C1-N2 Bindungswinkel ist andererseits eher vergleichbar mit Imidazol-2-yliden-boran Addukten,<sup>28,29</sup> als mit Imidazolidinsystemen. Die unterschiedlichen C11-C1-N1,2 Bindungswinkel in **84** sind Ergebnisse sterischer Interaktionen, welche eine leichte Verdrehung des Carbenrings zur Folge haben. Die durchschnittlichen Bindungslängen von C1-N1 in dem Pentafluorophenyl-Addukt sind länger als die des korrespondierenden Metall-koordinierenden Carbens in **93CN** (Tabelle 2), welche eher den Boranaddukten ähnlich sind. Der N1-C1-N2

## Ligandensynthese

Bindungswinkel ist ebenfalls unterschiedlich, was auf den Austausch vom Elektronenpaar koordinierend an das Metall, gegenüber dem gebundenen  $-C_6F_5$  zurückzuführen ist. Alle anderen Parameter sind sehr ähnlich und sind in Tabelle 2 aufgeführt.

	<b>84</b>	$-C_6F_5$	$-OMe$	$-NMe_2$	$-BH_3$	$-BEt_3$
C1-N1	1.4776 (15)	1.461 (8)	1.443 (7)	1.457 (6)	1.354 (2)	1.354 (5)
C1-N2	1.4757 (15)	1.462 (7)	1.443 (7)	1.458 (6)	1.354 (2)	1.379 (5)
C1-C11	1.5158 (17)	1.526 (7)	-	-	-	-
C1-N3	-	-	-	1.432 (6)		
C1-B1	-	-	-	-	1.596 (4)	1.683 (5)
C2-C3	1.3543 (17)	1.479 (10)	-	1.489 (7)	1.344 (4)	1.332 (7)
N1-C1-N2	103.25 (9)	110.0 (4)	100.1 (4)	101.0 (4)	104.55 (17)	104.1 (3)
N1-C1-C11	110.90 (9)	112.2 (5)	-	-	-	-
N2-C1-C11	112.78 (9)	112.4 (4)	-	-	-	-

**Tabelle 1.** Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (deg) von **84** und vergleichbare Systeme;  $-C_6F_5$  1,3-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)-2-(pentafluorophenyl)imidazolidin,<sup>26</sup>  $-OMe$  1,3,4-Triphenyl-4,5-dihydro-1*H*-5-methoxy-1,2,4-triazol,<sup>23</sup>  $-BH_3$  1,3-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)imidazol-2-yliden· $BH_3$ ,<sup>28</sup>  $-BEt_3$  1,3-Bis(isopropyl)imidazol-2-yliden· $BEt_3$ ,<sup>29</sup>  $-NMe_2$  2-Dimethylamino-1,3-dibenzylimidazolidin.<sup>103</sup>



## Ligandensynthese

	<b>84</b>	<b>93CN</b>		<b>84</b>	<b>93CN</b>
C1-N1	1.4776 (15)	1.376 (3)	C3-C5	1.4245 (18)	1.425 (3)
C1-N2	1.4757 (15)	1.360 (3)	C4-N3	1.1461 (17)	1.140 (4)
C1-C11	1.5158 (17)	-	C5-N4	1.1459 (18)	1.137 (4)
C1-Rh	-	1.999 (2)	N1-C1-N2	103.25 (9)	104.5 (2)
C2-C3	1.3543 (17)	1.362 (3)	C2-C4-N3	177.63 (14)	177.3 (3)
C2-C4	1.4243 (17)	1.419 (3)	C3-C5-N4	177.55 (14)	177.0 (3)

**Tabelle 2.** Vergleich von Bindungslängen (Å) und -winkel (deg) des Pentafluorophenyl-Addukts **84** und dessen korrespondierenden Rh-Komplexes **93CN** Chloro( $\eta^4$ -1,5-COD)(4,5-dicyano-1,3-dibenzyl-1*H*-imidazol-2-yliden)rhodium(I).

Auf Grund dieser geometrischen Daten, wird erachtet, dass **84** ein schwächerer Akzeptor ist, als nahezu äquivalente Imidazolidinspezien. Auf der anderen Seite ist **84** jedoch ein stärkerer Akzeptor, verglichen mit Boran substituierten 1*H*-Imidazol-2-ylidenen.

### *Aufbau bimetallischer Komplexe mit 84 als Ligand*

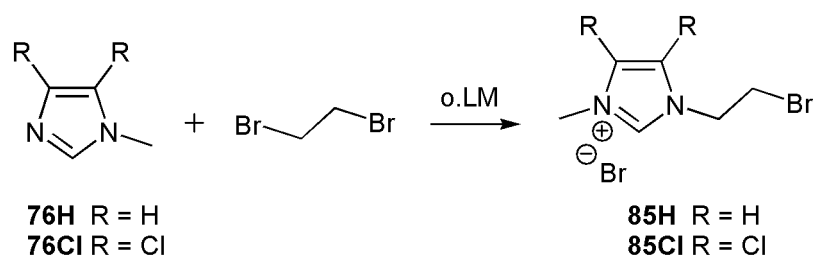
Mit dem Pentafluorophenyladdukt **84** wäre es nun möglich bimetallische Komplexe zu generieren. Einerseits kann durch die Pentafluorobenzolabspaltung das freie Carben (Kapitel 3.1.) bzw. zusätzlich die Cyanogruppen im Rückgrad der Verbindung an Metalle koordiniert werden. In der Literatur ist eine große Palette an Cyanokomplexen bekannt.<sup>104</sup> Bei den hier versuchten Möglichkeiten die Cyanide an Metallvorstufen wie NiSO<sub>4</sub>\*6H<sub>2</sub>O,<sup>105</sup> NiCl<sub>2</sub>\*6H<sub>2</sub>O,<sup>106</sup> CuCl,<sup>107</sup> CuCl<sub>2</sub>, AgBF<sub>4</sub>,<sup>108</sup> AgNO<sub>3</sub>+Cu(s)<sup>109</sup> zu koordinieren, bleibt es jedoch ohne jeglichen Erfolg. Alle

Komplexierungsversuche sind mittels IR und der charakteristischen Cyanidbande verfolgt worden. Diese müsste sich bei einer M–NC Bindung stark verschieben. Es ist jedoch zu keiner Veränderung gekommen und zurück bleibt immer nur das unkoordinierte Pentafluorophenyladdukt. Grund dafür könnte der zu enge Bisswinkel im NC-C=C-CN Rückgrad sein.

### **3.2. Synthese weiterer 1,3-disubstituierter Imidazoliumsalze und überbrückter Di-Imidazoliumsalze**

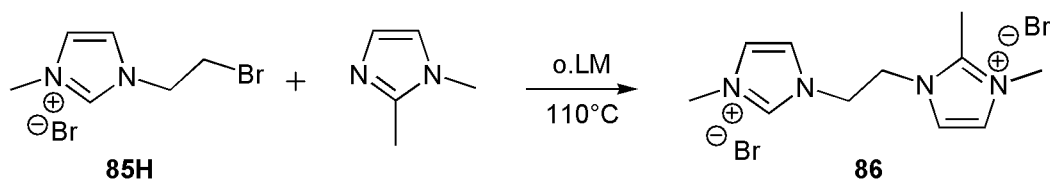
Im Zusammenhang mit katalytischen Untersuchungen in der Wassergasshift-Reaktion, werden 1,3-disubstituierter Imidazoliumsalze und überbrückter Di-Imidazoliumsalze aufgebaut. Bei der Synthese der unsymmetrisch substituierten Imidazoliumsalze wird für **85** der Syntheseweg von Messerle et. al. eingeschlagen.<sup>110a</sup> Bei seinem Vorschlag 1-Methylimidazol mit 1,2-Dibromethan in Diethylether reagieren zu lassen, kommt es jedoch nur zu einem 29 %igen Umsatz. Um die Ausbeute zu erhöhen, werden die Reaktionsbedingungen geändert. Zuerst wird versucht eine stark verdünnte etherische Lösung von **76** langsam dem reinen Dibromethan (10 eq Überschuss) zuzutropfen. Dabei erhält man jedoch eine Ausbeute unter 20 %. In einem weiteren Versuch wird zu 10 eq reinem Dibromethan **76** ohne Lösungsmittel in einer Portion zugegeben (Schema 22). Dies führt zu fast quantitativen Ausbeuten und erweist sich somit als Methode der Wahl.

## Ligandensynthese



**Schema 22.** Synthese von unsymmetrisch substituierten Imidazoliumsalzen **85**.

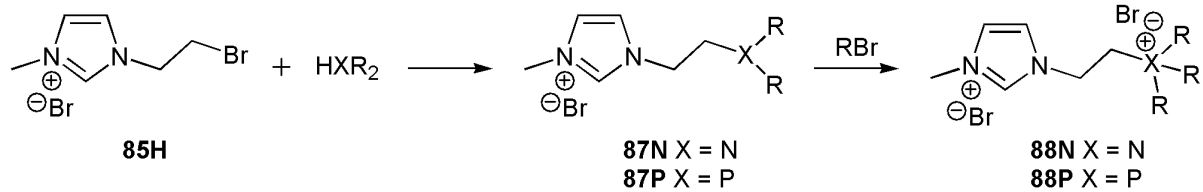
Führt man nun diesem bromalkylsubstituierten Imidazoliumsalz ein weiteres Äquivalent an *N*-substituiertem Imidazol zu, erhält man ein überbrücktes Diimidazoliumsalz. Analog einer Literaturvorschrift<sup>111</sup> werden unterschiedliche Salze miteinander kombiniert. Die Durchführung erfolgt ohne Lösungsmittel in einem Druckrohr bei erhöhter Temperatur. Dabei werden beide Komponenten vereinigt und über Nacht gerührt. Dies führt zur Ausbildung von **86** (Schema 23).



**Schema 23.** Synthese von unsymmetrisch substituiertem Imidazoliumsalz **86**.

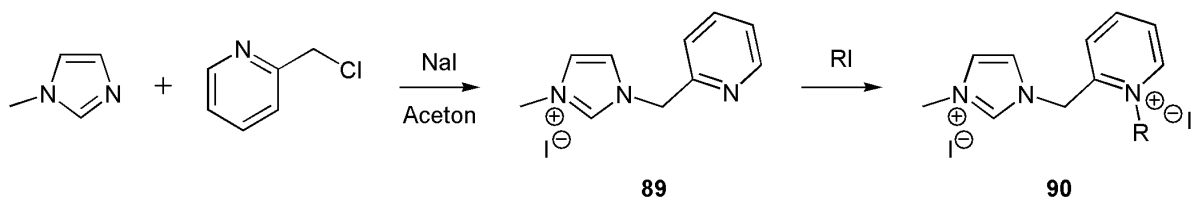
Weiters eröffnet sich mit diesem bromalkylsubstituierten Imidazoliumsalz eine große Vielzahl an Möglichkeiten um zwei unterschiedliche Salze miteinander zu kombinieren. Einersatz kann man sekundäre Amine bzw. Phosphine<sup>110</sup> mittels  $S_N2$ -Mechanismus anknüpfen und diese (**87**) in einem weiteren Schritt mit Alkylhalogeniden zu Salz **88** umwandeln (Schema 24).<sup>112</sup>

## Ligandensynthese



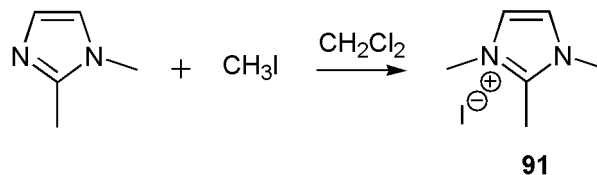
**Schema 24.** Synthese von zwei überbrückten unterschiedlichen Salzen **88**.

Dieser Syntheseweg bringt eine gute Möglichkeit, die Polarität der Verbindungen zu variieren und zu erhöhen. Zusätzlich kann dieses Ziel nach Schema 25 erreicht werden. Hierfür wird zu einem *N*-substituierten Imidazol z.B. 1 eq 2-Picolylchlorid zugegeben,<sup>113</sup> welches in einem weiteren Schritt am Pyridinring wiederum alkyliert wird und zu Verbindung **90** führt.



**Schema 25.** Synthese von zwei überbrückten unterschiedlichen Salzen **90**.

Zu guter Letzt wird noch die Synthese von dem farblosen, luftstabilen 1,2,3-Trimethylimidazoliumiodid **91** angestrebt. Dies wird sehr einfach bei Raumtemperatur durch Alkylierung von 1,2-Dimethylimidazol in Methylenchlorid erreicht (Schema 26).



**Schema 26.** Synthese von Imidazoliumsalz **91**.

## 4. Komplexsynthese

### 4.1. Synthese von 4,5-akzeptorsubstituierten NHC-Metallkomplexen

Die Modifizierung der elektronischen Eigenschaften von NHC-Liganden, um molekulare Katalysereaktionen zu beeinflussen, ist eine der Aufgaben dieser Arbeit. Durch das Einführen elektronenziehender Substituenten oder elektronegativer Elemente in der 4,5-Position des Imidazolyliidenrings wird die  $\sigma$ -Donorstärke der NHC-Liganden reduziert.

Es gibt nur wenige Literaturstellen, die sich mit 4,5-akzeptorsubstituierten *1H*-Imidazol-2-ylidenliganden beschäftigen. Peris et. al. zeigt die Synthese und Charakterisierung von 4,5-Dichloro-*1H*-imidazolyliidenliganden. Rhodium und Iridium Komplexe dieser NHC-Liganden steigern die Aktivitäten in katalytischen Reaktionen, wie der Hydrosilylierung von terminalen Acetylenen und der Cyclisierung von Acetylen-carboxylsäure.<sup>114</sup> Im Gegensatz dazu reagieren NHCs welche nur ein Heteroatom beinhalten als Lewisäuren und können kleine Moleküle wie CO koordinieren.<sup>115</sup> Mit manchen NHC Donorliganden ist es sogar möglich, Moleküle wie Wasserstoff oder Ammoniak zu aktivieren.<sup>116</sup>

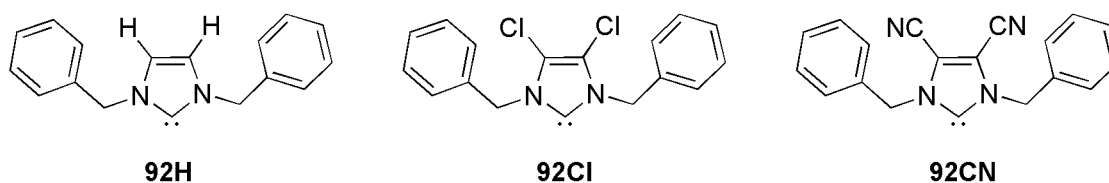


Abbildung 17. Carbenliganden 92.

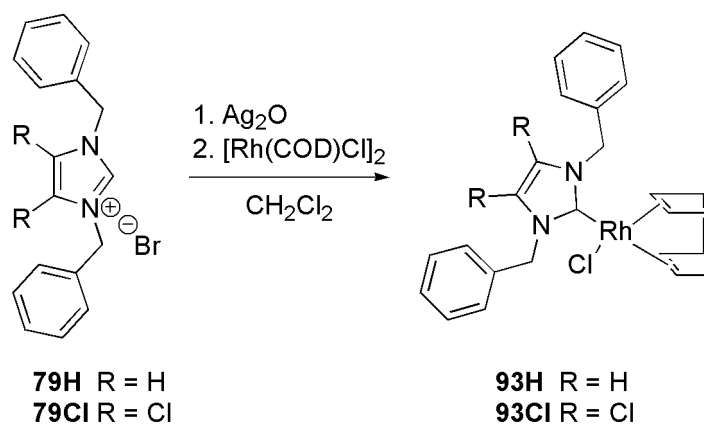
Im Folgenden wird eine Studie zur Komplexchemie der in Abbildung 17 gezeigten NHC-Liganden **92** beschrieben. Interaktionen von dem  $\pi$ -System der Liganden mit dem Metall repräsentieren einen wichtigen Untersuchungspunkt. Benzylsubstituenten am Stickstoffatom werden auf Grund der möglichen Intermediatenstabilisierung durch die schwache *hapto*-Interaktion des Restes mit dem Metallzentrum gewählt. Des Weiteren werden induktive Effekte und Effekte hervorgerufen durch Modifikation des  $\pi$ -Systems der Liganden mit 4,5-Dichloro- (**92Cl**) und 4,5-Dicyano- (**92CN**) *1H*-imidazolylden- Liganden verglichen.

### **4.1.1. Synthese und analytische Daten von Rh(COD)(NHC)Cl Komplexe**

Bei den anfänglich synthetisierten Trifluormethansulfonatsalzen - Kapitel 2.1. - treten Probleme bei der Komplexbildung auf. Es ist unmöglich die Imidazoliumsalze an der C2- Position zu deprotonieren und zu Carbenen überzuführen. Ohne Erfolg bleibt dieser Versuch mit bekannten Basen wie Butyllithium und Kalium*tert*butoxid. Ebenfalls erweisen sich Methoden, wie die Carbenübertragung mittels  $\text{Ag}_2\text{O}$  oder die Deprotonierung mit Hilfe basischer Liganden am Metall wie  $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{OEt})]_2$  als nicht erfolgreich. Ursache für die erschwerte Abspaltung des Protons könnte das ungeeignete Anion, bzw. die starken Akzeptoren im Rückgrad des Imidazoliumrings sein.

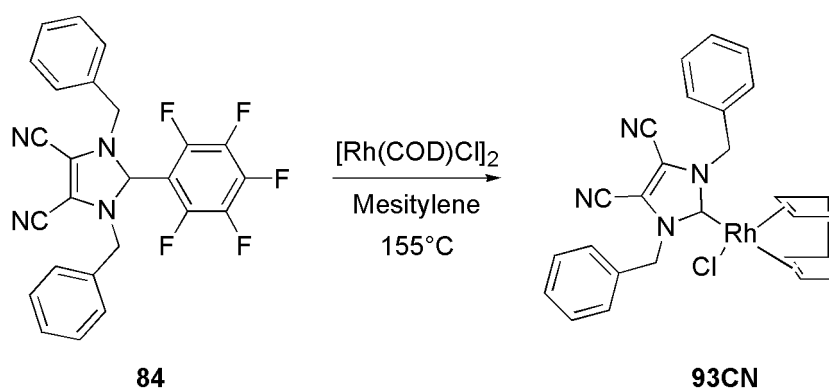
Rhodium Komplexe  $\text{Rh}(\text{COD})(\text{NHC})\text{Cl}$  **93H** und **93Cl** werden in guten Ausbeuten ausgehend von **79H** und **79Cl** über die bewährte Silberroute synthetisiert (Schema 27).<sup>117,118,119</sup>

## Komplexsynthese



**Schema 27.** Synthese von  $\text{Rh}(\text{COD})(\text{NHC})\text{Cl}$  Komplexen **93H** und **93Cl**.

Wie bereits oben erwähnt kann das freie Carben von **84** über thermische Zersetzung des entsprechenden Pentafluorphenyladdukts generiert werden. Versuche das freie Carben **92CN** durch thermische Zersetzung von **84** in Mesitylen bei 165 °C zu isolieren und anschließend zu komplexieren, schlagen fehl. Führt man jedoch die Reaktion unter den gleichen Bedingungen in Gegenwart von  $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$  durch, kommt es zu nahezu quantitativem Umsatz (95 %) von Komplex **93CN** (Schema 28).



**Schema 28.** Synthese von  $\text{Rh}(\text{COD})(\text{NHC})\text{Cl}$  Komplex **93CN**.

Eine Möglichkeit die Reaktionstemperatur herunter zu setzen, besteht in einer Basenzugabe, wobei der C2 Kohlenstoff des N-heterozyklischen Ringes **84** deprotoniert werden sollte, um eine leichtere Abspaltung des elektronisch

## Komplexsynthese

stabilisierten Pentafluorophenylanions zu ermöglichen. Die entsprechenden Versuche mit Butyllithium, Kalium*tert*butoxid oder Natriumhydrid bleiben jedoch mit und ohne Zugabe von  $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$  ohne positives Ergebnis.

$^{13}\text{C}$ -NMR Daten von Komplexen **93** werden in Tabelle 3 aufgelistet. Dabei ist erkennbar, dass das Rh-C<sub>carben</sub> Dublett stetig von Komplex **93H** bis **93CN** zum tieferen Feld verschoben wird. Die zugehörige Resonanz von **93CI** kann bei  $\delta = 186.2$  ppm ( $J_{\text{C-Rh}} = 52.9$  Hz) gefunden werden und das Carben Kohlenstoff Signal von Komplex **93CN** erscheint bei  $\delta = 197.3$  ppm ( $J_{\text{C-Rh}} = 50.9$  Hz). Analoge, in der Literatur beschriebene Monocarbenchlorokomplexe zeigen  $^{13}\text{C}$ -NMR Carbenkohlenstoffsignale bei  $\delta = 211.0$  ppm ( $J_{\text{C-Rh}} = 51$  Hz) für ein CC-gesättigtes NHC System,  $\delta = 194.8$  ppm ( $J_{\text{C-Rh}} = 49$  Hz) für ein Benzimidazol-2-yliden und  $\delta = 180.1$  ppm ( $J_{\text{C-Rh}} = 53$  Hz) für ein CC-ungesättigtes NHC System.<sup>51</sup> Carbensignale der hier beschriebenen Liganden **92** können in derselben Region wie Benzimidazol-2-yliden Liganden gefunden werden. In folgedessen kann man daraus schließen, dass es keinen direkten Zusammenhang zwischen chemischer Verschiebung und Donorstärke gibt.

Komplex	$\delta$ C <sub>Carbene</sub> [ppm]	$J(\text{Rh}-\text{C}_{\text{Carbene}})$ [Hz]
<b>93H</b>	183.596	51.47
<b>93CI</b>	186.195	52.98
<b>93CN</b>	197.330	50.87

**Tabelle 3.**  $^{13}\text{C}$ - NMR chemische Verschiebung  $\delta$  und Rh-C<sub>carben</sub> Kopplungskonstante  $J$  der Carbenkohlenstoffe von Rh(COD)(NHC)Cl Komplex **93** in  $\text{CDCl}_3$ .



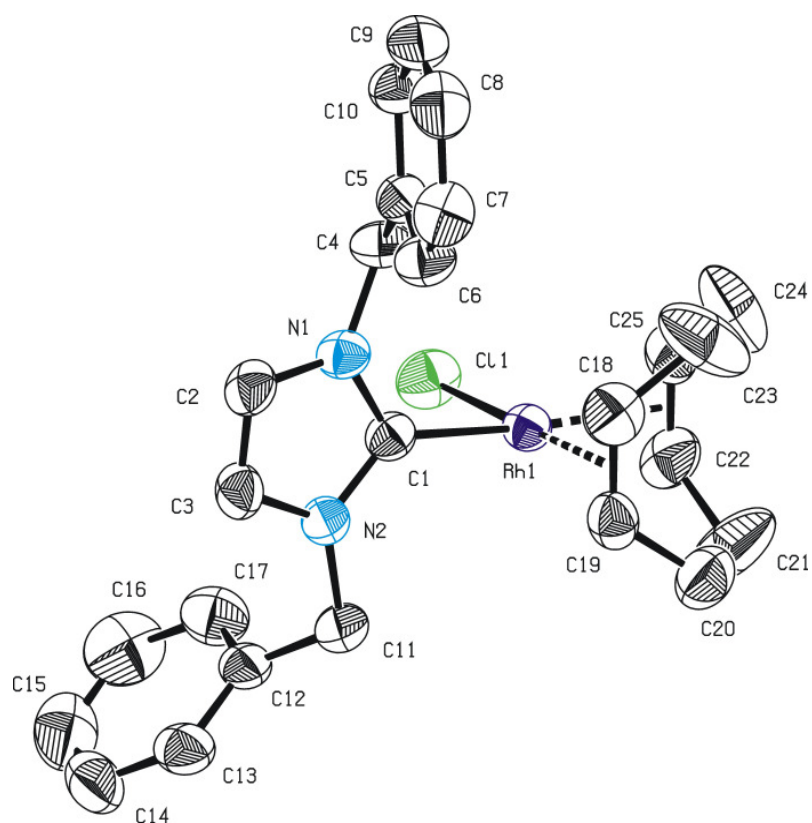
Die chirale Natur dieser neuen Rhodium Komplexe **93** ist mittels  $^1\text{H-NMR}$  Spektroskopie nachgewiesen worden. Dabei treten zwei separate Dubletts auf, welche den diastereotopen Wasserstoffen der Benzylgruppen zugeordnet werden können.

### *Diskussion der Kristallstrukturen **93H**, **93CI** und **93CN***

Rh(COD)(NHC)Cl Komplexe welche 4,5 akzeptorsubstituierte *1H*-Imidazol-2-yliden Systeme tragen, sind bis lang nur sehr selten mittels Röntgenstrukturanalyse untersucht worden. Gelbe Einkristalle von **93H**, **93CI** und **93CN**, welche für die Röntgen-Diffraktometriestudie brauchbar sind, sind aus einer Dichlormethan-, Aceton- bzw. Acetonitrillösung kristallisiert. Die Molekülstruktur der einzelnen Komplexe wird in Abbildung 18, Abbildung 19 und Abbildung 20 aufgezeigt. In Tabelle 4 sieht man eine Auswahl charakteristischer Bindungslängen und –winkel. Alle Röntgenstrukturstudien weisen die erwartete quadratisch planare Anordnung der Liganden am Metallzentrum auf. Komplex **93H** kristallisiert in einem monoklinen Kristallsystem mit der Raumgruppe  $p21/n$ , **93CI** hingegen in einem triklinen Kristallsystem mit der Raumgruppe  $P\bar{1}$  und **93CN** in einem orthorombischen mit Raumgruppe  $Pna2_1$ . Die Rh-Carbenbindungslänge fällt von Komplex **93H** (2.027(2) Å) über **93CI** (2.015(5) / 2.017(5) Å) zu **93CN** (1.999(2) Å). Je stärker der Akzeptorsubstituent in der 4,5-Position des *1H*-Imidazol-2-ylidens, desto stärker ist die  $\pi$ -Rückbindung vom Metall zum Carbenliganden. Dies erklärt die Verkürzung der Rhodium–C1 Bindungslänge. In Komplex **93CN** ist diese die kürzeste, welche bis zum heutigen Datum in ähnlichen Komplexsystemen aufgezeigt worden ist. Metall–Carben Abstände zwischen 2.006 und 2.036 Å sind von anderen Autoren für vergleichbare Systeme gemessen worden.<sup>52,120,121</sup>

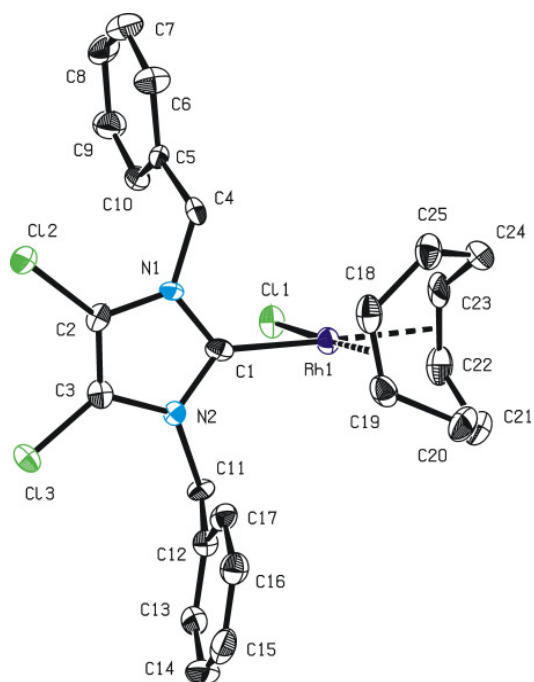
## Komplexsynthese

Der unterschiedliche *trans* Einfluss der Carben- und Chloroliganden führt zu unterschiedlichen Abständen zwischen koordinierenden COD Kohlenstoffatomen und dem Rhodium. Auf Grund des größeren Abstandes zum Metall ist die C22=C23 Doppelbindung *trans* zum NHC-Liganden kürzer als die C18=C19 Bindung. Dies ist verursacht durch die verminderte Rückbindung vom Metall in das  $\pi^*$  Orbital des Alkens.

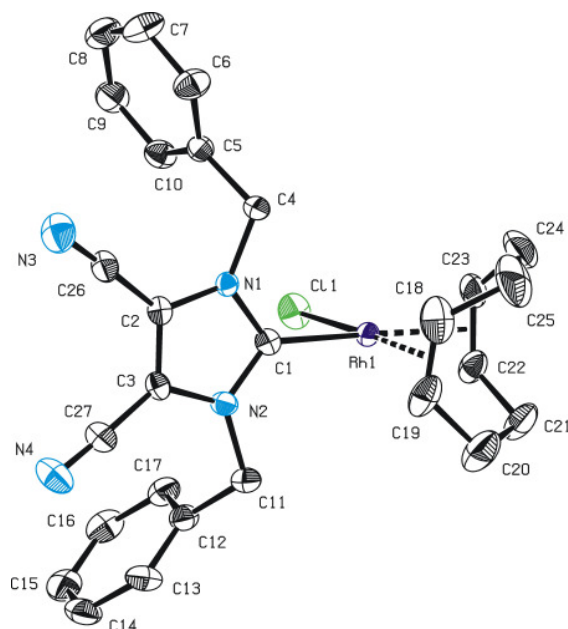


**Abbildung 18.** ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **93H** im Festkörper. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Die Wasserstoffatome sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

## Komplexsynthese



**Abbildung 19.** ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **93Cl** (Molekül **A**) im Festkörper. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Die Wasserstoffatome sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt.



**Abbildung 20.** ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **93CN** im Festkörper. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Die Wasserstoffatome sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

## Komplexsynthese

	<b>93H</b>	<b>93Cl<sup>a)</sup></b>	<b>93CN</b>
Rh1–Cl1	2.3754(7)	2.3733(13) / 2.3822(13)	2.3692(6)
Rh1–C1	2.027(2)	2.015(5) / 2.017(5)	1.999(2)
Rh1–C18	2.116(3)	2.087(5) / 2.091(5)	2.122(3)
Rh1–C19	2.118(2)	2.113(5) / 2.102(5)	2.100(3)
Rh1–C22	2.214(3)	2.189(5) / 2.212(5)	2.227(3)
Rh1–C23	2.203(3)	2.199(5) / 2.191(5)	2.213(3)
C18–C19	1.396(4)	1.390(8) / 1.387(7)	1.394(5)
C22–C23	1.362(4)	1.360(8) / 1.356(8)	1.370(4)
C1–N1	1.358(3)	1.360(6) / 1.344(6)	1.376(3)
C1–N2	1.358(3)	1.359(6) / 1.360(6)	1.360(3)
C2–C3	1.332(3)	1.344(7) / 1.337(7)	1.362(3)
C2–Cl2	-	1.690(5) / 1.689(5)	-
C3–Cl3	-	1.696(5) / 1.692(5)	-
C2–C26	-	-	1.419(3)
C3–C27	-	-	1.425(3)
C26–N3	-	-	1.140(4)
C27–N4	-	-	1.137(4)
Cl1–Rh1–C1	89.13(6)	87.80(14) / 87.90(14)	88.64(7)
Cl1–Rh1–C18	160.63(9)	158.77(16) / 160.86(16)	162.89(11)
Cl1–Rh1–C19	160.78(6)	162.45(16) / 160.48(15)	158.45(10)
Cl1–Rh1–C22	91.77(7)	89.89(15) / 94.68(15)	92.77(8)
Cl1–Rh1–C23	91.69(7)	92.83(15) / 89.67(14)	90.34(9)
Rh1–C1–N1	125.9(2)	126.6(3) / 127.5(4)	127.1(2)
Rh1–C1–N2	129.9(2)	129.1(4) / 127.5(4)	128.4(2)
N1–C1–N2	104.2(2)	103.9(4) / 104.6(4)	104.5(2)
C2–C26–N3	-	-	177.3(3)
C3–C27–N4	-	-	177.0(3)

<sup>a)</sup> In *Kursiv* die korrespondierenden Größen für das zweite Molekül **B**.

**Tabelle 4.** Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (deg) von **93**.

### **4.1.2. Synthese und Charakterisierung von $\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{NHC})\text{Cl}$**

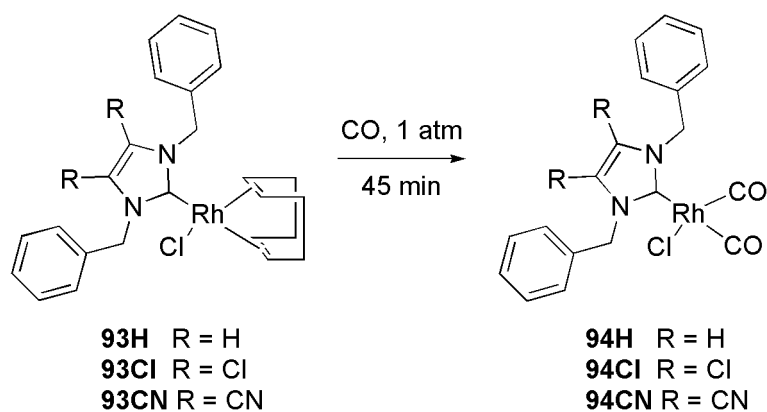
Die Strukturdaten der COD-Komplexe  $\text{RhCl}(\text{COD})(\text{NHC})$  haben laut Röntgendiffraktometrie eine Abhängigkeit der  $\text{M}-\text{C}_{\text{Carben}}$  Abstände, welche sich aus der Natur der Substituenten in der 4,5-Position des Heterozyklus ergibt. Mit zunehmendem elektronenziehenden Einfluss werden laut diesen Untersuchungen die  $\text{M}-\text{C}$ -Abstände kürzer.

Ein Maß für die elektronischen Eigenschaften der NHC-Liganden bietet die IR-Spektroskopie von entsprechenden Carbonylkomplexen  $\text{RhCl}(\text{CO})_2(\text{NHC})$ . Theoretische Untersuchungen belegen, dass bei der Bewertung der Bindungseigenschaften dieser speziellen Liganden das  $\pi$ -System im NHC-Ring einen nicht zu vernachlässigenden Anteil in die Bindung zwischen Metall und Carben einbringt.<sup>122</sup> Eine weitere Möglichkeit die  $\sigma$ -Donorstärke dieser Carbenliganden abzuschätzen, ist der  $\text{pK}_a$  Wert der korrespondierenden Säure, des Azoliumsalzes. Hohe  $\text{pK}_a$  Werte weisen auf einen starken Donor hin. Manche  $\text{pK}_a$  Werte von NHCs werden von theoretischen Daten abgeleitet,<sup>123</sup> andere beziehen sich auf experimentelle und liegen zwischen 21 und 30.<sup>124</sup> Neben dem Einfluss der Substituenten in  $\alpha$ -Position des aziden Protons, gibt es bislang wenige Bemühungen die Effekte des  $\text{pK}_a$  Wertes für verschiedene N-Heterozyklen heraus zu finden. Im Vergleich zu *1H*-Imidazol-2-ylidenen sind deren C–C gesättigte Analoga etwas basischer. Azyklische Carbene weisen die höchste Basenstärke in dieser Reihe auf. Die genaue experimentelle Bestimmung der relativen  $\sigma$ -Donorstärke ist normalerweise sehr aufwendig. Eine einfache und präzise Aussage, wobei indirekt die  $\sigma$ -Donorstärke gemessen wird, kann mittels IR-Spektroskopie getroffen werden.<sup>125</sup> Die Basenstärke der Carbenliganden wird ausgewertet durch den Vergleich der CO Streckenschwingung im IR in  $\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{NHC})\text{Cl}$  Komplexen.<sup>126</sup> Die

## Komplexsynthese

CO Streckschwingung ist direkt proportional zu der Stärke der Rückbindung vom Metallzentrum zum CO Liganden. Ein  $\sigma$  basischerer Ligand korreliert mit einer niedrigeren Wellenzahl des Kohlenmonoxids *trans* zum Carbenliganden.<sup>127</sup>

Um die Bindungssituation der neuen 4,5-akzeptorsubstituierten NHCs in Halogeno( $\eta^4$ -1,5-COD)(1,3-di-R-1*H*-imidazol-2-yliden)rhodium(I) Komplexen **93** genauer zu beschreiben, werden diese zu den korrespondierenden Dicarboxylkomplexen **94** umgewandelt. Diese werden erhalten, indem Kohlenmonoxid bei Raumtemperatur durch eine Dichlormethanolösung der entsprechenden COD substituierten Komplexe **93** geleitet wird (Schema 29).



**Schema 29.** Synthese der  $\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{NHC})\text{Cl}$  Komplexe **94**.

Auf Grund der starken Donorstärke der NHC-Liganden, wird Cyclooctadien in wenigen Minuten vollständig durch den stärkeren Akzeptorliganden Kohlenmonoxid ausgetauscht.<sup>120</sup> Diese Reaktion kann visuell durch einen Farbumschlag von dunkel zu hell gelb verfolgt werden. Die CO Streckschwingungen werden in einem KBr-Pressling gemessen und sind in Tabelle 5 aufgelistet. Effekte hervorgerufen durch das  $\pi$ -System des NHC Liganden führen zu den erwarteten Ergebnissen. 4,5-Dicyano substituiertes 1*H*-Imidazol-2-yliden **92CN** hat auf Grund seiner starken

## Komplexsynthese

Akzeptorsubstituenten im Rückgrad die niedrigste Donorstärke in dieser NHC-Ligandenserie. Vergleicht man mittels der IR Daten die elektronischen Eigenschaften dieser Liganden mit anderen NHC Komplexen, reichen die hier behandelten Carbene zwischen 4,5-Dihydro-1*H*-imidazol-2-yliden Liganden ( $\nu(\text{CO}) = 2072, 1999 \text{ cm}^{-1}$ ), 1*H*-Triazol-2-yliden Liganden ( $\nu(\text{CO}) = 2078, 2006 \text{ cm}^{-1}$ ) und 1*H*-Tetrazol-2-yliden Derivaten ( $\nu(\text{CO}) = 2086, 2015 \text{ cm}^{-1}$ ).<sup>51</sup> Verglichen zu Nolan und seiner Arbeitsgruppe,<sup>128</sup> welche fundamentale Studien zur Bestimmung der Elektronendonorstärke einer Vielzahl von NHC-Liganden durchführen, zeigen 4,5-akzeptor substituierte 1*H*-Imidazol-2-yliden Liganden Carbonylstreckschwingungen viel näher an tertiäre Phosphinliganden als an generell bekannte NHCs.<sup>128,129</sup>

Unerwarteter Weise ist ein starker Einfluss des R' Restes am N-Atom des NHC Liganden gefunden worden. Ist R' = Me verschiebt sich die CO Streckschwingung, verglichen mit benzyl substituierten Liganden, um  $10 \text{ cm}^{-1}$  zu höheren Wellenzahlen.<sup>120</sup> Auf Grund dieses Effektes können keine präzisen Aussagen zur Beziehung zwischen CO Frequenz und elektronischen Eigenschaften der NHC Liganden getroffen werden.

*Cis*-Konfiguration der CO Liganden in den Carbonylkomplexen **94** wird mittels IR und NMR Spektroskopie nachgewiesen. IR Spektren zeigen zwei starke CO Streckvibrationsbanden mit gleicher Intensität zwischen  $2088$  und  $1996 \text{ cm}^{-1}$ . Weiters weist das  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrum drei Doublets zwischen  $\delta = 187$  und  $175 \text{ ppm}$  auf, zwei für die Carbonyl- und eines für den Carbenkohlenstoff (Tabelle 5).

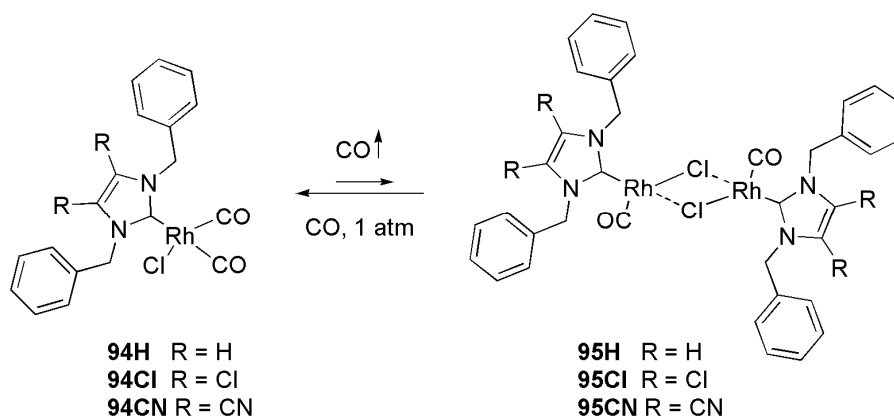
## Komplexsynthese

Komplex	$\nu(\text{CO})_{\text{sym.}}$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\nu(\text{CO})_{\text{asym.}}$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\delta \text{C}_{\text{Carbene}}$ [ppm]	$J(\text{Rh}-\text{C}_{\text{Carbene}})$ [Hz]
<b>94H</b>	2074	1996	174.903	43.83
<b>94Cl</b>	2084	2003	177.025	45.44
<b>94CN</b>	2088	2002	187.454	45.54

**Tabelle 5.** Carbonylstreckschwingung  $\nu$  in KBr, <sup>13</sup>C- NMR chemische Verschiebung  $\delta$  und Rh-C<sub>carben</sub> Kopplungskonstante  $J$  der Carbenkohlenstoffe der Komplexe Rh(CO)<sub>2</sub>(NHC)Cl **94** in CDCl<sub>3</sub>.

### 4.2. Dimerisationsverhalten von Rh(CO)<sub>2</sub>(NHC)Cl

Während Stabilitätsexperimenten in Dichlormethan zeigt sich unerwarteter Weise eine hundertprozentige Umwandlung von Komplex **94H** zu Dimer **95H**. Diese Reaktion beinhaltet spontanes Abspalten eines Kohlenmonoxid Moleküls und die gleichzeitige Ausbildung eines Dimers. Weiters wird diese Umwandlung mit Komplexen **94Cl** und **94CN** wiederholt (Schema 30). In der Literatur ist eine solche Art von Experiment, welches zur Ausbildung eines halogenüberbrückten Dimers führt, sehr rar beschrieben, ausgenommen von eleganten Veröffentlichungen von Bielawski und Barluenga.<sup>130</sup>

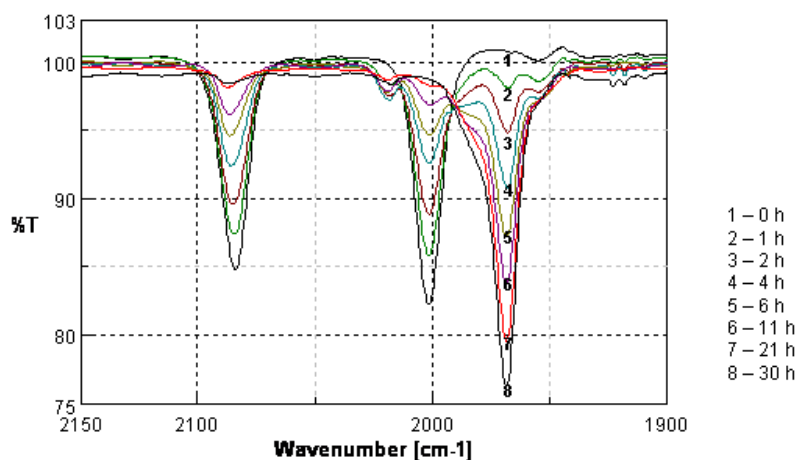


**Schema 30.** Dimerisationsverhalten der Rh(CO)<sub>2</sub>(NHC)Cl Komplexe **94**.



## Kinetische Studien

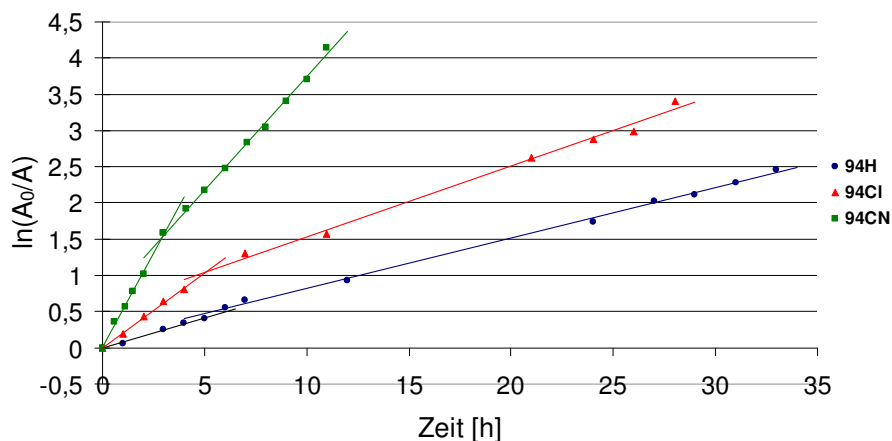
Je 20 mg von  $\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{NHC})\text{Cl}$  Komplex **94** werden in 8 ml Toluol gelöst und bei einer Ölbadtemperatur von 90 °C unter Schlenkbedingungen gerührt. Dabei wird ein leichter Argonstrom durch das Reaktionsgemisch geleitet, welcher die komplette Abfuhr des gebildeten CO Gases gewährleistet. Als Ergebnis kommt es zu einer quantitativen Umwandlung der Monomerkomplexe zu den Dimerkomplexen nach 45 Stunden für Komplex **94H**, nach 30 Stunden für Komplex **94CI** und nach 15 Stunden für Komplex **94CN**. Die Reaktion wird mittels IR Spektroskopie durch Auswertung der CO Vibrationsbande des Monomers bei  $2079\text{ cm}^{-1}$  für **94H**,  $2084\text{ cm}^{-1}$  für **94CI** und  $2090\text{ cm}^{-1}$  für **94CN** verfolgt. Diese spezifische Bande wird herangezogen, da es zu keiner Überlappung mit anderen Banden kommt und somit eine genaue Aussage getroffen werden kann. Unter der Annahme, dass die Dimerisation auf der gleichen Zeitskala für alle Komplexe abläuft, erweist sich die Dimerisationsreaktion nicht als der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Abbildung 21 demonstriert die zeitabhängige IR-Studie des Monomer-Dimer-Verhaltens am Beispiel von Rhodium-NHC-Komplex **94CI**. Die resultierenden Dimere zeigen CO Banden bei  $1959\text{ cm}^{-1}$  für **95H**,  $1968\text{ cm}^{-1}$  für **95CI** und  $1979\text{ cm}^{-1}$  für **95CN**.



**Abbildung 21.** IR-Studie des Dimerisationsverhaltens von **94CI** bei 90 °C in Toluol.

## Komplexsynthese

Ein kleiner Anstieg der Dimerisationsrate von Komplex **94CI** verglichen mit **94H** zeigt, dass die CO Eliminierung von **94CI** durch induktive Effekte kontrolliert wird. Eine höhere Eliminationsrate von **94CN** kann auf der anderen Seite auf mesomere  $\pi$ -Effekte, aufgrund der Cyanosubstituenten, zurückzuführen sein.



**Abbildung 22.** Peak vs. Zeit. Reaktion 1. Ordnung für Komplexe **94**.

Die Reaktionsordnung für den geschwindigkeitsbestimmenden CO-Eliminierungsschritt wird gefunden, indem die Peakfläche gegen die Zeit aufgetragen wird (Abbildung 22). Reaktion erster Ordnung bestätigt sich für alle drei Komplexe **94**. Weiters ergeben diese Messungen die Reaktionsratenkoeffizienten, welche in der Serie **94H** (mit  $0.084 \text{ s}^{-1}$ ) über **94CI** (mit  $0.207 \text{ s}^{-1}$ ) zu **94CN** (mit  $0.518 \text{ s}^{-1}$ ) steigen. Als zusätzliches Merkmal dieser Reaktion zeigt sich, dass die Reaktionsrate einen scharfen Knick nach den ersten Stunden aufweist. Dieser erscheint nach 5 h bei Komplex **94H**, nach 4 h bei Komplex **94CI** und nach 3 h bei Komplex **94CN**. Anschließend wird die Reaktionsordnung beibehalten, die Reaktionsgeschwindigkeit sinkt jedoch merklich (Tabelle 6). Dies ist folglich ein Beweis, dass es sich hierbei um zwei gekoppelte Reaktionsschritte handelt. Aus zeitlichen Gründen können diese jedoch nicht genauer untersucht werden.

## Komplexsynthese

Komplex	Reaktionsratenkoeffizient	
	[s <sup>-1</sup> ] - 3 - 5 h	[s <sup>-1</sup> ] -15 - 45 h
<b>94H</b>	0.084	0.069
<b>94Cl</b>	0.207	0.098
<b>94CN</b>	0.518	0.312

**Tabelle 6.** Reaktionsratenkoeffizienten für Komplexe **94**.

Der Dimerisationsprozess ist komplett reversibel für alle Komplexe. Die Rückbildung zum Monomer ist bereits nach 15 Minuten, wobei Kohlenmonoxid durch eine Toluollösung von  $[\text{Rh}(\text{CO})(\text{NHC})\text{Cl}]_2$  **95** geleitet wird, abgeschlossen. Diese Reaktion kann wiederum durch eine Farbänderung von dunkel- zu hellgelb verfolgt werden.

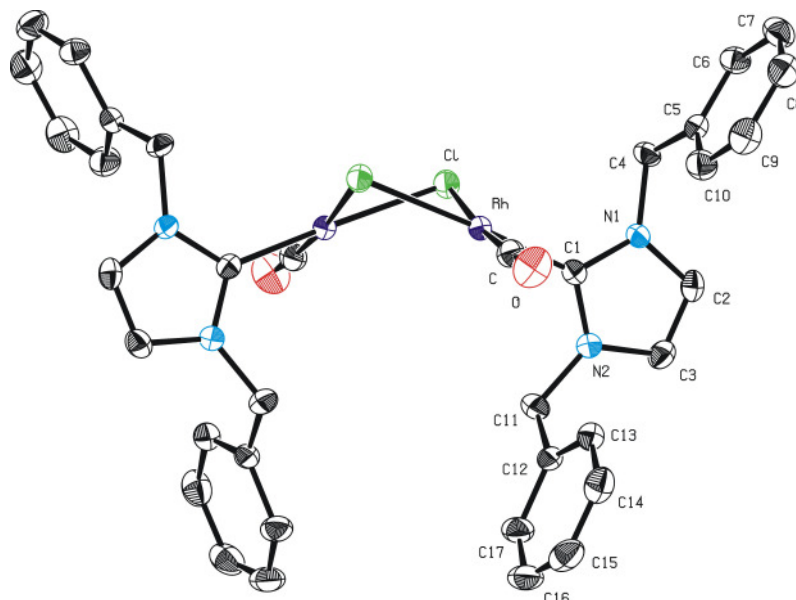
Das Reaktionsschema welches weiter oben beschrieben worden ist, wird von diesen kinetischen Ergebnissen unterstützt. Da 4,5-Dicyano-1,3-dibenzyl-1*H*-imidazol-2-yliden **92CN** ein besserer  $\pi$ -Akzeptorligand ist, ist eine höhere CO-Eliminierungsrate durch die M–CO Bindungsdestabilisierung bevorzugt.

### *Diskussion der Röntgenstruktur von Komplex 95H*

Die Röntgenstruktur von Komplex **95H** (Abbildung 23) besteht aus zwei diskreten dinuklearen Einheiten und zeigt die Formel  $[\text{Rh}(\text{CO})(\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{N}_2)\text{Cl}]_2$ . Eine Auswahl an charakteristischen Bindungslängen und -winkeln wird in Tabelle 7 angegeben. Der Komplex kristallisiert aus Dichlormethan in einem monoklinen Kristallsystem mit der Raumgruppe C2/c. Der Bindungsabstand zwischen Rh und C1 ist 1.983(3) Å. Der Rh–Cl Abstand ist durchschnittlich 2.3936 Å. Die Koordination rund um jedes Rhodiumatom ist quadratisch planar. Der Dihedralwinkel zwischen den zwei quadratischen Ebenen beträgt 55.92° und gibt somit eine gebeugte Konfiguration des Moleküls, wobei der CO- und der Carbenligand in einer *cis* Anordnung stehen.

## Komplexsynthese

Solche dimere Systeme sind noch relativ unbekannt. Vergleicht man die gemessenen Daten mit Ergebnissen von Bielawski et. al., erkennt man Ähnlichkeiten in dem Kristallsystem und den Bindungsabständen für  $[\text{Rh}(\text{CO})(\text{NHC})\text{Cl}]_2$ .<sup>130a</sup>



**Abbildung 23.** ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **95H** im Festkörper. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Die Wasserstoffatome sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Bindungslänge [Å]		Bindungswinkel [deg]	
Rh–Cl	2.3936(6)	Cl–Rh–Cl <sub>a</sub>	84.92(2)
Rh–Cl <sub>a</sub>	2.4242(7)	Cl–Rh–C1	91.37(8)
Rh–C1	1.983(3)	Cl <sub>a</sub> –Rh–C1	175.09(8)
Rh–C	1.797(3)	C–Rh–C1	87.96(11)
C–O	1.152(4)	Cl–Rh–C	174.62(9)
C1–N1	1.352(3)	Cl <sub>a</sub> –Rh–C	96.03(9)
C1–N2	1.354(4)	Rh–C1–N1	127.7(2)
C2–C3	1.341(4)	Rh–C1–N2	127.6(2)
		N1–C1–N2	104.7(2)

<sub>a</sub>: Die Symmetrieoperation zu äquivalenten Atompositionen ist (-x, y, 0.5-z).

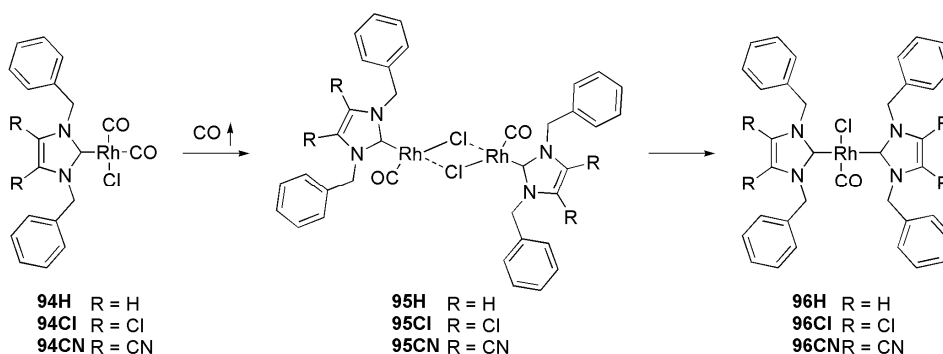
**Tabelle 7.** Ausgewählte Bindungsabstände und –winkel für **95H**.

### 4.3. Rhodium(I), ein Carbentransfer-Übergangsmetallion

Trotz eines großen Verlangens zur Aufklärung katalytischer Eigenschaften der oben genannten Komplexklasse, sind in den vergangenen Jahren sehr wenige Untersuchungen bezüglich der fundamentalen Reaktionsschritte in der Katalyse durchgeführt worden. Das ungewöhnliche Dimerisationsverhalten von  $\text{Rh}(\text{Cl})(\text{CO})_2(\text{NHC})$  **94**, gefolgt von der Ausbildung Vaska ähnlicher Komplexe, kann eventuell zum Aktivitätsverlust in etwaigen Katalyseexperimenten führen. 1961 ist die sogenannte Vaska-Verbindung zum ersten Mal von J.W. DiLuzio und Lauri Vaska erwähnt worden.<sup>131</sup> Es ist eine quadratisch planare organometallische Spezies mit Iridium als Zentralatom, zwei *trans* ständigen Triphenylphosphinliganden, einem Kohlenmonoxid und einem Chloroliganden. Analoge Komplexe welche Rhodium als Zentralatom und NHCs als Liganden beinhalten, erscheinen in der Literatur in den 1970er Jahren.<sup>132,133</sup> Lappert und seine Mitarbeiter entwickeln eine Syntheseroute zu gesättigten *1H*-Imidazolidin-2-yliden Komplexen, indem sie das entsprechende Entetramin mit  $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$  reagieren lassen, um *trans*- $\text{RhCl}(\text{CO})(\text{NHC})_2$  erfolgreich zu erhalten.<sup>132</sup> Solche bis-Carben substituierte Rh(I) Spezies zeigt in der Katalyse viel geringere Aktivität als mono-Carben substituierte. Dies wird zum Beispiel in der Hydrierungsreaktion aufgezeigt, wobei Rh(I) Komplexe mit zwei NHC Liganden inert gegen Wasserstoff agieren und es zu sehr marginalen Umsätzen kommt.<sup>134</sup> Weiters findet Raubenheimer et. al. ähnlich schlechte Ausbeuten bei der Hydroformylierung von 1-Hexen.<sup>135</sup>

Eines der Ergebnisse dieser Arbeit ist, dass die katalytisch aktive Rh(I) Spezies **94** als erstes einem Dimerisationsschritt unterzogen wird. Dies wird gefolgt von einer Umlagerungsreaktion, unter Ausbildung der inaktiven Rh(I) Spezies **96** (Schema 31).

## Komplexsynthese



**Schema 31.** Dimerisationsprozess von **94** gefolgt von einer Umlagerungsreaktion zu Komplexen **96**.

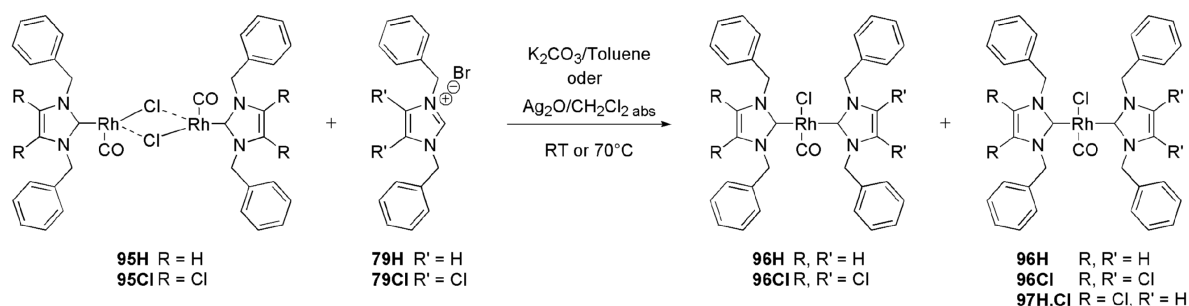
Die Ausbildung solcher quadratisch planarer Komplexe **96** geht mit einer Metal-Carben-Umlagerungsreaktion einher. Solche NHC-Transferreaktionen sind in der Literatur für Metallcarbonylkomplexe der Gruppe VI weit verbreitet. Zum Beispiel kann  $M(\text{CO})_5(\text{NHC})$  leicht unter photo- oder thermischer- Induktion zu *cis*- $M(\text{CO})_4(\text{NHC})_2$  und  $M(\text{CO})_6$  ( $M = \text{Cr}, \text{W}, \text{Mo}$ ) disproportionieren.<sup>136</sup> Andererseits kann der Carbonylkomplex seinen Carbenliganden auch leicht an andere Übergangsmetallionen, wie z. B. Palladium, Platin, Rhodium oder Gold weiter geben.<sup>137</sup> Das bekannteste und am weitesten verbreitete Beispiel eines Carbentransferreagents ist wohl der bereits in Kapitel 1.3.3. erwähnte Silber(I)-Carbenkomplex, welcher NHCs an eine große Vielzahl an Übergangsmetallen überträgt.<sup>138</sup> Bis zum heutigen Zeitpunkt ist ein solches Verhalten jedoch nicht für Metallionen der Gruppe IX festgestellt worden.

Die Metall-NHC Bindung in Rh-Komplexen ist bislang in der Katalyse unter gewöhnlichen Bedingungen als sehr stabil angesehen worden. Dies ist der Grund für den weiten Einsatz dieser Komplexklasse. In der folgenden Studie wird Rhodium(I) als ein starkes Carbentransferreagenz vorgestellt. Belegt ist diese Aussage bislang jedoch nur für die Übertragung auf Rh(I) Verbindungen, kann aber in weiteren Studien für eine große Palette anderer Metalle untersucht werden. Im Weiteren wird

## Komplexsynthese

die Ausbildung von *trans*-Bis(carben)komplexen mittels NHC-Transfer als Hauptdeaktivierungspfad für diese Art von organometallischen Verbindungen in der Katalyse vorgeschlagen.

Der in Schema 31 beschriebene Mechanismus erklärt den oben erwähnten Aktivitätsverlust in katalytischen Reaktionen. Der erste Schritt, die Dimerisation, ist bereits in Kapitel 3.2. ausführlich behandelt worden. Der zweite Schritt, die Umlagerung zu *trans*-bis(Carben) Komplexen **96** erfolgt ebenfalls spontan. Dies ist der erste Nachweis, dass eine Rh(I) Spezies die Rolle eines Carbenüberträgers spielen kann. Die hier gefundenen Ergebnisse erfordern eine genauere Untersuchung, da diese Transformation neue Möglichkeiten in der präparativen organometallischen Chemie eröffnet. Komplexe der Art  $[\text{Rh}(\text{X})(\text{CO})(\text{NHC})_2]$  ( $\text{X} = \text{Cl}$  or  $\text{I}$ ) sind bereits bekannt, wurden jedoch immer über andere synthetische Wege erhalten; entweder über Carbentransfer von  $\text{M}(\text{CO})_5(\text{NHC})$  ( $\text{M} = \text{W}, \text{Mo}, \text{Cr}$ ) auf  $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$ ,<sup>137</sup> Hydrid- Carbonyl Austausch von  $[\text{Rh}(\text{Cl})(\text{H})(\text{NHC})_2]$ ,<sup>139</sup> über  $[\text{Rh}(\text{Cl})_2(\text{CO})_4]$ <sup>134</sup> oder  $[\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{OAc})]_2$ <sup>140</sup> und 4 eq freiem Carben, über CO – COD Austausch von  $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{NHC})_2]^+\text{Cl}^-$ ,<sup>135,141</sup> bzw. über den Austausch von einem NHC gegen ein CO in  $[\text{RhCl}(\text{NHC})_3]$ .<sup>142</sup>

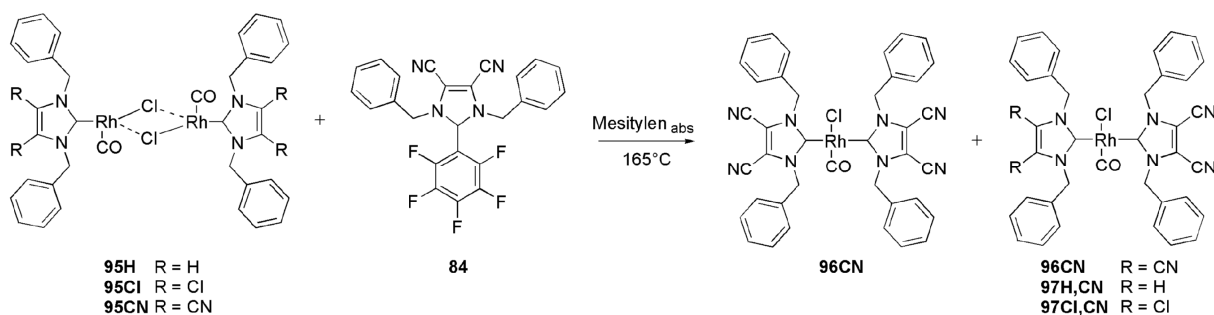


**Schema 32.** Synthese der *trans*-RhCl(CO)(NHC)<sub>2</sub> Komplexe **96H**, **96Cl** und **97H,Cl**.

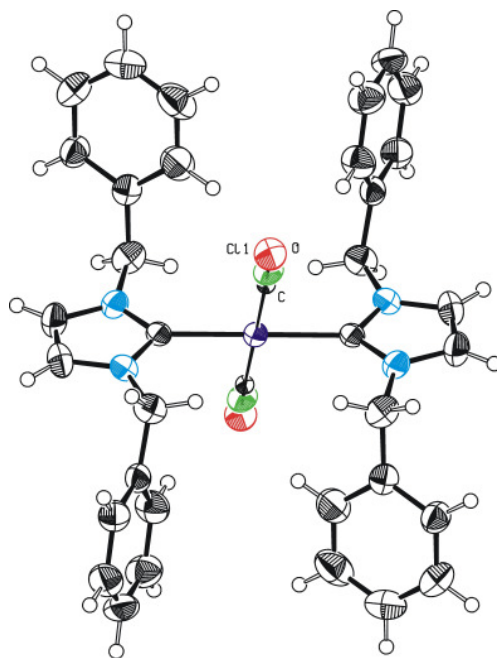
Eine weitere Möglichkeit die Komplexe **96** auf synthetischem Wege zu erhalten, wobei die Ausbeute der entsprechenden symmetrischen bis(Carben)Komplexe

## Komplexsynthese

theoretisch verdoppelt werden kann, gelingt mit Zusatz eines Äquivalentes an freiem Carben. Im ersten Schritt wird der monomere Komplex **94** zum dimeren Komplex **95** generiert. Anschließend wird das zweite Carben mittels der bewährten Silberroute (für **96H** und **96Cl**) in Dichlormethan (Schema 32) oder mittels thermischer Zersetzung des NHC-Pentafluorophenyladduktes **84** bei 165 °C in Mesitylen (für **96CN**) an das Rh-Zentrum koordiniert (Schema 33). Einkristalle aller dieser erhaltenen Komplexe **96** wachsen aus einer Lösung von Dichlormethan/Pentan. Deren Strukturbeweis ist in Abbildung 24, Abbildung 25 und Abbildung 26 auffindbar.



**Schema 33.** Synthese der *trans*-RhCl(CO)(NHC)<sub>2</sub> Komplexe **96CN**, **97H,CN** und **97Cl,CN**.



**Abbildung 24.** ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **96H** im Festkörper.



## Komplexsynthese

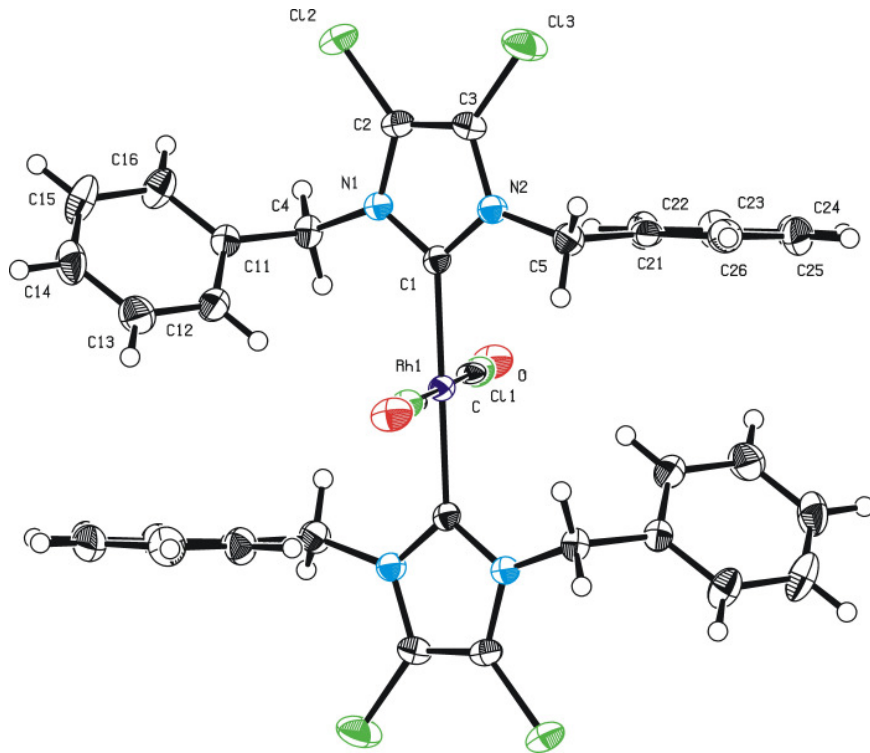


Abbildung 25. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **96Cl** im Festkörper.

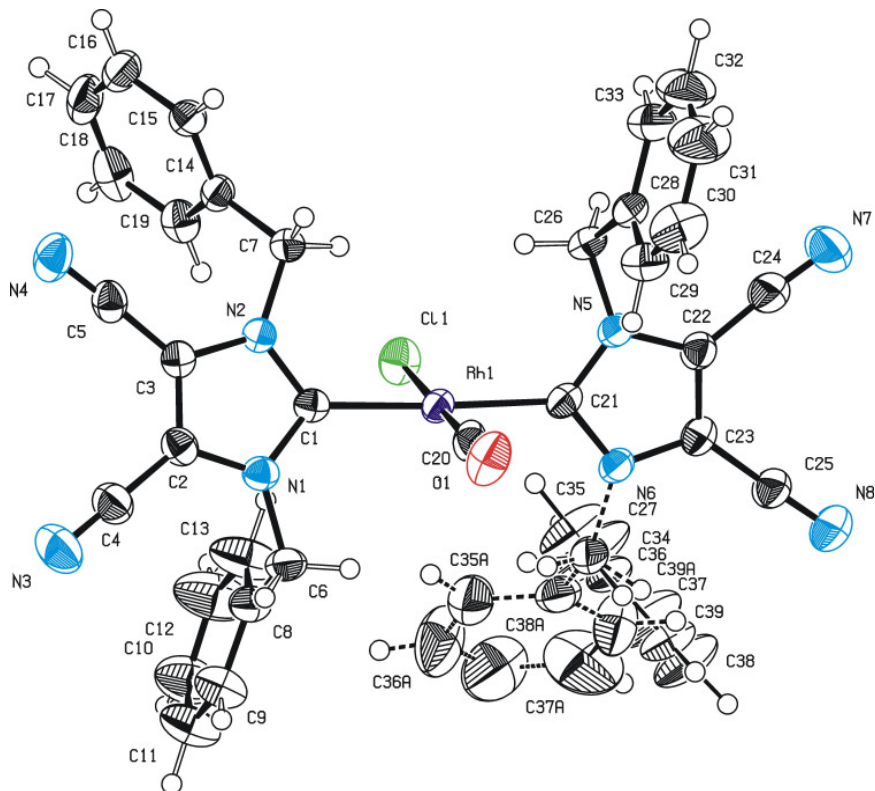


Abbildung 26. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **96CN** im Festkörper.

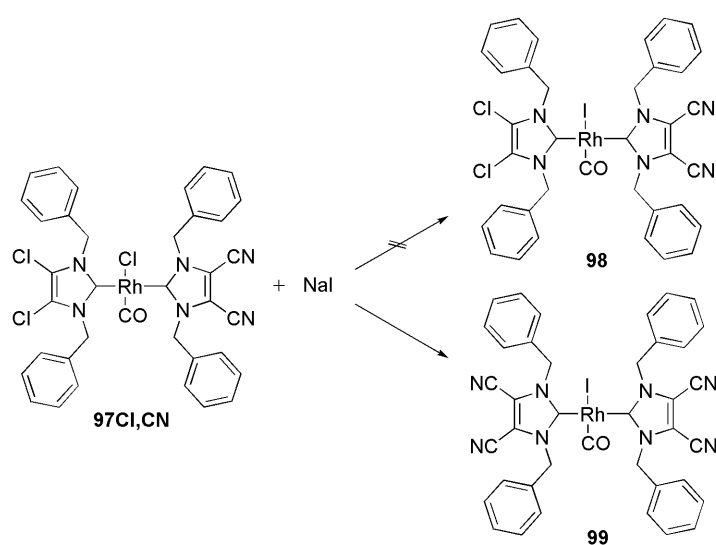
## Komplexsynthese

Neben der erwarteten quadratisch planaren Koordination am Metall, zeigt diese Studie die *trans*-Konfiguration der fünfgliedrigen Carbenliganden. Dies wird mittels Röntgenstrukturanalyse und  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektroskopie aufgeklärt. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrum zeigen sich zwei Dubletts beim tiefen Feld zwischen 196 und 187 ppm, die auf ein Carbonsignal für zwei äquivalente Carbenkohlenstoffe und ein Signal für den Carbonylkohlenstoff zurückzuführen sind. IR Spektroskopie ist weiters eine aussagekräftige Methode um die Bindungssituation in Metallcarbonylkomplexen bestimmen zu können. Das IR Spektrum in Dichlormethan, zeigt jeweils eine CO Absorptionsbande für jeden einzelnen Komplex zwischen 1946 (**96H**) und 1974 (**96CN**)  $\text{cm}^{-1}$  (Tabelle 8). Dies deutet auf eine relativ hohe Elektronendichte am Rh(I) Zentrum hin. Beim Vergleich der  $\sigma$ -Donorstärke von **96**, Tabelle 8, stellt man fest, dass sie in der Reihe **96H**, **96CI**, **96CN** abfällt. Dies korreliert ebenfalls mit dem erwarteten Ergebnis, dass das 4,5-dicyano substituierte *1H*-Imidazol-2-yliden **92CN** die schwächsten Donoreigenschaften in dieser NHC-Liganden Serie aufweist. Vergleicht man die Monomerkomplexe  $\text{RhCl}(\text{CO})_2(\text{NHC})$  **94** mit deren korrelierenden Dimerkomplexen  $[\text{RhCl}(\text{CO})(\text{NHC})]_2$  **95** ist eine starke Verschiebung von 10 bis 15 Wellenzahlen erkennbar. Die gleiche Veränderung zu kleineren Wellenzahlen wird bei der Umwandlung von Dimerkomplex **95** zu *trans*- $\text{RhCl}(\text{CO})(\text{NHC})_2$  **96** sichtbar.

In allen oben erwähnten Literaturbeispielen ist die Koordination von zwei verschiedenen NHC-Liganden an ein Metallzentrum nicht möglich. Durch den hier erfolgreichen Ansatz ist diese bislang unbekannte Spezies verfügbar. Die Synthese von Komplexen **97** wird in Schema 32 und Schema 33 dargestellt. Es sei jedoch erwähnenswert, dass bei diesen Reaktionen als Nebenkomponente ebenfalls der symmetrisch substituierte *trans*-Bis(carben)komplex erhalten wird. Diese Tatsache ist

## Komplexsynthese

ein weiterer Beweis, dass Rh(I) als kraftvoller Carbenüberträger agiert. Die Aufarbeitung dieser Reaktionsgemische und Isolierung der reinen unsymmetrisch substituierten *trans*-Bis(carben)komplexe **97** stellt große Schwierigkeiten dar. Da alle Komplexe (**96** und **97**) annähernd gleiche physikalische Eigenschaften aufweisen, ist es nicht möglich sie auf Grund ihrer sehr ähnlichen Polarität weder mittels Säulenchromatographie, noch mittels Kristallisation zu trennen. Die letzt genannte Aufreinigungsmethode führt immer zum Auskristallisieren von Komplexgemischen, was auch durch Röntgendiffraktometrie eines Einkristalls bestätigt wird. Um diese Problematik zu überwinden, werden zwei unterschiedliche Wege verfolgt. Als erstes wird versucht den Chloroliganden gegen einen Iodoliganden auszutauschen, um die Kristallisation einer Spezies zu begünstigen. Zur Umsetzung dieser Idee wird Komplex **97Cl,CN** über Nacht mit 15 eq Natriumiodid in Aceton refluxiert (Schema 34). Dies führt jedoch nur zur Isolierung des symmetrischen Komplexes **99**. Dessen Struktur wird mittels Röntgendiffraktometrie bestätigt (Abbildung 27). Der Komplex kristallisiert in einem monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe  $P2_1/c$ .



**Schema 34.** Synthese von *trans*-RhI(CO)(NHC)(NHC) Komplex **99**.

## Komplexsynthese

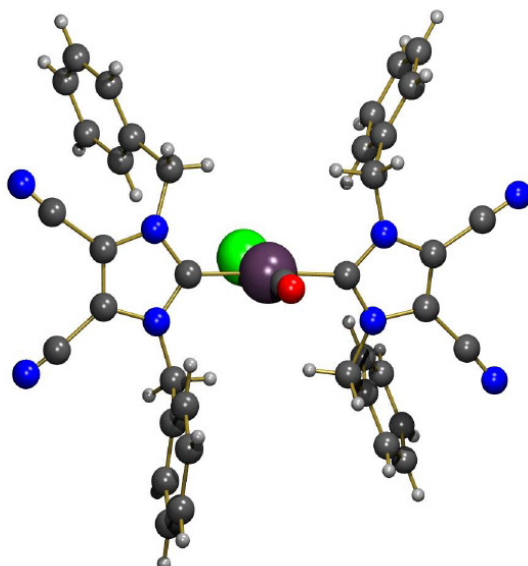
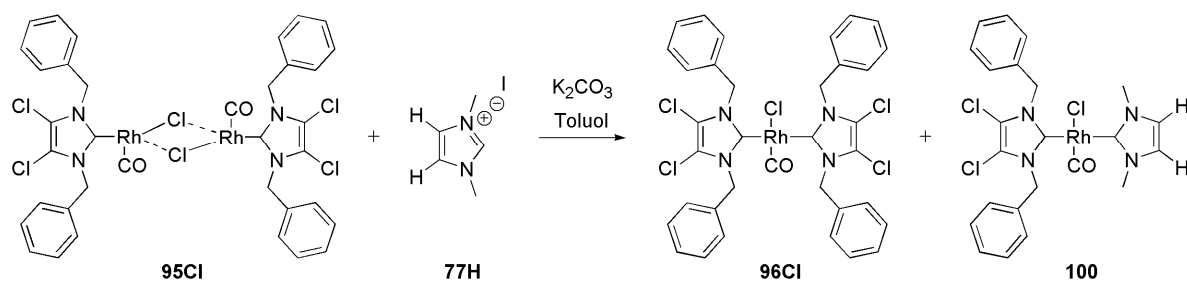


Abbildung 27. Kugel-Stab-Modell von Komplex **99**.

Bei dem erfolgsversprechenderen zweiten Weg, um das Zielmolekül *trans*-RhCl(CO)(NHC)(NHC) rein zu isolieren, handelt es sich um Koordination eines zweiten Carbenliganden mit unterschiedlicher *N*-Substitution. Komplex **100** wird ausgehend von Dimerkomplex **95Cl** und 1,3-Dimethylimidazoliumiodid **77H**, welches mittels Kaliumcarbonat deprotoniert wird, aufgebaut (Schema 35).



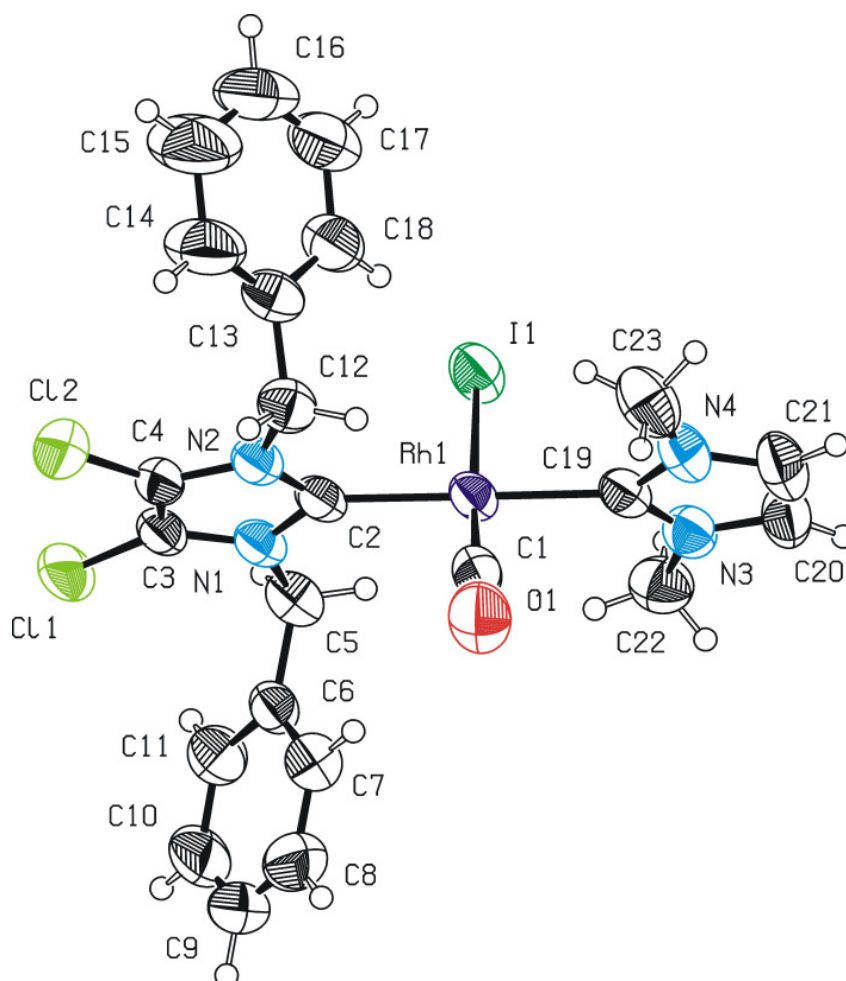
Schema 35. Synthese des unsymmetrisch substituierten *trans*-RhCl(CO)(NHC)(NHC) Komplex **100**.

Symmetrisch substituierte *trans*-RhCl(CO)(NHC)<sub>2</sub> Komplexe zeigen eine weitaus andere Polarität und es gelingt den Zielkomplex *trans*-RhCl(CO)(NHC)(NHC) **100**

## Komplexsynthese

mittels Säulenchromatographie rein zu isolieren und zu charakterisieren. Weiters können Einkristalle, geeignet für die Röntgenstrukturanalyse, aus einer Mischung von Dichlormethan/Pentan gezüchtet werden (Abbildung 28).

Diese Ergebnisse demonstrieren die erfolgreiche Synthese von unsymmetrisch substituierten *trans*-Bis(carben)-rhodium-Komplexen und eröffnen die Möglichkeit für die Generierung kombinatorischer Bibliotheken dieser neuen Komplexklasse.



**Abbildung 28.** ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **100** im Festkörper. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %.

## Komplexsynthese

Komplex	$\nu(\text{CO})_{\text{sym.}}$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\nu(\text{CO})_{\text{asym.}}$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\nu(\text{CO})$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\nu(\text{CN})$ [cm <sup>-1</sup> ]
<b>94H</b>	2082	2002		
<b>94Cl</b>	2087	2008		
<b>94CN</b>	2095	2015		2245
<b>95H</b>			1961	
<b>95Cl</b>			1971	
<b>95CN</b>			1984	2242
<b>96H</b>			1946	
<b>96Cl</b>			1959	
<b>96CN</b>			1974	2242
<b>97H,Cl</b>			1956	
<b>97H,CN</b>			1962	2241
<b>97Cl,CN</b>			1967	2242
<b>100</b>			1954	

**Tabelle 8.** Carbonylstretchschwingung  $\nu$  in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

Die in diesem Kapitel beschriebenen Komplexe sind luftstabil im festen und flüssigen Zustand. Weiters sind sie löslich in polaren Lösungsmitteln wie Dichlormethan, Chloroform, Acetonitril und aromatischen Lösungsmitteln wie Toluol. Nicht löslich sind sie in weniger polaren Lösungsmitteln wie Diethylether, *n*-Pentan und *n*-Hexan.

### *Diskussion der Röntgenstrukturen **96CN**, **96Cl**, **96H** und **100***

Die Röntgenstrukturen von **96CN**, **96Cl**, **96H** und **100** sind in Abbildung 26, Abbildung 25, Abbildung 24 und Abbildung 28 ersichtlich und zeigt die Formel RhX(CO)(NHC)<sub>2</sub> (X = Cl für **96CN**, **96Cl** und **96H**. X = I für **100**). Eine Auswahl an charakteristischen Bindungslängen und -winkeln von Komplex **100** wird in Tabelle 9 gegeben. Durch das Röntgenexperiment von **96CN**, **96Cl** und **96H** kann keine

## Komplexsynthese

exakte Entscheidung getroffen werden, wo sich die Liganden Cl oder CO befinden. Die Natur stattet den Kristall mit einem Inversionszentrum aus und zwingt somit das Zielmolekül sich abwechselnd „up“ oder „down“ zu orientieren. Die beiden NHC-Liganden gehorchen der Inversionssymmetrie. Aus diesem Grund können keine genauen Bindungsabstände berechnet werden. Die Komplexe kristallisieren aus einer Mischung von Dichlormethan und Pentan. Alle genannten Komplexe weisen ein monoklines Kristallsystem auf. Die Raumgruppe von P<sub>2</sub><sub>1</sub>/c kann **96CN** und **96Cl**, P<sub>2</sub><sub>1</sub>/n **96H** und C<sub>2</sub>/c **100** zugewiesen werden. Die Koordination rund um jedes Rhodiumatom ist quadratisch planar.

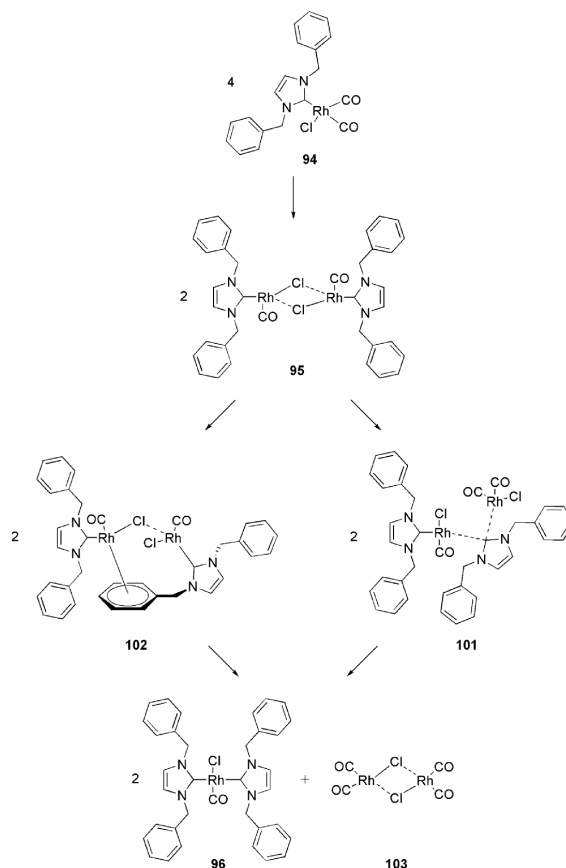
Röntgenstrukturen von Komplexen ähnlich dieses Systems sind in der Literatur selten aufzufinden, jedoch erkennt man Ähnlichkeiten in dem Kristallsystem und den Bindungsabständen.<sup>141</sup>

Bindungslängen [Å]		Bindungswinkel [deg]	
Rh–I	2.7083(3)	I–Rh–C1	176.24(11)
Rh–C1	1.801(3)	I–Rh–C2	90.93(8)
Rh–C2	2.063(3)	I–Rh–C19	88.92(8)
Rh–C19	2.049(3)	C1–Rh–C2	91.52(14)
C1–O1	1.130(4)	C1–Rh–C19	88.62(14)
C2–N1	1.368(4)	C2–Rh–C19	179.77(12)
C2–N2	1.362(4)	Rh–C2–N1	127.8(2)
C19–N3	1.344(4)	Rh–C2–N2	127.9(2)
C19–N4	1.363(4)	Rh–C19–N3	129.1(2)
		Rh–C19–N4	127.2(3)

**Tabelle 9.** Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von Komplex **100**.

### Ausblicke

Eine weitere Thematik, welche sich hierbei ergibt, wäre eine detaillierte mechanistische Studie bezogen auf den Übertragungsschritt zur Generierung von *trans*-RhCl(CO)(NHC)<sub>2</sub> **96**. Dabei könnte man sich, wie in Schema 36 vorgeschlagen, zwei mögliche Wege vorstellen. Einer davon ist die Ausbildung eines überbrückten Carbens **101**. Beim zweiten handelt es sich um einen haptischen Rh-Komplex **102**, bezüglich des Phenylringes. Der Weg über **102** wäre auszuschließen, wenn diese Umlagerung bei rein alkylsubstituierten NHC Liganden nicht stattfindet. NMR-Studien mit <sup>13</sup>C C2 markiertem Imidazolring, würden ebenfalls Aufschluss über diese Umlagerung geben. Diese sehr aufwendigen Untersuchungen können jedoch im Rahmen dieser Dissertationsarbeit nicht mehr betrachtet werden und sind Aufgabe weiterer Arbeiten.



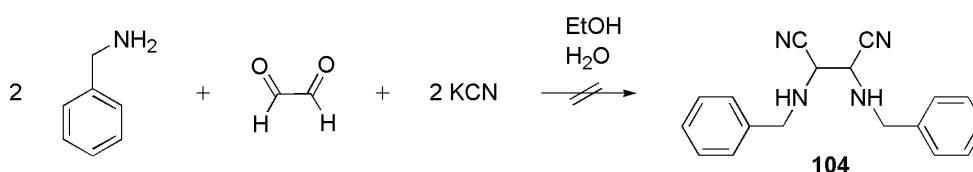
**Schema 36.** Mögliche mechanistische Vorstellung der Umlagerungsreaktion zu *trans*-RhCl(CO)(NHC)<sub>2</sub> **96**.



## 5. Synthese von Carbenen durch Thermische Eliminierung von HCN

### 5.1. Synthese von Cyanoaddukten

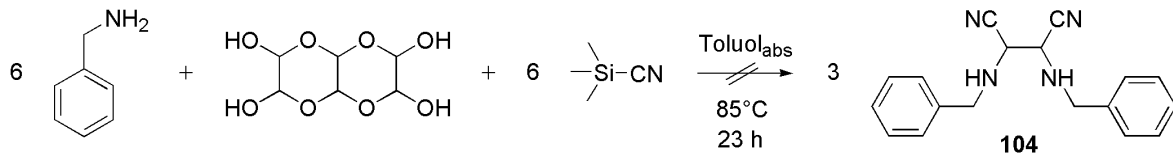
Nachdem es gelungen ist, das ungesättigte 4,5-Dicyano-1,3-dibenzyl-2-(pentafluorophenyl)-2,3-dihydro-imidazol **84** mittels Kondensation von *N,N'*-Dibenzoldiaminomaleonitril mit Pentafluorobenzaldehyd zu synthetisieren, wird versucht, das gesättigte Analoga zu erhalten. Mit dieser Verbindung soll man nachweisen können, ob der mesomere  $\pi$ -Effekt oder die Akzeptorsubstitution im Rückgrad des N-heterozyklischen Fünfringes die ausschlaggebende Rolle spielt und für die schwache  $\sigma$ -Donorstärke dieser Carbenliganden verantwortlich ist. Um das dafür notwendige gesättigte Diamin - 2,3-Bis-benzylamino-succinonitril **104** - zu synthetisieren, werden verschiedene Methoden getestet. Einerseits wird die Strecker-Synthese<sup>143</sup> herangezogen. Bei dieser Reaktion handelt es sich um eine nukleophile Addition von Ammoniak bzw. einem Amin an einen Aldehyd, wobei es zur Ausbildung eines Imins führt. An diese ebenfalls elektrophile Spezies addiert man in einem weiteren Schritt Hydrogencyanid und es entsteht ein so genanntes  $\alpha$ -Aminonitril. Angelehnt an diese Vorschrift wird nun Benzylamin in wässriger Glyoxallösung mit Kaliumcyanid umgesetzt (Schema 37). Gaschromatographische Messungen zeigen jedoch keinen Umsatz.



**Schema 37.** Strecker-Reaktion mit KCN zur Synthese von **104**.

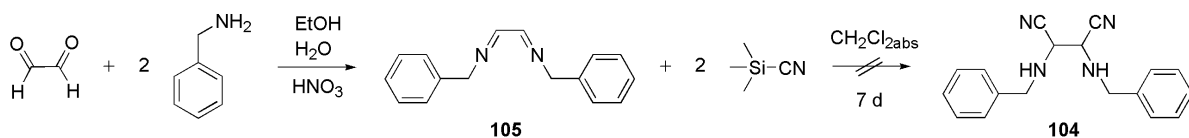
## Thermische Eliminierung von HCN

Als nächstes wird die Reaktion von Benzylamin mit Glyoxaltrimerdihydrat und Trimethylsilylcyanid versucht (Schema 38). Ähnliche Reaktionen sind bereits von anderen Arbeitsgruppen erprobt worden.<sup>144</sup> In diesem spezifischen Fall bleiben sie jedoch ohne Erfolg.



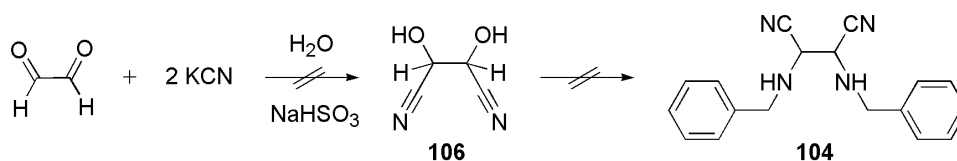
**Schema 38.** Strecker-Reaktion mit  $\text{Me}_3\text{SiCN}$  zur Synthese von **104**.

Als aussichtsreichere Methode wird eine Zweistufensynthese bevorzugt. Dazu stellt man zuerst das Benzyl-(2-benzylimino-ethyliden)-amin **105** mittels 40%iger wässriger Glyoxallösung und 2 eq. Benzylamin her.<sup>145</sup> Dieses wird nach Aufreinigung unter Zuhilfenahme einer leicht veränderter Literaturvorschrift<sup>146</sup> mit Trimethylsilylcyanid umgesetzt (Schema 39), jedoch wiederum ohne positivem Ergebnis.



**Schema 39.** Synthese von **104** über ein Diimin.

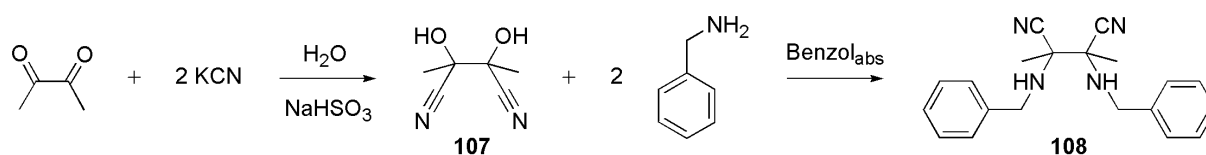
Der nächste Versuch **104** zu erhalten, bezieht sich auf eine Literaturvorschrift, wobei ähnliche Verbindungen synthetisiert worden sind.<sup>147</sup> In diesem Fall wird zu Beginn die Synthese von 2,3-Dihydroxy-succinonitril **106** angestrebt. **106** soll anschließend mit Benzylamin zum gewünschten Produkt kondensiert werden (Schema 40). Diese Methode stellt sich jedoch ebenfalls als Fehlschlag heraus.



**Schema 40.** Synthese von **104** über ein Cyanhydrin.

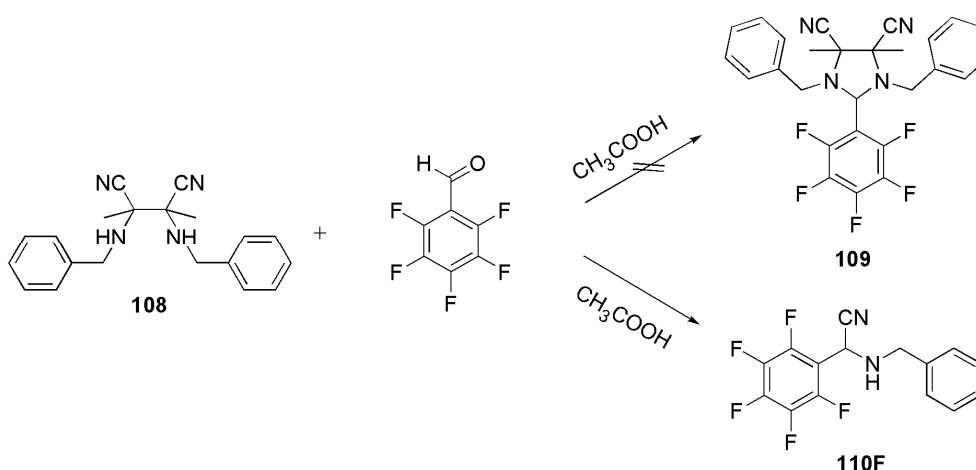
## Thermische Eliminierung von HCN

Der einzig erfolgreiche Weg eine analoge Verbindung, das 2,3-Bis-benzylamino-2,3-dimethyl-succinonitril **107** aufzubauen, geschieht nach bekannter und bereits oben erwähnter Methode.<sup>147</sup> Das in mäßiger Ausbeute erhaltene Cyanhydrin **107** wird in trockenem Benzol mit Benzylamin versetzt und nach 3 h isoliert man 2,3-Bis-benzylamino-2,3-dimethyl-succinonitril **108** als farblosen Feststoff in 41%iger Ausbeute (Schema 41).



**Schema 41.** Synthese von **108** über ein Cyanhydrin.

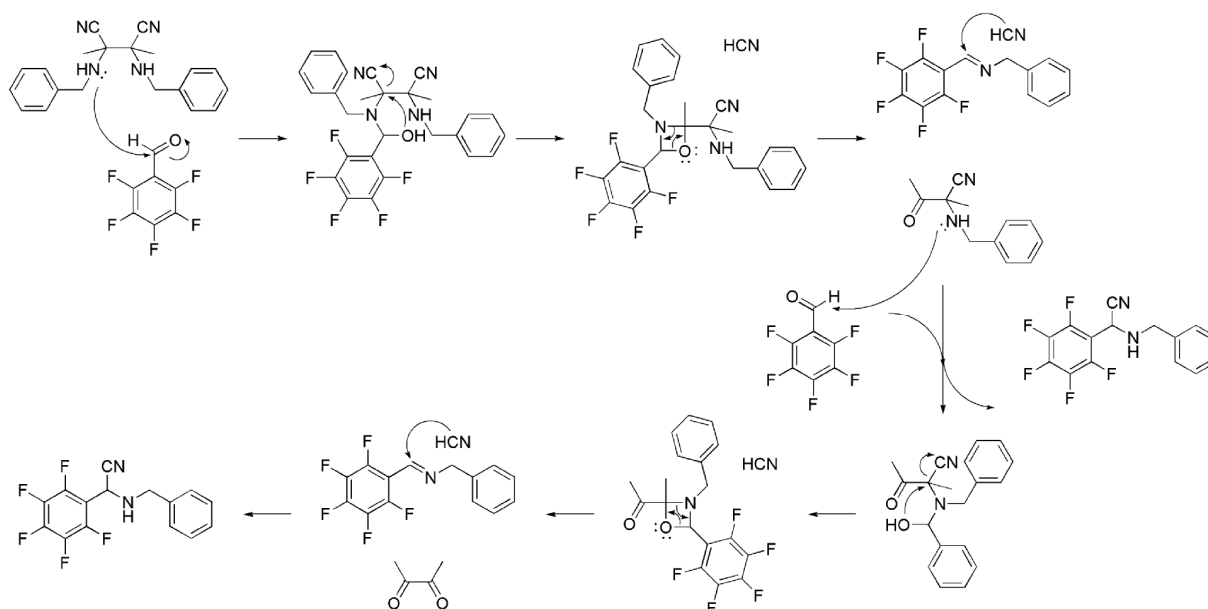
Des Weiteren wird **108** mit Pentafluorobenzaldehyd in Essigsäure umgesetzt. Als Kondensationsprodukt wird erstaunlicherweise ein azyklisches Benzylamino-pentafluorophenyl-acetonitril **110F**, anstatt dem gewünschten 1,3-Dibenzyl-4,5-dimethyl-2-pentafluorophenyl-imidazolidine-4,5-dicarbonitril **109**, isoliert (Schema 42).



**Schema 42.** Kondensation von **108** und Pentafluorobenzaldehyd zu Benzylamino-pentafluorophenyl-acetonitril **110F**.

## Thermische Eliminierung von HCN

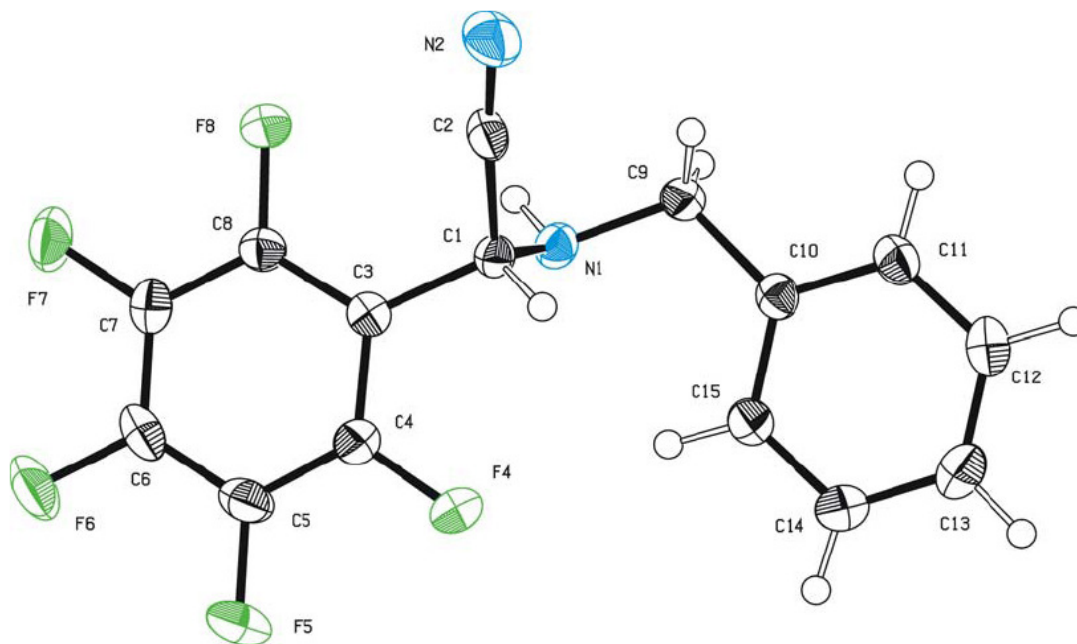
Diese Verbindung kann nach dem folgenden Mechanismus entstehen, Schema 43. Im ersten Schritt findet ein nukleophiler Angriff einesamins an dem elektrophilen Kohlenstoffzentrum des Pentafluorobenzaldehyds statt. Durch anschließende Freisetzung von Cyanid, welches sofort an das gleichzeitig abgespaltene Imin addiert wird, bilden sich ein Äquivalent des Produktes **110F** und ein Keton. Durch Zusatz eines weiteren Äquivalents Pentafluorobenzaldehyd kommt es auf dem gleichen Weg zur Ausbildung von Butan-2,3-dion und einem weiteren Molekül an Benzylamino-pentafluorophenyl-acetonitril.



**Schema 43.** Mechanistische Vorstellung zur Synthese von **110F**.

**110F** wird analytisch eindeutig charakterisiert. Farblose Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse können aus Methanol gezüchtet werden (Abbildung 29). Das Molekül kristallisiert in einem monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe  $P2_1/c$ . Charakteristische Bindungslängen und -winkel sind in der Tabelle 10 aufgelistet. Dabei ist zu erkennen, dass Komponente **110F** sehr ähnliche Bindungslängen zu **84** aufzeigt. Dabei sind nur marginale Unterschiede im  $C1-C_{\text{pentafluorophenyl}}$  und im  $C1-N1$  Abstand zu erkennen.

## Thermische Eliminierung von HCN



**Abbildung 29.** ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **110F** im Festkörper. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %.

Bindungslängen [Å]		Bindungswinkel [deg]	
C1-C2	1.4904(16)	C2-C1-C3	112.35(10)
C1-N1	1.4584(17)	N1-C1-C2	111.27(10)
C1-C3	1.5181(17)	N1-C1-C3	109.90(9)
C2-N2	1.1391(16)	N2-C2-C1	173.17(14)

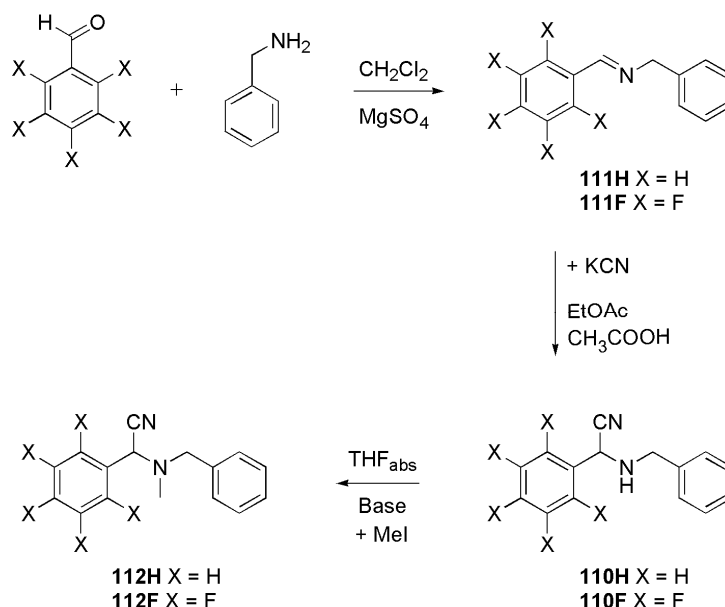
**Tabelle 10.** Ausgewählte Bindungslängen und –winkel von **110F**.

An dieses Ergebnis sind neue Fragestellungen gebunden. Erstens ist es eventuell möglich die Nitrilgruppe von **110F** thermisch, unter Freisetzung von HCN und dem entsprechenden Carben, abzuspalten. Auf Grund der Röntgenstruktur von **110F** und der annähernd ähnlichen C1-C<sub>pentafluorophenyl</sub>, C1-C<sub>CN</sub> Abstände kann bislang jedoch keine konkrete Aussage zur bevorzugten Abgangsgruppe genannt werden und es müssen weitere Analysenmethoden zur Hilfe gezogen werden. Zweitens sind solche

## Thermische Eliminierung von HCN

Moleküle auf deutlich einfachere Art und Weise zugänglich, womit sich die Möglichkeit ergibt, eine ganze Bibliothek dieser Stoffklasse aufzubauen.

Nach Schema 44 wird (Benzyl-methyl-amino)-pentafluorophenyl-acetonitril **112F** und (Benzyl-methyl-amino)-phenyl-acetonitril **112H** synthetisiert.



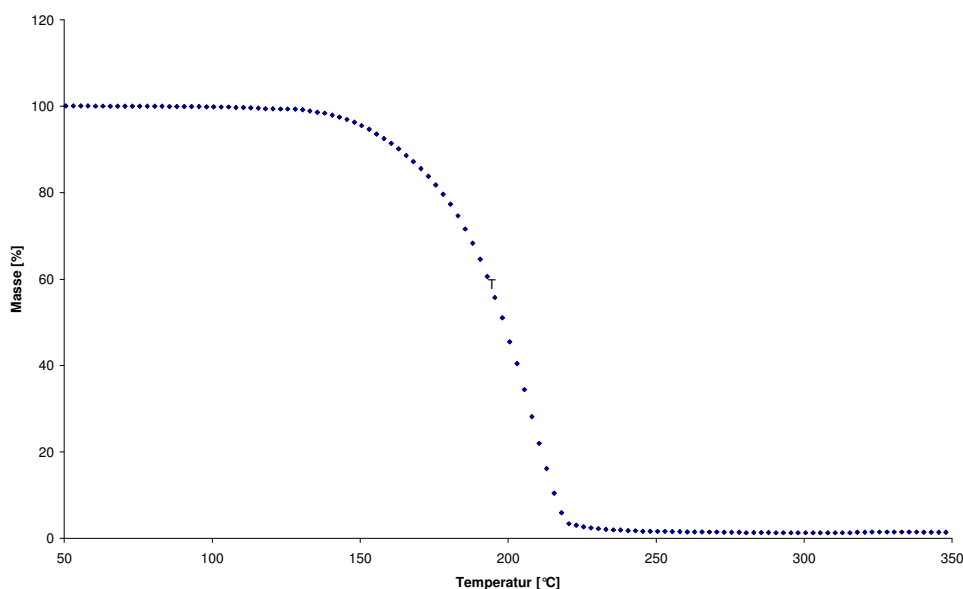
**Schema 44.** Reaktionsschema zum Aufbau von R-Amino-R'-acetonitril Produkten.

Der erste Schritt ist eine Kondensation vom entsprechenden aromatischen Aldehyd mit Benzylamin. Da sich die entstehenden Imine **111** relativ schnell an der Luft zersetzen, werden sie sofort zu den entsprechenden stabilen Aminen umgesetzt. Dazu wird HCN mittels Kaliumcyanid im sauren Medium an die Doppelbindung addiert. Damit es bei thermischer Zersetzung von **110** zur Ausbildung eines Carbens kommt und sich nicht wieder das Imin zurückbildet, wird **110** wiederum mittels passend starker Base am Stickstoff deprotoniert und methyliert. Wobei die ersten beiden Reaktionsschritte in beiden Fällen in sehr guten Ausbeuten durchführbar sind, sei zu erwähnen, dass die Deprotonierung von **110F** mittels Kaliumcarbonat, Natriumhydrid oder Kalilauge, sowie die Methylierung mittels Methyljodid bzw. dem stärkeren Methylierungsreagenz Trifluormethansulfonsäuremethylester in keinen

## Thermische Eliminierung von HCN

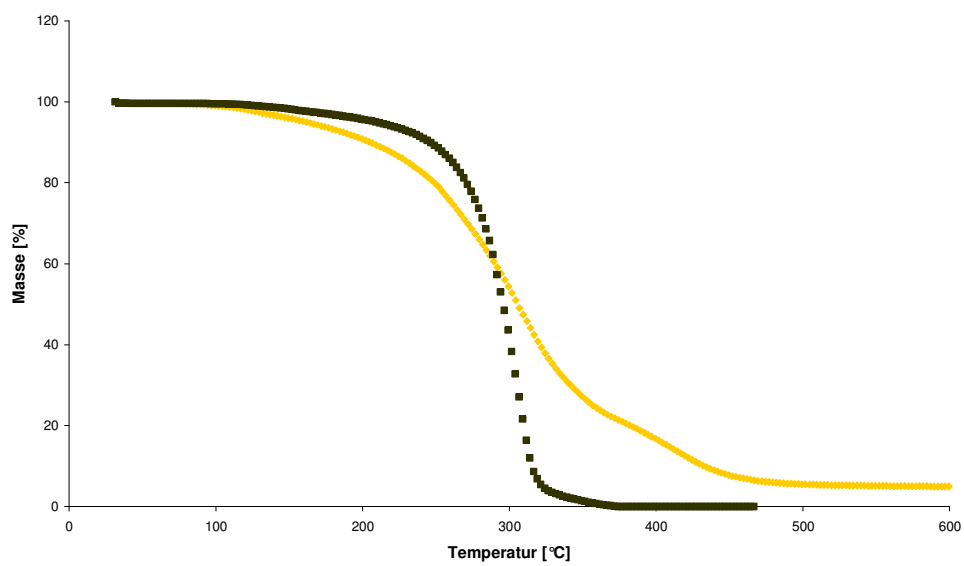
bzw. sehr schlechten Umsätzen nachweisbar gewesen sind. Dies ist theoretisch auf den stark elektronenziehenden Pentafluorophenylring zurückzuführen. Auf diesem sonst jedoch sehr bewährten Syntheseweg können nun durch Variation der Aldehyde und Amine eine Vielzahl von Nitrilkomponenten aufgebaut werden.

Um die Eigenschaften dieser Stoffklasse näher zu erforschen, werden **110H**, **110F** und **112H** einer thermogravimetrischen Analyse unterzogen. Es wird die Abspaltung von HCN erwartet, welche mit der Bildung eines freien Carbens einhergeht. Es zeigt jedoch keine dieser Substanzen die entsprechende thermogravimetrische Kurve. Unter 100 °C weisen die Komponenten keine Massenveränderung auf und ca. oberhalb 100 °C zerfallen sie in alle Ihre Einzelkomponenten ohne eine größere Massenfraktion zurück zu lassen (Abbildung 30, Abbildung 31). Bei dem Versuch **110** bei 130 °C in Mesitylen in Gegenwart von  $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$  umzusetzen, um das eventuell freigesetzte Carben abzufangen, kommt es ebenfalls nicht zu der Bildung des gewünschten Rh-Carben-Komplexes.



**Abbildung 30.** Thermogravimetrische Analyse von **110F** als Funktion der Zeit.

## Thermische Eliminierung von HCN



**Abbildung 31.** Thermogravimetrische Analyse von **◆ 110H** und **■ 112F** als Funktion der Zeit.



## 5.2. Synthese von NHC-Metall Komplexen durch thermische Freisetzung von Hydrogencyanid

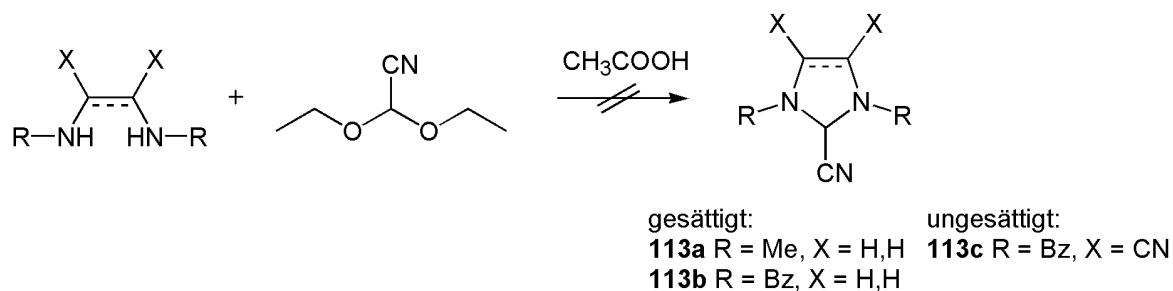
Auf der Suche nach alternativen, einfachen und sauberen Routen freie Carbene zu synthetisieren und zu komplexieren, wird weiters angestrebt einen Nitril substituierten Carbenvorläufer zu erhalten.

$\alpha$ -Acylaminonitrile (bekannt als Reissert Verbindungen<sup>148</sup>) haben sich als Intermediate in der Synthese von verschiedenen heterozyklischen Verbindungen, wie z. B. Derivate des Isoquinolins, Quinolins, Quinazolins, Benzimidazols etc. bewährt.<sup>149</sup> Aufgrund deren nahen Strukturverwandtschaft zu Carbenaddukten, wird in der folgenden Studie versucht, diese durch thermische Zersetzung in der Komplexsynthese einzusetzen. 1965 beschreibt Brown unter leicht erhöhten Temperaturen die Dimerisation von  $\alpha,\alpha$ -bis(*N*-pyrrolidino)acetonitril, begleitet von der Freisetzung von HCN Gas und der Bildung von Tetrakis(*N*-pyrrolidino)ethylen.<sup>150</sup> Diese Verbindung kann als NHC-Dimer von  $\alpha,\alpha$ -Bis(*N*-pyrrolidino)carben angesehen werden. Bis heute gibt es jedoch keine Veröffentlichungen, in welchen Reissert analoge Verbindungen in der NHC Komplexsynthese Anwendung finden. Im Folgenden wird die Synthese eines *N,N*-disubstituierten 2-Cyano-2,3-dihydroimidazols aufgezeigt, welches unter Freisetzung von HCN ein freies Carben auf einen Metallkomplex übertragen kann.

Die ersten Versuche eine Reissert Verbindung basierend auf Imidazol-/Imidazolidinsysteme zu erhalten, beziehen sich auf ähnliche Vorgehensweisen wie bei der Synthese der Pentafluorophenyladdukte. Anstatt Pentafluorobenzaldehyd wird zur Synthese von 1,3-Dibenzyl-2,3-dihydro-1*H*-imidazol-2,4,5-tricarbonitril **113c**, 1,3-Dimethyl-1*H*-imidazolidin-2-carbonitril **113a** und

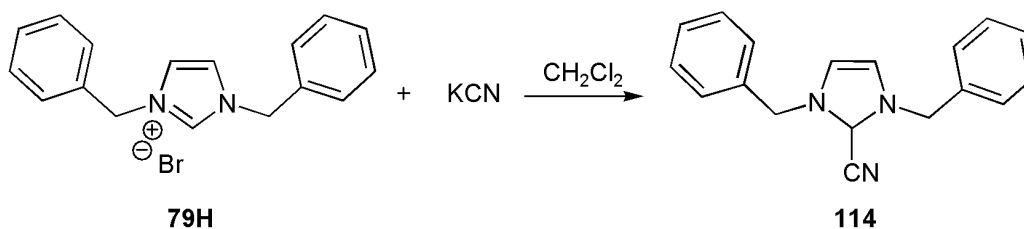
## Thermische Eliminierung von HCN

1,3-Dibenzyl-1*H*-imidazolidin-2-carbonitril **113b** Diethoxyacetoitril zu den entsprechenden Diaminen in Essigsäure zugegeben (Schema 45). Weder bei den ungesättigten, noch bei den gesättigten Diaminen kommt es trotz Variation der Reaktionsbedingungen zum Umsatz.



**Schema 45.** Synthese von Diaminen und Diethoxyacetoitril zu **113**.

1,3-Dibenzyl-2-cyano-2,3-dihydroimidazol **114** wird in ausgezeichneter Ausbeute analog Perillo et. al.,<sup>151</sup> durch die Reaktion von 1,3-Dibenzylimidazoliumbromid **79H** mit Kaliumcyanid geträgert auf Aluminiumoxid<sup>152</sup> in trockenem Dichlormethan, hergestellt (Schema 46).

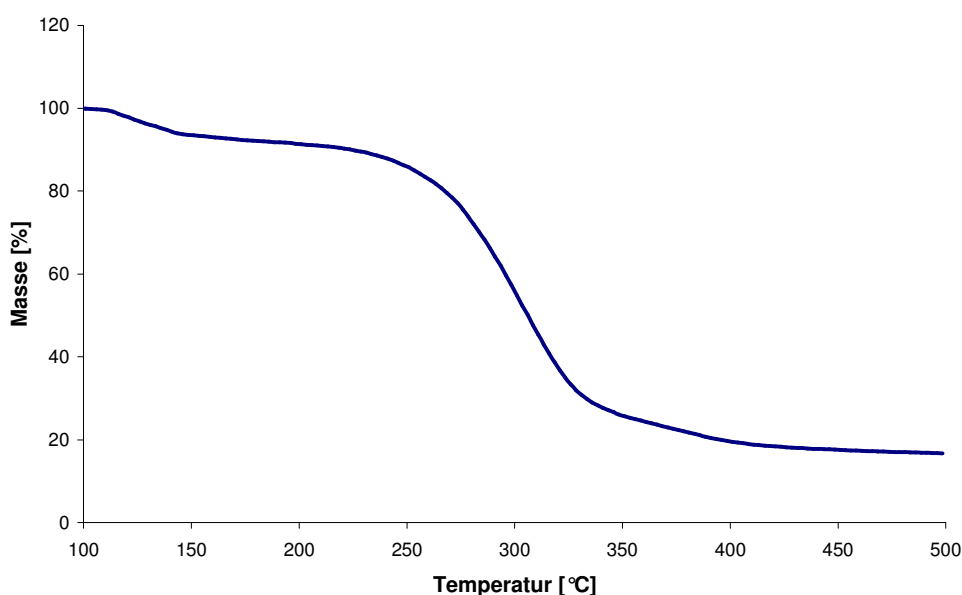


**Schema 46.** Synthese des Cyanidaddukts **114**.

Um die mögliche Carbenbildung zu bestätigen, wird diese Verbindung, gleich wie **110** einer thermogravimetrischen Analyse unterzogen (Abbildung 32). Das Cyanoaddukt beginnt sich bei 107 °C langsam zu zersetzen. In dem TGA Experiment

## Thermische Eliminierung von HCN

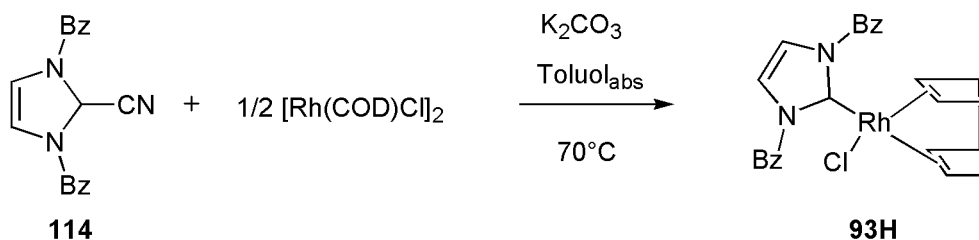
zeigt sich zwischen 107 und 218 °C ein Massenverlust von 9.4 %. Dieser korreliert mit dem theoretischen % Massenverlust von HCN von Komponente **114** (9.8 %). Die Carbenbildung bestätigt sich weiters durch massenspektroskopische Analysen. In dem Bereich von 107-218 °C zeigt sich ein Ionenstrom mit der molekularen Masse von 27 amu, welcher auf Hydrogencyanid ( $M_w = 27$  amu) zurück zuführen ist.



**Abbildung 32.** Thermogravimetrische Analyse von **114** als Funktion der Zeit.

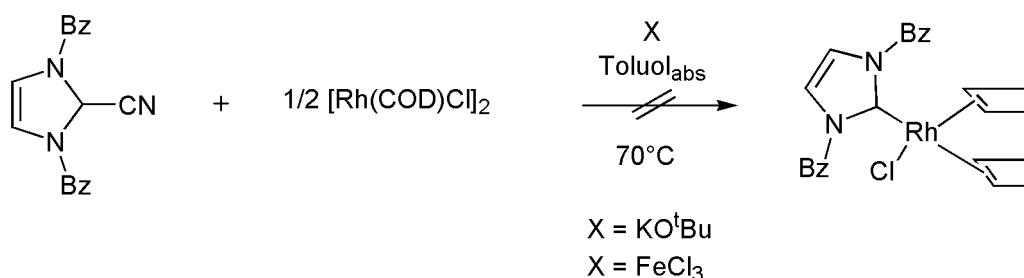
Trotz dieser erfolgsversprechenden Ergebnisse, kommt es bei dem Versuch das Cyanoaddukt mit  $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$  bei leicht erhöhten Temperaturen in Toluol umzusetzen, zu unzufriedenstellenden Resultaten. Es bildet sich immer das entsprechende Imidazoliumsalz zurück. Hydrogencyanid ist eine schwache Säure ( $\text{p}K_a = 9.2 - 9.3$ ) und kann somit leicht ein freies N-heterozyklisches Carbenintermediat ( $\text{p}K_a = 20 - 24$ ) protonieren und ein Formamidiniumsalz ausbilden. Die Neutralisation von HCN während der Carbenbildung gelingt mit einem großen Überschuss an Kaliumkarbonat (Schema 47). Auf diese Weise kann nun tatsächlich der Rhodium-NHC Komplex **93H** in ausgezeichneten Ausbeuten erhalten werden.

## Thermische Eliminierung von HCN



**Schema 47.** Synthese des Rh-Komplexes **93H** unter thermischer Zersetzung von **114**.

Kaliumkarbonat spielt in diesem Fall der Carbenbildung eine doppelte Rolle. Einerseits neutralisiert es ganz einfach durch Säure-Base-Reaktion das gebildete HCN und andererseits deprotoniert es alternativ dazu das 2-Cyanoimidazol und stabilisiert die dadurch gebildete carbanionische Spezies durch Resonanz mit der Nitrilgruppe. Diese letzt genannte Spezies kann sich schnell unter Ausbildung des NHCs und Freisetzung des Cyanidions zersetzen. Versuche das HCN durch Zugabe von stärkeren Basen wie  $\text{KO}^t\text{Bu}$  zu neutralisieren, ergeben keinen positiven Effekt. Weiters ist es ebenfalls nicht möglich HCN durch Zusetzung von Komplexierungsreagenzien wie  $\text{FeCl}_3$  abzufangen (Schema 48).



**Schema 48.** Abfangen der freiwerdenden Blausäure durch das Komplexierungsreagenz  $\text{FeCl}_3$  oder der Base  $\text{KO}^t\text{Bu}$ .

## 6. Synthese von NHC-Metall Komplexen mit Kaliumkarbonat als Deprotonierungsreagenz

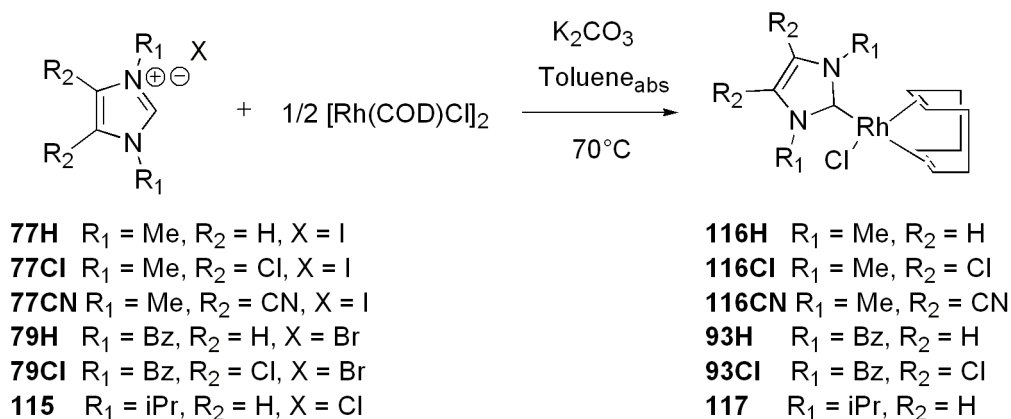
Auf Grund der oben beschriebenen Effekte, welche Kaliumkarbonat in der NHC-Komplexbildung zeigt, wird entschieden Modellreaktionen von einfachen Formamidiniumsalzen und Kaliumkarbonat genauer zu erforschen.

Wie bereits in Kapitel 1.2.1. beschrieben liegt der  $pK_a$  Wert von 1*H*-Imidazol-2-ylidenen bei  $> 20$ . Der  $pK_a$  von Kaliumkarbonat (10.25) liegt weit unter diesen Werten und somit ist diese Base als nicht brauchbar für die Generierung von N-heterozyklischen Carbenen angesehen worden. Vor kurzem sind zwei Publikationen erschienen, welche sich mit der Deprotonierung von NHC Vorläufers mit Kaliumkarbonat beschäftigen. You et. al. berichtet über die Bildung von Dimeren nach Zugabe von  $K_2CO_3$  zu Triazoliumsalzen.<sup>153</sup> Weiters meldet Kotschy et. al. unter strikt inerten Bedingungen die Synthese von quinoidalem Tetrazin durch Reaktion von anorganischem Karbonat mit einer Mischung aus Dipyrazolyltetrazin und einem Imidazoliumsalz. Er weist auf die Carbenbildung als möglichen Mechanismus zur Ausbildung dieser faszinierenden Verbindungsklasse hin.<sup>154</sup> Weiters zeigen wenige andere Publikationen die Verwendung von Karbonaten in der Synthese von NHC-Metallkomplexen auf.<sup>155</sup> Trotzdem sei zu erwähnen, dass in allen in der Literatur beschriebenen Protokollen schlechte Ausbeuten, enge Auswahl an Liganden und signifikante Zersetzung der Imidazoliumsalze zu Formamidinderivaten und korrespondierenden Aminen, erwähnt wird.

In unserem ersten Versuch wird 1,3-Dimethylimidazoliumsalz **77H** mit  $[Rh(COD)Cl]_2$  unter leicht erhöhter Temperatur in Toluol in Gegenwart eines großen Überschusses

## Deprotonierung mittels Kaliumkarbonat

an Kaliumkarbonat umgesetzt. Der dazugehörige Rh-NHC Komplex **116H** wird in quantitativer Ausbeute erhalten (Schema 49).



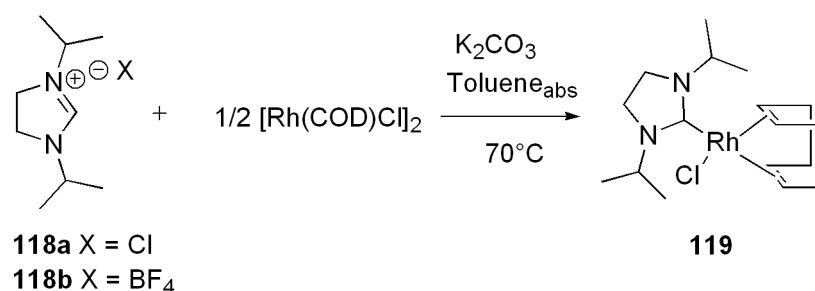
**Schema 49.** Synthese von Rhodium *1H*-Imidazol-2-yliden Komplexen über die K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Route.

Auf Grund dieser überraschenden Ergebnisse wird nun versucht die Bandbreite dieser Reaktion auszutesten. Dazu wird eine Serie von NHC Vorläufern mit [Rh(COD)Cl]<sub>2</sub> und K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> umgesetzt (Tabelle 11). Die Reaktionsrate weist einen klaren Zusammenhang mit der Länge der Alkyl-/Arylreste, welche am Stickstoff des Imidazoliumrings hängen, auf. Um 100 %ige Ausbeute des entsprechenden Komplexes zu erhalten, zeigt sich mit zunehmendem sterischen Anspruch ein markanter Anstieg in der Reaktionszeit (**77H**, **79H**, **115**; Tabelle 11). Weitere Experimente bringen ebenfalls zum Ausdruck, dass die Substituenten im Carbenrückgrad einen beachtlichen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit mit sich bringen. Reaktanden basierend auf das *N,N'*-Dimethylimidazoliumsystem sind alle sehr effizient und die Rh-Komplexe von **77Cl** und **77CN** können in quantitativer Ausbeute bereits nach 2 Stunden bei einer Temperatur von 70 °C isoliert werden (Tabelle 11). Am Beispiel der *N,N'*-Dibenzylimidazoliumsalze **79Cl** und **79H** kann

## Deprotonierung mittels Kaliumkarbonat

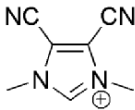
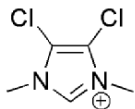
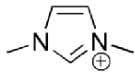
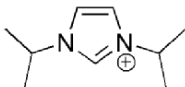
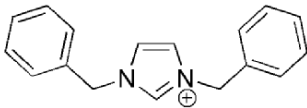
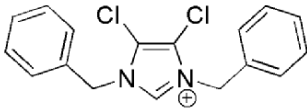
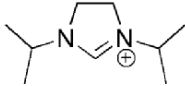
zusätzlich demonstriert werden, dass die Reaktionszeit durch Akzeptorsubstitution in der 4 und 5 Position des Imidazoliumsalzes drastisch herunter gesetzt wird. In diesen Fällen braucht es zwischen 5 und 2 Stunden, um Komplex **93H** und **93Cl** in quantitativer Ausbeute zu erhalten (Tabelle 1).

Um die Grenzen dieses Systems weiter auszutesten, wird Imidazolidiniumsalz **118a** herangezogen. Dieses weist jedoch eine drastisch langsamere Umsatzgeschwindigkeit auf und selbst nach 18 Stunden bei 70 °C kann Komplex **119** nur in einer Ausbeute von 40 % isoliert werden (Schema 50). Der Austausch des Gegenions von Chlorid zum nicht koordinierenden Anion Tetrafluoroborat (**118b**) bringt ebenfalls keine Verbesserung.



**Schema 50.** Synthese von Rhodium *1H*-Imidazolidin-2-yliden Komplex **119** über die K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Route.

## Deprotonierung mittels Kaliumkarbonat

		Reaktionszeit [h] at 70°C	Reaktionszeit [h] at RT	Komplexausbeute [%]
77CN		< 2	24	100
77Cl		< 2	24	100
77H		2	> 24	100
115		3	-	100
79H		5	-	100
79Cl		2	-	100
118		18	-	40

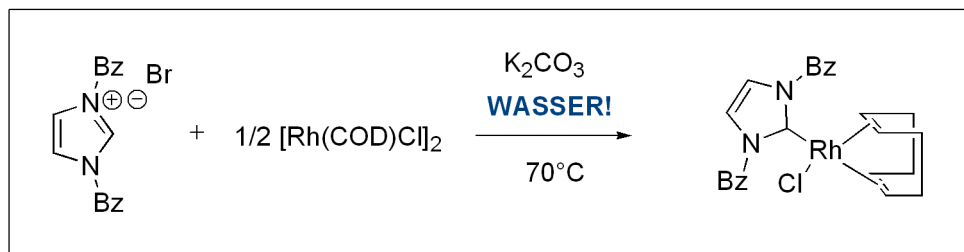
**Tabelle 11.** Reaktionsraten und Komplexausbeuten von Imidazolium- und Imidazolidiniumsalzen.

Um weitere Möglichkeiten dieses faszinierenden Systems auszuschöpfen, wird die Reaktion in dem billigsten und umweltfreundlichsten Medium – Wasser – durchgeführt. Erstaunlicherweise erfolgt im heterogenen Reaktionsgemisch unter leicht erhöhten Temperaturen die Modellreaktion mit 1,3-Dibenzylimidazoliumbromid



## Deprotonierung mittels Kaliumkarbonat

**79H** (Schema 51). Selbst ohne inerte Bedingungen kann nach 20 Stunden 100 % Ausbeute von **93H** isoliert werden.



**Schema 51.** Synthese des Rhodium *1H*-Imidazol-2-yliden Komplexes über die K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Route in Wasser.

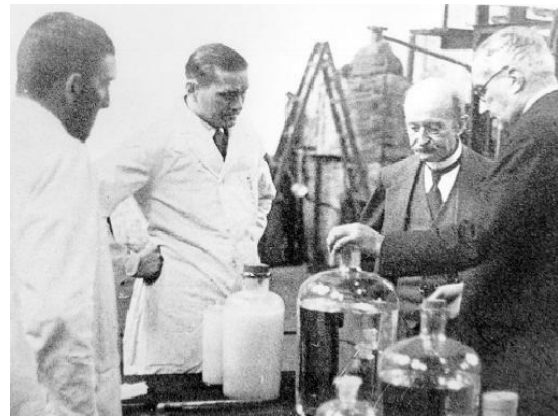
Unter diesen wässrigen Reaktionsbedingungen ist es auszuschließen, dass die Komplexierung über ein freies Carben läuft. Durch die Carbonatzugabe in Wasser entsteht durch Säure-Base-Wirkung eine nicht zu vernachlässigende Hydroxidionenkonzentration. Eine mögliche mechanistische Vorstellung zu RhCl(COD)(NHC) Komplexen ist die Ausbildung eines  $\mu$ -(OH) überbrücken Rhodiumdimers<sup>156</sup> [Rh(COD)(OH)]<sub>2</sub>, welches für die Deprotonierung des Imidazoliumsalzes und die darauffolgende Koordination des Carbens verantwortlich ist.

## 7. Katalyse

Um die  $\text{RhCl}(\text{COD})(\text{NHC})$  und  $\text{RhCl}(\text{CO})_2(\text{NHC})$  Komplexe auf ihre Anwendung zu testen, werden sie im Folgenden in ausgewählten Katalysereaktionen – Hydroformylierungs-, Hydroaminomethylierungs- und Wassergasshift-Reaktion – eingesetzt.

### 7.1. Hydroformylierung

Die Hydroformylierung ist 1938 von Otto Roelen entwickelt worden und dient zunächst der großtechnischen Synthese von Waschmittelalkoholen. Das Prinzip der Reaktion besteht darin mit Hilfe eines homogenen Übergangsmetallkatalysators Aldehyde aus Olefinen, Wasserstoff und

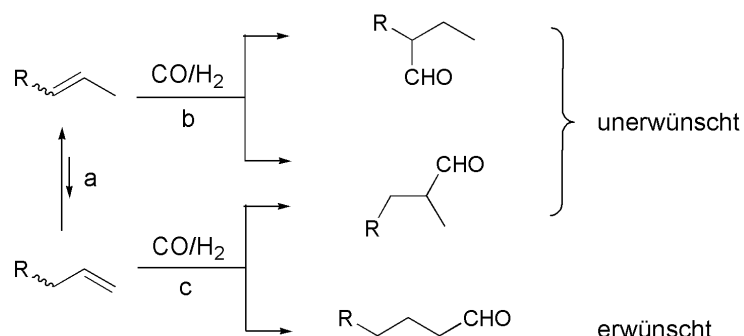


*Otto Roelen*  
1897-1993

Kohlenmonoxid zu synthetisieren. Die primär entstehenden Aldehyde werden nahezu komplett weiterverarbeitet. Im Bereich der Industriechemikalien sind die Folgeprodukte vor allem Alkohole, Karbonsäuren und Aldolprodukte, welche zusammengefasst auch als „Oxo-Produkte“ bezeichnet werden. Deren Produktion gehört mit einem Volumen  $> 7$  Mio Tonnen pro Jahr zu den bedeutendsten industriellen homogenkatalysierten Prozessen. Mit etwa drei Viertel der Gesamtkapazität nimmt die Umsetzung von Propylen zu *n*-Butanal eine führende Rolle ein. Am Beginn der Entwicklungen sind Cobalt-Katalysatoren zum Einsatz gekommen. Später findet Wilkinson et. al., dass auch Rhodiumkomplexe als sehr effiziente Katalysatoren fungieren können.<sup>157</sup> Eines der Hauptprobleme in der

## Hydroformylierung

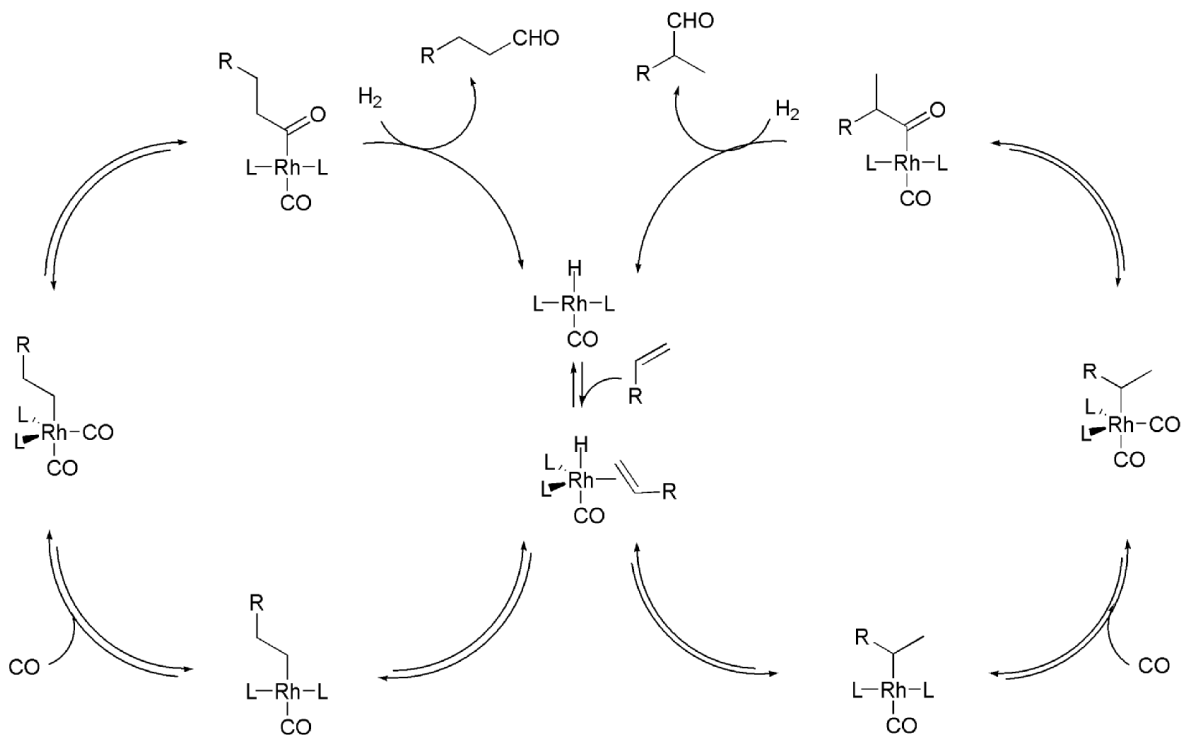
Hydroformylierung und in der homogenen Katalyse allgemein, stellt die Abtrennung und Wiederverwendung des Katalysators dar. Meist folgt nach der Reaktion die destillative Abtrennung der Reaktionsprodukte. Diese kann jedoch nur bei niedrigen Temperaturen oder thermisch stabilen Katalysatoren angewandt werden. In den 80er Jahren wird der Prozess der Hydroformylierung von Propylen verbessert und das Einphasensystem zu einem zweiphasigen weiterentwickelt. Dies stellt einen Meilenstein in der Geschichte der Homogenkatalyse dar, weil dadurch die Rückgewinnung des wertvollen Rhodiums stark vereinfacht wird. Das Metall wird mit Triphenylphosphansulfonat (TPPTS) komplexiert und erhält somit hydrophile Eigenschaften. Die Katalysereaktion findet infolge dessen in der wässrigen Phase statt. Im Laufe der Reaktion kommt es zu einer spontanen Phasenabscheidung, welche die organische von der wässrigen Phase trennt. Die wässrige Phase, welche den Katalysator beinhaltet, kann nun sehr einfach wieder dem Reaktor zugeführt werden. Dieses Prinzip wird in dem Ruhrchemie/Rhône-Poulenc Prozess angewendet.<sup>158</sup> Das dabei gewonnene *n*-Butanal ist Ausgangsstoff für den Weichmacheralkohol 2-Ethylhexanol.



**Schema 52.** Selektive Hydroformylierung interner Olefine zu linearen Aldehyden: a) Isomerisierung, b) Hydroformylierung internes Olefin, c) Hydroformylierung terminales Olefin.

## Hydroformylierung

Aus ökonomischer Sicht sind interne Olefine oder Mischungen verschiedener Olefine als Startmaterialien für Weichmacheralkohole geeignet. Lineare Alkohole sind auf Grund ihrer physikalischen Eigenschaften besonders bevorzugt. Die selektive Hydroformylierung von internen Olefinen zu linearen Aldehyden ist nicht trivial (Schema 52). Deshalb ist es nötig Systeme zu entwickeln, welche in der Lage sind verschiedene interne und terminale Olefine bzw. deren Mischungen in exzellenten Selektivitäten zu hydroformylieren (Schema 53).

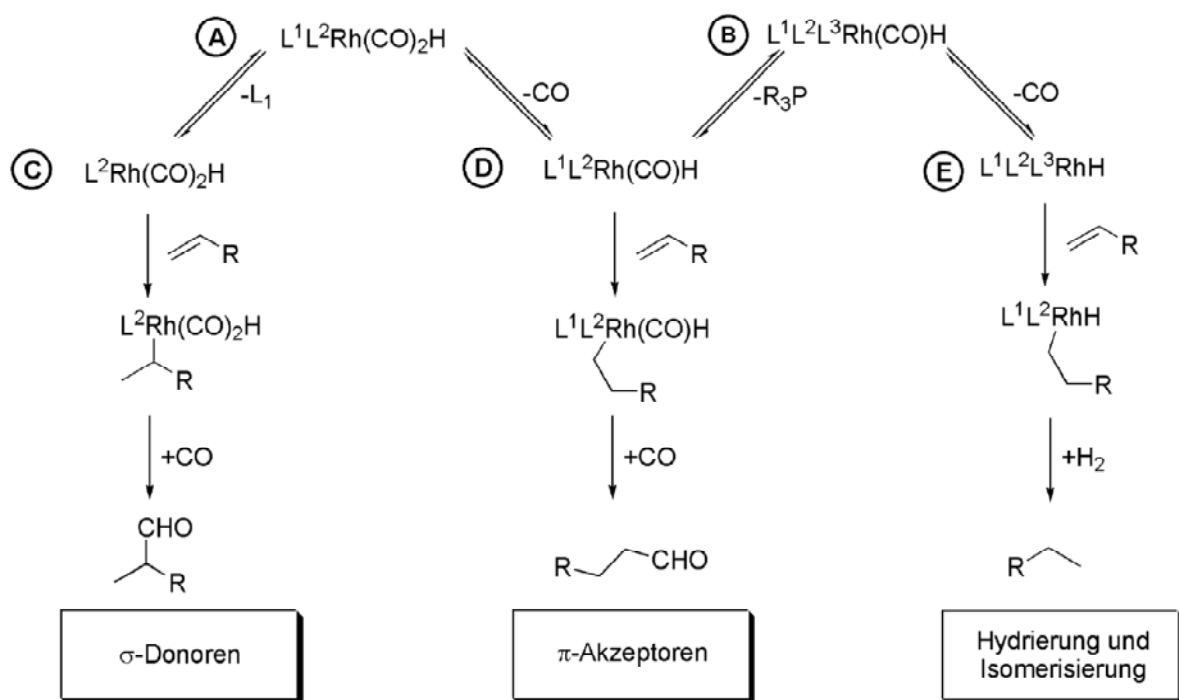


**Schema 53.** Katalysezyklus der Rh katalysierten Hydroformylierung.

Zu welchem Verhältnis von verzweigtem zu linearem Aldehydisomer es im Laufe der Katalyse kommt, kann auf Grund des klassischen Hydroformylierungsmechanismus erklärt werden. Je basischer der Ligand, desto höher ist die Ladungsdichte am Metall

## Hydroformylierung

und es kommt zu einer stärkeren Rückbindung zum CO-Liganden. Liganden mit geringerer Basenstärke, jedoch mit höherem  $\pi$ -Akzeptoranteil ziehen die Elektronendichte vom Metall weg und schwächen die Metall-Carbonyl-Bindung. Aus diesem Grund bilden Liganden mit höherer Basenstärke stabilere Carbonylkomplexe als Liganden mit niedrigerer Basenstärke. Folglich stehen mehrere Carbonylkomplexe unter CO/H<sub>2</sub> Druck im Gleichgewicht (Schema 54).



**Schema 54.** Gleichgewicht in der Hydroformylierung.

Abhängig von der Basenstärke kommt es zu unterschiedlichen Konzentrationen von Komplex **A** und **B** in Lösung. Auf Grund der stärkeren Stabilisierung der Rh-CO Bindung liegen basische Liganden in der Form von Komplex **A** vor, währenddessen bevorzugen schwach basische Liganden die Form von Komplex **B**. **D** wird als Folge einer schwachen Rh-CO Bindung und Abspaltung eines CO-Liganden leicht gebildet. Da noch sterisch anspruchsvolle Liganden am Rh-Zentrum koordiniert sind, zeigt

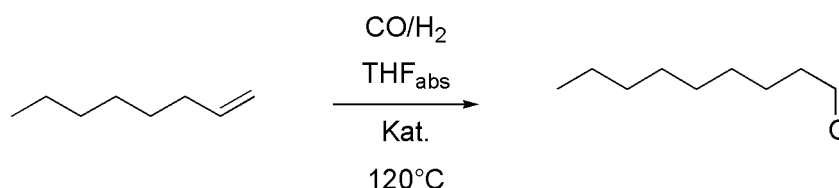
## Hydroformylierung

dieser Komplex somit eine höhere Selektivität zu linearen Aldehyden. Andererseits dissoziiert von Komplex **A** L leichter als CO, da Carbonylliganden sehr stark an das Metallzentrum gebunden sind. Somit liegt ein sterisch weniger anspruchsvoller Komplex **C** vor, welcher die Bildung eines verzweigten Aldehydes begünstigt.<sup>159</sup>

Nicht nur Selektivität sondern auch Aktivität des Katalysators wird durch die elektronischen Eigenschaften der Liganden beeinflusst. Der destabilisierte Komplex mit schwach basischen Liganden erlaubt die Abspaltung von CO viel leichter. Folglich wird eine größere Menge an aktiver Spezies freigesetzt.

N-heterozyklische Carbene gehören zu den stärksten  $\sigma$ -Donorliganden mit einem extrem niederen Anteil an  $\pi$ -Rückbindung. Katalysatoren, welche N-heterozyklische Carbene beinhalten, sind in der Hydroformylierung von mehreren Wissenschaftsgruppen erprobt.<sup>160</sup> Die katalytische Aktivität der während dieser Arbeit synthetisierten neuen NHC-Ligandkomplexe wird in der Hydroformylierung für 1-Octen in Tabelle 12 und für 2-Penten in Tabelle 13 aufgezeigt. Vergleichskatalysator ist  $\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{acac})$ . 1-Octen wird als Startmaterial herangezogen, um die generelle Aktivität der Katalysatoren zu testen. Bei der Katalyse von 2-Penten zu Hexanal kann speziell auf die Isomerisierungseigenschaften der Katalysatoren eingegangen werden.

### 7.1.1. Hydroformylierung von 1-Octen



**Schema 55.** Hydroformylierung von 1-Octen zu Nonanal.

In Tabelle 12 werden die Katalyseergebnisse der Hydroformylierung von 1-Octen zu Nonanal (Schema 55) aufgelistet.

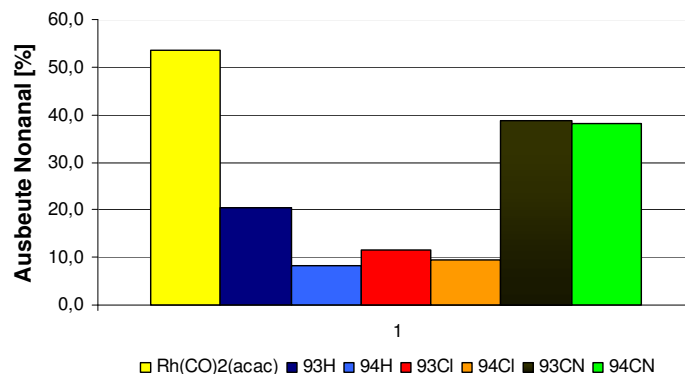
Katalysator	Ausbeute [%]	Umsatz [%]	Selektivität [%]	TON	TOF [h <sup>-1</sup> ]
<b>Rh(CO)<sub>2</sub>(acac)</b>	53,4	99	34	3282	159
<b>93H</b>	20,5	98	43	1260	53
<b>94H</b>	8,2	96	61	505	21
<b>93Cl</b>	11,5	97	51	708	30
<b>94Cl</b>	9,4	97	59	578	24
<b>93CN</b>	38,6	99	38	2372	100
<b>94CN</b>	38,2	98	38	2349	99

**Tabelle 12.** Hydroformylierung von 1-Octen: Katalysatormenge 3,255 μmol. Synthesegas (CO/H<sub>2</sub> = 1/1) 20 bar, Reaktionstemperatur 100 °C, Reaktionszeit 24 h, Ausbeute bezogen auf *n/iso*-Nonanal Gemisch, Umsatz bezogen auf 1-Octen, Selektivität bezogen auf *n*-Nonanal.

Bis zu den ersten 4 Stunden zeigt sich durch Reaktionsverlaufskontrollexperimente, dass alle Katalysatoren eine höhere *n*-Selektivität als der Vergleichskatalysator Rh(CO)<sub>2</sub>(acac) aufweisen. Bei Rh(CO)<sub>2</sub>(acac) zeigt sich eine *n*-Selektivität von ca. 50 %, im Gegensatz dazu weisen die Rh-NHC-Komplexe ca. 70 % auf. Diese guten Ergebnisse sinken jedoch drastisch bei weiterem Reaktionsverlauf und steigendem Umsatz. Am schlechtesten schneidet in dieser Reihe **93CN** ab, gefolgt von **93H**. **93Cl** präsentiert nach 24 h die höchste *n*-Selektivität von ca. 60 %. Nach nahezu

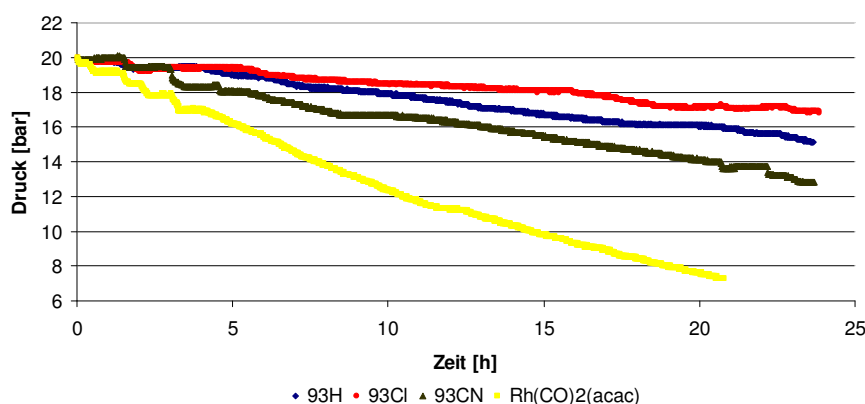
## Hydroformylierung

quantitativem Umsatz des Alkens ist bei allen Katalysatoren eine Aldehydausbeute unter 50 % erkennbar. Dabei zeigt jedoch **93CN** die besten Werte von 38 % und liegt dabei dem  $\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{acac})$  mit 53 % am nächsten (Abbildung 33).



**Abbildung 33.** Ausbeute von Nonanal.

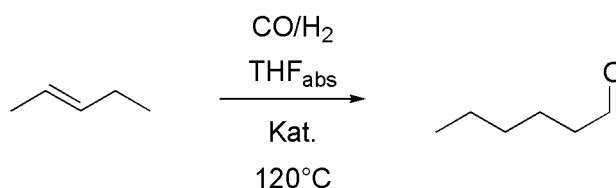
Weiters kann man an Hand dieser Ergebnisse aufzeigen, dass sich kein merkbarer Unterschied bei  $\text{RhCl}(\text{COD})(\text{NHC})$  **93** und  $\text{RhCl}(\text{CO})_2(\text{NHC})$  **94** Komplexen ergibt. Die Reaktionsgeschwindigkeit kann mittels einer Zeit-Druck-Kurve (Abbildung 34) ermittelt werden. Dadurch ist ableitbar, dass  $\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{acac})$  die steilste Kurve angibt und somit fast 3 Mal so schnell reagiert wie alle anderen hier beschriebenen Katalysatoren. Eine leichte Steigerung ist von **93Cl** zu **93H** zu **93CN** erkennbar. Weiters reagieren die  $\text{RhCl}(\text{CO})_2(\text{NHC})$  Komplexe **94** etwas schneller als die  $\text{RhCl}(\text{COD})(\text{NHC})$  Komplexe **93**.



**Abbildung 34.** Zeit-Druck-Kurve der Hydroformylierung von 1-Octen zu Nonanal mit  $\text{RhCl}(\text{COD})(\text{NHC})$  Katalysatoren **93**.



### 7.1.2. Hydroformylierung von 2-Penten



**Schema 56.** Hydroformylierung von 2-Penten zu Hexanal.

Im Gegensatz zur Hydroformylierung von 1-Octen zeigt sich bei der Reaktion von 2-Penten zu Hexanal (Schema 56) bezogen auf die *n*-Selektivität überhaupt kein Unterschied der neuen Katalysatoren gegenüber Rh(CO)<sub>2</sub>(acac) (Tabelle 13).

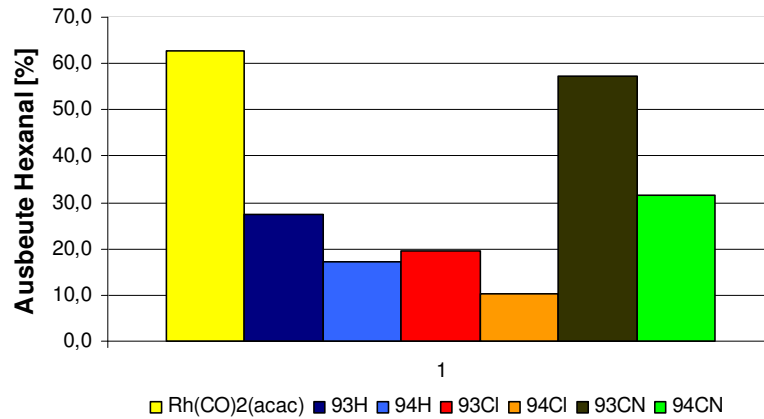
Katalysator	Ausbeute [%]	Selektivität [%]	TON	TOF [h <sup>-1</sup> ]
<b>Rh(CO)<sub>2</sub>(acac)</b>	62,8	41	1909	81
<b>93H</b>	27,3	41	830	35
<b>94H</b>	17,2	39	523	22
<b>93Cl</b>	19,7	41	599	25
<b>94Cl</b>	10,3	41	313	13
<b>93CN</b>	57,3	41	1742	74
<b>94CN</b>	31,4	41	955	40

**Tabelle 13.** Hydroformylierung von 2-Penten: Katalysatormenge 6,582 μmol, Synthesegas (CO/H<sub>2</sub> = 1/1) 20 bar, Reaktionstemperatur 120 °C, Reaktionszeit 24 h, Ausbeute bezogen auf *n/iso*-Hexanal Gemisch, Selektivität bezogen auf *n*-Hexanal.

Verfolgt man die Selektivität mit zunehmender Reaktionszeit, stellt man fest, dass sie konstant bleibt. Die Ausbeute hingegen ist bei den neuen Katalysatoren deutlich schlechter als bei dem Rh-Vergleichskomplex. Stellt man jedoch die RhCl(COD)(NHC) **93** und RhCl(CO)<sub>2</sub>(NHC) Komplexe **94** gegenüber, ist nahezu eine

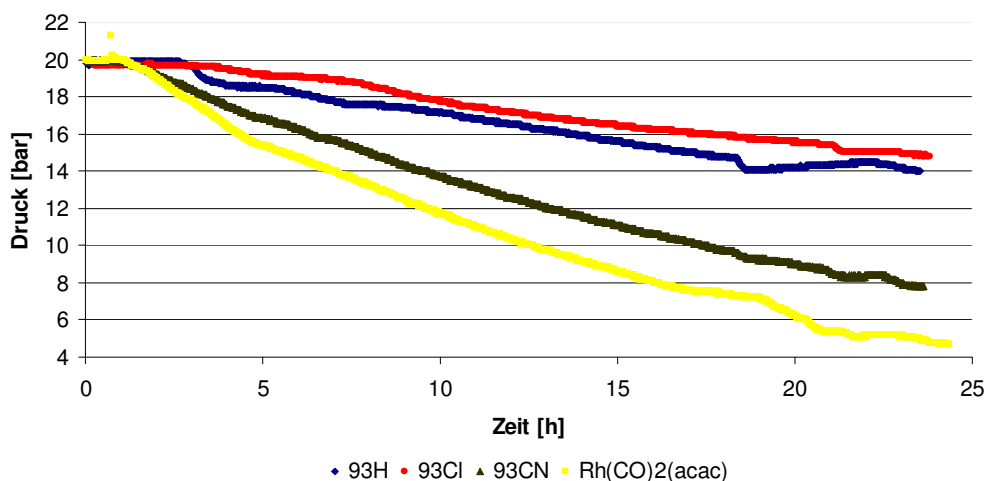
## Hydroformylierung

Verdopplung der Ausbeute im Fall von  $\text{RhCl}(\text{CO})_2(\text{NHC})$  **94** im Gegensatz zu  $\text{RhCl}(\text{COD})(\text{NHC})$  **93** erkennbar (Abbildung 35).



**Abbildung 35.** Ausbeute von Hexanal.

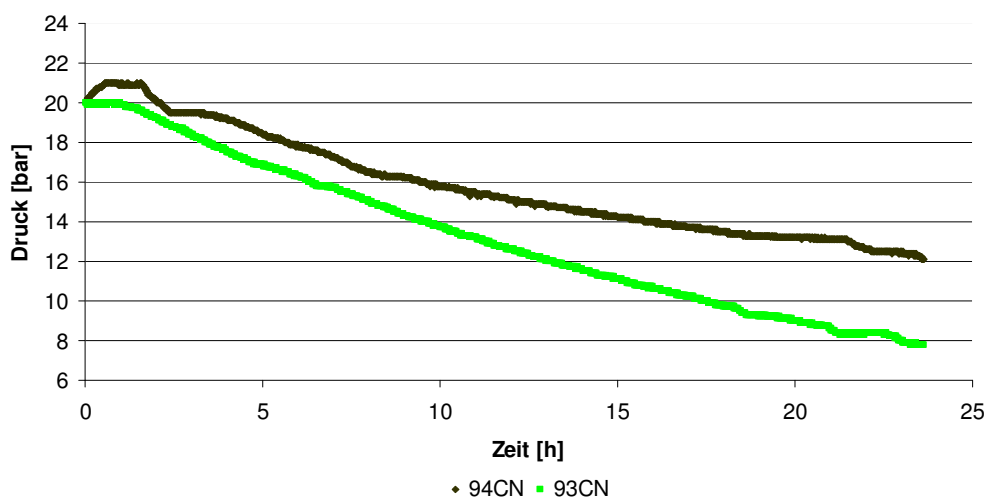
Die Reaktionsgeschwindigkeit kann gleich wie zuvor beschrieben mittels einer Zeit-Druck-Kurve (Abbildung 36, Abbildung 37) ermittelt werden. Dadurch ist ebenfalls ableitbar, dass  $\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{acac})$  die steilste Kurve aufzeigt und somit fast doppelt so schnell reagiert wie alle anderen hier beschriebenen Katalysatoren (Abbildung 36).



**Abbildung 36.** Zeit-Druck-Kurve der Hydroformylierung von 2-Penten zu Hexanal mit  $\text{RhCl}(\text{COD})(\text{NHC})$  Katalysatoren **93**.

## Hydroformylierung

Beinahe annähernde Ergebnisse bezogen auf die Reaktionsgeschwindigkeit des Vergleichskatalysators liefert Komplex **94CN**. Die  $\text{RhCl}(\text{CO})_2(\text{NHC})$  Komplexe **94** reagieren bei der Hydroformylierung des internen Olefins 0.6 Mal langsamer verglichen mit den  $\text{RhCl}(\text{COD})(\text{NHC})$  Komplexen **93** (Abbildung 37).



**Abbildung 37.** Zeit-Druck-Kurve der Hydroformylierung von 2-Penten zu Hexanal mit Katalysator  $\text{RhCl}(\text{COD})(\text{NHC})$  **93CN** und  $\text{RhCl}(\text{CO})_2(\text{NHC})$  **94CN**.

## 7.2. Hydroaminomethylierung

### 7.2.1. Übergangsmetallkatalysierte Aminierung

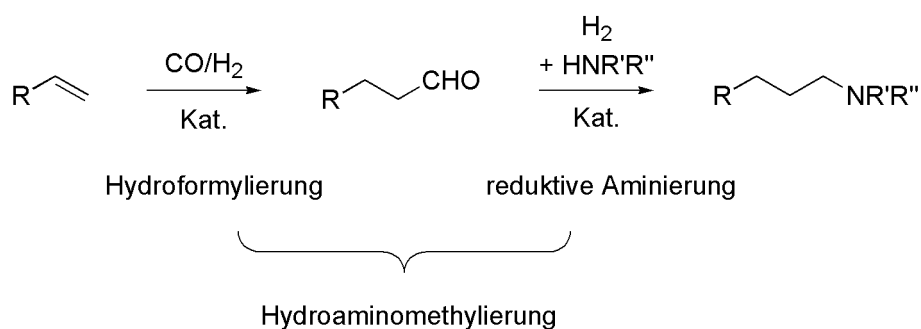
Wie wichtig und praktikabel die Aminierungsreaktion zur Erzeugung von verschiedenen substituierten Aminen ist, zeigen nicht nur Chemiker in der organischen Synthese, medizinischen und Naturstoff-Chemie, sondern auch die pharmazeutische und landwirtschaftliche Industrie. Dies hat in den letzten Jahrzehnten eine starke Weiterentwicklung der klassischen Methoden der Aminsynthese, basierend auf dem nukleophilen Angriff des Stickstoffs an einem elektrophilen Kohlenstoffzentrum, verlangt. Bei dieser Reaktion treten oft Schwierigkeiten in der Reaktionsdurchführung auf. Mangelnde Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen schränkt den Einsatz dieser Reaktion zusätzlich ein.<sup>161</sup>

Die ideale Synthese von Aminen und deren Derivaten soll die leichte Verfügbarkeit von Rohmaterialien und ein Minimum an Abfallprodukten beinhalten.<sup>162</sup> An Wichtigkeit in der großindustriellen Produktion gewinnt ebenfalls die Atomersparnis<sup>163</sup> und Atomeffizienz<sup>164</sup>. Diese sollte so hoch als möglich sein. Gleichzeitig sollte auch ein Minimum an Reaktionsschritten gewährleistet sein, um langwierige Aufarbeitungsprozesse, Lösungsmittel und Energie zu sparen. Aus diesem Grund bieten sich die Dominoreaktionen<sup>165,166f</sup> oder Multikomponentenreaktionen<sup>167</sup> an. Es gibt eine Vielzahl kürzlich entwickelter Aminierungsmethoden, zu welcher die Aminierung von Alkoholen, Hydrierung von Alkylcyaniden und reduktive Aminierungen von Carbonylverbindungen gehören. Wenn man diese Reaktionen jedoch genauer betrachtet, stellt man fest, dass die Ausgangsmaterialien meist sehr teuer sind und oft aus Alkenkohlenwasserstoffen, welche eine reaktive C-C Doppelbindung beinhalten, hergestellt werden. Eine Syntheseroute, welche Amine direkt aus entsprechenden Alkenen herstellen lässt,

## Hydroaminomethylierung

würde die Anzahl der nötigen verfahrenstechnischen Schritte minimieren, sowie Kosten und Energie sparen.

Aus ökonomischer und ökologischer Sicht ist man gezwungen neue, vielseitige und selektive Syntheserouten mit billigen Rohstoffen zu entwickeln. Ein exzellentes Beispiel, welches eine effiziente Synthese erlaubt, ist die Hydroaminierung<sup>162</sup> von Alkenen. Zusätzlich kommt es hierbei zu einer hundertprozentigen Atomnutzung.<sup>168</sup> Trotz erheblicher Fortschritte,<sup>169</sup> muss ein generelles Protokoll für die aliphatische, intermolekulare Olefinhydroaminierung entwickelt werden. Eine umweltfreundliche Eintopfsynthese von Aminen ausgehend von leicht zugänglichen Olefinen ist die sogenannte Hydroaminomethylierungsreaktion.<sup>170</sup> Diese Dominoreaktion<sup>166</sup> beinhaltet eine Hydroformylierung<sup>171,172</sup> eines Olefins zum entsprechenden Aldehyd mit anschließender Enamin- bzw. Iminbildung, gefolgt von dessen Hydrierung (Schema 57).



**Schema 57.** Hydroaminomethylierung: Hydroformylierung gefolgt von reduktiver Aminierung.

### 7.2.2. Geschichtlicher Hintergrund der Hydroaminomethylierung

Die Hydroaminomethylierung ist 1943 von Walter Reppe bei der BASF entwickelt worden.<sup>173</sup> Eisencarbonyle wie  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ,  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  etc. werden als Katalysatorvorläufer alleine oder in Verbindung mit anderen Metallen unter harten Reaktionsbedingungen (bis 390 °C und 950 bar) eingesetzt.<sup>174</sup> Wenn  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  in Kombination mit  $\text{Rh}_2\text{O}_3$  in der Reaktion von Cyclohexan mit Pyrrolidin unter relativ milden



*Walter J. Reppe*  
1892-1969

Bedingungen (170 °C, 140 bar)<sup>175</sup> verwendet wird, erreicht man Ausbeuten von bis zu 93 %. Trotzdem sei zu erwähnen, dass in den oben genannten Reaktionen eine stöchiometrische Menge an Katalysator eingesetzt werden muss, da sich inaktives Eisenkarbonat bildet. Dies hat eine Verringerung der Turnoverzahl zur Folge. Auf Grund dieser Nachteile wird Eisen gegen Cobalt ersetzt, welches zu dieser Zeit als effizienter Hydroformylierungskatalysator bekannt gewesen ist. Die Hydroaminomethylierung von Ethylen mit Syngas und Ammoniak zu Di-*n*-propylamin katalysiert durch  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  hat jedoch ebenfalls unter drastischen Bedingungen (170-270 °C, 450-750 bar) durchgeführt werden müssen.<sup>176</sup> Setzt man Phosphan modifizierte Kobalt Katalysatoren  $\text{Co}_2(\text{CO})_8\text{-PBU}_3$  ein, kann man interessanter Weise die Reaktion bei niederem Druck (70-130 bar), jedoch unter Bildung großer Mengen Nebenprodukte, wie Formamide, Hydrierungsprodukte und Alkohole, durchführen. In folgedessen wird nach alternativen Katalysatoren gesucht und man stößt auf Rhodium. Bekannte Komplexe wie  $\text{Rh}_6(\text{CO})_{12}$ ,  $\text{Rh}(\text{acac})_3$ ,  $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ ,  $\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ ,  $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ ,  $\text{Rh}(\text{cod})\text{BPh}_4$  etc. werden somit bei 8-120 bar und 80-150 °C eingesetzt.<sup>177</sup> Da auf Rhodium basierende Katalysatorsysteme unter

## Hydroaminomethylierung

milden Reaktionsbedingungen arbeiten und gute Chemoselektivität gegenüber Aminen aufweisen, wird dieser Studie, bezogen auf die Synthese verschiedener sekundärer und tertiärer Amine, hohe Aufmerksamkeit geschenkt.

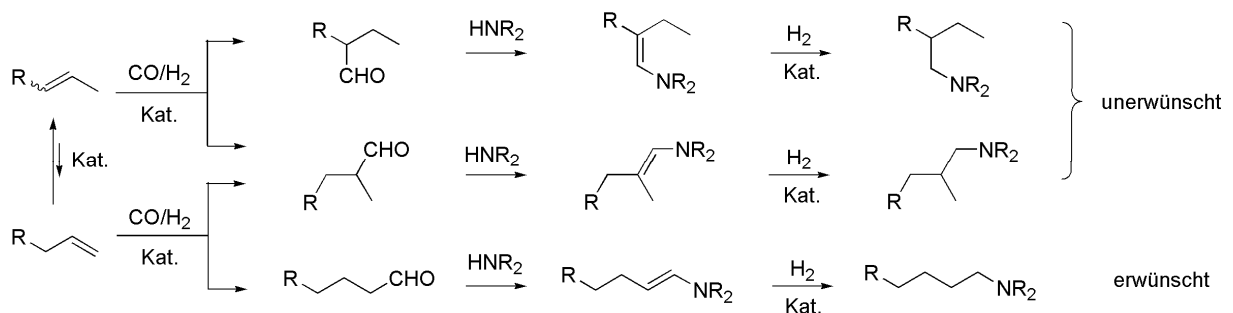
### **7.2.3. Selektive Hydroaminomethylierung von terminalen Olefinen**

Mit einer Produktion von einer Million Tonnen pro Jahr<sup>178</sup> sind aliphatische Amine neben wichtigen Bulk- und Feinchemikalien in der chemischen und pharmazeutischen Chemie<sup>179</sup> vertreten. Zum Beispiel sind niederaliphatische Amine von großem Interesse in der Produktion von Lösungsmitteln, Fein- und Agrochemikalien, pharmazeutischen Intermediaten und ebenfalls finden sie Anwendung in Vulkanisationsbeschleunigern. Weiters werden sie zur Synthese von Polymeren, wie Polyurethanen, eingesetzt. Industrielle Methoden zur Synthese linearer aliphatischer Amine sind die reduktive Aminierung des korrespondierenden Aldehydes und Hydrierung von Nitrilen. Beide lassen sich von terminalen Olefinen ableiten. Nichtsdestotrotz beinhaltet die Aminsynthese viele Schwierigkeiten, teure Startmaterialien, große Mengen an Nebenprodukten und Anwendung von Schutzgruppenchemie. Ein hierfür geeigneter effizienter und umweltfreundlicher Ausweg ist die bereits genannte Hydroaminomethylierung.

Die Anforderungen an den Katalysator um lineare Amine von internen Olefinen via Hydroaminomethylierung zu erhalten sind sehr hoch. Er muss eine Reihe von verschiedenen Aufgaben erfüllen. Zum einen muss die schnelle Isomerisierung zwischen internem und terminalem Olefin katalysieren werden. Aufgrund des thermodynamischen Gleichgewichts enthalten Mischungen im Allgemeinen < 5 % terminales Olefin. Meistens zeigt sich ein *n/iso* Verhältnis von 2:1 bis 6:1, welches Aminen eine große Schwierigkeit bereitet und zu verzweigten Produkten führt. Aus

## Hydroaminomethylierung

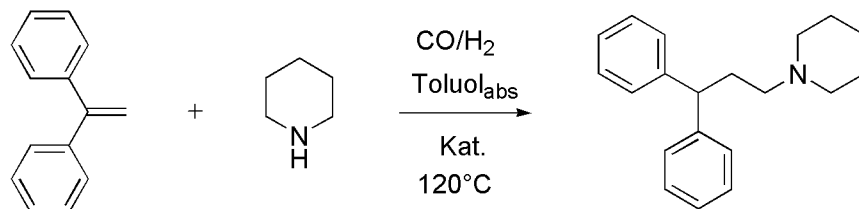
diesem Grund muss die Hydroformylierung des terminalen Olefins sehr viel schneller erfolgen, als die des internen, d. h. mit hoher *n*-Selektivität. Neben Untersuchungen in der Anwendung der Hydroaminomethylierung<sup>180</sup> hat die Arbeit von Eilbracht und seinen Mitarbeitern<sup>181</sup> einen sehr bedeutenden Einfluss. Im Allgemeinen verwendet er einfache Rhodiumsalze oder Rhodiumsalze in Kombination mit Triphenylphosphanen. Mit diesen Katalysatoren wird die unbefriedigende Regio- und Chemoselektivität beseitigt. Abschließend muss der Katalysator auch noch aktiv und selektiv in der geschwindigkeitsbestimmenden Hydrierung des Enamins bzw. Imins sein, um Aldol ähnliche Seitenreaktion zu vermeiden (Schema 58).



**Schema 58.** Selektive Hydroaminomethylierung von internen Olefinen.



## 7.2.4. Hydroaminomethylierung von 1,1-Diphenylethen und Piperidin zu Fenpipran



**Schema 59.** Hydromanimomethylierung von 1,1-Diphenylethen und Piperidin zu *N*-(3,3-Diphenylpropyl)piperidin.

Die Reaktion von 1,1-Diphenylethen mit Piperidin zu Fenpipran (Schema 59) wird nach literaturbekannten Reaktionsbedingungen durchgeführt.<sup>182</sup> Beim Suchen der besten Reaktionsbedingungen hat man bereits herausgefunden, dass der CO Druck im Gegensatz zum Wasserstoffdruck in der Hydroaminomethylierung eine große Rolle spielt. Mit zunehmendem CO-Druck kommt es zu einem kontinuierlichen Abfall in der Hydrierungsaktivität des Katalysators. Weiters ist bestätigt worden, dass die Reaktionstemperatur stark die Hydrierungsreaktion der Enamine beeinflusst. Bei 65 °C findet fast keine Hydrierung statt, wobei man die Möglichkeit erhält, direkt das Enamin aus dem Olefin zu gewinnen. Andererseits ist die Reaktion bei 95 °C bereits nach 6-12 Stunden mit exzellenten Ausbeuten abgeschlossen. Weiters ist auch das Lösungsmittel an dem Reaktionverlauf beteiligt und Toluol wird als das am besten geeignete gefunden. Da Rh-Carben-Komplexe sehr schnell in der Hydrierungsreaktion von *in situ* gebildeten Enaminen sind, spielt das aromatische Lösungsmittel eine wichtige Rolle, da es bekannter Weise an das Rhodiumzentrum angreift und somit die Hydrierungsreaktion etwas verlangsamt.<sup>183</sup> Weiters sei zu erwähnen, dass Rhodiumcarbenkomplexe einerseits hoch aktiv in der Hydrierung

## Hydroaminomethylierung

von *in situ* gebildetem Enamin sind, andererseits jedoch fast komplett die Hydrierung des Alkensubstrates unterdrücken. Um die Rate der Hydroformylierung des sterisch anspruchsvollen 1,1-Diphenylethen zu erhöhen und höhere Umsätze zu erzielen, wird die Reaktionstemperatur auf 125 °C und die Reaktionszeit auf 24 Stunden angehoben.<sup>184</sup> Die besten Ergebnisse wurden somit mit 0.1 mol% Katalysator, 10 bar CO Druck, 50 bar H<sub>2</sub> Druck, bei einer Temperatur von 125 °C und einer Reaktionszeit von 24 h erreicht.

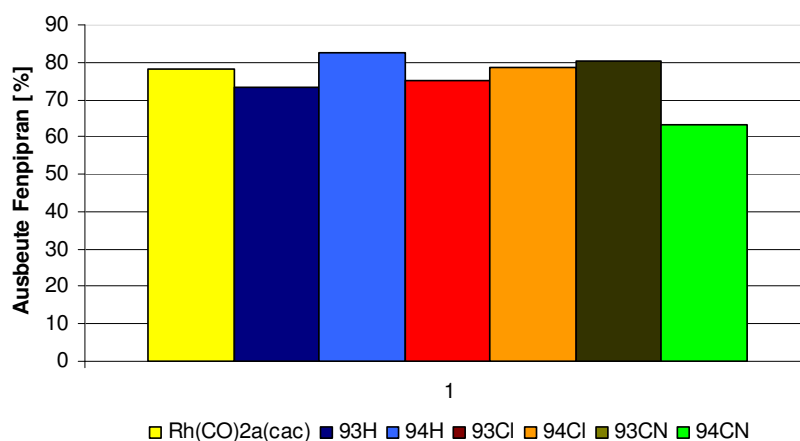
Die unter diesen Bedingungen erzielten Katalyseergebnisse der Hydroaminomethylierung von 1,1-Diphenylethen und Piperidin zu Fenpipran sind in Tabelle 14 aufgelistet.

Katalysator	Ausbeute [%]	Umsatz [%]	TON	TOF [h <sup>-1</sup> ]
<b>Rh(CO)<sub>2</sub>(acac)</b>	78	72	781	38
<b>93H</b>	73	68	731	31
<b>94H</b>	83	70	827	35
<b>93Cl</b>	75	71	749	32
<b>94Cl</b>	79	64	786	33
<b>93CN</b>	80	64	803	34
<b>94CN</b>	81	68	814	34
<b>93CN +HBF<sub>4</sub></b>	63	63	631	27

**Tabelle 14.** Hydroaminomethylierung von 1,1-Diphenylethylen und Piperidin zu Fenpipran: Katalysatormenge 0.01 mmol, CO = 10 bar, H<sub>2</sub> = 50 bar, Reaktionstemperatur 120 °C, Reaktionszeit 24 h, Ausbeute bezogen auf Fenpipran, Umsatz bezogen auf 1,1-Diphenylethylen.

## Hydroaminomethylierung

Es ist ersichtlich, dass alle neuen Rh-Katalysatoren eine zum Vergleichskatalysator  $\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{acac})$  ähnliche Aktivität aufweisen (Abbildung 38). **93H** liegt etwas unter den Erwartungen. **93CI** kommt dem Referenzsystem im Umsatz am nächsten und **93CN** zeigt sogar etwas höhere Werte auf.

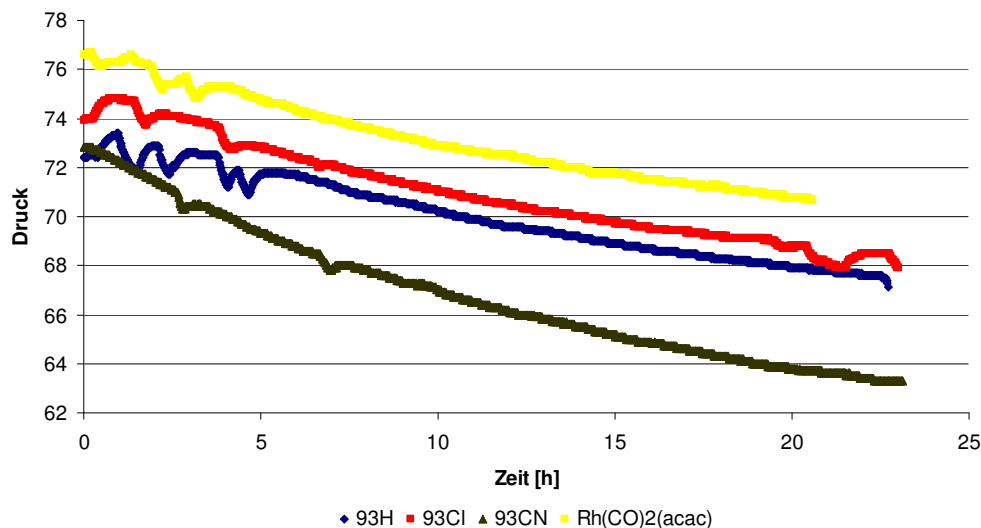


**Abbildung 38.** Ausbeute von Fenpipran.

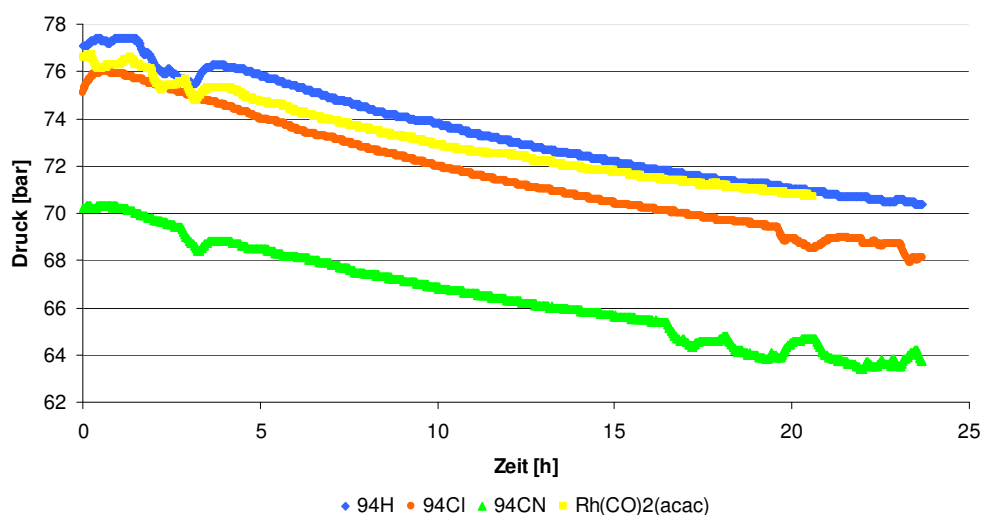
Weiters kann man an Hand dieser Ergebnisse nachvollziehen, dass sich ein leichter Unterschied bei  $\text{RhCl}(\text{COD})(\text{NHC})$  **93** und  $\text{RhCl}(\text{CO})_2(\text{NHC})$  Komplexen **94** ergibt. Bei den Carbonylkomplexen kommt es zu besseren Ausbeuten. Die Reaktionsgeschwindigkeit kann mittels einer Zeit-Druck-Kurve (Abbildung 39, Abbildung 40) ermittelt werden. Dadurch ist ableitbar, dass alle neuen Katalysatoren vergleichbare Werte mit  $\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{acac})$  aufzeigen. Zusätzlich ist eine Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Akzeptorstärke am NHC-Rückgrad erkennbar. Dadurch ist ableitbar, dass alle neuen Katalysatoren vergleichbare Werte mit  $\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{acac})$  aufzeigen. Zusätzlich ist eine Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Akzeptorstärke am NHC-Rückgrad erkennbar. Weiters reagieren die  $\text{RhCl}(\text{CO})_2(\text{NHC})$  Komplexe **94** etwas schneller als die  $\text{RhCl}(\text{COD})(\text{NHC})$  Komplexe **93**. Ein zusätzliches Experiment, wobei zu dem Reaktionsgemisch mit dem Katalysator **93CN** eine  $\text{HBF}_4$  Lösung in Ether zugegeben

## Hydroaminomethylierung

wird, welche laut Literatur<sup>182</sup> die Katalyse begünstigt, stellt sich in diesem speziellen Fall als Fehlschlag heraus und wird somit in keinen weiteren Experimenten zum Einsatz gebracht (Tabelle 14, letzter Eintrag).



**Abbildung 39.** Zeit-Druck-Kurve der Hydroaminomethylierung von 1,1-Diphenylethylen und Piperidin zu Fenpipran mit RhCl(COD)(NHC) Katalysatoren **93**.

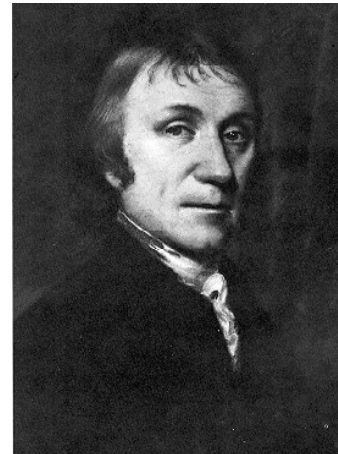


**Abbildung 40.** Zeit-Druck-Kurve der Hydroaminomethylierung von 1,1-Diphenylethylen und Piperidin zu Fenpipran mit RhCl(CO)2(NHC) Katalysatoren **94**.

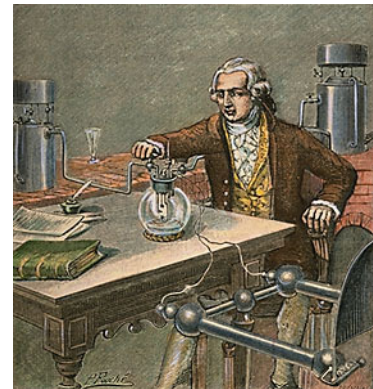
### 7.3. Wassergasshift-Reaktion

Wasserstoff ist 1766 vom englischen Chemiker und Physiker Henry Cavendish, als er mit Quecksilber und Säuren experimentierte, entdeckt worden. Genauere Analysen hat im Jahre 1783 der Franzose Antoine Laurent de Lavoisier vorgenommen. Unter anderem führt er zum ersten Mal die heute wohl bekannte Knallgasreaktion durch. Da sich zeigt, dass sich aus dem Gas Wasser erzeugen lässt, tauft Lavoisier es hydro-gène (hydro = Wasser, griechisch; genes = erzeugend). Das Wort bedeutet demnach: „Wasserbildner“.

Da Wasserstoff in der Natur nicht als Rohstoff vorkommt, erfolgt dessen Herstellung in verschiedenen, überwiegend chemischen Verfahren:



Henry Cavendish  
1731-1810



A. L. de Lavoisier  
1743-1794

- Wasserelektrolyse:  $2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 2 \text{H}_2$
- Umsetzung von Säuren mit unedlen Metallen:  $\text{Zn} + 2 \text{H}^+ \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{H}_2$
- Umsetzung von Hydriden mit Wasser:  $2 \text{NaH} + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{NaOH} + \text{H}_2$
- Chloralkali-Elektrolyse:  $2 \text{NaCl} + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{NaOH} + \text{Cl}_2 + \text{H}_2$
- Partielle Oxidation:  $\text{C}_n\text{H}_m + n/2 \text{O}_2 \rightarrow n \text{CO} + m/2 \text{H}_2$
- Kväerner-Verfahren:  $\text{C}_n\text{H}_m + \text{Energie} \rightarrow n \text{C} + m/2 \text{H}_2$
- Dampfreformierung:  $\text{C}_n\text{H}_m + n \text{H}_2\text{O} \rightarrow n \text{CO} + (n+m/2) \text{H}_2$
- Wassergasshift-Reaktion:  $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$

## Wassergasshift-Reaktion

Eine Methode zur industriellen Gewinnung von molekularem Wasserstoff ist die partielle Oxidation. Hierbei reagiert meistens Erdgas mit Sauerstoff unter Bildung von Wasserstoff und Kohlenmonoxid. Die jedoch gängigere Methode ist die Dampfreformierung. Dabei werden unter hoher Temperatur und hohem Druck Kohlenwasserstoffe mit Wasser umgesetzt. Es entsteht Synthesegas, ein Gemisch aus CO und H<sub>2</sub>. Das Mengenverhältnis kann durch die so genannte Wassergasshift-Reaktion (WGSR) eingestellt werden.

Die WGSR ist ein Verfahren um in einem Synthesegas den CO-Anteil zu minimieren und gleichzeitig den H<sub>2</sub>-Anteil zu erhöhen. Unter Zugabe von Wasserdampf reagiert das CO leicht exotherm zu CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub> (Schema 60).

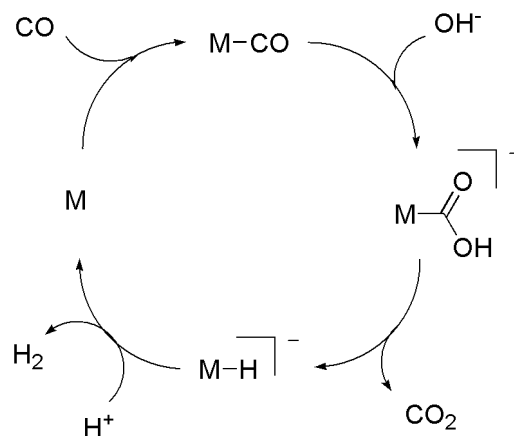


### **Schema 60.** Wassergasshift-Reaktion.

Als man sich zum ersten Mal - vor über 100 Jahren - mit der WGSR beschäftigt hat, sind in allgemeinen Methoden hauptsächlich heterogene Metalloberflächen bzw. Metalloxide (z.B. Eisen(III)-oxide) als geeignete Katalysatoren bei hohen Drucken und Temperaturen zum Einsatz gekommen.<sup>185</sup> Bei höherer Temperatur liegt eine schnelle Kinetik aber ein ungünstiges chemisches Gleichgewicht vor. Bei niedrigen Temperaturen ist das Gleichgewicht stärker auf der rechten Seite der Reaktionsgleichung, aber die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt ab. Um diesen Widerspruch zu lösen, wird die Shift-Reaktion oft zweistufig in einer Hochtemperatur- und Niedertemperatur-Stufe durchgeführt.<sup>186</sup> Seit 1977 sind eine Reihe unabhängiger Kurzmitteilungen auf dem Gebiet der homogenen Katalyse der WGSR erschienen.<sup>187</sup> Man beschäftigt sich mit der Reaktivität von organometallischen- und koordinations-Verbindungen, die die Durchführung dieser spezifischen Reaktion unter erheblich

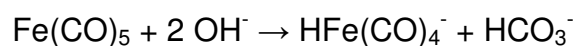
## Wassergasshift-Reaktion

milderen Bedingungen ermöglichen.<sup>188</sup> Es werden mono- und polynukleare Übergangsmetalle mit Carbonylliganden eingeführt. Hohe Aufmerksamkeit wird den Rutheniumcarbonylclustern geschenkt, welche als besonders aktiv in der WGSR hervortreten<sup>189</sup> Der mögliche vorgeschlagene Katalysemechanismus kann in Schema 61 verfolgt werden. Dabei handelt es sich im ersten Schritt um einen nukleophilen Angriff von einem Wasser- bzw. Hydroxidion an dem koordinierenden CO, was zur Ausbildung eines Hydroxycarbonylkomplexes führt. Durch anschließende thermische Decarboxylierung gelangt man zu einem Metallhydridion. Dieses reagiert zuletzt mit einem Proton oder Wassermolekül und setzt H<sub>2</sub> frei.



**Schema 61.** Katalysezyklus der Wassergasshift Reaktion.

Der Prototyp dieser Reaktion ist bereits von Hieber und Leutert in den 30er Jahren postuliert worden (Schema 62).<sup>190</sup>



**Schema 62.** Reaktion des Eisenpentacarbonylkomplexes mit Hydroxidionen und anschließender Decarboxylierung.

## Wassergasshift-Reaktion

Rutheniumkomplexe mit größeren organischen Liganden, welche die WGS nach optischer Initiierung katalysieren, sind z.B.  $[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{CO})\text{Cl}]\text{Cl}$  und  $[\text{Ru}(\text{phen})_2(\text{CO})\text{Cl}]\text{Cl}$  (bipy = 2,2'-Bipyridin, phen = 1,10-Phenanthrolin). Im alkalischen Medium können andererseits jedoch geladene Komplexe dieser Art  $[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{CO})\text{Cl}]^+$  bzw.  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{CO})_2]^{2+}$  ohne Strahlungsanregung eingesetzt werden. Der erst genannte Komplex zeigt eine Turnoverzahl von 112 bei erzeugtem  $\text{H}_2$  nach 20 h, einem CO-Druck von  $5 \text{ kg/cm}^2$  und  $150 \text{ }^\circ\text{C}$ . Diese erhöht sich auf 502 bei einem Druck von  $20 \text{ kg/cm}^2$ . Der in der Literatur vorgeschlagene Katalysezyklus geht mit dem oben beschriebenen einher.<sup>191</sup> Neben Bis(bipy)komplexen werden auch Mono(bipy)-Carbonyl erfolgreich in der WGS eingesetzt. Hierbei erweist sich  $[\text{Ru}(\text{bipy})(\text{CO})_2\text{Cl}]_2/\text{SiO}_2$  als besonders geeignet. Polymeres Bipyridinrutheniumcarbonyl wird als aktive Spezies dieser Monobipyridincarbonylkomplexe vorgeschlagen. Studien zeigen jedoch einen schlechten Umsatz bei Einsatz von elektrochemisch hergestelltem  $[\text{Ru}(\text{bipy})(\text{CO})_2]_n$ . Dies ist teilweise auf die schlechten Löseeigenschaften zurückzuführen.<sup>192</sup> Im Folgenden wird nun eine Reihe an Ru-Katalysatoren synthetisiert und auf deren Aktivität getestet.



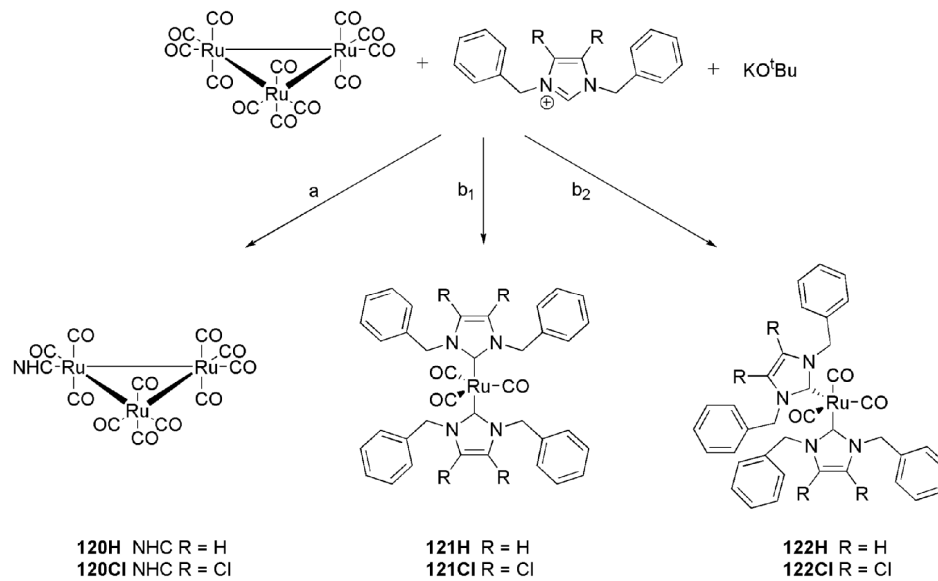
### 7.3.1. Katalysatoren für die WGS

#### 7.3.1.1. Ru-NHC-Komplexe ausgehend von Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>

Da der Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub> Komplex in der WGSR als viel versprechender Katalysator hervortritt,<sup>189</sup> wird versucht diesen mit N-heterozyklischen Carbenen zu substituieren, um die Auswirkungen dieser Modifizierung in der Katalyse zu testen. Laut Literatur ist es möglich Trimerkomplexe der Art Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>11</sub>(NHC) **120** und Dimerkomplexe Ru(CO)<sub>3</sub>(NHC)<sub>2</sub> in *trans* **121** bzw. *cis* **122** Geometrie zu synthetisieren (Schema 63).<sup>193</sup> Ausschlaggebend für die Ausbildung des entsprechenden Komplexes ist der Äquivalentsatz an zugegebenem Carbenligand. Gibt man ein Äquivalent hinzu, so kommt es zu einem Ligandenaustausch, wobei ein CO-Ligand entweicht und Platz für einen Carbenliganden macht. Dies führt zur Ausbildung des Trimerkomplexes Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>11</sub>(NHC) **120**. Wird andererseits bei Raumtemperatur in THF ein Überschuss an Carbenligand bereitgestellt, spaltet sich der Ru-Trimerkomplex und es bildet sich *trans*- bzw. *cis*- Ru(CO)<sub>3</sub>(NHC)<sub>2</sub> Komplex **121** bzw. **122**. In dem hier demonstrierten Fall erreicht man laut der erhaltenen Ausbeute und den analytischen Daten den Ru-Monomerkomplex (Schema 63). Es kann jedoch keine eindeutige Zuordnung zu *trans*-Ru(CO)<sub>3</sub>(NHC)<sub>2</sub> **121** bzw. *cis*-Ru(CO)<sub>3</sub>(NHC)<sub>2</sub> **122** gemacht werden, weder mittels IR noch mittels NMR-Spektroskopie. Die analytischen Daten der <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie deuten eher auf eine *trans* Konfiguration hin. Hierbei ist ein Signal für den Carbonylkohlenstoff ersichtlich, was auf die gleiche chemische Umgebung dieser 3 Liganden zurückzuführen wäre. Im IR-Spektrum sind jedoch 2 Banden sichtbar, was diese Aussage widerlegt. Da keine Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse gezüchtet werden konnten, bleibt die Frage der Geometrie dieser Verbindung noch offen. Weiters kann jedoch festgestellt werden, dass die erhaltenen Ru-NHC-Komplexe weniger scharfe ν(CO)-Banden im IR-Spektrum

## Wassergasshift-Reaktion

aufweisen als der reine  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  Komplex. Weiters liegt **121/122Cl** im Gegensatz zu **121/122H** 6 bis 8  $\text{cm}^{-1}$  höher. Beide Komplexe sind jedoch zu niedrigeren Wellenzahlen als  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  verschoben. Der Versuch das Pentafluorophenyladdukt **84** mit  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  umzusetzen bleibt erfolglos, da der entsprechende Ru-Komplex Temperaturen von 160 °C, welche zur Freisetzung des Carbens benötigt werden, nicht standhält.



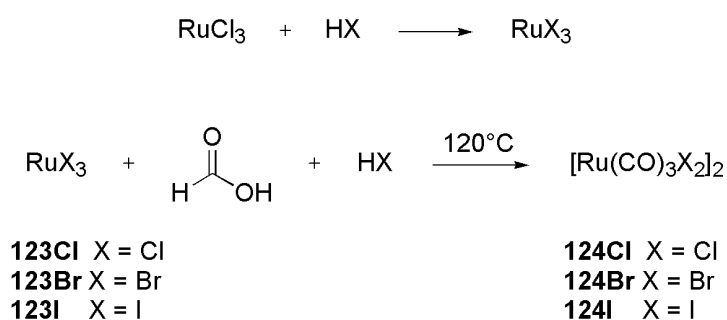
**Schema 63.** Syntheseweg a) **120** bzw. b) **121** oder **122**.

### 7.3.1.2. Ru- Komplexe basierend auf $[\text{Ru}(\text{CO})_3\text{X}_2]_2$ (X = Cl, Br, I)

Auf der Suche nach weiteren aktiven Katalysatoren für die WGS, kommen die  $[\text{Ru}(\text{CO})_3\text{X}_2]_2$  (X = Cl, Br, I) Komplexe in Frage. Solche Art der Ruthenium(II)carbonylkomplexe sind zum ersten Mal von Manchot und König 1924 beschrieben worden. Zur Synthese wird bei 250 °C Kohlenmonoxid über das entsprechende Rutheniumtrihalogenid geleitet.<sup>194</sup> 1967 finden Colton und Farthing heraus, dass  $\text{RuCl}_3$  sehr schnell mittels Ameisensäure in Gegenwart von Chlorwasserstoffsäure zu Ruthenium(II) reduziert wird.<sup>195a</sup> Angelehnt an diese

## Wassergasshift-Reaktion

Vorschrift wird wie in Schema 64 beschrieben der Rutheniumtrihalogenidkomplex in einem Gemisch aus der entsprechenden wässrigen Halogenwasserstoffsäure und Ameisensäure synthetisiert. Nach zehnstündigem Rückflusskochen erhält man den Dihalogenodicarbonylruthenium(II)komplex und nach 18 Stunden den gewünschten Dihalogenotricarbonylruthenium(II)komplex **124**.<sup>195</sup>



**Schema 64.** Synthese der  $[\text{Ru}(\text{CO})_3\text{X}_2]_2$  Komplexe **124**.

Die Carbonylschwingungen der erhaltenen Ru-Komplexe sind in Tabelle 15 ersichtlich und verschieben sich zu niederen Wellenzahlen von **124Cl** über **124Br** über **124I**. in der Katalyse zeigt  $[\text{Ru}(\text{CO})_3\text{Cl}_2]_2$  die höchste Aktivität der hier getesteten Katalysatoren und nach 22 h wird immer noch eine TOF von 32 aufgezeigt (Tabelle 17).

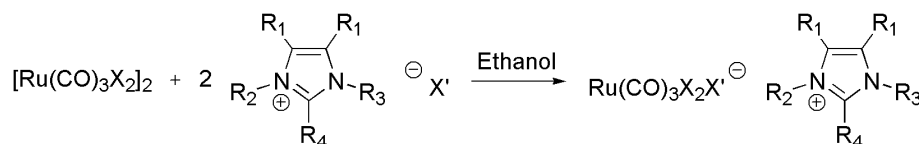
Komplex	KBr-Pressling $\nu(\text{CO})$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]			Ethanol $\nu(\text{CO})$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]		
<b>124Cl</b>	2145	2072	2027	2136	2065	1995
<b>124Br</b>	2134	2072	2054			
<b>124I</b>	2118	2056	2014	2118	2054	1990

**Tabelle 15.** CO-Schwingungen in KBr-Pressling und Ethanol von  $[\text{Ru}(\text{CO})_3\text{X}_2]_2$  **124**.

Aufgrund dieser guten Katalyseergebnisse werden die  $[\text{Ru}(\text{CO})_3\text{X}_2]_2$  Katalysatoren **124** zu geladenen Komplexen übergeführt. Diese sollen eventuell noch aktiver in der

## Wassergasshift-Reaktion

WGSR sein. Laut Literatur baut  $[\text{Ru}(\text{CO})_3\text{Cl}_2]_2$  im sauren Medium mit einem Überschuss an HCl ein Chloridion in seine Struktur ein und bildet einen anionischen  $[\text{Ru}(\text{CO})_3\text{Cl}_3]^-$  Komplex aus.<sup>196</sup> Angelehnt an diese Vorschrift lässt man eine Reihe an Imidazoliumsalzen mit  $[\text{Ru}(\text{CO})_3\text{X}_2]_2$  in Ethanol über Nacht rühren (Schema 65).



- 125a** X = I, X' = I, R<sub>1</sub> = H, R<sub>2</sub> = R<sub>3</sub> = Me, R<sub>4</sub> = H  
**125b** X = Cl, X' = I, R<sub>1</sub> = H, R<sub>2</sub> = R<sub>3</sub> = Me, R<sub>4</sub> = H  
**125c** X = Cl, X' = I, R<sub>1</sub> = Cl, R<sub>2</sub> = R<sub>3</sub> = Me, R<sub>4</sub> = H  
**125d** X = Cl, X' = I, R<sub>1</sub> = CN, R<sub>2</sub> = R<sub>3</sub> = Me, R<sub>4</sub> = H  
**125e** X = Cl, X' = I, R<sub>1</sub> = H, R<sub>2</sub> = R<sub>3</sub> = R<sub>4</sub> = Me  
**125f** X = Cl, X' = Br, R<sub>1</sub> = H, R<sub>2</sub> = Me, R<sub>3</sub> = CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Br, R<sub>4</sub> = H  
**125g** X = Cl, (X' = Br, R<sub>1</sub> = H, R<sub>2</sub> = Me, R<sub>4</sub> = Me)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-  
 -(X' = Br, R<sub>1</sub> = H, R<sub>2</sub> = Me, R<sub>4</sub> = H)

### Schema 65. Synthese der $\text{Ru}(\text{CO})_3\text{X}_2\text{X}'^-$ Komplexe **125**.

Dabei kommt es ebenfalls zur Einlagerung des Imidazoliumionengegenions - dem Halogenid - in das Ru-System. Es bildet sich eine anionische Ru-Spezies mit dem Imidazoliumkation als Gegenion (**125**). Zur Analytik der einzelnen Komplexe werden NMR- und IR-Spektroskopie herangezogen. Das Infrarotspektrum zeigt die charakteristischen Carbonylbanden, welche in Tabelle 16 aufgelistet sind. Dabei ist merklich erkennbar, dass die anionischen Ru-Komplex-Spezies **125** im Gegensatz zur ungeladenen um bis zu 30 Wellenzahlen verschoben sind. Dies korreliert mit bereits postulierten Ergebnissen von Berch und Davison.<sup>196a</sup> Misst man die Spektren in Ethanol und vergleicht diese mit gemessenen in Methylenchlorid, ist sichtbar, dass Ethanol ein koordinierendes Lösungsmittel ist und es somit zur Ausbildung einer weiteren CO-Bande im tiefer liegenden Wellenlängenbereich kommt. Zieht man das

## Wassergasshift-Reaktion

polare Lösungsmittel ab, was jedoch bei Komplex **125e** und **125f** vollständig nicht ganz möglich ist, verschwindet die Bande um 1990  $\text{cm}^{-1}$ .

Komplex	IR in Ethanol: $\nu(\text{CO})$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]			IR in $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ : $\nu(\text{CO})$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]		
<b>[Ru(CO)<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub></b>	2136	2065	1995	2143	2085	2021
<b>125a</b>	2101	2034	1989 (w)			
<b>125b</b>	2110	2043	1989	2127	2051	
				2121		
<b>125c</b>	2119	2059	1995	2121	2049	
	2112	2036	1958	2116		
<b>125d</b>	2113	2063	1994	2123	2052	
		2045		2117		
<b>125e</b>	2116	2047	1992	2124	2048	1980 (w)
<b>125f</b>	2125	2052	1994	2126	2053	1997 (w)
<b>125g</b>	2124	2062	1995	2125	2053	
		2051				

**Tabelle 16.** CO Schwingungen in Ethanol und  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  von **125**. (w = schwach).

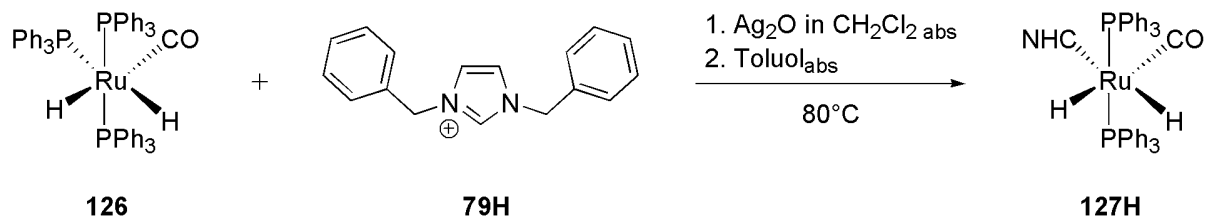
Ein Trend in der Wellenzahlenverschiebung ist nicht wirklich erkennbar und somit ist auf Grund der ähnlichen Eigenschaften es schwer vorhersehbar, ob diese neuen geladenen Katalysatoren in der WGS-Katalyse unterschiedliche Wirkungen bei der Aktivität aufzeigen. Betrachtet man die NMR-Spektren der einzelnen Verbindungen, ist ersichtlich, dass in deuteriertem Chloroform alle Komplexe ein eindeutiges  $^1\text{H}$  und  $^{13}\text{C}$  NMR-Spektrum aufweisen. Bei Komplex **125e** und **125f** ist die leichte Verunreinigung des Ethanolatkomplexes erkennbar. Vergleicht man jedoch die Spektren in  $\text{MeOD-}d_4$  sieht man, dass Komplex **125d** mit 0.26 % eine weitere Verbindung aufweist. Diese ist im  $^1\text{H}$ -Spektrum parallel mit der gleichen Anzahl an Signalen für das reine Imidazoliumsalz zum höheren Feld verschoben. Da Methanol

## Wassergasshift-Reaktion

gleich wie Ethanol stark an das Ru-Zentrum koordiniert und das Imidazoliumsalz zurück setzt, kann nun einerseits ein Gemisch von Imidazoliumsalz mit Chlorid bzw. Iodid als Gegenion vorliegen oder was eher zu erwarten sei, dass nicht vollständig alle Imidazoliumgegenionen des Ru-Komplexes verdrängt werden und es so zu zwei unterschiedlichen Imidazoliumsalz Gegenionen (Chlorid bzw. Iodid und Rutheniumkomplexanion) führt. Dieses Phänomen ist bei allen anderen Komplexen nicht aufgetreten und **125d** bleibt somit ein Einzelfall.

### 7.3.1.3. Ru-NHC-Komplexe ausgehend von $\text{RuHX}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ (X = H, Cl)

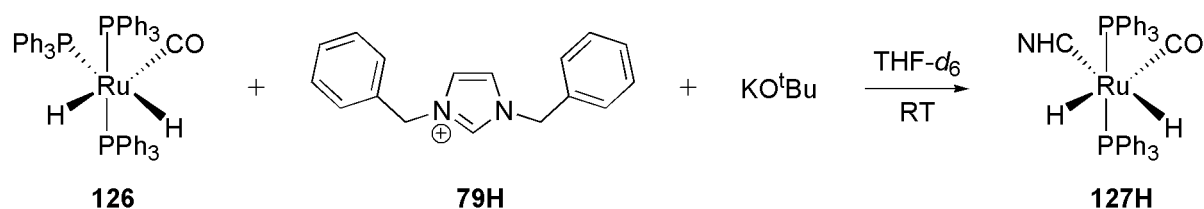
Auf Grund der schwächeren Koordination von Phosphanen an Metalle wie Ruthenium ist es leicht möglich diese durch stärker koordinierende Liganden wie Carbene auszutauschen. Diese Tatsache wird bei der Komplexsynthese der folgenden Ru-Verbindungen ausgenutzt. Die Reaktion von Carbonyldihydridotris(triphenylphosphin)ruthenium(II)  $\text{RuH}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$  **126**<sup>197</sup> mit 1,3-Dibenzylimidazoliumbromid **79H** zu  $\text{RuH}_2(\text{CO})(\text{NHC})(\text{PPh}_3)_2$  **127H** wird im ersten Versuch mit Hilfe der Silber(I)-Carbenübertragung getestet (Schema 66).



**Schema 66.** Synthese von  $\text{RuH}_2(\text{CO})(\text{NHC})(\text{PPh}_3)_2$  **127H**.

## Wassergasshift-Reaktion

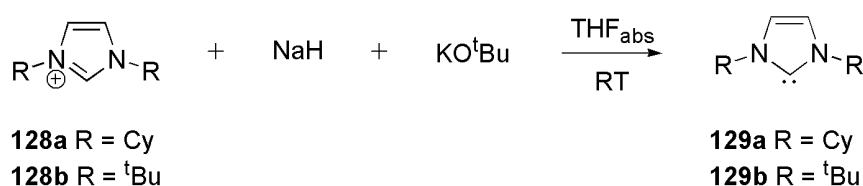
Der Verlauf der Reaktion bei 80 °C wird im Infrarotspektrum in Toluol mittels der charakteristischen CO-Banden verfolgt. Dabei ist am Anfang der Reaktion eine CO-Bande bei 1941 cm<sup>-1</sup> erkennbar. Diese verschiebt sich im Laufe der Zeit zu tieferen Wellenzahlen und nach 3 Wochen ist eine scharfe Bande bei 1901 cm<sup>-1</sup> sichtbar. Es kann zwar ein positives Ergebnis festgestellt werden, die Verbindung **127H** rein zu isolieren ist jedoch nicht möglich. Um genauere Aussagen über die Reaktion aufstellen zu können, wird ein NMR-Versuch gestartet. Die Reaktion wird in deuteriertem Tetrahydrofuran bei Raumtemperatur durchgeführt. Zur Deprotonierung vom C<sub>2</sub> Kohlenstoffes des Imidazoliumsalzes zieht man Kaliumtertbutoxid heran (Schema 67). Am besten kann die Bildung des Wunschkomplexes **127H** anhand des charakteristischen freien Triphenylphosphan-Signals im <sup>31</sup>P NMR verfolgt werden. Diese bildet sich während der Reaktion durch den Ligandenaustausch Phosphin gegen Carben. Bereits nach 4 Stunden ist ein deutlicher Umsatz erkennbar und die Singlett-Signale bei 63.25 ppm (zwei *trans* stehende Triphenylphosphin) und -4.81 ppm (freies Triphenylphosphin) werden im <sup>31</sup>P NMR sichtbar. Gleichzeitig nehmen die Signale von RuH<sub>2</sub>(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub> **127H** (57.91 ppm – d, 2P; 45.00 ppm – t, 1P) ab. Nach 3 Tagen ist ca. ein 50 %iger Umsatz erkennbar, der mit zunehmender Reaktionszeit nicht mehr erhöht werden kann. Die Isolierung von **127H** scheitert jedoch ebenfalls an der nicht erfolgreichen Aufreinigung.



**Schema 67.** NMR-Experiment der Synthese von **127H** in THF-*d*<sub>6</sub>.

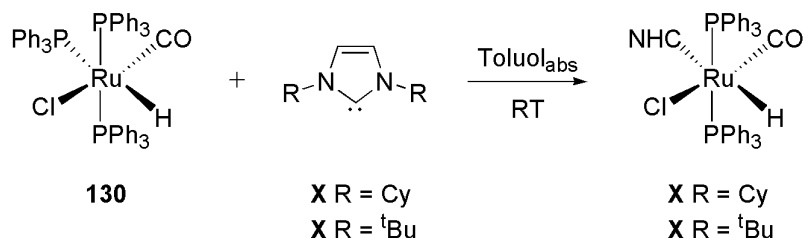
## Wassergasshift-Reaktion

Um einen erfolgreichen Syntheseweg zu öffnen, wird versucht freie Carbenliganden an das Metall zu koordinieren.<sup>198</sup> Dazu werden im ersten Schritt die relativ stabilen freien Carbene 1,3-disubstituierte 1*H*-imidazol-2-ylidene **128**, auf bereits erprobtem Wege ausgehend vom Imidazolimsalz mittels einer Mischung aus Kaliumtertbutoxid und Natriumhydrid synthetisiert (Schema 68).



**Schema 68.** Synthese der freien Carbene **128**.

Diese werden nach ihrer Isolierung sofort mit RuHCl(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub> **130** umgesetzt, um die Ru-Komplexe **131** zu erhalten (Schema 69). Laut <sup>31</sup>P- und <sup>13</sup>C- (Carbensignal) NMR-Spektrum kommt es zum gewünschten Umsatz. Nach Aufreinigung der Substanz erhält man jedoch so geringe Ausbeuten, dass diese Menge für einen Katalyseversuch in der WGSR viel zu gering ist und somit dieser Syntheseweg für das gewünschte Ergebnis als unbrauchbar angesehen werden kann.



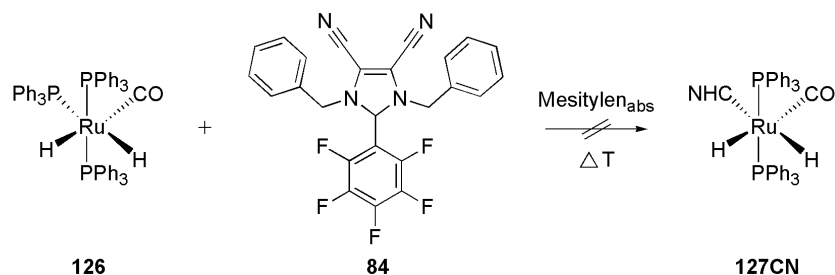
**Schema 69.** Synthese von RuHCl(CO)(NHC)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> **131**.

Als letzten Versuch wird die Umsetzung von RuH<sub>2</sub>(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub> mit dem Pentafluorophenyladdukt **84** versucht (Schema 70). Es kommt jedoch wiederum zu



## Wassergasshift-Reaktion

keinem Erfolg, da sich ähnlich wie bei der Synthese zuvor heraus stellt, dass der Ru-Komplex Temperaturen von 160 °C, welche zur Freisetzung des Carbens nötig sind, nicht standhält.



**Schema 70.** Synthese zu Ru-Komplex **127CN**.

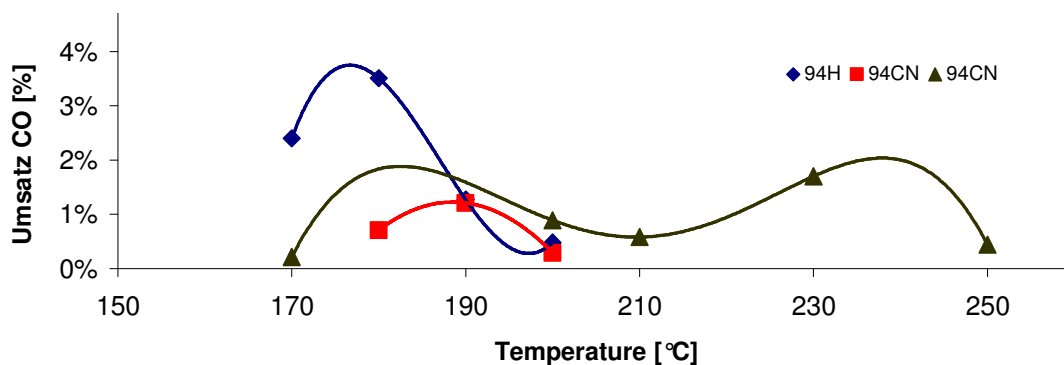
Da die Katalyseversuche von RuH<sub>2</sub>(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub> **126** bzw. RuHCl(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub> **130** keine erfolgsversprechenden Ergebnisse liefern (siehe Tabelle 17) und diese Art von Katalysatoren keine zufriedenstellenden Aktivitäten aufweisen, ist es nicht sinnvoll weitere Versuche zum Aufbau dieser Systeme zu unternehmen.

### 7.3.2. Katalyseversuche der WGSR mit SILP Katalysatoren

In dem hier genannten Projekt wird die WGSR mit SILP (Supported Ionic Liquid Phase) Katalysatoren genauer untersucht. Die Katalyseexperimente werden entweder an der TU München am Lehrstuhl 2 für Technische Chemie von *Frau Dipl.-Chem. Sonja Wyrzgol* im heterogenen Systemen bzw. auf der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg am Lehrstuhl für Chemische Reaktionstechnik von *Herrn Dipl.-Ing. Sebastian Werner* bzw. *Herrn Dipl.-Ing. Tobias Weiß* im homogenen System durchgeführt. Katalyseergebnisse der  $\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{NHC})$  Komplexe **94** im heterogenen System sind in Abbildung 41 ersichtlich. Weitere Katalyseexperimente im homogenen System mit den oben beschriebenen Komplexen sind in Tabelle 17 zusammengefasst.

### 7.3.2.1. Katalyseergebnisse der WGSR mit SILP Katalysatoren RhCl(CO)<sub>2</sub>(NHC) **94** im heterogenen System

Die RhCl(CO)<sub>2</sub>(NHC) Komplexe **94** werden im heterogenen System in der WGSR unterstützt von der ionischen Flüssigkeit 1-Butyl-2,3-dimethylimidazolium trifluoromethansulfonat getestet. Die daraus resultierenden Ergebnisse werden in Abbildung 41 aufgezeigt. Dabei ist erkennbar, dass der **94H** Komplex den höchsten Umsatz von 3.51 % bei ca. 180 °C erreicht. Außerhalb von diesem engen Temperaturintervall kommt es zu einem starken Abfall der Katalysatoraktivität und zu marginalen Umsätzen. Komplex **94CN** weist ein Maximum bei ca. 180 und 240 °C auf, zeigt jedoch Umsätze unter 2 %. **94CI** hat bei 190 °C mit 1.21 % sein Maximum erreicht und gehört in dieser Reihe zu dem schlechtesten aktiven System. Im Groben kann man jedoch zusammenfassen, dass alle diese Komplexe keine markanten Umsätze zeigen und keine erfolgreiche Anwendung in dieser Art von Katalyse finden werden.



**Abbildung 41.** Katalyseergebnisse der WGSR im heterogenen System; Gaszufuhr: N<sub>2</sub> (11.2 ml/min), H<sub>2</sub> (210 ml/min), CO<sub>2</sub> (36.4 ml/min), CO (22.4 ml/min), Ar (50 ml/min), 1.3wt% Katalysator, 9 wt% Ionische Flüssigkeit (BDiMI<sub>m</sub>); Druck: 2 bar, Temperatur: 170 – 250 °C, H<sub>2</sub>O: 0.825g/h. (Durchgeführt an der TU München am Lehrstuhl 2 für Technische Chemie von *Frau Dipl.-Chem. Sonja Wyrzgoł*).

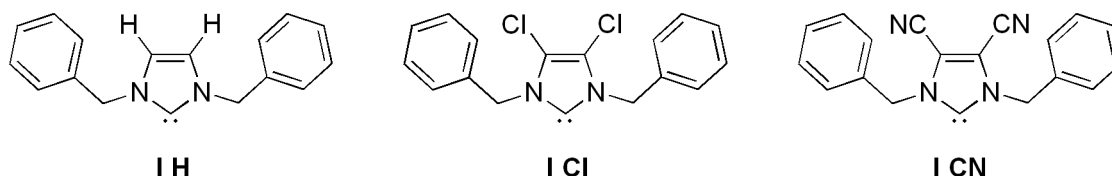
### 7.3.2.2. Katalyseergebnisse der WGSR mit SILP Katalysatoren im homogenen System

Katalysator	TOF (0 h)	TOF (2 h)	TOF (max)	Anmerkung
RuCl <sub>3</sub> * H <sub>2</sub> O	0,12	0,26	0,4	Max nach 22h
Ru <sub>3</sub> (CO) <sub>12</sub>	0,32	0,02	deaktiviert	Max nach 70h
<b>124CI</b> [Ru(CO) <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	0,14	0,15	0,3	Max nach 22h
Ru(bipy)(CO) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	0,07	0,06	deaktiviert	
<b>126</b> RuH <sub>2</sub> (CO)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0,08	<< 1	deaktiviert	
<b>130</b> RuHCl(CO)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0,06	<< 1	deaktiviert	
<b>94H</b>	< 1	<< 1	deaktiviert	
<b>94CI</b>	< 1	<< 1	deaktiviert	
<b>94CN</b>	< 1	<< 1	deaktiviert	
<b>125b</b>	0,6	0,8	2,02	Max nach 70h
<b>125c</b>	0,1	0,2		Abbruch, Analytikprobe
<b>125d</b>	0,4	0,45	0,6	Max nach 72h
<b>125e</b>	2,56	2,86		aktiviert, starkes leaching
<b>125f</b>	0,53	0,22	deaktiviert	
<b>125g</b>	2,56	1,48	deaktiviert	

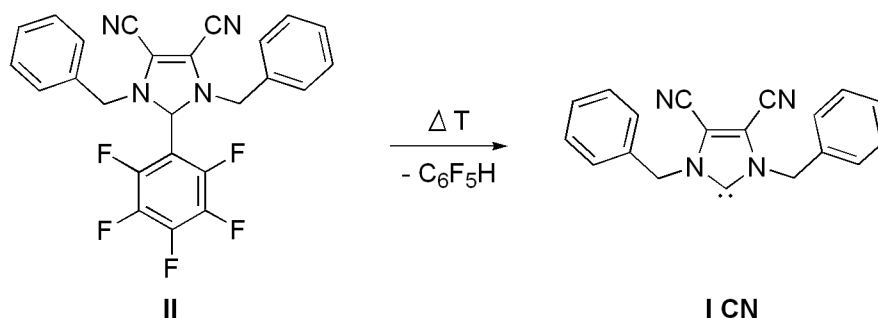
**Tabelle 17.** Wassergasshift-Reaktion im homogenen System: 2w% Kat,  $\alpha_{IL, pore} = 10\%$ , IL: [BMMIM][OTf], T = 120 °C, p = 1 bar (atm), p<sub>CO</sub> = 0.1 bar, p<sub>H<sub>2</sub>O</sub> = 0.2 bar, m<sub>cat</sub> = 4 g, V<sub>ges</sub> = 91.7Nml/min, Zeit = 2 bis 150 h je nach Katalysatordeaktivierung. (Durchgeföhrt an der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg am Lehrstuhl für Chemische Reaktionstechnik von *Herrn Dipl.-Ing. Sebastian Werner* bzw. *Herrn Dipl.-Ing. Tobias Weiß*).

## 8.1. Zusammenfassung

Eines der Hauptziele dieser Dissertationsarbeit ist die Synthese von Komplexen mit 4,5 akzeptorsubstituierten 1*H*-Imidazol-2-ylidenliganden und deren Anwendung in der Katalyse.



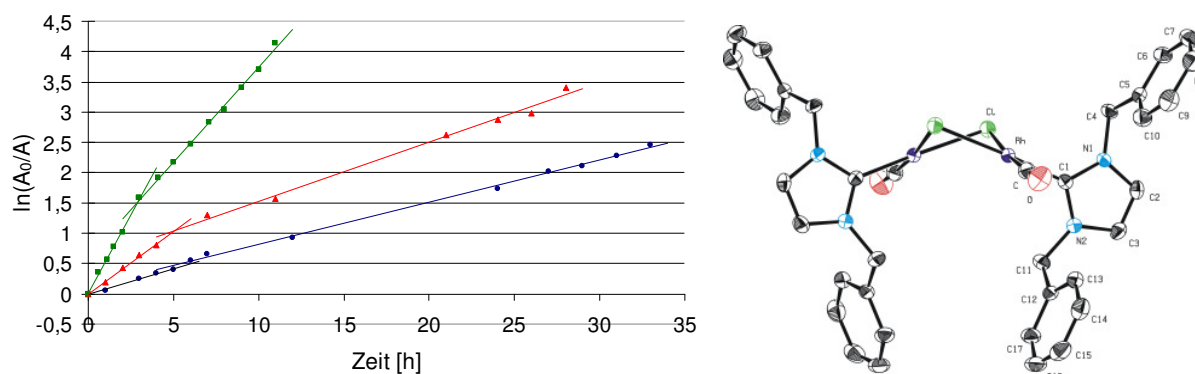
Im ersten Teil wird die Synthese verschiedener Carbovorläufer dargestellt; ebenso wie der Aufbau der zugehörigen RhCl(COD)(NHC) Komplexe. Erfolgreich komplexiert werden die NHC-Vorstufen mittels Transmetallierung der entsprechenden Silber(I)carbenkomplexe bzw. über die basenfreie Methode und thermische Zersetzung des Pentafluorophenyl-imidazol Adduktes **II**. Die intermediäre Carbenbildung wird durch thermogravimetrische Analyse und massenspektroskopische Untersuchungen bestätigt.



Alle diese Komplexe werden vollständig charakterisiert und durch Röntgenstrukturanalyse bestätigt. Die relative  $\sigma$ -Donor/ $\pi$ -Akzeptor-Stärke wird mittels entsprechenden RhCl(CO)<sub>2</sub>(NHC) Komplexen durch IR Spektroskopiedaten bestimmt ( $\nu(\text{CO})_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$  (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): für NHC **I H** = 2082, 2002; **I Cl** = 2087, 2008; **I CN** = 2095, 2015). Das Einführen von Chloro- bzw. Cyanogruppen im Rückgrad des NHC-

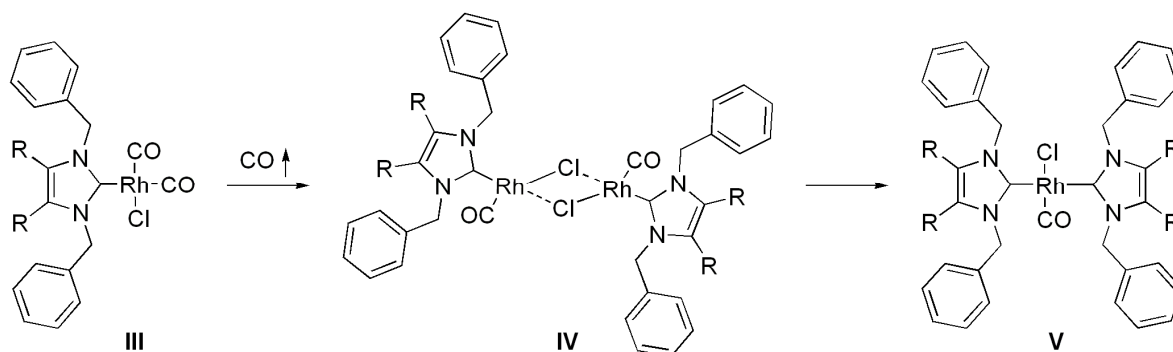
## Zusammenfassung

Liganden reduziert die Donorstärke der Liganden entweder durch induktive- (Cl) oder  $\pi$ -akzeptor- (CN) Effekte. Diese Eigenschaften werden durch das Dimerisationsverhalten der monomeren Rhodiumcarbonylkomplexe **III** unterstützt. Die Reaktionsgeschwindigkeit der quantitativen Umwandlung steigt stetig mit zunehmender Akzeptorstärke des Carbenliganden.



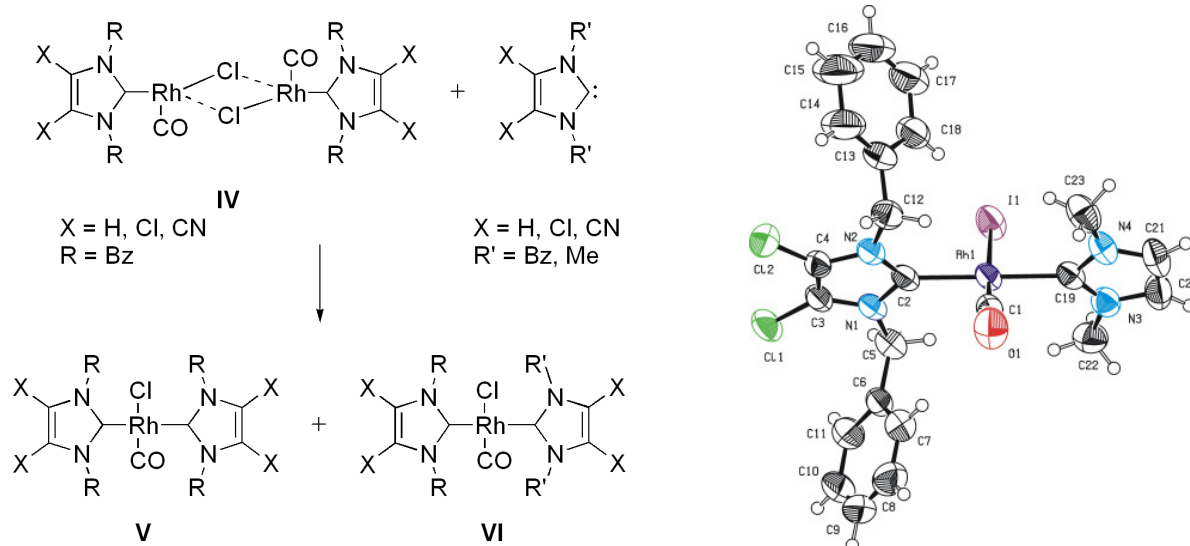
Peak vs. Zeit. Reaktion 1. Ordnung für  $\text{RhCl}(\text{CO})_2(\text{NHC})$  (NHC =  $\bullet$  | H,  $\blacktriangle$  | Cl,  $\blacksquare$  | CN).

Desweiteren zeigen IR-Untersuchungen, dass NHC-Liganden in der Koordinationssphäre von Rh(I) labil koordiniert sind, sodass die Carbeneinheit auf andere Komplexe transferiert werden kann. Der während dieser Arbeit vorgeschlagene Mechanismus könnte die Deaktivierung dieser Komplexklasse in der Katalyse erklären. Ausgehend von der katalytisch aktiven monomeren  $\text{RhCl}(\text{CO})_2(\text{NHC})$  Spezies **III** bildet sich durch CO-Abspaltung das dimere  $[\text{RhCl}(\text{CO})(\text{NHC})]_2$  **IV**, welches schlussendlich über einen spontanen Umlagerungsschritt zum katalytisch inaktiven *trans*- $\text{RhCl}(\text{CO})(\text{NHC})_2$  **V** gelangt.

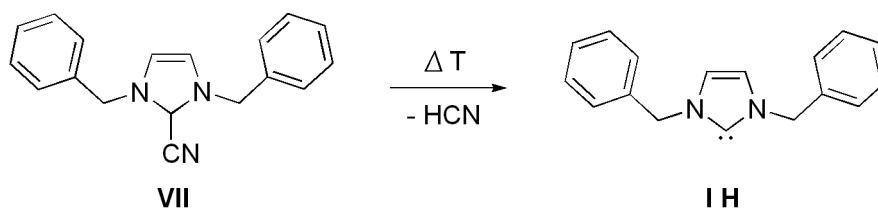


## Zusammenfassung

Unter Zuhilfenahme dieser Reaktion kann nun auf einfachem Wege eine Bibliothek dieser neuen Komplexklasse zu symmetrisch **V** und unsymmetrisch **VI** substituiertem *trans*-RhCl(CO)(NHC)(NHC) aufgebaut und analysiert werden. Dies gelingt durch Zugabe eines weiteren Äquivalents freien Carbens zu Komplex **IV**.

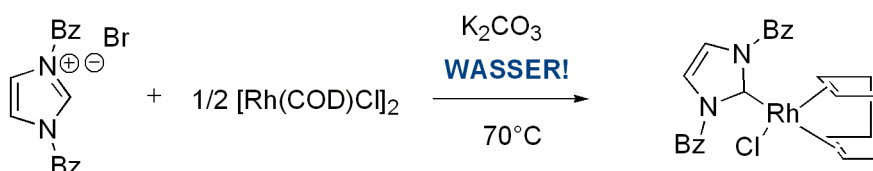


Im Weiteren beschäftigt sich diese Arbeit mit neuen, einfachen Methoden zur Darstellung von NHC-Metallkomplexen. Dabei wird zum ersten Mal gezeigt, dass eine Nitrilgruppe in Reissert ähnlichen Verbindungen, als gute Abgangsgruppe zur Ausbildung von freien Carbenen eingesetzt werden kann. Durch thermische Zersetzung von 1,3-Dibenzyl-2-cyano-2,3-dihydro-imidazol **VII** bildet sich unter Freisetzung von Cyanwasserstoffgas der gewünschte Ligand **IH**. Diese Reaktion wird ebenfalls mittels thermogravimetrischer und massenspektroskopischer Analyse bestätigt. Zusätzlich kann **IH** auf diesem Wege auf [Rh(COD)Cl]<sub>2</sub> übertragen werden.



## Zusammenfassung

Im zweiten Fall wird Kaliumkarbonat als hoch effizientes, sehr mildes, billiges und toxisch harmloses Reagenz zur Deprotonierung einer Reihe von Imidazol- und Imidazolidiniumsalzen erfolgreich herangezogen. Ausgezeichnete, bis quantitative Ausbeuten werden bei der Komplexierung in Toluol unter milden Bedingungen erhalten. Zusätzlich wird aufgezeigt, dass diese Reaktion nicht unter inerten Bedingungen durchgeführt werden muss. Wasser, als das umweltfreundlichste Medium, wird erfolgreich als Lösungsmittel in dieser Synthese eingesetzt.



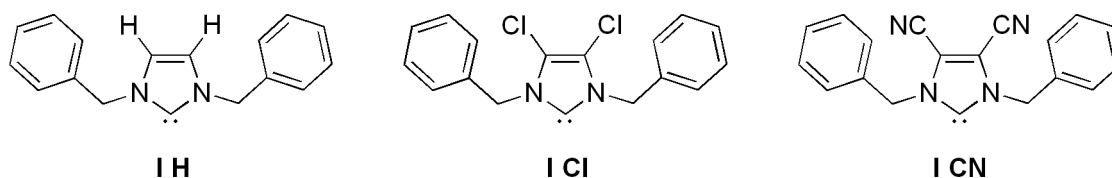
Schlussendlich befasst sich diese Arbeit mit katalytischen Experimenten. Komplexe, basierend auf Rhodiumsystemen, werden einerseits in der Hydroformylierungs- (2-Penten zu Hexanal und 1-Octen zu Nonanal), der Hydroaminomethylierungs- (1,1-Diphenylethen und Piperidin zu Fenpipran), sowie der homogenen und heterogenen SILP (supported ionic liquid phase) Wassergasshift- Reaktion getestet.

Ruthenium-Carbonyl-Katalysatoren werden auf unterschiedlichen Wegen z. B. durch den Austausch von Phosphan- gegen NHC-Liganden, sowie Aufbau von  $\text{Ru}(\text{CO})_3(\text{NHC})_2$ , einer Reihe von  $[\text{Ru}(\text{CO})_3\text{X}_2]_2$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) und geladener  $\text{Ru}(\text{CO})_3\text{X}_2\text{X}^-$  Imidazolium<sup>+</sup> Komplexe synthetisiert, analysiert und in der SILP-WGSR mit sehr guten Ergebnissen getestet.

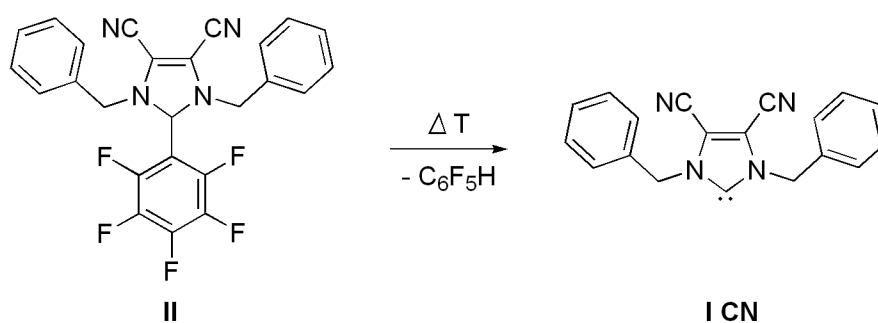


## 8.2. Conclusion

The primary focus of this dissertation lays in the synthesis of complexes with 4,5-acceptor substituted *1H*-imidazol-2-ylidene ligands and their application in catalysis.



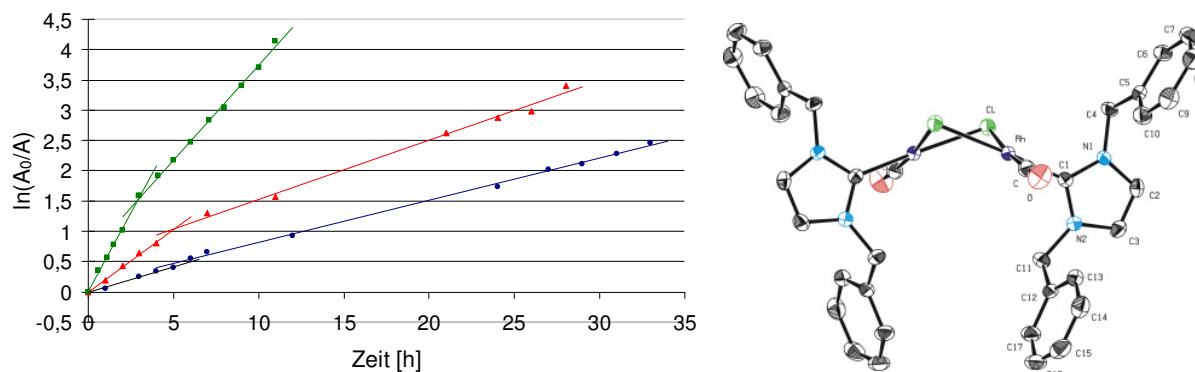
In the first part of this thesis, the synthesis of a variety of carbene precursors is reported. Furthermore complexation with a Rhodium(I) species either by transmetalation from the corresponding Ag(I) complexes or by thermal decomposition of corresponding pentafluorophenyl carbene adducts is investigated. Successful carbene generation of compound **II** is verified by thermal gravimetric analysis and mass spectrometry.



All complexes are fully characterized and single crystals suitable for X-ray analysis could be obtained. The relative  $\sigma$ -donor/ $\pi$ -acceptor strength of the NHC ligands in Rh-carbonyl complexes is determined by means of IR spectroscopy ( $\nu(\text{CO})_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): for NHC **I H** = 2082, 2002; **I Cl** = 2087, 2008; **I CN** = 2095, 2015). Introduction of acceptor substituents such as chloro- or cyano-groups in the backbone of *1H*-imidazol-2-ylidene reduces donor strength of the ligands either due inductive (Cl) or  $\pi$ -acceptor (CN) effects. This is supported by dimerisation behaviour

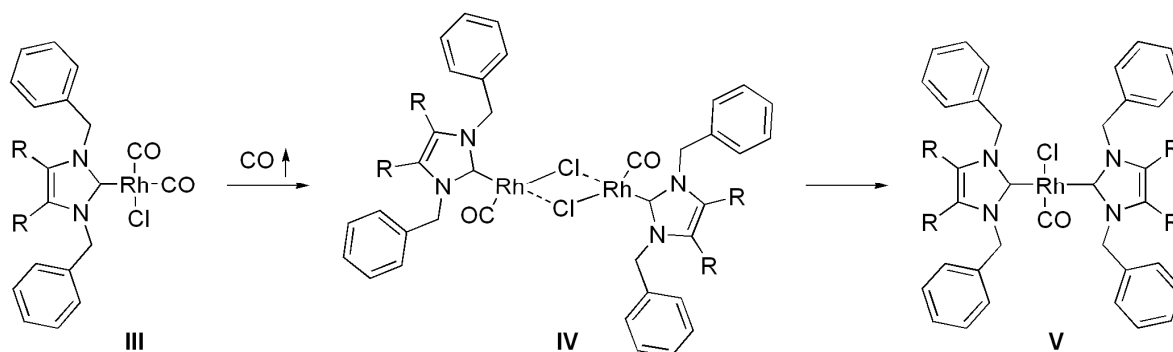
## Conclusion

of monomeric NHC–rhodium carbonyl complexes. The reaction rate of this quantitative transformation increases along with higher acceptor strength of the carbene ligand.



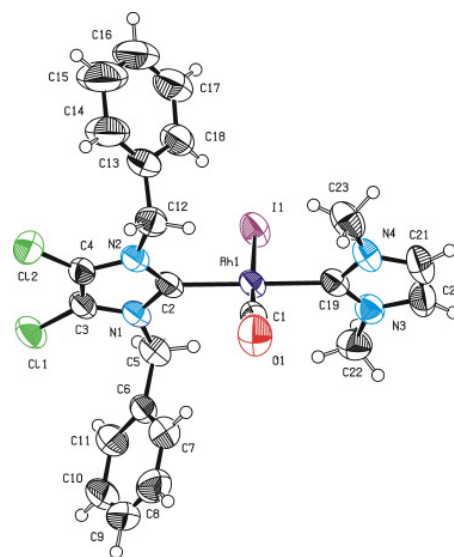
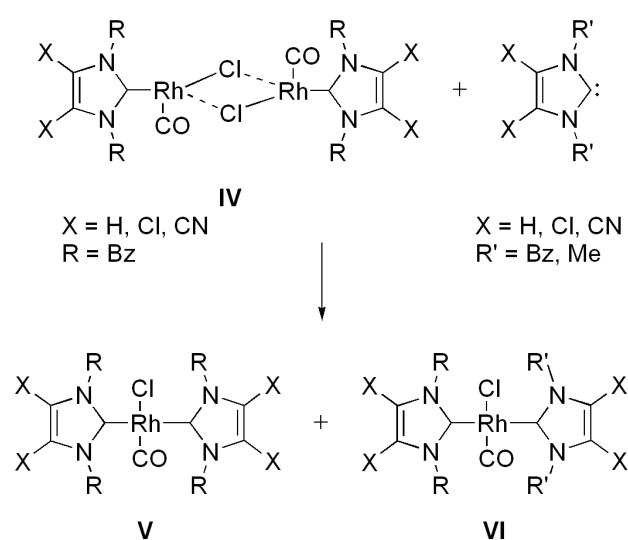
Peak vs. time. First order reaction for  $\text{RhCl}(\text{CO})_2(\text{NHC})$  (NHC =  $\bullet$  I H,  $\blacktriangle$  I Cl,  $\blacksquare$  I CN)

Furthermore IR analysis shows that NHC ligands are labile bond in the coordination sphere of Rh(I). Therefore the carbene unit can easily be transferred onto other metals. At the same time mechanism proposed for this reaction can be the reason for the loss of activity of Rh(I) complexes in various catalytic processes. The dimerisation of catalytic active monomeric  $\text{RhCl}(\text{CO})_2(\text{NHC})$  **III** to dimeric  $[\text{RhCl}(\text{CO})(\text{NHC})]_2$  **IV**, is followed by a spontaneous shifting step to catalytic inactive *trans*- $\text{RhCl}(\text{CO})(\text{NHC})_2$  **V**.

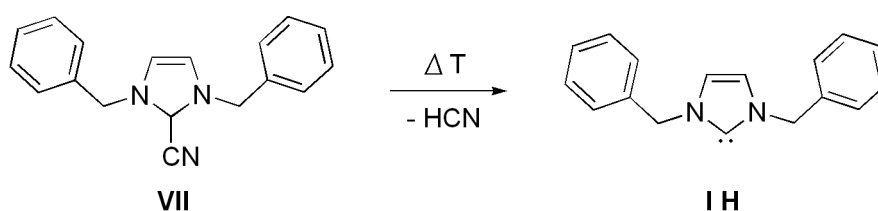


## Conclusion

Utilizing this new methodology symmetrical **V** and asymmetrical **VI** *trans*-RhCl(CO)(NHC)(NHC) complexes can be synthesised and characterised. This allows the creation of a new combinatorial library based on this unprecedented Rh(I) compounds. This succeeds with further addition of one equivalent of free carbene to complex **IV**.

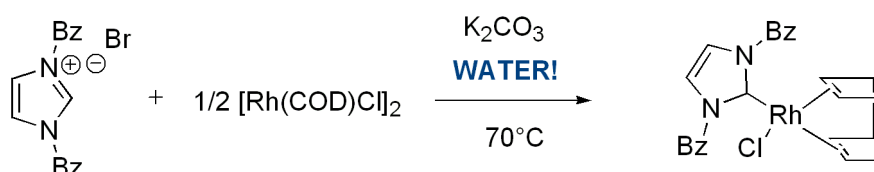


Additionally this thesis includes development of two new distinct methods for the preparation of NHC-metal complexes. It was shown, that a nitrile group in Reissert analogous compounds can act as a good leaving group in thermal elimination of hydrogen cyanide, resulting in carbene formation. Successful carbene generation from 1,3-dibenzyl-2-cyano-2,3-dihydro-imidazole **VII** is confirmed by thermal gravimetric analysis and mass spectrometry. Complexation of ligand **IH** with [Rh(COD)Cl]<sub>2</sub> through this method has also shown good results.



## Conclusion

Furthermore potassium carbonate is established as a highly efficient, mild and toxicologically harmless deprotonation reagent for a series of imidazolium- and imidazolidiniumsalts. Complexation can be achieved with good to excellent yields under mild conditions in toluene. Moreover, it is shown that this reaction doesn't need inert conditions. Even water, as the most environmentally friendly medium, can be successfully introduced as a solvent in this synthesis.



Finally catalytic experiments have been performed during this thesis. Rhodium based complexes are tested in hydroformylation- (2-pentene to hexanal and 1-octene to nonanal), hydroaminomethylation- (1,1-diphenylethene and piperidine to fenpiprane) and homogeneous and heterogeneous SILP (supported ionic liquid phase) watergasshift- reaction.

In addition a series of ruthenium-carbonyl complexes are synthesised, either through phosphine- NHC-ligand exchange, or formation of  $\text{Ru}(\text{CO})_3(\text{NHC})_2$ ,  $[\text{Ru}(\text{CO})_3\text{X}_2]_2$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) or *via* charged  $\text{Ru}(\text{CO})_3\text{X}_2\text{X}'\text{-Imidazolium}^+$  complexes. These have been successfully tested in the homogeneous SILP-WGSR.

## 9. Experimenteller Teil

### 9.1. Allgemeine Arbeitsvorschrift

**Alle Reaktionen mit Cyaniden und Blausäure werden unter strengster Kontrolle in einem gut ventilierten Abzug durchgeführt. Bei den Reaktionen entstehendes HCN wird mittels Natriumhypochloritlösung vernichtet.**

#### **Schutzgastechnik**

Die Umsetzung mit luft- und feuchtigkeitssensiblen Substanzen wurde unter Schutzgasatmosphäre (Argon 5.0) in standardisierten, geschlossenen Glasapparaturen ausgeführt. Falls bei der Reaktion mit einer Gasentwicklung zu rechnen war, wurden Druckausgleichapparaturen gefüllt mit Parafinöl fest in die Apparatur verbaut. Als Schutzgas diente Argon 5.0 der Firma Messer-Griesheim bzw. Westfalen-Gase. Dieses wurde mit ca. 0.1 bar Überdruck in die Apparaturen eingeleitet. Die Arbeiten erfolgten an einer Vakuumanlage, welche über zwei Stickstoff gekühlte Kühlfallen an eine Öldrehschieberpumpe der Fa. Vakuubrand (Edvakuum  $10^{-3}$  bar) angeschlossen war.

Vor der Befüllung mit Reagentien wurden die Apparaturen zur Entfernung von Wasserspuren unter Vakuum mehrere Minuten gründlich mit einem Heizgebläse ( $T_{\max} = 600\text{ °C}$ ) ausgeheizt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde mit Schutzgas geflutet und noch zwei weitere Male jeweils evakuiert und begast. Neben synthetischen Arbeiten wurden auch Reinigungsoperationen wie Sublimation, Destillation und Kristallisation unter Schutzgas bzw. Ölpumpenvakuum durchgeführt. Besonders sensible Arbeiten wurden in einer Glove-Box des Typs LabMaster 150 der Fa. MBraun in Argonatmosphäre durchgeführt.

### **Lösungsmittel und Reagenzien**

Die in dieser Arbeit verwendeten Lösungsmittel wurden in der Regel vor Verwendung getrocknet. Dies geschah im Falle von Pentan, Hexan, Acetonitril, Dichlormethan, Diethylether, sowie Toluol mittels einer Trocknungsanlage des Typs MB-SPS der Fa. MBraun. Benzol und Tetrahydrofuran wurden durch längeres Rückflusssieden über Natriumdraht/Benzophenon getrocknet. Weitere Reagenzien wurden, wenn explizit erwähnt, laut Literatur getrocknet.<sup>199</sup>

Die in dieser Arbeit verwendeten Ausgangssubstanzen wurden von den Firmen Merck, Sigma-Aldrich, Acros Organics, Fluka und ABCR bezogen. Sie wurden, wenn nicht anders angegeben ohne weitere Reinigungsschritte eingesetzt.

### **Dünnschichtchromatographie**

Die Dünnschichtchromatographie der Reaktionsmischung wurde auf Aluminiumplatten geträgert mit Silica 60 F254 der Firma Merck durchgeführt. Zur Identifikation der Spots wurde eine UV-Lampe mit einer Emission bei 254 nm oder das Eintauchen der Platte in eine Iodkammer herangezogen.

### **Säulenchromatographie**

Zur Säulenchromatographie wurde Silicagel 60 mit einer Partikelgröße von 0.040 – 2.263 mm und 230 – 400 mesh ASTM hergestellt von der Firma Merck herangezogen.

## **Analytik und Charakterisierung der Verbindungen**

### **NMR-Spektroskopie**

Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen wurden an FT-Spektrometern des Typs JEOL JNM-GX 400, JNM-GX 270, sowie Bruker AMX 400 durchgeführt.

Die Spektrometer werden in folgenden Frequenzen betrieben:

	<sup>1</sup> H-NMR	<sup>13</sup> C-NMR	<sup>19</sup> F-NMR	<sup>31</sup> P-NMR
Bruker AMX-400	400.13 MHz	100.61 MHz	-	-
JEOL JNM-GX-270	270.16 MHz	67.93 MHz	-	-
JEOL JNM-GX-400	399.78 MHz	100.53 MHz	376.17 MHz	161.83 MHz

Soweit nicht anders angegeben, erfolgten die Messungen bei Raumtemperatur (25 °C) und in deuterierten Lösungsmitteln. Diese wurden von den Firmen Merck, Deutero oder Sigma-Aldrich bezogen und bei Bedarf vor Verwendung getrocknet, über Molekularsiebe gelagert und unter Inertgas aufbewahrt. <sup>19</sup>F und <sup>31</sup>P-Messungen erfolgten in manchen Fällen in nicht deuterierten Solventien und wurden ausschließlich am JEOL JNM-GX 400 durchgeführt.

Die Angabe der chemischen Verschiebung erfolgt in ppm relativ zur eingestrahlten Messfrequenz. Als interner Standard bei <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C (<sup>1</sup>H-gekoppelt/entkoppelt) - Messungen wurde das Restsignal des Lösungsmittels verwendet, bei <sup>19</sup>F-Messungen dient Hexafluorbenzol als externer Standard. <sup>31</sup>P-NMR Verschiebungen werden relativ zu wässriger H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (85%), als externer Standard, angegeben.

Zur Kennzeichnung von Signalmultiplizitäten werden folgende Abkürzungen gebraucht: s = Singlett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, p = Quintett, sept = Septett, m = Multipllett. Die Kopplungskonstante wird in Hertz (Hz) angegeben.

### **Infrarot-Spektroskopie**

Die Messungen wurden auf einem Jasco FT/IR-460 Plus Spektrometer durchgeführt. Die Proben wurden im Falle von nicht luftempfindlichen Substanzen als KBr-Presslinge präpariert. Dazu wurde Kaliumbromid in Uvasol-Qualität der Firma Merck benutzt. Die Lage der Banden wird in  $\text{cm}^{-1}$  angegeben. Die Intensitäten werden wie folgend angegeben: w = schwach, m = mittel, s = stark, vs = sehr stark, sh = Schulter.

Die Messungen von Infrarotspektren mittels ATR-Messtechnik erfolgten an einem Nicolet 380 FT-IR Thermo Scientific Spektrometer.

### **Schmelzpunktbestimmungen**

Die Schmelzpunkte wurden an einem Büchi Schmelzpunktapparat (Dr. Tottoli) gemessen.

### **Elementaranalyse**

Die elementaranalytischen Untersuchungen wurden im mikroanalytischen Labor des Anorganisch chemischen Institutes an der Technischen Universität München durchgeführt.

### **Massenspektrometrie**

Die Massenspektren wurden an einem MAT-90 Massenspektrometer der Firma Finnigan aufgenommen. Elektronenstoßionisations- (EI), Chemische Ionisations- (CI, Lösungsmittel: Isobuten, positive und negative Ionen) und Fast Atom Bombardment- (FAB, Lösungsmittel: 4-Nitrobenzylalkohol) Techniken kommen je nach Probe zum Einsatz.



### **Thermogravimetrische Massenspektrometrieanalyse (TG-MS)**

TG-MS Messungen wurden an einem Netzsch TG209 System durchgeführt. Typischer Weise werden ca. 10 mg der Probe in einem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Tiegel unter Argon von 50 bis 700 °C mit einer Heizrate von  $10 \text{ K min}^{-1}$  gemessen.

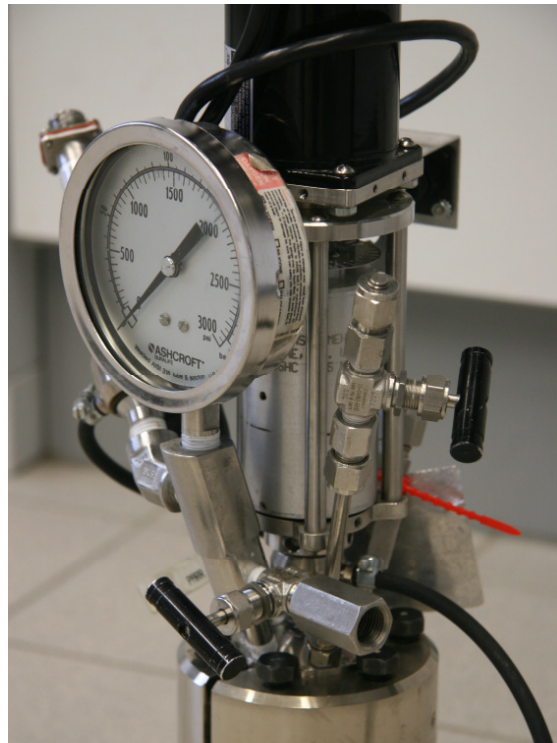
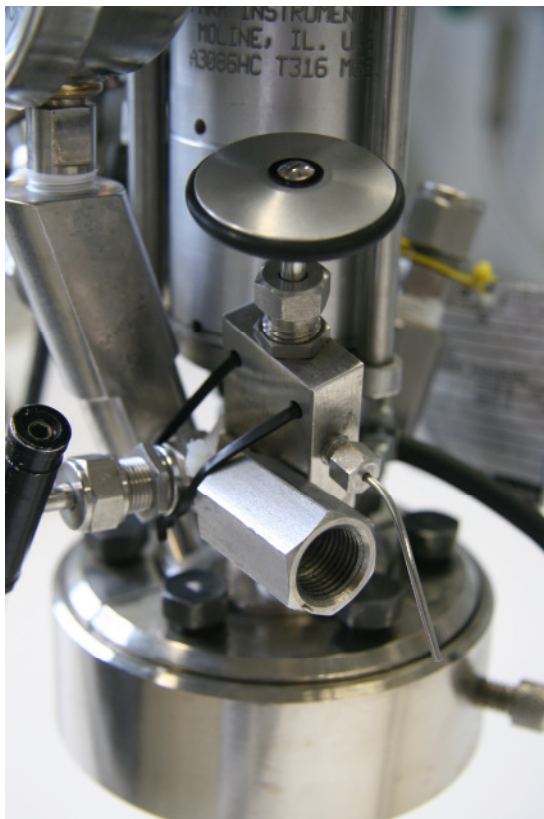
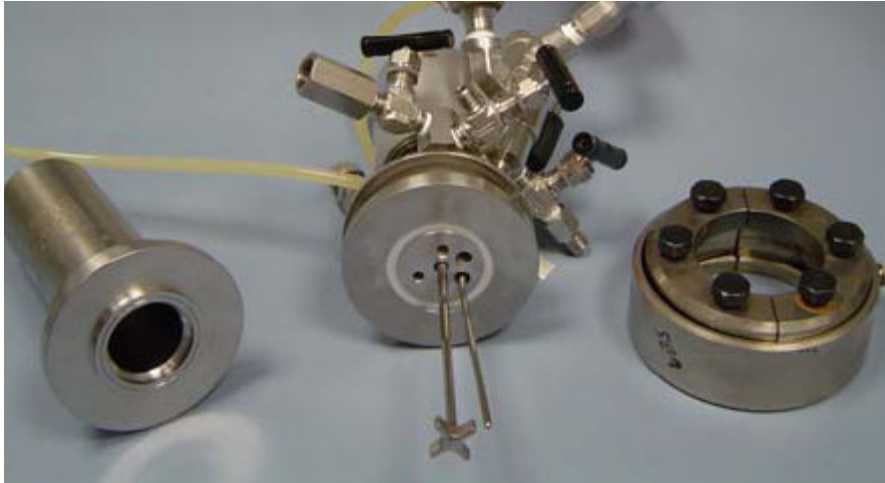
### **Gaschromatographie**

Die Gas chromatographische Analyse für die quantitative Auswertung der Hydroformylierungs- und Hydroaminomethylierungsprodukte wurde am Leibniz-Institut für Katalyse in Rostock an einem Hewlett Packard HP 6890 Chromatograph mit FID Detektor und einer HP5 Säule (crosslinked 5% phenylmethylsiloxane,  $l = 30 \text{ m}$ ,  $d = 250 \mu\text{m}$ ,  $d_{\text{film}} = 0.25 \mu\text{m}$ ) durchgeführt. Die Referenz bei der quantitativen GC Analyse ist Isooctan.

### **Reaktionsgefäße zur Durchführung der Hochdruckreaktionen**

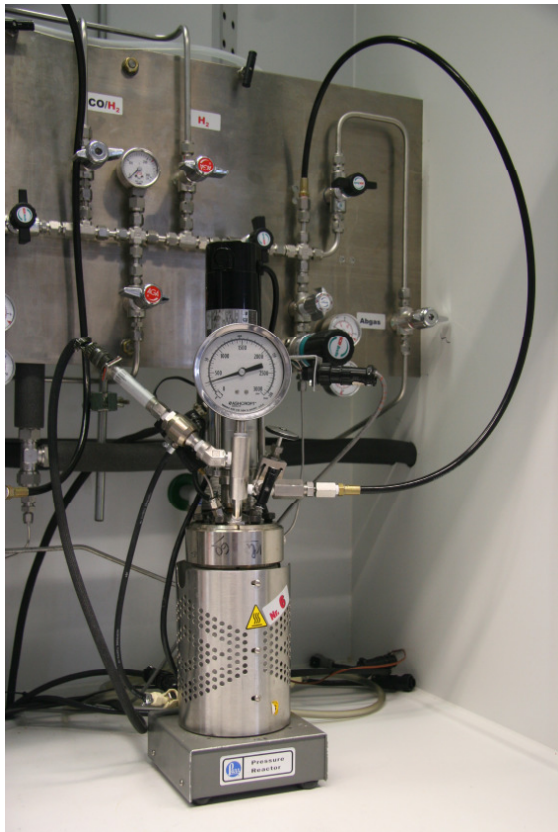
Alle Reaktionen unter Druck werden in einem 100 ml PARR rostfreiem Stahlautoklaven durchgeführt.<sup>200</sup> Das abnehmbare Kopfteil ist mit einer PTFE Dichtung, sechs Schrauben, einer Schutzringklammer und eventuell mit einem Probenabnehmer ausgestattet (Abbildung 42). Der Reaktor hat einen magnetisch betriebenen Rührer, welcher mit unterschiedlicher Motorgeschwindigkeit rotieren kann und einen externen elektrisch betriebenen Heizkörper, drei Sicherheitsventile, ein 3000 psi Anzeige und eine Berstscheibe, einen Temperatursensor und einen PDI Controller mit Druck und Temperaturanzeigemodulen (Abbildung 43). Alle Reaktionsmischungen werden in Schlenkkolben unter Standard- Schlenkbedingungen vorbereitet.

## Experimenteller Teil



**Abbildung 42.** 100 ml Parr Stahlautoklav. Autoklav mit Probennehmer (links unten), ohne Probennehmer (rechts unten).

## Experimenteller Teil

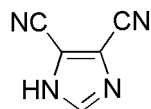


**Abbildung 43.** Autoklavenstände mit Gaszufuhr, Druckregler, Temperaturregler, Rührwerk.

## 9.2. Ligandensynthese

### 9.2.1. Synthese der Imidazoliumsalze

#### 4,5-Dicyanoimidazol 75CN<sup>97a</sup>

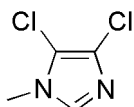


Zu 15.84 g Diaminomaleonitril (0.147 mol) werden 120 ml Anisol und 30 ml Triethylorthoformat (0.176 mol) gegeben. Diese Mischung wird mit einem Wasserabscheider auf 135°C gesetzt. Nach 2.5 h wird auf Raumtemperatur abgekühlt und in kleinen Portionen wird 0.59 g Natriummethanolat (0.011 mol) zudosiert. Nach weiteren 2.5 h wird die Lösung heiß filtriert. Der braune Feststoff wird gesammelt. Das Filtrat wird über Nacht in den Kühlschrank gestellt, was zu weiterem Ausfällen des Produktes führt. Die beiden Feststoffe werden vereinigt und am Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 10.79 g (0.091 mol, 62%)

$T_S = 168^\circ\text{C}$

$^1\text{H NMR}$  (DMSO- $d_6$ ):  $\delta = 8.28$  (CH).  $^{13}\text{C NMR}$  (DMSO- $d_6$ ):  $\delta = 142.45$  (CH), 115.75 (CCN), 111.74 (CN). IR (KBr):  $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1} = 3107$  (NH), 2259, 2245 (CN), 1800, 1536, 1474, 1402, 1341, 1295, 1241, 1123, 1080, 940, 903, 801, 708, 659, 635, 518, 505. MS (EI):  $m/z = 118$  (100%,  $\text{M}^+$ ).

#### 4,5-Dichloro-1-methylimidazol 76Cl



5.00 g 4,5-Dichloroimidazol (0.0365 mol) werden in 150 ml Acetonitril gelöst. 7.57 g  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (0.0548 mol) werden in einer Portion zugegeben und die gelbe Suspension

## Experimenteller Teil

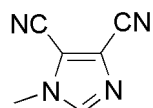
wird für 15 min bei Raumtemperatur gerührt. 3.41 ml Methyljodid (0.0548 mol) werden dazugegeben. Nachdem für weitere 41 h gerührt wurde, wird das Lösungsmittel abgezogen und 30 ml destilliertes Wasser zugegeben. Die wässrige Phase wird 3 Mal mit 20 ml Dichlormethan ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel wird abgezogen. Der resultierende weiße Feststoff wird unter vermindertem Druck getrocknet.

Ausbeute: 4.58 g (30.3 mmol, 83%).

T<sub>S</sub> = 40 °C

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.09 (s, 1H, CH), 3.31 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 134.33 (CH), 124.63, 113.00 (C=C), 32.0 (CH<sub>3</sub>). IR (KBr): ν<sub>max</sub>/cm<sup>-1</sup> = 3098, 2952, 1670, 1520, 1487, 1449, 1416, 1360, 1257, 1205, 1120, 994, 853, 834, 801, 721, 665, 618, 538. MS (EI pos): m/z = 150 (100%, M<sup>+</sup>).

### **4,5-Dicyano-1-methylimidazol 76CN**



1.00 g 4,5-Dicyanoimidazol (8.470 mmol) wird in 50 ml Acetonitril gelöst. 1.75 g K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (12.70 mmol) werden zugegeben. Nach 15 minütigem Rühren bei Raumtemperatur wird 0.9 ml Methyljodid (14.40 mmol) in einer Portion zugespritzt. Nachdem für weitere 72 h gerührt wurde, wird das Lösungsmittel abgezogen und 40 ml destilliertes Wasser zugegeben. Die wässrige Phase wird 3 Mal mit 30 ml Essigsäureethylester ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel wird abgezogen. Der resultierende braune Feststoff wird unter vermindertem Druck getrocknet.

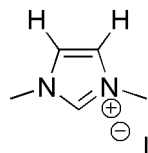
## Experimenteller Teil

Ausbeute: 0.96 g (7.366 mmol, 86%)

$T_S = 84 - 86\text{ }^\circ\text{C}$

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.69$  (s, 1H, NCH), 3.88 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 141.95$  (NCH), 122.98, 113.06 (CN), 111.69, 107.84 (CCN), 34.04 ( $\text{CH}_3$ ). IR (KBr):  $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1} = 3124, 2239$  (CN), 1634, 1506, 1360, 1316, 1245, 1180, 1033, 860, 751, 632, 504. MS (EI):  $m/z = 132$  (100%,  $\text{M}^+$ ).

### **1,3-Dimethylimidazoliumiodid 77H**

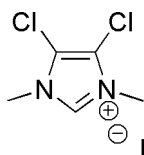


3.99 ml 1-Methylimidazol (0.050 mol) werden in 20 ml Dichlormethan gelöst. Langsam wird 3.74 ml Methyljodid (0.06 mol) zugetropft. Die Reaktionsmischung wird bei Raumtemperatur für 3.5 h gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel abgezogen und der resultierende weiße Feststoff wird am Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 11.2 g (0.05 mol, 100%)

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{DMSO-}d_6$ ):  $\delta = 9.11$  (s, 1H, NCH), 7.71 (s, 2H, HCCH), 3.86 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C NMR}$  ( $\text{DMSO-}d_6$ ):  $\delta = 136.80$  (NCH), 123.20 (HCCH), 35.77 ( $\text{CH}_3$ ).

### **4,5-Dichloro-1,3-dimethylimidazoliumiodid 77Cl<sup>100</sup>**



In einem Druckrohr werden 0.57 g 4,5-Dichloro-1-methylimidazol (3.78 mmol) in 4.5 ml  $\text{CH}_3\text{CN}$  gelöst und mit 0.38 ml Methyljodid (6.05 mmol) versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 23 h bei  $60\text{ }^\circ\text{C}$  gerührt und anschließend auf  $0\text{ }^\circ\text{C}$  abgekühlt,



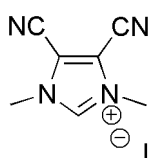
## Experimenteller Teil

sodass das Produkt ausfällt. Der weiße Feststoff wird abfiltriert, zweimal mit je 5 ml Ether gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 0.472 g (1.62 mmol, 43%).

$^1\text{H NMR}$  (DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  = 9.40 (s, 1H, CH), 3.83 (s, 6H, CH<sub>3</sub>).  $^{13}\text{C NMR}$  (DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  = 136.63 (CH), 118.88 (C=C), 34.90 (CH<sub>3</sub>).

### 4,5-Dicyano-1,3-dimethylimidazoliumiodid 77CN<sup>100</sup>

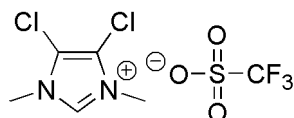


In einem Druckrohr werden 2.24 g 4,5-Dicyano-1-methylimidazol (16.9 mmol) in 4.5 ml CH<sub>3</sub>CN gelöst und mit 4 ml Methyliodid (64.3 mmol) versetzt. Anschließend lässt man das Reaktionsgemisch 24 h bei 80 °C rühren und kühlt es anschließend mit Eiswasser. Die Lösung wird in 120 ml Ether gegossen, der Niederschlag wird abfiltriert und mit 40 ml Ether gewaschen. Der gelbe Feststoff wird im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 0.71 g (2.60 mmol, 15%).

$^1\text{H NMR}$  (DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  = 9.70 (s, 1H, CH), 4.07 (s, 6H, CH<sub>3</sub>).  $^{13}\text{C NMR}$  (DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  = 142.57 (CH), 115.57 (CN), 106.07 (CCN), 37.01 (CH<sub>3</sub>).

### 4,5-Dichloro-1,3-dimethylimidazoliumtriflat<sup>99a</sup>



600 mg 4,5-Dichloroimidazol (3.974 mmol) werden unter Argon in 30 ml Methylenchlorid gelöst. Zu dieser Lösung werden unter Rühren 0.48 ml

## Experimenteller Teil

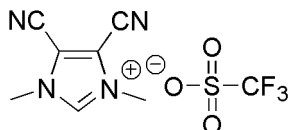
Trifluormethansulfonsäuremethylester (4.371 mmol) zugetropft. Nachdem 2.5 h bei Raumtemperatur gerührt wurde, wird die Lösung dunkel violett. Das Lösungsmittel wird abgezogen und der violette Feststoff am Hochvakuum getrocknet. Der Feststoff wird in 3 ml Diethylether/THF = 1/2 für 15 min refluxiert. Nach Abkühlen wird der Feststoff abfiltriert und 2 Mal mit weiteren 5 ml Diethylether gewaschen. Anschließend wird der hell violette Feststoff in Ethanol gelöst und mit Diethylether ausgefällt. Der weiße Feststoff wird abfiltriert, mit Diethylether gewaschen und am Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 716 mg (2.272 mmol, 57%).

$T_S = 94\text{ }^\circ\text{C}$

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 9.09$  (s, 1H, NCH), 3.80 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 137.18$  (NCH), 120,42 (q,  $^1J(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 320$  Hz,  $\text{CF}_3$ ), 119.79 (CCI), 35.09 ( $\text{CH}_3$ ).

### **4,5-Dicyano-1,3-dimethylimidazoliumtriflat<sup>99</sup>**



1.5 g 4,5-Dicyanoimidazol (11.35 mmol) werden unter Argon in 30 ml Methylenchlorid gelöst. Zu dieser braunen klaren Lösung werden unter Rühren 1.4 ml Trifluormethansulfonsäuremethylester (12.48 mmol) zugetropft. Dabei fällt ein brauner Niederschlag aus. Nachdem für 4 Tage bei Raumtemperatur gerührt wurde, wird das Lösungsmittel abgezogen und der beige Feststoff wird in 15 ml Diethylether für 15 min refluxiert. Nach Abkühlen wird der Feststoff abfiltriert und mit weiteren 5 ml Diethylether gewaschen. Anschließend wird das Produkt in 20 ml THF umkristallisiert. Der weiße Feststoff wird abfiltriert, mit weitem 3 x 5 ml THF gewaschen und am Hochvakuum getrocknet.



## Experimenteller Teil

Ausbeute: 1.79 g (6.05 mmol, 53%)

T<sub>s</sub> = 164 °C

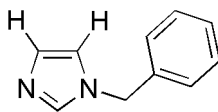
<sup>1</sup>H NMR (MeOD-*d*<sub>4</sub>): δ = 9.52 (s, 1H, NCH), 4.09 (s, 6H, CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C NMR (MeOD-*d*<sub>4</sub>): δ = 142.73 (NCH), 120.41 (q, J = 317.3 Hz, CF<sub>3</sub>), 116.19 (CN), 105.00 (CCN), 36.32 (CH<sub>3</sub>). IR (KBr): ν<sub>max</sub>/cm<sup>-1</sup> = 3088, 2262 (CN), 1568, 1484, 1368, 1283, 1254, 1227, 1200, 1159, 1033, 886, 754, 641, 574, 519, 489.

### **Synthese von 1-Benzylimidazolen 78**

Methode 1.<sup>101</sup> 0.022 mol Imidazol und 0.033 mol KOH werden in 40 ml Dimethylsulfoxid suspendiert und für 30 min gerührt. Unter Kühlen wird 0.022 mol Benzylbromid zugetropft. Die leicht gelbe Suspension wird für weitere 20 h bei Raumtemperatur gerührt. 400 ml destilliertes Wasser wird zugegeben und 4 Mal mit 50 ml Chlorform ausgeschüttelt. Die organischen Phasen werden gesammelt, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer abgezogen. Zu der verbleibenden gelben Lösung wird 5 ml Hexan zugegeben. Das zweiphasige Gemisch wird über Nacht in den Kühlschrank gestellt, wobei hell gelbe Nadeln ausfallen, welche filtriert und am Hochvakuum getrocknet werden.

Methode 2: 1 eq Imidazol werden in 100 ml Acetonitril gelöst. 1.5 eq K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> werden in einer Portion zugegeben und die Suspension wird für 10 min bei Raumtemperatur gerührt. 1 eq Benzylbromid wird zugetropft und Rühren wird für weitere 24 h fortgesetzt. Anschließend wird die gelbe Suspension trocken gezogen und 70 - 150 ml destilliertes Wasser werden zugegeben. Die Wasserphase wird 3 Mal mit 30 - 50 ml Dichlormethan gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen werden über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer abgezogen. Der verbleibende Feststoff wird unter vermindertem Druck getrocknet.

### 1-Benzylimidazol 78H

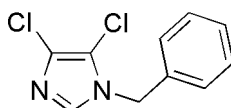


*Methode 1:* Ausbeute: 2.02 g (0.013 mol, 58%)

*Methode 2:* 2.0 g Imidazol (29.378 mmol) geben 7.151 g (45.202 mmol, 77%) von weißem Feststoff **78H**.

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.52$  (s, 1H, NCH), 7.32 (m, 3H,  $\text{CH}_{\text{aromat}}$ ), 7.13 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{aromat}}$ ), 7.07 (s, 1H, HCCH), 6.88 (s, 1H, HCCH), 5.09 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ).  $^{13}\text{C NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 137.50$  (NCH), 136.28 ( $\text{C}_{\text{aromat}}$ ), 129.89 (HCCH), 129.02, 128.29, 127.32 ( $\text{C}_{\text{aromat}}$ ), 119.33 (HCCH), 50.81 ( $\text{CH}_2$ ). IR (KBr):  $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1} = 3112, 3023, 1961, 1684, 1604, 1510, 1454, 1393, 1280, 1233, 1205, 1106, 1069, 1027, 909, 834, 773, 736, 712, 665, 623, 576, 463$ .

### 4,5-Dichloro-1-benzylimiazol 78Cl

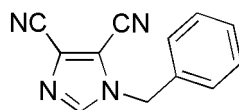


*Methode 2:* 0.80 g 4,5-Dichloroimidazol (5.841 mmol) geben 1.24 g (5.570 mmol, 93%) von hell orangem Feststoff **78Cl**.

$T_s = 50\text{-}51\text{ }^\circ\text{C}$

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.32$  (s, 1H, NCHN), 7.24 (m, 3H,  $\text{C}_{\text{benzyl}}$ ), 7.08 (m, 2H,  $\text{C}_{\text{benzyl}}$ ), 4.95 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ).  $^{13}\text{C NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 134.32$  (NCHN), 134.15, 128.71, 128.17, 127.06 ( $\text{C}_{\text{benzyl}}$ ), 125.80, 113.15 (CCl), 49.34 ( $\text{CH}_2$ ). IR (KBr):  $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1} = 3122$  (C–Cl), 1520, 1496, 1483, 1455, 1437, 1388, 1346, 1254, 1180, 1115, 976, 808, 721, 694, 663, 638, 503. MS (Cl):  $m/z$  227.1 (100%,  $\text{M}+\text{H}^+$ ), 226.1 (4%,  $\text{M}^+$ ).

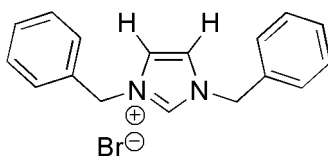
### 4,5-Dicyano-1-benzylimidazol 78CN



*Methode 2:* 1.5 g 4,5-Dicyanoimidazol (12.70 mmol) geben 1.722 g (8.270 mmol, 65%) von hell braunem Feststoff **78CN**.

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.68 (s, 1H, CH), 7.43 (m, 3H,  $\text{CH}_{\text{aromat}}$ ), 7.26 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{aromat}}$ ), 5.27 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ).  $^{13}\text{C NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 141.08 (CH), 132.38, 129.92, 129.79, 128.23 ( $\text{C}_{\text{aromat}}$ ), 123.49, 112.38 (CCN), 111.55, 107.93 (CN), 51.85 ( $\text{CH}_2$ ).

### 1,3-Dibenzylimidazol 79H<sup>101</sup>



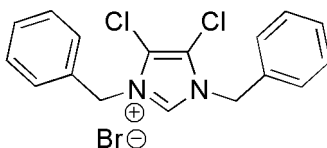
800 mg 1-Benzylimidazol (5.057 mmol) werden unter Argon in 5 ml Toluol suspendiert. 1.80 ml Benzylbromid (15.170 mmol) werden zugegeben und die daraus resultierende klare gelbe Lösung wird für 5 h gerührt. Nach dieser Zeit fällt ein weißer Feststoff aus. Das Lösungsmittel wird abgezogen und der hell gelbe Feststoff wird 4 Mal mit je 4 ml  $\text{THF}_{\text{abs}}$  gewaschen. Der zurückbleibende weiße Feststoff wird am Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 1.61 g (4.890 mmol, 97%).

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 10.76 (s, 1H, CH), 7.45 (m, 4H,  $\text{CH}_{\text{aromat}}$ ), 7.32 (m, 6H,  $\text{CH}_{\text{aromat}}$ ), 7.30 (m, 2H, HCCH), 5.53 (s, 4H,  $\text{CH}_2$ ).  $^{13}\text{C NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 137.08 (CH), 132.92, 129.62, 129.54, 129.14 ( $\text{C}_{\text{aromat}}$ ), 122.06 (HCCH), 53.50 ( $\text{CH}_2$ ). IR (KBr):  $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$  = 3497, 3389, 3027 (br), 1966, 1562, 1491, 1449, 1346, 1205, 1149, 1069, 824, 717, 632, 482.

## Experimenteller Teil

### 4,5-Dichloro-1,3-dibenzylimiazol 79CI



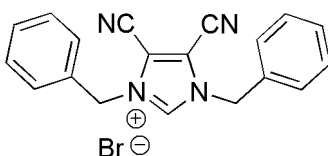
500 mg 4,5-Dichloro-1-benzylimiazol (2.202 mmol) werden unter Argon in 5 ml Toluol suspendiert. 0.79 ml Benzylbromid (6.605 mmol) werden zugegeben und die daraus resultierende trübe gelbe Lösung wird für 41 h gerührt. Das Lösungsmittel wird abgezogen und der hell baige Feststoff wird 4 Mal mit je 5 ml THF<sub>abs</sub> gewaschen. Der zurückbleibende Feststoff wird am Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 609 mg (1.530 mmol, 69%)

T<sub>S</sub> = 177-178 °C

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 11.78 (s, 1H, NCHN), 7.54 (m, 4H, C<sub>benzyl</sub>), 7.32 (m, 6H, C<sub>benzyl</sub>), 5.63 (s, 4H, CH<sub>2</sub>). <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 138.03 (NCHN), 131.73, 129.61, 129.47, 128.99 (C<sub>benzyl</sub>), 119.36 (CCl), 52.83 (CH<sub>2</sub>). IR (KBr): ν<sub>max</sub>/cm<sup>-1</sup> = 3098, 3012, 2861 (C–Cl), 1586, 1550, 1498, 1456, 1405, 1363, 1343, 1304, 1205, 1181, 1146, 1078, 1032, 769, 731, 709, 697, 607. Elementaranalyse für C<sub>17</sub>H<sub>15</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Br (398.12) berechnet: C, 51.3; H, 3.8; N, 7.0; Cl, 17.8. gefunden: C, 51.24; H, 3.72; N, 7.05; Cl, 18.21. MS (FAB): m/z 319.1 (67%, M<sup>+</sup> - Br), 317.1 (100%, M<sup>+</sup> - Br - 2H).

### 4,5-Dicyano-1,3-dibenzylimiazol 79CN



0.5 g 4,5-Dicyano-1-benzylimiazol (2.40 mmol) und 0.86 ml Benzylbromid (7.20 mmol) werden in 20 ml Toluol bei 70 °C für 65 h gerührt. Das Lösungsmittel wird

## Experimenteller Teil

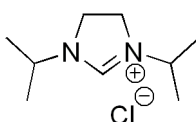
abgezogen, der beige Feststoff mit Diethylether gewaschen und am Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 200 mg (0.527 mmol, 22%).

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.67$  (s, 1H, CH), 7.43 (m, 6H,  $\text{CH}_{\text{aromat}}$ ), 7.27 (m, 4H,  $\text{CH}_{\text{aromat}}$ ), 5.26 (s, 4H,  $\text{CH}_2$ ).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 141.08$  (CH), 132.42, 129.98, 129.86, 128.27 ( $\text{C}_{\text{aromat}}$ ), 123.52 (CCN), 100.06 (CN), 51.90 ( $\text{CH}_2$ ).

### 9.2.2. Synthese der Imidazolidiniumsalze

#### 1,3-Diisopropyl-4,5-dihydro-3*H*-imidazol-1-iumchlorid 118a

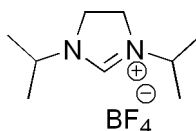


10 ml konzentrierte Salzsäure wird unter Kühlung langsam zu 1.0 ml *N,N*-Diisopropylethylendiamin (5.532 mmol) zugetropft. Nachdem das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen wurde, wird 10 ml Triethylorthoformiat und 2 Tropfen Ameisensäure zugegeben. Das Gemisch wird bei 120°C über Nacht refluxiert. Das Lösungsmittel wird erneut abgezogen und der resultierende weiße Feststoff am Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 1.00 g (5.255mmol, 95%).

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{DMSO-}d_6$ ):  $\delta = 8.91$  (s, 1H, NCH), 3.91 (sp, 2H,  $^3J$  (H-C-C-H) = 6.8 Hz,  $\text{CH}_{\text{isopropyl}}$ ), 3.87 (s, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 1.23 (dd, 12H,  $^2J$  (H-C-H) = 6.4 Hz,  $^3J$  (H-C-C-H) = 2.0 Hz, 4  $\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{DMSO-}d_6$ ):  $\delta = 115.14$  (NCH), 49.30 ( $\text{CH}_{\text{isopropyl}}$ ), 44.79 ( $\text{CH}_2$ ), 20.23 ( $\text{CH}_3$ ).

### 1,3-Diisopropyl-4,5-dihydro-3*H*-imidazol-1-ium tetrafluoroborat **188b**<sup>201</sup>



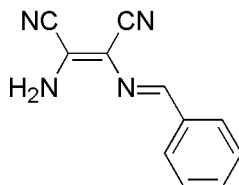
1.00 g 1,3-Diisopropyl-4,5-dihydro-3*H*-imidazol-1-iumchlorid **118a** (5.243 mmol) wird in 20 ml Wasser gelöst und mit 20 ml wässriger Ammoniumtetrafluoroboratlösung (1g NH<sub>4</sub>BF<sub>4</sub>, 9.538 mmol) vereinigt. Diese Mischung wird 2 Mal mit je 20 ml Dichlormethan ausgeschüttelt. Die organische Phase wird über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel wird abgezogen. Der leicht gelbliche Feststoff wird am Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 501 mg (4.131 mmol, 79%).

<sup>1</sup>H NMR ((CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO): δ = 8.19 (s, 1H, NCH), 3.99 (s, 4H, CH<sub>2</sub>), 3.95 (sp, 2H, <sup>3</sup>J (H–C–C–H) = 3.4 Hz, CH<sub>isopropyl</sub>), 1.27 (dd, 6H, 2J (H–C–H) = 6.8 Hz, <sup>3</sup>J (H–C–C–H) = 2.0 (1.319, 1.302, 1.237, 1.220) Hz, 4 CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C NMR ((CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO): δ = 154.77 (NCH), 50.22 (CH<sub>isopropyl</sub>), 45.18 (CH<sub>2</sub>), 19.84 (CH<sub>3</sub>). <sup>19</sup>F (CDCl<sub>3</sub>): δ = -151.10.

### 9.2.3. Synthese des Pentafluorbenzoladduktes

#### *N*-Benzylidindiaminomaleonitril **80**<sup>102</sup>



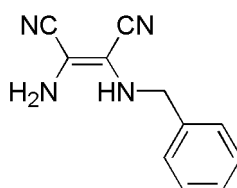
6 g Diaminomaleinsäuredinitril (55.50 mmol) und 8.46 ml Benzaldehyd (83.255 mmol) werden in 50 ml Methanol gelöst. Bereits nach 1 h fallen glänzende braune Blättchen aus. Diese werden nach 20 h Rühren bei Raumtemperatur abfiltriert, mit 200 ml Et<sub>2</sub>O/Hexan = 1/1 gewaschen und am Hochvakuum getrocknet.

## Experimenteller Teil

Ausbeute: 8.50 g (43.32 mmol, 78%).

$^1\text{H}$  NMR (DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  = 8.27 (s, 1H, CH<sub>benzyl</sub>), 8.04 (m, 3H, CH<sub>aromat</sub>), 7.95 (m, 2H, CH<sub>aromat</sub>), 7.48 (m, 2H, NH<sub>2</sub>).  $^{13}\text{C}$  NMR (DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  = 155.65 (CH<sub>benzyl</sub>), 136.05, 132.08, 129.58, 129.30 (C<sub>aromat</sub>), 127.55, 114.95 (CCN), 114.30, 103.22 (CN).

### ***N*-Benzyldiaminomaleonitril 81<sup>102</sup>**

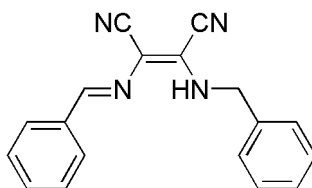


8.37 g *N*-Benzyldiaminomaleonitril (42.659 mmol) werden in 100 ml Methanol und 150 ml Tetrahydrofuran gelöst. 2.42 g NaBH<sub>4</sub> (21.41 mmol) werden unter Gasentwicklung zugegeben. Nach 25 min Rühren bei Raumtemperatur wird 1060 ml gekühltes, destilliertes Wasser zugegeben. Nach weiteren 25 min fällt ein brauner Feststoff aus, welcher abfiltriert, mit weiteren 200 ml Wasser gewaschen und am Hochvakuum getrocknet wird.

Ausbeute: 8.400 g (42.376 mmol, 99%)

$^1\text{H}$  NMR (Aceton- $d_6$ ):  $\delta$  = 7.34 (m, 5H, CH<sub>aromat</sub>), 5.07 (s, 2H, NH<sub>2</sub>), 4.91 (s, 1H, NH), 4.33 (m, 2H, CH<sub>2</sub>).  $^{13}\text{C}$  NMR (Aceton- $d_6$ ):  $\delta$  = 139.24, 128.62, 127.63, 127.47 (C<sub>aromat</sub>), 116.05, 114.98 (CN), 109.70, 109.50 (CN), 49.62 (CH<sub>2</sub>).

### ***N*-Benzyl-*N'*-benzyldiaminomaleonitril 82<sup>102</sup>**



8.35 g *N*-Benzyldiaminomaleonitril (42.124 mmol) und 6.42 ml Benzaldehyd (63.186 mmol) werden in 120 ml Diethylether gelöst. Nachdem 5 Tropfen konzentrierte

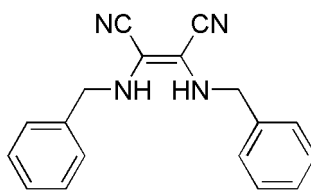
## Experimenteller Teil

Schwefelsäure zugegeben wird, fällt ein gelb brauner Feststoff aus, welcher nach 3 h Rühren bei Raumtemperatur abfiltriert, 2 Mal mit 20 ml Et<sub>2</sub>O gewaschen und am Hochvakuum getrocknet wird.

Ausbeute: 9.981 g (34.859 mmol, 83%)

<sup>1</sup>H NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ = 8.70 (m, 1H, CH<sub>benzyl</sub>), 8.31 (s, 1H, NH), 8.03 (m, 2H, CH<sub>aromat</sub>), 7.42 (m, 8H, CH<sub>aromat</sub>), 4.62 (m, 2H, CH<sub>2</sub>). <sup>13</sup>C NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ = 156.28 (CH<sub>benzyl</sub>), 139.06, 135.97, 132.25, 129.67, 129.33, 129.27, 128.08, 127.63 (C<sub>aromat</sub>), 114.26, 113.72 (CN), 103.82 (CCN), 49.66 (CH<sub>2</sub>).

### ***N,N'*-Dibenzylidindiaminomaleonitril 83<sup>102</sup>**



9.96 g *N*-Benzyl-*N'*-benzylidindiaminomaleonitril (34.785 mmol) werden in 100 ml Methanol und 150 ml Tetrahydrofuran gelöst. 1.974 g NaBH<sub>4</sub> (52.178 mmol) werden unter Gasentwicklung zugegeben. Nach 25 min Rühren bei Raumtemperatur wird 1 l gekühltes, destilliertes Wasser zugegeben. Nach weiteren 25 min fällt ein brauner Feststoff aus, welcher abfiltriert, mit weiteren 100 ml Wasser gewaschen und am Hochvakuum getrocknet wird.

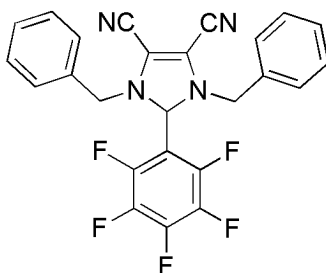
Ausbeute: 9.21 g (31.940 mmol, 92%).

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.32 (m, 6H, CH<sub>aromat</sub>), 7.23 (m, 4H, CH<sub>aromat</sub>), 4.23 (m, 4H, CH<sub>2</sub>). <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 137.47, 129.00, 128.20, 127.95 (C<sub>aromat</sub>), 114.27 (CN), 114.12 (CCN), 50.53 (CH<sub>2</sub>).



## Experimenteller Teil

### 4,5-Dicyano-1,3-dibenzyl-2-(pentafluorophenyl)-2,3-dihydro-imidazol 84



In einem 5 ml Schnappdeckglas, ausgestattet mit einem magnetischen Rührer, wird 1.36 g Pentafluorobenzaldehyd (6.94 mmol) in 1 ml Essigsäure gelöst. 1.00 g *N,N'*-Dibenzyldiaminomaleonitril (3.47 mmol) wird in einer Portion dem Reaktionsgemisch zudosiert. Nachdem für 2 Tage bei Raumtemperatur gerührt wurde, wird der braune Niederschlag filtert, 1 Mal mit 5 ml destilliertem Wasser und 3 Mal mit je 3 ml kaltem Methanol gewaschen. Der leicht gelbe Feststoff wird unter vermindertem Druck getrocknet.

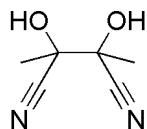
Ausbeute: 1.317 g (2.824 mmol, 81%).

$T_m$ . 155 °C (Zersetzung).

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.22 (br, 6H,  $\text{C}_{\text{benzyl}}$ ), 7.04 (br, 4H,  $\text{C}_{\text{benzyl}}$ ), 5.79 (s, 1H, NCHN), 4.09 (d, 2H,  $^2J(\text{H}-\text{C}-\text{H}) = 14.8$  Hz,  $\text{CH}_{2\text{benzyl}}$ ), 3.94 (d, 2H,  $^2J(\text{H}-\text{C}-\text{H}) = 14.4$  Hz,  $\text{CH}_{2\text{benzyl}}$ ).  $^{13}\text{C NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 146.50, 143.98, 140.49, 138.49, 136.00 (m, CF), 133.22, 128.85, 128.76 ( $\text{C}_{\text{benzyl}}$ ), 113.88 (CCN), 112.40 (m, CCF), 110.61 (NCCN), 77.66 (NCHN), 54.19 ( $\text{CH}_2$ ).  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = -142.77 (d), -151.34 (t), -161.40 (t). IR (KBr):  $\nu_{\text{max}} = 2215$  (CN), 1655, 1592, 1522, 1511, 1456, 1383, 1359, 1209, 1188, 1150, 1002, 921, 747, 703, 693  $\text{cm}^{-1}$ . MS (FAB):  $m/z$  (%) = 467.1 (52)  $[\text{M}+\text{H}]^+$ , 466.1 (100%)  $[\text{M}]^+$ . Elementaranalyse für  $\text{C}_{25}\text{H}_{15}\text{F}_5\text{N}_4$  (466.41) berechnet: C, 64.4; H, 3.24; N, 12.0. gefunden: C, 64.5; H, 3.10; N, 11.6.

## 9.2.4. Synthese der CN-Addukte

### 2,3-Dihydroxy-2,3-dimethyl-succinonitril **107**<sup>147</sup>



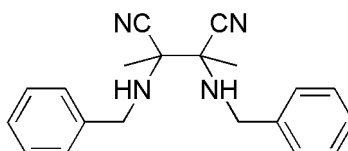
0.67 ml 2,3-Butandion (7.678 mmol) und 4 g NaHSO<sub>3</sub> (38.393 mmol) werden in 10 ml destilliertem Wasser gelöst. Nachdem 1 h bei Raumtemperatur gerührt wurde, färbt sich die gelbe Lösung farblos. 1 g Kaliumcyanid (15.357 mmol) gelöst in 4 ml Wasser wird unter Kühlung zugegeben. Diese Mischung wird weitere 18 h gerührt und anschließend 3 Mal mit je 15 ml Diethylether ausgeschüttelt. Das Lösungsmittel wird abgezogen und der weiße Feststoff am Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 281 mg (2.005 mmol, 26%)

T<sub>s</sub>: 95 °C

<sup>1</sup>H NMR (CD<sub>3</sub>CN): δ = 5.03 (s, 2H, OH), 1.70, 1.64 (2xs, 6H, CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C NMR (CD<sub>3</sub>CN): δ = 120.25, 118.30 (CN), 74.45, 74.11 (CCN), 23.36, 22.92 (CH<sub>3</sub>). IR (KBr): ν<sub>max</sub>/cm<sup>-1</sup> = 3366 (OH), 2255 (CN), 1456, 1383, 1367, 1148, 1106, 1080, 926, 814, 616, 580.

### 2,3-Bis-benzylamino-2,3-dimethyl-succinonitril **108**<sup>147</sup>



1.844 g Cyanhydrin **107** (13.158 mmol) werden in 50 ml trockenem Benzol suspendiert. Nach Zugabe von 3.16 ml Benzylamin (28.948 mmol) wird 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Zu dieser nun farblosen Lösung wird 2 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zugegeben und für 2 weitere Stunden gerührt. Die Lösung wird filtriert und das

## Experimenteller Teil

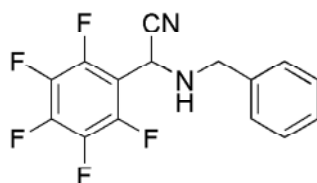
Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen. Löst man das nun erhaltene gelbe Öl in Methanol, fällt ein weißer Feststoff aus, welcher abfiltriert und am Hochvakuum getrocknet wird.

Ausbeute: 1.726 g (5.421 mmol, 41%)

$T_s$ : 120 °C

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.35 (s, 10H,  $\text{CH}_{\text{aromat}}$ ), 3.94 (m, 4H,  $\text{CH}_2$  benzyl), 2.20 (m, 2H, NH), 1.65 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 138.52, 128.84, 128.38, 127.84 ( $\text{C}_{\text{aromat}}$ ), 119.55 (CN), 62.54 ( $\text{C}_{\text{aryl}}$ ), 49.34 ( $\text{CH}_2$ ), 19.88 ( $\text{CH}_3$ ). IR (KBr):  $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$  = 3329 (NH), 2226 (CN), 1495, 1452, 1383, 1166, 1102, 776, 732, 699. Elementaranalyse für  $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{N}_4$  (318.18) berechnet: C, 75.44; H, 6.96; N, 17.59. gefunden: C, 75.15; H, 7.00; N, 17.04. MS (CI):  $m/z$  = 264.9 (100%,  $\text{M}^+ - \text{HCN} - \text{CN}$ ).

### Benzylamino-pentafluorophenyl-acetonitril 110F



200 mg Diamin **108** (0.628 mmol) und 360 mg Pentafluorobenzaldehyd (1.836 mol) werden in 0.5 ml Essigsäure gelöst. Nach 15 stündigem Rühren bei Raumtemperatur und Abziehen des Lösungsmittels, wird eiskaltes Methanol zugegeben. Diese Mischung wird für 5 h in den Gefrierschrank gestellt. Ausgefallener weißer Feststoff wird filtriert und am Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 58 mg (0.186 mmol, 19%)

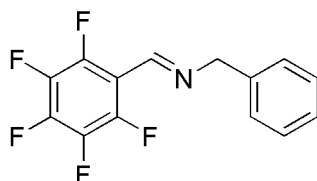
$T_s$ : 116 °C

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.36 (s, 5H,  $\text{CH}_{\text{aromat}}$ ), 4.92 (s, 1H, CH), 4.12 (d, 2H,  $^2J(\text{H}-\text{C}-\text{H}) = 13.19$  Hz,  $\text{CH}_2$ ), 3.96 (d, 2H,  $^2J(\text{H}-\text{C}-\text{H}) = 13.19$  Hz,  $\text{CH}_2$ ), 2.24 (s, 1H, NH).  $^{13}\text{C}$

## Experimenteller Teil

NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 146.17, 143.67, 140.90, 139.25 (CF), 136.94 (C<sub>aromat</sub>), 136.70 (CF), 128.94, 128.47, 128.22 (CH<sub>aromat</sub>), 116.23 (CN), 109.83 (CCF<sub>aromat</sub>), 51.91 (CH<sub>2</sub>), 42.28 (CCN). <sup>19</sup>F NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = -141.67 (d, *J* = 16.18), -150.81 (t, *J* = 21.44, 19.94), -159.51 (t, *J* = 19.56, 16.55). IR (KBr):  $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$  = 3317 (NH), 2249 (CN), 1661, 1526, 1512, 1453, 1364, 1337, 1130, 995, 909, 738. Elementaranalyse für C<sub>15</sub>H<sub>9</sub>F<sub>5</sub>N<sub>2</sub> (312.07) berechnet: C, 57.89; H, 2.59; N, 9.00; F, 30.52. gefunden: C, 57.89; H, 2.60; N, 8.84; F, 31.6. MS (CI): *m/z* = 285.8 (100%, M<sup>+</sup> - CN), 311.7 (21.18%, M<sup>+</sup>).

### Benzyl-pentafluorophenylmethylen-amin 111F



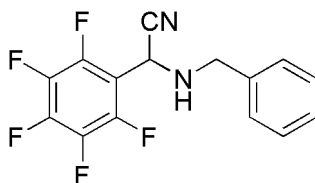
0.1 ml Benzylamin (0.933 mmol) und 183 mg Pentafluorobenzaldehyd (0.933 mmol) werden in 10 ml trockenem Methylenchlorid gelöst und 500 mg MgSO<sub>4</sub> werden zugegeben. Nach 15 stündigem Rühren bei Raumtemperatur, Filtration und Abziehen des Lösungsmittels, erhält man einen hell gelben Feststoff.

Ausbeute: 200 mg (0.701 mmol, 75%)

T<sub>s</sub>: 73 °C

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 8.51 (s, 1H, CH), 7.37 (m, 5H, CH<sub>aromat</sub>), 4.92 (s, 2H, CH<sub>2</sub>). <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 150.23 (CH), 147.25, 144.72 (CF), 138.20 (C<sub>aromat</sub>), 136.55 (CF), 128.73, 127.96, 127.1 (C<sub>aromat</sub>), 111.34 (CCF), 66.54 (CH<sub>2</sub>). <sup>19</sup>F NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = -142.52 (m), -150.97 (m), -161.86 (m). IR (KBr):  $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$  = 1659, 1628, 1527, 1492, 1453, 1378, 1137, 1039, 997, 983, 928, 792, 752, 702. MS (CI): *m/z* = 285.6 (100%, M<sup>+</sup>).

### Benzylamino-pentafluorophenyl-acetonitril **110F**

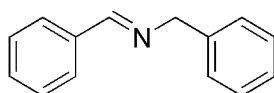


77 mg Benzyl-pentafluorophenylmethylen-amin (0.2699 mmol) und 44 mg KCN (0.674 mmol) werden in 3 ml Essigsäureethylester und 3 ml Essigsäure gelöst. Um gebildetes HCN zu vernichten, wird der Kolben mit einer Waschflasche, gefüllt mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, verbunden. Nach 15 stündigem Rühren bei Raumtemperatur wird das Lösungsmittel abgezogen und man erhält einen gelben Feststoff. Zu diesem wird 25 ml Wasser gegeben und dieses 3 Mal mit je 15 ml Dichlormethan ausgeschüttelt. Die organische Phase wird über MgSO<sub>4</sub> getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel wird abgezogen. **110F** erhält man als gelben Feststoff.

Ausbeute: 61 mg (0.195 mmol, 73%).

Analytik analog **110F** (siehe oben).

### Benzyl-benzyliden-amin **111H**



2.04 ml Benzylamin (0.0187 mol) und 1.90 ml Benzaldehyd (0.0187 mol) werden in 40 ml trockenem Dichlormethan gelöst und 4.5 g MgSO<sub>4</sub> werden zugegeben. Nachdem für 23 h bei Raumtemperatur gerührt wurde, wird die Lösung filtriert und das Lösungsmittel entfernt. **111H** erhält man als farblose Flüssigkeit.

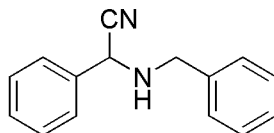
Ausbeute: 3.387 g (0.0173 mol, 93%)

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 8.46 (s, 1H, CH), 7.99 (m, 2H, CH<sub>aromat</sub>), 7.55 (m, 8H, CH<sub>aromat</sub>), 4.96 (s, 2H, CH<sub>2</sub>). <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 161.45 (CH), 139.19, 135.97, 130.41,

## Experimenteller Teil

128.28, 128.20, 128.01, 127.68, 126.66 ( $C_{\text{aromat}}$ ), 64.62 ( $\text{CH}_2$ ). IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$  = 3065, 3030, 2845, 1644, 1601, 1495, 1453, 1028. MS (CI):  $m/z$  = 195.7 (100%,  $\text{M}^+$ ).

### Benzylamino-phenyl-acetonitril **110H**

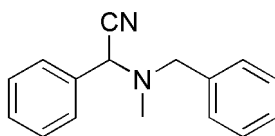


2 g Imin **111H** (0.0192 mol) und 1.67 g KCN (0.0256 mol) werden in 3 ml Essigsäureethylester gelöst. Der Kolben wird mit einer Waschflasche, gefüllt mit  $\text{H}_2\text{O}_2$ , verbunden, um bei der Reaktion gebildetes HCN zu vernichten. Langsam wird über einen Tropftrichter 3 ml Essigsäure zugetropft. Nach Ende der Zugabe wird für weitere 1.5 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel entfernt und man erhält einen gelben Feststoff. 40 ml Wasser wird zugegeben und 3 Mal mit je 20 ml Dichlormethan ausgeschüttelt. Die organische Phase wird über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel wird abgezogen. **110H** erhält man als gelben Feststoff.

Ausbeute: 1.899 g (8.54 mol, 83%)

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.58 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{aromat}}$ ), 7.43 (m, 8H,  $\text{CH}_{\text{aromat}}$ ), 4.75 (s, 1H,  $\text{CH}_{\text{alkyl}}$ ), 4.06 (d, 1H,  $^2J(\text{H}-\text{C}-\text{H}) = 13.2$  Hz,  $\text{CH}_{2\text{benzyl}}$ ), 3.96 (d, 1H,  $^2J(\text{H}-\text{C}-\text{H}) = 13.2$  Hz,  $\text{CH}_{2\text{benzyl}}$ ), 2.24 (s, 1H, NH).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 138.13, 134.73, 128.88, 128.84, 128.53, 128.31, 127.51, 127.23 ( $C_{\text{aromat}}$ ), 118.72 (CN), 53.29 ( $\text{CH}_2$ ), 51.05 (CCN). IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$  = 3067, 3033, 2850, 2230 (CN), 1664, 1601, 1496, 1455, 1273. MS (CI):  $m/z$  = 195.7 (100%,  $\text{M}^+ - \text{CN}$ ), 222.7 (10%,  $\text{M}^+$ ).

**(Benzyl-methyl-amino)-phenyl-acetonitril 112H**



330 mg Amin **110H** (1.48 mmol) und 307 mg  $K_2CO_3$  (2.23 mmol) werden in 10 ml Acetonitril suspendiert. Nach 3 minütigem Rühren bei Raumtemperatur, werden 0.14 ml Methyljodid (2.23 mmol) zugegeben. Die gelbe Mischung wird für weitere 137 h gerührt. Das Lösungsmittel wird abgezogen und 40 ml destilliertes Wasser werden zugegeben. Die wässrige Phase wird 3 Mal mit je 20 ml Dichlormethan ausgeschüttelt. Die organischen Phasen werden vereinigt und über  $Na_2SO_4$  getrocknet. Nachdem das Lösungsmittel abgezogen wird, erhält man ein gelbes Öl. Dieses wird mittels Säulenchromatographie mit Dichlormethan als Laufmittel aufgereinigt. **112H** erhält man als gelbes Öl.

Ausbeute: 87 mg (0.368 mmol, 25%)

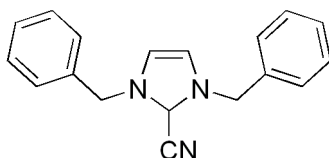
$T_g$ : 48 °C

$^1H$  NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 7.58 (m, 2H,  $CH_{aromat}$ ), 7.41 (m, 8H,  $CH_{aromat}$ ), 4.91 (s, 1H,  $CH_{alkyl}$ ), 3.85 (d, 1H,  $^2J(H-C-H) = 12.8$  Hz,  $CH_{2benzyl}$ ), 3.59 (d, 1H,  $^2J(H-C-H) = 13.2$  Hz,  $CH_{2benzyl}$ ), 2.29 (s, 3H,  $CH_3$ ).  $^{13}C$  NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 137.56, 133.90, 128.96, 128.85, 128.79, 128.69, 127.78, 127.74 ( $C_{aromat}$ ), 115.23 (CN), 60.28 ( $CH_2$ ), 59.31 (CCN), 38.35 ( $CH_3$ ). IR (KBr):  $\nu_{max}/cm^{-1} = 3088, 3062, 3029, 2951, 2836, 2789, 2226$  (CN), 1495, 1454, 1277, 1128, 1024, 974, 920, 864, 746, 729, 697, 498. MS (CI):  $m/z = 209.7$  (100%,  $M^+ - CN$ ).

### KCN geträgert auf Aluminiumoxid

1 mol Kaliumcyanid werden in 1.3 ml destilliertem Wasser gelöst. 1.3 g neutrales Aluminiumoxid 90 wird zugegeben. Das Lösungsmittel wird am Hochvakuum entfernt und der weiße Feststoff getrocknet. Aus Sicherheitsgründen, um freiwerdendes HCN abzufangen, wird eine Kühlfalle gefüllt mit Natriumhypochloritlösung zwischengeschaltet.

### 1,3-Dibenzyl-2-cyano-2,3-dihydro-imidazol 114



1 mmol 2,3-Dibenzylimidazoliumbromid **79H** wird in 15 ml trockenem Dichlormethan gelöst. 3 g geträgertes KCN (0.017 mol KCN) werden in zwei Portionen im Abstand von 10 min zugegeben. Nachdem die Mischung für 17 h bei Raumtemperatur gerührt wurde, wird sie filtriert und mit 10 ml trockenem Dichlormethan nachgewaschen. Das Lösungsmittel wird unter reduziertem Druck abgezogen. Das gelbe Öl wird 3 Mal mit je 5 ml THF gewaschen und getrocknet.

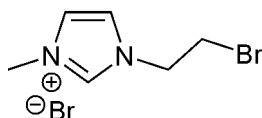
Ausbeute: 256 mg (0.929 mmol, 93%)

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.32 (s, 2H), 7.25 (m, 5H), 7.07 (m, 6H) (HCCH,  $\text{CH}_{\text{benzyl}}$ , HCCN), 5.29 (s, 4H,  $\text{CH}_2$ ).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 132.63, 128.80, 128.76, 128.39 ( $\text{CH}_{\text{benzyl}}$ ), 121.87 (HCCH, CN), 77.40 (CCN), 52.51 ( $\text{CH}_2$ ). IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$  = 2108 (CN).



## 9.2.5. Synthese unsymmetrisch substituierter Imidazoliumsalze und überbrückter Diimidazoliumsalze

### 3-(2-Bromoethyl)-1-methylimidazoliumbromid 84H

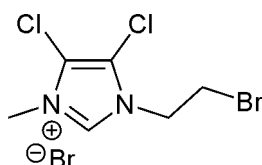


Zu 50 ml 1,2-Dibromethan (0.580 mmol) werden 4.63 ml 1-Methylimidazol (0.058 mmol) zugetropft. Die Mischung wird für 7 Tage bei Raumtemperatur gerührt, wobei ein weißer Feststoff ausfällt. Dieser wird abfiltriert, 4 Mal mit je 50 ml Diethylether gewaschen und anschließend am Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 14 g (0.052 mmol, 89%).

$^1\text{H NMR}$  (DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  = 9.36 (s, 1H, NCH), 7.91 (s, 1H, HCCH), 7.81 (s, 1H, HCCH), 4.65 (t, 2H,  $J$  = 6.0 Hz, NCH $_2$ ), 3.97 (t, 2H,  $J$  = 6.0 Hz, BrCH $_2$ ), 3.90 (s, 3H, CH $_3$ ).  $^{13}\text{C NMR}$  (DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  = 136.97 (NCH), 123.64, 122.31 (HCCH), 49.99 (NCH $_2$ ), 35.86 (CH $_3$ ), 31.50 (BrCH $_2$ ).

### 4,5-Dichloro-3-(2-bromoethyl)-1-methylimidazoliumbromid 85Cl



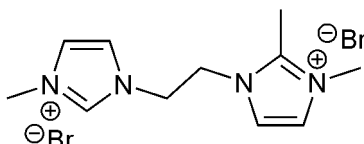
300 mg 4,5-Dichloro-1-methylimidazol (3.311 mmol) und 1.71 ml 1,2-Dibromethan (19.868 mmol) werden ohne Lösungsmittel in einem Druckrohr für 4 Tage auf 60°C erhitzt. Der gebildete weiße Feststoff wird abfiltriert, 2 Mal mit je 10 ml Diethylether gewaschen und am Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 50 mg (0.148 mmol, 7%).

## Experimenteller Teil

$^1\text{H}$  NMR (DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  = 9.59 (s, 1H, NCH), 4.71 (s, 2H, NCH<sub>2</sub>), 3.89 (m, 5H, CH<sub>3</sub>, BrCH<sub>2</sub>).  $^{13}\text{C}$  NMR (DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  = 137.00 (NCH), 99.40 (CCI), 49.29 (NCH<sub>2</sub>), 35.16 (CH<sub>3</sub>), 29.96 (BrCH<sub>2</sub>).

### 1,1'-Dimethyl-3,3'-ethylenediimidazoliumdibromid 86

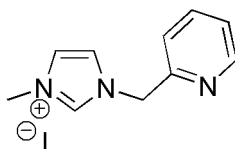


1.0 g 3-(2-Bromoethyl)-1-methylimidazoliumbromid (3.704 mmol) und 0.33 ml 1,2-Dimethylimidazol (3.704 mmol) werden ohne Lösungsmittel in einem Druckrohr bei 110°C für 18 h gerührt, anschließend 4 Mal mit je 10 ml Dichlormethan gewaschen und der weiße Feststoff wird am Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 583 mg (1.592 mmol, 43%).

$^1\text{H}$  NMR (DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  = 9.24 (s, 1H, NCH), 7.78, 7.74, 7.63, 7.45 (4x s, 4x 1H, HCCH), 4.66 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 3.86, 3.76 (2x s, 2x 3H, CH<sub>3</sub>), 2.60 (s, 3H, CCH<sub>3</sub>).  $^{13}\text{C}$  NMR (DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  = 145.25 (CCH<sub>3</sub>), 137.33 (NCH), 132.72, 122.57, 120.95 (HCCH), 47.72, 47.07 (CH<sub>2</sub>), 35.95, 34.94 (NCH<sub>3</sub>), 9.60 (CCH<sub>3</sub>).

### 3-Methyl-1-picolylimidazoliumiodid 89<sup>113a</sup>



300 mg 2-Picolylchlorid hydrochlorid (1.829 mmol) werden mit NaHCO<sub>3</sub> neutralisiert und 2 Mal mit 15 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ausgeschüttelt, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel wird am Hochvakuum abgezogen. Anschließend werden 10 ml Aceton, 0.146 mg Methylimidazol (1.829 mmol) und 274 mg Natriumiodid (1.829

## Experimenteller Teil

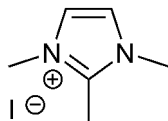
mmol) zugegeben und das Gemisch wird für 2 Tage bei Raumtemperatur gerührt, über Celit filtriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen. Der Feststoff wird in Methylenchlorid aufgenommen und um überschüssiges NaI zu entfernen filtriert. Das Lösungsmittel wird erneut abgezogen und das zurückbleibende gelbe Öl mit 10 ml Et<sub>2</sub>O gewaschen. Durch Lagerung des Öls im Kühlschrank kommt es zum Auskristallisieren des leicht gelben Produktes.

Ausbeute: 540 mg (1.793 mmol, 98%).

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 9.37 (s, 1H, NCHN), 8.09 (s 1H, CH<sub>pyridyl</sub>), 7.36 (s, 2H, HCCH), 7.28 (m, 2H, CH<sub>pyridyl</sub>), 6.89 (m, 1H, CH<sub>pyridyl</sub>), 5.34 (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.68 (s, 3H, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 150.97 (C<sub>pyridyl</sub>), 148.76 (CH<sub>pyridyl</sub>), 136.42 (NCH), 135.53 (CH<sub>pyridyl</sub>), 122.91, 122.52 (HCCH), 122.33, 121.92 (CH<sub>pyridyl</sub>), 52.77 (CH<sub>2</sub>), 36.16 (CH<sub>3</sub>).

### **1,2,3-Trimethylimidazoliumiodid 91**



5 ml 1,2-Dimethylimidazol (56.38 mmol) und 5.26 ml Methyljodid (84.57 mmol) werden in 100 ml Methylenchlorid bei Raumtemperatur gerührt. Nach bereits 15 min fällt ein weißer Niederschlag aus. Das Gemisch wird für weitere 19 h gerührt, abfiltriert, 2 Mal mit 40 ml Dichlormethan gewaschen und am Hochvakuum getrocknet.

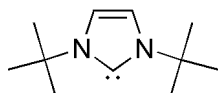
Ausbeute: 11.502 g (48.31 mmol, 86%).

<sup>1</sup>H NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ = 7.63 (s, 2H, HCCH), 3.77 (s, 6H, NCH<sub>3</sub>), 2.59 (s, 3H, CCH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ = 144.57 (NCCH<sub>3</sub>), 121.73 (HCCH), 34.91 (NCH<sub>3</sub>), 9.73 (CCH<sub>3</sub>).

### 9.2.6. Synthese freier Carbene 129

1 eq Imidazoliumsalz, 10 eq Natriumhydrid und 0.33 eq  $\text{KO}^t\text{Bu}$  werden in 10 ml trockenem Tetrahydrofuran suspendiert. Nach dreistündigem Rühren bei Raumtemperatur wird das Lösungsmittel am Hochvakuum abgezogen und der Rückstand 4 Mal mit je 10 ml Hexan gewaschen. Die organische Phase wird filtriert und in einen neuen Schlenk übergeführt. Das Lösungsmittel wird erneut abgezogen und der weiße kristalline Feststoff wird unter vermindertem Druck getrocknet.

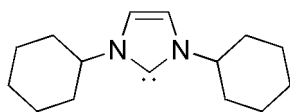
#### 1,3-Ditertbutyl-1H-imidazol-2-ylidenen 129b



406 mg 1,3-Ditertbutylimidazolimchlorid (1.873 mmol) ergeben 62 mg (0.345 mmol, 18%) von **129b**.

$^1\text{H}$  NMR (Benzol- $d_6$ ):  $\delta$  = 6.78 (s, 2H, HCCH), 1.51 (s, 18H,  $\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C}$  NMR (Benzol- $d_6$ ):  $\delta$  = 212.62 ( $\text{C}_{\text{carben}}$ ) 115.05 (HCCH), 55.84 ( $\text{C}_{\text{tert}}$ ), 31.49 ( $\text{CH}_3$ ).

#### 1,3-Cyclohexyl-1H-imidazol-2-ylidenen 129a



400 mg 1,3-Dicyclohexylimidazolimchlorid (1.488 mmol) ergeben 51 mg (0.219 mmol, 15%) von **129a**.

$^1\text{H}$  NMR (THF- $d_6$ ):  $\delta$  = 6.85 (s, 2H, HCCH), 3.97 (txt, 2H,  $J$  = 3.6 Hz,  $J$  = 12 Hz,  $\text{CH}_2$ ), 1.97 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 1.82 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 1.69 (dxq, 8H,  $J$  = 3.6 Hz,  $J$  = 12 Hz,  $\text{CH}_2$ ), 1.40 (txq, 4H,  $J$  = 3.2 Hz,  $J$  = 13 Hz,  $\text{CH}_2$ ), 1.23 (txq, 2H,  $J$  = 3.6 Hz,  $J$  = 13 Hz,  $\text{CH}_2$ ), 1.11 (s, 2H, CH).  $^{13}\text{C}$  NMR (THF- $d_6$ ):  $\delta$  = 213.20 ( $\text{C}_{\text{carben}}$ ), 116.52 (HCCH), 60.62 (CH), 35.90, 26.86, 26.78 ( $\text{CH}_2$ ).

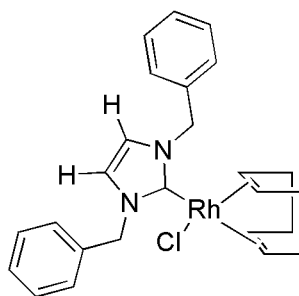
## 9.3. Synthese der Rh-NHC-Komplexe

### 9.3.1. RhCl(COD)(NHC) Komplexe

#### *Allgemeine Synthesevorschrift der NHC Komplexe 93H und 93Cl*

2 eq Imidazoliumsalz werden in 20 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst. Dazu wird in einer Portion 1 eq Silber(I)oxid zugegeben. Diese Suspension wird für 3 h in der Dunkelheit bei Raumtemperatur gerührt. Währenddessen ändert sich die Farbe der Mischung von schwarz nach weiß. Das Reaktionsgemisch wird über ein Celitbett filtriert. Anschließend wird 1 eq Rh(COD)Cl<sub>2</sub> zugegeben. Ein weißer Niederschlag fällt sofort aus (AgCl). Die Mischung wird für weitere 18 h gerührt. Das Lösungsmittel wird abgezogen und der zurückbleibende Feststoff wird mittels Säulenchromatographie mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> als Eluent gereinigt.

#### **Chloro( $\eta^4$ -1,5-COD)(1,3-dibenzyl-1*H*-imidazol-2-yliden)rhodium(I) 93H**



200 mg **79H** (0.607 mmol), 70 mg Silber(I)oxide (0.304 mmol) und 150 mg [Rh(COD)Cl]<sub>2</sub> (0.304 mmol) ergeben 196 mg von **93H** als einen gelben Feststoff (0.396 mmol, 65%).

T<sub>S</sub> = 208 °C (Zersetzung).

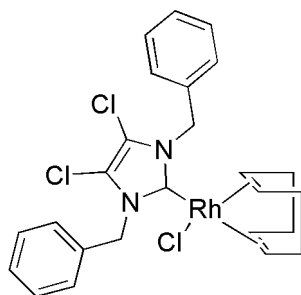
<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.38 (m, 10H, CH<sub>benzyl</sub>), 6.65 (s, 2H, CH<sub>imidazol</sub>), 5.88 (d, 2H, <sup>2</sup>J (H–C–H) = 14.8 Hz, CH<sub>2benzyl</sub>), 5.76 (d, 2H, <sup>2</sup>J (H–C–H) = 14.8 Hz, CH<sub>2benzyl</sub>), 5.07 (m, 2H, cod<sub>vinyl</sub>), 3.32 (m, 2H, cod<sub>vinyl</sub>), 2.31 (m, 4H, cod<sub>allyl</sub>), 1.88 (m, 4H, cod<sub>allyl</sub>). <sup>13</sup>C

## Experimenteller Teil

NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 183.60 (d,  $^1J$  (C–Rh) = 51.5 Hz, NCN), 136.54, 128.96, 128.26, 128.18, (C<sub>benzyl</sub>), 120.98 (C<sub>imidazol</sub>), 98.90, 98.83, 68.49, 68.35 (cod<sub>vinyl</sub>), 54.69 (CH<sub>2benzyl</sub>), 32.94, 28.85 (cod<sub>allyl</sub>). IR (KBr):  $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$  = 2933, 2905, 2873, 2832, 1637, 1619, 1496, 1453, 1416, 1398, 1361, 1223, 1078, 1029, 960, 766, 727, 715, 699. MS (FAB):  $m/z$  494.1 (4%, M<sup>+</sup>), 459.1 (21%, M<sup>+</sup> - Cl), 386.0 (38%, M<sup>+</sup> - COD), 351.1 (100%, M<sup>+</sup> - Cl - COD).

### Chloro( $\eta^4$ -1,5-COD)(4,5-dichloro-1,3-dibenzyl-1H-imidazol-2-yliden)rhodium(I)

#### 93Cl



200 mg **79Cl** (0.502 mmol), 58 mg Silber(I)oxide (0.251 mmol) und 124 mg [Rh(COD)Cl]<sub>2</sub> (0.251 mmol) ergeben 190 mg von **93Cl** als einen gelben Feststoff (0.337 mmol, 67%).

T<sub>S</sub> = 214 °C (Zersetzung)

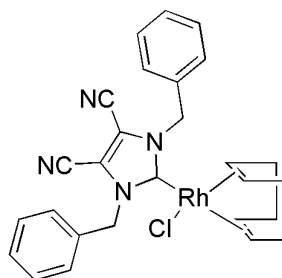
<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.37 (m, 10H, CH<sub>benzyl</sub>), 6.04 (d, 2H,  $^2J$  (H–C–H) = 15.6 Hz, CH<sub>2benzyl</sub>), 5.89 (d, 2H,  $^2J$  (H–C–H) = 15.6 Hz, CH<sub>2benzyl</sub>), 5.06 (m, 2H, cod<sub>vinyl</sub>), 3.07 (m, 2H, cod<sub>vinyl</sub>), 2.24 (m, 2H, cod<sub>allyl</sub>), 2.01 (m, 2H, cod<sub>allyl</sub>), 1.82 (m, 2H, cod<sub>allyl</sub>), 1.68 (m, 2H, cod<sub>allyl</sub>). <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 186.20 (d,  $^1J$  (C–Rh) = 53.0 Hz, NCN), 135.82, 128.90, 128.01, 127.07 (C<sub>benzyl</sub>), 117.20 (CCl), 99.71, 99.64, 69.81, 69.67 (cod<sub>vinyl</sub>), 54.00 (CH<sub>2benzyl</sub>), 32.66, 28.67 (cod<sub>allyl</sub>). IR (KBr):  $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$  = 2934, 2914, 2878 (C–Cl), 2830 (C–Cl), 1637, 1618, 1592, 1495, 1454, 1429, 1389, 1350, 1329, 1216, 968, 722, 692. Elementaranalyse für C<sub>25</sub>H<sub>26</sub>Cl<sub>3</sub>N<sub>2</sub>Rh (563.75) berechnet: C, 53.3; H, 4.6;

## Experimenteller Teil

N, 4.97. gefunden: C, 53.96; H, 4.83; N, 4.81. MS (FAB):  $m/z$  562.0 (8%,  $M^+$ ), 527.1 (44%,  $M^+ - Cl$ ), 419.0 (100%,  $M^+ - Cl - COD$ ).

### Chloro( $\eta^4$ -1,5-COD)(4,5-dicyano-1,3-dibenzyl-1*H*-imidazol-2-yliden)rhodium(I)

#### 93CN



97 mg von **84** (0.208 mmol) werden in 6 ml trockenem Mesitylen gelöst. 51 mg  $[Rh(COD)Cl]_2$  (0.104 mmol) werden in einer Portion zugegeben und die Mischung wird auf 165 °C aufgeheizt. Nach 16 h wird das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand mittels Säulenchromatographie auf Silicagel mit  $CH_2Cl_2$  als Eluent gereinigt. Umkristallisation aus 1-Propanol ergibt 84 mg von **93CN** als einen gelben Feststoff (0.154 mmol, 74%)

$T_S = 132$  °C (Zersetzung).

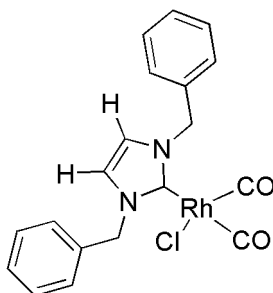
$^1H$  NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 7.47$  (m, 10H,  $CH_{benzyl}$ ), 6.26 (d, 2H,  $^2J$  (H–C–H) = 15.2 Hz,  $CH_{2benzyl}$ ), 5.89 (d,  $^2H$ ,  $^2J$  (H–C–H) = 15.2 Hz,  $CH_{2benzyl}$ ), 5.24 (m, 2H,  $cod_{vinyl}$ ), 3.16 (m, 2H,  $cod_{vinyl}$ ), 2.35 (m, 2H,  $cod_{allyl}$ ), 2.22 (m, 2H,  $cod_{allyl}$ ), 1.92 (m, 4H,  $cod_{allyl}$ ).  $^{13}C$  NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 197.33$  (d,  $^1J$  (C–Rh) = 50.9 Hz, NCN), 133.54, 129.38, 128.44 ( $C_{benzyl}$ ), 115.76 (CN), 106.43 (CCN), 102.32, 102.25, 70.66, 70.52 ( $cod_{vinyl}$ ), 55.88 ( $CH_{2benzyl}$ ), 32.73, 28.68 ( $cod_{allyl}$ ). IR (KBr):  $\nu_{max}/cm^{-1} = 2938, 2914, 2882, 2830, 2360, 2342, 2238$  (CN), 1637, 1617, 1497, 1459, 1440, 1400, 1332, 1214, 735, 697. Elementaranalyse für  $C_{27}H_{26}ClN_4Rh$  (544.85) berechnet: C, 59.5; H, 4.81; N 10.3. gefunden: C, 59.4; H, 5.21; N, 9.82. MS (FAB):  $m/z$  544.0 (18%,  $M^+$ ), 509.1 (57%,  $M^+ - Cl$ ), 436.0 (39%  $M^+ - COD$ ), 401.0 (100%,  $M^+ - Cl - COD$ ).

### 9.3.2. RhCl(CO)<sub>2</sub>(NHC) Komplexe

#### Allgemeine Synthesevorschrift für Dicarbonylkomplexe 94

Kohlenmonoxid wird für 45 min durch eine Methylenchloridlösung des NHC Rhodiumkomplexes RhCl(COD)(NHC) **93** geleitet. Nachdem die Farbe von dunkel- nach hellgelb übergegangen ist, wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen und das resultierende Rohprodukt 2 Mal mit je 5 ml *n*-Pentan gewaschen.

#### Chloro-dicarbonyl(1,3-dibenzyl-1*H*-imidazol-2-yliden)rhodium(I) **94H**



250 mg von **93H** (0.505 mmol) ergeben 207 mg von **94H** als einen leicht gelben Feststoff (0.468 mmol, 95%).

T<sub>S</sub> = 211 °C (Zersetzung).

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.36 (m, 10H, CH<sub>benzyl</sub>), 6.85 (s, 2H, CH<sub>imidazol</sub>), 5.56 (d, 2H, <sup>2</sup>J (H–C–H) = 14.0 Hz, CH<sub>2benzyl</sub>), 5.47 (d, 2H, <sup>2</sup>J (H–C–H) = 14.4 Hz, CH<sub>2benzyl</sub>). <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 185.44 (d, <sup>1</sup>J (C–Rh) = 54.1 Hz, CO), 182.34 (d, <sup>1</sup>J (C–Rh) = 74.3 Hz, CO), 174.90 (d, <sup>1</sup>J (C–Rh) = 43.8 Hz, NCN), 135.54, 129.01, 128.54, 128.32 (C<sub>benzyl</sub>), 121.91 (C<sub>imidazol</sub>), 55.10 (CH<sub>2benzyl</sub>). IR (KBr): ν<sub>max</sub>/cm<sup>-1</sup> = 2074 (CO), 1996 (CO), 1637, 1605, 1564, 1496, 1452, 1416, 1358, 1236, 1173, 763, 744, 727, 713, 693, 584. Elementaranalyse für C<sub>19</sub>H<sub>16</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Rh (442.70) berechnet: C, 51.54; H,

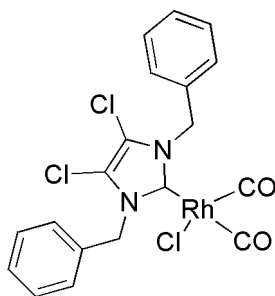


## Experimenteller Teil

3.64; N. 6.32. gefunden: C, 51.64; H, 3.74; N, 6.25. MS (FAB):  $m/z$  442.0 (4%,  $M^+$ ), 386.0 (53%,  $M^+ - 2\text{CO}$ ), 351.1 (100%,  $M^+ - 2\text{CO} - \text{Cl}$ ).

### Chloro-dicarbonyl(4,5-dichloro-1,3-dibenzyl-1*H*-imidazol-2-yliden)rhodium(I)

#### 94Cl



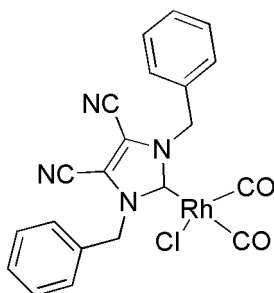
150 mg von **93Cl** (0.266 mmol) ergeben 125 mg von **94Cl** als einen leicht gelben Feststoff (0.244 mmol, 92%).

$T_S = 222\text{ }^\circ\text{C}$  (Zersetzung).

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.38$  (m, 10H,  $\text{CH}_{\text{benzyl}}$ ), 5.77 (d, 2H,  $^2J$  (H–C–H) = 15.2 Hz,  $\text{CH}_2_{\text{benzyl}}$ ), 5.53 (d, 2H,  $^2J$  (H–C–H) = 15.6 Hz,  $\text{CH}_2_{\text{benzyl}}$ ).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 184.78$  (d,  $^1J$  (C–Rh) = 55.1 Hz, CO), 181.41 (d,  $^1J$  (C–Rh) = 73.7 Hz, CO), 177.03 (d,  $^1J$  (C–Rh) = 45.4 Hz, NCN), 134.38, 128.95, 128.55, 127.64 ( $\text{C}_{\text{benzyl}}$ ), 118.34, 118.32 (C–Cl), 54.03 ( $\text{CH}_2_{\text{benzyl}}$ ). IR (KBr):  $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1} = 2084$  (CO), 2003 (CO), 1637, 1619, 1590, 1496, 1456, 1438, 1399, 1350, 1211, 725, 693, 584. Elementaranalyse für  $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{Cl}_3\text{N}_2\text{O}_2\text{Rh}$  (511.59) berechnet: C, 44.6; H, 2.76; N, 5.48. gefunden: C, 44.67; H, 2.89; N, 5.46. MS (FAB):  $m/z$  509.9 (5%,  $M^+$ ), 453.9 (49%,  $M^+ - 2\text{CO}$ ), 418.9 (100%,  $M^+ - 2\text{CO} - \text{Cl}$ ).

**Chloro-dicarbonyl(4,5-dicyano-1,3-dibenzyl-1*H*-imidazol-2-yliden)rhodium(I)**

**94CN**



118 mg von **93CN** (0.217 mmol) ergeben 107 mg von **94CN** als einen leicht gelben Feststoff (0.217 mmol, 100%).

$T_S = 158\text{ }^\circ\text{C}$  (Zersetzung).

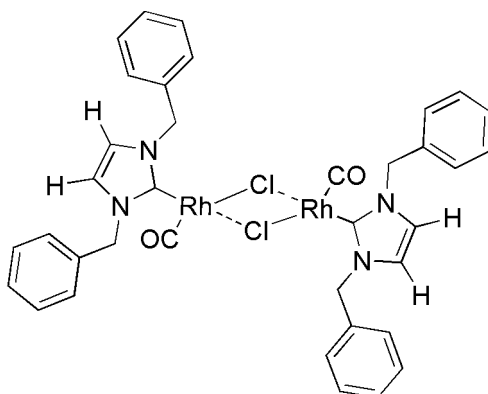
$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.46$  (m, 10H,  $\text{CH}_{\text{benzyl}}$ ), 5.83 (d, 2H,  $^2J$  (H–C–H) = 14.8 Hz,  $\text{CH}_{2\text{benzyl}}$ ), 5.70 (d, 2H,  $^2J$  (H–C–H) = 15.2 Hz,  $\text{CH}_{2\text{benzyl}}$ ).  $^{13}\text{C NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 187.45$  (d,  $^1J$  (C–Rh) = 45.5 Hz, NCN), 184.05 (d,  $^1J$  (C–Rh) = 55.6 Hz, CO), 180.93 (d,  $^1J$  (C–Rh) = 72.6 Hz, CO), 132.60, 129.91, 129.53, 128.86 ( $\text{C}_{\text{benzyl}}$ ), 116.08 (CCN), 106.13 (CN), 56.42 ( $\text{CH}_{2\text{benzyl}}$ ). IR (KBr):  $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1} = 2241$  (CN), 2088 (CO), 2002 (CO), 1974, 1624, 1605, 1497, 1460, 1443, 1401, 1344, 1205, 743, 697. Elementaranalyse für  $\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{ClN}_4\text{O}_2\text{Rh}$  (492.73) berechnet: C, 51.20; H, 2.86; N, 11.40. gefunden: C, 52.10; H, 3.32; N, 11.60. MS (FAB):  $m/z$  492.0 (3%,  $\text{M}^+$ ), 436.1 (44%,  $\text{M}^+ - 2\text{ CO}$ ), 401.1 (100%,  $\text{M}^+ - 2\text{ CO} - \text{Cl}$ ).

### 9.3.3. $[RhCl(CO)(NHC)]_2$

#### Allgemeine Synthesevorschrift für Dimer Komplexe $[RhCl(CO)(NHC)]_2$ **95**

50 mg des entsprechenden  $Rh(CO)_2Cl(NHC)$  Komplexes **94** werden in 5 ml trockenem Toluol gelöst. Die Badtemperatur wird auf 90°C gesetzt und ein leichter Argonstrom, um den Abtransport des entstehenden Kohlenmonoxids zu erleichtern, wird durch das Reaktionsgemisch geleitet. Nachdem das Gemisch 45 h für **94H**, 30 h für **94Cl**, and 15 h für **94CN** gerührt wurde, wird das Lösungsmittel abgezogen, der gelbe Feststoff 3 Mal mit je 5 ml Pentan gewaschen und am Hochvakuum getrocknet.

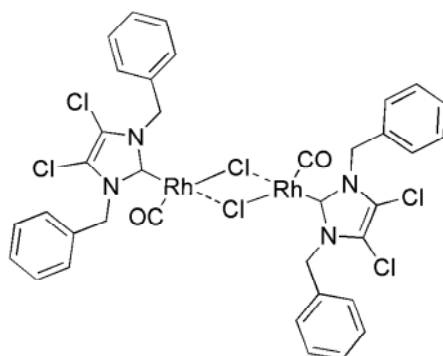
#### Carbonyl-chloro(1,3-dibenzyl-1*H*-imidazolin-2-yliden)rhodium(I) dimer **95H**



Ausbeute: 41 mg (0.056 mmol, 100%).

$^1H$  NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 7.35 (m, 9H,  $CH_{aromat}$ ), 7.27 (m, 11H,  $CH_{aromat}$ ), 6.77 (m, 2H, HCCH), 5.89 (m, 4H,  $CH_2$ ), 5.53 (m, 4H,  $CH_2$ ).  $^{13}C$  NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 186.60 (d,  $^1J$  (C–Rh) = 84.8 Hz, CO), 185.38 (d,  $^1J$  (C–Rh) = 40.4 Hz, NCN), 137.16, 128.80, 128.42, 127.93 ( $C_{aromat}$ ), 120.88 (HCCH), 54.95 ( $CH_2$ ). IR ( $CH_2Cl_2$ ):  $\nu_{max}/cm^{-1}$  = 1961 (CO).

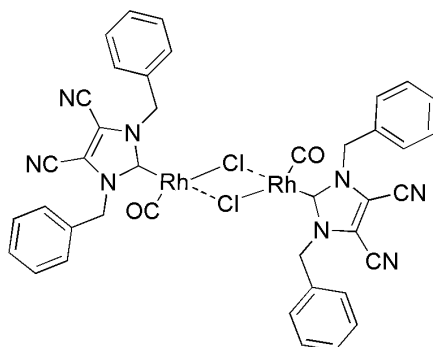
**Carbonyl-chloro(1,3-dibenzyl-4,5-dichloro-1*H*-imidazolin-2-yliden)rhodium(I)  
dimer 95Cl**



Ausbeute: 42 mg (0.049 mmol, 100%).

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.40$  (m, 6H,  $\text{CH}_{\text{aromat}}$ ), 7.28 (m, 14H,  $\text{CH}_{\text{aromat}}$ ), 6.07 – 5.49 (m, 8H,  $\text{CH}_2$ ).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 183.88$  (d,  $^1J(\text{C-Rh}) = 85.0$  Hz, CO), 174.61 (d,  $^1J(\text{C-Rh}) = 61.9$  Hz, NCN), 134.98, 128.77, 127.79, 127.48 ( $\text{C}_{\text{aromat}}$ ), 116.95 (CCI), 53.58 ( $\text{CH}_{2\text{benzyl}}$ ). IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1} = 1971$  (CO).

**Carbonyl-chloro(1,3-dibenzyl-4,5-dicyano-1*H*-imidazolin-2-yliden)rhodium(I)  
dimer 95CN**



Ausbeute: 41 mg (0.050 mmol, 100%).

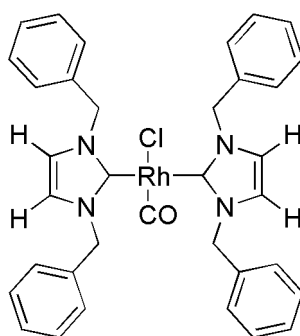
$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.56$  (m, 5H,  $\text{CH}_{\text{aromat}}$ ), 7.31 (m, 15H,  $\text{CH}_{\text{aromat}}$ ), 6.12 – 5.73 (m, 8H,  $\text{CH}_{2\text{benzyl}}$ ).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 185.48$  (d,  $^1J(\text{C-Rh}) = 61.6$  Hz, NCN), 182.946 (d,  $^1J(\text{C-Rh}) = 83.2$  Hz, CO), 133.00, 129.25, 128.65, 128.10 ( $\text{C}_{\text{aromat}}$ ), 115.59 (CCN), 106.30 (CN), 55.96 ( $\text{CH}_2$ ). IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1} = 1984$  (CO).

### 9.3.4. RhCl(CO)(NHC)(NHC)

#### **Allgemeine Synthesevorschrift für Komplexe RhCl(CO)(NHC)(NHC) 96H und 96Cl.**

2 eq des entsprechenden Imidazoliumsalzes **79** werden in 10 ml trockenem Dichlormethan gelöst. 1 eq Ag<sub>2</sub>O wird zugegeben und das Reaktionsgemisch wird für 5 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird die Lösung über Celite filtriert und 1 eq des entsprechenden [Rh(CO)Cl(NHC)]<sub>2</sub> **95** wird zugegeben. Nachdem für weitere 17 h bei Raumtemperatur gerührt wurde, wird das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand mittels Säulenchromatographie (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> als Eluent) gereinigt. Das hell gelbe Produkt wird am Hochvakuum getrocknet.

#### **trans-Carbonylchloro-bis(1,3-dibenzyl-1H-imidazol-2-yliden)rhodium(I) 96H**



37 mg 1,3-Dibenzylimidazolium bromid **79H** (0.113 mmol) ergeben 69 mg (0.104 mmol, 92%) von Komplex **96H**.

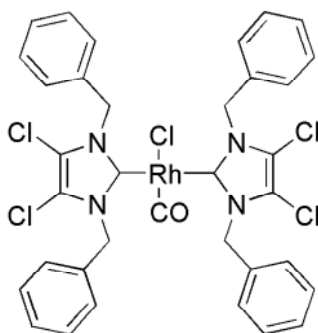
T<sub>S</sub> = 207 °C

<sup>1</sup>H NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 7.40 (m, 8H, CH<sub>aromat</sub>), 7.29 (m, 12H, CH<sub>aromat</sub>), 6.86 (s, 4H, HCCH), 5.74 (m, 8H, CH<sub>2benzyl</sub>). <sup>13</sup>C NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 187.71 (d, <sup>1</sup>J (C–Rh) = 81.9 Hz, CO), 186.68 (d, <sup>1</sup>J (C–Rh) = 41.1 Hz, NCN), 137.97, 129.16, 128.79, 128.32 (C<sub>aromat</sub>), 121.31 (HCCH), 55.19 (CH<sub>2benzyl</sub>). IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): ν<sub>max</sub>/cm<sup>-1</sup> = 1946 (CO). Elementaranalyse für C<sub>35</sub>H<sub>32</sub>ClN<sub>4</sub>ORh (663.02) berechnet: C, 63.40; H, 4.86; N, 8.45.

## Experimenteller Teil

gefunden: C, 62.44; H, 4.76; N, 8.30. MS (CI):  $m/z = 158.5$  (100%,  $M+H^+$ , -CO -Cl - Rh -benzyl), 157.5 (12%,  $M^+$ , -CO -Cl -Rh -benzyl).

### ***trans*-Carbonylchloro-bis(1,3-dibenzyl-4,5-dichloro-1*H*-imidazol-2-yliden)rhodium(I) 96Cl**



39 mg 1,3-Dibenzyl-4,5-dichloroimidazolium bromid **79Cl** (0.098 mmol) ergeben 23 mg (0.029 mmol, 29%) von Komplex **96Cl**.

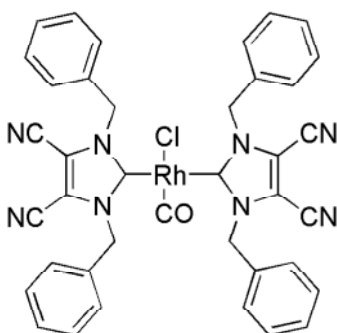
$T_S = 235^\circ\text{C}$

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 7.34$  (m, 8H,  $\text{CH}_{\text{aromat}}$ ), 7.24 (m, 12H,  $\text{CH}_{\text{aromat}}$ ), 5.92 (d, 4H,  $^2J$  (H-C-H) = 14.8 Hz,  $\text{CH}_{2\text{benzyl}}$ ), 5.61 (d, 4H,  $^2J$  (H-C-H) = 16.0 Hz,  $\text{CH}_{2\text{benzyl}}$ ).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 187.08$  (d,  $^1J$  (C-Rh) = 42.8 Hz, NCN), 186.24 (d,  $^1J$  (C-Rh) = 81.0 Hz, CO), 136.30, 129.01, 128.30, 128.05 ( $\text{C}_{\text{aromat}}$ ), 117.32 (CCl), 54.15 ( $\text{CH}_{2\text{benzyl}}$ ). IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1} = 1959$  (CO). Elementaranalyse für  $\text{C}_{35}\text{H}_{28}\text{Cl}_5\text{N}_4\text{ORh}$  (800.80) berechnet: C, 52.49; H, 3.52; N, 6.99. gefunden: C, 51.81; H, 3.70; N, 6.82. MS (CI):  $m/z = 226.4$  (100%,  $M^+$  -CO -Cl -Rh -benzyl).

**Allgemeine Synthesevorschrift für Komplexe  $RhCl(CO)(NHC)(NHC)$  **96CN**, **97H,CN** und **97Cl,CN**.**

1 eq des entsprechenden  $[Rh(CO)Cl(NHC)]_2$  werden in 4 ml trockenem Mesitylen gelöst. 2 eq 4,5-Dicyano-1,3-dibenzyl-2-(pentafluorophenyl)-2,3-dihydro-imidazol **84** werden zugegeben. Die Badtemperatur wird auf 165°C gesetzt und die Reaktionsmischung wird für 6 h gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand mittels Säulenchromatographie ( $CH_2Cl_2$  als Eluent) gereinigt. Das hell gelbe Produkt wird am Hochvakuum getrocknet.

**trans-Carbonylchloro-bis(1,3-dibenzyl-4,5-dicyano-1H-imidazol-2-yliden)rhodium(I) **96CN****

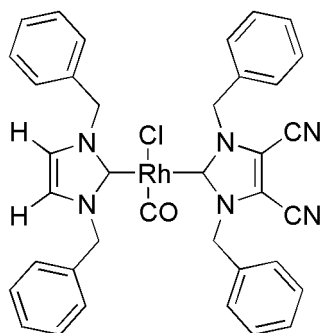


47 mg von **84** (0.100 mmol) ergeben 33 mg (0.043 mmol, 43%) von **96CN**.

$T_S = 238^\circ C$

$^1H$  NMR ( $CD_2Cl_2$ ):  $\delta = 7.43$  (m, 8H,  $CH_{aromat}$ ),  $7.32$  (m, 12H,  $CH_{aromat}$ ),  $5.98$  (d, 4H,  $^2J$  (H-C-H) = 15.2 Hz,  $CH_{2benzyl}$ ),  $5.83$  (d, 4H,  $^2J$  (H-C-H) = 15.2 Hz,  $CH_{2benzyl}$ ).  $^{13}C$  NMR ( $CD_2Cl_2$ ):  $\delta = 195.87$  (d,  $^1J$  (C-Rh) = 42.7 Hz, NCN),  $185.10$  (d,  $^1J$  (C-Rh) = 79.1 Hz, CO),  $134.22$ ,  $129.49$ ,  $128.54$  ( $C_{aromat}$ ),  $116.05$  (CCN),  $107.09$  (CN),  $55.93$  ( $CH_{2benzyl}$ ). IR ( $CH_2Cl_2$ ):  $\nu_{max}/cm^{-1} = 2242$  (CN),  $1974$  (CO). Elementaranalyse für  $C_{39}H_{28}ClN_8ORh$  (763.06) berechnet: C, 61.38; H, 3.70; N, 14.68. gefunden: C, 61.18; H, 3.77; N, 14.47. MS (Cl):  $m/z = 208.7$  (100%,  $M+H^+ -CO -Cl -Rh -benzyl$ ),  $207.7$  (2%,  $M^+ -CO -Cl -Rh -benzyl$ ).

***trans*-Carbonyl-chloro-(1,3-dibenzyl-1*H*-imidazol-2-yliden)-(1,3-dibenzyl-4,5-dicyano-1*H*-imidazol-2-yliden)-rhodium(I) 97H,CN**

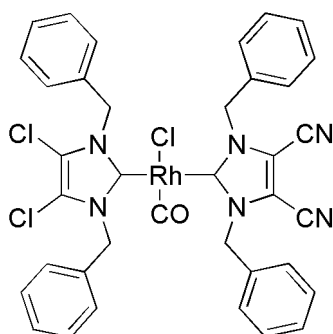


53 mg von **84** (0.113 mmol) ergeben 66 mg (0.093 mmol, 82%) von **97H,CN**.

$T_S = 89^\circ\text{C}$

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 7.54$  (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{aromat}}$ ),  $7.41$  (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{aromat}}$ ),  $7.33$  (m, 16H,  $\text{CH}_{\text{aromat}}$ ),  $6.91$  (s, 2H, CH),  $6.13 - 5.57$  (m, 8H,  $\text{CH}_2$ ).  $^{13}\text{C NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 199.18$  (d,  $^1J(\text{C-Rh}) = 42.0$  Hz, NCN),  $186.44$  (d,  $^1J(\text{C-Rh}) = 80.5$  Hz, CO),  $183.35$  (d,  $^1J(\text{C-Rh}) = 41.7$  Hz, NCN),  $137.44$ ,  $134.76$ ,  $129.55$ ,  $129.37$ ,  $129.12$ ,  $128.74$ ,  $128.49$ ,  $128.45$  ( $\text{C}_{\text{aromat}}$ ),  $121.97$  (HCCH),  $115.83$  (CCN),  $107.44$  (CN),  $56.01$ ,  $55.27$  ( $\text{CH}_2_{\text{benzyl}}$ ). IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1} = 2241$  (CN),  $1962$  (CO). MS (CI):  $m/z = 208.7$  (100%,  $\text{M}+\text{H}^+ -\text{CO} -\text{Cl} -\text{Rh} -\text{benzyl-CN}$ ),  $158.7$  (16%,  $\text{M}+\text{H}^+ -\text{CO} -\text{Cl} -\text{Rh} -\text{benzyl-H}$ ).

***trans*-Carbonylchloro-(1,3-dibenzyl-4,5-dichloro-1*H*-imidazol-2-yliden)-(1,3-dibenzyl-4,5-dicyano-1*H*-imidazol-2-yliden)-rhodium(I) 97Cl,CN**



46 mg von **84** (0.098 mmol) ergeben 39 mg (0.050 mmol, 51%) von **97Cl,CN**.



## Experimenteller Teil

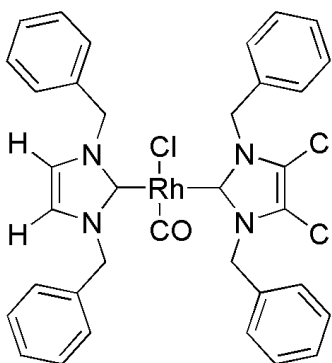
$T_S = 215^\circ\text{C}$

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 7.44$  (m, 4H,  $\text{CH}_{\text{aromat}}$ ),  $7.34$  (m, 16H,  $\text{CH}_{\text{aromat}}$ ),  $5.95 - 5.64$  (m, 8H,  $\text{CH}_2$ ).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 197.61$  (d,  $^1J(\text{C-Rh}) = 42.6$  Hz, NCN),  $185.71$  (d,  $^1J(\text{C-Rh}) = 80.0$  Hz, CO),  $185.48$  (d,  $^1J(\text{C-Rh}) = 42.7$  Hz, CNC),  $136.07$ ,  $134.51$ ,  $129.55$ ,  $129.53$ ,  $129.38$ ,  $129.13$ ,  $128.81$ ,  $127.80$  ( $\text{C}_{\text{aromat}}$ ),  $117.75$  (CCl),  $115.83$  (CCN),  $107.32$  (CN),  $56.01$ ,  $54.03$  ( $\text{CH}_2$ benzyl). IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1} = 2242$  (CN),  $1967$  (CO). MS (CI):  $m/z = 226.6$  (100%,  $\text{M}^+ - \text{CO} - \text{Cl} - \text{Rh} - \text{benzyl} - \text{Cl}$ ),  $208.7$  (64%,  $\text{M} + \text{H}^+ - \text{CO} - \text{Cl} - \text{Rh} - \text{benzyl} - \text{CN}$ ).

### Allgemeine Synthesevorschrift für Komplexe $\text{RhCl}(\text{CO})(\text{NHC})(\text{NHC})$ **97H,Cl** und **100**.

2 eq des entsprechenden Imidazoliumsalzes und 1 eq des entsprechenden  $[\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}(\text{NHC})]_2$  werden in 10 ml Toluol suspendiert. 10 eq Kaliumkarbonat werden in einer Portion zugegeben. Die Mischung wird bei  $70^\circ\text{C}$  über Nacht gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand mittels Säulenchromatographie ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Pentane} = 5/1$  als Eluent) gereinigt. Das hell gelbe Produkt wird am Hochvakuum getrocknet.

### *trans*-Carbonyl-chloro-(1,3-dibenzyl-1*H*-imidazol-2-yliden)-(1,3-dibenzyl-4,5-dichloro-1*H*-imidazol-2-yliden)-rhodium(I) **97H,Cl**



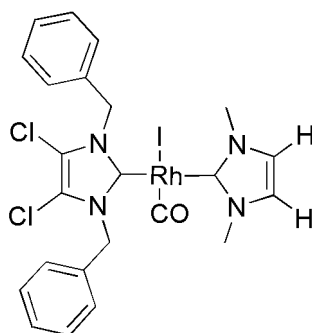
45 mg **79Cl** ergeben 55 mg (0.075 mmol, 67%) von Komplex **97H,Cl**.

## Experimenteller Teil

$T_S = 203\text{ }^\circ\text{C}$

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 7.32$  (m, 20H,  $\text{CH}_{\text{aromat}}$ ), 6.88 (s, 2H, HCCH), 6.12 – 5.57 (m, 8H,  $\text{CH}_{2\text{benzyl}}$ ).  $^{13}\text{C NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 188.33$  (d,  $^1J(\text{C-Rh}) = 41.6$  Hz, NCN), 185.54 (d,  $^1J(\text{C-Rh}) = 83.2$  Hz, CO), 184.18 (d,  $^1J(\text{C-Rh}) = 40.8$  Hz, NCN), 137.57, 136.47, 129.12, 129.01, 128.67, 128.32, 128.27, 128.18 ( $\text{C}_{\text{aromat}}$ ), 121.56 (HCCH), 117.22 (CCI), 55.18, 54.11 ( $\text{CH}_{2\text{benzyl}}$ ). IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1} = 1956$  (CO). MS (CI):  $m/z = 226.7$  (100%,  $\text{M}^+ - \text{CO} - \text{Cl} - \text{Rh} - \text{benzyl} - \text{Cl}$ ), 158.8 (17%,  $\text{M} + \text{H}^+$ ,  $-\text{CO} - \text{Cl} - \text{Rh} - \text{benzyl} - \text{H}$ ).

### ***trans*-Carbonylchloro-(1,3-dimethyl-1*H*-imidazol-2-yliden)-(1,3-dibenzyl-4,5-dichloro-1*H*-imidazol-2-yliden)-rhodium(I) 100**



152 mg 1,3-Dimethylimidazoliumiodid (0.680 mmol) ergeben 122 mg (0.182 mmol, 54%) von Komplex **100**.

$T_S = 128\text{ }^\circ\text{C}$

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 7.49$  (m, 4H,  $\text{CH}_{\text{aromat}}$ ), 7.34 (m, 6H,  $\text{CH}_{\text{aromat}}$ ), 6.89 (s, 2H, HCCH), 6.21 (d, 2H,  $^2J(\text{H-C-H}) = 16$  Hz,  $\text{CH}_{2\text{benzyl}}$ ), 5.64 (d, 2H,  $^2J(\text{H-C-H}) = 16$  Hz,  $\text{CH}_{2\text{benzyl}}$ ), 3.80 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 188.25$  (d,  $^1J(\text{C-Rh}) = 41$  Hz, NCN), 185.56 (d,  $^1J(\text{C-Rh}) = 86$  Hz, CO), 182.00 (d,  $^1J(\text{C-Rh}) = 39$  Hz, NCN), 136.49, 129.07, 128.34, 128.23 ( $\text{C}_{\text{aromat}}$ ), 122.39 (HCCH), 117.33 (CCI), 54.45 ( $\text{CH}_{2\text{benzyl}}$ ), 38.70 ( $\text{CH}_3$ ). IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1} = 1954$  (CO). Elementaranalyse für

$C_{23}H_{22}Cl_2IN_4ORh$  (671.16) berechnet: C, 41.16; H, 3.30; N, 8.35. gefunden: C, 41.76; H, 3.52; N, 8.33. MS (CI):  $m/z = 226.7$  (100%,  $M^+ -CO -Cl -Rh -benzyl-Cl$ ), 96.8 (12%,  $M+H^+ -CO -Cl -Rh$ ).

#### **9.4. Synthese von Rhodiumkomplex 93H durch thermische Eliminierung von HCN**

##### **Chloro( $\eta^4$ -1,5-COD)(1,3-dibenzyl-1*H*-imidazol-2-yliden)rhodium(I) 93H**

1 eq 1,3-Dibenzyl-2-cyano-2,3-dihydro-imidazol **114** (256 mg, 0.930 mmol) und 0.5 eq  $[Rh(COD)Cl]_2$  werden in 10 ml Toluol gelöst. 10 eq Kaliumkarbonat werden in einer Portion zugegeben und diese Suspension wird für 19 h bei 70 °C gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand mittels Säulenchromatographie (Laufmittel  $CH_2Cl_2$ ) aufgereinigt.

Ausbeute: 91% (210 mg 0.424 mmol)

Analytik analog **93H** (siehe oben).

#### **9.5. Synthese der Rh-NHC Komplexe via Deprotonierung mittels $K_2CO_3$**

##### **9.5.1. in Toluol**

0.222 mmol des korrespondierenden Imidazoliumsalzes bzw. Imidazolidiniumsalzes werden in 7 ml Toluol gelöst. 0.111 mmol  $[Rh(COD)Cl]_2$  und 2.220 mmol  $K_2CO_3$  werden in einer Portion zugegeben. Dieses Gemisch wird bei 70 °C gerührt. Der Reaktionsverlauf wird mittels Dünnschichtchromatographie verfolgt. Die entsprechenden Reaktionszeiten werden in Tabelle 11 angegeben. Das

## Experimenteller Teil

Lösungsmittel wird abgezogen und das Produkt mittels Säulenchromatographie mit Dichlormethan als Laufmittel gereinigt. Das gelbe feste Produkt wird unter vermindertem Druck getrocknet. Quantitative Ausbeuten wird für alle Produkte erzielt.

### **Chloro( $\eta^4$ -1,5-COD)(1,3-dimethyl-1H-imidazol-2-yliden)rhodium(I) 116H**

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 6.81 (s, 2H, CH), 5.16 (m, 2H,  $\text{cod}_{\text{vinyl}}$ ), 3.94 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 3.43 (m, 2H,  $\text{cod}_{\text{vinyl}}$ ), 2.29 (m, 4H,  $\text{cod}_{\text{allyl}}$ ), 1.94 (m, 2H,  $\text{cod}_{\text{allyl}}$ ), 1.77 (m, 2H,  $\text{cod}_{\text{allyl}}$ ).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 181.95 (d,  $^1J(\text{C-Rh}) = 48.9$  Hz, NCN), 122.07 ( $\text{C}_{\text{imidazolin}}$ ), 96.20, 96.14, 71.07, 70.93, 37.66 ( $\text{cod}_{\text{vinyl}}$ ), 37.63 ( $\text{CH}_3$ ), 32.22, 29.41 ( $\text{cod}_{\text{allyl}}$ ).

### **Chloro( $\eta^4$ -1,5-COD)(4,5-dichloro-1,3-dimethyl-1H-imidazol-2-yliden)rhodium(I) 116CI**

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 5.39 (m, 2H,  $\text{cod}_{\text{vinyl}}$ ), 4.17 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 3.46 (m, 2H,  $\text{cod}_{\text{vinyl}}$ ), 2.36 (m, 4H,  $\text{cod}_{\text{allyl}}$ ), 2.05 (m, 2H,  $\text{cod}_{\text{allyl}}$ ), 1.89 (m, 2H,  $\text{cod}_{\text{allyl}}$ ).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 183.40 (d,  $^1J(\text{C-Rh}) = 50.3$  Hz, NCN), 116.54 (CCl), 97.46, 97.39, 72.07, 71.93 ( $\text{cod}_{\text{vinyl}}$ ), 36.63 ( $\text{CH}_3$ ), 32.33, 29.60 ( $\text{cod}_{\text{allyl}}$ ).

### **Chloro( $\eta^4$ -1,5-COD)(4,5-dicyano-1,3-dimethyl-1H-imidazol-2-yliden)rhodium(I) 116CN**

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 5.22 (m, 2H,  $\text{cod}_{\text{vinyl}}$ ), 3.94 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 3.42 (m, 2H,  $\text{cod}_{\text{vinyl}}$ ), 2.30 (m, 4H,  $\text{cod}_{\text{allyl}}$ ), 1.96 (m, 2H,  $\text{cod}_{\text{allyl}}$ ), 1.80 (m, 2H,  $\text{cod}_{\text{allyl}}$ ).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 183.43 (d,  $^1J(\text{C-Rh}) = 50.5$  Hz, NCN), 116.56 (CCN), 100.00 (CN), 97.49, 97.42, 72.07, 71.94 ( $\text{cod}_{\text{vinyl}}$ ), 36.65 ( $\text{CH}_3$ ), 32.35, 29.62 ( $\text{cod}_{\text{allyl}}$ ).

### **Chloro( $\eta^4$ -1,5-COD)(1,3-dibenzyl-1H-imidazol-2-yliden)rhodium(I) 93H**

Analytik analog **93H** (siehe oben).

**Chloro( $\eta^4$ -1,5-COD)(4,5-dichloro-1,3-dibenzyl-1H-imidazol-2-yliden)rhodium(I)**

**93Cl**

Analytik analog **93Cl** (siehe oben).

**Chloro( $\eta^4$ -1,5-COD)(1,3-diisopropyl-1H-imidazol-2-yliden)rhodium(I) 117**

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 6.85 (s, 2H,  $\text{CH}_{\text{imidzol}}$ ), 5.70 (sp, 2H,  $^3J$  (H–C–C–H) = 7.2 Hz,  $\text{CH}_{\text{isopropyl}}$ ), 4.95 (s, 2H,  $\text{cod}_{\text{vinyl}}$ ), 3.28 (s, 2H,  $\text{cod}_{\text{vinyl}}$ ), 2.35 (m, 4H,  $\text{cod}_{\text{allyl}}$ ), 1.89 (m, 4H,  $\text{cod}_{\text{allyl}}$ ), 1.45 (12H,  $^2J$  (H–C–H) = 9.2 Hz,  $^3J$  (H–C–C–H) = 7.2 Hz, 4  $\text{CH}_3$ )  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 179.59 (d,  $^1J$  (C–Rh) = 50.8 Hz, NCN), 116.78 ( $\text{CH}_{\text{imidazole}}$ ), 97.86, 97.79, 67.51, 67.37 ( $\text{cod}_{\text{vinyl}}$ ), 52.49 ( $\text{CH}_{\text{isopropyl}}$ ), 32.94, 28.84 ( $\text{cod}_{\text{allyl}}$ ), 24.19, 23.26 ( $\text{CH}_3$ ).

**Chloro( $\eta^4$ -1,5-COD)(1,3-diisopropyl-4,5-dihydro-1H-imidazolin-2-yliden)rhodium(I) 119**

Ausbeute: 36 mg (0.090 mmol, 40%).

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 5.55 (sp, 2H,  $^3J$  (H–C–C–H) = 6.8 Hz,  $\text{CH}_{\text{isopropyl}}$ ), 4.92 (m, 2H,  $\text{cod}_{\text{vinyl}}$ ), 3.44 (m, 2H,  $\text{cod}_{\text{vinyl}}$ ), 3.31 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 2.32 (m, 4H,  $\text{cod}_{\text{allyl}}$ ), 1.88 (m, 4H,  $\text{cod}_{\text{allyl}}$ ), 1.27 (dd, 6H,  $^2J$  (H–C–H) = 19.6 Hz,  $^3J$  (H–C–C–H) = 6.8 Hz, 2  $\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 209.81 (d,  $^1J$  (C–Rh) = 46.4 Hz, NCN), 98.37, 98.30, 67.75, 67.60 ( $\text{cod}_{\text{vinyl}}$ ), 50.91 ( $\text{CH}_{\text{isopropyl}}$ ), 41.70 ( $\text{CH}_2$ ), 32.96, 28.80 ( $\text{cod}_{\text{allyl}}$ ), 21.07, 20.42 ( $\text{CH}_3$ ).

### 9.5.2. in Wasser

#### **Chloro( $\eta^4$ -1,5-COD)(1,3-dibenzyl-1*H*-imidazol-2-yliden)rhodium(I) 93H**

0.222 mmol 1,3-Dibenzylimidazoliumbromide **79H** werden in 7 ml Wasser gelöst.

0.111 mmol [Rh(COD)Cl]<sub>2</sub> und 2.220 mmol K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> werden in einer Portion zugegeben. Das heterogene Gemisch wird bei 70 °C über Nacht gerührt.

Anschließend wird die wässrige Phase 3 Mal mit je 10 ml Dichlormethan extrahiert.

Die vereinigten organischen Phasen werden über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet, filtriert und das

Lösungsmittel wird abgezogen. Das gelbe feste Produkt wird unter vermindertem

Druck getrocknet. Quantitative Ausbeute an Komplex **93H** wurde erzielt.

Analytik analog **93H** (siehe oben).

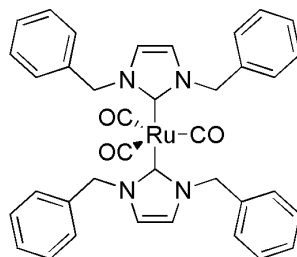
## 9.6. Spezielle Katalysatoren für die Wassergasshift-Reaktion

### 9.6.1. $\text{Ru}(\text{CO})_3(\text{NHC})_2$

#### Allgemeine Arbeitsvorschrift für $\text{Ru}(\text{CO})_3(\text{NHC})_2$

6 eq Imidazoliumbromid und 6 eq Kaliumtertbutoxid werden in 15 ml trockenem Tetrahydrofuran gelöst und für 45 min bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird 1 eq  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  zugegeben und die Suspension färbt sich in 1 h von leicht gelb zu rot. Das Lösungsmittel wird am Hochvakuum abgezogen und der Rückstand 3 Mal mit 5 ml Hexan gewaschen. Anschließend wird 10 ml THF zugegeben, die rote Lösung mittels Filtration gesammelt, das Lösungsmittel abgezogen und der rote Feststoff unter vermindertem Druck getrocknet.

#### Tricarbonyl-bis(1,3-dibenzyl-1*H*-imidazol-2-yliden)ruthenium 121/122H



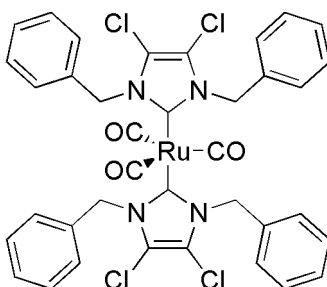
309 mg 1,3-Dibenzylimidazoliumbromid **79H** (0.939 mmol) ergeben 317 mg (0.465 mmol, 99%) des Produktes.

$^1\text{H}$  NMR (THF- $d_6$ ):  $\delta$  = 7.26 (m, 20H,  $\text{CH}_{\text{aromat}}$ ), 6.87 (s, 4H, CH), 5.63 (s, 8H,  $\text{CH}_2$ ).

$^{13}\text{C}$  NMR (THF- $d_6$ ):  $\delta$  = 207.62 (CO), 175.20 (NCN), 137.78, 129.71, 128.81, 128.57 ( $\text{CH}_{\text{aromat}}$ ), 124.29 (CH), 57.03 ( $\text{CH}_2$ ). IR (THF):  $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$  = 1779 (CO). IR (KBr):  $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$  = 2042 (breit), 1970 (breit) (CO).

**Tricarbonyl-bis(4,5-dichloro-1,3-dibenzyl-1H-imidazol-2-yliden)ruthenium**

**121/122Cl**



224 mg 4,5-Dichloro-1,3-dibenzylimidazoliumbromid **79Cl** (0.563 mmol) ergeben 217 mg (0.265 mmol, 94%) des Produktes.

$^1\text{H}$  NMR (THF- $d_6$ ):  $\delta$  = 7.28 (m, 20H,  $\text{CH}_{\text{aromat}}$ ), 5.77 (s, 8H,  $\text{CH}_2$ ).  $^{13}\text{C}$  NMR (THF- $d_6$ ):  $\delta$  = 206.77 (CO), XXX (NCN), 136.11, 129.54, 128.54, 127.00 ( $\text{C}_{\text{aromat}}$ ), 120.16 (CCl), 55.99 ( $\text{CH}_{2\text{benzyl}}$ ). IR (KBr):  $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$  = 2048, 1978 (breit) (CO).

### 9.6.2. Synthese von $\text{RuX}_3$ (X = Br, I)

10 mmol  $\text{RuCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  werden 3x mit je 40 ml konzentrierter wässriger HX versetzt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Feststoff getrocknet.

### 9.6.3. Synthese von $[\text{Ru}(\text{CO})_3\text{X}_2]_2$ (X = Cl, Br, I)

$\text{RuX}_3$  wird mit 40 ml der entsprechenden konzentrierten HX und 40 ml Ameisensäure versetzt. Das Reaktionsgemisch wird für 17 h unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Feststoff getrocknet.



### **[Ru(CO)<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> 124Cl**

Ausbeute: 95 % gelber Feststoff.

IR (KBr):  $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1} = 2145, 2072, 2027$ . IR (EtOH):  $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1} = 2136, 2065, 1995$ .

### **[Ru(CO)<sub>3</sub>Br<sub>2</sub>]<sub>2</sub> 124Br**

Ausbeute: 73% roter Feststoff.

IR (KBr):  $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1} = 2134, 2072, 2054$ .

### **[Ru(CO)<sub>3</sub>I<sub>2</sub>]<sub>2</sub> 124I**

Nach Sublimation des bei der Reaktion gebildeten Iod, Ausbeute: 88% rotbrauner Feststoff.

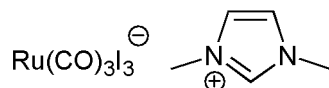
IR (KBr):  $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1} = 2118, 2056, 2014$ . IR (EtOH):  $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1} = 2118, 2054, 1990$ .

## **9.6.4. [Ru(CO)<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>X]<sup>-</sup> [Imidazolium]<sup>+</sup> 125**

1 eq Imidazoliumhalogenid und 1 eq Ru(CO)<sub>3</sub>X<sub>2</sub> (X = Cl, I) werden in 5-10 ml trockenem Ethanol über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel abgezogen und der Feststoff am Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 100%.

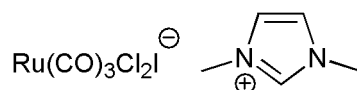
### **[Ru(CO)<sub>3</sub>I<sub>3</sub>]<sup>-</sup> [1,3-Dimethylimidazolium]<sup>+</sup> 125a**



orange-braune Suspension (0 h) → dunkel orange Flüssigkeit (18h) → roter Feststoff

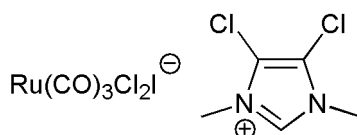
IR (EtOH):  $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}(\text{CO}) = 2102$  (stark), 2034 (stark), 1989 (schwach).

**[Ru(CO)<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>l]<sup>-</sup> [1,3-Dimethylimidazolium]<sup>+</sup> 125b**



gelb-orange Suspension (0 h) → hell orange Flüssigkeit (18 h) → oranger Feststoff  
<sup>1</sup>H NMR (MeOD-*d*<sub>4</sub>): δ = 9.03 (s, 1H, CH), 7.58 (s, 1H, HCCH), 7.58 (s, 1H, HCCH), 3.98 (s, 6H, CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C NMR (MeOD-*d*<sub>4</sub>): δ = 198.90, 197.32, 194.68, 188.50, 186.99, 186.82, 184.98 (CO), 138.40, 138.30 (CH), 124.70, 124.62 (HCCH), 36.94, 36.91 (CH<sub>3</sub>). <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 9.77 (s, 1H, CH), 7.11 (s, 1H, HCCH), 7.11 (s, 1H, HCCH), 4.08 (s, 6H, CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 185.22 (CO), 138.40, 138.95 (CH), 122.66 (HCCH), 37.50 (CH<sub>3</sub>). IR (KBr): ν<sub>max</sub>/cm<sup>-1</sup>(CO) = 2112, 2034, 1951, 1939. IR (EtOH): ν<sub>max</sub>/cm<sup>-1</sup>(CO) = 2110, 2043, 1989. IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): ν<sub>max</sub>/cm<sup>-1</sup>(CO) = 2127, 2121, 2051. IR in EtOH, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Aceton

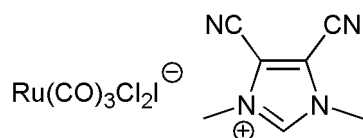
**[Ru(CO)<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>l]<sup>-</sup> [4,5-Dichloro-1,3-dimethylimidazolium]<sup>+</sup> 125c**



gelbe Suspension (0 h + 18 h) → gelber Feststoff  
<sup>1</sup>H NMR (MeOD-*d*<sub>4</sub>): δ = 9.30 (s, 1H, CH), 3.95 (s, 6H, CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C NMR ( δ = 196.12, 189.67, 188.57, 187.10, 186.87, 185.06 (CO), 137.81(CH), 121.07 (CCl), 35.94, 35.91 (CH<sub>3</sub>). <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 10.00 (s, 1H, CH), 4.08 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 4.07 (s, 3H, CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 185.05 (CO), 137.87(CH), 119.74 (CCl), 36.26 (CH<sub>3</sub>). IR (EtOH): ν<sub>max</sub>/cm<sup>-1</sup>(CO) = 2119, 2112, 2059, 2036, 1995, 1958. IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): ν<sub>max</sub>/cm<sup>-1</sup>(CO) = 2121, 2116, 2049.

**[Ru(CO)<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>l]<sup>-</sup> [4,5-Dicyano-1,3-dimethylimidazolium]<sup>+</sup> 125d**

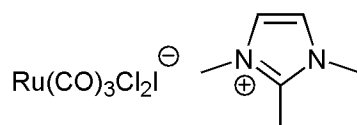
## Experimenteller Teil



braun-orange Suspension (0 h + 18 h) → orange-brauner Feststoff

$^1\text{H}$  NMR (MeOD- $d_4$ ):  $\delta$  = 9.76 (s, 1H, CH), 9.44 (s, 0.26H, CH) 4.17 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 4.09 (s, 1.5 H,  $\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C}$  NMR (MeOD- $d_4$ ):  $\delta$  = 196.07, 189.47, 188.39, 188.22, 187.01, 186.74, 185.01 (CO), 143.89 (CH), 117.30 (CCN), 106.35 (CN), 38.08 ( $\text{CH}_3$ ).  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 10.53 (s, 1H, CH), 4.37 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ). IR (EtOH):  $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ (CO) = 2112, 2063, 2045, 1994. IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ (CO) = 2123, 2117, 2052.

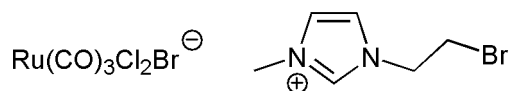
### **[Ru(CO) $_3$ Cl $_2$ I] $^-$ [1,2,3-Trimethylimidazolium] $^+$ 125e**



orange Suspension (0 h) → rote Flüssigkeit (18 h) → rot-brauner Feststoff

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.33 (s, 2H, HCCH), 3.90 (s, 6H,  $\text{NCH}_3$ ), 2.75 (s, 3H,  $\text{CCH}_3$ ).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 186.96, 185.52, 183.79 (CO), 144.58 ( $\text{NCCH}_3$ ), 122.67 (HCCH), 36.44 ( $\text{NCH}_3$ ), 11.34 ( $\text{CCH}_3$ ). IR (EtOH):  $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ (CO) = 2116, 2047, 1992. IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ (CO) = 2124, 2048, 1980 (schwach).

### **[Ru(CO) $_3$ Cl $_2$ I] $^-$ [3-(2-Bromoethyl)-1-methylimidazolium] $^+$ 125f**



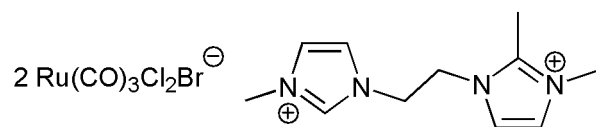
gelbe Suspension (0 h) → gelbe Flüssigkeit (18 h) → gelb-grüner Feststoff

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 9.72 (s, 1H, NCH), 7.42 (s, 1H, HCCH), 7.19 (s, 1H, HCCH), 4.89 (t, 2H,  $J$  = 5.2 Hz,  $\text{NCH}_2$ ), 4.08 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 3.85 (t, 2H,  $J$  = 5.2 Hz,  $\text{BrCH}_2$ ).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 185.45, 185.26, 185.11, 184.84 (CO), 138.20 (NCH), 122.84,

## Experimenteller Teil

122.46 (HCCH), 51.60 (NCH<sub>2</sub>), 37.50 (CH<sub>3</sub>), 30.96 (BrCH<sub>2</sub>). IR (EtOH):  $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}(\text{CO})$  = 2125, 2052, 1994. IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}(\text{CO})$  = 2126, 2053, 1997 (schwach).

### **[Ru(CO)<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>]<sup>-</sup> [1,1'-Dimethyl-3,3'-ethylenediimidazolium]<sup>+</sup> 125g**



gelbe Suspension (0 h + 18 h) → gelber Feststoff

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 9.72 (s, 1H, NCH), 7.35, 7.12 (2x s, 2x 2H, HCCH), 4.90 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 4.10, 3.86 (2x s, 2x 3H, CH<sub>3</sub>), 2.81 (s, 3H, CCH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 185.10 (CO), 145.25 (CCH<sub>3</sub>), 137.52 (NCH), 122.79, 122.22, 98.56, 97.58 (HCCH), 51.85 (CH<sub>2</sub>), 30.89 (NCH<sub>3</sub>), 1.17 (CCH<sub>3</sub>). IR (EtOH):  $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}(\text{CO})$  = 2124, 2062, 2051, 1995. IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}(\text{CO})$  = 2125, 2053.

## 9.7. Katalyseexperimente

### 9.7.1. Hydroformylierung

#### 9.7.1.1. Hydroformylierung von 1-Octen zu Nonanal

RhCl(COD)(NHC) **93** bzw. RhCl(CO)<sub>2</sub>(NHC) **94** (3.25  $\mu$ mol), Olefin (20 mmol), Isooctan als interner Standard (30 mmol) und 25 ml frisch destilliertes THF werden in einen 100 ml Schlenkkolben gegeben. Das Reaktionsgemisch wird solange gerührt, bis alle Komponenten sich komplett gelöst haben. Anschließend wird die Lösung unter einer Argonatmosphäre in einen 100 ml PARR Stahlautoklaven überführt. Der Autoklaven wird unter Druck von 10 bar CO und 10 bar Wasserstoffs gesetzt. Während der Reaktion bei einer Temperatur von 100°C wird der Druck im Autoklaven mittels einer Bürette für ca. 24 Stunden konstant auf 20 bar gehalten. Anschließend wird der Autoklav auf Raumtemperatur gekühlt und der Druck wird abgelassen. Der Inhalt wird in einen Schlenk transferiert und mittels gaschromatographischer Messungen analysiert.

GC:  $r_f$  (min) = 17.72 – 18.21 (*iso*-Nonanal), 19.28 (*n*-Nonanal).

#### 9.7.1.2. Hydroformylierung von 2-Penten zu Hexanal

RhCl(COD)(NHC) **93** bzw. RhCl(CO)<sub>2</sub>(NHC) **94** (6.58  $\mu$ mol), Olefin (20 mmol), Isooctan als interner Standard (30 mmol) und 25 ml frisch destilliertes THF werden in einen 100 ml Schlenkkolben gegeben. Das Reaktionsgemisch wird solange gerührt, bis alle Komponenten sich komplett gelöst haben. Anschließend wird die Lösung unter einer Argonatmosphäre in einen 100 ml PARR Stahlautoklaven überführt. Der Autoklaven wird unter Druck von 10 bar CO und 10 bar Wasserstoffs gesetzt. Während der Reaktion bei einer Temperatur von 100°C wird der Druck im Autoklaven mittels einer Bürette für ca. 24 Stunden konstant auf 20 bar gehalten.

Anschließend wird der Autoklav auf Raumtemperatur gekühlt und der Druck wird abgelassen. Der Inhalt wird in einen Schlenk transferiert und mittels gaschromatographischer Messungen analysiert.

GC:  $r_f$  (min) = 4.89, 4.97 (*iso*-Hexanal), 6.30 (*n*-Hexanal).

### 9.7.2. Hydroaminomethylierung

#### 9.7.2.1. Hydromanimomethylierung von 1,1-Diphenylethen und Piperidin zu *N*-(3,3-Diphenylpropyl)piperidin

RhCl(COD)(NHC) **93** bzw. RhCl(CO)<sub>2</sub>(NHC) **94** (0.01 mmol), Olefin (10 mmol), Amin (11 mmol) und 30 ml frisch destilliertes Toluol werden in einen 100 ml Schlenkkolben gegeben. Das Reaktionsgemisch wird solange gerührt, bis alle Komponenten sich komplett gelöst haben. Anschließend wird die Lösung unter einer Argonatmosphäre in einen 100 ml PARR Stahlautoklaven überführt. Der Autoklaven wird unter Druck von 10 bar CO und 50 bar Wasserstoffs gesetzt. Die Reaktion wird für ca. 24 Stunden bei einer Temperatur von 120°C durchgeführt. Anschließend wird der Autoklav auf Raumtemperatur gekühlt und der Druck wird abgelassen. Der Inhalt wird in einen Schlenk transferiert, 5 ml Isooctan werden als Standard zugegeben und die Probe wird mittels gaschromatographischer Messungen analysiert. Zur Aufreinigung wird das Produkt im Hochvakuum destilliert.

$T_B = 126-129^\circ\text{C}$  (HV)

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 7.30$  (m, 8H, CH<sub>aromat</sub>), 7.20 (m, 2H, CH<sub>aromat</sub>), 4.01 (m, 1H, CH), 2.38 (m, 4H), 2.29 (m, 4H), 1.85 (sextett,  $J = 5.6$  Hz, 4H), 1.61 (m, 2H). <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 145.06$  (C<sub>aromat</sub>), 128.46, 127.93, 126.14 (CH<sub>aromat</sub>), 57.87, 54.79 (CH<sub>2</sub>), 49.44 (C), 32.94, 26.14, 24.59 (CH<sub>2</sub>). GC:  $r_f$  (min) = 36.92.

### **9.7.3. WGS-Katalyse im heterogenen System von $\text{RhCl}(\text{CO})_2(\text{NHC-X})$ (X = H, Cl, CN)**

*Vorbereitung des Katalysators:* 0.0827 mmol  $\text{RhCl}(\text{CO})_2(\text{NHC})$  **94** werden in 6 ml Toluol gelöst. 0.827 mmol ionische Flüssigkeit (1-Butyl-2,3-dimethylimidazolium trifluoromethansulfonat - BDiMIm) und 1.5 ml Methanol werden zugesetzt. Anschließend wird 2.5 g  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-52}$  (Porenvolumen 0.52 ml/g), welches zuvor für 2 h bei 200 °C im Trockenschrank gelegen hat, zugemengt. Nachdem die Mischung für 10 min bei Raumtemperatur gerührt wurde, wird sie über zwei Nächte gefriergetrocknet.

*Vorbereitung der Säule:* 1 cm Quarzwolle - eine Schicht Siliziumcarbid - 220 mg der Katalysatormischung – eine Schicht Siliziumcarbid.

*Reaktorbedingungen:*

Sechs parallele  $\frac{1}{4}$  Zollrohre in einem Aluminiumblock

*Reaktorstrom:* 40 ml/min Gesamtmischung durch Gefäß/Säule

*Gaszufuhr:*  $\text{N}_2$  (11.2 ml/min),  $\text{H}_2$  (210 ml/min),  $\text{CO}_2$  (36.4 ml/min),  $\text{CO}$  (22.4 ml/min), Ar (50 ml/min).

p = 2 bar

Temperatur = 120-250 °C

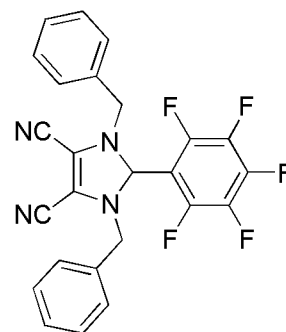
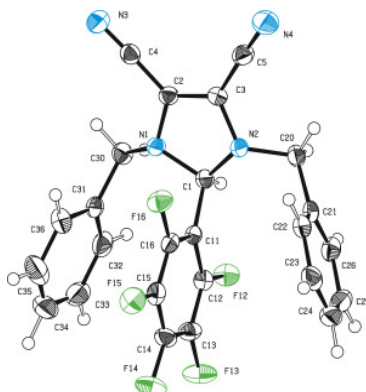
$\text{H}_2\text{O}$  = 0.825 g/h

## 10. Röntgenstrukturdaten

### Kristallographische Daten der Verbindung **84**

Formel

$C_{25}H_{15}F_5N_4$



Molekulargewicht

466.41

Kristallgröße [mm]

0.18 x 0.51 x 0.61

Kristallsystem

monoklin

Raumgruppe

$P2_1/n$  (Nr. 14)

a, b, c [Å]

10.6947(6), 18.2061(7), 11.3214(6)

$\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  [deg]

90, 105.801(4), 90

V [Å<sup>3</sup>]

2121.08(19)

Z

2121.08(19)

$D_{\text{berechnet}}$ , [g cm<sup>-3</sup>]

1.461

$\mu$  [mm<sup>-1</sup>]

0.119

F(000)

952

Messtemperatur [K]

173

Radiation [Å]

MoKa 0.71073

$\theta$  Bereich [deg]

4.7 - 25.3

Datensatz (h, k, l)

$\pm 12, \pm 21, \pm 13$

no. of indep rflns /  $R_{\text{int}}$

26936, 3842, 0.043

no. of obsd rflns [ $I_o > 2\sigma(I_o)$ ]

2766

$N_{\text{ref}}$ ,  $N_{\text{par}}$

3842, 367

R,  $wR_2$ , S

0.0260, 0.0563, 0.85

$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0326P)^2]$   $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$

Max. und Av. Shift/Erro

0.00, 0.00

Min. und Max. Resd. Dens. [e/Ång<sup>3</sup>]

-0.14, 0.16

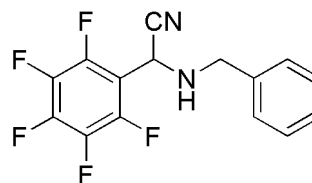
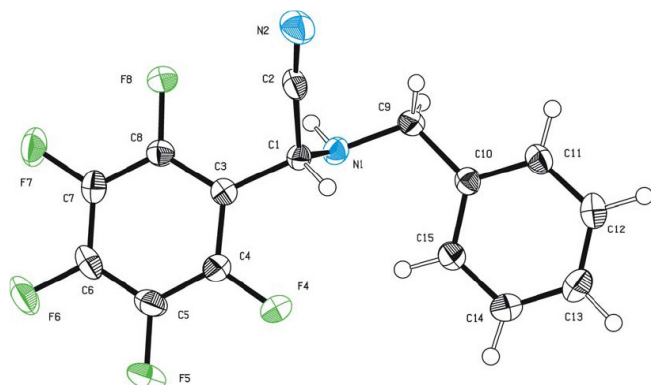


## Röntgenstrukturdaten

### Kristallographische Daten der Verbindung **110F**

Formel

$C_{15}H_9F_5N_2$



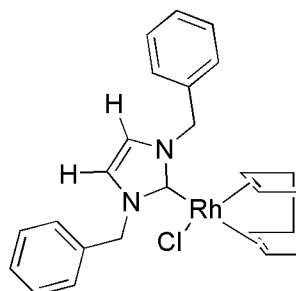
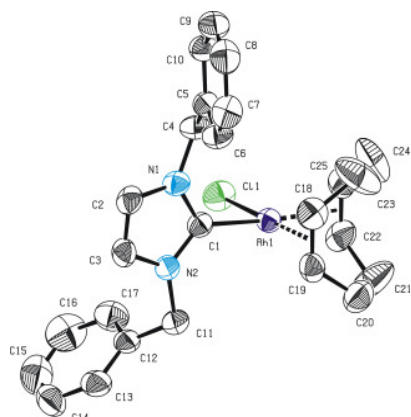
Molekulargewicht	312.24
Kristallgröße [mm]	0.25 x 0.38 x 0.76
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$ (Nr. 14)
a, b, c [Å]	7.3035(4), 26.7785(12), 7.4214(5)
$\alpha, \beta, \gamma$ [deg]	90, 114.729(4), 90
V [Å <sup>3</sup> ]	1318.35(14)
Z	4
$D_{\text{berechnet}}$ , [g cm <sup>-3</sup> ]	1.573
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	0.144
F(000)	632
Messtemperatur [K]	173
Radiation [Å]	MoKa 0.71073
$\theta$ Bereich [deg]	4.9 - 25.3
Datensatz (h, k, l)	$\pm 8, \pm 32, \pm 8$
no. of indep rflns / $R_{\text{int}}$	16913, 2373, 0.047
no. of obsd rflns [ $I_o > 2\sigma(I_o)$ ]	1984
Nref, Npar	2373, 235
R, wR <sub>2</sub> , S	0.0294, 0.0815, 1.03
$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0571P)^2 + 0.0077P]$ $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$	
Max. und Av. Shift/Erro	0.00, 0.00
Min. und Max. Resd. Dens. [e/Ång <sup>3</sup> ]	-0.17, 0.18

## Röntgenstrukturdaten

### Kristallographische Daten der Verbindung **93H**

Formel

$C_{25}H_{28}ClN_2Rh$



Molekulargewicht

494.85

Farbe/Beschaffenheit

gelb / prism

Kristallgröße [ $\text{\AA}^3$ ]

$0.18 \times 0.20 \times 0.53$

Kristallsystem

monoklin

Raumgruppe

$P2_1/n$  (Nr. 14)

a, b, c [ $\text{\AA}$ ]

12.1509(5), 10.8551(6), 17.2545(7)

$\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  [deg]

90, 101.815(3), 90

V [ $\text{\AA}^3$ ]

2227.64(18)

Z

4

Messtemperatur [K]

293

$D_{\text{berechnet}}$ , [ $\text{g cm}^{-3}$ ]

1.475

$\mu$  [ $\text{mm}^{-1}$ ]

0.900

F(000)

1016

$\theta$  Bereich [deg]

3.88 – 25.25

Datensatz (h, k, l)

$\pm 14, \pm 13, \pm 20$

no. of rflns collected

27660

no. of indep rflns /  $R_{\text{int}}$

4016 / 0.033

no. of obsd rflns [ $I_o > 2\sigma(I_o)$ ]

3372

no. of data/restraints/params

4016 / 0 / 262

$R_1/wR_2$  [ $I_o > 2\sigma(I_o)$ ]<sup>a</sup>

0.0230 / 0.0579

$R_1/wR_2$  (all data)<sup>a</sup>

0.0297 / 0.0591

GOF (on  $F^2$ )<sup>a</sup>

0.978

largest diff peak and hole ( $e \text{\AA}^{-3}$ )

+0.32 / -0.38

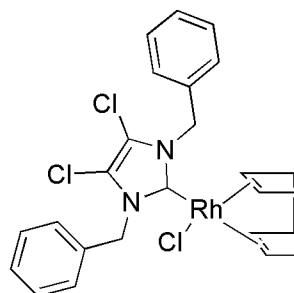
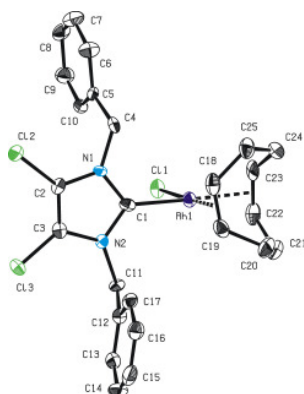
<sup>a</sup>  $R_1 = \Sigma(|F_o| - |F_c|) / \Sigma |F_o|$ ;  $wR_2 = \{\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \Sigma[w(F_o^2)^2]\}^{1/2}$ ;  $GOF = \{\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n-p)\}^{1/2}$

## Röntgenstrukturdaten

### Kristallographische Daten der Verbindung **93Cl**

Formel

$C_{25}H_{26}Cl_3N_2Rh$



Molekulargewicht

563.74

Farbe/Beschaffenheit

gelb / fragment

Kristallgröße [ $\text{\AA}^3$ ]

$0.02 \times 0.08 \times 0.10$

Kristallsystem

triklin

Raumgruppe

$P\bar{1}$  (Nr. 2)

a, b, c [ $\text{\AA}$ ]

6.6565(4), 14.765(1), 24.472(2)

$\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  [deg]

98.875(6), 94.681(5), 98.282(5)

V [ $\text{\AA}^3$ ]

2338.3(3)

Z

4

Messtemperatur [K]

150

$D_{\text{berechnet}}$ , [ $\text{g cm}^{-3}$ ]

1.601

$\mu$  [ $\text{mm}^{-1}$ ]

1.089

F(000)

1144

$\theta$  Bereich [deg]

3.04 – 23.36

Datensatz (h, k, l)

$\pm 7, \pm 16, \pm 27$

no. of rflns collected

23652

no. of indep rflns /  $R_{\text{int}}$

6768 / 0.045

no. of obsd rflns [ $I_o > 2\sigma(I_o)$ ]

4797

no. of data/restraints/params

6768 / 0 / 559

$R_1/wR_2$  [ $I_o > 2\sigma(I_o)$ ]<sup>a</sup>

0.0365 / 0.0681

$R_1/wR_2$  (all data)<sup>a</sup>

0.0609 / 0.0797

GOF (on  $F^2$ )<sup>a</sup>

1.095

largest diff peak and hole ( $e \text{\AA}^{-3}$ )

+0.57 / -0.45

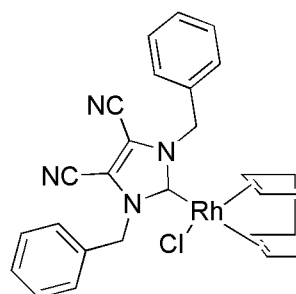
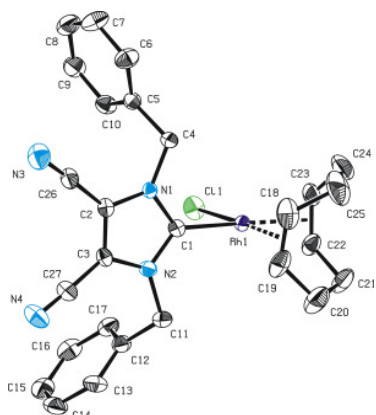
<sup>a</sup>  $R_1 = \Sigma(|F_o| - |F_c|) / \Sigma|F_o|$ ;  $wR_2 = \{\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \Sigma[w(F_o^2)^2]\}^{1/2}$ ;  $GOF = \{\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n-p)\}^{1/2}$

## Röntgenstrukturdaten

### Kristallographische Daten der Verbindung **93CN**

Formel

$C_{27}H_{26}ClN_4Rh$



Molekulargewicht	544.88
Farbe/Beschaffenheit	gelb / fragment
Kristallgröße [ $\text{\AA}^3$ ]	$0.20 \times 0.30 \times 0.40$
Kristallsystem	orthorombisch
Raumgruppe	$Pna2_1$ (Nr. 33)
a, b, c [ $\text{\AA}$ ]	13.8499(1), 17.8600(1), 9.7770(1)
$\alpha$ , $\beta$ , $\gamma$ [deg]	90, 90, 90
V [ $\text{\AA}^3$ ]	2418.43(3)
Z	4
Messtemperatur [K]	150
$D_{\text{berechnet}}$ , [ $\text{g cm}^{-3}$ ]	1.497
$\mu$ [ $\text{mm}^{-1}$ ]	0.839
F(000)	1112
$\theta$ Bereich [deg]	2.79 – 27.85
Datensatz (h, k, l)	$\pm 18, \pm 23, \pm 12$
no. of rflns collected	54826
no. of indep rflns / $R_{\text{int}}$	5756 / 0.016
no. of obsd rflns [ $I_o > 2\sigma(I_o)$ ]	5496
no. of data/restraints/params	5756 / 1 / 298
$R_1/wR_2$ [ $I_o > 2\sigma(I_o)$ ] <sup>a</sup>	0.0234 / 0.0553
$R_1/wR_2$ (all data) <sup>a</sup>	0.0255 / 0.0578
GOF (on $F^2$ ) <sup>a</sup>	1.127
largest diff peak and hole ( $e \text{\AA}^{-3}$ )	+0.60 / -0.55

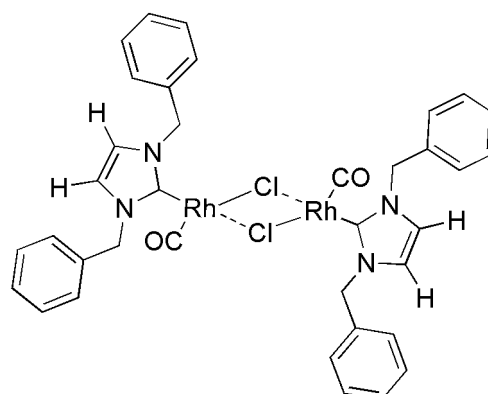
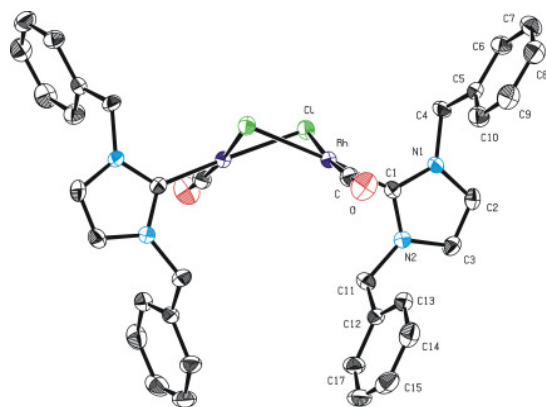
<sup>a</sup>  $R_1 = \Sigma(|F_o| - |F_c|) / \Sigma |F_o|$ ;  $wR_2 = \{\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \Sigma[w(F_o^2)^2]\}^{1/2}$ ;  $GOF = \{\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n-p)\}^{1/2}$

## Röntgenstrukturdaten

### Kristallographische Daten der Verbindung **95H**

Formel

$C_{36}H_{32}Cl_2N_4O_2Rh_2$



Molekulargewicht

829.38

Farbe/Beschaffenheit

orange / Nadeln

Kristallgröße [ $\text{\AA}^3$ ]

$0.05 \times 0.25 \times 1.02$

Kristallsystem

monoklin

Raumgruppe

$C2/c$  (Nr. 15)

a, b, c [ $\text{\AA}$ ]

25.1555(3), 9.7908(1), 13.5338(2)

$\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  [deg]

90, 95.387(1), 90

V [ $\text{\AA}^3$ ]

3318.55(7)

Z

4

Messtemperatur [K]

153

$D_{\text{berechnet}}$ , [ $\text{g cm}^{-3}$ ]

1.660

$\mu$  [ $\text{mm}^{-1}$ ]

1.195

F(000)

1664

$\theta$  Bereich [deg]

2.74 – 25.35

Datensatz (h, k, l)

$\pm 30, \pm 11, \pm 16$

no. of rflns collected

29441

no. of indep rflns /  $R_{\text{int}}$

3029 / 0.019

no. of obsd rflns [ $I_o > 2\sigma(I_o)$ ]

2726

no. of data/restraints/params

3029 / 0 / 208

$R_1/wR_2$  [ $I_o > 2\sigma(I_o)$ ]<sup>a</sup>

0.0240 / 0.0554

$R_1/wR_2$  (all data)<sup>a</sup>

0.0293 / 0.0608

GOF (on  $F^2$ )<sup>a</sup>

1.212

largest diff peak and hole ( $e \text{\AA}^{-3}$ )

+0.43 / -0.62

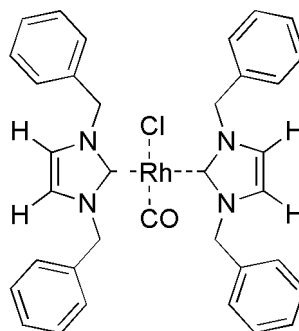
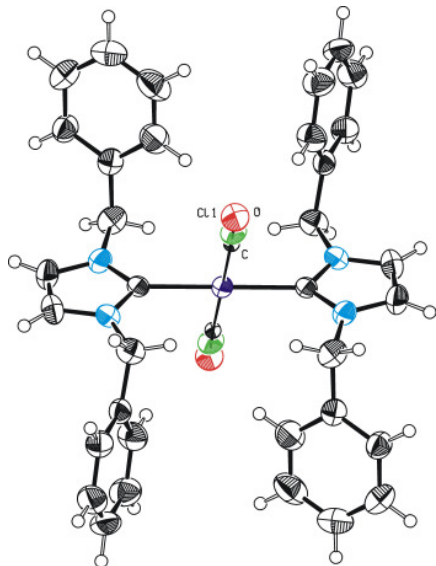
<sup>a</sup>  $R_1 = \sum(|F_o| - |F_c|) / \sum |F_o|$ ;  $wR_2 = \{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]\}^{1/2}$ ;  $GOF = \{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n-p)\}^{1/2}$

## Röntgenstrukturdaten

### Kristallographische Daten der Verbindung **96H**

Formel

$C_{35}H_{32}ClN_4ORh$



Molekulargewicht

663.01

Farbe/Beschaffenheit

gelb / Platte

Kristallsystem

monoklin

Raumgruppe

$P2_1/n$  (Nr. 14)

a, b, c [pm]

1110.62(5), 1253.66(6), 1144.69(5)

$\beta$  [deg]

106.075(2)

V [pm<sup>3</sup>]

1531.48(12) · 10<sup>6</sup>

Z

2

$D_{\text{berechnet}}$  [g cm<sup>-3</sup>]

1.438

F(000)

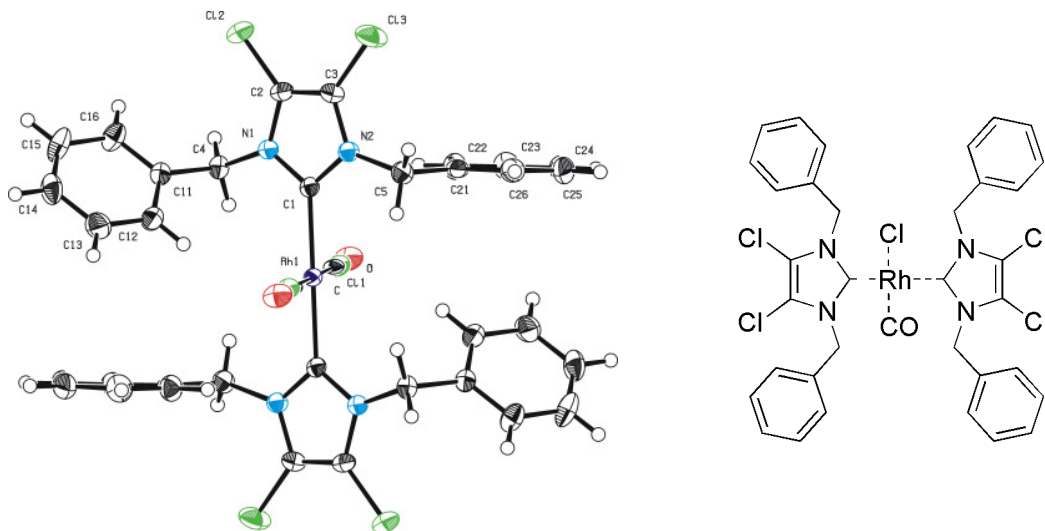
680

## Röntgenstrukturdaten

### Kristallographische Daten der Verbindung **96Cl**

Formel

$C_{35}H_{28}Cl_5N_4ORh$



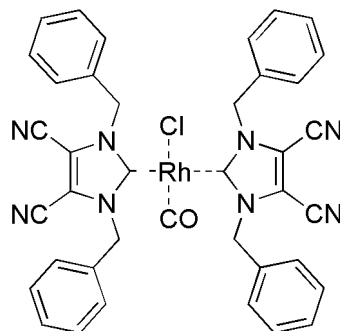
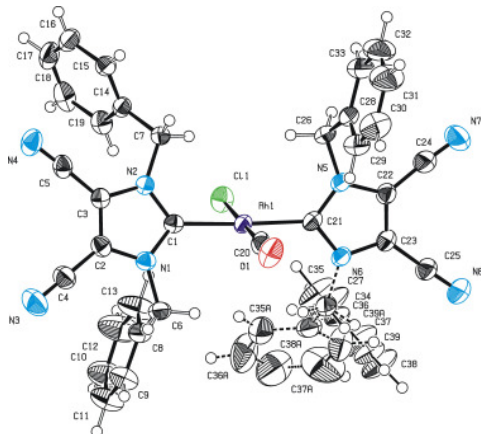
Molekulargewicht	800.77
Farbe/Beschaffenheit	gelb / fragment
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P 2_1/c$ (Nr. 14)
a, b, c [pm]	993.13(4), 1732.35(6), 986.48(4)
$\beta$ [deg]	94.677(2)
V [pm <sup>3</sup> ]	$1691.54(11) \cdot 10^6$
Z	2
Messtemperatur [K]	123
$D_{\text{berechnet}}$ , [g cm <sup>-3</sup> ]	1.572
F(000)	800

## Röntgenstrukturdaten

### Kristallographische Daten der Verbindung **96CN**

Formel

$C_{39}H_{28}ClN_8ORh$



Molekulargewicht

763.05

Farbe/Beschaffenheit

farblos / fragment

Kristallsystem

monoklin

Raumgruppe

$P 2_1/c$  (Nr. 14)

a, b, c [pm]

1913.29(5), 722.13(2), 2953.88(8)

$\beta$  [deg]

104.0520(13)

V [pm<sup>3</sup>]

$3959.08(19) \cdot 10^6$

Z

4

$D_{\text{berechnet}}$ , [g cm<sup>-3</sup>]

1.280

F(000)

1552

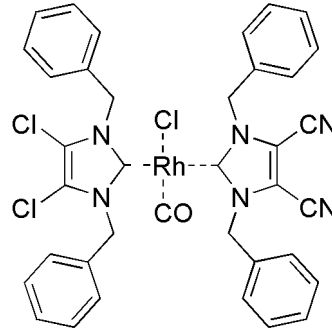
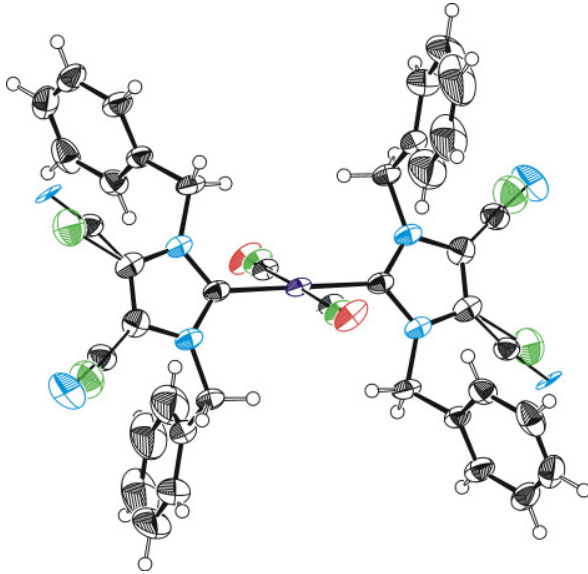


## Röntgenstrukturdaten

### Kristallographische Daten der Verbindung **97Cl,CN**

Formel

C<sub>37</sub>H<sub>28</sub>Cl<sub>3</sub>N<sub>6</sub>ORh



Molekulargewicht

781.91

Farbe/Beschaffenheit

gelb / fragment

Kristallsystem

monoklin

Raumgruppe

*C* 2/*c* (Nr. 15)

a, b, c [pm]

2846.50(17), 779.74(5), 1898.58(11)

$\beta$  [deg]

123.731(2)

V [pm<sup>3</sup>]

3504.6(4)·10<sup>6</sup>

Z

4

D<sub>berechnet</sub>, [g cm<sup>-3</sup>]

1.482

F(000)

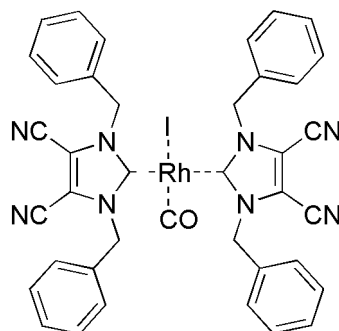
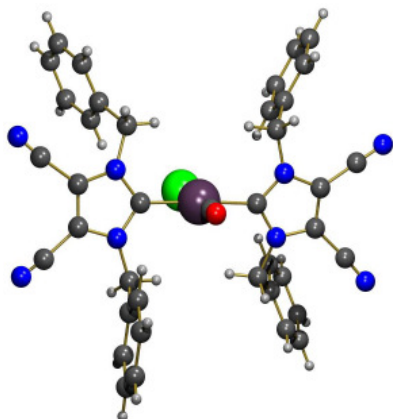
1584

## Röntgenstrukturdaten

### Kristallographische Daten der Verbindung **99**

Formel

$C_{28}IN_8ORh$ ,  $C_5H_{12}$



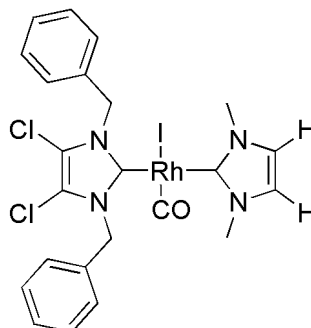
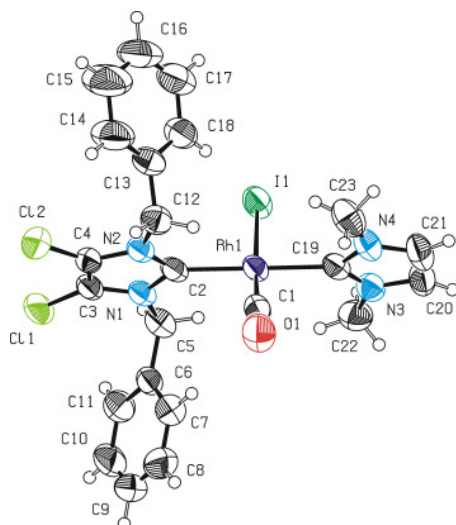
Molekulargewicht	926.66
Farbe/Beschaffenheit	orange / fragment
Kristallgröße [ $\text{\AA}^3$ ]	$0.18 \times 0.20 \times 0.53$
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P 2_1/c$ (Nr. 14)
a, b, c [pm]	1894.84(19), 746.92(7), 3036.5(3)
$\beta$ [deg]	103.793(1)
V [ $\text{pm}^3$ ]	$4173.6(7) \cdot 10^6$
Z	4
Messtemperatur [K]	123

## Röntgenstrukturdaten

### Kristallographische Daten der Verbindung **100**

Formel

$C_{23}H_{22}Cl_2IN_4ORh$



Molekulargewicht	671.16
Kristallgröße [ $\text{\AA}^3$ ]	0.30 x 0.30 x 0.36
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C2/c (Nr. 15)
a, b, c [ $\text{\AA}$ ]	21.2633(6), 12.0426(3), 21.5049(5)
$\alpha$ , $\beta$ , $\gamma$ [deg]	90, 95.6203(13), 90
V [ $\text{\AA}^3$ ]	5480.2(2)
Z	8
Messtemperatur [K]	293
$D_{\text{berechnet}}$ , [ $\text{g cm}^{-3}$ ]	1.627
$\mu$ [ $\text{mm}^{-1}$ ]	1.966
F(000)	2624
$\theta$ Bereich [deg]	1.9 - 25.4
Datensatz (h, k, l)	$\pm 25$ , $\pm 14$ , $\pm 25$
Radiation [ $\text{\AA}$ ] MoKa	0.71073
no. of indep rflns / $R_{\text{int}}$	73073, 4938, 0.037
no. of obsd rflns [ $I_o > 2\sigma(I_o)$ ]	4546
Nref, Npar	4938, 291
R, wR <sub>2</sub> , S	0.0252, 0.0656, 1.06
$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0247P)^2 + 12.9419P]$ $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$	
Max. und Av. Shift/Error	0.00, 0.00
Min. und Max. Resd. Dens. [ $\text{e/\AA}^3$ ]	-0.45, 0.53

## 11. Literatur

---

- [1] B. Cornils, W.A. Herrmann (Hrsg.), *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds, 2. Auflage*, Wiley-VCH, Weinheim, **2002**.
- [2] W.A. Herrmann, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1342; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1290.
- [3] W.v.E. Doering, A. K. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 6162.
- [4] H. Tomioka, *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 315.
- [5] H.W. Wanzlick, E. Schikora, *Angew. Chem.* **1960**, *72*, 494.
- [6] H.J. Schönherr, H.W. Wanzlick, *Chem. Ber.* **1970**, *103*, 1037.
- [7] A. Igau, H. Grutzmacher, A. Baceiredo, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6463.
- [8] A.J. Arduengo, III, R.L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361.
- [9] (a) A.J. Arduengo, III, J.R. Goerlich, W.J. Marshall, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11027. (b) R.W. Alder, P.R. Allen, M. Murray, A.G. Orpen, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1996**, *35*, 1121.
- [10] E. Despagnet-Ayoub, R.H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 10198.
- [11] (a) V. Lavallo, J. Mafhouz, Y. Canac, B. Donnadiu, W.W. Schoeller, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8670. (b) V. Lavallo, Y. Canac, B. Donnadiu, W.W. Schoeller, G. Bertrand, *Science* **2006**, *312*, 722.
- [12] (a) 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. (b) B. Gehrhus, M.F. Lappert, J. Heinicke, R. Boese, D. Bläser, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1931. (c) W.A. Herrmann, M. Denk, J. Behm, W.

- Scherer, F.R. Klingan, H. Bock, B. Solouki, M. Wagner, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1489; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1485.
- [13] (a) A.J. Arduengo III, F. Davidson H.V. Dias, J.R. Goerlich D. Khasnis, W.J. Marshall, T.K. Prakasha, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 12742. (b) A.J. Arduengo III, J.R. Goerlich, W.J. Marshall, *Liebigs Ann.* **1997**, 365.
- [14] W. Kirmse, *Carbene Chemistry*, Academic Press, New York, **1971**.
- [15] D. Bourissou, O. Guerret, F.P. Gabbai, G. Bertrand, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 39.
- [16] R.W. Alder, P.R. Allen, M. Murray, A.G. Orpen, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1996**, *35*, 1121.
- [17] R.W. Alder, M.E. Blake, L. Chaker, J.N. Harvey, F. Paolini, J. Schuetz, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 5896.
- [18] (a) R.W. Alder, M.E. Blake, J.M. Oliva, *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 11200. (b) R.W. Alder, in *Carbene Chemistry*, **2002**, pp. 153.
- [19] Y.J. Kim, A. Streitwieser, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5757.
- [20] A.J. Arduengo, III, R.L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361.
- [21] W.A. Herrmann, C. Köcher, L.J. Goossen, G.R.J. Artus, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 1627.
- [22] N. Kuhn, T. Kratz, *Synthesis* **1993**, 561.
- [23] (a) D. Enders, K. Breuer, G. Raabe, J. Runsink, H. Teles, J.P. Melder, K. Ebel, S. Brode, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1119. (b) D. Enders, K. Breuer, G. Raabe, J. Runsink, H. Teles, J.P. Melder, K. Ebel, S. Brode, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1021.
- [24] H.W. Wanzlick, F. Esser, H.J. Kleiner, *Chem. Ber.* **1963**, *96*, 1208.

- [25] T.M. Trnka, J.P. Morgan, M.S. Sanford, T.E. Wilhelm, M. Scholl, T.L. Choi, S. Ding, M.W. Day, R.H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 2546.
- [26] (a) G.W. Nyce, S. Csihony, R.M. Waymouth, J.L. Hedrick, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 4073. (b) A.P. Blum, T. Ritter, R.H. Grubbs, *Organometallics* **2007**, *26*, 2122.
- [27] (a) W.M. Voutchkova, L.N. Appelhans, A.R. Chianese, R.H. Crabtree, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 17624. (b) A.M. Voutchkova, M. Feliz, E. Clot, O. Eisenstein, R.H. Crabtree, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12834. (c) H. Zhou, W.Z. Zhang, C.H. Liu, J.P. Qu, X.B. Lu, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 8039.
- [28] T. Ramnial, H. Jong, I.D. McKenzie, M. Jennings, J.A.C. Clyburne, *Chem. Comm.* **2003**, *14*, 1722.
- [29] Y. Yamaguchi, T. Kashiwabara, K. Ogata, Y. Miura, Y. Nakamura, K. Kobayashi, T. Ito, *Chem. Comm.* **2004**, *19*, 2160.
- [30] (a) B.K.M. Chan, N.H. Chan, M.R. Grimmett, *Aust. J. Chem.*, **1977**, *30*, 2005. (b) M.R. Haque, M. Rasmussen, *Tetrahedron*, **1994**, *50*, 5535. (c) M.R. Grimmett, *Imidazole and Benzimidazole Synthesis*; Academic Press, London, **1997**.
- [31] K.J. Harlow, A. F. Hill, T. Welton, *Synthesis*, **1996**, 697.
- [32] (a) A.J. Arduengo, III, *Preparation of 1,3-disubstituted imidazolium salts*. US Patent 5077414. **1991** (b) W.A. Herrmann, L.J. Goossen, M. Spiegler, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *547*, 357.
- [33] A.A. Gridnev, I.M. Mihaltseva, *Synth. Commun.*, **1994**, *24*, 1547.
- [34] (a) M. Scholl, S. Ding, C.W. Lee, R.H. Grubbs, *Org. Lett.* **1999**, *1*, 953. (b) S. Saba, A. M. Brescia, M.K. Kaloustian, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 5031.
- [35] R.W. Alder, C.P. Butts, A.G. Orpen, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 11526.

- [36] L. Tschugaejeff, M. Skanawy-Grigorjewa, A. Posnjak, *Z. Anorg. Chem.* **1925**, 148, 37.
- [37] A. Burke, A.L. Balch, J.M. Enemark, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 2555.
- [38] E.O. Fischer, A. Maasboel, *Angew. Chem.* **1964**, 76, 645.
- [39] (a) K. Öfele, *J. Organomet. Chem.* **1968**, 12, 42. (b) H.W. Wanzlick, H.J. Schoenherr, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1968**, 7, 141.
- [40] R R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 6796.
- [41] P. de Fremont, N. Marion, S.P. Nolan, *Coordination Chemistry Rev.* **2009**, 253, 862.
- [42] (a) C. Köcher, W.A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* **1997**, 532, 261. (b) W.A. Herrmann, T. Weskamp, V.P.W. Bohm, *Adv. Organomet. Chem.* **2001**, 48, 1. (c) A.R. Chianese, X. Li, M.C. Janzen, J.W. Faller, R.H. Crabtree, *Organometallics* **2003**, 22, 1663.
- [43] T. Weskamp, F.J. Kohl, W. Hieringer, D. Gleich, W.A. Herrmann, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1999**, 38, 2416.
- [44] (a) J. Huang, E.D. Stevens, S.P. Nolan, J.L. Petersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 2674. (b) J. Huang, H.J. Schanz, E.D. Stevens, S.P. Nolan, *Organometallics* **1999**, 18, 2370.
- [45] J. Schwarz, V.P.W. Bohm, M.G. Gardiner, M. Grosche, W.A. Herrmann, W. Hieringer, G. Raudaschl-Sieber, *Chem. Eur. J.* **2000**, 6, 1773.
- [46] (a) Boehme, G. Frenking, *Organometallics* **1998**, 17, 5801. (b) J. C. Green, R.G. Scurr, P.L. Arnold, F.G.N. Cloke, *Chem. Comm.* **1997**, 1963.
- [47] W.A. Herrmann, C. Köcher, *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.* **1997**, 36, 2162.
- [48] D. Nemcsok, K. Wichmann, G. Frenking, *Organometallics*, **2004**, 23, 3640.
- [49] R. Schmidt, *Dissertation*, Technische Universität München, **1997**.

- [50] C.A. Tolman, *Chem. Rev.* **1977**, 77, 313.
- [51] W.A. Herrmann, J. Schütz, G D. Frey, E. Herdtweck, *Organometallics* **2006**, 25, 2437.
- [52] W.A. Herrmann, M. Elison, J. Fischer, C. Köcher, G.R.J. Artus, *Chem. Eur. J.* **1996**, 2, 772.
- [53] T. Weskamp, W.C. Schattenmann, M. Spiegler, W.A. Herrmann, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1998**, 37, 2490.
- [54] A.C. Hillier, H.M. Lee, E.D. Stevens, S.P. Nolan, *Organometallics* **2001**, 20, 4246.
- [55] K. Öfele, W.A. Herrmann, D. Mihalios, M. Elison, E. Herdtweck, W. Scherer, J. Mink, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 459, 177.
- [56] D. Enders, H. Gielen, J. Runsink, K. Breuer, S. Brode, K. Boehn, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 913.
- [57] A.A.D. Tulloch, A.A. Danopoulos, S.M. Cafferkey, S. Kleinhenz, M.B. Hursthouse, R.P. Tooze, *Chem. Comm.* **2000**, 1247.
- [58] J.H. Davis, Jr., C.M. Lake, M.A. Bernard, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 5412.
- [59] H.M.J. Wang, I.J.B. Lin, *Organometallics* **1998**, 17, 972.
- [60] D.S. McGuinness, K.J. Cavell, *Organometallics* **2000**, 19, 741.
- [61] A. Fürstner, G. Seidel, D. Kremzow, C.W. Lehmann, *Organometallics* **2003**, 22, 907.
- [62] (a) P.J. Fraser, W.R. Roper, F.G. Stone, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1974**, 102. (b) P.J. Fraser, W.R. Roper, F.G. Stone, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1974**, 760. (c) M.F. Lappert, *J. Organomet. Chem.* **1975**, 100, 139.
- [63] A.J. Arduengo III, S.F. Gamper, J.C. Calabrese, F. Davidson, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 4391.



- [64] P.L. Arnold, G.N. Cloke, T. Geldbach, P.B. Hitchcock, *Organometallics* **1999**, *18*, 3228.
- [65] (a) W.P. Fehlhammer, G. Beck, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *369*, 105. (b) K. Bartel, W.P. Fehlhammer, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1974**, *13*, 599.
- [66] (a) D. Rieger, S. D. Lotz, U. Kernbach, S. Schröder, C. André, W. P. Fehlhammer, *Inorg. Chim. Acta* **1994**, *222*, 275. (b) S. D. Lotz, D. Rieger, U. Kernbach, J. Bertran Nadal, C. André, W.P. Fehlhammer, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *491*, 135.
- [67] (a) U. Radius, F.M. Bickelhaupt, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 678. (b) K.R. Jain, W.A. Herrmann, F.R. Kühn, *Current Organic Chemistry* **2008**, *12*, 1468.
- [68] (a) K. Öfele, C.G. Kreiter, *Chem. Ber.* **1972**, *105*, 529. (b) K. Ofele, M. Herberhold, *Z. Naturforsch. B* **1973**, *B 28*, 306.
- [69] (a) R.E. Douthwaite, M.L.H. Green, P.J. Silcock, P.T. Gomes, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 1386. (b) D.J. Nielsen, K.J. Cavell, B.W. Skelton, A.H. White, *Inorg. Chim. Acta* **2002**, *327*, 116. (c) D.S. McGuinness, W. Mueller, P. Wasserscheid, K.J. Cavell, B.W. Skelton, A.H. White, U. Englert, *Organometallics* **2002**, *21*, 175.
- [70] J. K. Huang, H.J. Schanz, E.D. Stevens, S.P. Nolan, *Organometallics* **1999**, *18*, 2370.
- [71] (a) S.J. Li, J.H. Zhong, Y.G. Wang, *Tetrahedron: Asymmetry* **2006**, *17*, 1650. (b) D. Martin, S. Kehrl, M. D'Augustin, H. Clavier, M. Mauduit, A. Alexakis, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 8416. (c) M. He, J.R. Struble, J.W. Bode, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 8418. (d) C. Marshall, M.F. Ward, W.T.A. Harrison, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 3970. (e) Y. Suzuki, K. Yamauchi, K. Muramatsu, M. Sato, *Chem. Comm.* **2004**, *23*, 2770. (f) N. Schneider, M.

- Kruck, S. Bellemin-Laponnaz, H. Wadepohl, L.H. Gade, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 4, 493.
- [72] (a) J. Zhong, J.H. Xie, A.E. Wang, W. Zhang, Q.L. Zhou, *Synlett* **2006**, 8, 1193. (b) W.F. Li, H.M. Sun, Z.G. Wang, M.Z. Chen, Q. Shen, Y. Zhang, *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 6227. (c) H. Jacobsen, *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 6068. (d) J.M. Becht, E. Bappert, G. Helmchen, *Adv. Synth. & Cat.* **2005**, 347, 1495.
- [73] (a) E. Peris, R.H. Crabtree, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, 248, 2239. (b) H.M.L. Davies, A.M. Walji, *Org. Lett.* **2003**, 5, 479. (c) A. Fuerstner, L. Ackermann, K. Beck, H. Hori, D. Koch, K. Langemann, M. Liebl, C. Six, W. Leitner, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 9000. (d) D. Enders, H. Gielen, K. Breuer, *Molec. Online* **1998**, 2, 105. (e) H.L. Su, C. Hongfa, J. Tian, H. Koizumi, H.S. Bazzi, D.E. Bergbreiter, *Abstracts, 64th Southwest Regional Meeting of the American Chemical Society* **2008**.
- [74] (a) H. Werner, *Organometallics* **2005**, 24, 1036. (b) C. Ciardi, G. Reginato, L. Gonsalvi, I. de Rios, A. Romerosa, M. Peruzzini, *Organometallics* **2004**, 23, 2020. (c) T.L. Amyes, S.T. Diver, J.P. Richard, R.F.M. Rivas, K. Toth, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 4366. (d) M. Saoud, A. Romerosa, M. Peruzzini, *Organometallics* **2000**, 19, 4005.
- [75] (a) A.I. Moncada, S. Manne, J.M. Tanski, L.M. Slaughter, *Organometallics* **2006**, 25, 491. (b) J.C. Garrison, C.A. Tessier, W.J. Youngs, *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 6008. (c) L.P. Spencer, M.D. Fryzuk, *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 5788. (d) N.D. Jones, R.G. Cavell, *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 5485. (e) M.I. Korotkikh, A.V. Kysel'ov, T.M. Pekhtereva, O.P. Shvaika,

- A.H. Cowley, J.N. Jones, *Dop. Nat. Akad. Nauk Ukr.* **2005**, *6*, 150. (f) J. Berding, M. Lutz, A.L. Spek, E. Bouwman, *Organometallics* **2009**, *28*, 1845.
- [76] R. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 3719.
- [77] D. Enders, J. Han, *Synthesis* **2008**, *23*, 3864.
- [78] J.H. Teles, J.P. Melder, K. Ebel, R. Schneider, E. Gehrler, W. Harder, S. Brode, D. Enders, K. Breuer, G. Rabbe, *Helv. Chim. Acta* **1996**, *79*, 1271.
- [79] J.H. Davis, Jr., K. Forrester, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 1621
- [80] (a) D. Enders, K. Breuer, J. Runsink, J.H. Teles, *Helv. Chim. Acta* **1996**, *79*, 1899. (b) D. Enders, U. Kallfass, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1812; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1743.
- [81] (a) Y. Suzuki, T. Toyota, F. Imada, M. Sato, A. Miyashita, *Chem. Comm.* **2003**, 1314. (b) A. Miyashita, K. Suzuki, E.O. Iwamoto, T. Higashino, *Heterocycles* **1998**, *49*, 405. (c) A. Miyashita, A. Suzuki, E.O. Iwamoto, T. Higashino, *Chem. Pharm. Bull.* **1998**, *46*, 390.
- [82] (a) G.A. Grasa, R.M. Kissling, S.P. Nolan, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 3583. (b) G.A. Grasa, T.G. Bveli, R. Singh, S.P. Nolan, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 2812. (c) G.W. Nyce, J.A. Lamboy, E.F. Connor, R.M. Waymouth, J.L. Hedrick, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 3587. (d) R. Singh, R.M. Kissling, M.A. Letellier, S.P. Nolan, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 209. (e) R.M. Waymouth, J.L. Hedrick, M.K. Kiesewetter, W. Jeong, E.J. Shin, *Abstracts of Papers, 237th ACS National Meeting* **2009**. (f) L. Pignataro, T. Papalia, A.M.Z. Slawin, S.M. Goldup, *Organic Letters* **2009**, *11*, 1643. (g) X.L. Huang, L. He, P.L. Shao, S. Ye, *Angewandte Chemie, Internat. Ed.* **2009**, *48*, 192.
- [83] (a) S.P. Nolan (Hrsg.), *N-Heterocyclic Carbenes in Synthesis, 1. Auflage*, Wiley-VCH **2006**. (b) T. Weskamp, V.P.W. Bohm, W.A. Herrmann, *J.*

- Organomet. Chem.* **2000**, *600*, 12. (c) W.A. Herrmann, T. Weskamp, P.W.B. Volker, *Adv. Organomet. Chem.* **2002**, *48*, 1. (d) D. Bourrissou, O. Guerret, F.P. Gabbai, G. Bertrand, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 39. (e) L. Jafarpour, S.P. Nolan, S.P. *Adv. Organomet. Chem.* **2001**, *46*, 181. (f) M.D. Scholten, J.L. Hedrick, R.M. Waymouth, *Macromolecules* **2008**, *41*, 7399. (g) D.S. McGuinness, J.A. Suttill, M.G. Gardiner, N.W. Davies, *Organometallics* **2008**, *27*, 4238. (h) J. Raynaud, A. Ciolino, A. Baceiredo, M. Destarac, F. Bonnette, T. Kato, Y. Gnanou, D. Taton, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 5390. (i) A. Piermattei, S. Karthikeyan, R.P. Sijbesma, *Neth. Nature Chemistry* **2009**, *1*, 133. (j) B. Bantu, G.M. Pawar, U. Decker, K. Wurst, A.M. Schmidt, M.R. Buchmeiser, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 3103. (k) W. Jeong, E.J. Shin, D.A. Culkin, J.L. Hedrick, R.M. Waymouth, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 4884. (l) N. Marion, S.P. Nolan, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 1776.
- [84] J.E. Hill, T.A. Nile, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *137*, 293.
- [85] (a) W.A. Herrmann, M. Elison, J. Fischer, C. Köcher, G.R.J. Artus, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 2371. (b) E.A.B. Kantchev, C.J. O'Brien, M.G. Organ, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2768. (c) J. Ye, W. Chen, D. Wang, *Dalton Trans.* **2008**, *30*, 4015.
- [86] (a) W.A. Herrmann, C.P. Reisinger, M. Spiegler, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *557*, 93. (b) C.M. Zhang, J.K. Huang, M.L. Trudell, S.P. Nolan, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 3804. (c) A. Furstner, A. Leitner, *Synlett* **2001**, 290. (d) C.W.K. Gstottmayr, V.P.W. Bohm, E. Herdtweck, M. Grosche, W.A. Herrmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1363.
- [87] (a) 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*,

635. (b) C.L. Yang, S.P. Nolan, *Organometallics* **2002**, *21*, 1020. (c) L. Ray, S. Barman, M.M. Shaikh, P. Ghosh, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 6646.
- [88] G.A. Grasa, S.P. Nolan, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 119.
- [89] V.P.W. Bohm, T. Weskamp, C.W.K. Gstottmayr, W.A. Herrmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 1602.
- [90] (a) S.R. Stauffer, S.W. Lee, J.P. Stambuli, S.I. Hauck, J.F. Hartwig, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 1423. (b) J. Huang, G. Grasa, S.P. Nolan, *Org. Lett.* **1999**, *1*, 1307.
- [91] S. Lee, J.F. Hartwig, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 3402.
- [92] (a) H.M. Lee, T. Jiang, E.D. Stevens, S.P. Nolan, *Organometallics* **2001**, *20*, 1255. (b) L.D. Vazquez-Serrano, B.T. Owens, J.M. Buriak, *Chem. Comm.* **2002**, 2518. (c) D. Gnanamgari, E.L.O. Sauer, N.D. Schley, C. Butler, C.D. Incarvito, R.H. Crabtree, *Organometallics* **2009**, *28*, 321. (d) H. Turkmen, T. Pape, F. Hahn, C. Ekkehardt; *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, *34*, 5418.
- [93] (a) J.D. Scholten, J. Dupont, *Organometallics* **2008**, *27*, 4439. (b)
- [94] (a) I.E. Marko, S. Sterin, O. Buisine, G. Mignani, P. Branlard, B. Tinant, J.P. Declercq, *Science* **2002**, *298*, 204. (b) W.A. Herrmann, L.J. Goossen, C. Köcher, G.R.J. Artus, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, *35*, 2805.
- [95] (a) T. Weskamp, F.J. Kohl, W. Hieringer, D. Gleich, W.A. Herrmann, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1999**, *38*, 2416. (b) M.S. Sanford, J.A. Love, R.H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6543.
- [96] M. Scholl, S. Ding, C.W. Lee, R.H. Grubbs, *Org. Lett.* **1999**, *1*, 953.
- [97] (a) J.F. O'Connell, J. Parquette, W.E. Yelle, W. Wang, H. Rapoport, *Synthesis* **1988**, 767. (b) J.P. Collman, Y.L. Yan, J. Lei, P.H. Dinolfo, *Organic Letters* **2006**, *8*, 923.
- [98] S.J. Johnson, *Synthesis* 1991, 75.

- [99] (a) A. Bittermann, *Diplomarbeit*, Institut für Allgemeine, Anorganische und Theoretische Chemie der Leopold Franzens Universität Innsbruck, Österreich **2006**. (b) A. Bittermann, *Supramolekularchemie - Syntheserouten für konjugierte N-heterozyklische Carben- und Dithiolen-Übergangsmetallkomplexe*, Vdm Verlag Dr. Müller **2008**. (c) A.R. Katritzky, H. Yang, D. Zhang, K. Kirichenko, M. Smiglak, J.D. Holbrey, W.M. Reichert, R.D. Rogers, *New J. Chem.* **2006**, *30*, 349.
- [100] M. Khramov, V.M. Lynch, C.W. Bielawski, *Organometallics* **2007**, *26*, 6042.
- [101] O.V. Starikova, G.V. Dolgushin, L.I. Larina, P.E. Ushakov, T.N. Komarova, V.A. Lopyrev, *Russ. J. Organic Chem.* **2003**, *39*, 1467-1470.
- [102] R.W. Begland, D.R. Hartter, F.N. Jones, D.J. Sam, W.A. Sheppard, O.W. Webster, F.J. Weigert, *J. Org. Chem.* **1974**, *39*, 2341.
- [103] B. Cetinkaya, E. Cetinkaya, J.A. Chamizo, P.B. Hitchcock, H.A. Jaim, H. Kücükbay, M.F. Lappert, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1998**, 2047-2054.
- [104] (a) B.N. Storhoff, *Coordination Chem. Rev.* **1977**, *23*, 1. (b) M.F. Farona, K.F. Kraus, *Inorg. Chem.* **1970**, *9*, 1700. (c) M.F. Farona, N.J. Bremer, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, 3735. (d) M. Herberhold, H. Brabetz, *Chem. Ber.* **1970**, *103*, 3896. (e) H.C. Clark, L.E. Manzer, *Inorganic Chemistry* **1971**, *10*, 2699. (f) H.C. Clark, L.E. Manzer, *J. Organomet. Chem.* **1973**, *59*, 411. (g) W.N.O. Wylie, A.J. Lough, R.H. Morris, *Organometallics* **2009**, *28*, 853.
- [105] G. Peyronel, G.C. Pellacani, A. Pignedoll, *Inorganic Chimica Acta* **1971**, 627.
- [106] O.I. Fengler, A. Ruoff, *Spectrochimica Acta Part A* **2002**, *58*, 567.
- [107] С.С. Дубов, Э.П. Сергеева, *журнал Неорганической химии* **1968**, 2990.
- [108] M. Kubota, D.L. Johnston, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, 2451.
- [109] H.H. Morgan, *J. Chem. Soc.* **1923**, *123*, 2901.

- [110] (a) L.D. Field, B.A. Messerle, K.Q. Vuong, P. Turner, *Organometallics* **2005**, *24*, 4241. (b) J.H. Gross, N. Nieth, H.B. Linden, U. Blumbach, F.J. Richter, M.E. Tauchert, R. Tompers, P. Hofmann, *Anal. Bioanal. Chem.* **2006**, *386*, 52.
- [111] M. Viciano, M. Feliz, R. Corberán, J.A. Mata, E. Clot, E. Peris, *Organometallics* **2007**, *26*, 5304.
- [112] A. Kornath, F. Neumann, *Inorganic Chemistry* **2003**, *42*, 2894.
- [113] (a) X. Wang, S. Liu, G.X. Jin, *Organometallics* **2004**, *26*, 6002. (b) D.S. McGuinness, K.J. Cavell, *Organometallics* **2000**, *19*, 741. (c) A.A.D. Tulloch, A.A. Danopoulos, S. Winston, S. Kleinhenz, G. Eastham, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 4499. (d) S. Gründemann, A. Kovacevic, M. Albrecht, J.W. Faller, R.H. Crabtree, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *124*, 10473. (e) E. Mas-Marzá, M. Sanaú, E. Peris, *Inorganic Chemistry* **2005**, *44*, 9961.
- [114] (a) M. Viciano, E. Mas-Marzá, M. Sanaú, E. Peris, *Organometallics* **2006**, *25*, 3063. (b) R. Corberán, J. Ramírez, M. Poyatos, E. Peris, E. Fernández, *Tetrahedron: Asymmetry* **2006**, *17*, 1759. (c) V. Lillo, J. Mata, J. Ramírez, E. Peris, E. Fernandez, *Organometallics* **2006**, *25*, 5829. (d) C. Vicent, M. Viciano, E. Mas-Marzá, M. Sanaú, E. Peris, *Organometallics* **2006**, *25*, 3713. (e) R. Corberán, M. Sanaú, E. Peris, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3974.
- [115] V. Lavallo, Y. Canac, B. Donnadieu, W.W. Schoeller, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3568.
- [116] G.D. Frey, V. Lavallo, B. Donnadieu, W.W. Schoeller, G. Bertrand, *Science* **2007**, *316*, 439.
- [117] H.M.J. Wang, I.J.B. Lin, *Organometallics* **1998**, *17*, 972.
- [118] (a) A.R. Chianese, X. Li, M.C. Janzen, J.W. Faller, R.H. Crabtree, *Organometallics* **2003**, *22*, 1663. (b) B. Bildstein, M. Malaun, H. Kopacka, K.

- Wurst, M. Mitterböck, K.H. Ongania, G. Opromolla, P. Zanello, *Organometallics* **1999**, *18*, 4325. (c) C.K. Lee, K.M. Lee, I.J.B. Lin, *Organometallics* **2002**, *21*, 10. (d) K.M. Lee, H.M.J. Wang, I.J.B. Lin, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 2852.
- [119] (a) D. Baskakov, W.A. Herrmann, E. Herdtweck, S.D. Hoffmann, *Organometallics* **2007**, *26*, 626. (b) A. Kascatan-Nebioglu, M.J. Panter, J.C. Garrison, C.A. Tessier, W.J. Youngs, *Organometallics* **2004**, *23*, 1928-1931.
- [120] D.M. Khramov, V.M. Lynch, C.W. Bielawski, *Organometallics* **2007**, *26*, 6042.
- [121] (a) K.H. Park, S.Y. Kim, S.U. Son, Y.K. Chung, *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 4341. (b) H. Seo, B.Y. Kim, J.H. Lee, H.J. Park, S.U. Son, Y. K. Chung, *Organometallics* **2003**, *22*, 4783. (c) M.V. Baker, S.K. Brayshaw, B.W. Skelton, A.H. White, *Inorg. Chim. Acta* **2004**, *357*, 2841. (d) S. Saravanakumar, A.I. Oprea, M.K. Kindermann, P.G. Jones, J. Heinicke, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 3143.
- [122] S.K. Schneider, P. Roembke, G.R. Julius, C. Loschen, H.G. Raubenheimer, G. Frenking, W.A. Herrmann, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, *15*, 2973.
- [123] (a) A.M. Magill, K.J. Cavell, B.F. Yales, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8717. (b) T.L. Amyes, S.T. Diver, J.P. Richard, F.M. Rivas, K. Toth, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 4366.
- [124] (a) R.W. Alder, P. . Allen, S.J. Williams, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1995**, 1267. (b) Y.J. Kim, A. Streitwieser, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5757.
- [125] (a) D.M. Adams, *Metal-Ligand and Related Vibrations*; Edward Arnold: London and Colchester, **1967**. (b) K. Nakamoto, *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 2. Ausgabe, Wiley-Interscience: New York, **1970**.



- [126] (a) K. Denk, P. Sirsch, W.A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* **2002**, 649, 219.  
(b) A.R. Chianese, X. Li, M.C. Janzen, J.W. Faller, R.H. Crabtree, *Organometallics* **2003**, 22, 1663.
- [127] (a) X. Hu, I. Castro-Rodriguez, K. Olsen, K. Meyer, *Organometallics* **2004**, 23, 755. (b) M. Regitz, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 791; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 725. (c) C. Heinemann, T. Müller, Y. Apeloig, H. Schwartz, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 2023 (d) C. Boehme, G. Frenking, *Organometallics* **1998**, 17, 5801. (e) D. V. Deubel, *Organometallics* **2002**, 21, 4303 (f) C. Boehme, G. Frenking, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 2039. (g) H. Jacobsen, T. Ziegler, *Organometallics* **1994**, 14, 224.
- [128] R.A. Kelly, H. Clavier, S. Giudice, N.M. Scott, E.D. Stevens, J. Bordner, I. Samardjiev, C.D. Hoff, L. Cavallo, S.P. Nolan, *Organometallics* **2008**, 27, 202.
- [129] (a) W.A. Herrmann, D. Baskakov, E. Herdtweck, S.D. Hoffmann, T. Bunlaksananusorn, F. Rampf, L. Rodefeld, *Organometallics* **2006**, 25, 2449.  
(b) G.D. Frey, C.F. Rentzsch, D. von Preysing, T. Scherg, M. Mühlhofer, E. Herdtweck, W.A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* **2006**, 691, 5725.
- [130] (a) M.D. Sanderson, J.W. Kaupain, C.W. Bielawski, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 16514. (b) J. Barluenga, R. Vicente, I.A. López, M. Tomás, *J. Organomet. Chem.* **2006**, 691, 5642.
- [131] L. Vaska, J.W. DiLuzio, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, 83, 2784.
- [132] (a) A.J. Hartshorn, M.F. Lappert, K. Turner, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1978**, 348. (b) B. Cetinkaya, P. Dixneuf, M.F. Lappert, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1974**, 1827. (c) D.J. Cardin, M.J. Doyle, M.F. Lappert, *J. Organomet. Chem.* **1974**, 65, C13. (d) M.F. Lappert, *J. Organomet. Chem.* **1988**, 358, 185.
- [133] M.J. Doyle, M.F. Lappert, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1974**, 679.

- [134] W.A. Herrmann, G.D. Frey, E. Herdtweck, M. Steinbeck, *Adv. Synth. Catal.* **2007**, *349*, 1677.
- [135] A. Neveling, G.R. Julius, S. Cronje, C. Esterhuysen, H.G. Raubenheimer, *Dalton Trans.* **2005**, 181.
- [136] (a) K. Öfele, M. Herberhold, *Angew. Chem. Internat. Edit* **1970**, *9*, 739. (b) E.O. Fischer, H.J. Beck, *Angew. Chem Internat. Edit.* **1970**, *9*, 72. (c) C.G. Kreiter, K. Öfele, G.W. Wieser, *Chem. Ber.* **1976**, *109*, 1749. (d) C.P. Casey, R.L. Anderson, *J.C.S. Chem. Comm.* **1975**, 895.
- [137] (a) S.T. Liu, T.Y. Hsieh, G.H. Lee, S.M. Peng, *Organometallics* **1998**, *17*, 993. (b) R.Z. Ku, J.C. Huang, J.Y. Cho, F.M. Kiang, K.R. Reddy, Y.C. Chen, K.J. Lee, J.H. Lee, G.H. Lee, S.M. Peng, S.T. Liu, *Organometallics* **1999**, *18*, 2145.
- [138] M.J. Wang, I.J.B. Lin, *Organometallics* **1998**, *17*, 972.
- [139] J. Huang, E.D. Stevens, S.P. Nolan, *Organometallics* **2000**, *19*, 1194.
- [140] H.C. Martin, N.H. James, J. Aitken, J.A. Gaunt, H. Adams, A. Haynes, *Organometallics* **2003**, *22*, 4451.
- [141] W.A. Herrmann, J. Fischer, K. Öfele, G.R.J. Artus, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *530*, 259.
- [142] B. Cetinkaya, P.B. Hitchcock, M.F. Lappert, D.B. Shaw, K. Spyropoulos, N.J.W. Warhurst, *J. Organometl. Chem.* **1993**, *459*, 311.
- [143] (a) A. Strecker, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1850**, *75*, 27.
- [144] (a) J.H. Atherton, J. Blacker, M.R. Crampton, C. Grosjean *Org. Biomol. Chem.* **2004**, *2*, 2567. (b) K. Kumamoto, H. Iida, H. Hamana, H. Kosuki, K. Matsumoto *Heterocycles* **2005**, *66*, 675. (c) K. Matsumoto, J.C. Kim, H. Iida, H. Hamana, K. Kumamoto, H. Kotsuki, G. Jenner *Helvetica Chimica Acta* **2005**, *88*, 1734.

- [145] M.R. Crampton, J. Hamid, R. Millar, G. Ferguson *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1993**, 923.
- [146] D.H.R. Barton, A. Billion, J. Boivin *Tetrahedron Letters* **1985**, 26, 1229.
- [147] M. Marzadro, A. Farina, G. Settimj, *Mikrochimica Acta* **1968**, 332.
- [148] A. Reissert, *Ber.* **1905**, 38, 1603.
- [149] (a) J.H.R. Jois, H.W. Gibson, *J. Org. Chem.*, **1991**, 56, 865. (b) B.C. Uff, B.L. Joshi, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1986**, 2295.
- [150] M. Brown, US Patent 3214428, **1965**.
- [151] A. Salerno, V. Ceriani, I.A. Perillo *J. Heterocyclic Chem.* **1997**, 34, 709.
- [152] S.L. Regen, S. Quici, S.J. Liaw, *J. Org. Chem.*, **1979**, 44, 2029.
- [153] Y. Ma, S. Wei, J. Lan, J. Wang, R. Xie, J. You, *J. Org. Chem.*, **2008**, 73 , 8256.
- [154] Bostai, B.; Novk, Z.; Bnyei, A. C.; Kotschy A. *Org. Lett.*, **2007**, 9 , 3437
- [155] (a) C.Y. Liao, K.T. Chan, C.Y. Tu, Y.W. Chang, C.H. Hu, H.M. Lee, *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 405. (b) O. Winkelmann, C. Näther, U. Lüning, *J. Organomet. Chem.* **2008**, 693, 923.
- [156] (a) T. Mizuno, H. Alper, *J. Mol. Cat. A* **1997**, 123, 21. (b) O. Gevert, J. Wolf, H. Werner, *Organometallics* **1996**, 15, 2806. (c) H.A. Brune, R. Hermmer, J. Unsin, K. Holl, U. Thewalt, *Z. Naturforsch. B* **1988**, 43, 487.
- [157] D. Evans, J.A. Osborn, G. Wilkinson , *J. Chem. Soc.(A)* **1968**, 3133.
- [158] (a) B. Cornils, E.G. Kuntz, *J. Org. Met. Chem.* **1995**, 502, 177. (b) B. Cornils, W.A. Herrmann (Hrsg.), *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds Part I+II*, VCH, Weinheim **1996**. (c) B.Cornils, W.A. Herrman (Hrsg.), *Aqueous-Phase Organometallic Catalysis*, VCH, Weinheim **1998**.

- [159] A.A. Oswald, D.E.Hendriksen, R.V. Kastrup, E.J. Moyeleski, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 395.
- [160] (a) A.C. Chen, L. Ren, A. Decken, C.M. Crudden, *Organometallics* **2000**, *19*, 3459. (b) M. Poyatos, P. Uriz, J.A. Mata, C. Claver, E. Fernandez, E. Peris, *Organometallics* **2003**, *22*, 440. (c) H. van Rensburg, R.T. Tooze, D.F. Foster, A.M.Z. Slawin, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 246. (d) M.T. Zarka, M. Bortenschlager, K. Wurst, O. Nuyken, R. Weberskirch, *Organometallics* **2004**, *23*, 4817.
- [161] A. Ricci, *Modern Amination Methods*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, **2000**.
- [162] (a) T.E. Müller, M. Beller, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 675. (b) Y. Yamamoto, U. Radhakrishnan, *Chem. Soc. Rev.* **1999**, *28*, 199. (c) M. Nobis, B. Drießen-Hölscher, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40*, 3983. (d) M. Beller, M. Breindl, C. Eichberger, C.G. Hartung, J. Seayad, O.R. Thiel, A. Tillack, H. Trauthwein, *Synlett* **2002**, *10*, 1579. (e) J. Seayad, A. Tillack, C.G. Hartung, M. Beller, *Adv. Synth. Catal.* **2002**, *344*, 795.
- [163] (a) B.M. Trost, *Science* **1991**, *254*, 1471. (b) B.M. Trost, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 259. (c) A.M. Rouhi, *Chem. Eng. News* **1995**, 32.
- [164] (a) R.A. Sheldon, *Chemtech* **1994**, *24*, 38. (b) R.A. Sheldon, *Chem. Ind.* **1997**, 12. (c) R.A. Sheldon, *Pure Appl. Chem.* **2000**, *72*, 1233.
- [165] (a) L.F. Tietze, F. Hauer, *Stimulating Concepts In Chemistry* (Hrsg.: M. Shibasaki, J.F. Stoddart, F. Vögtle), Wiley-VCH, Weinheim, **2000**, Seite 39-64. (b) L.F. Tietze, A. Modi, *Med. Res. Rev.* **2000**, *20*, 304-322.
- [166] (a) L.F. Tietze, U. Beifuss, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1993**, *32*, 131. (b) L.F. Tietze, *Chem. Ind.* **1995**, 453. (c) H. Waldmann (Hrsg.), "Domino Reaction" in *Organic Synthesis Highlight II*, VCH: Weinheim, **1995**, Seite 193-202. (d) N.

- Hall, *Science* **1994**, 266, 32. (f) L.F. Tietze, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 115. (g) G.H. Posner, *Chem. Rev.* **1986**, 86, 831.
- [167] (a) H. Bienaymé, C. Hulme, G. Oddon, P. Schmitt, *Chem. Eur. J.* **2000**, 6, 3321. (b) G.H. Posner, *Chem. Rev.* **1986**, 86, 831. (c) R.W.A. Armstrong, P. Combs, P.A. Tempest, S.D. Brown, T.A. Keating, *Acc. Chem. Res.* **1996**, 29, 123.
- [168] (a) M. Beller, M. Breindl, C. Eichberger, C.G. Hartung, J. Seayad, O.R. Thiel, A. Tillack, H. Trauthwein, *Synlett* **2002**, 10, 1579. (b) J. Seayad, A. Tillack, C.G. Hartung, M. Beller, *Adv. Synth. Catal.* **2002**, 344, 795.
- [169] (a) M. Utsunomiya, R. Kuwano, M. Kawatsura, J.F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 5608. (b) K. Li, P.N. Horton, M.B. Hursthouse, K.K. Hii, *J. Organomet. Chem.* **2003**, 665, 250. (c) U. Nettekovn, J.F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 1166. (d) M. Kawatsura, J.F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 9546. (e) H.M. Senn, P.E. Blöchl, A. Togni, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 4098. (f) A. Tillack, H. Trauthwein, C.G. Hartung, C. Eichberger, S. Pitter, A. Jansen, M. Beller, *Monatsh. Chem.* **2000**, 131, 1327.
- [170] P. Eilbracht, L. Bärfacker, C. Buss, C. Hollmann, B.E. Kitsos-Rzychon, C.L. Kranemann, T. Rische, R. Roggenbuck, A. Schmidt, *Chem. Rev.* **1999**, 99, 3329.
- [171] (a) H.W. Bohnen, B. Cornils, *Adv. Catal.* **2002**, 47, 1. (b) B. Cornils, *J. Mol. Catal. A-Chem.* **1999**, 143, 1. (c) M. Beller, B. Cornils, C.D. Frohning, C.W. Kohlpaintner, *J. Mol. Catal. A-Chem.* **1995**, 104, 17. (d) B. Cornils, W.A. Herrmann, C.W. Kohlpaintner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1994**, 33, 2144. (e) B. Cornils, W.A. Herrmann, *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*, VCH, Weinheim, **1996**. (f) P.W.N.M. van Leeuwen, C. Claver,

- (Hrsg.) *Rhodium catalyzed Hydroformylation*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, **2000**.
- [172] (a) H.W. Bohnen, B. Cornils, *Advances in Catalysis*, **2002**, 47, 1. (b) P.W.N.M. van Leeuwen, P.C.J. Kamer, J.N.H. Reek, P. Dierkes, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 2741. (c) C.P. Casey, L.M. Petrovich, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 6007. (d) J.D. Unruh, J.R. Christenson, *J. Mol. Catal.* **1982**, 14, 19. (e) R.P.J. Bronger, S.M. Silva, P.C.J. Kamer, P.W.N.M. van Leeuwen, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **2002**, 24, 3044. (f) C.P. Mehnert, R.A. Cook, N.C. Dispenziere, M. Afeworki, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 12932. (g) H.J. Clark, R.P. Wang, H. Alper, *J. Org. Chem.* **2002**, 67, 6224. (h) A.C. da Silva, K.C.B. de Oliveira, E.V. Gusevskaya, E.N. dos Santos, *J. Mol. Catal.* **2002**, 179, 133. (i) M. Dieguez, A. Ruiz, C. Claver, *Tetrahedron: Asymmetry*. **2001**, 12, 2827. (j) D. Selent, K.D. Wiese, D. Röttger, A. Börner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 1639. (k) D. Selent, D. Hess, K.D. Wiese, D. Röttger, C. Kunze, A. Börner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 1696. (l) D. Gleich, R. Schmid, W.A. Herrmann, *Organometallics* **1998**, 17, 2141.
- [173] (a) W. Reppe, (IG Farben) DRP 839800 **1943**. (b) W. Reppe, *Experientia* **1949**, 5, 93.
- [174] (a) W. Reppe, H. Vetter, *Liebigs Ann. Chem.* **1953**, 583, 133. (b) W. Reppe, (BASF), GE 839800, **1952**; *Chem. Abstr.* **1958**, 52, 1216f. (c) W. Reppe, N. van Kutepow, M. Heintzeler, (BASF), GE 909937, **1954**; *Chem. Abstr.* **1958**, 52, 10146b. (d) W. Reppe, N. van Kutepow, M. Heintzeler, (BASF), GE 931948, **1955**; *Chem. Abstr.* **1958**, 52, 16198h. (e) W. Reppe, (BASF), Br. Pat. 803778, **1958**; *Chem. Abstr.* **1959**, 53, 10001b. (f) J.J. Brunet, D. Neibecker, F. Agbossou, R.S. Srivastav, *J. Mol. Catal.* **1994**, 87, 223.

- [175] (a) A.F.M. Iqbal, *Helv. Chem. Acta* **1971**, *45*, 1440. (b) A.F.M. Iqbal, (Monsanto Co., St. Louis), US 3947458, **1976**.
- [176] (a) A.T. Larson, (E. I. du Pont de Nemours & Co.), US 2497310, **1950**; *Chem. Abstr.* **1950**, *44*, 4489h.
- [177] I. Ojima, D.M. Iula, M. Tzamarioudaki, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 4599.
- [178] Chemical Marketing Reporter, 7. December **1998**.
- [179] (a) M. Beller, M. Eckert, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 1010. (b) F. Knifton, *Applied Homogeneous Catalysis with Metal Complexes* (Hrsg.: W.A. Herrmann, B. Cornils), VCH, Weinheim, **1996**, 159.
- [180] (a) B. Zimmermann, J. Herwig, M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*,. (b) A.F.M. Iqbal, *Chem. Acta.* **1971**, *54*, 1440. (b) F. Jachimowicz, J.W. Raksis, *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 445. (c) E. MacEntire, J.F. Knifton, (Texaco Inc.), EP-B 241093, **1987** [*Chem. Abstr.* **1989**, *110*, 134785h]. (d) J.J. Brunet, D. Neibecker, F. Agbossou, R.S. Srivastav, *J. Mol. Catal.* **1994**, *87*, 223. (e) E. Drent, A.J.M. Breed, (Shell Int. Res. M.), EP-B 457386, **1992** [*Chem. Abstr.* **1992**, *116*, 83212h]. (f) S. Törös, I. Gemes-Pesci, B. Heil, S. Maho, Z. Tubar, *J. Chem. Soc, Chem. Commun.* **1992**, 585. (g) T. Baig, P. Kalck, *J. Chem. Soc, Chem. Commun.* **1992**, 1373. (h) T. Baig, J. Molinier, P. Kalck, *J. Organomet, Chem.* **1993**, *455*, 219. (i) M.D. Jones, *J. Organomet, Chem.* **1989**, 366, 403. (j) G. Diekhaus, D. Kampmann, C. Kniep, T. Müller, J. Walter, J. Weber, (Hoechst AG) DE-B 4334809, **1993** [*Chem. Abstr.* **1995**, *122*, 314160g]. (k) H. Schaffrath, W. Keim, *J. Mol. Catal.* **1999**, *140*, 107.
- [181] (a) T. Rische, L. Bärfacker, P. Eilbracht, *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, *3*, 653. (b) T. Rische, B. Kitsos-Rzychon, P. Eilbracht, *Tetrahedron* **1998**, *54*, 2723. (c) C.L. Kranemann, P. Eilbracht, *Synthesis* **1998**, *1*, 71. (d) T. Rische, P.

- Eilbracht, *Synthesis* **1997**, *11*, 1331. (e) B. Breit, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 5163. (f) T. Rische, P. Eilbracht, *Tetrahedron* **1999**, *55*, 1915.
- [182] M. Ahmed, C. Buch, L. Routabloul, R. Jackstell, H. Klein, A. Spannenberg, M. Bellter, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 1594.
- [183] D. Heller, H.J. Drexler, A. Spannenberg, B. Heller, J.S. You, W. Baumann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 777.
- [184] (a) M. Beller, B. Cornils, C.D. Frohning, C.W. Kohlpaintner, *J. Mol. Catal.* **1995**, *104*, 17. (b) P.W.N.M. van Leeuwen, C. Claver, (Hrsg.), *Rhodium Catalyzed Hydroformylation*, Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, **2000**.
- [185] C.L. Thomas "Catalytic Processes and Proven Catalysts", *Academic press*, New York **1970**, 104.
- [186] J. Pasel, R.C. Samsun, D. Schmitt, R. Peters, D. Stolten, *J. Power Sources* **2005**, *152*, 189.
- [187] (a) R.M. Laine, R.G. Rinker, P.C. Ford, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 252. (b) C.H. Cheng, D.E. Henderson, E.J. Eisenberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 2791. (c) H. Kang, C. Mauldin, T. Cole, W. Sleigier, R. Pettit, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 8323. (d) C. Ungermann, V. Landis, S.A. Moya, H. Cohen, M. Walker, R.G. Pearson, R.G.. Rinken, P.C. Ford, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 5922. (e) T. Yoshida, T. Okano, Y. Ueda, S. Otsuka, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 3411.
- [188] (a) P.C. Ford, *Acc. Chem. Res.* **1981**, *14*, 31. (b) J. Halpern, *Comments Inorg. Chem.* **1987**, *1*, 1. (c) R. Eisenberg, D.E. Hendricksen, *Adv. Catal.* **1979**, *28*, 79. (d) R. Laine, „Aspects of Homogenous Catalysis“ Vol 5, R. Ugo, ed. 217 – 240; D. Reidel, London, **1984**. (e) D.J. Darensbourg, A. Rokicki, *Organometallics* **1982**, *1*, 1685. (f) R.G. Pearson, H.J. Mauermann, *J. Am.*



- Chem. Soc.* **1982**, *104*, 500. (g) R.B. King, C.C. Frazier, R.M. Hanes, A.D. King Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 2925. (h) S. Sato, J.M. White, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 7206.
- [189] (a) K.E. Inkrott, S.G. Shore, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 3954. (b) P.C. Ford, R.G. Rinker, C. Ungermann, R.M. Laine, V. Landis, S.A. Moya, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 4595. (c) R.M. Laine, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 6451. (d) K.E. Inkrott, S.G. Shore, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 2817. (e) C. C. Nagel, S.G. Shore, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1980**, 530. (f) C.C. Nagel, J.C. Bricker, D.G. Always, S.G. Shore, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *219*, C9. (g) A.A. Bhattacharyya, C.C. Nagel, S.G. Shore, *Organometallics* **1983**, *2*, 1187. (h) A.A. Bhattacharyya, S.G. Shore, *Organometallics* **1983**, *2*, 1251. (i) J.C. Bricker, C.C. Nagel, A.A. Bhattacharyya, S.G. Shore, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 377. (j) D.C. Gross, P.C. Ford, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 585.
- [190] W. Hieber, F.Z. Leutert, *Anorg. Allg. Chem.* **1932**, 145.
- [191] (a) K. Tanaka, M. Morimoto, T. Tanaka, *Chem. Lett.* **1983**, 901. (b) H. Ishida, K. Tanaka, M. Morimoto, T. Tanaka, *Organometallics* **1986**, *5*, 724.
- [192] S. Luukkanen, P. Homanen, M. Haukka, T.A. Pakkanen, A. Deronzier, S. Chardon-Noblat, D. Zsoldos, R. Ziessel, *Applied Catalysis A: General* **1999**, *185*, 157.
- [193] (a) J.A. Cabeza, I. del Rio, D. Miguel, E. Pérez-Carreño, M.G. Sánchez-Vega, *Organometallics* **2008**, *27*, 211. (b) C.E. Ellul, O. Saker, M.F. Mahon, D.C. Apperley, M.K. Whittlesey, *Organometallics* **2008**, *27*, 100.
- [194] W. Manchot, J. König, *Ber. dt. chem. Ges.* **1924**, *57*, 2131.

- [195] (a) R. Colton, R.H. Farthing, *Aust. J. Chem.* **1967**, *20*, 1283. (b) V. Vijay Sen Reddy, J.E. Whitten, K.A. Redmill, A. Varshey, G.M. Gray, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *372*, 207.
- [196] (a) M.L. Berch, A. Davison, *J. inorg. nucl. Chem.* **1973**, *35*, 3763. (b) M.J. Cleare, W.P. Griffith, *J. chem. Soc. (A)* **1969**, 372.
- [197] N. Ahmad, J.J. Levison, S.D. Robinson, M.F. Uttley, *Inorg. Synth.* **1974**, *15*, 48.
- [198] (a) S. Burling, B.M. Paine, D. Nama, V.S. Brown, M.F. Mahon, T.J. Prior, P.S. Pregosin, M.Kl. Whittlesey, J.M.J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1987. (b) S. Burling, G. Kociok-Köhn, M.F. Mahon, M.K. Whittlesey, J.M.J. Williams, *Organometallics* **2005**, *24*, 5868. (c) S. Burling, M.F. Mahon, R.E. Powell, M.K. Whittlesey, J.M.J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 13702. (d) S.P. Reade, D. Nama, M.F. Mahon, P.S. Pregosin, M.K. Whittlesey, *Organometallics* **2007**, *26*, 3484.
- [199] W.L.F. Armarego, C.L.L. Chai, *Purification of Laboratory Chemicals*, 5. Auflage, Butterworth-Heinemann, **2003**.
- [200] Details siehe : [www.parrinst.com](http://www.parrinst.com)
- [201] R.W. Alder, M.E. Blake, S. Bufali, C.P. Butts, A.G. Orpen, J. Schütz, S.J. Williams, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **2001**, 1586.

## Publikationen

*Acceptor substituted N-heterocyclic carbenes and their Rh(I) complexes: synthesis, structure and properties*, Agnes Bittermann, Peter Härter, Eberhardt Herdtweck, Stephan D. Hoffmann, Wolfgang A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* **2008**, 693, 2079.

*Carbene complexes made easily: an environmentally friendly synthetic approach*, Agnes Bittermann, Denys Baskakov, Wolfgang A. Herrmann, *Organometallics* **2009** eingereicht.

*Rhodium(I), a carbene transfer transition-metal ion*, Agnes Bittermann, Eberhardt Herdtweck, Peter Härter, Wolfgang A. Herrmann, *Angewandte Chemie* **2009**, eingereicht.

*A synthetic route to symmetrical and asymmetrical substituted trans-RhCl(CO)(NHC)(NHC) complexes*, Agnes Bittermann, Eberhardt Herdtweck, Peter Härter, Wolfgang A. Herrmann, *Organometallics* **2009**, in Vorbereitung.

*4,5-Dicyano-1,3-dibenzyl-2-(pentafluorophenyl)-2,3-dihydro-imidazole: precursor of a thermal generated N-heterocyclic carbene*, Agnes Bittermann, Markus Drees, Eberhardt Herdtweck, Peter Härter, Wolfgang A. Herrmann, *Tetrahedron* **2009**, in Vorbereitung.

*Investigations and Screening on immobilized homogenous Complexes for the Water-Gas-Shift Reaction*, Sebastian Werner, Agnes Bittermann, Normen Szesni, Peter Härter, Marco Haumann, Peter Wasserscheid, *J. Mol.Cat.*, in Vorbereitung.

## Posterpräsentation

*Dimerisation behaviour of Rh-carbonyl complexes*, Agnes Bittermann, Peter Härter, Eberhardt Herdtweck, Wolfgang A. Herrmann, *16th International Symposium on Homogeneous Catalysis Florence 2008*.