

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Carbene	1
1.1.1	Hybridisierung und Struktur	1
1.1.2	Tripletcarbene	2
1.1.3	Singulettcarbene	2
1.2	<i>N</i> -Heterocyclische Carbene	3
1.3	<i>N</i> -Heterocyclische Carbene als nukleophile Katalysatoren	8
1.4	Koordinationschemie	9
1.4.1	Komplexe mit <i>N</i> -Heterocyclischen Carben-Liganden	10
1.4.2	Vorteile von <i>N</i> -Heterocyclischen Carbenen gegenüber Phosphanen	12
1.4.3	Katalytische Aktivität	13
2	Aufgabenstellung	15
3	Synthese von Pd-NHC-Komplexen durch oxidative Addition	17
3.1.	Einleitung: Literaturbekannte Darstellung von Metall-Carben-Komplexen durch oxidative Addition	17
3.2	Diskussion der Ergebnisse	24
3.2.1	Darstellung achiraler Pd-NHC-Komplexe durch oxidative Addition	24
3.2.2	Darstellung chiraler Pd-NHC-Komplexe durch oxidative Addition	28
3.2.3	Synthese von chiralen Pd-NHC-Komplexen mit Hexafluorophosphat als Gegenion	40
3.2.4	Versuchte Synthese von Doppelsalz-Komplexen	45
3.2.5	Synthese von Pd-NHC-Komplexen durch oxidative Addition von $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ an Imidazoliniumbromid	47
3.2.6	Austausch des Phosphanrestes von Pd-NHC-Komplexen	50
3.3	Fazit	50
4	Darstellung von acyclischen Diaminocarben-Pd-Komplexen durch oxidative Addition	51
4.1	Einleitung	51
4.1.1	Acyclische Carbene	51

4.1.2	Literaturbekannte Synthesen acyclischer Diaminocarben-Komplexe	53
4.2	Diskussion der Ergebnisse	55
4.2.1	Oxidative Addition von $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ an <i>N,N,N',N'</i> -Tetramethylchlorformamidiniumchlorid (131) und <i>N,N,N',N'</i> -Tetramethylchlorformamidiniumhexafluorophosphat (146)	56
4.2.2	Darstellung von acyclischen Bispiperidyl- und Bispyrrolidylcarben-Pd-Komplexen durch oxidative Addition	60
4.2.2.1	Synthese des Bispiperidylcarben-Pd-Komplexes 153	60
4.2.2.2	Synthese des Bispyrrolidylcarben-Pd-Komplexes 154	62
4.3	Fazit	64
5	Darstellung von Sechsring-NHC-Pd-Komplexen durch oxidative Addition	65
5.1	Einleitung	65
5.2	Diskussion der Ergebnisse	70
5.3	Fazit	74
6	Synthese von Aminoarylcarben-Pd-Komplexen durch oxidative Addition	75
6.1	Einleitung	75
6.1.1	Aminoarylcarbene	75
6.1.2	Aminoarylcarben-Komplexe des Palladiums	77
6.2	Diskussion der Ergebnisse	78
6.2.1	Synthese von Diisopropylaminoarylcarben-Pd-Komplexen	79
6.2.2	Synthese von Piperidylaminoarylcarben-Pd-Komplexen	83
6.3	Fazit	85
7	Oxidative Addition von $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ an Vilsmeier-Salz 52	87
7.1	Diskussion der Ergebnisse	87
7.2	Fazit	87
8	Synthese von Aminooxy- und Aminothiocarben-Pd-Komplexen durch oxidative Addition	88
8.1	Einleitung	88

8.1.1	Von Thiazol abgeleitete Carbene	88
8.1.2	Andere Aminooxy- und Aminothiocarbene	89
8.1.3	Aminooxy- und Aminothiocarben-Komplexe	90
8.2	Diskussion der Ergebnisse	93
8.2.1	Synthese von Aminooxycarben-Pd-Komplexen durch oxidative Addition	94
8.2.2	Synthese von Aminothiocarben-Pd-Komplexen durch oxidative Addition	98
8.3	Fazit	102
9	Versuche zur oxidativen Addition von anderen Pd-Vorläufern als Pd(PPh₃)₄	103
9.1	Pd(0)-Vorläufer	103
9.1.1	Pd(PCy ₃) ₂ , Pd(dppe) ₂ und Pd ₂ dba ₃	103
9.1.2	Dimethyl(<i>N,N,N',N'</i> -tetramethylethandiamin)palladium(II)	104
9.2	Pd(II)-Vorläufer: 2,3,4,5-Tetrakis(methoxycarbonyl)palladacyclopentadien (TCPC)	106
9.3	Fazit	107
10	Oxidative Addition von anderen Metall-Vorläufern	108
10.1	Verschiedene Metall-Vorläufer	108
10.2	Bis-(1,5-cyclooctadien)nickel(0)	108
10.3	Bis-(1,5-cyclooctadien)platin(0)	117
10.4	Fazit	118
11	Studien zur katalytischen Aktivität der hergestellten Carben-Komplexe	119
11.1	<i>Heck</i> -Reaktion	119
11.1.1	Achirale <i>Heck</i> -Reaktion mit NHC-Pd-Katalysator 76 und 87	119
11.1.2	Achirale <i>Heck</i> -Reaktion mit den hergestellten Carben-Pd-Komplexen	121
11.1.3	Temperaturabhängigkeit der achiralen <i>Heck</i> -Reaktion	124
11.1.4	Asymmetrische <i>Heck</i> -Reaktion	125
11.2	<i>Suzuki</i> -Reaktion	126
11.3	α -Arylierung von Amiden	127

11.4	<i>Hartwig-Buchwald-Reaktion</i>	129
11.5	<i>Kumada-Reaktion</i>	131
11.5.1	<i>Kumada-Reaktion mit Arylhalogeniden</i>	131
11.5.2	<i>Kumada-Reaktion mit deaktiviertem Substrat</i>	133
11.6	Fazit	134
12	Synthese von Metall-Carben-Komplexen über andere Wege	135
12.1	Darstellung von Metall-Carben-Komplexen über Deprotonierung von Imidazoliniumsalzen	135
12.2	Darstellung von Metall-Carben-Komplexen aus dem Carben-Dimer	137
12.3	Fazit	141
13	Zusammenfassung	142
14	Experimenteller Teil	146
14.1	Allgemeine Hinweise	146
14.2	Versuchsbeschreibungen	148
14.2.1	Synthese der Harnstoffe	148
14.2.2	Synthese der Vorläufer der Harnstoffe	154
14.2.2.1	Synthese von (<i>R</i>)- <i>N,N'</i> -Dimethyl-1,1'-binaphthyl-2,2'-diamin (102)	154
14.2.2.2	Synthese von (4 <i>S</i> ,5 <i>S</i>)-4,5-Diphenyl-2-imidazolidinon (78)	156
14.2.3	Synthese der Thioharnstoffe aus den entsprechenden Diaminen	157
14.2.4	Synthese der Vorläufer von (<i>S</i>)-2-(2-Pyridinyl)hexahydro-3 <i>H</i> -pyrrolo[1,2- <i>c</i>]imidazol-3-thion (93)	163
14.2.5	Synthese der Thioharnstoffe aus den entsprechenden Harnstoffen	166
14.2.6	Synthese der Amide 195 und 200	168
14.2.7	Synthese von <i>O</i> -Phenyl-dimethylcarbamoithioat (234)	171
14.2.8	Synthese von Phenyl-dimethylcarbamoithioat (239)	172
14.2.9	Synthese der Chloride 74 , 86 und 131 aus den entsprechenden Thioharnstoffen	173
14.2.10	Synthese der Chloride 80 und 159 aus den entsprechenden Harnstoffen	176
14.2.11	Synthese der Chloride 196 und 201 aus den entsprechenden Amidinen	178
14.2.12	Synthese von <i>N</i> -[Chlor(phenoxy)methylen]- <i>N</i> -methylmethanaminium-chlorid (235)	180

14.2.13	Synthese von <i>N</i> -[Chlor(phenylsulfanyl)methylen]- <i>N</i> -methylnmethanaminiumchlorid (240)	181
14.2.14	Synthese der kationischen Pd-Carben-Komplexe mit Chloridgegenion bzw. der neutralen Pd-Carben-Komplexe	182
14.2.15	Synthese der Hexafluorophosphate	192
14.2.16	Synthese der Pd-Carben-Hexafluorophosphat-Komplexe	202
14.2.17	Synthese der Bromide 119 und 252	214
14.2.18	Synthese des Pd-Carben-Bromid-Komplexes 120	216
14.2.19	Synthese des NHC-Pd-Chlorid-Komplexes 127 durch Phosphan-austausch	217
14.2.20	Synthese des Pd-Carben-Hexafluorophosphat-Komplexes 66	219
14.2.21	Synthese von (tmeda)PdMe ₂	220
14.2.22	Synthese der Ni-Carben-Komplexe 258-263	221
14.2.23	Durchführung der Katalysen	227
14.2.23.1	<i>Heck</i> -Reaktion	227
14.2.23.2	<i>Suzuki</i> -Reaktion	229
14.2.23.3	α -Arylierung	230
14.2.23.3.1	Synthese von 1,3-Dimethyl-3-phenyl-1,3-dihydro-2 <i>H</i> -indol-2-on (275) für die α -Arylierung	231
14.2.23.4	<i>Hartwig-Buchwald</i> -Reaktion	234
14.2.23.5	<i>Kumada</i> -Reaktion	236
14.2.24	Synthese von (<i>S</i>)-Phenyl-5,6,7,7a-tetrahydro-1 <i>H</i> -pyrrolo[1,2- <i>c</i>]imidazol-2-ium (292)	238
14.2.25	Versuchsvorschrift für den Nachweis des Carbens	239
14.2.26	Synthese des Rh-Carben-Komplexes 294	240
15	Literatur	242
16	Anhang	254