



Technische Universität München

Department Chemie

Lehrstuhl für Anorganische Chemie

**Reaktivitätsuntersuchungen mit Cycloheptatrienyliden-  
Palladium-Komplexen gegenüber *N*-Donorliganden und  
Anwendungen in der homogenen Katalyse**

Kevser Mantaş-Öktem

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. Klaus Köhler  
Prüfer der Dissertation: 1. Univ.-Prof. Dr. Dr. h.c. mult. Wolfgang A. Herrmann  
2. Univ.-Prof. Dr. Kai-Olaf Hinrichsen

Die Dissertation wurde am 19.02.2015 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch die Fakultät für Chemie am 28.04.2015 angenommen.

Mein besonderer Dank gilt meinem verehrten Lehrer

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

für die Aufnahme in seinen Arbeitskreis, für das uneingeschränkte Vertrauen und für sein fachliches und persönliches Interesse am Gelingen dieser Arbeit.

Bei Herrn Dr. Karl Öfele kann ich mich nicht genügend bedanken. Trotzdem bedanke mich herzlich und vielmals bei ihm, dass er sowohl fachlich als auch menschlich immer zur Seite steht. Er ist ein vorbildlicher Mensch und Wissenschaftler für mich. Ich fühle mich glücklich, ihn als Betreuer zu haben und ihn als Mensch kennengelernt zu haben.

**Mein Dank gilt noch:**

Herrn Prof. Dr. Fritz Kühn für seine engagierte Unterstützung bei wissenschaftlichen und organisatorischen Fragestellungen sowie Interesse und Anregungen an jedem einzelnen Projekt.

Dr. Alexander Pöthig für die Aufnahme von Röntgenstrukturanalysen und auch noch für exzellente Zusammenarbeit sowie freundliche Unterstützung bei allmöglichen Problemen.

Dr. Gabriele Raudaschl-Sieber für die Aufnahme von Festkörper-NMR-Messungen.

Dr. Bettina Bechlars für die Aufnahme von Röntgenkristallstrukturanalysen.

Dr. Markus Drees für die gute Zusammenarbeit in theoretischen Berechnungen.

Meinen Laborkollegen Dr. Stefan Reindl, Dr. Typhene Michel, Dr. Stefan Faul und Dr. Alexander Marziale für die freundschaftliche und hilfsbereite Arbeitsatmosphäre.

Frau Irmgard Grötsch, Roswitha Kaufmann und Renate Schuhbauer-Gerl aus dem Sekretariat für die Unterstützung bei bürokratischen Angelegenheiten.

Frau Georgeta Krutsch und Herrn Jürgen Kudermann für die Aufnahme von NMR-Messungen.

Herrn Thomas Schröferl für die Messung von GC- und HPLC-Proben.

Frau Ulrike Ammari, Petra Ankenbauer, Bircan Dilki und Maria Weindl für die Anfertigung von Elementaranalysen.

Frau Rodica Dumitrescu für die Anfertigung von MS-Analysen.

Herrn Martin Schellerer für die Labororganisation und für die Bestellung der Chemikalien.

Meinen Freunden Alev, Nina und Yasemin für die schöne Zeit während und außerhalb der Promotionsphase.

### **Ve sona bıraktığım en sevdiklerim...**

Bana burada ailem kadar yakın davranan ve hep yanımda olan Figen abla ve Kenan abime sonsuz teşekkürlerimi sunuyorum.

Aynı şekilde desteklerini yanımda hissettiğim dostum Hanife ve eşi Arslan abiye çok teşekkür ediyorum.

Münih'teki yaşamımı daha eğlenceli ve yaşanabilir hale getiren dostlarım Kezban ve Züleyha'ya teşekkür ediyorum.

Maddi ve manevi beni bugünlere taşıyan ve her zorlukta yanımda olan annem, babam, abla-larım Vezire Vildan ve kardeşim Hacer sizleri çok seviyorum. Beni hep mutlu eden ve candan sevdiğim yeğenlerim Mahinur, Enes, Zeynep, Sena, Elif, Esmâ, Zehra, Sümeyye, Muhammed Emin, İrem ve Fatih Selim iyi ki varsınız.

Maalesef bugünü göremese de canım babama can-ı gönülden teşekkür ediyorum. Bu yüzden sevincim buruk olmaktan öte geçemiyor. Canım annem seni çok seviyor ve beni bugünlere getirdiğin için çok teşekkür ediyorum.

*Meinen Eltern*  
*Canım annem ve babama...*

# Inhaltsverzeichnis

<b>1 Einführung und Problemstellung</b>	<b>1</b>
<b>2 Cycloheptatrienyliden- und Cycloheptatetraen-Metallkomplexe</b>	<b>6</b>
<b>2.1 Synthesemöglichkeiten</b>	<b>6</b>
2.1.1 Synthese über Cycloheptatrienyl-Metall-Verbindungen	6
2.1.2 Synthese über einen Cycloheptadienynkomplex	9
2.1.3 Synthese über Diazo-Verbindungen	10
2.1.4 Synthese durch oxidative Addition von Dihalogenocycloheptatrien zum Metall	11
2.1.5 Synthese durch Insertion von Pt(0) in C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> -Si und C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> -Ge Bindungen	13
2.1.6 Synthese von Cycloheptatetraen Pt(0)-Komplexen über <i>in situ</i> generiertes C <sub>7</sub> H <sub>6</sub>	14
2.1.7 Synthese eines Wolfram-Dibenzocycloheptatetraenkomplexes durch Umlagerung eines Dibenzonorcaradienkomplexes	15
<b>2.2 Struktur und Bindungsverhältnisse von CHT und CHTE-Komplexen</b>	<b>16</b>
2.2.1 Allenkomplexe	16
2.2.2 Carbenkomplexe	18
<b>2.3 Reaktivität von CHT und CHTE-Komplexen</b>	<b>21</b>
2.3.1 Allenkomplexe	21
2.3.2 Carbenkomplexe	21
<b>3 Untersuchungen der Reaktivität von CHT-Palladiumkomplexen gegenüber N-Donorliganden</b>	<b>25</b>
<b>3.1 Untersuchung der Reaktivität von [Pd(CHT)X<sub>2</sub>]<sub>2</sub></b>	<b>27</b>
3.1.1 Gegenüber Pyridinderivaten	29
3.1.2 Gegenüber Imidazolen	43
3.1.3 Gegenüber Morpholin	54
<b>4 Katalyse</b>	<b>56</b>
<b>4.1 Grundlagen</b>	<b>56</b>
<b>4.2 Suzuki-Miyaura-Kupplung</b>	<b>61</b>
<b>4.3 Hartwig-Buchwald-Aminierung</b>	<b>69</b>
<b>4.4 Alpha-Keto-Arylierung</b>	<b>73</b>
<b>5 Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>79</b>

<b>6 Summary</b>	<b>84</b>
<b>7 Experimenteller Teil</b>	<b>89</b>
7.1 <i>Allgemeines</i>	89
7.2 <i>Komplexsynthesen</i>	91
7.2.1 Umsetzung von $[\text{Pd}(\text{CHT})\text{X}_2]_2$ mit 3,5-Lutidin	91
7.2.2 Umsetzung von $[\text{Pd}(\text{CHT})\text{X}_2]_2$ mit 3-Chlorpyridin	93
7.2.3 Umsetzung von $[\text{Pd}(\text{CHT})\text{X}_2]_2$ mit 2,6-Lutidin	95
7.2.4 Umsetzung von $[\text{Pd}(\text{CHT})\text{X}_2]_2$ mit <i>N</i> -Methylimidazol	97
7.2.4.1 <i>Allylkomplex</i>	97
7.2.4.2 <i>Carbenkomplex</i>	99
7.2.4.3 <i>Sandwichkomplex</i>	100
7.2.5 Umsetzung von $[\text{Pd}(\text{CHT})\text{Br}_2]_2$ mit <i>N</i> -(2,6-Diisopropylphenyl)-Imidazol	102
7.2.6 Umsetzung von $[\text{Pd}(\text{CHT})\text{X}_2]_2$ mit Morpholin	103
7.3 <i>Katalysen</i>	104
<b>8 Kristallographische Daten</b>	<b>105</b>
<b>9 Literatur</b>	<b>110</b>



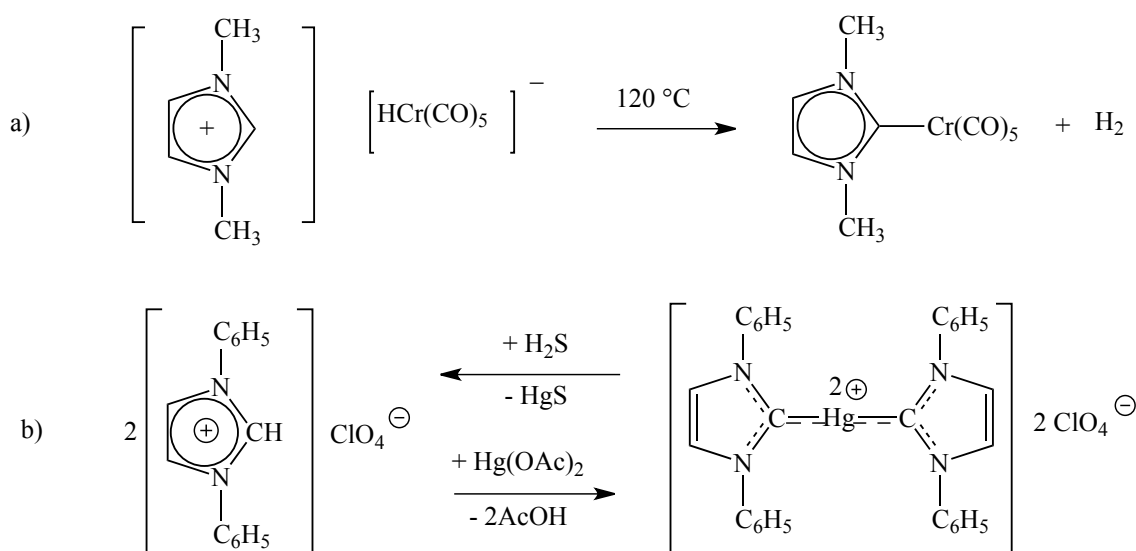
## Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

Å	Angstrøm
ACN	Acetonitril
Ar	Aryl
Cht	$\eta^7$ -Cycloheptatrienylum
CHT	Cycloheptatrienyliden
CHTE	Cycloheptatetraen
Cp	$\eta^5$ -Cyclopentadienyl
CPMAS	<i>Solid-state nuclear magnetic resonance</i>
CPY	Cyclopropenyliden
Cy	Cyclohexyl
$\delta$	Chemische Verschiebung
$\Delta$	Delta
$\Delta G$	<i>Gibbs</i> 'sche freie Energie
D	Debye
dba	Dibenzylidenaceton
DCM	Dichlormethan
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DMA	Dimethylacetamid
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
GC	Gaschromatographie
h	Stunde
HOMO	<i>highest occupied molecular orbital</i>
Hz	Hertz
Im	Imidazol
$J$	Kopplungskonstante
LDA	Lithiumdiisopropylamid
LM	Lösungsmittel
LUMO	<i>lowest unoccupied molecular orbital</i>
m	Masse
M	Metall
$M$	Molmasse

mg	Milligramm
min	Minute
ml	Milliliter
mmol	Millimol
MO	Molekülorbital
NHC	<i>N</i> -heterocyclisches Carben
NMR	<i>nuclear magnetic resonance</i>
ORTEP	<i>Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plot</i>
PEPPSI	<i>pyridine-enhanced precatalyst preparation stabilization and initiation</i>
<i>p</i>	para
Ph	Phenyl
ppm	<i>parts per million</i>
Py	Pyridin
R	Rest
RT	Raumtemperatur
t	Zeit
THF	Tetrahydrofuran
ÜM	Übergangsmetall
V	Volumen
X	Halogen
$\eta$	Haptizität

## 1 Einführung und Problemstellung

Im Jahre 1968 legten *Karl Öfele*<sup>[1]</sup> an der Technischen Universität München (damals Technische Hochschule München), *Hans-Werner Wanzlick* und *Hans-Jürgen Schönherr*<sup>[2]</sup> an der TU Berlin unabhängig voneinander den ersten Meilenstein eines der wichtigsten Kapitel der Organometallchemie mit der Darstellung der ersten Metallkomplexe *N*-heterocyclischer Carbene (NHC) (**Schema 1**). Seit der Erfindung erster NHC-Komplexe wurden bis heute viele weitere NHC-Komplexe sowohl in hohen als auch in niedrigen Oxidationsstufen synthetisiert und charakterisiert. Diese Singulett-Carbene werden durch die Verschiebung der Elektronendichte der benachbarten Heteroatome in das leere p-Orbital des Carbenkohlenstoffatoms stabilisiert. Somit besitzen Sie einen nukleophilen Charakter und reagieren als typische  $\sigma$ -Donorliganden analog zu Phosphanen und Aminen in der Koordinationschemie.<sup>[3-5]</sup>

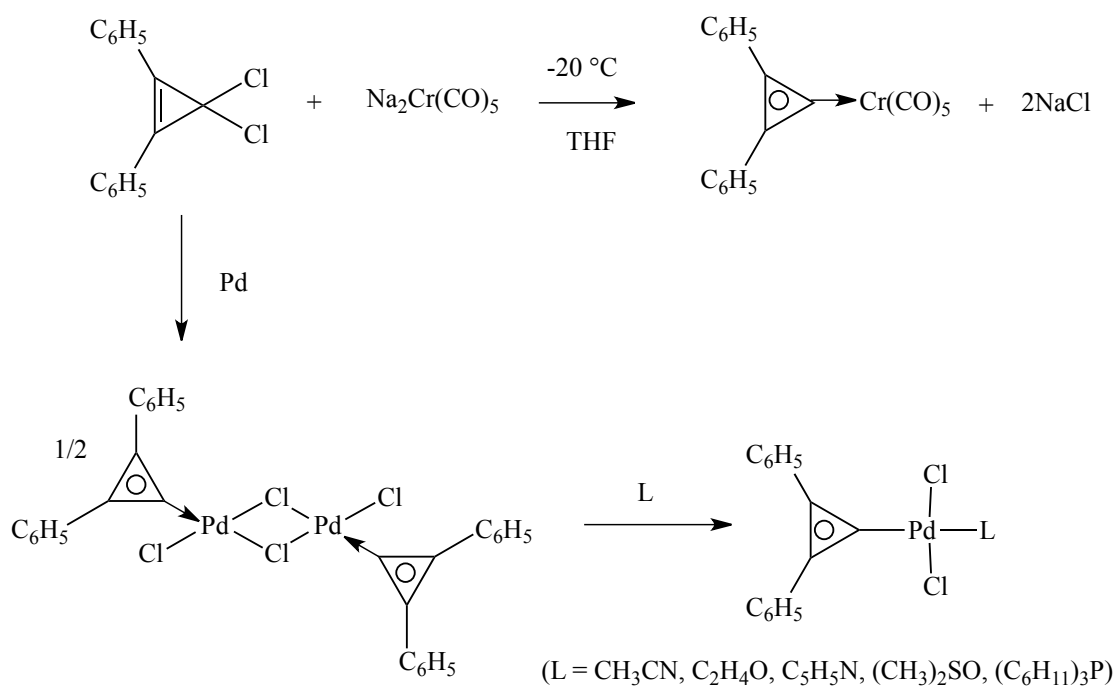


**Schema 1.** Synthese der ersten NHC-Übergangsmetallkomplexe nach *Öfele* (a) und *Wanzlick* und *Schönherr* (b).

Die Isolierung des ersten freien und kristallinen NHCs durch *Arduengo* et al.<sup>[6-7]</sup> führte zu einem Durchbruch für die NHCs. Darauffolgend gelang es *Herrmann* et al. 1997,<sup>[8]</sup> diese Moleküle als Steuerliganden in der homogenen Katalyse zu verwenden. Somit wurde das erste Anwendungsgebiet dieser Molekülklasse entdeckt. Das heute noch bestehende Interesse an

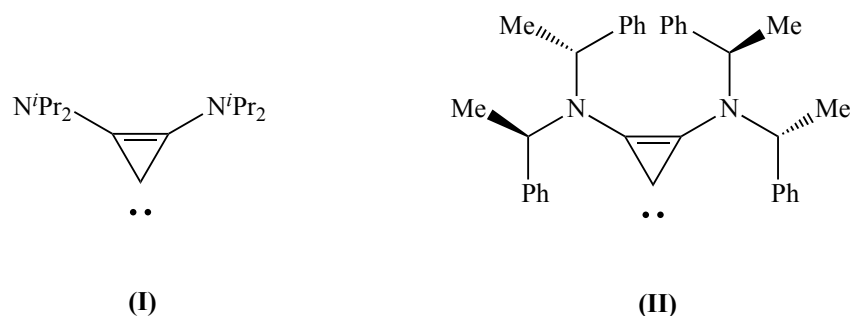
der Entwicklung dieser eigenständigen Molekülklasse zeigt sich in zahlreichen Forschungsergebnissen und Patenten.

Die ersten Forschungsarbeiten über carbocyclische Carbene begannen in der Gruppe von *Jones* et al. an der University of Florida in Gainesville. Im Jahr 1967 fand er erstmals heraus, dass Cyclopropenyliden (CPY) und Cycloheptatrienyliden (CHT) durch die Integration des leeren p-Orbitals des Carbenkohlenstoffatoms zum aromatischen  $\pi$ -System des Carbozyklus stabilisiert werden. Daraus resultiert ein Singulettcarben mit nukleophilen Eigenschaften.<sup>[9]</sup> Ausgehend von den fundamentalen Arbeiten von *Jones* et al. verwendete *Öfele* die Carbene ohne stabilisierende Heteroatome als Komplexliganden analog zu NHCs und stellte somit die ersten Übergangsmetallkomplexe mit dem carbocyclischen  $2\pi$ -Elektronen-Carben CPY dar (**Schema 2**).<sup>[10-11]</sup>



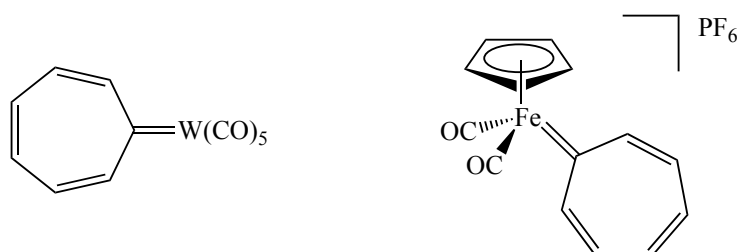
**Schema 2.** Darstellung der ersten cyclischen Carbenkomplexe nach *Öfele*.

Obwohl NHCs und carbocyclische Carbene auffällige Parallelen aufweisen, weckten die letzteren weniger Interesse als die NHCs. Allerdings wurden zahlreiche CPY-Komplexe mit verschiedenen Substituenten am Dreiring durch alternative Darstellungswege hergestellt, wobei die erste erfolgreiche Isolierung eines freien Cyclopropenylidens durch *Bertrand* et al. erst im Jahr 2006<sup>[12-13]</sup> und eines chiralen Analogons durch *Tamm* et al. im Jahr 2007<sup>[14]</sup> zur Wiederbelebung dieses Forschungsgebiets sehr viel beitrug (**Abbildung 1**).



**Abbildung 1.** Das erste freie CPY-Carben nach *Bertrand* et al. (I) und das erste freie und chirale CPY-Carben nach *Tamm* et al. (II).

Im Jahr 1978 gelang es *Jones* et al., die ersten Übergangsmetallkomplexe des  $6\pi$ -Aromaten CHT darzustellen,<sup>[15]</sup> wobei dieses Thema in den nachfolgenden 20 Jahren nur von dieser Forschungsgruppe erforscht wurde (**Abbildung 2**). Er entdeckte dabei auch, dass der  $C_7H_6$ -Ligand in seinen Platinkomplexen je nach Oxidationsstufe sowohl als Carben (Cycloheptatrienyliden, CHT) als auch als Allen (Cycloheptatetraen, CHTE) ans Metall koordinieren kann.<sup>[16-20]</sup> In späteren Jahren konzentrierten sich andere Forschungsgruppen auf heterobimetallische Systeme des CHT-Liganden, in denen er  $\eta^7$ - oder  $\eta^1$ -Koordination besitzt.<sup>[21]</sup>



**Abbildung 2.** Erste CHT-Übergangsmetallkomplexe von *Jones* et al.

Nach einer Veröffentlichung durch unseren Arbeitskreis im Jahr 2006<sup>[22]</sup> gewann dieses Thema erneut an Aktualität vor allem in Bezug auf homogene Katalyse. Im Vergleich zu NHCs zeigen sie gute oder gar überlegene Katalysatorqualitäten. Durch weitere Erforschung des Themas in unserem Arbeitskreis wurden weitere Palladiumkomplexe isoliert und charakterisiert. Diese zeigen auch in C-N-Kupplungsreaktionen vergleichbar gute Katalysatorqualitäten.<sup>[23]</sup>

Es gibt neben aromatischen drei- und siebengliedrigen Carbocyclen auch nicht-aromatische carbocyclische Carbenliganden unterschiedlicher Ringgrößen. Diese ähneln sich meist zu *Schrock*-Carbenen. Mit dem Cyclobutenyliden-System ist es möglich, mehrzentrige homo- und heterometallische Komplexe darzustellen. Unter den Fünfringsystemen sind Indenyliden-Rutheniumkomplexe bedeutsam, die sich als wichtige Metathesekatalysatoren erwiesen.<sup>[21]</sup>

Carbocyclische Carbene bilden ihre eigene Ligandenklasse und wurden im Vergleich zu NHCs weniger untersucht. Seit der Entdeckung ihrer katalytischen Aktivität in C-C- bzw. C-N-Kupplungsreaktionen steigt der Forschungsbedarf über diese Liganden bezüglich homogener Katalyse. Dazu ist die Entwicklung der strukturellen Vielfalt dieser Ligandenklasse eine äußerst wichtige Voraussetzung. In unserem Arbeitskreis wird sowohl an der Entwicklung neuer Ligandenstrukturen und an der Reaktivität der hergestellten Komplexe geforscht, wobei in dieser Arbeit auf das Letztere das Hauptaugenmerk gelegt wird.

Im Jahr 2006 zeigte *Schneider* et al. aus unserer Arbeitsgruppe erstmals, dass phosphorsubstituierte CHT-Palladiumkomplexe gute Katalysator-Aktivitäten in *Suzuki-Miyaura*- und *Heck*-Kupplungsreaktionen aufweisen, welche vergleichbar mit entsprechenden NHC-Pd-Komplexen sind. Darauf folgend zeigte *Taubmann* et al., dass sowohl CPY-Pd-Komplexe in *Suzuki-Miyaura* und *Heck*-Kupplungsreaktionen<sup>[24]</sup> als auch CHT-Pd-Komplexe in C-N-Kupplungsreaktionen<sup>[23]</sup> erfolgreich anwendbar sind. Nach diesen erfolgreichen Forschungsarbeiten stellte sich ein Forschungsbedarf über die Untersuchung der Reaktivität der CHT-Pd-Komplexe heraus.

Im Rahmen dieser Dissertation soll die Reaktivität der CHT-Pd-Komplexe gegenüber *N*-Donoren untersucht werden. Zunächst soll ein Überblick zum aktuellen Stand über synthetische Zugänge der CHT- und CHTE-Komplexe, deren Struktur- und Bindungsverhältnisse und Reaktivität gegeben werden.

Zur Untersuchung der Reaktivität der CHT-Pd-Komplexe gegenüber *N*-Donorliganden sollen zunächst verschiedene Arten von *N*-Donoren getestet werden. Anschließend sollen die dabei entstehenden Zwischen- bzw. Endprodukte spektroskopisch sowie röntgenstrukturanalytisch charakterisiert und mit bekannten Systemen verglichen werden. Es soll diskutiert werden, ob ein Zusammenhang zwischen Struktur und katalytischer Aktivität besteht und welche Spezies während der Katalyse aktiv sein könnten.

Abschließend sollen neu definierte Komplexe in *Suzuki-Miyaura*- und C-N-Kupplungsreaktionen und Alpha-Keto-Arylierung bei Variation verschiedener Reaktionsparameter getestet werden.

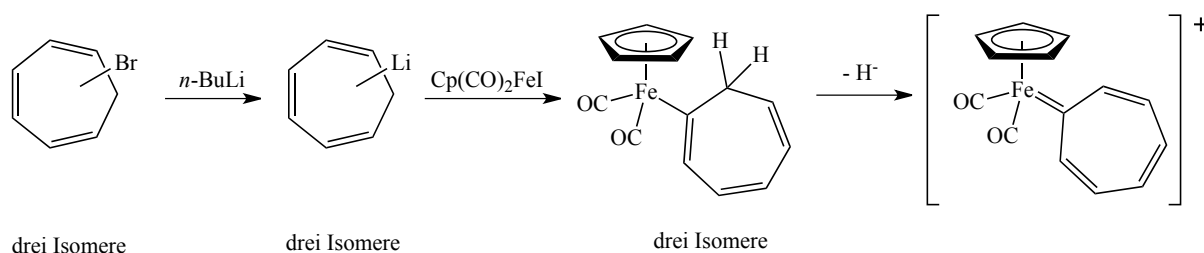
## 2 Cycloheptatrienylyden- und Cycloheptatetraen-Metallkomplexe

### 2.1 Synthesemöglichkeiten

Während der  $C_7H_6$ -Ligand in Übergangsmetallkomplexen entweder als Carben (CHT) oder als Allen (CHTE) koordiniert, kann der kleinstmögliche carbocyclische Carbenligand Cyclopropenylyden nur eine Carbenbindung ausbilden. In den vergangenen Jahren wurden mehrere Verfahren für die Darstellung von CHT-Komplexen entwickelt, die auch benzannelierte CHT-Systeme und Pincer-artige Liganden umfassen.<sup>[21]</sup>

#### 2.1.1 Synthese über Cycloheptatrienyl-Metall-Verbindungen

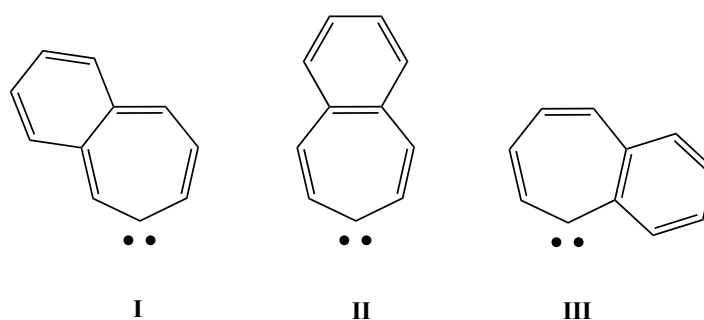
Der Versuch, eine zuverlässige Synthese-Methode analog zur Darstellung von Cyclopropenylydenkomplexen durch die Reaktion von 7,7'-Dihalo- oder 7,7'-Dimethoxycycloheptatrienen mit anionischen Metallcarbonylen zu finden, misslang aufgrund der leichten Reduzierbarkeit des Tropylyrings. *Jones* et al. entwickelte somit einen Syntheseweg, bei dem vor der eigentlichen Umwandlung in eine Carbenspezies eine Cycloheptatrienyl-Metallbindung geknüpft wird. Im **Schema 3** ist die Reaktion zwischen Cycloheptatrienyl-Lithium mit passenden Vorstufen von Übergangsmetallhalogenverbindungen zu den jeweiligen isomeren  $\sigma$ -Komplexen dargestellt. Diese werden anschließend einer Hydridabstraktion unterzogen. Geeignete starke Hydridakzeptoren sind Triphenylcarbenium-Salze, wie z. B. das  $Ph_3C^+PF_6^-$ .<sup>[15]</sup>



**Schema 3.** Darstellung eines CHT-Eisenkomplexes durch Hydridabstraktion nach *Jones* et al.

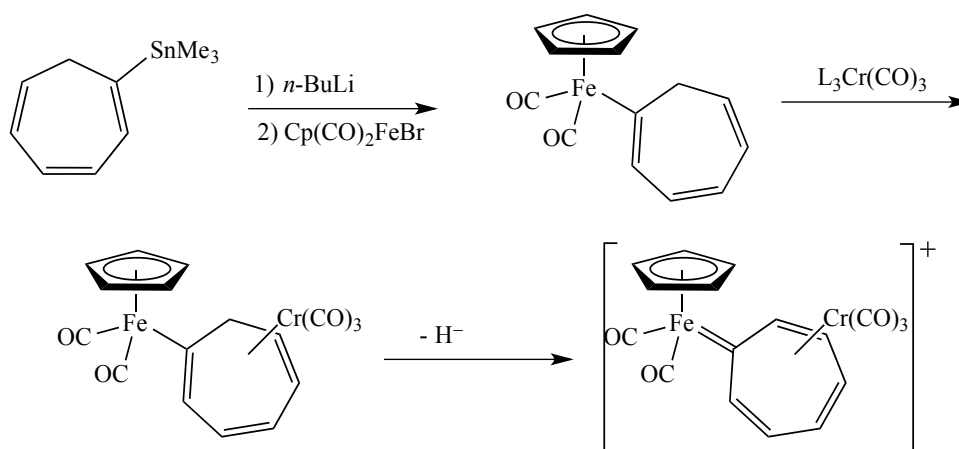


Dieser Syntheseweg liefert gute Ausbeuten bei der Darstellung von CHT-Komplexen der Metalle Wolfram(0) und Eisen(II)<sup>[15,25]</sup> sowie Ruthenium(II)<sup>[26]</sup> und Platin(II).<sup>[19]</sup> Außerdem eignet sich diese Methode auch für die monobenzannelierten CHT-Liganden **I** und **II**, welche in der **Abbildung 3** dargestellt sind. Komplexe einer weiteren denkbaren Variante **III** sind in der Literatur bisher nicht bekannt.



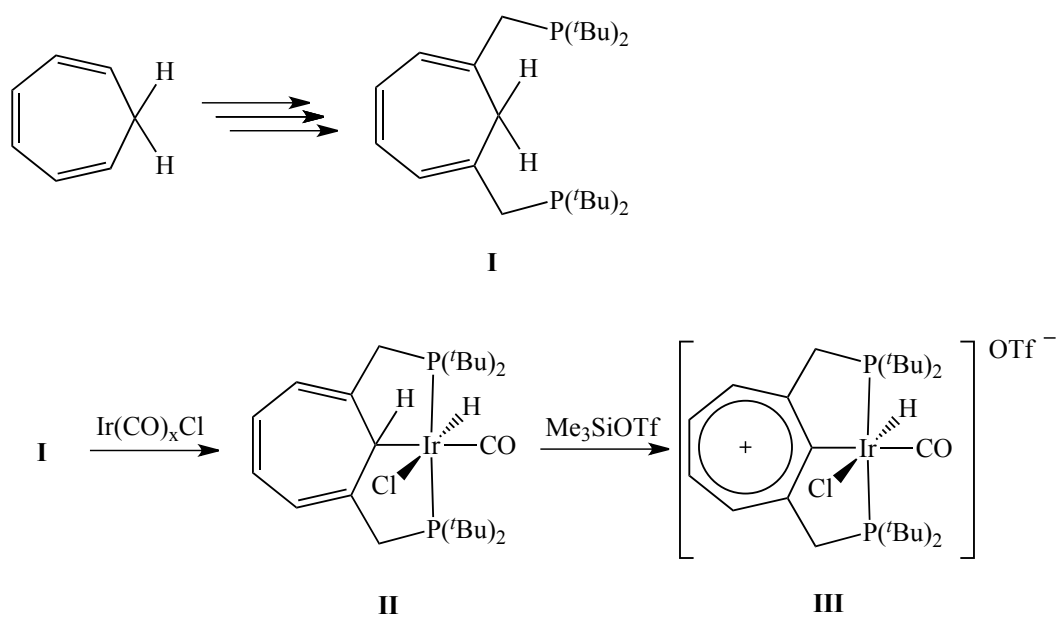
**Abbildung 3.** Monobenzannelierte CHT-Liganden.

Alternativ zur Verwendung eines Isomerengemisches von Bromcycloheptatrienen wird auch 2-Trimethylstannylcycloheptatrien zur Herstellung von CHT-Komplexen verwendet. Dabei ist eine deutlich höhere Ausbeute der isomerenreinen 2-Cycloheptatrienyl-Zwischenstufe erreichbar. Diese beträgt 72% im Vergleich zur Ausbeute von 29% des Syntheseweges mit isomeren Bromcycloheptatrienen. Im **Schema 4** ist eine Anwendung dieser Variante zur Synthese eines heterobimetallischen CHT-Komplexes mit  $\eta^7$ -koordinierter  $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Einheit abgebildet.<sup>[27-28]</sup>



**Schema 4.** Synthese eines heterobimetallischen CHT-Komplexes.

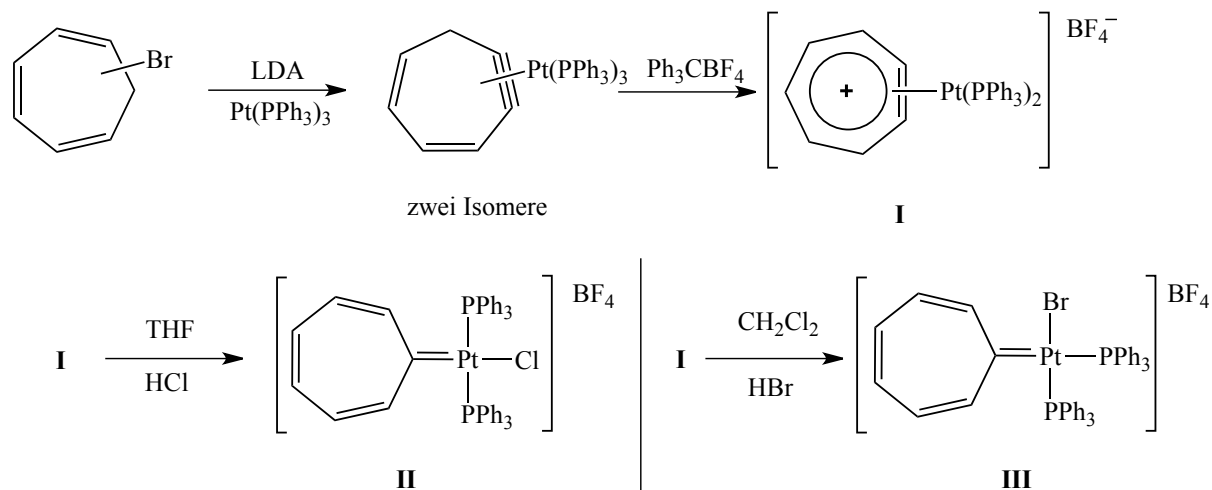
Mayer und Kaska et al. gelang es mittels der Methode von Jones et al. ausgehend von einem relativ stark abgewandelten CHT-Pincerliganden die Synthese eines kationischen Hydrido-Iridiumkomplexes. Zunächst wird die Ligandvorstufe 1,6-Bis-(phosphinomethyl)-1,3,5-cycloheptatrien (**I**) mit Iridiumcarbonylchlorid metalliert, wobei der Pincer-artige 7-Cycloheptatrienylkomplex (**II**) entsteht. Anschließend wird dieser durch eine Hydridabstraktion mit Trimethylsilyltriflat in den entsprechenden CHT-Komplex (**III**) überführt (Schema 5).<sup>[29-30]</sup>



**Schema 5.** Darstellung eines Pincer-artigen CHT-Iridiumkomplexes nach Kaska et al.

## 2.1.2 Synthese über einen Cycloheptadienynkomplex

Eine weitere, bemerkenswerte Synthese von Jones et al. handelt über die Darstellung von CHT-Systemen durch Verwendung von Platin(II)-Komplexen (**Schema 6**).<sup>[18]</sup>

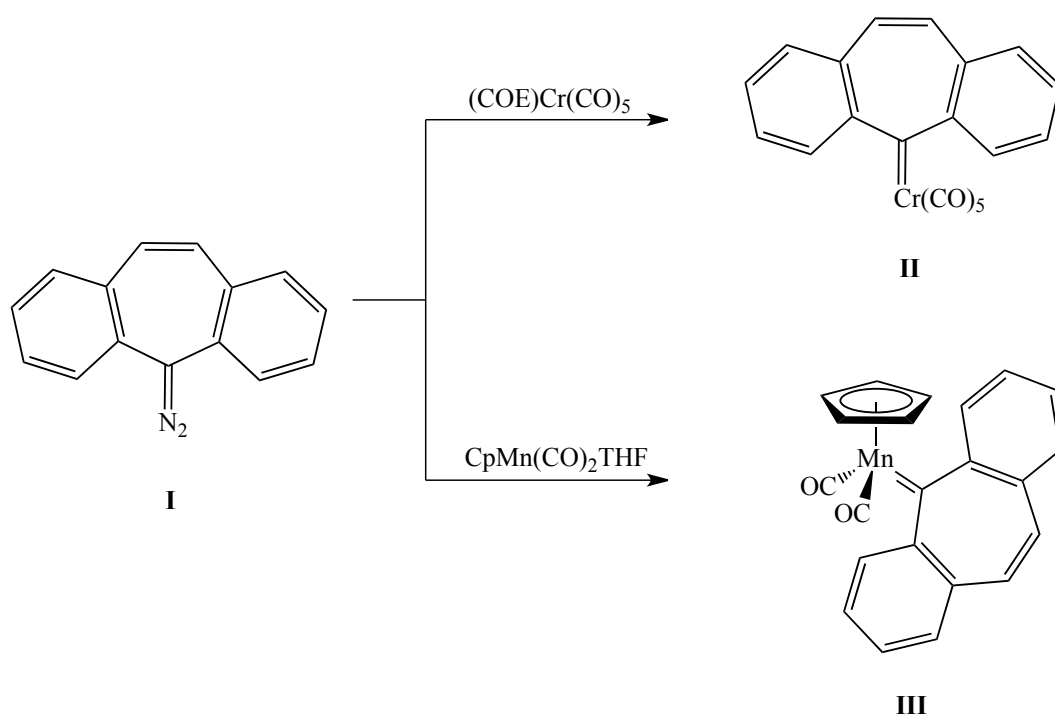


**Schema 6.** Synthese von CHT-Platinkomplexen über eine Cycloheptadienyn-Zwischenstufe nach Jones et al.

Unter Anwesenheit einer Platin(0)-Vorstufe erfolgt mittels LDA die Dehydrobromierung der isomeren Bromcycloheptatriene zu zwei Cycloheptadienyn-Pt(0)-Isomeren. Durch eine folgende Hydridabstraktion werden die beiden Cycloheptadienyn-Pt(0)-Isomere in einen luftstabilen Cycloheptadienylium-Pt(0)-Komplex (**I**) umgesetzt. Dieser gebildete Komplex reagiert wiederum mit Chlor- bzw. Bromwasserstoff zu CHT-Komplexen. Interessanterweise weist das Chloroderivat (**II**) *trans*- und das Bromoderivat (**III**) hingegen *cis*-konfigurierte Phosphanliganden auf.<sup>[19]</sup>

### 2.1.3 Synthese über Diazo-Verbindungen

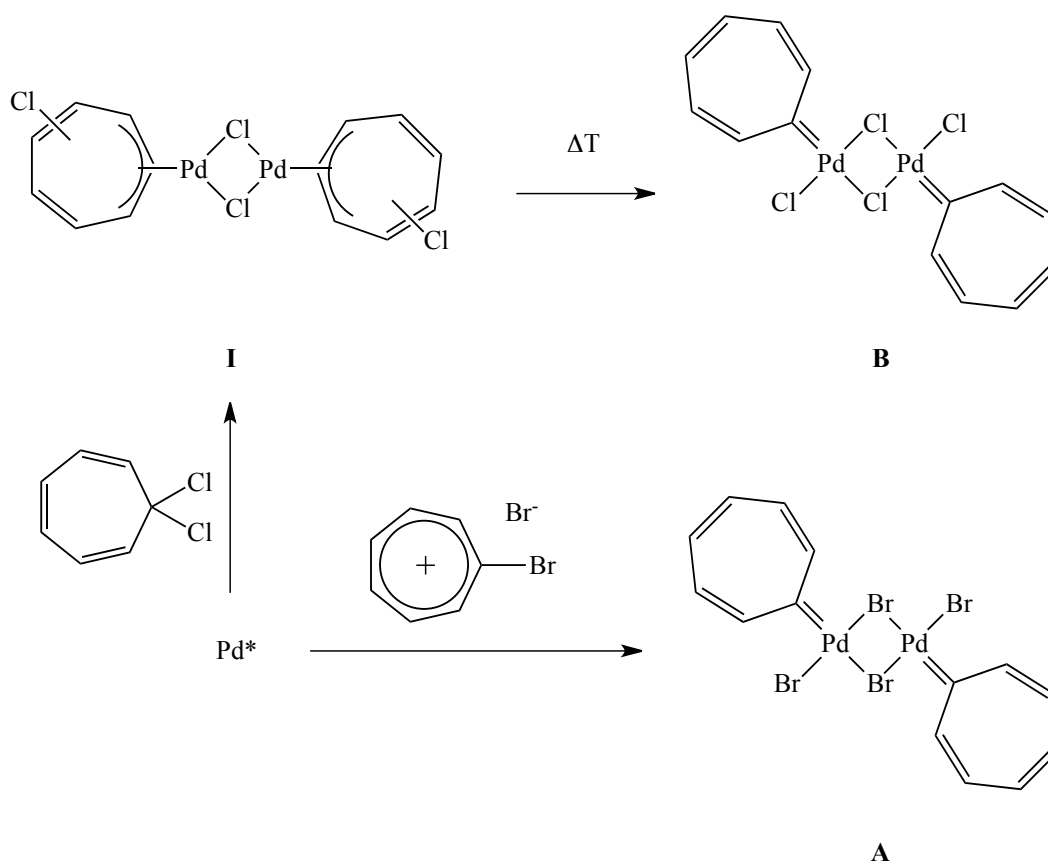
Schon früh machte Jones et al. die Entdeckung, dass eine Zersetzung von Tropontosylhydrazon-Natriumsalz in Gegenwart typischer Komplexvorstufen nicht zur Bildung von Carbenkomplexen führt. Hermann und Dötz et al. gelang es durch den direkten Einsatz einer isolierten Diazovorstufe, in dem Fall des zweifach benzannelierten Systems (*5H*)-Dibenzo[*a,d*]cyclohepten-5-yliden, entsprechende Mangan-<sup>[31]</sup> und Chrom-<sup>[32-33]</sup> Carbenkomplexe darzustellen. Die Reaktion läuft *in situ* ab. Nach dem Freisetzen des Stickstoffmoleküls verdrängt das gebildete freie Carben die Liganden *cis*-Cycloocten (COE) bzw. THF (Schema 7).



**Schema 7.** Darstellung von Chrom- und Mangancarbenkomplexen nach Hermann und Dötz et al.

## 2.1.4 Synthese durch oxidative Addition von Dihalogenocycloheptatrien zum Metall

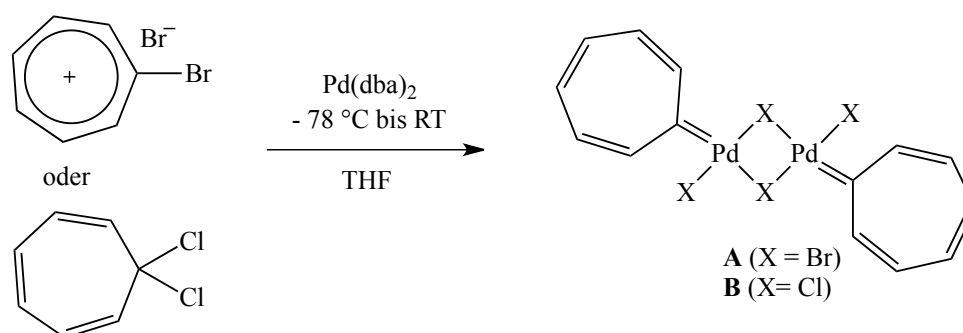
Wie zuvor erwähnt, wurde die reduktive Zersetzung von Dihalogenocycloheptatrienen in Gegenwart von Carbonylmetallaten oder anderen geläufigen Vorstufen von Komplexen niedriger Oxidationsstufen beobachtet.<sup>[15]</sup> Dagegen reagieren diese reaktiven CHT-Vorstufen mit hochdispersen metallischen Palladium (Pd\*) problemlos unter oxidativer Addition zu den korrespondierenden zweikernigen halogenverbrückten CHT-Palladium(II)komplexen (**B**) und (**A**) (**Schema 8**).<sup>[34]</sup>



**Schema 8.** Die oxidative Addition von Dihalogenocycloheptatrienen an hochdisperses Palladium (Pd\*).

Die Reaktion verläuft deutlich schneller als analoge Reaktionen mit 1,1-Dihalo-2,3-diarylcyclopropenen.<sup>[25]</sup> Zu Beginn der oxidativen Addition wird ein zweikerniger  $\eta^3$ -Allylkomplex gebildet, welcher anschließend in den entsprechenden Carbenkomplex umgelagert wird. Das Intermediat **I** der Reaktion von Dichlorocycloheptatrien mit Pd\* konnte von *Schneider* et al. bei tiefen Temperaturen isoliert und charakterisiert werden. Vermutlich ist

das analoge Brom-Intermediat deutlich reaktiver und daher nicht zu isolieren.<sup>[22,34]</sup> Während Dichlorcycloheptatrien in Lösung dissoziiert vorliegt, besitzt Dibromocycloheptatrien einen salzartigen Charakter, daher kann von einem reaktionsinitiierenden Adsorptionsschritt der Halogenidionen auf der Palladiumoberfläche ausgegangen werden. Palladiumschwarz ist bekannt für diese besondere Oberflächenaktivität.<sup>[35]</sup> Diese Darstellungsmethode wurde durch den Ersatz von Pd\* durch die lösliche Metallvorstufe Pd(dba)<sub>2</sub> optimiert (**Schema 9**). Dadurch wird die Ausbeute erhöht und auf die zeitaufwendige kontinuierliche Extraktion bei Verwendung von Palladiummohr verzichtet. Bei der optimierten Methode wird der intermediäre  $\eta^3$ -Allylkomplex nicht gebildet. Die Nachteile dieser optimierten Synthese sind zum einen der hohe Preis dieser Metallvorstufe und zum anderen die schlechte Atomökonomie der Reaktion (Pd-Anteil in Pd(dba)<sub>2</sub> beträgt 18,5%).

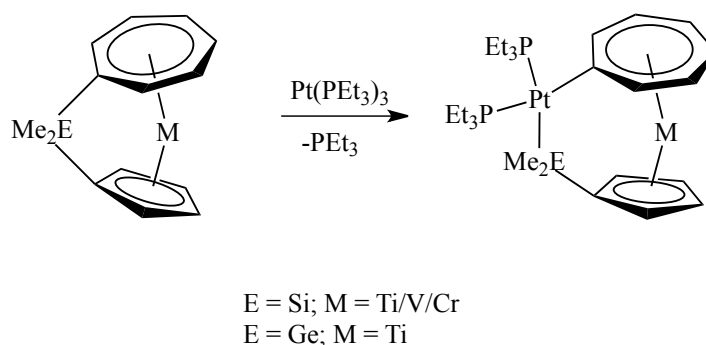


**Schema 9.** Optimierung der bekannten Synthese von  $[\text{Pd}(\text{CHO})\text{X}_2]_2$  durch den Ersatz der Pd(0)-Vorstufe.

Der Hypothese von Jones et al. entsprechend wird der Cycloheptatrienring dabei am Metallzentrum gebunden, ehe eine Umwandlung zu einem Carbenliganden erfolgen kann. Dies stellt bisher den einzigen Zugang zu Palladiumkomplexen dar. In exemplarischen Versuchen gelang es Schneider et al., die Chlorbrücke von **II** zu spalten und dort einen *N*- und *P*-Donorliganden einzuführen. Somit konnten die einkernigen Komplexe *cis*-(CHO)(PPh<sub>3</sub>)PdCl<sub>2</sub> und *trans*-(CHO)(ACN)PdCl<sub>2</sub> synthetisiert werden.<sup>[34]</sup>

### 2.1.5 Synthese durch Insertion von Pt(0) in C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>-Si und C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>-Ge Bindungen

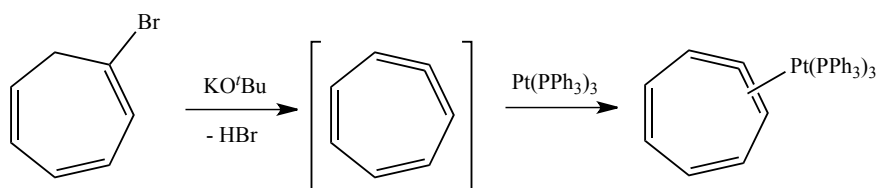
Tamm<sup>[36]</sup> und Braunschweig<sup>[37]</sup> et al. gelang es, ausgehend von Silizium- oder Germanium-verbückter *ansa*-Cht-Cp-Komplexe der Metalle Titan, Vanadium und Chrom, die von diesen abgeleiteten  $\mu$ -( $\eta^1$ : $\eta^7$ -CHT)-Platinkomplexe mittels regioselektiver Insertion einer Pt(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Einheit in die C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>-Si- bzw. C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>-Ge-Bindung des  $\eta^7$ -koordinierten Cycloheptatrienyliumliganden (Cht) darzustellen. Die Vergleichbarkeit der Bindungsverhältnisse in diesen speziellen Systemen mit denen in „echten“ CHT-Komplexen ist noch nicht bestätigt.



**Schema 10.** Synthese von bimetallicen CHT-Komplexen durch Insertion von Pt(0) in eine C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>-Si- bzw. C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>-Ge-Bindung.

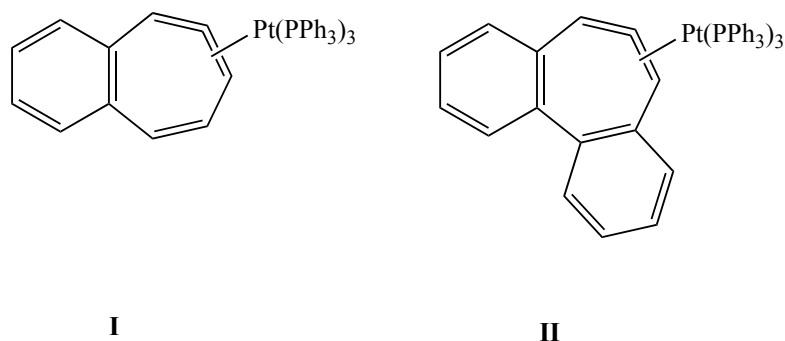
### 2.1.6 Synthese von Cycloheptatetraen Pt(0)-Komplexen über *in situ* generiertes C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>

Ein anderes Ergebnis erhielt Jones et al. bei der Verwendung von Kalium-*tert*-butanolat anstelle von LDA zur Dehydrobromierung von Bromcycloheptatrien (**Schema 11**). Nach Zugabe der Pt(0)-Vorstufe entsteht *in situ* die C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>-Spezies, welche in der Allen-Form koordiniert.<sup>[16-17]</sup>



**Schema 11.** Synthese eines CHTE-Pt(0)-Komplexes nach Jones et al.

Analog zur obigen Reaktion konnte auch ein mono- (**I**) und dibenzannelierter CHTE-Pt(0)-Komplex (**II**) dargestellt werden (**Abbildung 4**).

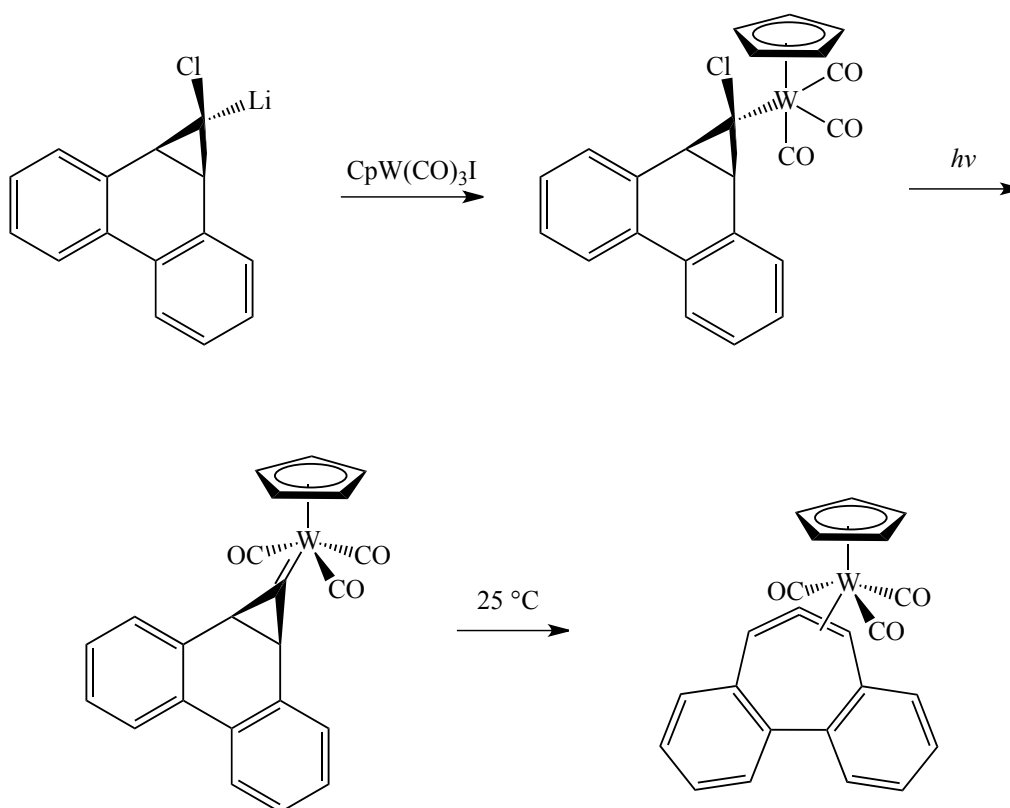


**Abbildung 4.** Pt(0)-Komplexe mit mono- und dibenzannelierten CHTE-Liganden nach Jones et al.



### 2.1.7 Synthese eines Wolfram-Dibenzocycloheptatetraenkomplexes durch Umlagerung eines Dibenzonorcaradienkomplexes

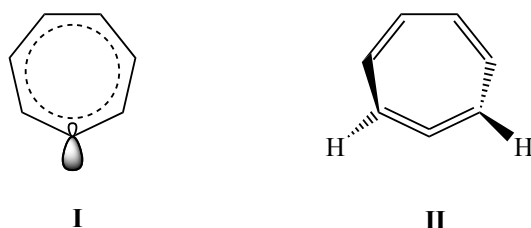
Die Reaktion zwischen  $\text{CpW}(\text{CO})_3\text{I}$  und lithiiertem 7,7'-Dichlordibenzonorcaradien führt mit einer gemäßigten Ausbeute zum entsprechenden Alkylkomplex. Nach *Fehrer et al.* entsteht durch die Photolyse dieses Alkylkomplexes unter Abspaltung eines Carbonylliganden der metastabile Norcaradienylydenkomplex, dessen intramolekulare thermische Umlagerung bei 25 °C zum stabilen Dibenzocycloheptatetraen-Wolframkomplex führt (**Schema 12**).<sup>[38]</sup>



**Schema 12.** Photolyse und anschließende thermische Umlagerung zum Dibenzocycloheptatetraen-Wolframkomplex nach *Fehrer et al.*

## 2.2 Struktur und Bindungsverhältnisse von CHT und CHTE-Komplexen

Bereits in Abschnitt 2.1 wurde einleitend erwähnt, dass die monocyclische  $C_7H_6$ -Spezies in zwei verschiedenen isomeren Valenzstrukturen vorliegt. Dabei wird unterschieden zwischen einer planaren Carbenform (Cycloheptatrienylyden, CHT) **I** und einer verdrillten Allenform (Cycloheptatetraen, CHTE) **II** (**Abbildung 5**), wobei die Allenform den energetischen Grundzustand darstellt.<sup>[39-40]</sup>

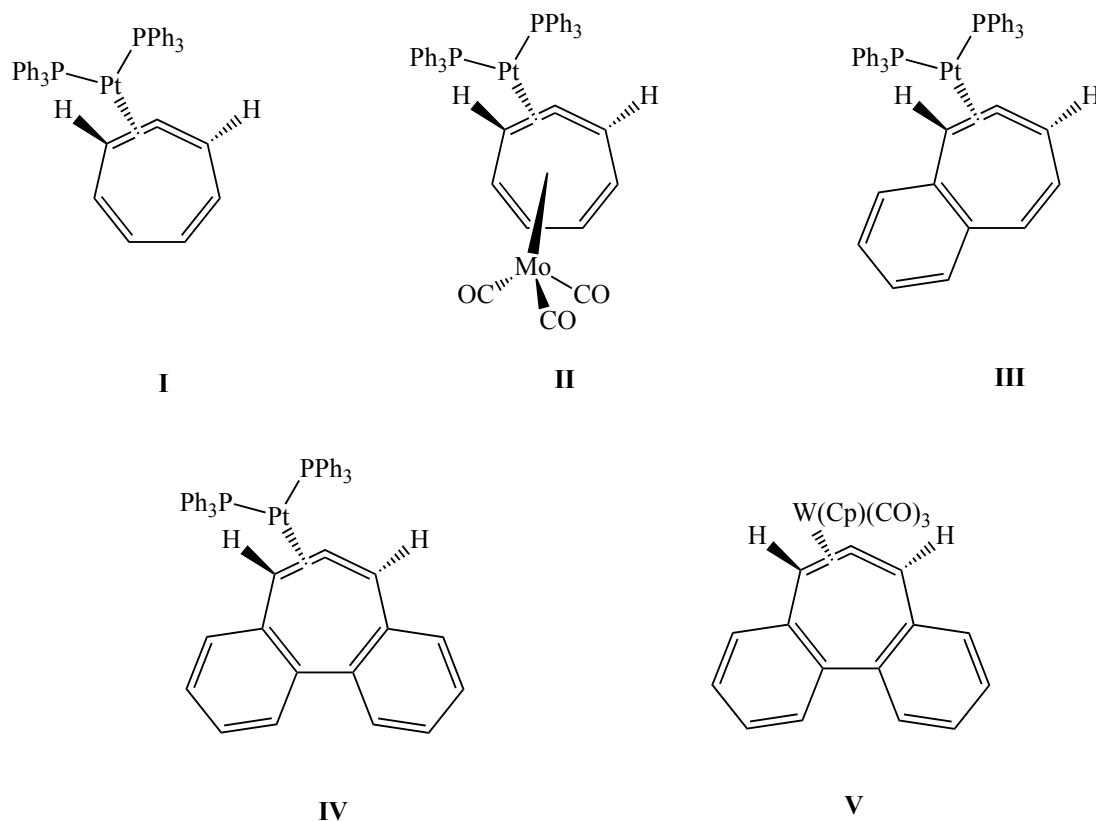


**Abbildung 5.**  $C_7H_6$ -Liganden in Carben- (**I**) und Allenform (**II**).

### 2.2.1 Allenkomplexe

Bisher wurde die Allenform in den Platin(0)-Komplexen **I** bis **IV** (**Abbildung 6**) nachgewiesen. Aufgrund der  $d^{10}$ -Konfiguration fehlt den Komplexen ein LUMO mit ausreichend niedriger Energie und  $a_1$ -Symmetrie, so dass die entscheidende  $\sigma$ -Bindung zum Carbenkohlenstoffatom nicht erfolgen kann.<sup>[17]</sup> Die Röntgenstrukturanalyse von **I** zeigte, dass das Platinzentrum über die betreffenden Kohlenstoff- und Phosphoratome unsymmetrisch koordiniert.<sup>[18]</sup> Demzufolge sind die Bindungsabstände der beiden Allen-Kohlenstoffatome C(1) und C(2) zum Zentralatom nicht identisch. Die im Vergleich zur Pt-C(2)-Bindung kürzere Pt-C(1)-Bindung zeigt, dass C(1) einen stärkeren *trans*-Einfluss ausübt. Das liegt daran, dass aufgrund der an C(1) vorliegenden zusätzlichen Doppelbindung eine erhöhte Elektronegativität resultiert. Die Koordinationsebenen des Platinatoms und der Allen-Einheit C(1)-C(2)-C(3)-C(7) schließen einen Winkel von  $131.5^\circ$  ein.<sup>[20]</sup> Bei RT zeigt dieser Platinkomplex kein dynamisches Verhalten. Die Wanderung der Pt-Einheit zwischen den beiden Doppelbindungen C(1)=C(2) und C(2)=C(3) des Allens erfordert eine Aktivierungsenthalpie von 26.8 kcal/mol. Gleichzeitig ist diese Enthalpie notwendig, um **I** in die korrespondierende Carbenform umzuwandeln.<sup>[19]</sup> Eine beschleunigte Fluktuation wurde im Komplex **II** entdeckt, der durch Addition einer  $\eta^6$ -

koordinierten Molybdäntricarbonyl-Einheit zugänglich war. Schon bei 20 °C kommt es hier zu einer gleichzeitigen Wanderung von  $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2$  und  $\text{Mo}(\text{CO})_3$  entlang der Allen-Doppelbindungen bzw. entlang des Heptatriensystems.<sup>[20]</sup>



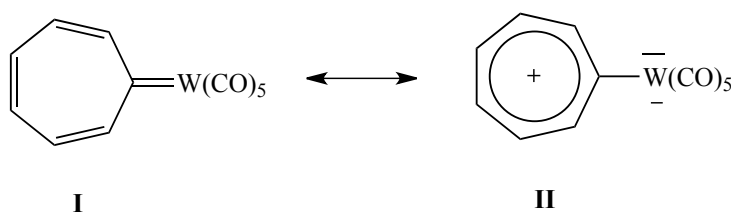
**Abbildung 6.** In der Literatur bisher bekannte CHTE-Komplexe.

Auch mono- und dibenzannelierte Derivate bilden –analog zu CHTE-Systemen– Allenkomplexe mit  $\text{Pt}(0)$  aus (**III** und **IV**). Eine Charakterisierung war röntgenstrukturanalytisch bisher nicht möglich. Aber eine spektroskopische Charakterisierung existiert.<sup>[16]</sup> Die Ergebnisse von MO-Rechnungen zeigen, dass aufgrund der Benzolringe am  $\text{C}_7\text{H}_6$ -Ring die Energieaufspaltung zwischen Allen- und Carbenform zunimmt.<sup>[26]</sup> Bei der Umlagerung eines metastabilen Dibenzonorcaradien-Wolfram(0)komplexes entsteht der entsprechende Allenkomplex (**V**) anstelle des isomeren Carbenkomplexes. Diese Beobachtung stimmt mit den obigen Ergebnissen überein.<sup>[38]</sup> Eine Charakterisierung mittels Röntgenstrukturanalyse ist möglich. Das Molekül ist *pseudo*-tetragonal-pyramidal konfiguriert. Die Allen-Einheit des Komplexes ähnelt stark dem zu Beginn beschriebenen Platinkomplex **I**.<sup>[41]</sup>

### 2.2.2 Carbenkomplexe

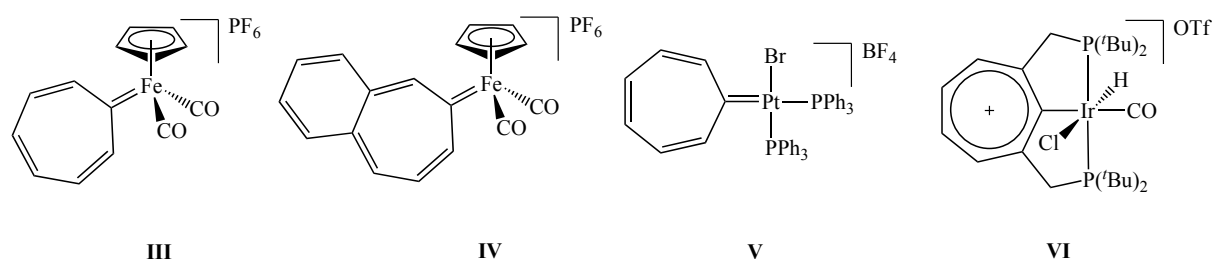
In Komplexen der Metalle Wolfram, Eisen, Ruthenium, Palladium, Platin und Iridium, welche durch den  $C_7H_6$ -Liganden und dessen benzannelierte Analoga stabilisiert vorliegen, wird die Carbenform des  $C_7H_6$ -Liganden bevorzugt. Auch für weitere Vertreter wurde röntgenstrukturanalytisch dieser Sachverhalt bestätigt. Eine Tautomerie zwischen Carben- und Allenkomplex wurde bisher nicht beobachtet. Die aromatische Tropylium-Grenzstruktur (**Abbildung 7**) wiedergibt die charakteristischen Eigenschaften des CHT-Systems am besten. Die Ausbildung der  $\sigma$ -Bindung erfolgt durch Kombination des freien Elektronenpaares des Carbenkohlenstoffatoms mit einem LUMO des Metalls.<sup>[19]</sup> Diese Systeme können aus dieser Perspektive als substituierte Tropyliumsalze betrachtet werden.

In der **Abbildung 7** ist der Wolframkomplex  $(C_7H_6)W(CO)_5$  dargestellt. Dieser gehört zu den ersten beschriebenen CHT-Komplexen.<sup>[15]</sup> Bisher konnte er röntgenographisch nicht charakterisiert werden. Die Struktur **II** liegt im Vergleich zur Struktur **I** dipolar vor (**Abbildung 7**), bestätigt durch ein hohes Dipolmoment von  $7.7 \pm 0.2$  D. Zur Stabilisierung der Verbindung **II** trägt das kationisch aromatische  $6\pi$ -Elektronensystem des Tropyliumrings bei, welches die formale Übertragung einer negativen Ladung auf das Metallzentrum bewirkt. Durch Vergleich der Kraftkonstanten analoger Carbenkomplexe dieser CHT-Spezies wird eine sehr schwache  $\pi$ -Rückbindung vom Metall zum Carbenkohlenstoffatom vorgeschlagen. Dies ist im Einklang mit den zuvor erwähnten Erkenntnissen.<sup>[42]</sup>



**Abbildung 7.** Mesomere Grenzstrukturen eines CHT-Wolframkomplexes.

Die Aufklärung der Festkörperstrukturen zweier kationischer CHT-Eisenkomplexe **III** und **IV** mittels Röntgenbeugung ergab detaillierte Hinweise zu den vorliegenden Bindungsverhältnissen (**Abbildung 8**). Beide Fe-Komplexe besitzen eine *pseudo*-tetraedrische Koordinationsgeometrie mit jeweils planaren Ringsystemen. Die C-C-Bindungsabstände in den CHT-Ringsystemen sind nahezu gleich lang. ( $1.39 \pm 0.3 \text{ \AA}$  (**1**) und  $1.39 \pm 0.2 \text{ \AA}$  (**2**)). Auch stimmen die Bindungslängen im benzannelierten Tropyliumion damit ( $1.39 \pm 0.08 \text{ \AA}$ ). Gleichzeitig entsprechen die Innenwinkel  $129 \pm 3^\circ$  (**1**) und  $129 \pm 4^\circ$  (**2**) beider CHT-Carbocyclen nahezu dem theoretischen Wert eines regulären Heptagons. Diese strukturellen Merkmale weisen auf eine ausgeprägte Aromatizität im Siebenring hin. Somit können beide Carbenliganden als typische  $\sigma$ -Donoren eingestuft werden. Entgegen dieser Erkenntnisse wird der CHT-Ligand oft nicht als Tropyliumion, sondern als cyclisches Trien dargestellt, vermutlich um Verwechslungen mit dem  $\eta^7$ -Cycloheptatrienylliganden (Cht) zu umgehen.<sup>[20,41]</sup>



**Abbildung 8.** Röntgenstrukturanalytisch charakterisierte CHT-Komplexe.

Die Erkenntnisse der röntgenstrukturanalytischen Daten werden durch die typische Hochfeldverschiebung der Carbenkohlenstoffresonanz im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum bestätigt, die bei diesen CHT-Komplexen im Gegensatz zu zahlreichen üblichen Carbenkomplexen beobachtet wird. Durch das Einbinden des Carbenkohlenstoffatoms in das Tropylium-Ringsystem wird die HOMO-LUMO-Aufspaltung der  $\sigma$ -Bindung größer, so dass das LUMO über den gesamten Ring delokalisiert vorliegt.<sup>[26]</sup> Es existieren auch Hinweise, dass ein  $d\pi$ - $p\pi$ -Rückbindungsanteil in den beiden oben genannten Komplexen zu berücksichtigen ist.<sup>[20]</sup>

Eine Erklärung für die Bevorzugung einer Carbenstruktur im CHT-Platinkomplex **V** (**Abbildung 8**) in Lösung liefern die zum zuvor beschriebenen Fe-Komplex **III** sehr ähnlichen  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten. Beispielsweise liegt die chemische Verschiebung der Carbenkohlenstoffresonanz im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum erwartungsgemäß bei 210.5 ppm. Gleichzeitig fehlt die beim analogen Allenkomplex entdeckte Fluktionalität. Vergleichbar gleich groß ist

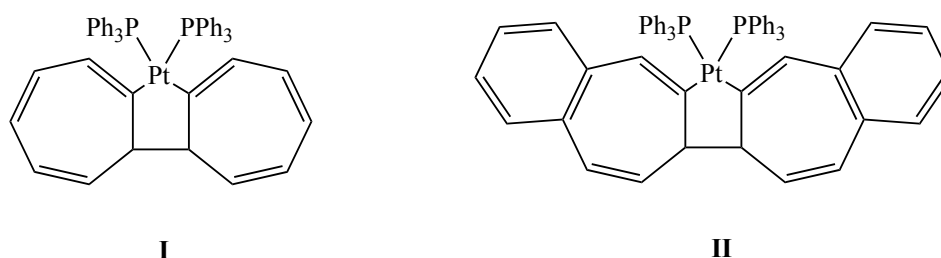
die Kopplungskonstante der Pt-C-Kopplung ( $^1J_{\text{Pt-C}} = 9.69 \text{ Hz}$ ) mit Kopplungskonstanten typischer Pt(II)-Carbenkomplexen.<sup>[19]</sup> Im kristallinen Zustand liegt der Komplex quadratisch-planar vor. Dabei sind die beiden Phosphanliganden in *cis*-ständig angeordnet. Der planare CHT-Ligand ist nahezu senkrecht zur Koordinationsebene des Zentralatoms ausgerichtet. Je nach Art des Lösungsmittels kann **V** in einem monoklinen oder einem orthorhombischen Kristallsystem kristallisieren. Die Pt-C<sub>Carben</sub>-Abstände stimmen in beiden Kristallsystemen gut überein. Dagegen treten bei den Br-Pt-C<sub>Carben</sub> Bindungswinkeln und bei der relativen Position der CHT-Ebene bezüglich der Koordinationsebene signifikante Unterschiede auf.<sup>[20]</sup>

Obwohl das Grundkonzept stark abgewandelt ist, bleiben die wesentlichen Eigenschaften der CHT-Einheit auch im Pincer-artigen Iridiumkomplex **VI** (**Abbildung 8**) erhalten. Röntgenstrukturanalytische Daten zeigen, dass die Bindungslängen im CHT-Ringsystem mit  $1.40 \pm 0.02 \text{ \AA}$  sehr ähnlich sind und somit ein vollständig delokalisiertes  $6\pi$ -Elektronensystem vorliegt. Die Ergebnisse von DFT-Rechnungen zu diesem Komplex stimmen mit den experimentellen Daten im Festkörper überein.<sup>[30]</sup>

## 2.3 Reaktivität von CHT und CHTE-Komplexen

### 2.3.1 Allenkomplexe

Der Platin(0)komplex  $(\text{CHTE})(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}$ , synthetisiert aus  $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2$  und *in situ* erzeugtem  $\text{C}_7\text{H}_6$ , reagiert mit überschüssigem Liganden zum Metallacyclophan **I** (**Abbildung 9**). Nach gleichem Reaktionsprinzip zu **I** erfolgt auch die Herstellung des analogen einfach benzannelierten Komplexes.<sup>[17]</sup>



**Abbildung 9.** Metallacyclophane dargestellt aus Allenkomplexen.

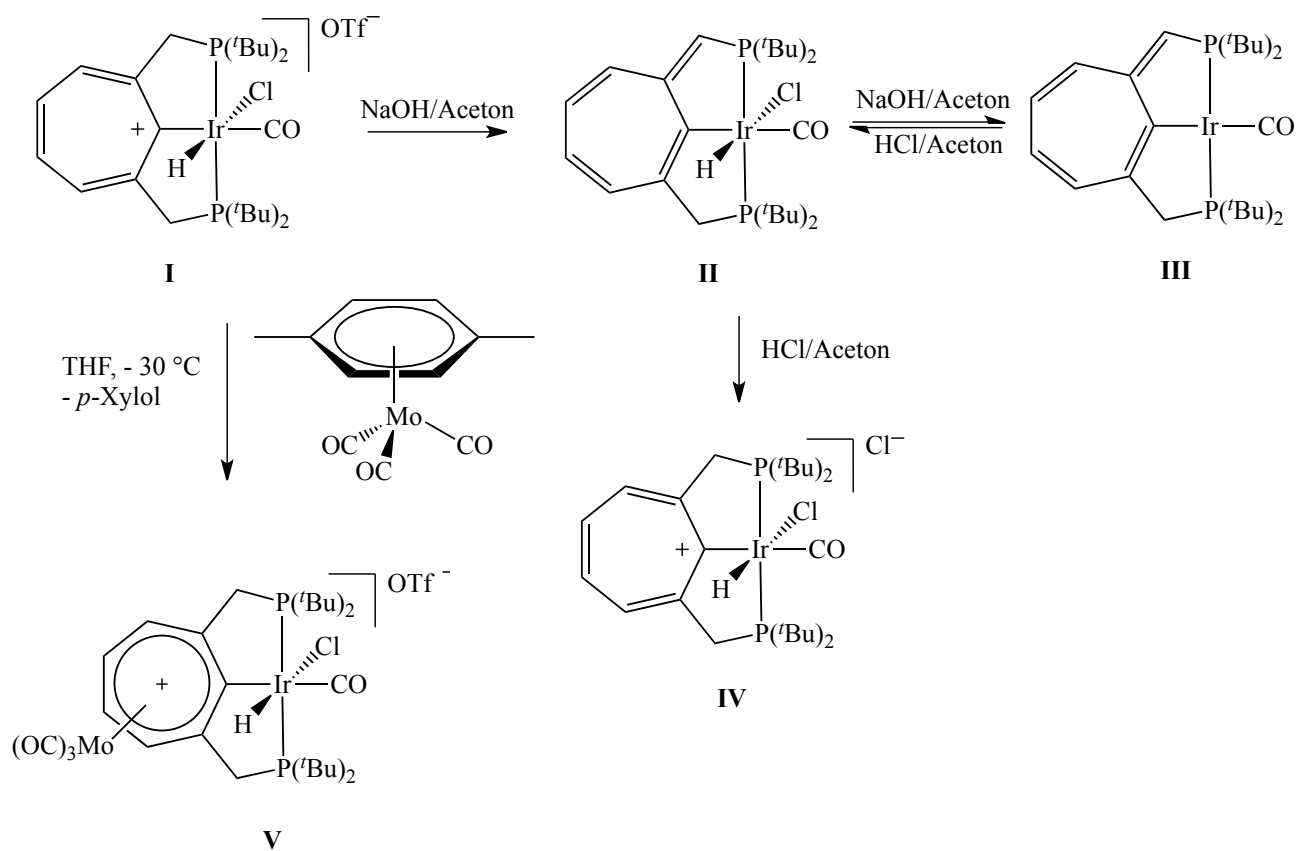
Der Allenkomplex  $(\text{CHTE})(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}$  kann mit  $(\eta^6\text{-}p\text{-Xylol})\text{Mo}(\text{CO})_3$  zu einem heterobimetallischen Komplex (**Abbildung 6**, Struktur **II**) reagieren. Im Gegensatz zu den stabilen monometallischen Ausgangsverbindungen zersetzt sich dieser bei Raumtemperatur.<sup>[20]</sup>

### 2.3.2 Carbenkomplexe

Im Vergleich mit ähnlichen Cyclopropenylidenkomplexen ist die Reaktivität bzw. Stabilität von CHT-Komplexen in erster Linie vom komplexierten Metall abhängig. Der carbocyclische Dreiring verhält sich vergleichsweise sehr stabil. Dagegen zersetzt sich der Wolfram(0)komplex  $(\text{CHT})\text{W}(\text{CO})_5$  schnell in siedendem Heptan zu Heptafulvalen und durch Zusatz von wasserfreiem Chlorwasserstoff zu Dichlormethan. Außerdem ist dieser Komplex in Lösung licht- und luftempfindlich. In Anwesenheit von DMSO wird der CHT-Ligand zu Tropin oxidiert. *Jones et al.* geht davon aus, dass – im Vergleich zum Dreiring – die stärkere Wolfram-Carbenrückbindung die Labilität des Wolfram(0)komplexes bedingt, folglich ist die Abspaltung von CO aus der  $\text{W}(\text{CO})_5$ -Einheit begünstigt.<sup>[42]</sup> Allerdings widersprechen die Ergebnisse der Arbeit von *Taubmann* den Erklärungen von *Jones et al.* zu Palladiumkomplexen,

weil ein signifikant niedrigerer  $\pi$ -Akzeptorcharakter für einen CHT-Liganden entdeckt wurde als für 2,3-Diphenylcyclopropenyliden.<sup>[43]</sup>

An den CHT-Liganden von Pincer-artigen Iridiumkomplexen wurden Reaktionen entdeckt, bei denen die Metall-Carbenbindung weiterhin intakt bleibt. Die positive Ladung des carbocyclischen Siebenrings führt zu einer Erhöhung der C-H-Acidität der Methylenbrücken. Nach einfacher Deprotonierung zu einer neutralen Iridium(III)-Spezies erfolgt anschließend die Ausweitung des  $\pi$ -Systems des CHT-Liganden auf eine Phosphaneinheit (**Schema 13**).<sup>[30]</sup>

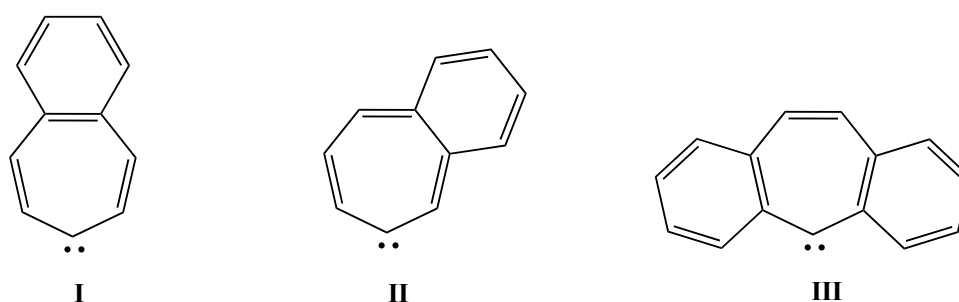


**Schema 13.** Reaktivität von CHT-Iridium-Pincerkomplexen.



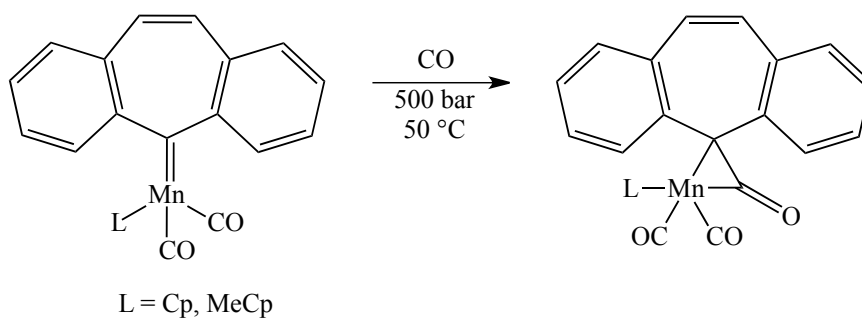
Durch Zusatz eines zweiten Äquivalentes an Base zur deprotonierten Zwischenstufe **II** entsteht in einer nachfolgenden reversiblen Reaktion unter Abspaltung von Chlorwasserstoff der einwertige Iridiumkomplex **III**. Mit einem Überschuss an HCl kann sich dagegen erneut ein Iridiumkomplex mit positiver Ladung **IV** bilden, welcher im Gegensatz zum Komplex **I** als Gegenion ein Chlorid statt Triflat aufweist.

Der ursprüngliche Iridiumkomplex **I** reagiert mit  $(\eta^6\text{-}p\text{-Xylol})\text{Mo}(\text{CO})_3$  zum heterobimetallischen Komplex **V**, wobei die  $\eta^1$ -Bindung zum Iridium-Zentrum erhalten bleibt und die  $\text{Mo}(\text{CO})_3$ -Einheit  $\eta^6$  koordiniert (**Schema 13**).<sup>[30]</sup>



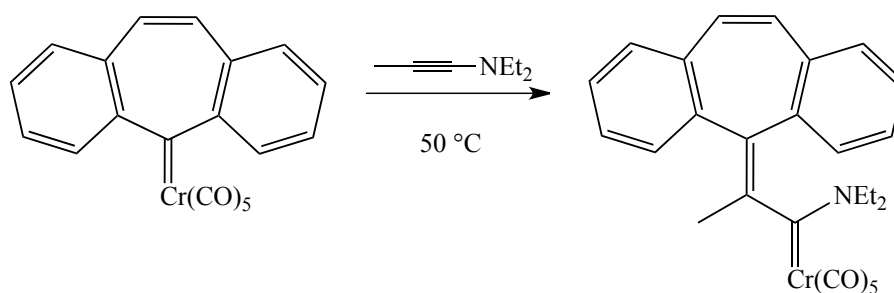
**Abbildung 10.** Mono- und dibenzannelierte CHT-Systeme.

Im Unterschied zu Metallkomplexen mit einfachen und monobenzannelierten CHT-Liganden **I** und **II** (**Abbildung 10**) zeigen Komplexe mit dem zweifach benzannelierten Dibenzosystem **III** in allen bisher beschriebenen Reaktionen einen elektrophilen Charakter (**Abbildung 10**). Komplexe des Dibenzosystems gehen Insertionsreaktionen in die Metall-Carbenbindung ein, wie auch bei Diphenylcarbenkomplexen und *Schrock*-Carbenkomplexen beschrieben wurde. Im **Schema 14** ist beispielhaft die Umwandlung von *5H*-Dibenzo[*a,d*]cyclohepten-5-yliden-Mangankomplexen in  $\eta^2$ -Ketenkomplexe via Hochdruck-Carbonylierung dargestellt.<sup>[31]</sup>



**Schema 14.** Hochdruck-Carbonylierung von 5*H*-Dibenzo[*a,d*]cyclohepten-5-yliden-Mn-Komplexen nach Herrmann et al.

Analoge Chrompentacarbonylkomplexe werden mit nukleophilen Alkinen wie Ynaminen zu ungesättigten Aminocarbenkomplexen umgesetzt (**Schema 15**).<sup>[32-33,44]</sup>



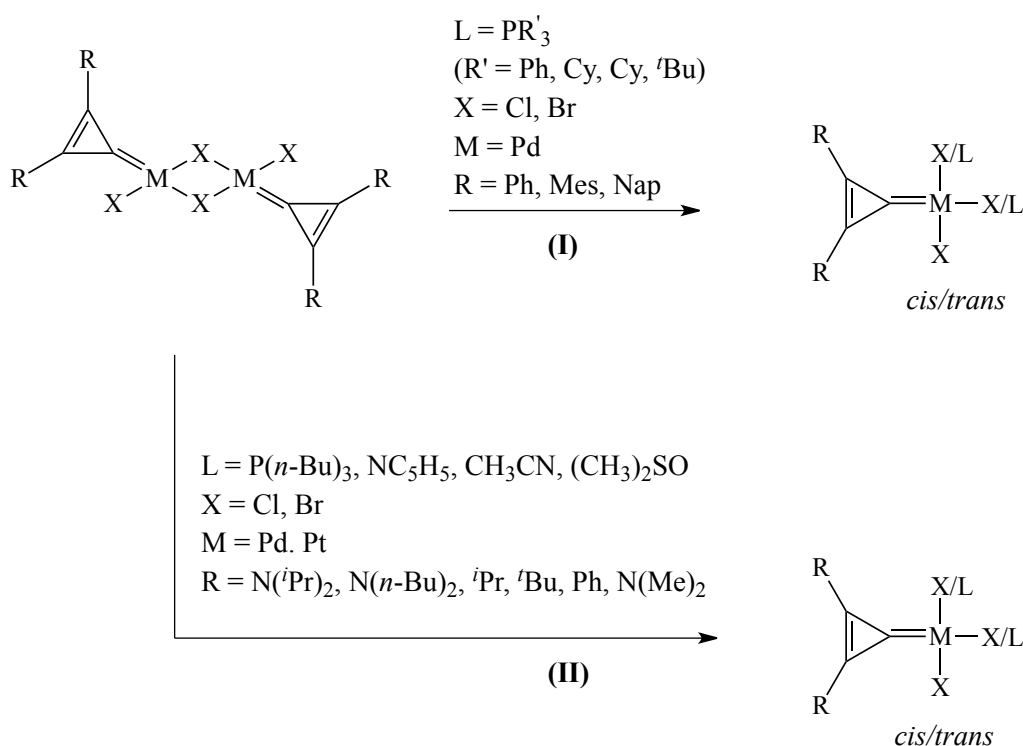
**Schema 15.** Darstellung eines Aminocarben-Chromkomplexes nach Dötz et al. durch Insertion eines elektronenreichen Alkins.

Ein detaillierter Vergleich der Ligandeneigenschaften ist nicht möglich, da bisher keine Metallkomplexe der Carbenliganden **I**, **II** und **III** mit dem gleichen Metall existieren. (**Abbildung 10**).

### 3 Untersuchungen der Reaktivität von CHT-Palladiumkomplexen gegenüber *N*-Donorliganden

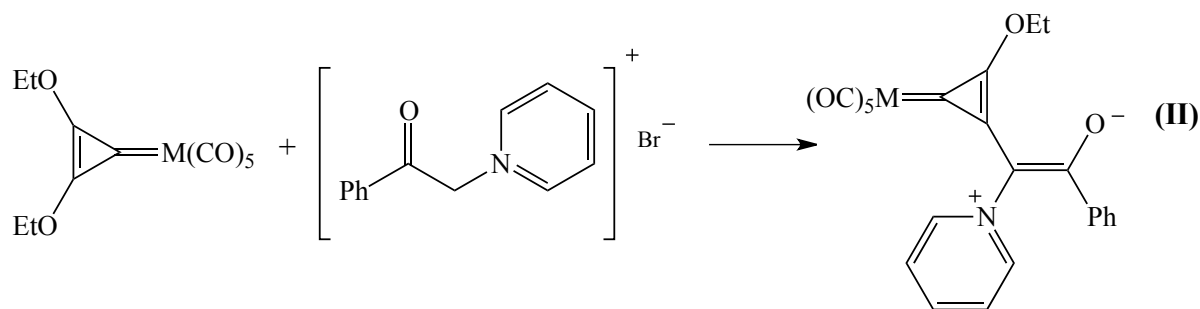
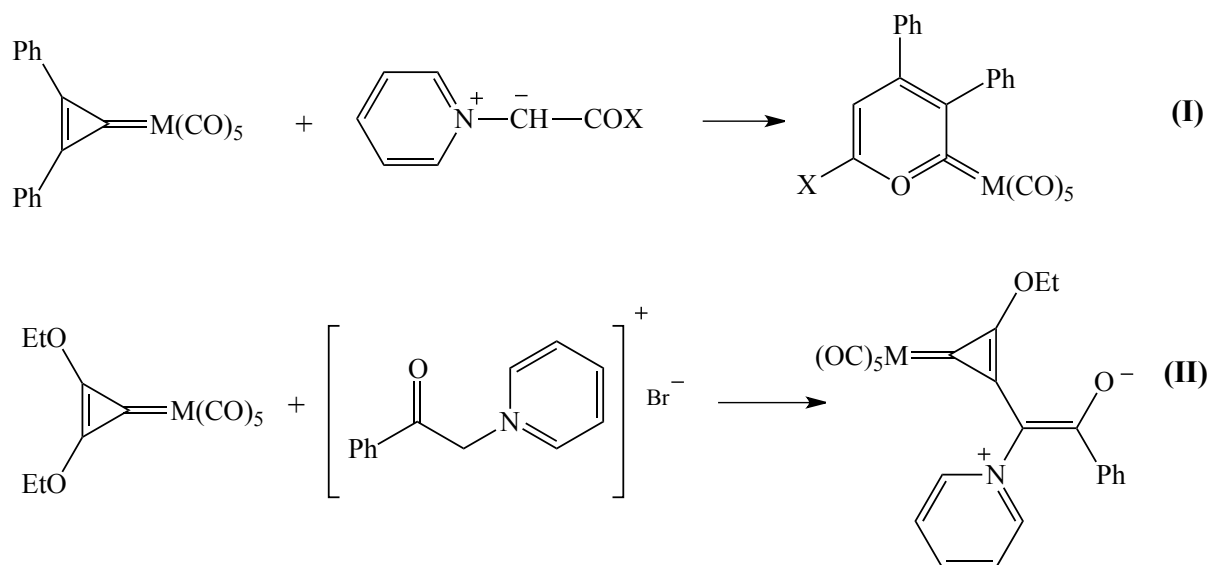
Übergangsmetallkomplexe carbocyclischer Carbenliganden, die über ein aromatisches  $2\pi$ - bzw.  $6\pi$ -Elektronensystem stabilisiert sind, sind bekannt, seitdem die ÜM-Komplexe von NHCs bekannt sind. In den letzten Jahrzehnten wurden eine große Zahl an Komplexen von Cyclopropenyliden- und Cycloheptatrienylidenliganden mit verschiedenen Übergangsmetallen synthetisiert.<sup>[21]</sup> Über ihre Reaktivität vor allem unter Beibehaltung der Metall-Carbenbindung ist jedoch wenig bekannt.

Halogenverbrückte binukleare Palladium- und Platin-CPY-Komplexe reagieren mit neutralen Donormolekülen sowie mit Acetonitril, Pyridin- und Phosphanderivaten und DMSO meistens unter Bildung von entsprechenden monomeren Donorsubstituierten Carbenkomplexen.<sup>[24,45]</sup> Einige davon sind im **Schema 16** abgebildet.<sup>[46-49]</sup>



**Schema 16.** Reaktivität binuklearer CPY-ÜM-Komplexe gegenüber einigen Donormolekülen nach Taubmann et al. (I) und Yoshida et al. (II).

Einige Reaktionen an CPY-Liganden unter Beibehaltung der Metall-Carbenbindung wurden auch beobachtet. Bei der Umsetzung von Pyridinium-Yliden mit CPY-Carbonylkomplexen von Übergangsmetallen der sechsten Gruppe erfolgt entweder Bildung entsprechender Pyran(2)-Ylidenmetallkomplexe unter einer Ringerweiterungsreaktion<sup>[50]</sup> oder Verdrängung einer Ethoxygruppe am carbocyclischen Carbenliganden durch Pyridiniumylid (**Schema 17**).<sup>[51]</sup>



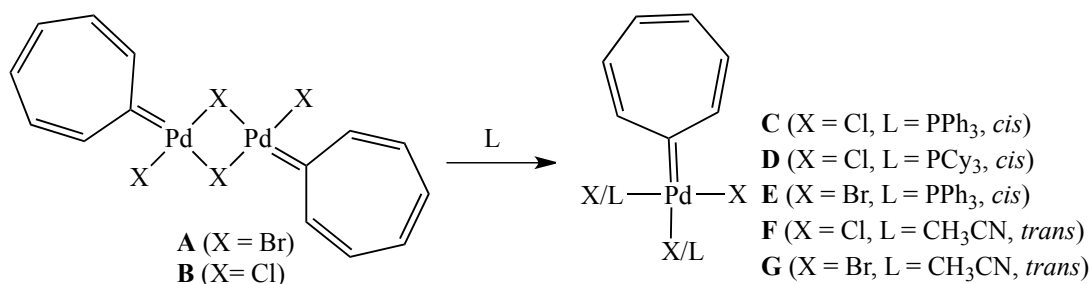
**Schema 17.** Reaktionen an Carbenliganden von CPY-Komplexen nach *Rees* et al. (I) und *Röpke* et al. (II).

Auch eine Substitution von funktionellen Gruppen am carbocyclischen Dreiring wurde bei der Reaktion von Alkoxypropenylidenkomplexen mit Dialkylaminen<sup>[52]</sup> oder Methylthium beobachtet.<sup>[51]</sup>

### 3.1 Untersuchung der Reaktivität von $[\text{Pd}(\text{CHT})\text{X}_2]_2$

Cycloheptatrien- und Cycloheptatrienylium(Tropylium)-Salze sind immer ein aktuelles Forschungsthema in der organischen Chemie. Sowohl ihre Darstellungsmethoden als auch ihre Reaktivität wurden weitgehend untersucht. Metallorganische Verbindungen dieser Ligandenklasse sind seit mehreren Jahrzehnten bekannt, aber es gibt kaum systematische Untersuchungen bezüglich der Reaktivität metallorganischer CHT-Komplexe vor allem gegenüber *N*-Donorliganden.

Zweikernige CHT-Pd-Komplexe reagieren ebenso wie ihre analogen CPY-Pd-Komplexe mit Acetonitril oder Phosphanen unter Spaltung der Halogenbrücke und Bildung entsprechender einkerniger CHT-Pd-Komplexe (**Schema 18**).



**Schema 18.** Reaktionen von *N*- und *P*-Donorliganden mit binuklearen CHT-Pd-Komplexen.

In den ersten *N*-Donorsubstituierten CHT-Komplexen **F** und **G** nimmt der schwache Donor Acetonitril eine *trans*-Position ein. Der Komplex **G** konnte auch röntgenkristallographisch charakterisiert werden (**Schema 18**).<sup>[43]</sup>

Hingegen führt eine Reaktion von CHT-Komplexen mit DMSO zu einer Substitution des CHT-Liganden unter Bildung von Tropon.<sup>[24]</sup> Dies deutet auf eine höhere Reaktivität des CHT-Liganden im Vergleich zum CPY-Liganden. Eine ähnliche Umwandlung des CHT-Liganden zu Tropon wurde bei der Reaktion des Pentacarbonylwolfram-CHT-Komplexes mit DMSO beobachtet.<sup>[42]</sup> Sowohl mononukleare CPY-Komplexe als auch CHT-Komplexe wurden in C-C-<sup>[22,24,53]</sup> bzw. in C-N-Kupplungsreaktionen<sup>[23]</sup> erfolgreich getestet. Dabei werden *N*-Donorliganden als LM, Kupplungsreagenzien, Liganden verwendet. Eine eingehende Un-

tersuchung des Verhaltens von CHT-Komplexen gegenüber *N*-Donorliganden schien deshalb geboten, um solche katalytische Prozesse besser verstehen und optimieren zu können.

### 3.1.1 Gegenüber Pyridinderivaten

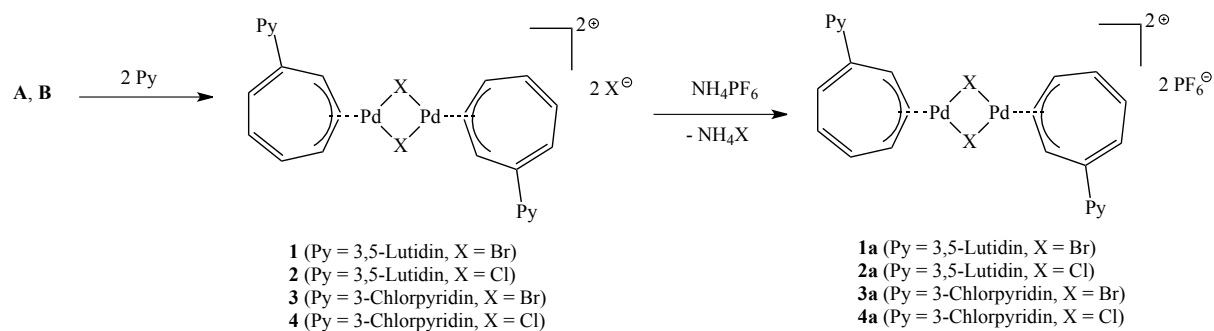
Vorarbeiten zur Reaktivität gegenüber aromatischen *N*-Donoren wie Pyridin bzw. Pyridinderivaten von *Eder* et al.<sup>[54]</sup> an unserem Institut bildeten einen ersten Ansatzpunkt zur Ausweitung der Reaktivitätsuntersuchung an CHT-Komplexen von Phosphanen auf *N*-Donoren.

Basierend auf diesen Vorarbeiten wurden Experimente zur Darstellung phosphanfreier Katalysatoren durch *Taubmann* et al. mit 3,5-Lutidin und 3-Chlorpyridin durchgeführt. Aus diesen Experimenten erhaltenen Ergebnisse wiesen auf Pyridinsubstituierte einkernige CHT-Carbenkomplexe hin. Mit dieser Annahme war das aus der Umsetzung mit 3-Chlorpyridin entstandene Produkt mit dem von *Organ* et al. vorgestellten PEPPSI-Konzept bei NHC-Liganden vergleichbar.<sup>[55]</sup> Versuche zur Alpha-Keto-Arylierung mit dem angenommenen CHT-PEPPSI-Komplex als Katalysator waren dementsprechend und brachten gute Ausbeuten. Aufgrund ihrer schlechten Löslichkeit konnten diese katalytisch aktiven CHT-Komplexe nur durch Massenspektroskopie und Elementaranalyse charakterisiert werden.

Weitere Untersuchung zur Sicherstellung der Strukturen der Umsetzungsprodukte von Pyridinderivaten mit zweikernigen CHT-Pd-Komplexen **A** und **B** waren deshalb notwendig. 3,5-Lutidin bietet wegen der hohen Molekülsymmetrie ein einfacheres <sup>1</sup>H-Spektrum mit einem im Alkylbereich erwarteten Signal der Methylgruppen, während 3-Chlorpyridin als „*throw-away ligand*“ im Hinblick auf den Vergleich mit NHC-PEPPSI-Katalysatoren von Interesse ist.

Die zweikernigen Verbindungen **A** bzw. **B** werden jeweils mit 3,5-Lutidin bzw. 3-Chlorpyridin bei 50 °C in THF umgesetzt. Diese Umsetzung erfolgt bei 50°C in THF und ergibt in beiden Fällen ein rotes Pulver. Dabei werden **A** bzw. **B** in THF suspendiert. Zur gelben Suspension wird 2,5-fache Molmenge 3,5-Lutidin bzw. 3-Chlorpyridin zugegeben. Im Falle von 3,5-Lutidin beobachtet man innerhalb von wenigen Minuten eine Farbänderung von gelb nach rot, während diese Farbänderung im Falle von 3-Chlorpyridin erst in 30 Minuten oder noch später auftritt. Nach Waschen der mikrokristallinen, luftstabilen roten Produkte mit THF, Diethylether und Pentan entsprach ihre Elementaranalyse pyridinsubstituierten CHT-Komplexen gemäß **Schema 18** (L = 3,5-Lutidin bzw. 3-Chlorpyridin). Im Unterschied zu diesen sind sie jedoch unlöslich in THF, aber löslich in entgastem H<sub>2</sub>O. Da sie sich in D<sub>2</sub>O deutlich schlechter lösen, als in H<sub>2</sub>O, war keine NMR-Untersuchung in Lösung möglich.

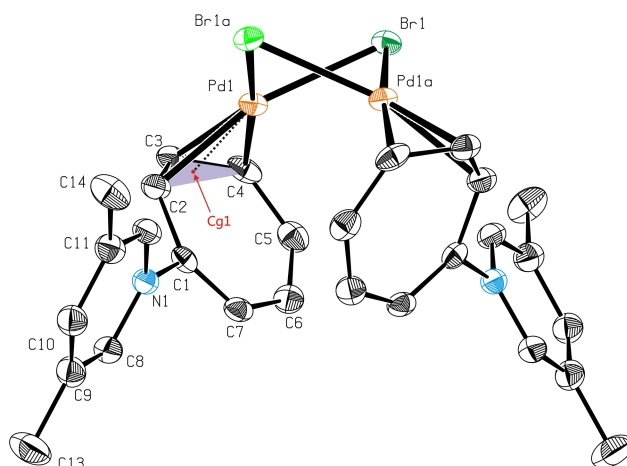
Aus den tiefroten wässrigen Lösungen der Umsetzungsprodukte von **A** und **B** mit 3,5-Lutidin und 3-Chlorpyridin entstanden mit Kaliumiodid (KI) und Ammoniumhexafluorophosphat ( $\text{NH}_4\text{PF}_6$ ) nahezu quantitativ tiefviolette Fällungsprodukte. Sie sind sowohl in Aceton als auch in Acetonitril löslich (**Schema 19**).



**Schema 19.** Synthese von zweikernigen Pd-Komplexen mit pyridinsubstituierten Cycloheptatrienyl-liganden.

Aus der Lösung der Umsetzungsprodukte **1a** in Aceton (**Abbildung 11**) konnten Kristalle erhalten werden, deren Röntgenstrukturanalyse und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum die Bildung eines zweikernigen Komplexes erkennen lässt, in welchem das Nukleophil Pyridin nicht an das Metall sondern an den CHT-Ring gebunden ist. Die Struktur dieses  $\eta^3$ -Allylkomplexes ist vergleichbar mit der des Zwischenproduktes **H**, das aus der Reaktion von Dichlorcycloheptatrien mit Palladium isoliert werden kann (**Schema 8**).





**Abbildung 11.** ORTEP-Präsentation des Kations von **1a** im festen Zustand. Thermische Ellipsoide liegen mit einer Wahrscheinlichkeit von 50% vor. Die  $\text{PF}_6^-$ -Anionen und die Wasserstoffatome wurden zugunsten der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Symmetrieeoperationen für die äquivalenten Atompositionen a:  $1-x, y, -z$ . Cg1 definiert den Schwerpunkt des allylischen Systems C2, C3 und C4.

Der bromverbrückte **1a** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe  $C2$  mit zwei Formeleinheiten und zwei Diethylether-Molekülen pro Elementarzelle. Die Molekülstruktur des  $C2$ -symmetrischen, zweikernigen und kationischen Komplexes **1a** ist in der **Abbildung 11** wiedergegeben. Der  $\text{Pd}_2(\mu\text{-Br})_2$ -Kern ist durch  $\eta^3$ -koordinierte, lutidinsubstituierte Cycloheptatrienylliganden stabilisiert. Die Palladiumatome Pd1 bzw. Pd1a nehmen eine deformierte trigonal-planare Koordinationssphäre ein, welche aus Cg1 bzw. Cg1a, Br1 und Br1a gebildet wird. Die Flächen des beschriebenen Dreiecks, welche durch Pd1 bzw. Pd1a dargestellt sind, gehen einen Winkel von  $69,82^\circ$  ein, während der  $\text{Pd}_2\text{X}_2$ -Kern in den Komplexen **H** (**Abbildung 12**) und **A** nahezu planar ist.

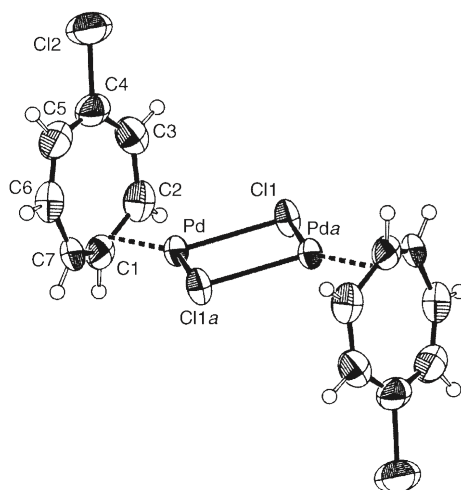


Abbildung 12. ORTEP-Präsentation von **H** im Kristall.<sup>[22]</sup>

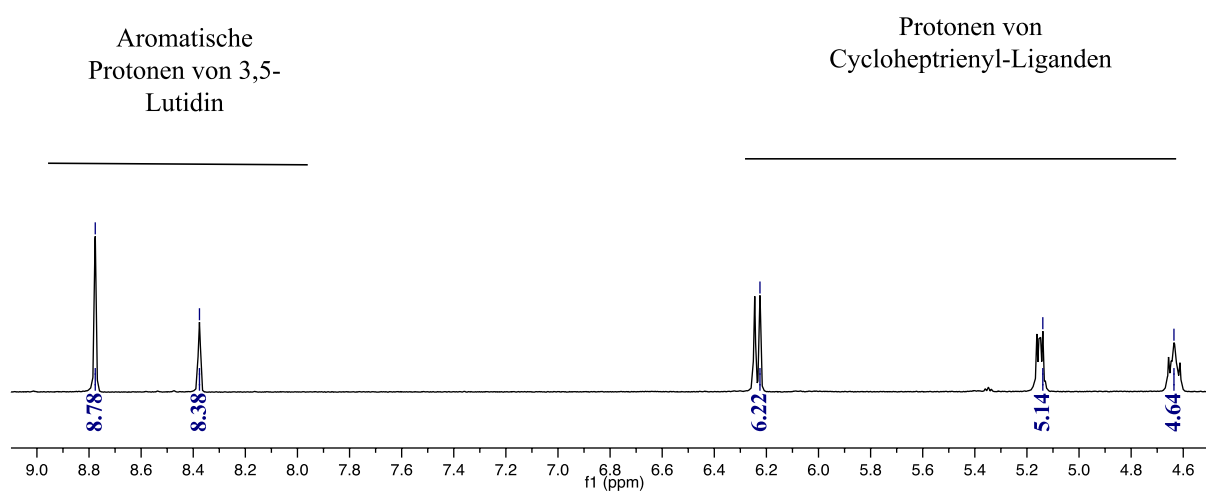
Im Gegensatz zu **H** stehen die pyridinsubstituierten Siebenringe von **1a** in *cis*-Stellung zueinander. Ein Vergleich der ausgewählten Bindungslängen und Winkel von **1a** und **H** ist in der **Tabelle 1** zusammengestellt.

**Tabelle 1.** Vergleich ausgewählter Bindungslängen und Winkel von **H** und **1a**.

Komplex <b>H</b>	Komplex <b>1a</b>
PdCl1 2.4588(9) Å	Pd1–Br1 2.5665(4) Å
PdCl1a 2.4545(10) Å	Pd1Br1a 2.5786(4) Å
PdC1 2.073(4) Å	Pd–C3 2.073(3) Å
PdC2 2.183(5) Å	Pd1C2 2.166(3) Å
PdC7 2.179(49) Å	Pd1C4 2.201(3) Å
C1C2 1.415(6) Å	C2C3 1.402(5) Å
C1C7 1.385(6) Å	C3C4 1.427(5) Å
C2C3 1.450(7) Å	C4C5 1.429(5) Å
C3C4 1.353(7) Å	C5C6 1.352(5) Å
C4C5 1.402(7) Å	C6C7 1.426(5) Å
C5C6 1.328(6) Å	C1C7 1.354(5) Å
C6C7 1.433(6) Å	C1C2 1.456(5) Å
Cl1PdCl1a 87.58(3) °	Br1–Pd1Br1a 89.200(13) °
PdCl1PdA 92.42(3) °	Pd1Br1Pd1a 71.393(11) °

Wegen des 3,5-lutidinsubstituierten CHT-Liganden ist der Komplex **1a** im Unterschied zu Komplex **H** eine ionische Verbindung. Die C-C-Bindungslängen des Cyclocarbens sowohl im Komplex **1a** ( $1.40 \pm 0.05 \text{ \AA}$ ) als auch im Komplex **H** ( $1.39 \pm 0.02 \text{ \AA}$ ) sind nahezu äquidistant. Dies deutet auf eine weitgehende  $6\pi$ -Delokalisierung ähnlich wie im Cycloheptatrienyl-Kation hin, die im Komplex **1a** auch Pyridinringe mit einbezieht. Die  $\text{Pd}_2(\mu\text{-Br}_2)$ -Einheit in **1a** schließt einen Winkel von  $69,83^\circ$  ein, während sie im Komplex **H** nahezu planar ist.

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des  $\text{PF}_6$ -Salzes **1a** zeigt drei unterschiedliche Signale für 12 Protonen der beiden Cycloheptatrienylliganden jeweils bei 4.6, 5.1 und 6.2 ppm, die auf ein symmetrisches NMR-Muster hinweisen. Die Signale der 3,5-Lutidinprotonen sind im Tieffeld bei 8.3 und 8.7 ppm jeweils als Singulett zu sehen, was darauf hindeutet, dass die positive Ladung am heterocyclischen Substituenten lokalisiert ist. Methylprotonen des 3,5-Lutidins sind wie erwartet bei 2.48 ppm als ein Singulett im  $^1\text{H}$ -Spektrum zu sehen (**Abbildung 13**).



**Abbildung 13.** Ein Ausschnitt des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums des Komplexes **1a** in Aceton  $\text{d}_6$ .

Erwartungsgemäß sollten mehr als drei Signale für die Cycloheptatrienylliganden wegen der Substitution von 3,5-Lutidin zum CHT-Liganden am dritten Kohlenstoffatom beobachtet werden. Dieses Verhalten kann dadurch erklärt werden, dass das Palladium-Zentrum über die  $\eta^3$ -koordinierte Tropylium-3,5-Lutidin-Einheit so schnell fluktuiert, dass sich ein symmetrisches NMR-Spektrum für Cycloheptatrienylliganden ergibt. Dieses Verhalten wird auch noch bei Temperaturen bis zu  $-90\text{ }^\circ\text{C}$  beobachtet. Jede NMR-Messung erfolgte bei einer Abnahme von  $5\text{ }^\circ\text{C}$ . Dabei wird berücksichtigt, dass die Messtemperatur mindestens für 10 Minuten konstant bleibt. Dasselbe Phänomen tritt auch bei dem zuvor erwähnten intermediären Chlorocycloheptatrienyl-Palladiumkomplex **H** auf.<sup>[34]</sup>

Zwar scheiterten die Versuche zur Aufklärung der Kristallstruktur des 3-chlorpyridinsubstituierten Komplexes **3a**. Sein  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum entspricht jedoch dem vom Komplex **1a** und bestätigt somit auch dieselbe Struktur. Es zeigt auch drei Signale der 12 Protonen von zwei Cycloheptatrienylliganden im Bereich zwischen 4.7 und 6.2 ppm und zusätzlich die Signale von vier 3-Chlorpyridinprotonen im Tieffeld-Bereich zwischen 8.1 und 9.5 ppm. Auch für die analogen Komplexe **2a** und **4a** aus **Schema 19** kann auf Grund ihrer vergleichbaren  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren auf eine zweikernige Cycloheptatrienylkomplexstruktur geschlossen werden.

Die Umwandlung des CHT-Liganden in ein Cycloheptatrienylsystem erfolgt schon bei der Initialreaktion der Pyridinbase mit dem CHT-Komplex **A** in THF gemäß **Schema 19** und nicht erst nach Auflösen der Primärprodukte **1a** bzw. **2a** in  $\text{H}_2\text{O}$ , wie diese Tatsache durch  $^{13}\text{C}$ -NMR-Festkörperspektren bestätigt werden konnte (**Abbildung 14**). Diese zeigen Signale zwischen 72 und 79 ppm, die im typischen Bereich für Allyl-C-Atome von CHT-Komplexen liegen.

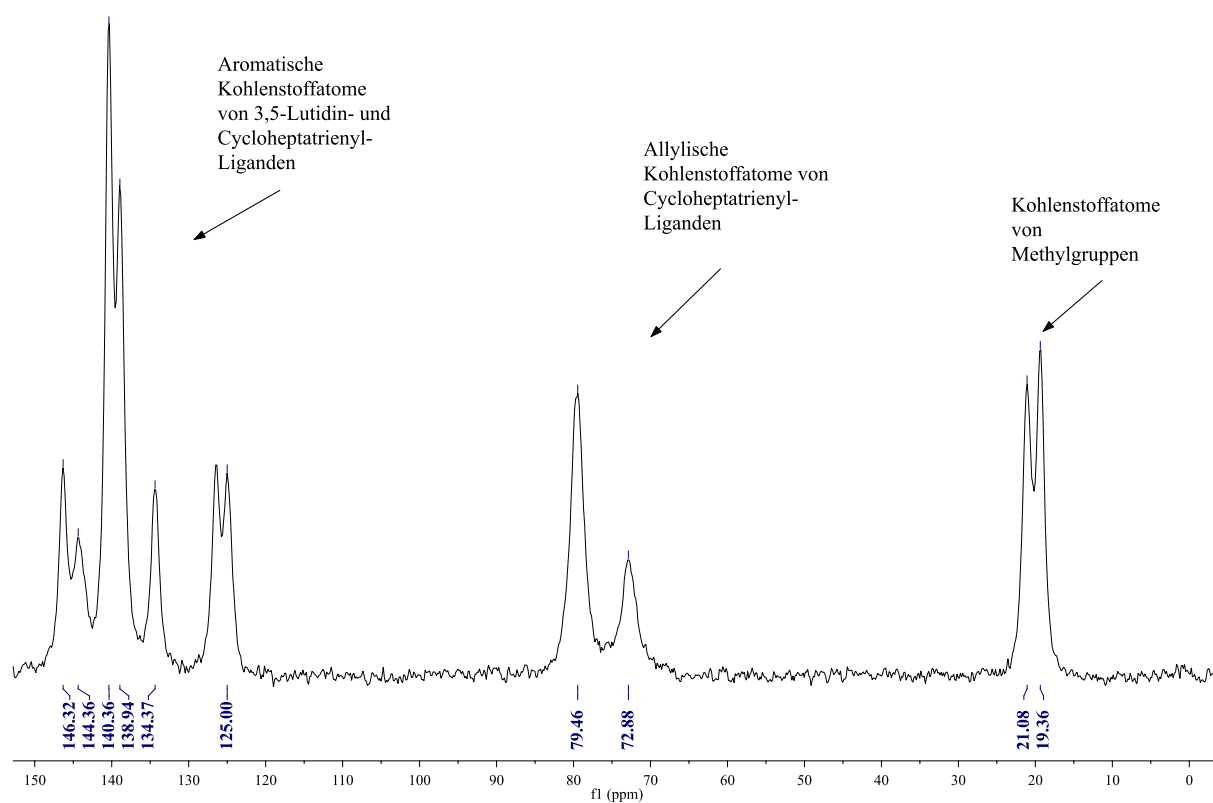


Abbildung 14.  $^{13}\text{C}$ -Festkörper-NMR-Spektrum des Komplexes 1.

Der beobachtete nukleophile Angriff von Pyridinbasen am CHT-Liganden von Metallkomplexen kann mit der elektrophilen Natur des metallgebundenen Carbenatoms und der Tropylium-Resonanzform **a** des koordinierten CHT-Rings (Abbildung 15) erklärt werden. Die Tropylium-Resonanzform **a** wird bei niedervalenten Komplexen favorisiert wird.

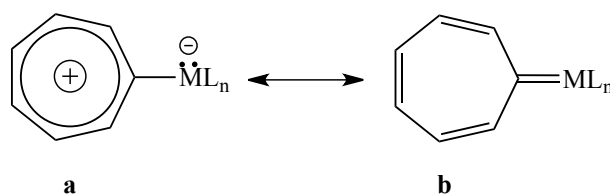
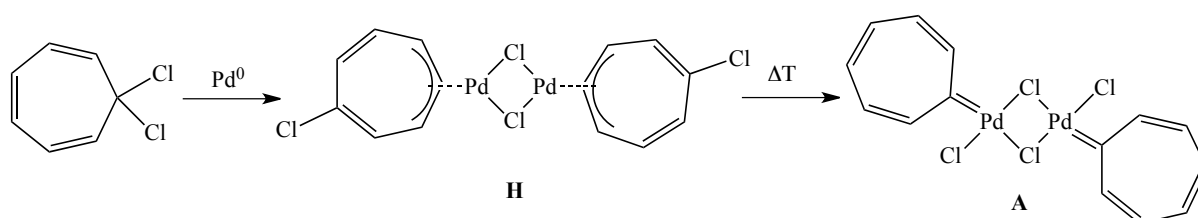


Abbildung 15. Mesomere Grenzformen von CHT-Metallkomplexen.

In der Literatur wird die Resonanzform **a** favorisiert, weil eine  $\pi(M \rightarrow C)$ -Rückbindung zur Stabilisierung der CHT-Komplexe bei Einbeziehung des Carben-p-orbitals durch Delokalisierung des  $\pi$ -Systems nur wenig beitragen dürfte. Die in den Komplexen **A** und **B** indizierte positive Ladung ermöglicht einen nukleophilen Angriff am Siebenring. Ähnliche Reaktionen von freien Tropylium-Salzen mit Aminen<sup>[56-60]</sup> sind schon lange bekannt.

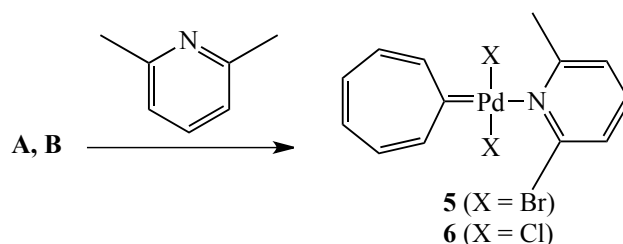
Eine ähnliche Struktur wurde auch bei der Umsetzung von 1,1-Dichlorochlorocycloheptatrien mit Pd\* als Intermediat erst bei tiefen Temperaturen erhalten (**Schema 20**). Bei Erhöhung der Reaktionstemperatur auf RT lagert sich der allylische Komplex **H** zum Carbenkomplex **A** um. Ein analoger Palladiumkomplex mit unsubstituierten  $\eta^3$ -Cycloheptatrienylliganden ist seit 1989 bekannt,<sup>[61]</sup> jedoch wurde dessen Struktur erst 2005 mittels Röntgenbeugung nachgewiesen.<sup>[34]</sup>



**Schema 20.** Darstellung des  $\eta^3$ -Cycloheptatrienylkomplexes **H** und dessen Umlagerung zum Carbenkomplex **A**.

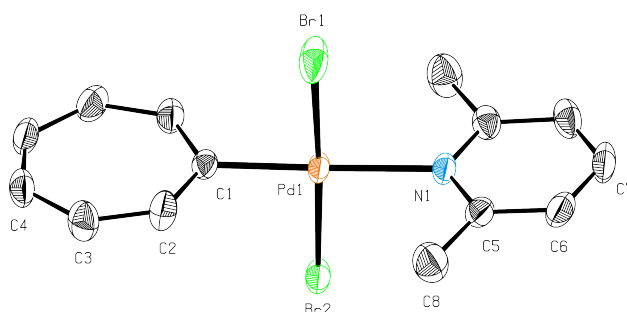
Um zu untersuchen, ob eine ähnliche Umlagerung ebenfalls für die Komplexe **1** – **4** möglich ist, wurden diese 18 Stunden lang in THF bei 50 °C bzw. in siedendem Dichlormethan gerührt. Eine Umlagerung der neuen pyridinsubstituierten Cycloheptatrienylkomplexe in pyridinkoordinierte CHT-Pd-Komplexe analog der Umlagerung des Komplexes **H** wurde jedoch in keinem Fall beobachtet.

Die Umsetzung von **A** oder **B** mit der sterisch gehinderten Base 2,6-Lutidin in THF und unter denselben Bedingungen wie die Reaktion von 3,5-Lutidin mit [Pd(CHT)X<sub>2</sub>]<sub>2</sub> führt zu grün-gelben, in H<sub>2</sub>O unlöslichen Produkten. Im Unterschied zu den Reaktionsprodukten von **A** und **B** mit 3,5-Lutidin und 3-Chlorpyridin handelt es sich um nichtionische, einkernige Komplexe **5** und **6** (**Schema 21**).



**Schema 21.** Synthese von 2,6-lutidinsubstituierten Carbenkomplexen **5** und **6**.

Die Umkristallisation des luftstabilen Produktes **5** in Dichlormethan führte zu nadelförmigen gelben Einkristallen, die für eine Röntgenbeugungsanalyse geeignet sind (**Abbildung 16**).

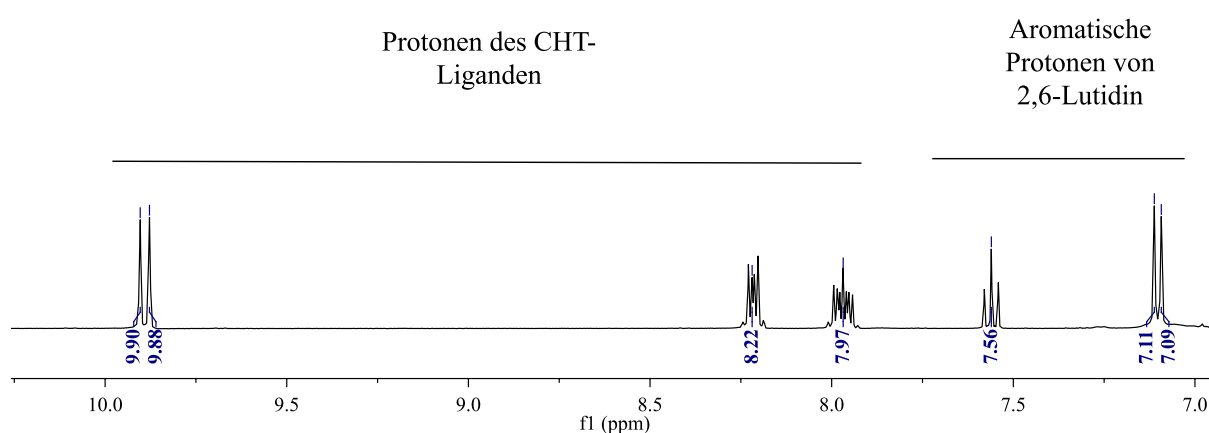


**Abbildung 16.** ORTEP-Präsentation des Carbenkomplexes von **5** im Kristall. Thermische Ellipsoide liegen mit einer Wahrscheinlichkeit von 50% vor. Die Wasserstoffatome wurden zugunsten der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Symmetrieeoperationen für die äquivalenten Atompositionen a:  $x, \frac{1}{2} - y, z$ .

Der Komplex **5** kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe  $Pnma$  mit vier Komplexeinheiten und vier Dichlormethan-Molekülen pro Elementarzelle. Wie in der **Abbildung 16** dargestellt ist, ist das Palladium-Atom in **5** von zwei *trans*-orientierten Brom-Atomen (Br1 und Br2), von einem Kohlenstoff-Atom (C1) des CHT-Liganden und von dem Stickstoff-Atom (N1) des 2,6-Lutidinliganden koordiniert, wobei diese genannten Atome eine leicht verzerrte quadratisch-planare Geometrie bilden. Dieser Komplex besitzt eine Spiegelebene, die durch Pd1, Br1, Br2, C1 und N1 zustande kommt. Somit bilden CHT- und 2,6-Lutidinliganden eine koplanare Struktur.

Gefundene Elementaranalysen-Werte für C, H, N und Pd der Komplexe **5** und **6** stimmen mit den berechneten Werten gut überein. Diese Komplexe konnten auch durch  $^1\text{H}$  und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie charakterisiert werden. Die Protonensignale des CHT-Liganden in den Kom-

plexen **5** und **6** sind im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zwischen 7.95 und 9.90 ppm zu finden (**Abbildung 17**). Sie sind im Vergleich zu den Protonensignalen der Komplexe **1a** oder **3a** ca. 3 ppm ins Tieffeld verschoben, weil in **5** und **6** der Siebenring einen Tropylium-Charakter entsprechend der von Jones et al. beschriebenen mesomeren Grenzformen von CHT- $6\pi$ -Metallkomplexen besitzt (**Abbildung 15**). Die Signale der aromatischen Protonen des 2,6-Lutidins kommen bei 7.56 und 7.10 ppm vor.



**Abbildung 17.** Ein Ausschnitt des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums des Komplexes **5**.

Das Signal im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **5** bei ca. 228 ppm ist das typische Carbenkohlenstoffsignal für CHT-Komplexe und konnte wegen der geringen Löslichkeit des Komplexes erst nach einer 24-stündigen NMR-Messung in Lösung ermittelt werden. Ansonsten sind noch 6 verschiedene Signale im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum zu sehen. Drei davon sind den CHT-Kohlenstoffatomen (164, 159, 145 ppm) und drei davon (138, 123, 27) den 2,6-Lutidin-Kohlenstoffatomen zuzuordnen. Der Vollständigkeit halber und zum Vergleich der  $^{13}\text{C}$ -Festkörper-NMR-Spektren für Allyl- und Carbenstrukturen wurde eine  $^{13}\text{C}$ -Festkörper-NMR-Messung auch für den Komplex **5** durchgeführt. In diesem Spektrum ist das typische Carbensignal bei 220 ppm zu sehen. Im Vergleich zum  $^{13}\text{C}$ -Festkörper-NMR-Spektrum des Pd-Allylkomplexes **1** sind im typischen Allyl-Bereich (70-80 ppm) keine Signale zu finden.



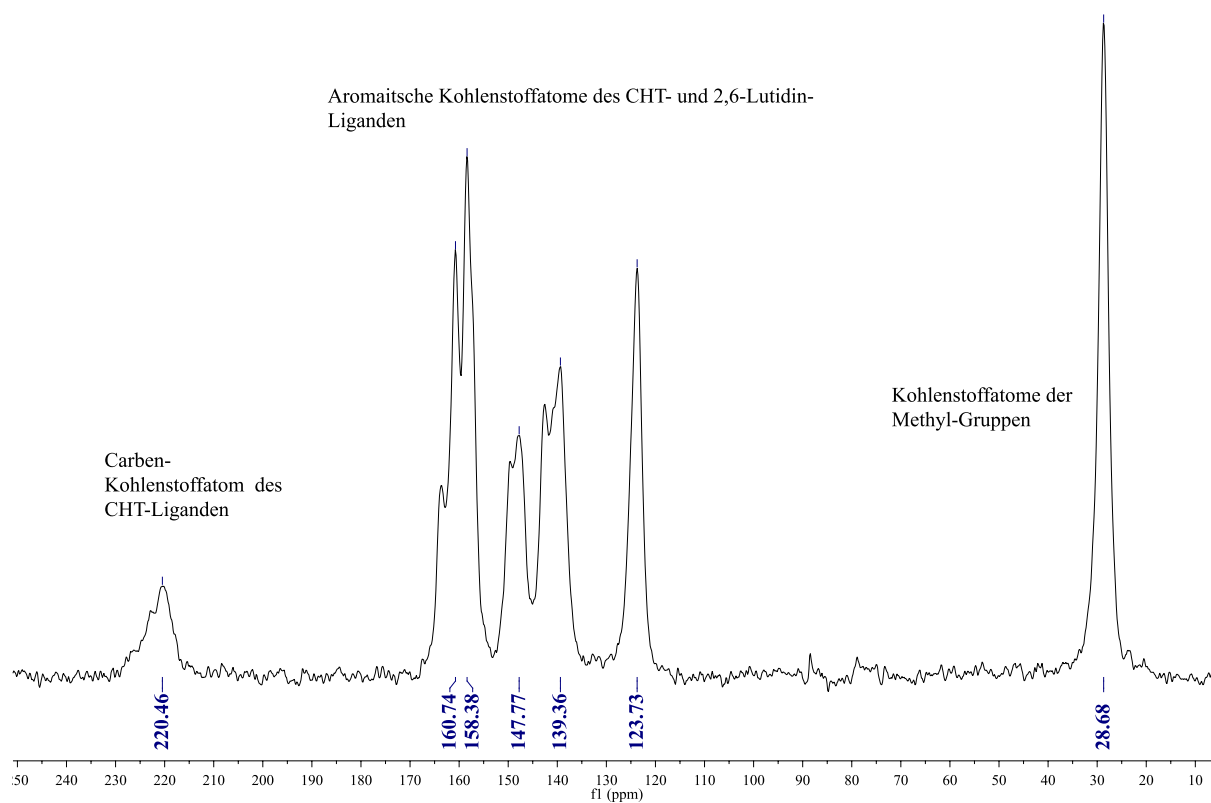
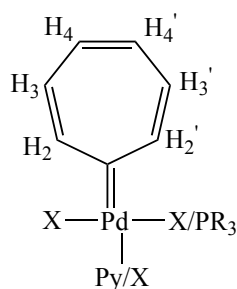


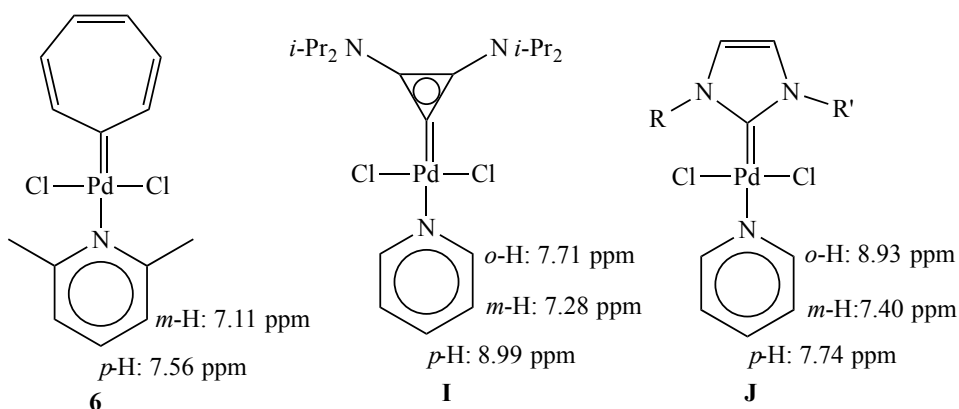
Abbildung 18.  $^{13}\text{C}$ -Festkörper-NMR-Spektrum des Komplexes **5**.

Die Signale der CHT-Protonen im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum vom Komplex **5** und vom Phosphan-substituierten **E** sind miteinander vergleichbar, wobei die Signale der letzteren leicht ins Hochfeld verschoben sind. Dies kann mit unterschiedlicher Konfiguration der beiden Komplexe erklärt werden (*cis* versus *trans*) (**Tabelle 2**).

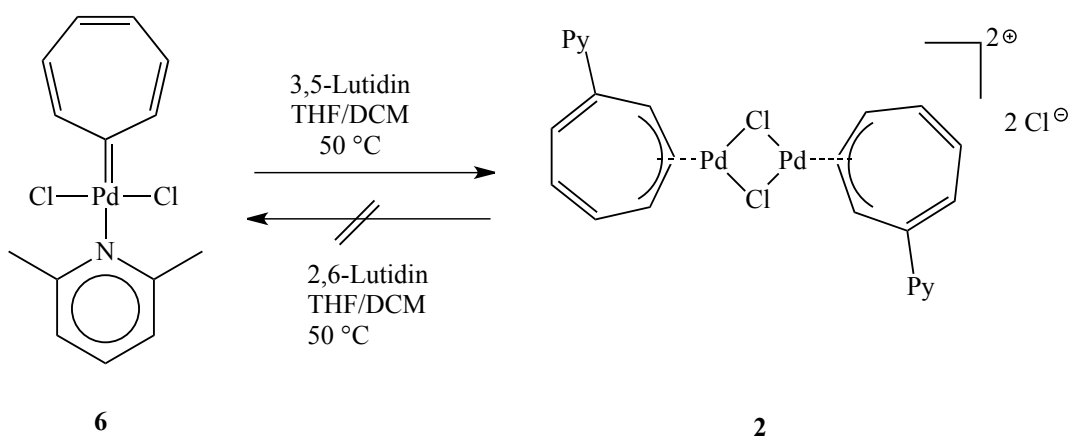
**Tabelle 2.** Vergleich der CHT-Protonen der Komplexe **5** und **E** im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum.

Position der Protonen	Komplex <b>5</b> - $\delta$ [ppm]	Komplex <b>E</b> - $\delta$ [ppm]
H <sub>3</sub> , H <sub>3</sub> '	9.90	9.30
H <sub>4</sub> , H <sub>4</sub> '	8.22	8.09
H <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> '	7.95	7.69

Diese leicht synthetisierbaren luft- und feuchtigkeitsstabilen CHT-Komplexe sind die ersten CHT-Analoga der Pd-NHC-PEPPSI-Komplexe.<sup>[62]</sup> Das PEPPSI-Konzept ist seit langem für CPY- und NHC-Komplexe bekannt, wobei die letzteren als homogene Katalysatoren eingesetzt werden. Die Pyridinprotonensignale solcher Komplexe im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum werden in der **Abbildung 19** verglichen. Es ist zu erkennen, dass sich die Signale der *meta*- und *para*-Protonen der Pyridinliganden der CHT- und NHC-Komplexe **6** und **J**<sup>[63]</sup> nur leicht unterscheiden, während die Protonen des CPY-Systems (**I**)<sup>[48]</sup> wegen des Donoreffektes der Diaminoliganden am CPY-Ring etwas mehr ins Tieffeld verschoben sind.

**Abbildung 19.** Vergleich der Protonensignale der Pyridinliganden in entsprechenden Pd-PEPPSI-Komplexen.

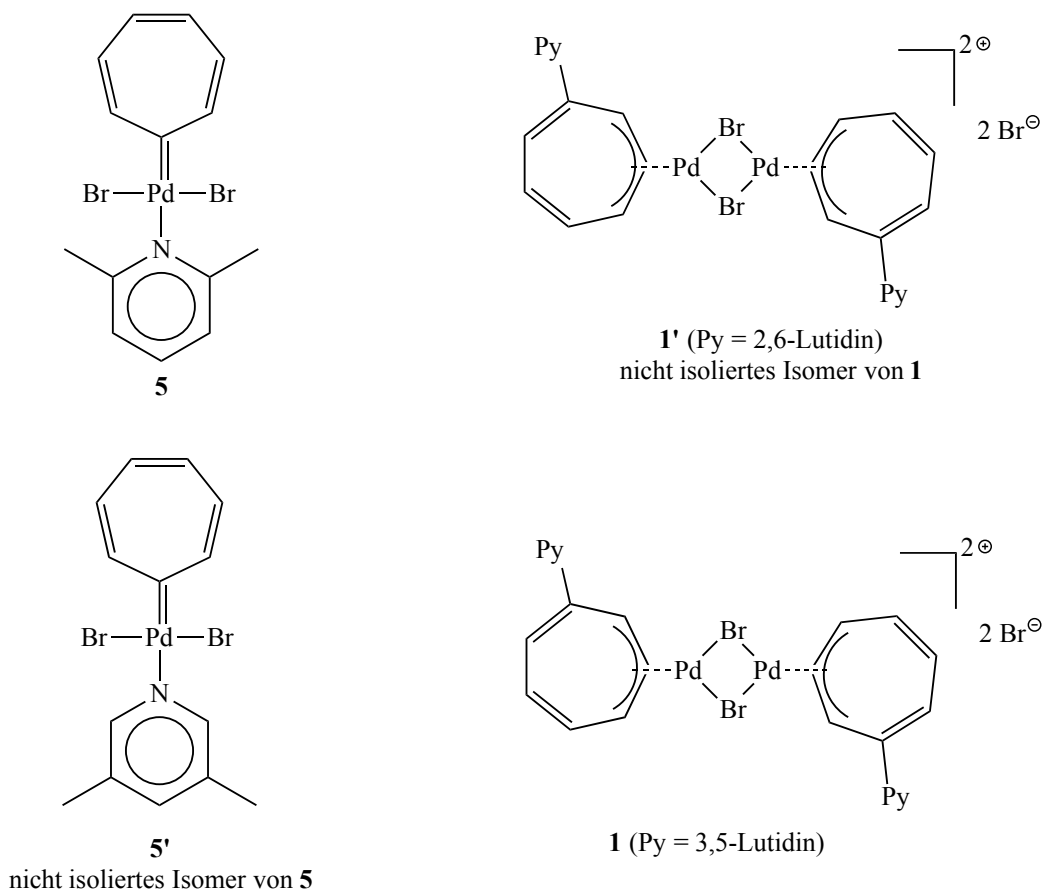
Komplex **6** ist zu einer weiteren Reaktion mit 2,6-Lutidin nicht in der Lage. Wird der isolierte einkernige Komplex jedoch mit 3,5-Lutidin im Verhältnis 1:1 in THF oder DCM bei 50 °C umgesetzt (**Schema 22**), wird eine Umwandlung zum dimeren Allylkomplex beobachtet. Dieser kann jedoch durch Reaktion mit 2,6-Lutidin nicht in den monomeren Carbenkomplex **6** umgewandelt werden.



**Schema 22.** Umwandlung des CHT-Pd-Komplexes **6** zum Cycloheptatrienyl-Pd-Komplex **2**.

Aus bisher beschriebenen Reaktionen zweikerniger CHT-Pd-Komplexe mit Pyridinderivaten kann man folgern, dass hier hauptsächlich zwei Reaktionsmechanismen zu Grunde liegen. Entweder kann das Pyridinderivat als Nukleophil am Siebenring unter Entstehung zweikerniger Pd-Allylkomplexe angreifen oder es koordiniert am Palladium unter Spaltung der Halogenbrücken und Bildung einkerniger CHT-Pd-Komplexe. Wie auch im Folgenden beschriebene Versuche zeigen, wird der erste Mechanismus grundsätzlich bevorzugt; Nur, wenn der nukleophile Angriff des *N*-Donors am CHT-Liganden aus sterischen Gründen, wie bei 2,6-Lutidin, behindert wird, erfolgt Koordination am Pd-Zentrum.

Um den Reaktionsmechanismus der Reaktionen der CHT-Komplexe mit Pyridinderivaten besser verstehen zu können, wird der isolierte monokernige CHT-Komplex **6** mit 3,5-Lutidin im Verhältnis von 1:1 versetzt. Dabei wird das LM variiert. In THF oder Dichlormethan wird jeweils bei 50 °C eine Umsetzung des Komplexes **6** zum Komplex **2** beobachtet. Eine Umsetzung des Allylkomplexes zum Carbenkomplex konnte jedoch nicht erhalten werden.



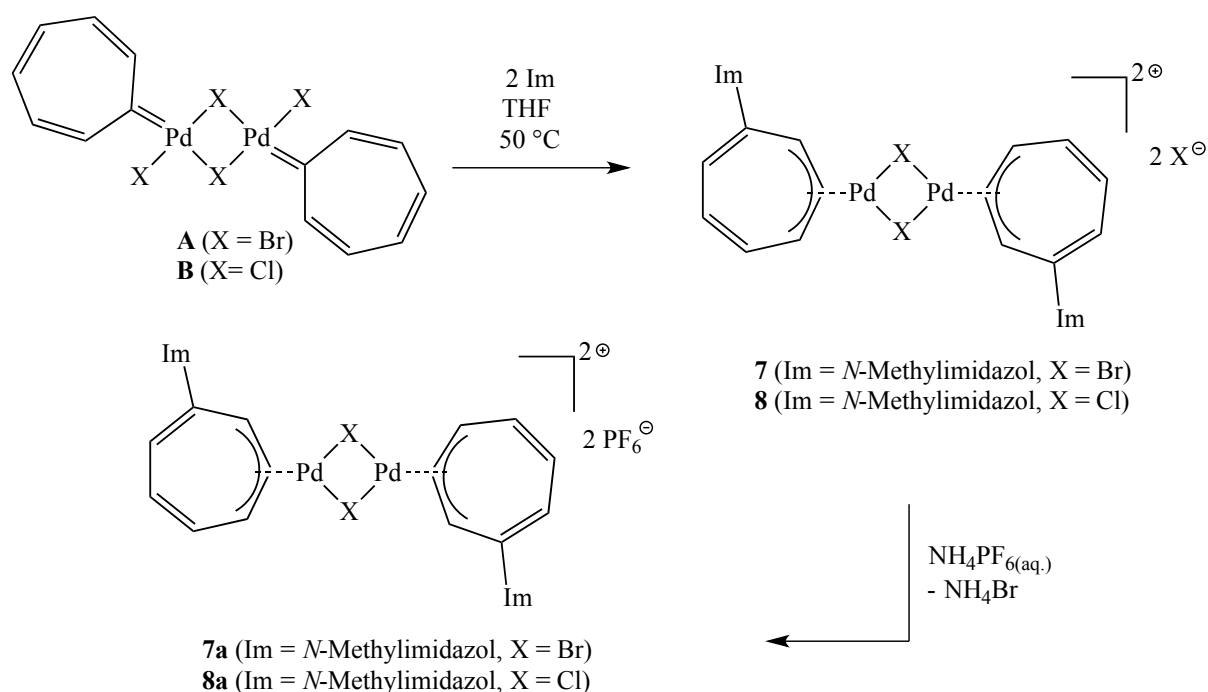
**Abbildung 20.** Die Für DFT-Rechnungen verwendeten Moleküle.

DFT-Rechnungen (B3LYP unter Verwendung von 6-31G(d) für C, H und N; LANL2DZ für Br) für verschiedene Isomere der in dieser Arbeit synthetisierten CHT-Pd-Komplexe erklären auch, warum bei der Reaktion von **A** bzw. **B** mit sterisch gehinderten Pyridinbasen (z.B. 2,6-Lutidin) bevorzugt einkernige CHT-Pd-Komplexe und bei der Reaktion mit sterisch nicht gehinderten Basen (z.B. 3,5-Lutidin) bevorzugt zweikernige substituierte Cycloheptatrienyl-Pd-Komplexe gebildet werden. Demnach ist der kationische Komplex **1** mit 3,5-Lutidin um  $\Delta(\Delta G) = 6.9$  kcal/mol stabiler als dessen nicht existierendes Isomer **1'** mit 2,6-Lutidin. Andererseits ist der einkernige isolierte CHT-Pd-PEPPSI-Komplex **5** um  $\Delta(\Delta G) = 0.5$  kcal/mol energetisch geringfügig günstiger als dessen nicht isoliertes Isomer **5'**.

## 3.1.2 Gegenüber Imidazolen

1-*N*-substituierte Imidazole stellen Pyridin-ähnliche *N*-Donoren dar, jedoch mit geringerem sterischem Anspruch als diese. Außerdem sind sie interessant als Vorstufen für die verbreitete Klasse *N*-Heterocyclischer Carbene, die wichtige Steuerliganden in der homogenen Katalyse darstellen.

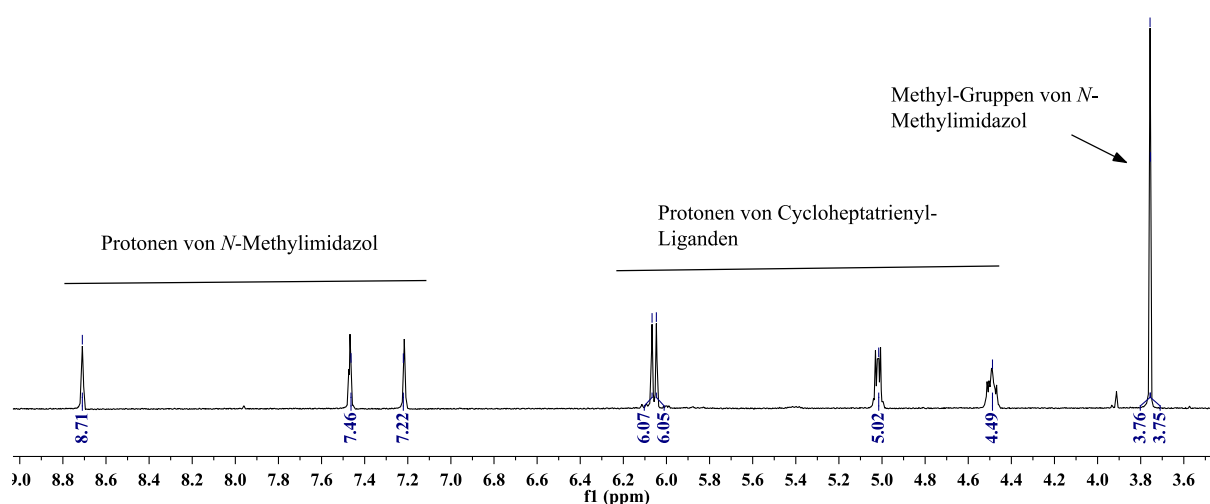
Erste Versuche mit *N*-Methylimidazol zeigten bei der Umsetzung mit dinuklearen CHT-Pd-Komplexen eine komplexere Reaktivität als Pyridinbasen, abhängig von den Reaktionsbedingungen.



**Schema 23.** Synthese von zweikernigen Pd-Komplexen mit imidazolsubstituierten Cycloheptatrienylliganden in einem Molmengenverhältnis **A(B)** : Im = 1 : 2.5.

Die ersten Reaktionen von **A** oder **B** mit *N*-Methylimidazol werden mit einem leichten Überschuss an *N*-Methylimidazol durchgeführt. Dazu wird zur Suspension von  $[\text{CHTPdX}_2]_2$  in THF bei 50 °C die 2.5-fache Molmenge an *N*-Methylimidazol langsam zugegeben. Das zuerst gelbe Reaktionsgemisch verfärbt sich innerhalb von wenigen Minuten nach rot. Nach 18-stündigem Rühren erhält man ein rotes Pulver, das nur in Wasser löslich ist (**Schema 23**). Die gefundenen Werte der Elementaranalysen für C, H, N und Pd von **7** und **8** stimmen mit den berechneten Werten für die dimere Struktur aus dem **Schema 23** überein.

Beim Versetzen der wässrigen Lösung der Cycloheptatrienylkomplexe **7/8** mit einer gesättigten Lösung von  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  fällt ein tiefviolettes Produkt aus, das in Aceton und Acetonitril löslich ist (**7a/8a**). Spätere Reproduktionsversuche der Produkte **7** und **8** zeigen, dass diese Produkte auch bei RT in THF synthetisiert werden können, wobei die Reaktionen langsamer laufen und somit die Farbänderung erst später auftritt.



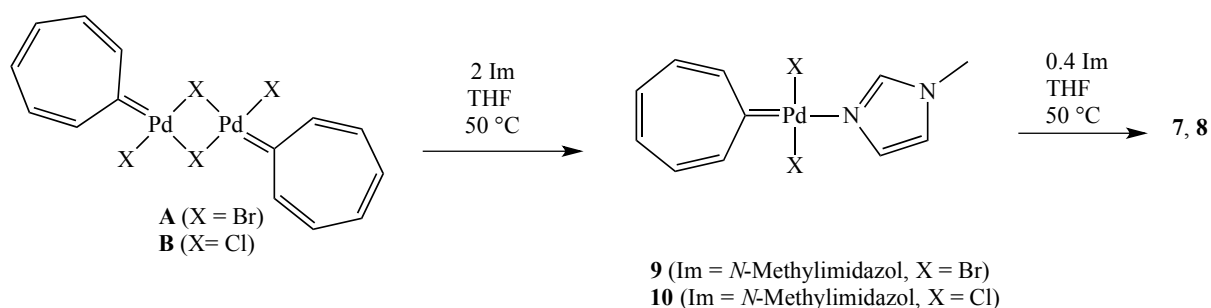
**Abbildung 21.** Ein Ausschnitt des  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums des Komplexes **7a** in Acetonitril- $\text{d}_3$ .

Ein in Acetonitril- $\text{d}_3$  aufgenommenes  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des  $\text{PF}_6$ -Salzes **7a** bestätigt die Struktur eines zweikernigen imidazolsubstituierten Cycloheptatrienylkomplexes. 3 Multipletts von ca. 4.5 bis 6.0 ppm sind zu Cycloheptatrienylliganden so wie in den Komplexen **1a** oder **3a** zuzuordnen (**Abbildung 21**). Die Protonen von *N*-Methylimidazol sind wegen der am Heterozyklus lokalisierten positiven Ladung ins Tieffeld verschoben (7.2 bis 8.7 ppm) analog zu aromatischen Protonen von 3,5-Lutidin- und 3-Chlorpyridin in pyridinsubstituierten Cycloheptatrienylkomplexen. Im in Acetonitril- $\text{d}_3$  aufgenommenen  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum sieht man

auch das typische Allyl-Kohlenstoffsignal bei 71 ppm. Die restlichen Kohlenstoffsignale des Cycloheptatrienylliganden erscheinen zwischen ca. 68 und 96 ppm. Aus diesen Analysen zur Charakterisierung der Komplexe **7a** und **8a** kann man folgern, dass diese Verbindungen mit den Pyridinderivaten **1a** oder **3a**, welche allylisch an die Pd-Zentren koordinierte Siebenringe haben, vergleichbar sind. Trotz einer guten Löslichkeit der Komplexe **7a** und **8a** in Aceton oder Acetonitril schlugen alle Kristallisationsversuche dieser Verbindungen bisher fehl.

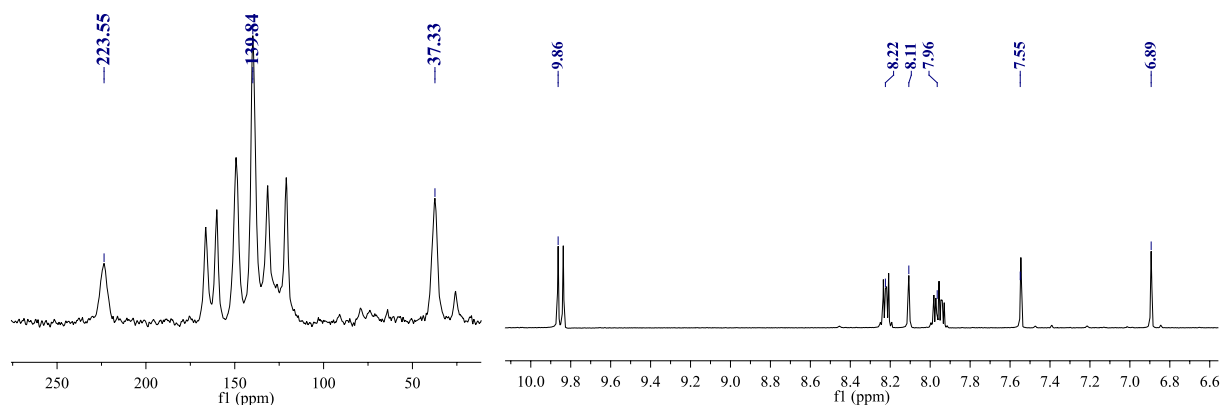
Wegen der geringen Löslichkeit der Verbindungen **7** und **8** in D<sub>2</sub>O im Vergleich zu H<sub>2</sub>O war keine NMR-Untersuchung in Lösung möglich. Deswegen wurde eine <sup>13</sup>C-Festkörper-NMR-Untersuchung beispielhaft für **7** durchgeführt. Das erhaltene Spektrum zeigt ein Signal für allylische Kohlenstoffatome bei ca. 75 ppm. Im Bereich für Carbenkohlenstoffe wird kein Signal beobachtet. Alle anderen aromatischen Kohlenstoffsignale im <sup>13</sup>C-Festkörper-NMR-Spektrum sind von 116 bis 137 ppm zu finden.

Ein Versuch zur Optimierung der Reaktionsbedingungen durch Reduzierung der Menge an *N*-Methylimidazol brachte bei sonst gleichbleibenden Reaktionsbedingungen ein interessantes Ergebnis mit sich. Schon eine Reduzierung der *N*-Methylimidazol-Menge von 2.5-Moläquivalente auf 2.2 in der im **Schema 24** dargestellten Reaktion reicht aus, um einen Carbenkomplex analog zu **5** oder **6** statt des Allylkomplexes **7** oder **8** zu erhalten (**Schema 24**).



**Schema 24.** Synthese von *N*-methylimidazolsubstituierten-CHT-Pd-Komplexen **9** und **10** in einem Molmengenverhältnis **A(B)** : Im = 1 : 2.2 und Umwandlung in den Allylkomplex.

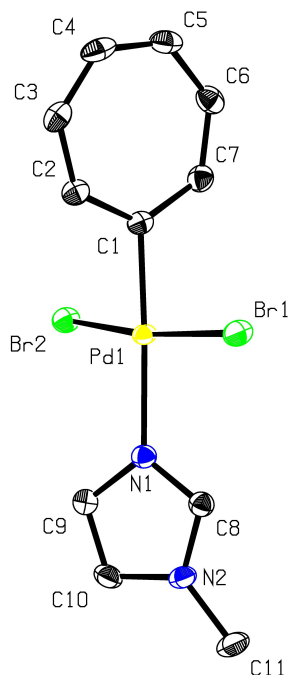
Diese gelben Komplexverbindungen sind löslich in DCM, aber unlöslich in H<sub>2</sub>O (**Schema 24**). Vergleichbar mit dem 2,6-Lutidin-CHT-Komplex **5** zeigt das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **9** ein Dublett bei 9.80 ppm und zwei Multipletts bei 8.17 und 7.90 ppm für Protonen des CHT-Liganden, die im Vergleich zum Cycloheptatrienylliganden ins Tieffeld verschoben sind (**Abbildung 22**). Die Signale der *N*-Methylimidazolprotonen bleiben nahezu unverändert analog zu dessen Allylkomplex **7**. Das <sup>13</sup>C-Festkörper-NMR-Spektrum (**Abbildung 22**) weist ein typisches Carbenkohlenstoffsignal bei ca. 227 bzw. 223 ppm auf, das wiederum auf die Analogie zum Komplex **5** hinweist. Gefundene Elementaranalysen-Werte für C, H, N und Pd von **9** und **10** stimmen auch mit den berechneten Werten überein. Eine Umwandlung des Carbenkomplexes in den Allylkomplex gelingt durch Zugabe von *N*-Methylimidazol in den Carbenkomplex.



**Abbildung 22.** Rechts: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **9**; Links: <sup>13</sup>C-Festkörper-NMR-Spektrum von **9**.

Eine Einkristallanalyse für den Komplex **9** war ebenfalls möglich. Gelbe Kristalle wurden aus einer Lösung von Dichlormethan und Hexan bei RT unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss erhalten.





**Abbildung 23.** ORTEP-Präsentation des Carbenkomplexes von **9** im Kristall. Thermische Ellipsoide liegen mit einer Wahrscheinlichkeit von 50% vor. Die Wasserstoffatome wurden zugunsten der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Wie in der **Abbildung 23** abgebildet ist, ist das Pd-Atom in **9** von zwei *trans*-ständigen Brom-Atomen (Br1 und Br2), einem Kohlenstoff-Atom (C1) des CHT-Liganden und einem Stickstoff-Atom (N1) des *N*-Methylimidazolliganden koordiniert. Das gesamte Molekül besitzt eine leicht verzerrte quadratisch planare Geometrie sowie der 2,6-lutidinsubstituierte einkernige CHT-Pd-Komplex **5**.

In diesem Fall bevorzugt das *N*-Donormolekül einen Angriff am Pd-Zentrum unter Spaltung der Halogenbrücke statt einer Substitution an den Siebenring unter Bildung eines Allylkomplices. Sterisch ist *N*-Methylimidazol in der Lage, mit  $[\text{Pd}(\text{CHT})\text{X}_2]_2$  Carben- oder Allylkomplices zu bilden. Auch der Basizitätsunterschied zwischen Pyridinderivaten und *N*-Methylimidazol kann das Vorkommen zwei verschiedener Reaktionsprodukte im Falle von *N*-Methylimidazol erklären, wobei bei Reaktionen von Pyridinderivaten nur eine Struktur abhängig von sterischen Eigenschaften des Pyridinderivaten entsteht.

**Tabelle 3.** Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°] in **5**, **9** und **G**.

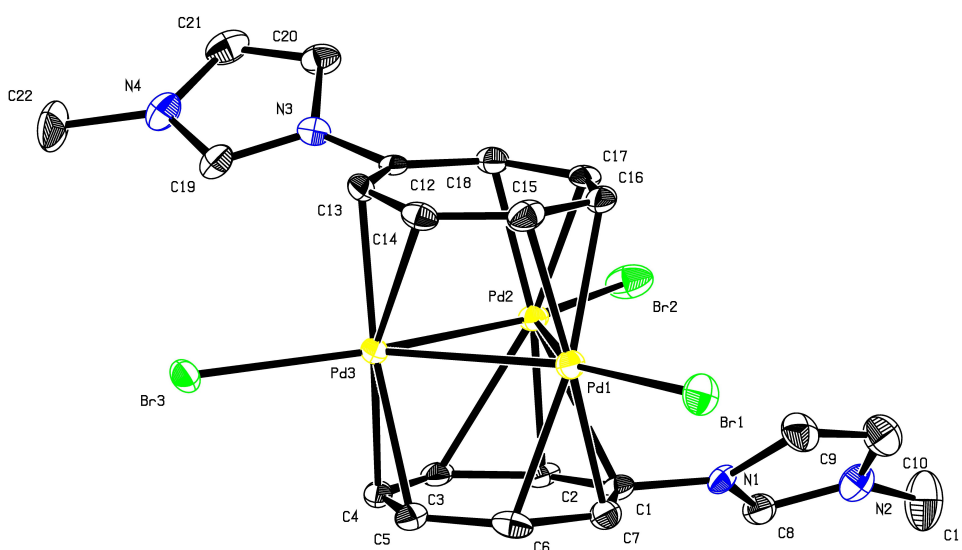
	<b>5</b>	<b>9</b>	<b>G</b>
Pd-C(1)	1.960(4)	1.9460(16)	1.950(16)
Pd-N(1)	2.155(3)	2.1225(15)	2.139(14)
Pd-Br(1)	2.4369(5)	2.4413(3)	2.442(2)
Pd-Br(2)	2.4546(5)	2.4602(2)	2.453(2)
C(1)-C(2)	1.397(4)	1.403(3)	1.42(2)
C(2)-C(3)	1.378(4)	1.383(3)	1.35(2)
C(3)-C(4)	1.380(7)	1.387(3)	1.41(3)
C(4)-C(5)	1.352(7)	1.378(3)	1.38(3)
C(5)-C(6)	1.393(4)	1.389(3)	1.40(3)
C(6)-C(7)	1.387(4)	1.375(3)	1.41(2)
C(7)-C(1)	1.397(4)	1.407(3)	1.36(2)
C(1)-Pd-N(1)	178.39(14)	177.09(7)	174.80(8)
C(1)-Pd-Br(1)	88.22(11)	86.91(5)	88.6(5)
C(1)-Pd-Br(2)	89.36(11)	87.44(5)	87.3(5)
C(1)-C(7)-C(6)	130.1(3)	129.8(2)	130.1(16)
C(2)-C(1)-C(7)	124.3(4)	124.59(17)	125.0(15)

Die **Tabelle 3** zeigt einen Vergleich der Bindungsabstände und Winkel der bis jetzt durch Röntgenkristallographie charakterisierten *N*-donorsubstituierten mononuklearen CHT-Pd-Komplexe **5**, **9** und **G**. Im Gegensatz zu mononuklearen phosphansubstituierten CHT-Pd-Komplexen **C**, **D** und **E** ist in **5**, **9** und **G** der *N*-Donorligand *trans*-ständig zum CHT-Liganden angeordnet. Die quadratisch planare Koordination der in der **Tabelle 3** miteinander verglichenen Festkörperstrukturen ist etwas verzerrt. So weichen die Winkel C(1)-Pd-Br(2) und C(1)-Pd-Br(1) von 0.64 bis 3.09° von den erwarteten 90° ab. Die kleinste Abweichung hierzu besitzt der 2,6-Lutidinsubstituierte Komplex **5**, die im Zusammenhang mit der Symmetrie des jeweiligen Kristallsystems erklärt werden kann. Hier besitzt der Komplex **5** die höchste Symmetrie (orthorhombisch) und somit die niedrigste Abweichung von 90° und der Komplex **9** die geringste Symmetrie (triklin) und somit die größte Abweichung von 90°. Bei allen Komplexen liegen C(1), Pd und N(1) nicht genau auf einer Achse. Die Pd-C(1)-Abstände sind in allen *N*-Donoraddukten nahezu identisch. Diese Beobachtung korrespondiert gut mit den sehr ähnlichen chemischen Verschiebungen der Carbonsignale im <sup>13</sup>C-NMR von

**5** und **9**. Für alle Verbindungen kann von einer Stabilisierung durch ein  $6\pi$ -Elektronensystem ausgegangen werden, wenn auch die Delokalisation der Doppelbindungen im Carbozyklus **G** weniger stark ausgeprägt ist als bei **5** und **9**. Die Innenwinkel C(2)-C(1)-C(7) am Carbenkohlenstoffatom sind hingegen für alle Verbindungen sehr ähnlich.

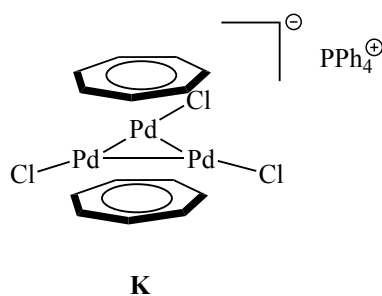
Der in THF suspendierte Carbenkomplex **9** wurde bei 50 °C mit einem Überschuss an *N*-Methylimidazol in den wasserlöslichen zweikernigen Allylkomplex **7** umgewandelt.

Ein drittes interessantes Reaktionsprodukt mit *N*-Methylimidazol wurde aus einer Lösung von **7** in D<sub>2</sub>O erhalten. Bei nach 3-tägigem Stehenlassen ohne Schutzatmosphäre bildeten sich rote Kristalle, deren Röntgenstrukturanalyse eine neue Struktur zeigte. Dabei findet eine partielle Zersetzung des Komplexes **7** in sein Pd<sup>0</sup>-Fragment statt, so dass der dreikernige Cycloheptatrienyl-Pd-Komplex **11** resultiert.



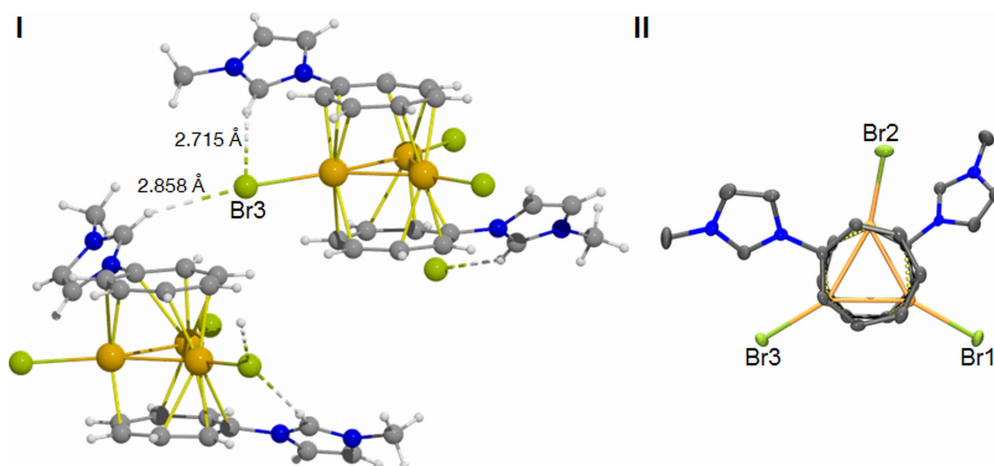
**Abbildung 24.** ORTEP-Präsentation des Kations von **11** im festen Zustand. Thermische Ellipsoide liegen mit einer Wahrscheinlichkeit von 50% vor. Die Wasserstoffatome und Lösungsmittelmoleküle wurden zugunsten der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Die Röntgenstrukturanalyse des Komplexes **11** weist eine neue Struktur eines *N*-Donorsubstituierten Cycloheptatrienyl-Pd-Komplexes mit einem dreieckförmigen Tripalladium-Zentrum (**Abbildung 24**) auf. Nur wenige solcher Tripalladium Sandwichkomplexe sind bekannt. *Murahashi* et al. berichtete als erster im Jahr 2006 über unsubstituierte Cycloheptatrienyl-Pd-Komplexe mit trinuklearen Metall-Zentren, bei denen auch verschiedene Metalle im Cluster eingebaut werden können (**Abbildung 25**). Zu diesen wurden auch mechanistische Untersuchungen über die Entstehung solcher Komplexe durchgeführt.<sup>[64-65]</sup>



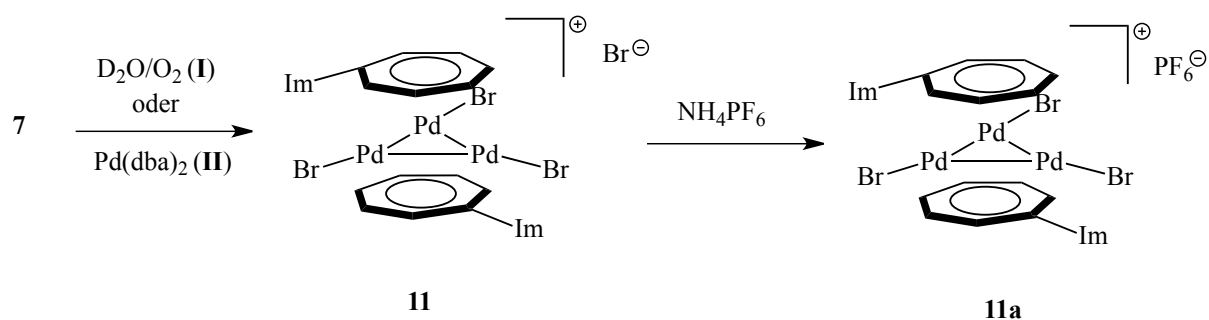
**Abbildung 25.** Der unsubstituierte analoge  $C_7H_7$ -Komplex **K** von *Murahashi* et al.<sup>[64]</sup>

Im Unterschied zu diesen bekannten Komplexen liegt die *N*-donorsubstituierte bis(Cycloheptatrienyl)-Tripalladium Einheit im Komplex **11** kationisch vor, bedingt durch die positiv geladenen Imidazoliumsubstituenten an den Cycloheptatrienylliganden. Der  $Pd_3$ -Kern des Komplexes **11** bildet mit seinen zueinander planar liegenden Cycloheptatrienylliganden einen Sandwichkomplex. Pd-Pd-Abstände liegen im Bereich von 2.782 bis 2.731 Å, vergleichbar mit erwarteten literaturbekannten Pd-Pd-Abständen.<sup>[64]</sup> Beide Cycloheptatrienylringe liegen nicht direkt übereinander, sondern etwas gestaffelt und besitzen einen Abstand von 2.100(1) Å bzw. 2.095(1) Å zum zentralen  $Pd_3$ -Kern. Die C-C-Bindungsabstände (von 1.39 bis 1.43 Å) in den Cycloheptatrienylliganden weisen auf eine elektronische Delokalisierung in diesen Siebenring-Systemen hin.



**Abbildung 26. I:** Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Imidazoliumprotonen C(19) und C(8') und Br3 des Komplexes **11**. **II:** Ansicht von oben des Komplexes **11** zur Darstellung der Verzerrung des Pd(3)-Br(3)-Br(2)-Winkels vom idealen 120°-Winkel.

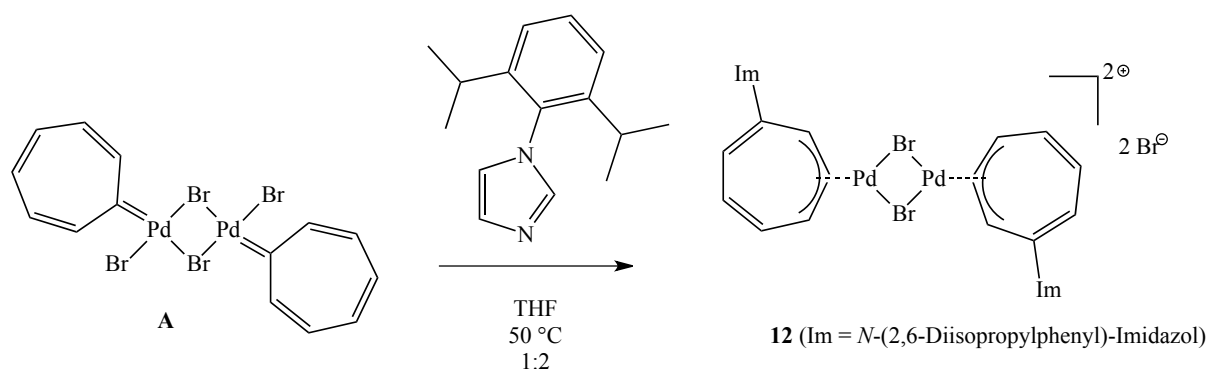
Zu Br(3) liegen fünf verschiedene Wasserstoffbrückenbindungen vor. Darunter gibt es zwei Bindungen zu den sauren Imidazoliumprotonen an C(19) und C(8') eines zweiten Symmetrieäquivalenten (**Abbildung 26**), eine Bindung zum Rückgratproton des Imidazoliums C(20'') einer dritten Symmetrieäquivalenten und zwei Wasserstoffbrückenbindungen zu CHT-Protonen C(2') und C(18')' (nicht abgebildet). Weitere Wasserstoffbrückenbindungen werden zu Br1 und Br2 beobachtet, aber nur zu den weniger aciden CHT-Protonen der benachbarten Komplexe. Dies wird durch eine Verzerrung des Pd(3)-Pd(2)-Br(2) Winkel begleitet.



**Schema 25.** Umsetzung des zweikernigen Komplexes **7** zum Tripalladium Sandwichkomplex **11** und **11a**.

Die erstmals beobachtete Entstehung des dreikernigen formalen Pd(I)-Komplexes **11** aus dem zweikernigen Pd(II)-Komplex **7** (**Schema 25(I)**) kann auch synthetisch reproduziert werden, indem eine Suspension des zweikernigen Allylkompleses **7** in ACN mit einem Äquivalent Pd(dba)<sub>2</sub> (**Schema 25(II)**) umgesetzt wird. Diese Reaktion führt zu einer nahezu quantitativen Umwandlung des zweikernigen Komplexes in den Tripalladium Sandwichkomplex, der wiederum durch Anionenaustausch mit NH<sub>4</sub>PF<sub>6(aq)</sub> in den Komplex **11a** umgewandelt werden kann. Beide Verbindungen (**11** und **11a**) sind durch Elementaranalyse und <sup>1</sup>H-NMR charakterisiert. Zum Komplex **11** liegt auch ein <sup>13</sup>C-Festkörper-NMR vor. Alle NMR-spektroskopischen Befunde sind direkt vergleichbar mit denen vom Komplex **7**. Vermutlich wird die Bildung des Tripalladium Sandwichkomplexes **11** initiiert durch eine partielle Zersetzung des zweikernigen Komplexes **7** in Anwesenheit von Luft und Wasser unter Bildung von Pd<sup>0</sup>-Fragmenten, die mit den Restmolekülen von **7** zum Pd<sub>3</sub>-Komplex abreagieren.

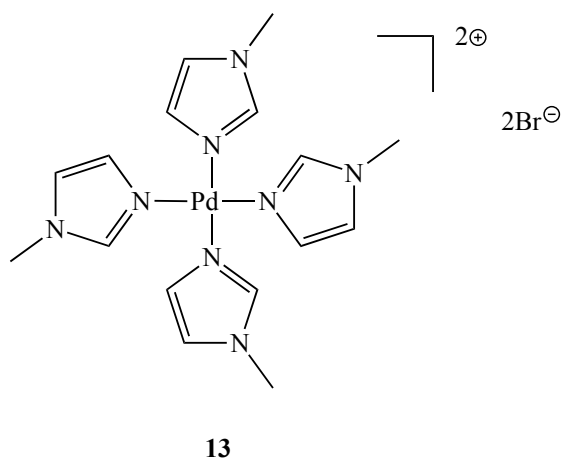
Bei der Reaktion mit CHT-Pd-Komplexen scheinen auch Substituenten am Imidazol eine Rolle zu spielen. Setzt man anstelle von *N*-Methylimidazol *N*-(*n*-Butyl)-Imidazol bei 50 °C in THF mit einer Suspension von **A** im Molverhältnis 1:2 um, so entsteht eine dunkelrote Lösung, die auf Abspaltung des CHT-Liganden unter Bildung von Heptafulvalen zurückzuführen ist. Dagegen ergibt die Reaktion von *N*-(2,6-Diisopropylphenyl)-Imidazol mit **A** unter denselben Reaktionsbedingungen den zweikernigen Allylkomples **12**, der aber im Unterschied zu **7** nicht mehr in H<sub>2</sub>O, sondern in DCM löslich ist (**Schema 26**). Auch andere Imidazole wurden bei den Reaktivitätsuntersuchungen verwendet.



**Schema 26.** Synthese des zweikernigen Pd-Komplexes **12** mit imidazolsubstituierten Cycloheptatrienylliganden.

Bei den gleichbleibenden Reaktionsbedingungen ergibt die Reaktion von **A** mit *N*-(2,6-Diisopropylphenyl)-Imidazol den zweikernigen Allylkomplex **12**, der nicht mehr wasserlöslich, sondern in DCM löslich ist (**Schema 26**). Eine Elementaranalyse und ein  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in DCM dieses Komplexes bestätigen die zum Komplex **7** analoge Struktur. Eine weitere Umsetzung von **A** mit unsubstituiertem Imidazol führte wiederum zu keinem nachweisbaren Produkt.

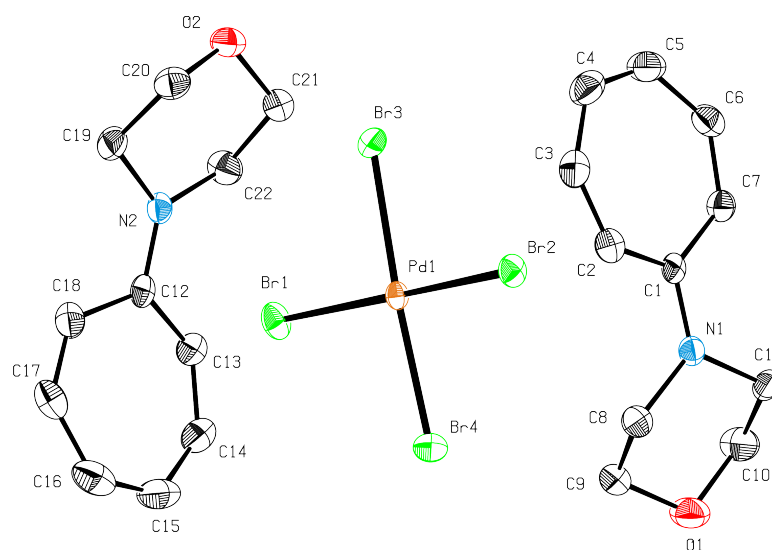
Bemerkenswert ist folgende Beobachtung, welche bei der Optimierung der Reaktionsbedingungen von **A** bzw. **B** mit Pyridinverbindungen und Imidazolen gemacht wurde: Bei einem größeren Überschuss als 8 Moläquivalenten an *N*-Donor wird der CHT-Ligand in organischen LM unter Bildung von Heptafulvalen und bei Anwesenheit von Luft und Feuchtigkeit unter Bildung von Tropon abgespalten. Setzt man die *N*-Donoren (Pyridinderivate, Imidazole) direkt als LM ein, so erhält man ölige und nicht deutlich charakterisierbare Verbindungen. Im Falle von *N*-Methylimidazol als LM (**Abbildung 27**) wurde die Abspaltung des CHT-Liganden bei höheren *N*-Donormengen durch eine Einkristallanalyse verdeutlicht. Ein ähnliches Verhalten unter Abspaltung des CHT-Liganden wird auch bei der Umsetzung von CHT-Komplexen mit überschüssigem Phosphan bei phosphansubstituierten CHT-Komplexen beobachtet.<sup>[43]</sup>



**Abbildung 27.** Festkörperstruktur bei Verwendung von *N*-Methylimidazol als Lösungsmittel.

### 3.1.3 Gegenüber Morpholin

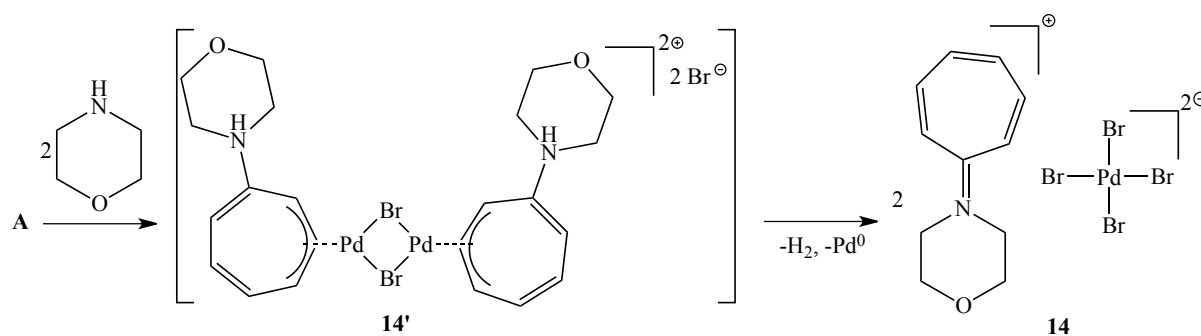
Palladium-CHT-Komplexe werden vorher als effiziente Katalysatoren in *Hartwig-Buchwald* Kupplungsreaktionen von Arylhalogeniden mit Morpholin verwendet.<sup>[23]</sup> Um weitere Informationen über den Reaktionsmechanismus dieses Prozesses zu erhalten, wurde **A** mit Morpholin unter den gleichen Bedingungen wie bei der Reaktion mit Pyridinderivaten oder Imidazolen umgesetzt. Daraus resultiert ein braunes in H<sub>2</sub>O unlösliches Produkt neben kolloidalem Palladium (**Schema 27**).



**Abbildung 28.** ORTEP-Präsentation des Kations **14** im Festkörper. Thermische Ellipsoide liegen mit einer Wahrscheinlichkeit von 50% vor. Die Wasserstoffatome und Lösungsmittelmoleküle wurden zugunsten der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungsabstände (Å) und Winkel (°): Br1–Pd1 2.4297(4), Br2–Pd1 2.4404(4), Br3–Pd1 2.4413(4), Br4–Pd1 2.4454(4), N1–C1 1.338(4), N1–C11 1.477(4), N1–C8 1.484(4), O1–C10 1.429(4), O1–C9 1.434(4), C8–C9 1.507(5), C10–C11 1.498(5), C7–C1 1.428(4), C1–C2 1.444(4), C2–C3 1.356(5), C3–C4 1.409(5), C4–C5 1.415(5), C6–C7 1.358(5), C1–N1–C11 125.5(3), C1–N1–C8 124.2(2), C8–N1–C11 110.3(2), C10–O1–C9 109.5(3), N1–C8–C9 109.6(3), O1–C9–C8 112.0(3), O1–C10–C11 111.1(3), N1–C11–C10 110.8(3), N1–C1–C7 119.5(3), N1–C1–C2 118.1(3), C7–C1–C2 122.2(3), C3–C2–C1 130.2(3), C2–C3–C4 131.4(3), C5–C4–C3 126.5(3), C4–C5–C6 127.2(3), C7–C6–C5 131.4(3), C6–C7–C1 129.7(3).



Nach Abtrennung des braunen Reaktionsproduktes vom kolloidalen Pd konnten davon aus DCM Kristalle für eine Röntgenstrukturanalyse erhalten werden, deren Ergebnis in der **Abbildung 28** zu sehen ist. Sie zeigt die Bildung eines Salzes bestehend aus quadratisch-planarem Tetrabromopalladium(II)-Anion und einem planaren Tropyldenimmonium-Kation. Ein möglicher Reaktionsweg für die Bildung dieses Salzes wird im **Schema 27** dargestellt.



**Schema 27.** Reaktion des CHT-Komplexes **A** mit Morpholin über ein mögliches Zwischenprodukt **14'**.

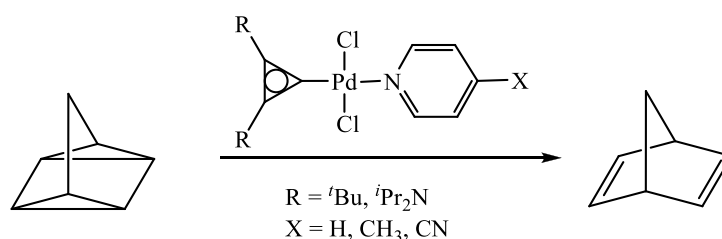
Möglicherweise greift das Morpholin wie bei Reaktionen von 3,5-Lutidin und 3-Chlorpyridin mit **A** zunächst am CHT-Liganden an, um einen morpholinsubstituierten instabilen zweiker-nigen Intermediatkomplex **14'** zu bilden. Im nächsten Schritt zerlegt sich in einer noch unbe-kannten Reaktionsfolge dieser intermediäre Komplex in **14** unter Abspaltung  $\text{Pd}^0$  und Was-serstoff. Ob die Entstehung des  $\text{Pd}^0$  bei der Katalyse von C-N-Kupplungsreaktionen durch CHT-Pd-Komplexe eine Rolle spielt, wird im Kapitel 4 diskutiert. Tropyldenimmonium-Kationen ähnlich wie **14** entstehen aus Additionsprodukten von sekundären Aminen mit Tro-pylium-Salzen durch Bromierung oder Hydrid-Abstraktion.<sup>[56]</sup>

Reaktionen von anderen Aminen mit **A** führten zur Zersetzung oder nicht charakterisierbaren Verbindungen. Unter diesen Aminen sind Dimethylformamid und Trimethylamin zu nennen. Die Reaktion von DMF mit **A** ergab lediglich Tropon, während die Reaktion von  $\text{NMe}_3$  mit **A** ein nicht identifizierbares und unlösliches Produkt lieferte.

## 4 Katalyse

### 4.1 Grundlagen

Im Laufe des letzten Jahrzehnten nahm die Bedeutung der carbocyclischen Carbenkomplexe sowohl mit der Entwicklung und Anwendung von Indenyliden-Rutheniumkomplexe<sup>[66]</sup> als auch von Palladiumcarbenkomplexen<sup>[43]</sup> in homogener Katalyse zu. Davor lag das Interesse der Erforschung carbocyclischer Carbenkomplexe eher in deren Synthese, Struktur und Reaktivität.

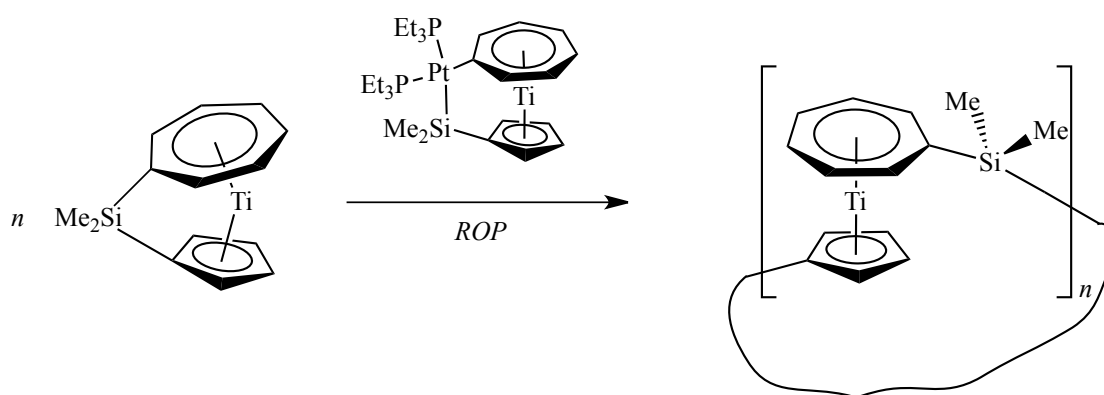


**Schema 28.** Isomerisierung von Quadricyclan zu Norbornadien durch Einsatz von Cyclopropenyliden-Palladium-Katalysatoren.

*Yoshida et. al.* berichtete von der ersten katalytischen Anwendung eines carbocyclischen Carbenkomplexes im Jahre 1988.<sup>[48]</sup> Cyclopropenyliden-Palladiumkomplexe zeigten hierbei bei der Valenzisomerisierung von Quadricyclan zu Norbornadien (**Schema 28**) eine ähnliche katalytische Aktivität wie der Referenzkatalysator Di- $\mu$ -chloro-bis(norbornadien)-dirhodium(I), mit dem Vorteil, dass der Pd-Katalysator nicht luftempfindlich ist.

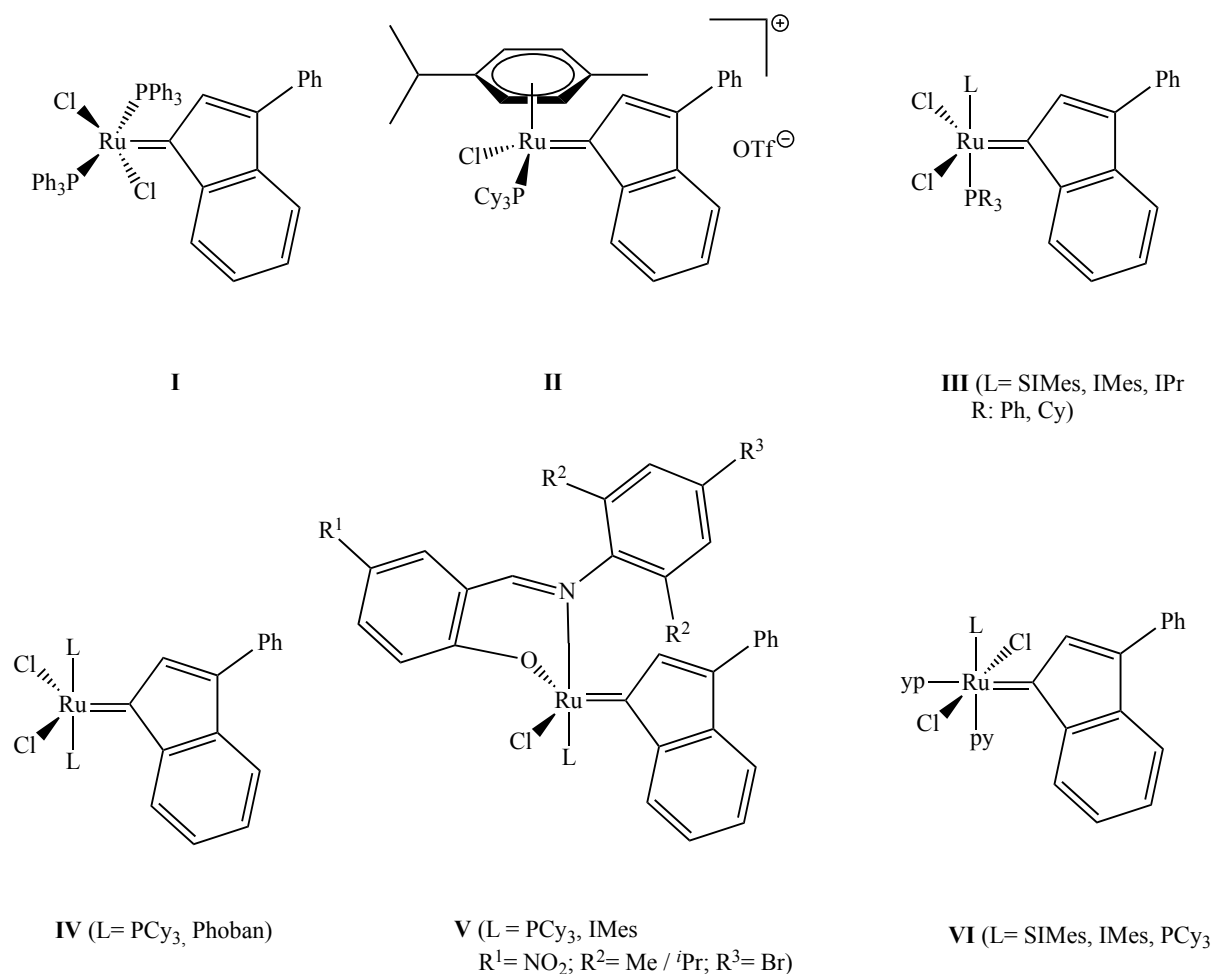
Der Katalysator wird durch Dissoziation des schwach koordinierenden Pyridinliganden aktiviert, dies zeigen detaillierte mechanistische Untersuchungen.<sup>[48]</sup> Auf die Kinetik des Katalysezyklus wirkt der Einfluss der elektronischen Verhältnisse am Carbenliganden, die sich durch die unterschiedlichen Reste ( $R = \text{iPr}_2\text{N}$  bzw.  $\text{tBu}$ ) am Cyclopropenyliden-Ring ergeben und die  $\sigma$ -Donorstärke des schwach koordinierenden Pyridinderivats. Interessant ist, dass das von *Organ et al.* erfundene sehr ähnliche PEPPSI-Konzept weit größere Aufmerksamkeit erhalten hat (PEPPSI = *pyridine-enhanced precatalyst preparation, stabilization and initiation*).<sup>[5,67-68]</sup>

Zur regioselektiven Aktivierung der Si-C-Bindung in siliziumverbrückten ansa-Cycloheptatrienyl-Cyclopentadienylkomplexen wurde 2005 von *Tamm et al.* ein bisher einzigartiges System vorgestellt.<sup>[36]</sup> Der Vollständigkeit halber sei hier das Konzept erwähnt, dass es sich hier um einen Grenzfall eines carbocyclischen Carbens handelt und die Koordination des siebengliedrigen Rings als Metallocen im Vordergrund steht. Das bei der Reaktion von  $\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3$  mit [1]Silatroticenophan entstehende [2]Platinassilatroticenophan dient als *single-source* Katalysator für die ringöffnende Polymerisation (ROP) der ursprünglichen, hochgespannten Vorstufe.



**Schema 29.** Darstellung von [1]Silatroticenophan durch eine Platin-katalysierte ringöffnende Polymerisation.

$^1\text{H}$ - und  $^{29}\text{Si}$ -NMR-spektroskopische Untersuchungen der Reaktionsprodukte der Polymerisation bestätigen die Bildung eines regioregulären, ringförmigen Polymeren, die laut MALDI-TOF-massenspektrometrischen Untersuchungen aus 5 bis 23 Monomer-Einheiten bestehen.<sup>[36]</sup> Auch für Vanadiumanalogue Verbindungen wurde eine analoge Reaktivität vorgeschlagen. Eine Familie von neuartigen Metathese-Katalysatoren geht auf die Stammverbindung Ruthenium-3-phenyliden-1-ylidenkomplex **I** zurück.<sup>[69]</sup> Diese Verbindung wurde ursprünglich fälschlicherweise als Allenylidenspezies beschrieben.<sup>[66]</sup> Das carbocyclische Carben fungiert eindeutig als reaktiver Ligand und nicht als Zuschauerligand bzw. Steuerligand. Die Vorteile dieses Konzeptes sind ein einfacher synthetischer Zugang, eine erhöhte Aktivität bei gleichzeitig verbesserter Stabilität und eine höhere Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen. Somit sind die Vertreter **II** bis **VI** eine wertvolle Ergänzung der alkylidenbasierten *Grubbs*- und *Schrock*-Katalysatoren.

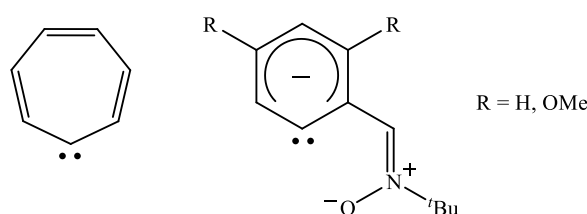


**Abbildung 29.** Katalysatorarten **II** bis **VI**, die von der Indenyliden-Ru-Stammverbindung **I** abgeleitet sind.

Diese Katalysatoren umfassen einen breiten Anwendungsbereich sowie Polymerisationsreaktionen (*ring-opening metathesis polymerization*, ROMP; *atom-transfer radical polymerization*, ATRP), Ringschlussreaktionen (*ring closing metathesis*, RCM) und Olefin-Kreuz-Metathesen.<sup>[36]</sup> Auch in nukleophilen Additionen und in der Hydrosilylierung von Alkinen sind diese Indenyliden-Ru-Komplexe katalytisch aktiv.<sup>[70-73]</sup>

Die Synthese und erstmalige Anwendung des einfachen, carbocyclischen Carbens Cycloheptatrienyliden (CHT) als Katalysatorliganden in entsprechenden Palladiumkomplexen am Beispiel von C-C-Kupplungsreaktionen erfolgte in unserer Arbeitsgruppe im Jahre 2006 und erweckte die Aufmerksamkeit für dieses Ligandenkonzept.<sup>[22]</sup> Die ermittelten katalytischen Aktivitäten waren vergleichbar mit den der NHC-basierten Standardsystemen und in einigen Fällen sogar höher als diese. In zahlreichen Varianten der *Heck*- und *Suzuki*-Kupplung wur-

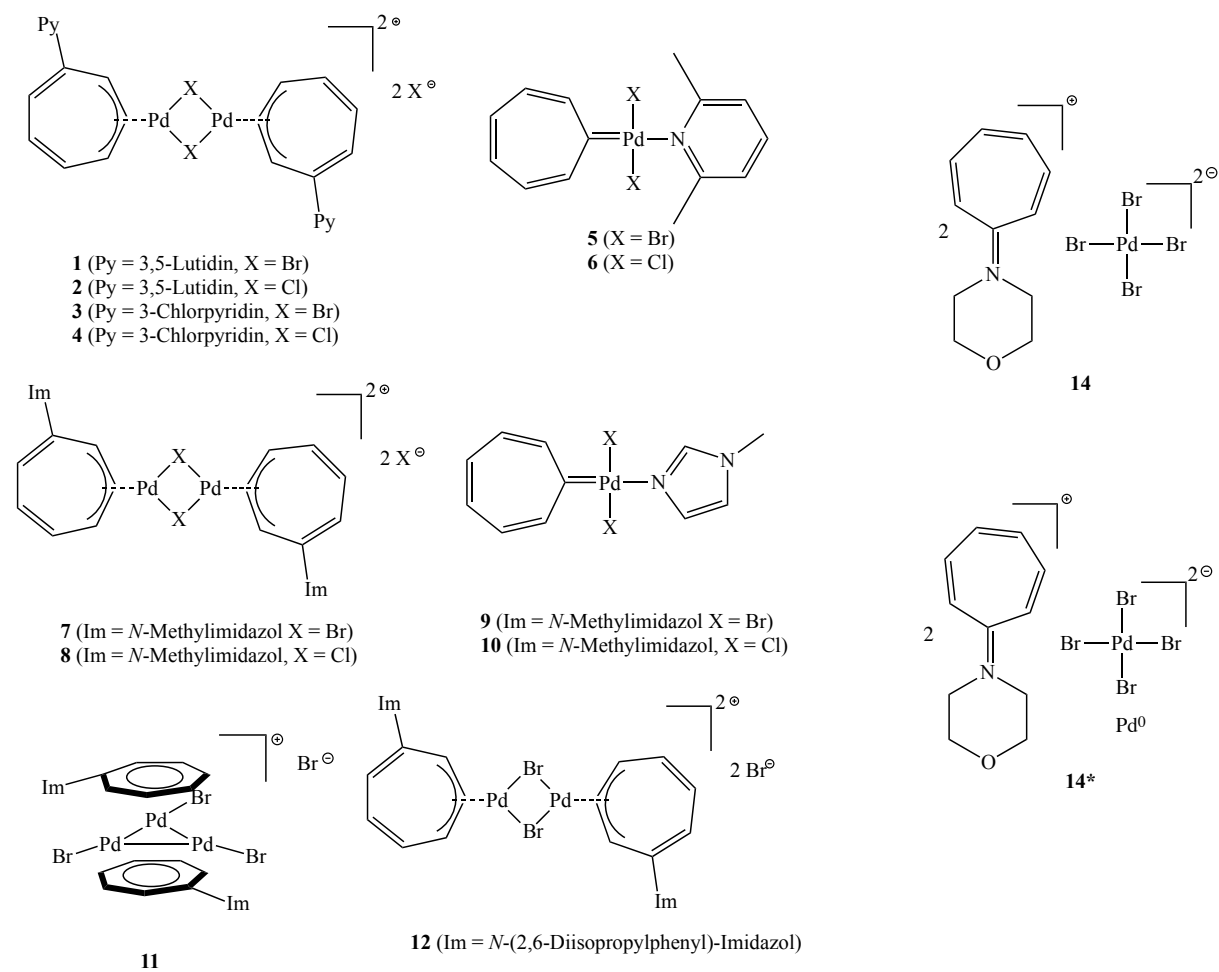
den mit dem Komplex *cis*-(CHT)(PPh<sub>3</sub>)PdCl<sub>2</sub> gute Ergebnisse erzielt. Beispielhaft erfolgte die quantitative Umsetzung von *p*-Bromacetophenon mit *n*-Butylacrylat zum C-C-Kupplungsprodukt bei 145 °C bei einem Einsatz von 10<sup>-4</sup> Mol-% dieses molekular definierten Katalysators. Weiterhin erfolgte die Darstellung von Biphenyl auch quantitativ. Hierzu wurden Brombenzol und Phenylboronsäure bei 130 °C mit von 10<sup>-3</sup> Mol-% des Palladium-Katalysators umgesetzt. Sowohl in der *Heck*- als auch in der *Suzuki-Miyaura*-Kupplung wies das CHT-System keine Induktionsperiode auf.



**Abbildung 30.** Carbocyclische Carbenliganden, die in C-C-Kupplungsreaktionen eingesetzt werden: CHT (links)<sup>[22]</sup> und das bidentate, anionische Sechsringsystem von Yao<sup>[74]</sup> et al. (rechts).

Yao et al.<sup>[74]</sup> berichtete kurz darauf nochmals über höhere Aktivitäten in der *Heck*-Reaktion mit Bromaromaten in Anwesenheit von Palladiumkatalysatoren, welche durch von aromatischen Nitronen abgeleiteten carbocyclischen Carbenen stabilisiert werden (**Abbildung 30**). Als ein bemerkenswertes Beispiel sei hier die Kupplung von Styrol mit dem elektronenreichen, desaktivierten Substrat *p*-Bromanisol erwähnt, weil diese trotz sehr niedriger Katalysatorkonzentrationen von 8×10<sup>-5</sup> Mol-% eine gute Ausbeute und hohe Umwandlungsraten von 9×10<sup>5</sup> lieferte. Dieses Ergebnis ist mit dem CHT-System nicht direkt vergleichbar, da als Substrat Styrol anstelle von *n*-Butylacrylat eingesetzt wurde. Außerdem wurden höhere Reaktionstemperaturen (bis 160 °C) und deutlich längere Reaktionszeiten (bis zu 169 h) eingestellt. Ein systematischer Vergleich der Ergebnisse der Kupplungsreaktionen von Yao et al. mit CHT-Systemen<sup>[22]</sup> ist ebenfalls nicht möglich, weil nicht alle Reaktionen einheitlich durchgeführt wurden. Auffallend ist der Einbruch der Aktivität, der bei der Umsetzung mit Chloraromaten beobachtet wird.<sup>[74]</sup>

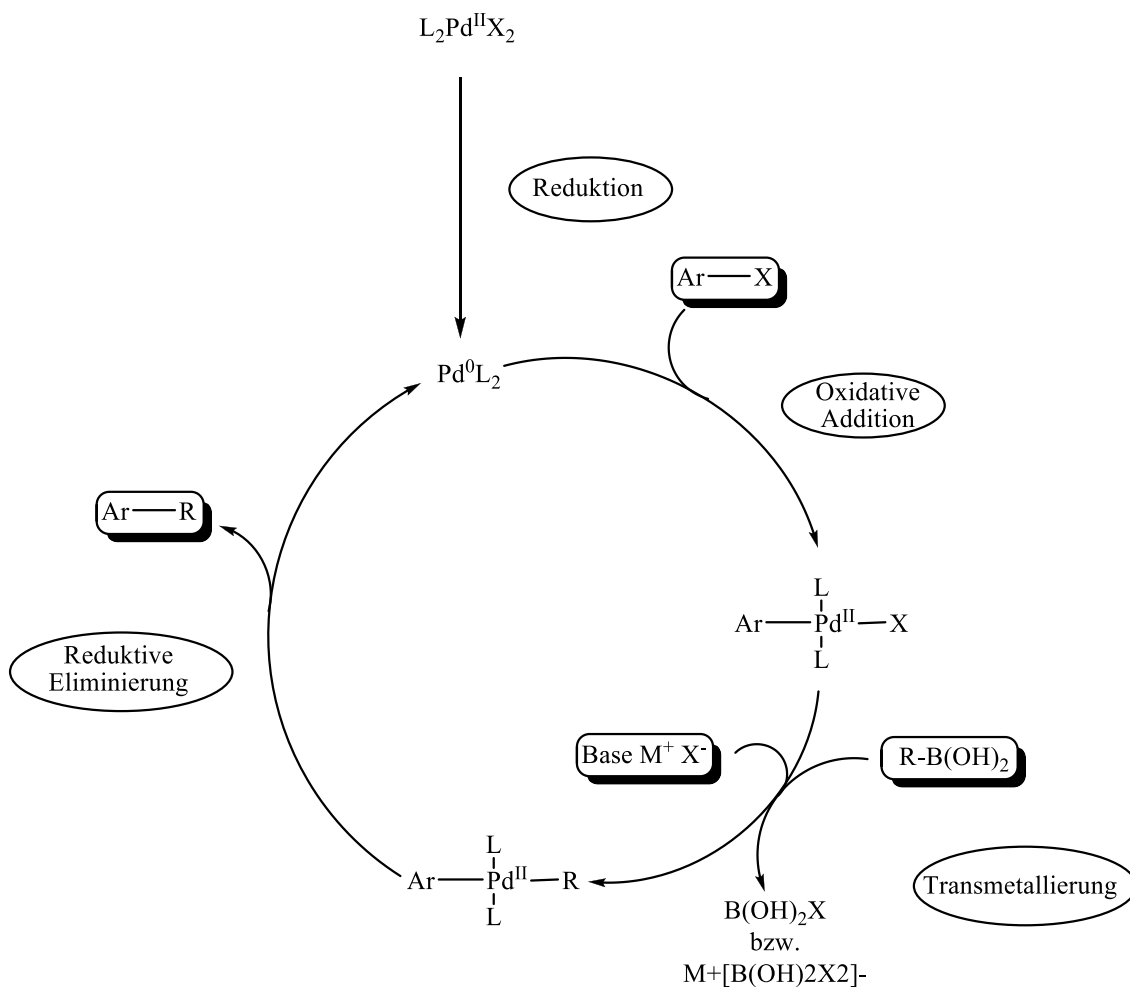
In den folgenden Kapiteln wird der Einsatz weiterer Palladiumkomplexe carbocyclischer Carbene in der homogenen Katalyse sowie ihre erste Anwendung als wasserlösliche Katalysatoren beschrieben. Die dabei eingesetzten Komplexverbindungen sind in der **Abbildung 31** zusammengefasst.



**Abbildung 31.** Die im Rahmen dieser Arbeit in verschiedenen Kupplungsreaktionen getesteten CHT- und Cycloheptatrienyl-Pd-Komplexe.

## 4.2 Suzuki-Miyaura-Kupplung

Folgende C-C-Kupplungsreaktionen wurden nach ihren Entdeckern *Suzuki* und *Miyaura* benannt, welche eine direkte Kupplung zwischen Arylhalogeniden und Boronsäuren durch Pd-Katalysatoren ermöglichen.<sup>[75-77]</sup> Ein vereinfachter und allgemein anerkannter Reaktionsmechanismus dieser Kupplungsreaktionen wird in der **Abbildung 32** abgebildet. Mittels *Suzuki-Miyaura*-Kupplungsreaktionen sind Biphenyl-Strukturen leichter zugänglich als mittels Methoden organischer Synthesechemie, welche beispielsweise in vielen Naturstoffen und Flüssigkristallen zu finden sind.

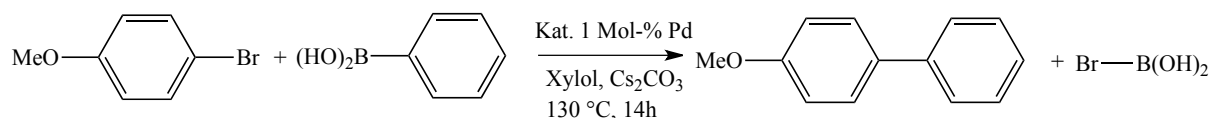


**Abbildung 32.** Schematische Darstellung der *Suzuki-Miyaura*-Reaktion.<sup>[77]</sup>

Nachdem das Potenzial der CHT- und CPY-Pd-Komplexe in *Suzuki-Miyaura*- und C-N-Kupplungsreaktionen<sup>[22-24]</sup> entdeckt worden war, war es vom großen Interesse, diese Systeme weiter zu entwickeln. Die im Rahmen dieser Dissertation synthetisierten wasserlöslichen Pd-Allylkomplexe und die ersten CHT-Pd-PEPPSI-Komplexe (**Abbildung 31**) wurden in *Suzuki-Miyaura*-Kupplungsreaktionen getestet. (Molmengenverhältnisse für C-C-Kupplungsreaktionen in dieser Arbeit; Phenylboronsäure : Halogenaromat : Base = 1.2 : 1 : 1.5)

Bei der Reaktion von *p*-Bromanisol mit Phenylboronsäure bei gegebenen Reaktionsbedingungen wurde ein Katalysator-Screening durchgeführt (**Tabelle 4**). Unter diesen Reaktionsbedingungen, die zum direkten Vergleich aus den Arbeiten unserer Forschungsgruppe<sup>[22]</sup> entnommen worden sind, lieferte der dreikernige Pd-Sandwichkomplex **11** die beste Ausbeute mit 58% gefolgt von dem 3-chlorpyridinsubstituierten Pd-Allylkomplex **3**.

**Tabelle 4.** Katalysator-Screening in Xylol.



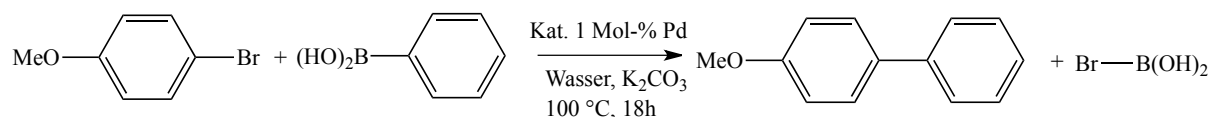
Nr.	Kat.	Ausbeute [%] <sup>a</sup>
1	<b>1</b>	38
2	<b>2</b>	32
3	<b>3</b>	55
4	<b>4</b>	50
5	<b>5</b>	30
6	<b>6</b>	32
7	<b>7</b>	33
8	<b>8</b>	31
9	<b>9</b>	46
10	<b>10</b>	42
11	<b>11</b>	58
12	<b>12</b>	44

<sup>a</sup> GC-Ausbeute mit Mesitylen als internem Standard



Dasselbe Screening-Experiment wurde für wasserlösliche Komplexe in Wasser durchgeführt (**Tabelle 5**). Auch bei diesen Untersuchungen stellte sich heraus, dass der Tripalladium Komplex **11** die beste Ausbeute aufweist, wiederum gefolgt von dem Allylkomplex **3**.

**Tabelle 5.** Katalysator-Screening für wasserlösliche Komplexe.



Nr.	Kat.	Ausbeute [%] <sup>a</sup>
1	<b>1</b>	29
2	<b>2</b>	23
3	<b>3</b>	34
4	<b>4</b>	30
5	<b>7</b>	29
6	<b>8</b>	30
7	<b>11</b>	45

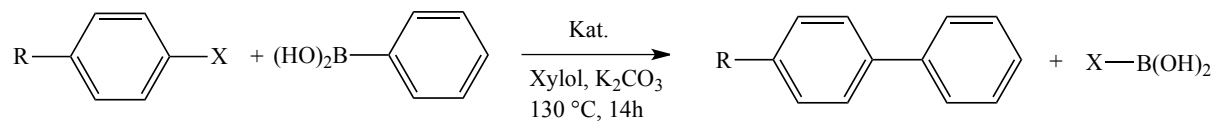
<sup>a</sup> GC-Ausbeuten mit Mesitylen als internem Standard

Unter Erweiterung des in der **Tabelle 4** dargestellten Screening-Experimentes wurden auch die Substrate, die Katalysatorkonzentration und die Base variiert (**Tabelle 6**). Bei der Umsetzung von Brombenzol nehmen mit abnehmender Katalysatorkonzentration auch die Ausbeuten deutlich ab. Dies war auch mit dem in der Literatur beschriebenen CHT-Pd-Katalysator **C** (**Tabelle 6**, Nr. 2 und 6) beobachtet worden.<sup>[22]</sup> Daher wurde für das elektronenreiche, desaktivierte Substrat *p*-Bromanisol eine höhere Katalysatorkonzentration (0.01 Mol-% Pd, **Tabelle 6**, Nr. 9, 11, 12) verwendet. Auch bei dieser Konzentration bleiben die Ausbeuten unter 50%. Erst die Verwendung einer Katalysatorkonzentration von 1 Mol-%Pd reicht aus, um *p*-Bromanisol mit Phenylboronsäure zu 58% zu *p*-Methoxybiphenyl umzusetzen (**Tabelle 6**, Nr. 19).

Die Umsetzung von Brombenzol bei einer Katalysatorkonzentration von 1 Mol-% Pd liefert eine relativ bessere Ausbeute mit 72% (**Tabelle 6**, Nr. 17). Die Experimente mit dem desaktivierten Chlorbenzol liefern sowohl bei geringen als auch bei höheren Katalysatorkonzentrationen schlechte Ausbeuten (**Tabelle 6**, Nr. 13 bis 16 und 18). Die Versuche Nr. **3**, **4** sowie **7**, **8** und **11** in der **Tabelle 6** zeigen erstmals, dass CHT-Pd-Komplexe auch phosphanfrei kataly-

tisch aktiv sind- ebenso wie der literaturbekannte CHT-Pd-Komplex **C**, wenn auch mit geringeren Ausbeuten.

**Tabelle 6.** Vergleich der katalytischen Aktivitäten von **3**, **6**, **7**, **10** und **11** mit **C** in der *Suzuki-Miyaura*-Kupplung.



Nr.	R	X	Kat.	Mol-% Pd	Ausbeute [%]
1	H	Br	<b>11</b>	10 <sup>-3</sup>	63
2 <sup>a</sup>	H	Br	<b>C</b>	10 <sup>-3</sup>	100
3	H	Br	<b>6</b>	10 <sup>-3</sup>	54
4	H	Br	<b>10</b>	10 <sup>-3</sup>	52
5	H	Br	<b>11</b>	10 <sup>-4</sup>	49
6 <sup>a</sup>	H	Br	<b>C</b>	10 <sup>-4</sup>	89
7	H	Br	<b>6</b>	10 <sup>-4</sup>	41
8	H	Br	<b>10</b>	10 <sup>-4</sup>	39
9	OCH <sub>3</sub>	Br	<b>11</b>	0.01	41
10 <sup>a</sup>	OCH <sub>3</sub>	Br	<b>C</b>	0.01	43
11	OCH <sub>3</sub>	Br	<b>6</b>	0.01	40
12	OCH <sub>3</sub>	Br	<b>10</b>	0.01	38
13	H	Cl <sup>b</sup>	<b>11</b>	0.01	21
14	H	Cl <sup>b</sup>	<b>9</b>	0.01	15
15	H	Cl <sup>b</sup>	<b>3</b>	0.01	12
16	H	Cl <sup>b</sup>	<b>7</b>	0.01	11
17	H	Br	<b>11</b>	1	72
18	H	Cl <sup>b</sup>	<b>11</b>	1	23
19	OCH <sub>3</sub>	Br <sup>b</sup>	<b>11</b>	1	58

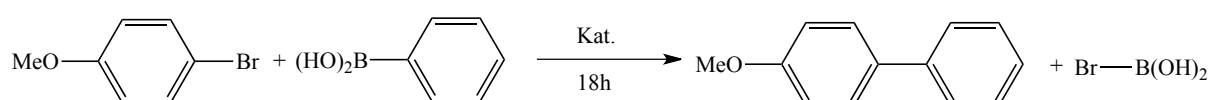
<sup>a</sup> Literatur [22]

<sup>b</sup> Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> als Base

GC-Ausbeuten für Biphenyl mit Nonan als internem Standard

Unter Einbeziehung vorheriger Experimente wurden bei den in der **Tabelle 7** dargestellten Untersuchungen Base, Katalysatorkonzentration, Temperatur und Lösungsmittel variiert, um das katalytische System für den wasserlöslichen Komplex **11** und für die DCM-löslichen Komplexe **9** und **12** weiterhin zu optimieren. Der wasserlösliche Komplex **11** zeigt erst eine höhere Aktivität (72%), wenn eine stärkere Base wie NaOH verwendet wird. Die Katalysatoren **9** und **12** weisen nur geringfügige Unterschiede in ihren katalytischen Aktivitäten in DCM bei 50 °C und in THF bei 65 °C auf, wobei auch in diesem Fall eine stärkere Base sowie NaO<sup>t</sup>Bu oder NaOH erforderlich ist.

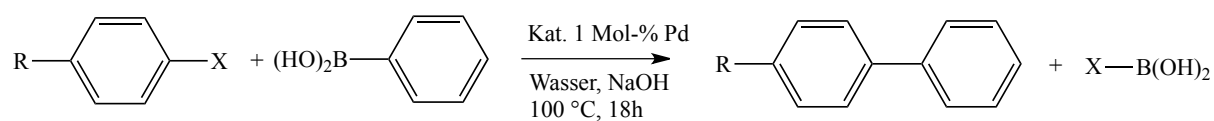
**Tabelle 7.** Vergleich der katalytischen Aktivitäten von **11**, **9** und **12** unter Variation von Base, LM und Katalysatorkonzentration.



Nr.	T [°C]	Kat.	Base	LM	Mol-% Pd	Ausbeute [%]
1	100	<b>11</b>	NaOAc	Wasser	0.1	14
2	100	<b>11</b>	NaOAc	Wasser	1	25
3	100	<b>11</b>	NaOH	Wasser	1	72
4	100	<b>11</b>	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Wasser	1	45
5	100	<b>11</b>	Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Wasser	1	44
6	65	<b>9</b>	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	THF	1	36
7	65	<b>9</b>	NaO <sup>t</sup> Bu	THF	0.1	50
8	65	<b>9</b>	NaO <sup>t</sup> Bu	THF	1	64
9	65	<b>9</b>	NaOH	THF	1	58
10	50	<b>9</b>	NaO <sup>t</sup> Bu	DCM	1	60
11	50	<b>12</b>	NaO <sup>t</sup> Bu	DCM	1	64

Nach Auswertung der Ergebnisse der Reaktionen mit variierenden Reaktionsparametern (Tabellen 4-7) kann ein optimales katalytisches System für die wasserlöslichen Pd-Katalysatoren mit dem Tripalladium Sandwich-Komplex **11** vorgestellt werden. Dieses Katalysatorsystem liefert bei einer Katalysatorkonzentration von 1 Mol-% Pd, 100 °C und bei der Verwendung von NaOH als Base in Wasser mit Brombenzol als Substrat im Vergleich mit anderen Katalysatoren die besten Ergebnisse (**Tabelle 8**, Nr. 1, 3, 5 und 7). Der Einsatz von NaOAc, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> als Base reicht auch bei einer Katalysatorkonzentration von 1 Mol-% nicht aus, um höhere Ausbeuten zu erhalten (**Tabelle 7**, Nr. 2, 4 und 5).

Auch im Falle von *p*-Bromanisol (**Tabelle 8**, Nr. 9) und *p*-Bromacetophenon (**Tabelle 8**, Nr. 14) beobachtet man, dass der Komplex **11** deutlich höhere Aktivitäten zeigt. Insgesamt fallen die Unterschiede zwischen den Komplexen **3** und **7** eher gering aus, was mit der geringen Einflussmöglichkeit der Substituenten auf die Umgebung des Metallzentrums während der katalytischen Schlüsselschritte zusammenhängen könnte. Analoge Umsetzungen mit deaktivierten Chloraromaten bedürfen noch weiterer Optimierungen. Erste wasserlösliche Cycloheptatrienyl-Pd-Komplexe wurden somit erstmals in einer C-C-Kupplungsreaktion und in Wasser als LM getestet. Das neue katalytische System mit diesen Liganden leistet einen neuen erfolgreichen Beitrag zu *Green Chemistry* mit einem weiteren Potential an Optimierungsbedarf.

**Tabelle 8.** Vergleich der katalytischen Aktivitäten wasserlöslicher Cycloheptatrienyl-Pd-Komplexe.

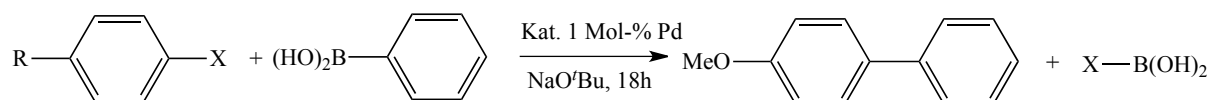
Nr.	R	X	Kat.	Ausbeute [%]
1	H	Br	<b>11</b>	83
2	H	Cl	<b>11</b>	24
3	H	Br	<b>3</b>	63
4	H	Cl	<b>3</b>	14
5	H	Br	<b>7</b>	65
6	H	Cl	<b>7</b>	18
7	H	Br	<b>1</b>	45
8	H	Cl	<b>1</b>	11
9	OCH <sub>3</sub>	Br	<b>11</b>	62
10	OCH <sub>3</sub>	Cl	<b>11</b>	36
11	OCH <sub>3</sub>	Br	<b>3</b>	42
12	OCH <sub>3</sub>	Br	<b>7</b>	47
13	OCH <sub>3</sub>	Br	<b>1</b>	34
14	C(O)CH <sub>3</sub>	Br	<b>11</b>	73*
15	C(O)CH <sub>3</sub>	Cl	<b>11</b>	27*
16	C(O)CH <sub>3</sub>	Br	<b>3</b>	40*
17	C(O)CH <sub>3</sub>	Br	<b>7</b>	41*
18	C(O)CH <sub>3</sub>	Br	<b>1</b>	32*

\* Isolierte Ausbeuten

Mit der Optimierung verschiedener Reaktionsparameter wurde abschließend katalytische Aktivitäten der nicht-wasserlöslichen Komplexe **5**, **9**, **12** unter Variation der Substrate, Lösungsmittel und Temperatur überprüft (**Tabelle 9**). Reaktionen mit Brombenzol in DCM ergeben in Anwesenheit des Komplexes **12** die beste Ausbeute mit 73%, gefolgt vom Komplex **9** mit einer Ausbeute von 65%. Umsetzungen mit *p*-Bromanisol mit diesen Komplexen weisen keine signifikanten Unterschiede bezüglich ihrer Ausbeuten sowohl in DCM bei 50 °C als auch in THF bei 65 °C auf (**Tabelle 9**, Nr. 5, 6, 7 und 8). Die Komplexe **9** und **12** zeigen auch nahezu gleiche katalytische Aktivitäten in DCM oder THF bei der Umsetzung von

*p*-Bromacetophenon mit Phenylboronsäure (**Tabelle 9**, Nr. 9, 10, 11 und 12). Bei gleichen Reaktionsbedingungen unterscheiden sich Ausbeuten der Umsetzungen von *p*-Bromanisol und *p*-Bromacetophenon nur geringfügig.

**Tabelle 9.** Vergleich der katalytischen Aktivitäten verschiedener nicht-wasserlöslicher Siebenringkomplexe.

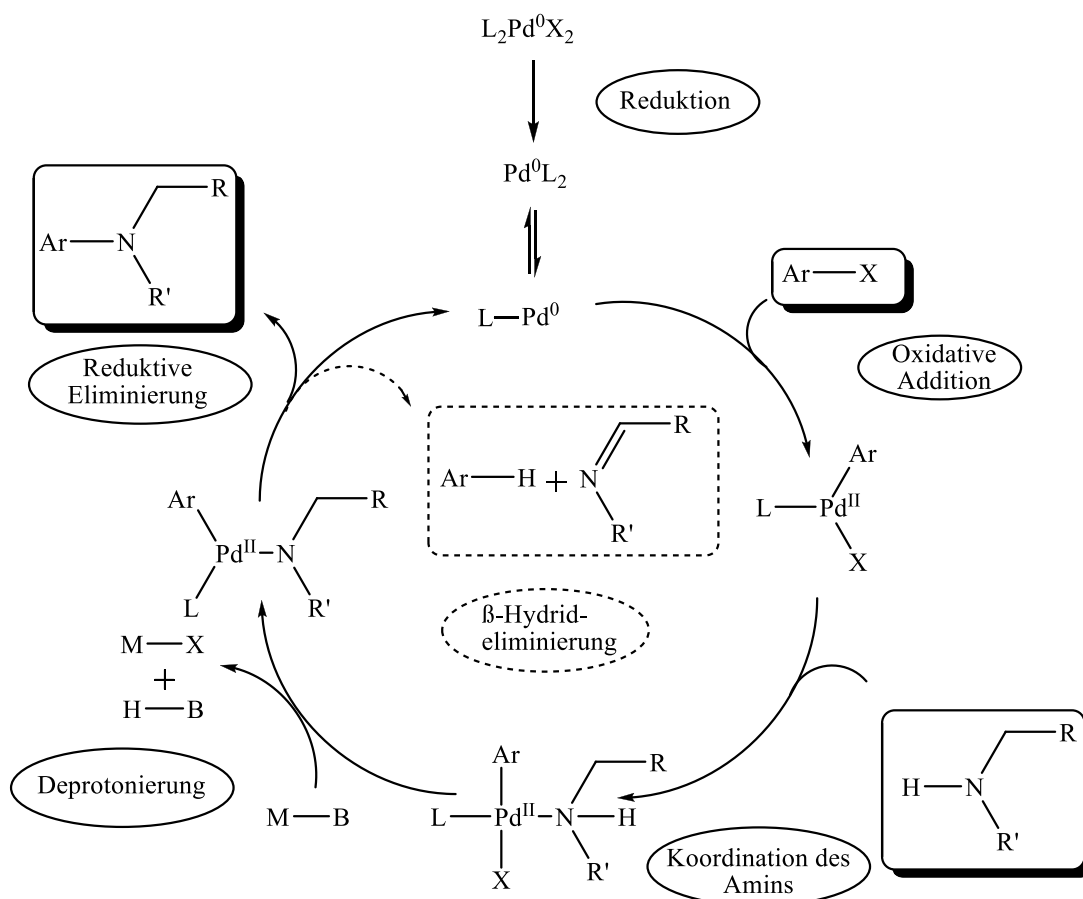


Nr.	R	X	Kat.	T [°C]	LM	Ausbeute [%]
1	H	Br	<b>5</b>	50	DCM	57
2	H	Br	<b>9</b>	50	DCM	65
3	H	Br	<b>12</b>	50	DCM	73
4	H	Cl	<b>9</b>	50	DCM	14
5	OCH <sub>3</sub>	Br	<b>9</b>	50	DCM	42
6	OCH <sub>3</sub>	Br	<b>12</b>	50	DCM	43
7	OCH <sub>3</sub>	Br	<b>9</b>	65	THF	45
8	OCH <sub>3</sub>	Br	<b>13</b>	65	THF	54
9	C(O)CH <sub>3</sub>	Br	<b>9</b>	50	DCM	46*
10	C(O)CH <sub>3</sub>	Br	<b>9</b>	65	THF	51*
11	C(O)CH <sub>3</sub>	Br	<b>12</b>	50	DCM	46*
12	C(O)CH <sub>3</sub>	Br	<b>12</b>	65	THF	53*
13	C(O)CH <sub>3</sub>	Cl	<b>9</b>	65	THF	15*
14	C(O)CH <sub>3</sub>	Cl	<b>12</b>	65	THF	19*

\* Isolierte Ausbeuten

### 4.3 Hartwig-Buchwald-Aminierung

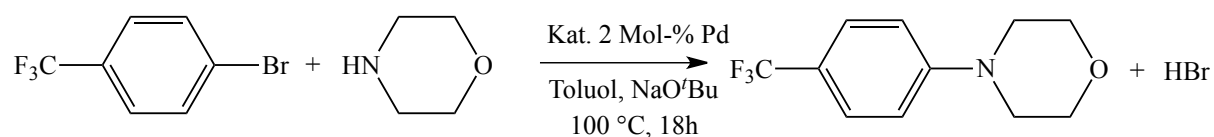
Die direkte Aminierung von Aromaten durch Pd-Katalysatoren wurde von *Hartwig*<sup>[78]</sup> und *Buchwald*<sup>[79]</sup> entdeckt. Diese Methode bietet einen leichteren Zugang zu einer Vielzahl bedeutender Produkte sowohl im Labor- als auch im industriellen Maßstab. Der allgemeingültige Reaktionsmechanismus der C-N-Kupplungsreaktionen unterscheiden sich von *Suzuki-Miyaura*-Reaktionen durch oxidative Addition des Halogenaromaten an eine nur einfach koordinierte Pd(0)-Spezies. (Molmengenverhältnisse für C-N-Kupplungsreaktionen in dieser Arbeit; Morpholin : Halogenaromat : Base = 1.2 : 1 : 1.4.)



**Abbildung 33.** Schematische Darstellung der *Hartwig-Buchwald*-Aminierung.

Mit der Reaktion zwischen *p*-Brombenzotrifluorid und Morpholin bei gegebenen Reaktionsbedingungen, welche zwecks direkten Vergleichs aus der Literatur<sup>[23]</sup> entnommen wurden, wurde ein Katalysator-Screening durchgeführt (**Tabelle 10**). Für die Kupplung des elektronenarmen, stark aktivierten Substrats *p*-Brombenzotrifluorid zeigen die cycloheptatrienylbasierte Katalysatoren **3**, **7** und **11** bei einer Temperatur von 100 °C eine deutlich bessere Aktivität als die CHT-Komplexe **5** und **9**.

**Tabelle 10.** Katalysator-Screening in Toluol.



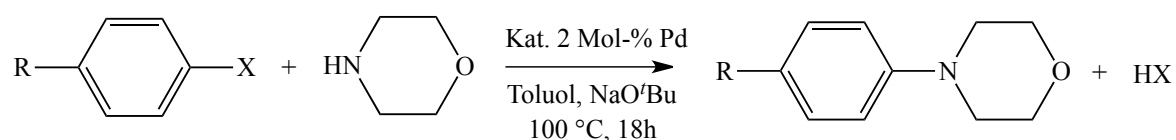
Nr.	Kat.	Ausbeute [%] <sup>#</sup>
1	<b>11</b>	87
2	<b>1</b>	66
3	<b>3</b>	70
4	<b>7</b>	79
5	<b>9</b>	53
6	<b>5</b>	46
7	<b>14/14*</b>	12/38

<sup>#</sup> Isolierte Ausbeuten



Aufbauend auf diesen Erkenntnissen wurde der Aktivierungsgrad der Arylhalogenide für verschiedene Katalysatorsysteme variiert (**Tabelle 11**). Dabei wurden auch die von *Schneider* et al. und *Taubmann* et al. veröffentlichte Ergebnisse für Komplexe **C**, **D** und **E** (**Schema 18**, Seite 27) in die Untersuchungen miteinbezogen.<sup>[23,34]</sup>

**Tabelle 11.** C-N-Kupplung unter Variation verschiedener Reaktionsparameter.



Nr.	Kat.	R	X	Ausbeute [%] <sup>#</sup>
1	<b>11</b>	CF <sub>3</sub>	Br	87
2	<b>6</b>	CF <sub>3</sub>	Br	55
3	<b>C<sup>a</sup></b>	CF <sub>3</sub>	Br	70
4	<b>14/14*</b>	CF <sub>3</sub>	Br	12/38
5	<b>11</b>	CF <sub>3</sub>	Cl	31
6	<b>6</b>	CF <sub>3</sub>	Cl	27
7	<b>D<sup>b</sup></b>	CF <sub>3</sub>	Cl	66
8	<b>5</b>	OMe	Br	45
9	<b>14/14*</b>	OMe	Br	11/38
10	<b>E<sup>c</sup></b>	OMe	Br	62

<sup>#</sup> Isolierte Ausbeuten

<sup>a</sup> Literatur [23]

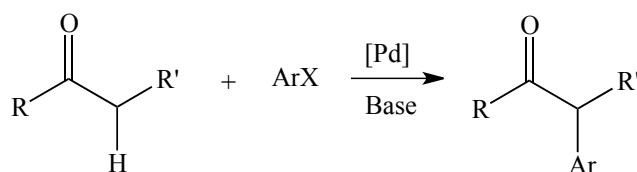
<sup>b, c</sup> Literatur [24]

Im guten Einklang mit den Ergebnissen des Katalysator-Screenings ist der Komplex **11** in diesen Tests den anderen getesteten Katalysatoren überlegen. Umsetzungen mit dem stark aktivierten Substrat *p*-Brombenzotrifluorid liefern bessere Ausbeuten als Umsetzungen mit *p*-Bromanisol. Schlechte Ausbeuten der Reaktionen mit Chloraromaten bedürfen wiederum weiterer Untersuchungen (**Tabelle 11**, Nr. 5 und 6).

Wie im Kapitel 3.1.3 dargelegt, wird bei der Reaktion von  $[\text{CHT}(\text{Pd})\text{Br}_2]_2$  (**A**) mit überschüssigem Morpholin der CHT-Ligand abgespalten und das Tetrabromopalladat **14** gebildet, welches im ungereinigten Zustand noch kolloidales Pd enthält (Produkt **14\***). Setzt man den isolierten reinen Komplex **14** in der *Hartwig-Buchwald*-Aminierung als Katalysator ein, erhält man nur sehr geringe Ausbeuten, das Pd-haltige Produkt **14\*** bringt etwas bessere Ergebnisse (**Tabelle 11**, Nr. 4 und 9). Möglicherweise reagieren auch die substituierten CHT-Komplexe **6**, **5**, **C**, **D**, **E** mit Morpholin unter Eliminierung des CHT-Liganden. Es ist deshalb nicht sicher, dass beim Einsatz dieser Pd-Komplexe als Katalysatoren in der *Hartwig-Buchwald*-Aminierung der CHT-Ligand noch eine Rolle als Steuerligand spielt.

## 4.4 Alpha-Keto-Arylierung

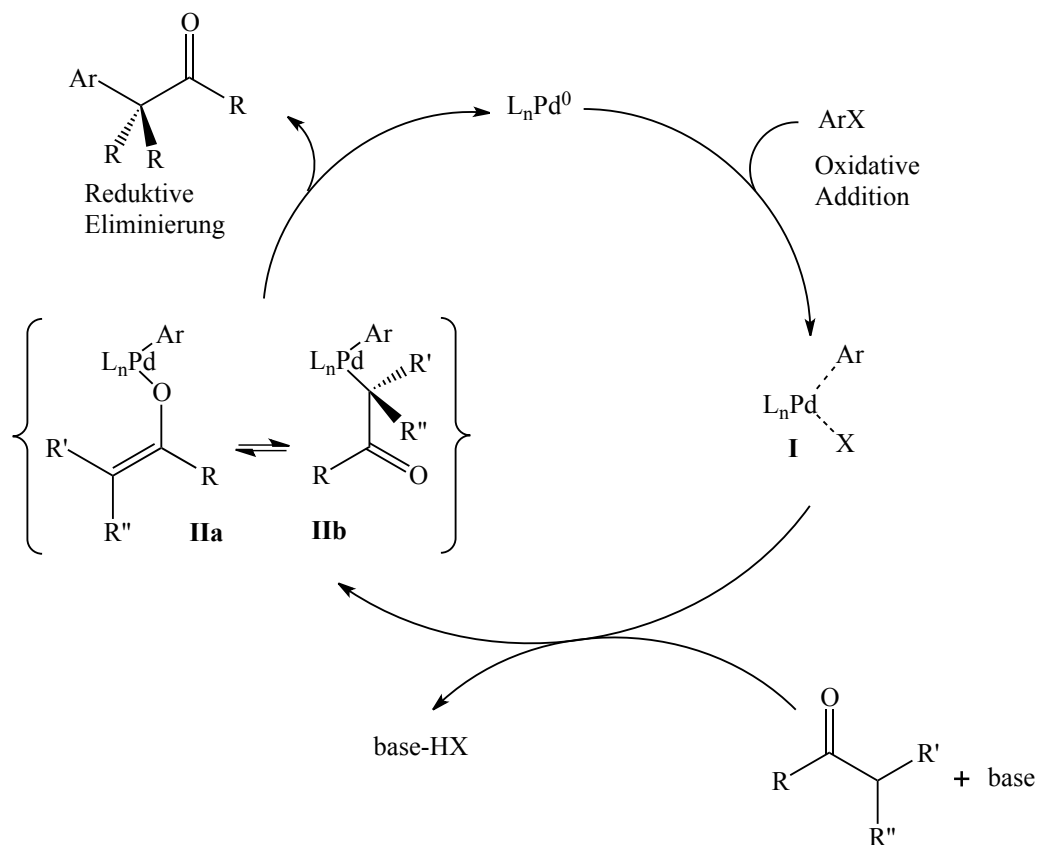
Die Alpha-Carbonyl-Einheit ist ein wichtiger Bestandteil von vielen Pharmaprodukten und bioaktiven Naturkomponenten.<sup>[54]</sup> Im Allgemeinen verläuft eine Palladium-katalysierte Alpha-Arylierungsreaktion von Ketonen nach dem folgenden Schema.<sup>[80-83]</sup> Die Reste am Keton, die Base und sowie der Pd-Katalysator können variiert werden, wobei das Arylierungsreagenz ein Arylhalogenid- oder -triflat ist (**Schema 30**).



**Schema 30.** Allgemeines Schema für die Darstellung Pd-katalysierter Arylierungsreaktionen.

Leichtzugängliche Methoden zu den Alpha-Aryl-Einheiten werden seit über 40 Jahren intensiv erforscht.<sup>[84-87]</sup> Einige Arylierungsreagenzien wurden erfolgreich zu diesem Zweck eingesetzt. Der Nachteil ist jedoch, dass jede Synthese der Alpha-Keto-Verbindungen verschiedene Arylierungsreagenzien benötigt. Eine direkte Kupplung eines Aryl-Halogenids mit einem Keton würde eine bequeme Methode für die Synthese von Alpha-Aryl-Ketonen darstellen. *Semmelhack* et al. ist es gelungen, eine direkte intramolekulare Kopplung eines Aryliodids mit einem Keton über einen Nickel-Katalysator Ni(COD)<sub>2</sub> durchzuführen.<sup>[88]</sup> Eine allgemeine Methode, die leichtzugängliche Ausgangsmaterialien verwendet und Produkte in hoher Regioselektivität liefert, wurde im Jahr 1997 gefunden. Der Pionierarbeit von *Hartwig*<sup>[89]</sup> und *Buchwald*<sup>[90]</sup> ist es zu verdanken, dass metallkatalysierte  $\alpha$ -Arylierungen von Carbonylverbindungen entwickelt wurden, die ebenso zu einer C-C-Einfachbindung führen, die die Nachteile der klassischen Methode nicht ausprägend aufweisen.

Ein allgemeingültiger, bewiesener Reaktionsmechanismus für Alpha-Keto-Arylierungsreaktionen existiert noch nicht. Aber ein plausibler Katalysezyklus für die Pd-katalysierten Reaktionen von Enolaten mit Arylhalogeniden wurde von *Hartwig* vorgeschlagen und in der **Abbildung 34** dargestellt.

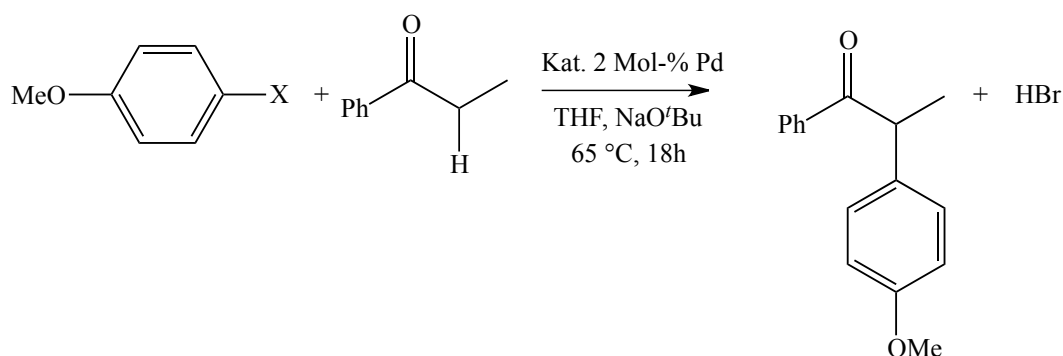


**Abbildung 34.** Reaktionsmechanismus für Pd-katalysierte Alpha-Keto-Arylierungsreaktionen.<sup>[89]</sup>

Im ersten Schritt des Katalysezykluses entsteht aus der oxidativen Addition des Arylhalogenids zum  $Pd(0)$ -Komplex ein Aryl-Palladium(II)-Halogenkomplex (I). Substitution des koordinierten Arylhalogenids durch ein nukleophiles Enolat ergibt IIa und IIb. Durch anschließende reductive Eliminierung wird das Alpha-Aryl-Keton gebildet und der  $Pd(0)$ -Komplex regeneriert.

Der Erfolg dieser Methode beruht zum Teil auf der Entwicklung elektronenreicher und sterisch anspruchsvoller Liganden, die katalytische Aktivitäten verbessern. Eine Reihe von Forschungsgruppen veröffentlichten Arbeiten, die sterisch anspruchsvolle Liganden als effektive Komponenten in Pd-katalysierten Kupplungsreaktionen beschreiben.<sup>[91-92]</sup> (Molmengenverhältnisse für Alpha-Keto-Arylierungsreaktionen in dieser Arbeit; Keton : Halogenaromat : Base = 1.1 : 1.0 : 1.5.)

Ein Screening für den Einsatz verschiedener Cycloheptatrienyl- und CHT-Pd-Katalysatoren bei der Reaktion von Propiophenon mit *p*-Brom- und *p*-Chloranisol wird in der **Tabelle 12** dargestellt. Für die Kupplung des desaktivierten Substrats *p*-Bromanisol zeigen CHT- und Cycloheptatrienylbasierte Systeme bei einer Temperatur von 65 °C eine gute bis sehr gute Aktivität (**Tabelle 12**, Nr. 1-7). Nennenswerte Ausbeuten konnten wiederum mit den Cycloheptatrienylkomplexen **11** und **3** erreicht werden (**Tabelle 12**, Nr. 3 und 4), sowie es auch der Fall bei *Suzuki-Miyaura*- und C-N-Kupplungsreaktionen war. Bei den gleichen Reaktionsbedingungen katalysieren die aus der Literatur entnommene CHT-Pd-Phosphankomplexe **C** und **D**<sup>[22]</sup> besser als deren CHT-Pd-*N*-Donor-Analoga (**Tabelle 12**, Nr. 6 und 7). Die analogen Reaktionen von Propiophenon mit *p*-Chloranisol zeigen schlechte Aktivitäten. Hier sind weitere Untersuchungen nötig, um bessere Ausbeuten zu erhalten.

**Tabelle 12.** Arylierung von Propiophenon mit CHT- und cycloheptatrienylbasierten Pd-Katalysatoren.

Nr.	X	Kat.	Ausbeute [%]*
1	Br	<b>5</b>	41
2	Br	<b>12</b>	56
3	Br	<b>3</b>	74
4	Br	<b>11</b>	76
5	Br	<b>E<sup>a</sup></b>	54
6	Br	<b>D<sup>a</sup></b>	91
7	Br	<b>C<sup>a</sup></b>	92
8	Cl	<b>5</b>	12
9	Cl	<b>12</b>	15
10	Cl	<b>3</b>	17
11	Cl	<b>11</b>	21
12	Cl	<b>D<sup>a</sup></b>	23
13	Cl	<b>C<sup>a</sup></b>	19

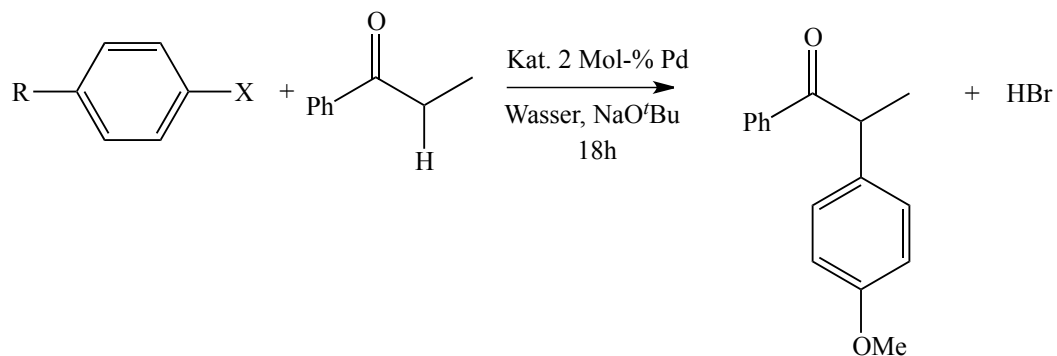
<sup>a</sup> Literatur [55] (Ergebnisse wurden von der Literatur übernommen)

\* Isolierte Ausbeuten

Die Aktivitäten der besten cycloheptatrienylbasierten Katalysatoren **3** und **11** und zwei weiterer wasserlöslicher Cycloheptatrienyl-Pd-Komplexen **1** und **7** bei der Arylierung von Propiophenon wurden auch in Wasser als LM untersucht (**Tabelle 13**). Die Kupplung von Brombenzol mit Propiophenon bei 100 °C kann am besten mit den Komplexen **11** und **3** katalysiert werden, wobei auch der Komplex **7** mit 53%-iger Ausbeute den Katalysetest relativ gut besteht (**Tabelle 13**, Nr. 1, 3 und 5). Die Ausbeuten der Reaktion mit *p*-Bromanisol bei 100 °C sind geringfügig schlechter mit 51% für den Komplex **11** und 47% bei Komplex **3**. Bei Ary-

lierungsreaktionen mit Arylchloriden (**Tabelle 13**, Nr. 6, 7, 11 und 12) und Reaktionen bei RT (**Tabelle 13**, Nr. 2 und 9) fallen die Ergebnisse deutlich ab.

**Tabelle 13.** Arylierung von Propiophenon mit verschiedenen Pd-Katalysatoren in Wasser als Lösungsmittel.



Nr.	R	X	Kat.	T [°C]	Ausbeute [%]*
1	H	Br	<b>3</b>	100	65
2	H	Br	<b>3</b>	RT	32
3	H	Br	<b>7</b>	100	53
4	H	Br	<b>1</b>	100	42
5	H	Br	<b>11</b>	100	62
6	H	Cl	<b>3</b>	100	13
7	H	Cl	<b>11</b>	100	16
8	OMe	Br	<b>11</b>	100	51
9	OMe	Br	<b>11</b>	RT	12
10	OMe	Br	<b>3</b>	100	47
11	OMe	Cl	<b>3</b>	100	9
12	OMe	Cl	<b>11</b>	100	7

\* Isolierte Ausbeuten

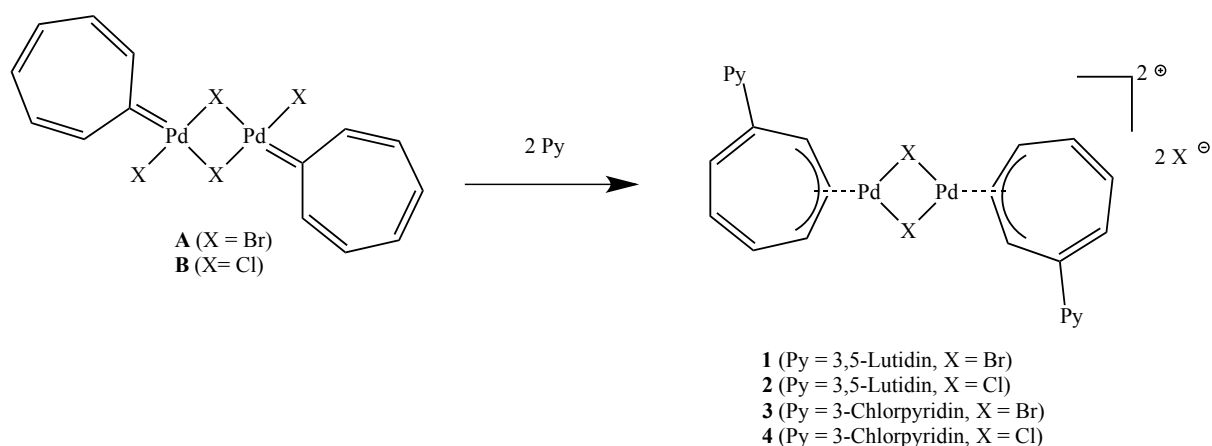
Allen C-C- und C-N-Kupplungsreaktionen ist es gemeinsam, dass Bromaromaten katalytisch besser umgesetzt werden als deren Chlorderivate. Katalytische Reaktionen von desaktivierten Chloraromaten durch Cycloheptatrienyl-Pd-Komplexe benötigen weitere Untersuchungen sowie deren katalytische Reaktionen durch CHT-Phosphankomplexe<sup>[22]</sup>. In allen in dieser Arbeit durchgeführten katalytischen Kupplungsreaktionen ist es zu beobachten, dass der *N*-methylimidazolsubstituierte Cycloheptatrienyl-Tripalladium-Sandwichkomplex bessere katalytische Aktivitäten geliefert hat als andere Cycloheptatrienyl- bzw. CHT-Komplexe, obwohl diese im Vergleich zu einigen literaturbekannten weiterentwickelten Systemen sowie NHC- oder Phosphankomplexe noch untersuchungsbedürftig sind. Immerhin besteht noch erheblicher Forschungsbedarf, um den Mechanismus der Cycloheptatrienyl- und CHT-Liganden in der homogenen Katalyse zu verstehen und aber auch dessen Potential voll benutzen zu können.



## 5 Zusammenfassung und Ausblick

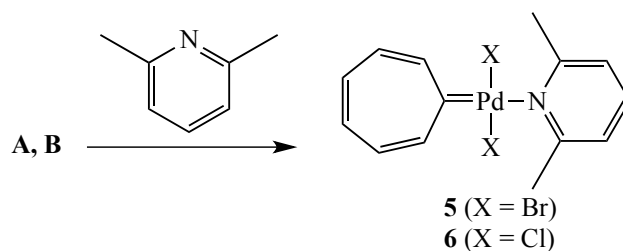
In der vorliegenden Dissertation wird die Reaktivität von Palladiumkomplexen carbocyclischer Cycloheptatrienylydenliganden (CHT) gegenüber *N*-Donorliganden und ihre katalytische Aktivität in C-C- und C-N-Kupplungsreaktionen behandelt.

Die Umsetzung von 3,5-Lutidin und 3-Chlorpyridin mit  $[\text{Pd}(\text{CHT})\text{X}_2]_2$  **A**, **B** führte unter Angriff dieser *N*-Donoren am Cycloheptatrienylydenliganden überraschenderweise zu binuklearen halogenverbrückten Cycloheptatrienyl-Pd-Komplexen **1-4** (Schema 31). Diese röntgenkristallographisch charakterisierten  $\eta^3$ -Allylkomplexe sind kationisch aufgebaut und wasserlöslich, die positive Ladung ist gemäß  $^1\text{H-NMR}$ -Analyse am heterocyclischen Substituenten des Cycloheptatrienylliganden lokalisiert. Die  $\eta^3$ -Koordination der pyridinsubstituierten Tropyliumringe an die Palladiumzentren unterliegt einer raschen Fluktuation über den gesamten Siebenring, die auch bei  $-90\text{ }^\circ\text{C}$  im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum noch zu erkennen ist. Im Protonenspektrum wurden drei Signale beobachtet, obwohl wegen der Substitution von 3,5-Lutidin zum CHT-Liganden am dritten Kohlenstoffatom mehr als drei Signale für die Cycloheptatrienylliganden erwartet wurden. Durch die erfolgreiche Synthese dieser Komplexe werden substituierte und zugleich wasserlösliche Cycloheptatrienyl-Pd-Komplexe zugänglich gemacht. Versuche einer Rückumwandlung zum Carbenkomplex scheiterten.



**Schema 31.** Synthese von **1-4** mit pyridinsubstituierten Cycloheptatrienylliganden.

Die analoge Umsetzung des sperrigen 2,6-Lutidins führte zur Spaltung der Halogenbrücke der zweikernigen Cycloheptatrienylidenkomplexe **A**, **B** unter Bildung mononuklearer CHT-Pd-Komplexe **5**, **6** – im Unterschied zu strukturanalogen phosphansubstituierten CHT-Pd-Komplexen mit *trans*-Konfiguration (**Schema 32**). Die durch Kristallstrukturanalyse gesicherten pyridinsubstituierten CHT-Pd-Komplexe stellen die ersten CHT-Analoga der katalytisch interessanten NHC-Pd-PEPPSI-Komplexe dar.



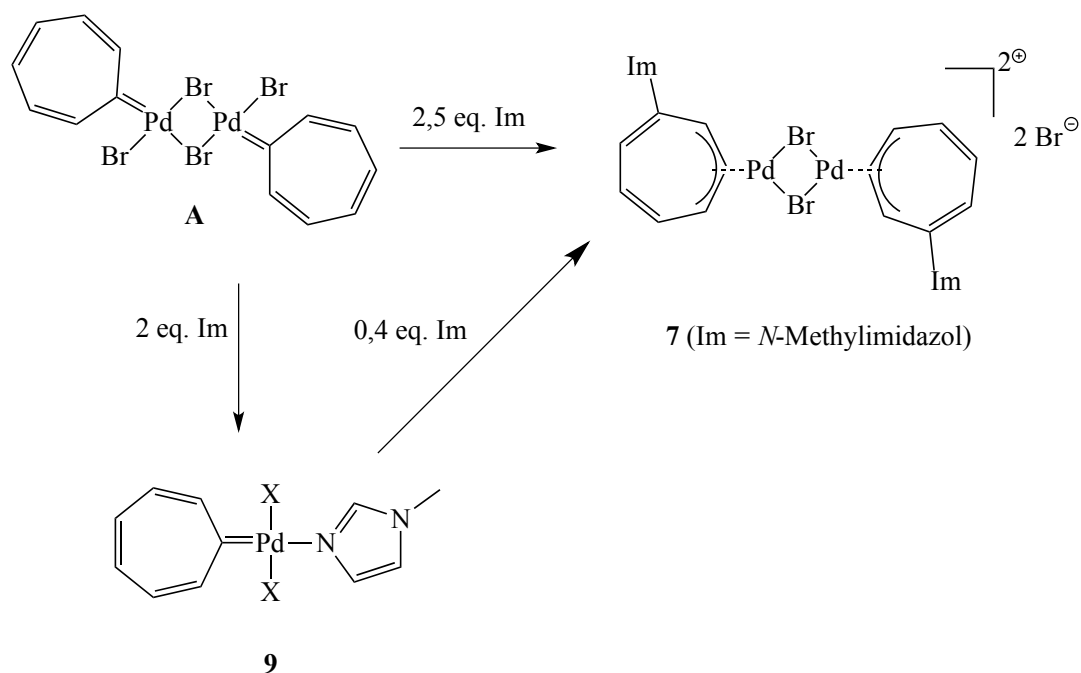
**Schema 32.** Reaktionen von **A** bzw. **B** mit 2,6-Lutidin.

Die Blockierung des Angriffs der sterisch anspruchsvollen Base 2,6-Lutidin am CHT-Liganden konnte auch durch DFT-Rechnungen belegt werden. Demensprechend ist der mit 3,5-Lutidin substituierte Cycloheptatrienylkomplex **1** um  $\Delta(\Delta G) = 6,9$  kcal/mol energieärmer als das hypothetische, mit 2,6-Lutidin substituierte Isomer.

Bei Erweiterung der Reaktivitätsuntersuchungen auf 1-*N*-substituierte Imidazole als pyridin-ähnliche, aber sterisch weniger anspruchsvolle *N*-Donoren wurden in Abhängigkeit von den Umsetzungsbedingungen beide Reaktionswege beobachtet: Mit einem Überschuss an *N*-Methylimidazol reagierte der binukleare CHT-Komplex **A** unter Bildung des wasserlöslichen imidazolsubstituierten Pd-Cycloheptatrienylkomplexes **7** (**Schema 33**). Eine zum 3,5-Lutidinderivat **1** analoge Struktur mit fluktuierender  $\eta^3$ -Koordination der substituierten Siebenringe wird durch  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektren gesichert.

Bei äquimolarem Einsatz des *N*-Methylimidazols wurde dagegen wieder eine Koordination des *N*-Donors am Palladium beobachtet unter Bildung des mononuklearen, röntgenkristallographisch charakterisierten Carbenkomplexes **9**; er ist vergleichbar mit dem 2,6-lutidinsubstituierten CHT-Komplex **5** (**Schema 33**). Durch Umsetzung mit überschüssigem *N*-Methylimidazol lässt sich der Carbenkomplex **9** in den imidazolsubstituierten Cycloheptatrienylkomplex **7** umwandeln. Wegen der am heterocyclischen Substituenten lokalisierten positiven Ladung ist Komplex **7** ein interessantes Studienobjekt im Hinblick auf die mögliche

Deprotonierung des an den Cycloheptatrienylliganden gebundenen Imidazolringes zu einer NHC-Funktion.

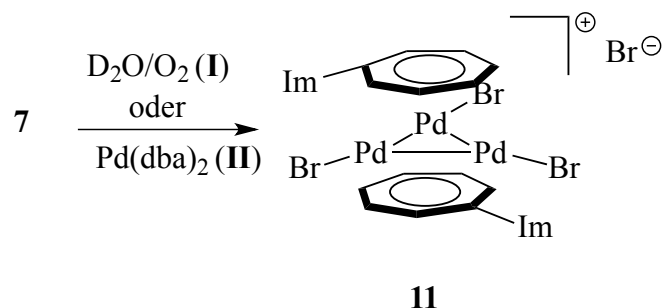


**Schema 33.** Reaktionen von *N*-Methylimidazol mit  $[\text{Pd}(\text{Cht})\text{Br}_2]_2$ .

Ein geringerer Einsatz des *N*-Methylimidazols wie in der Synthese vom vorhin besprochenen binuklearen Cycloheptatrienyl-Pd-Komplex **7** führt zum mononuklearen Carbenkomplex **9**, der sich wieder bei Zugabe von *N*-Imidazol in den Komplex **7** umwandelt. Der CHT-Pd-Komplex **9** konnte auch röntgenkristallographisch charakterisiert werden und er weist Ähnlichkeiten zu den *N*-Donorkomplexen **5** und **G**. Es hat sich somit gezeigt, dass auch geringere Molmengen bei Reaktivitätsuntersuchungen von CHT- und Cycloheptatrienyl-Pd-Komplexen gegenüber *N*-Donatoren das Ergebnis entscheidend beeinflussen können.

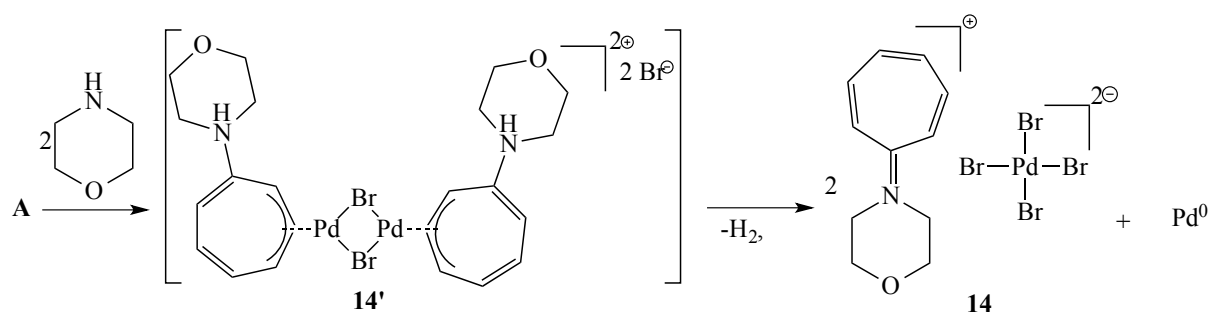
Durch kontrollierte oxidative Zersetzung konnte aus einer Lösung von Komplex **7** in  $\text{D}_2\text{O}$  ein neuartiger dreikerniger Palladiumkomplex **11** isoliert werden (**Schema 34**). Die Einkristallstrukturanalyse zeigt ein trinukleares Palladiumzentrum mit zwei sandwichartig gebundenen imidazolsubstituierten Cycloheptatrienylliganden. Unsubstituierte Cycloheptatrienyl-Pd-Komplexe mit ähnlicher Struktur waren 2006 von *Murahashi* et al. beschrieben worden. Im Unterschied zu diesen Komplexverbindungen ist die bis(Cycloheptatrienyl)-Tripalladiumeinheit in Komplex **11** kationisch, bedingt durch die positiv geladenen Imida-

zolsubstituenten. Durch Insertion von Pd(0) aus Pd(dba)<sub>2</sub> in den zweikernigen Pd(II)-Komplex **7** konnte die Bildung der formalen Pd(I)-Spezies **11** synthetisch reproduziert werden.



**Schema 34.** Umwandlung des zweikernigen Komplexes **7** zum Tripalladium Sandwichkomplex **11**.

Um die Katalysatorfunktion von CHT-Pd-Komplexen in der *Hartwig-Buchwald* Kupplungsreaktion zu verstehen, wurde auch die Reaktion des *N*-Donorliganden Morpholin mit dem CHT-Komplex **A** untersucht. Im Unterschied zu Pyridin- und Imidazolderivaten führt der nukleophile Angriff des sekundären Amins am carbocyclischen Carbenliganden zu dessen kompletter Abspaltung. Das aus dieser Umsetzung resultierende Produkt **14** ist laut Einkristallanalyse ein Salz aus Tetrabromopalladat-Anion und zwei Tropyliidenimmonium-Kationen (**Schema 35**). Daneben entsteht auch kolloidales Palladium. Letzteres könnte eine entscheidende Rolle beim Einsatz von CHT-Pd-Komplexen in der *Hartwig-Buchwald* Reaktion spielen.



**Schema 35.** Umsetzung des CHT-Komplexes **A** mit Morpholin über ein mögliches Zwischenprodukt **14'**.

Die im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten CHT- und Cycloheptatrienyl-Pd-Komplexe wurden auch auf ihre Wirksamkeit als Katalysatoren in *Suzuki-Miyaura*- und *Hartwig-Buchwald*-Kupplungen sowie in Alpha-Keto-Arylierungen geprüft. Wegen der Wasserlöslichkeit der neuen substituierten Cycloheptatrienylkomplexe konnten solche Reaktionen erstmals auch in Wasser durchgeführt werden. Allerdings weisen vergleichbare NHC- oder Phosphan-Palladiumkomplexe in der Regel bessere Aktivitäten auf als die untersuchten CHT-Komplexe **5**, **6**, **9**.

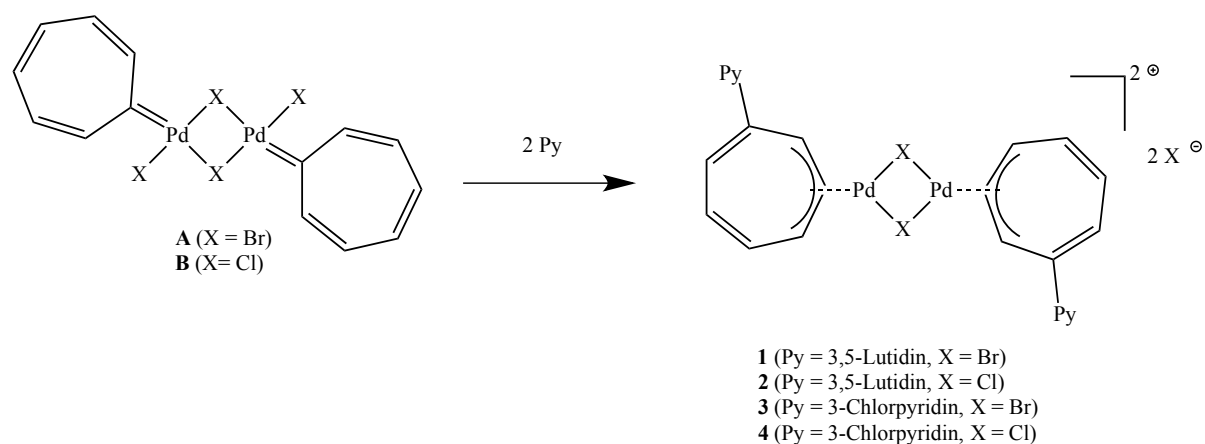
Die in dieser Arbeit festgestellte Reaktivität des Carbenliganden in CHT-Pd-Komplexen gegenüber nukleophilen Reagenzien wirft ein neues Licht auf die katalytische Funktion solcher Komplexverbindungen in C-C- und C-N-Kupplungsreaktionen. Im Unterschied zu NHC-Pd-Komplexen mit vergleichbaren katalytischen Aktivitäten muss in Betracht gezogen werden, dass CHT-Liganden nicht mehr als NHC-analoge Steuerliganden fungieren können, da sie in Gegenwart starker Basen ( $K_2CO_3$ ,  $Cs_2CO_3$ ) oder *N*-Donoren als Lösungsmittel in  $\eta^3$ -gebundene Allylliganden umgewandelt oder sogar eliminiert werden können. Bei den zum Vergleich herangezogenen phosphansubstituierten CHT-Komplexen (**C**, **D**) könnte nach Eliminierung des CHT-Liganden auch ein phosphansubstituiertes Komplexfragment katalytisch eine Rolle spielen.

Die beobachtete katalytische Aktivität der neuen  $\eta^3$ -Allylkomplexe **1**, **2**, **3**, **4**, **7**, **8**, **12** bedarf noch weiterer Untersuchungen, insbesondere, ob und wie sie mit starken Basen abreagieren können. Hervorzuheben ist, dass der Tripalladium-Sandwich-Komplex **11** als Katalysator in allen untersuchten Kupplungsreaktionen deutlich bessere Ergebnisse erzielt als der originäre zweikernige  $\eta^3$ -Allylkomplex **7**.

## 6 Summary

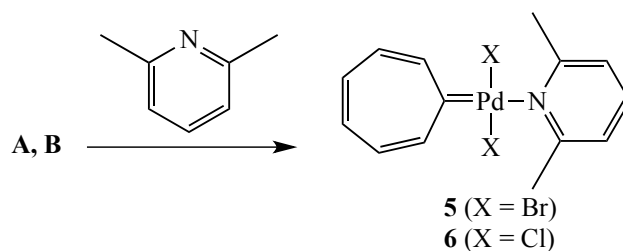
The reactivity of palladium complexes of carbocyclic cycloheptatrienylydene ligands (CHT) towards N-donor ligands and their catalytic activity in C-C- and C-N-coupling reactions was studied in this work.

The reaction of 3,5-lutidine and 3-chloropyridine with  $[\text{Pd}(\text{CHT})\text{X}_2]_2$  (**A**, **B**) leads to binuclear halogen-bridged cycloheptatrienyl-Pd-complexes by attacking of N-donors on the cycloheptatrienylydene ligand (**Scheme 36**). The  $\eta^3$ -allylic complexes were characterized by single crystal XRD experiments and they are cationic and water-soluble; positive charge is according to  $^1\text{H NMR}$  spectroscopy on the heterocyclic substituents of cycloheptatrienyl ligand located. The  $\eta^3$ -coordination of pyridine substituted tropylium rings on the Pd centers is subject to a fast fluctuation over the seven membered ring system. This behavior can be observed even at temperature as low as  $-90\text{ }^\circ\text{C}$  proofed by  $^1\text{H NMR}$  measurements. Three signals in the proton spectrum were observed although more than three signals were expected because of the substitution of 3,5-lutidine to the CHT ligand on the third carbon atom. With the successful synthesis of these Pd complexes substituted and at the same time water-soluble cycloheptatrienyl Pd complexes were synthesized for the first time. Experiments to get a reconversion to the carbene complexes failed.



**Scheme 36.** Synthesis of **1–4** with pyridine substituted cycloheptatrienyl ligands.

The analogous reaction of the sterically hindered 2,6-lutidine leads to the cleavage of the halogen-bridged of the binuclear cycloheptatrienyl complexes **A**, **B** by the formation of mononuclear CHT-Pd complexes **5**, **6**, which, in contrast to the structurally analogous phosphine-substituted CHT-Pd complexes exhibit a *trans* configuration (**Scheme 37**). The pyridine-substituted CHT-Pd complexes characterized by single crystal X-ray diffractometry represent the first CHT analogues to the catalytically very interesting NHC-Pd-PEPPSI complexes.



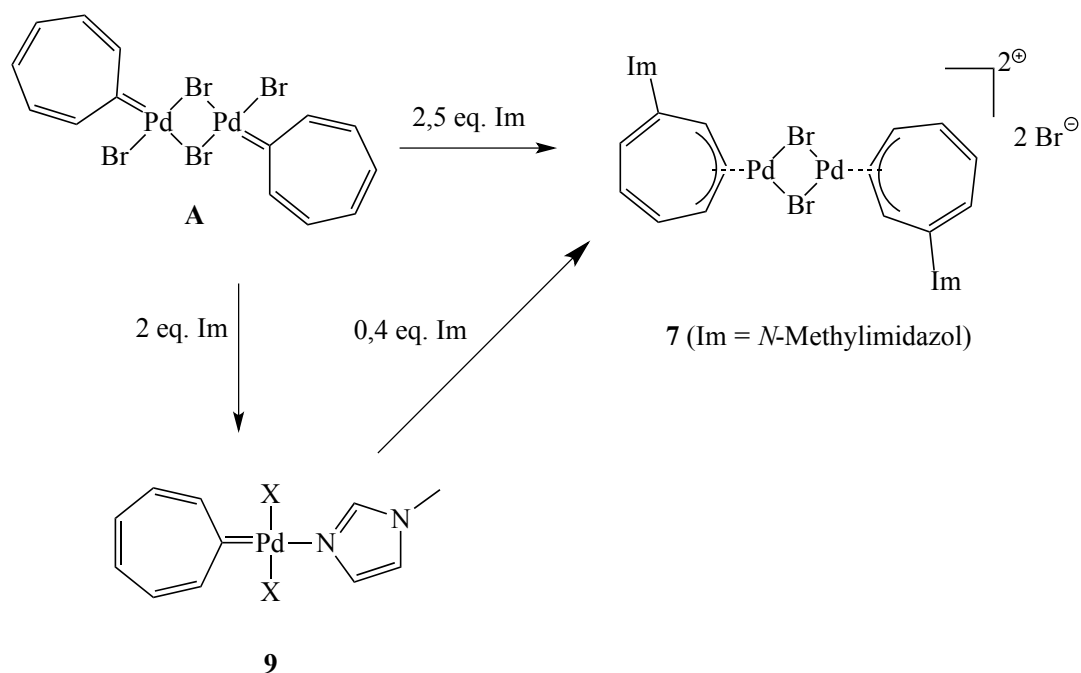
**Scheme 37.** Reactions of **A** or **B** with 2,6-lutidine.

The blockage of the attack of the sterically hindered base 2,6-lutidine at the CHT ligand could be documented through DFT-calculations. Therefore the cycloheptatrienyl complex **1** substituted with 3,5-lutidine ( $\Delta(\Delta G) = 6,9$  kcal/mol) is lower energy than the hypothetical isomer substituted with 2,6-lutidine.

Expanding the reactivity investigations on 1-*N*-substituted imidazole as pyridine similar but less bulky *N*-donors show depending on the reaction conditions two reaction pathways: With an excess of *N*-methylimidazole the binuclear CHT complex **A** reacts into the water-soluble imidazole substituted Pd-cycloheptatrienyl complex **7** (**Scheme 38**). An analog structure to the 3,5-lutidine derivative **1** with a fluctuating  $\eta^3$ -coordination of the substituted seven-membered ring system is characterized by  $^1\text{H}$ - and  $^{13}\text{C}$ -NMR measurements.

In contrast, using an equimolar amount of *N*-methylimidazole a coordination of the *N*-donor at the palladium center was observed while forming the mononuclear and by single crystal X-ray diffractometry characterized carbene complex **9**. It is comparable to the 2,6-lutidine substituted CHT complex **5** (**Scheme 38**). Through the reaction with an excess of *N*-methylimidazole the carbene complex **9** is transformed into the imidazole substituted cycloheptatrienyl complex **7**. Because of the positive charge localized at the heterocyclic sub-

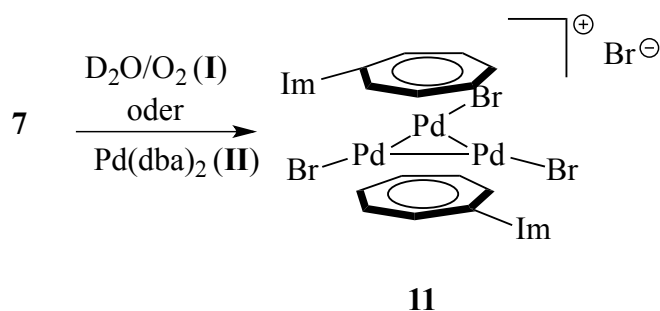
stituent the complex **7** is interesting to study in view of the potential deprotonation of imidazole rings on the cycloheptatrienyl ligand to a NHC-function.



**Scheme 38.** Reactions of *N*-methylimidazole with  $[\text{Pd}(\text{HT})\text{Br}_2]_2$ .

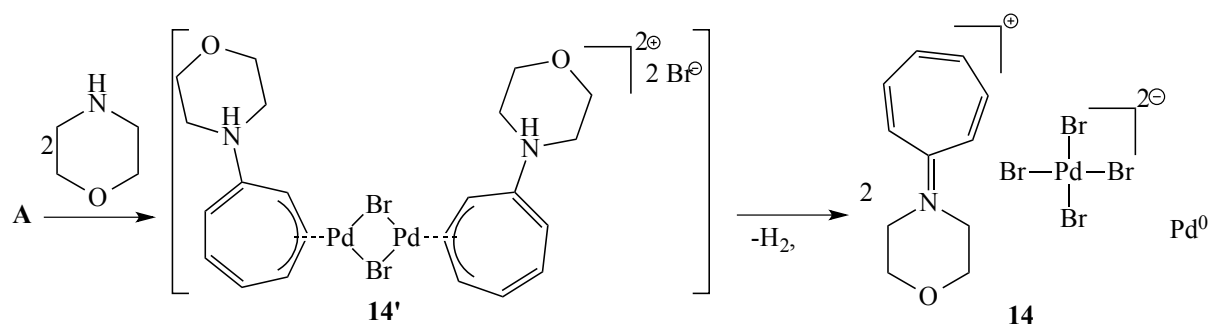
Via a controlled oxidative decomposition of complex **7** in a solution of  $\text{D}_2\text{O}$  it was possible to isolate a novel trinuclear palladium complex **11** (**Scheme 39**). A single crystal analysis shows a trinuclear palladium center bounded with sandwich-like imidazole-substituted cycloheptatrienyl ligand. Unsubstituted cycloheptatrienyl-Pd complexes of a similar structure were described in 2006 by *Murahashi* et al. Comparing to this complex the bis(cycloheptatrienyl)-tripalladium-unit of the complex **11** is cationic because of the positive charged imidazole substituents. Through insertion of Pd(0) from Pd(dba)<sub>2</sub> into the binuclear Pd(II)-complex **7** the formation of the formal Pd(I)-species **11** was synthetically reproduced.





**Scheme 39.** Transformation of the binuclear complex **7** to the tripalladium sandwich complex **11**.

The reaction of the *N*-donor ligand morpholine with the CHT complex **A** was studied to understand the catalytic effect of CHT-Pd complexes in *Hartwig-Buchwald* coupling reactions. In contrast to pyridine and imidazole derivatives the nucleophilic attack of the secondary amine on the carbocyclic carbene ligand leads to their complete elimination. According to the single crystal X-ray diffractometry the product **14** is a salt consisting of a tetrabromopalladate anion and two tropylium cations (**Scheme 40**). Aside colloidal palladium occurs too, which could play a key role by using of CHT-Pd complexes in *Hartwig-Buchwald* coupling reaction.



**Scheme 40.** Reaction of the CHT-Pd complex **A** with morpholine via a possible intermediate **14'**.

The CHT- and cycloheptatrienyl-Pd complexes, which are synthesized in this thesis are tested as catalysts in *Suzuki-Miyaura*, *Hartwig-Buchwald* and alpha-keto-arylation coupling reactions. Because of the solubility in water of the new substituted cycloheptatrienyl complexes those reactions could be performed also in water for the first time. However comparable NHC- or phosphine palladium complexes show better catalytic activities than the CHT complexes **5**, **6**, **9**.

The reactivity studies for the carbene ligands in CHT-Pd complexes towards nucleophilic reagents in this work throw light on the catalytic potential of such complexes in C-C- and C-N coupling reactions. By comparing of catalytic activities of CHT ligands with NHC-Pd complexes it is to consider that CHT ligands cannot act as supporting ligands like NHCs since they can be converted in  $\eta^3$ -bonded allylic ligands or even eliminated in the presence of strong bases ( $K_2CO_3$ ,  $Cs_2CO_3$ ) or *N*-donors as solvent. After the elimination of the CHT ligand a phosphine-substituted complex fragment could be also catalytically active in the compared phosphine-substituted CHT complexes (**C**, **D**).

The probed catalytic activity of the new  $\eta^3$ -allylic complexes **1**, **2**, **3**, **4**, **7**, **8**, **12** requires still further investigations, especially whether and how they react with strong bases. To highlight is that the tripalladium sandwich complex **11** as catalyst shows in all studied coupling reactions explicit better results than the originary binuclear  $\eta^3$ -allylic complex **7**.

## 7 Experimenteller Teil

### 7.1 Allgemeines

Synthesen metallorganischer Verbindungen wurden -soweit notwendig- unter Luft- und Feuchtigkeitsschluss in mehrmals ausgeheizten Glasgeräten unter Anwendung der *Schlenk*-Arbeitstechnik durchgeführt. Dazu wurde eine Vakuumapparatur mit zwei Kühlfallen eingesetzt. Das Endvakuum betrug  $10^{-3}$  bis  $10^{-2}$  mbar, ablesbar am verbundenen Vakuummeter. Als Schutzgas wurde Argon 4.6 verwendet. Das Einwiegen, Umfüllen und Aufbewahren luft- und feuchtigkeitsempfindlicher Substanzen erfolgte mit Hilfe der Glove-Box-Technik.

Alle verwendeten Lösungsmittel wurden nach gängigen Standardverfahren bzw. über sog. *Grubbs*-Apparaturen gereinigt, entgast und über aktivem Molekularsieb geeigneter Porengröße aufbewahrt.

In den meisten Reaktionen wurden handelsübliche Chemikalien der Firmen *ABCR*, *Acros*, *Alfa Aesar*, *Fluka*, *Merck* und *Sigma Aldrich* ohne weitere Aufreinigung verwendet. Luftempfindliche Verbindungen wurden unter Schutzgasatmosphäre gegebenenfalls in der Glove-Box aufbewahrt. Reagenzien für Homogenkatalysen wurden frisch destilliert, umkristallisiert oder sublimiert.

#### Kernresonanzspektroskopie

$^1\text{H}$  und  $^{13}\text{C}$ -Sprektren wurden an einem *Bruker* DPX 500 bei RT aufgenommen, sofern nicht anders vermerkt wurde und nach Restsignalen der verwendeten Lösungsmittel kalibriert.<sup>[93]</sup> Als deuterierte Lösungsmittel wurden hochreine Verbindungen mit einem Deuterierungsgrad  $\geq 99,5$  % verwendet. Luft- und feuchtigkeitsempfindliche Proben wurden in der Glove-Box vorbereitet und möglichst schnell gemessen. Deuterierte Lösungsmittel für diese Proben wurden vorher durch Destillation gereinigt und auf einem Molekularsieb geeigneter Größe in der Glove-Box aufbewahrt.

<sup>13</sup>C-Festkörper NMR-Spektren wurden an einem *Bruker Avance 300* bei RT mit einem 4 mm MAS-Probekopf gemessen und die Proben wurden in einem 4mm ZrO<sub>2</sub>-Pellet gepackt. Diese Spektren wurden mit CPMAS aufgenommen. Dabei betrug die Rotationsfrequenz des Probekopfes während der Messungen betrug 15 kHz.

### *Elementaranalyse*

Diese wurden im mikroanalytischen Labor der Technischen Universität München durchgeführt.

### *Einkristall-Röntgenstrukturanalyse*

Diese wurden von Frau Dr. Bettina Bechlars und Herrn Dr. Alexander Pöthig an den Geräten der Abteilung angefertigt.

### *Gaschromatographie*

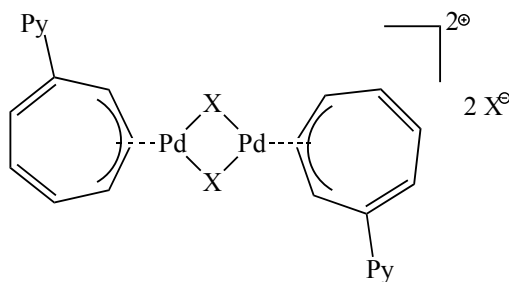
Katalyse-Tests wurden an folgenden Säulen mit massenselektivem Detektor analysiert und anschließend deren Umsatz und Ausbeute bestimmt.

*Suzuki*-Kupplung: Optima<sup>®</sup> 5 Amine, Omegawax<sup>®</sup>, DB-35ms

Alpha-Keto-Arylierung: PFP

## 7.2 Komplexsynthesen

### 7.2.1 Umsetzung von $[\text{Pd}(\text{CHT})\text{X}_2]_2$ mit 3,5-Lutidin



**1** (Py = 3,5-Lutidin, X = Br)

**2** (Py = 3,5-Lutidin, X = Cl)

3,5-Lutidin (0.7 mmol, 75 mg, 70.3  $\mu\text{l}$ ) wird zu einer orange- bzw. gelbfarbenen Suspension von **A** (0.28 mmol, 199 mg) bzw. **B** (0.28 mmol, 150 mg) in THF (10 ml) mittels einer Spritze tropfenweise zugegeben. Dieses Reaktionsgemisch wird über Nacht bei RT gerührt. Innerhalb von wenigen Minuten tritt eine Farbänderung von orange bzw. gelb zu rot auf. Das Reaktionsprodukt wird über einen *Whatman*-Filter filtriert. Der resultierende Feststoff wird nach der Reihenfolge mit THF (1x5 ml), Et<sub>2</sub>O (1x5 ml) und *n*-Pentan (1x5 ml) gewaschen und schließlich im Hochvakuum getrocknet. Das entstandene Produkt ist in beiden Fällen rot und wasserlöslich.

#### **X = Br**

Ausbeute von **1**; 233 mg (90%).

Elementaranalyse (%) von **1**; berechnet für C<sub>28</sub>H<sub>30</sub>Br<sub>4</sub>N<sub>2</sub>Pd<sub>2</sub> (M = 927.01 g/mol):

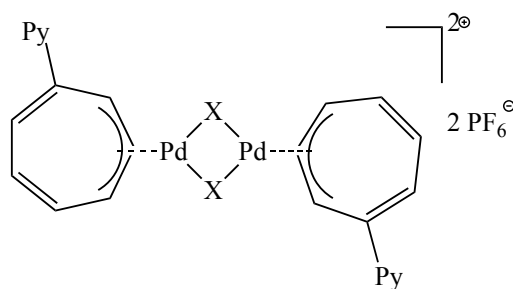
C 36.28, H 3.26, N 3.02, Pd 22.96; gefunden C 36.06, H 3.50, N 2.96, Pd 22.82.

<sup>13</sup>C-Festkörper-NMR von **1** (75,468 MHz):  $\delta = 146.2, 144.3, 140.3, 138.9, 134.3, 126.3, 124.9, 79.5, 79.2, 21.05, 19.3$ .

**X = Cl**

Ausbeute von **2**; 146 mg (70%).

Elementaranalyse (%) von **2**; berechnet für  $C_{28}H_{30}Cl_4N_2Pd_2$  ( $M = 749.20$  g/mol):  
C 44.89, H 4.04, N 3.74, Pd 28.41; gefunden C 44.60, H 4.01, N 3.56, Pd 28.22.

**Fällungsprodukte der Produkte 1 und 2**

**1a** (Py = 3,5-Lutidin, X = Br)

**2a** (Py = 3,5-Lutidin, X = Cl)

Nach dem Lösen von **1** bzw. **2** in Wasser wird eine gesättigte Lösung von  $NH_4PF_6(aq.)$  zugegeben und ständig gerührt. Dabei fällt ein brauner Niederschlag quantitativ aus. Dieser wird filtriert, mehrmals mit Wasser zur Entfernung des restlichen  $NH_4PF_6$ -Salzes gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Der Niederschlag ist in Aceton und Acetonitril löslich. Die Kristallisation von **1a** erfolgt in Aceton durch Abkühlung der roten Lösung im Gefrierfach. Die nadelförmigen Kristalle sind rötlich gefärbt.

**X = Br**

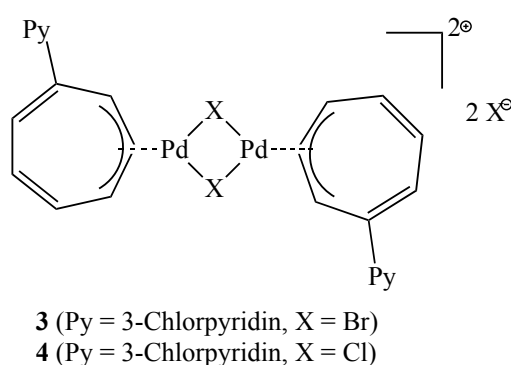
$^1H$ -NMR von **1a** (500 MHz,  $(CD_3)_2CO$ ):  $\delta = 8.77$  (s, 4H), 8.37 (s, 2H), 6.22 (d,  $^3J = 7$  Hz, 4H), 5.14 (m, 4H), 4.62 (m, 4H), 2.48 (s, 12H).

$^{13}C$ -NMR von **1a** (500 MHz,  $(CD_3)_2CO$ ):  $\delta = 148.4, 142.5, 138.8, 79.6, 70.8, 68.3, 17.6$ .

**X = Cl**

$^1\text{H-NMR}$  von **1a** (500 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ):  $\delta = 8.79$  (s, 4H), 8.38 (s, 2H), 6.24 (d,  $^3J = 7$  Hz, 4H), 5.24 (m, 4H), 4.72 (m, 4H), 2.50 (s, 12H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR von **1a** (500 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ):  $\delta = 150.2$ , 143.5, 140.0, 80.6, 71.8, 69.4, 18.0.

**7.2.2 Umsetzung von  $[\text{Pd}(\text{CMT})\text{X}_2]_2$  mit 3-Chlorpyridin**

3-Chlorpyridin (0.6 mmol, 68 mg, 78  $\mu\text{l}$ ) wird zu einer orange- bzw. gelbfarbenen Suspension von **A** (0.28 mmol, 199 mg) bzw. **B** (0.28 mmol, 150 mg) in THF (10 ml) mittels einer Spritze zugetropft. Dieses Reaktionsgemisch wird über Nacht bei RT gerührt. Innerhalb von wenigen Minuten tritt eine Farbänderung von orange bzw. gelb zu rot auf. Das Reaktionsprodukt wird über einen *Whatman*-Filter filtriert, mit THF (1x5 ml),  $\text{Et}_2\text{O}$  (1x5 ml) und *n*-Pentan (1x5 ml) gewaschen und schließlich im Hochvakuum getrocknet. Das entstandene Produkt ist in beiden Fällen rot und wasserlöslich.

**X = Br**

Ausbeute von **3**; 231 mg (88%).

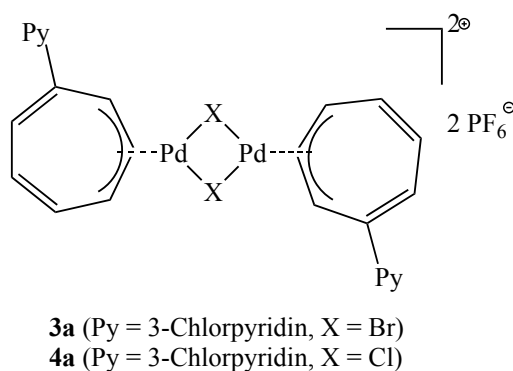
Elementaranalyse (%) von **3**; berechnet für  $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{Br}_4\text{Cl}_2\text{N}_2\text{Pd}_2$  (M = 939.79 g/mol): C 30.61, H 2.35, N 2.97, Pd 22.6; gefunden: C 30.43, H 2.22, N 2.86, Pd 22.6.

$^{13}\text{C}$ -Festkörper-NMR von **3** (75,468 MHz):  $\delta = 162.7$ , 145.9, 138.8, 135.3, 132.3, 128.7, 125.4, 79.1, 73.9.

**X = Cl**

Ausbeute von **4**; 155 mg (73%).

Elementaranalyse (%) von **4**; berechnet für C<sub>24</sub>H<sub>20</sub>Cl<sub>6</sub>N<sub>2</sub>Pd<sub>2</sub> (M = 761.99 g/mol): C 37.83, H 2.65, N 3.68, Pd 27.93; gefunden: C 37.43, H 2.62, N 3.86, Pd 27.6.

**Fällungsprodukte der Produkte 3 und 4**

Nach der Auflösung von **3** bzw. **4** in Wasser wird eine gesättigte Lösung von NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub>(aq.) zugegeben und ständig gerührt. Dabei fällt ein brauner Niederschlag aus. Dieser wird filtriert, mehrmals mit Wasser zur Entfernung des restlichen NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub>-Salzes gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Der braune Niederschlag ist in Aceton und Acetonitril löslich.

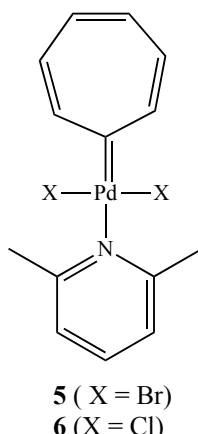
**X = Br**

<sup>1</sup>H-NMR von **3a** (500 MHz, CD<sub>3</sub>CN): δ = 8.94 (m, 2H), 8.49 (m, 2H), 8.34 (m, 2H), 7.87 (m, 2H), 6.06 (d, <sup>3</sup>J = 8 Hz, 4H), 5.15 (m, 4H), 4.65 (m, 4H).

**X = Cl**

<sup>1</sup>H-NMR von **4a** (500 MHz, CD<sub>3</sub>CN): δ = 9.02 (m, 2H), 8.55 (m, 2H), 8.40 (m, 2H), 7.94 (m, 2H), 6.12 (d, <sup>3</sup>J = 8 Hz, 4H), 5.15 (m, 4H), 4.75 (m, 4H).



7.2.3 Umsetzung von  $[\text{Pd}(\text{CHT})\text{X}_2]_2$  mit 2,6-Lutidin

2,6-Lutidin (2.5 mmol, 267 mg, 268  $\mu\text{l}$ ) wird zu einer gelben Suspension von **A** (1.0 mmol, 712 mg) bzw. **B** (1.0 mmol, 534.8 mg) in THF (10 ml) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht bei RT gerührt und anschließend über einen *Whatman*-Filter filtriert. Der entstandene gelbe Feststoff wird nach der Reihenfolge mit THF (1x5 ml), Et<sub>2</sub>O (2x10 ml) und *n*-Pentan (2x10 ml) gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Ein Teil des Produktes wird zur Kristallisation in Dichlormethan gelöst und langsam gekühlt. Es bilden sich gelbe nadelförmige Kristalle des Produktes **5**.

**X = Br**

Ausbeute von **5**; 655 mg (92%).

Elementaranalyse (%) von **5**; berechnet für C<sub>14</sub>H<sub>15</sub>Br<sub>2</sub>NPd (M = 463.50 g/mol): C 36.28, H 3.26, N 3.02, Pd 22.96; gefunden: C 35.77, H 3.66, N 2.78, Pd 21.8.

<sup>1</sup>H-NMR von **5** (500 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 9.89 (d, <sup>3</sup>J = 10 Hz, 2H), 8.21 (m, 2H), 7.97 (m, 2H), 7.56 (t, <sup>3</sup>J = 8/7 Hz, 1H), 7.10 (d, <sup>3</sup>J = 8 Hz, 2H), 3.31 (s, 6H).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR von **5** (500 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 228.5 (Carben C), 164.4, 159.6, 145.6, 138.0, 123.3, 27.3.

<sup>13</sup>C-Festkörper-NMR von **5** (75,468 MHz):  $\delta$  = 220.5, 163.6, 160.7, 158.3, 147.8, 139.2, 123.6, 28.2.

$X = Cl$ 

Ausbeute von **6**; 318 mg (85%).

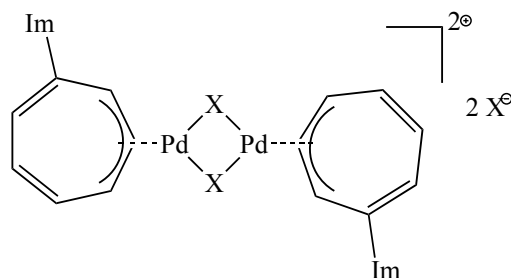
Elementaranalyse (%) von **6**; berechnet für  $C_{14}H_{15}Cl_2NPd$  ( $M = 374.60$  g/mol):

C 44.89, H 4.04, N 3.74, Pd 28.41; gefunden: C 44.77, H 3.95, N 3.30, Pd 27.5.

$^1H$ -NMR von **5** (500 MHz,  $CD_2Cl_2$ ):  $\delta = 9.87$  (d,  $^3J = 10$  Hz, 2H), 8.26 (m, 2H), 8.07 (m, 2H), 7.56 (t,  $^3J = 8/7$  Hz, 1H), 7.10 (d,  $^3J = 8$  Hz, 2H), 3.33 (s, 6H).

## 7.2.4 Umsetzung von $[\text{Pd}(\text{CHT})\text{X}_2]_2$ mit *N*-Methylimidazol

### 7.2.4.1 Allylkomplex



**7** (Im = 1-Methylimidazol, X = Br)  
**8** (Im = 1-Methylimidazol, X = Cl)

1-Methylimidazol (1.22 mmol, 100 mg, 97.8  $\mu\text{l}$ ) wird zu einer gelben Suspension von **A** (0.49 mmol, 350 mg) bzw. **B** (0.49 mmol, 262 mg) in THF (10 ml) mittels einer Spritze langsam zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht bei 50°C gerührt. Innerhalb von wenigen Minuten tritt eine Farbänderung von orange zu rot auf. Das rote Reaktionsprodukt wird über einen *Whatman*-Filter filtriert und jeweils mit THF (1x5 ml), Et<sub>2</sub>O (1x5 ml) und *n*-Pentan (1x5 ml) gewaschen. Schließlich wird es im Hochvakuum getrocknet. Die Produkte **7** und **8** sind in beiden Fällen fest und wasserlöslich.

### **X = Br**

Ausbeute von **7**; 386 mg (90%).

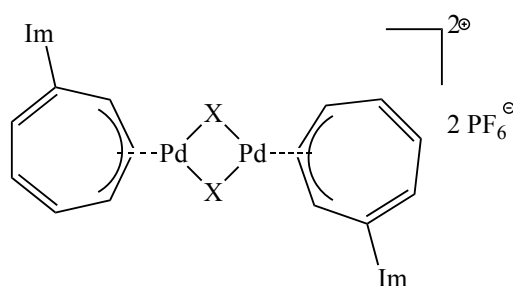
Elementaranalyse (%) von **7**; berechnet für C<sub>22</sub>H<sub>24</sub>Pd<sub>2</sub>Br<sub>4</sub>N<sub>4</sub> (M = 876.91 g/mol): C 30.13, H 2.76, N 6.39, Pd 24.27; gefunden: C 30.63, H 2.76, N 6.23, Pd 25.46.

<sup>13</sup>C-Festkörper NMR von **7** (75,468 MHz):  $\delta$  = 137.89, 132.88, 126.21, 120.57, 116.96, 91.27, 78.80, 74.82, 39.17.

**X = Cl**

Ausbeute von **8**; 287 mg (84%).

Elementaranalyse (%) von **8**; berechnet für  $C_{22}H_{24}Pd_2Cl_4N_4$  (M = 699.10 g/mol): C 37.80, H 3.46, N 8.01, Pd 30.44; gefunden: C 37.60, H 3.34, N 8.23, Pd 29.46.

**Fällungsprodukte der Produkte 7 und 8**

**7a** (Im = 1-Methylimidazol, X = Br)

**8a** (Im = 1-Methylimidazol, X = Cl)

Nach dem Lösen von **7** bzw. **8** in Wasser wird eine gesättigte Lösung von  $NH_4PF_6(aq.)$  zugegeben und ständig gerührt. Dabei fällt ein brauner Niederschlag aus. Dieser wird filtriert, mehrmals mit Wasser zur Entfernung des restlichen  $NH_4PF_6$ -Salzes gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Beide Produkte sind in Acetonitril und Aceton löslich.

**X = Br**

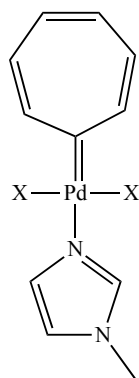
$^1H$ -NMR von **7a** (500 MHz,  $CD_3CN$ ):  $\delta$  = 8.68 (s, 2H), 7.44 (m, 2H), 7.19 (m, 2H), 6.03 (d,  $^3J$  = 8 Hz, 4H), 4.99 (m, 4H), 4.46 (s, 4H), 3.73 (s, 6H).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR von **7a** (500 MHz,  $CD_3CN$ ):  $\delta$  = 134.21, 124.39, 123.70, 96.30, 77.93, 71.10, 68.58, 36.99.

**X = Cl**

$^1H$ -NMR von **8a** (500 MHz,  $CD_3CN$ ):  $\delta$  = 8.69 (s, 2H), 7.50 (m, 2H), 7.21 (m, 2H), 6.04 (d,  $^3J$  = 8 Hz, 4H), 5.01 (m, 4H), 4.50 (s, 4H), 3.73 (s, 6H).

## 7.2.4.2 Carbenkomplex



**9** (X = Br)  
**10** (X = Cl)

1-Methylimidazol (1.14 mmol, 93.6 mg, 90.8  $\mu$ l) wird zu einer gelben Suspension von **A** (0.57 mmol, 409 mg) bzw. **B** in THF (10 ml) mittels einer Spritze langsam zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht bei 50°C gerührt. Das entstandene gelbe Reaktionsprodukt wird über einen *Whatman*-Filter filtriert, mit THF (1x5 ml), Et<sub>2</sub>O (1x5 ml) und *n*-Pentan (1x5 ml) gewaschen und schließlich im Hochvakuum getrocknet.

**X = Br**

Ausbeute von **9**; 409 mg (82%).

Elementaranalyse (%) von **9**; berechnet für C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>PdBr<sub>2</sub>N<sub>2</sub> (M = 438.45 g/mol): C 30.13, H 2.76, N 6.39, Pd 24.27; gefunden: C 30.31, H 2.98, N 6.40, Pd 23.2.

<sup>1</sup>H-NMR von **9** (500 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 9.80 (d, <sup>3</sup>J = 11 Hz, 2H), 8.17 (m, 2H), 8.06 (s, 1H), 7.90 (m, 2H), 7.49 (m, 1H), 6.84 (m, 1H), 3.68 (s, 3H).

<sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H}-NMR von **9** (500 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 227.0 (Carben C), 164.0, 159.6, 145.5, 140.6, 137.8, 130.6, 120.4, 31.1.

<sup>13</sup>C-Festkörper-NMR von **9** (75,468 MHz):  $\delta$  = 223.5 (Carben C), 166.4, 160.3, 149.3, 139.8, 131.6, 121.1, 37.3, 25.7.

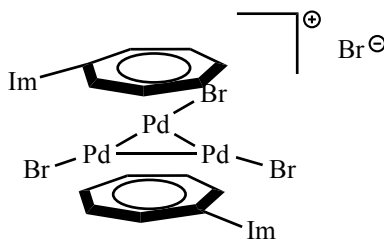
**X = Cl**

Ausbeute von **10**; 409 mg (82%).

Elementaranalyse (%) von **10**; berechnet für  $C_{11}H_{12}PdCl_2N_2$  ( $M = 349.55$  g/mol): C 37.80, H 3.46, N 8.01, Pd 30.44; gefunden: C 37.81, H 3.38, N 8.10, Pd 29.2.

$^1H$ -NMR von **10** (500 MHz,  $CD_2Cl_2$ ):  $\delta = 9.77$  (d,  $^3J = 11$  Hz, 2H), 8.19 (m, 2H), 8.06 (s, 1H), 7.87 (m, 2H), 7.49 (m, 1H), 6.84 (m, 1H), 3.68 (s, 3H).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR von **10** (500 MHz,  $CD_2Cl_2$ ):  $\delta = 227.0$  (Carben C), 164.0, 159.6, 145.5, 140.6, 137.8, 130.6, 120.4, 31.1.

**7.2.4.3 Sandwichkomplex****11**

Der Komplex **7** (0.283 mmol, 0.240 g) wird in Acetonitril suspendiert und 0.340 mmol  $Pd(dba)_2$  wurde zu dieser Suspension zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht bei RT gerührt. Das rote Produkt wird mehrmals mit Diethylether gewaschen, bis sich das übrige Dibenzylidenaceton löst. Der entstandene Feststoff ist rot und wasserlöslich.

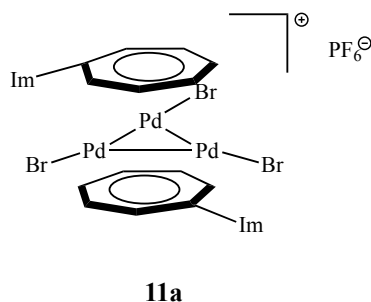
Ausbeute von **11**; 233 mg (84%).

Elementaranalyse (%) von **11**; berechnet für  $C_{22}H_{24}Pd_3Br_4N_4$ : C 26.87, H 2.46, N 5.70, Pd 32.47; gefunden: C 25.70, H 2.38, N 4.91, Pd 31.60.

$^1H$ -NMR von **11** (500 MHz,  $D_2O$ ):  $\delta = 8.43$  (s, 2H), 7.34 (m, 4H), 6.04 (m, 4H), 5.04 (m, 4H), 4.66 (m, 4H), 6.84 (m, 1H), 3.83 (s, 6H).

$^{13}\text{C}$  Festkörper-NMR von **11** (75,468 MHz):  $\delta = 139.0, 129.6, 126.0, 123.3, 94.0, 78.5, 74.6, 37.0$ .

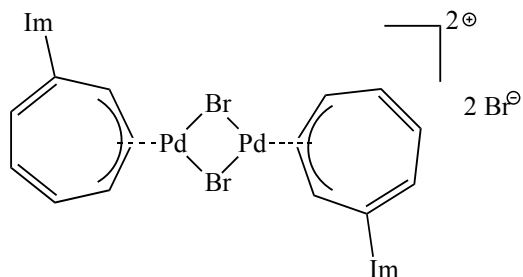
**Fällungsprodukt des Produktes 11**



Nach dem Lösen von **11** in Wasser wird eine gesättigte Lösung von  $\text{NH}_4\text{PF}_6(\text{aq.})$  zugegeben und ständig gerührt. Dabei fällt ein brauner Niederschlag aus. Dieser wird filtriert, mehrmals mit Wasser zur Entfernung des restlichen  $\text{NH}_4\text{PF}_6$ -Salzes gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Das braune Produkt ist in Acetonitril und Aceton löslich.

Elementaranalyse (%) von **11**; berechnet für  $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{Pd}_3\text{Br}_3\text{N}_4\text{PF}_6$ : C 25.20, H 2.31, N 5.34, Pd 30.45; gefunden: C 24.90, H 2.31, N 5.01, Pd 29.18.

$^1\text{H}$ -NMR von **11** (500 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 8.68$  (s, 2H), 7.44 (m, 2H), 7.19 (m, 2H), 6.04 (d,  $^3J = 8$  Hz, 4H), 4.99 (m, 4H), 4.47 (s, 4H), 3.73 (s, 6H).

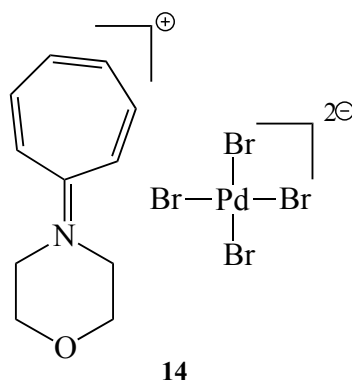
7.2.5 Umsetzung von  $[\text{Pd}(\text{CHT})\text{Br}_2]_2$  mit *N*-(2,6-Diisopropylphenyl)-Imidazol**13** (Im = *N*-(2,6-Diisopropylphenyl)-Imidazol)

*N*-(2,6-Diisopropylphenyl)-Imidazol (0.46 mmol, 0.105 mg) wird zu einer gelben Suspension von **A** (0.23 mmol, 165 mg) in THF (10 ml) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht bei 50°C gerührt. Das gelbe Reaktionsprodukt wird über einen *Whatman*-Filter filtriert und jeweils mit THF (1x5 ml), Et<sub>2</sub>O (1x5 ml) und *n*-Pentan (1x5 ml) gewaschen. Schließlich wird es im Hochvakuum getrocknet. Das erhaltene Produkt ist in Dichlormethan löslich.

Elementaranalyse (%) von **13**; berechnet für C<sub>44</sub>H<sub>52</sub>Pd<sub>2</sub>Br<sub>4</sub>N<sub>4</sub> (M = 1169.37 g/mol): C 45.19, H 4.48, N 4.79, Pd 18.20; gefunden: C 44.13, H 4.37, N 4.51, Pd 19.00.

<sup>1</sup>H-NMR von **13** (500 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 10.39 (s, 2H), 7.96 (s, 2H), 7.63 (t, 2H), 7.39 (d, 2H), 7.34 (s, 2H), 6.20 (m, 4H), 6.03 (d, 4H), 5.18 (m, 4H), 2.50 (q, 4H), 1.29 (d, 12H), 1.22 (d, 12H).



7.2.6 Umsetzung von  $[\text{Pd}(\text{CHT})\text{X}_2]_2$  mit Morpholin

Morpholin (0.263 mmol, 22.8 mg, 22.8  $\mu\text{l}$ ) wird zu einer gelben Suspension von **A** (0.105 mmol, 75.3 mg) in THF (10 ml) mittels einer Spritze langsam zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht bei RT gerührt. Ein braunes Produkt wird isoliert und über einen *Whatman*-Filter filtriert. Danach wird es der Reihe nach mit THF (1x5 ml), Et<sub>2</sub>O (2x10 ml), und (2x10 ml) *n*-Pentan gewaschen und anschließend im Hochvakuum getrocknet. Ein Teil des Produktes **14** wird in Dichlormethan gelöst und zur Kristallisation in einem Schlenkrohr mit Diethylether aufbewahrt. Durch Diffusion von Diethylether bilden sich gelbbraune Kristalle.

Ausbeute von **14**; 0.15 g (92%).

Elementaranalyse (%) von **14**; berechnet für C<sub>22</sub>H<sub>28</sub>Br<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Pd: C 33.94, H 3.63, N 3.60, Pd 13.67; gefunden: C 32.14, H 4.13, N 3.54, Pd 13.5.

### 7.3 Katalysen

In einer Glove-Box wird ein Schlenkrohr eines Reaktionscarousel mit internem Standard (max. 50 Massen-% des Halogenaromaten), 3.0 mmol Base, 2.0 mmol Halogenaromat und 2.4 mmol Phenylboronsäure gefüllt. Danach werden außerhalb der Glove-Box das Reaktionslösungsmittel und der Katalysator im Argon-Gegenstrom zugegeben. Bei höheren Reaktionstemperaturen wird der Katalysator erst bei Erreichen der Reaktionstemperatur zugegeben. Nach der vollendeten Reaktionszeit wird das Gemisch auf RT gekühlt und dreimal mit 6 ml Chloroform extrahiert. Die gesammelten organischen Phasen werden über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Ausbeuten werden mittels GC bestimmt oder als isolierte Ausbeuten angegeben. Analog hierzu erfolgt die Durchführung von Alpha-Keto-Arylierungen und C-N-Kupplungsreaktionen.

Molmengenverhältnisse für Alpha-Keto-Arylierung:

Keton : Halogenaromat : Base = 1.1 : 1.0 : 1.5.

Molmengenverhältnisse für C-N-Kupplung:

Morpholin : Halogenaromat : Base = 1.2 : 1 : 1.4.

## 8 Kristallographische Daten

**Tabelle 14.** Kristallographische Daten zum Komplex **1a**.

<b><i>Kristallparameter</i></b>	
Empirische Formel	C <sub>28</sub> H <sub>30</sub> Br <sub>2</sub> F <sub>12</sub> N <sub>2</sub> P <sub>2</sub> Pd <sub>2</sub> .C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O
Formelmasse [g/mol]	1115.18
Aussehen der Kristalle	rot, nadelförmig
CCDC Nummer	873305
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	<i>C</i> 2
<i>a</i> [Å]	22.8075(9)
<i>b</i> [Å]	7.9164(3)
<i>c</i> [Å]	10.4810(4)
$\alpha$ [°]	90
$\beta$ [°]	96.834(2)
$\gamma$ [°]	90
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	1878.93(13)
<i>Z</i>	2
Berechnete Dichte [g.cm <sup>-3</sup> ]	1.971
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	3.258
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.30x0.10x0.08
<i>F</i> <sub>000</sub>	1088
<b><i>Datensammlung</i></b>	
Messtemperatur [K]	150
$\lambda$ (Mo-K $\alpha$ ) [Å]	0.71073
Messbereich $\Theta_{Min-Max}$ [°]	1.80-24.84
<i>R</i> <sub>int</sub> / <i>R</i> <sub><math>\sigma</math></sub>	0.0534/0.0340
Beobachtete Reflexe [ <i>I</i> <sub>0</sub> > 2.0 $\sigma$ ( <i>I</i> <sub>0</sub> )]	3059
<b><i>Verfeinerung</i></b>	
Daten	3112
Verfeinerte Parameter	237
<i>R</i> <sub>1</sub>	0.0192
<i>wR</i> <sub>2</sub>	0.0485
S	1.045

Tabelle 15. Kristallographische Daten zum Komplex 5.

<b><i>Kristallparameter</i></b>	
Empirische Formel	C <sub>14</sub> H <sub>15</sub> Br <sub>2</sub> NPd·CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
Formelmasse [g/mol]	548.42
Aussehen der Kristalle	gelb, nadelförmig
CCDC Nummer	873306
Kristallsystem	Orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pnma</i>
<i>a</i> [Å]	21.9709(11)
<i>b</i> [Å]	9.1344(5)
<i>c</i> [Å]	9.2153(5)
$\alpha$ [°]	90
$\beta$ [°]	90
$\gamma$ [°]	90
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	1849.43(17)
<i>Z</i>	2
Berechnete Dichte [g·cm <sup>-3</sup> ]	1.970
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	5.606
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.25x0.05x0.02
<i>F</i> <sub>000</sub>	1056
<b><i>Datensammlung</i></b>	
Messtemperatur [K]	173
$\lambda$ (Mo-K $\alpha$ ) [Å]	0.71073
Messbereich $\Theta_{Min-Max}$ [°]	1.85-25.37
<i>R</i> <sub>int</sub> / <i>R</i> <sub><math>\sigma</math></sub>	0.0423/0.0123
Beobachtete Reflexe [ <i>I</i> <sub>0</sub> > 2.0 $\sigma$ ( <i>I</i> <sub>0</sub> )]	1735
<b><i>Verfeinerung</i></b>	
Daten	1812
Verfeinerte Parameter	110
<i>R</i> <sub>1</sub>	0.0241
<i>wR</i> <sub>2</sub>	0.0511
S	1.138

Tabelle 16. Kristallographische Daten zum Komplex 9.

<b><i>Kristallparameter</i></b>	
Empirische Formel	C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> Br <sub>2</sub> N <sub>2</sub> Pd
Formelmass [g/mol]	438.4
Aussehen der Kristalle	gelb, nadelförmig
CCDC Nummer	873307
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	<i>P</i> -1
<i>a</i> [Å]	5.6405(2)
<i>b</i> [Å]	8.1669(3)
<i>c</i> [Å]	14.2380(5)
$\alpha$ [°]	87.7186(13)
$\beta$ [°]	88.2397(12)
$\gamma$ [°]	80.5587(13)
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	646.29(4)
<i>Z</i>	2
Berechnete Dichte [g.cm <sup>-3</sup> ]	2.253
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	7.592
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.15x0.17x0.33
<i>F</i> <sub>000</sub>	416
<b><i>Datensammlung</i></b>	
Messtemperatur [K]	123
$\lambda$ (Mo-K $\alpha$ ) [Å]	0.71073
Messbereich $\Theta_{Min-Max}$ [°]	1.4-25.3
<i>R</i> <sub>int</sub> / <i>R</i> <sub><math>\sigma</math></sub>	0.0227/0.0148
Beobachtete Reflexe [ <i>I</i> <sub>0</sub> > 2.0 $\sigma$ ( <i>I</i> <sub>0</sub> )]	2243
<b><i>Verfeinerung</i></b>	
Daten	2350
Verfeinerte Parameter	193
<i>R</i> <sub>1</sub>	0.0127
<i>wR</i> <sub>2</sub>	0.0286
S	1.05

Tabelle 17. Kristallographische Daten zum Komplex 11.

<b><i>Kristallparameter</i></b>	
Empirische Formel	C <sub>22</sub> H <sub>24</sub> Br <sub>5</sub> N <sub>4</sub> Pd <sub>3</sub>
Formelmass [g/mol]	1015.25
Aussehen der Kristalle	rot, nadelförmig
CCDC Nummer	873308
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	<i>P21/c</i>
<i>a</i> [Å]	7.6655(2)
<i>b</i> [Å]	14.1637(3)
<i>c</i> [Å]	24.7041(6)
$\alpha$ [°]	90
$\beta$ [°]	92.9724(10)
$\gamma$ [°]	90
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	2678.60(11)
<i>Z</i>	4
Berechnete Dichte [g.cm <sup>-3</sup> ]	2.518
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	7.988
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.20x0.20x0.20
<i>F</i> <sub>000</sub>	1912
<b><i>Datensammlung</i></b>	
Messtemperatur [K]	173
$\lambda$ (Mo-K $\alpha$ ) [Å]	0.71073
Messbereich $\Theta_{Min-Max}$ [°]	1.6-25.4
<i>R</i> <sub>int</sub> / <i>R</i> <sub><math>\sigma</math></sub>	0.1757/0.0485
Beobachtete Reflexe [ <i>I</i> <sub>0</sub> > 2.0 $\sigma$ ( <i>I</i> <sub>0</sub> )]	4257
<b><i>Verfeinerung</i></b>	
Daten	4920
Verfeinerte Parameter	318
<i>R</i> <sub>1</sub>	0.0347
<i>wR</i> <sub>2</sub>	0.0815
S	1.05

Tabelle 18. Kristallographische Daten zum Komplex 14.

<b><i>Kristallparameter</i></b>	
Empirische Formel	C <sub>22</sub> H <sub>28</sub> Br <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Pd
Formelmass [g/mol]	778.50
Aussehen der Kristalle	rot, nadelförmig
CCDC Nummer	873309
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	<i>P</i> -1
<i>a</i> [Å]	9.5527(9)
<i>b</i> [Å]	10.1487(9)
<i>c</i> [Å]	22.1979(16)
$\alpha$ [°]	89.341(3)
$\beta$ [°]	82.406(3)
$\gamma$ [°]	64.476(3)
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	1922.5(3)
<i>Z</i>	2
Berechnete Dichte [g.cm <sup>-3</sup> ]	2.017
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	7.988
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.20x0.20x0.20
<i>F</i> <sub>000</sub>	1128
<b><i>Datensammlung</i></b>	
Messtemperatur [K]	123
$\lambda$ (Mo-K $\alpha$ ) [Å]	0.71073
Messbereich $\theta_{Min-Max}$ [°]	1.85-25.39
<i>R</i> <sub>int</sub> / <i>R</i> <sub><math>\sigma</math></sub>	0.0431/0.0166
Beobachtete Reflexe [ <i>I</i> <sub>0</sub> > 2.0 $\sigma$ ( <i>I</i> <sub>0</sub> )]	6559
<b><i>Verfeinerung</i></b>	
Daten	6828
Verfeinerte Parameter	589
<i>R</i> <sub>1</sub>	0.0242
<i>wR</i> <sub>2</sub>	0.0652
S	1.121

## 9 Literatur

- [1] K. Öfele, *J. Organomet. Chem.* **1968**, *12*, P42.
- [2] H. M. Wanzlick, H. J. Schönherr, *Angew. Chem.* **1968**, *80*, 154.
- [3] W. A. Herrmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1290.
- [4] W. A. Herrmann, T. Weskamp, V. P. W. Böhm, *Adv. Organomet. Chem.* **2002**, *48*, 1.
- [5] M. G. Organ, M. Abdel-Hadi, S. Avola, N. Hadei, J. Nasielski, C. J. O'Brien, C. Valente, *Chem.—Eur. J.* **2007**, *13*, 150.
- [6] A. J. Arduengo III, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361.
- [7] A. J. Arduengo III, M. Kline, J. C. Calabrese, F. Davidson, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9704.
- [8] W. A. Herrmann, C. Köcher, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 2162.
- [9] W. M. Jones, C. L. Ennis, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 3069.
- [10] K. Öfele, *Angew. Chem.* **1968**, *24*, 1032.
- [11] K. Öfele, *J. Organomet. Chem.* **1970**, *22*, C9.
- [12] V. Lavallo, Y. Canac, B. Donnadiou, W. W. Schoeller, G. Bertrand, *Science* **2006**, *312*, 722.
- [13] V. Lavallo, Y. Ishida, B. Donnadiou, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 6652.
- [14] D. Holschumacher, C. G. Hrib, P. G. Jones, M. Tamm, *Chem. Commun.* **2007**, 3661.
- [15] N. T. Allison, Y. Kawada, W. M. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 5224.
- [16] W. R. Winchester, W. M. Jones, *Organometallics* **1985**, *4*, 2228.
- [17] W. R. Winchester, M. Gawron, G. J. Palenik, W. M. Jones, *Organometallics* **1985**, *4*, 1894.



- [18] Z. Lu, K. A. Abboud, W. M. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10991.
- [19] Z. Lu, W. M. Jones, W. R. Winchester, *Organometallics* **1993**, *12*, 1344.
- [20] J. Klosin, X. Zheng, W. M. Jones, *Organometallics* **1996**, *15*, 3788.
- [21] K. Öfele, E. Tosh, C. Taubmann, W. A. Herrmann, *Chemical Reviews* **2009**, *109*, 3408-3444.
- [22] W. A. Herrmann, K. Öfele, S. K. Schneider, E. Herdtweck, S. D. Hoffmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3859.
- [23] C. Taubmann, E. Tosh, K. Öfele, E. Herdtweck, W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* **2008**, *693*, 2231.
- [24] W. A. Herrmann, K. Öfele, C. Taubmann, E. Herdtweck, S. D. Hoffmann, *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 3846.
- [25] P. E. Riley, R. E. Davis, N. T. Allison, W. M. Jones, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 1321.
- [26] J. R. Lisko, W. M. Jones, *Organometallics* **1986**, *5*, 1890.
- [27] M. Tamm, A. Grzegorzewski, I. Brüdgam, H. Hartl, *Chem. Commun.* **1997**, 2227.
- [28] M. Tamm, A. Grzegorzewski, I. Brüdgam, H. Hartl, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, *20*, 3523.
- [29] S. Nemeh, R. J. Flesher, K. Gierling, C. Maichle-Mössmer, H. A. Mayer, W. C. Kaska, *Organometallics* **1998**, *17*, 2003.
- [30] A. M. Winter, K. Eichele, H. G. Mack, W. C. Kaska, H. A. Mayer, *Organometallics* **2005**, *24*, 1837.
- [31] W. A. Herrmann, J. Plank, G. W. Kriechbaum, M. L. Ziegler, H. Pfisterer, J. L. Atwood, R. D. Rogers, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *264*, 327.
- [32] K. H. Dötz, J. Pfeiffer, *Chem. Commun.* **1996**, 895.
- [33] J. Pfeiffer, K. H. Dötz, *Organometallics* **1998**, *17*, 4353.
- [34] S. K. Schneider, Dissertation thesis, Technische Universität München **2005**.

- [35] V. S. Vilinskaya, R. K. Burshtein, M. R. Tarasevich, *Elektrokhimiya* **1970**, *6*, 1497.
- [36] M. Tamm, A. Kunst, E. Herdtweck, *Chem. Commun.* **2005**, *13*, 1729.
- [37] A. Bartole-Scott, H. Braunschweig, T. Kupfer, M. Lutz, I. Manners, T. I. Nguyen, K. Radacki, F. Seeler, *Chem.—Eur. J.* **2006**, *12*, 1266.
- [38] F. J. Feher, D. Gergens, J. W. Ziller, *Organometallics* **1993**, *12*, 2810.
- [39] S. Matzinger, T. Bally, E. V. Patterson, R. J. McMahon, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 1535.
- [40] R. P. Johnson, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1111.
- [41] P. E. Riley, R. E. Davis, N. T. Allison, W. M. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 2458.
- [42] Y. Kawada, W. M. Jones, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *192*, 87.
- [43] C. Taubmann, Dissertation thesis, Technische Universität München **2009**.
- [44] J. Pfeiffer, M. Nieger, D. K. H., **1998**, *4*, 1843.
- [45] K. Öfele, *Angew. Chem.* **1969**, *22*, 936.
- [46] Z. I. Yoshida, Y. Kamitori, *Chem. Lett.* **1978**, 1341.
- [47] Z. I. Yoshida, *Pure Appl. Chem.* **1982**, *54*, 1059.
- [48] S. Miki, T. Ohno, H. Iwasaki, Y. Maeda, Z. I. Yoshida, *Tetrahedron* **1988**, *44*, 55.
- [49] S. Miki, T. Ohno, H. Iwasaki, Z. I. Yoshida, *J. Phys. Org. Chem.* **1988**, *1*, 333.
- [50] T. L. Gilchrist, R. Livingston, C. W. Rees, E. v. Angerer, R. Robinson, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1973**, 2535.
- [51] K. N. Juneau, L. S. Hegedus, F. W. Roepke, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 4762-4765.
- [52] A. de Meijere, S. Müller, T. Labahn, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *617–618*, 318.
- [53] D. F. Wass, M. F. Haddow, T. W. Hey, A. G. Orpen, C. A. Russell, R. L. Wingad, M. Green, *Chem. Commun.* **2007**, 2704.

- [54] E. Eder, Zulassungsarbeit für das Lehramt an Gymnasien unter Anleitung von W. A. Herrmann und K. Öfele thesis, **1972**.
- [55] K. Mantas, Master thesis, Technische Universität München **2009**.
- [56] W. Von E. Doering, L. H. Knox, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 352-356.
- [57] S. G. McGeachin, *Canadian Journal of Chemistry* **1969**, *47*, 151-155.
- [58] C. Jutz, *Chemische Berichte* **1964**, *97*, 2050-2065.
- [59] N. L. Bauld, Y. S. Rim, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 6763-6764.
- [60] H. J. Dauben, D. F. Rhoades, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 6764-6766.
- [61] S. Lin, P. Boudjouk, *J. Chinese Chem. Soc.* **1989**, *36*, 35.
- [62] J. Nasielski, N. Hadei, G. Achonduh, E. A. B. Kantchev, C. J. O'Brien, A. Lough, M. G. Organ, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 10844.
- [63] L. Ray, M. M. Shaikh, P. Ghosh, *Dalton Transactions* **2007**, 4546-4555.
- [64] T. Murahashi, M. Fujimoto, M.-a. Oka, Y. Hashimoto, T. Uemura, Y. Tatsumi, Y. Nakao, A. Ikeda, S. Sakaki, H. Kurosawa, *Science* **2006**, *313*, 1104-1107.
- [65] T. Murahashi, K. Usui, Y. Tachibana, S. Kimura, S. Ogoshi, *Chem.—Eur. J.* **2012**, *18*, 8886-8890.
- [66] K. J. Harlow, A. F. Hill, J. D. E. T. Winton-Ely, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 285.
- [67] C. J. O'Brien, E. A. B. Kantchev, C. Valente, N. Hadei, G. A. Chass, A. Lough, A. C. Hopkinson, M. G. Organ, *Chem.—Eur. J.* **2006**, *12*, 4743.
- [68] M. G. Organ, S. Avola, I. Dubovyk, N. Hadei, E. A. B. Kantchev, C. J. O'Brien, C. Valente, *Chem.—Eur. J.* **2006**, *12*, 4749.
- [69] S. W. Tobey, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*.
- [70] V. Dragutan, I. Dragutan, F. Verpoort, *Platinum Met. Rev.* **2005**, *49*, 33.

- [71] S. Monsaert, R. Drozdak, V. Dragutan, I. Dragutan, V. F, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 432.
- [72] F. Boeda, H. Clavier, S. P. Nolan, *Chem. Commun.* **2008**, 2726.
- [73] M. Bieniek, A. Michrowska, D. L. Usanov, K. Grela, *Chem.—Eur. J.* **2008**, *14*, 806.
- [74] Q. Yao, M. Zabawa, J. Woo, C. Zheng, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 3088.
- [75] N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Commun.* **1979**, 866.
- [76] N. Miyaura, T. Yanagi, A. Suzuki, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457.
- [77] A. Suzuki, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *576*, 147.
- [78] J. Louie, J. F. Hartwig, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 3609.
- [79] A. S. Guram, R. A. Rennels, L. S. Buchwald, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1456.
- [80] S. Yokoshima, T. Ueda, S. Kobayashi, A. Sato, T. Kuboyama, H. Tokuyama, T. Fukuyama, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 2137-2139.
- [81] H. Venkatesan, M. C. Davis, Y. Altas, J. P. Snyder, D. C. Liotta, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 3653-3661.
- [82] S. Edmondson, S. J. Danishefsky, L. Sepp-Lorenzino, N. Rosen, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 2147-2155.
- [83] T. V. Shen, *Angew. Chem.* **1972**, *84*, 512-526.
- [84] J. Morgan, J. T. Pinhey, B. A. Rowe, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1997**, 1005-1008.
- [85] J. H. Ryan, P. J. Stang, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 5061-5064.
- [86] T. Mino, T. Matsuda, K. Maruhashi, M. Yamashita, *Organometallics* **1997**, *16*, 3241-3242.
- [87] C. Dell'Erba, M. Novi, G. Petrillo, C. Tavani, *Tetrahedron* **1993**, *49*, 235-242.
- [88] M. F. Semmelhack, B. P. Chong, R. D. Stauffer, T. D. Rogerson, A. Chong, L. D. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 2507-2516.

- [89] B. C. Hamann, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 12382-12383.
- [90] M. Palucki, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 11108-11109.
- [91] C. A. Fleckenstein, H. Plenio, *Organometallics* **2008**, *27*, 3924.
- [92] M. Kawasutra, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 1473.
- [93] G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, *Organometallics* **2010**, *29*, 2176-2179.