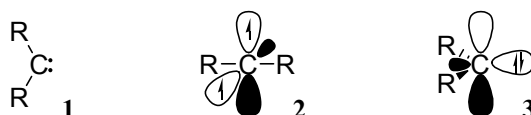


1 Allgemeine Einleitung

Seit den ersten sicheren Hinweisen auf die Existenz von Carbenen spielen diese eine wichtige Rolle in der organischen Chemie.^[1-3] In den fünfziger Jahren leisteten *Doering*^[4] und *Skell*^[5] wichtige Arbeiten zu diesem Themengebiet. Danach führte *Fischer* 1964 die Carbene in die anorganische und die metallorganische Chemie ein.^[6] Inzwischen haben Carbenkomplexe eine beachtliche Bedeutung in der organischen Synthese, der Katalyse und der makromolekularen Chemie erlangt.^[7-10]

1.1 Carbene

Carbene **1** sind ungeladene Verbindungen mit einem divalenten Kohlenstoffatom mit zwei freien Elektronen, wobei die beiden nichtbindenden Orbitale auf unterschiedliche Art besetzt werden können. Zum einen können die beiden freien Elektronen in zwei unterschiedlichen Orbitalen mit parallelem Spin angeordnet sein (Triplettcarben **2**), zum anderen gepaart in dem gleichen Orbital (Singulettcarben **3**) (Schema 1). Im Singulett-Grundzustand ähneln die elektronischen Verhältnisse denen von Carbeniumionen $^+\text{CR}_3$, im Tripletzzustand denen von freien Radikalen $\cdot\text{CR}_3$.



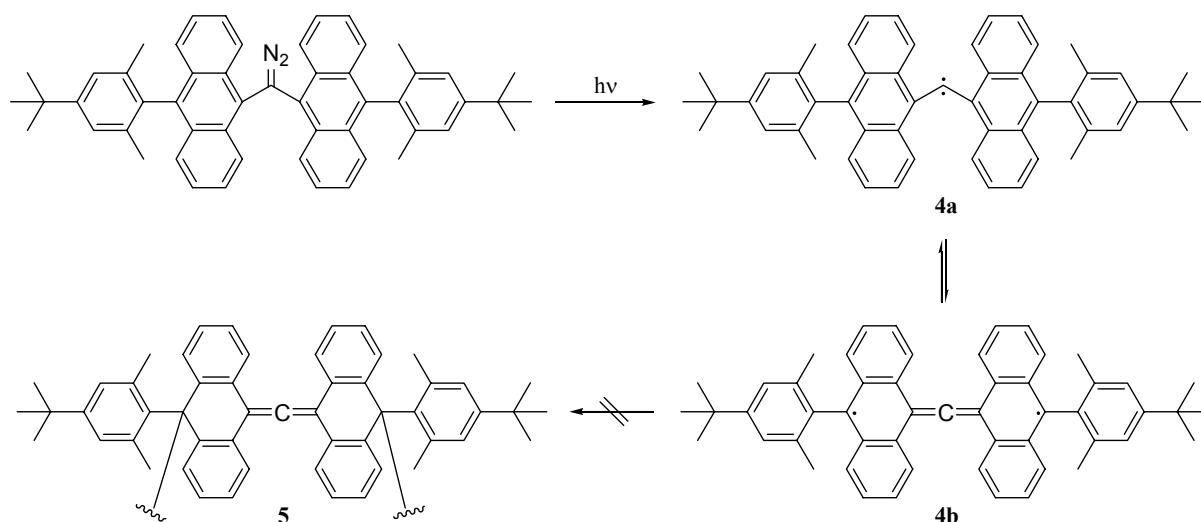
Schema 1: Singulett- und Triplettcarbene.

1.1.1 Hybridisierung und Struktur

Ein Carben kann abhängig von der Hybridisierung des Kohlenstoffatoms eine lineare oder gewinkelte Struktur aufweisen. Wenn das Kohlenstoffatom sp^2 -hybridisiert ist, ergibt sich eine nichtlineare Struktur. Für den Tripletzzustand und für angeregte Singulettzustände müssen zusätzlich lineare Strukturen mit sp -hybridisiertem C-Atom berücksichtigt werden.^[11] Für die meisten Carbene wurde experimentell eine nichtlineare Struktur mit Triplet-Grundzustand nachgewiesen. Dihalogencarbene und Carbene mit Sauerstoff-, Schwefel- oder Stickstoffsubstituenten bilden mit ihrem Singulett-Grundzustand eine Ausnahme.

1.1.2 Triplettcarbene

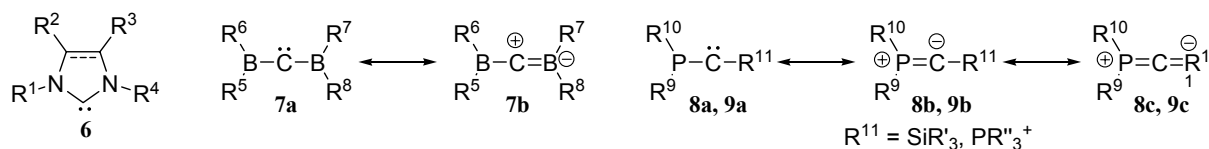
Triplettcarbene können durch sterische Abschirmung kinetisch stabilisiert werden, durch elektronische Effekte dagegen nicht. So konnte *Tomioka* verschiedene Di(9-anthrylcarbene) **4** durch sterisch anspruchsvolle Substituenten in C₁₀-Position stabilisieren, die einer Zersetzung durch Cyclisierung zum Trimer **5** entgegenwirken (Schema 2).^[12, 13]



Schema 2: Darstellung eines isolierbaren Triplettcarbena **4**.^[12, 13]

1.1.3 Singulettcarbene

Singulettcarbene können durch elektronische Effekte stabilisiert werden, während die sterische Hinderung hier nur sekundär zur Stabilisierung beiträgt. Dabei kann in drei Gruppen unterteilt werden (Schema 3).^[14]



Schema 3: Verschiedene Singulettcarben-Typen.^[14]

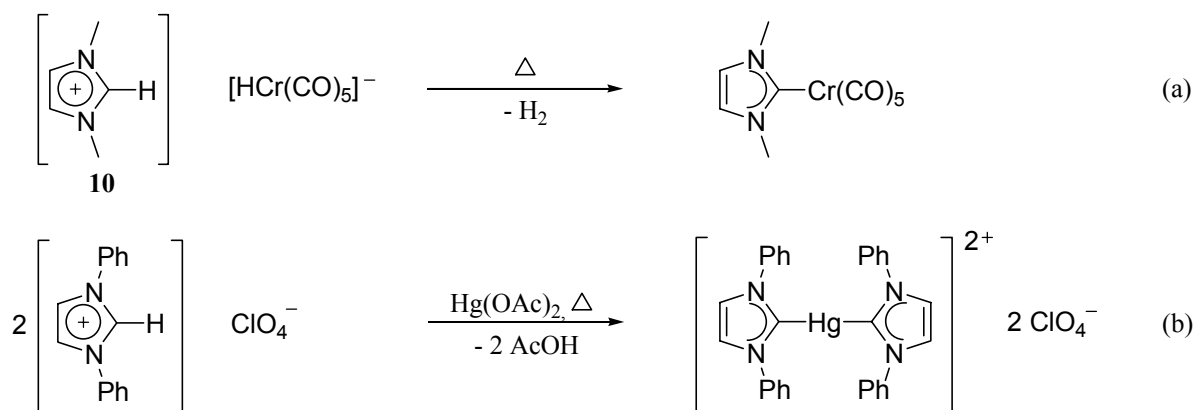
- 1.) Carbene mit zwei π -Donor- σ -Akzeptor-Substituenten (z.B. *N*-Heterocyclische Carbene (NHC) **6**) bei denen der Elektronenmangel am Carben-C-Atom durch eine

π -Resonanzwechselwirkung zwischen den freien Elektronenpaaren der Stickstoffatome und dem unbesetzten p-Orbital des Carben-Kohlenstoffatoms reduziert wird (+M-Effekt), während das freie Elektronenpaar des Carben-Kohlenstoffatoms durch den negativen induktiven Effekt ($-I$) der Stickstoffatome stabilisiert wird (sogenannter Push-Pull-Effekt) (Schema 3). Durch diese Stabilisierung gehen *N*-Heterocyclische Carbene keine elektrophilen Reaktionen wie Insertionen oder Cycloadditionen ein, und sie können in typischen Donorsolventien wie THF, flüssigem Ammoniak oder Acetonitril gehandhabt werden. Ebenso addieren *N*-Heterocyclische Carbene nicht an Nukleophile.^[15] Nach *Wanzlick* trägt die 6π -Elektronen-Delokalisation in ungesättigten NHC-Fünfringen zusätzlich zur Stabilisierung der Carbene bei.^[16, 17] *Öfele* und *Herrmann* zeigten allerdings 1995, daß OsO_4 an die C-C-Doppelbindung addieren kann.^[18] Diese Reaktion legt nahe, daß wenig bis gar keine Aromatizität vorliegt. Neuere Ladungsdichte-Studien bestätigen diese Beobachtungen.^[19, 20]

- 2.) Carbene mit zwei π -Akzeptor- σ -Donor-Substituenten (z.B. Diborylcarbene **7**): Diese Carbene weisen eine lineare Struktur auf und werden am besten durch eine Zwitterionische Struktur mit einer positiven Ladung am Carben-C-Atom beschrieben (Schema 3).
- 3.) Carbene mit einem π -Donor- und einem σ -Akzeptor-Substituenten (z.B. Phosphinosilyl- und Phosphinophosphoniocarbene **8** und **9**): Diese Carbene sind quasi-linear und werden am besten durch eine Zwitterionische Struktur mit einer negativen Ladung am Carben-C-Atom oder durch eine Allen-Struktur wiedergegeben (Schema 3).

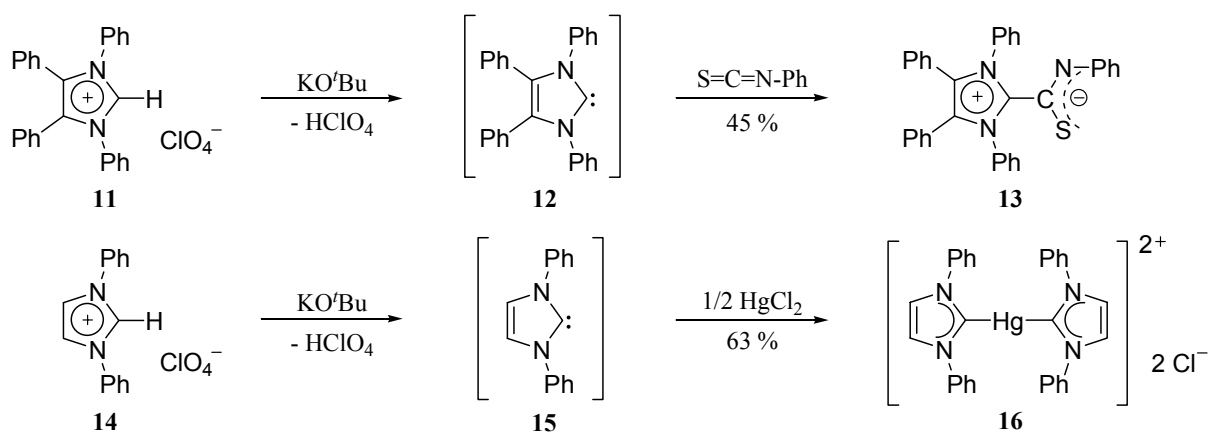
1.2 *N*-Heterocyclische Carbene

Öfele^[21] und *Wanzlick*^[22] beschrieben 1968 die erste Synthese von Metallkomplexen mit *N*-Heterocyclischen Carbenen als Liganden. Dabei wurden die Komplexe durch Deprotonierung der Imidazoliumsalze durch metallhaltige Vorstufen erhalten (Schema 4). *Öfele* verwendete dafür das Carbonylmetallat **10** (Gleichung a), *Wanzlick* ein Metallacetat (Gleichung b).



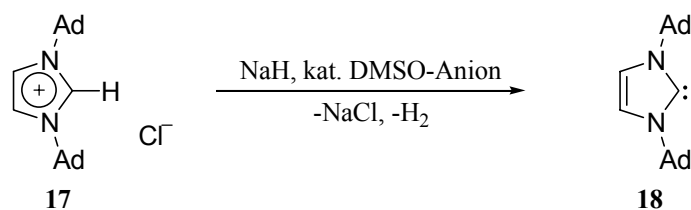
Schema 4: Darstellung von NHC-Metallkomplexen durch *Öfele* und *Wanzlick*.^[21, 22]

1970 zeigte *Wanzlick*, daß Imidazoliumsalze wie **11** und **14** mit Kalium-*tert*-butylat zu den entsprechenden Carbenen **12** bzw. **15** deprotoniert werden können. Die Carbene wurden allerdings nicht isoliert, sondern direkt abgefangen.^[16, 23] Mit Phenylisothiocyanat wurde das Zwitterion **13**, mit Quecksilberchlorid der Bis-Carbenkomplex **16** erhalten (Schema 5).



Schema 5: Darstellung von NHC als Intermediat durch Deprotonierung mit KO^tBu.^[16, 23]

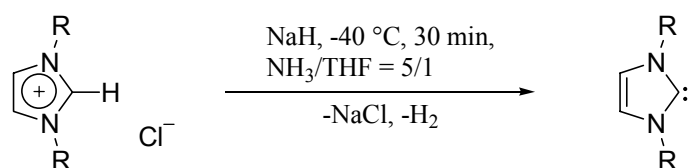
Zwei Jahrzehnte später, 1991, gelang es *Arduengo* mit dieser Methode erstmals, freie *N*-Heterocyclische Carbene zu isolieren (Schema 6).^[24] Durch Reaktion von Bis(1-adamantyl)imidazoliumchlorid **17** mit Natriumhydrid in THF in Gegenwart katalytischer Mengen des DMSO-Anions bzw. KO^tBu wurde das freie *N*-Heterocyclische Carben **18** erhalten.



Schema 6: Darstellung des ersten freien, isolierbaren NHCs durch *Arduengo*.^[24]

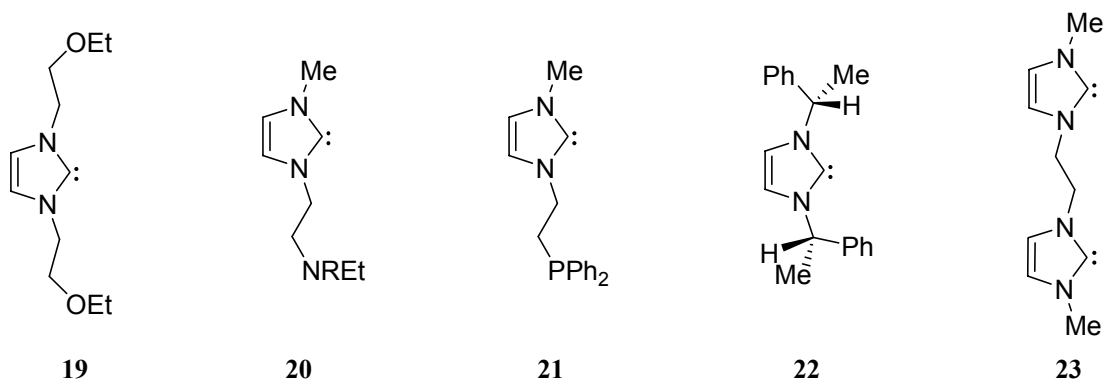
Die thermische Stabilität dieses *N*-Heterocyclischen Carbens in Substanz ist groß, in Lösung tritt allerdings schon bei Raumtemperatur relativ schnell Zersetzung ein. Aufgrund der schlechten Löslichkeit von NaH, sowie meist auch des Imidazoliumsalzes in THF, ist es notwendig, katalytische Mengen des DMSO-Anions oder KO^tBu zuzugeben.

Herrmann zeigte, daß die Deprotonierung wesentlich schneller abläuft, wenn flüssiger Ammoniak als Lösungsmittel verwendet wird (Schema 7).^[25]



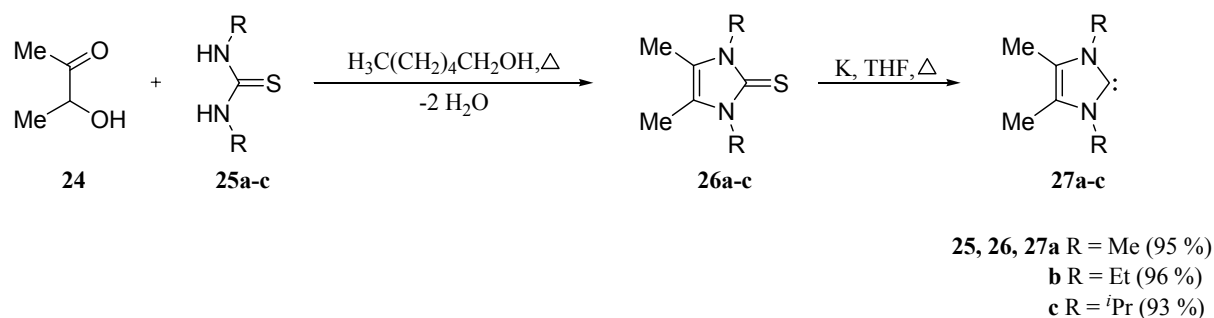
Schema 7: Schnelle Deprotonierung von Imidazoliumsalzen in flüssigem Ammoniak.^[25]

Auf diese Weise sind funktionalisierte Carbene wie **19-21**, sowie chirale **22** und Biscarben-Derivate **23** zugänglich (Schema 8).



Schema 8: Verschiedene *N*-Heterocyclische Carbene.

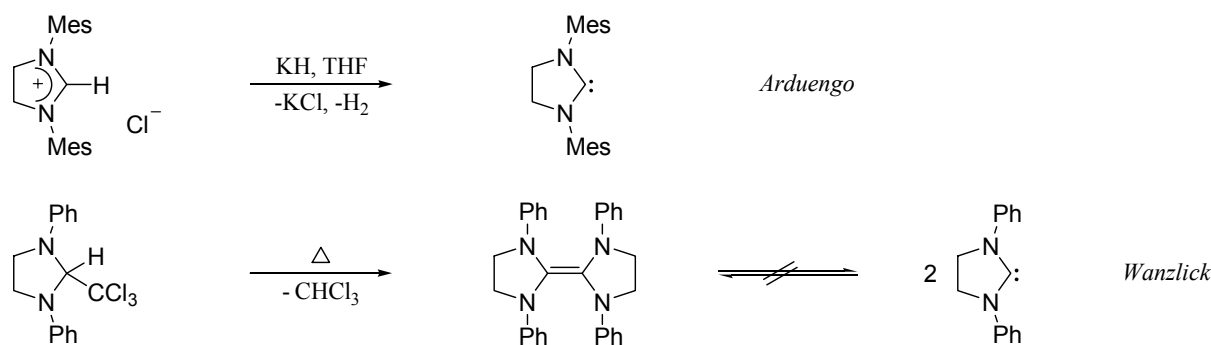
Kuhn berichtete 1993 über eine vielseitige, zweistufige Synthese von stabilen, alkylsubstituierten *N*-Heterocyclischen Carbenen.^[26] Dabei wird zuerst Hydroxyketon **24** mit den Thioharnstoffderivaten **25a-c** zu den entsprechenden Imidazol-2(3*H*)thionen **26a-c** umgesetzt, die dann mit Kalium in THF zu den Carbenen **27a-c** reduziert werden (Schema 9).



Schema 9: Darstellung von freien, isolierbaren Carbenen nach *Kuhn*.^[26]

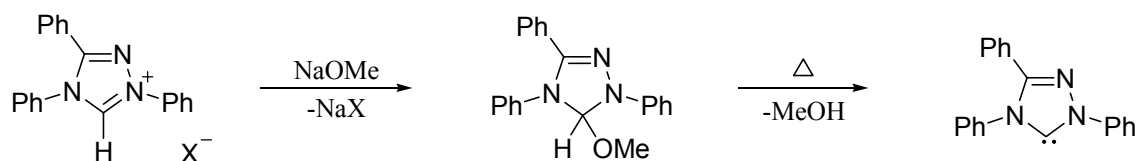
Ein Nachteil dieser Synthesemethode ist die thermische Labilität der 2,3-Dihydro-1*H*-imidazol-2-ylidene in Lösung, die stark von der Art der Substituenten am Stickstoff abhängt. Die gleichen Probleme treten auch bei der Generierung der freien Carbene unter „*Arduengo*-Bedingungen“ auf.

Kurz danach, im Jahre 1995, gelang *Arduengo*^[27] auch die Isolierung „gesättigter“ Fünfring-carbene, die bereits 1961 von *Wanzlick*^[28-30] postuliert worden waren. Die Carbene wurden allerdings nicht, wie von *Wanzlick* vorgeschlagen, durch Spaltung elektronenreicher Entetramine, sondern durch Deprotonierung von Imidazoliumsalzen mit Kaliumhydrid erhalten (Schema 10).



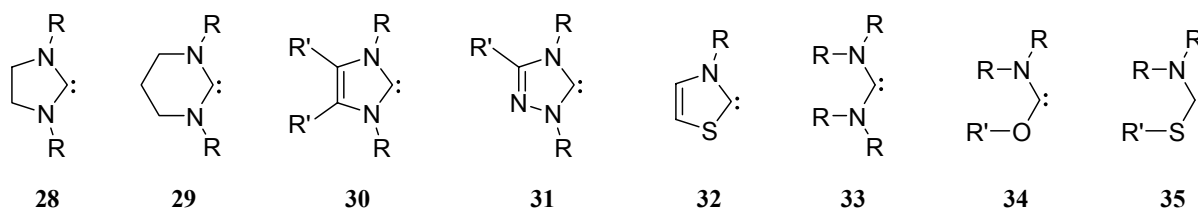
Schema 10: Synthese von freien, isolierbaren, gesättigten *N*-Heterocyclischen Carbenen.^[27-30]

Enders stellte Triazolcarbene durch Thermolyse von „Carbenaddukten“ dar (Schema 11).^[31] Diese Methode lässt sich allerdings nicht direkt auf das Imidazoliumsystem übertragen.



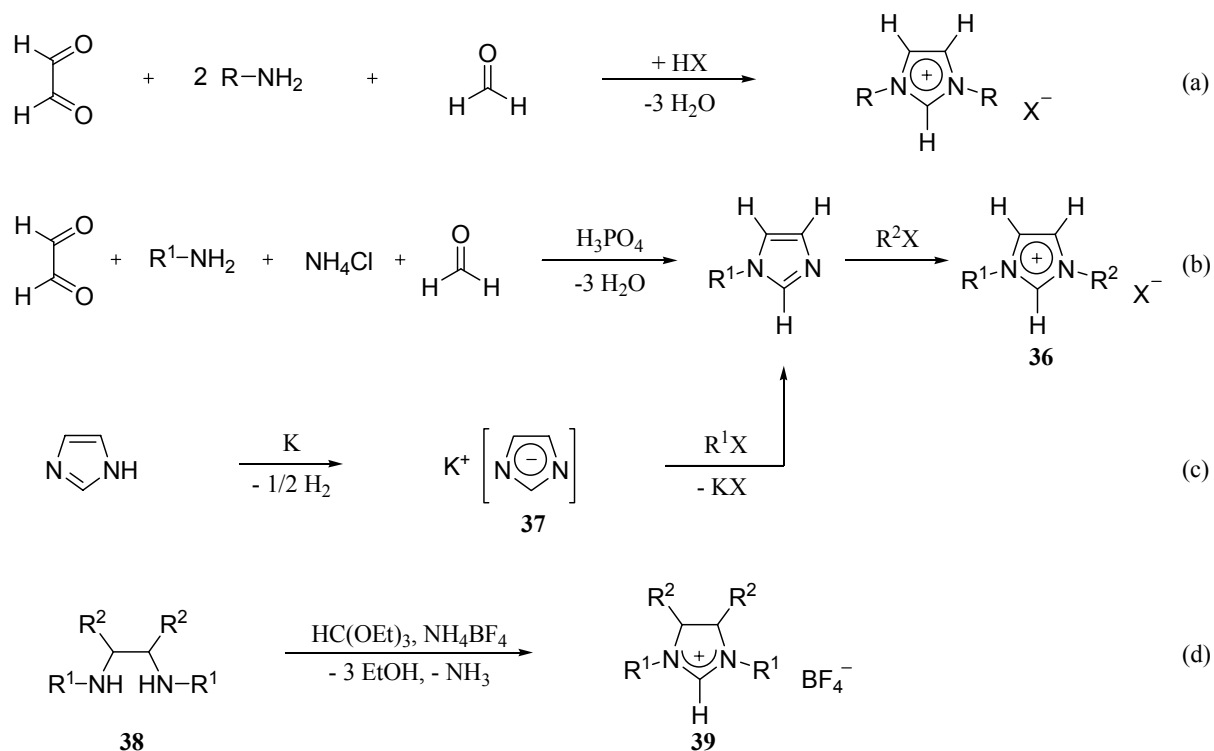
Schema 11: Synthese von freien Triazolcarbenen über Alkoholateliminiierung.^[31]

Entsprechend diesen Syntheserouten wurden zahlreiche Carbene synthetisiert (Schema 12): Imidazolidin-2-ylidene **28**,^[27, 32] Tetrahydropyrimid-2-ylidene **29**,^[33] Imidazol-2-ylidene **30**,^[34-38] 1,2,4-Triazol-5-ylidene **31**,^[31] 1,3-Thiazol-2-ylidene **32**^[39] sowie acyclische Diamino- **33**,^[40, 41] Aminoxy- **34**,^[42] und Aminthiooxycarbene **35**.^[42]



Schema 12: Verschiedene Carbene.

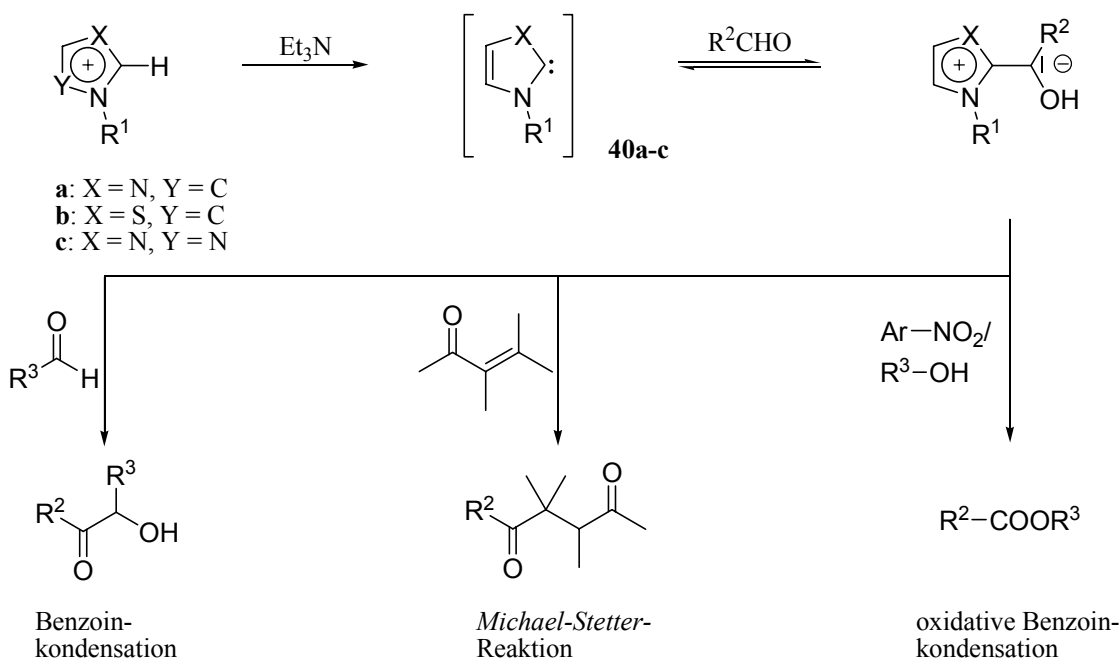
Die Imidazolium-Vorstufen sind auf verschiedenen zuverlässigen Wegen herstellbar. Eine direkte Methode ist die Eintopfsynthese ausgehend von Glyoxal, einem primären Amin und Formaldehyd (Schema 13, a).^[25, 43-45] Durch eine geringe Variation sind so auch unsymmetrische *N*-substituierte Derivate **36** ($R_1 \neq R_2$) zugänglich (Schema 13, b).^[46] Eine andere Möglichkeit bietet die Alkylierung bzw. Arylierung des Anions **37** durch reaktive Alkyl- bzw. Arylhalogenide/-triflate (Schema 13, c).^[47, 48] Bei der Orthoformiat-Route^[33, 49] (Schema 13, d) werden einfach zugängliche 1,2-Diamine **38** zu substituierten Imidazoliumsalzen **39** umgesetzt.



Schema 13: Gängige Syntheserouten zu Imidazoliumsalzen.

1.3 *N*-Heterocyclische Carbene als nukleophile Katalysatoren

Die Nukleophilie *N*-Heterocyclischer Carbene wird vielfältig für Katalysen in der Synthesechemie genutzt. So werden z.B. 2,3-Dihydro-1*H*-imidazol-2-yliden **40a**, 2,3-Dihydrothiazol-2-yliden **40b** und 4,5-Dihydro-1*H*-1,2,4-triazol-5-yliden **40c** als Katalysatoren bei der Benzoinkondensation von höheren Aldehyden zu α -Hydroxyketonen, bei der *Michael-Stetter*-Reaktion und bei der oxidativen Benzoinkondensation von Aldehyden, Alkoholen und aromatischen Nitroverbindungen eingesetzt (Schema 14).^[50]



Schema 14: Einsatz von *N*-Heterocyclischen Carbenen in der Katalyse.^[50]

Mit chiralen Triazoliumsalzen als Katalysatorvorstufe können auch asymmetrische Benzoinkondensationen und *Michael-Stetter*-Reaktionen durchgeführt werden.^[51-57]

1.4 Koordinationschemie

N-Heterocyclische Carbene sind nukleophile Zweielektronenliganden, die einen ausgeprägten σ -Donor-Charakter mit geringer Rückbindung haben.^[15, 58-60] Aus diesem Grund sind die Metall-C_{Carben}-Bindungen recht lang (> 210 ppm), und die Liganden können um die Metall-Carben-Achse rotieren, sofern die Rotation nicht durch sterische Faktoren beschränkt wird.^[61] Dabei sind C,C-gesättigte *N*-Heterocyclische Carbene noch stärkere σ -Donorliganden als ihre C,C-ungesättigten Analoga.^[61]

Spektroskopische Untersuchungen haben eine enge Beziehung zwischen *N*-Heterocyclischen Carbenen und Organophosphanen in Bezug auf ihre Donoreigenschaften gezeigt.^[62-68] Später schloß *Nolan* aus strukturellen und thermodynamischen Studien, daß NHC-Liganden generell bessere Donoren als die bis dato bekannten Phosphan-Donorliganden darstellen, mit Ausnahme der sterisch anspruchsvollen adamantylsubstituierten Derivate.^[69]

1.4.1 Komplexe mit *N*-Heterocyclischen Carben-Liganden

In der Literatur wird je nach Reaktivität des Metall-Kohlenstoff-Fragments zwischen *Fischer*- und *Schrock*-Carben-Komplexen unterschieden.^[6] Diese Klassifizierung läßt sich nicht auf die NHC-Komplexe übertragen.^[14, 15] Obwohl *N*-Heterocyclische Carbene zwei π -Donor-substituenten am Carben-Kohlenstoffatom tragen, gehören sie nicht zu den *Fischer*-Carbenen, da sie aufgrund der starken σ -Donoreigenschaften ausschließlich über eine σ -Bindung an die Metallatome binden, während die π -Rückbindung vernachlässigbar ist (s.o.).

Übergangsmetallkomplexe mit *N*-Heterocyclischen Carben-Liganden können bislang über sieben verschiedene Routen dargestellt werden (Schema 15).

Am weitesten verbreitet ist die Umsetzung von Metallsalzen oder Metallkomplexen (neutral, kationisch, anionisch) mit den entsprechenden Azoliumsalzvorstufen (Methode A). Dabei kann entweder ein basischer Ligand des Metallkomplexes (wie z.B. Hydrid,^[21, 58] Alkoxid^[67] oder Acetat^[70, 71]) das Azoliumsalz deprotonieren oder eine organische Base (wie z.B. Et₃N^[72]). Es können sowohl Mono-, Bis- als auch Triscarben-Komplexe hergestellt werden.^[64]

Bei Methode B werden die freien Carbene direkt mit dem Metall-Vorläufer umgesetzt. Dabei können die nukleophilen *N*-Heterocyclischen Carbene auch andere Liganden, in der Regel Zweielektronen-Donoren (z.B. CO, Halogenide, Acetonitril), ersetzen.^[65] In manchen Fällen können mehrere Liganden verdrängt werden, so daß Bis- oder Triscarben-Komplexe entstehen.^[59]

Eine andere Möglichkeit zur Synthese von NHC-Komplexen bietet die Reaktion von elektronenreichen Olefin-Dimeren mit einkernigen oder verbrückten zweikernigen Metallkomplexen (Methode C). Mit dieser Methode sind Mono-, Bis-, Tris- und sogar Tetrakis-Carben-Komplexe zugänglich.^[73]

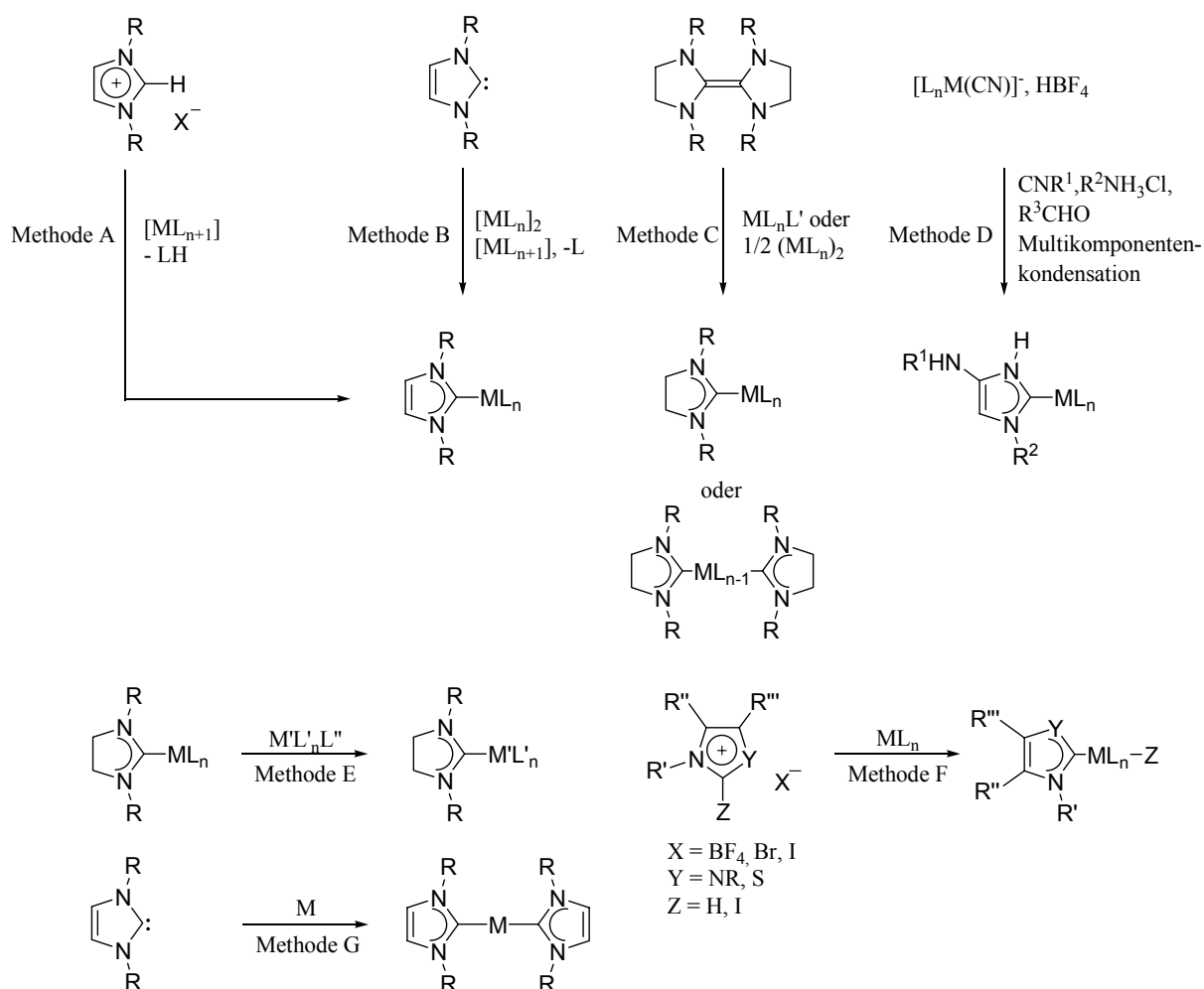
Außerdem können NHC-Komplexe durch Umwandlung anderer, ebenfalls über einen Kohlenstoff gebundene Liganden wie Isocyanide direkt am Metallzentrum erzeugt werden (Methode D).^[74-76] Dabei werden z.B. Metallkomplexe von Hydroisocyaniden, die im allgemeinen aus anionischen Cyanokomplexen zugänglich sind, nacheinander mit einem Aldehyd, einem Isocyanid und einem Amin umgesetzt, um daraus *N*-Heterocyclische Carben-Komplexe zu gewinnen.^[74, 75]

Des weiteren sind Carben-Transfer Reaktionen zwischen Übergangsmetallen in der Literatur bekannt (Methode E).^[77, 78] Als spezielle NHC-Transfer-Reagentien dienen vor allem die

Silber(I)-Komplexe. Sie werden durch Behandlung von Imidazoliumsalzen mit Ag_2O gebildet^[79] und können anschließend ihre NHC-Liganden auf andere Metalle, z.B. Pd übertragen.^[80]

Ferner gibt es in der Literatur vereinzelt Referenzen für die Synthese von NHC-Komplexen durch oxidative Addition von geeigneten Metall-Vorläufern an Imidazoliumsalze (Methode F) (s. Abschnitt 3.1).^[81-88]

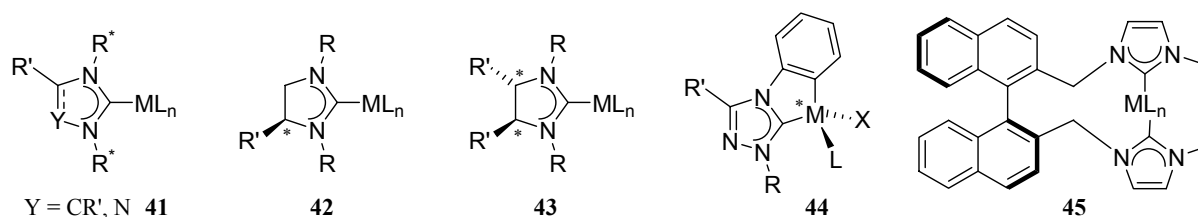
Zudem können Metall-NHC-Komplexe durch Co-Kondensation von Metaldampf mit Imidazol-2-yliden erhalten werden (Methode G).^[89] Diese Route ist allerdings durch die experimentellen Bedingungen limitiert.



Schema 15: Synthese von Übergangsmetall-NHC-Komplexen.

Daneben sind eine Reihe chirale *N*-Heterocyclische Carben-Komplexe synthetisiert und in asymmetrischen katalytischen Reaktionen untersucht worden. Diese weisen entweder chirale

Substituenten am Stickstoffatom **41**,^[44, 45, 73, 90, 91] ein chirales Ringsystem **42**, **43**,^[73] ein chirales Metallzentrum **44**^[72] oder ein chirales Rückgrat **45**^[92] auf (Schema 16).



Schema 16: Chirale NHC-Komplexe.

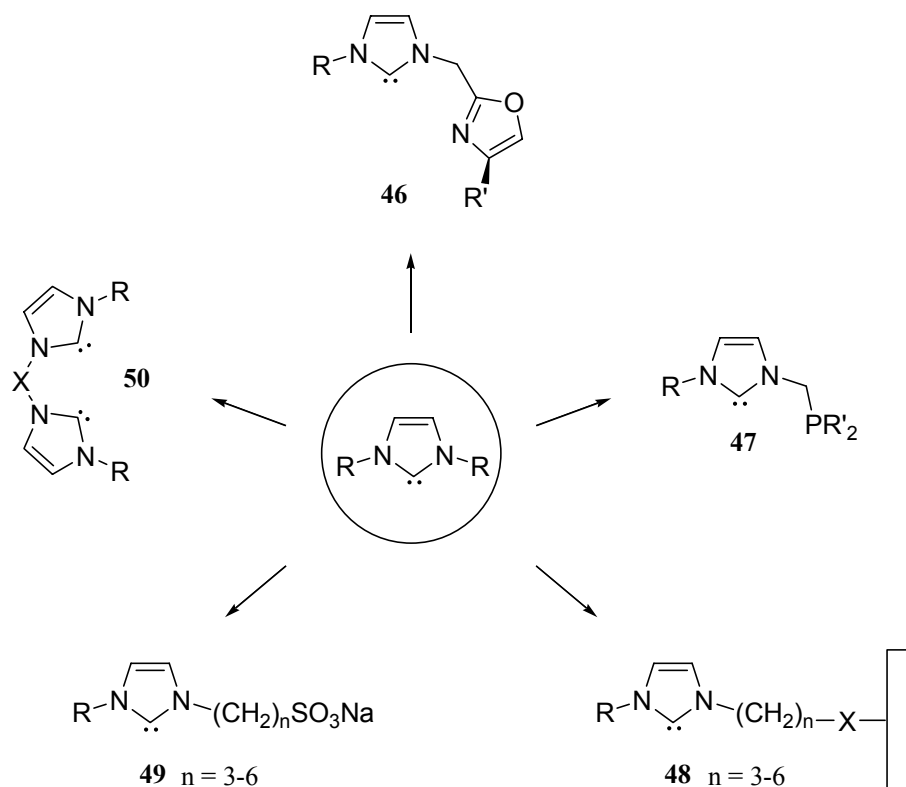
1.4.2 Vorteile von *N*-Heterocyclischen Carbenen gegenüber Phosphanen

Der herausragende Vorteil von *N*-Heterocyclischen Carbenen gegenüber Phosphanen liegt in der universellen Fähigkeit zur Metallkomplexierung, die sich von elektronenreichen Übergangsmetallen (z.B. Pd⁰, Rh^I) über elektronenarme Hauptgruppenmetallkationen (z.B. Be²⁺) bis zu Metallen in hohen Oxidationsstufen (z.B. Ti^{IV}, Nb^V, Rh^{VII}) erstreckt. Aufgrund ihrer ausgeprägten σ -Donorfähigkeit können *N*-Heterocyclische Carbene auch an solche Metalle koordinieren, die im allgemeinen keine π -Rückbindung eingehen, da *N*-Heterocyclische Carbene wegen der Delokalisierung der freien Elektronenpaare an den Stickstoffatomen keiner Rückbindung zum Metall bedürfen.^[15, 58-60] Sowohl die Synthese als auch die strukturellen Daten dieser Komplexe lassen darauf schließen, daß es sich um Donoraddukte handelt, die Amin- und Etherkomplexen ähneln. Darüber hinaus entstehen stabile Bindungen mit katalytisch relevanten Metallen, wie z.B. Palladium.

Im Gegensatz zu Phosphan-Komplexen sind NHC-Komplexe in der Regel stabil gegenüber Hitze, Luft und Feuchtigkeit.^[45, 70, 93-95]

Da die Metall-Kohlenstoff-Bindung in NHC-Komplexen stärker als in Phosphankomplexen ist, entfällt das Problem der schwachen Ligand-Metall-Bindung. Außerdem dissoziieren *N*-Heterocyclische Carbene nicht vom Metall und somit ist auch kein Ligandenüberschuß nötig.^[45, 69, 70, 96, 97]

Zudem sind *N*-Heterocyclische Carbene auf einfachem Weg zugänglich, so daß eine Vielzahl substituierter, chiraler **46**, funktionalisierter **47**, immobilisierter **48**,^[98] wasserlöslicher **49**^[61] oder chelatisierender^[70] Verbindungen **50** für katalytische Anwendungen zur Verfügung steht (Schema 17).

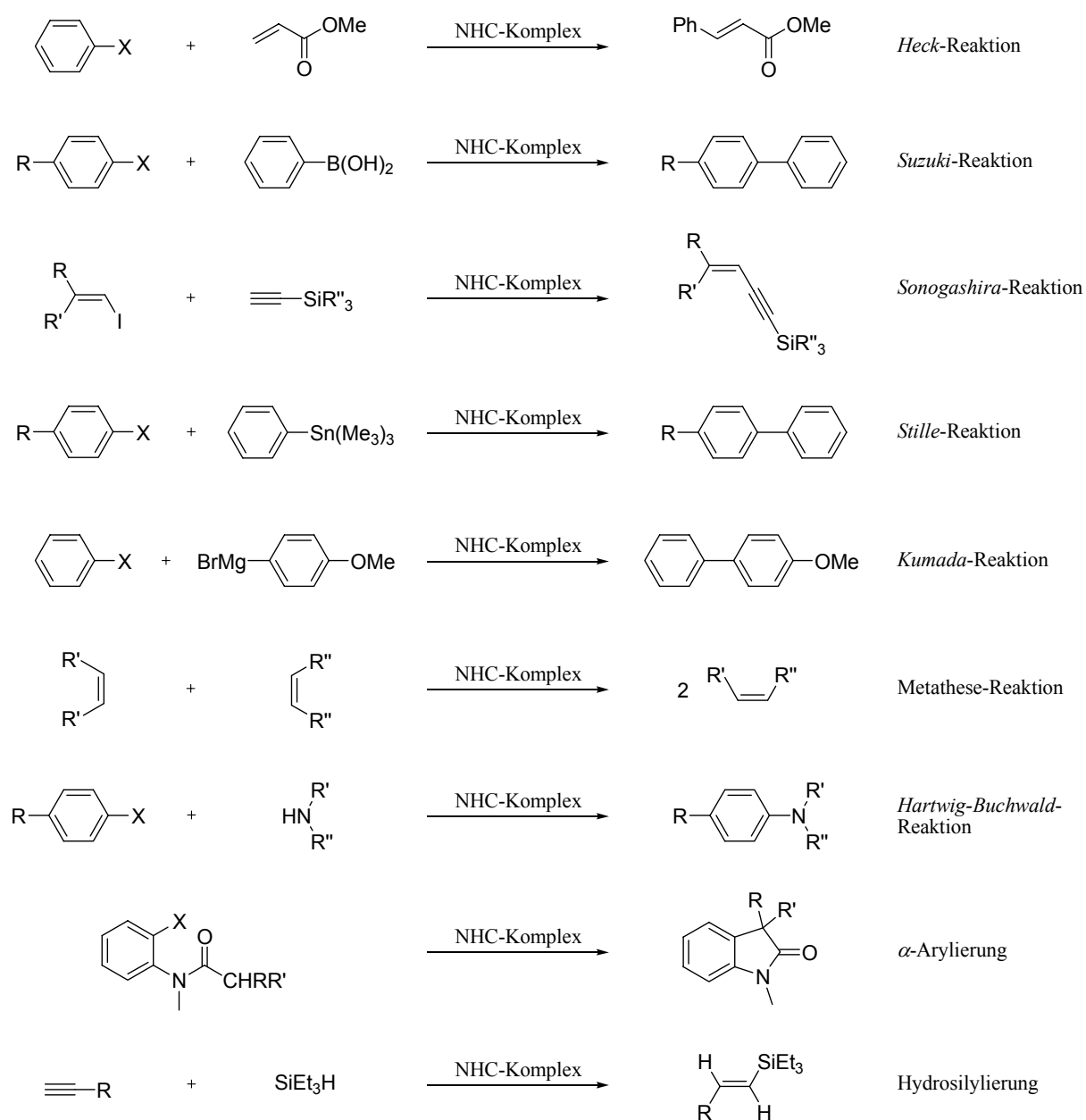


Schema 17: Die Vielseitigkeit der von Imidazolium-Verbindungen abgeleiteten Ylidene.

Die Entwicklung der letzten Jahre hat somit gezeigt, daß *N*-Heterocyclische Carbene vielversprechende Alternativen zu Phosphanen und Phosphiten darstellen.

1.4.3 Katalytische Aktivität

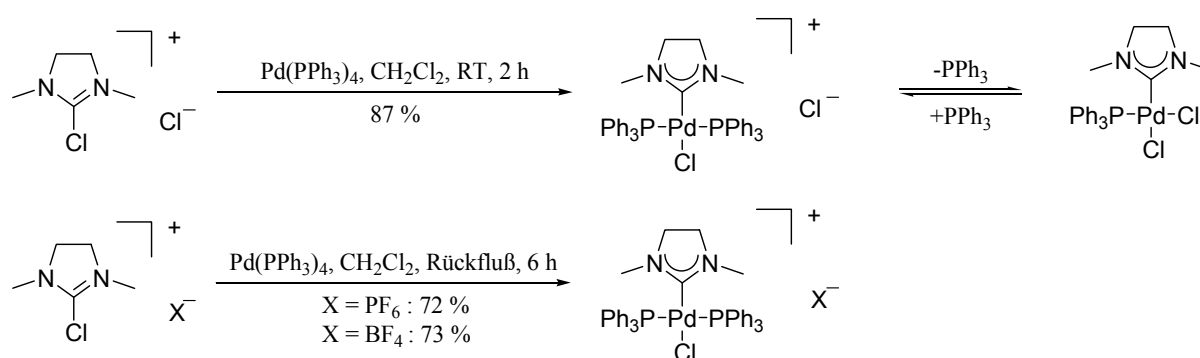
Aufgrund ihrer elektronischen Eigenschaften und ihrer bemerkenswerten Stabilität sind NHC-Komplexe potente Katalysatoren für unterschiedliche organische Reaktionen. So können z.B. C-C-Kupplungsreaktionen (z.B. *Heck*-Reaktion,^[70] *Suzuki*-Reaktion,^[71, 99-102] *Sonogashira*-Kupplung,^[103, 104] *Stille*-Kupplung,^[105] *Kumada*-Kupplung^[106]) katalysiert werden, aber auch Metathesereaktionen,^[107-111] *Hartwig-Buchwald*-Reaktionen,^[112, 113] α -Arylierung von Amiden,^[114] Hydrosilylierung^[44, 45, 115] u.a. (Schema 18).

**Schema 18:** Eine Auswahl von NHC-Komplexen katalysierten Reaktionen.

2 Aufgabenstellung

Übergangsmetallkomplexe mit *N*-Heterocyclischen Carben-Liganden stellen wichtige Katalysatoren für die organische Synthese dar. Bei den gängigen Synthesemethoden wird der Komplex durch Reaktion eines (freien oder *in situ* hergestellten) Carbens mit einem geeigneten Metall-Vorläufer dargestellt (s. Abschnitt 1.4.1). Dabei ändert sich die Oxidationsstufe des Metalls nicht. Allerdings sind die Reaktionsbedingungen für die Herstellung der *N,N'*-disubstituierten Imidazol(idin)-2-ylidene relativ harsch, da entweder starke Basen oder stark reduzierende Reagenzien und/oder erhöhte Temperaturen benötigt werden. Aus diesem Grund soll ein alternativer Weg zur Darstellung von NHC-Metall-Komplexen erschlossen werden.

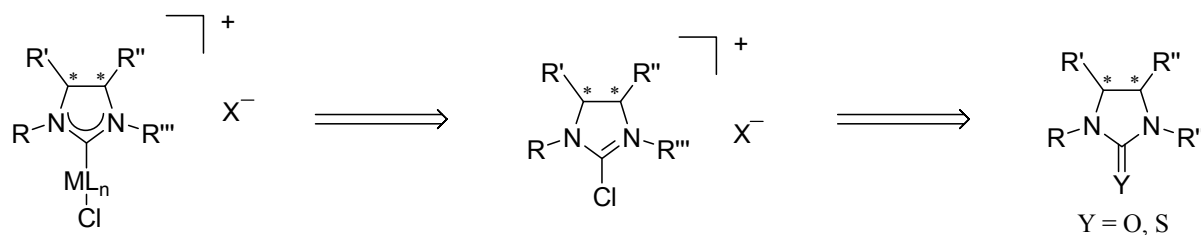
Eine andere Möglichkeit NHC-Pd-Komplexe herzustellen, ist die oxidative Addition von geeigneten Metall-Vorläufern an 2-Chlor-Imidazoliniumsalze. So ist im Arbeitskreis *Fürstner* gezeigt worden, daß es möglich ist $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ oxidativ an 2-Chlor-1,3-dimethylimidazoliniumsalze zu binden (Schema 19).



Schema 19: Darstellung von NHC-Pd-Komplexen durch oxidative Addition.

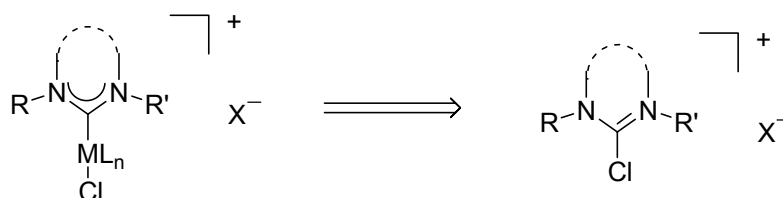
Aufgrund dieser Vorstudien sollte im Rahmen dieser Dissertation untersucht werden, inwieweit diese Methode von genereller Anwendbarkeit ist.

Dazu sollen zuerst eine Reihe von chiralen 2-Chlor-1,3-disubstituierten Imidazoliniumsalzen hergestellt werden, die dann im nächsten Schritt mit geeigneten Metallkomplexen zur Reaktion gebracht werden (Schema 20). Die benötigten 2-Chlor-1,3-disubstituierten Imidazoliniumsalze sollten leicht über die entsprechenden Harnstoffen oder Thioharnstoffen zugänglich sein.



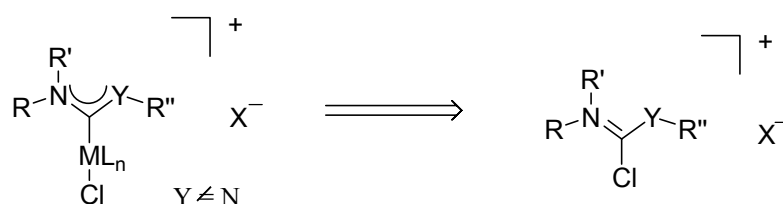
Schema 20: Geplante Synthese von chiralen NHC-Metall-Komplexen durch oxidative Addition.

Anschließend soll studiert werden, wie variabel diese Methode im Hinblick auf strukturelle Veränderungen im Substrat ist. Dazu soll zum einen das Rückgrat des Carben-Liganden abgewandelt werden. (Schema 21).



Schema 21: Retrosynthese von Pd-Carben-Komplexen, die keinen Fünfring aufweisen.

Zum anderen soll erforscht werden, ob mit Hilfe der gefundenen Methode auch Carben-Metall-Komplexe dargestellt werden können, die nur ein Stickstoffatom benachbart zum Carben-Kohlenstoffatom aufweisen (Schema 22).



Schema 22: Denkbare Synthese von Metall-Carben-Komplexen.

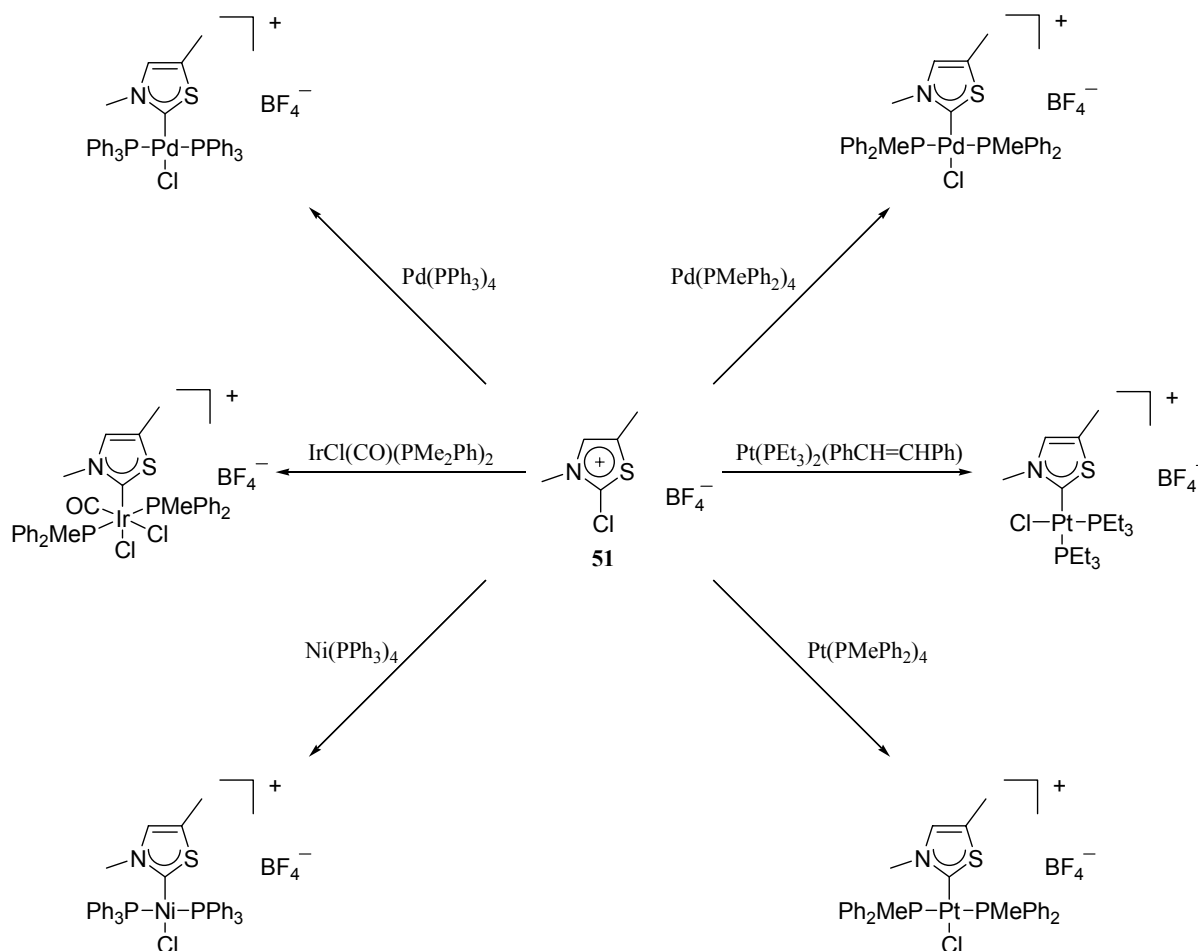
Zum Schluß sollen die neuen Carben-Komplexe auf ihre katalytische Aktivität hin untersucht werden.

3 Synthese von Pd-NHC-Komplexen durch oxidative Addition

3.1 Einleitung: Literaturbekannte Darstellung von Metall-Carben-Komplexen durch oxidative Addition

In der Literatur sind einige Referenzen für die Herstellung von Metall-Carben-Komplexen durch oxidative Addition bekannt.

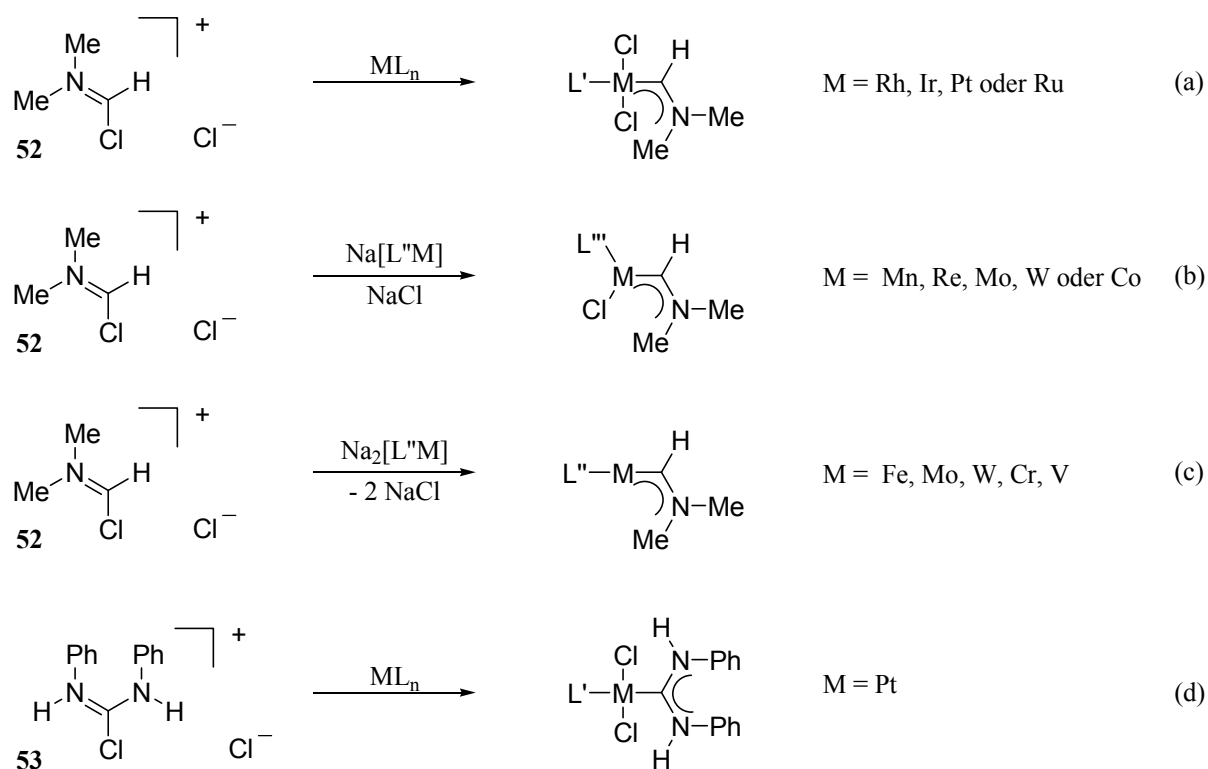
So hat *Stone* gezeigt, daß es möglich ist, 2-Chlorthiazoliums Salze **51** durch oxidative Addition an Metalle zu binden (Schema 23).^[81-83]



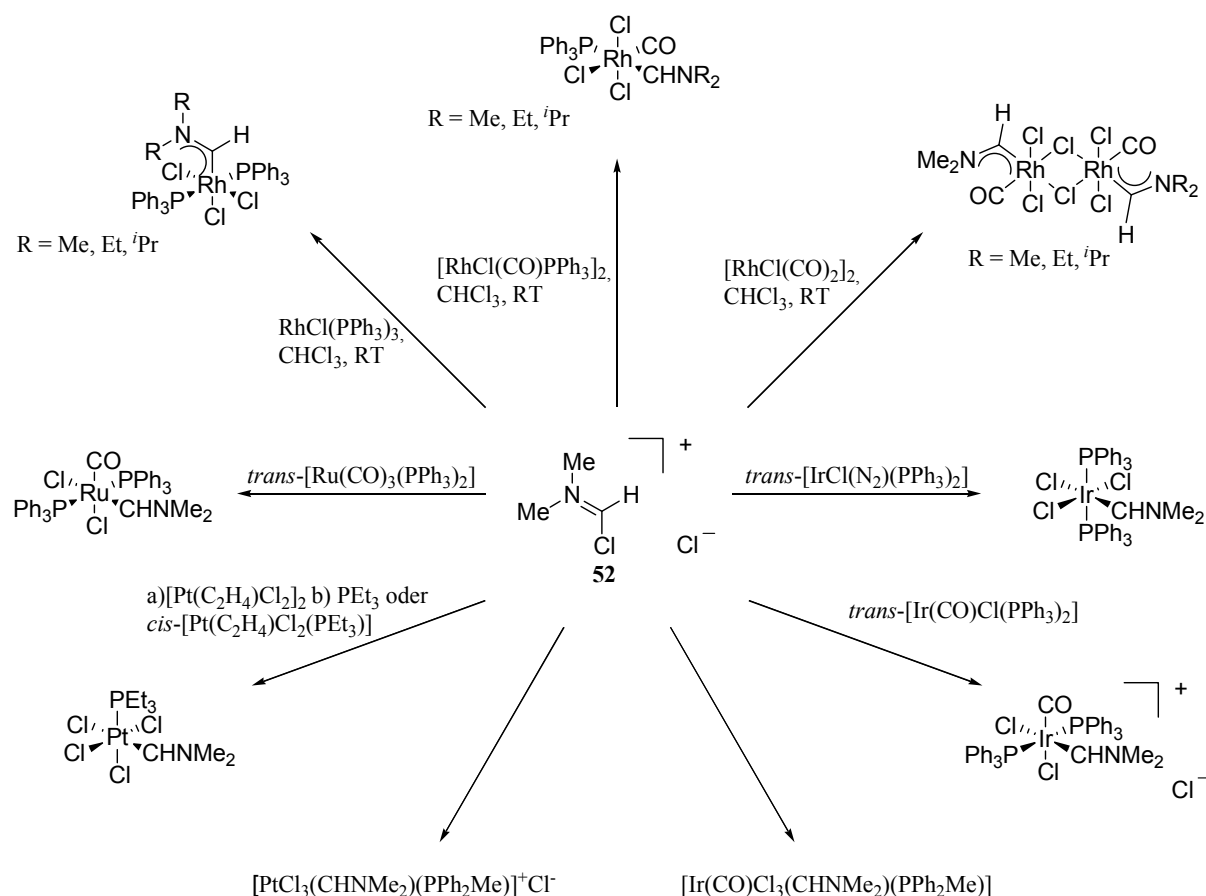
Schema 23: Darstellung von 1,3-Thiazol-2-yliden-Metall-Komplexen durch oxidative Addition.^[81-83]

Lappert stellte verschiedene Komplexe durch oxidative Addition geeigneter Metall-Vorläufer an das *Vilsmeier*-Salz **52** her (Schema 24 bis 26).^[116-119] Die oxidative Addition an Rh-, Ir-,

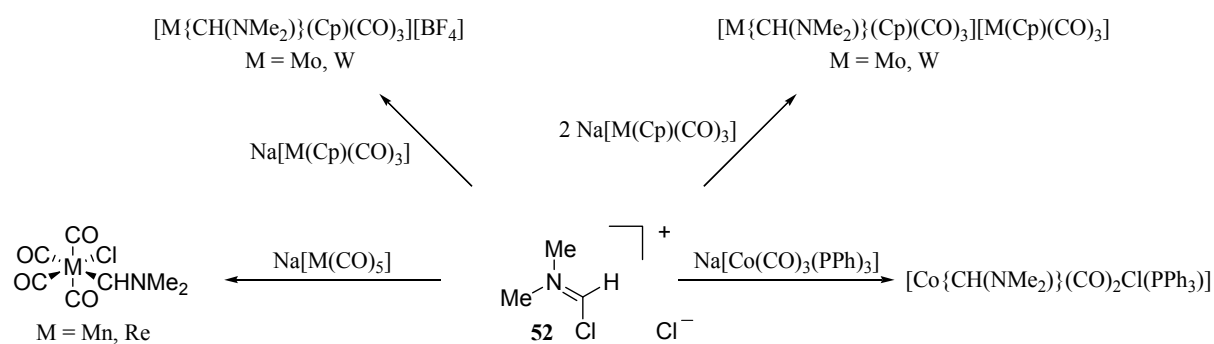
Pt- oder Ru-Verbindungen erfolgt gemäß Gleichung (Schema 24, a). Die Bildung von Mn-, Re-, Mo-, W- und Co-Carbenkomplexen verläuft über eine Salz-Eliminierung mit gleichzeitiger oxidativer Addition (Schema 24, b). Bei der Komplexbildung durch Salzeliminierung findet formal auch eine oxidative Addition statt, da sich die Oxidationszahl am Metallatom um zwei erhöht (Schema 24, c).^[118, 119] Anstelle des *Vilsmeier*-Salzes **52** kann auch Chlorformamidiniumchlorid **53** oder Dichlormethylen(dimethyl)ammoniumchlorid^[120] eingesetzt werden (Schema 24, d).



Schema 24: Synthese von Carben-Komplexen durch oxidative Addition.^[116-119]

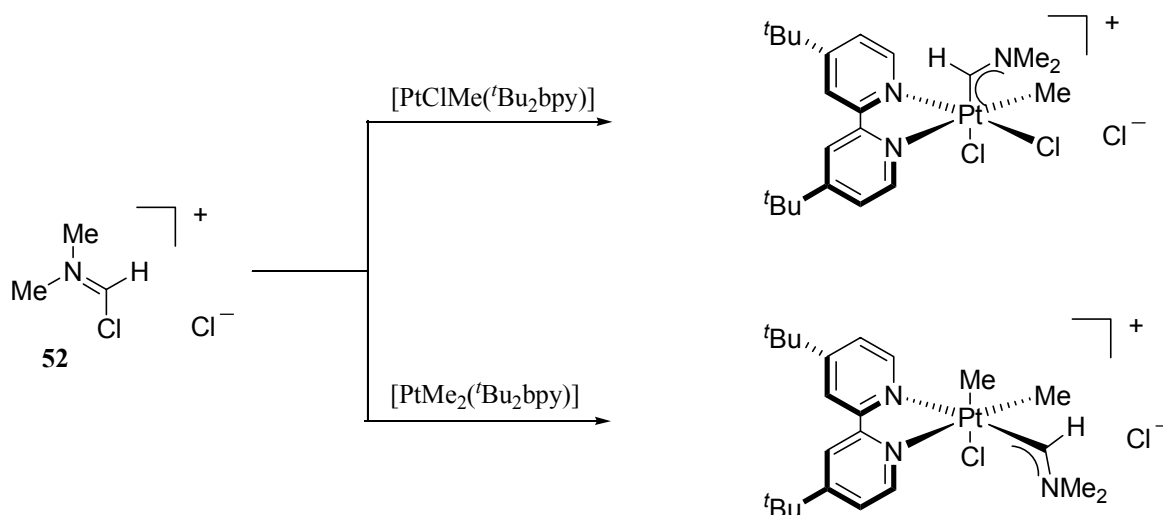


Schema 25: Darstellung verschiedener Metall-Carben-Komplexe durch oxidative Addition an das *Vilsmeier*-Salz **52**.^[116-119]



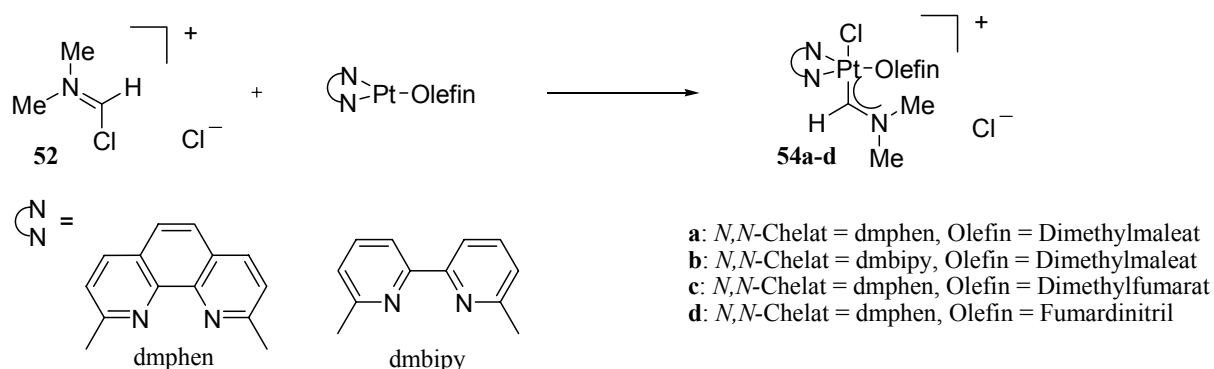
Schema 26: Synthese von Carben-Komplexen über Salzeliminierung und gleichzeitiger oxidativer Addition.^[116-119]

Puddephatt berichtete 1995 über die oxidative Addition des *Vilsmeier*-Salzes **52** an Pt(II) -Komplexe (Schema 27).^[121]



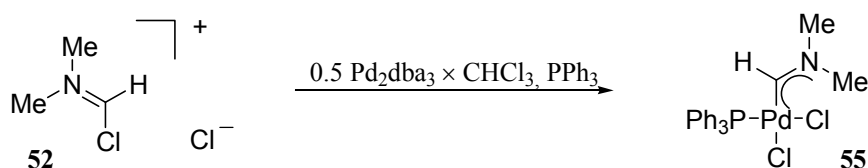
Schema 27: Darstellung von Pt(IV)-Carben-Komplexen durch oxidative Addition.^[121]

Albano setzte das *Vilsmeier*-Salz **52** mit geeigneten Pt(0)-Vorstufen zu Pt(II)-Carben-Komplexen **54** um (Schema 28).^[122]



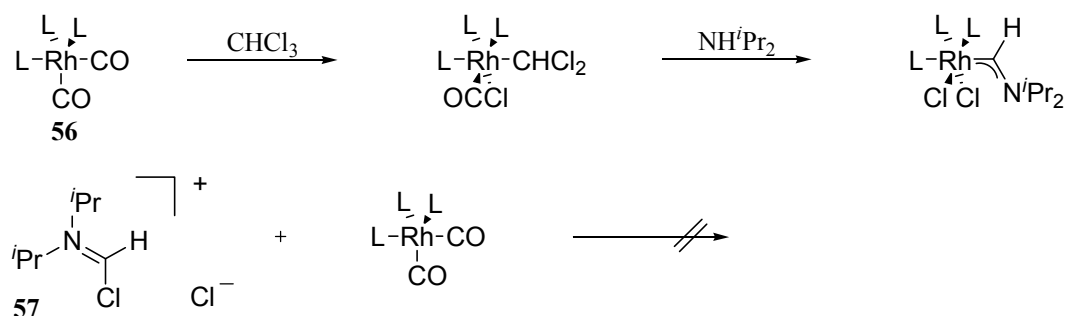
Schema 28: Synthese von Pt(II)-Carben-Komplexen **54** durch oxidative Addition.^[122]

Ferguson stellte 2000 Carben-Pd-Komplex **55** durch oxidative Addition des *Vilsmeier*-Salzes **52** an Pd₂dba₃-Chloroformaddukt her (Schema 29).^[123]



Schema 29: Darstellung des Pd-Carben-Komplexes **55** durch oxidative Addition.^[123]

Kürzlich zeigte *Kalck*, daß es möglich ist, Rh-Carben-Komplexe durch oxidative Addition von Chloroform an Rh-Vorläufer **56** und anschließender Umsetzung mit Diisopropylamin in einer Eintopfreaktion darzustellen. (Schema 30).^[124] Die Reaktion von Iminiumchlorid **57** mit Rh-Komplex **56** führt allerdings zur Zersetzung von **57**.



Schema 30: Synthese von Rh-Carben-Komplexen.^[124]

Außerdem wurden Imidoylchloride durch oxidative Addition an geeignete Metall-Vorläufer gebunden. Die anschließende Umsetzung der entstandenen Komplexe mit HCl-Gas liefert Carben-Metall-Komplexe (Schema 31).^[118, 125-128] Im Gegensatz zu den vorherigen Beispielen findet hierbei die Bildung des Carben-Fragments erst nach erfolgter oxidativer Addition statt.

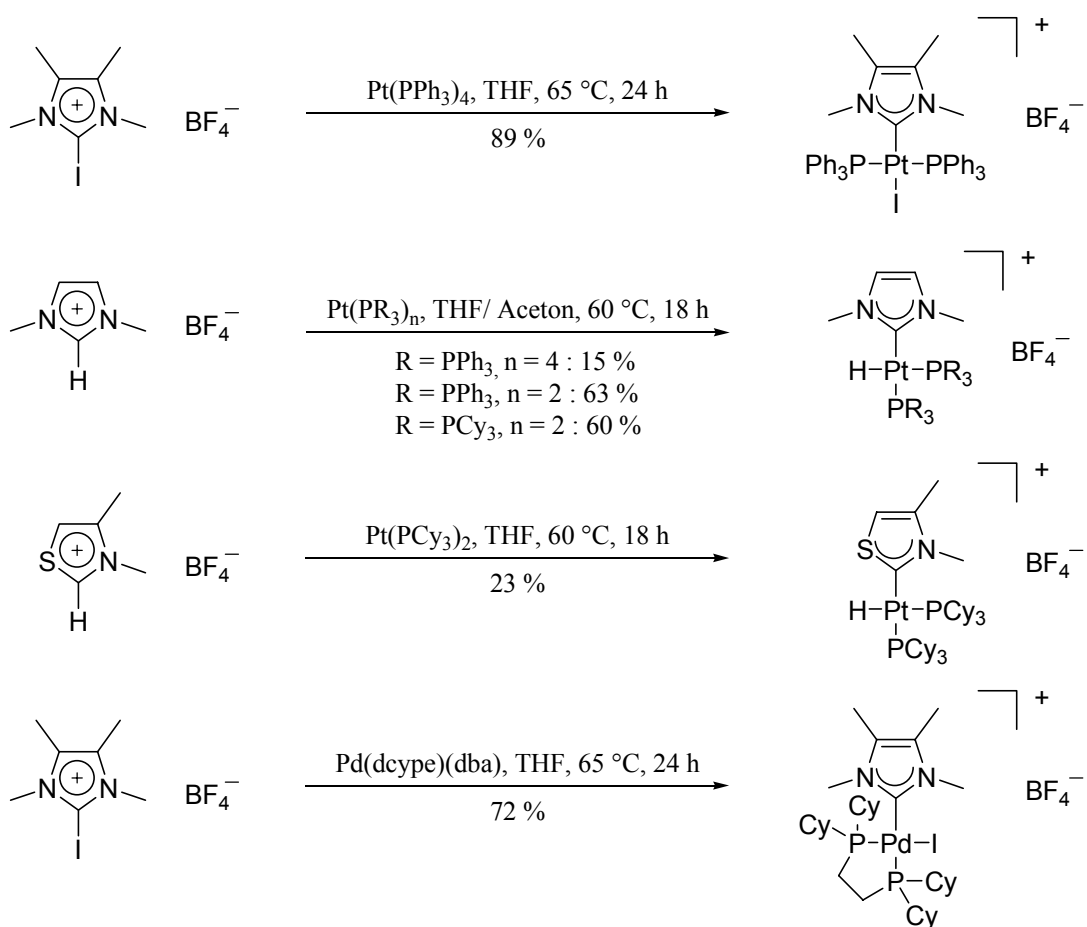


Schema 31: Oxidative Addition von Imidoylchloriden an Rh- und Pt-Vorläufer und anschließende Protonierung.^[118, 125-128]

Wenn HCl direkt zu der Mischung von Imidoylchlorid und Metall-Vorläufer gegeben wird, bildet sich wahrscheinlich zuerst das Chlorformamidiniumchlorid, das anschließend an den Rh-Komplex oxidativ addiert wird. Das Chlorformamidiniumchlorid konnte allerdings nicht isoliert werden.^[125, 129]

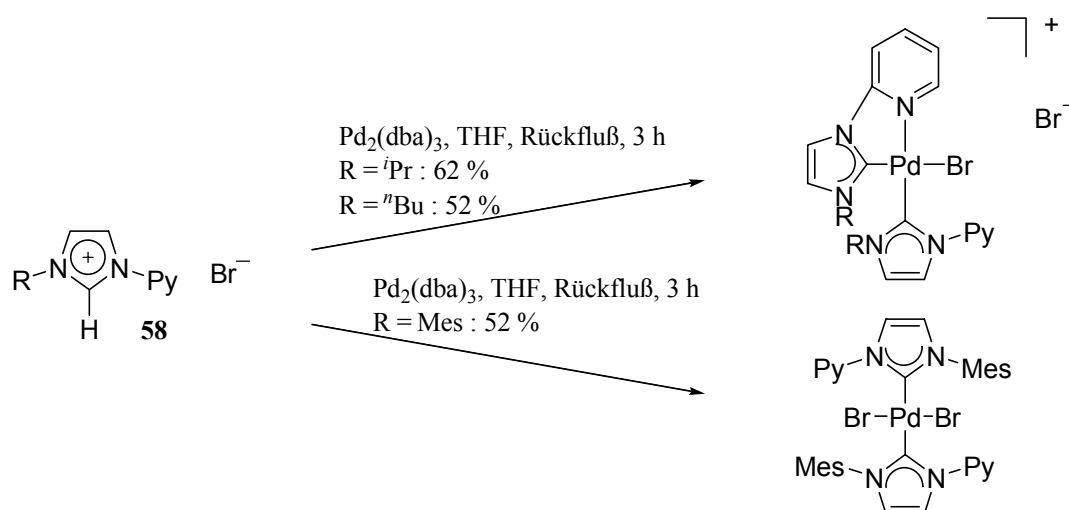
Cavell und *Yates* berichteten über die oxidative Addition von verschiedenen Imidazolium- und Thiazoliumsalzen an nullwertige Metalle der Gruppe 10 (z.B. Pt, Pd).^[84, 85] Dabei wurde

erstmalig gezeigt, daß es u.a. möglich ist, Metall-Hydrid-Komplexe durch oxidative Addition eines Imidazoliumkations herzustellen (Schema 32).



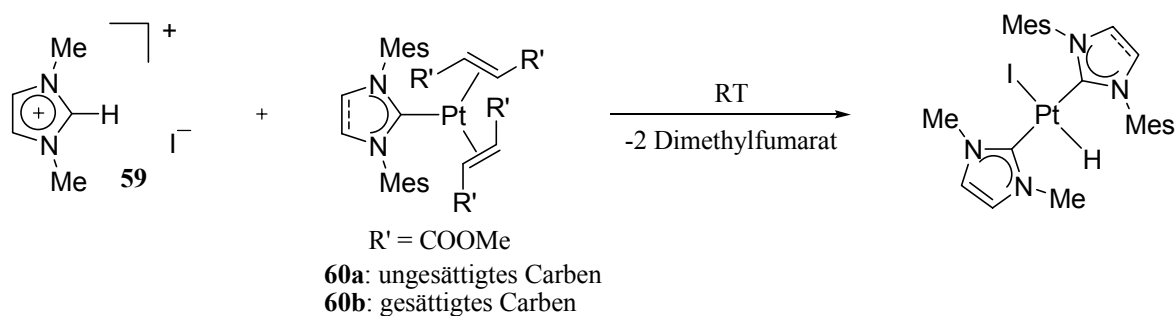
Schema 32: Synthese von Pt- und Pd- NHC-Komplexen durch oxidative Addition.^[84, 85]

Zudem können durch oxidative Addition Biscarben-Komplexe gebildet werden. So haben *Faller* und *Crabtree* gezeigt, daß 2 Äquivalente von Imidazoliumsalz **58** oxidativ an Pd_2dba_3 addieren (Schema 33).^[86]



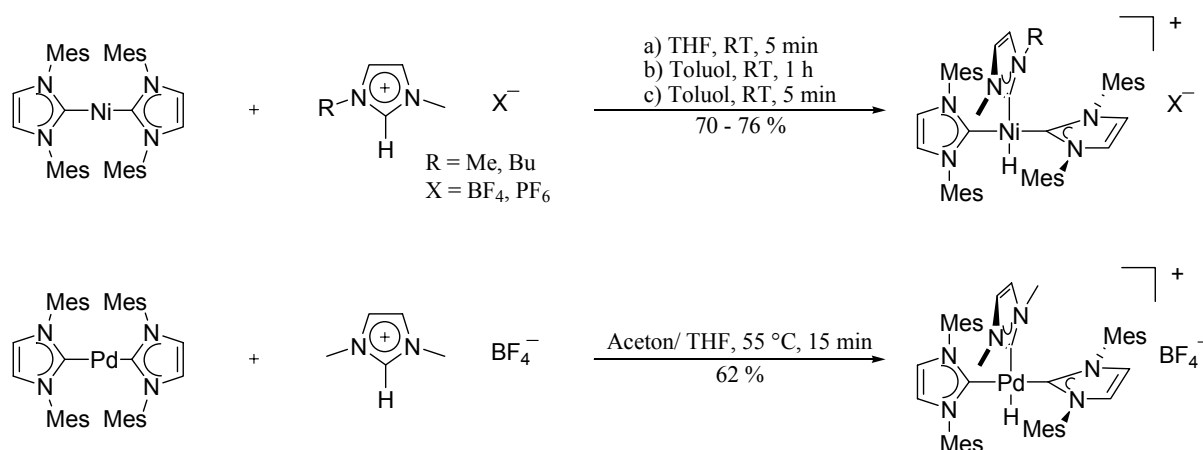
Schema 33: Darstellung von Pd-Biscarben-Komplexen durch oxidative Addition.^[86]

Cavell und *Elsevier* beschrieben 2003 die oxidative Addition von Imidazoliumkationen **59** an Pt(0)-Carben-Komplexe **60** (Schema 34).^[87]



Schema 34: Synthese von Pt-Carben-Komplexen durch oxidative Addition.^[87]

Kürzlich berichtete *Cavell* über die Synthese von Triscarben-Ni/Pd-hydridokomplexen durch oxidative Addition von Imidazoliumsalzen (Schema 35).^[88]



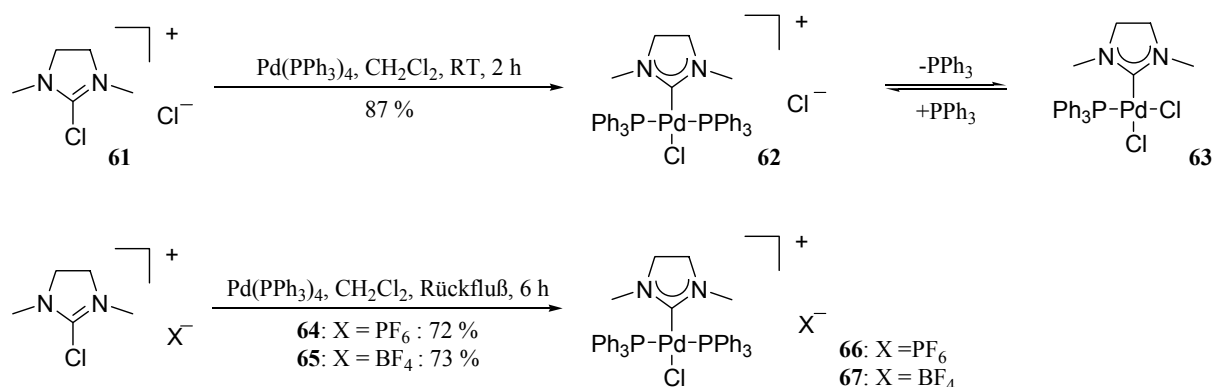
Schema 35: Oxidative Addition von Imidazoliumsalzen an Ni(0)/Pd(0)-Komplexe.^[88]

3.2 Diskussion der Ergebnisse

3.2.1 Darstellung achiraler Pd-NHC-Komplexe durch oxidative Addition

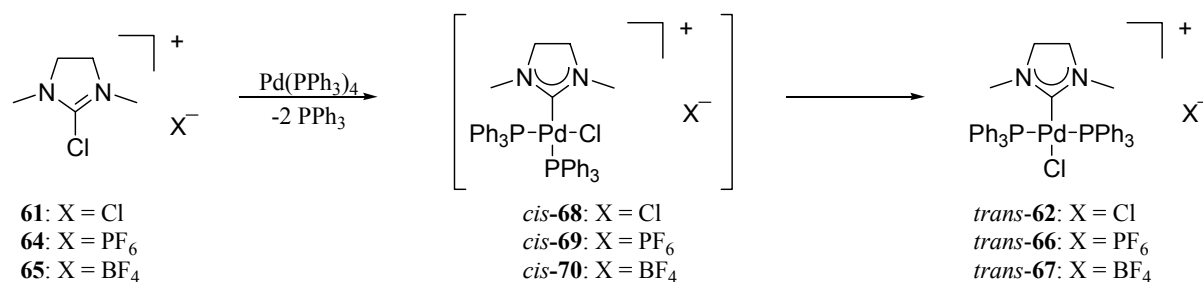
Dennoch hat dieses allgemeine und vielseitige Konzept bislang noch keine breite Anwendung in der NHC-Komplexsynthese gefunden. So sind bis dato lediglich ungesättigte^[84-88] jedoch keine gesättigten NHC-Metall-Komplexe durch oxidative Addition geeigneter Vorstufen zugänglich. Im Gegensatz zu den gängigen Synthesemethoden für NHC-Komplexe, bei denen die Komplexe durch Reaktion eines freien oder *in situ* hergestellten Carbens mit einem geeigneten Metall-Vorläufer dargestellt werden, entfällt bei der Synthese von NHC-Komplexen durch oxidative Addition die Generierung des freien Carbens. Somit kann auf die relativ harschen Reaktionsbedingungen, die für die Erzeugung des freien Carbens nötig sind, wie starke Basen oder stark reduzierende Reagenzien und/oder erhöhte Temperaturen, verzichtet werden. Im folgenden Abschnitt wird über die erfolgreiche Herstellung von NHC-Pd-Komplexen durch oxidative Addition berichtet. Damit soll ein alternativer Weg zur Synthese von NHC-Komplexen eröffnet werden.

Im Arbeitskreis *Fürstner* ist gezeigt worden, daß es möglich ist Pd(PPh₃)₄ oxidativ an 2-Chlor-1,3-dimethylimidazoliniumsalze zu addieren (Schema 36).^[130]



Schema 36: Darstellung von NHC-Pd-Komplexen durch oxidative Addition.

Die Reaktion von 2-Chlor-1,3-dimethylimidazoliniumhexafluorophosphat (**64**) mit einem Äquivalent $\text{Pd(PPh}_3)_4$ in Methylenchlorid unter Rückfluß erfolgt problemlos und kann gut durch ^{31}P -NMR-Spektroskopie verfolgt werden. Zu Beginn der Reaktion sind zwei Signale bei $\delta_{\text{P}} = 31.8$ ppm (d, $J=24$ Hz) und bei $\delta_{\text{P}} = 21.2$ ppm (d, $J=24$ Hz) zu beobachten, die innerhalb von 6 h bei gleichzeitiger Freisetzung von 2 Äquivalenten Triphenylphosphan zu einem Singulett bei $\delta_{\text{P}} = 22.5$ ppm koaleszieren. Dies ist ein deutlicher Hinweis, daß sich zuerst *cis*-Komplex **69** bildet, der im weiteren Reaktionsverlauf zum stabileren *trans*-Komplex **66** isomerisiert (Schema 37). Nach Abtrennung von Triphenylphosphan konnte der *trans*-Komplex **66** in 72 % Ausbeute isoliert werden. 2-Chlor-1,3-dimethylimidazolinium-tetrafluoroborat (**65**) reagiert analog und liefert *trans*-Komplex **67** ($\delta_{\text{P}} = 22.8$ ppm) in ähnlicher Ausbeute (73 %).



Schema 37: Oxidative Addition und anschließende Isomerisierung zum *trans*-Komplex.

Die oxidative Addition von $\text{Pd(PPh}_3)_4$ an 2-Chlor-1,3-dimethylimidazoliniumchlorid (**61**) liefert den kationischen *trans*-Komplex **62** in 87 % Ausbeute. Als Nebenprodukt entsteht *cis*-Bis(triphenylphosphan)palladium(II)-dichlorid.

In Lösung liegt hier im Gegensatz zu den entsprechenden Hexafluorophosphat- bzw. Tetrafluoroborat-Komplexen **66** und **67** ein Gleichgewicht zwischen dem kationischen Komplex **62**, dem neutralen Komplex **63** und PPh_3 vor (Schema 36). Aufgrund der stärkeren Nukleophilie des Chloridions (verglichen mit PF_6^- und BF_4^-), ist dieses offensichtlich in der Lage, in die Koordinationssphäre des Pd(II)-Atoms in **62** einzudringen und einen PPh_3 -Liganden zu ersetzen, so daß der neutrale Komplex **63** und PPh_3 entsteht, wie sich mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie verfolgen läßt. Im festen Zustand liegt der Komplex allerdings in der kationischen Form vor, was die Kristallstruktur beweist (Abb. 1).

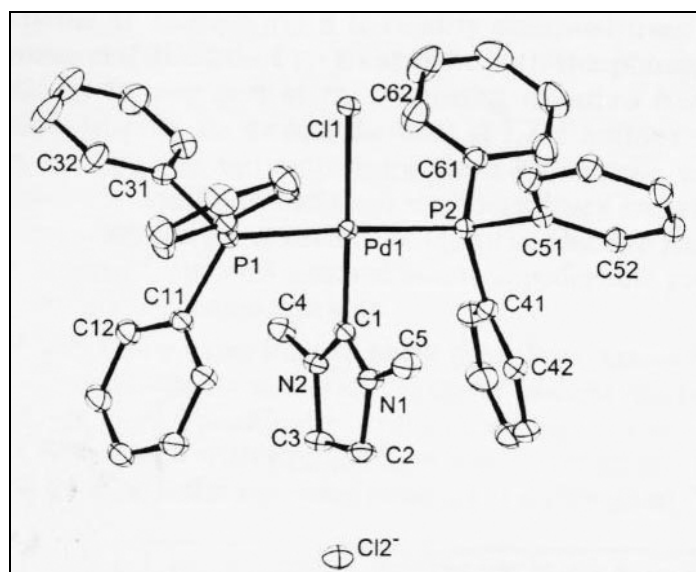


Abb. 1: Kristallstruktur von NHC-Pd-Komplex **62**.

Anhand der Kristallstruktur von Komplex **62** läßt sich die quadratisch-planare Koordination des Palladium-Zentrums erkennen. Die Bindungslänge der $\text{Pd-C}_{\text{Carben}}$ -Bindung ($1.975(3) \text{ \AA}$) liegt in der gleichen Größenordnung wie die, die in der Literatur für Pd-Komplexen mit gesättigten NHC-Liganden angegeben sind ($1.972\text{--}2.038 \text{ \AA}$).^[131, 132] Dies gilt auch für die Länge der $\text{N}_1\text{-C}_{\text{Carben}}$ - ($1.323(4) \text{ \AA}$) bzw. der $\text{N}_2\text{-C}_{\text{Carben}}$ -Bindung ($1.329(4) \text{ \AA}$). Die $\text{N-C}_{\text{Carben}}$ -Bindungslängen liegen zwischen der einer C-N-Einfachbindung (1.47 \AA) und der einer C=N-Doppelbindung (1.28 \AA), was durch die π -Resonanzwechselwirkung zwischen den freien Elektronenpaaren des Stickstoffatoms und dem unbesetzten p-Orbital des Carben-Kohlenstoffatoms verursacht wird. Der Winkel $\text{N}_1\text{-C}_{\text{Carben}}\text{-N}_2$ ($110.2(3)^\circ$) kann ebenfalls mit denen in bereits veröffentlichten Pd-Komplexen mit gesättigten NHC-Liganden verglichen werden ($108.4\text{--}109.4^\circ$). Ausgewählte Bindungslängen und -winkel finden sich in Tabelle 1.

Bindungslängen [Å]		Bindungswinkel [°]	
Pd1-C1	1.975(3)	C1- Pd1-P1	88.49(9)
Pd1-P1	2.3390(8)	C1- Pd1-P2	88.26(9)
Pd1-P2	2.3474(8)	P1- Pd1-P2	176.01(3)
Pd1-Cl1	2.3559(7)	C1- Pd1-Cl1	177.27(9)
C1-N1	1.323(4)	P1- Pd1-Cl1	89.61(3)
C1-N2	1.329(4)	P2- Pd1-Cl1	93.73(3)
N1-C2	1.475(4)	N1-C1-N2	110.2(3)
N2-C3	1.468(4)	C1-N1-C2	112.4(3)
C2-C3	1.532(5)	C1-N2-C3	112.1(3)
		N1-C2-C3	102.2(3)
		N2-C3-C2	102.9(3)

Tabelle 1: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für Komplex **62**.

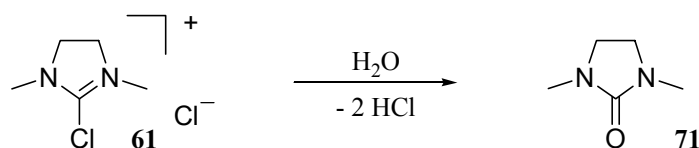
Das Signal des Carben-Kohlenstoffatoms von Komplex **62** erscheint im ^{13}C -NMR bei $\delta_{\text{C}} = 194.2$ ppm und ist somit mit denen bekannter, gesättigter Pd-NHC-Komplexe ($\delta_{\text{C}} = 189.2\text{--}199.0$ ppm) vergleichbar.^[131, 132] Im ^{31}P -NMR ist ein Singulett bei $\delta_{\text{P}} = 22.5$ ppm zu beobachten.

Diese neue Methode für die Synthese von NHC-Metall-Komplexen verspricht einen umfangreichen Anwendungsbereich mit vielfältigen Möglichkeiten der strukturellen Variation, da die benötigten 2-Chlor-1,3-disubstituierten Imidazoliniumsalze leicht aus den entsprechenden Thioharnstoffen oder Harnstoffen durch Umsetzung mit Oxalylchlorid hergestellt werden können.^[133, 134]

Die 2-Chlor-1,3-dimethylimidazoliniumsalze **61**, **64**, **65** sind kommerziell erhältlich und dienen zum einen als Dehydratisierungsreagenzien für Veresterungen^[133, 135, 136] sowie für die Synthese von Heterocyclen.^[137] Zum anderen können diese Salze aufgrund ihrer Elektrophilie in Chlorierungen, Oxidationen, Reduktionen und Umlagerungsreaktionen eingesetzt werden.^[138]

Zudem ist 2-Chlor-1,3-dimethylimidazoliniumchlorid (**61**) auch in Naturstoffsynthesen verwendet worden, z.B. bei der Totalsynthese von Cycloviracin B₁^[139, 140] und Glucolipsin A.^[141]

2-Chlor-1,3-dimethylimidazoliniumchlorid (**61**) ist sauerstoffstabil, aber sehr empfindlich gegenüber Feuchtigkeit, da es zu Dimethyl-2-imidazolidinon (**71**) hydrolysiert. (Schema 38).



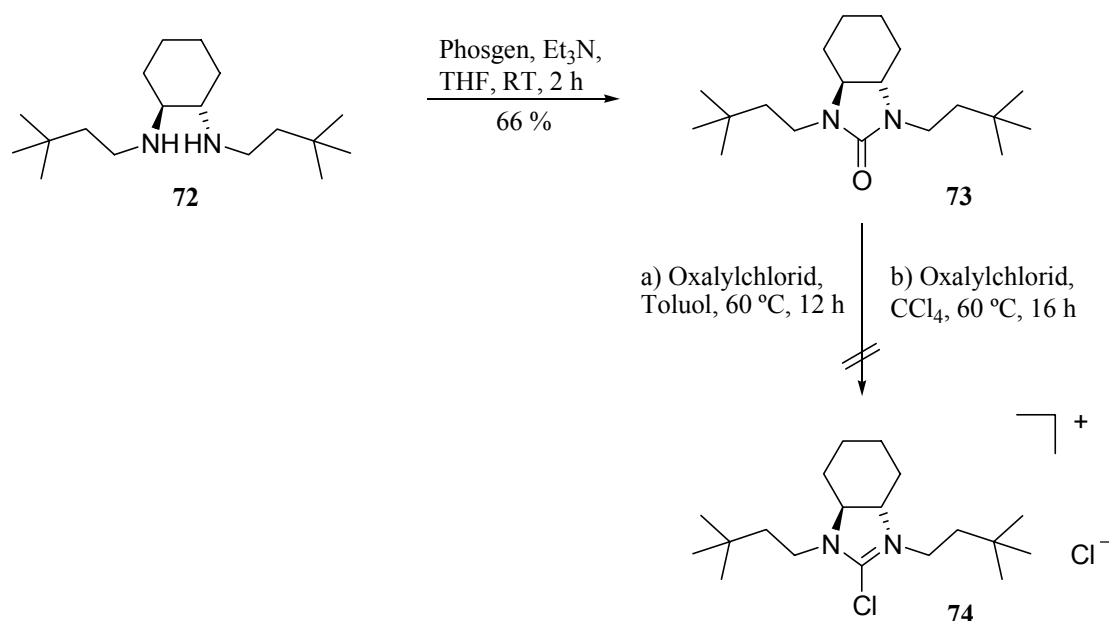
Schema 38: Hydrolyse von 2-Chlor-1,3-dimethylimidazoliniumchlorid (**61**) zu Dimethyl-2-imidazolidinon (**71**).^[133]

Aus demselben Grund ist 2-Chlor-1,3-dimethylimidazoliniumchlorid (**61**) auch relativ instabil in protischen Lösungsmitteln. Die Zersetzung wird durch Zusatz von Base beschleunigt. Unter Argon-Atmosphäre ist 2-Chlor-1,3-dimethylimidazoliniumchlorid (**61**) hingegen bei Raumtemperatur mehrere Jahre haltbar.^[133]

3.2.2 Darstellung chiraler Pd-NHC-Komplexe durch oxidative Addition

Im Hinblick auf die zahlreichen kommerziell erhältlichen und literaturbekannten, optisch aktiven 1,2-Diamine war im Rahmen unserer Studien geplant, auf oben beschriebene Weise eine Reihe unterschiedlicher, chiraler Pd-Komplexe mit NHC-Liganden zu synthetisieren. Dabei sollten die NHC-Liganden der Komplexe strukturelle Unterschiede aufweisen, um später den Einfluß dieser Ligandstrukturen auf die Aktivität in der asymmetrischen Katalyse untersuchen zu können.

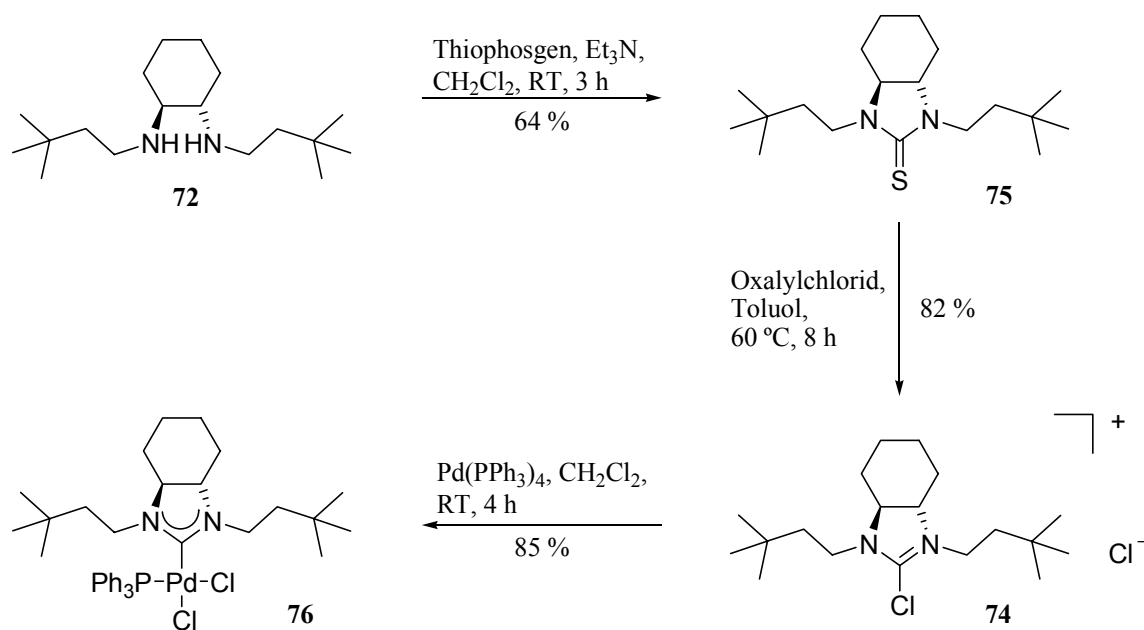
Zunächst wurde kommerzielles (1*S*,2*S*)-*N,N'*-Bis(3,3-dimethylbutyl)cyclohexan-1,2-diamin (**72**) mit Phosgen und Et_3N in THF mit 66 % Ausbeute in das Harnstoffderivat **73** überführt. Die anschließende Chloridbildung mit Oxalylchlorid gelang nicht, Verbindung **73** wurde unverändert reisoliert (Schema 39).



Schema 39: Versuch der Darstellung von Imidazoliniumchlorid **74** aus Harnstoffderivat **73**.

Ähnliche Beobachtungen hatte auch *Ishikawa* bei der Synthese von 1,3-Bis[(*S*)-1-phenylethyl]-2-chlorimidazoliniumchlorid gemacht.^[134] In der Regel können die Amidiniumchloride nur dann aus den Harnstoffderivaten gewonnen werden, wenn beide Stickstoffe Methylsubstituenten tragen.^[142] In allen anderen Fällen muß stattdessen das Thioharnstoffderivat verwendet werden.

Anschließend wurde (1*S*,2*S*)-*N,N'*-Bis(3,3-dimethylbutyl)cyclohexan-1,2-diamin (**72**) mit Thiophosgen in Gegenwart von Et_3N bei RT mit 64 % Ausbeute zum entsprechenden Thioharnstoffderivat **75** umgesetzt. Dessen Reaktion mit Oxalylchlorid in Toluol bei 60 °C lieferte das gewünschte Imidazoliniumsalz **74** in 82 % Ausbeute. Die anschließende oxidative Addition von $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ an Imidazoliniumchlorid **74** in Methylenchlorid erfolgte ebenfalls in guten Ausbeuten. Dabei wurde ausschließlich der neutrale Komplex **76** gebildet (Schema 40). Als Nebenprodukt entstand *cis*-Bis(triphenylphosphan)palladium(II)-dichlorid.



Schema 40: Darstellung von NHC-Pd-Komplex **76** durch oxidative Addition.

Durch langsame Diffusion von Pentan in eine Lösung des Komplexes **76** in Methylenchlorid konnten Kristalle, die sich für eine Kristallstrukturanalyse eigneten, gewonnen werden (Abb. 2).

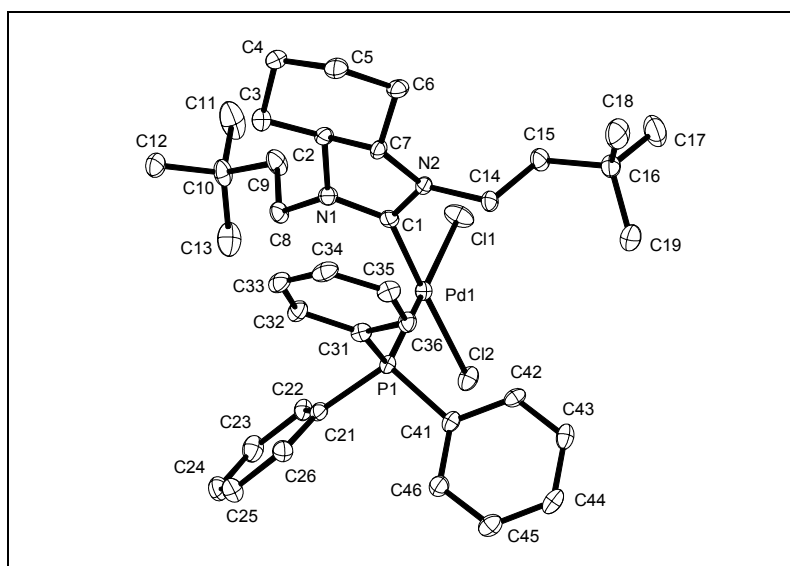


Abb. 2: Kristallstruktur von NHC-Pd-Komplex **76**.

Die Kristallstruktur von Komplex **76** zeigt eine quadratisch-planare Koordination des Pd-Zentrums. Der Winkel zwischen der Ebene des *N*-Heterocyclischen Carbens und der

Koordinationsebene von Palladium ($\text{PdC}_{\text{Carben}}\text{Cl}_2\text{P}$) beträgt 86.39° . Die Länge der $\text{Pd-C}_{\text{Carben}}$ -Bindung ist mit $1.971(3) \text{ \AA}$ mit den $\text{Pd-C}_{\text{Carben}}$ -Abständen vergleichbar, die in der Literatur für Pd-Komplexe mit gesättigten NHC-Liganden angegeben sind ($1.972\text{--}2.038 \text{ \AA}$).^[131, 132] Der Winkel $\text{N}_1\text{-C}_{\text{Carben}}\text{-N}_2$ ($109.0(3)^\circ$) sowie die $\text{N}_1\text{-C}_{\text{Carben}}$ - ($1.349(4) \text{ \AA}$) bzw. $\text{N}_2\text{-C}_{\text{Carben}}$ -Bindungslänge ($1.345(4) \text{ \AA}$) ähneln denen anderer, gesättigter Pd-NHC-Komplexe ($108.4\text{--}109.4^\circ$, $1.32\text{--}1.36 \text{ \AA}$). Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

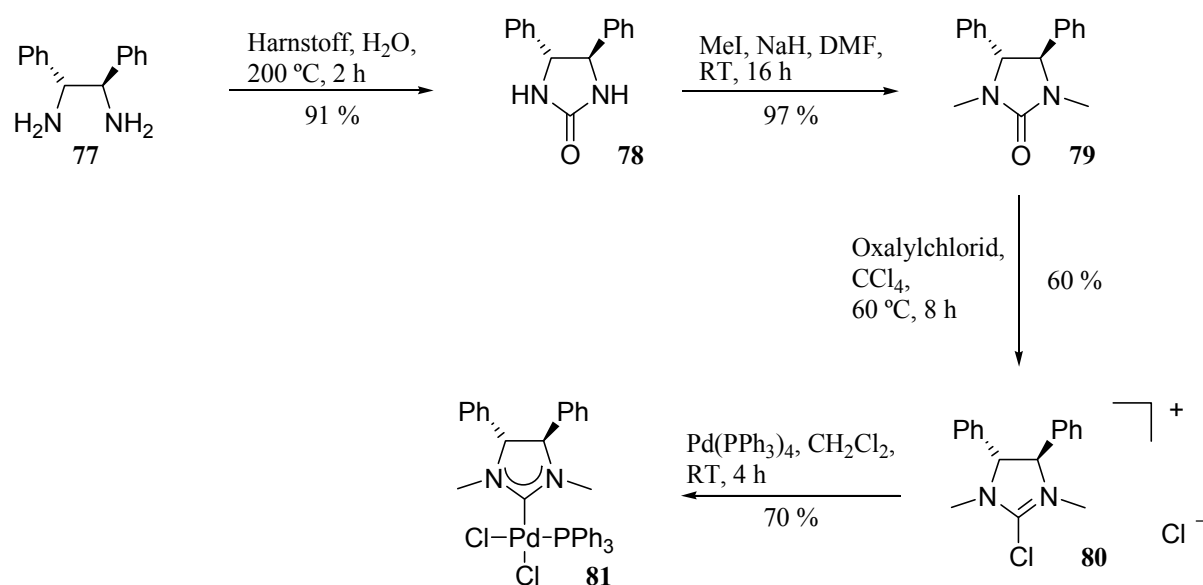
Bindungslängen [\AA]		Bindungswinkel [$^\circ$]	
Pd1-C1	1.971(3)	C1-Pd1-P1	91.50(8)
Pd1-P1	2.2524(8)	C1-Pd1-Cl1	89.19(8)
Pd1-Cl1	2.3436(9)	C1-Pd1-Cl2	177.15(9)
Pd1-Cl2	2.3543(8)	P1-Pd1-Cl1	178.36(3)
C1-N1	1.349(4)	P1-Pd1-Cl2	87.28(3)
C1-N2	1.345(4)	Cl1-Pd1-Cl2	92.11(3)
N1-C2	1.483(4)	N1-C1-N2	109.0(3)
N2-C7	1.475(4)	C1-N1-C2	109.5(3)
C2-C7	1.521(4)	C1-N2-C7	109.0(3)
		N1-C2-C7	99.7(2)
		N2-C7-C2	100.0(3)

Tabelle 2: Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] für Komplex **76**.

Die ^{13}C -NMR-Verschiebung des Carben-Kohlenstoffatoms in Komplex **76** liegt bei $\delta_{\text{C}} = 194.5 \text{ ppm}$ und somit in der Größenordnung der chemischen Verschiebung bereits veröffentlichter, gesättigter Pd-NHC-Komplexe ($\delta_{\text{C}} = 189.2\text{--}199.0 \text{ ppm}$).^[131, 132] Im ^{31}P -NMR ergibt sich ein Singulett bei $\delta_{\text{P}} = 27.5 \text{ ppm}$.

Als nächstes wurde der Pd-NHC-Komplex **81** synthetisiert, der im Gegensatz zu Komplex **76** kein anelliertes [5,6]-Ringsystem sondern zwei Phenyl-Substituenten am Rückgrat des *N*-Heterocyclischen Carben-Rings aufweist. Die Synthese des benötigten (*4R,5R*)-2-Chlor-1,3-dimethyl-4,5-diphenylimidazoliumchlorides (**80**) ist in der Literatur beschrieben worden.^[142, 143] *Ishikawa* nutzte dieses Chlorid zur Herstellung von chiralen, monocyclischen Guanidinen, die für asymmetrische, alkylierende Veresterungen eingesetzt werden können.

Gemäß der Literaturvorschrift wurde (*1R,2R*)-1,2-Diphenylethan-1,2-diamin (**77**) mit Harnstoff bei 200 °C zu (*4R,5R*)-4,5-Diphenylimidazolidin-2-on (**78**) umgesetzt, das im nächsten Schritt mit Methyljodid N-methyliert wurde. Die anschließende Reaktion mit Oxalylchlorid in Toluol lieferte das gewünschte (*4R,5R*)-2-Chlor-1,3-dimethyl-4,5-diphenylimidazoliumchlorid (**80**) in 60 % Ausbeute. Die abschließende oxidative Addition von Pd(PPh₃)₄ an **80** in Methylenchlorid verlief in guten Ausbeuten (Schema 41). Als Nebenprodukt entstand wieder *cis*-Bis(triphenylphosphan)palladium(II)-dichlorid (ca. 29 %).



Schema 41: Synthese des chiralen Pd-NHC-Komplexes **81**.

Es bildete sich ausschließlich der neutrale Komplex **81**, wie die Kristallstruktur zeigt (Abb. 3).

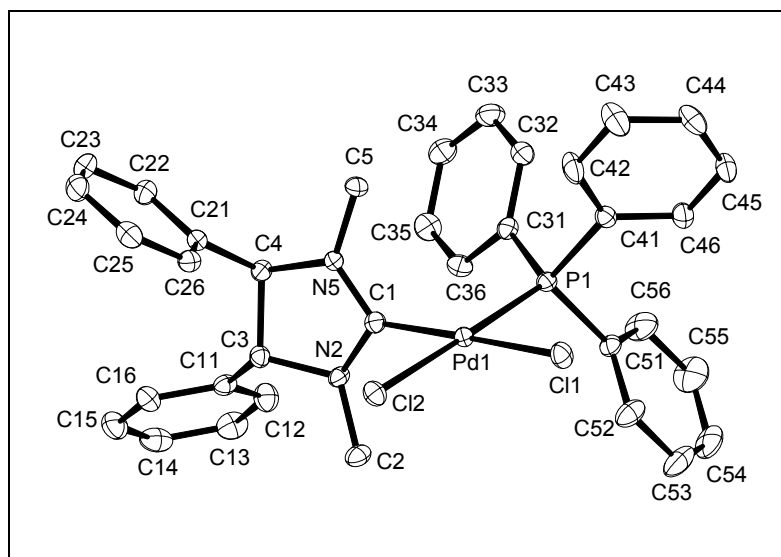


Abb. 3: Kristallstruktur von NHC-Pd-Komplex **81**.

Anhand der Kristallstruktur von Komplex **81** lässt sich die quadratisch-planare Koordination des Palladium-Zentrums erkennen. Der Winkel zwischen der NHC-Ebene und der Koordinationsebene von Palladium ($\text{PdC}_{\text{Carben}}\text{Cl}_2\text{P}$) beträgt 78.77° . Die gemessenen Bindungslängen ($\text{Pd}-\text{C}_{\text{Carben}}$ (1.981(2) Å), $\text{N2}-\text{C}_{\text{Carben}}$ (1.350(3) Å), $\text{N5}-\text{C}_{\text{Carben}}$ (1.333(3) Å) und -winkel ($\text{N2}-\text{C}_{\text{Carben}}-\text{N5}$ ($109.1(2)^\circ$)) sind mit denen anderer, gesättigter Pd-NHC-Komplexe vergleichbar. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

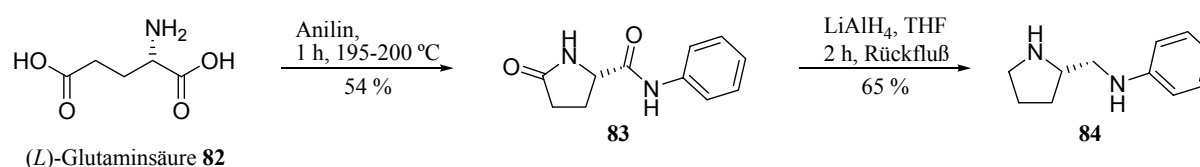
Bindungslängen [Å]		Bindungswinkel [°]	
Pd1-C1	1.981(2)	C1-Pd1-P1	97.01(8)
Pd1-P1	2.2460(6)	C1-Pd1-Cl1	174.34(7)
Pd1-Cl1	2.3562(6)	C1-Pd1-Cl2	81.60 (7)
Pd1-Cl2	2.3612(6)	P1-Pd1-Cl1	88.22(3)
C1-N2	1.350(3)	P1-Pd1-Cl2	178.54(3)
C1-N5	1.333(3)	Cl1-Pd1-Cl2	93.14(2)
N2-C3	1.477(3)	N2-C1-N5	109.1(2)
N5-C4	1.484(3)	C1-N2-C3	110.5(19)
C3-C4	1.550(3)	C1-N5-C4	113.02(19)
		N2-C3-C4	102.23(18)
		N5-C4-C3	100.54(17)

Tabelle 3: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für Komplex **81**.

Die ^{13}C -NMR-Verschiebung ($\delta_{\text{C}} = 195.0$ ppm) des Carben-Kohlenstoffatoms von Komplex **81** entspricht denen bereits veröffentlichter, gesättigter NHC-Pd-Komplexe ($\delta_{\text{C}} = 189.2$ - 199.0 ppm). Das ^{31}P -NMR-Signal ($\delta_{\text{P}} = 27.9$ ppm) zeigt an, daß auch in Lösung der neutrale Komplex **81** vorliegt.

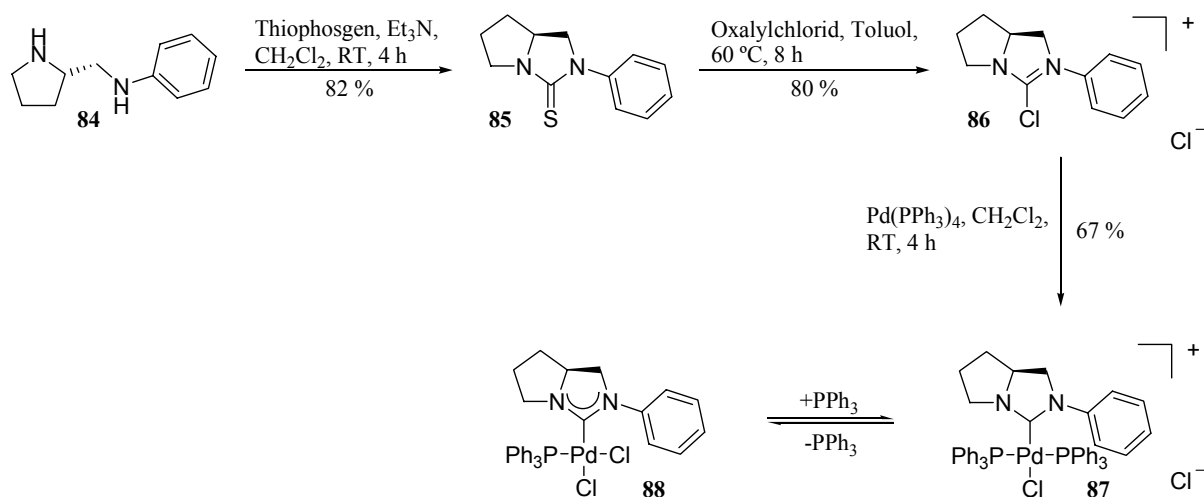
Im Hinblick auf die Anwendung in der asymmetrischen Katalyse wurde im Anschluß ein chiraler Komplex mit einem anellierten [5,5]-Ringsystem synthetisiert. Durch die konkave Form des Liganden sollte die eine Seite des Metallzentrums so weit abgeschirmt werden, daß Reaktionen vorzugsweise an der weniger gehinderten Seite ablaufen und somit hohe Enantiomerenüberschüsse erzielt werden.

Das benötigte (*S*)-2-Anilinomethylpyrrolidin (**84**) ist kommerziell erhältlich bzw. kann in zwei Stufen aus (*L*)-Glutaminsäure (**82**) dargestellt werden (Schema 42).^[144, 145]



Schema 42: Darstellung von (*S*)-2-Anilinomethylpyrrolidin (**84**) aus (*L*)-Glutaminsäure (**82**).^[144, 145]

Das entsprechende Imidazoliniumchlorid **86** ist in zwei Stufen in guten Ausbeuten aus (*S*)-2-Anilinomethylpyrrolidin (**84**) zugänglich. Zuerst wurde Diamin **84** mit Thiophosgen in Gegenwart von Et_3N zur Reaktion gebracht. Durch Umsetzung des Thioharnstoffderivates **85** mit Oxalylchlorid in Toluol wurde Imidazoliniumchlorid **86** in 80 % Ausbeute erhalten (Schema 43). Bei der anschließenden oxidativen Addition von $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ in Methylenchlorid bei RT bildete sich der NHC-Pd-Komplex **87** in 67 % Ausbeute. Als Nebenprodukt entstand *cis*-Bis(triphenylphosphan)palladium(II)-dichlorid (ca. 29 %).



Schema 43: Synthese des chiralen Pd-NHC-Komplexes **87** mit anelliertem Ringsystem.

In Lösung existiert hier wieder ein Gleichgewicht zwischen dem kationischen Komplex **87** ($\delta_P = 23.1$ ppm), dem neutralen Komplex **88** ($\delta_P = 27.5$ ppm) und PPh_3 (Schema 43). Durch die Röntgenstruktur konnte gezeigt werden, daß der Komplex im festen Zustand in der kationischen Form vorliegt (Abb. 4).

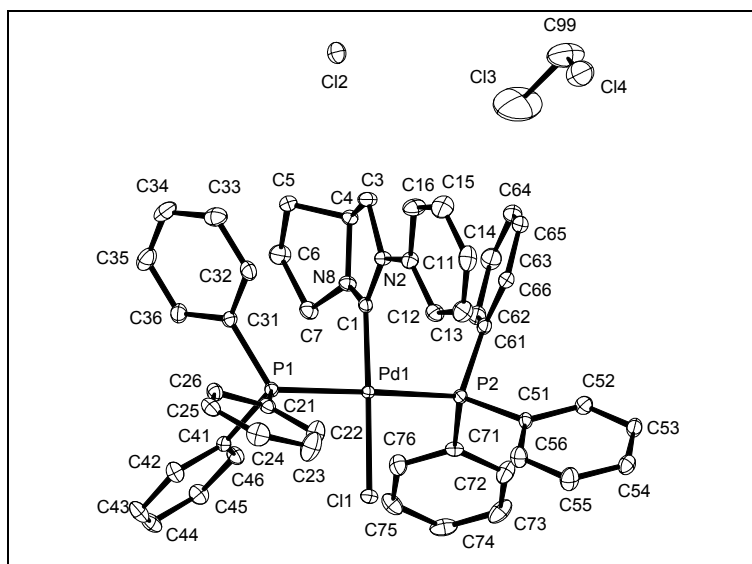


Abb. 4: Kristallstruktur von NHC-Pd-Komplex **87**.

Die Kristallstruktur von Komplex **87** zeigt eine quadratisch-planare Koordination um das Pd-Atom. Die $\text{N2-C}_{\text{Carben}}\text{-N8}$ -Ebene ist um 84.79° zu der Koordinationsebene des Palladiums ($\text{PdC}_{\text{Carben}}\text{ClP}_2$) gedreht. Die Bindungslänge der $\text{Pd-C}_{\text{Carben}}$ -Bindung ($1.975(2)$ Å) und der Bindungswinkel $\text{N2-C}_{\text{Carben}}\text{-N8}$ ($108.65(18)^\circ$) gleichen denen, die in der Literatur für

gesättigte NHC-Pd-Komplexe angegeben sind (1.32-1.36 Å, 108.4-109.4°).^[131, 132] Auffällig ist, daß sich die Bindungslängen N2-C_{Carben} (1.359(3) Å) und N8-C_{Carben} (1.322(3) Å) um 0.037 Å unterscheiden. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 4 aufgeführt.

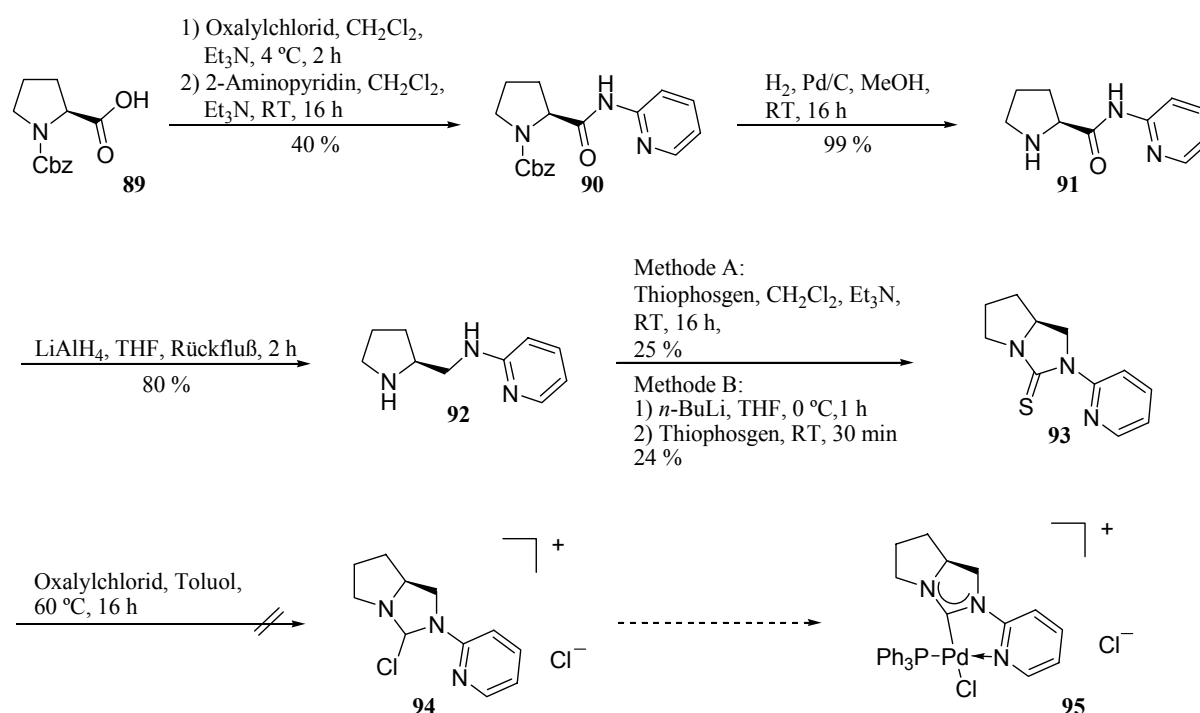
Bindungslängen [Å]		Bindungswinkel [°]	
Pd1-C1	1.975(2)	C1-Pd1-P1	91.34(7)
Pd1-P1	2.3383(6)	C1-Pd1-P2	88.62(7)
Pd1-P2	2.3584(6)	P1-Pd1-P2	173.99(2)
Pd1-C11	2.3461(5)	C1-Pd1-C11	177.68(6)
C1-N2	1.359(3)	P1-Pd1-C11	88.57(2)
C1-N8	1.322(3)	P2-Pd1-C11	91.23(2)
N2-C3	1.495(3)	N2-C1-N8	108.65(18)
N8-C4	1.471(3)	C1-N2-C3	110.99(17)
C3-C4	1.526(3)	C1-N8-C4	114.25(18)
		N2-C3-C4	102.81(17)
		N8-C4-C3	102.04(17)

Tabelle 4: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für Komplex **87**.

Im ¹³C-NMR haben die Carben-Kohlenstoffatome des kationischen **87** und des neutralen NHC-Pd-Komplexes **88** eine chemische Verschiebung von $\delta_C = 193.2$ und $\delta_C = 193.1$ ppm, die mit denen bekannter, gesättigter Pd-NHC-Komplexe vergleichbar sind (189.2-199.0 ppm).^[131, 132]

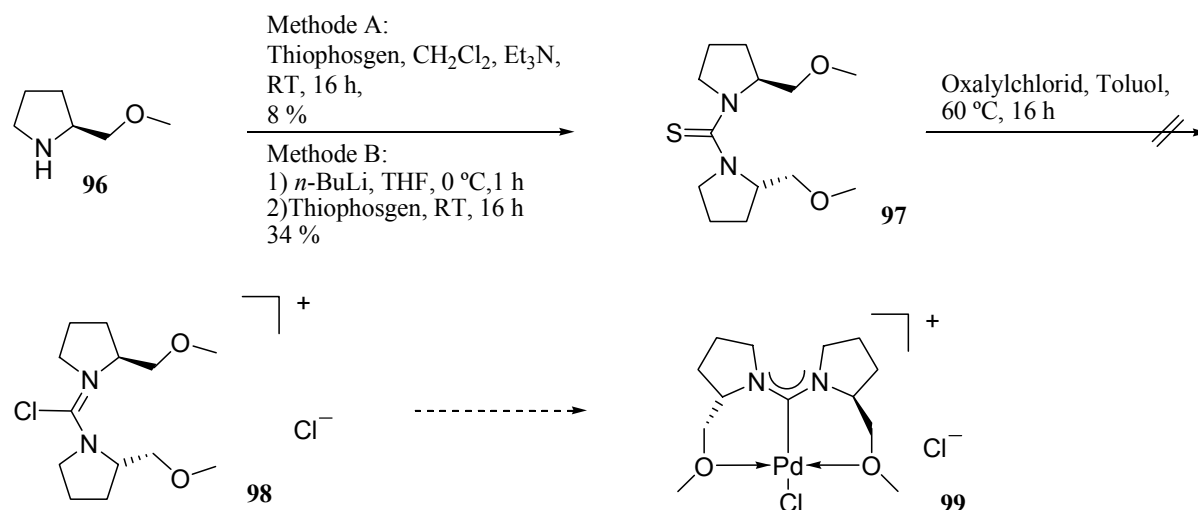
Da mit dem chiralen Pd-NHC-Komplex **87** in der asymmetrischen Katalyse keine brauchbaren Enantiomerenüberschüsse erzielt werden konnten (s. Abschnitt 13.3), sollte daraufhin untersucht werden, ob eine zusätzliche Fixierung des Liganden durch einen chelatisierenden Substituenten eine Verbesserung der Enantiomerenüberschüsse bewirken kann. Dazu wurde auf das Struktur-Motiv des Liganden mit dem anellierten [5,5]-Ringsystem zurückgegriffen und der Phenylring durch einen Pyridinring ersetzt. Durch das freie Elektronenpaar am Stickstoff sollte so eine zusätzliche Koordinationsstelle zur Verfügung stehen. Über diese zusätzliche Koordination sollte der Ligand fixiert werden, so daß Reaktionen enantioselektiv ablaufen sollten.

N-[(*S*)-Pyrrolidin-2-yl)methyl]pyridin-2-amin (**92**) kann analog der literaturbekannten Synthese^[146-148] von (*S*)-2-Anilinomethylpyrrolidin (**84**) in vier Stufen dargestellt werden (Schema 44). Dazu wurde (*S*)-1-((Benzyloxy)carbonyl)pyrrolidin-2-carbonsäure (**89**) zuerst in einer Eintopfreaktion in das Amid **90** überführt. Nach Entfernung der Schutzgruppe mit Wasserstoff und Pd/C lieferte die Reduktion mit LiAlH₄ *N*-[(*S*)-Pyrrolidin-2-yl)methyl]pyridin-2-amin (**92**) in 73 % Ausbeute über vier Stufen. Im nächsten Schritt wurde diese Verbindung mit Thiophosgen und Et₃N in das entsprechende Thioharnstoffderivat **93** überführt, allerdings in unbefriedigender Ausbeute (25 %). Auch durch Verwendung des stärker basischen *n*-BuLi anstelle von Et₃N konnte die Ausbeute nicht gesteigert werden. Versuche, das Thioharnstoffderivat **93** in Toluol bei 60 °C mit Oxalylchlorid in das entsprechende Imidazoliniumchlorid **94** zu überführen, schlugen fehl.



Schema 44: Versuchte Synthese des Imidazoliniumchlorides **94**.

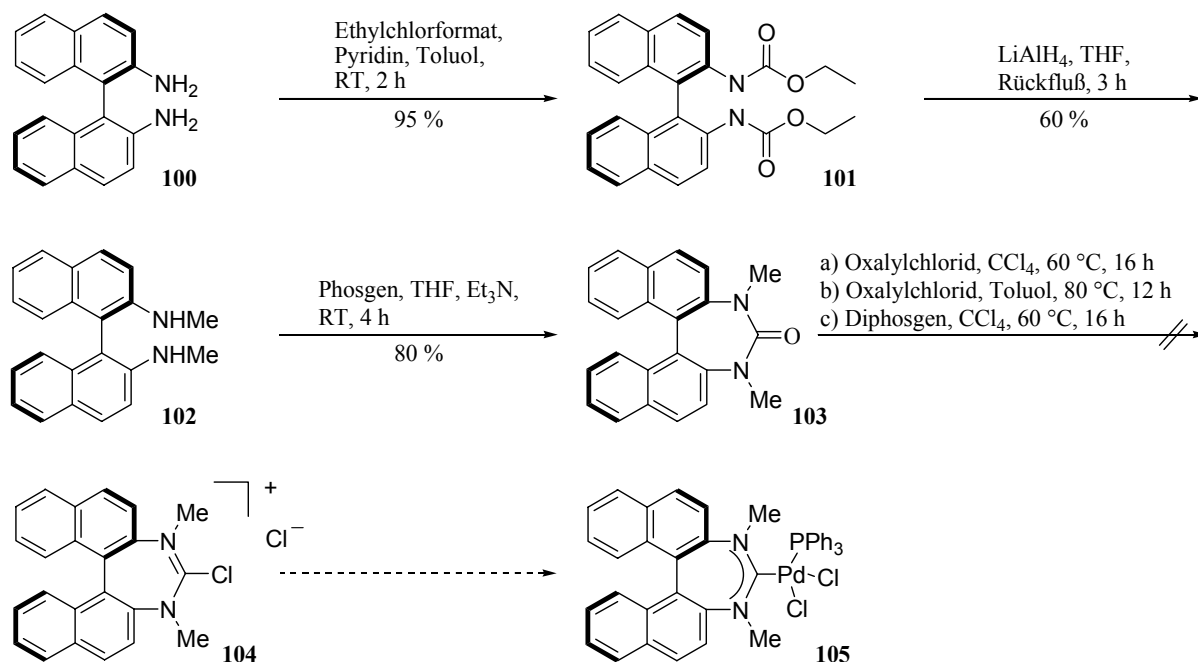
Des weiteren sollte ein chiraler Komplex mit chelatisierendem Liganden ausgehend von (*S*)-2-(Methoxymethyl)pyrrolidin (**96**) hergestellt werden. Die Thioharnstoffbildung verlief unter den bekannten Bedingungen (Thiophosgen, Et₃N) in sehr schlechten Ausbeuten. Durch Einsatz von *n*-BuLi konnte die Ausbeute auf 34 % gesteigert werden. Die anschließende Imidazoliniumsalzbildung erwies sich als problematisch, so daß es nicht möglich war, reines Imidazoliniumchlorid **98** für eine Komplexbildung zu erhalten (Schema 45).



Schema 45: Versuchte Synthese des Chlorides **98**.

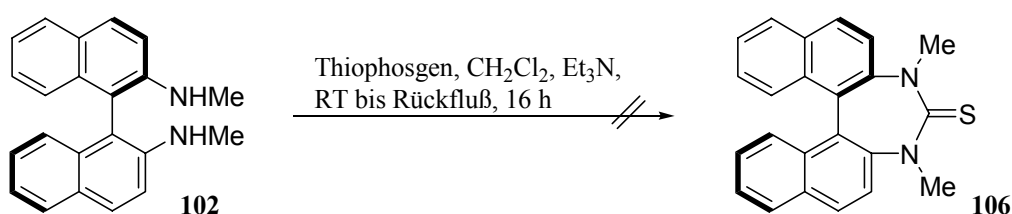
Um den Einfluß verschiedener chiraler Pd-NHC-Komplexe auf die asymmetrische Katalyse untersuchen zu können, sollte abschließend ein Komplex mit einem chiralen Rückgrat hergestellt werden. Als Ligand-Motiv diente das von (*R*)-1,1'-Binaphthyl-2,2'-diamin (BINAM) (**100**) abgeleitete System, bei dem die Chiralität durch Atropisomerie erzeugt wird.

Die Synthese von (*R*)-*N,N'*-Dimethyl-BINAM (**102**) ist in der Literatur beschrieben worden.^[149] Gemäß dieser Vorschrift wurde (*R*)-BINAM (**100**) mit Ethylchlorformat zu (*R*)-2,2'-Bis(ethoxycarbonylamino)-1,1'-binaphtyl (**101**) umgesetzt. Die anschließende Reduktion mit LiAlH_4 in THF lieferte (*R*)-*N,N'*-Dimethyl-BINAM (**102**) in guten Ausbeuten (Schema 46). Leider gelang es nicht das Harnstoffderivat **103** in das entsprechende Imidazoliniumchlorid **104** umzuwandeln. Mit Oxalylchlorid oder Diphosgen als Chlorierungsmittel bei 60 bis 80 °C in CCl_4 oder Toluol fand keine Reaktion statt, Verbindung **103** wurde unverändert wiedergewonnen.



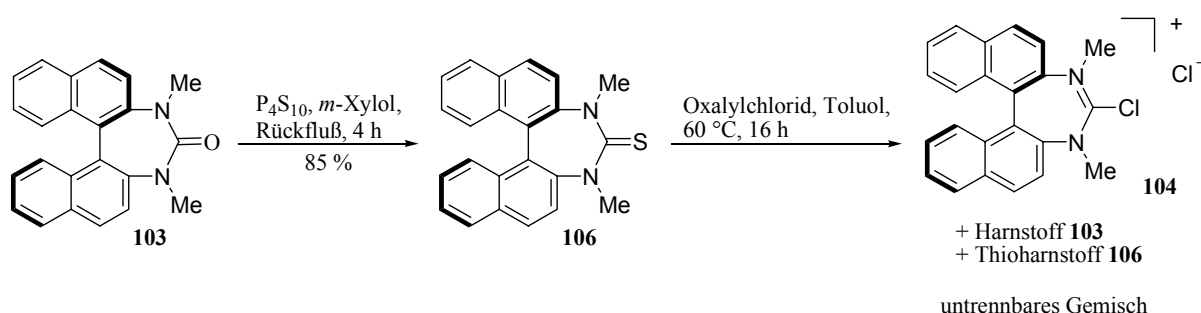
Schema 46: Versuchte Synthese des von (*R*)-BINAM-abgeleiteten Imidazoliniumchlorides **104**.

Aufgrund der höheren Reaktivität der Thioharnstoffe wurde als nächstes versucht, Verbindung **106** in das Imidazoliniumchlorid **104** zu überführen. Sowohl unter den bekannten Reaktionsbedingungen (Thiophosgen, Et_3N , CH_2Cl_2 , RT, 4 h), als auch bei höheren Reaktionstemperaturen konnte jedoch kein Thioharnstoffderivat isoliert werden. Stattdessen wurde stets das Harnstoffderivat **103** erhalten (Schema 47). Wenn die Reaktion in DMF unter Zusatz von DMAP durchgeführt wurde, konnte ebenfalls ausschließlich Harnstoff **103** und kein Thioharnstoffderivat **106** nachgewiesen werden. Es ist anzunehmen, daß sich zuerst Thioharnstoffderivat **106** bildete, das während der wässrigen Aufarbeitung rasch zum Harnstoffderivat **103** hydrolysiert.



Schema 47: Versuchte Synthese des Thioharnstoffes **106** aus (*R*)-*N,N'*-Dimethyl-BINAM (**102**).

Alternativ wurde versucht, Harnstoff **103** mithilfe des *Lawesson*-Reagenz^[150] in das entsprechende Thioharnstoffderivat **106** zu überführen, was allerdings nicht erfolgreich war. Bei Verwendung von Phosphorpentasulfid^[151] anstatt des *Lawesson*-Reagenz konnte das gewünschte Thioharnstoffderivat **106** in 85 % Ausbeute erhalten werden (Schema 48). Die anschließende Imidazoliniumchloridbildung erwies sich als schwierig. Es konnte lediglich ein untrennbares Gemisch des gewünschten Imidazoliniumchlorides **104**, des Thioharnstoffs **106** und des Harnstoffs **103** isoliert werden.



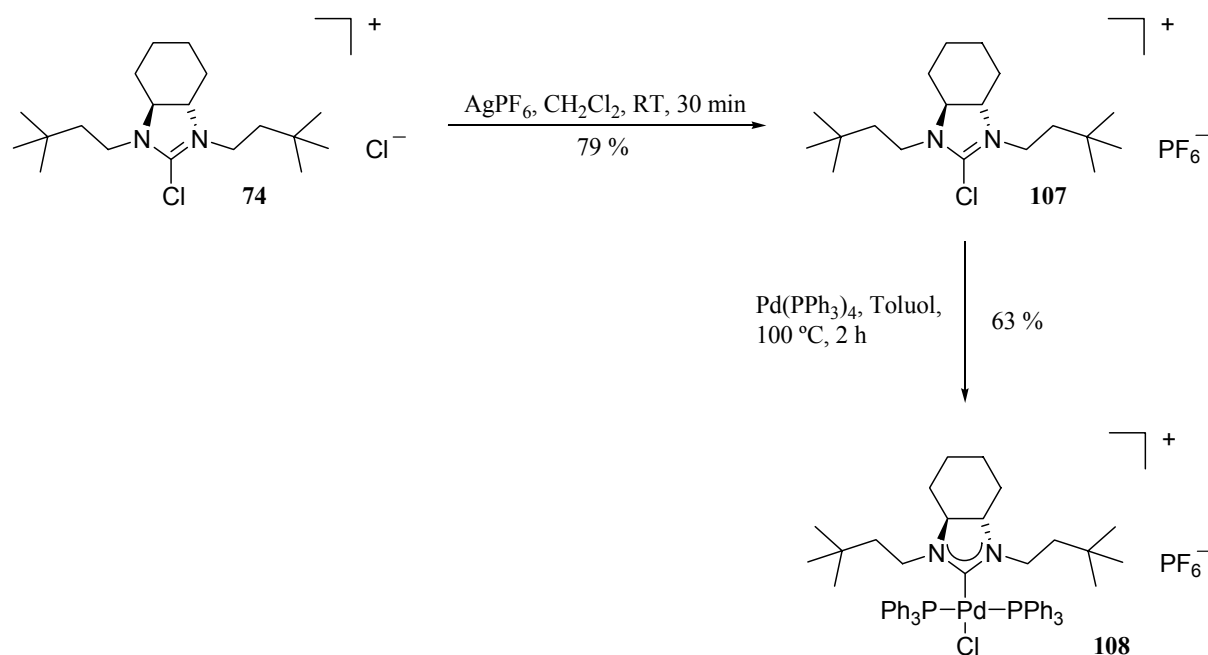
Schema 48: Versuchte Synthese des Imidazoliniumchlorides **104** aus Thioharnstoff **106**.

Wie die vorangegangenen Versuche gezeigt haben, ist die Imidazoliniumsalzbildung offensichtlich der limitierende Faktor. Ist es möglich das entsprechende Imidazoliniumsalz in reiner Form zu isolieren, so verläuft die oxidative Addition von $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ ohne Schwierigkeiten.

3.2.3 Synthese von chiralen Pd-NHC-Komplexen mit Hexafluorophosphat als Gegenion

Da die oxidative Addition von $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ an 2-Chlor-1,3-dimethylimidazoliniumhexafluorophosphat (**64**) (s. Abschnitt 3.2.1) glatt verläuft, wurde als nächstes versucht, chirale Pd-NHC-Komplexe mit Hexafluorophosphat als Gegenion darzustellen. Die benötigten Imidazoliniumhexafluorophosphate können durch Anionen-Austausch aus den entsprechenden Imidazoliniumchloriden gewonnen werden. Verglichen mit den Imidazoliniumchloriden sind die Imidazoliniumhexafluorophosphate stabiler gegen Hydrolyse. Wahrscheinlich wird dies durch den größeren sterischen Anspruch des Hexafluorophosphates verursacht.

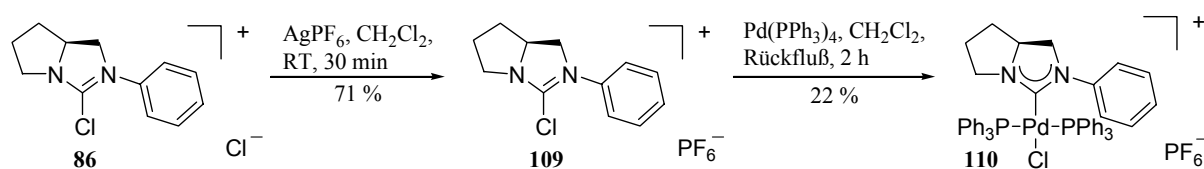
So wurde das chirale Imidazoliniumchlorid **74** mit AgPF_6 in Methylenchlorid nach 30 min Rühren bei RT in das entsprechende Hexafluorophosphat **107** überführt. Die anschließende oxidative Addition von $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ gelang problemlos in Toluol nach 2 h Reaktionszeit bei 100 °C (Schema 49). Bei Verwendung von anderen Lösungsmitteln (CH_2Cl_2 , CHCl_3 , THF) und tieferen Temperaturen konnte kein Produkt in Reinform isoliert werden.



Schema 49: Darstellung des chiralen Pd -NHC-Komplexes **108** mit Hexafluorophosphat als Gegenion.

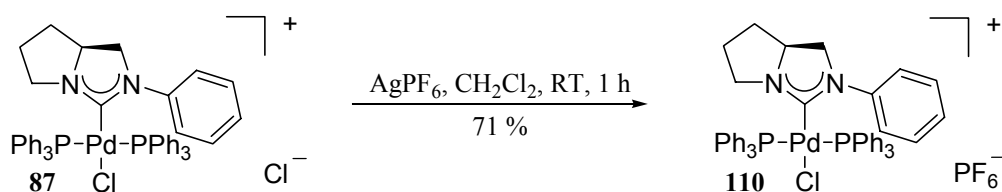
Die chemische Verschiebung des Carben-Kohlenstoffatoms von Komplex **108** im ^{13}C -NMR beträgt 195.0 ppm und ist damit mit der des entsprechenden NHC- Pd -Chlorid-Komplexes **76** vergleichbar ($\delta_{\text{C}} = 194.5$ ppm). Im ^{31}P -NMR sind zwei Signale sichtbar: ein Singulett bei $\delta_{\text{P}} = 23.1$ ppm und ein Heptett bei $\delta_{\text{P}} = -143.9$ ppm ($J(\text{P},\text{F}) = 711.0$ Hz).

Auch Imidazoliniumchlorid **86** konnte problemlos mit AgPF_6 in das entsprechende Imidazoliniumhexafluorophosphat **109** umgewandelt werden. Die nachfolgende oxidative Addition verlief am besten in Methylenchlorid unter Rückfluß, die Ausbeute war mit 22 % allerdings nur mäßig (Schema 50). Mit Toluol als Lösungsmittel und einer Reaktionstemperatur von 100 °C konnte Pd -NHC-Komplex **110** auch nach mehrfachem Umkristallisieren nicht sauber erhalten werden.



Schema 50: Synthese des chiralen Pd-NHC-Komplexes **110** mit Hexafluorophosphat als Gegenion.

Alternativ konnte der gewünschte Pd-NHC-Hexafluorophosphat-Komplex **110** durch Austausch des Anions am Pd-NHC-Chlorid-Komplex **87** mit AgPF_6 in Methylenchlorid hergestellt werden (Schema 51). Auf diese Weise konnte eine Ausbeute von 71 % erreicht werden.



Schema 51: Gegenionenaustausch am Pd-NHC-Chlorid-Komplex **87**.

Kristalle, mit denen eine Kristallstrukturanalyse durchgeführt werden konnte, wurden durch vorsichtiges Überschichten einer Lösung des Komplexes **110** in Methylenchlorid mit Pentan erhalten (Abb. 5).

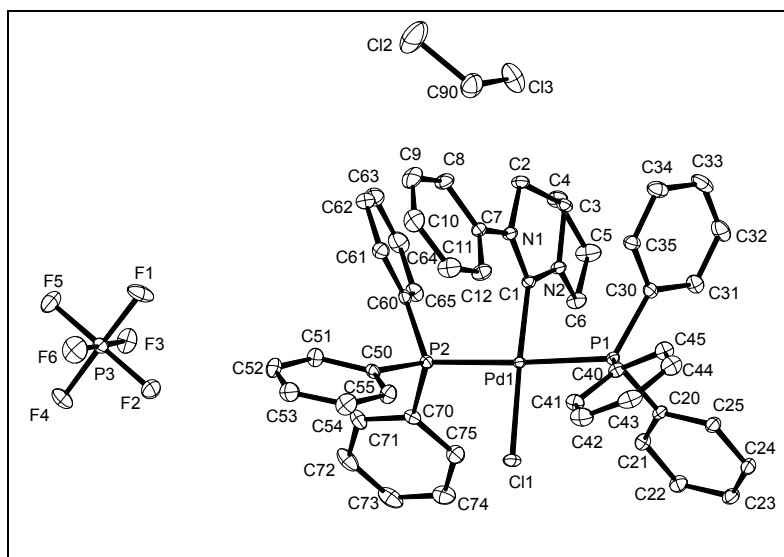


Abb. 5: Kristallstruktur von NHC-Pd-Komplex **110**.

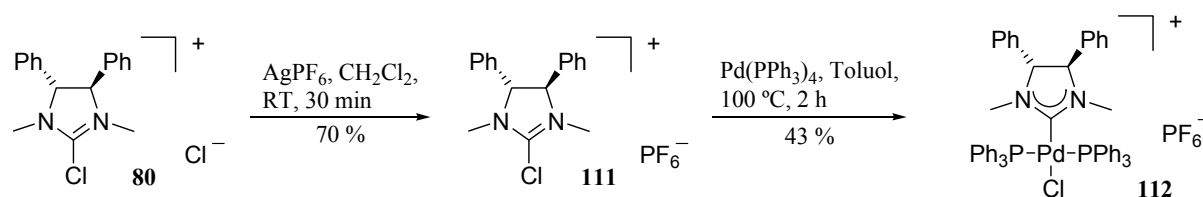
Die Kristallstruktur von Komplex **110** zeigt die erwartete quadratisch-planare Koordination des Pd-Zentrums. Der Winkel zwischen der Ebene des *N*-Heterocyclischen Carbens und der Koordinationsebene von Palladium ($\text{PdC}_{\text{Carben}}\text{ClP}_2$) beträgt 78.94° . Die Bindungslängen und -winkel von Komplex **110** gleichen denen des entsprechenden NHC-Pd-Chlorid-Komplexes **87**. Die C1-N1-Bindung und die C2-N2-Bindung sind hier ebenfalls verschieden lang ($\Delta = 0.037 \text{ \AA}$). Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 5 aufgeführt.

Bindungslängen [\AA]		Bindungswinkel [$^\circ$]	
Pd1-C1	1.9687(17)	C1-Pd1-P1	87.80(7)
Pd1-P1	2.3553(5)	C1-Pd1-P2	89.63(5)
Pd1-P2	2.3357(5)	P1-Pd1-P2	177.222(18)
Pd1-Cl1	2.3484(4)	C1-Pd1-Cl1	176.91(5)
C1-N1	1.352(2)	P1-Pd1-Cl1	91.164(2)
C1-N2	1.316(2)	P2-Pd1-Cl1	91.456(17)
N1-C2	1.491(2)	N1-C1-N2	108.95(15)
N2-C3	1.471(2)	C1-N1-C2	110.70(14)
C2-C3	1.525(3)	C1-N2-C3	113.52(14)
		N1-C2-C3	101.94(13)
		N2-C3-C2	101.61(14)

Tabelle 5: Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] für Komplex **110**.

Die ^{13}C -NMR-Verschiebung von Komplex **110** ($\delta_{\text{C}} = 190.0$ ppm) liegt in der gleichen Größenordnung wie die des analogen NHC-Pd-Chlorid-Komplexes **87** ($\delta_{\text{C}} = 193.2$ ppm). Im ^{31}P -NMR ergibt sich ein Singulett bei $\delta_{\text{P}} = 22.8$ ppm und ein Heptett bei $\delta_{\text{P}} = -143.4$ ppm ($J(\text{P},\text{F})=711.0$ Hz).

Auch der chirale Pd-NHC-Hexafluorophosphat-Komplex **112** konnte durch die Sequenz Gegenionenaustausch mit AgPF_6 und anschließender oxidative Addition von $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ in Toluol bei $100\text{ }^\circ\text{C}$ mit 43 % Ausbeute erhalten werden (Schema 52).



Schema 52: Synthese des chiralen Pd-NHC-Komplexes **112** mit Hexafluorophosphat als Gegenion.

Geeignete Kristalle für eine Kristallstrukturanalyse bildeten sich bei der langsamen Diffusion von Pentan in eine Lösung des Komplexes **112** in Methylenchlorid (Abb. 6).

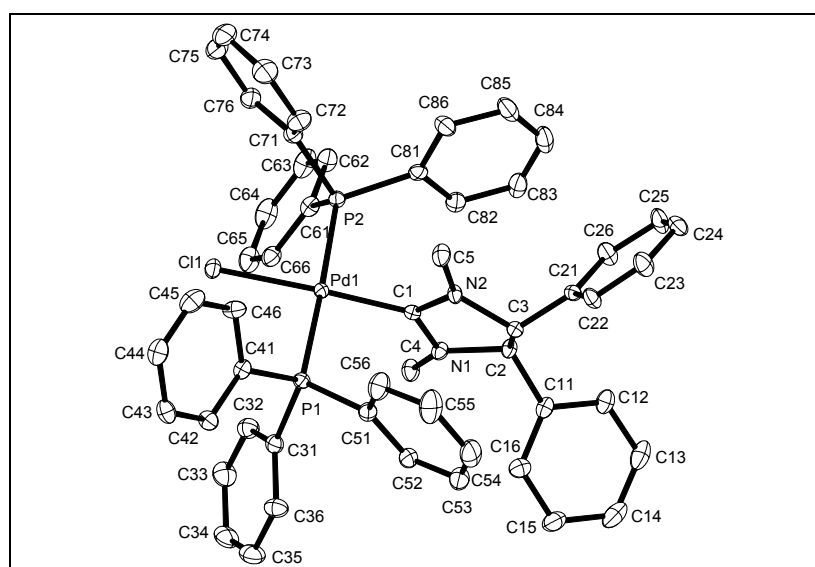


Abb. 6: Kristallstruktur von NHC-Pd-Komplex **112**.

Das Palladium-Zentrum in dem NHC-Pd-Komplex **112** ist - wie die Kristallstruktur zeigt - quadratisch-planar koordiniert. Der Winkel zwischen der NHC-Ebene und der Koordinationsebene des Palladiums ($\text{PdC}_{\text{Carben}}\text{ClP}_2$) beträgt 87.86° groß. Die Bindungslängen und -winkel ähneln denen des entsprechenden Pd-NHC-Chlorid-Komplexes **81**. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 6 zusammengestellt.

Bindungslängen [\AA]		Bindungswinkel [$^\circ$]	
Pd1-C1	1.986(4)	C1-Pd1-P1	89.34(11)
Pd1-P1	2.3338(10)	C1-Pd1-P2	92.85(11)
Pd1-P2	2.3221(10)	P1-Pd1-P2	177.75(4)
Pd1-Cl1	2.3414(9)	C1-Pd1-Cl1	176.13(12)
C1-N1	1.353(5)	P1-Pd1-Cl1	90.77(4)
C1-N2	1.324(5)	P2-Pd1-Cl1	87.08(4)
N1-C2	1.474(5)	N1-C1-N2	109.6(3)
N2-C3	1.489(4)	C1-N1-C2	110.1(3)
C2-C3	1.542(5)	C1-N2-C3	110.7(14)
		N1-C2-C3	100.3(3)
		N2-C3-C2	100.2(3)

Tabelle 6: Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] für Komplex **112**.

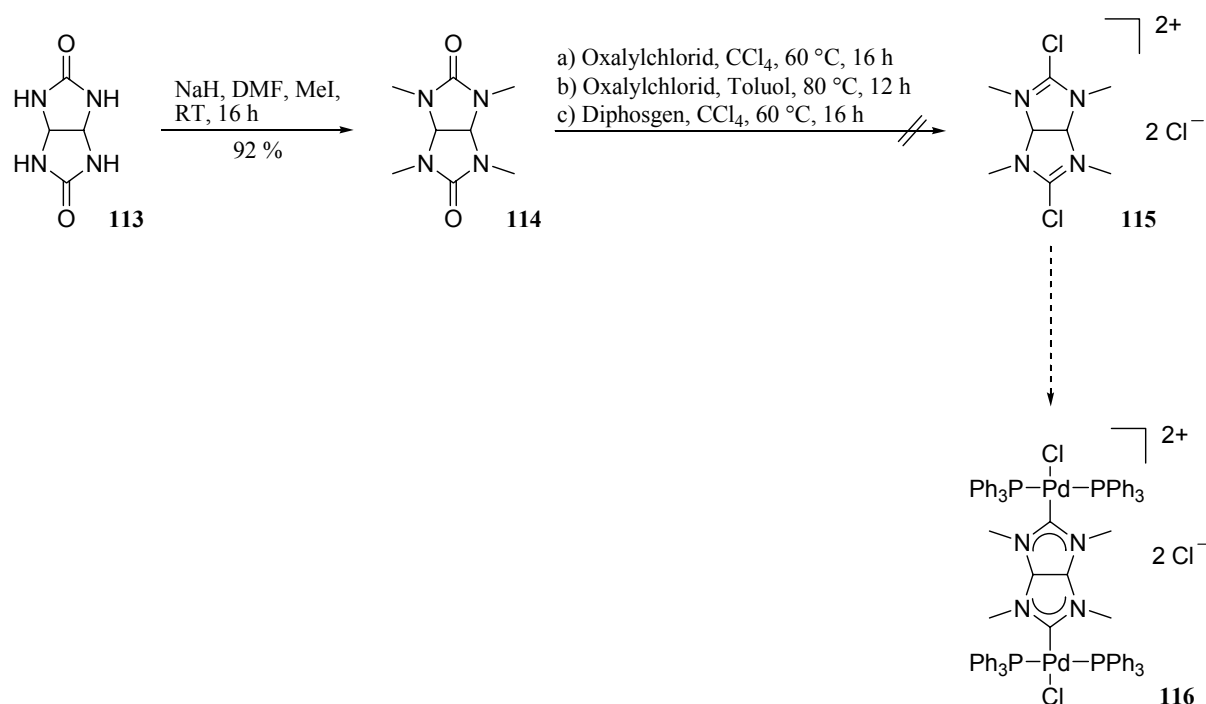
Die chemische Verschiebung des Carben-C-Atoms von Komplex **112** im ^{13}C -NMR liegt bei $\delta_{\text{C}} = 195.4$ ppm und ist damit mit der des analogen NHC-Pd-Chlorid-Komplexes **81** ($\delta_{\text{C}} = 195.0$ ppm) vergleichbar. Im ^{31}P -NMR beobachtet man ein Singulett bei $\delta_{\text{P}} = 24.4$ ppm und ein Heptett bei $\delta_{\text{P}} = -143.9$ ppm ($J(\text{P},\text{F})=711.02$ Hz).

Ein Vergleich der Ausbeuten der oxidativen Addition von $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ zeigt, daß die Ausbeuten bei den Imidazoliniumchloriden etwas besser sind als bei den entsprechenden Imidazoliniumhexafluorophosphaten. Letztere benötigen auch höhere Reaktionstemperaturen.

3.2.4 Versuchte Synthese von Doppelsalz-Komplexen

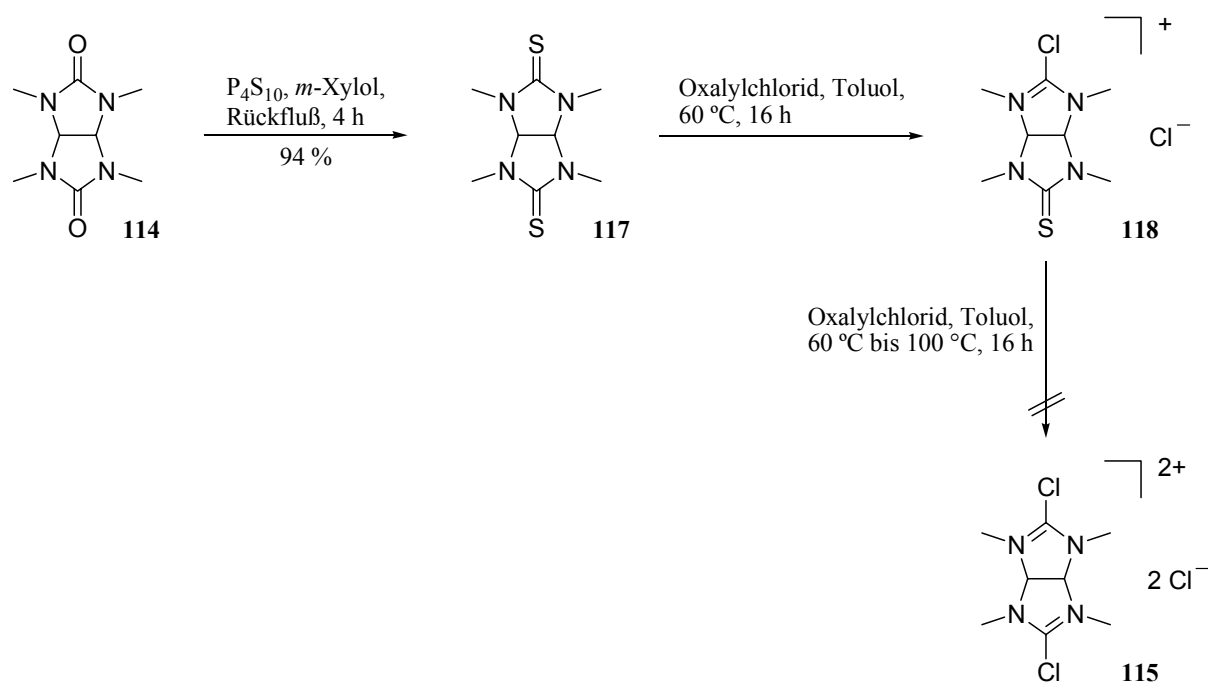
Im Anschluß sollte eine Verbindung mit zwei Imidazoliniumfunktionalitäten hergestellt werden, um zu untersuchen, ob eine zweifache oxidativ Addition möglich wäre. Dazu wurde Glykouril (**113**) zuerst in 92 % Ausbeute mit Methyljodid umgesetzt (Schema 53). Die

nachfolgende Chlorierung erwies sich allerdings als schwierig. Es wurden unterschiedliche Chlorierungsreagenzien (Oxalylchlorid und Diphosgen) bei 60 bis 80 °C verwendet. In allen Fällen entstand ein komplexes Gemisch, so daß die oxidative Addition von $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ nicht studiert werden konnte.



Schema 53: Versuchte Synthese des Imidazoliniumchlorids **115**.

Aufgrund der höheren Reaktivität der Thioharnstoffe (s. Abschnitt 3.2.2) sollte anschließend das entsprechende Di-Thioharnstoffderivat **117** in Imidazoliniumchlorid **115** umgewandelt werden. Dazu wurde *N,N',N'',N'''*-Tetramethylglykouril (**114**) mit Phosphorpentasulfid^[151] zu dem entsprechenden Di-Thioharnstoffderivat **117** in 94 % Ausbeute umgesetzt. Mit dem *Lawesson*-Reagenz^[150] war diese Reaktion nicht erfolgreich. Die darauf folgende Imidazoliniumbildung war allerdings nur an einer der beiden Thioharnstoff-Funktionalitäten möglich. Selbst bei 100 °C in Toluol wurde ausschließlich das einfache Imidazoliniumsalz **118** erhalten (Schema 54). Folglich konnte die doppelte oxidative Addition von Pd(PPh₃)₄ nicht untersucht werden.



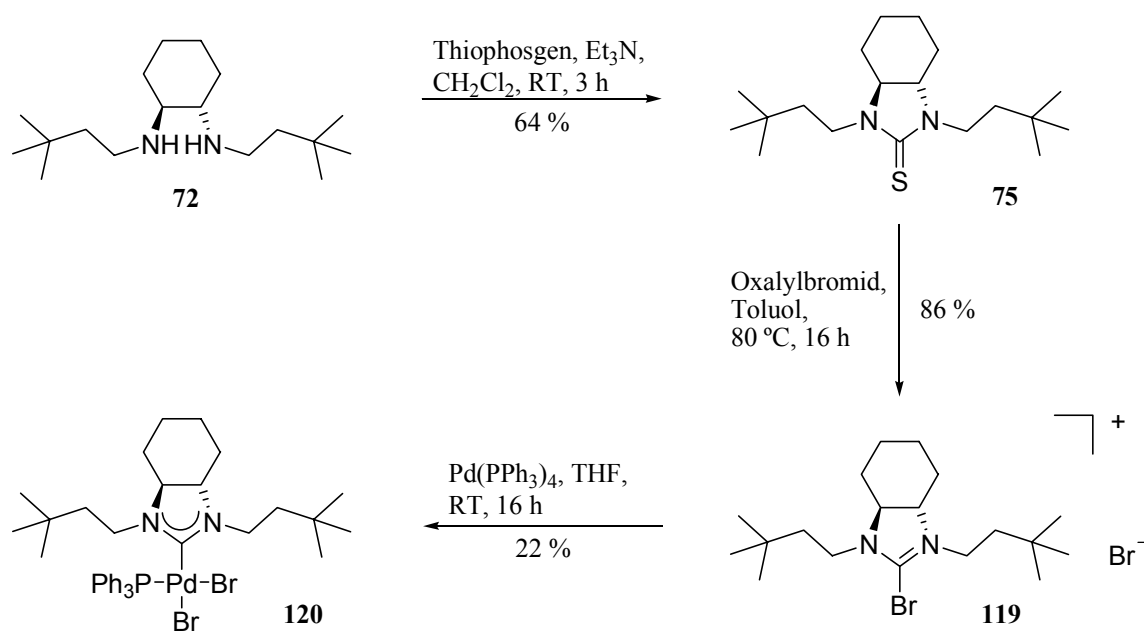
Schema 54: Versuchte Synthese des Imidazoliniumchlorids **115** ausgehend von Di-Thioharnstoffderivat **117**.

3.2.5 Synthese von Pd-NHC-Komplexen durch oxidative Addition von $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ an Imidazoliniumbromid

Da die 1,3-disubstituierten Imidazoliniumsalze problemlos mit $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ reagieren, sollten auch die entsprechenden Bromimidazoliniumsalze in der oxidativen Addition studiert werden. Die benötigten Bromide sollten analog zu den Chloriden aus den (Thio)harnstoffderivaten und Oxalylbromid zugänglich sein. Aufgrund der geringeren Bindungsdissoziationsenergie der C-Br-Bindung verglichen mit der der C-Cl-Bindung wurde erwartet, daß die oxidative Addition der Bromide schneller abläuft.

Zunächst wurde (1*S*,2*S*)-*N,N'*-Bis(3,3-dimethylbutyl)cyclohexan-1,2-diamin (**72**) mit Thiophosgen zum Thioharnstoffderivat **75** umgesetzt, das in der nächsten Stufe in guten Ausbeuten mit Oxalylbromid in das entsprechende Imidazoliniumbromid **119** umgewandelt wurde (Schema 55). Die anschließende oxidative Addition von $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ erwies sich als unerwartet problematisch. Es wurden verschiedene Lösungsmittel (CH_2Cl_2 und Toluol) und Reaktionstemperaturen (RT bis 100 °C) verwendet. In allen Fällen war die Reaktion unsauber. Lediglich mit THF als Lösungsmittel konnte der gewünschte Pd-NHC-Komplex

120 nach 16 h bei RT und mehrfachem Umkristallisieren in geringer Ausbeute (22 %) erhalten werden.

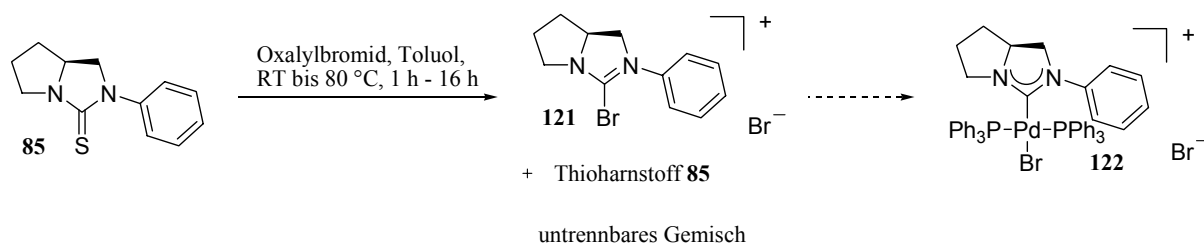


Schema 55: Synthese von Pd-NHC-Komplex **120** durch oxidative Addition von $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ an Imidazoliniumbromid **119**.

Es war erwartet worden, daß die oxidative Addition des Imidazoliniumbromides schneller und mit besseren Ausbeuten verlaufen sollte als die der entsprechenden Chloride. Conträr zu dieser Vermutung ergab sich bei der Komplexbildung mit dem Chlorid **74** eine Ausbeute von 85 %, bei Einsatz des Bromides wurde der Komplex **120** nur mit 22 % Ausbeute erhalten.

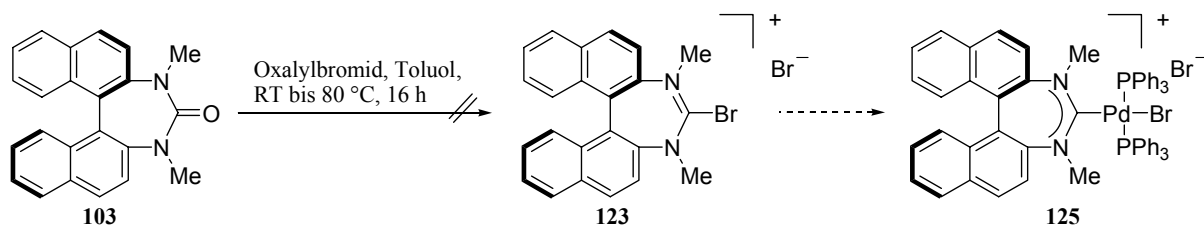
Ishikawa beschrieb bei seinen Dehydratisierungsversuchen mit Imidazoliniumsalzen ähnliche Ergebnisse, auch hier war 2-Brom-1,3-dimethylimidazoliniumbromid weniger reaktiv als das entsprechende Imidazoliniumchlorid. Er begründete dies mit der Instabilität des Bromides.^[137]

Bei der analogen Synthese des NHC-Pd-Bromid-Komplexes **122** mit dem Liganden mit dem anellierten Ringsystem war es nicht möglich, Imidazoliniumbromid **121** aus dem Thioharnstoffderivat **85** herzustellen. Es wurden immer untrennbare Gemische des gewünschten Imidazoliniumbromides **121** und des Ausgangsmaterials **85** isoliert (Schema 56).



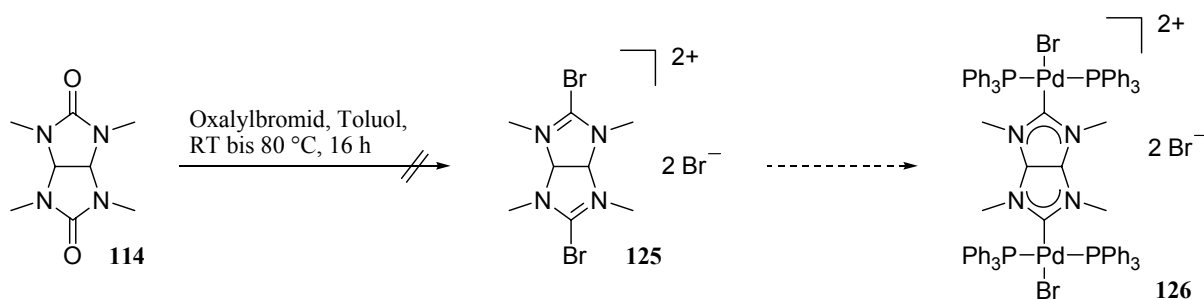
Schema 56: Versuchte Synthese des Imidazoliniumbromids **121**.

Der Versuch das von (*R*)-BINAM abgeleitete Imidazoliniumbromid **123** herzustellen, schlug ebenfalls fehl. Der Harnstoff **103** wurde unverändert reisoliert (Schema 57).



Schema 57: Versuchte Synthese des Imidazoliniumbromids **123**.

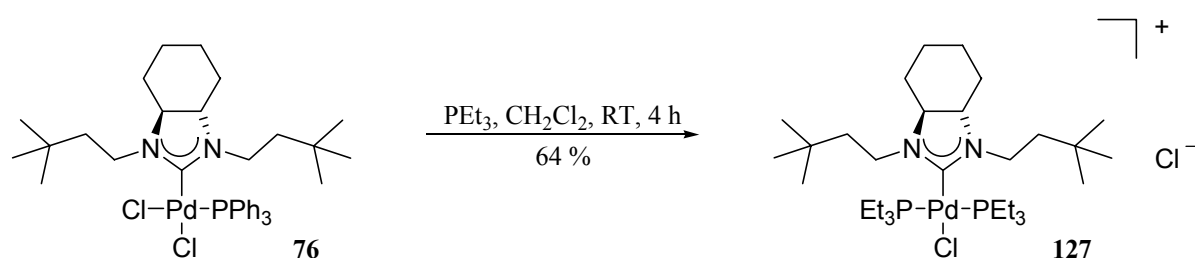
Auch Imidazoliniumbromid **125** konnte nicht synthetisiert werden (Schema 58). Unter den Reaktionsbedingungen (Oxalylbromid, Toluol) zersetzte sich das Substrat.



Schema 58: Versuchte Synthese des Imidazoliniumbromids **125**.

3.2.6 Austausch des Phosphanrestes von Pd-NHC-Komplexen

Der Triphenylphosphan-Ligand am Pd-NHC-Komplex kann gegen andere Phosphane ausgetauscht werden. So konnte Komplex **127** durch Reaktion von **76** mit Triethylphosphan in Methylenchlorid bei RT in 64 % Ausbeute erhalten werden (Schema 59).



Schema 59: Phosphanaustausch am Pd-NHC-Komplex **76**.

3.3 Fazit

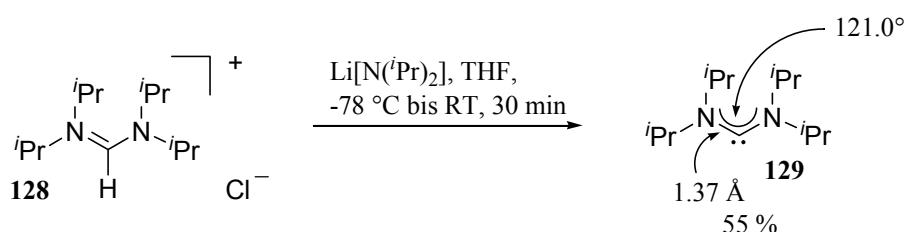
Es konnten verschiedene, achirale und chirale Pd-NHC-Komplexe durch oxidative Addition von $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ an 1,3-disubstituierten Chlor-Imidazoliniumsalzen erhalten werden. Dabei konnten sowohl Chlorid- als auch Hexafluorosphatsalze erfolgreich eingesetzt werden. In allen Fällen wurden jedoch mit den Chloriden bessere Ausbeuten erzielt. Die oxidative Addition eines 1,3-disubstituierten Brom-Imidazoliniumbromides war ebenfalls möglich, verlief allerdings mit wesentlich schlechteren Ausbeuten. Außerdem konnte in einem Fall der Phosphanrest des NHC-Komplexes gegen ein anderes Phosphan ausgetauscht werden. Zusammenfassend kann man sagen, daß die oxidative Addition eine gute Alternative zur Darstellung von (chiralen) Pd-NHC-Komplexen bietet. Im weiteren Verlauf dieser Dissertation sollte nun eingehend studiert werden wie variabel diese Methode, z.B. im Hinblick auf strukturelle Veränderungen im Substrat ist

4 Darstellung von acyclischen Diaminocarben-Pd-Komplexen durch oxidative Addition

4.1 Einleitung

4.1.1 Acyclische Carbene

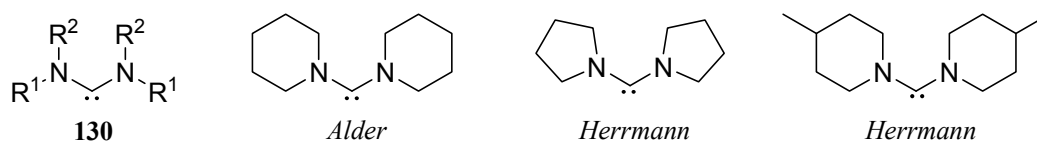
1996 gelang es *Alder* das erste stabile, acyclische Carben, Bis(diisopropylamino)carben (**129**), durch Deprotonierung von *N,N,N',N'*-Tetraisopropylformamidiniumchlorid (**128**) mit LDA in THF zu isolieren (Schema 60).^[40]



Schema 60: Darstellung des ersten freien, acyclischen Diaminocarbens durch *Alder*.^[40]

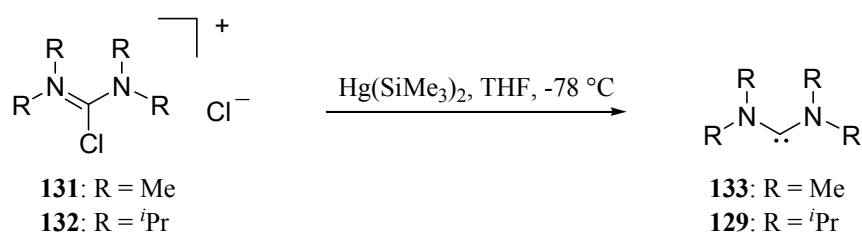
Das acyclische Diaminocarben **129** unterscheidet sich von seinen cyclischen Analoga. So ist der N-C-N-Winkel mit 121.0° deutlich größer als bei dem gesättigten *N*-Heterocyclischen Carben 1,3-Dimesityl-2,3,4,5-tetrahydro-1*H*-imidazol-2-yliden (104.7°) und den ungesättigten 2,3-Dihydro-1*H*-imidazol-2-ylidenen (102.2°). Verantwortlich sind wahrscheinlich sterische Gründe. Die N-C-Rotationsbarriere weist auf einen beträchtlichen Doppelbindungscharakter hin.^[40] Die ¹³C-NMR-Verschiebung des Carben-Kohlenstoffatoms in **129** ist um ca. 40 ppm tieffeldverschoben gegenüber denen der 2,3-Dihydro-1*H*-imidazol-2-ylidene und um ca. 10 ppm gegenüber der von 1,3-Dimesityl-2,3,4,5-tetrahydro-1*H*-imidazol-2-yliden. Bis jetzt gehört Bis(diisopropylamino)carben (**129**) zu den am stärksten basischen bekannten Carbenliganden.^[152]

Die freien acyclischen Diaminocarbene sind für eine Reihe von Substituenten R¹ und R² stabil, wobei die am besten untersuchten Varianten von **130** zwei Diisopropylamino- oder zwei Piperidylsubstituenten^[41] tragen (Schema 61). Zur Synthese dieser besonderen Untergruppe der *N*-funktionalisierten Carbene können verschiedene Deprotonierungsmittel verwendet werden, bevorzugt LiN(*i*Pr)₂ und KN(SiMe₃)₂ in flüssigem Ammoniak.^[153]



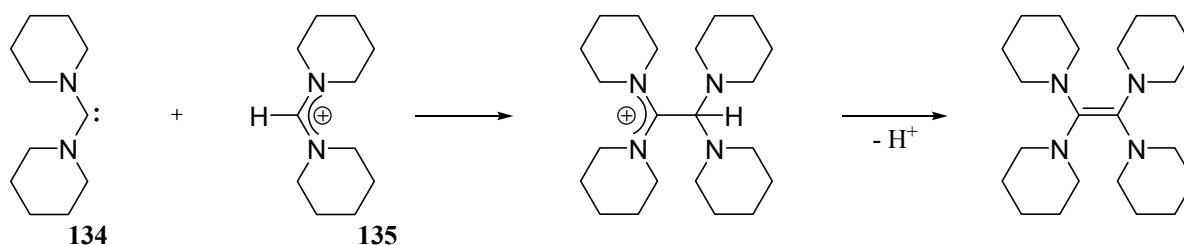
Schema 61: Acyclische Diaminocarbene.

Bertrand berichtete 2003 über die Synthese von freien acyclischen Diaminocarbenen durch Reaktion von Chlortetraalkylformamidiniumchlorid **131** bzw. **132** mit Bis(trimethylsilyl)-quecksilber (Schema 62).^[154]



Schema 62: Synthese von freien, acyclischen Diaminocarbenen ausgehend von Chlortetraalkylformamidiniumchlorid **131** bzw. **132**.^[154]

Sterisch gehinderte, acyclische Diaminocarbene sind stabil gegenüber Dimerisierung. So dimerisiert das Dipiperidylcarben **134** in Abwesenheit von Säure extrem langsam.^[41] Die formale Dimerisierung von Dipiperidylcarben **134** beinhaltet nicht die Kupplung von zwei Carbenen, sondern den nukleophilen Angriff eines Carbens auf die konjugierte Säure **135** und anschließende Protoneliminierung, wie bereits von *Chen* und *Jordan* vermutet (Schema 63).^[155]



Schema 63: Mechanismus der Dimerisierung von Dipiperidylcarben **134**.^[155]

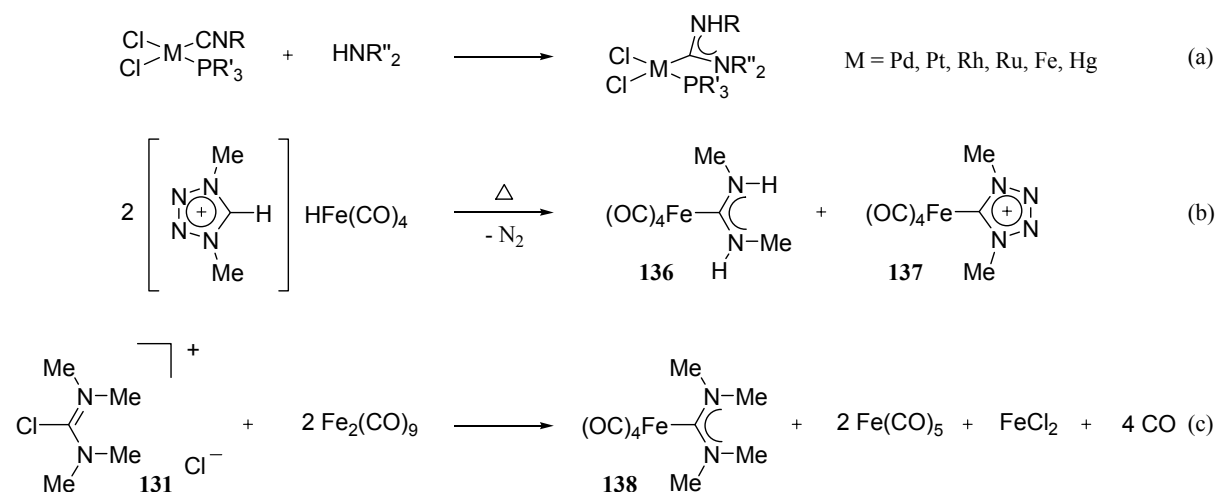
4.1.2 Literaturbekannte Synthesen acyclischer Diaminocarben-Komplexe

In der Literatur sind einige Metallkomplexen mit acyclischen Diaminocarben-Liganden bekannt (s.u.). Obwohl die acyclischen Diaminocarbene reaktiver und empfindlicher gegenüber Luft und Feuchtigkeit sind als ihre cyclischen Analoga, ist die Stabilität der entsprechenden Komplexe mit der von NHC-Komplexen vergleichbar. Acyclische Diaminocarbene sind stärkere Elektronendonoren als ihre cyclischen Analoga.^[152]

Acyclische Diaminocarben-Komplexe verschiedener Metalle können durch Addition von Aminen an Isonitrilkomplexe dargestellt werden (Schema 64, a).^[156-165]

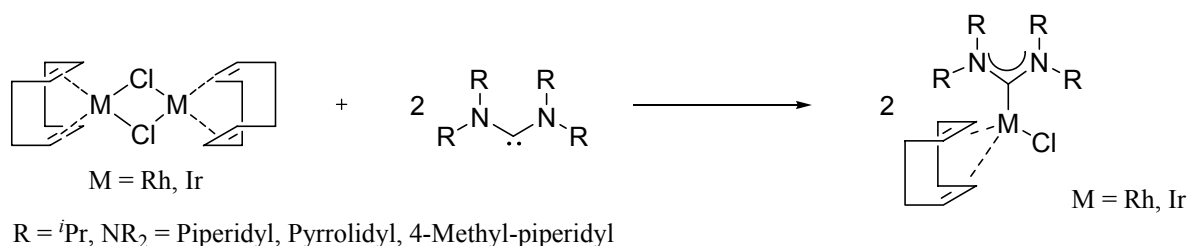
Eine andere Möglichkeit besteht in der Deprotonierung von Tetrazoliumionen mit Carbonylferrat, wobei sich neben dem erwarteten Tetrazolcarben-Komplex **137** auch der acyclische Diaminocarben-Komplex **136** bildet (Schema 64, b).^[58]

Petz gelang 1975 die Synthese des acyclischen Fe-Diaminocarben-Komplexes **138** durch Reaktion von Chlorformamidiniumchlorid **131** mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ (Schema 64, c).^[166]



Schema 64: Methoden zur Synthese von acyclischen Metall-Diaminocarben-Komplexen.^[58, 156-166]

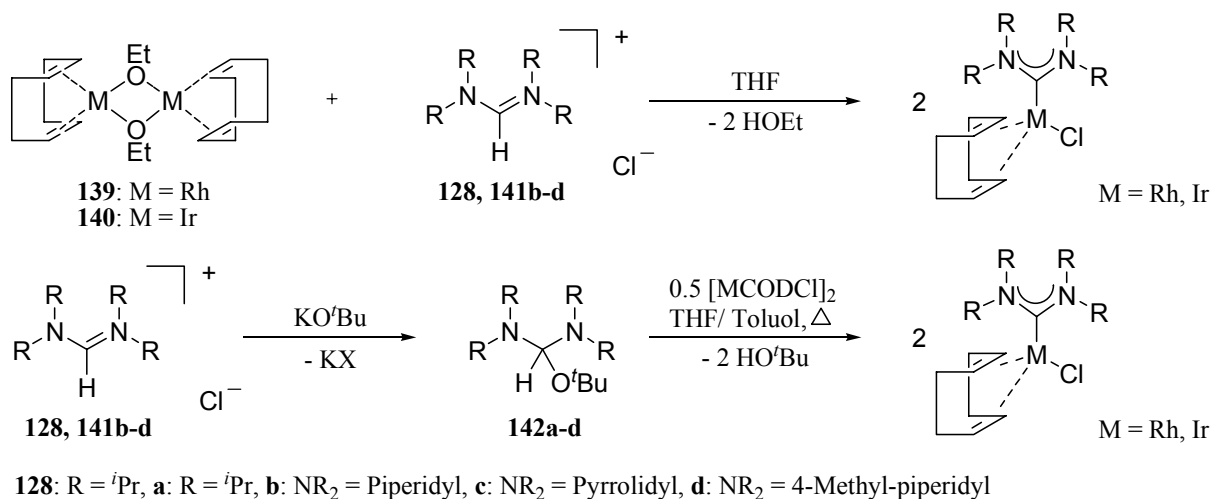
Die Anwendung dieser Methoden ist allerdings auf wenige Beispiele limitiert. Seit es möglich ist, freie, acyclische Diaminocarbene zu isolieren, gibt es in der Literatur mehrere Beispiele für die Herstellung entsprechender Carben-Komplexe durch Ligandentausch mit einem geeigneten Metall-Vorläufer. Auf diesem Weg gelang *Herrmann* die Darstellung verschiedener, acyclischer Diaminocarben-Rh- bzw. Ir-Komplexe (Schema 65).^[152]



Schema 65: Synthese von acyclischen Rh-/Ir-Diaminocarbon-Komplexen ausgehend von den freien Carbenen.^[152]

Im Gegensatz zu den entsprechenden Reaktionen mit *N*-Heterocyclischen Carbenen wurden hier – selbst bei einem großen Überschuß von Carben – keine Biscarbon-Komplexe gebildet. Wahrscheinlich ist dies aus sterischen Gründen aufgrund des größeren N-C-N-Winkels der acyclischen Diaminocarbone nicht möglich.^[153]

Die Komplexbildung erfolgt allerdings wesentlich besser durch *in situ* Deprotonierung des Formamidiniumsalzes **128** bzw. **141** mit Ethoxy-verbrückten COD-Metall-Komplexen **139** bzw. **140** oder durch Reaktion des Formamidiniumalkoholatadduktes **142** mit dem Metall-Vorläufer unter α -Eliminierung des Alkohols (Schema 66).^[153]

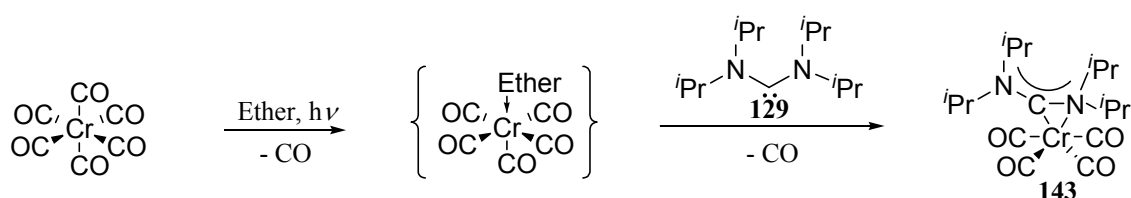


Schema 66: Darstellung acyclischer Rh-/Ir-Diaminocarbon-Komplexe.^[153]

In einigen Fällen koordinieren Diaminocarbone unsymmetrisch (side-on) an Übergangsmetalle (Schema 67). So weist beispielsweise der Tetracarbonylchrom(0)-Komplex **143** eine $\eta^2(\text{C,N})$ -Koordination mit Bindungslängen von 1.920 Å für die Carben-Chrom-Bindung und

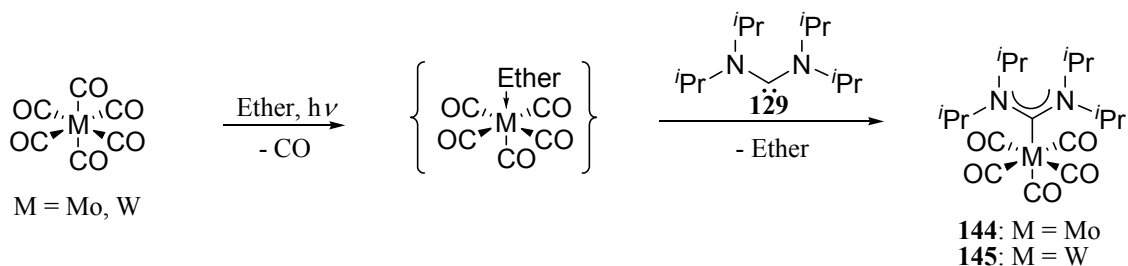
2.207 Å für die Stickstoff-Chrom-Bindung auf. Somit unterscheiden sich die C,N-Bindungslängen um etwa 15 pm.^[167]

Ein solches zweizähniges Verhalten ist bislang von NHC-Liganden nicht bekannt. Im Falle der acyclischen Bis(dialkylamino)carbene wird diese Art der Koordination wahrscheinlich durch sterische Faktoren ermöglicht.



Schema 67: Darstellung eines η^2 -Diaminocarben-Cr-Komplexes **143**.^[167]

Bei Reaktion von Mo(CO)_6 oder W(CO)_6 mit freiem Bis(diisopropyl)-aminocarben (**129**) entstehen hingegen die η^1 -Komplexe **144** und **145** (Schema 68).^[153]

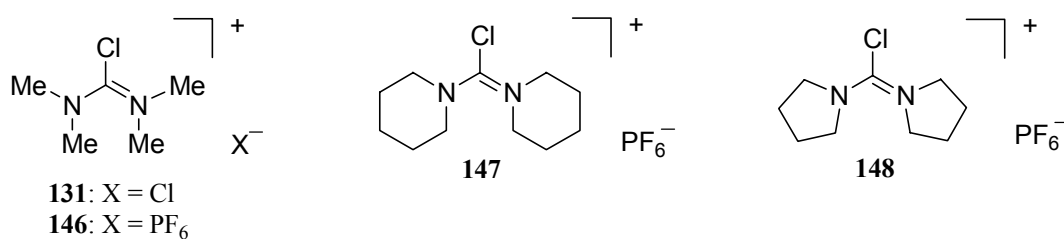


Schema 68: Reaktion von Bis(diisopropyl)-aminocarben (**129**) mit Mo(CO)_6 und W(CO)_6 .^[153]

4.2 Diskussion der Ergebnisse

Aufgrund der guten Ergebnisse bei der oxidativen Addition von $\text{Pd(PPh}_3)_4$ an Imidazoliniumsalze zur Darstellung von Pd-NHC-Komplexen, sollte als nächstes versucht werden über diese Route acyclische Diaminocarben-Pd-Komplexe darzustellen.

Geeignet substituierte Chlorformamidiniumchloride **131** bzw. -hexafluorophosphate **146-148** sind kommerziell erhältlich (Schema 69).

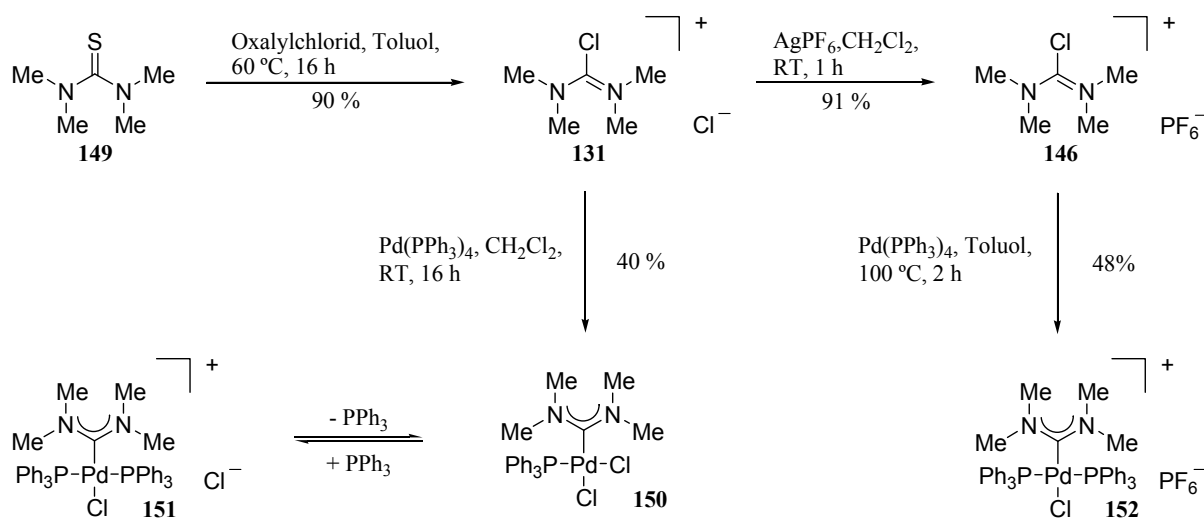


Schema 69: Kommerziell erhältliche, substituierte Chlorformamidiniumsalze.

In der Literatur sind mehrere Anwendungen dieser Salze bekannt.^[168-173] Dabei wurden sie vor allem in der Peptidsynthese zur Aktivierung der Carboxylfunktionalität eingesetzt.^[174-182] Daneben dienten sie als Dehydratisierungsreagenzien, z.B. für Veresterungen.^[183, 184]

4.2.1 Oxidative Addition von Pd(PPh₃)₄ an *N,N,N',N'*-Tetramethylchlorformamidiniumchlorid (**131**) und *N,N,N',N'*-Tetramethylchlorformamidiniumhexafluorophosphat (**146**)

Das benötigte *N,N,N',N'*-Tetramethylchlorformamidiniumchlorid (**131**) konnte durch Reaktion von *N,N,N',N'*-Tetramethylthioharnstoff (**149**) mit Oxalylchlorid in Toluol nach 16 h bei 60 °C in 90 % Ausbeute gewonnen werden. Die folgende oxidative Addition in Methylenchlorid bei RT lieferte Komplex **150** in 40 % Ausbeute (Schema 70). Bei Verwendung von THF oder Toluol als Lösungsmittel konnte Komplex **150** nicht in reiner Form isoliert werden.



Schema 70: Darstellung von acyclischen Pd-Carben-Komplexen durch oxidative Addition.

In Lösung wird auch hier ein Gleichgewicht zwischen dem neutralen Komplex **150** ($\delta_P = 27.5$ ppm) dem kationischen Komplex **151** ($\delta_P = 22.8$ ppm) und PPh_3 beobachtet. Anhand der Kristallstruktur wird deutlich, daß der Komplex im festen Zustand die neutrale Form annimmt (Abb. 7).

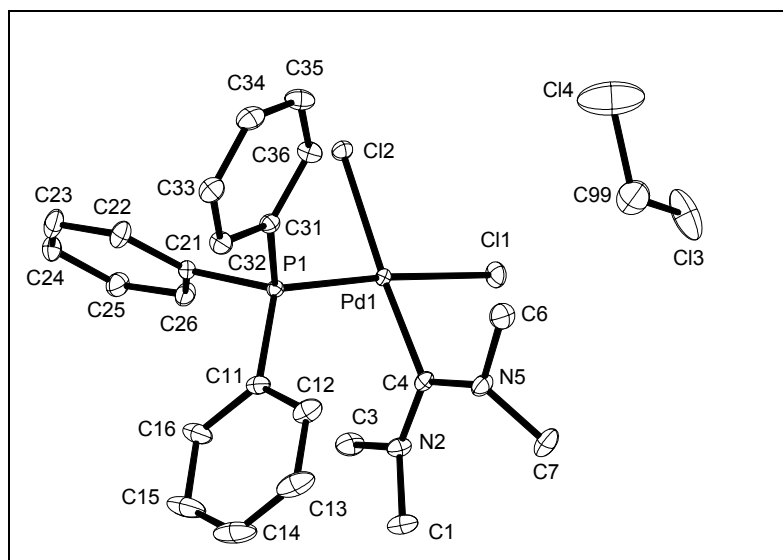


Abb. 7: Kristallstruktur des acyclischen Pd-Diaminocarbon-Komplexes **150**.

Die Kristallstruktur von Komplex **150** zeigt die quadratisch-planare Koordination des Pd-Zentrums. Der Winkel zwischen der $\text{N5-C}_{\text{Carben}}\text{-N2}$ -Ebene und der Koordinationsebene von Palladium ($\text{PdC}_{\text{Carben}}\text{Cl}_2\text{P}$) beträgt 80.85° . Dieser acyclische Pd-Diaminocarbon-Komplex **150** unterscheidet sich von seinen cyclischen Analoga. So ist der $\text{N5-C}_{\text{Carben}}\text{-N2}$ -Winkel deutlich größer ($119.20(12)^\circ$) als bei den gesättigten NHC-Pd-Komplexen ($108.4\text{-}109.4^\circ$). Die Bindungslängen $\text{C}_{\text{Carben}}\text{-N2}$ ($1.3386(18)$ Å) und $\text{C}_{\text{Carben}}\text{-N5}$ ($1.3375(17)$ Å) sind mit denen anderer literaturbekannter, cyclischer Pd-Carbon-Komplexe vergleichbar ($1.32\text{-}1.36$ Å).^[131, 132] Dies gilt auch für die Länge der $\text{Pd-C}_{\text{Carben}}$ -Bindung ($1.9825(13)$ Å). Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 7 zusammengefaßt.

Bindungslängen [Å]		Bindungswinkel [°]	
Pd1-C4	1.9825(13)	C4-Pd1-P1	93.19(4)
Pd1-P1	2.2543(3)	C4-Pd1-Cl1	83.46(4)
Pd1-Cl1	2.3568(3)	C4-Pd1-Cl2	176.31(4)
Pd1-Cl2	2.3754(3)	P1-Pd1-Cl1	175.896(12)
C4-N2	1.3386(18)	P1-Pd1-Cl2	90.438(12)
C4-N5	1.3375(17)	Cl1-Pd1-Cl2	92.945(12)
N2-C3	1.4620(19)	N2-C4-N5	119.20(12)
N2-C1	1.4623(19)		
N5-C6	1.467(2)		
N5-C7	1.471(2)		

Tabelle 7: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für Komplex **150**.

Die ^{13}C -NMR-Verschiebung des Carben-Kohlenstoffatoms in dem kationischen Komplex **151** bzw. dem neutralen Komplex **150** ($\delta_{\text{C}} = 201.3$ ppm bzw. 201.2 ppm) ist um ca. 6-10 ppm tieffeldverschoben gegenüber denen der cyclischen Analoga ($\delta_{\text{C}} = 190\text{-}195$ ppm).^[131, 132]

Das entsprechende *N,N,N',N'*-Tetramethylchlorformamidiniumhexafluorophosphat (**146**) ist kommerziell erhältlich bzw. konnte durch Gegenionenaustausch mit AgPF_6 in 91 % Ausbeute dargestellt werden. Bei der anschließenden oxidativen Addition von $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ in Toluol bei 100 °C bildete sich der acylische Pd-Diaminocarben-Komplex **152** in 48 % Ausbeute (Schema 70).

Die Kristallstruktur des Komplexes **152** ist in Abb. 8 wiedergegeben. Dabei erfolgte die Kristallisation durch vorsichtiges Überschichten einer Lösung des Komplexes **152** in Methylenchlorid mit Pentan (Abb. 8).

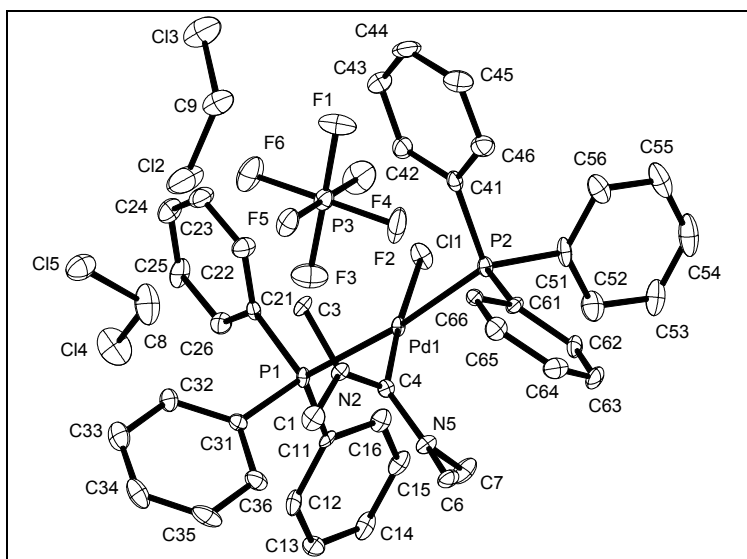


Abb. 8: Kristallstruktur des acyclischen Pd-Diaminocarben-Komplexes **152**.

Anhand der Kristallstruktur läßt sich die quadratisch-planare Koordination des Pd-Zentrums erkennen. Die N2-C_{Carben}-N5-Ebene liegt um 84.87° gegen die Koordinationsebene des Palladiums (PdC_{Carben}ClP₂) gedreht. Die Bindungslängen ähneln denen des entsprechenden acyclischen Pd-Diaminocarben-Chlorid-Komplex **150**. Der Bindungswinkel N2-C_{Carben}-N5 (121.6(5)°) ist stärker aufgeweitet als bei dem analogen Chlorid-Komplex **150** (119.20(12)°). Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 8 aufgeführt.

Bindungslängen [Å]		Bindungswinkel [°]	
Pd1-C4	2.003(5)	C4-Pd1-P1	91.53(15)
Pd1-P1	2.3482(15)	C4-Pd1-P2	89.35(15)
Pd1-P2	2.3419(14)	P1-Pd1-P2	173.79(5)
Pd1-Cl1	2.3610(14)	C4-Pd1-Cl1	175.71(15)
C4-N2	1.339(6)	P1-Pd1-Cl1	91.36 (1)
C4-N5	1.335(7)	P2-Pd1-Cl1	88.12(5)
N2-C1	1.470(7)	N2-C4-N5	121.6(5)
N2-C3	1.462(7)		
N5-C6	1.472(7)		
N5-C7	1.457(7)		

Tabelle 8: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für Komplex **152**.

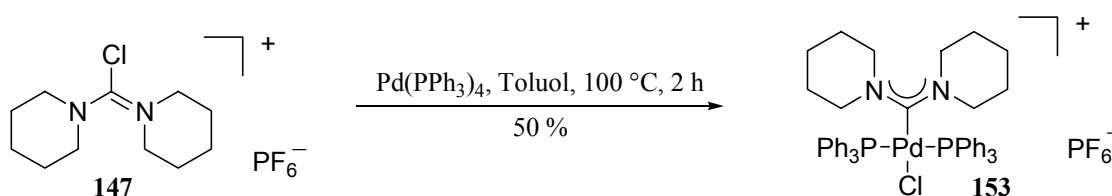
Die ^{13}C -NMR-Verschiebung des Carben-Kohlenstoffatoms von Komplex **152** ($\delta_{\text{C}} = 198.8$ ppm) liegt bei geringfügig höherem Feld wie die des entsprechenden acyclischen Pd-Diaminocarben-Chlorid-Komplexes **150** ($\delta_{\text{C}} = 201.3$ ppm). Im ^{31}P -NMR ergibt sich ein Singulett bei $\delta_{\text{P}} = 22.4$ ppm und ein Heptett bei $\delta_{\text{P}} = -143.9$ ppm ($J(\text{P},\text{F}) = 710.6$ Hz).

Bei der Synthese der acyclischen Diaminocarben-Pd-Komplexe *via* oxidative Addition waren die Ausbeuten im Falle des Hexafluorophosphatkomplexes **152** etwas besser als bei dem entsprechenden Chlorid-Komplex **150**.

4.2.2 Darstellung von acyclischen Bispiperidyl- und Bispyrrolidylcarben-Pd-Komplexen durch oxidative Addition

4.2.2.1 Synthese des Bispiperidylcarben-Pd-Komplexes **153**

Die oxidative Addition von $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ an kommerziell erhältliches Chlor-dipiperidino-carbeniumhexafluorophosphat (**147**) in Toluol bei $100\text{ }^\circ\text{C}$ lieferte den acyclischen Pd-Diaminocarben-Komplex **153** in 50 % Ausbeute (Schema 71). Bei Verwendung von CHCl_3 als Lösungsmittel wurde kein Komplex gebildet, in Methylenchlorid oder THF entstand eine untrennbare Mischung des Ausgangssalzes **147** und des Komplexes **153**.



Schema 71: Darstellung des acyclischen Bispiperidylcarben-Pd-Komplexes **153** mittels oxidativer Addition.

Durch langsame Diffusion von Pentan in eine Lösung von Komplex **153** in Methylenchlorid konnten Kristalle, die sich für eine Kristallstrukturanalyse eigneten, gewonnen werden (Abb. 9).

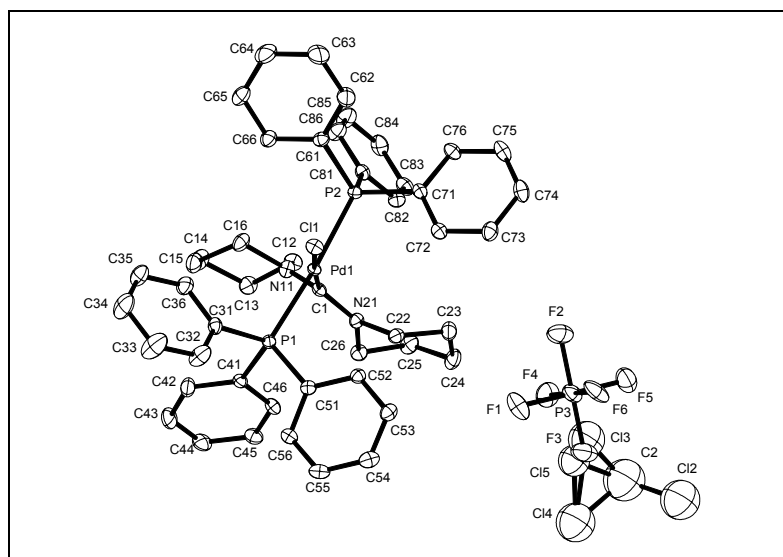


Abb. 9: Kristallstruktur des acyclischen Pd-Diaminocarben-Komplexes **153**.

Die Kristallstruktur von Komplex **153** zeigt eine quadratisch-planare Koordination um das Pd-Atom. Der Winkel zwischen der N11-C_{Carben}-N21-Ebene und der Koordinationsebene von Palladium (PdC_{Carben}ClP₂) beträgt 81.06°. Die Bindungslänge der Pd-C_{Carben}-Bindung (2.023(3) Å) liegt wieder in der Größenordnung der cyclischen Analoga (1.972-2.038 Å).^[131, 132] Dies gilt auch für die Längen der N11-C_{Carben}-Bindung (1.334(4) Å) und der N21-C_{Carben}-Bindung (1.340(4) Å) (bei gesättigten NHC-Pd-Komplexen sind die entsprechenden Bindungen 1.32-1.36 Å lang). Der Winkel N11-C_{Carben}-N21 (122.3(3)°) ist geringfügig größer als bei dem acyclischen Pd-Diaminocarben-Komplex **152** (121.6(5)°). Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 9 zusammengefaßt.

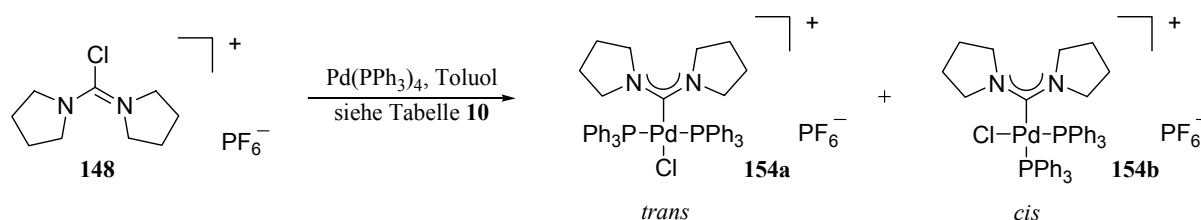
Bindungslängen [Å]		Bindungswinkel [°]	
Pd1-C1	2.023(3)	C1-Pd1-P1	94.12(9)
Pd1-P1	2.3415(9)	C1-Pd1-P2	91.12(9)
Pd1-P2	2.3356(9)	P1-Pd1-P2	173.95(3)
Pd1-Cl1	2.3570(8)	C1-Pd1-Cl1	175.94(10)
C1-N21	1.340(4)	P1-Pd1-Cl1	87.14(3)
C1-N11	1.334(4)	P2-Pd1-Cl1	87.85(5)
		N11-C1-N21	122.3(3)

Tabelle 9: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für Komplex **153**.

Die chemische Verschiebung des Diaminocarben-Kohlenstoffatoms in **153** im ^{13}C -NMR ($\delta_{\text{C}} = 193.8$ ppm) entspricht eher den Werten der cyclischen NHC-Komplexe ($\delta_{\text{C}} = 189.2$ - 199.0 ppm) als denen der acyclischen Diaminocarben-Komplexe ($\delta_{\text{C}} = 198.8$ - 201.3 ppm). Im ^{31}P -NMR sind zwei Signale zu sehen: ein Singulett bei $\delta_{\text{P}} = 24.2$ ppm und ein Heptett bei $\delta_{\text{P}} = -143.9$ ppm ($J(\text{P},\text{F})=710.6$ Hz).

4.2.2.2 Synthese des Bispyrrolidylcarben-Pd-Komplexes **154**

Bei der oxidativen Addition von $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ an kommerziell erhältliches Chlor-dipyrrolidino-carbeniumhexafluorophosphat (**148**) in Toluol entstand eine *cis-trans*-Mischung der Pd-Diaminocarben-Komplexe **154a** und **154b** in 42 % Ausbeute (Schema 72).



Schema 72: Synthese des acyclischen Bispyrrolidylcarben-Pd-Komplexes **154** *via* oxidative Addition.

Der *cis*- und der *trans*-Komplex **154b** und **154a** können gut im ^{31}P -NMR unterschieden werden. So hat *trans*- **154a** eine chemische Verschiebung von $\delta_{\text{P}} = 21.6$ ppm, während sich für *cis*-Komplex **154b** zwei Dubletts mit $\delta_{\text{P}} = 31.2$ ppm ($J=29.9$ Hz) und $\delta_{\text{P}} = 19.3$ ppm ($J=29.9$ Hz) ergeben. Das Signal des PF_6 -Phosphoratoms erscheint bei $\delta_{\text{P}} = -143.9$ ppm als Heptett ($J(\text{P},\text{F})=710.6$ Hz).

Das *cis/trans*-Verhältnis veränderte sich abhängig von den Reaktionsbedingungen (Tabelle 10). Nach 30 min Rühren bei $100\text{ }^\circ\text{C}$ war das Verhältnis *cis/trans* = 1.57/1. Längere Reaktionszeiten bei gleicher Temperatur verschoben das Gleichgewicht zugunsten des stabileren *trans*-Komplexes **154a**. Bei Raumtemperatur lagen nach 16 h *cis*- und *trans*-Komplex im Verhältnis *cis/trans* = 1.57/1 vor. Kürzere Reaktionszeiten bei RT waren nicht möglich, da dann die Reaktion nicht vollständig war. Somit bildete sich zuerst der *cis*-Komplex **154b** (kinetisches Produkt), der sich im weiteren Reaktionsverlauf zum stabileren *trans*-Komplex **154a** (thermodynamisches Produkt) umlagert. Ähnliche Beobachtungen

wurden auch bei der Synthese der cyclischen NHC-Pd-Komplexe **66** und **67** gemacht (s. Abschnitt 3.2.1). Jedoch wurden hier bereits nach 6 h Reaktionszeit bei Raumtemperatur ausschließlich die *trans*-Komplexe **66** und **67** nachgewiesen.

Reaktionsbedingungen	<i>trans</i> -Komplex 154a	<i>cis</i> -Komplex 154b
100 °C, 30 min	1	1.57
100 °C, 2 h	1	2
100 °C, 16 h	1	0.23
RT, 16 h	1	1.57

Tabelle 10: *cis/trans*-Verhältnis der Komplexe **154a** und **154b** abhängig von den Reaktionsbedingungen.

Durch Röntgenstrukturanalyse konnte gezeigt werden, daß Komplex **154** im festen Zustand als *trans*-Komplex **154a** vorliegt (Abb. 10).

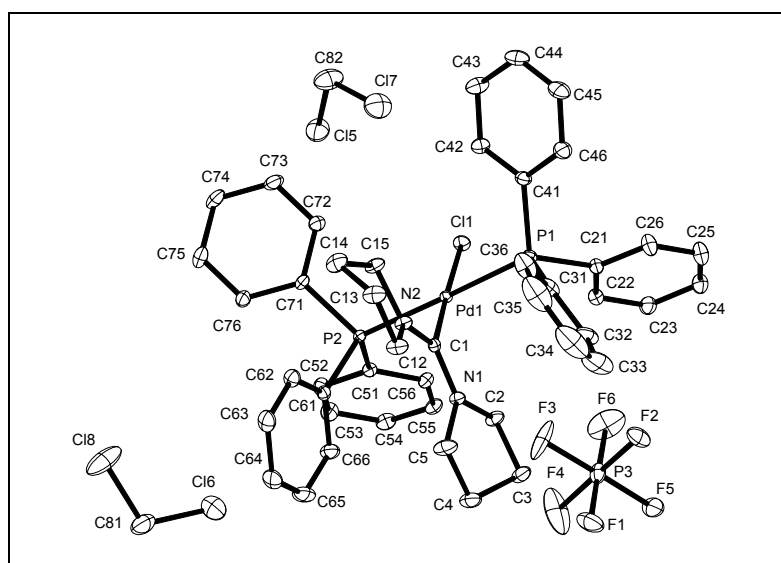


Abb. 10: Kristallstruktur des acyclischen Pd-Diaminocarben-Komplexes **154a**.

Die Kristallstruktur von Komplex **154a** veranschaulicht die quadratisch-planare Koordination des Pd-Zentrums. Die N1-C_{Carben}-N2-Ebene liegt um 89.05° verdreht zu der Koordinationsebene des Palladiums (PdC_{Carben}ClP₂). Die Bindungslängen ähneln denen anderer acyclischer Pd-Diaminocarben-Komplexe. Der Bindungswinkel N1-C_{Carben}-N2 (123.9(2)°) von **154a** ist der am stärksten aufgeweitete von allen acyclischen

Pd-Diaminocarben-Komplexen (119.2(12)-122.3(3)°). Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 11 zusammengefasst.

Bindungslängen [Å]		Bindungswinkel [°]	
Pd1-C1	2.003(3)	C1-Pd1-P1	89.11(7)
Pd1-P1	2.3522(7)	C1-Pd1-P2	88.45(7)
Pd1-P2	2.3524(7)	P1-Pd1-P2	176.66(2)
Pd1-Cl1	2.3674(6)	C1-Pd1-Cl1	177.21(8)
C1-N1	1.330(3)	P1-Pd1-Cl1	91.53(2)
C1-N2	1.335(3)	P2-Pd1-Cl1	91.02(2)
		N1-C1-N2	123.9(2)

Tabelle 11: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für Komplex **154a**.

Die chemischen Verschiebungen der Carben-Kohlenstoffatome des *cis*- **154b** und des *trans*-Komplexes **154a** ($\delta_{\text{C}} = 194.8$ ppm und $\delta_{\text{C}} = 193.3$ ppm) liegen bei ähnlichem Feld wie die des Bispiperidincarben-Komplexes **154** ($\delta_{\text{C}} = 193.8$ ppm) und die der cyclischen Analoga ($\delta_{\text{C}} = 189.2$ -199.0 ppm).

4.3 Fazit

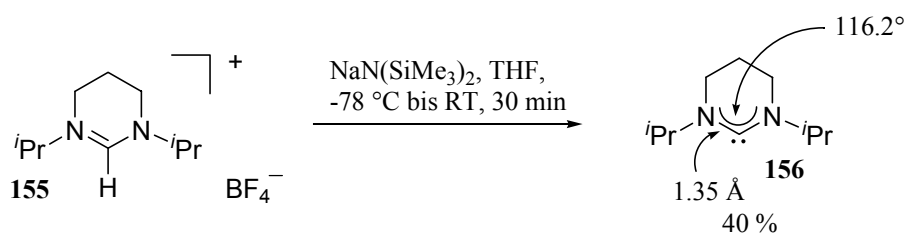
Es wurde gezeigt, daß mit Hilfe der entwickelten Methode nicht nur NHC-Pd-Komplexe, sondern auch acyclische Diaminocarben-Pd-Komplexe zugänglich sind. Dabei können neben Pd-Komplexen mit Bispiperidyl- und Bispyrrolidylcarben-Liganden auch sterisch ungehinderte *N,N,N',N'*-Tetramethyldiaminocarben-Pd-Komplexe hergestellt werden, deren Synthese über die freien Carbene aufgrund deren Instabilität bis dato nicht möglich war. Daher stellt die Komplexsynthese durch oxidative Addition eine gute Alternative für die Synthese von acyclischen Diaminocarben-Komplexen dar.

Im Anschluß sollte untersucht werden, ob mittels oxidativer Addition auch NHC-Pd-Komplexe dargestellt werden können, die keinen Fünfring sondern eine andere Ringgröße besitzen.

5 Darstellung von Sechsring-NHC-Pd-Komplexen durch oxidative Addition

5.1 Einleitung

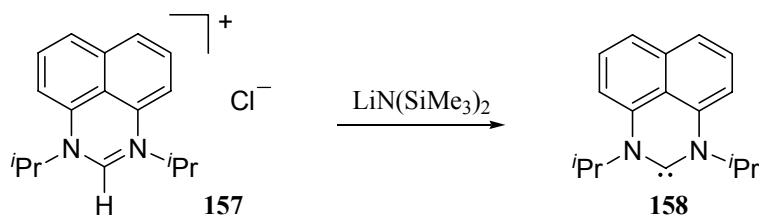
1999 stellte *Alder* als erster ein freies *N*-Heterocyclisches Carben mit einem Sechsring als Rückgrat her. Dazu wurde Diisopropyl-3,4,5,6-tetrahydropyrimidiniumtetrafluoroborat (**155**) durch Deprotonierung mit $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ in 1,3-Diisopropyl-3,4,5,6-tetrahydropyrimid-2-yliden (**156**) überführt (Schema 73).^[33]



Schema 73: Darstellung des ersten, freien Sechsring-*N*-Heterocyclischen Carbens durch *Alder*.^[33]

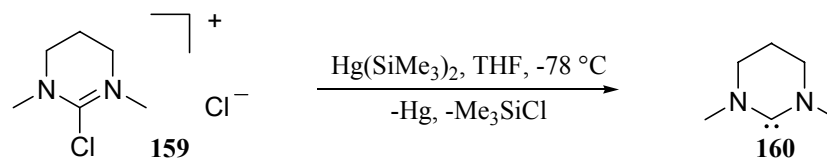
1,3-Diisopropyl-3,4,5,6-tetrahydropyrimid-2-yliden (**156**) ist im Gegensatz zu seinem Fünfring-Analoga stabil gegenüber Dimerisierung. Der N-C-N-Winkel (116.2°) des Carbens **156** ähnelt dem des Bis(diisopropylamino)carbens **129** (121.0°).

Richeson gelang 2003 die Synthese des von Perimidin abgeleiteten freien Carbens **158** (Schema 74).^[185]



Schema 74: Synthese des freien Sechsring-Carbens **158**.^[185]

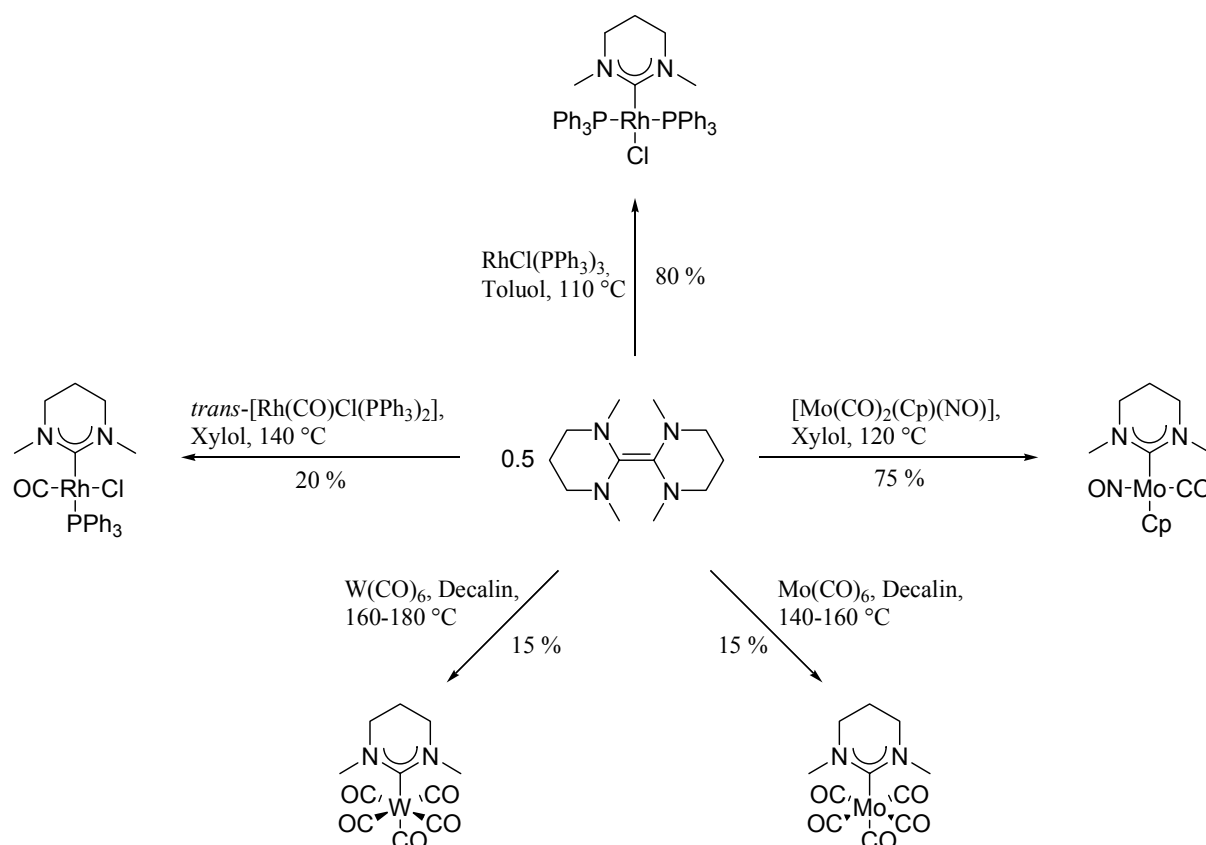
Bertrand isolierte 2003 ein freies Sechsring-*N*-Heterocyclisches Carben durch Reaktion von 2-Chlor-1,3-dimethyl-3,4,5,6-tetrahydropyrimidiniumchlorid (**159**) mit Bis(trimethylsilyl)-quecksilber (Schema 75).^[154]



Schema 75: Darstellung des freien Sechsring-*N*-Heterocyclischen Carbens **160**.^[154]

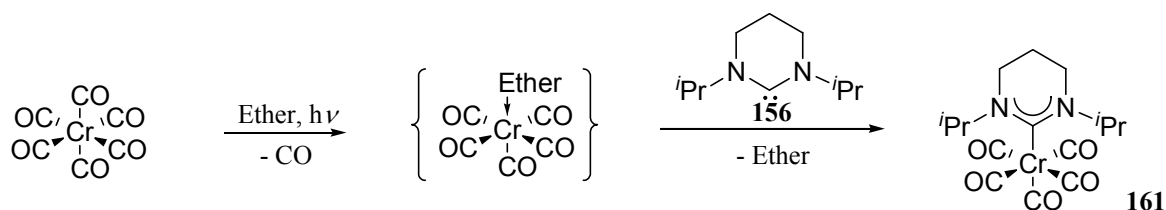
In der Literatur finden sich einige Referenzen für die Synthese von Komplexen mit Sechsring-*N*-Heterocyclischen Carbenliganden. Dabei gehören 1,3-Dimesityl- und 1,3-Diisopropyl-3,4,5,6-tetrahydropyrimid-2-yliden (**156**) zu den am stärksten basischen bekannten Carbenliganden.^[186]

Lappert stellte Rh- sowie Mo- und W-Komplexe aus elektronenreichen Sechsring-Olefinen her (Schema 76).^[187-189]



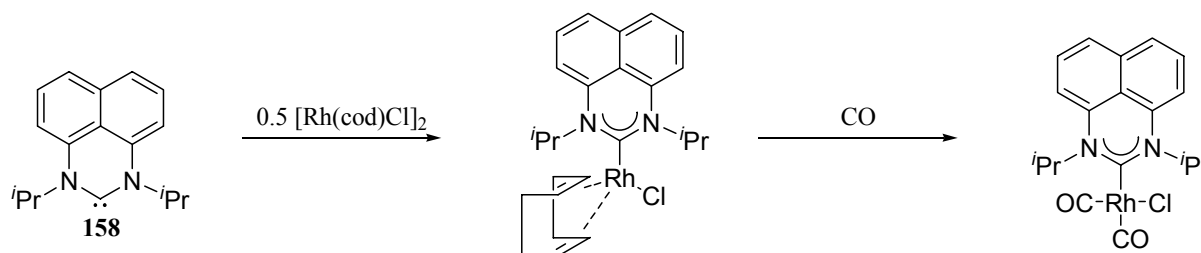
Schema 76: Synthese von Sechsring-NHC-Metall-Komplexen aus elektronenreichen Olefinen.^[187-189]

Herrmann berichtete 2003 über die Synthese von 1,3-Diisopropyl-3,4,5,6-tetrahydropyrimidin-2-ylidenen-Pentacarbonylchromkomplexen (Schema 77).^[153] Im Gegensatz zu dem acyclischen Cr-Pentacarbonylkomplex **143** (s. Abschnitt 4.1.2) wird hier ein η^1 -Carben-Cr-Komplex **161** erzeugt. Ursache ist wahrscheinlich, daß der starre Sechsring einer Erweiterung des N-C-N-Winkels zur Bildung eines η^2 -Carben-Komplexes entgegenwirkt.



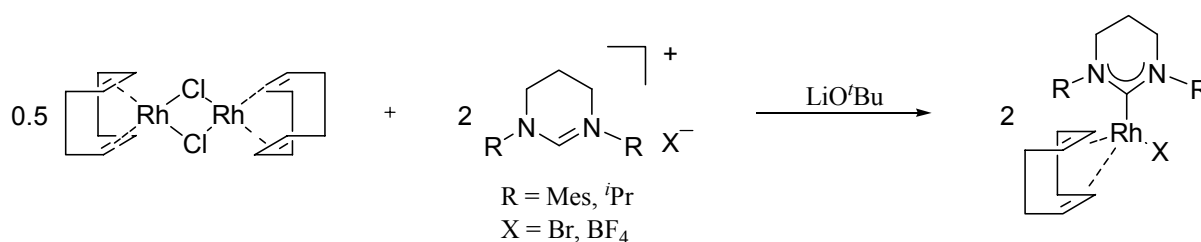
Schema 77: Darstellung von Carben-Pentacarbonyl-Cr-Komplex **161**.^[153]

Richeson beschrieb 2003 die Synthese von Rh-Komplexen mit dem von Permudin abgeleiteten Carbenligand **158** (Schema 78).^[185]



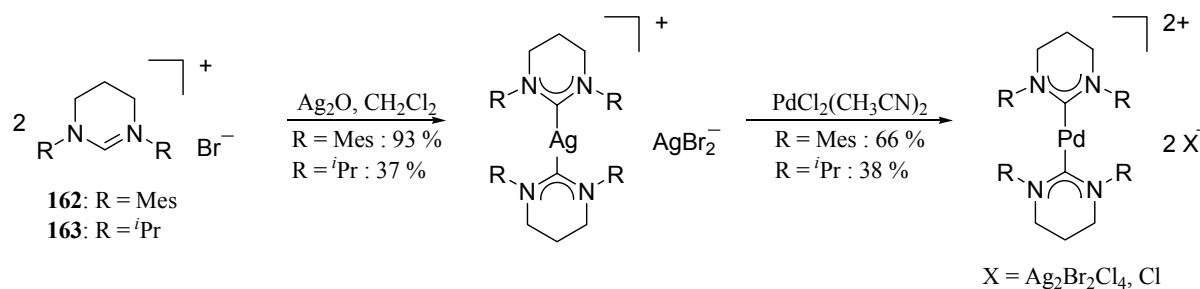
Schema 78: Synthese von Sechsring-NHC-Rh-Komplexen.^[185]

Buchmeiser stellte Sechsring-NHC-Rh-, Pd-, und Ag-Komplexe her.^[186] Dazu wurden 1,3-disubstituierte-3,4,5,6-Tetrahydropyrimidiniumbromide oder -tetrafluoroborate deprotoniert und mit $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ umgesetzt (Schema 79).



Schema 79: Darstellung von Sechsring-NHC-Rh-Komplexen.^[186]

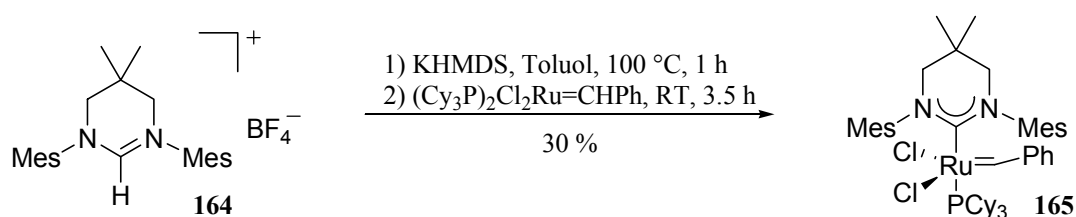
Sechsring-NHC-Ag- bzw. Pd-Komplexe wurden durch Reaktion von 1,3-disubstituierten-3,4,5,6-Tetrahydropyrimidiniumbromiden **162** und **163** mit Ag₂O dargestellt. Durch Transmetallierung können daraus die entsprechenden Pd-Komplexe gewonnen werden (Schema 80).



Schema 80: Synthese von Sechsring-NHC-Ag- bzw. Pd-Komplexen.^[186]

Später immobilisierte *Buchmeiser* die Sechsring-NHC-Pd-Komplexe über eine Hydroxylfunktionalität an C-5.^[190]

Kürzlich berichtete *Grubbs* die Synthese des Sechsring-NHC-Ru-Komplexes **165** (Schema 81) und deren Anwendung in der Olefinmetathese.^[191]



Schema 81: Darstellung des Sechsring-NHC-Ru-Komplexes **165**.^[191]

Ein ähnlicher, vom *Hoveyda*-Katalysator abgeleiteter, Sechsring-NHC-Ru-Komplex **166** wurde von *Buchmeiser* synthetisiert (Abb. 11).^[192]

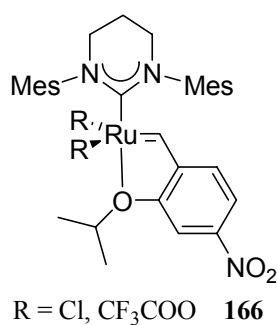
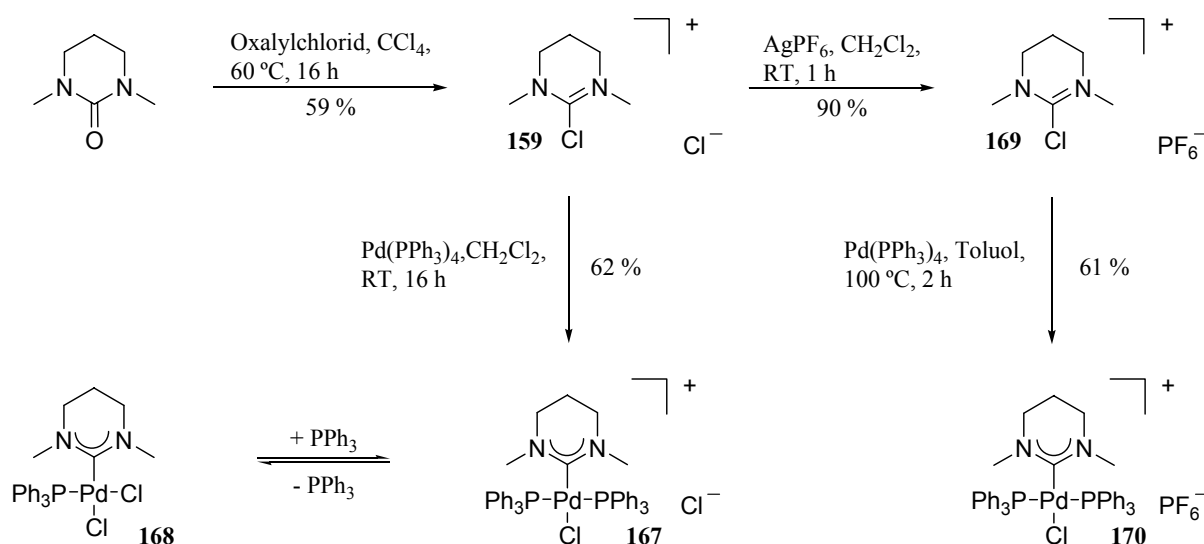


Abb. 11: Sechsring-NHC-Ru-Komplex **166** von *Buchmeiser*.^[192]

5.2 Diskussion der Ergebnisse

Eine weitere Möglichkeit die Struktur des NHC-Ligandens zu variieren, liegt in der Änderung der Ringgröße. Somit sollte als nächstes die oxidative Addition von $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ an 3,4,5,6-Tetrahydropyrimidiniumsalzen untersucht werden.

Das benötigte 3,4,5,6-Tetrahydropyrimidiniumchlorid **159** wurde durch Reaktion von DMPU mit Oxalylchlorid in CCl_4 nach 16 h bei 60 °C in 59 % Ausbeute gewonnen. Bei der folgenden oxidativen Addition in Methylenchlorid bei RT bildete sich der Sechsring-NHC-Komplex **167** in 62 % Ausbeute (Schema 82). Bei Verwendung von THF oder Toluol als Lösungsmittel konnte der Komplex **167** nicht in reiner Form isoliert werden.



Schema 82: Darstellung von Sechsring-NHC-Pd-Komplexen mittels oxidativer Addition.

In Lösung besteht ein Gleichgewicht zwischen dem kationischen Komplex **167** ($\delta_{\text{P}} = 22.2$ ppm), dem neutralen Komplex **168** ($\delta_{\text{P}} = 26.5$ ppm) und PPh_3 . Im festen Zustand liegt der Komplex in der kationischen Form vor, wie die Kristallstruktur zeigt (Abb. 12).

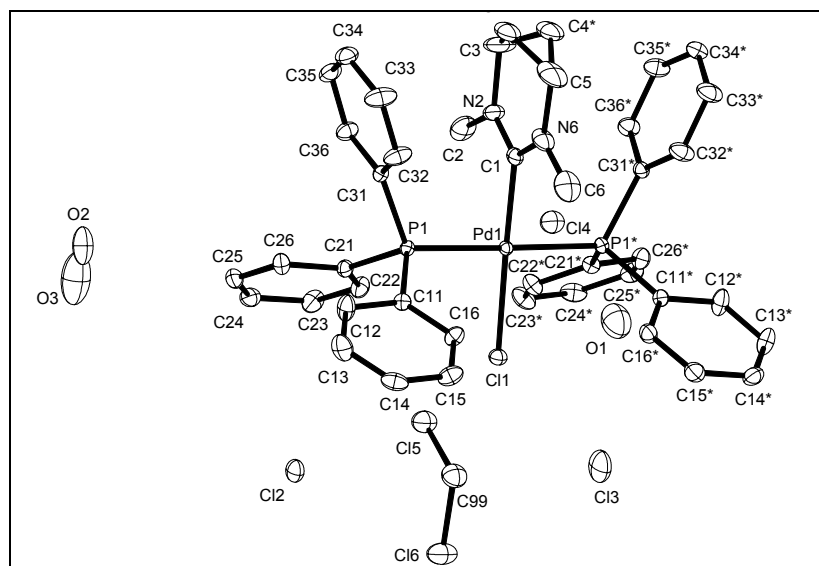


Abb. 12: Kristallstruktur des Sechsring-NHC-Pd-Komplexes **167**.

Die Kristallstruktur von Komplex **167** verdeutlicht eine quadratisch-planare Koordination um das Pd-Atom. Der Winkel zwischen der N2-C_{Carben}-N6-Ebene und der Koordinationsebene von Palladium ($\text{PdC}_{\text{Carben}}\text{ClP}_2$) beträgt 90.00° . Die Bindungslängen für N2-C_{Carben} ($1.331(3)$ Å) und N6-C_{Carben} ($1.338(3)$ Å) sind mit denen der acyclischen (1.316 - 1.354 Å) und cyclischen Pd-Carben-Komplexe (1.32 - 1.36 Å) vergleichbar.^[131, 132] Dies gilt auch für die Pd-C_{Carben}-Bindung ($2.005(2)$ Å). Auffällig ist, daß der Bindungswinkel N2-C_{Carben}-N6 mit $120.1(2)^\circ$ in der Größenordnung der acyclischen Diaminocarben-Pd-Komplexe liegt (119.20 - 123.9°) und nicht in der der cyclischen Pd-Carben-Komplexe (108.4 - 109.4°). Das C4-Atom ist fehlgeordnet. Trotzdem ist klar zu erkennen, daß der Sechsring eine Halbsesselform annimmt, bei der C4 außerhalb der Ringebene angeordnet ist. Dies unterscheidet Komplex **167** von den Imidazolidin-2-yliden-Komplexen, die einen ebenen Fünfring aufweisen. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 12 aufgeführt.

Bindungslängen [Å]		Bindungswinkel [°]	
Pd1-C1	2.005(2)	C1-Pd1-P1	89.850(10)
Pd1-P1	2.3424(4)	C1-Pd1-P1*	89.848(11)
Pd1-P1*	2.3424(4)	P1-Pd1-P1*	176.12(2)
Pd1-Cl1	2.3608(6)	C1-Pd1-Cl1	177.04(8)
C1-N2	1.331(3)	P1-Pd1-Cl1	90.249(10)
C1-N6	1.338(3)	P1*-Pd1-Cl1	90.252(10)
N2-C3	1.477(4)	N2-C1-N6	120.1(2)
N6-C5	1.464(4)	C1-N2-C3	115.3(3)
C3-C4	1.465(7)	C1-N6-C5	123.2(3)
C5-C4	1.481(6)	N2-C3-C4	112.2(3)
		N6-C5-C4	111.9(3)
		C3-C4-C5	113.8(3)

Tabelle 12: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für Komplex **167**.

Im ^{13}C -NMR sind die Signale der Carben-Kohlenstoffatome von Komplex **167** und **168** bei höherem Feld ($\delta_{\text{C}} = 187.4$ ppm bzw. $\delta_{\text{C}} = 186.0$ ppm) als die der cyclischen ($\delta_{\text{C}} = 189.2$ - 199.0 ppm)^[131, 132] und der acyclischen Diaminocarben-Pd-Komplexe ($\delta_{\text{C}} = 193.3$ - 201.3 ppm) zu beobachten.

Das entsprechende 3,4,5,6-Tetrahydropyrimidiniumhexafluorophosphat **169** konnte durch Gegenionenaustausch mit AgPF_6 in 90 % Ausbeute dargestellt werden. Die anschließende oxidative Addition von $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ in Toluol bei $100\text{ }^\circ\text{C}$ lieferte Sechsring-NHC-Pd-Komplex **170** in 61 % Ausbeute (Schema 82).

Kristalle, mit denen eine Kristallstrukturanalyse durchgeführt werden konnte, wurden durch vorsichtiges Überschichten einer Lösung des Komplexes **170** in Methylenchlorid mit Pentan erhalten (Abb. 13).

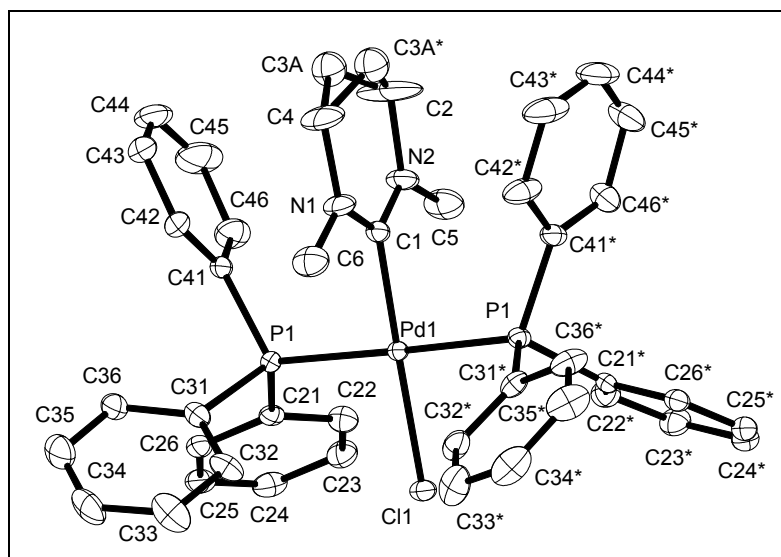


Abb. 13: Kristallstruktur des Sechsring-NHC-Pd-Komplexes **170**.

Anhand der Kristallstruktur von Komplex **170** läßt sich die quadratisch-planare Koordination des Pd-Zentrums erkennen. Die N1-C_{Carben}-N2-Ebene liegt um 90.00° verdreht zu der Koordinationsebene des Palladiums (PdC_{Carben}ClP₂). Die Bindungslängen und -winkel ähneln denen, die für den entsprechenden Sechsring-NHC-Pd-Chlorid-Komplex **167** gemessen worden sind. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 13 dargestellt. Auch hier liegt wieder eine Fehlordnung des C3-Atoms vor. Wieder weist der Sechsring eine Halbsesselform auf, bei der sich C3 außerhalb der Ringebene befindet.

Bindungslängen [Å]		Bindungswinkel [°]	
Pd1-C1	2.005(4)	C1-Pd1-P1	89.013(18)
Pd1-P1	2.3323(7)	C1-Pd1-P1*	89.014(18)
Pd1-P1*	2.3322(7)	P1-Pd1-P1*	175.07(4)
Pd1-Cl1	2.3630(9)	C1-Pd1-Cl1	178.60(12)
C1-N1	1.331(5)	P1-Pd1-Cl1	91.042(17)
C1-N2	1.334(5)	P1*-Pd1-Cl1	91.041(17)
N1-C4	1.487(5)	N1-C1-N2	119.6(4)
N2-C2	1.476(6)	C1-N1-C4	124.8(4)
C4-C3	1.504(9)	C1-N2-C2	122.9(4)
C2-C3	1.415(10)	N1-C4-C3	111.1(4)
		N2-C2-C3	114.9(5)
		C2-C3-C4	117.2(5)

Tabelle 13: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für Komplex **170**.

Die ^{13}C -NMR-Verschiebung des Carben-Kohlenstoffatoms von Komplex **170** ($\delta_{\text{C}} = 187.7$ ppm) entspricht der des analogen Sechsring-NHC-Pd-Chlorid-Komplexes **167** ($\delta_{\text{C}} = 187.4$ ppm). Im ^{31}P -NMR ergibt sich ein Singulett bei $\delta_{\text{P}} = 21.9$ ppm und ein Heptett bei $\delta_{\text{P}} = -143.9$ ppm ($J(\text{P},\text{F})=711.0$ Hz).

5.3 Fazit

Zusammenfassend kann man festhalten, daß auch Sechsring-NHC-Pd-Komplexe über eine oxidative Addition von $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ problemlos hergestellt werden konnten. Dabei wurden Chlorid- und Hexafluorophosphat-Salze in vergleichbaren Ausbeuten in die entsprechenden Pd-Komplexe **167** bzw. **170** umgewandelt.

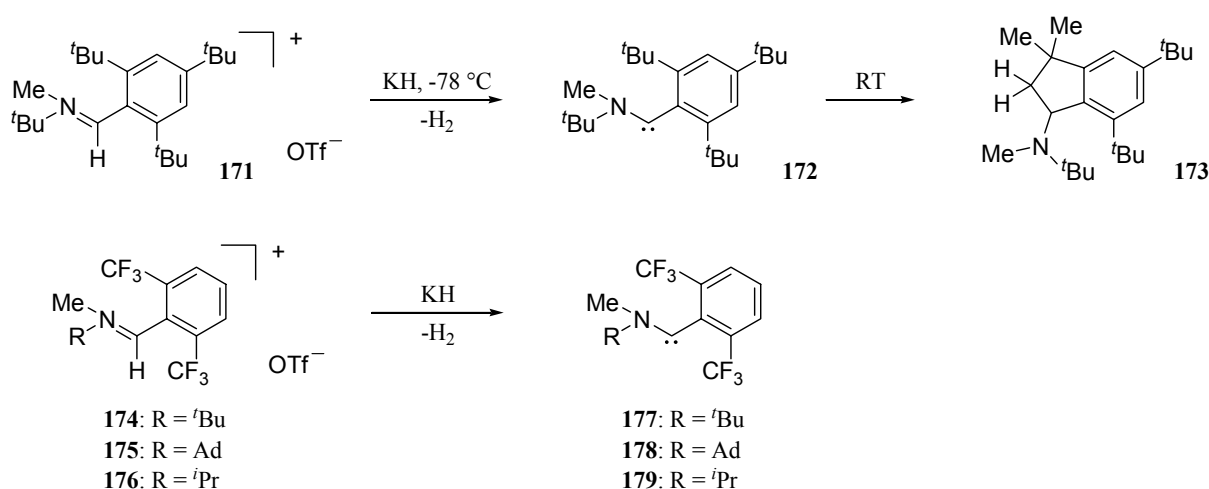
Nachdem somit verschiedene Diaminocarben-Komplexe erfolgreich über die entwickelte Route synthetisiert worden waren, ergab sich jetzt die Frage, ob so auch Komplexe zugänglich sind, die nur ein Stickstoffatom benachbart zum Carben-Kohlenstoffatom aufweisen.

6 Synthese von Aminoarylcarben-Pd-Komplexen durch oxidative Addition

6.1 Einleitung

6.1.1 Aminoarylcarbene

Bertrand gelang 2001 die erste Synthese der freien Aminoarylcarbene **172** bzw. **177-179** durch Deprotonierung der entsprechenden Iminiumsalze **171** bzw. **174-176** mit Kaliumhydrid (Schema 83).^[193]



Schema 83: Darstellung von freien Aminoarylcarbenen.^[193]

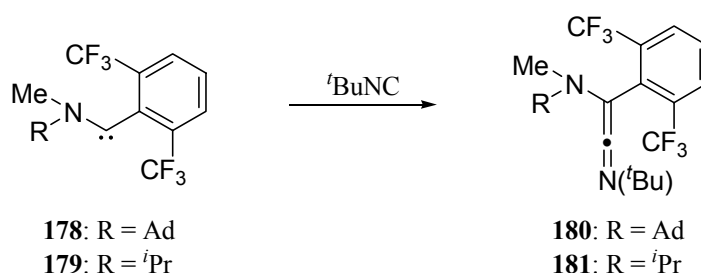
Die Aminoarylcarbene **172** bzw. **177-179** werden durch die π -Donor- und σ -Akzeptor-Eigenschaften der Aminogruppe stabilisiert. Die Arylgruppe dient als „Zuschauerligand“, der das System lediglich sterisch abschirmt. Somit ist ein Stickstoffatom für die elektronische Stabilisierung eines Carbens ausreichend.

Die ^{13}C -NMR-Verschiebung des Carben-Kohlenstoffatoms in **172** liegt bei $\delta_{\text{C}} = 314.2$ ppm und ist das am stärksten tieffeldverschobene Signal, das je für ein Carbenkohlenstoffatom gemessen wurde. Carben **172** ist bei $-50\text{ }^\circ\text{C}$ in Lösung über mehrere Tage stabil, bei RT findet allerdings eine CH-Insertion statt, bei der Verbindung **173** gebildet wird (Schema 83). Diese Reaktion ist noch nie für Diaminocarbene, Aminooxycarbene oder Aminothiocarbene beobachtet worden.^[194]

Wenn die ^tBu -Gruppen allerdings durch CF_3 -Gruppen ersetzt werden, sind die entsprechenden Carbene **177-179** auch bei RT stabil und gehen keine Insertionsreaktion ein.

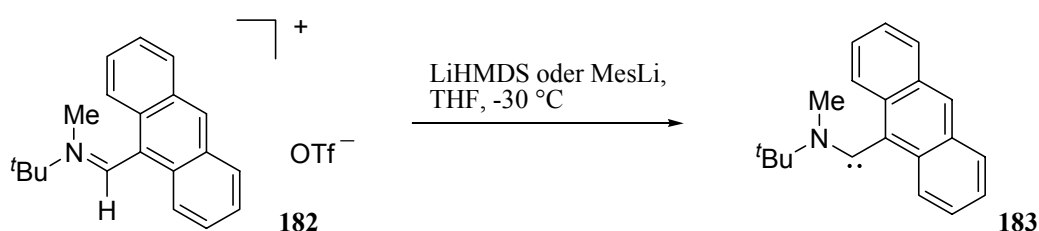
Die N-C-Bindung (1.28 Å für **178**) ist kürzer als die der Diaminocarbene (1.37 Å für **129**). Dies zeigt, daß das freie Elektronenpaar des Stickstoffatoms bei den Aminoarylcarbenen stärker mit dem freien Carben-Orbital wechselwirkt als dies bei den Diaminocarbenen der Fall ist.

Obwohl das Carben-Kohlenstoffatom durch den Arylrest abgeschirmt wird, reagieren **178** und **179** mit $t\text{BuNC}$ zu den Ketenimininen **180** bzw. **181** (Schema 84). Diese Reaktion wird bei Diamino-, Aminoxy- oder Aminothiocarbenen nicht beobachtet. Da das Isocyanid offensichtlich als Lewis-Base reagiert, muß bei den Carbenen **178** und **179** das freie Orbital im Gegensatz zu den anderen Carbenen zugänglich bleiben.



Schema 84: Reaktion von Aminoarylcarbenen **178** und **179** mit Isocyanid.^[193]

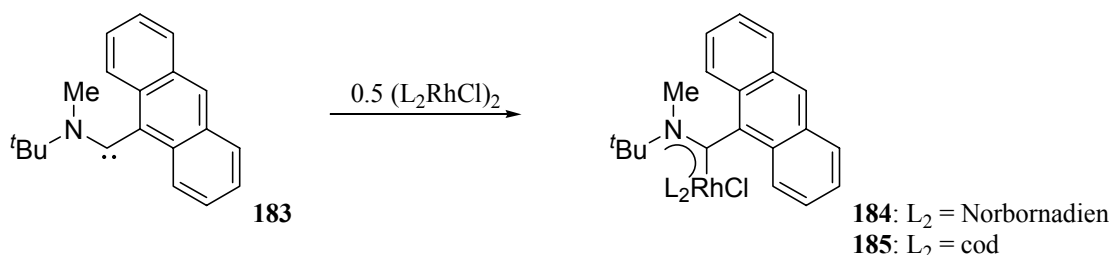
Später isolierte *Bertrand* auch sterisch weniger gehinderte Aminoarylcarbene (Schema 85).^[195]



Schema 85: Darstellung von Aminoarylcarben **183**.^[195]

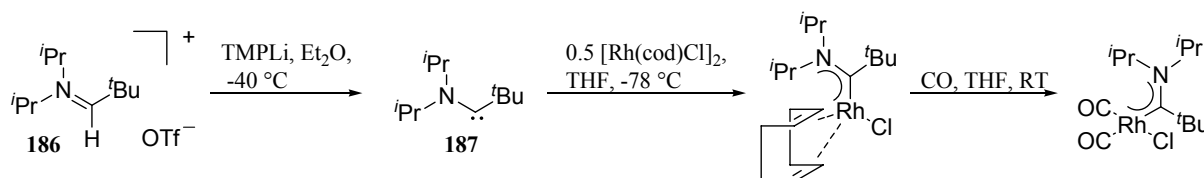
Bei Verwendung von $t\text{BuOK}$ als Base, inseriert das Carben in die O-H-Bindung des gebildeten *tert*-Butylalkohols. Diese Reaktion wurde bei den Aminoarylcarbenen **172**, **177-179** nicht beobachtet. Folglich schirmt der Anthrylsubstituent das Carbencenter weniger ab.

Die Aminoarylcarben-Rh-Komplexe **184** und **185** können durch Reaktion von **183** mit Bis(μ -chlornorbornadienrhodium) bzw. Bis(μ -cyclooctadienrhodium) erhalten werden (Schema 86).^[195] Aminoarylcarben **183** ist, wie die Diaminocarbene, ein starker σ -Donor- und ein schwacher π -Akzeptor-Ligand.



Schema 86: Synthese von Aminoarylcarben-Rh-Komplexen **184** und **185**.^[195]

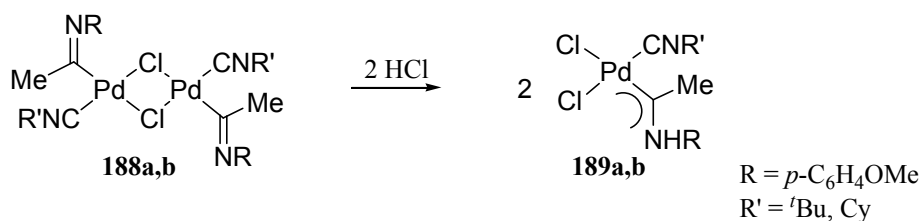
Das erste freie Aminoalkylcarben wurde 2004 durch Deprotonierung des entsprechenden Iminiumsalzes **186** mit Lithium-2,2,6,6-tetramethylpiperidin isoliert (Schema 87).^[196] Mit einem geeigneten Rh-Vorläufer konnten auch Aminoalkyl-Rh-Komplexe erhalten werden.



Schema 87: Darstellung des freien Aminoalkylcarben **187** und Komplexbildung.^[196]

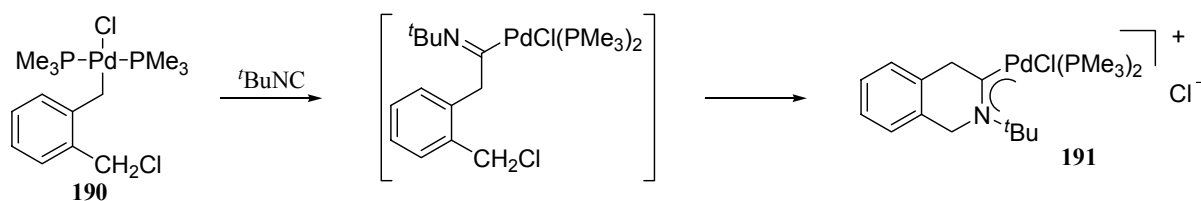
6.1.2 Aminoarylcarben-Komplexe des Palladiums

In der Literatur sind nur wenige Beispiele von Aminocarben-Pd-Komplexen bekannt. *Crociani* zeigte, daß binucleare Isonitrilkomplexe mit HCl-Gas in neutrale Aminocarben-Pd-Komplexe umgewandelt werden können (Schema 88).^[197]



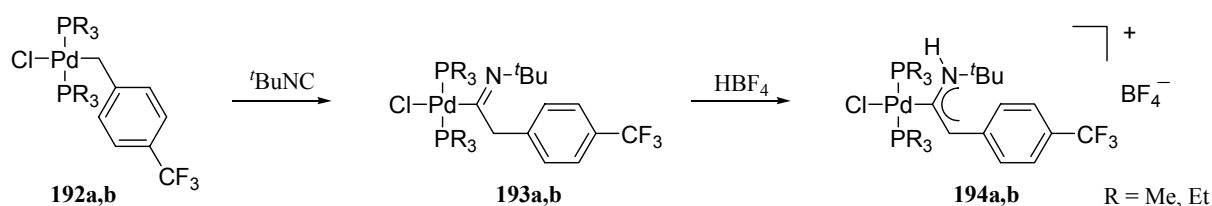
Schema 88: Darstellung des Aminocarbon-Pd-Komplexes **189**.^[197]

Palma stellte fest, daß der Benzylpalladium-Komplex **190** mit *t*-Butylisocyanid zum kationischen Carben-Pd-Komplex **191** reagiert (Schema 89).^[198]



Schema 89: Synthese des Pd-Carben-Komplexes **191**.^[198]

Die Reaktion von Benzylpalladiumkomplexen des Types $\text{trans}[\text{Pd}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Y})(\text{X})(\text{PR}_3)_2]$ **192** mit Isocyaniden liefert Imidoalkylkomplexe **193**. Die anschließende Umsetzung mit HBF_4 ergibt kationische Aminocarbon-Komplexe **194** (Schema 90).^[199]



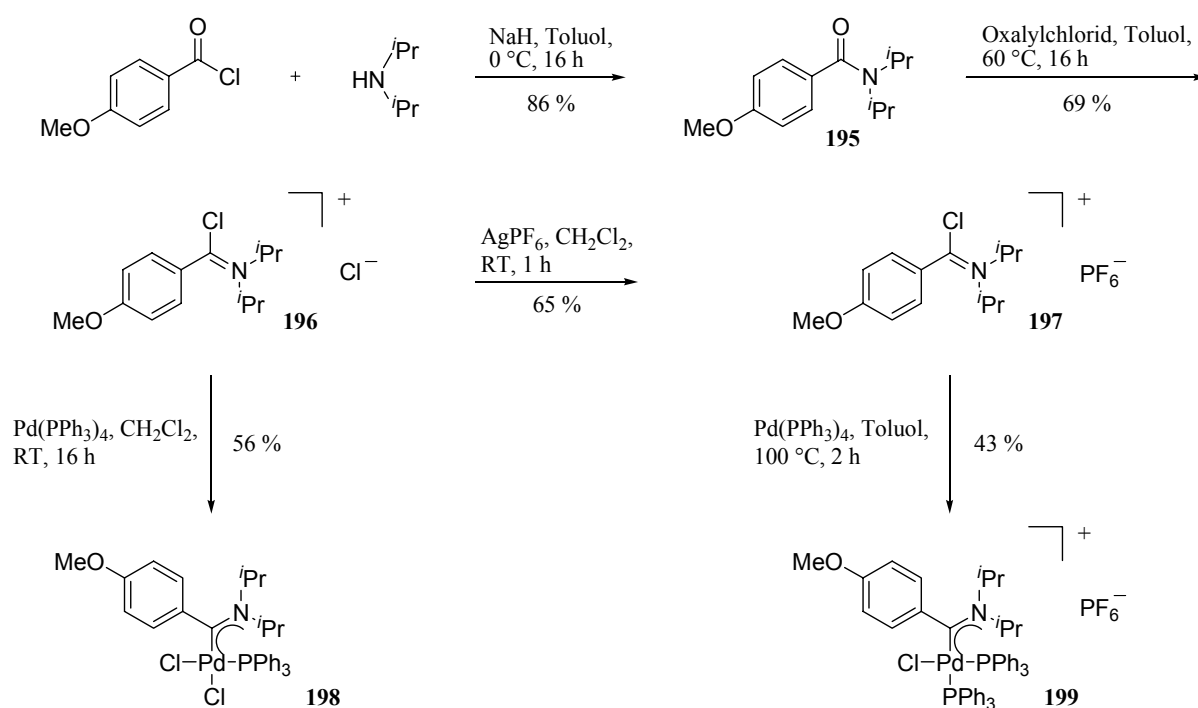
Schema 90: Darstellung des Pd-Carben-Komplexes **194**.^[199]

6.2 Diskussion der Ergebnisse

Zunächst sollte die Darstellung von Pd-Carben-Komplexen mit einem Stickstoffatom und einem Kohlenstoffatom neben dem Carben-Zentrum durch oxidative Addition untersucht werden.

6.2.1 Synthese von Diisopropylaminoarylcarben-Pd-Komplexen

Das benötigte *N*-[Chlor(4-methoxyphenyl)methylen]-*N*-isopropyl-2-propanaminiumchlorid (**196**) konnte in zwei Stufen hergestellt werden. Zuerst wurde 4-Methoxybenzoylchlorid mit Diisopropylamin zu *N,N*-Diisopropyl-4-methoxybenzamid (**195**) umgesetzt.^[200] Die anschließende Reaktion mit Oxalylchlorid in Toluol bei 60 °C lieferte *N*-[Chlor(4-methoxyphenyl)methylen]-*N*-isopropyl-2-propanaminiumchlorid (**196**) in 69 % Ausbeute. Bei der folgenden oxidativen Addition von Pd(PPh₃)₄ in Methylenchlorid bei RT bildete sich der neutrale Aminoarylcarben-Komplex **198** in 56 % Ausbeute (Schema 91).



Schema 91: Darstellung von Aminoaryl-Pd-Carben-Komplexen mittels oxidativer Addition.

Geeignete Kristalle für eine Kristallstrukturanalyse konnten durch langsame Diffusion von Pentan in eine Lösung des Komplexes **198** in Methylenchlorid erhalten werden (Abb. 14).

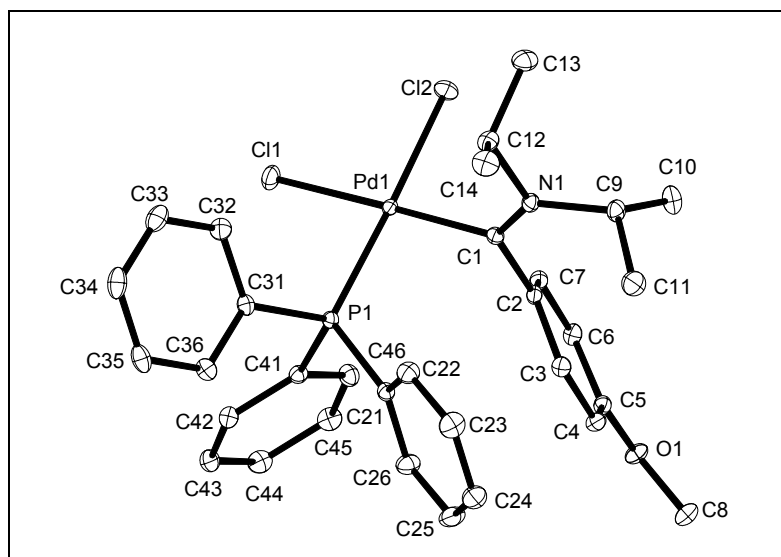


Abb. 14: Kristallstruktur des Aminoarylcarben-Pd-Komplexes **198**.

Die Kristallstruktur von Komplex **198** zeigt eine quadratisch-planare Koordination um das Pd-Atom. Der Winkel zwischen der N1-C_{Carben}-C2-Ebene und der Koordinationsebene von Palladium (PdC_{Carben}Cl₂P) beträgt 74.93°. Die N1-C_{Carben}-Bindung (1.3026(16) Å) ist kürzer als die der acyclischen (1.316-1.354 Å) und der cyclischen Pd-Carben-Komplexe (1.32-1.36).^[131, 132] Dies wird wahrscheinlich durch die stärkere Wechselwirkung des freien Elektronenpaares des Stickstoffatoms mit dem freien Carben-Orbital verursacht. Die Bindungslänge C1-C2 (1.4811(17) Å) liegt zwischen der einer C-C-Einfachbindung (1.54 Å) und einer C=C-Doppelbindung (1.35 Å). Die Länge der Pd-C_{Carben}-Bindung (1.9937(12) Å) und der Bindungswinkel N1-C_{Carben}-C2 (122.44(11)°) sind mit denen in den acyclischen Pd-Diaminocarben-Komplexe (1.9825-2.023 Å, 119.20-123.9°) vergleichbar. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 14 zusammengefasst. Die Kristallstruktur des in der Literatur bekannten Alkylaminocarben-Komplexes **191** weist ähnliche Bindungslängen und -winkel auf.^[198]

Bindungslängen [Å]		Bindungswinkel [°]	
Pd1-C1	1.9937(12)	C1-Pd1-P1	91.50(8)
Pd1-P1	2.2690(3)	C1-Pd1-Cl1	172.41(4)
Pd1-Cl1	2.3780(3)	C1-Pd1-Cl2	87.80(4)
Pd1-Cl2	2.3561(3)	P1-Pd1-Cl1	86.677(12)
C1-N1	1.3026(16)	P1-Pd1-Cl2	176.530(12)
C1-C2	1.4811(17)	Cl1-Pd1-Cl2	90.155(12)
		N1-C1-C2	122.44(11)

Tabelle 14: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für Komplex **198**.

Die ^{13}C -NMR-Verschiebung des Carben-Kohlenstoffatoms von **198** liegt bei $\delta_{\text{C}} = 232.4$ ppm und ist damit um ca. 30-40 ppm tiefferverschoben gegenüber der der acyclischen Diaminocarben-Pd-Komplexe ($\delta_{\text{C}} = 193.3$ -201.3 ppm). Im ^{31}P -NMR wird ein Signal bei $\delta_{\text{P}} = 26.1$ ppm beobachtet.

Das entsprechende *N*-[Chlor(4-methoxyphenyl)methylen]-*N*-isopropyl-2-propanaminium-hexafluorophosphat (**197**) konnte durch Gegenionenaustausch mit AgPF_6 in 65 % Ausbeute dargestellt werden. Die anschließende oxidative Addition von $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ in Toluol bei 100 °C lieferte den Aminoarylcarben-Komplex **199** in 43 % Ausbeute (Schema 91). Dabei entstand ausschließlich der *cis*-Komplex, wie eindeutig im ^{31}P -NMR durch ein Dublett bei $\delta_{\text{P}} = 29.0$ ppm ($J=37.2$ Hz) und ein weiteres bei $\delta_{\text{P}} = 22.7$ ppm ($J=37.3$ Hz) angezeigt wurde. Auch beim Rühren einer Lösung des *cis*-Komplexes **199** in Toluol für 16 h bei 100 °C wurde keine Isomerisierung zum *trans*-Komplex beobachtet.

Die Kristallstruktur von **199** ist in Abb. 16 wiedergegeben. Dabei erfolgte die Kristallisation durch vorsichtiges Überschichten einer Lösung des Komplexes **199** in Methylenchlorid mit Pentan (Abb. 15).

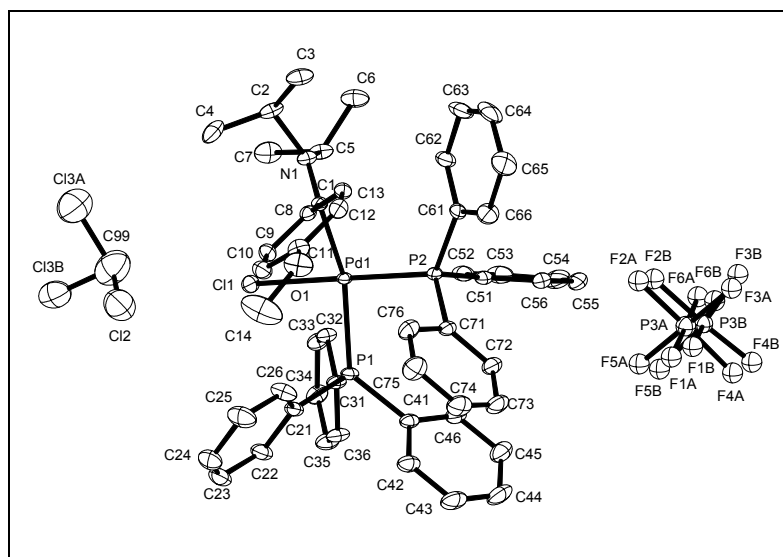


Abb. 15: Kristallstruktur des Aminoarylcarben-Pd-Komplexes **199**.

Anhand der Kristallstruktur von Komplex **199** lässt sich eine nahezu quadratisch-planare Koordination des Pd-Zentrums erkennen. Die N1-C_{Carben}-C8-Ebene liegt um 80.24° verdreht zu der Koordinationsebene des Palladiums (PdC_{Carben}ClP₂). Die Bindungslängen und -winkel ähneln denen, die für den entsprechenden Aminoarylcarben-Pd-Chlorid-Komplex **198** gemessen worden sind. Allerdings ist die Bindung Pd-C_{Carben} um 0.0533 Å länger als bei Komplex **198** und der Winkel N1-C_{Carben}-C8 ist etwas aufgeweitet (124.0(2)°). Das Hexafluorophosphat-Gegenion ist stark fehlgeordnet. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 15 dargestellt.

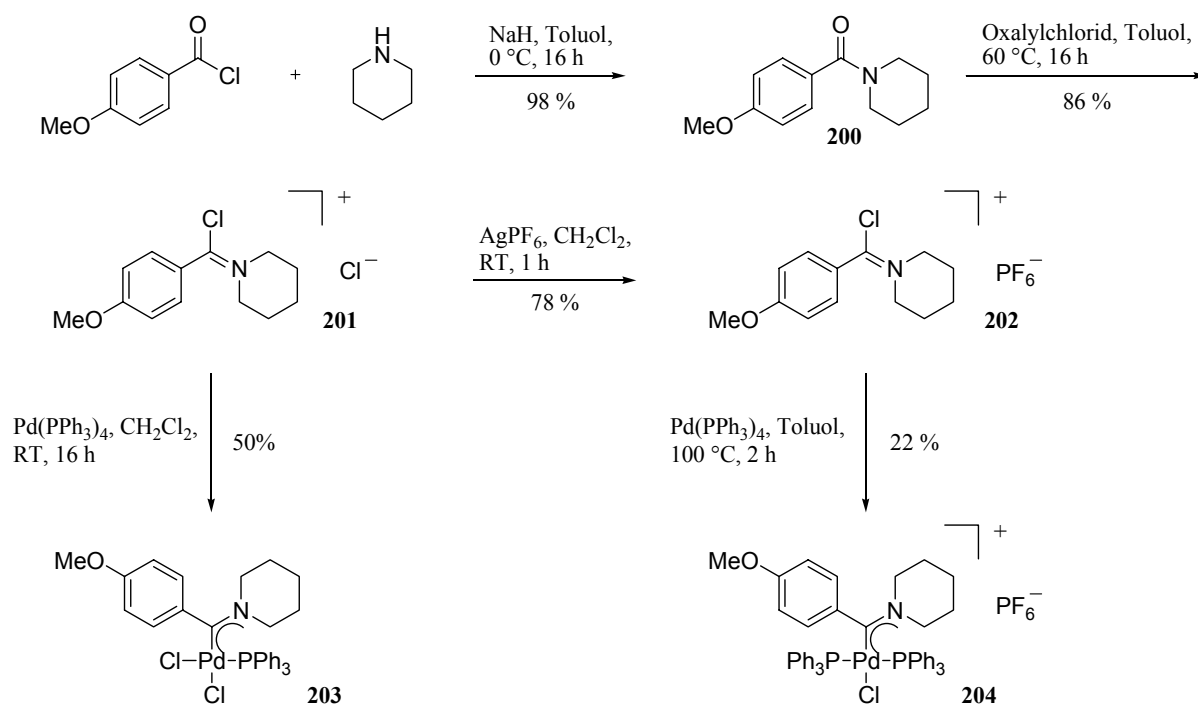
Bindungslängen [Å]		Bindungswinkel [°]	
Pd1-C1	2.047(3)	C1-Pd1-P1	164.40(8)
Pd1-P1	2.3931(7)	C1-Pd1-P2	96.56(8)
Pd1-P2	2.2686(7)	P1-Pd1-P2	94.93(3)
Pd1-Cl1	2.3554(7)	C1-Pd1-Cl1	83.75(8)
C1-N1	1.301(4)	P1-Pd1-Cl1	84.70(2)
C1-C8	1.493(4)	P2-Pd1-Cl1	179.50(3)
		N1-C1-C8	124.0(2)

Tabelle 15: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für Komplex **199**.

Das Carben-Kohlenstoffatom von Komplex **199** weist analog Komplex **198** ($\delta_{\text{C}} = 232.4$ ppm) im ^{13}C -NMR eine chemische Verschiebung von $\delta_{\text{C}} = 235.1$ ppm auf.

6.2.2 Synthese von Piperidylaminoarylcarben-Pd-Komplexen

1-[Chlor(4-methoxyphenyl)methylen]piperidiniumchlorid (**201**) konnte analog **196** aus 4-Methoxybenzoylchlorid und Piperidin in zwei Stufen erhalten werden. Bei der oxidativen Addition von $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ in Methylenchlorid bei RT bildete sich der neutrale Aminoarylcarben-Komplex **203** in 50 % Ausbeute (Schema 92).



Schema 92: Darstellung von Aminoaryl-Pd-Carben-Komplexen durch oxidative Addition.

Durch langsame Diffusion von Pentan in eine Lösung des Komplexes **203** in Methylenchlorid konnten Kristalle für eine Kristallstrukturanalyse gewonnen werden (Abb. 16).

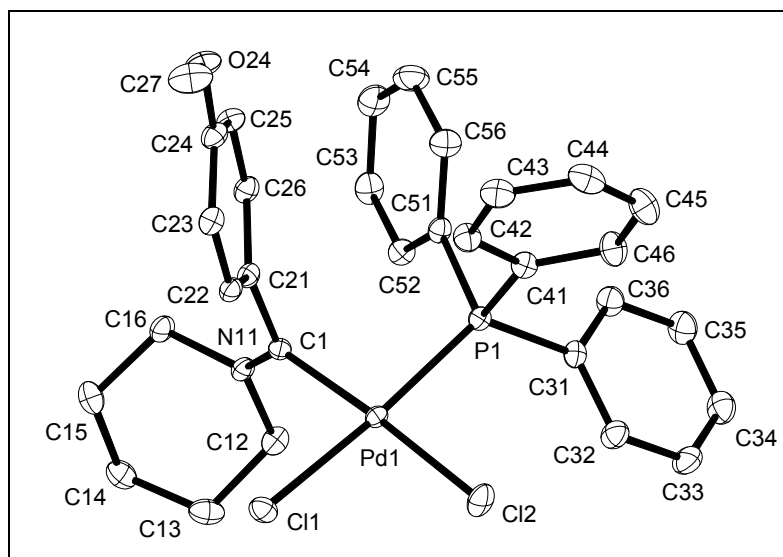


Abb. 16: Kristallstruktur des Aminoarylcarben-Pd-Komplexes **203**.

Die Kristallstruktur von **203** zeigt eine quadratisch-planare Koordination um das Pd-Atom. Der Winkel zwischen der N11-C_{Carben}-C21-Ebene und der Koordinationsebene von Palladium (PdC_{Carben}Cl₂P) beträgt 81.29°. Auffällig ist hier wieder die kurze C_{Carben}-N11-Bindung (1.3000(3) Å), die auch schon bei den Aminoarylcarben-Pd-Komplexen **198** und **199** aufgetreten war. Die C21-C1-Bindungslänge (1.484(3) Å) liegt zwischen der einer C-C-Einfachbindung (1.54 Å) und der einer C=C-Doppelbindung (1.35 Å). Der Abstand Pd-C_{Carben} (1.975(2) Å) ist kürzer als bei den Aminoarylcarben-Pd-Komplexen **198** und **199** und ist eher mit denen der cyclischen Pd-Carben-Komplexe (1.972-2.038 Å) vergleichbar.^[131, 132] Dagegen ähnelt der Winkel N11-C1-C21 (121.8(2)°), wie auch bei den Aminoarylcarben-Pd-Komplexen **198** und **199**, den Werten, die für acyclische Diaminocarben-Pd-Komplexe gemessen worden sind (119.20-123.9°). Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 16 aufgeführt.

Bindungslängen [Å]		Bindungswinkel [°]	
Pd1-C1	1.975(2)	C1-Pd1-P1	93.56(7)
Pd1-P1	2.2831(6)	C1-Pd1-Cl1	83.48(7)
Pd1-Cl1	2.3631(6)	C1-Pd1-Cl2	172.60(7)
Pd1-Cl2	2.3675(6)	P1-Pd1-Cl1	175.93(2)
C1-N11	1.3000(3)	P1-Pd1-Cl2	91.68(2)
C1-C21	1.484(3)	Cl1-Pd1-Cl2	91.02(2)
		N11-C1-C21	121.8(2)

Tabelle 16: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für Komplex **203**.

Die chemische Verschiebung des Carben-Kohlenstoffatoms von Komplex **203** liegt mit $\delta_{\text{C}} = 226.4$ ppm bei etwas höherem Feld als die der Aminoarylcarben-Pd-Komplexe **198** ($\delta_{\text{C}} = 232.4$ ppm) und **199** ($\delta_{\text{C}} = 235.1$ ppm). Im ^{31}P -NMR ist ein Signal bei $\delta_{\text{P}} = 26.0$ ppm zu erkennen.

Der Aminoarylcarben-Pd-Komplex **204** konnte über die bekannte Sequenz Gegenion-austausch an **201** mit AgPF_6 und anschließender oxidativer Addition von $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ an das gebildete 1-[Chlor(4-methoxyphenyl)methylen]piperidiniumhexafluorophosphat (**202**) in Toluol bei 100 °C in 22 % Ausbeute gewonnen werden (Schema 92).

Die chemische Verschiebung des Carben-Kohlenstoffatoms von **204** im ^{13}C -NMR beträgt $\delta_{\text{C}} = 226.5$ ppm und ist damit mit der des entsprechenden Aminoarylcarben-Pd-Chlorid-Komplexes **203** vergleichbar ($\delta_{\text{C}} = 226.4$ ppm). Im ^{31}P -NMR sind zwei Signale sichtbar: ein Singulett bei $\delta_{\text{P}} = 23.9$ ppm und ein Heptett bei $\delta_{\text{P}} = -143.9$ ppm ($J(\text{P},\text{F}) = 711.0$ Hz).

6.3 Fazit

Die Darstellung von verschiedenen Aminoarylcarben-Pd-Komplexen durch oxidative Addition gelang problemlos. Bei der Bildung der Aminoarylcarben-Pd-Komplexe waren die Ausbeuten der Hexafluorophosphatkomplexe **199** und **204** schlechter als die der entsprechenden Chlorid-Komplexe. Im Falle der NHC-Komplexe und der acyclischen Diaminocarben-Komplexe wurde das Gegenteil beobachtet.

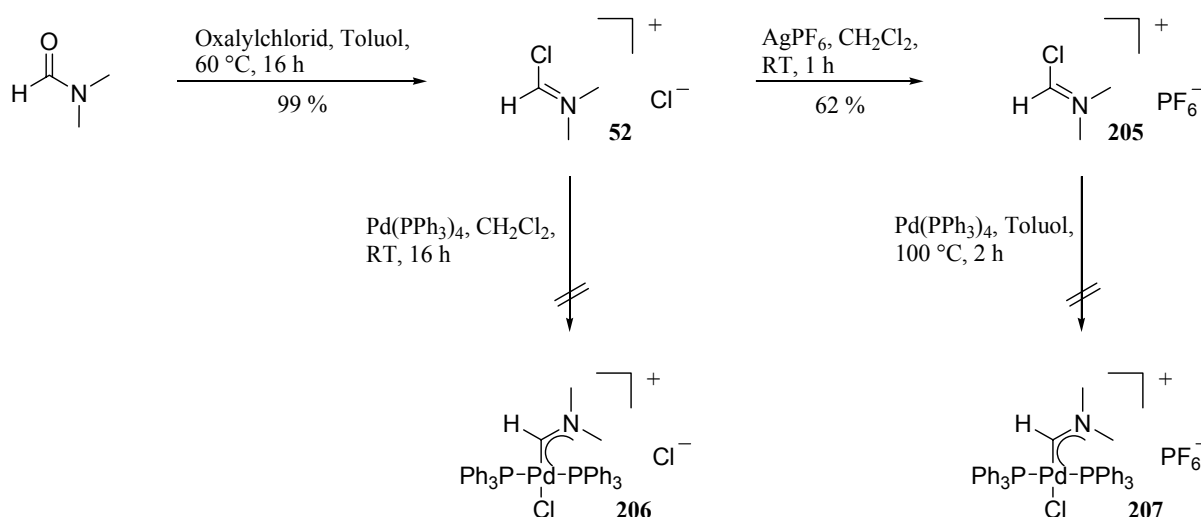
Somit stellte sich jetzt die Frage, ob auch Komplexe, die lediglich ein Wasserstoffatom und ein Stickstoffatom benachbart zum Carben-Kohlenstoffatom aufweisen, über diese Route zu synthetisieren sind.

7 Oxidative Addition von Pd(PPh₃)₄ an *Vilsmeier*-Salz **52**

7.1 Diskussion der Ergebnisse

Lappert und andere hatten gezeigt, daß es möglich ist, *Vilsmeier*-Salz durch oxidative Addition an verschiedene Metall-Vorläufer zu binden (s. Abschnitt 3.1). Versuche, Pd(PPh₃)₄ gemäß der gefundenen Methode oxidativ an *Vilsmeier*-Salz **52** zu binden, scheiterten (Schema 96). In allen Fällen wurden Reaktionsgemische erhalten, aus denen keine definierten Verbindungen isoliert werden konnten.

Ebenso schlugen Versuche, aus *N*-(Chloromethylen)-*N*-methylmethanaminiumhexafluorophosphat (**205**) Pd-Komplexe *via* oxidative Addition darzustellen, fehl (Schema 93).



Schema 93: Versuchte oxidative Addition von Pd(PPh₃)₄ an *Vilsmeier*-Salz **52**.

7.2 Fazit

Die oxidative Addition von Pd(PPh₃)₄ an *Vilsmeier*-Salz **52** gelang nicht.

Im Anschluß sollte untersucht werden, ob auch Aminooxy- oder Aminothiocarben-Komplexe über diese Route dargestellt werden können.

8 Synthese von Aminooxy- und Aminothiocarben-Pd-Komplexen durch oxidative Addition

8.1 Einleitung

8.1.1 Von Thiazol abgeleitete Carbene

In der Natur spielt das von Thiazol abgeleitete Thiamin(VitaminB₁)-Carben **208** eine wichtige Rolle bei der katalytischen, enzymatischen C-C-Bindungsknüpfung (Abb. 17).^[201-203]

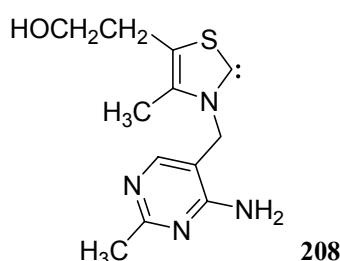
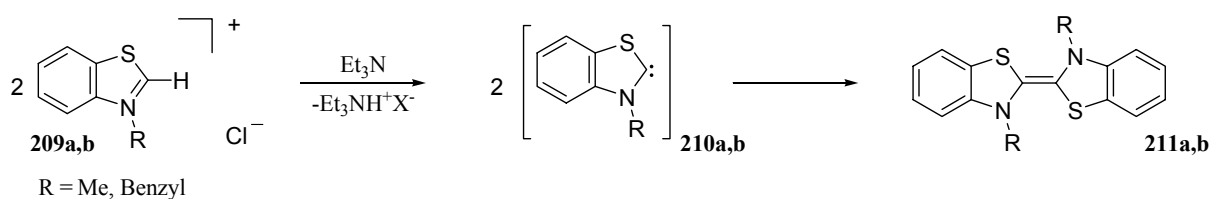


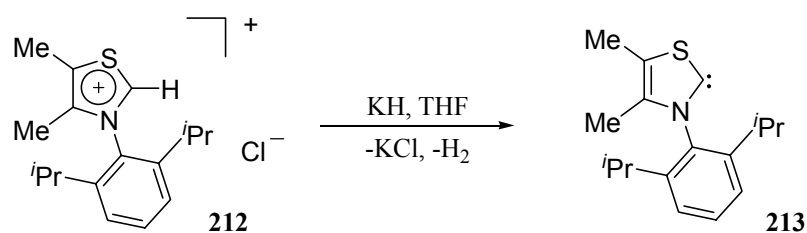
Abb. 17: Thiamin-Carben **208**.^[201-203]

Wanzlick versuchte 1963 Benzothiazolcarben **210** durch Deprotonierung des entsprechenden Benzothiazoliumchlorides **209** herzustellen. Das Carben wurde allerdings nicht isoliert, sondern direkt abgefangen, z.B. mit Schwefel.^[204] *Quast* und *Hünig* zeigten später, daß das Carben als Dimer **211** vorliegt (Schema 94).^[205, 206]



Schema 94: Darstellung des Benzothiazol-Carben-Dimeren **211**.^[204-206]

1997 wurde von *Arduengo* das erste stabile, substituierte 2,3-Dihydrothiazol-2-yliden durch Deprotonierung des entsprechenden Thiazoliniumchlorids mit Kaliumhydrid in THF gewonnen (Schema 95).^[39]

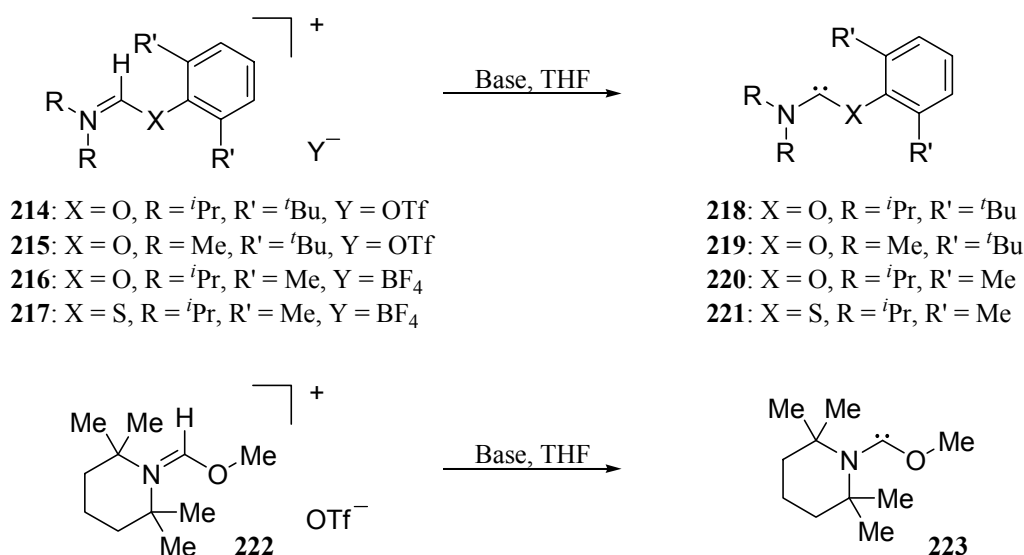


Schema 95: Synthese eines freien 2,3-Dihydrothiazol-2-ylidens.^[39]

Mit 104.2° ist der Winkel am S,N-substituierten Kohlenstoffatom kleiner als im Thiazolium-Ion (112.0°), während die Bindungslänge zwischen dem Kohlenstoffatom und den Heteroatomen länger ist. Im Gegensatz zu den Diaminocarbenen tragen bei Thiazol-2-yliden **213** zusätzlich zu den elektronischen auch sterische Faktoren wesentlich zur Stabilisierung des Carbens bei.^[39] So sind 2,3-Dihydrothiazol-2-ylidene mit sterisch weniger anspruchsvollen Stickstoffsubstituenten bei Raumtemperatur instabil und können lediglich bei tieferen Temperaturen in Lösung nachgewiesen werden, da schnell Dimerisierung erfolgt. 2,3-Dihydrothiazol-2-yliden konnte bis jetzt nur durch Matrixisolation und in der Gasphase nachgewiesen werden.^[207, 208]

8.1.2 Andere Aminooxy- und Aminothiocarbene

Alder synthetisierte 1998 stabile Aminooxy- und Aminothiocarbene durch Deprotonierung der entsprechenden Alkoxyiminiumsalze mit Lithium-2,2,6,6-tetramethylpiperidid oder Natrium-/Kaliumhexamethyldisilylazid in THF (Schema 96).^[42]

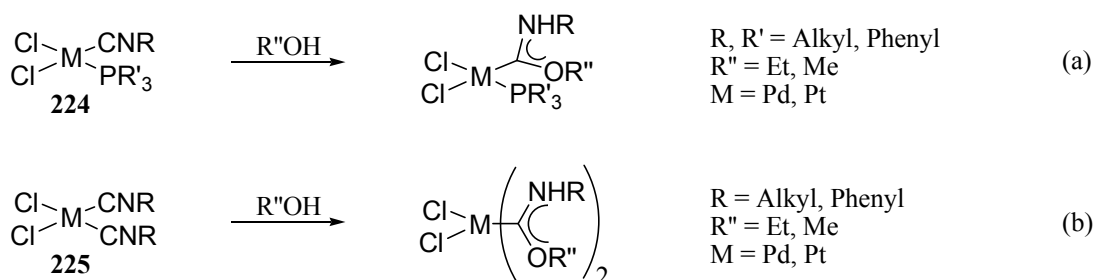


Schema 96: Darstellung von stabilen Aminooxy- und Aminothiocarbenen.^[42]

Die ¹³C-NMR-Verschiebung der Carben-Kohlenstoffatome in **218-221** ist um ca. 60-70 ppm tieffeldverschoben gegenüber denen der 2,3-Dihydro-1*H*-imidazol-2-ylidene und um ca. 30-40 ppm gegenüber anderen Diaminocarbenen. Die N-C-Rotationsbarriere ist viel höher als die der acyclischen Diaminocarbene. Ursache ist wahrscheinlich die starke π -Resonanzwechselwirkung zwischen dem freien Elektronenpaar des Stickstoffatoms und dem unbesetzten p-Orbitals des Carben-Kohlenstoffatoms. Außerdem dimerisieren diese Aminooxy- bzw. Aminothiocarbene nicht.

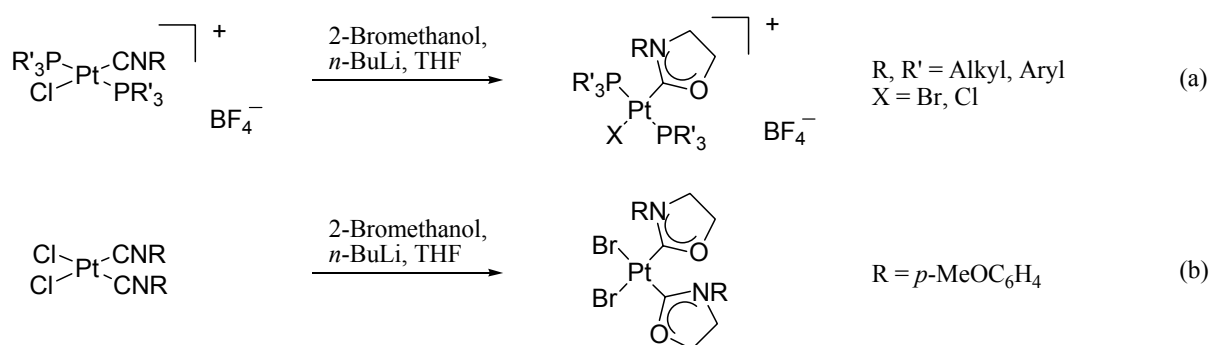
8.1.3 Aminooxy- und Aminothiocarben-Komplexe

Eine Möglichkeit Aminooxycarben-Komplexe darzustellen, bietet die Umsetzung von Isocyanidkomplexen des Types *cis*-[MCl₂(RNC)PR'₃] **224** mit Alkoholen (Schema 97, a). Analog können Bis-Aminooxycarben-Komplexe aus Bis-Isocyanidkomplexen *cis*-[MCl₂(RNC)₂] **225** erhalten werden (Schema 97, b).^[156, 158, 209-214]



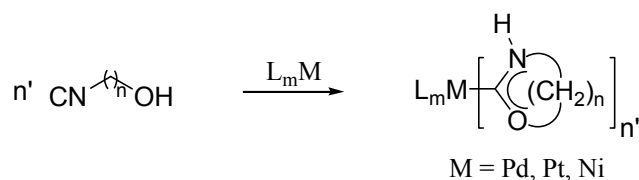
Schema 97: Synthese von Aminoxy-carben-Pd und Pt-Komplexen.^[156, 158, 209-214]

Außerdem können Isocyanidkomplexe durch Reaktion mit 2-Bromethanol in Gegenwart einer Base zu cyclischen Aminoxy-carben-Komplexen umgesetzt werden (Schema 98).^[215, 216]



Schema 98: Darstellung von Aminoxy-carben-Pt-Komplexen.^[215, 216]

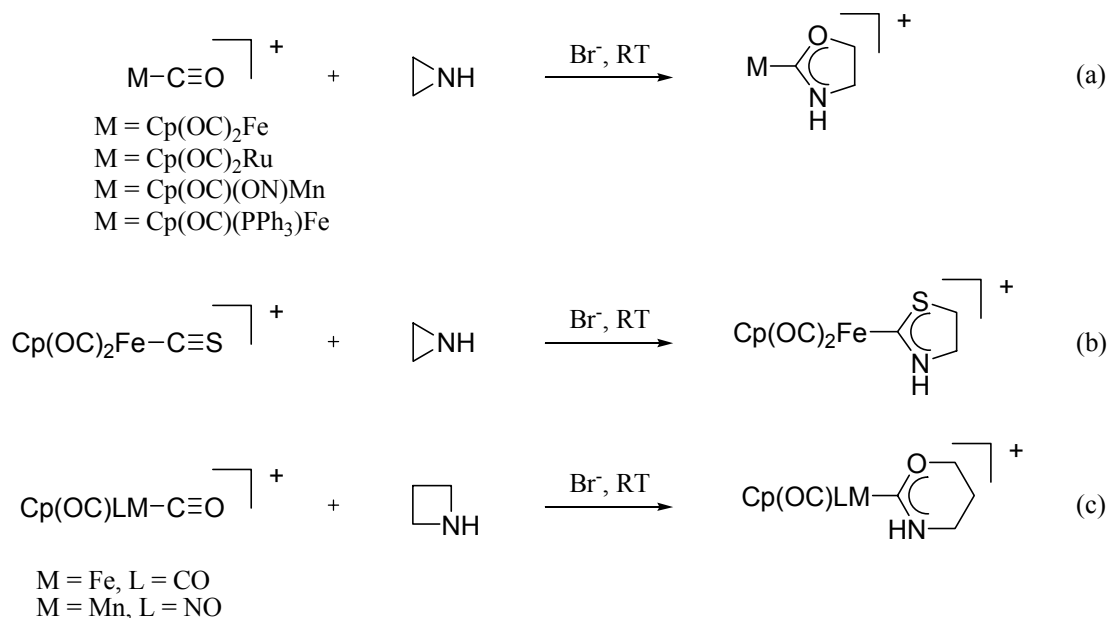
Fehlhammer zeigte, daß Mono- und Tetracarbenkomplexe von Pd, Pt und Ni durch spontane Cyclisierung von (Hydroxyalkyl)isocyaniden an bestimmten Metallionen gewonnen werden können (Schema 99).^[217, 218]



Schema 99: Synthese von Aminoxy-carben-Komplexen durch Cyclisierung.^[217, 218]

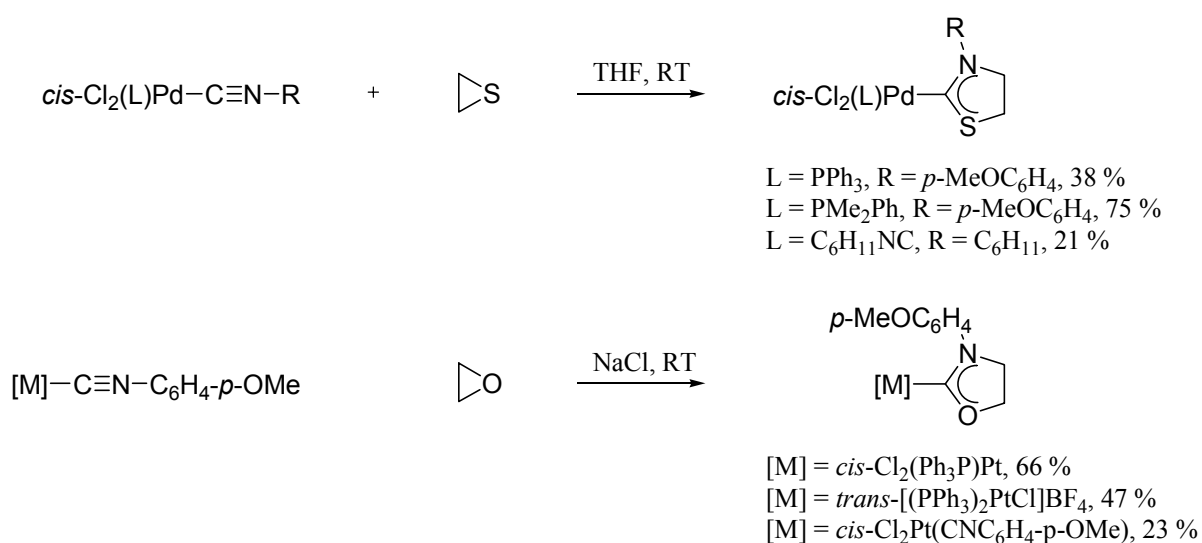
Angelici berichtete über die Synthese von Aminoxy-carben-Komplexen durch Reaktion von Aziridin mit einem CO-Ligand in kationischen oder neutralen Carbonylkomplexen (Schema 100, a).^[219-222] Aminothiocarben-Komplexe können analog aus kationischen

Komplexen mit Thiocarbonylligand und Aziridin gewonnen werden (Schema 100, b). Die entsprechende Umsetzung von Azetidin mit kationischen Carbonylkomplexen liefert Sechsring-Aminooxycarbenkomplexe (Schema 100, c).



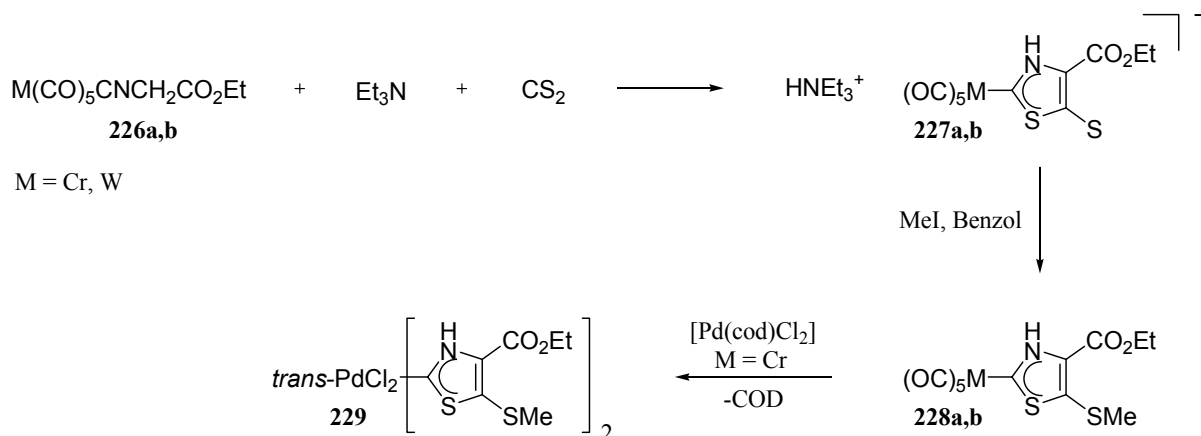
Schema 100: Darstellung von Aminooxy- und Aminothiocarben-Metall-Komplexen.^[219-222]

Außerdem können Aminooxy- und Aminothiocarben-Komplexe durch Umsetzung von Isocyanid-Komplexen mit Oxiran bzw. Thiiran hergestellt werden (Schema 101).^[223]



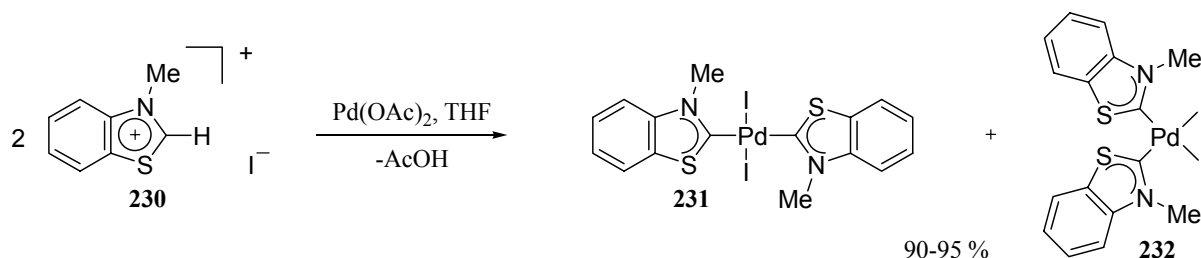
Schema 101: Synthese von Aminothio- und Aminooxycarben-Metall-Komplexen aus Isocyanid-Komplexen.^[223]

Die Isocyanessigesterkomplexe **226** reagieren bei höheren Temperaturen mit überschüssigem Et₃N und Schwefelkohlenstoff über eine Cycloaddition zu den salzartigen Carben-Komplexen **227** (Schema 102).^[224] Durch Alkylierung entstehen daraus die neutralen Komplexe **228**. Die entsprechenden Pd-Carben-Komplexe **229** können durch eine Carbenübertragung von Cr auf Pd erhalten werden.



Schema 102: Darstellung von Thiazolcarben-Komplexen durch Cycloaddition.^[224]

2000 wurde der erste Pd-Komplex mit Benzothiazolcarbenligand isoliert (Schema 103).^[225]



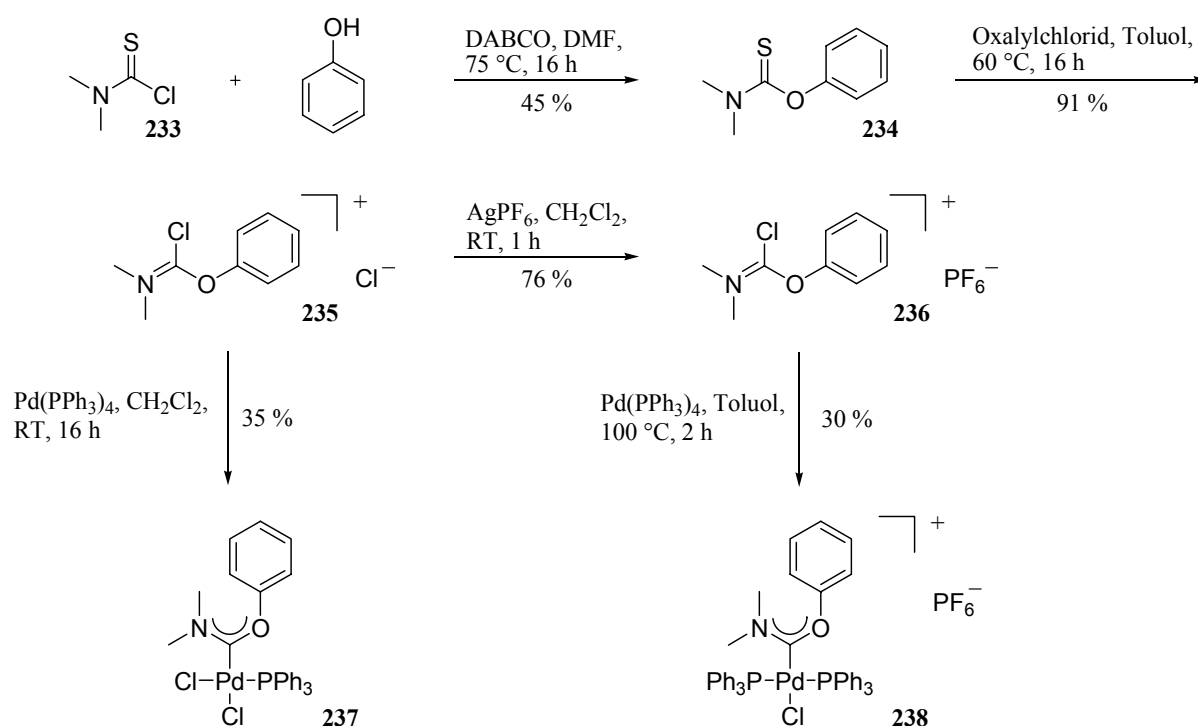
Schema 103: Synthese der Pd-Benzothiazolcarben-Komplexe **231** und **232**.^[225]

8.2 Diskussion der Ergebnisse

Im Anschluß wurde die Darstellung von Aminooxy- und Aminothiooxycarben-Komplexen durch oxidative Addition studiert.

8.2.1 Synthese von Aminooxycarben-Pd-Komplexen durch oxidative Addition

Das benötigte *N*-[Chlor(phenoxy)methylen]-*N*-methylmethanaminiumchlorid (**235**) konnte in zwei Stufen hergestellt werden. Zuerst wurde Dimethylthiocarbamoylchlorid (**233**) mit Phenol zu *O*-Phenyl-dimethylcarbamothioat (**234**) umgesetzt,^[226] das im nächsten Schritt mit Oxalylchlorid in Toluol bei 60 °C zu *N*-[Chlor(phenoxy)methylen]-*N*-methylmethanaminiumchlorid (**235**) reagierte. Die anschließende oxidative Addition von Pd(PPh₃)₄ in Methylenchlorid lieferte ausschließlich den neutralen Aminooxycarben-Pd-Komplex **237** in 35 % Ausbeute (Schema 104).



Schema 104: Synthese von Aminooxycarben-Pd-Komplexen durch oxidative Addition.

Kristalle für eine Kristallstrukturanalyse wurden durch vorsichtiges Überschichten einer Lösung des Komplexes **237** in Methylenchlorid mit Pentan erhalten (Abb. 18).

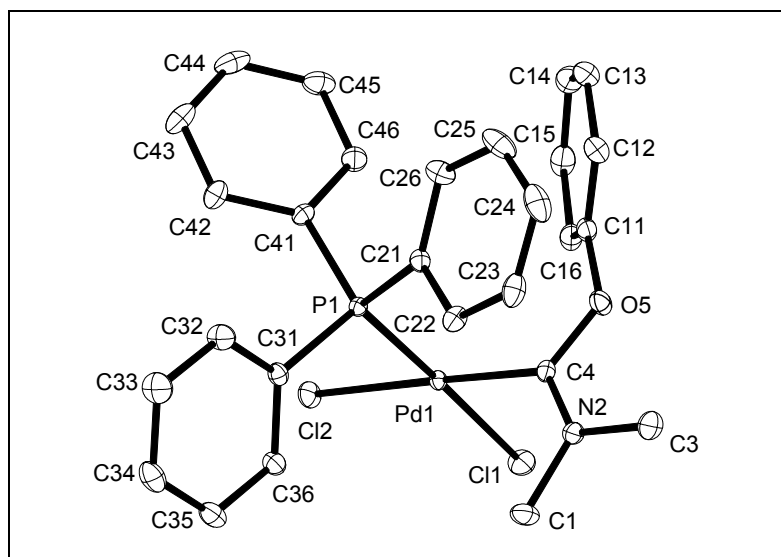


Abb. 18: Kristallstruktur des Aminooxycarben-Pd-Komplexes **237**.

Anhand der Kristallstruktur von Komplex **237** läßt sich eine quadratisch-planare Koordination des Pd-Zentrums erkennen. Die N2-C_{Carben}-O5-Ebene ist um 82.45° gegen die Koordinationsebene des Palladiums (PdC_{Carben}Cl₂P) gedreht. Die Bindungslänge Pd-C_{Carben} (1.9791(11) Å) kann mit denen der cyclischen Pd-Carben-Komplexe (1.972-2.038 Å) verglichen werden.^[131, 132] Ein Vergleich der Bindungslängen C_{Carben}-N2 (1.3125(14) Å) und C_{Carben}-O5 (1.3448(13) Å) zeigt, daß der Doppelbindungscharakter der N-C-Bindung größer ist als für die C-O-Bindung (C-N: 1.47 Å, C=N: 1.28 Å, C-O: 1.43 Å, C=O: 1.18 Å). Dies stimmt damit überein, daß das elektropositivere, freie Elektronenpaar am Stickstoff stärker mit dem freien Carben-Orbital wechselwirkt als das Elektronenpaar des Sauerstoffatoms der Alkoxygruppe. Außerdem fällt auf, daß die N2-C_{Carben}-Bindung (1.3125(14) Å) wesentlich kürzer als in cyclischen (1.32-1.36 Å) und acyclischen Diaminocarben-Pd-Komplexen (1.334-1.340 Å) ist. Ursache ist wahrscheinlich die starke π -Resonanzwechselwirkung zwischen dem freien Elektronenpaar des einzelnen Stickstoffatoms mit dem unbesetzten p-Orbital des Carben-Kohlenstoffatoms. Der Winkel N2-C_{Carben}-O5 (111.63(9)°) liegt zwischen dem der cyclischen Pd-Carben-Komplexe (108.4-109.4°) und der acyclischen Pd-Diaminocarben-Komplexe (119.20-123.9°). Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 17 zusammengefaßt. Ähnliche Werte sind auch in der Literatur für acyclische Aminooxycarben-Pd-Komplexe angegeben.^[212]

Bindungslängen [Å]		Bindungswinkel [°]	
Pd1-C4	1.9791(11)	C4-Pd1-P1	93.17(3)
Pd1-P1	2.2611(3)	C4-Pd1-Cl1	86.43(3)
Pd1-Cl1	2.3731(3)	C4-Pd1-Cl2	178.48(3)
Pd1-Cl2	2.3500(3)	P1-Pd1-Cl1	177.668(11)
C4-N2	1.3125(14)	P1-Pd1-Cl2	86.929(10)
C4-O5	1.3448(13)	Cl1-Pd1-Cl2	93.412(11)
		N2-C4-O5	111.63(9)

Tabelle 17: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für Komplex **237**.

Die ^{13}C -NMR-Verschiebung des Carben-Kohlenstoffatoms in **237** ($\delta_{\text{C}} = 204.8$ ppm) ist geringfügig tieffeldverschoben gegenüber denen der acyclischen Pd-Diaminocarben-Komplexe ($\delta_{\text{C}} = 193.3\text{--}201.3$ ppm). Im ^{31}P -NMR ist ein Signal bei $\delta_{\text{P}} = 26.2$ ppm zu beobachten.

Das entsprechende *N*-[Chlor(phenoxy)methylen]-*N*-methylnmethanaminiumhexafluorophosphat (**236**) konnte durch Gegenionenaustausch mit AgPF_6 in 76 % Ausbeute erhalten werden. Bei der folgenden Reaktion mit $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ in Toluol bei 100 °C entstand der kationische Aminooxycarben-Komplex **238** in 30 % Ausbeute (Schema 104).

Geeignete Kristalle für eine Kristallstrukturanalyse bildeten sich bei der langsamen Diffusion von Pentan in eine Lösung des Komplexes **238** in Methylenchlorid (Abb. 19).

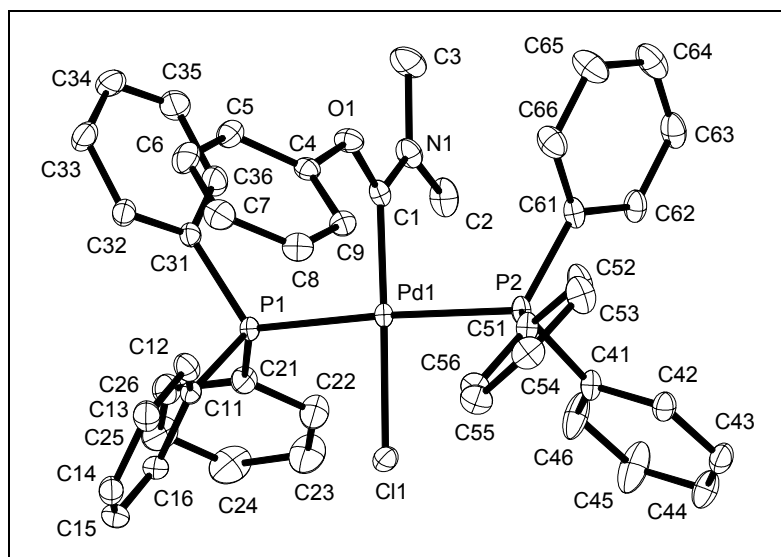


Abb. 19: Kristallstruktur des Aminooxycarben-Pd-Komplexes **238**.

Die Kristallstruktur von Komplex **238** zeigt eine quadratisch-planare Koordination um das Pd-Atom. Der Winkel zwischen der N1-C_{Carben}-O1-Ebene und der Koordinationsebene von Palladium (PdC_{Carben}Cl₂P) beträgt 84.35°. Die Bindungslängen und -winkel sind mit denen, des entsprechenden Aminooxycarben-Pd-Chlorid-Komplexes **237** vergleichbar. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 18 zusammengestellt.

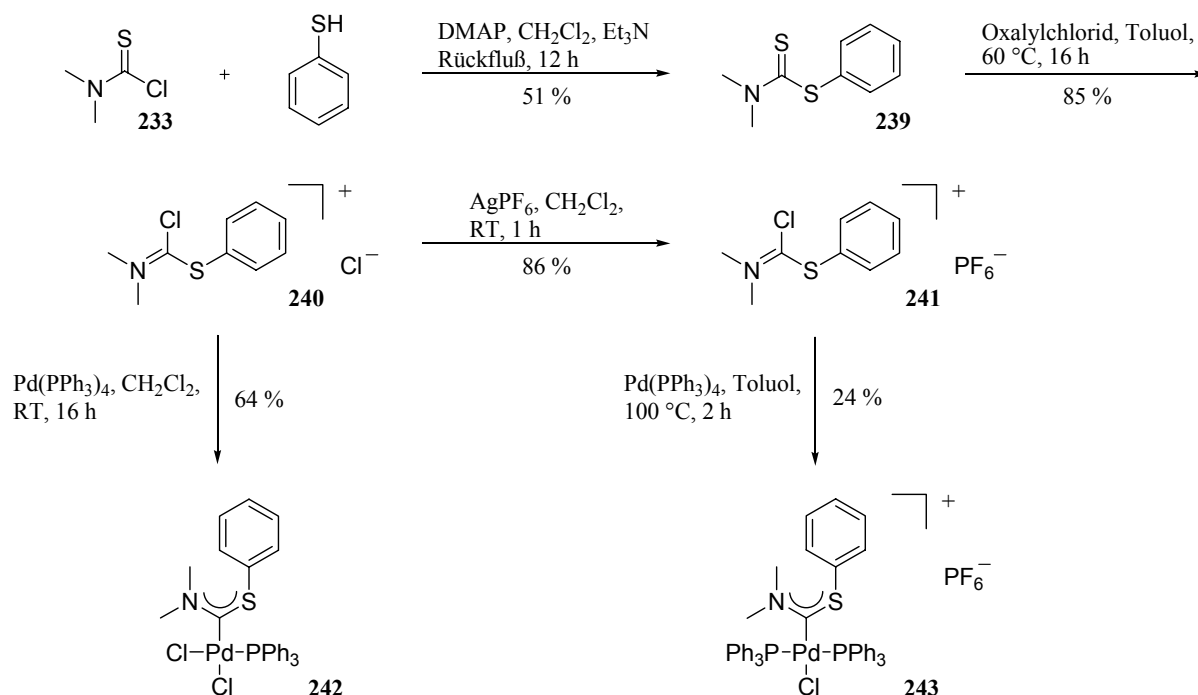
Bindungslängen [Å]		Bindungswinkel [°]	
Pd1-C1	1.9907(14)	C1-Pd1-P1	91.75(4)
Pd1-P1	2.3409(3)	C1-Pd1-P2	91.58(4)
Pd1-P2	2.3701(3)	P1-Pd1-P2	176.416(12)
Pd1-Cl1	2.3368(3)	C1-Pd1-Cl1	178.74(4)
C1-N1	1.3152(17)	P1-Pd1-Cl1	86.998(12)
C1-O1	1.3463(17)	P2-Pd1-Cl1	89.676(12)
		N1-C1-O1	111.08(12)

Tabelle 18: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für Komplex **238**.

Das Carben-Kohlenstoffatom von Komplex **238** hat eine geringfügig tieffeldverschobene chemische Verschiebung im ¹³C-NMR (δ_C = 207.5 ppm) im Vergleich mit dem analogen Aminooxycarben-Pd-Chlorid-Komplex **237** (δ_C = 204.8 ppm). Dagegen liegt das Signal im ³¹P-NMR bei höherem Feld (δ_P = 21.4 ppm und δ_P = -143.9 ppm ($J(P,F)$ =711.0 Hz) als das von Komplex **237** (δ_P = 26.2 ppm).

8.2.2 Synthese von Aminothiocarben-Pd-Komplexen durch oxidative Addition

Das benötigte *N*-[Chlor(phenylsulfanyl)methylen]-*N*-methylnmethanaminiumchlorid (**240**) konnte analog Verbindung **235** in zwei Stufen ausgehend von Dimethylthiocarbamoylchlorid (**233**) und Thiophenol und anschließender Umsetzung des entstandenen Phenyl-dimethylcarbomodithioates (**239**)^[227] mit Oxalylchlorid in Toluol erhalten werden. Die oxidative Addition von Pd(PPh₃)₄ an Chlorid **240** verlief mit 64 % Ausbeute unter Bildung des neutralen Aminothiocarben-Pd-Komplexes **242** (Schema 105).



Schema 105: Synthese von Aminothiocarben-Pd-Komplexen durch oxidative Addition.

Die Kristallstruktur von Komplex **242** ist in Abb. 20 wiedergegeben. Dabei erfolgte die Kristallisation durch vorsichtiges Überschichten einer Lösung des Komplexes **242** in Methylenchlorid mit Pentan (Abb. 20).

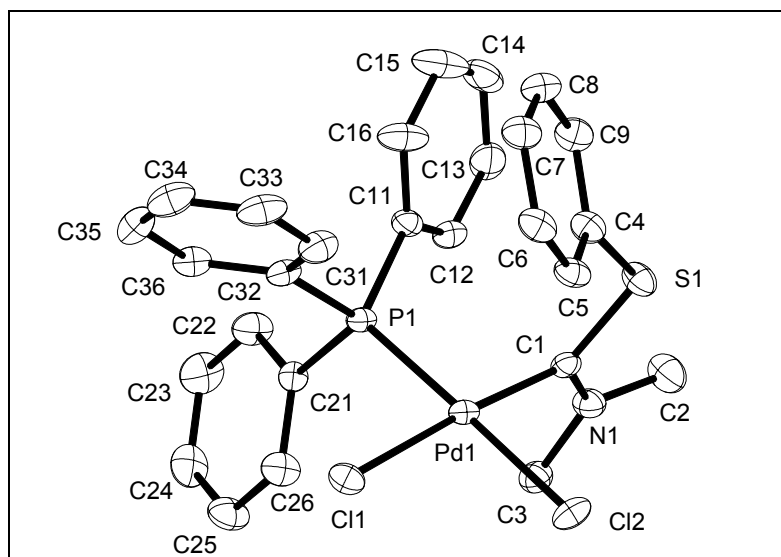


Abb. 20: Kristallstruktur des Aminothiophenoxycarben-Pd-Komplexes **242**.

Anhand der Kristallstruktur von Komplex **242** lässt sich eine quadratisch-planare Koordination des Pd-Zentrums erkennen. Die N1-C_{Carben}-S1-Ebene liegt um 89.31° gegen die Koordinationsebene des Palladiums (PdC_{Carben}Cl₂P) verdreht. Die Bindungslänge Pd-C_{Carben} (1.985(5) Å) ähnelt denen der acyclischen Pd-Diaminocarben-Komplexe (1.9825-2.023 Å) und ist etwas länger als die im analogen Aminooxycarben-Pd-Komplex **237** (1.9791(11) Å). Die C_{Carben}-N1-Bindung (1.3100(6) Å) ist wesentlich kürzer als die C_{Carben}-S1-Bindung (1.747(5) Å) und liegt näher an dem Wert für eine C-N-Doppelbindung (C=N: 1.28 Å) als an dem einer C-N-Einfachbindung (C-N: 1.47 Å), während die Länge der C_{Carben}-S-Bindung eher einer C-S-Einfachbindung gleicht (C-S: 1.82 Å, C=S: 1.56 Å). Somit sind die Wechselwirkungen des freien Elektronenpaares des Stickstoffatoms mit dem unbesetzten Carben-Orbital aufgrund der höheren Elektropositivität deutlich größer als die des freien Elektronenpaares des Schwefelatoms. Der Bindungswinkel N1-C_{Carben}-S1 liegt mit 113.8(3)° zwischen denen der cyclischen Pd-Carben-Komplexe (108.4-109.4°)^[131, 132] und der acyclischen Pd-Diaminocarben-Komplexe (119.20-123.9°) und ist aufgeweitet im Vergleich zum analogen Aminooxycarben-Komplex **237** (111.63(9)°). Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 19 dargestellt.

Bindungslängen [Å]		Bindungswinkel [°]	
Pd1-C1	1.985(5)	C1-Pd1-P1	93.78(13)
Pd1-P1	2.2590(12)	C1-Pd1-Cl1	175.70(13)
Pd1-Cl1	2.3415(12)	C1-Pd1-Cl2	85.89(13)
Pd1-Cl2	2.3757(12)	P1-Pd1-Cl1	88.70(4)
C1-N1	1.3100(6)	P1-Pd1-Cl2	177.69(4)
C1-S1	1.747(5)	Cl1-Pd1-Cl2	91.49(4)
		N1-C1-S1	113.8(3)

Tabelle 19: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für Komplex **242**.

Die chemische Verschiebung des Carben-Kohlenstoffatoms in Komplex **242** beträgt $\delta_{\text{C}} = 228.7$ ppm) und ist somit deutlich tieffeldverschoben verglichen mit dem entsprechenden Aminoxy-carben-Pd-Komplex **237** ($\delta_{\text{C}} = 204.8$ ppm). Das Signal liegt in der Größenordnung der Aminoarylcarben-Pd-Komplexe ($\delta_{\text{C}} = 226.5$ -235.1 ppm). Im ^{31}P -NMR ergibt sich ein Signal bei $\delta_{\text{P}} = 25.9$ ppm.

Der Aminothiocarben-Pd-Komplex **243** konnte mittels der bekannten Sequenz Gegenionenaustausch an **240** mit AgPF_6 und anschließender oxidativen Addition von $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ an das gebildete *N*-[Chlor(phenylsulfanyl)methylen]-*N*-methylnmethanaminiumhexafluorophosphat (**241**) in Toluol bei 100 °C mit 24 % Ausbeute gewonnen werden (Schema 105).

Durch langsame Diffusion von Pentan in eine Lösung des Komplexes **243** in Methylenchlorid konnten Kristalle für eine Kristallstrukturanalyse gewonnen werden (Abb. 21).

8.3 Fazit

Es gelang der Nachweis, daß Aminooxycarben- und Aminothiocarben-Komplexe ebenfalls durch oxidative Addition entsprechender Ligandvorstufen hergestellt werden können. Bei den Aminooxycarben-Komplexen war die Ausbeute bei der Bildung des Hexafluorophosphatkomplexes **238** nur geringfügig schlechter als die des Chlorid-Komplexes **237**, während sie bei der Darstellung der Aminothiocarben-Pd-Komplexe **242** und **243** wesentlich schlechter war.

Zusammenfassend kann man sagen, daß die Carben-Komplex-Synthese durch oxidative Addition universell einsetzbar ist. Es konnten sowohl (chirale) NHC-, acyclische Diaminocarben- und Sechsring-NHC-Komplexe als auch Aminoaryl-, Aminooxy- und Aminothiocarben-Pd-Komplexe hergestellt werden. Vorteilhaft sind vor allem die milden Reaktionsbedingungen. Somit stellt die oxidative Addition eine gute Alternative zu anderen Komplexsynthesen dar.

9 Versuche zur oxidativen Addition von anderen Pd-Vorläufern als Pd(PPh₃)₄

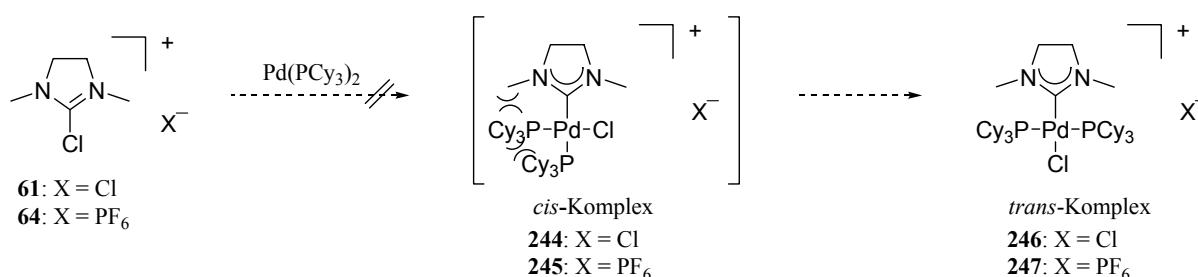
Aufgrund der positiven Ergebnisse bei der oxidativen Addition von Pd(PPh₃)₄ wurde im Anschluß versucht, die Imidazolinumsalze mit anderen Pd-Vorläufern umzusetzen. Als Testsubstrat wurden das kommerziell erhältliche 2-Chlor-1,3-dimethylimidazoliniumchlorid (**61**) und das entsprechende Hexafluorophosphat **64** verwendet.

9.1 Pd(0)-Vorläufer

9.1.1 Pd(PCy₃)₂, Pd(dppe)₂ und Pd₂dba₃

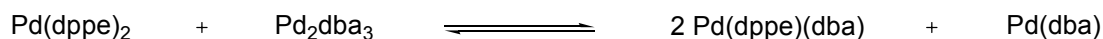
Es wurden verschiedene Pd(0)-Vorläufer [Pd(PCy₃)₂, Pd(dppe)₂ und Pd₂dba₃] in der oxidativen Addition eingesetzt. Jedoch konnte trotz eingehender Variation der Reaktionsbedingungen in keinem Fall ein definierter Komplex isoliert werden.

Bei Verwendung von Pd(PCy₃)₂ wird die Bildung des Komplexes wahrscheinlich durch die sterisch anspruchsvollen Tricyclohexylgruppen verhindert (Schema 106), zumal sich bei der oxidativen Addition der Imidazoliniumsalze an Pd(PPh₃)₄ gezeigt hatte, daß zuerst der *cis*-Komplex entsteht, der dann zum stabileren *trans*-Komplex isomerisiert (s. Abschnitt 3.2.1).



Schema 106: Sterische Hinderung bei der formalen Bildung der *cis*-Komplexe **244** und **245**.

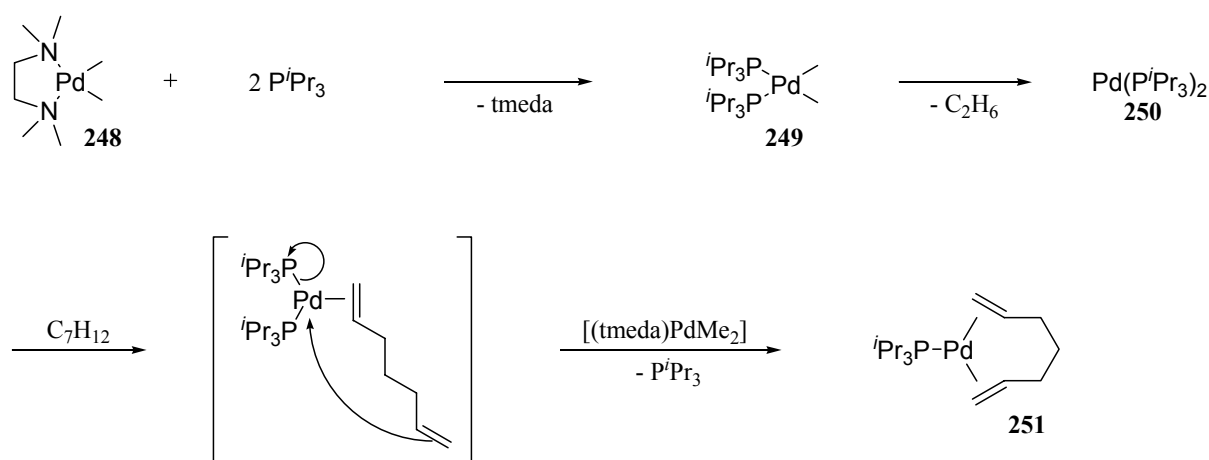
Pd(dppe)₂ wird wahrscheinlich durch den Chelateffekt so stabilisiert, daß es keine Reaktion mit den Imidazoliniums Salzen **61** und **64** eingeht. Allerdings führte auch die Zugabe von Pd₂dba₃, welches den Chelateffekt durch Ausbildung eines Gleichgewichtes aufheben kann (Schema 107), zu keiner Verbesserung.



Schema 107: Gleichgewicht zwischen Pd(dppe)_2 und Pd_2dba_3 .

9.1.2 Dimethyl(*N,N,N',N'*-tetramethylethandiamin)palladium(II)

Pörschke hatte herausgefunden, daß Pd(0) -Komplexe leicht aus Dimethyl(*N,N,N',N'*-tetramethylethandiamin)palladium(II)^[228] hergestellt werden können, die dann anschließend weiter zu neuartigen Pd-Komplexen umgesetzt werden können (Schema 108).^[229]

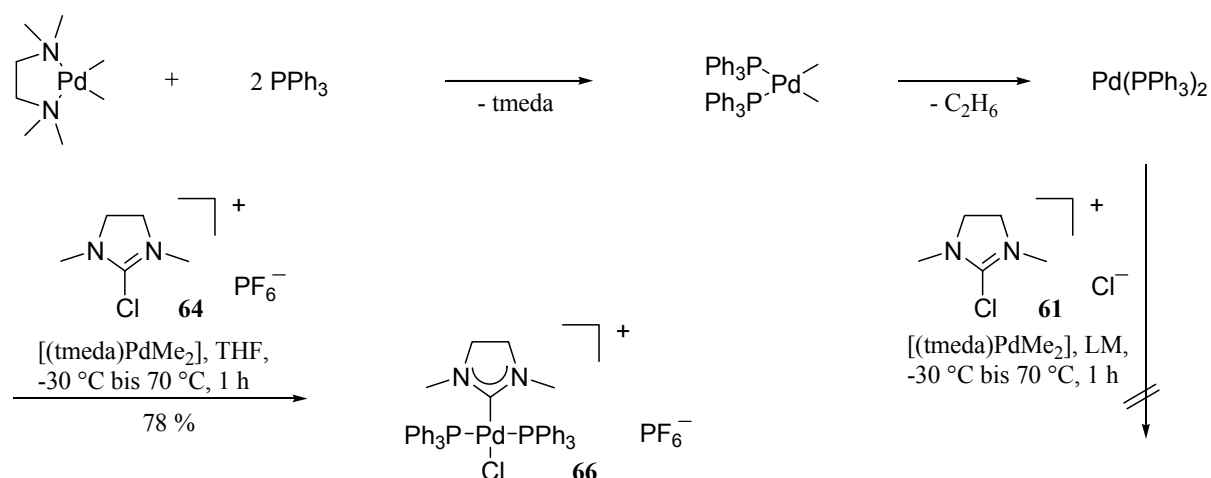


Schema 108: Darstellung von 1,6-Heptadien-Pd-Komplex **251**.^[229]

So entsteht beim Erwärmen einer Suspension von $(\text{tmeda})\text{PdMe}_2$ **248** und einem Äquivalent Triisopropylphosphan in 1,6-Heptadien von $-30\text{ }^\circ\text{C}$ auf $30\text{ }^\circ\text{C}$ zunächst der Komplex $\text{cis}-(\text{iPr}_3\text{P})_2\text{PdMe}_2$ **249**, der bei $20\text{ }^\circ\text{C}$ unter Ethan-Entwicklung in den Pd(0) -Komplex **250** übergeht. $\text{Pd(P}^i\text{Pr}_3)_2$ reagiert mit dem im Überschuß vorliegenden 1,6-Heptadien und noch nicht umgesetzten $(\text{tmeda})\text{PdMe}_2$ **248** unter Übertragung eines Phosphan-Liganden von $\text{Pd(P}^i\text{Pr}_3)_2$ **250** auf $(\text{tmeda})\text{PdMe}_2$ **248**, wobei sich Komplex **251** und weiteres $\text{cis}-(\text{iPr}_3\text{P})_2\text{PdMe}_2$ **249** bildet, welches die Reaktionssequenz ebenfalls durchläuft (Schema 108). Statt 1,6-Heptadien können auch andere 1,6-Diene wie Diallylether und *sym*-Tetramethyldivinylsiloxan eingesetzt werden.

Der bei der obigen Reaktionssequenz entstehende Pd(0) -Komplex **250** sollte nun als Pd-Quelle für die oxidative Addition der Imidazoliniumsalze **61** und **64** genutzt werden (Schema 109). Aus Vergleichsgründen wurde Triphenylphosphan statt Triisopropylphosphan

eingesetzt, da sich so bei der oxidativen Addition der gleiche Komplex wie bei der Verwendung von $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ bilden sollte (s. Abschnitt 3.2.1).

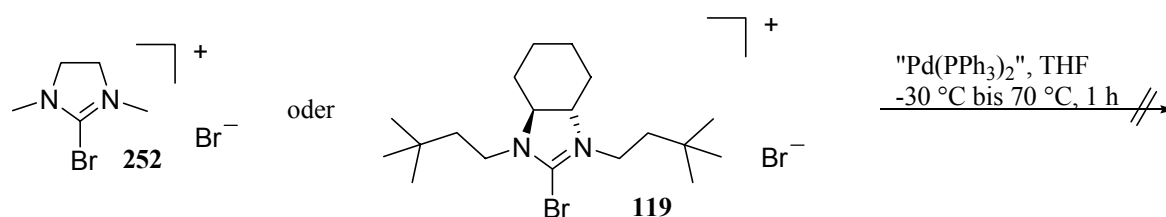


Schema 109: Oxidative Addition von $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2$ an **61** und **64** ausgehend von $(\text{tmeda})\text{PdMe}_2$.

Bei Verwendung von 2-Chlor-1,3-dimethylimidazoliumchlorid (**61**) konnte lediglich in Toluol bei $70\text{ }^\circ\text{C}$ ein untrennbares Gemisch von 6 % des gewünschten NHC-Pd-Komplexes **66** neben 94 % reisoliertem Imidazoliumsalz **61** erhalten werden. In THF und Et_2O fand keine Reaktion statt, das Imidazoliumsalz **61** wurde unverändert wiedergewonnen (Schema 109).

Die oxidative Addition von $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2$ an 2-Chlor-1,3-dimethylimidazoliumhexafluorophosphat (**64**) zur Bildung von NHC-Pd-Komplex **66** verlief dagegen in THF bei $70\text{ }^\circ\text{C}$ mit 78 % Ausbeute (Schema 109). Wenn die Reaktion in Toluol bei $70\text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt wurde, bildete sich der NHC-Pd-Komplex in 21 % Ausbeute, in Et_2O entstanden nur Spuren des Komplexes **66**.

Außerdem wurden 2-Brom-1,3-dimethylimidazoliumbromid (**252**) und 2-Brom-1,3-bis(3,3-dimethylbutyl)-3a,4,5,6,7,7a-hexahydro-3H-benzimidazol-1-iumbromid (**119**) in dieser Reaktion eingesetzt (Schema 110). In beiden Fällen konnte kein NHC-Komplex isoliert werden.

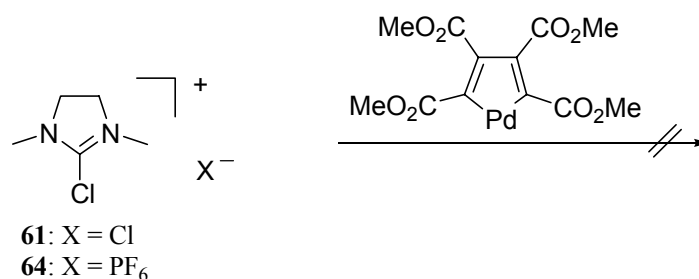


Schema 110: Versuchte oxidative Addition von $\text{Pd(PPh}_3)_2$ an Imidazoliniumbromid **252** und **119**.

9.2 Pd(II)-Vorläufer: 2,3,4,5-Tetrakis(methoxycarbonyl)palladacyclopentadien (TCPC)

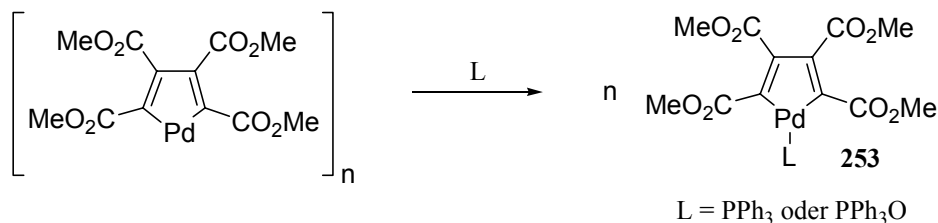
Als nächstes sollte untersucht werden, ob es möglich ist, durch oxidative Addition eines Pd(II)-Vorläufers an Imidazoliniumsalze NHC-Pd(VI)-Komplexe herzustellen. Als Pd(II)-Quelle wurde 2,3,4,5-Tetrakis(methoxycarbonyl)palladacyclopentadien (TCPC) ausgewählt, das von *Trost* für [2+2+2]-Cycloadditionen und die *Alder-En*-Reaktion verwendet wurde.^[230, 231] Dabei wird angenommen, daß während der Reaktion eine Pd(IV)-Spezies durchlaufen wird.

Versuche, TCPC an die Imidazoliniumsalze **61** und **64** in Methylenchlorid bei RT bzw. in Toluol bei 100 °C oxidativ zu binden, scheiterten (Schema 111). Es konnten nur die Ausgangsmaterialien nachgewiesen werden. Ursache ist wahrscheinlich die geringe Löslichkeit von TCPC in gängigen Solventien mit Ausnahme von Aceton. Auch bei versuchter oxidativer Addition von TCPC an **61** und **64** in Aceton bei RT bzw. unter Rückfluß konnten jedoch nur die Ausgangsmaterialien reisoliert werden.



Schema 111: Versuchte oxidative Addition von TCPC an Imidazoliniumsalz **61** und **64**.

Eine andere Möglichkeit, die Löslichkeit und damit die Aktivität von TCPC zu verbessern, besteht in der Zugabe von Triphenylphosphan oder Triphenylphosphanoxid, die das in polymerer Form vorliegende TCPC depolymerisieren (Schema 112).^[230, 231]



Schema 112: Depolymerisation von TCPC durch PPh_3 oder PPh_3O .^[230, 231]

Folglich wurden die oxidativen Additionen von TCPC an **61** und **64** nach Zugabe von PPh_3 bzw. PPh_3O durchgeführt. Bei 2-Chlor-1,3-dimethylimidazoliniumchlorid (**61**) wurde in Methylenchlorid bei RT gearbeitet, bei dem entsprechenden Hexafluorophosphat **64** in Toluol bei 100 °C und im geschlossenen Gefäß bei 160 °C. Jedoch konnten in allen Fällen lediglich das Imidazoliniumsalz und der Komplex **253** nachgewiesen werden.

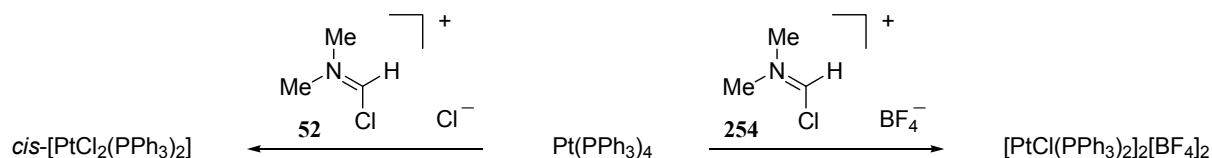
9.3 Fazit

Zusammenfassend kann man festhalten, daß die oxidative Addition von anderen Pd-Vorläufern als $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ an Imidazoliniumsalze erschwert ist. Es wurden verschiedene Pd(0)- und ein Pd(II)-Vorläufer eingesetzt, jedoch ohne Erfolg. Bei Verwendung von dem aus $(\text{tmeda})\text{PdMe}_2$ erhaltenen $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2$ konnte 2-Chlor-1,3-dimethylimidazoliniumhexafluorophosphat (**64**) in guten Ausbeuten zu dem NHC-Pd-Komplex **66** umgesetzt werden.

10 Oxidative Addition von anderen Metall-Vorläufern

10.1 Verschiedene Metall-Vorläufer

Es stellte sich nun die Frage, ob es möglich ist, die Imidazolinumsalze an geeignete Komplexe anderer Metalle zu addieren. Als Testsubstrate wurden kommerziell erhältliches Chlor-dipiperidinocarbeniumhexafluorophosphat (**147**), 2-Chlor-1,3-dimethylimidazoliniumchlorid (**61**) und das entsprechende Hexafluorophosphat **64** verwendet. Als Metall-Vorläufer dienten $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$, $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_4$, $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$, $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$, $\text{CpRh}(\eta\text{-C}_2\text{H}_4)_2$, $\text{CpCo}(\eta\text{-C}_2\text{H}_4)_2$ und $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$. Allerdings konnte in keinem Fall trotz eingehender Variation der Reaktionsbedingungen ein definierter Komplex isoliert werden. Entweder wurde das Salz unverändert wiedergewonnen oder es entstanden komplexe, nicht trennbare Produktgemische. Bei der Reaktion von 2-Chlor-1,3-dimethylimidazoliniumchlorid (**61**) mit $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ entstand *cis*- $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$. Eine ähnliche Beobachtung wurde von Lappert bei dem Versuch der oxidativen Addition von $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ an Vilsmeier-Salz **52** gemacht. Es bildete sich ausschließlich *cis*- $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$.^[118, 119] Bei Verwendung von Dimethyl(chlormethylen)ammoniumtetrafluoroborat (**254**) und $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ findet ebenfalls keine oxidative Addition statt, sondern es wird der Komplex $[\text{PtCl}(\text{PPh}_3)_2]_2[\text{BF}_4]_2$ erhalten (Schema 113).



Schema 113: Versuchte oxidative Addition des Vilsmeier-Salzes **52** und Dimethyl(chlormethylen)ammoniumtetrafluoroborat (**254**) an $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ nach Lappert.^[118, 119]

10.2 Bis-(1,5-cyclooctadien)nickel(0)

Außerdem wurde versucht 2-Chlor-1,3-dimethylimidazoliniumchlorid (**61**) mit $\text{Ni}(\text{cod})_2$ in Toluol oder THF bei RT umzusetzen, wobei jedoch komplexe Gemische entstanden. Durch Kristallisationsversuche gelang es blaue Kristalle abzutrennen, deren Kristallstruktur die Bildung des Salzes **255** zeigte (Abb. 22).^[232]

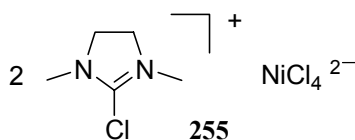
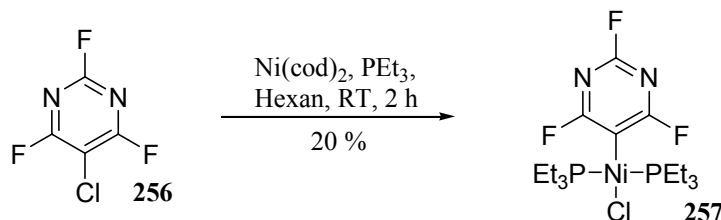


Abb 22: Nickel-Salz **255**.

Wurde die Reaktion von 2-Chlor-1,3-dimethylimidazoliumhexafluorophosphat (**64**) oder acyclischem Chlor-dipiperidinocarbeniumhexafluorophosphat (**147**) mit $\text{Ni}(\text{cod})_2$ in Toluol oder THF durchgeführt, trat bereits bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ Zersetzung ein. Ursachen könnte zum einen die Empfindlichkeit von $\text{Ni}(\text{cod})_2$, zum anderen die Instabilität des möglichen Ni-NHC-Komplexes sein.

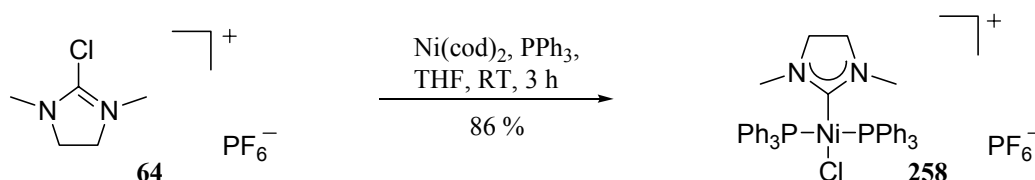
Somit sollte als nächstes die Stabilität der Ni-cod-Komplexe durch Ligandenaustausch verbessert werden, ohne dadurch die Reaktivität zu verringern.

Braun berichtete 2002 über die erfolgreiche oxidative Addition von $\text{Ni}(\text{cod})_2$ an 5-Chlor-2,4,6-trifluorpyrimidin (**256**) in Gegenwart von Triethylphosphan (Schema 114).^[233]



Schema 114: Oxidative Addition von $\text{Ni}(\text{cod})_2$ an 5-Chlor-2,4,6-trifluorpyrimidin (**256**).^[233]

Die Umsetzung von 2-Chlor-1,3-dimethylimidazoliumhexafluorophosphat (**64**) mit $\text{Ni}(\text{cod})_2$ in Gegenwart von 2 Äquivalenten PPh_3 in Pentan lieferte ein Gemisch des gewünschten Komplexes **258** und nicht umgesetztes Imidazoliumphosphat **64**. In Toluol wurde ebenfalls ein Gemisch von **258** und **64** erhalten. Bei Verwendung von THF als Lösungsmittel konnte hingegen nach 3 h bei RT der reine Ni-NHC-Komplex **258** in 86 % Ausbeute isoliert werden (Schema 115).



Schema 115: Oxidative Addition von $\text{Ni}(\text{cod})_2$ an 2-Chlor-1,3-dimethylimidazolium-hexafluorophosphat (**64**).

Kristalle für eine Kristallstrukturanalyse wurden durch vorsichtiges Überschieben einer Lösung des Komplexes **258** in Methylenchlorid mit Pentan erhalten (Abb. 23).

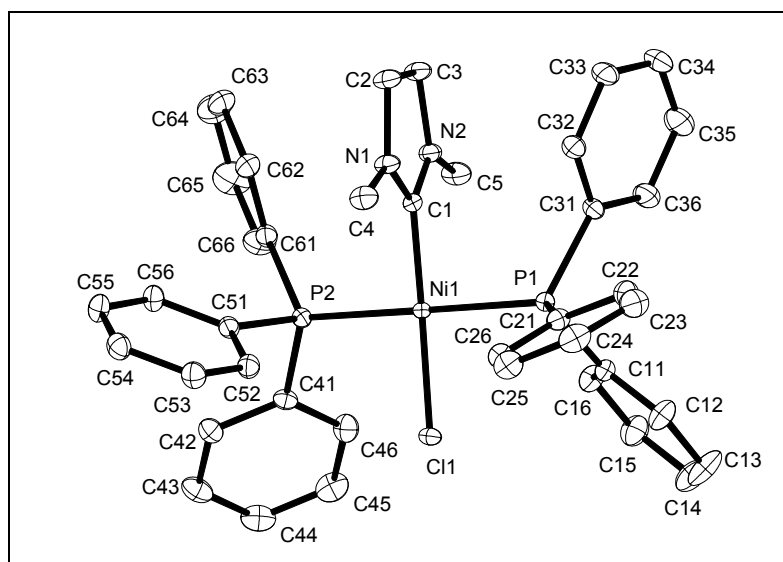


Abb. 23: Kristallstruktur des NHC-Ni-Komplexes **258**.

Die Kristallstruktur von Komplex **258** zeigt eine quadratisch-planare Koordination um das Ni-Atom. Der Winkel zwischen der $\text{N1-C}_{\text{Carben}}\text{-N2}$ -Ebene und der Koordinationsebene des Nickels ($\text{NiC}_{\text{Carben}}\text{ClP}_2$) beträgt 87.93° . Die Länge der $\text{Ni-C}_{\text{Carben}}$ -Bindung ist mit $1.8650(17)$ Å mit den $\text{Ni-C}_{\text{Carben}}$ -Abständen vergleichbar, die man in literaturbekannten Ni-Komplexen mit gesättigten NHC-Liganden findet ($1.863\text{--}1.876$ Å).^[234, 235] Die $\text{N1-C}_{\text{Carben}}$ ($1.341(2)$ Å) bzw. $\text{N2-C}_{\text{Carben}}$ -Bindungslänge ($1.327(2)$ Å) sind etwas kürzer als die anderer, gesättigter Ni-NHC-Komplexe ($1.345\text{--}1.371$ Å). Auffällig ist, daß die $\text{N1-C}_{\text{Carben}}$ -Bindung länger als die $\text{N2-C}_{\text{Carben}}$ -Bindung ist ($\Delta = 0.014$ Å). Der Winkel $\text{N1-C}_{\text{Carben}}\text{-N2}$ ($109.90(16)^\circ$) ist etwas aufgeweiteter als der bereits veröffentlichter, gesättigter Ni-NHC-Komplexe. Er liegt aber in der Größenordnung der Winkel, die für gesättigte NHC-Komplexe anderer Metalle gemessen

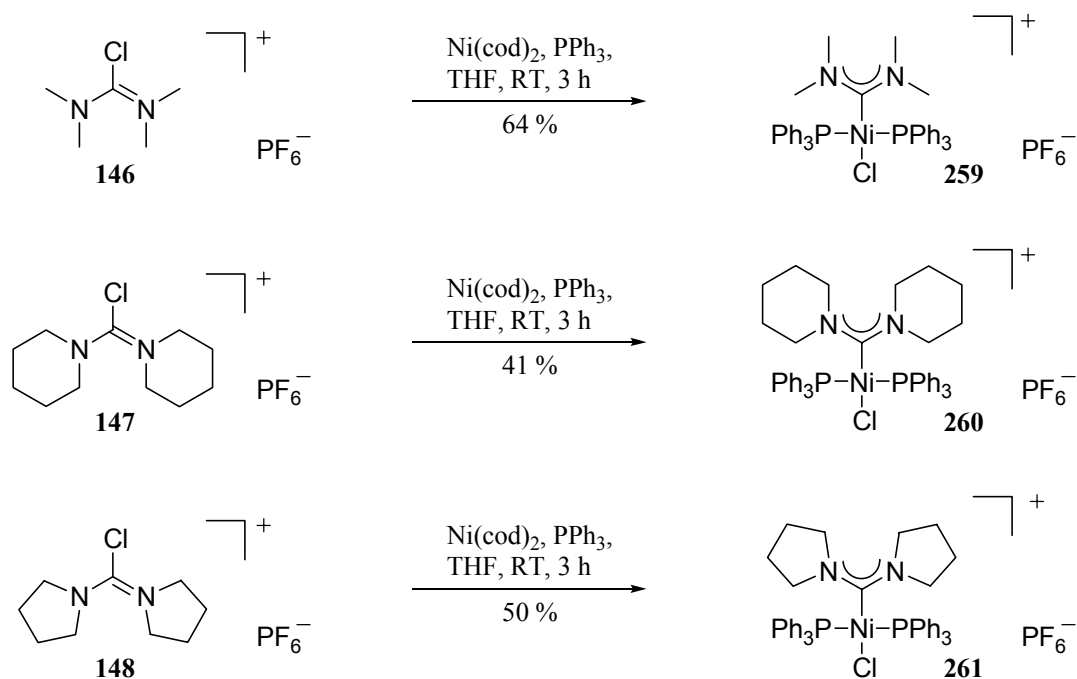
worden sind (Pd: 108.4-109.4°).^[131, 132] Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 21 zusammengefaßt.

Bindungslängen [Å]		Bindungswinkel [°]	
Ni1-C1	1.8650(17)	C1-Ni1-P1	90.07(6)
Ni1-P1	2.2333(6)	C1- Ni1-P2	89.73(6)
Ni1-P2	2.2417(6)	P1- Ni1-P2	175.05(2)
Ni1-Cl1	2.1863(5)	C1- Ni1-Cl1	172.02(6)
C1-N1	1.341(2)	P1- Ni1-Cl1	88.55(2)
C1-N2	1.327(2)	P2- Ni1-Cl1	92.33(2)
N1-C2	1.477(3)	N1-C1-N2	109.90(16)
N2-C3	1.472(3)	C1-N1-C2	112.01(16)
C2-C3	1.538(3)	C1-N2-C3	112.80(16)
		N1-C2-C3	102.74(16)
		N2-C3-C2	102.55(16)

Tabelle 21: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für Komplex **258**.

Die ¹³C-NMR-Verschiebung des Carben-Kohlenstoffatoms in Komplex **258** ($\delta_{\text{C}} = 197.1$ ppm) liegt bei tieferem Feld als die bekannter, gesättigter Ni-NHC-Komplexe ($\delta_{\text{C}} = 184.9$ -187.0 ppm).^[234, 235] Im ³¹P-NMR ergibt sich ein Singulett bei $\delta_{\text{P}} = 21.6$ ppm und ein Heptett bei $\delta_{\text{P}} = -143.9$ ppm ($J(P,F)=710.6$ Hz).

Die optimierten Reaktionsbedingungen konnten auch auf die Synthese der acyclischen Ni-Diaminocarben-Komplexe **259**, **260** und **261** übertragen werden (Schema 116).



Schema 116: Synthese von acyclischen Ni-Diaminocarbon-Komplexen durch oxidative Addition.

Geeignete Kristalle für eine Kristallstrukturanalyse bildeten sich bei der langsamen Diffusion von Pentan in eine Lösung des Komplexes **259** bzw. **261** in Methylenchlorid (Abb. 24 und 25).

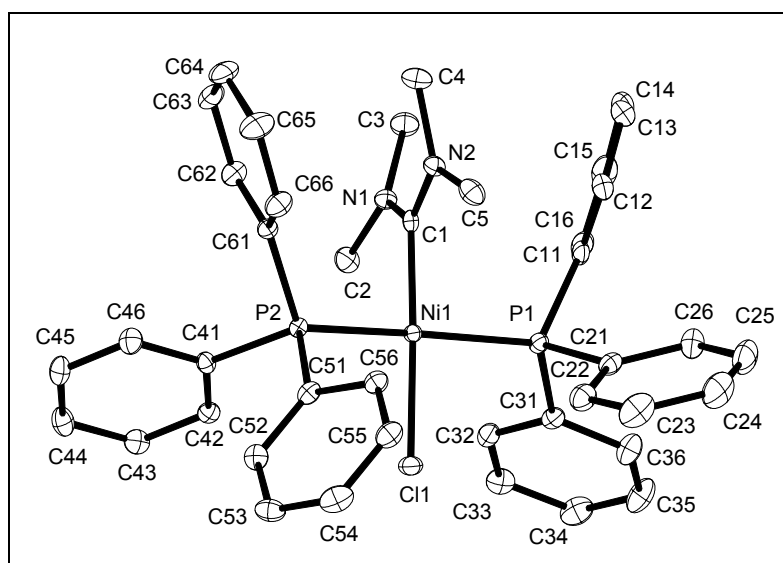


Abb. 24: Kristallstruktur des acyclischen Diaminocarbon-Ni-Komplexes **259**.

Anhand der Kristallstruktur von Komplex **259** lässt sich eine quadratisch-planare Koordination des Ni-Zentrums erkennen. Die N1-C_{Carben}-N2-Ebene liegt um 81.81° verdreht zu der Koordinationsebene des Nickels (NiC_{Carben}ClP₂). Dieser acyclische Ni-Diaminocarben-Komplex **259** unterscheidet sich von seinen cyclischen Analoga. So ist der N1-C_{Carben}-N2-Winkel deutlich größer (121.3(3)°) als bei den gesättigten NHC-Ni-Komplexen (107.1-107.8°).^[234, 235] Außerdem ist die Ni-C_{Carben}-Bindung länger (1.894(5) Å) als die der cyclischen NHC-Ni-Komplexe (1.863-1.876 Å). Im Gegensatz dazu sind die Bindungslängen C_{Carben}-N1 (1.344(4) Å) und C_{Carben}-N2 (1.341(4) Å) mit denen der cyclischen Analoga vergleichbar (1.345-1.371 Å). Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 22 zusammengefasst.

Bindungslängen [Å]		Bindungswinkel [°]	
Ni1-C1	1.894(5)	C1-Ni1-P1	90.95(8)
Ni1-P1	2.2410(8)	C1-Ni1-P2	92.83(9)
Ni1-P2	2.2390(8)	P1-Ni1-P2	168.80(3)
Ni1-Cl1	2.1936(8)	C1-Ni1-Cl1	172.57(9)
C1-N1	1.344(4)	P1-Ni1-Cl1	88.33(3)
C1-N2	1.341(4)	P2-Ni1-Cl1	89.26(3)
N1-C2	1.470(4)	N1-C1-N2	121.3(3)
N1-C3	1.470(4)		
N2-C4	1.472(4)		
N2-C5	1.459(4)		

Tabelle 22: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für Komplex **259**.

Die ¹³C-NMR-Verschiebung des Carben-Kohlenstoffatoms von Komplex **259** ($\delta_C = 199.9$ ppm) ist tieffeldverschoben gegenüber denen der cyclischen Analoga ($\delta_C = 184.9$ -187.0 MHz).^[234, 235] Im ³¹P-NMR sind zwei Signale zu sehen: ein Singulett bei $\delta_P = 20.0$ ppm und ein Heptett bei $\delta_P = -143.9$ ppm ($J(P,F)=710.6$ Hz).

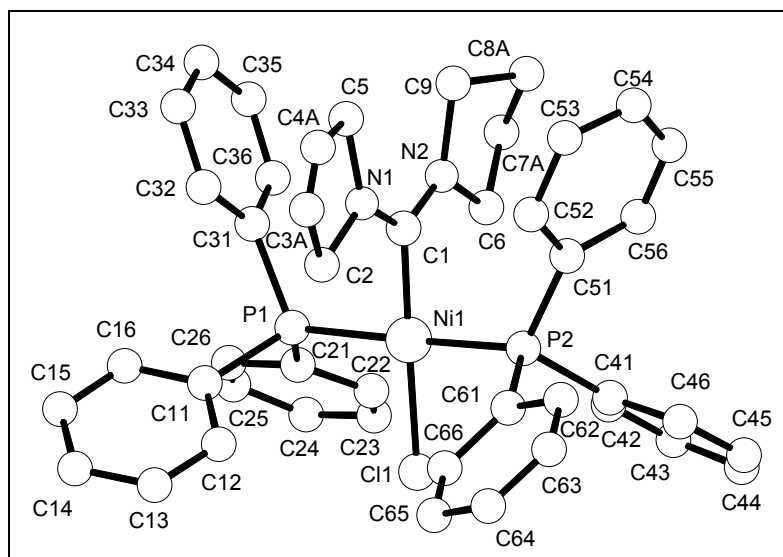


Abb. 25: Kristallstruktur des acyclischen Diaminocarben-Ni-Komplexes **261**.

Auch die Kristallstruktur von Komplex **261** zeigt eine quadratisch-planare Koordination um das Ni-Atom. Die Bindungslänge der Ni-C_{Carben}-Bindung (1.868(11) Å) liegt in der Größenordnung der cyclischen Analoga (1.863-1.876 Å).^[234, 235] Die Länge der N1-C_{Carben}-Bindung (1.297(15) Å) ist deutlich kürzer als die der N2-C_{Carben}-Bindung (1.369(15) Å) ($\Delta = 0.072$ Å). Der Winkel N1-C_{Carben}-N2 (122.9(10)°) ist etwas größer als bei dem acyclischen Ni-Diaminocarben-Komplex **259** (121.3(3)°). Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 23 aufgeführt.

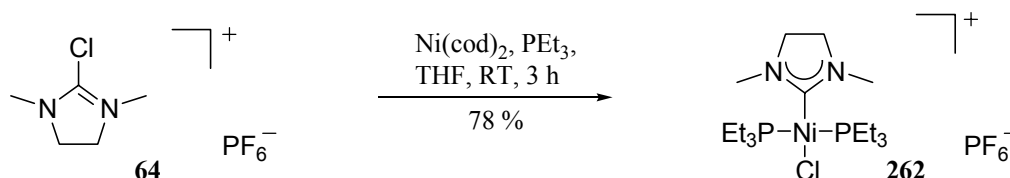
Bindungslängen [Å]		Bindungswinkel [°]	
Ni1-C1	1.868(11)	C1-Ni1-P1	89.8(3)
Ni1-P1	2.245(3)	C1-Ni1-P2	88.2(3)
Ni1-P2	2.251(3)	P1-Ni1-P2	177.47(13)
Ni1-Cl1	2.208(3)	C1-Ni1-Cl1	178.9(3)
C1-N1	1.297(15)	P1-Ni1-Cl1	91.32(11)
C1-N2	1.369(15)	P2-Ni1-Cl1	90.66(11)
		N1-C1-N2	122.9(10)

Tabelle 23: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für **261**.

Die chemischen Verschiebungen des Carben-Kohlenstoffatoms von Komplex **261** ($\delta_{\text{C}} = 191.5$ ppm) liegt bei höherem Feld wie die des acyclischen Ni-Diaminocarben-Komplexes **259** ($\delta_{\text{C}} = 199.9$ ppm) und die des cyclischen NHC-Ni-Komplexes **258**

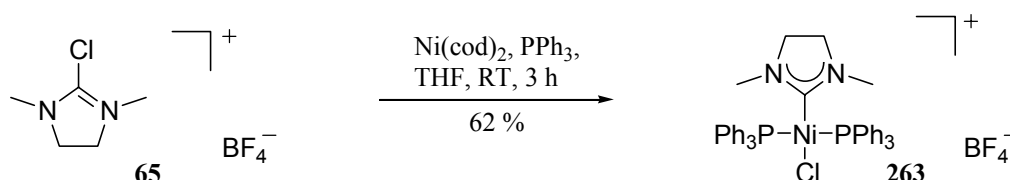
($\delta_C = 197.0$ ppm). Im ^{31}P -NMR sind ein Singulett bei $\delta_P = 18.6$ ppm und ein Heptett bei $\delta_P = -143.9$ ppm ($J(P,F) = 711.0$ Hz) sichtbar.

Mit Triethylphosphan statt Triphenylphosphan bildete sich der analoge Ni-NHC-Komplex **262** in 78 % Ausbeute (Schema 117). Es können also unterschiedliche Phosphane verwendet werden.



Schema 117: Synthese von Ni-NHC-Komplex **262** durch oxidative Addition.

Außerdem konnte $\text{Ni}(\text{cod})_2$ unter den entwickelten Bedingungen (THF, 3 h, RT) an 2-Chlor-1,3-dimethylimidazoliniumtetrafluorborat (**65**) oxidativ addieren, wobei der Ni-NHC-Komplex **263** in 62 % Ausbeute entstand (Schema 118). Es wird somit auch BF_4 als Gegenion toleriert.



Schema 118: Synthese von Ni-NHC-Komplex **263** durch oxidative Addition.

Die Kristallstruktur von Komplex **263** ist in Abb. 26 wiedergegeben. Dabei erfolgte die Kristallisation durch vorsichtiges Überschichten einer Lösung des Komplexes **263** in Methylenchlorid mit Pentan (Abb. 26).

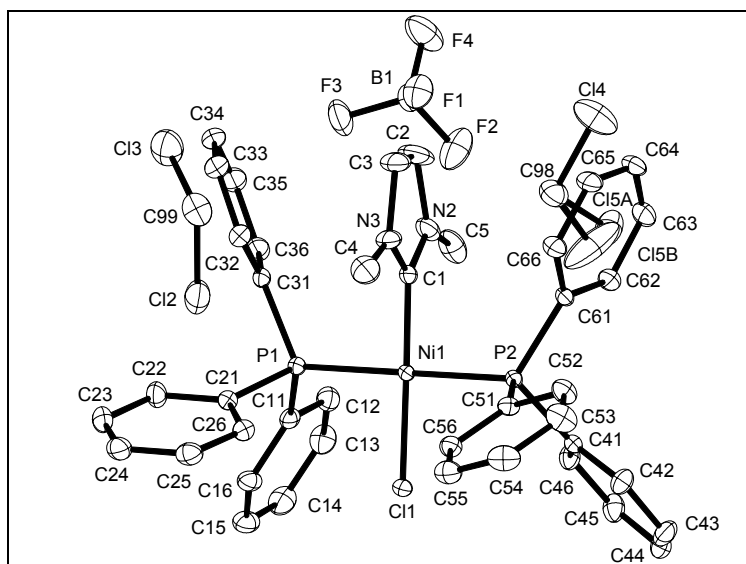


Abb. 26: Kristallstruktur des NHC-Ni-Komplexes **263**.

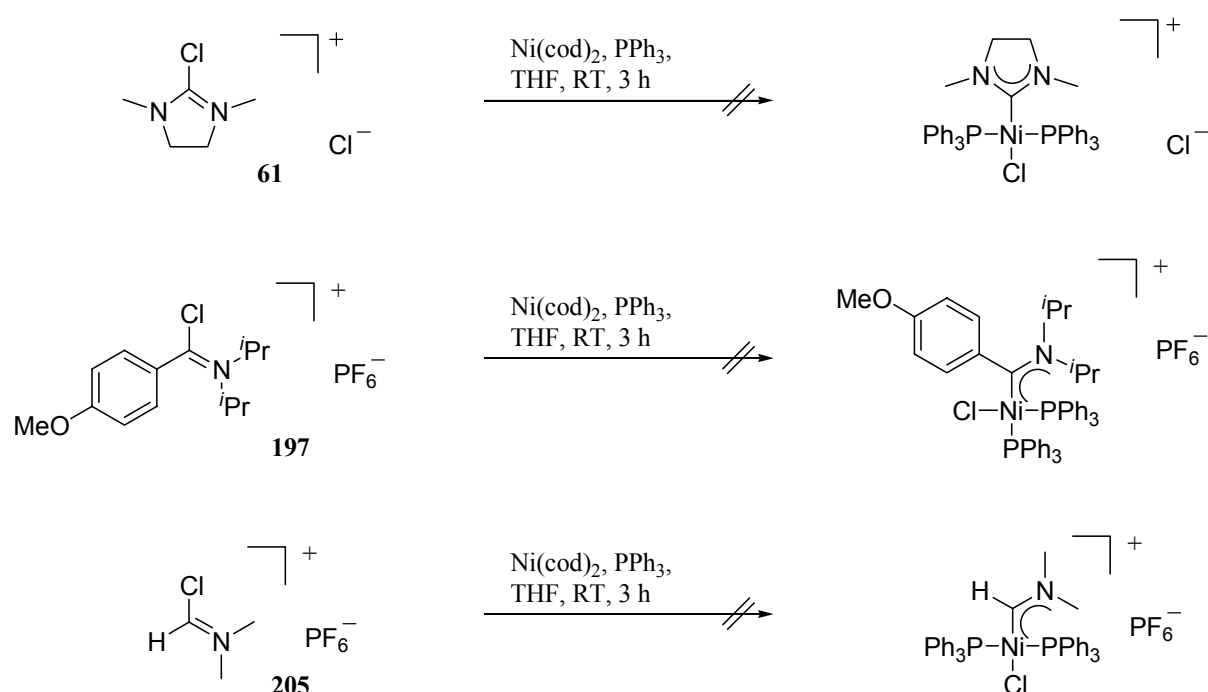
Anhand der Kristallstruktur von Komplex **263** lässt sich eine quadratisch-planare Koordination des Ni-Zentrums erkennen. Die N1-C_{Carben}-N2-Ebene liegt um 85.91° verdreht zu der Koordinationsebene des Nickels (NiC_{Carben}ClP₂). Die Bindungslängen und -winkel von Komplex **263** gleichen denen des entsprechenden NHC-Ni-PF₆-Komplexes **258**. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 24 zusammengefasst.

Bindungslängen [Å]		Bindungswinkel [°]	
Ni1-C1	1.8626(14)	C1-Ni1-P1	90.30(4)
Ni1-P1	2.2473(3)	C1- Ni1-P2	89.28(4)
Ni1-P2	2.2366(3)	P1- Ni1-P2	178.158(16)
Ni1-Cl1	2.1793(3)	C1- Ni1-Cl1	179.17(5)
C1-N2	1.3202(19)	P1- Ni1-Cl1	89.052(13)
C1-N3	1.339(2)	P2- Ni1-Cl1	91.344(13)
N2-C2	1.485(2)	N2-C1-N3	109.85(13)
N3-C3	1.470(2)	C1-N2-C2	110.83(15)
C2-C3	1.499(3)	C1-N3-C3	112.47(15)
		N2-C2-C3	104.05(13)
		N3-C3-C2	102.11(14)

Tabelle 24: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für Komplex **263**.

Die ^{13}C -NMR-Verschiebung des Carben-Kohlenstoffatoms von Komplex **263** ($\delta_{\text{C}} = 197.0$ ppm) entspricht der des analogen NHC-Ni- PF_6 -Komplexes **258** ($\delta_{\text{C}} = 197.1$ ppm). Im ^{31}P -NMR ergibt sich ein Singulett bei $\delta_{\text{P}} = 21.8$ ppm.

Die Reaktion von 2-Chlor-1,3-dimethylimidazoliniumchlorid (**61**) mit $\text{Ni}(\text{cod})_2$ in THF bei RT erwies sich als problematisch. So konnte kein reiner Ni-NHC-Komplex isoliert werden. Die oxidative Addition von $\text{Ni}(\text{cod})_2$ an *N*-[Chlor(4-methoxyphenyl)methylen]-*N*-isopropyl-2-propanaminiumchlorid (**197**) bzw. Dimethyl(chlormethylen)ammoniumhexafluorophosphat (**205**) schlug jeweils fehl (Schema 119).



Schema 119: Versuchte oxidative Addition von $\text{Ni}(\text{cod})_2$ an **61**, **197** und **205**.

10.3 Bis-(1,5-cyclooctadien)platin(0)

Die analoge Reaktion mit $\text{Pt}(\text{cod})_2$ war nicht erfolgreich. Es wurde in verschiedenen Lösungsmitteln (THF und Toluol) und bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen (RT bis Rückfluß) gearbeitet. In allen Fällen konnte *cis*- $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ nachgewiesen werden. Dies war auch bei der oxidativen Addition von $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ an 2-Chlor-1,3-dimethylimidazoliniumchlorid (**61**) und *Vilsmeier*-Salz **52** beobachtet worden (s. Abschnitt 3.10.1). Daneben entstanden je

nach gewählten Reaktionsbedingungen geringe Anteile an $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ sowie undefinierbare Verbindungen.

10.4 Fazit

Es wurden verschiedene Metall-Vorläufer in der oxidativen Addition von Imidazoliniumsalzen untersucht. Bei Verwendung von $\text{Ni}(\text{cod})_2$ konnten auf diese Weise NHC- sowie acyclische Carben-Komplexe hergestellt werden. Dabei wurden sowohl Hexafluorophosphat als auch Tetrafluoroborat als Gegenion toleriert, Chlorid dagegen nicht. Außerdem konnte der Phosphanligand variiert werden. Es hat sich somit gezeigt, daß die oxidative Addition eine nützliche Methode ist, um unterschiedliche Ni-Carben-Komplexe unter milden Reaktionsbedingungen darzustellen.

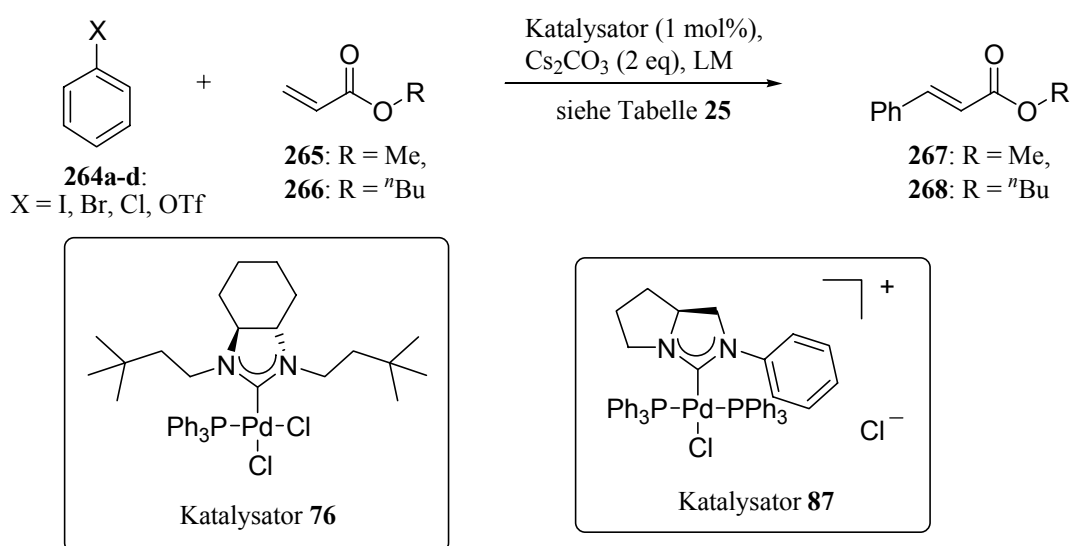
11 Studien zur katalytischen Aktivität der hergestellten Carben-Komplexe

Abschließend wurde die katalytische Aktivität der neuen Carben-Komplexe untersucht. In der Literatur sind verschiedene Anwendungen von Carben-Komplexen in der Katalyse bekannt (s. Abschnitt 1.4.3). Im Rahmen dieser Dissertation wurden die hergestellten Carben-Komplexe in folgenden Reaktionen eingesetzt: *Heck*-Reaktion, *Suzuki*-Reaktion, α -Arylierung, *Hartwig-Buchwald*-Reaktion und *Kumada*-Reaktion. Dabei sollte die katalytische Aktivität der unterschiedlichen Carben-Komplexe verglichen werden und mögliche Abhängigkeiten der Aktivität von bestimmten Strukturelementen (z.B. acyclische Carben-Komplexe versus NHC-Komplexe o.ä.) studiert werden.

11.1 Heck-Reaktion

11.1.1 Achirale Heck-Reaktion mit NHC-Pd-Katalysator 76 und 87

Zunächst wurden die NHC-Pd-Komplexen **76** und **87** in der *Heck*-Reaktion^[236-238] getestet (Schema 120, Tabelle 25).



Schema 120: *Heck*-Reaktion mit NHC-Pd-Komplex **76** und **87**.

	X	R	Katalysator	LM	Additiv	Zeit	Temperatur	isolierte Ausbeute
1	I	<i>n</i> Bu	76	DMF	—	1 d	120 °C	quantitativ
2	I	<i>n</i> Bu	87	DMF	—	1 d	120 °C	quantitativ
3	Br	Me	76	DMF	—	1 d	120 °C	18 %
4	Br	Me	87	DMF	—	1 d	120 °C	44 %
5	Br	Me	76	DMF	—	2 d	120 °C	16 %
6	Br	Me	87	DMF	—	2 d	120 °C	37 %
7	Br	Me	76	DMAc	—	1 d	120 °C	27 %
8	Br	Me	87	DMAc	—	1 d	120 °C	58 %
9	Br	Me	76	NMP	—	1 d	120 °C	48 %
10	Br	Me	87	NMP	—	1 d	120 °C	78 %
11	Br	<i>n</i> Bu	76	DMF	—	1 d	120 °C	59 %
12	Br	<i>n</i> Bu	87	DMF	—	1 d	120 °C	76 %
13	Br	<i>n</i> Bu	76	DMAc	—	1 d	120 °C	50 %
14	Br	<i>n</i> Bu	87	DMAc	—	1 d	120 °C	89 %
15	Br	<i>n</i> Bu	76	NMP	—	1 d	120 °C	51 %
16	Br	<i>n</i> Bu	87	NMP	—	1 d	120 °C	90 %

Tabelle 25: Optimierung der Bedingungen für die *Heck*-Reaktion mit NHC-Pd-Katalysator **80** und **91**.

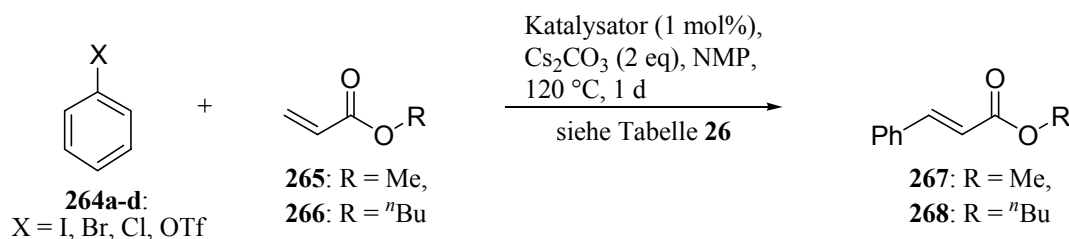
Die Katalysatoren **76** und **87** katalysierten die *Heck*-Reaktion von *n*-Butylacrylat und Iodbenzol in DMF bei 120 °C nach 1 d in quantitativen Ausbeuten (Eintrag 1, 2). Brombenzol wurde unter diesen Bedingungen mit *n*-Butylacrylat zu 59 % (Katalysator **76**, Eintrag 11) bzw. 76 % (Katalysator **87**, Eintrag 12) umgesetzt. Mit DMAc oder NMP als Lösungsmittel konnte die Ausbeute der *Heck*-Reaktion mit Katalysator **87** auf 89 % bzw. 90 % gesteigert werden (Eintrag 14, 16), während mit Katalysator **76** nur eine Ausbeute von 50 % (DMAc) bzw. 51 % (NMP) erreicht werden konnte (Eintrag 13, 15). Wenn Methylacrylat statt *n*-Butylacrylat eingesetzt wurde, verschlechterten sich die Ausbeuten bei beiden Katalysatoren (Eintrag 3-10) wahrscheinlich aufgrund der höheren Flüchtigkeit. Eine Verlängerung der Reaktionszeit führte zu keiner Verbesserung (Eintrag 5, 6). Die *Heck*-Reaktion von Chlorbenzol mit *n*-Butylacrylat oder Methylacrylat mit Katalysator **76** oder **87** erwies sich als problematisch. So konnte in den meisten Fällen kein Produkt nachgewiesen werden, vereinzelt entstanden Spuren des gewünschten Cinnamates. Es wurden verschiedene

Lösungsmittel (DMF, DMAc, NMP), Reaktionszeiten (2 h, 1 d) und Temperaturen (120 bis 140 °C) getestet. Der Zusatz von TBAB, welches laut Literatur einen positiven Effekt auf die Reaktionskinetik hat,^[239-244] führte ebenfalls zu keiner Verbesserung. Auch in Gegenwart von Ag_3PO_4 , welches das Reaktionsgleichgewicht durch Ausfällung von AgCl auf die Produktseite schieben sollte, konnte kein Produkt isoliert werden. Die *Heck*-Reaktion von aktivierten Chloraromaten, wie 4-Chloracetophenon oder 4-Chlorbenzoesäuremethylester, oder Phenyltriflat mit *n*-Butylacrylat oder Methylacrylat mit Katalysator **76** oder **87** schlug ebenfalls fehl.

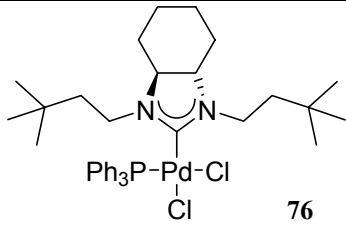
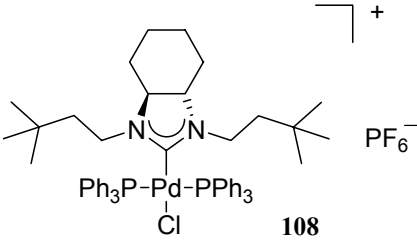
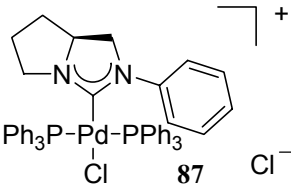
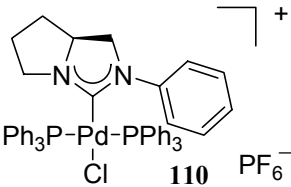
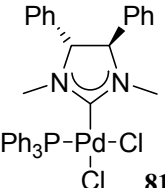
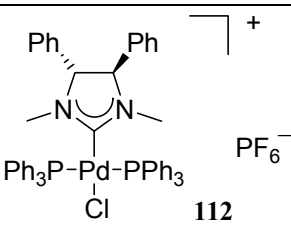
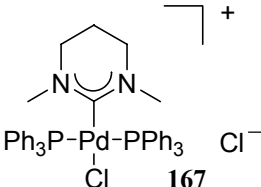
Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die Katalysatoren **76** und **87** die *Heck*-Reaktion von *n*-Butylacrylat oder Methylacrylat mit Iod- bzw. Brombenzol in guten Ausbeuten katalysierten. Dabei war die Ausbeute bei Verwendung von Katalysator **87** höher als bei Katalysator **76**. Die *Heck*-Reaktion mit Chlorbenzol oder Phenyltriflat war jedoch mit beiden Katalysatoren nicht möglich.

11.1.2 Achirale *Heck*-Reaktion mit den hergestellten Carben-Pd-Katalysatoren

Nach den umfassenden Optimierungsstudien zur *Heck*-Reaktion mit NHC-Pd-Katalysator **76** und **87** wurde die katalytische Aktivität der anderen Pd-Carben-Komplexe in der *Heck*-Reaktion von *n*-Butylacrylat bzw. Methylacrylat und Halogenbenzol studiert (Schema 121, Tabelle 26).



Schema 121: *Heck*-Reaktion mit den hergestellten Pd-Carben-Komplexen.

Eintrag	Katalysator	R	Ausbeute ^a		
			X = I	X = Br	X = Cl
1	 76	ⁿ Bu	quantitativ	51 %	0 %
2	 108	ⁿ Bu Me	97 %	59 %	17 %
3	 87	ⁿ Bu	quantitativ	90 %	0 %
4	 110	ⁿ Bu	quantitativ	81 %	Spur
5	 81	Me	98 %	98 %	Spur
6	 112	Me	96 %	79 %	29 %
7	 167	Me	87 %	72 %	28 %

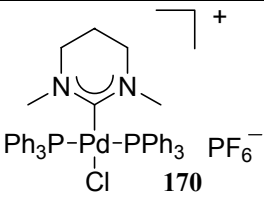
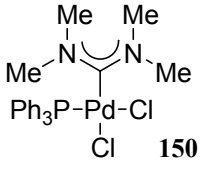
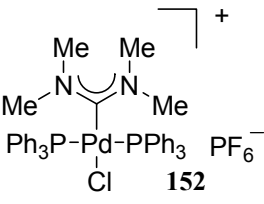
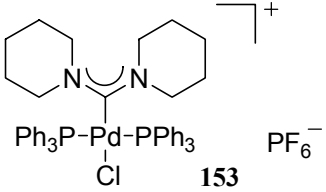
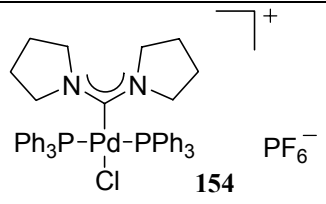
8	 $\text{Ph}_3\text{P}-\text{Pd}-\text{PPh}_3$ Cl 170 PF_6^-	<i>n</i> Bu	91 %	88 %	3 %
9	 $\text{Ph}_3\text{P}-\text{Pd}-\text{Cl}$ Cl 150	Me	82 %	56 %	30 %
10	 $\text{Ph}_3\text{P}-\text{Pd}-\text{PPh}_3$ Cl 152 PF_6^-	Me	80 %	75 %	20 %
11	 $\text{Ph}_3\text{P}-\text{Pd}-\text{PPh}_3$ Cl 153 PF_6^-	<i>n</i> Bu	92 %	77 %	Spur
12	 $\text{Ph}_3\text{P}-\text{Pd}-\text{PPh}_3$ Cl 154 PF_6^-	Me	95 %	91 %	18 %

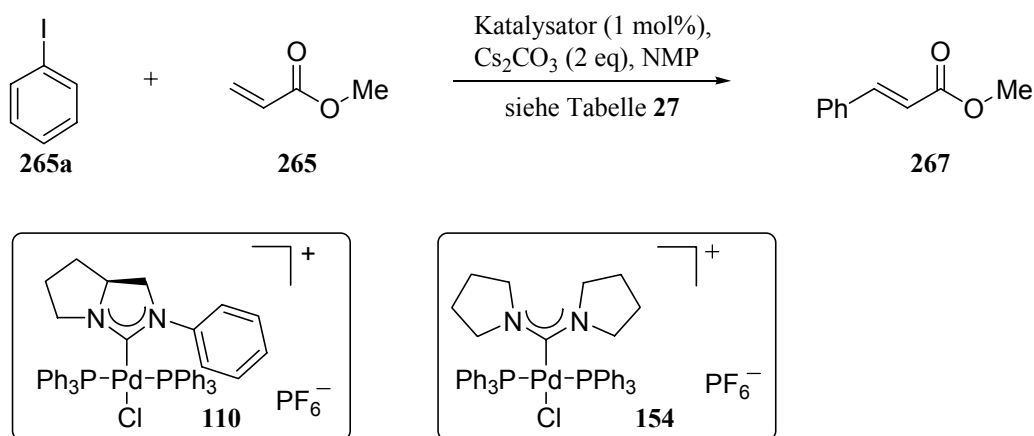
Tabelle 26: Heck-Reaktion mit den hergestellten Pd-Carben-Komplexen. a = GC-Umsatz

Mit allen Katalysatoren wurde Iodbenzol in sehr guten Ausbeuten mit *n*-Butylacrylat bzw. Methylacrylat gekuppelt. Brombenzol ließ sich ebenfalls in guten bis sehr guten Ausbeuten, mit dem entsprechenden Acrylat umsetzen. Allerdings lagen die Ausbeuten etwas niedriger als bei Einsatz von Iodbenzol. Die Heck-Reaktion von Chlorbenzol mit *n*-Butylacrylat bzw. Methylacrylat erwies sich wieder als problematisch. Die Ausbeuten lagen nur zwischen 0 % und 30 %. Dabei wurden die besten Ausbeuten mit dem acyclischen Pd-Komplex **150** erzielt (Eintrag 9). Aufgrund der Schwankungen in den Ausbeuten ist es jedoch nicht möglich eine allgemeingültige Aussage zu machen, ob die neutralen oder die kationischen Komplexe bzw. die Hexafluorophosphatkomplexe oder die Chloridkomplexe die besseren Katalysatoren darstellen. Ebenso wenig kann generell festgehalten werden, ob bestimmte Strukturen (z.B. acyclische Pd-Carben-Komplexe verglichen mit NHC-Pd-Komplexen o.ä.) einen positiven Einfluß auf die Ausbeute der Heck-Reaktion haben.

In der Literatur sind dagegen aktive NHC-Katalysatorsysteme für die *Heck*-Reaktion bekannt, die auch Chlorarene in guten Ausbeuten umsetzen können. Somit weisen die neuen NHC-Pd-Komplexe eine geringere Aktivität auf als die besten veröffentlichten Systeme.^[70, 245]

11.1.3 Temperaturabhängigkeit der achiralen *Heck*-Reaktion

Abschließend wurden kontrolliert, ob die *Heck*-Reaktion auch schon bei niedrigeren Temperaturen als 120 °C von den Carben-Pd-Komplexen katalysiert wird. Dazu wurden die Katalysatoren **110** und **154** ausgewählt, als Substrate dienten Iodobenzol und Methylacrylat (Schema 122, Tabelle 27).



Schema 122: Temperaturabhängigkeit der *Heck*-Reaktion mit Pd-Carben-Komplex **110** und **154**.

Eintrag	Katalysator	Temperatur	Zeit	GC-Umsatz
1	110	70 °C	1 h	0 %
2		90 °C	16 h	48 %
3		100 °C	16 h	67 %
4		120 °C	16 h	quantitativ
5	154	70 °C	1 h	0 %
6		90 °C	16 h	48 %
7		100 °C	16 h	50 %
8		120 °C	16 h	95 %

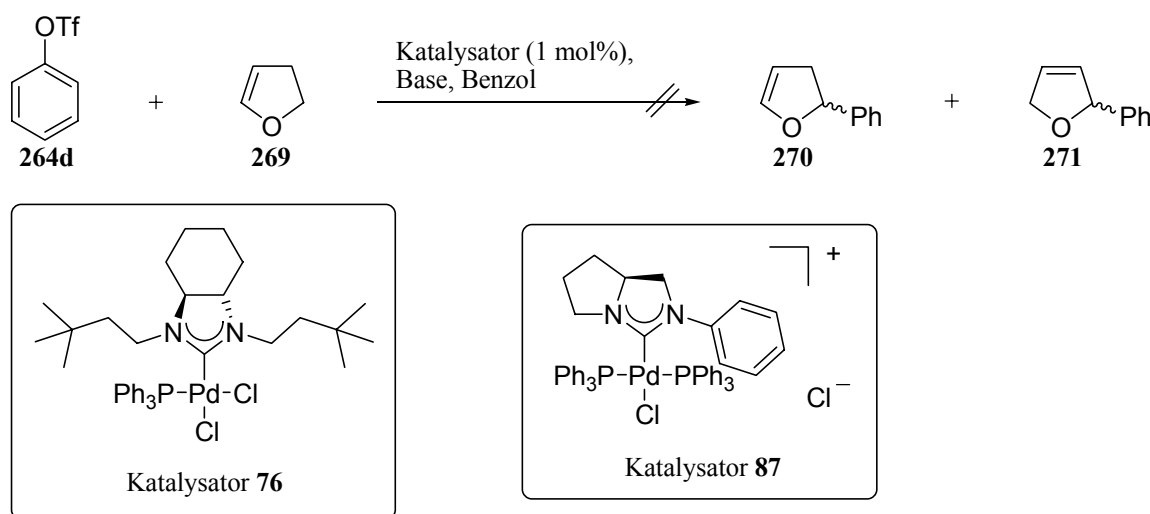
Tabelle 27: Temperaturabhängigkeit der *Heck*-Reaktion mit Pd-Carben-Komplex **110** und **154**.

Nach 16 h Rühren bei RT konnte sowohl mit Pd-Carben-Komplex **110** als auch mit **154** kein Kupplungsprodukt nachgewiesen werden. Daher wurde die Temperatur langsam erhöht; nach jeweils 1 h Reaktionszeit bei 50 °C und 70 °C konnte noch kein Cinnamat detektiert werden (Eintrag 1, 5). Erst nach 16 h bei 90 °C wurde das gewünschte Produkt in beiden Fällen zu 48 % erhalten (Eintrag 2, 6). Weitere 16 h bei 100 °C ergaben bei Komplex **110** eine Ausbeute von 67 %, bei Komplex **154** 50 % (Eintrag 3, 7). Bei 120 °C wurde Methylacrylat in Gegenwart von **110** quantitativ mit Iodbenzol umgesetzt, mit **154** in 95 % Ausbeute (Eintrag 4, 8).

Somit ist festzuhalten, daß die Reaktion bei 120 °C durchgeführt werden muß um gute Ausbeuten zu erhalten.

11.1.4 Asymmetrische Heck-Reaktion

Außerdem wurden die Katalysatoren **76** und **87** in der asymmetrischen Heck-Reaktion^[246] getestet (Schema 123).

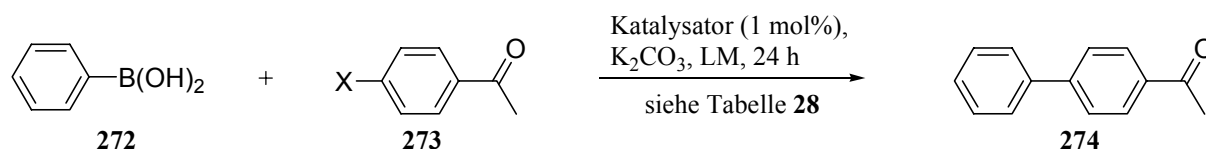


Schema 123: Versuchte chirale Heck-Reaktion mit NHC-Pd-Komplex **76** und **87**.

Die Reaktion von Phenyltriflat und 2,3-Dihydrofuran konnte weder von Komplex **76** noch von Komplex **87** katalysiert werden. Vereinzelt konnte eine Spur des Produktes nachgewiesen werden. Der Einsatz von verschiedenen Basen oder unterschiedlichen Reaktionstemperaturen führte zu keiner Verbesserung. Dies steht im Einklang mit dem Befund, daß auch die Heck-Reaktion von Phenyltriflat und *n*-Butylacrylat oder Methylacrylat mit Katalysator **76** oder **87** fehlschlagen (s. Abschnitt 11.1.1).

11.2 Suzuki-Reaktion

Außerdem wurde die katalytische Aktivität der neuen Pd-Carben-Komplexe in der *Suzuki-Reaktion*^[247, 248] studiert (Schema 124, Tabelle 28).



Schema 124: *Suzuki-Reaktion* mit den hergestellten Pd-Carben-Komplexen.

Eintrag	Katalysator	LM	Ausbeute		
			X = I	X = Br	X = Cl
1	 76	THF Toluol		80 % 93 %	0 % 24 %
2	 87 Cl^-	THF Toluol		82 % 89 %	0 % 88 %
3	 198	THF Toluol	68 %	55 %	0 % 26 %
4	 203	THF Toluol	80 %	78 %	0 % 12 %
5	 237	THF Toluol	83 %	81 %	0 % 32 %

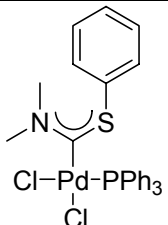
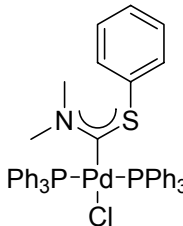
6	 Cl-Pd-PPh_3 242	THF Toluol	82 %	78 %	0 % 81 %
7	 $\text{Ph}_3\text{P-Pd-PPh}_3$ 243	THF	72 %	69 %	2 %

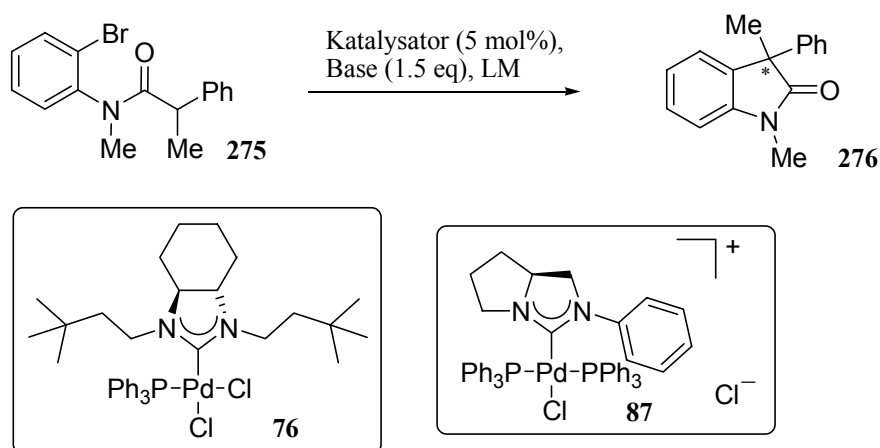
Tabelle 28: *Suzuki*-Reaktion mit den hergestellten Pd-Carben-Komplexen. Eintrag 1&2: isolierte Ausbeute, Eintrag 3-7: GC-Umsatz. THF: Rückfluß, Toluol: 120 °C.

Die neuen Pd-Carben-Komplexe zeigten katalytische Aktivität in der *Suzuki*-Reaktion. 4-Iodacetophenon und 4-Bromacetophenon konnten in guten bis sehr guten Ausbeuten mit Phenylboronsäure in THF unter Rückfluß umgesetzt werden. Bei Verwendung von Toluol als Lösungsmittel bei 120 °C wurden bessere Ausbeuten als in THF erreicht (Eintrag 1, 2). Die *Suzuki*-Reaktion von 4-Chloracetophenon und Phenylboronsäure lief in THF unter Rückfluß nicht ab. In Toluol bei 120 °C wurde das Kupplungsprodukt dagegen in Ausbeuten von 12 % bis 88 % erhalten. Dabei wurden die besten Ausbeuten mit dem NHC-Pd-Katalysator **87** (Eintrag 2) und dem Aminothiophenoxycarben-Pd-Komplex **242** (Eintrag 6) erzielt. Mit den anderen Pd-Carben-Komplexen waren nur mäßige Ausbeuten möglich (12 % bis 32 %). Hier kann ebenfalls keine allgemeingültige Aussage gemacht werden, durch welches Strukturelement in den Carben-Liganden die Ausbeute der *Suzuki*-Reaktion positiv beeinflusst wird.

Verglichen mit den in letzter Zeit für die *Suzuki*-Reaktion entwickelten NHC-Katalysatorsystemen, die auch Chlorarene unter milden Reaktionsbedingungen (RT) umsetzen,^[99-102] zeigen die hier vorgestellten Pd-Carben-Komplexe eine geringere Aktivität.

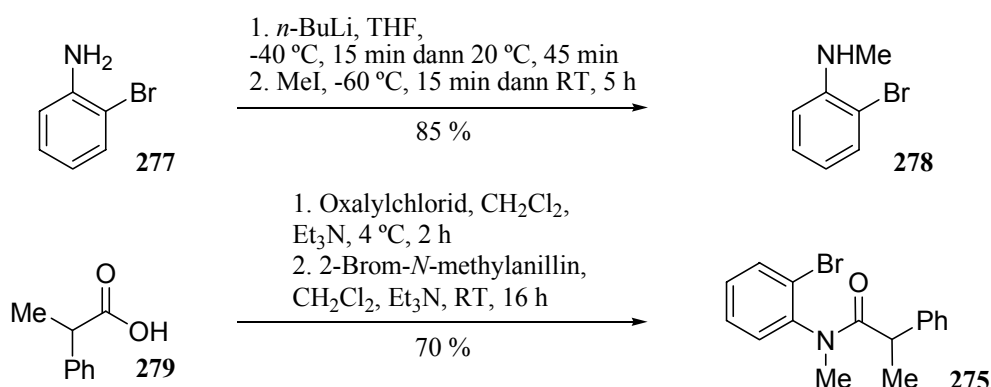
11.3 α -Arylierung von Amiden

Als nächstes wurde untersucht, ob die chiralen NHC-Pd-Komplexe **76** und **87** die α -Arylierung von Amiden^[114] katalysieren (Schema 125).



Schema 125: α -Arylierung mit Katalysator **76** bzw. **87**.

Das benötigte Substrat **275** konnte in zwei Stufen gemäß der Literaturvorschrift aus 2-Brom-*N*-methylanilin **278** und 2-Phenylpropansäure **279** hergestellt werden (Schema 126).^[114]



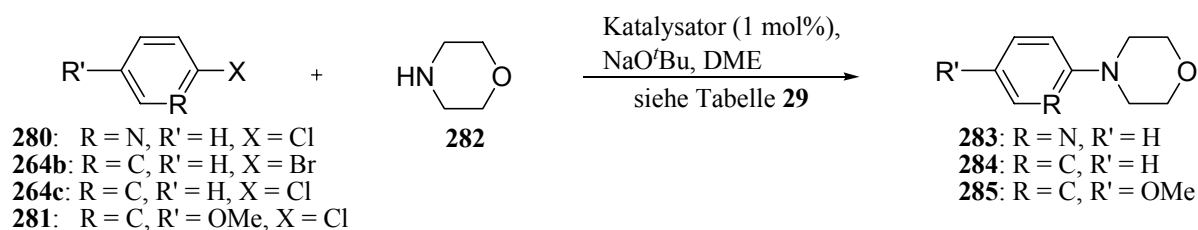
Schema 126: Darstellung von *N*-(2-Bromphenyl)-*N*-methyl-2-phenylpropanamid **275**.^[114]

Es wurden verschiedene Lösungsmittel, Reaktionstemperaturen und unterschiedliche Basen bei der α -Arylierung von *N*-(2-Bromphenyl)-*N*-methyl-2-phenylpropanamid **275** mit NHC-Pd-Katalysator **76** und **87** verwendet. Mit **76** konnten die besten Ausbeuten (92 %) in THF mit NaO^tBu bei 75 °C und 24 h Reaktionszeit erzielt werden, mit LiO^tBu in THF und NaO^tBu in DME bei 75 °C wurden nach 24 h gute Ausbeuten (74 % bzw. 70 %) erreicht. Bei Einsatz von **87** als Katalysator bildete sich das gewünschte Produkt in THF mit LiO^tBu als Base bei 75 °C nach 24 h in 92 % Ausbeute. In THF mit KO^tBu sowie in *m*-Xylol mit NaO^tBu ergaben sich bei 75 °C nach 24 h mit **87** gute Ausbeuten (81 % bzw. 65 %). In keinem der durchgeführten Fälle konnte ein brauchbarer Enantiomerenüberschuß festgestellt werden.

Im Gegensatz dazu konnten mit bereits veröffentlichten NHC-Katalysatorsystemen mit diesem Substrat Enantiomerenüberschüsse bis zu 57 % erzielt werden.^[114, 249]

11.4 Hartwig-Buchwald-Reaktion

Die unterschiedlichen Pd-Carben-Komplexe zeigten katalytische Aktivität in der *Hartwig-Buchwald*-Reaktion (Schema 127, Tabelle 29).^[112, 250] Als Testsubstrate dienten Morphinol **282** und die Arylhalogenide **264b,c**, **280** und **281**.



Schema 127: Hartwig-Buchwald-Reaktion mit den hergestellten Pd-Carben-Komplexen.

Eintrag	Katalysator	R	R'	X	Bedingungen	GC-Umsatz
1	 66	N	H	Cl	RT, 5 h	quantitativ
2	66	C	H	Br	RT, 8 h RT, 16 h 70 °C, 5 h	35 % 49 % 84 %
3	 152	N	H	Cl	RT, 5 h	quantitativ
4	152	C	H	Br	RT, 5 h RT, 16 h 70 °C, 5 h 70 °C, 16 h	6 % 35 % 64 % 89 %
5	 198	N	H	Cl	RT, 5 h	quantitativ
6	198	C	H	Br	RT, 8 h RT, 16 h 70 °C, 5 h	29 % 51 % 73 %

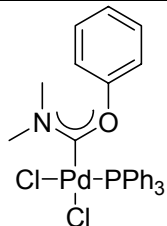
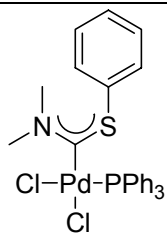
7	 237	N	H	Cl	RT, 5 h	quantitativ
8	237	C	H	Br	RT, 8 h RT, 16 h 70 °C, 5 h	43 % 53 % 82 %
9	 242	N	H	Cl	RT, 5 h 70 °C, 5 h	47 % quantitativ
10	242	C	H	Br	RT, 16 h 70 °C, 5 h 70 °C, 16 h	0 % 68 % 92 %

Tabelle 29: Hartwig-Buchwald-Reaktion mit den hergestellten Pd-Carben-Komplexen.

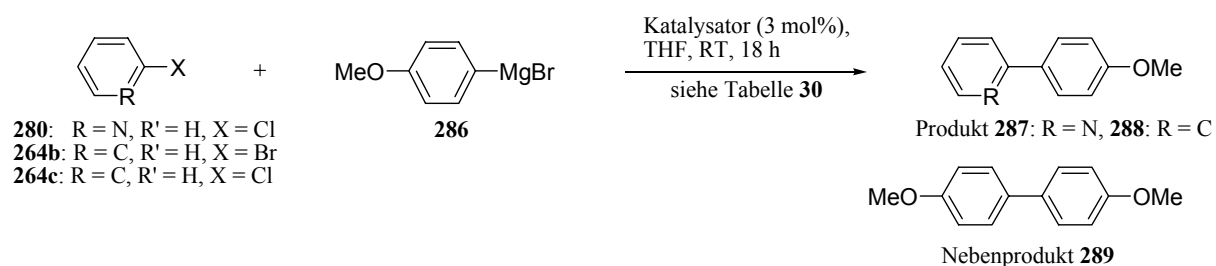
Die Hartwig-Buchwald-Reaktion des aktivierten Arylchlorides 2-Chlorpyridin mit Morpholin wurde von den verschiedenen Carben-Pd-Komplexe nach 5 h bei RT in quantitativen Ausbeuten katalysiert (Eintrag 1, 3, 5, 7). Lediglich bei Verwendung des Aminothiophenoxycarben-Pd-Komplex **242** mußte auf 70 °C erhitzt werden, um vollständigen Umsatz zu erreichen (Eintrag 9). Bei Einsatz von Brombenzol war bei allen Carben-Pd-Komplexen Erhitzen auf 70 °C erforderlich, um gute bis sehr gute Ausbeuten zu erzielen (Eintrag 2, 4, 6, 8, 10). Die besten Ausbeuten wurden dabei mit dem Aminothiophenoxycarben-Pd-Komplex **242** und dem acyclischen Pd-Carben-Komplex **152** erreicht (Eintrag 10, 4). Versuche, Chlorbenzol oder deaktivierte Substrate wie 1-Chlor-4-methoxybenzol mit Morpholin umzusetzen, schlugen fehl. Es konnte in keinem Fall das gewünschte Kupplungsprodukt nachgewiesen werden.

In der Literatur sind dagegen auch NHC-Katalysatorsysteme bekannt, die erfolgreich in der Hartwig-Buchwald-Reaktion von deaktivierten Chlorarenen eingesetzt werden.^[112]

11.5 Kumada-Reaktion

11.5.1 Kumada-Reaktion mit Arylhalogeniden

Die Ni-Carben-Komplexe und die entsprechenden Pd-Carben-Komplexe wurden in einer *Kumada-Kreuzkupplungsreaktion*^[106, 251-254] getestet (Schema 128, Tabelle 30).



Schema 128: *Kumada-Reaktion mit den neuen Carben-Ni-/Pd-Komplexen.*

Eintrag	Katalysator	R	X	Produkt 287 bzw. 288 ^a	Biphenyl 289 ^a
1	 258	N	Cl	78 %	22 %
2		C	Br	70 %	23 %
3		C	Cl	69 %	31 %
4	 259	N	Cl	74 %	26 %
5		C	Br	67 %	23 %
6		C	Cl	61 %	23 %
7	 261	N	Cl	78 %	21 %
8		C	Br	80 %	15 %
9		C	Cl	77 %	21 %
10	 260	N	Cl	76 %	24 %
11		C	Br	81 %	19 %
12		C	Cl	77 %	23 %

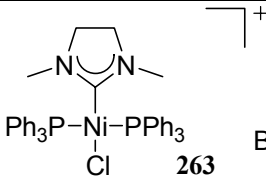
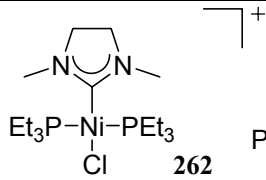
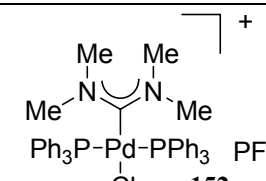
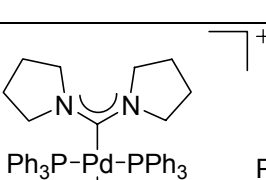
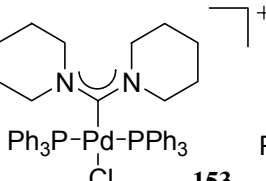
13	 $\text{Ph}_3\text{P}-\text{Ni}-\text{PPh}_3$ Cl 263	N	Cl	71 %	25 %
14		C	Br	61 %	23 %
15		C	Cl	69 %	23 %
16	 $\text{Et}_3\text{P}-\text{Ni}-\text{PEt}_3$ Cl 262	N	Cl	32 %	57 %
17		C	Br	14 %	79 %
18		C	Cl	0 %	95 %
19	 $\text{Ph}_3\text{P}-\text{Pd}-\text{PPh}_3$ Cl 152	N	Cl	63 %	28 %
20		C	Br	80 °C, 18 h: 71 %	80 °C, 18 h: 29 %
21		C	Cl	75 %	25 %
22	 $\text{Ph}_3\text{P}-\text{Pd}-\text{PPh}_3$ Cl 154	N	Cl	60 %	32 %
23		C	Br	80 °C, 18 h: 71 %	80 °C, 18 h: 29 %
24		C	Cl	77 %	23 %
25	 $\text{Ph}_3\text{P}-\text{Pd}-\text{PPh}_3$ Cl 153	N	Cl	4 %	77 %
				59 %	36 %
				80 °C, 18 h: 63 %	80 °C, 18 h: 37 %

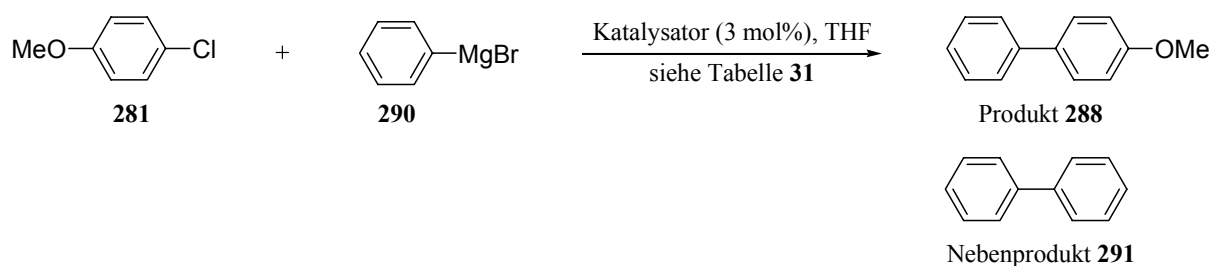
Tabelle 30: Kumada-Reaktion mit den neuen Carben-Ni-/ Pd-Komplexen. a = GC-Umsatz

Die Ni-Carben-Komplexe **258-261** und **263** katalysierten die *Kumada*-Reaktion von verschiedenen Arylhalogeniden mit 4-Methoxyphenylmagnesiumbromid unter milden Reaktionsbedingungen (RT, 18 h) in guten Ausbeuten. In allen Fällen wurde das Homokupplungsprodukt des Grignardreagenzes als Nebenprodukt gebildet. Die besten Ausbeuten wurden mit den acyclischen Ni-Carben-Komplexen **261** und **260** erzielt (Eintrag 7-12). Ein Wechsel des Gegenanions von PF_6^- zu BF_4^- führte zu geringfügig niedrigeren Ausbeuten mit 2-Chlorpyridin bzw. Brombenzol als Substrat (Eintrag 13, 14). Bei Verwendung von Chlorbenzol wurden die gleichen Ausbeuten wie mit dem entsprechenden Hexafluorophosphat-Komplex erreicht (Eintrag 15). Auffällig war, daß der Ni-Carben-Komplex mit den Triethylphosphanliganden **262** eine wesentlich schlechtere katalytische Aktivität zeigte. So konnte 2-Chlorpyridin nur mit 32 % Ausbeute mit 4-Methoxyphenylmagnesiumbromid umgesetzt werden (Eintrag 16). Bei Brombenzol sank die Ausbeute auf 14 % (Eintrag 17), während mit Chlorbenzol kein Kupplungsprodukt

nachgewiesen werden konnte (Eintrag 18). Ein Vergleich der Ausbeuten der Ni-Carben-Komplexe mit den entsprechenden Pd-Carben-Komplexen zeigt, daß die katalytische Aktivität der Pd-Carben-Komplexe in der *Kumada*-Reaktion etwas schlechter als die der Ni-Carben-Komplexe ist. Nach 18 h Rühren bei RT mit 2-Chlorpyridin als Substrat lag die Ausbeute bei Einsatz der Pd-Carben-Komplexe mit 59 % bis 63 % niedriger als bei Verwendung der entsprechenden Ni-Carben-Komplexen mit 74 % bis 78 %. Durch Erhitzen auf 80 °C für 18 h konnte die Ausbeute zwar gesteigert werden (63 % bis 71 %), aber sie war immer noch schlechter als die, die mit den Ni-Carben-Komplexen bei RT erzielt wurden (74 % bis 78 %). Bei Einsatz von Brombenzol wurden auch mit den Pd-Carben-Komplexen gute Ausbeuten erreicht (Eintrag 20, 23), die mit denen der entsprechenden Ni-Carben-Komplexe vergleichbar sind. Die *Kumada*-Reaktion von Chlorbenzol und 4-Methoxyphenylmagnesiumbromid mit Pd-Carben-Komplex **152** oder **154** als Katalysator schlug fehl. Es konnte hauptsächlich das Homokupplungsprodukt des Grignardreagenzes neben Spuren des gewünschten Produktes nachgewiesen werden (Eintrag 21, 24).

11.5.2 *Kumada*-Reaktion mit deaktiviertem Substrat

Abschließend wurde noch untersucht, ob die neuen Ni-Carben-Komplexe auch die *Kumada*-Reaktion eines deaktivierten Substrates katalysieren (Schema 129, Tabelle 31).



Schema 129: *Kumada*-Reaktion mit deaktiviertem Substrat.

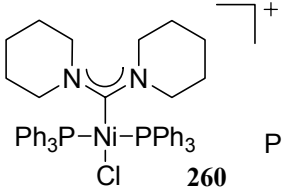
Eintrag	Katalysator	Bedingungen	Produkt 288 ^a	Biphenyl 291 ^a
1	 $\text{Ph}_3\text{P}-\text{Ni}-\text{PPh}_3$ Cl PF_6^- 260	RT, 18 h	31 %	15 %
2		70 °C, 18 h	61 %	19 %

Tabelle 31: *Kumada*-Reaktion mit deaktiviertem Substrat. a = GC-Umsatz

Mit dem acyclischen Ni-Carben-Komplex **260** konnte 1-Chlor-4-methoxybenzol mit Phenylmagnesiumbromid umgesetzt werden. Nach 18 h bei RT hatte sich das gewünschte Kupplungsprodukt **288** in 31 % Ausbeute gebildet (Eintrag 1), durch Erhitzen auf 70 °C für weitere 18 h konnte die Ausbeute auf 61 % gesteigert werden (Eintrag 2).

Verglichen mit den bereits veröffentlichten, aktiven NHC-Katalysatorsystemen für die *Kumada*-Reaktion zeigen die neuen Ni-/Pd-NHC-Komplexe eine verringerte katalytische Aktivität.^[106, 254]

11.6 Fazit

Zusammenfassend kann man sagen, daß die neuen NHC-Komplexe katalytisch aktiv in der *Heck*-Reaktion, *Suzuki*-Reaktion, α -Arylierung, *Hartwig-Buchwald*-Reaktion und *Kumada*-Reaktion sind. Ihre Aktivität ist allerdings geringer als die anderer, publizierter NHC-Katalysatorsysteme.

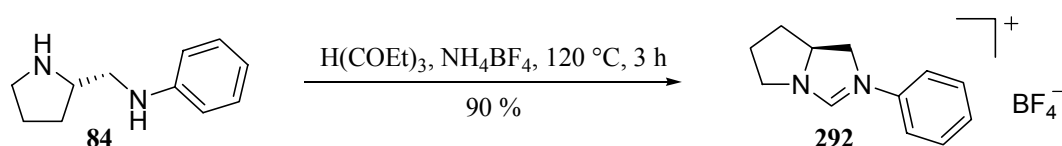
12 Synthese von Metall-Carben-Komplexen über andere Wege

Alternativ wurde versucht, Metall-Carben-Komplexe auf anderen Wegen herzustellen, um diese mit der entwickelten Methode vergleichen zu können und so deren Vor- und Nachteile abschätzen zu können. Als „Testligand“ wurde dafür der NHC-Ligand mit dem anelliertem [5,5]-Ringsystem (s. Abschnitt 3.2.2) ausgewählt.

12.1 Darstellung von Metall-Carben-Komplexen über Deprotonierung von Imidazoliniumsalzen

Eine Möglichkeit Metall-Carben-Komplexe zu synthetisieren, bietet die Umsetzung von einfachen Metallsalzen oder -komplexen mit den entsprechenden Imidazoliniumsalzen. Dabei kann entweder ein basischer Ligand des Metallkomplexes das Salz deprotonieren oder eine zugesetzte Base (s. Abschnitt 1.4).

Das benötigte Imidazoliniumsalz **292** wurde ausgehend von kommerziell erhältlichem (*S*)-2-Anilinomethylpyrrolidin (**84**) über die Orthoformiat-Route^[33, 49] in 90 % Ausbeute hergestellt (Schema 130).



Schema 130: Darstellung von Imidazoliniumsalz **292**.

Durch langsame Diffusion von MTBE in eine Lösung des Imidazoliniumsalzes **292** in Methylenchlorid konnten Kristalle für eine Kristallstrukturanalyse gewonnen werden (Abb. 27).

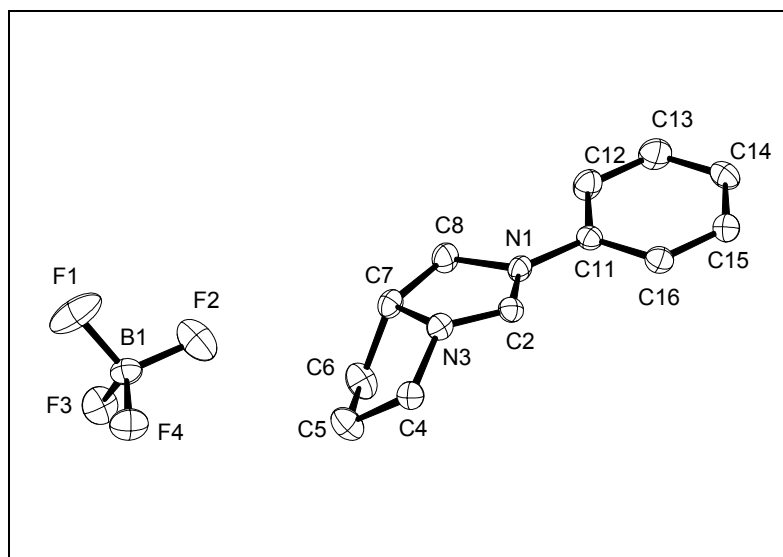
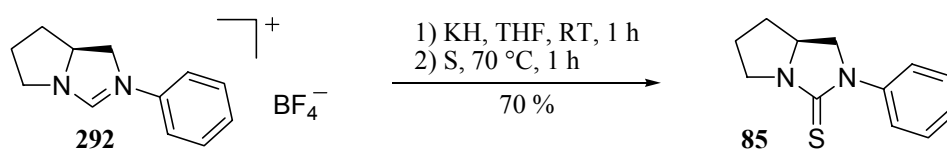


Abb. 27: Kristallstruktur des Imidazoliniumtetrafluoroborates **292**.

Versuche, das entsprechende Imidazoliniumchlorid, -bromid bzw. -iodid darzustellen, schlugen fehl.

Anschließend wurde Imidazoliniumsalz **292** deprotoniert und das entstandene Carben *in situ* mit elementarem Schwefel^[25] in das Thioharnstoffderivat **85** überführt. Dabei konnten die besten Ausbeuten (70 %) mit KH als Base in THF und anschließendem Erhitzen auf 70 °C für 1 h erzielt werden (Schema 131).



Schema 131: Darstellung des Thioharnstoffderivates **85**.

Kristalle für eine Kristallstrukturanalyse wurden aus einer konzentrierten Lösung des Thioharnstoffderivates **85** in Essigester erhalten (Abb. 28).

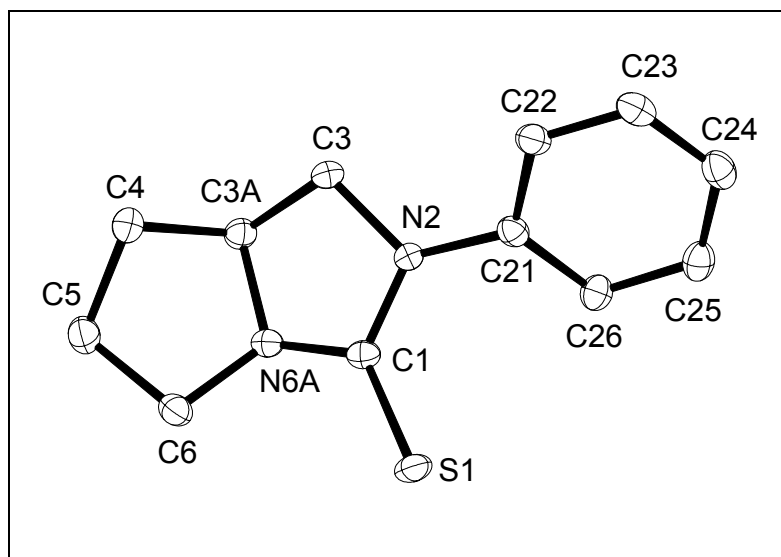


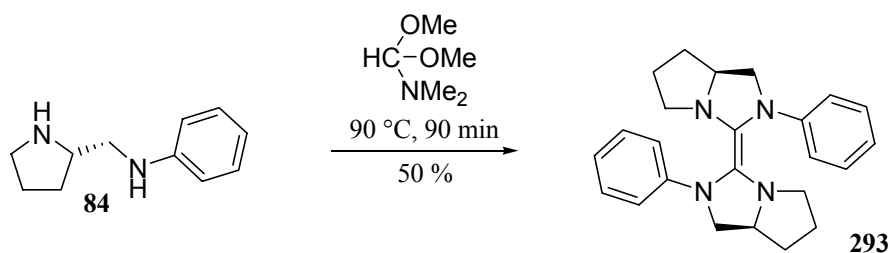
Abb. 28: Kristallstruktur des Thioharnstoffderivates **85**.

Die Isolation des freien Carbens gelang weder durch Deprotonierung von Imidazoliniumsalz **292** noch über die Methode von Kuhn,^[26] bei der der Thioharnstoff **85** mit elementarem K reduziert wurde.

Es wurden verschiedene Metall-Vorläufer ($\text{Pd}(\text{OAc})_2$, $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$, $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Br}_2$, Ag_2O , $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$, *Grubbs*-Katalysator, $\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}$, $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$, $\text{Fe}(\text{acac})_2$, FeCl_2) eingesetzt, um aus dem Imidazoliniumsalz **299** durch Deprotonierung Metall-Carben-Komplexe herzustellen. Zum einen diente ein basischer Ligand des Metall-Vorläufers als Base (Ag_2O , $\text{Pd}(\text{OAc})_2$), zum anderen wurde eine Base (KO^tBu , KH , LiO^tBu , NaOEt) zugesetzt. Auch nach mehrmaligem Umkristallisieren konnte in keinem Fall ein definierter Komplex isoliert werden.

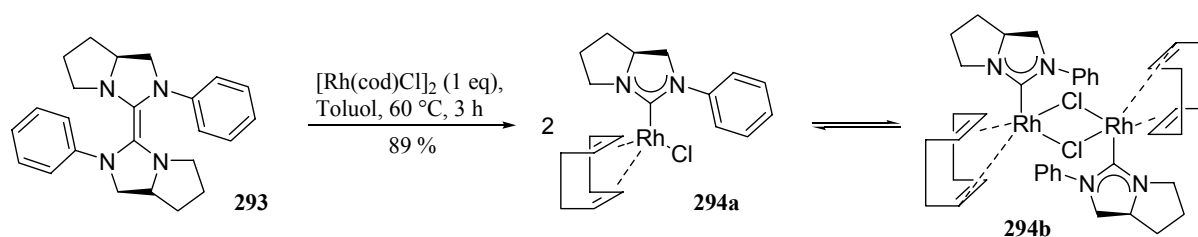
12.2 Darstellung von Metall-Carben-Komplexen aus dem Carben-Dimer

Abschließend wurde versucht Metallkomplexe über das Carben-Dimer **293** zu synthetisieren. Dimer **293** kann aus (*S*)-2-Anilinomethylpyrrolidin (**84**) und Dimethylformamid-dimethylacetat bei 90 °C nach 90 min in 50 % Ausbeute gewonnen werden (Schema 132).^[255]



Schema 132: Synthese des Dimers **293**.

Dimer **293** wurde in Toluol bei 60 °C während 3 h mit 1 Äquivalent $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ zum NHC-Rh-Komplex **294** in 89 % Ausbeute umgesetzt (Schema 133). Bei Verwendung von 0.5 Äquivalenten $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ wurde NHC-Rh-Komplex **294** nur in 20 % Ausbeute gebildet. In Methylcyclohexan oder *o*-Xylol konnte kein reiner Rh-Komplex isoliert werden. Es entstanden komplexe Produktgemische, die durch Umkristallisation nicht getrennt werden konnten.



Schema 133: Synthese des NHC-Rh-Komplexes **294**.

In Lösung existiert ein Gleichgewicht zwischen dem monomeren Rh-Komplex **294a** und dem dimeren Rh-Komplex **294b**. Im festen Zustand liegt der Komplex als Monomer vor, wie die Kristallstruktur zeigt (Abb. 29).

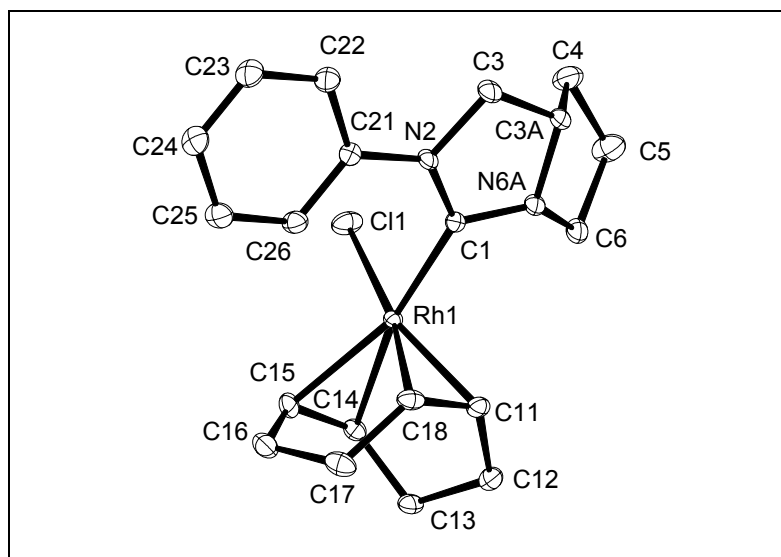


Abb. 29: Kristallstruktur des NHC-Rh-Komplexes **294**.

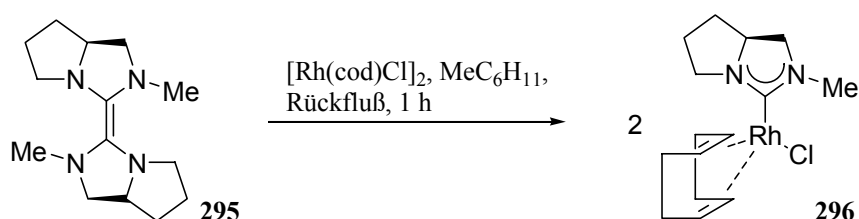
Die Kristallstruktur von **294** zeigt eine nahezu quadratisch-planare Koordination des Rh-Zentrums. Der Winkel zwischen der N2-C_{Carben}-N6A-Ebene und der Koordinationsebene von Rhodium (RhC_{Carben}Cl) beträgt 80.71°. Die Länge der Rh-C_{Carben}-Bindung (2.0068(17) Å) ist mit denen in analogen gesättigten (2.003-2.004 Å)^[256, 257] und ungesättigten NHC-Rh-Komplexen (2.023 Å)^[97] vergleichbar. Die Abstände der Doppelbindungen des Cyclooctadien-Liganden vom Rhodiumatom sind aufgrund der unterschiedlichen *trans*-Einflüsse des *N*-Heterocyclischen Carbens und des Chlor-Liganden unterschiedlich. Durch den größeren Abstand der *trans* zum NHC-Liganden stehenden Doppelbindung vom Rhodium ist die Metallrückbindung in antibindende π^* -Orbitale des Olefins geringer, was in einem kürzeren C-C-Bindungsabstand (C14-C15: 1.381(3) Å gegenüber C11-C18: 1.403(3) Å) im Falle der *trans* zum NHC-Liganden stehenden Doppelbindung deutlich wird. Der N2-C_{Carben}-N6A-Winkel liegt mit 107.66(15)° in der Größenordnung von NHC-Rh-Komplexen (108.5°). Der COD-Ligand nimmt die typische leicht verdrehte Konformation an.^[258] Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 32 aufgeführt.

Bindungslängen [Å]		Bindungswinkel [°]	
Rh1-C1	2.0068(17)	C1-Rh1-Cl1	85.85(5)
Rh1-C14	2.236(2)	N2-C1-N6A	107.66(15)
Rh1-C15	2.192(2)		
Rh1-C11	2.0956(17)		
Rh1-C18	2.1166(18)		
Rh1-Cl1	2.3681(5)		
C11-C18	1.403(3)		
C14-C15	1.381(3)		
C1-N2	1.357(2)		
C1-N6A	1.335(3)		

Tabelle 32: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für Komplex **294**.

Die chemische Verschiebung des Carben-Kohlenstoffatoms von Komplex **294** beträgt $\delta_{\text{C}} = 215.7$ ppm.

Lappert hatte den analogen Komplex mit Methylrest **296** ebenfalls aus dem entsprechenden Dimer **295** dargestellt (Schema 134).^[73, 256, 257]



Schema 134: Darstellung des NHC-Rh-Komplexes **296**.^[73, 256, 257]

Die Reaktion des Dimers **293** mit $\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}$ in verschiedenen Lösungsmitteln (Methylcyclohexan, *o*-Xylol, Toluol) und bei verschiedenen Reaktionstemperaturen (60 °C bis Rückfluß) schlug fehl. Es konnte kein reiner NHC-Rh-Komplex isoliert werden.

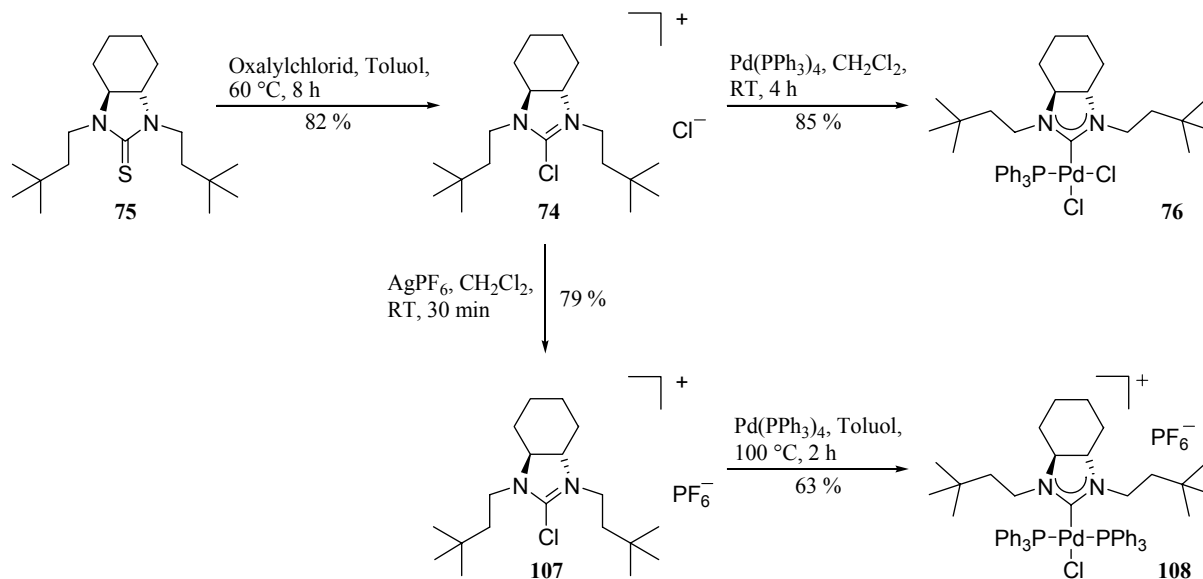
12.3 Fazit

Die Komplexsynthese durch Deprotonierung des Imidazoliniumsalzes **292** erwies sich als problematisch. So war es nicht möglich, NHC-Komplexe auf diese Weise herzustellen. Es wurden unterschiedliche Metall-Vorläufer unter verschiedenen Reaktionsbedingungen ohne Erfolg untersucht. Wenn dagegen das entsprechende Carben-Dimer eingesetzt wurde, konnte in Gegenwart von $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ der Rh-NHC-Komplex **294** in guten Ausbeuten synthetisiert werden. Bei Verwendung eines anderen Rh-Vorläufers, $\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}$, konnte dagegen kein NHC-Komplex erhalten werden. Ein abschließender Vergleich der verschiedenen Methoden für die Synthese von NHC-Komplexen ist aufgrund der Unterschiedlichkeit der Ergebnisse nicht möglich.

13 Zusammenfassung

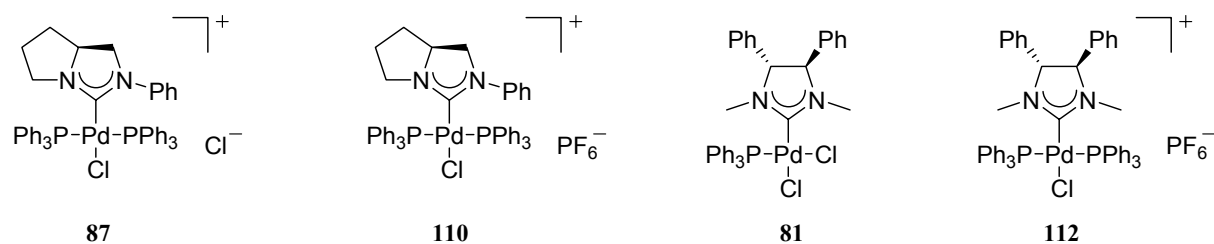
Übergangsmetallkomplexe mit *N*-Heterocyclischen Carben-Liganden stellen wichtige Katalysatoren für die organische Synthese dar. Bei den gängigen Synthesemethoden wird der Komplex durch Reaktion eines freien oder *in situ* hergestellten Carbens mit einem geeigneten Metall-Vorläufer dargestellt. Dabei ändert sich die Oxidationsstufe des Metalls nicht. Nachteilig sind allerdings die Reaktionsbedingungen für die Herstellung der *N,N'*-disubstituierten Imidazol(idin)-2-ylidene, da entweder starke Basen oder stark reduzierende Reagenzien und/oder erhöhte Temperaturen benötigt werden.

Eine alternative Synthese von (chiralen) Palladiumkomplexen mit NHC-Liganden bietet die oxidative Addition von $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ an leicht zugängliche (enantiomerenreine) 2-Chlor-1,3-disubstituierte Imidazoliumsalze. Die benötigten 2-Chlor-1,3-disubstituierten Imidazoliumsalze konnten aus den entsprechenden Thioharnstoffen oder Harnstoffen hergestellt werden. Dabei konnten sowohl Chloride als auch Hexafluorophosphate umgesetzt werden (Schema 135).



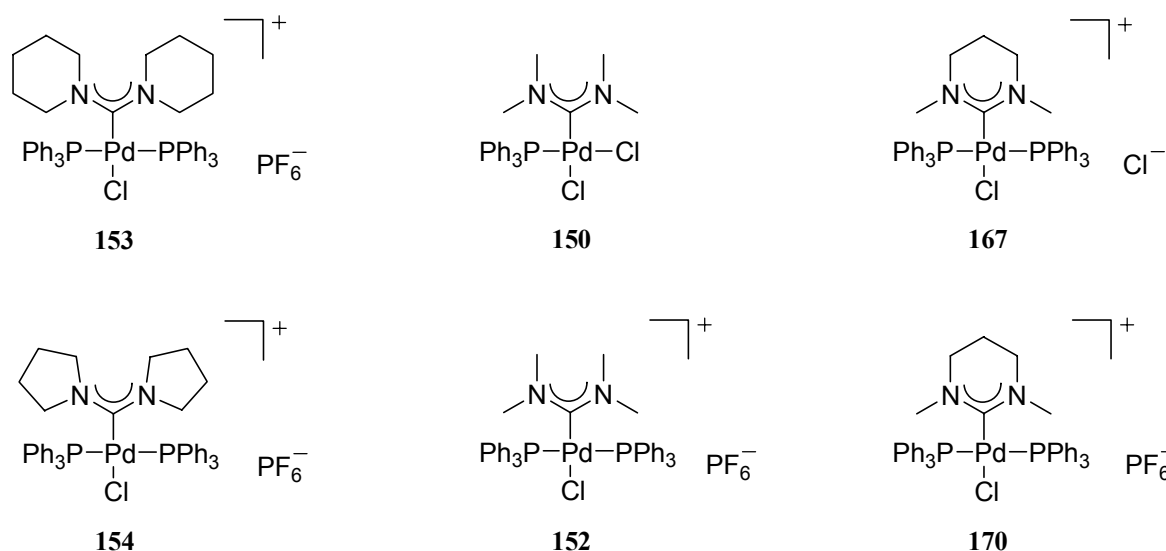
Schema 135: Synthese von NHC-Pd-Komplexen durch oxidative Addition.

Im Hinblick auf die zahlreichen kommerziell erhältlichen und literaturbekannten optisch aktiven 1,2-Diamine konnten auf diese Weise eine Reihe unterschiedlicher, chiraler Pd-Komplexe mit NHC-Liganden synthetisiert werden (Schema 136).



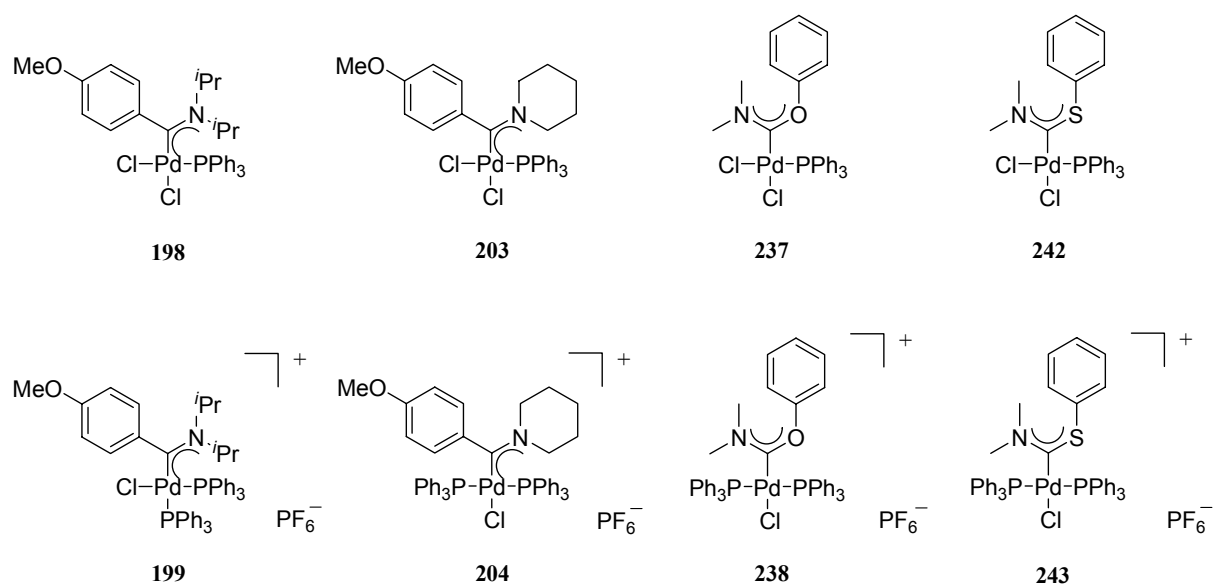
Schema 136: Chirale NHC-Pd-Komplexe.

Mit dieser neuen Methode konnten auch Strukturen erhalten werden, von denen bisher nur wenige Beispiele in der Literatur bekannt sind. So ließen sich sowohl acyclische Bis(dialkylamino)-Carben-Pd-Komplexe als auch NHC-Pd-Komplexe mit einem sechsgliedrigen Ring als Rückgrat herstellen (Schema 137).



Schema 137: Neuartige Pd-Carben-Komplexe.

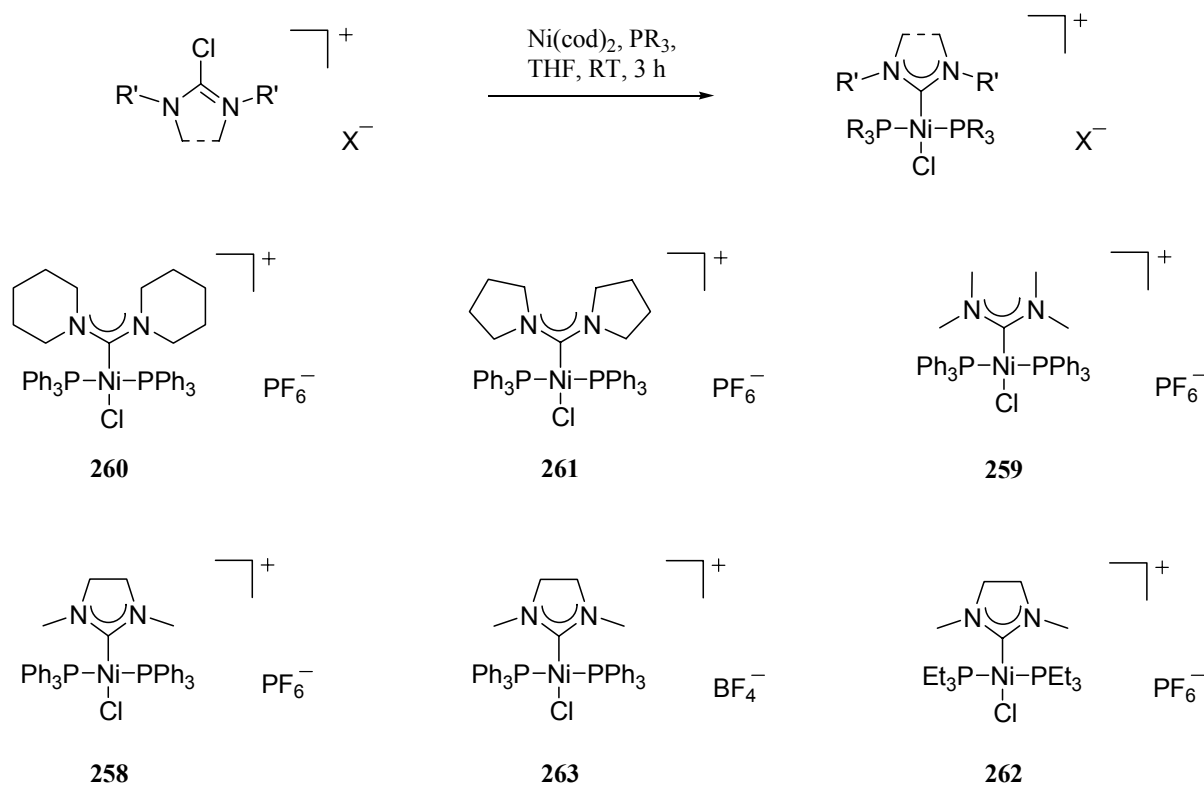
Daneben waren auch Aminoarylcarben-, Aminophenoxyarben- und Aminothiophenoxyarben-Pd-Komplexe über oxidative Addition zugänglich, von denen sich bis jetzt nur wenige Beispiele in der Literatur finden (Schema 138).



Schema 138: Synthese von Aminoarylcarben-, Aminophenoxycarben- und Aminothio-phenoxycarben-Pd-Komplexen *via* oxidative Addition.

Die so erhaltenen Pd-Carben-Komplexe zeigten katalytische Aktivität in C-C-Kupplungsreaktionen (z.B. *Heck*-Reaktion, *Suzuki*-Reaktion, *Kumada*-Reaktion) und der *Hartwig-Buchwald*-Reaktion.

Ferner war es möglich, die 2-Chlor-1,3-disubstituierten Imidazoliumsalze über eine oxidative Addition an Nickel zu binden (Schema 139). Dabei konnten sowohl NHC-Ni-Komplexe **258**, **263**, **262** als auch acyclische Bis(dialkylamino)-Carben-Ni-Komplexe **259-261** erhalten werden. Zudem konnte der Phosphanligand und das Gegenion (BF₄⁻ statt PF₆⁻) variiert werden.



Schema 139: Synthese von Ni-Carben-Komplexen.

Die so erhaltenen Nickel-Carben-Komplexe katalysierten die *Kumada*-Reaktion in guten bis sehr guten Ausbeuten.

Zusammenfassend kann man sagen, daß die entwickelte Methode zur Synthese von Pd- oder Ni-Carben-Komplexe durch oxidative Addition, vielseitig anwendbar ist. So konnte eine Reihe neuer, katalytisch aktiver Komplexe mit vielfältigen Strukturelementen dargestellt und durch Kristallstrukturanalyse charakterisiert werden, die auf herkömmlichen Wegen nicht oder nur schwer erhältlich waren. Damit stellt die oxidative Addition eine gute Alternative zu den gängigen NHC-Komplex-Synthesen dar und sollte breite Anwendung in der Organometallchemie finden.

14 Experimenteller Teil

14.1 Allgemeine Hinweise

Feuchtigkeits- und oxidationsempfindliche Reaktionen wurden in unter Vakuum ausgeheizten Glasgeräten unter Argonatmosphäre durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden durch Destillation über den folgenden Reagenzien^[259] getrocknet und unter Argon aufbewahrt: Aceton, Acetonitril, DMSO, Pyridin, Triethylamin (CaH_2); Chlorbenzol, CCl_4 , CH_2Cl_2 (P_4O_{10}); Diethylether (Mg-Anthracen); DMF (Desmodur®, Dibutylzinnlaurat); Ethanol (Na); Methanol (Mg); Hexan, Pentan, THF, Toluol (Na/K-Legierung).

Die Reaktionskontrolle erfolgte durch GC/MS bzw. durch Dünnschichtchromatographie oder durch ^{31}P -NMR.

GC/MS: Verwendet wurde ein Gerät der Marke Hewlett Packard HP 6890 mit Massendetektor HP 5973 (Kapillarsäule HP-5MS, Crosslinked 5 % Phenylmethylsiloxan, Länge: 30 m, Durchmesser: 0.25 mm).

Dünnschichtchromatographie: Eingesetzt wurden Fertigfolien (Polygram SIL G/UV der Firma Macherey-Nagel, Darmstadt) mit *n*-Hexan/Ethylacetat in unterschiedlichen Mischungsverhältnissen als Laufmittel. Die Detektion wurde unter UV-Licht der Wellenlänge 254 bzw. 366 nm und durch Eintauchen in eine wäßrige, schwefelsaure Lösung von Cerammoniumnitrat/Ammoniummolybdat oder basische Kaliumpermanganat-Lösung und anschließendes Erhitzen vorgenommen.

^{31}P -NMR: Die ^{31}P -NMR-Spektren wurden an einem FT-NMR-Gerät der Firma Bruker aufgenommen: AV 400 (^{31}P : 162 MHz).

Säulenchromatographische Reinigungen wurden unter leicht erhöhtem Druck (Flash-Chromatographie) an Kieselgel (Merck, Typ 9385, 230-400 mesh, 60 Å Porendurchmesser) durchgeführt.^[260] Als Elutionsmittel wurden die jeweils angegebenen Lösungsmittelgemische verwendet.

Die Reinheit isolierter Verbindungen wurde mit Hilfe von Dünnschicht- und Gaschromatographie sowie der NMR-Spektroskopie kontrolliert.

Analytische Methoden

NMR-Spektroskopie

Die NMR-Spektren wurden an FT-NMR-Geräten der Firma Bruker aufgenommen: AV 400 (^1H : 400 MHz, ^{13}C : 100 MHz, ^{31}P : 162 MHz) und DPX 300 bzw. AMX 300 (^1H : 300 MHz, ^{13}C : 75 MHz, ^{31}P : 121 MHz). Die chemischen Verschiebungen (δ) sind in ppm relativ zu Tetramethylsilan (^1H sowie ^{13}C , interner Standard) bzw. H_3PO_4 (^{31}P , externer Standard) und die Kopplungskonstanten (J) in Hertz (Hz) angegeben. Für die Signalmultiplizitäten gelten folgende Abkürzungen: s = Singulett, d = Dublett, dd = doppeltes Dublett, ddd = doppeltes Doppeldublett, tr = Triplett, dtr = doppeltes Triplett, quart. = Quartett, quint. = Quintett, m = Multiplett, br = breites Signal. Die Zuordnung der Kohlenstoffatome erfolgt durch die Angaben CH_3 (primäres Kohlenstoffatom), CH_2 (sekundäres Kohlenstoffatom), CH (tertiäres Kohlenstoffatom) und C_q (quartäres Kohlenstoffatom).

Infrarotspektroskopie

Die Infrarotspektren wurden an einem Nicolet FT-7199-Spektrometer aufgenommen. Die Lagen der charakteristischen Banden sind in Wellenzahlen (cm^{-1}) angegeben. Die als Maß für die Intensität verwendeten Abkürzungen bedeuten im einzelnen: s = stark, m = mittel, w = schwach, br = breit.

Massenspektroskopie

Die Aufnahmen der EI-Messungen erfolgte an einem Finnigan MAT 8200 bzw. Finnigan MAT 8400 Spektrometer. Die relativen Intensitäten (in Prozent zum Basispeak) sind jeweils angegeben. ESI-Messungen wurden an einem Hewlett-Packard HP 5989 B MS-Engine durchgeführt. Die hochauflösenden Massenspektren wurden an einem Finnigan MAT 95 aufgenommen. Die GC-MS-Kopplungen wurden an einem HP 5890 Gaschromatographen mit Massendetektor Finnigan MAT SSQ 7000 gemessen.

Analytische Gaschromatographie

Zur quantitativen Analyse der Reaktionsmischungen wurde die analytische Gaschromatographie an den Geräten Hewlett-Packard HP 5890, Hewlett-Packard HP 6890 oder Agilent 6890 (GC/MS) durchgeführt. Standardmäßig wurde eine Kapillarsäule des Typs HP-5MS (Crosslinked 5 % Phenylmethylsiloxan, Länge: 30 m, Durchmesser: 0.25 mm)

verwendet. Der quantitativen Auswertung lag die Integration über die Substanzpeaks ohne Berücksichtigung von Responsefaktoren zugrunde.

Elementaranalysen

Die Elementaranalysen wurden vom Mikroanalytischen Labor H. Kolbe, Mülheim an der Ruhr durchgeführt.

Kristallstrukturen

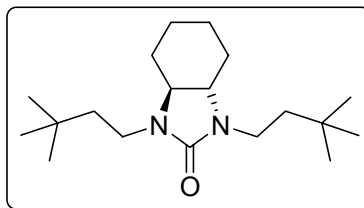
Kristallstrukturen wurden auf einem Nonius KappaCCD mit einer Drehstromanode mit 0.3 mm Fokus gemessen. Die Elementarzelle wurde mit DENZO/ Scalepack (Otwinowski, 1997) bestimmt. Die Strukturen wurden mit Hilfe der Programmpakete SHELXS-97 (Sheldrick, 1990) gelöst und mit SHELXL-97 (Sheldrick, 1997) verfeinert. Die grafische Darstellung erfolgte mit DIAMOND (Crystal Impact GbR, 1999). Zur Datensammlung diente „Collect Software“ (Nonius, 1998). Die Kristallstrukturanalysen wurden von Frau Dreier, Herrn Rust bzw. Herrn Dr. Lehmann durchgeführt.

14.2 Versuchsbeschreibungen

14.2.1 Synthese der Harnstoffe

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Harnstoffe 73, 103, 79 und 114

Zu einer Lösung von Diamin und Et_3N in THF (abs.) wird Phosgen zugegeben, und das Reaktionsgemisch wird 2 h bei RT unter Argon gerührt. Danach wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt, der Rückstand in EtOAc aufgenommen und mit 1M Zitronensäure ausgeschüttelt. Die organische Phase wird abgetrennt und mit Wasser, ges. NaHCO_3 -Lösung (2x) und ges. NaCl -Lösung (2x) ausgeschüttelt. Die organische Phase wird über Na_2SO_4 getrocknet, abfiltriert und eingeeengt. Der Rückstand wird auf Kieselgel aufgezogen und säulenchromatographisch gereinigt.

(3a*S*,7a*S*)-1,3-Bis(3,3-dimethylbutyl)octahydro-2*H*-benzimidazol-2-on (73)

(1*S*,2*S*)-*N,N'*-Bis(3,3-dimethylbutyl)cyclohexan-1,2-diamin (**72**) (500 mg, 1.77 mmol, 1 eq) wird entsprechend der allgemeinen Vorschrift mit Phosgen (0.84 ml einer 20 %-igen Lösung in Toluol) und Et₃N (0.91 ml, 6.53 mmol, 3.7 eq) in THF (15 ml) zum Harnstoff **73** umgesetzt. Säulenchromatographie: Hexan/Essigester: 15/1

Ausbeute: 362 mg (1.17 mmol), weißer Feststoff, 66 %.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ_H: 3.15 (ddd, *J*₁=9.8 Hz, *J*₂=6.3 Hz, *J*₃=3.0 Hz, 4H), 2.74-2.71 (m, 2H), 2.01-1.98 (m, 2H), 1.86-1.84 (m, 2H), 1.42-1.32 (m, 8H), 0.92 (s, 18H).

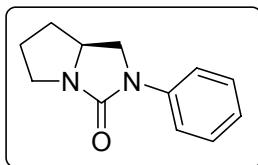
¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ_C: 163.8 (C=O), 63.7 (CH), 41.3 (CH₂), 39.4 (CH₂), 30.1 (C_q), 29.7 (CH₃), 28.9 (CH₂), 25.4 (CH₂).

IR (KBr): ν 3437 (w), 2954 (s), 2867 (m), 2717 (w), 1736 (s), 1703 (s), 1688 (m), 1653 (w), 1470 (m), 1452 (m), 1405 (m), 1382 (m), 1364 (m), 1332 (m), 1296 (w), 1236 (m), 1203 (w), 1139 (m), 1126 (m), 1061 (m), 1018 (w), 1001 (w), 969 (m), 895 (w), 851 (w), 765 (w), 704 (m), 667 (m), 608 (w), 590 (w), 519 (w), 465 (w) cm⁻¹.

MS (EI): *m/z* (relative Intensität) 308 ([M⁺], 8), 293 (3), 251 (3), 238 (16), 237 (100), 224 (2), 181 (2), 153 (2), 110 (9), 81 (9), 79 (1), 69 (1), 57 (2), 44 (3), 43 (2), 42 (5), 41 (3), 30 (5).

HRMS: berechnet für C₁₉H₃₆N₂O: 308.2828, gefunden: 308.2827.

EA: berechnet: C: 73.87 %, H: 11.76 %, N: 9.08 %, gefunden: C: 73.84 %, H: 11.71 %, N: 9.04 %.

(S)-2-Phenyl-hexahydro-3H-pyrrolo[1,2-c]imidazol-3-on

(S)-2-Anilinomethylpyrrolidin (**84**) (300 mg, 1.70 mmol, 1 eq) wird entsprechend der allgemeinen Vorschrift mit Phosgen (0.87 ml einer 20 %-igen Lösung in Toluol) und Et₃N (0.87 ml, 6.27 mmol, 3.7 eq) in THF (10 ml) zum Harnstoff umgesetzt. Säulenchromatographie: Hexan/Essigester: 6/1

Ausbeute: 114 mg (0.56 mmol), weißer Feststoff, 33 %.

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂) δ_H: 7.58-7.54 (m, 2H), 7.33-7.28 (m, 2H), 7.01 (trtr, *J*₁=7.4 Hz, *J*₂=1.2 Hz, 1H), 3.96 (dd, *J*₁=9.1 Hz, *J*₂=8.3 Hz, 1H), 3.79-3.64 (m, 3H), 3.10 (ddd, *J*₁=13.4 Hz, *J*₂=9.1 Hz, *J*₃=4.3 Hz, 1H), 2.08-1.94 (m, 2H), 1.89-1.79 (m, 1H), 1.46-1.36 (m, 1H).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ_C: 161.0 (C=O), 140.6 (C_q), 129.1 (CH), 122.9 (CH), 117.8 (CH), 55.7 (CH), 48.2 (CH₂), 46.0 (CH₂), 31.7 (CH₂), 25.4 (CH₂).

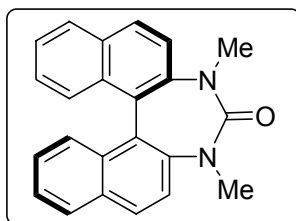
IR (KBr): ν 3107 (w), 3070 (w), 2962 (m), 2948 (m), 2890 (m), 2873 (m), 1932 (w), 1858 (w), 1698 (s), 1646 (w), 1599 (m), 1505 (m), 1470 (s), 1457 (m), 1413 (s), 1354 (m), 1341 (m), 1328 (m), 1304 (m), 1288 (m), 1268 (m), 1194 (m), 1177 (m), 1150 (m), 1121 (w), 1077 (w), 1031 (w), 993 (w), 971 (w), 912 (w), 898 (m), 875 (w), 809 (w), 753 (s), 694 (m), 641 (w), 614 (w), 570 (w), 511 (w) cm⁻¹.

MS (EI): *m/z* (relative Intensität) 202 ([M⁺], 100), 174 (35), 173 (2), 160 (3), 146 (3), 132 (3), 131 (2), 130 (2), 119 (6), 118 (4), 117 (2), 106 (5), 105 (36), 104 (18), 101 (2), 91 (4), 87 (2), 82 (1), 78 (3), 77 (23), 70 (11), 69 (8), 64 (2), 56 (4), 55 (58), 54 (3), 51 (6), 42 (2), 41 (4), 39 (4), 29 (2), 28 (4), 27 (3).

HRMS: berechnet für C₁₂H₁₄N₂O: 202.1106, gefunden: 202.1107.

EA: berechnet: C: 71.26 %, H: 6.98 %, N: 13.85 %, gefunden: C: 71.10 %, H: 7.04 %, N: 13.72 %.

(R)-1,3-Dimethyl-1,3-dihydro-2H-dinaphto[2,1-d':1,2-f][1,3]diazepin-2-on (103)



(R)-*N,N'*-Dimethyl-1,1'-binaphthyl-2,2'-diamin (**102**) (200 mg, 0.64 mmol, 1 eq) wird entsprechend der allgemeinen Vorschrift mit Phosgen (0.3 ml einer 20 %-igen Lösung in Toluol) und Et₃N (0.3 ml, 2.36 mmol, 3.7 eq) in THF (6 ml) zum Harnstoff (**103**) umgesetzt. Säulenchromatographie: Hexan/Essigester: 6/1

Ausbeute: 173 mg (0.51 mmol), weißer Feststoff, 80 %.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ_H: 7.95 (d, *J*=8.9 Hz, 2H), 7.89 (d, *J*=8.2 Hz, 2H), 7.52 (d, *J*=8.9 Hz, 2H), 7.44-7.40 (m, 2H), 7.29-7.21 (m, 4H), 3.28 (s, 6H).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ_C: 167.5 (C=O), 144.9 (C_q), 132.2 (C_q), 131.3 (C_q), 129.6 (CH), 128.4 (CH), 127.9 (CH), 126.6 (CH), 126.3 (C_q), 125.5 (CH), 119.4 (CH), 36.0 (CH₃).

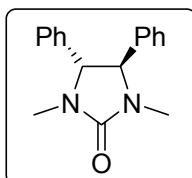
IR (KBr): ν 3057 (w), 3011 (w), 2972 (w), 2895 (w), 2816 (w), 1739 (w), 1662 (s), 1618 (m), 1594 (m), 1507 (m), 1475 (m), 1428 (m), 1416 (w), 1380 (w), 1342 (m), 1299 (m), 1190 (w), 1133 (w), 1070 (w), 1049 (w), 1023 (w), 968 (w), 913 (w), 862 (w), 827 (m), 808 (m), 791 (w), 777 (w), 756 (m), 741 (m), 672 (w), 632 (w), 609 (w), 531 (w) cm⁻¹.

MS (EI): *m/z* (relative Intensität) 338 ([M⁺], 46), 297 (6), 296 (3), 282 (27), 281 (100), 280 (8), 279 (5), 278 (5), 277 (2), 266 (6), 265 (12), 264 (7), 254 (3), 252 (3), 239 (4), 237 (2), 182 (2), 154 (3), 147 (2), 141 (2), 140 (7), 139 (8), 134 (2), 133 (3), 132 (12), 127 (4), 126 (5), 125 (4), 120 (2), 119 (4), 118 (4), 113 (3), 106 (1).

HRMS: berechnet für C₂₃H₁₈N₂O: 338.1419, gefunden: 338.1422.

EA: berechnet: C: 81.63 %, H: 5.36 %, N: 8.28 %, gefunden: C: 81.60 %, H: 5.42 %, N: 8.20 %.

(4*S*,5*S*)-1,3-Dimethyl-4,5-diphenyl-2-imidazolidinon (79)



Zu einer Suspension von NaH (213 mg, 8.87 mmol, 2.2 eq) in DMF (abs.) (10 ml) wird portionsweise (4*S*,5*S*)-4,5-Diphenyl-2-imidazolidinon (**78**) (958 mg, 4.03 mmol, 1 eq) zugegeben, und die resultierende gelbe Lösung wird 40 min bei RT unter Argon gerührt. Anschließend wird MeI (0.55 ml, 8.87 mmol, 2.2 eq) zugegeben und das Gemisch über Nacht bei RT gerührt. Danach wird 5 %ige HCl hinzugefügt und mit CH₂Cl₂ extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser gewaschen, getrocknet (Na₂SO₄), abfiltriert und eingeeengt. Das Rohprodukt wird aus MeOH umkristallisiert.

Ausbeute: 1.04 g (3.90 mmol), weißer Feststoff, 97 %.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ_H: 7.36-7.33 (m, 6H), 7.16-7.13 (m, 4H), 4.08 (s, 2H), 2.71 (s, 6H).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ_C: 162.2 (C=O), 138.4 (C_q), 129.2 (CH), 128.8 (CH), 127.6 (CH), 70.7 (CH), 30.3 (CH₃).

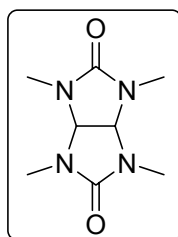
IR (KBr): ν 3389 (w), 3061 (w), 3027 (w), 3004 (w), 2946 (w), 2864 (w), 1708 (s), 1603 (w), 1586 (w), 1483 (m), 1456 (m), 1436 (m), 1409 (m), 1390 (m), 1360 (m), 1307 (w), 1284 (w), 1260 (w), 1196 (m), 1149 (w), 1078 (w), 1029 (w), 1018 (w), 917 (w), 862 (w), 835 (w), 777 (w), 761 (m), 711 (m), 704 (m), 634 (w), 616 (w), 584 (w), 555 (w) cm⁻¹.

MS (EI): *m/z* (relative Intensität) 266 ([M⁺], 100), 265 (34), 208 (6), 189 (69), 188 (9), 180 (15), 165 (6), 152 (3), 132 (11), 120 (44), 119 (21), 118 (83), 117 (9), 91 (17), 77 (12), 65 (3), 51 (3), 42 (14).

HRMS: berechnet für C₁₇H₁₈N₂O: 266.1419, gefunden: 266.1417.

Die analytischen Daten stimmen mit den publizierten Werten überein.^[142]

1,3,4,6-Tetramethyltetrahydroimidazo[4,5-*d*]imidazol-2,5(1*H*,3*H*)-dion (114)



Zu einer Suspension von NaH (744 mg, 30.98 mmol, 4.4 eq) in DMF (abs.) (17 ml) wird portionsweise Glykouril (**113**) (1 g, 7.04 mmol, 1 eq) zugegeben und die Reaktionsmischung 40 min bei RT unter Argon gerührt. Anschließend wird MeI (1.93 ml, 30.98 mmol, 4.4 eq) zugetropft und das Gemisch über Nacht bei RT gerührt. Danach wird mit 2N HCl gequench, die wäßrige Phase abgetrennt und mit CH₂Cl₂ extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet, abfiltriert und eingengt. Der Rückstand wird aus Dioxan umkristallisiert.

Ausbeute: 1.29 g (6.51 mmol), brauner Feststoff, 92 %.

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂) δ_H: 4.91 (s, 2H), 2.90 (s, 12 H).

¹³C-NMR (100 MHz, CD₂Cl₂) δ_C: 158.8 (C=O), 72.3 (CH₃), 30.3 (CH).

IR (KBr): ν 3485 (w), 2929 (w), 2884 (w), 1712 (s), 1686 (m), 1513 (m), 1458 (w), 1420 (m), 1370 (w), 1292 (w), 1261 (w), 1227 (w), 1039 (m), 816 (w), 794 (w), 776 (w), 752 (w), 578 (w) cm⁻¹.

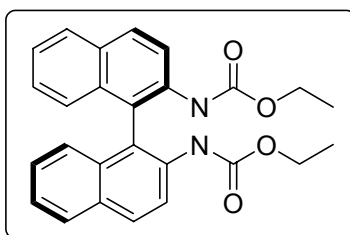
MS (EI): *m/z* (relative Intensität) 198 ([M⁺], 100), 141 (37), 140 (12), 128 (2), 127 (5), 126 (52), 113 (7), 112 (90), 111 (9), 99 (5), 85 (18), 84 (9), 83 (42), 73 (2), 72 (8), 71 (9), 69 (11), 58 (4), 56 (14), 55 (9), 44 (5), 43 (10), 42 (79), 41 (4), 28 (4).

HRMS: berechnet für $C_8H_{14}N_4O_2$: 198.1117, gefunden: 198.1115.

14.2.2 Synthese der Vorläufer der Harnstoffe

14.2.2.1 Synthese von (*R*)-*N,N'*-Dimethyl-1,1'-binaphthyl-2,2'-diamin (102)

(*R*)-2,2'-Bis(ethoxycarbonylamino)-1,1'-binaphtyl (101)



Zu einer Lösung von *R*(+)-BINAM (**100**) (3 g, 10.55 mmol, 1 eq) und Pyridin (7.6 ml, 145.17 mmol, 13.76 eq) in Toluol (abs.) (61 ml) wird eine Lösung von Ethylchlorformat (2.5 ml, 26.38 mmol, 2.5 eq) in Toluol (15 ml) getropft und das Reaktionsgemisch 2 h bei RT unter Argon gerührt. Anschließend wird die Reaktion mit 10 %iger NaOH (75 ml) gequencht. Die organische Phase wird abgetrennt und die wäßrige Phase mit Essigester extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet, abfiltriert und eingeeengt. Das Rohprodukt wird aus EtOH/Aceton umkristallisiert.

Ausbeute: 4.29 g (10.01 mmol), weißer Schaum, 95 %.

1H -NMR (400 MHz, DMSO) δ_H : 8.14-8.02 (m, 4H), 7.94-7.90 (m, 2H), 7.49 (tr, $J=7.1$ Hz, 2H), 7.29 (tr, $J=7.3$ Hz, 2H), 6.90 (d, $J=8.5$ Hz, 2H), 4.01-3.89 (m, 4H), 3.34 (s, NH), 2.61 (s, NH), 1.05 (tr, $J=7.1$ Hz, 6H).

^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO) δ_C : 198.0 (C=O), 155.2 (C_q), 135.9 (C_q), 133.0 (C_q), 132.6 (C_q), 132.0 (CH), 131.1 (CH), 129.8 (CH), 127.5 (CH), 126.2 (CH), 125.7 (CH), 61.2 (CH_2), 15.1 (CH_3).

IR (KBr): ν 3406 (m), 3298 (w), 3057 (w), 2979 (w), 2935 (w), 1769 (w), 1733 (s), 1622 (m), 1602 (m), 1578 (w), 1502 (s), 1455 (m), 1427 (m), 1389 (w), 1368 (w), 1342 (m), 1250

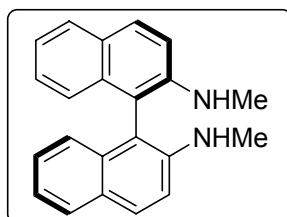
(m), 1216 (s), 1146 (m), 1095 (m), 1077 (m), 1059 (m), 955 (w), 865 (w), 821 (m), 768 (m), 749 (w), 574 (w), 536 (w) cm^{-1} .

MS (EI): m/z (relative Intensität) 429 (16), 428 ($[\text{M}^+]$, 53), 383 (28), 382 (100), 355 (3), 354 (6), 339 (7), 337 (4), 336 (8), 323 (4), 311 (6), 310 (15), 309 (6), 308 (2), 295 (3), 283 (5), 282 (7), 281 (8), 280 (10), 279 (9), 268 (13), 267 (42), 266 (17), 265 (14), 264 (6), 254 (3), 239 (3), 226 (1), 133 (1), 119 (1), 115 (1), 29 (6).

HRMS: berechnet für $\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_4$: 428.1736, gefunden: 428.1739.

Die analytischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein.^[149]

(R)-N,N'-Dimethyl-1,1'-binaphthyl-2,2'-diamin (102)



Zu einer Suspension von LiAlH_4 (2.70 g, 71.22 mmol, 5.95 eq) in THF (abs.) (68 ml) wird eine Lösung von (R)-2,2'-Bis(ethoxycarbonylamino)-1,1'-binaphthyl (**101**) (5.13 g, 11.97 mmol, 1 eq) in THF (34 ml) getropft und das Gemisch 3 h unter Argon unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wird die Reaktion bei 0 °C vorsichtig mit Wasser (3.5 ml) und 15 %iger NaOH (3.5 ml) gequencht. Der entstehende weiße Feststoff wird abfiltriert und gründlich mit Et_2O gewaschen. Die vereinigten Filtrate werden mit Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet, abfiltriert und eingeeengt. Der Rückstand wird auf Kieselgel aufgezogen und säulenchromatographisch gereinigt (Hexan/Essigester: 30/1).

Ausbeute: 2.23 g (7.14 mmol), gelber Feststoff, 60 %.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ_{H} : 7.82 (d, $J=8.9$ Hz, 2H), 7.71-7.69 (m, 2H), 7.16 (d, $J=8.9$ Hz, 2H), 7.11-7.04 (m, 4H), 6.89-6.86 (m, 2H), 2.73 (s, 6H). NH nicht zu sehen.

^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3) δ_{C} : 145.9 (C_q), 134.1 (C_q), 130.0 (CH), 128.5 (CH), 128.0 (C_q), 127.0 (CH), 124.0 (CH), 122.1 (CH), 113.8 (CH), 112.1 (C_q), 31.4 (CH_3).

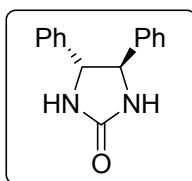
IR (KBr): ν 3413 (m), 3049 (w), 2979 (w), 2941 (m), 2907 (m), 2882 (m), 2818 (m), 1616 (s), 1596 (s), 1568 (m), 1511 (s), 1492 (s), 1447 (m), 1419 (m), 1371 (w), 1335 (s), 1299 (m), 1249 (m), 1212 (m), 1169 (m), 1151 (m), 1044 (w), 1021 (m), 955 (w), 907 (w), 859 (w), 811 (s), 773 (w), 747 (m), 622 (w) cm^{-1} .

MS (EI): m/z (relative Intensität) 313 (25), 312 ($[\text{M}^+]$, 100), 311 (5), 297 (3), 295 (3), 294 (4), 282 (13), 281 (24), 280 (26), 279 (6), 278 (7), 277 (2), 268 (7), 267 (19), 266 (9), 265 (12), 264 (6), 254 (4), 253 (3), 252 (5), 251 (2), 250 (2), 239 (4), 226 (2), 171 (7), 170 (50), 168 (2), 157 (8), 156 (6), 155 (2), 154 (3), 148 (5), 147 (6), 143 (10), 141 (7), 140 (14), 139 (12), 133 (10), 132 (11), 128 (4), 127 (6), 126 (6), 125 (3), 120 (3), 119 (4), 118 (4), 115 (3), 113 (3), 106 (1).

Die analytischen Daten stimmen mit den publizierten Werten überein.^[149]

14.2.2.2 Synthese von (4*S*,5*S*)-4,5-Diphenyl-2-imidazolidinon (78)

(4*S*,5*S*)-4,5-Diphenyl-2-imidazolidinon (78)



Eine Mischung von (1*R*, 2*R*)-Diphenyl-1,2-ethandiamin (**77**) (1 g, 4.71 mmol, 1 eq), Harnstoff (283 mg, 4.71 mmol, 1 eq) und Wasser (6 Tropfen) wird 2 h bei 200 °C unter Rückfluß erhitzt. Der Rückstand wird auf Kieselgel aufgezogen und säulenchromatographisch gereinigt (Essigester).

Ausbeute: 1.02 g (4.28 mmol), weißer Feststoff, 91 %.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ_H: 7.39-7.32 (m, 6H), 7.29-7.27 (m, 4H), 4.99 (br, NH), 4.60 (s, 2H), 1.69 (br, NH).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ_C: 162.6 (C=O), 140.3 (C_q), 129.3 (CH), 128.9 (CH), 126.9 (CH), 66.4 (CH).

IR (KBr): ν 3212 (m), 3075 (m), 3034 (w), 2860 (w), 1703 (s), 1645 (w), 1603 (w), 1496 (w), 1471 (m), 1456 (m), 1362 (w), 1332 (w), 1307 (w), 1280 (m), 1202 (m), 1157 (w), 1124 (w), 1076 (w), 1028 (w), 918 (w), 856 (w), 765 (m), 753 (m), 700 (m), 636 (w), 614 (w), 542 (w), 507 (w), 480 (w) cm⁻¹.

MS (EI): *m/z* (relative Intensität) 238 ([M⁺], 52), 195 (2), 165(2), 132 (3), 107 (8), 106 (100), 105 (5), 104 (18), 91 (3), 79 (17), 77 (12), 51 (4), 39 (1), 28 (4).

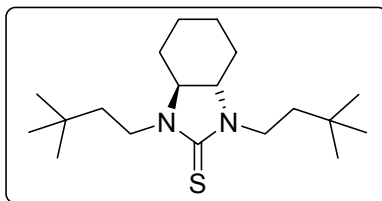
HRMS: berechnet für C₁₅H₁₄N₂O: 238.1106, gefunden: 238.1104.

Die analytischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein.^[143]

14.2.3 Synthese der Thioharnstoffe aus den entsprechenden Diaminen

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Thioharnstoffe 75, 85, 93, 97

Zu einer Lösung von Diamin und Et₃N in CH₂Cl₂ (abs.) wird bei 0 °C sehr langsam Thiophosgen zugegeben und das Gemisch 4 h bei RT unter Argon gerührt. Danach wird die Reaktionsmischung mit CH₂Cl₂ verdünnt und Wasser zugegeben. Die wäßrige Phase wird abgetrennt und mit CH₂Cl₂ extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Na₂SO₄ getrocknet, abfiltriert und eingeeengt. Der Rückstand wird auf Kieselgel aufgezogen und säulenchromatographisch gereinigt.

(3a*S*,7a*S*)-1,3-Bis(3,3-dimethylbutyl)octahydro-2*H*-benzimidazol-2-thion (75)

(1*S*,2*S*)-*N,N'*-Bis(3,3-dimethylbutyl)cyclohexan-1,2-diamin (**72**) (1 g, 3.54 mmol, 1 eq) wird entsprechend der allgemeinen Vorschrift mit Thiophosgen (0.3 ml, 3.54 mmol, 1 eq) und Et₃N (0.99 ml, 7.08 mmol, 2 eq) in CH₂Cl₂ (10 ml) zum Thioharnstoff **79** umgesetzt. Säulenchromatographie: Hexan/Essigester: 50/1

Ausbeute: 739 mg (2.28 mmol), weißer Feststoff, 64 %.

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂) δ_H: 3.64 (ddd, *J*₁=13.5 Hz, *J*₂=9.8 Hz, *J*₃=7.2 Hz, 2H), 3.47 (ddd, *J*₁=17.1 Hz, *J*₂=9.1 Hz, *J*₃=7.9 Hz, 2H), 2.85-2.83 (m, 2H), 2.09-2.07 (m, 2H), 1.87-1.85 (m, 2H), 1.41-1.34 (m, 8H), 0.93 (s, 18H).

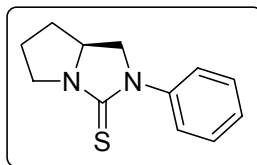
¹³C-NMR (100 MHz, CD₂Cl₂) δ_C: 185.7 (C=S), 64.5 (CH), 41.9 (CH₂), 39.7 (CH₂), 29.7 (C_q), 29.1 (CH₃), 28.5 (CH₂), 24.4 (CH₂).

IR (KBr): ν 3000 (s), 2865 (s), 1453 (s), 1412 (s), 1378 (m), 1365 (s), 1350 (s), 1340 (s), 1320 (m), 1257 (s), 1234 (m), 1203 (w), 1169 (m), 1135 (m), 1113 (m), 1066 (m), 1023 (w), 968 (m), 913 (m), 834 (w), 776 (w), 747 (w), 658 (m), 627 (w), 551 (w), 486 (m) cm⁻¹.

MS (EI): *m/z* 324 ([M⁺], 31), 309 (6), 291 (4), 267 (100), 253 (12), 239 (4), 211 (2), 207 (2), 183 (6), 169 (3), 155 (1), 124 (15), 110 (6), 95 (1), 81 (17), 69 (3), 57 (8), 53 (2), 44 (14), 43 (8), 41 (10).

HRMS: berechnet für C₁₉H₃₆N₂S: 324.2599, gefunden: 324.2600.

EA: berechnet: C: 70.31 %, H: 11.18 %, N: 8.63 %, gefunden: C: 70.15 %, H: 11.03 %, N: 8.48 %.

(S)-2-Phenyl-hexahydro-3H-pyrrolo[1,2-c]imidazol-3-thion (85)

(S)-2-Anilinomethylpyrrolidin (**84**) (1 g, 5.67 mmol, 1 eq) wird entsprechend der allgemeinen Vorschrift mit Thiophosgen (0.48 ml, 6.24 mmol, 1.1 eq) und Et₃N (1.6 ml, 11.34 mmol, 2 eq) in CH₂Cl₂ (25 ml) zum Thioharnstoff **85** umgesetzt. Säulenchromatographie: Hexan/Essigester: 6/1

Ausbeute: 1.02 g (4.67 mmol), weißer Feststoff, 82 %.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ_H: 7.55-7.53 (m, 2H), 7.41-7.36 (m, 2H), 7.24-7.20 (m, 1H), 4.18-4.06 (m, 3H), 3.99-3.96 (m, 1H), 3.48-3.42 (m, 1H), 2.21-2.12 (m, 2H), 2.06-1.94 (m, 1H), 1.63-1.53 (m, 1H).

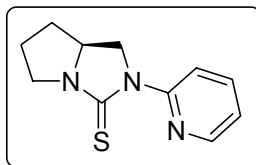
¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ_C: 184.2 (C=S), 141.1 (C_q), 129.1 (CH), 126.4 (CH), 124.7 (CH), 59.8 (CH), 55.6 (CH₂), 48.2 (CH₂), 31.6 (CH₂), 25.6 (CH₂).

IR (kap.): ν 3102 (w), 3064 (w), 3037 (w), 2965 (w), 2945 (w), 2913 (w), 2877 (m), 1594 (m), 1581 (w), 1498 (s), 1475 (m), 1436 (s), 1396 (s), 1362 (m), 1332 (m), 1314 (w), 1295 (m), 1259 (s), 1183 (m), 1165 (m), 1081 (m), 1047 (w), 945 (w), 900 (w), 878 (w), 830 (w), 764 (s), 693 (w), 644 (m), 631 (w), 567 (w), 545 (m), 492 (w) cm⁻¹.

MS (EI): *m/z* (relative Intensität) 218 ([M⁺], 100), 217 (90), 189 (5), 185 (3), 177 (4), 175 (3), 151 (2), 145 (3), 136 (7), 135 (16), 132 (6), 130 (3), 117 (5), 109 (5), 104 (11), 88 (4), 85 (7), 82 (8), 77 (29), 72 (3), 67 (5), 55 (10), 51 (9), 41 (10), 27 (4).

HRMS: berechnet für C₁₂H₁₄N₂S: 218.0878, gefunden: 218.0877.

EA: berechnet: C: 66.02 %, H: 6.46 %, N: 12.83 %, gefunden: C: 66.21 %, H: 6.40 %, N: 12.69 %.

(S)-2-(2-Pyridinyl)hexahydro-3H-pyrrolo[1,2-c]imidazol-3-thion (93)**Methode A**

Zu einer Lösung von *N*-[*((S)*-Pyrrolidin-2-yl)methyl]pyridin-2-amin (**92**) (367 mg, 2.07 mmol, 1 eq) und Et₃N (0.58 ml, 4.14 mmol, 2 eq) in CH₂Cl₂ (abs.) (9 ml) wird bei 0 °C sehr langsam Thiophosgen (0.17 ml, 2.28 mmol, 1.1 eq) zugetropft und das Gemisch 4 h bei RT gerührt. Danach wird die Reaktionsmischung mit CH₂Cl₂ verdünnt und Wasser zugegeben. Die wäßrige Phase wird abgetrennt und mit CH₂Cl₂ extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Na₂SO₄ getrocknet, abfiltriert und eingeeengt. Der Rückstand wird auf Kieselgel aufgezogen und säulenchromatographisch gereinigt (Hexan/Essigester: 6/1 und 0.1 % Et₃N).

Ausbeute: 112 g (0.51 mmol), weißer Feststoff, 25 %.

Methode B

Zu einer Lösung von *N*-[*((S)*-Pyrrolidin-2-yl)methyl]pyridin-2-amin (**92**) (1.01 g, 5.70 mmol, 1 eq) in THF (abs.) (25 ml) wird bei -78 °C *n*-BuLi (3.6 ml einer 1.6 M Lösung in Hexan, 5.70 mmol, 1 eq) gegeben und das Gemisch 1 h bei 0 °C gerührt. Anschließend wird sehr langsam Thiophosgen (0.48 ml, 6.27 mmol, 1.1 eq) zugetropft und die Reaktionsmischung 30 min bei RT gerührt. Danach wird Wasser zugegeben, die THF-Phase abgetrennt und die wäßrige Phase mit CH₂Cl₂ extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Na₂SO₄ getrocknet, abfiltriert und eingeeengt. Der Rückstand wird auf Kieselgel aufgezogen und säulenchromatographisch gereinigt (Hexan/Essigester: 6/1 und 0.1 % Et₃N).

Ausbeute: 296 mg (1.35 mmol), weißer Feststoff, 24 %.

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂) δ_H: 8.84-8.82 (m, 1H), 8.31-8.29 (m, 1H), 7.66-7.62 (m, 1H), 7.00-6.97 (m, 1H), 4.37 (dd, *J*₁=11.2 Hz, *J*₂=9.4 Hz, 1H), 4.19 (dd, *J*₁=11.2 Hz, *J*₂=7.2 Hz, 1H), 4.09-3.90 (m, 2H), 3.39 (ddd, *J*₁=12.1 Hz, *J*₂=9.2 Hz, *J*₃=3.1 Hz, 1H), 2.19-2.11 (m, 1H), 2.07-1.95 (m, 1H), 1.58-1.48 (m, 2H).

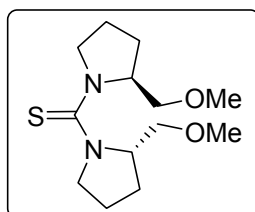
^{13}C -NMR (100 MHz, CD_2Cl_2) δ_{C} : 181.1 (C=S), 153.2 (C_q), 147.4 (CH), 136.4 (CH), 119.0 (CH), 116.2 (CH), 59.0 (CH), 53.3 (CH_2), 47.5 (CH_2), 31.6 (CH_2), 25.7 (CH_2).

IR (kap.): ν 3096 (w), 3069 (w), 2971 (w), 2885 (w), 1755 (w), 1690 (w), 1605 (w), 1587 (m), 1570 (m), 1466 (s), 1442 (s), 1390 (m), 1359 (m), 1331 (w), 1317 (w), 1284 (w), 1150 (m), 1100 (w), 1086 (w), 1055 (w), 984 (w), 878 (w), 781 (m), 741 (w), 706 (w), 644 (w), 617 (w), 536 (w) cm^{-1} .

MS (EI): m/z (relative Intensität) 221 (5), 220 (15), 219 ($[\text{M}^+]$, 100), 218 (13), 204 (2), 192 (4), 191 (3), 190 (3), 186 (8), 178 (17), 177 (6), 164 (2), 162 (2), 159 (2), 146 (2), 141 (6), 139 (3), 138 (8), 137 (46), 136 (3), 133 (13), 132 (3), 131 (3), 120 (4), 119 (23), 118 (3), 116 (2), 111 (2), 107 (6), 105 (6), 98 (2), 92 (2), 85 (6), 83 (25), 82 (15), 80 (5), 79 (15), 78 (46), 72 (6), 68 (16), 67 (4), 55 (7), 52 (5), 51 (13), 45 (2), 42 (3), 41 (13), 39 (11), 29 (4), 28 (5), 27 (10).

HRMS: berechnet für $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{S}$: 219.0830, gefunden: 219.0830.

Bis[(*S*)-2-(methoxymethyl)pyrrolidin-1-yl]methanthion (97)



Methode A

Zu einer Lösung von (*S*)-2-(Methoxymethyl)pyrrolidin (**96**) (1.07 ml, 8.68 mmol, 1 eq) und Et_3N (2.42 ml, 17.36 mmol, 2 eq) in CH_2Cl_2 (abs.) (38 ml) wird bei 0 °C sehr langsam Thiophosgen (0.37 ml, 4.77 mmol, 0.55 eq) zugetropft und das Gemisch 1.5 h unter Argon unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird die Reaktionsmischung mit CH_2Cl_2 verdünnt und Wasser zugegeben. Die wäßrige Phase wird abgetrennt und mit CH_2Cl_2 extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Na_2SO_4 getrocknet, abfiltriert und eingeeengt. Der Rückstand wird auf Kieselgel aufgezogen und säulenchromatographisch gereinigt (Hexan/Essigester: 6/1).

Ausbeute: 99 mg (0.36 mmol), gelbes Öl, 8 %.

Methode B

Zu einer Lösung von (*S*)-2-(Methoxymethyl)pyrrolidin (**96**) (0.54 ml, 4.34 mmol, 1 eq) in THF (abs.) (19 ml) wird bei -78 °C *n*-BuLi (2.71 ml einer 1.6 M Lösung in Hexan, 4.34 mmol, 1 eq) gegeben und das Gemisch 1 h bei 0 °C gerührt. Anschließend wird sehr langsam Thiophosgen (0.18 ml, 2.39 mmol, 0.55 eq) zugetropft und die Reaktionsmischung 90 min bei RT gerührt. Danach wird Wasser zugegeben, die THF-Phase abgetrennt und die wäßrige Phase mit CH₂Cl₂ extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Na₂SO₄ getrocknet, abfiltriert und eingeeengt. Der Rückstand wird auf Kieselgel aufgezogen und säulenchromatographisch gereinigt (Hexan/Essigester: 6/1).

Ausbeute: 120 mg (0.44 mmol), gelbes Öl, 20 %.

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂) δ_H: 4.74-4.68 (m, 2H), 3.56 (dd, *J*₁=9.3 Hz, *J*₂=3.2 Hz, 2H), 3.46-3.29 (m, 12 H), 2.13-2.07 (m, 2H), 1.91-1.81 (m, 4H), 1.74-1.64 (m, 2H).

¹³C-NMR (100 MHz, CD₂Cl₂) δ_C: 186.3 (C=S), 73.4 (CH₂), 61.0 (CH), 58.9 (CH₃), 54.5 (CH₂), 28.5 (CH₂), 25.2 (CH₂).

IR (kap.): ν 2972 (m), 2925 (m), 2876 (m), 2824 (m), 1670 (w), 1417 (s), 1359 (s), 1334 (m), 1282 (m), 1257 (w), 1198 (m), 1159 (w), 1112 (s), 1094 (m), 1057 (w), 1003 (w), 970 (w), 935 (w), 908 (w), 893 (w), 860 (w), 668 (w) cm⁻¹.

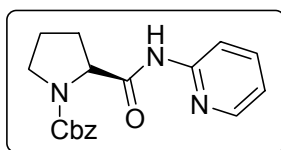
MS (EI): *m/z* (relative Intensität) 272 ([M⁺], 8), 242 (7), 241 (20), 240 (100), 239 (7), 227 (3), 225 (25), 212 (19), 209 (26), 208 (9), 207 (4), 197 (11), 196 (7), 195 (52), 182 (4), 180 (7), 167 (14), 160 (5), 159 (9), 158 (90), 155 (3), 153 (4), 142 (6), 128 (7), 127 (8), 126 (27), 124 (4), 122 (3), 116 (4), 115 (7), 114 (56), 99 (11), 98 (11), 97 (13), 93 (4), 92 (3), 86 (5), 85 (13), 84 (25), 83 (10), 82 (24), 74 (3), 72 (15), 71 (32), 70 (52), 67 (23), 65 (3), 60 (3), 58(5), 55 (10), 45 (37), 43 (7), 41 (35), 39 (6), 30 (6), 29 (9).

HRMS: berechnet für C₁₃H₂₄N₂O₂S: 272.1559, gefunden: 272.1557.

EA: berechnet: C: 57.32 %, H: 8.88 %, N: 10.28 %, gefunden: C: 57.26 %, H: 8.94 %, N: 10.21 %.

14.2.4 Synthese der Vorläufer von (S)-2-(2-Pyridinyl)hexahydro-3H-pyrrolo[1,2-c]imidazol-3-thion (93)

(S)-Benzyl-2-(pyridin-2-ylcarbamoyl)pyrrolidin-1-carboxylat (90)



Zu einer Lösung von 1-((Benzyloxy)carbonyl)pyrrolidin-2-carbonsäure (**89**) (3 g, 19.98 mmol, 1 eq) in CH_2Cl_2 (abs.) (100 ml) wird Et_3N (2.78 ml, 19.98 mmol, 1 eq) gegeben, auf 4 °C abgekühlt und dann tropfenweise Oxalylchlorid (1.74 ml, 19.98 mmol, 1 eq) zugegeben. Die Reaktionsmischung wird 2 h bei 4 °C unter Argon gerührt. Danach wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und das Rohprodukt ohne weitere Reinigung in der nächsten Stufe eingesetzt.

Zu einer Lösung des Säurechlorids (19.98 mmol, 1.2 eq) und Et_3N (3.48 ml, 24.98 mmol, 1.5 eq) in CH_2Cl_2 (abs.) (60 ml) wird 2-Aminopyridin (1.57 g, 16.65 mmol, 1 eq) gegeben und das Gemisch über Nacht bei RT unter Argon gerührt. Anschließend wird die Reaktionsmischung mit Et_2O verdünnt und mit ges. NH_4Cl -Lösung gequenchet. Die organische Phase wird abgetrennt, mit ges. NaCl -Lösung gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet, abfiltriert und eingengt. Der Rückstand wird auf Kieselgel aufgezogen und säulenchromatographisch gereinigt (Hexan/Essigester: 4/1).

Ausbeute: 2.17 g (6.67 mmol), gelber Feststoff, 40 % über 2 Stufen.

^1H -NMR (400 MHz, DMSO) δ_{H} : 8.35 (br, 1H), 8.11 (tr, $J=7.5$ Hz, 1H), 7.85-7.79 (m, 1H), 7.42-7.33 (m, 2H), 7.25-7.11 (m, 4H), 5.15-4.96 (m, 2H), 4.60-4.54 (m, 1H), 3.57-3.44 (m, 2H), 2.34-2.21 (m, 1H), 2.00-1.82 (m, 3H). NH nicht zu sehen.

^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO) δ_{C} : 172.8 (C=O), 154.6 (C=O), 152.8 (C_q), 148.9 (CH), 139.1 (CH), 137.7 (C_q), 128.9 (CH), 128.4 (CH), 127.8 (CH), 120.4 (CH), 114.5 (CH), 66.8 (CH₂), 60.5 (CH), 48.2 (CH₂), 32.2 (CH₂), 24.1 (CH₂).

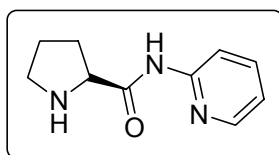
IR (KBr): ν 3258 (m), 3107 (w), 3067 (w), 3035 (w), 2978 (w), 2952 (w), 2882 (w), 1700 (s), 1675 (s), 1575 (m), 1526 (m), 1499 (m), 1466 (m), 1456 (m), 1432 (s), 1378 (w), 1354 (s), 1311 (m), 1295 (s), 1276 (w), 1241 (w), 1184 (m), 1152 (m), 1126 (m), 1096 (w), 1030 (w), 998 (w), 985 (w), 967 (w), 916 (w), 792 (m), 769 (m), 742 (m), 697 (m), 613 (w), 588 (w), 569 (w), 549 (w), 527 (w) cm^{-1} .

MS (EI): m/z (relative Intensität) 325 ($[\text{M}^+]$, 23), 205 (3), 204 (17), 190 (9), 161 (4), 160 (32), 149 (1), 121 (7), 114 (2), 95 (1), 94 (2), 92 (9), 91 (100), 78 (9), 70 (8), 67 (2), 65 (6), 51 (2), 41 (2), 39 (3).

HRMS: berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_3$: 325.1426, gefunden: 325.1428.

EA: berechnet: C: 66.45 %, H: 5.89 %, N: 12.91 %, gefunden: C: 66.36 %, H: 5.87 %, N: 12.85 %.

(S)-N-(Pyridin-2-yl)pyrrolidin-2-carboxamid (91)



Eine Suspension von (S)-Benzyl-2-(pyridin-2-ylcarbamoyl)pyrrolidin-1-carboxylat (**90**) (1 g, 3.07mmol, 1 eq) und Pd/C (330 mg, 10 mol%) in Methanol (abs.) (6 ml) wird unter einer H₂-Atmosphäre über Nacht bei RT gerührt. Anschließend wird über Celite filtriert und das Lösungsmittel abgezogen. Das Rohprodukt wird ohne weitere Reinigung in der nächsten Stufe eingesetzt.

Ausbeute: 579 mg (3.03 mmol), weißer Feststoff, 99 %.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ_{H} : 10.18 (br, NH), 8.28-8.22 (m, 2H), 7.69-7.64 (m, 1H), 6.99 (ddd, $J_1=7.3$ Hz, $J_2=5.0$ Hz, $J_3=1.0$ Hz, 1H), 3.85 (quart., $J=5.1$ Hz, 1H), 3.08-2.97 (m, 2H), 2.24-2.14 (m, 1H+NH), 2.05-1.97 (m, 1H), 1.81-1.68 (m, 2H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ_{C} : 174.7 (C=O), 151.5 (C_q), 148.3 (CH), 138.5 (CH), 119.9 (CH), 113.9 (CH), 61.3 (CH), 47.6 (CH_2), 31.2 (CH_2), 26.5 (CH_2).

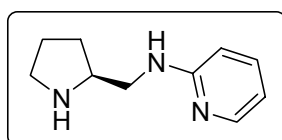
IR (KBr): ν 3346 (m), 3247 (m), 3062 (w), 2972 (w), 2920 (w), 2882 (w), 1683 (m), 1588 (m), 1573 (m), 1506 (s), 1437 (s), 1343 (w), 1300 (m), 1238 (w), 1150 (w), 1095 (w), 1000 (w), 924 (w), 891 (w), 838 (w), 791 (m), 742 (w), 617 (w) cm^{-1} .

MS (EI): m/z (relative Intensität) 191 ($[\text{M}^+]$, 7), 174 (1), 134(1), 121 (2), 94 (6), 78 (4), 71 (5), 70 (100), 68 (3), 67 (2), 51 (1), 43 (5), 42 (3), 39 (2), 28 (5).

HRMS: berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}$: 191.1059, gefunden: 191.1060.

EA: berechnet: C: 62.81 %, H: 6.85 %, N: 21.97 %, gefunden: C: 62.68 %, H: 6.76 %, N: 21.84 %.

N-[*((S)*-Pyrrolidin-2-yl)methyl]pyridin-2-amin (**92**)



Zu einer Suspension von LiAlH_4 (130 mg, 3.42 mmol, 2.18 eq) in THF (abs.) (2.2 ml) wird bei 0 °C (*S*)-*N*-(Pyridin-2-yl)pyrrolidin-2-carboxamid (**91**) (300 mg, 1.57 mmol, 1 eq) gegeben (bei großem Ansatz eine Lösung des Amids in THF) und das Gemisch über Nacht bei 0 °C unter Argon gerührt. Anschließend wird 2 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird die Reaktionsmischung vorsichtig mit ges. Na_2SO_4 -Lösung hydrolysiert. Das anorganische Material wird abgetrennt und die organische Phase einrotiert. Das so erhaltene Rohprodukt wird ohne weitere Reinigung in der nächsten Reaktion eingesetzt.

Ausbeute: 224 mg (1.26 mmol), gelber Feststoff, 80 %.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ_{H} : 8.07-8.05 (m, 1H), 7.37 (ddd, $J_1=8.6$ Hz, $J_2=7.2$ Hz, $J_3=1.9$ Hz, 1H), 6.53 (ddd, $J_1=7.1$ Hz, $J_2=5.1$ Hz, $J_3=0.9$ Hz, 1H), 6.41-6.39 (m, 1H), 4.92 (br, NH), 3.44-3.36 (m, 2H), 3.19-3.11 (m, 1H), 2.95-2.92 (m, 1H), 2.47 (br, NH), 1.95-1.66 (m, 4H), 1.51-1.42 (m, 1H).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ_{C} : 159.3 (C_q), 148.3 (CH), 137.6 (CH), 113.1 (CH), 107.9 (CH), 58.3 (CH), 46.9 (CH₂), 46.8 (CH₂), 29.7 (CH₂), 26.1 (CH₂).

IR (kap.): ν 3267 (m), 3020 (m), 2959 (m), 2870 (m), 1603 (s), 1570 (m), 1514 (m), 1487 (m), 1441 (m), 1417 (m), 1385 (m), 1341 (m), 1291 (m), 1190 (w), 1150 (m), 1122 (w), 1085 (w), 980 (w), 849 (w), 813 (w), 772 (m), 737 (w), 624 (w) cm⁻¹.

MS (ESI-pos., CH₂Cl₂): m/z = 178.1 [M+H]⁺

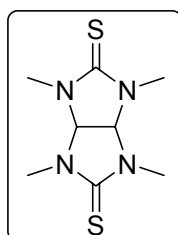
HRMS: berechnet für C₁₀H₁₆N₃ [M+H]: 178.1344, gefunden: 178.1346.

14.2.5 Synthese der Thioharnstoffe aus den entsprechenden Harnstoffen

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Thioharnstoffe 117 und 106

Zu einer Suspension von Harnstoff in *m*-Xylol (abs.) wird unter Rühren bei 100 °C fein gepulvertes P₄S₁₀ gegeben und das Gemisch 3-4 h unter Argon unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird die Reaktionsmischung mit Wasser versetzt und mit 2N NaOH neutralisiert. Anschließend wird die Xylolschicht abgetrennt und die wäßrige Phase mehrfach mit CHCl₃ extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Na₂SO₄ getrocknet, abfiltriert und eingengt. Der Rückstand wird über Nacht im Vakuum getrocknet.

1,3,4,6-Tetramethyltetrahydroimidazo[4,5-*d*]imidazol-2,5(1*H*,3*H*)-dithion (117)



1,3,4,6-Tetramethyltetrahydroimidazo[4,5-*d*]imidazol-2,5(1*H*,3*H*)-dion (**114**) (300 mg, 1.51 mmol, 1 eq) wird entsprechend der allgemeinen Vorschrift mit P₄S₁₀ (671 mg, 3.02 mmol, 2 eq) in *m*-Xylol (30 ml) zum Thioharnstoff **117** umgesetzt.

Ausbeute: 326 mg (1.42 mmol), dunkelbrauner Schaum, 94 %.

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂) δ_H: 5.28 (s, 2H), 3.27 (s, 12 H).

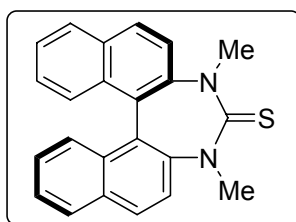
¹³C-NMR (100 MHz, CD₂Cl₂) δ_C: 183.0 (C=S), 78.4 (CH₃), 34.5 (CH).

IR (KBr): ν 2923 (m), 2853 (w), 1993 (w), 1750 (w), 1698 (w), 1637 (w), 1607 (w), 1501 (s), 1379 (m), 1348 (m), 1294 (s), 1275 (m), 1215 (m), 1145 (m), 1124 (m), 1008 (m), 806 (w), 777 (m), 702 (m), 646 (w), 621 (w), 541 (w), 520 (m) cm⁻¹.

MS (EI): *m/z* (relative Intensität) 232 (5), 231 (6), 230 ([M⁺], 48), 160 (3), 157 (2), 142 (1), 130 (5), 129 (8), 128 (100), 127 (9), 113 (3), 105 (4), 95 (7), 83 (4), 74 (4), 72 (6), 71 (5), 70 (4), 69 (6), 68 (4), 55 (2), 45 (2), 44 (2), 42 (26), 41 (2), 28 (2).

HRMS: berechnet für C₈H₁₄N₄S₂: 230.0660, gefunden: 230.0663.

(*R*)-1,3-Dimethyl-1,3-dihydro-2*H*-dinaphto[2,1-*d*:1,2-*f*][1,3]diazepin-2-thion (**106**)



(*R*)-1,3-Dimethyl-1,3-dihydro-2*H*-dinaphto[2,1-*d*:1,2-*f*][1,3]diazepin-2-on (**103**) (285 mg, 0.84 mmol, 1 eq) wird entsprechend der allgemeinen Vorschrift mit P₄S₁₀ (187 mg, 0.84 mmol, 1 eq) in *m*-Xylol (16 ml) zum Thioharnstoff **103** umgesetzt.

Ausbeute: 252 mg (0.71 mmol), weiß-gelblicher Schaum, 85 %.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ_H: 7.86-7.81 (m, 4H), 7.40-7.36 (m, 4H), 7.26 (d, *J*=8.3 Hz, 2H), 7.20-7.17 (m, 2H), 3.46 (s, 6H).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ_C: 201.3 (C=S), 147.5 (C_q), 131.90 (C_q), 131.89 (C_q), 129.7 (CH), 128.5 (CH), 128.3 (C_q), 127.7 (CH), 126.7 (CH), 126.1 (CH), 119.9 (CH), 42.1 (CH₃).

IR (kap.): ν 3053 (w), 2972 (w), 2935 (w), 2909 (w), 1739 (w), 1620 (w), 1595 (m), 1506 (m), 1471 (m), 1436 (m), 1345 (s), 1311 (m), 1300 (m), 1266 (m), 1245 (w), 1202 (w), 1174 (m), 1136 (w), 1120 (m), 1101 (s), 1013 (m), 962 (m), 924 (w), 905 (w), 865 (w), 815 (m), 777 (m), 752 (m), 682 (w), 654 (w), 630 (w), 574 (w), 532 (w), 511 (w) cm⁻¹.

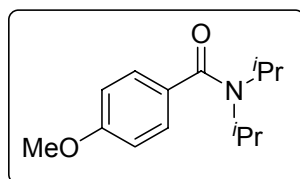
MS (EI): *m/z* (relative Intensität) 356 (5), 355 (17), 354 ([M⁺], 63), 353 (2), 321 (9), 314 (5), 313 (20), 306 (14), 305 (4), 300 (2), 298 (6), 290 (3), 282 (24), 281 (100), 280 (14), 279 (5), 278 (8), 277 (5), 275 (2), 268 (4), 266 (6), 265 (6), 264 (8), 252 (5), 239 (3), 237 (2), 177 (2), 149 (2), 141 (10), 139 (8), 138 (2), 133 (8), 132 (3), 126 (6), 125 (6), 113 (3).

HRMS: berechnet für C₂₃H₁₈N₂S: 354.1191, gefunden: 354.1188.

14.2.6 Synthese der Amide 195 und 200

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Amide 195 und 200

Zu einer Suspension von NaH in Toluol (abs.) (10 ml) wird eine Lösung des entsprechenden Amins in Toluol (abs.) (20 ml) gegeben. Nach tropfenweiser Zugabe einer Lösung von 4-Methoxybenzoylchlorid in Toluol (abs.) (20 ml) bei 0 °C wird die Reaktionsmischung über Nacht bei 0 °C unter Argon gerührt. Anschließend wird die Reaktionsmischung in ges. NaCl-Lösung gegeben und mit CH₂Cl₂ extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 2N HCl und ges. NaHCO₃-Lösung gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet, abfiltriert und eingengt.

***N,N*-Diisopropyl-4-methoxybenzamid (195)**

4-Methoxybenzoylchlorid (5.42 ml, 40 mmol, 1 eq) wird gemäß der obigen Vorschrift mit Diisopropylamin (5.61 ml, 40 mmol, 1 eq) und NaH (1.5 g, 63 mmol, 1.58 eq) in Toluol zum Amid **195** umgesetzt. Das Rohprodukt wird auf Kieselgel aufgezogen und säulen-chromatographisch gereinigt (Hexan/Essigester: 6/1).

Ausbeute: 8.13 g (34.55 mmol), gelbes Öl, 86 %.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ_H: 7.25-7.22 (m, 2H), 6.86-6.83 (m, 2H), 3.77 (s, 3H), 3.68 (br, 2H), 1.30 (br, 12H).

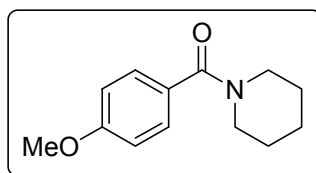
¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ_C: 171.2 (C=O), 160.1 (C_q), 131.6 (CH), 127.7 (C_q), 113.9 (CH), 55.5 (CH₃), 48.4 (CH), 21.0 (CH₃).

IR (kap.): ν 3236 (w), 3067 (w), 3033 (w), 2967 (s), 2934 (m), 2874 (m), 2838 (m), 2546 (w), 1628 (s), 1610 (s), 1576 (m), 1512 (m), 1438 (s), 1370 (s), 1338 (s), 1297 (m), 1250 (s), 1213 (m), 1191 (m), 1174 (m), 1161 (m), 1136 (m), 1109 (m), 1096 (m), 1031 (s), 916 (w), 876 (w), 847 (m), 835 (m), 788 (m), 765 (m), 719 (w), 642 (w), 629 (w), 596 (m), 574 (m), 514 (m) cm⁻¹.

MS (EI): *m/z* (relative Intensität) 235 ([M⁺], 11), 234 (2), 220 (2), 192 (19), 178 (2), 136 (9), 135 (100), 107 (4), 92 (5), 77 (7), 64 (2), 43 (2), 41 (2).

HRMS: berechnet für C₁₄H₂₁NO₂Na: 258.1470, gefunden: 258.1471.

Die analytischen Daten stimmen mit den publizierten Werten überein.^[261]

(4-Methoxyphenyl)(1-piperidinyl)methanon (200)

4-Methoxybenzoylchlorid (5.42 ml, 40 mmol, 1 eq) wird gemäß der obigen Vorschrift mit Piperidin (3.41 g, 40 mmol, 1 eq) und NaH (1.5 g, 63 mmol, 1.58 eq) in Toluol zum Amid **200** umgesetzt. Das Rohprodukt wird ohne weitere Reinigung in der nächsten Stufe eingesetzt.

Ausbeute: 8.60 g (39.22 mmol), gelbes Öl, 98 %.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ_{H} : 7.37-7.34 (m, 2H), 6.91-6.87 (m, 2H), 3.81 (s, 3H), 3.53 (br, 4H), 1.70-1.58 (m, 6H).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ_{C} : 170.6 (C=O), 160.9 (C_q), 129.2 (CH), 125.6 (C_q), 113.9 (CH), 55.6 (CH₃), 53.7 (CH₂), 26.4 (CH₂), 25.0 (CH₂).

IR (kap.): ν 3065 (w), 2999 (w), 2936 (m), 2854 (m), 1629 (s), 1610 (s), 1575 (m), 1512 (m), 1464 (m), 1430 (s), 1370 (w), 1350 (w), 1301 (m), 1275 (m), 1250 (s), 1175 (m), 1127 (w), 1109 (m), 1029 (m), 1001 (m), 955 (w), 885 (w), 841 (m), 792 (w), 763 (m), 714 (w), 678 (w), 630 (w), 594 (m), 532 (w), 474 (w) cm⁻¹.

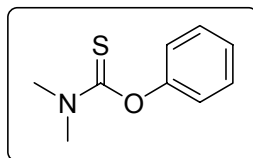
MS (EI): m/z (relative Intensität) 219 ([M⁺], 36), 218 (65), 136 (10), 135 (100), 107 (7), 104 (1), 92 (10), 84 (2), 77 (13), 64 (4), 56 (1), 41 (2), 29 (1).

HRMS: berechnet für C₁₃H₁₇NO₂: 219.1259, gefunden: 219.1262.

Die analytischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein.^[262]

14.2.7 Synthese von *O*-Phenyl-dimethylcarbamothioat (234)

O-Phenyl-dimethylcarbamothioat (234)



Zu einer Lösung von Phenol (2 g, 21.25 mmol, 1 eq) in DMF (abs.) (40 ml) werden DABCO (3.58 g, 31.88 mmol, 1.5 eq) und Dimethylthiocarbamoylchlorid (5.25 mg, 42.50 mmol, 2 eq) gegeben. Die resultierende trübe Lösung wird 30 min bei 30-35 °C und dann über Nacht bei 75 °C unter Argon gerührt. Nach dem Abkühlen wird die Reaktionsmischung in Wasser gegeben und mit CH₂Cl₂ extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 2N HCl und verdünnter NaOH gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet, abfiltriert und eingeeengt. Der Rückstand wird auf Kieselgel aufgezogen und säulenchromatographisch gereinigt (Hexan/Essigester: 20/1).

Ausbeute: 2.01 g (11.09 mmol), gelbes Öl, 52 %.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ_{H} : 7.42-7.37 (m, 2H), 7.28-7.23 (m, 1H), 7.09-7.06 (m, 2H), 3.46 (s, 3H), 3.34 (s, 3H).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ_{C} : 188.2 (C=S), 154.4 (C_q), 129.4 (CH), 126.2 (CH), 123.1 (CH), 43.5 (CH₃), 39.0 (CH₃).

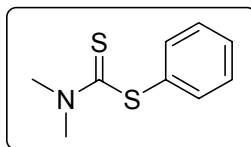
IR (KBr): ν 3042 (w), 2939 (w), 2874 (w), 1724 (w), 1591 (m), 1534 (s), 1489 (s), 1455 (m), 1394 (s), 1287 (s), 1205 (s), 1168 (m), 1135 (s), 1069 (w), 1023 (w), 1003 (w), 951 (w), 824 (w), 769 (m), 692 (m), 674 (w), 612 (w), 468 (w), 448 (w) cm⁻¹.

MS (EI): m/z (relative Intensität) 181 ([M⁺], 28), 109 (2), 105 (2), 90 (5), 88 (95), 77 (10), 73 (17), 72 (100), 65 (6), 56 (6), 51 (9), 47 (3), 42 (11), 39 (9), 27 (2).

HRMS: berechnet für C₉H₁₁NOS: 181.0561, gefunden: 181.0558.

14.2.8 Synthese von Phenyl-dimethylcarbamodithioat (239)

Phenyl-dimethylcarbamodithioat (239)



Zu einer Lösung von Dimethylthiocarbamoylchlorid (2 g, 16.18 mmol, 1.2 eq) in CH_2Cl_2 (abs.) (40 ml) werden Thiophenol (1.38 ml, 13.48 mmol, 1 eq), Et_3N (2.26 ml, 16.18 mmol, 1.2 eq) und 4-Dimethylaminopyridin (20 mg, 0.16 mmol, 0.012 eq) gegeben und das Gemisch 12 h unter Argon unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wird mit CH_2Cl_2 extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit ges. NaHCO_3 -Lösung gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet, abfiltriert und eingeeengt. Der Rückstand wird auf Kieselgel aufgezogen und säulenchromatographisch gereinigt (Hexan/Essigester: 20/1).

Ausbeute: 1.37 g (6.94 mmol), weißer Feststoff, 51 %.

^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ_{H} : 7.51-7.42 (m, 5H), 3.55 (s, 3H), 3.50 (s, 3H).

^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3) δ_{C} : 197.9 (C=S), 137.3 (CH), 132.1 (C_q), 130.3 (CH), 129.4 (CH), 46.0 (CH_3), 42.3 (CH_3).

IR (KBr): ν 3070 (w), 3049 (w), 3018 (w), 2990 (w), 2923 (m), 1574 (w), 1499 (s), 1473 (s), 1439 (s), 1405 (m), 1377 (s), 1303 (w), 1253 (s), 1172 (w), 1149 (m), 1065 (m), 1023 (w), 985 (s), 967 (m), 912 (w), 869 (m), 752 (s), 709 (m), 687 (s), 570 (w), 507 (m) cm^{-1} .

MS (EI): m/z (relative Intensität) 197 ($[\text{M}^+]$, 16), 153 (1), 109 (3), 90 (4), 89 (4), 88 (100), 77 (5), 73 (7), 65 (3), 56 (2), 51 (3), 47 (2), 42 (5), 39 (2).

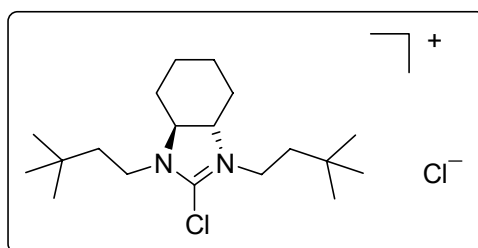
HRMS: berechnet für $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NS}_2$: 197.0333, gefunden: 197.0333.

14.2.9 Synthese der Chloride 74, 86 und 131 aus den entsprechenden Thioharnstoffen

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Chloride 74, 86 und 131 aus den entsprechenden Thioharnstoffen

Zu einer Lösung des Thioharnstoffs in Toluol (abs.) wird Oxalylchlorid gegeben und die resultierende intensiv gelbe Lösung 16 h bei 60 °C unter Argon gerührt. Dabei fällt ein bräunlich weißer Feststoff aus. Nach dem Abkühlen auf RT wird das überstehende Lösungsmittel abgehebert, der Feststoff mit Et₂O (abs.) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

2-Chlor-1,3-bis(3,3-dimethylbutyl)-3a,4,5,6,7,7a-hexahydro-3H-benzimidazol-1-iumchlorid (74)



(3a*S*,7a*S*)-1,3-Bis(3,3-dimethylbutyl)octahydro-2*H*-benzimidazol-2-thion (**75**) (575 mg, 1.77 mmol, 1 eq) wird gemäß der obigen Vorschrift mit Oxalylchlorid (0.18 ml, 2.12 mmol, 1.2 eq) in Toluol (9 ml) zum Chlorid **74** umgesetzt.

Ausbeute: 529 mg (1.46 mmol), weißer Feststoff, 82 %.

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂) δ_H: 3.94-3.91 (m, 2H), 3.68-3.54 (m, 4H), 2.26-2.23 (m, 2H), 1.97-1.92 (m, 2H), 1.75-1.66 (m, 2H), 1.56 (ddd, *J*₁=13.0 Hz, *J*₂=11.4 Hz, *J*₃=6.3 Hz, 2H), 1.50-1.38 (m, 4H), 0.96 (s, 18H).

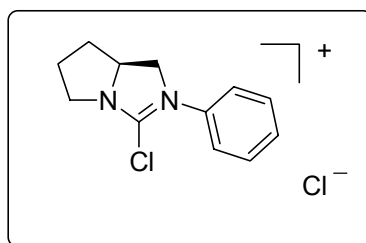
¹³C-NMR (100 MHz, CD₂Cl₂) δ_C: 158.1 (C-Cl), 67.9 (CH), 43.7 (CH₂), 41.2 (CH₂), 29.9 (C_q), 28.9 (CH₃), 27.5 (CH₂), 23.7 (CH₂).

IR (KBr): ν 3000 (s), 2868 (s), 1578 (s), 1466 (m), 1419 (w), 1383 (m), 1366 (m), 1328 (w), 1309 (w), 1269 (m), 1250 (s), 1176 (m), 1112 (m), 1065 (m), 1022 (w), 966 (w), 912 (w), 834 (w), 757 (w), 645 (m), 518 (w) cm^{-1} .

MS (ESI-pos., CD_2Cl_2): $m/z = 327.3$ [Salz-Cl] $^+$.

EA: berechnet: C: 62.80 %, H: 9.98 %, N: 7.71 %, gefunden: C: 62.63 %, H: 9.98 %, N: 7.74 %.

3-Chlor-2-phenyl-5,6,7,7a-tetrahydro-1*H*-pyrrolo[1,2-*c*]imidazol-2-iumchlorid (**86**)



(*S*)-2-Phenyl-hexahydro-3*H*-pyrrolo[1,2-*c*]imidazol-3-thion (**85**) (100 mg, 0.46 mmol, 1 eq) wird gemäß der obigen Vorschrift mit Oxalylchlorid (48 μl , 0.55 mmol, 1.2 eq) in Toluol (2.4 ml) zum Chlorid **86** umgesetzt.

Ausbeute: 96 mg (0.37 mmol), weißer Feststoff, 80 %.

^1H -NMR (400 MHz, CD_2Cl_2) δ_{H} : 7.77-7.72 (m, 2H), 7.51-7.43 (m, 3H), 4.82-4.61 (m, 3H), 4.20-4.13 (m, 1H), 3.67-3.61 (m, 1H), 2.76-2.66 (m, 1H), 2.51-2.43 (m, 1H), 2.31-2.15 (m, 2H).

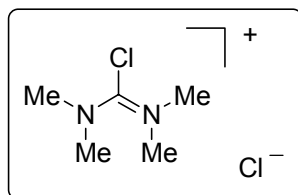
^{13}C -NMR (100 MHz, CD_2Cl_2) δ_{C} : 156.6 (C-Cl), 135.5 (C_{q}), 130.2 (CH), 130.0 (CH), 126.4 (CH), 63.9 (CH), 59.5 (CH_2), 47.9 (CH_2), 30.1 (CH_2), 26.4 (CH_2).

IR (KBr): ν 3057 (w), 2963 (m), 2947 (m), 2873 (w), 1599 (s), 1581 (s), 1503 (m), 1482 (m), 1448 (m), 1412 (m), 1365 (w), 1328 (w), 1318 (m), 1282 (m), 1218 (w), 1137 (w), 1120 (w), 1075 (w), 1043 (w), 1024 (w), 995 (w), 912 (w), 898 (w), 877 (w), 816 (w), 770 (m), 752 (m), 693 (m), 628 (m), 606 (w), 562 (w), 535(w), 511 (w) cm^{-1} .

MS (ESI-pos., CH₂Cl₂): $m/z = 221.2$ [Salz-Cl]⁺.

EA: berechnet: C: 56.00 %, H: 5.35 %, N: 10.96 %, gefunden: C: 56.05 %, H: 5.49 %, N: 10.89 %.

***N,N,N',N'*-Tetramethylchlorformamidiniumchlorid (**131**)**



N,N,N',N'-Tetramethylthioharnstoff (**149**) (1 g, 7.56 mmol, 1 eq) wird gemäß der obigen Vorschrift mit Oxalylchlorid (0.79 ml, 9.07 mmol, 1.2 eq) in Toluol (40 ml) zum Chlorid **131** umgesetzt.

Ausbeute: 1.16 g (6.78 mmol), weißer Feststoff, 90 %.

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂) δ_H: 3.47 (s, 12H).

¹³C-NMR (100 MHz, CD₂Cl₂) δ_C: 159.0 (C-Cl), 44.8 (CH₃).

IR (KBr): ν 3442 (m), 3023 (w), 2945 (m), 2434 (w), 2171 (w), 1653 (s), 1544 (m), 1506 (m), 1467 (m), 1404 (s), 1301 (m), 1260 (m), 1170 (m), 1118 (m), 1064 (m), 1038 (w), 939 (w), 898 (w), 872 (m), 719 (w), 638 (w), 562 (w) cm⁻¹.

MS (ESI-pos., CH₂Cl₂): $m/z = 135.1$ [Salz-Cl]⁺.

EA: berechnet: C: 35.11 %, H: 7.07 %, N: 16.38 %, gefunden: C: 35.25 %, H: 7.15 %, N: 16.29 %.

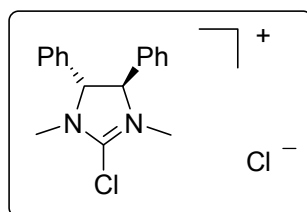
Die analytischen Daten stimmen mit den publizierten Werten überein.^[168]

14.2.10 Synthese der Chloride **80** und **159** aus den entsprechenden Harnstoffen

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Chloride **80** und **159** aus den entsprechenden Harnstoffen

Zu einer Lösung des Harnstoffs in CCl_4 (abs.) wird Oxalylchlorid gegeben und die resultierende intensiv gelbe Lösung 16 h bei 60 °C unter Argon gerührt. Dabei fällt ein weißer Feststoff aus. Nach dem Abkühlen auf RT wird das überstehende Lösungsmittel abgehebert, der Feststoff mit Et_2O (abs.) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

(4*R*,5*R*)-2-Chlor-1,3-dimethyl-4,5-diphenyl-4,5-dihydro-1*H*-imidazol-3-iumchlorid (**80**)



(4*R*,5*R*)-1,3-Dimethyl-4,5-diphenylimidazolidin-2-on (**79**) (500 mg, 1.86 mmol, 1 eq) wird gemäß der obigen Vorschrift mit Oxalylchlorid (0.19 ml, 2.23 mmol, 1.2 eq) in CCl_4 (4 ml) zum Chlorid **80** umgesetzt.

Ausbeute: 356 mg (1.11 mmol), weißer Feststoff, 60 %.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2) δ_{H} : 7.58-7.55 (m, 2H), 7.45-7.43 (m, 3H), 7.34-7.31 (m, 3H), 7.15-7.12 (m, 2H), 5.29 (s, 1H), 4.05 (s, 1H), 3.16 (s, 3H), 2.62 (s, 3H).

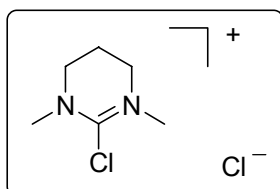
$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_2Cl_2) δ_{C} : 158.1 (C-Cl), 138.3 (C_q), 133.1 (C_q), 130.4 (CH), 129.7 (CH), 128.94 (CH), 128.85 (CH), 128.4 (CH), 127.5 (CH), 75.2 (CH), 70.4 (CH), 34.0 (CH_3), 29.9 (CH_3).

IR (KBr): ν 3389 (w), 3061 (w), 3026 (w), 3004 (w), 2945 (w), 2865 (m), 1615 (m), 1586 (w), 1482 (m), 1455 (m), 1434 (m), 1409 (m), 1389 (m), 1359 (m), 1307 (m), 1284 (m), 1251 (m), 1195 (m), 1149 (m), 1078 (m), 1029 (m), 1018 (m), 835 (w), 777 (m), 762 (s), 711 (s), 634 (m), 615 (w), 583 (m), 554 (w); 505 (w), 473 (m) cm^{-1} .

MS (ESI-pos., CH₂Cl₂): $m/z = 285.1$ [Salz-Cl]⁺.

Die analytischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein.^[142]

2-Chlor-1,3-dimethyl-1,4,5,6-tetrahydropyrimidin-3-iumchlorid (159)



1,3-Dimethyltetrahydro-2(1*H*)-pyrimidinon (500 mg, 3.90 mmol, 1 eq) wird gemäß der obigen Vorschrift mit Oxalylchlorid (0.41 ml, 4.68 mmol, 1.2 eq) in CCl₄ (8.4 ml) zum Chlorid **159** umgesetzt.

Ausbeute: 423 mg (2.31 mmol), weißer Feststoff, 59 %.

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂) δ_H: 3.86 (dtr, $J_1=5.9$ Hz, $J_2=1.2$ Hz, 4H), 3.40 (d, $J=1.2$ Hz, 6H), 2.2 (dq, $J_1=5.9$ Hz, $J_2=1.4$ Hz, 2H).

¹³C-NMR (100 MHz, CD₂Cl₂) δ_C: 153.0 (C-Cl), 51.0 (CH₂), 43.2 (CH₃), 19.4 (CH₂).

IR (kap.): ν 2944 (m), 2874 (w), 2363 (w), 2059 (w), 1648 (s), 1508 (m), 1445 (m), 1411 (m), 1364 (m), 1324 (m), 1235 (m), 1123 (m), 1033 (w), 863 (w), 844 (w), 756 (w), 624 (w), 565 (w) cm⁻¹.

MS (ESI-pos., CH₂Cl₂): $m/z = 147.2$ [Salz-Cl]⁺.

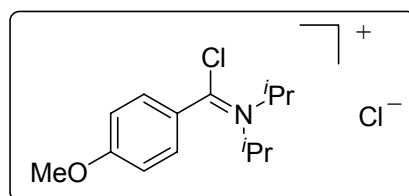
EA: berechnet: C: 39.36 %, H: 6.61 %, N: 15.30 %, gefunden: C: 39.37 %, H: 6.68 %, N: 15.24 %.

14.2.11 Synthese der Chloride 196 und 201 aus den entsprechenden Amiden

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Chloride 196 und 201 aus den entsprechenden Amiden

Zu einer Lösung des Amids in Toluol (abs.) wird Oxalylchlorid gegeben und die resultierende gelbe Lösung 16 h bei 60 °C unter Argon gerührt. Dabei fällt ein weißer Feststoff aus. Nach dem Abkühlen auf RT wird das überstehende Lösungsmittel abgehebert, der Feststoff mit Et₂O (abs.) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

N-[Chlor(4-methoxyphenyl)methylen]-*N*-isopropyl-2-propanaminiumchlorid (**196**)



N,N-Diisopropyl-4-methoxybenzamid (**195**) (671 mg, 2.85 mmol, 1 eq) wird gemäß der obigen Vorschrift mit Oxalylchlorid (298 µl, 3.42 mmol, 1.2 eq) in Toluol (17 ml) zum Chlorid **196** umgesetzt.

Ausbeute: 573 mg (1.97 mmol), weißer Feststoff, 69 %.

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂) δ_H: 7.86-7.82 (m, 2H), 7.14-7.10 (m, 2H), 4.87-4.79 (m, 2H), 3.91 (s, 3H), 1.83 (d, *J*=7.0 Hz, 6H), 1.61 (d, *J*=6.6 Hz, 6H).

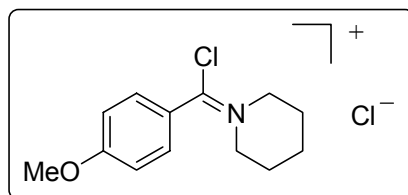
¹³C-NMR (100 MHz, CD₂Cl₂) δ_C: 173.4 (C-Cl), 164.7 (C_q), 131.3 (CH), 124.5 (C_q), 115.0 (CH), 65.4 (CH₃), 58.8 (CH), 56.1 (CH), 20.3 (CH₃), 20.2 (CH₃).

IR (KBr): ν 3085 (w), 3014 (m), 2972 (m), 2938 (m), 2877 (w), 2841 (w), 1593 (s), 1571 (m), 1510 (m), 1460 (m), 1438 (m), 1379 (m), 1369 (m), 1339 (m), 1308 (m), 1268 (s), 1244 (s), 1182 (s), 1126 (s), 1016 (s), 894 (m), 852 (m), 843 (m), 805 (m), 773 (m), 724 (m), 689 (m), 627 (w), 605 (w), 555 (w), 535 (w), 507 (w) cm⁻¹.

MS (ESI-pos., CH₂Cl₂): $m/z = 254.2$ [Salz-Cl]⁺.

EA: berechnet: C: 57.94 %, H: 7.29 %, N: 4.83 %, gefunden: C: 57.76 %, H: 7.39 %, N: 4.81 %.

1-[Chlor(4-methoxyphenyl)methylen]piperidiniumchlorid (201)



(4-Methoxyphenyl)(1-piperidinyI)methanon (**200**) (577 mg, 2.63 mmol, 1 eq) wird gemäß der obigen Vorschrift mit Oxalylchlorid (280 µl, 3.16 mmol, 1.2 eq) in Toluol (16 ml) zum Chlorid **201** umgesetzt.

Bei der Herstellung des Salzes entsteht eine variable Menge des Hydrolyseproduktes (4-Methoxyphenyl)(1-piperidinyI)methanon (**200**).

Ausbeute: 621 mg (2.26 mmol), weißer Feststoff, 86 %.

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂) δ_H: 8.02-7.99 (m, 2H), 7.12-7.08 (m, 2H), 4.66-4.63 (br, 4H), 3.91 (s, 3H), 2.05-1.91 (m, 6H).

¹³C-NMR (100 MHz, CD₂Cl₂) δ_C: 165.0 (C-Cl), 133.2 (C_q), 133.0 (CH), 122.2 (C_q), 114.7 (CH), 59.4 (CH₂), 58.2 (CH₂), 56.0 (CH₃), 26.6 (CH₂), 25.8 (CH₂), 22.1 (CH₂).

IR (KBr): ν 3229 (w), 3194 (w), 3085 (w), 3020 (m), 2974 (m), 2932 (m), 2871 (m), 2705 (w), 2573 (w), 1622 (s), 1598 (s), 1567 (m), 1506 (m), 1474 (m), 1455 (m), 1435 (m), 1423 (m), 1366 (w), 1348 (w), 1323 (s), 1313 (s), 1262 (s), 1239 (s), 1183 (s), 1144 (m), 1077 (m), 1019 (m), 1009 (m), 986 (m), 959 (m), 885 (m), 865 (m), 851 (m), 837 (m), 814 (m), 778 (m), 728 (w), 664 (m), 635 (w), 606 (m), 574 (m), 549 (m), 500 (m), 467 (w) cm⁻¹.

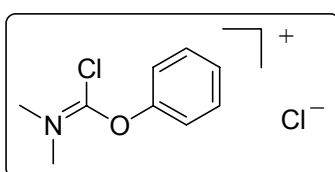
MS (ESI-pos., CH₂Cl₂): $m/z = 238.0$ [Salz-Cl]⁺.

EA: berechnet: C: 56.95 %, H: 6.25 %, N: 5.11 %, gefunden: C: 57.09 %, H: 6.21 %, N: 5.04 %.

Die analytischen Daten stimmen mit den publizierten Werten überein.^[263, 264]

14.2.12 Synthese von *N*-[Chlor(phenoxy)methylen]-*N*-methylnmethanaminiumchlorid (235)

N-[Chlor(phenoxy)methylen]-*N*-methylnmethanaminiumchlorid (235)



Zu einer Lösung von *O*-Phenyl-dimethylcarbamothioat (**234**) (225 mg, 1.24 mmol, 1 eq) in Toluol (abs.) (7 ml) wird Oxalylchlorid (120 μ l, 1.32 mmol, 1.2 eq) gegeben und die resultierende intensiv gelbe Lösung 16 h bei 60 °C unter Argon gerührt. Dabei fällt ein weißer Feststoff aus. Nach dem Abkühlen auf RT wird das überstehende Lösungsmittel abgehebert, der Feststoff mit Et₂O (abs.) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 249 mg (1.13 mmol), weißer Feststoff, 91 %.

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂) δ_{H} : 7.74-7.70 (m, 2H), 7.49-7.39 (m, 3H), 3.75 (s, 6H).

¹³C-NMR (100 MHz, CD₂Cl₂) δ_{C} : 161.7 (C-Cl), 153.0 (C_q), 130.4 (CH), 128.9 (CH), 121.7 (CH), 44.0 (CH₃).

IR (KBr): ν 3054 (w), 3019 (w), 2943 (w), 1723 (s), 1664 (s), 1586 (m), 1533 (w), 1488 (m), 1457 (m), 1389 (m), 1326 (m), 1247 (m), 1208 (s), 1170 (s), 1070 (m), 1026 (m), 939 (w), 915 (w), 845 (w), 827 (w), 814 (w), 770 (m), 752 (m), 691 (m), 663 (w), 637 (w), 615 (w), 603 (w), 502 (w) cm⁻¹.

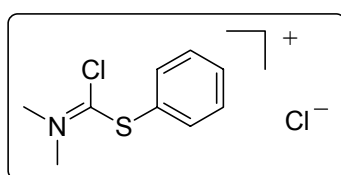
MS (ESI-pos., CH₂Cl₂): m/z = 184.2 [Salz-Cl]⁺.

EA: berechnet: C: 49.11 %, H: 5.04 %, N: 6.36 %, gefunden: C: 48.89 %, H: 5.11 %, N: 6.43 %.

Die analytischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein.^[265]

14.2.13 Synthese von *N*-[Chlor(phenylsulfanyl)methylen]-*N*-methylnmethanaminiumchlorid (**240**)

N-[Chlor(phenylsulfanyl)methylen]-*N*-methylnmethanaminiumchlorid (**240**)



Zu einer Lösung von Phenyl-dimethylcarbamodithioat (**239**) (200 mg, 1.01 mmol, 1 eq) in Toluol (abs.) (7 ml) wird Oxalylchlorid (110 μ l, 1.21 mmol, 1.2 eq) gegeben und die resultierende intensiv gelbe Lösung 16 h bei 60 °C unter Argon gerührt. Dabei fällt ein weißer Feststoff aus. Nach dem Abkühlen auf RT wird das überstehende Lösungsmittel abgehebert, der Feststoff mit Et₂O (abs.) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 202 mg (0.86 mmol), weißer Feststoff, 85 %.

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂) δ_{H} : 7.80-7.77 (m, 2H), 7.66-7.62 (m, 1H), 7.57-7.52 (m, 2H), 4.02 (s, 6H).

¹³C-NMR (100 MHz, CD₂Cl₂) δ_{C} : 177.8 (C-Cl), 136.5 (CH), 133.1 (CH), 130.7 (CH), 124.8 (C_q), 49.1 (CH₃).

IR (KBr): ν 3050 (w), 2995 (w), 2930 (w), 1667 (s), 1596 (m), 1476 (m), 1441 (m), 1405 (m), 1365 (m), 1311 (w), 1257 (m), 1246 (m), 1178 (m), 1102 (m), 1087 (m), 1070 (m), 1023 (m), 990 (m), 909 (w), 872 (w), 750 (m), 708 (m), 687 (m), 653 (w), 548 (w), 525 (w), 504 (w) cm⁻¹.

MS (ESI-pos., CH₂Cl₂): $m/z = 200.2$ [Salz-Cl]⁺.

EA: berechnet: C: 45.77 %, H: 4.69 %, N: 5.93 %, gefunden: C: 45.70 %, H: 4.63 %, N: 6.04 %.

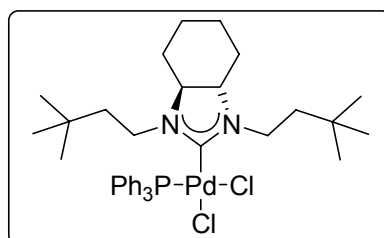
Die analytischen Daten stimmen mit den publizierten Werten überein.^[227, 266]

14.2.14 Synthese der kationischen Pd-Carben-Komplexe mit Chloridgegenion bzw. der neutralen Pd-Carben-Komplexe

Allgemeine Arbeitsvorschrift

Zu einer Lösung von Pd(PPh₃)₄ in CH₂Cl₂ (abs.) wird das jeweilige Salz gegeben und das Gemisch 16 h bei RT unter Argon gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand 1 h bei RT in Pentan (abs.) gerührt, wobei aus dem wachsartigen Rückstand ein Pulver wird. Danach wird das Pentan abgehebert und der Feststoff mit Pentan (abs.) in einer Umlauffritte extrahiert, um entstandenes PPh₃ abzutrennen. Der Rückstand wird in CH₂Cl₂ (abs.) gelöst und zum Auskristallisieren unerwünschter Verunreinigungen stehengelassen. Anschließend wird abfiltriert und das gewünschte Produkt durch langsames Überschichten der Mutterlauge mit Pentan zur Kristallisation gebracht.

***cis*-[*(3aS,7aS)*-1,3-Bis(3,3-dimethylbutyl)-4,5,6,7-tetrahydro-1*H*-benzimidazolidin-2-yliden](dichlor)(triphenylphosphan)palladium (76)**



2-Chlor-1,3-bis(3,3-dimethylbutyl)-3a,4,5,6,7,7a-hexahydro-3*H*-benzimidazol-1-iumchlorid (**74**) (250 mg, 0.69 mmol, 1 eq) wird gemäß der obigen Vorschrift mit Pd(PPh₃)₄ (797 mg, 0.69 mmol, 1 eq) in CH₂Cl₂ (40 ml) zum Pd-Komplex **76** umgesetzt.

Ausbeute: 431 mg (0.59 mmol), weißer Schaum, 85 %.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2) δ_{H} : 7.76-7.71 (m, 6H), 7.52-7.47 (m, 3H), 7.44-7.39 (m, 6H), 4.03 (dtr, $J_1=13.2$ Hz, $J_2=4.7$ Hz, 1H), 3.90 (dtr, $J_1=13.4$ Hz, $J_2=4.4$ Hz, 1H), 3.43 (dtr, $J_1=13.1$ Hz, $J_2=4.8$ Hz, 1H), 3.01 (dtr, $J_1=13.1$ Hz, $J_2=4.7$ Hz, 1H), 2.95-2.88 (m, 1H), 2.01-1.93 (m, 2H), 1.92-1.83 (m, 2H), 1.82-1.69 (m, 3H), 1.37-0.98 (m, 6H), 0.930 (s, 9H), 0.926 (s, 9H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_2Cl_2) δ_{C} : 194.5 (C-Pd), 134.9 (d, $^2J(\text{C},\text{P})=11.2$ Hz, CH), 131.3 (d, $^4J(\text{C},\text{P})=2.7$ Hz, CH), 130.9 (d, $^1J(\text{C},\text{P})=52.9$ Hz, C_q), 128.5 ($^3J(\text{C},\text{P})=11.0$ Hz, CH), 67.8 (CH), 67.2 (CH), 45.9 (CH_2), 45.3 (CH_2), 42.2 (CH_2), 39.9 (CH_2), 29.8 (C_q), 29.7 (C_q), 29.1 (CH_3), 28.9 (CH_2), 28.0 (CH_2), 24.0 (CH_2), 23.8 (CH_2).

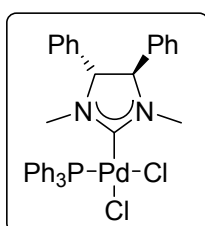
$^{31}\text{P-NMR}$ (162 MHz, CD_2Cl_2) δ_{P} : 27.5.

IR (KBr): ν 3054 (m), 2952 (s), 2865 (s), 1587 (w), 1573 (w), 1483 (s), 1450 (m), 1436 (s), 1394 (w), 1365 (s), 1354 (m), 1325 (m), 1307 (m), 1251 (s), 1236 (m), 1191 (w), 1162 (w), 1095 (s), 1064 (w), 1028 (w), 999 (w), 967 (w), 911 (w), 842 (w), 749 (s), 695 (s), 662 (w), 641 (m), 616 (w), 533 (s), 513 (s), 494 (m) cm^{-1} .

MS (ESI-pos., CD_2Cl_2): m/z = 695.25 [Komplex-Cl] $^+$.

EA: berechnet: C: 60.70 %, H: 7.02 %, N: 3.83 %, gefunden: C: 60.45 %, H: 7.12 %, N: 3.59 %.

***cis*-Dichlor[(4*R*,5*R*)-1,3-dimethyl-4,5-diphenylimidazolidin-2-yliden](triphenylphosphan)palladium (81)**



(4*R*,5*R*)-2-Chlor-1,3-dimethyl-4,5-diphenyl-4,5-dihydro-1*H*-imidazol-3-iumchlorid (**80**) (150 mg, 0.47 mmol, 1 eq) wird gemäß der obigen Vorschrift mit Pd(PPh₃)₄ (543 mg, 0.47 mmol, 1 eq) in CH₂Cl₂ (30 ml) zum Pd-Komplex **81** umgesetzt.

Ausbeute: 230 mg (0.33 mmol), weiß-gelblicher Feststoff, 70 %.

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂) δ_H: 7.80-7.74 (m, 5H), 7.59-7.52 (m, 3H), 7.50-7.44 (m, 8H), 7.38-7.35 (m, 3H), 7.30-7.23 (m, 4H), 6.49-6.47 (m, 2H), 4.54 (d, *J*=11.6 Hz, 1H), 4.01 (d, *J*=11.6 Hz, 1H), 3.20 (s, 3H), 3.00 (s, 3H).

¹³C-NMR (100 MHz, CD₂Cl₂) δ_C: 195.0 (C-Pd), 136.4 (C_q), 135.5 (C_q), 134.7 (d, ²*J*(C,P)=11.4 Hz, CH), 131.5 (d, ⁴*J*(C,P)=2.4 Hz, CH), 131.0 (d, ¹*J*(C,P)=52.3 Hz, C_q), 130.7 (CH), 129.9 (CH), 129.4 (CH), 129.1 (CH), 128.8 (d, ³*J*(C,P)=11.0 Hz, CH), 128.1 (CH), 127.3 (CH), 78.3 (CH), 75.7 (CH), 36.5 (CH₃), 35.5 (CH₃).

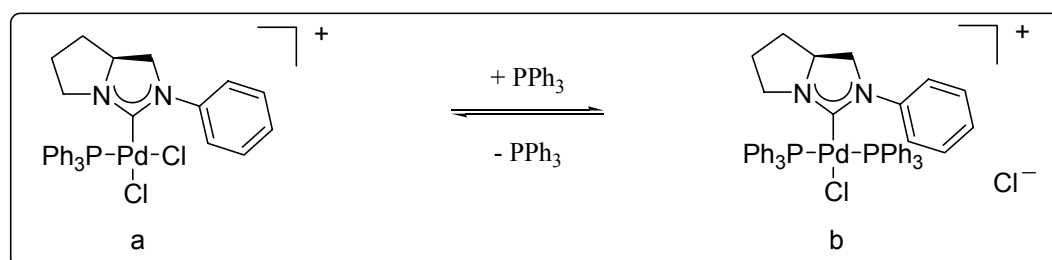
³¹P-NMR (162 MHz, CD₂Cl₂) δ_P: 27.9.

IR (KBr): ν 3050 (m), 2963 (m), 2909 (w), 1702 (w), 1650 (m), 1586 (w), 1571 (w), 1525 (m), 1492 (m), 1481 (m), 1455 (m), 1436 (m), 1407 (m), 1393 (w), 1262 (m), 1194 (m), 1158 (w), 1096 (s), 1027 (m), 999 (m), 942 (w), 923 (w), 803 (m), 747 (m), 721 (m), 703 (s), 693 (s), 653 (m), 619 (w), 585 (w), 533 (s), 508 (m) cm⁻¹.

MS (ESI-pos., CH₂Cl₂): *m/z* = 653.2 [Komplex-Cl]⁺.

EA: berechnet: C: 60.93 %, H: 4.82 %, N: 4.06 %, gefunden: C: 61.05 %, H: 4.76 %, N: 4.03 %.

***trans*-Chlor(2-phenyl-6,7-dihydro-5*H*-pyrrolo[1,2-*c*]imidazolidin-3-yliden)bis(triphenylphosphan)palladiumchlorid (**87**)**



3-Chlor-2-phenyl-5,6,7,7a-tetrahydro-1*H*-pyrrolo[1,2-*c*]imidazol-2-iumchlorid (**86**) (200 mg, 0.78 mmol, 1 eq) wird gemäß der obigen Vorschrift mit Pd(PPh₃)₄ (901 mg, 0.78 mmol, 1 eq) in CH₂Cl₂ (52 ml) zum Pd-Komplex **87** umgesetzt.

Ausbeute: 458 mg (0.52 mmol), weißer Feststoff, 67 %.

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂) δ_H: 7.80-7.51 (m, 3H), 7.70-7.66 (m, 4H), 7.62-7.51 (m, 10H), 7.47-7.05 (m, 52H), 4.99-4.93 (m, 1H), 3.74-3.44 (m, 5H), 3.39-3.29 (m, 2H), 3.15-3.09 (m, 1H), 3.01-2.92 (m, 1H), 2.29-2.09 (m, 2H), 2.03-1.72 (m, 4H), 1.57-1.47 (m, 1H), 0.71-0.60 (m, 1H). Verhältnis a:b:PPh₃ = 0.80:1:1.20.

¹³C-NMR (100 MHz, CD₂Cl₂) δ_C: 193.2 (C-Pd), 193.1 (C-Pd), 139.8 (C_q), 139.2 (C_q), 137.5 (d, ¹*J*(C,P)=21.1 Hz, C_q, PPh₃), 134.5 (d, ²*J*(C,P)=11.5 Hz, CH, a), 134.3 (tr, ²*J*(C,P)=6.1 Hz, CH, b), 133.8 (d, ²*J*(C,P)=19.7 Hz, PPh₃), 132.1 (CH), 132.0 (CH, b), 131.9 (CH), 131.1 (d, ⁴*J*(C,P)=2.4 Hz, CH, a), 130.1 (d, ¹*J*(C,P)=54.5 Hz, C_q, a), 129.5 (s, C_q, b), 129.1 (tr, ³*J*(C,P)=13.3 Hz, CH, b), 128.8 (CH, PPh₃), 128.6 (d, ³*J*(C,P)=6.9 Hz, CH, PPh₃), 128.2 (d, ³*J*(C,P)=11.2 Hz, CH, a), 126.8 (CH), 126.3 (CH), 120.6 (CH), 118.9 (CH), 64.3 (CH), 63.1 (CH), 55.0 (CH₂), 54.3 (CH₂), 47.4 (CH₂), 46.4 (CH₂), 30.4 (CH₂), 30.0 (CH₂), 26.1 (CH₂), 24.4 (CH₂). Verhältnis a:b:PPh₃ = 0.28:1:0.46.

³¹P-NMR (162 MHz, CD₂Cl₂) δ_P: 27.5 (Komplex a), 23.1 (Komplex b), -4.3 (PPh₃).

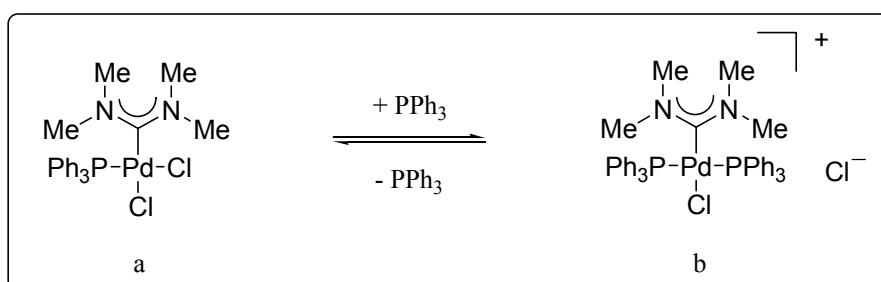
IR (KBr): ν 3051 (m), 2961 (w), 2927 (w), 2876 (w), 1597 (w), 1585 (w), 1514 (w), 1495 (m), 1481 (m), 1467 (m), 1434 (s), 1409 (m), 1371 (w), 1320 (w), 1286 (m), 1257 (m), 1158

(w), 1118 (m), 1093 (s), 1027 (w), 997 (w), 804 (w), 746 (m), 721 (m), 694 (s), 624 (w), 542 (m), 517 (s), 497 (m), 470 (m) cm^{-1} .

MS (ESI-pos., CH_2Cl_2): $m/z = 851.2$ [Komplex b-Cl] $^+$, 589.1 [Komplex a-Cl] $^+$.

EA: berechnet für Komplex b: C: 64.91 %, H: 4.99 %, N: 3.15 %, gefunden für Komplex b: C: 64.72 %, H: 5.15 %, N: 3.08 %.

***cis*-[Bis(dimethylaminocarben)](dichlor)(triphenylphosphan)palladium (**150**)**



N,N,N',N'-Tetramethylchlorformamidiniumchlorid (**131**) (100 mg, 0.58 mmol, 1 eq) wird gemäß der obigen Vorschrift mit $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (670 mg, 0.58 mmol, 1 eq) in CH_2Cl_2 (39 ml) zum Pd-Komplex **150** umgesetzt.

Ausbeute: 124 mg (0.23 mmol), weißer Feststoff, 40 %.

^1H -NMR (400 MHz, CD_2Cl_2) δ_{H} : 7.73–7.66 (m, 15H, a + PPh_3), 7.59–7.47 (m, 24H, b), 7.46–7.40 (m, 6H, b), 7.32–7.27 (m, 15H, a + PPh_3), 3.45 (s, 6H, b), 3.00 (s, 6H, a), 2.73 (s, 6H, a), 2.12 (s, 6H, b). Verhältnis a:b: PPh_3 = 0.64:1:0.86

^{13}C -NMR (100 MHz, CD_2Cl_2) δ_{C} : 201.3 (C-Pd), 201.2 (C-Pd), 137.5 (d, $^1J(\text{C},\text{P})=20.1$ Hz, C_q , PPh_3), 134.6 (d, $^2J(\text{C},\text{P})=11.1$ Hz, CH, a), 134.4 (tr, $^2J(\text{C},\text{P})=6.3$ Hz, CH, b), 133.7 (d, $^2J(\text{C},\text{P})=19.6$ Hz, CH, PPh_3), 131.9 (s, CH, b), 131.3 (d, $^4J(\text{C},\text{P})=2.2$ Hz, CH, a), 130.9 (d, $^1J(\text{C},\text{P})=51.3$ Hz, C_q , a), 129.6 (d, $^1J(\text{C},\text{P})=25.6$ Hz, C_q , b), 129.3 (tr, $^3J(\text{C},\text{P})=5.3$ Hz, CH, b), 128.8 (CH, PPh_3), 128.6 (d, $^3J(\text{C},\text{P})=11.2$ Hz, CH, a), 128.5 (CH, PPh_3), 47.1 (CH_3), 43.3 (CH_3). Verhältnis a:b: PPh_3 = 0.64:1:0.86.

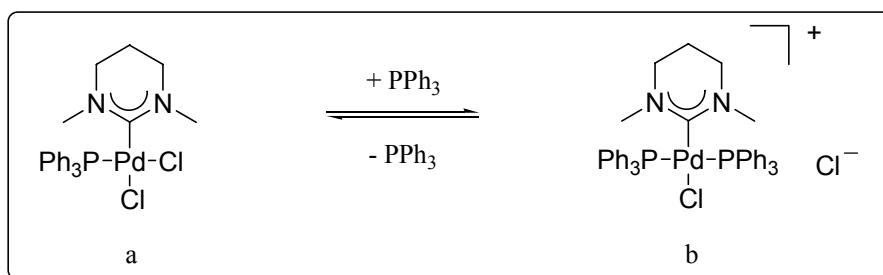
^{31}P -NMR (162 MHz, CD_2Cl_2) δ_{P} : 27.5 (Komplex a), 22.8 (Komplex b), -4.6 (PPh_3).

IR (KBr): ν 3050 (m), 2955 (w), 2916 (w), 2849 (w), 2674 (w), 1617 (w), 1563 (s), 1480 (m), 1434 (s), 1404 (w), 1382 (m), 1309 (w), 1265 (m), 1185 (w), 1158 (m), 1094 (s), 1052 (w), 1026 (w), 997 (m), 917 (w), 868 (w), 747 (s), 694 (s), 612 (m), 521 (s), 495 (m) cm^{-1} .

MS (ESI-pos., CH_2Cl_2): m/z = 505.0 [$\text{Komplex a-Cl}]^+$, 767.2 [$\text{Komplex b-Cl}]^+$.

EA: berechnet für Komplex a: C: 51.18 %, H: 5.04 %, N: 5.19 %, gefunden für Komplex a: C: 51.08 %, H: 5.11 %, N: 5.08 %.

***trans*-Chlor(1,3-dimethylhexahydropyrimidin-2-yliden)bis(triphenylphosphan)-palladiumchlorid (167)**



2-Chlor-1,3-dimethyl-1,4,5,6-tetrahydropyrimidin-3-iumchlorid (**159**) (100 mg, 0.55 mmol, 1 eq) wird gemäß der obigen Vorschrift mit $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (636 mg, 0.55 mmol, 1 eq) in CH_2Cl_2 (37 ml) zum Pd-Komplex **167** umgesetzt.

Ausbeute: 278 mg (0.34 mmol), weiß-gelblicher Feststoff, 62 %.

^1H -NMR (400 MHz, CD_2Cl_2) δ_{H} : 7.80-7.68 (m, 15H, a + PPh_3), 7.59-7.47 (m, 24H, b), 7.45-7.47 (m, 6H, b), 7.32-7.27 (m, 15H, a + PPh_3), 3.51 (s, 6H, b), 3.33 (s, 6H, a), 2.96-2.91 (m, 2H, b), 2.49 (ddd, $J_1=12.7$ Hz, $J_2=7.8$ Hz, $J_3=4.8$ Hz, 2H, b), 2.31 (tr, $J=6.0$ Hz, 4H, a), 1.68-1.65 (m, 1H, b), 1.31-1.24 (m, 1H, b), 0.93 (quint., $J=5.9$ Hz, 2H, a). Verhältnis a:b: PPh_3 = 0.37:1:0.34

^{13}C -NMR (100 MHz, CD_2Cl_2) δ_{C} : 187.4 (C-Pd, b), 186.0 (C-Pd, a), 137.2 (C_q , PPh_3), 134.5 (d, $^2J(\text{C},\text{P})=11.4$ Hz, CH, a), 134.4 (tr, $^2J(\text{C},\text{P})=6.4$ Hz, CH, b), 133.7 (d, $^2J(\text{C},\text{P})=19.6$ Hz,

CH, PPh₃), 131.9 (CH, b), 131.3 (d, $^4J(C,P)=2.6$ Hz, CH, a), 130.6 (d, $^1J(C,P)=52.4$ Hz, C_q, a), 129.4 (d, $^1J(C,P)=25.1$ Hz, C_q, b), 129.1 (tr, $^3J(C,P)=5.2$ Hz, CH, b), 128.8 (CH, PPh₃), 128.51 (d, $^3J(C,P)=6.3$ Hz, CH, PPh₃), 128.47 (d, $^3J(C,P)=11.1$ Hz, CH, a), 46.5 (CH₂, b), 46.2 (CH₃, b), 45.93 (CH₂, a), 45.90 (CH₃, a), 19.5 (CH₂, a), 18.1 (CH₂, b). Verhältnis a:b:PPh₃ = 0.37:1:0.34.

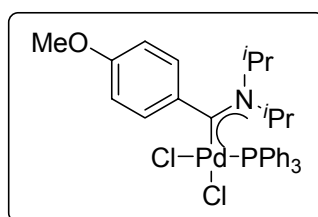
³¹P-NMR (162 MHz, CD₂Cl₂) δ_P: 26.5 (Komplex a), 22.2 (Komplex b), -4.6 (PPh₃).

IR (KBr): ν 3049 (m), 2916 (w), 2850 (w), 1697 (w), 1629 (w), 1575 (s), 1522 (w), 1629 (w), 1575 (s), 1522 (w), 1493 (w), 1480 (m), 1434 (s), 1402 (w), 1359 (m), 1318 (m), 1240 (w), 1217 (w), 1185 (w), 1159 (w), 1094 (s); 1025 (w), 998 (m), 856 (w), 748 (s), 695 (s), 619 (m), 599 (w), 521 (s), 495 (s) cm⁻¹.

MS (ESI-pos., CH₂Cl₂): *m/z* = 777.2 [Komplex b-Cl]⁺.

EA: berechnet für Komplex b: C: 61.97 %, H: 5.20 %, N: 3.44 %, gefunden für Komplex b: C: 62.10 %, H: 5.12 %, N: 3.38 %.

***cis*-Dichlor[(diisopropylamino)(4-methoxyphenyl)carben](triphenylphosphan)palladium (198)**



N-[Chlor(4-methoxyphenyl)methylen]-*N*-isopropyl-2-propanaminiumchlorid (**196**) (100 mg, 0.34 mmol, 1 eq) wird gemäß der obigen Vorschrift mit Pd(PPh₃)₄ (393 mg, 0.34 mmol, 1 eq) in CH₂Cl₂ (21 ml) zum Pd-Komplex **198** umgesetzt.

Ausbeute: 124 mg (0.19 mmol), gelber Feststoff, 56 %.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2) δ_{H} : 7.50-7.34 (m, 15H), 6.67-6.58 (m, 4H), 6.16 (hept., $J=6.6$ Hz, 1H), 4.07 (hept., $J=7.0$ Hz, 1H), 3.81 (s, 3H), 1.86 (d, $J=6.6$ Hz, 3H), 1.44 (d, $J=6.8$ Hz, 3H), 1.05 (d, $J=7.0$ Hz, 3H), 0.90 (d, $J=7.0$ Hz, 3H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CD_2Cl_2) δ_{C} : 232.4 (d, $J=8.2$ Hz, C-Pd), 160.4 (C_q), 134.8 (d, $^2J(\text{C},\text{P})=11.2$ Hz, CH), 133.9 (d, $J=2.9$ Hz, C_q), 131.04 (d, $^1J(\text{C},\text{P})=52.5$ Hz, C_q), 131.03 (d, $^4J(\text{C},\text{P})=2.5$ Hz, CH), 128.4 (d, $^3J(\text{C},\text{P})=10.9$ Hz, CH), 126.9 (CH), 112.7 (CH), 69.6 (CH_3), 55.8 (CH), 55.5 (CH), 20.8 (CH_3), 20.6 (CH_3).

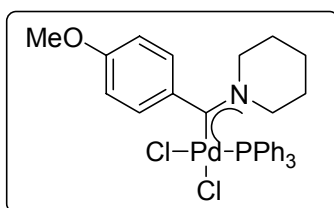
$^{31}\text{P-NMR}$ (162 MHz, CD_2Cl_2) δ_{P} : 26.1.

IR (KBr): ν 3053 (m), 2973 (m), 2934 (m), 2875 (w), 2836 (w), 1601 (s), 1563 (m), 1502 (s), 1481 (m), 1454 (m), 1435 (s), 1390 (m), 1373 (m), 1308 (m), 1291 (m), 1253 (s), 1220 (m), 1177 (s), 1163 (m), 1142 (m), 1096 (s), 1072 (w), 1026 (m), 1000 (m), 838 (m), 782 (w), 747 (m), 730 (m), 693 (s), 629 (w), 595 (w), 530 (s), 510 (s), 496 (m), 456 (w) cm^{-1} .

MS (ESI-pos., CH_2Cl_2): m/z = 624.1 [Komplex-Cl] $^+$, 586.1 [Komplex-2Cl] $^+$, 218.2 [$\text{Komplex-2Cl-PPh}_3\text{-Pd}$] $^+$.

EA: berechnet: C: 58.33 %, H: 5.51 %, N: 2.13 %, gefunden: C: 58.24 %, H: 5.59 %, N: 2.16 %.

***cis*-Dichlor[(4-methoxyphenyl)(1-piperidiny)carben](triphenylphosphan)palladium (203)**



1-[Chlor(4-methoxyphenyl)methylen]piperidiniumchlorid (**201**) (100 mg, 0.36 mmol, 1 eq) wird gemäß der obigen Vorschrift mit $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (416 mg, 0.36 mmol, 1 eq) in CH_2Cl_2 (22 ml) zum Pd-Komplex **203** umgesetzt.

Ausbeute: 116 mg (0.18 mmol), weiß-gelblicher Feststoff, 50 %.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2) δ_{H} : 7.50-7.26 (m, 15H), 6.71-6.70 (m, 4H), 5.52-5.45 (m, 1H), 4.06-3.99 (m, 1H), 3.81 (s, 3H), 3.10-3.04 (m, 1H), 2.54-2.48 (m, 1H), 1.92-1.85 (m, 2H), 1.68-1.50 (m, 4H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_2Cl_2) δ_{C} : 226.4 (d, $J(\text{C},\text{P})=6.6$ Hz, C-Pd), 161.1 (C_{q}), 134.6 (d, $^3J(\text{C},\text{P})=11.4$ Hz, CH), 133.7 (d, $J=19.7$ Hz, C_{q}), 131.1 (d, $^4J(\text{C},\text{P})=2.7$ Hz, CH), 130.5 (d, $^1J(\text{C},\text{P})=52.5$ Hz, C_{q}), 129.0 (CH), 128.4 (d, $^3J(\text{C},\text{P})=10.9$ Hz, CH), 113.4 (CH), 63.7 (CH_2), 55.6 (CH_3), 55.1 (CH_2), 26.6 (CH_2), 25.7 (CH_2), 23.7 (CH_2).

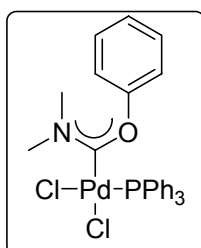
$^{31}\text{P-NMR}$ (162 MHz, CD_2Cl_2) δ_{P} : 26.0.

IR (KBr): ν 3053 (m), 2942 (m), 2861 (w), 2677 (w), 1600 (m), 1570 (m), 1505 (m), 1481 (m), 1435 (s), 1352 (w), 1300 (m), 1278 (m), 1256 (s), 1234 (m), 1176 (m), 1136 (w), 1096 (m), 1072 (w), 1026 (m), 999 (w), 951 (w), 858 (w), 836 (m), 804 (w), 777 (w), 746 (m), 694 (s), 606 (w), 568 (w), 532 (s), 511 (m), 498 (m) cm^{-1} .

MS (ESI-pos., CH_2Cl_2): m/z = 868.2 [Komplex-Cl] $^+$, 608.1 [Komplex-Cl- PPh_3] $^+$.

EA: berechnet: C: 57.92 %, H: 5.02 %, N: 2.18 %, gefunden: C: 57.74 %, H: 5.10 %, N: 2.21 %.

***cis*-Dichlor[(dimethylamino)(phenoxy)carben](triphenylphosphan)palladium (237)**



N-[Chlor(phenoxy)methylen]-*N*-methylmethanaminiumchlorid (**235**) (200 mg, 0.91 mmol, 1 eq) wird gemäß der obigen Vorschrift mit $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (1.05 g, 0.91 mmol, 1 eq) in CH_2Cl_2 (57 ml) zum Pd-Komplex **237** umgesetzt.

Ausbeute: 190 mg (0.32 mmol), weißer Feststoff, 35 %.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2) δ_{H} : 7.50-7.46 (m, 3H), 7.40-7.20 (m, 17H), 3.80 (s, 3H), 3.01 (s, 3H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CD_2Cl_2) δ_{C} : 204.8 (d, $J=6.2$ Hz, C-Pd), 154.1 (C_{q}), 134.3 (d, $^2J(\text{C},\text{P})=11.2$ Hz, CH), 131.4 (d, $^4J(\text{C},\text{P})=2.7$ Hz, CH), 129.6 (CH), 128.5 (d, $^3J(\text{C},\text{P})=11.2$ Hz, CH), 126.9 (C_{q}), 122.2 (CH), 115.7 (CH), 44.7 (CH_3), 38.7 (CH_3).

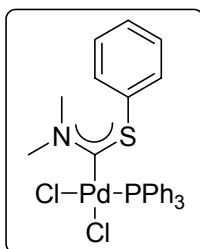
$^{31}\text{P-NMR}$ (162 MHz, CD_2Cl_2) δ_{P} : 26.2.

IR (KBr): ν 3052 (w), 2984 (w), 2923 (w), 1622 (m), 1599 (m), 1577 (m), 1483 (m), 1455 (w), 1435 (s), 1412 (w), 1355 (w), 1310 (w), 1275 (m), 1246 (m), 1187 (w), 1147 (w), 1096 (m), 1071 (w), 1026 (w), 999 (w), 820 (w), 759 (m), 693 (s), 609 (w), 534 (s), 510 (m), 498 (m) cm^{-1} .

MS (ESI-pos., CH_2Cl_2): m/z = 552.1 [Komplex-Cl] $^+$.

EA: berechnet: C: 55.08 %, H: 4.45 %, N: 2.38 %, gefunden: C: 54.95 %, H: 4.49 %, N: 2.43 %.

***cis*-Dichlor[(dimethylamino)(phenylsulfanyl)carben](triphenylphosphan)palladium (242)**



N-[Chlor(phenylsulfanyl)methylen]-*N*-methylnmethanaminiumchlorid (**240**) (100 mg, 0.42 mmol, 1 eq) wird gemäß der obigen Vorschrift mit $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (485 mg, 0.42 mmol, 1 eq) in CH_2Cl_2 (26 ml) zum Pd-Komplex **242** umgesetzt.

Ausbeute: 166 mg (0.27 mmol), weißer Feststoff, 64 %.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2) δ_{H} : 7.95-7.93 (m, 2H), 7.65-7.60 (m, 3H), 7.49-7.43 (m, 7H), 7.35-7.27 (m, 19H), 3.94 (s, 3H), 3.05 (s, 3H). Verhältnis Komplex: PPh_3 = 1:0.70.

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CD_2Cl_2) δ_{C} : 228.7 (C-Pd), 137.6 (C_q , PPh_3), 136.0 (CH), 134.5 (C_q), 133.8 (d, $^2J(\text{C},\text{P})=19.6$ Hz, CH, PPh_3), 132.1 (CH), 131.3 (d, $^4J(\text{C},\text{P})=2.6$ Hz, CH), 130.8 (CH), 129.7 (CH), 129.2 (CH), 128.6 (CH, PPh_3), 128.5 (CH, PPh_3), 128.4 (d, $^3J(\text{C},\text{P})=11.1$ Hz, CH), 44.7 (CH_3). Verhältnis Komplex: PPh_3 = 1:0.70.

$^{31}\text{P-NMR}$ (162 MHz, CD_2Cl_2) δ_{P} : 25.9.

IR (KBr): ν 3142 (w), 3052 (m), 2962 (w), 2919 (w), 2854 (w), 2673 (w), 1667 (w), 1585 (w), 1572 (w), 1545 (m), 1480 (m), 1435 (s), 1403 (m), 1310 (w), 1263 (w), 1228 (w), 1186 (m), 1157 (w), 1117 (m), 1094 (s), 1070 (m), 1026 (m), 998 (m), 923 (w), 900 (w), 857 (w), 803 (w), 746 (s), 721 (m), 693 (s), 617 (w), 557 (w), 533 (m), 512 (m), 495 (m) cm^{-1} .

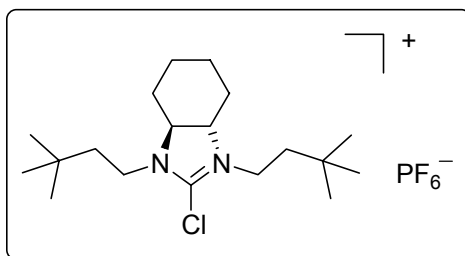
MS (ESI-pos., CH_2Cl_2): m/z = 832.1 [Komplex-Cl] $^+$, 570.0 [Komplex-Cl-PPh_3] $^+$.

EA: berechnet: C: 62.33 %, H: 4.77 %, N: 1.62 %, gefunden: C: 62.26 %, H: 4.83 %, N: 1.65 %.

14.2.15 Synthese der Hexafluorophosphate

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Hexafluorophosphate

Zu einer Lösung des Chlorides in CH_2Cl_2 (abs.) wird AgPF_6 gegeben und die Suspension 1 h bei RT unter Argon gerührt. Anschließend wird abfiltriert und das Filtrat eingengt.

2-Chlor-1,3-bis(3,3-dimethylbutyl)-3a,4,5,6,7,7a-hexahydro-3H-benzimidazol-1-ium-hexafluorophosphat (107)

2-Chlor-1,3-bis(3,3-dimethylbutyl)-3a,4,5,6,7,7a-hexahydro-3H-benzimidazol-1-iumchlorid (**74**) (210 mg, 0.58 mmol, 1 eq) wird gemäß der obigen Vorschrift mit AgPF₆ (147 mg, 0.58 mmol, 1 eq) in CH₂Cl₂ (4 ml) zum Hexafluorophosphat **107** umgesetzt.

Ausbeute: 219 mg (0.46 mmol), weißer Feststoff, 79 %.

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂) δ_H: 3.63-3.60 (m, 2H), 3.58-3.52 (m, 4H), 2.26-2.23 (m, 2H), 2.03-1.98 (m, 2H), 1.63-1.60 (m, 2H), 1.59-1.51 (m, 2H), 1.47-1.36 (m, 4H), 0.96 (s, 18H).

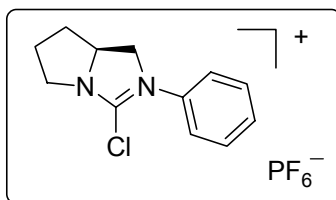
¹³C-NMR (100 MHz, CD₂Cl₂) δ_C: 157.8 (C-Cl), 67.7 (CH), 43.3 (CH₂), 40.9 (CH₂), 29.9 (C_q), 28.8 (CH₃), 27.4 (CH₂), 23.7 (CH₂).

³¹P-NMR (121 MHz, CD₂Cl₂) δ_P: -143.9 (hept., *J*(P,F)=711.0 Hz).

IR (KBr): ν 2950 (s), 2873 (m), 1571 (s), 1494 (w), 1474 (m), 1458 (m), 1444 (w), 1366 (m), 1328 (w), 1313 (w), 1271 (m), 1253 (m), 1178 (w), 1165 (w), 1110 (w), 1054 (w), 999 (w), 969 (w), 912 (w), 877 (m), 839 (s), 778 (w), 652 (m), 557 (s), 485 (w) cm⁻¹.

MS (ESI-pos., CH₂Cl₂): *m/z* = 327.3 [Salz-PF₆]⁺.

EA: berechnet: C: 48.25 %, H: 7.67 %, N: 5.92 %, gefunden: C: 48.31 %, H: 7.74 %, N: 5.96 %.

3-Chlor-2-phenyl-5,6,7,7a-tetrahydro-1*H*-pyrrolo[1,2-*c*]imidazol-2-iumhexafluorophosphat (109)

3-Chlor-2-phenyl-5,6,7,7a-tetrahydro-1*H*-pyrrolo[1,2-*c*]imidazol-2-iumchlorid (**86**) (200 mg, 0.78 mmol, 1 eq) wird gemäß der obigen Vorschrift mit AgPF₆ (197 mg, 0.78 mmol, 1 eq) in CH₂Cl₂ (3 ml) zum Hexafluorophosphat **109** umgesetzt.

Ausbeute: 203 mg (0.55 mmol), weiß-bräunlicher Feststoff, 71 %.

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂) δ_H: 7.57-7.49 (m, 3H), 7.44-7.41 (m, 2H), 4.78-4.69 (m, 1H), 4.54 (tr, *J*=11.0 Hz, 1H), 4.39 (dd, *J*₁=11.1 Hz, *J*₂=8.9 Hz, 1H), 3.93-3.86 (m, 1H), 3.72 (dtr, *J*₁=9.6 Hz, *J*₂=2.9 Hz, 1H), 2.48-2.37 (m, 2H), 2.32-2.19 (m, 1H), 2.17-2.06 (m, 1H).

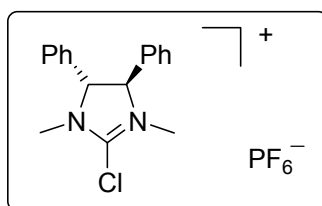
¹³C-NMR (100 MHz, CD₂Cl₂) δ_C: 156.0 (C-Cl), 134.8 (C_q), 130.6 (CH), 130.4 (CH), 125.5 (CH), 68.7 (CH), 58.3 (CH₂), 47.4 (CH₂), 30.5(CH₂), 25.7 (CH₂).

³¹P-NMR (121 MHz, CD₂Cl₂) δ_P: -143.8 (hept., *J*(*P*,*F*)=711.0 Hz).

IR (KBr): ν 3434 (w), 3071(w), 2964 (w), 2883 (w), 1604 (s), 1590 (s), 1507 (m), 1490 (m), 1471 (m), 1451 (m), 1367 (w), 1333 (m), 1298 (m); 1285 (m), 1223 (w), 1140 (w), 1047 (w), 1027 (w), 833 (s), 772 (m), 696 (m), 639 (m), 608 (w), 558 (s), 536 (m) cm⁻¹.

MS (ESI-pos., CH₂Cl₂): *m/z* = 221.0 [Salz-PF₆]⁺.

EA: berechnet: C: 39.31 %, H: 3.85 %, N: 7.64 %, gefunden: C: 39.46 %, H: 3.81 %, N: 7.60 %.

(4*R*,5*R*)-2-Chlor-1,3-dimethyl-4,5-diphenyl-4,5-dihydro-1*H*-imidazol-3-iumhexafluorophosphat (111)

(4*R*,5*R*)-2-Chlor-1,3-dimethyl-4,5-diphenyl-4,5-dihydro-1*H*-imidazol-3-iumchlorid (**80**) (130 mg, 0.40 mmol, 1 eq) wird gemäß der obigen Vorschrift mit AgPF₆ (101 mg, 0.40 mmol, 1 eq) in CH₂Cl₂ (3 ml) zum Hexafluorophosphat **111** umgesetzt.

Ausbeute: 121 mg (0.28 mmol), weißer Feststoff, 70 %.

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂) δ_H: 7.50-7.46 (m, 3H), 7.40-7.36 (m, 3H), 7.34-7.32 (m, 2H), 7.20-7.17 (m, 2H), 5.08 (s, 1H), 4.30 (s, 1H), 3.11 (s, 3H), 2.75 (s, 3H).

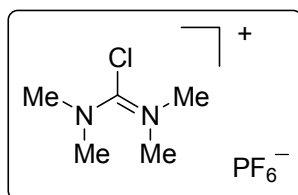
¹³C-NMR (100 MHz, CD₂Cl₂) δ_C: 157.0 (C-Cl), 137.6 (C_q), 132.8 (C_q), 130.7 (CH), 130.0 (CH), 129.1 (CH), 128.8 (CH), 128.2 (CH), 127.4 (CH), 74.8 (CH), 70.6 (CH), 33.6 (CH₃), 29.9 (CH₃).

³¹P-NMR (121 MHz, CD₂Cl₂) δ_P: -143.7 (hept., *J*(*P*,*F*)=711.0 Hz).

IR (KBr): ν 3066 (w), 3035 (w), 2950 (w), 2881 (w), 2813 (w), 1697 (m), 1655 (m), 1619 (m), 1587 (m), 1519 (m), 1498 (m), 1457 (m), 1413 (m), 1358 (w), 1308 (w), 1279 (m), 1235 (w), 1214 (w), 1144 (w), 1081 (w), 1030 (w), 1004 (w), 971 (w), 839 (s), 759 (m), 703 (m), 656 (w), 635 (w), 588 (w), 557 (s) cm⁻¹.

MS (ESI-pos., CH₂Cl₂): *m/z* = 285.2 [Salz-PF₆]⁺.

EA: berechnet: C: 47.40 %, H: 4.21 %, N: 6.50 %, gefunden: C: 47.56 %, H: 4.34 %, N: 6.63 %.

***N,N,N',N'*-Tetramethylchlorformamidiniumhexafluorophosphat (146)**

N,N,N',N'-Tetramethylchlorformamidiniumchlorid (**131**) (150 mg, 0.88 mmol, 1 eq) wird gemäß der obigen Vorschrift mit AgPF_6 (222 mg, 0.88 mmol, 1 eq) in CH_2Cl_2 (6 ml) zum Hexafluorophosphat **146** umgesetzt.

Ausbeute: 224 mg (0.80 mmol), weißer Feststoff, 91 %.

^1H -NMR (400 MHz, CD_2Cl_2) δ_{H} : 3.33 (s, 12H).

^{13}C -NMR (100 MHz, CD_2Cl_2) δ_{C} : 159.9 (C-Cl), 44.3 (CH_3).

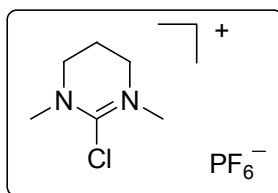
^{31}P -NMR (121 MHz, CD_2Cl_2) δ_{P} : -144.0 (hept., $J(\text{P},\text{F})=711.0$ Hz).

IR (KBr): ν 3425 (s), 2960 (m), 2928 (m), 1655 (s), 1508 (w), 1473 (w), 1408 (m), 1395 (w), 1263 (m), 1179 (m), 1122 (m), 1064 (m), 1005 (m), 836 (s), 645 (w), 617 (w), 557 (s) cm^{-1} .

MS (ESI-pos., CH_2Cl_2): m/z = 135.0 [Salz- PF_6] $^+$.

EA: berechnet: C: 21.40 %, H: 4.31 %, N: 9.98 %, gefunden: C: 21.36 %, H: 4.27 %, N: 10.06 %.

Die analytischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein.^[267]

2-Chlor-1,3-dimethyl-1,4,5,6-tetrahydropyrimidin-3-iumhexafluorophosphat (169)

2-Chlor-1,3-dimethyl-1,4,5,6-tetrahydropyrimidin-3-iumchlorid (**159**) (109 mg, 0.60 mmol, 1 eq) wird gemäß der obigen Vorschrift mit AgPF₆ (152 mg, 0.60 mmol, 1 eq) in CH₂Cl₂ (4 ml) zum Hexafluorophosphat **169** umgesetzt.

Ausbeute: 157 mg (0.54 mmol), weißer Feststoff, 90 %.

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂) δ_H: 3.67 (tr, *J*=6.0 Hz, 4H), 3.37 (s, 6H), 2.21 (quint., *J*=6.0 Hz, 2H).

¹³C-NMR (100 MHz, CD₂Cl₂) δ_C: 153.0 (C-Cl); 53.0 (CH₂), 43.0 (CH₃), 19.1 (CH₂).

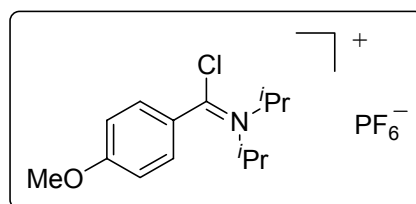
³¹P-NMR (121 MHz, CD₂Cl₂) δ_P: -144.0 (hept., *J*(*P*,*F*)=711.0 Hz).

IR (KBr): ν 2956 (w), 2892 (w), 2263 (w), 1651 (s), 1511 (m), 1452 (m), 1416 (m), 1368 (s), 1326 (s), 1306 (w), 1239 (m), 1129 (m), 1057 (m), 1037 (m), 833 (s), 742 (w), 635 (m), 610 (w), 558 (s), 494 (w), 481 (w) cm⁻¹.

MS (ESI-pos., CH₂Cl₂): *m/z* = 147.1 [Salz-PF₆]⁺.

EA: berechnet: C: 24.63 %, H: 4.13 %, N: 9.57 %, gefunden: C: 24.57 %, H: 4.18 %, N: 9.48 %.

Die analytischen Daten stimmen mit den publizierten Werten überein.^[268]

***N*-[Chlor(4-methoxyphenyl)methylen]-*N*-isopropyl-2-propanaminiumhexafluorophosphat (197)**

N-[Chlor(4-methoxyphenyl)methylen]-*N*-isopropyl-2-propanaminiumchlorid (**196**) (200 mg, 0.68 mmol, 1 eq) wird gemäß der obigen Vorschrift mit AgPF₆ (174 mg, 0.68 mmol, 1 eq) in CH₂Cl₂ (8 ml) zum Hexafluorophosphat **197** umgesetzt.

Ausbeute: 176 mg (0.44 mmol), weißer Feststoff, 65 %.

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂) δ_H: 7.63-7.59 (m, 2H), 7.16-7.12 (m, 2H), 4.87 (hept., *J*=6.6 Hz, 1H), 4.61 (hept., *J*=7.1 Hz, 1H), 3.93 (s, 3H), 1.79 (d, *J*=7.0 Hz, 6H), 1.54 (d, *J*=6.6 Hz, 6H).

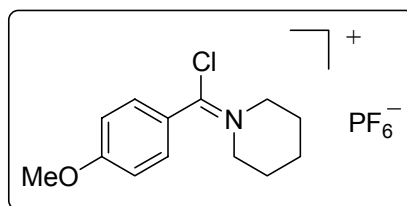
¹³C-NMR (100 MHz, CD₂Cl₂) δ_C: 165.6 (C-Cl), 161.9 (C_q), 131.1 (CH), 128.2 (C_q), 114.5 (CH), 65.7 (CH₃), 56.3 (CH), 55.7 (CH), 20.2 (CH₃), 20.1 (CH₃).

³¹P-NMR (121 MHz, CD₂Cl₂) δ_P: -143.8 (hept., *J*(*P*,*F*)=710.6 Hz).

IR (KBr): ν 2975 (m), 2939 (m), 2848 (w), 1625 (m), 1610 (s), 1576 (w), 1546 (w), 1511 (m), 1470 (m), 1443 (m), 1371 (m), 1339 (m), 1302 (m), 1256 (s), 1213 (w), 1180 (m), 1161 (w), 1107 (m), 1027 (m), 925 (w), 887 (w), 842 (s), 819 (m), 801 (m), 767 (w), 733 (w), 596 (w), 558 (w), 491 (w) cm⁻¹.

MS (ESI-pos., CH₂Cl₂): *m/z* = 254.2 [Salz-PF₆]⁺, 212.2 [Salz-PF₆-^{*i*}Pr]⁺.

EA: berechnet: C: 42.06 %, H: 5.30 %, N: 3.50 %, gefunden: C: 42.16 %, H: 5.26 %, N: 3.41 %.

1-[Chlor(4-methoxyphenyl)methylen]piperidiniumhexafluorophosphat (202)

1-[Chlor(4-methoxyphenyl)methylen]piperidiniumchlorid (**201**) (150 mg, 0.55 mmol, 1 eq) wird gemäß der obigen Vorschrift mit AgPF₆ (139 mg, 0.55 mmol, 1 eq) in CH₂Cl₂ (7 ml) zum Hexafluorophosphat **202** umgesetzt.

Bei der Herstellung des Salzes entsteht eine variable Menge des Hydrolyseproduktes (4-Methoxyphenyl)(1-piperidiny)methanon (**200**).

Ausbeute: 165 mg (0.42 mmol), farbloses Öl, 78 %.

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂) δ_H: 7.56 (d, *J*=9.0 Hz, 2H), 7.11 (d, *J*=8.9 Hz, 2H), 4.43 (tr, *J*=5.7 Hz, 2H), 4.30 (tr, *J*=5.7 Hz, 2H), 3.92 (s, 3H), 2.06-1.88 (m, 6H).

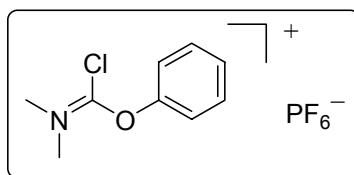
¹³C-NMR (100 MHz, CD₂Cl₂) δ_C: 165.9 (C-Cl), 134.0 (C_q), 132.9 (CH), 121.8 (C_q), 115.3 (CH), 59.7 (CH₂), 58.4 (CH₂), 56.3 (CH₃), 27.2 (CH₂), 26.3 (CH₂), 22.5 (CH₂).

³¹P-NMR (121 MHz, CD₂Cl₂) δ_P: -143.9 (hept., *J*(*P*,*F*)=711.3 Hz).

IR (kap.): ν 3009(m), 2943 (m), 2861 (w), 1609 (s), 1513 (m), 1492 (m), 1466 (m), 1444 (m), 1355 (w), 1304 (m), 1257 (s), 1182 (m), 1116 (m), 1028 (m), 1003 (m), 954 (m), 898 (m), 876 (m), 842 (s), 764 (m), 689 (w), 670 (w), 629 (w), 599 (w), 558 (w), 492 (w) cm⁻¹.

MS (ESI-pos., CH₂Cl₂): *m/z* = 383.0 [Salz-PF₆]⁺.

EA: berechnet: C: 40.69 %, H: 4.47 %, N: 3.65 %, gefunden: C: 40.83 %, H: 4.43 %, N: 3.58 %.

***N*-[Chlor(phenoxy)methylen]-*N*-methylmethanaminiumhexafluorophosphat (236)**

N-[Chlor(phenoxy)methylen]-*N*-methylmethanaminiumchlorid (**235**) (100 mg, 0.45 mmol, 1 eq) wird gemäß der obigen Vorschrift mit AgPF₆ (114 mg, 0.45 mmol, 1 eq) in CH₂Cl₂ (6 ml) zum Hexafluorophosphat **236** umgesetzt.

Bei der Herstellung des Salzes entsteht eine variable Menge des Hydrolyseproduktes Phenyl-dimethylcarbamate.

Ausbeute: 111 mg (0.34 mmol), farbloses Öl, 76 %.

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂) δ_H: 7.57-7.48 (m, 3H), 7.21-7.16 (m, 2H), 3.71 (s, 3H), 3.68 (s, 3H).

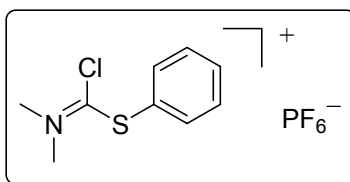
¹³C-NMR (100 MHz, CD₂Cl₂) δ_C: 161.7 (C-Cl), 152.6 (C_q), 129.6 (CH), 125.3 (CH), 121.0 (CH), 44.7 (CH₃), 42.9 (CH₃).

³¹P-NMR (121 MHz, CD₂Cl₂) δ_P: -143.9 (hept., *J*(P,F)=711.0 Hz).

IR (KBr): ν 3063 (w), 2955 (w), 2917 (w), 2849 (w), 2645 (w), 1668 (s), 1602 (w), 1585 (m), 1490 (m), 1462 (m), 1418 (m), 1392 (m), 1332 (s), 1248 (m), 1210 (m), 1172 (m), 1144 (m), 1070 (m), 1030 (w), 1005 (w), 939 (w), 838 (s), 815 (m), 766 (m), 688 (m), 664 (w), 630 (w), 608 (w), 558 (s), 499 (w), 467 (w) cm⁻¹.

MS (ESI-pos., CH₂Cl₂): *m/z* = 184.1 [Salz-PF₆]⁺.

EA: berechnet: C: 32.80 %, H: 3.36 %, N: 4.25 %, gefunden: C: 32.74 %, H: 3.43 %, N: 4.16 %.

***N*-[Chlor(phenylsulfanyl)methylen]-*N*-methylnmethanaminiumhexafluorophosphat (**241**)**

N-[Chlor(phenylsulfanyl)methylen]-*N*-methylnmethanaminiumchlorid (**240**) (150 mg, 0.64 mmol, 1 eq) wird gemäß der obigen Vorschrift mit AgPF_6 (162 mg, 0.64 mmol, 1 eq) in CH_2Cl_2 (9 ml) zum Hexafluorophosphat **241** umgesetzt.

Bei der Herstellung des Salzes entsteht eine variable Menge des Hydrolyseproduktes *S*-Phenyl-dimethylcarbamothioat.

Ausbeute: 191 mg (0.55 mmol), weiß-gelblicher Feststoff, 86 %.

^1H -NMR (400 MHz, CD_2Cl_2) δ_{H} : 7.69-7.65 (m, 3H), 7.61-7.57 (m, 2H), 3.81 (s, 6H).

^{13}C -NMR (100 MHz, CD_2Cl_2) δ_{C} : 176.7 (C-Cl), 136.5 (CH), 133.6 (CH), 130.3 (CH), 124.2 (C_q), 49.0 (CH_3).

^{31}P -NMR (121 MHz, CD_2Cl_2) δ_{P} : -143.9 (hept., $J(\text{P},\text{F})=711.0$ Hz).

IR (KBr): ν 3060 (w), 2919 (w), 2849 (w), 1666 (m), 1605 (m), 1477 (m), 1446 (m), 1411 (m), 1366 (m), 1335 (m), 1261 (m), 1236 (m), 1137 (m), 1104 (m), 1089 (m), 1059 (m), 1026 (m), 990 (m), 879 (m), 838 (s), 758 (m), 707 (m), 688 (m), 657 (w), 558 (m), 525 (w), 505 (w), 494 (w) cm^{-1} .

MS (ESI-pos., CH_2Cl_2): m/z = 200.2 [Salz-PF_6] $^+$.

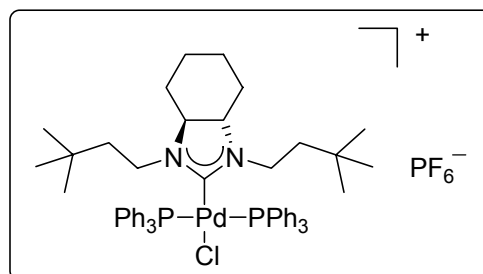
EA: berechnet: C: 31.27 %, H: 3.21 %, N: 4.05 %, gefunden: C: 31.21 %, H: 3.16 %, N: 3.88 %.

14.2.16 Synthese der Pd-Carben-Hexafluorophosphat-Komplexe

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Pd-Komplexe ausgehend von den entsprechenden Hexafluorophosphaten

Eine Suspension des Hexafluorophosphat-Salzes und $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ in Toluol (abs.) wird 2 h bei 100 °C unter Argon gerührt. Nach dem Abkühlen wird das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand 1 h bei RT in Pentan (abs.) gerührt, wobei aus dem wachsartigen Rückstand ein Pulver wird. Danach wird das Pentan abgehebert und der Feststoff mit Pentan (abs.) in einer Umlauffritte extrahiert, um entstandenes PPh_3 abzutrennen. Der Rückstand wird in CH_2Cl_2 (abs.) gelöst und zum Auskristallisieren unerwünschter Verunreinigungen stehen gelassen. Anschließend wird abfiltriert und das gewünschte Produkt durch langsames Überschichten der Mutterlauge mit Pentan zur Kristallisation gebracht.

trans-[(3*aS*,7*aS*)-1,3-Bis(3,3-dimethylbutyl)-4,5,6,7-tetrahydro-1*H*-benzimidazolidin-2-yliden](chlor)bis(triphenylphosphan)palladiumhexafluorophosphat (**108**)



2-Chlor-1,3-bis(3,3-dimethylbutyl)-3*a*,4,5,6,7,7*a*-hexahydro-3*H*-benzimidazol-1-iumhexafluorophosphat (**107**) (129 mg, 0.27 mmol, 1 eq) wird gemäß der obigen Vorschrift mit $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (312 mg, 0.27 mmol, 1 eq) in Toluol (19 ml) zum Pd-Komplex **108** umgesetzt.

Ausbeute: 183 mg (0.17 mmol), gelber Feststoff, 63 %.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2) δ_{H} : 7.65-7.58 (m, 18H), 7.54-7.50 (m, 12H), 3.67-3.59 (m, 2H), 2.88-2.80 (m, 2H), 2.00 (br, 2H), 1.70 (d, $J=6.1$ Hz, 4H), 0.97-0.86 (m, 8H), 0.74 (s, 18H).

^{13}C -NMR (100 MHz, CD_2Cl_2) δ_{C} : 195.0 (C-Pd), 134.7 (CH), 132.2 (CH), 130.6 (C_{q}), 129.2 (tr, $^3J(\text{C},\text{P})=5.2$ Hz, CH), 68.6 (CH), 47.2 (CH_2), 41.5 (CH_2), 29.6 (CH_2), 28.7 (CH_3), 28.6 (C_{q}), 23.7 (CH_2).

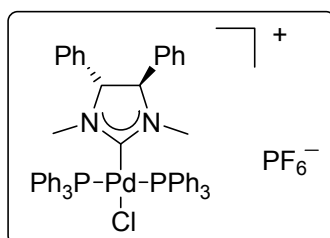
^{31}P -NMR (121 MHz, CD_2Cl_2) δ_{P} : 23.1, -143.9 (hept., $J(\text{P},\text{F})=711.0$ Hz).

IR (KBr): ν 3056 (w), 2954 (m), 2866 (w), 1585 (w), 1573(w), 1482 (m), 1436 (m), 1396 (w), 1367 (w), 1324 (w), 1310 (w), 1260 (w), 1187 (w), 1162 (w), 1093 (m), 1027 (w), 1000 (w), 873 (w), 839 (s), 748 (m), 695 (m), 637 (w), 617 (w), 557 (m), 520 (m), 495 (m) cm^{-1} .

MS (ESI-pos., CH_2Cl_2): $m/z = 957.5$ [Komplex- PF_6] $^{+}$.

EA: berechnet: C: 59.84 %, H: 6.03 %, N: 2.54 %, gefunden: C: 59.73 %, H: 5.95 %, N: 2.48 %.

***trans*-Chlor[(4*R*,5*R*)-1,3-dimethyl-4,5-diphenylimidazolidin-2-yliden]bis(triphenylphosphan)palladiumhexafluorophosphat (**112**)**



(4*R*,5*R*)-2-Chlor-1,3-dimethyl-4,5-diphenyl-4,5-dihydro-1*H*-imidazol-3-iumhexafluorophosphat (**111**) (142 mg, 0.33 mmol, 1 eq) wird gemäß der obigen Vorschrift mit $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (381 mg, 0.33 mmol, 1 eq) in Toluol (23 ml) zum Pd-Komplex **112** umgesetzt.

Ausbeute: 151 mg (0.14 mmol), weiß-gelblicher Feststoff, 43 %.

^1H -NMR (400 MHz, CD_2Cl_2) δ_{H} : 7.73-7.63 (m, 18H), 7.59-7.55 (m, 12H), 7.32-7.28 (m, 2H), 7.22-7.18 (m, 4H), 6.24-6.22 (m, 4H), 3.82 (s, 2H), 3.01 (s, 6H).

^{13}C -NMR (100 MHz, CD_2Cl_2) δ_{C} : 195.4 (C-Pd), 134.6 (tr, $^2J(\text{C},\text{P})=6.1$ Hz, CH), 132.1 (CH), 131.9 (CH), 129.8 (C_{q}), 129.7 (d, $^1J(\text{C},\text{P})=22.2$ Hz, C_{q}), 129.4 (tr, $^3J(\text{C},\text{P})=5.2$ Hz, CH), 129.2 (CH), 127.8 (CH), 76.6 (CH), 36.3 (CH_3).

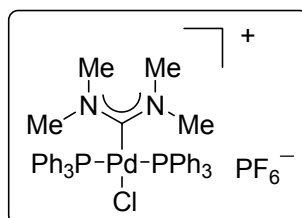
^{31}P -NMR (121 MHz, CD_2Cl_2) δ_{P} : 24.4, -143.9 (hept., $J(\text{P},\text{F})=711.0$ Hz).

IR (KBr): ν 3056 (m), 2914 (w), 1586 (w), 1573 (w), 1523 (m), 1496 (m), 1483 (m), 1455 (m), 1436 (s), 1395 (m), 1352 (w), 1310 (w), 1273 (m), 1230 (w), 1189 (w), 1162 (w), 1095 (s), 1029(w), 1000 (m), 960 (w), 911 (w), 875 (m), 838 (s), 750 (s), 695 (s), 642 (m), 616 (w), 594 (w), 558 (s), 521 (s), 494 (s) cm^{-1} .

MS (ESI-pos., CH_2Cl_2): $m/z = 915.25$ [Komplex- PF_6] $^+$.

EA: berechnet: C: 59.95 %, H: 4.56 %, N: 2.64 %, gefunden: C: 59.90 %, H: 4.48 %, N: 2.56 %.

***trans*-[Bis(dimethylaminocarben)](chlor)bis(triphenylphosphan)palladiumhexafluorophosphat (152)**



N,N,N',N'-Tetramethylchlorformamidiniumhexafluorophosphat (**146**) (162 mg, 0.58 mmol, 1 eq) wird gemäß der obigen Vorschrift mit $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (670 mg, 0.58 mmol, 1 eq) in Toluol (41 ml) zum Pd-Komplex **152** umgesetzt.

Ausbeute: 255 mg (0.28 mmol), weiß-gelblicher Feststoff, 48 %.

^1H -NMR (400 MHz, CD_2Cl_2) δ_{H} : 7.70-7.66 (m, 12H), 7.60-7.50 (m, 18H), 3.43 (s, 6H), 2.03 (s, 6H).

^{13}C -NMR (100 MHz, CD_2Cl_2) δ_{C} : 198.8 (C-Pd), 134.4 (tr, $^2J(\text{C},\text{P})=6.2$ Hz, CH), 132.0 (CH), 129.6 (d, $^1J(\text{C},\text{P})=25.0$ Hz, C_q), 129.3 (tr, $^3J(\text{C},\text{P})=5.2$ Hz, CH), 47.1 (CH_3), 42.9 (CH_3).

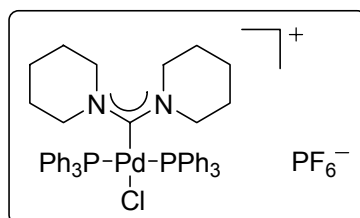
^{31}P -NMR (121 MHz, CD_2Cl_2) δ_{P} : 22.4, -143.9 (hept., $J(\text{P},\text{F})=710.6$ Hz).

IR (KBr): ν 3051 (m), 2960 (w), 2922 (w), 1656 (w), 1564 (s), 1496 (w), 1482 (s), 1435 (s), 1405 (m), 1389 (m), 1314 (w), 1267 (m), 1189 (w), 1159 (m), 1095 (s), 1052 (w), 1027 (w), 999 (m), 918 (w), 836 (s), 747(s), 693 (s), 611 (m), 558 (s), 521 (s), 493 (s) cm^{-1} .

MS (ESI-pos., CH_2Cl_2): $m/z = 767.3$ [Komplex- PF_6] $^+$.

EA: berechnet: C: 54.02 %, H: 4.64 %, N: 12.50 %, gefunden: C: 54.12 %, H: 4.58 %, N: 12.57 %.

***trans*-Chlor[di(1-piperidiny)carben]bis(triphenylphosphan)palladiumhexafluorophosphat (153)**



Chlor-dipiperidinocarbeniumhexafluorophosphat (**147**) (100 mg, 0.28 mmol, 1 eq) wird gemäß der obigen Vorschrift mit $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (324 mg, 0.28 mmol, 1 eq) in Toluol (19 ml) zum Pd-Komplex **153** umgesetzt.

Ausbeute: 139 mg (0.14 mmol), weiß-gelblicher Feststoff, 50 %.

^1H -NMR (400 MHz, CD_2Cl_2) δ_{H} : 7.60-7.49 (m, 30H), 4.03 (tr, $J=5.4$ Hz, 4H), 2.21 (tr, $J=4.8$ Hz, 4H), 1.39 (quint., $J=5.4$ Hz, 4H), 1.20 (quint., $J=5.5$ Hz, 8H).

^{13}C -NMR (100 MHz, CD_2Cl_2) δ_{C} : 193.8 (C-Pd), 134.5 (CH), 131.9 (CH), 129.4 (C_q), 129.2 (tr, $^3J(\text{C},\text{P})=5.4$ Hz, CH), 57.0 (CH_2), 24.4 (CH_2), 23.3 (CH_2).

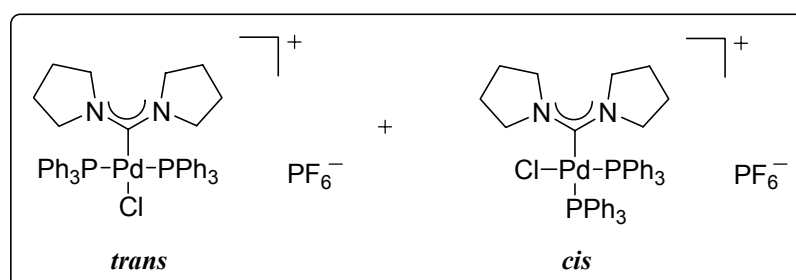
^{31}P -NMR (121 MHz, CD_2Cl_2) δ_{P} : 24.2, -143.9 (hept., $J(\text{P},\text{F})=710.6$ Hz).

IR (KBr): ν 3057 (w), 2947 (w), 2853 (w), 1587 (w), 1573 (w), 1538 (m), 1481 (m), 1436 (m), 1409 (w), 1346 (w), 1321 (w), 1281 (w), 1259 (w), 1244 (m), 1188 (w), 1161 (w), 1130 (w), 1095 (m), 999 (w), 838 (s), 790 (w), 746 (m), 705 (m), 693 (m), 602 (w), 557 (m), 520 (m), 498 (m) cm^{-1} .

MS (ESI-pos., CH_2Cl_2): $m/z = 847.3$ [Komplex- PF_6] $^{+}$.

EA: berechnet: C: 56.92 %, H: 5.08 %, N: 2.82 %, gefunden: C: 57.08 %, H: 5.03 %, N: 2.75 %.

Chlor[di(1-pyrrolidinyl)carben]bis(triphenylphosphan)palladiumhexafluorophosphat (154)



Chlor-dipyrrolidinocarbeniumhexafluorophosphat (**148**) (183 mg, 0.55 mmol, 1 eq) wird gemäß der obigen Vorschrift mit $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (636 mg, 0.55 mmol, 1 eq) in Toluol (38 ml) zum Pd-Komplex **154** umgesetzt.

Es wird eine Mischung aus *trans*- und *cis*-Komplex erhalten.

Ausbeute: 217 mg (0.23 mmol), weiß-gelblicher Feststoff, 42 %.

^1H -NMR (400 MHz, CD_2Cl_2) δ_{H} : 7.66-7.57 (m, 4H), 7.54-7.47 (m, 6H), 7.37-7.35 (m, 4H), 7.30-7.23 (m, 16H), 4.66-4.60 (m, 2H, *trans*), 3.82-3.73 (m, 2H, *cis*), 3.46-3.40 (m, 2H, *trans*), 2.94-2.89 (m, 1H, *cis*), 2.81 (tr, $J=6.5$ Hz, 1H, *trans*), 2.01-1.92 (m, 2H, *trans*), 1.90-1.80 (m, 3H, *cis*), 1.53-1.35 (m, 3H: 1H, *trans*, 2H, *cis*).

^{13}C -NMR (100 MHz, CD_2Cl_2) δ_{C} : 194.8 (C-Pd), 193.3 (C-Pd), 134.5 (d, $^2J(\text{C},\text{P})=10.7$ Hz, CH), 132.5 (s, C_q), 132.0 (CH), 131.0 (CH), 129.6 (d, $^1J(\text{C},\text{P})=42.5$ Hz, C_q), 129.21 (CH), 129.15 (tr, $^3J(\text{C},\text{P})=4.9$ Hz, CH), 128.6 (d, $^3J(\text{C},\text{P})=10.1$ Hz, CH), 57.7 (CH_2), 56.5 (CH_2), 51.7 (CH_2), 26.0 (CH_2), 24.7 (CH_2), 23.9 (CH_2).

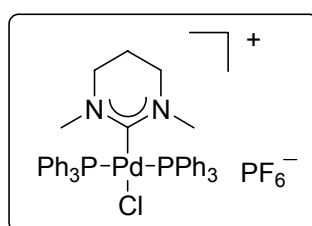
^{31}P -NMR (121 MHz, CD_2Cl_2) δ_{P} : 31.2 ($J=29.9$ Hz), 21.6, 19.3 (d, $J=29.9$ Hz), -143.9 (hept., $J(\text{P},\text{F})=710.6$ Hz).

IR (KBr): ν 3054 (w), 2974 (w), 2954 (w), 2877 (w), 1682 (w), 1586 (w), 1572 (w), 1527 (s), 1482 (s), 1447 (s), 1437 (s), 1379 (m), 1320 (m), 1256 (w), 1228 (w), 1184 (m), 1163 (w), 1095 (s), 1073 (w), 1028 (w), 1000 (m), 973 (w), 919 (w), 839 (s), 745 (s), 696 (s), 606 (m), 557 (s), 534 (m), 521 (s), 493 (m) cm^{-1} .

MS (ESI-pos., CH_2Cl_2): $m/z = 817.2$ [Komplex- PF_6] $^+$.

EA: berechnet: C: 56.09 %, H: 4.81 %, N: 2.91 %, gefunden: C: 55.89 %, H: 4.76 %, N: 2.86 %.

***trans*-Chlor(1,3-dimethylhexahydropyrimidin-2-yliden)bis(triphenylphosphan)-palladiumhexafluorophosphat (170)**



2-Chlor-1,3-dimethyl-1,4,5,6-tetrahydropyrimidin-3-iumhexafluorophosphat (**169**) (157 mg, 0.54 mmol, 1 eq) wird gemäß der obigen Vorschrift mit $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (624 mg, 0.54 mmol, 1 eq) in Toluol (37 ml) zum Pd-Komplex **170** umgesetzt.

Ausbeute: 301 mg (0.33 mmol), weiß-gelblicher Feststoff, 61 %.

^1H -NMR (400 MHz, CD_2Cl_2) δ_{H} : 7.74-7.69 (m, 12H); 7.60-7.50 (m, 18H), 3.31 (s, 6H), 2.25 (tr, $J=6.1$ Hz, 4H), 0.91 (quint., $J=6.0$ Hz, 2H).

^{13}C -NMR (100 MHz, CD_2Cl_2) δ_{C} : 187.7 (C-Pd), 134.4 (tr, $^2J(\text{C},\text{P})=6.2$ Hz, CH), 131.9 (CH), 129.5 (d, $^1J(\text{C},\text{P})=25.0$ Hz, C_{q}), 129.1 (tr, $^3J(\text{C},\text{P})=5.1$ Hz, CH), 46.1 (CH_2), 45.9 (CH_3), 18.0 (CH_2).

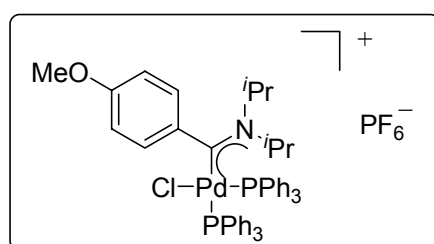
^{31}P -NMR (121 MHz, CD_2Cl_2) δ_{P} : 21.9, -143.9 (hept., $J(\text{P},\text{F})=711.0$ Hz).

IR (KBr): ν 3047 (w), 2952 (w), 2915 (w), 2875 (w), 1579 (s), 1494 (w), 1482 (m), 1435 (s), 1406 (w), 1361 (m), 1321 (m), 1265 (w), 1240 (w), 1220 (w), 1188 (w), 1159 (w), 1095 (s), 1027 (w), 999 (m), 925 (w), 837 (s), 764 (m), 748 (s), 708 (m), 695 (s), 619 (m), 599 (w), 558 (s), 520 (s), 494 (m) cm^{-1} .

MS (ESI-pos., CH_2Cl_2): $m/z = 779.2$ [Komplex- PF_6] $^+$.

EA: berechnet: C: 54.62 %, H: 4.58 %, N: 12.34 %, gefunden: C: 54.58 %, H: 4.63 %, N: 12.36 %.

***cis*-Chlor[(diisopropylamino)(4-methoxyphenyl)carben]bis(triphenylphosphan)-palladiumhexafluorophosphat (199)**



N-[Chlor(4-methoxyphenyl)methylen]-*N*-isopropyl-2-propanaminiumhexafluorophosphat (**197**) (139 mg, 0.35 mmol, 1 eq) wird gemäß der obigen Vorschrift mit $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (404 mg, 0.35 mmol, 1 eq) in Toluol (22 ml) zum Pd-Komplex **199** umgesetzt.

Ausbeute: 151 mg (0.15 mmol), gelber Feststoff, 43 %.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2) δ_{H} : 7.50-7.46 (m, 4H), 7.40-7.36 (m, 3H), 7.27-7.23 (m, 6H), 7.20-7.11 (m, 17H), 6.84-6.81 (m, 2H), 6.62 (br, 2H), 5.79-5.74 (m, 1H), 4.15-4.11 (m, 1H), 3.90 (s, 3H), 2.03 (d, $J=6.6$ Hz, 3H), 1.59 (d, $J=6.7$ Hz, 3H), 1.07 (d, $J=6.9$ Hz, 3H), 0.94 (d, $J=7.0$ Hz, 3H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CD_2Cl_2) δ_{C} : 235.1 (C-Pd), 161.4 (C_{q}), 135.9 (d, $^1J(\text{C},\text{P})=3.0$ Hz, C_{q}), 134.8 (d, $^2J(\text{C},\text{P})=10.7$ Hz, CH), 134.6 (d, $^2J(\text{C},\text{P})=10.4$ Hz, CH), 134.0 (d, $^1J(\text{C},\text{P})=12.1$ Hz, C_{q}), 132.3 (d, $^4J(\text{C},\text{P})=2.7$ Hz, CH), 130.9 (d, $^4J(\text{C},\text{P})=2.4$ Hz, CH), 130.3 (d, $^1J(\text{C},\text{P})=50.2$ Hz, C_{q}), 129.2 (d, $^3J(\text{C},\text{P})=11.2$ Hz, CH), 128.4 (d, $^3J(\text{C},\text{P})=10.3$ Hz, CH), 127.3 (CH), 113.2 (CH), 71.0 (CH_3), 57.0 (CH), 55.8 (CH), 25.2 (CH_3), 21.8 (CH_3), 21.1 (CH_3), 20.3 (CH_3).

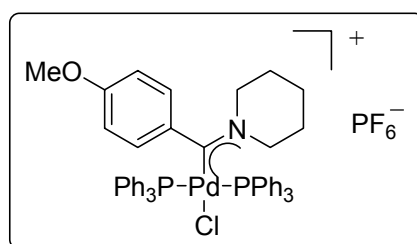
$^{31}\text{P-NMR}$ (121 MHz, CD_2Cl_2) δ_{P} : 29.0 (d, $J=37.2$ Hz), 22.7 (d, $J=37.3$ Hz), -143.9 (hept., $J(\text{P},\text{F})=711.0$ Hz).

IR (KBr): ν 3057 (w), 2987 (w), 2939 (w), 2845 (w), 1600 (m), 1572 (w), 1503 (w), 1481 (w), 1438 (m), 1392 (w), 1376 (w), 1368 (w), 1310 (w), 1284 (w), 1256 (m), 1209 (w), 1179 (m), 1160 (w), 1143 (w), 1096 (m), 1026 (m), 997 (w), 875 (m), 839 (s), 742 (m), 693 (m), 629 (w), 594 (w), 557 (m), 530 (m), 519 (m), 507 (m) cm^{-1} .

MS (ESI-pos., CH_2Cl_2): m/z = 884.2 [Komplex- PF_6] $^+$, 622.1 [Komplex- PF_6 - PPh_3] $^+$, 586.1 [Komplex- PF_6 - PPh_3 -Cl] $^+$, 218.2 [Komplex- PF_6 -2 PPh_3 -Cl-Pd] $^+$.

EA: berechnet: C: 58.26 %, H: 4.99 %, N: 1.36 %, gefunden: C: 58.33 %, H: 5.08 %, N: 1.32 %.

***trans*-Chlor[(4-methoxyphenyl)(1-piperidinyl)carben]bis(triphenylphosphan)palladium-hexafluorophosphat (204)**



1-[Chlor(4-methoxyphenyl)methylen]piperidiniumchloridhexafluorophosphat (**202**) (127 mg, 0.33 mmol, 1 eq) wird gemäß der obigen Vorschrift mit $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (381 mg, 0.33 mmol, 1 eq) in Toluol (21 ml) zum Pd-Komplex **204** umgesetzt.

Ausbeute: 71 mg (0.07 mmol), gelber Feststoff, 22 %.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2) δ_{H} : 7.63-7.38 (m, 30H), 6.84-6.82 (m, 2H), 6.64-6.61 (m, 2H), 4.34 (tr, $J=5.8$ Hz, 2H), 3.81 (s, 3H), 2.91 (tr, $J=5.3$ Hz, 2H), 1.63-1.62 (m, 2H), 1.55-1.51 (m, 4H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CD_2Cl_2) δ_{C} : 226.5 (C-Pd), 162.9 (C_{q}), 140.4 (C_{q}), 135.9 (d, $^1J(\text{C},\text{P})=3.0$ Hz, C_{q}), 134.6 (tr, $^2J(\text{C},\text{P})=6.2$ Hz, CH), 131.9 (CH), 131.1 (CH), 129.1 (tr, $^3J=5.3$ Hz, CH), 114.1 (CH), 63.4 (CH_2), 56.6 (CH_2), 56.0 (CH_3), 26.0 (CH_2), 24.8 (CH_2), 22.9 (CH_2).

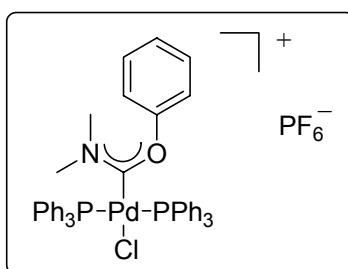
$^{31}\text{P-NMR}$ (121 MHz, CD_2Cl_2) δ_{P} : 23.9, -143.9 (hept., $J(\text{P},\text{F})=711.0$ Hz).

IR (KBr): ν 3060 (w), 2954 (w), 2863 (w), 2677 (w), 2580 (w), 1599 (m), 1541 (m), 1505 (m), 1482 (m), 1436 (m), 1310 (m), 1265 (m), 1232 (w), 1172 (m), 1109 (m), 1095 (m), 1072 (w), 1024 (m), 999 (w), 931 (w), 839 (s), 747 (m), 725 (w), 692 (m), 645 (w), 604 (w), 558 (m), 520 (m), 494 (m) cm^{-1} .

MS (ESI-pos., CH_2Cl_2): m/z = 868.2 [Komplex- PF_6] $^+$, 608.2 [Komplex- PF_6 - PPh_3] $^+$.

EA: berechnet: C: 58.00 %, H: 4.67 %, N: 1.38 %, gefunden: C: 57.92 %, H: 4.58 %, N: 1.34 %.

***trans*-Chlor[(dimethylamino)(phenoxy)carben]bis(triphenylphosphan)palladiumhexafluorophosphat (**238**)**



N-[Chlor(phenoxy)methylen]-*N*-methylmethanaminiumhexafluorophosphat (**236**) (121 mg, 0.37 mmol, 1 eq) wird gemäß der obigen Vorschrift mit Pd(PPh₃)₄ (428 mg, 0.37 mmol, 1 eq) in Toluol (24 ml) zum Pd-Komplex (**238**) umgesetzt.

Ausbeute: 110 mg (0.11 mmol), gelber Feststoff, 30 %.

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂) δ_H: 7.68-7.58 (m, 7H), 7.54-7.47 (m, 12H), 7.44-7.39 (m, 12H), 7.20-7.15 (m, 2H), 6.84-6.81 (m, 2H), 3.18 (s, 3H), 2.57 (s, 3H).

¹³C-NMR (75 MHz, CD₂Cl₂) δ_C: 207.5 (C-Pd), 153.2 (C_q), 134.3 (tr, ²*J*(C,P)=5.8 Hz, CH), 132.2 (CH), 130.2 (CH), 129.3 (tr, ³*J*(C,P)=5.3 Hz, CH), 128.5 (C_q), 128.1 (CH), 120.4 (CH), 44.5 (CH₃), 38.8 (CH₃).

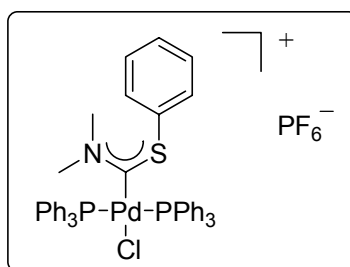
³¹P-NMR (121 MHz, CD₂Cl₂) δ_P: 21.4, -143.9 (hept., *J*(P,F)=711.0 Hz).

IR (KBr): ν 3057 (w), 1598 (w), 1574 (m), 1482 (m), 1435 (m), 1347 (w), 1308 (w), 1266 (w), 1226 (m), 1156 (w), 1095 (m), 1026 (w), 999 (w), 841 (s), 770 (w), 751 (m), 694 (m), 606 (w), 558 (m), 521 (m), 496 (m) cm⁻¹.

MS (ESI-pos., CH₂Cl₂): *m/z* = 814.1 [Komplex-PF₆]⁺, 553.9 [Komplex-PF₆-PPh₃]⁺.

EA: berechnet: C: 56.27 %, H: 4.30 %, N: 1.46 %, gefunden: C: 56.06 %, H: 4.12 %, N: 1.16 %.

***trans*-Chlor[(dimethylamino)(phenylsulfanyl)carben]bis(triphenylphosphan)palladium-hexafluorophosphat (243)**



N-[Chlor(phenylsulfanyl)methylen]-*N*-methylmethanaminiumhexafluorophosphat (**241**) (174 mg, 0.50 mmol, 1 eq) wird gemäß der obigen Vorschrift mit Pd(PPh₃)₄ (578 mg, 0.50 mmol, 1 eq) in Toluol (32 ml) zum Pd-Komplex **243** umgesetzt.

Ausbeute: 116 mg (0.12 mmol), farbloser Feststoff, 24 %.

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂) δ_H: 7.69-7.48 (m, 31H), 7.30-7.25 (m, 4H), 3.41 (s, 3H), 2.63 (s, 3H).

¹³C-NMR (75 MHz, CD₂Cl₂) δ_C: 230.3 (C-Pd), 140.4 (C_q), 134.7 (CH), 134.5 (CH), 132.1 (CH), 131.8 (CH), 130.4 (CH), 129.1 (tr, ³*J*(C,P)=5.3 Hz, CH), 128.4 (C_q), 44.9 (CH₃).

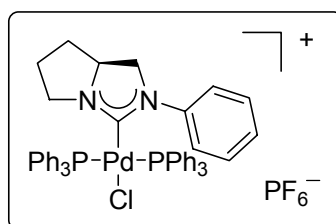
³¹P-NMR (121 MHz, CD₂Cl₂) δ_P: 19.9, -143.9 (hept., *J*(P,F)=711.0 Hz).

IR (KBr): ν 3058 (m), 1616 (w), 1586 (w), 1574 (w), 1532 (m), 1481 (m), 1435 (s), 1404 (w), 1391 (w), 1322 (w), 1308 (w), 1267 (w), 1225 (w), 1191 (w), 1133 (w), 1095 (m), 1071 (w), 1027 (w), 999 (w), 924 (w), 897 (w), 877 (w), 838 (s), 745 (m), 735 (m), 694 (s), 617 (w), 557 (m), 520 (s), 495 (m) cm⁻¹.

MS (ESI-pos., CH₂Cl₂): *m/z* = 830.2 [Komplex-PF₆]⁺, 570.1 [Komplex-PF₆-PPh₃]⁺.

EA: berechnet: C: 55.34 %, H: 4.23 %, N: 1.43 %, gefunden: C: 55.73 %, H: 4.21 %, N: 1.38 %.

***trans*-Chlor(2-phenyl-6,7-dihydro-5*H*-pyrrolo[1,2-*c*]imidazolidin-3-yliden)bis(triphenylphosphan)palladiumhexafluorophosphat (110)**



Methode A

Eine Suspension von 3-Chlor-2-phenyl-5,6,7,7a-tetrahydro-1*H*-pyrrolo[1,2-*c*]imidazol-2-iumhexafluorophosphat (**109**) (100 mg, 0.27 mmol, 1 eq) und Pd(PPh₃)₄ (312 mg, 0.27 mmol, 1 eq) in CH₂Cl₂ (abs.) (18 ml) wird unter Argon 2 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand 1 h bei RT in Pentan (abs.) gerührt, wobei aus dem wachsartigen Rückstand ein Pulver wird. Danach wird das Pentan abgehebert und der Feststoff mit Pentan (abs.) in einer Umlauffritte extrahiert, um entstandenes PPh₃ abzutrennen. Der Rückstand wird in CH₂Cl₂ (abs.) gelöst und zum Auskristallisieren unerwünschter Verunreinigungen stehengelassen. Anschließend wird abfiltriert und das gewünschte Produkt durch langsames Übersichten der Mutterlauge mit Pentan zur Kristallisation gebracht.

Ausbeute: 110 mg (0.11 mmol), weiß-gelblicher Feststoff, 41 %.

Methode B

Zu einer Lösung des entsprechenden Chlorid-Pd-Komplexes **87** (125 mg, 0.14 mmol, 1 eq) in CH₂Cl₂ (abs.) (1 ml) wird AgPF₆ (35 mg, 0.14 mmol, 1 eq) gegeben und die resultierende Suspension 1 h bei RT unter Argon gerührt. Anschließend wird abfiltriert und das Filtrat eingeeengt.

Ausbeute: 99 mg (0.10 mmol), weiß-gelblicher Feststoff, 71 %.

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂) δ_H: 7.71-7.66 (m, 5H), 7.60-7.50 (m, 13H), 7.44-7.34 (m, 12H), 7.26-7.17 (m, 5H), 3.67-3.57 (m, 1H), 3.44-3.30 (m, 2H), 3.06 (tr, *J*=10.7 Hz, 1H), 2.88-2.86 (m, 1H), 1.94-1.90 (m, 1H), 1.75-1.72 (m, 2H), 0.62 (tr, *J*=9.7 Hz, 1H).

¹³C-NMR (100 MHz, CD₂Cl₂) δ_C: 190.0 (C-Pd), 139.2 (s, C_q), 134.4 (tr, ²*J*(C,P)=6.2 Hz, CH), 132.1 (s, CH), 131.9 (s, CH), 129.5 (s, C_q), 129.1 (dtr, ^{3a}*J*(C,P)=13.0 Hz, ^{3b}*J*(C,P)=5.3 Hz, CH), 126.3 (CH), 118.7 (CH), 63.9 (CH), 54.7 (CH₂), 46.4 (CH₂), 29.8 (CH₂), 26.1 (CH₂).

³¹P-NMR (121 MHz, CD₂Cl₂) δ_P: 22.8, -143.4 (hept., *J*(P,F)=711.0 Hz).

IR (KBr): ν 3058 (w), 2954 (w), 2918 (w), 2881 (w), 2850 (w), 1598 (w), 1586 (w), 1574 (w), 1521 (m), 1494 (m), 1482 (m), 1471 (m), 1458 (m), 1436 (m), 1413 (m), 1370 (w), 1325 (m), 1301 (w), 1259 (m), 1185 (m), 1119 (m), 1094 (m), 1072 (w), 1028 (w), 998 (w), 922 (w), 877 (m), 840 (s), 757 (m), 746 (m), 734 (m), 697 (m), 625 (w), 594 (w), 558 (m), 542 (m), 517 (s), 497 (m) cm^{-1} .

MS (ESI-pos., CH_2Cl_2): $m/z = 853.3$ [Komplex- PF_6] $^+$.

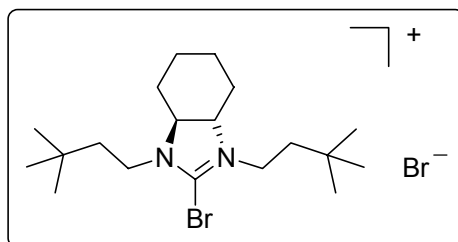
EA: berechnet: C: 57.79 %, H: 4.45 %, N: 2.81 %, gefunden: C: 57.86 %, H: 4.37 %, N: 2.72 %.

14.2.17 Synthese der Bromide 119 und 252

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Bromide 119 und 252 aus den entsprechenden Thioharnstoffen

Zu einer Lösung des Thioharnstoffs in Toluol (abs.) wird Oxalylbromid gegeben und die resultierende orange Lösung 16 h bei 80 °C unter Argon gerührt. Dabei fällt ein gelber Feststoff aus. Nach dem Abkühlen auf RT wird das überstehende Lösungsmittel abgehebert, der Feststoff mit Et_2O (abs.) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

2-Brom-1,3-bis(3,3-dimethylbutyl)-3a,4,5,6,7,7a-hexahydro-3H-benzimidazol-1-ium-bromid (119)



(3a*S*,7a*S*)-1,3-Bis(3,3-dimethylbutyl)octahydro-2*H*-benzimidazol-2-thion (**75**) (144 mg, 0.44 mmol, 1 eq) wird gemäß der obigen Vorschrift mit Oxalylbromid (50 μl , 0.53 mmol, 1.2 eq) in Toluol (2.3 ml) zum Bromid **119** umgesetzt.

Ausbeute: 170 mg (0.38 mmol), gelber Feststoff, 86 %.

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂) δ_H: 3.77-3.75 (m, 2H), 3.66-3.62 (m, 4H), 2.29-2.26 (m, 2H), 2.00-1.98 (m, 2H), 1.77-1.71 (m, 2H), 1.63-1.55 (m, 2H), 1.52-1.40 (m, 4H), 0.98 (m, 18H).

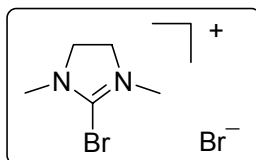
¹³C-NMR (100 MHz, CD₂Cl₂) δ_C: 151.3 (C-Br), 68.4 (CH), 45.2 (CH₂), 41.1 (CH₂), 29.9 (C_q), 28.8 (CH₃), 27.6 (CH₂), 23.7 (CH₂).

IR (KBr): ν 2955 (s), 2867 (m), 1564 (s), 1477 (m), 1455 (m), 1435 (m), 1396 (w), 1364 (s), 1327 (w), 1311 (w), 1289 (w), 1269 (s), 1250 (s), 1205 (w), 1170 (w), 1107 (w), 1066 (w), 1020 (w), 967 (w), 932 (w), 910 (w), 822 (w), 767 (w), 632 (m), 608 (w) cm⁻¹.

MS (ESI-pos., CH₂Cl₂): *m/z* = 371.3 [Salz-Br]⁺.

EA: berechnet: C: 50.45 %, H: 8.02 %, N: 6.19 %, gefunden: C: 50.31 %, H: 7.94 %, N: 6.15 %.

1-Brom-1,3-dimethylimidazoliniumbromid **252**



1,3-Dimethylimidazolidin-2-on (**71**) (2 g, 17.52 mmol, 1 eq) wird gemäß der obigen Vorschrift mit Oxalylbromid (1.97 ml, 21.02 mmol, 1.2 eq) in Toluol (90 ml) zum Bromid **252** umgesetzt.

Ausbeute: 3.71 g (14.38 mmol), rotbrauner Feststoff, 82 %.

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂) δ_H: 3.62 (s, 4H), 3.07 (s, 6H).

¹³C-NMR (100 MHz, CD₂Cl₂) δ_C: 150.5 (C-Br), 46.6 (CH₃), 33.1 (CH₂).

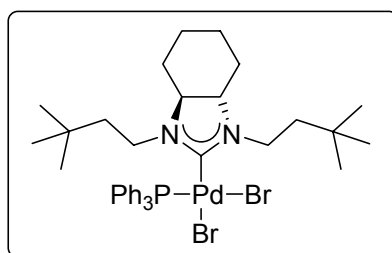
IR (KBr): ν 2954 (m), 2884 (m), 2796 (m), 1800 (m), 1717 (m), 1623 (s), 1535 (m), 1445 (m), 1412 (m), 1323 (m), 1294 (s), 1214 (m), 1117 (m), 990 (m), 943 (m), 774 (w), 726 (w), 651 (w), 634 (w), 609 (w), 584 (w), 563 (w), 486 (w) cm^{-1} .

MS (ESI-pos., CH_2Cl_2): $m/z = 178.7$ [Salz-Br] $^+$.

EA: berechnet: C: 23.28 %, H: 3.91 %, N: 10.86 %, gefunden: C: 23.15 %, H: 3.99 %, N: 10.98 %.

14.2.18 Synthese des Pd-Carben-Bromid-Komplexes 120

cis-[(3*aS*,7*aS*)-1,3-Bis(3,3-dimethylbutyl)-4,5,6,7-tetrahydro-1*H*-benzimidazolidin-2-yliden](dibrom)(triphenylphosphan)palladium (120)



Eine Lösung von 2-Brom-1,3-bis(3,3-dimethylbutyl)-3*a*,4,5,6,7,7*a*-hexahydro-3*H*-benzimidazol-1-iumbromid (**119**) (150 mg, 0.33 mmol, 1 eq) und $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (381 mg, 0.33 mmol, 1 eq) in THF (abs.) (23 ml) wird 16 h bei RT unter Argon gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand 1 h bei RT in Pentan (abs.) gerührt, wobei aus dem wachsartigen Rückstand ein Pulver wird. Danach wird das Pentan abgehebert und der Feststoff mit Pentan (abs.) in einer Umlauffritte extrahiert, um entstandenes PPh_3 abzutrennen. Der Rückstand wird in CH_2Cl_2 (abs.) gelöst und zum Auskristallisieren unerwünschter Verunreinigungen stehengelassen. Anschließend wird abfiltriert und das gewünschte Produkt durch langsames Übersichten der Mutterlauge mit Pentan zur Kristallisation gebracht.

Ausbeute: 59 mg (0.07 mmol), gelber Feststoff, 22 %.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2) δ_{H} : 7.76-7.71 (m, 6H), 7.52-7.47 (m, 3H), 7.44-7.39 (m, 6H), 4.06 (dtr, $J_1=13.3$ Hz, $J_2=4.6$ Hz, 1H), 3.88 (dtr, $J_1=13.3$ Hz, $J_2=4.1$ Hz, 1H), 3.44 (dtr, $J_1=13.1$ Hz, $J_2=4.9$ Hz, 1H), 2.99-2.86 (m, 2H), 1.99-1.91 (m, 2H), 1.88-1.79 (m, 2H), 1.77-1.64 (m, 3H), 1.35-1.00 (m, 6H), 0.93 (s, 9H), 0.92 (s, 9H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_2Cl_2) δ_{C} : 195.0 (C-Pd), 135.0 (d, $^2J(\text{C},\text{P})=11.1$ Hz, CH), 131.32 (d, $^1J(\text{C},\text{P})=52.4$ Hz, C_q), 131.26 (d, $^4J(\text{C},\text{P})=2.2$ Hz, CH), 128.4 (d, $^3J(\text{C},\text{P})=10.7$ Hz, CH), 67.9 (CH), 67.5 (CH), 45.9 (CH_2), 45.5 (CH_2), 41.8 (CH_2), 39.5 (CH_2), 29.77 (C_q), 29.75 (C_q), 29.1 (CH_3), 29.0 (CH_2), 28.0 (CH_2), 24.0 (CH_2), 23.8 (CH_2).

$^{31}\text{P-NMR}$ (162 MHz, CD_2Cl_2) δ_{P} : 27.1.

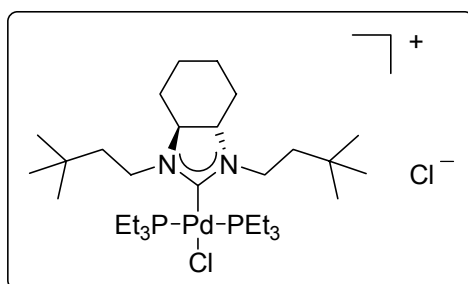
IR (KBr): ν 3051 (w), 3004 (w), 2944 (s), 2863 (m), 1586 (w), 1572 (w), 1481 (s), 1448 (m), 1437 (s), 1364 (m), 1352 (m), 1324 (w), 1306 (w), 1259 (m), 1251 (m), 1234 (m), 1187 (w), 1160 (w), 1096 (s), 1027 (w), 999 (w), 965 (w), 910 (w), 829 (w), 743 (s), 704 (s), 693 (s), 634 (m), 617 (w), 531 (s), 521 (s), 510 (s), 497 (m) cm^{-1} .

MS (ESI-pos., CH_2Cl_2): $m/z = 741.3$ [Komplex-Br] $^+$.

EA: berechnet: C: 54.19 %, H: 6.26 %, N: 3.41 %, gefunden: C: 54.21 %, H: 6.18 %, N: 3.36 %.

14.2.19 Synthese des NHC-Pd-Chlorid-Komplexes 127 durch Phosphanaustausch

***trans*-[*(3aS,7aS)*-1,3-Bis(3,3-dimethylbutyl)-4,5,6,7-tetrahydro-1*H*-benzimidazolidin-2-yliden](chlor)bis(triethylphosphan)palladiumchlorid (127)**



Zu einer Lösung des NHC-Pd-Komplexes **76** (100 mg, 0.14 mmol, 1 eq) in CH₂Cl₂ (abs.) (3 ml) wird PEt₃ (20 µl, 0.14 mmol, 1 eq) gegeben und das Gemisch 1 h bei RT unter Argon gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand 1 h bei RT in Pentan (abs.) gerührt, wobei aus dem wachsartigen Rückstand ein Pulver wird. Danach wird das Pentan abgehebert und der Feststoff im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 63 mg (0.09 mmol), weißer Feststoff, 64 %.

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂) δ_H: 3.90 (dtr, ¹J=12.5 Hz, ²J=6.0 Hz, 2H), 3.58 (dtr, ¹J=12.8 Hz, ²J=5.0 Hz, 2H), 3.19-3.17 (m, 2H), 2.25-2.22 (m, 2H), 1.93-1.77 (m, 15H), 1.59-1.46 (m, 6H), 1.24-1.16 (m, 19H), 0.95 (s, 18H).

¹³C-NMR (100 MHz, CD₂Cl₂) δ_C: 196.5 (C-Pd), 68.7 (CH), 47.3 (CH₂), 41.8 (CH₂), 29.9 (C_q), 29.4 (CH₂), 29.1 (CH₃), 23.9 (CH₂), 16.2 (tr, ¹J(C,P)=14.2 Hz, CH₂), 8.9 (CH₃).

³¹P-NMR (162 MHz, CD₂Cl₂) δ_P: 19.1.

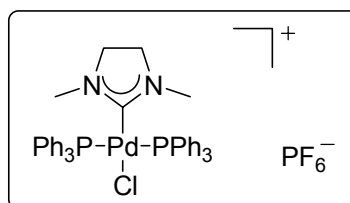
IR (KBr): ν 2958 (s), 2940 (s), 2871 (m), 1627 (w), 1559 (w), 1487 (m), 1456 (m), 1416 (m), 1364 (m), 1320 (m), 1294 (m), 1261 (m), 1235 (m), 1198 (m), 1151 (m), 1108 (m), 1082 (m), 1035 (s), 993 (m), 912 (w), 801 (w), 767 (m), 731 (m), 640 (m), 567 (m), 546 (m), 504 (w), 467 (m) cm⁻¹.

MS (ESI-pos., CH₂Cl₂): m/z = 669.1 [Komplex-Cl]⁺, 553.1 [Komplex-Cl-PEt₃]⁺.

EA: berechnet: C: 51.07 %, H: 8.74 %, N: 4.76 %, gefunden: C: 50.69 %, H: 8.54 %, N: 4.45 %.

14.2.20 Synthese des Pd-Carben-Hexafluorophosphat-Komplexes 66

***trans*-Chlor(1,3-dimethyl-imidazolidin-2-yliden)bis(triphenylphosphan)palladiumhexafluorophosphat (66)**



Zu einer Lösung von PPh_3 (189 mg, 0.72 mmol, 2 eq) in Toluol (abs.) (5 ml) wird (tmeda) PdMe_2 (91 mg, 0.36 mmol, 1 eq) bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ unter Argon gegeben. Nach der Zugabe von 2-Chlor-1,3-dimethylimidazoliniumhexafluorophosphat (**64**) (100 mg, 0.36 mmol, 1 eq) wird die Reaktionsmischung langsam erwärmt und anschließend 1 h bei $70\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt, wobei ein Feststoff ausfällt. Danach wird das Lösungsmittel abgehebert, der Rückstand wird in CH_2Cl_2 (abs.) gelöst und zum Auskristallisieren unerwünschter Verunreinigungen stehen gelassen. Anschließend wird abfiltriert und das gewünschte Produkt durch langsames Überschichten der Mutterlauge mit Pentan zur Kristallisation gebracht.

Ausbeute: 259 mg (0.28 mmol), farbloser Feststoff, 78 %.

^1H -NMR (400 MHz, CD_2Cl_2) δ_{H} : 7.71-7.66 (m, 12H), 7.61-7.51 (m, 18H), 2.82 (s, 6H), 2.63 (s, 4H).

^{13}C -NMR (100 MHz, CD_2Cl_2) δ_{C} : 194.6 (C-Pd), 134.3 (tr, $^2J(\text{C},\text{P})=6.2\text{ Hz}$, CH), 132.1 (CH), 129.2 (tr, $^3J(\text{C},\text{P})=5.3\text{ Hz}$, CH), 128.8 (d, $^1J(\text{C},\text{P})=25.3\text{ Hz}$, C_q), 50.7 (CH_3), 36.7 (CH).

^{31}P -NMR (121 MHz, CD_2Cl_2) δ_{P} : 22.5, -143.9 (hept., $J(\text{P},\text{F})=710.6\text{ Hz}$).

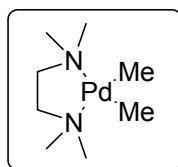
IR (KBr): ν 3056 (w), 2951 (w), 2925 (w), 2887 (w), 2793 (w), 1645 (w), 1586 (w), 1550 (m), 1516 (w), 1482 (m), 1436 (m), 1402 (w), 1323 (m), 1289 (m), 1189 (w), 1161 (w), 1096 (m), 1028 (w), 999 (w), 929 (w), 838 (s), 747 (m), 707 (m), 694 (m), 635 (w), 610 (m), 557 (m), 522 (m), 513 (m), 495 (m) cm^{-1} .

MS (ESI-pos., CH₂Cl₂): $m/z = 763.2$ [Komplex-PF₆]⁺.

EA: berechnet: C: 54.14 %, H: 4.43 %, N: 3.08 %, gefunden: C: 54.06 %, H: 4.45 %, N: 3.12 %.

14.2.21 Synthese von (tmeda)PdMe₂

Dimethyl-(*N,N,N',N'*-tetramethylethandiamin)palladium(II) (248)



PdCl₂ (1.95 g, 11.00 mmol, 1 eq) wird unter Argon in Acetonitril (abs.) unter Rückfluß (57 ml) gelöst. Nach dem Abkühlen auf RT wird *N,N,N',N'*-Tetramethylethandiamin (2.49 ml, 16.50 mmol, 1.5 eq) dazugegeben, wobei ein gelber Feststoff ausfällt. Der Feststoff wird abfiltriert, mit Et₂O gewaschen und im Vakuum getrocknet (2 g, 6.81 mmol, 62 %).

Zu einer Suspension des (tmeda)PdCl₂ (2 g, 6.81 mmol, 1 eq) in Et₂O (abs.) (140 ml) wird bei -30 °C Methyllithium (9.36 ml einer 1.6 M Lösung in Et₂O, 14.98 mmol, 2.2 eq) getropft. Anschließend wird die Reaktionsmischung auf 0 °C erwärmt, wobei sich die Mischung braun färbt. Zur Vervollständigung der Reaktion wird 30 min bei 0 °C weitergerührt. Danach wird die Mischung bei 0 °C filtriert. Zur Kristallisation wird das Filtrat bei -78 °C stehengelassen. Die Mutterlauge wird mittels Kapillarheber entfernt, die farblosen Kristalle werden zweimal mit kaltem Pentan gewaschen und dann im Vakuum getrocknet (1.26 g, 4.99 mmol, 73 %).

Ausbeute: 1.26 g (4.99 mmol), farbloser Feststoff, 45 % über zwei Stufen.

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂) δ_H: 2.47 (s, 4H), 2.41 (s, 12H), -0.33 (s, 6H).

¹³C-NMR (100 MHz, CD₂Cl₂) δ_C: 59.4 (CH₂), 47.9 (CH₃), -10.2 (CH₃).

IR (KBr): ν 2998 (m), 2968 (m), 2917 (s), 2883 (s), 2849 (s), 2783 (m), 2292 (w), 1592 (m), 1458 (s), 1352 (w), 1284 (m), 1244 (w), 1183 (w), 1158 (w), 1144 (m), 1126 (m), 1095 (w),

1061 (m), 1046 (w), 1025 (m), 999 (m), 958 (m), 937 (w), 869 (m), 800 (s), 771 (m), 697 (w), 593 (w), 535 (m), 521 (m), 483 (m) cm^{-1} .

MS (EI): m/z (relative Intensität) 252 ($[\text{M}^+]$, 1), 226 (2), 224 (4), 222 (5), 221 (5), 220 (3), 116 (6), 115 (9), 99 (1), 72 (9), 71 (2), 70 (6), 59 (5), 58 (100), 57 (3), 56 (4), 44 (3), 43 (3), 42 (11), 30 (5), 29 (2), 28 (4), 27 (2).

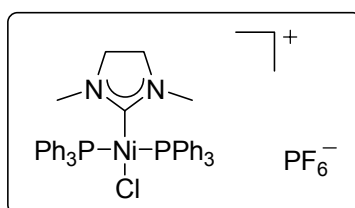
Die analytischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein.^[228, 269]

14.2.22 Synthese der Ni-Carben-Komplexe 258-263

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Ni-Komplexe durch oxidative Addition

Zu einer Lösung des Phosphans in THF (abs.) wird $\text{Ni}(\text{cod})_2$ gegeben, und die dunkelrote Lösung wird 15 min bei RT unter Argon gerührt. Nach der Zugabe des Salzes wird die resultierende braun-gelbe Suspension für 3 h bei RT gerührt, wobei ein gelber Feststoff ausfällt. Das überstehende Lösungsmittel wird abgehebert und der Feststoff im Vakuum getrocknet.

trans-Chlor(1,3-dimethyl-imidazolidin-2-yliden)bis(triphenylphosphan)nickelhexafluorophosphat (258)



2-Chlor-1,3-dimethylimidazoliniumhexafluorophosphat (**64**) (100 mg, 0.36 mmol, 1 eq) wird gemäß der obigen Vorschrift mit PPh_3 (189 mg, 0.72 mmol, 2 eq) und $\text{Ni}(\text{cod})_2$ (99 mg, 0.36 mmol, 1 eq) in THF (10 ml) zum Ni-Komplex **258** umgesetzt. Für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Kristalle können durch langsames Überschieben einer Lösung des Komplexes in CH_2Cl_2 mit Pentan erhalten werden.

Ausbeute: 267 mg (0.31 mmol), gelber Feststoff, 86 %.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2) δ_{H} : 7.75-7.71 (m, 12H), 7.61-7.50 (m, 18H), 3.13 (s, 6H), 2.49 (s, 4H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_2Cl_2) δ_{C} : 197.1 (C-Ni), 134.3 (tr, $^2J(\text{C},\text{P})=5.6$ Hz, CH), 131.9 (CH), 129.08 (d, $^1J(\text{C},\text{P})=48.2$ Hz, C_q), 129.05 ($^3J(\text{C},\text{P})=5.5$ Hz, CH), 51.0 (CH_2), 36.8 (CH_3).

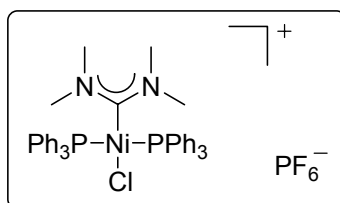
$^{31}\text{P-NMR}$ (121 MHz, CD_2Cl_2) δ_{P} : 21.6, -143.9 (hept., $J(\text{P},\text{F})=710.6$ Hz).

IR (KBr): ν 3057 (w), 2957 (w), 2924 (w), 2884 (w), 1646 (w), 1587 (w), 1572 (w), 1543 (m), 1516 (w), 1482 (m), 1435 (m), 1402 (w), 1323 (w), 1287 (m), 1208 (w), 1190 (w), 1095 (m), 1028 (w), 999 (w), 838 (s), 745 (m), 695 (m), 620 (w), 558 (m), 524 (m), 513 (m), 494 (m) cm^{-1} .

MS (ESI-pos., CH_2Cl_2): $m/z = 453.0$ [Komplex- $\text{PF}_6\text{-PPh}_3$] $^+$.

EA: berechnet: C: 57.14 %, H: 4.68 %, N: 3.25 %, gefunden: C: 56.88 %, H: 4.78 %, N: 3.21 %.

***trans*-[Bis(dimethylaminocarben)](chlor)bis(triphenylphosphan)nickelhexafluorophosphat (259)**



N,N,N',N'-Tetramethylchlorformamidiniumhexafluorophosphat (**146**) (100 mg, 0.36 mmol, 1 eq) wird gemäß der obigen Vorschrift mit PPh_3 (189 mg, 0.72 mmol, 2 eq) und $\text{Ni}(\text{cod})_2$ (99 mg, 0.36 mmol, 1 eq) in THF (10 ml) zum Ni-Komplex **259** umgesetzt. Für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Kristalle können durch langsames Überschichten einer Lösung des Komplexes in CH_2Cl_2 mit Pentan erhalten werden.

Ausbeute: 203 mg (0.23 mmol), gelber Feststoff, 64 %.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2) δ_{H} : 7.73-7.51 (m, 30H), 4.02 (s, 6H), 1.96 (m, 6H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_2Cl_2) δ_{C} : 199.9 (C-Ni), 134.3 (CH), 131.8 (CH), 129.6 (C_q), 129.2 (tr, $^3J(\text{C},\text{P})=4.9$ Hz, CH), 47.7 (CH_3), 42.0 (CH_3).

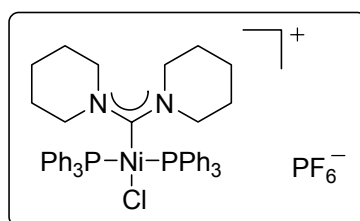
$^{31}\text{P-NMR}$ (121 MHz, CD_2Cl_2) δ_{P} : 20.0, -143.9 (hept., $J(\text{P},\text{F})=710.6$ Hz).

IR (KBr): ν 3058 (w), 2965 (w), 2869 (w), 1556 (m), 1481 (m), 1470 (w), 1436 (m), 1406 (w), 1388 (w), 1380 (w), 1315 (w), 1270 (w), 1188 (w), 1154 (w), 1093 (m), 1064 (w), 1028 (w), 1000 (w), 837 (s), 747 (m), 697 (m), 619 (w), 558 (m), 522 (m), 493 (m) cm^{-1} .

MS (ESI-pos., CH_2Cl_2): m/z = 717.1 [Komplex- PF_6] $^+$, 455.1 [Komplex- $\text{PF}_6\text{-PPh}_3$] $^+$.

EA: berechnet: C: 57.01 %, H: 4.90 %, N: 3.24 %, gefunden: C: 57.11 %, H: 5.10 %, N: 3.21 %.

***trans*-Chlor[di(1-piperidiny)carben]bis(triphenylphosphan)nickelhexafluorophosphat (260)**



Chlor-dipiperidinocarbeniumhexafluorophosphat (**147**) (176 mg, 0.49 mmol, 1 eq) wird gemäß der obigen Vorschrift mit PPh_3 (257 mg, 0.98 mmol, 2 eq) und $\text{Ni}(\text{cod})_2$ (135 mg, 0.49 mmol, 1 eq) in THF (10 ml) zum Ni-Komplex **260** umgesetzt. Für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Kristalle können durch langsames Überschichten einer Lösung des Komplexes in CH_2Cl_2 mit Pentan erhalten werden.

Ausbeute: 193 mg (0.20 mmol), gelber Feststoff, 41 %.

^1H -NMR (400 MHz, CD_2Cl_2) δ_{H} : 7.68-7.32 (m, 30H), 4.82 (m, 3H), 3.57 (m, 2H), 2.10 (m, 3H), 1.53-1.16 (m, 12H).

^{13}C -NMR (75 MHz, CD_2Cl_2) δ_{C} : 196.2 (C-Ni), 134.4 (CH), 131.7 (CH), 129.1 (tr, $^3J(\text{C},\text{P})=4.8$ Hz, CH), 128.6 (C_{q}), 57.0 (CH_2), 25.2 (CH_2), 23.3 (CH_2).

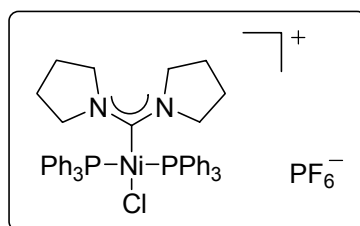
^{31}P -NMR (121 MHz, CD_2Cl_2) δ_{P} : 21.8, -143.8 (hept., $J(\text{P},\text{F})=711.0$ Hz).

IR (KBr): ν 3057 (w), 2944 (m), 2860 (m), 1639 (w), 1585 (w), 1535 (m), 1481 (m), 1436 (m), 1409 (m), 1346 (w), 1322 (w), 1283 (m), 1260 (m), 1244 (m), 1187 (w), 1162 (w), 1129 (w), 1093 (m), 1068 (m), 1023 (w), 999 (w), 877 (m), 839 (s), 793 (w), 748 (m), 701 (m), 610 (w), 557 (m), 520 (m), 496 (m) cm^{-1} .

MS (ESI-pos., CH_2Cl_2): $m/z = 535.2$ [Komplex- $\text{PF}_6\text{-PPh}_3$] $^+$.

EA: berechnet: C: 59.80 %, H: 5.34 %, N: 2.97 %, gefunden: C: 59.88 %, H: 5.26 %, N: 3.06 %.

Chlor[di(1-pyrrolidinyl)carben]bis(triphenylphosphan)nickelhexafluorophosphat (**261**)



Chlor-dipyrrolidinocarbeniumhexafluorophosphat (**148**) (100 mg, 0.30 mmol, 1 eq) wird gemäß der obigen Vorschrift mit PPh_3 (157 mg, 0.60 mmol, 2 eq) und $\text{Ni}(\text{cod})_2$ (83 mg, 0.30 mmol, 1 eq) in THF (10 ml) zum Ni-Komplex **261** umgesetzt. Für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Kristalle können durch langsames Überschieben einer Lösung des Komplexes in CH_2Cl_2 mit Pentan erhalten werden.

Ausbeute: 135 mg (0.15 mmol), gelber Feststoff, 50 %.

^1H -NMR (400 MHz, CD_2Cl_2) δ_{H} : 7.69-7.50 (m, 30H), 4.47 (m, 4H), 2.76 (m, 4H), 1.43-1.35 (m, 8H).

^{13}C -NMR (100 MHz, CD_2Cl_2) δ_{C} : 191.5 (C-Ni), 134.4 (CH), 131.8 (CH), 129.5 (C_q), 129.1 (tr, $^3J(\text{C},\text{P})=4.9$ Hz, CH), 56.8 (CH_2), 51.4 (CH_2), 25.7 (CH_2), 24.0 (CH_2).

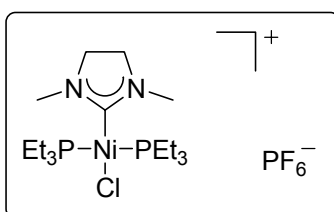
^{31}P -NMR (121 MHz, CD_2Cl_2) δ_{P} : 18.6, -143.9 (hept., $J(\text{P},\text{F})=711.0$ Hz).

IR (KBr): ν 3058 (m), 2975 (m), 2949 (m), 2876 (m), 1684 (w), 1586 (w), 1573 (w), 1521 (s), 1482 (m), 1436 (s), 1374 (m), 1321 (m), 1295 (w), 1267 (w), 1232 (w), 1187 (m), 1161 (w), 1092 (s), 1073 (w), 1028 (w), 999 (m), 920 (w), 839 (s), 747 (m), 698 (s), 617 (m), 558 (s), 518 (s), 494 (m) cm^{-1} .

MS (ESI-pos., CH_2Cl_2): m/z = 769.1 [Komplex- PF_6] $^+$, 507.2 [Komplex- PF_6 - PPh_3] $^+$.

EA: berechnet: C: 59.01 %, H: 5.06 %, N: 3.06 %, gefunden: C: 58.96 %, H: 5.07 %, N: 3.11 %.

***trans*-Chlor(1,3-dimethyl-imidazolidin-2-yliden)bis(triethylphosphan)nickelhexafluorophosphat (262)**



2-Chlor-1,3-dimethylimidazoliniumhexafluorophosphat (**64**) (100 mg, 0.36 mmol, 1 eq) wird gemäß der obigen Vorschrift mit PEt_3 (105 μl , 0.72 mmol, 2 eq) und $\text{Ni}(\text{cod})_2$ (99 mg, 0.36 mmol, 1 eq) in THF (10 ml) zum Ni-Komplex **262** umgesetzt. Für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Kristalle können durch langsames Überschichten einer Lösung des Komplexes in CH_2Cl_2 mit Pentan erhalten werden.

Ausbeute: 160 mg (0.28 mmol), gelber Feststoff, 77 %.

^1H -NMR (400 MHz, CD_2Cl_2) δ_{H} : 3.66 (tr, $J=1.3$ Hz, 4H), 3.52 (s, 6H), 1.70-1.62 (m, 12H), 1.21 (quint., $J=7.9$ Hz, 18H).

^{13}C -NMR (100 MHz, CD_2Cl_2) δ_{C} : 198.3 ($J(\text{C},\text{P})=31.3$ Hz, C-Ni), 51.6 (CH_2), 37.4 (CH_3), 15.0 ($^2J(\text{C},\text{P})=13.9$ Hz, CH_3), 8.4 (CH_2).

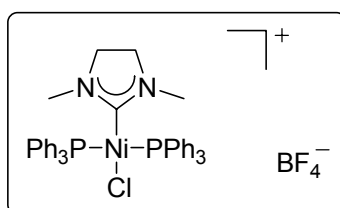
^{31}P -NMR (121 MHz, CD_2Cl_2) δ_{P} : 17.4, -143.9 (hept., $J(\text{P},\text{F})=710.6$ Hz).

IR (KBr): ν 2971 (m), 2942 (m), 2882 (m), 2801 (w), 1537 (s), 1517 (m), 1483 (w), 1458 (m), 1435 (w), 1407 (m), 1380 (w), 1325 (m), 1292 (m), 1260 (w), 1210 (w), 1101 (m), 1038 (m), 1014 (w), 929 (m), 876 (m), 839 (s), 756 (m), 739 (m), 725 (m), 701 (w), 631 (m), 557 (s) cm^{-1} .

MS (ESI-pos., CH_2Cl_2): m/z = 427.2 [Komplex- PF_6] $^+$, 309.1 [Komplex- PF_6 - PEt_3] $^+$.

EA: berechnet: C: 35.60 %, H: 7.03 %, N: 4.88 %, gefunden: C: 35.84 %, H: 6.89 %, N: 4.81 %.

***trans*-Chlor(1,3-dimethyl-imidazolidin-2-yliden)bis(triphenylphosphan)nickeltetrafluoroborat (263)**



2-Chlor-1,3-dimethylimidazoliniumtetrafluoroborat (**65**) (100 mg, 0.45 mmol, 1 eq) wird gemäß der obigen Vorschrift mit PPh_3 (236 mg, 0.90 mmol, 2 eq) und $\text{Ni}(\text{cod})_2$ (124 mg, 0.45 mmol, 1 eq) in THF (12.5 ml) zum Ni-Komplex **263** umgesetzt. Für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Kristalle können durch langsames Überschichten einer Lösung des Komplexes in CH_2Cl_2 mit Pentan erhalten werden.

Ausbeute: 223 mg (0.28 mmol), gelber Feststoff, 62 %.

^1H -NMR (400 MHz, CD_2Cl_2) δ_{H} : 7.73-7.72 (m, 12H), 7.59-7.52 (m, 18H), 3.13 (s, 6H), 2.50 (s, 4H).

^{13}C -NMR (100 MHz, CD_2Cl_2) δ_{C} : 197.0 (C-Ni), 134.3 (tr, $^2J(\text{C},\text{P})=5.1$ Hz, CH), 131.9 (CH), 129.1 (d, $^1J(\text{C},\text{P})=48.3$ Hz, C_q), 129.0 ($^3J(\text{C},\text{P})=5.1$ Hz, CH), 51.0 (CH_2), 36.8 (CH_3).

^{31}P -NMR (162 MHz, CD_2Cl_2) δ_{P} : 21.8.

IR (KBr): ν 3053 (w), 2951 (m), 2869 (m), 2678 (w), 1670 (w), 1585 (w), 1571 (w), 1543 (m), 1517 (m), 1481 (m), 1436 (m), 1400 (w), 1323 (m), 1287 (m), 1207 (w), 1184 (w), 1163 (w), 1092 (s), 1055 (s), 998 (m), 901 (w), 805 (w), 751 (m), 698 (m), 621 (m), 522 (s), 494 (m) cm^{-1} .

MS (ESI-pos., CH_2Cl_2): m/z = 715.2 [Komplex- BF_4] $^+$, 453.1 [Komplex- $\text{BF}_4\text{-PPh}_3$] $^+$.

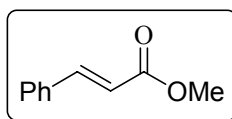
EA: berechnet: C: 61.27 %, H: 5.02 %, N: 3.49 %, gefunden: C: 61.20 %, H: 5.12 %, N: 3.41 %.

14.2.23 Durchführung der Katalysen

14.2.23.1 Heck-Reaktion

Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Heck-Reaktion

Eine Mischung des Arylhalogenids (1.5 mmol, 1 eq), des Acrylats (1.65 mmol, 1.1 eq), des Pd-Komplexes (1 mol%) und Cs_2CO_3 (3 mmol, 2 eq) in NMP (1 ml) wird 16 h bei 120 °C unter Argon gerührt. Nach dem Abkühlen wird die Reaktionsmischung mit Wasser verdünnt, die wäßrige Phase abgetrennt und mehrfach mit CH_2Cl_2 extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Na_2SO_4 getrocknet, abfiltriert und eingeeengt. Der Rückstand wird auf Kieselgel aufgezogen und säulenchromatographisch gereinigt.

(E)-Methylcinnamat (267)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ_{H} : 7.70 (d, $J=16.0$ Hz, 1H), 7.54-7.51 (m, 2H), 7.40-7.37 (m, 3H), 6.44 (d, $J=16.1$ Hz, 1H), 3.81 (s, 3H).

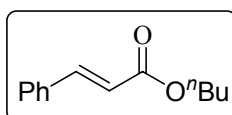
¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ_{C} : 167.7 (C=O), 145.2 (CH), 134.8 (C_q), 130.6 (CH), 129.2 (CH), 128.4 (CH), 118.2 (CH), 52.0 (CH₃).

IR (kap.): ν 3410 (w), 3084 (w), 3064 (w), 3030 (w), 2989 (w), 2946 (w), 2845 (w), 1716 (s), 1638 (m), 1662 (m), 1638 (m), 1578 (m), 1495 (m), 1451 (m), 1438 (m), 1331 (m), 1314 (s), 1282 (m), 1202 (m), 1170 (s), 1075 (m), 1029 (w), 1014 (m), 983 (m), 935 (w), 871 (m), 850 (m), 833(w), 773 (s), 714 (m), 689 (m), 575 (w), 507 (w), 485 (w) cm⁻¹.

MS (EI): m/z (relative Intensität) 162 ([M⁺], 57), 161 (26), 144 (2), 132 (10), 131 (100), 117 (4), 104 (7), 103 (65), 102 (14), 91 (4), 85 (1), 77 (37), 76 (5), 65 (3), 63 (4), 51 (26), 50 (7), 39 (3), 27 (1).

HRMS: berechnet für C₁₀H₁₀O₂: 162.0681, gefunden: 162.0682.

Die analytischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein.^[270]

(E)-*n*-Butylcinnamat (268)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ_{H} : 7.69 (d, $J=16.0$ Hz, 1H), 7.54-7.51 (m, 2H), 7.39-7.36 (m, 3H), 6.44 (d, $J=16.0$ Hz, 1H), 4.22 (tr, $J=6.7$ Hz, 2H), 1.70 (quint., $J=7.0$ Hz, 2H), 1.49-1.40 (m, 2H), 0.97 (tr, $J=7.4$ Hz, 3H).

^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3) δ_{C} : 167.4 (C=O), 144.9 (CH), 134.9 (C_q), 130.5 (CH), 129.2 (CH), 128.4 (CH), 118.7 (CH), 64.8 (CH_2), 31.2 (CH_2), 19.6 (CH_2), 14.1 (CH_3).

IR (kap.): ν 3084 (w), 3062 (w), 3029 (w), 2959 (m), 2934 (m), 2873 (m), 1714 (s), 1638 (s), 1578 (w), 1496 (m), 1465 (m), 1450 (m), 1385 (m), 1355 (w), 1327 (m), 1311 (s), 1281 (m), 1256 (m), 1202 (m), 1172 (s), 1065 (m), 1025 (m), 980 (m), 928 (w), 864 (w), 839 (w), 768 (m), 740 (w), 711 (m), 685 (m), 575 (w), 530 (w), 486 (w) cm^{-1} .

MS (EI): m/z (relative Intensität) 204 ($[\text{M}^+]$, 33), 189 (1), 161 (1), 149 (15), 148 (91), 147 (52), 132 (11), 131 (100), 120 (2), 104 (9), 103 (43), 102 (8), 91 (3), 77 (23), 56 (3), 51 (7), 41 (5), 39 (2), 29 (7), 27 (3).

HRMS: berechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_2$: 204.1150, gefunden: 204.1152.

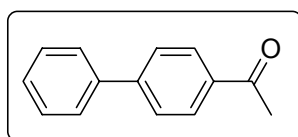
Die analytischen Daten stimmen mit den publizierten Werten überein.^[271]

14.2.23.2 Suzuki-Reaktion

Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Suzuki-Reaktion

Eine Mischung aus Boronsäure (1.1 mmol, 1 eq), 4-Halogenacetophenon (0.9 mmol, 1 eq), des Pd-Komplexes (1 mol%) und K_2CO_3 (2.5 mmol, 2.8 eq) in THF (15 ml) wird 16 h unter Argon unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird die Reaktionsmischung mit Wasser verdünnt, die wäßrige Phase abgetrennt und mehrfach mit Essigester extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Na_2SO_4 getrocknet, abfiltriert und eingeeengt. Der Rückstand wird auf Kieselgel aufgezogen und säulenchromatographisch gereinigt (Hexan/Essigester: 30/1).

1-[1,1'-Biphenyl]-4-yl-1-ethanon (274)



¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ_H: 8.05-8.02 (m, 2H), 7.71-7.62 (m, 4H), 7.50-7.38 (m, 3H), 2.64 (s, 3H).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ_C: 198.0 (C=O), 146.2 (C_q), 140.3 (C_q), 136.3 (C_q), 129.30 (CH), 129.25 (CH), 128.6 (CH), 127.62 (CH), 127.57 (CH), 27.0 (CH₃).

IR (KBr): ν 3342 (w), 3072 (w), 3032 (w), 2998 (w), 2917 (w), 1680 (s), 1602 (m), 1587 (m), 1560 (m), 1516 (w), 1485 (m), 1450 (w), 1424 (w), 1404 (m), 1358 (m), 1312 (w), 1283 (m), 1264 (m), 1208 (m), 1180 (m), 1121 (w), 1078 (w), 1007 (m), 961 (m), 916 (w), 842 (m), 825 (m), 766 (s), 721 (m), 691 (m), 679 (m), 610 (w), 595 (m), 535 (w), 495 (w) cm⁻¹.

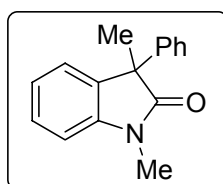
MS (EI): *m/z* (relative Intensität) 196 ([M⁺], 55), 182 (14), 181 (100), 165 (2), 153 (31), 152 (40), 151 (10), 127 (4), 102 (2), 91 (2), 84 (3), 76 (15), 63 (4), 51 (3), 43 (6), 39 (1).

HRMS: berechnet für C₁₄H₁₂O: 196.0888, gefunden: 196.0890.

Die analytischen Daten stimmen mit den publizierten Werten überein.^[272]

14.2.23.3 α-Arylierung

1,3-Dimethyl-3-phenyl-1,3-dihydro-2*H*-indol-2-on (276)



Zu einer Lösung des Pd-Komplexes (0.015 mmol, 5 mol%) in THF (abs.) (3 ml) werden *N*-(2-Bromphenyl)-*N*-methyl-2-phenylpropanamid (**275**) (0.3 mmol, 1 eq) und NaO^tBu (0.45 mmol, 1.5 eq) gegeben und das Gemisch bei RT unter Argon gerührt. Der Reaktionsverlauf wird per GC/MS verfolgt, und es wird gegebenenfalls auf 55-75 °C erhitzt. Wenn das Substrat verbraucht ist, wird die Reaktionsmischung mit NH₄Cl-Lösung (4 ml) gequencht. Die wäßrige Phase wird abgetrennt und mit Et₂O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit ges. NaCl-Lösung ausgeschüttelt, über Na₂SO₄ getrocknet,

abfiltriert und eingengt. Der Rückstand wird auf Kieselgel aufgezogen und säulenchromatographisch gereinigt (Hexan/Essigester: 10/1).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ_{H} : 7.25-7.09 (m, 7H), 7.00 (dtr, $J_1=7.5$ Hz, $J_2=1.0$ Hz, 1H), 6.83 (d, $J=7.8$ Hz, 1H), 3.15 (s, 3H), 1.70 (s, 3H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ_{C} : 179.8 (C=O), 143.6 (C_q), 141.2 (C_q), 135.2 (C_q), 128.8 (CH), 128.4 (CH), 127.5 (CH), 127.0 (CH), 124.5 (CH), 123.1 (CH), 108.6 (CH), 52.5 (C_q), 26.8 (CH_3), 24.1 (CH_3).

IR (kap.): ν 3057 (w), 3027 (w), 2970 (w), 2931 (w), 2870 (w), 1716 (s), 1660 (m), 1612 (m), 1597 (m), 1493 (m), 1471 (m), 1454 (m), 1418 (w), 1374 (m), 1345 (m), 1303 (w), 1258 (w), 1117 (m), 1101 (m), 1078 (w), 1048 (w), 1025 (m), 900 (w), 803 (w), 754 (m), 729 (w), 697 (m), 661 (w), 625 (w), 542 (w), 508 (w), 488 (w) cm^{-1} .

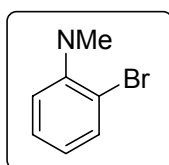
MS (EI): m/z (relative Intensität) 237 ($[\text{M}^+]$, 84), 222 (100), 208 (10), 194 (20), 178 (7), 165 (12), 152 (8), 134 (38), 118 (5), 105 (64), 91 (5), 77 (37), 63 (5), 51 (10).

EA: berechnet: C: 80.98 %, H: 6.37 %, N: 5.90 %, gefunden: C: 80.75 %, H: 6.40 %, N: 5.74 %.

Die analytischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein.^[114]

14.2.23.3.1 Synthese von 1,3-Dimethyl-3-phenyl-1,3-dihydro-2H-indol-2-on (275) für die α -Arylierung

2-Brom-*N*-methylanilin (278)



Bei -40 °C wird zu einer Lösung von 2-Bromanilin (**277**) (4.44 ml, 40.69 mmol, 2 eq) in THF (abs.) (50 ml) *n*-BuLi (12.72 ml einer 1.6 M Lösung in Hexan, 20.35 mmol, 1 eq) gegeben

und das Gemisch 15 min bei -40 °C gerührt. Danach wird die Reaktionsmischung auf 20 °C erwärmt und für 45 min bei RT gerührt. Anschließend wird auf -60 °C abgekühlt, MeI (1.23 ml, 20.35 mmol, 1 eq) zugegeben und das Gemisch weitere 15 min bei -60 °C gerührt, dann 5 h bei RT. Die Reaktionsmischung wird mit Wasser hydrolysiert, die wässrige Phase abgetrennt und mit Essigester extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit ges. Na₂CO₃-Lösung gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet, abfiltriert und eingeeengt. Der Rückstand wird auf Kieselgel aufgezogen und säulenchromatographisch gereinigt (1. Hexan/Essigester: 6/1, 2. Hexan).

Ausbeute: 3.21 g (17.25 mmol), orange-braune Flüssigkeit, 85 %.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ_H: 7.43 (dd, *J*₁=7.9 Hz, *J*₂=1.5 Hz, 1H), 7.24-7.20 (m, 1H), 6.65-6.57 (m, 2H), 4.36 (br, NH), 2.91 (s, 3H).

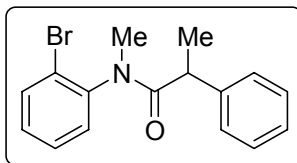
¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ_C: 146.3 (C_q), 132.6 (CH), 128.9 (CH), 117.9 (CH), 111.1 (CH), 109.9 (C_q), 30.9 (CH₃).

IR (kap.): ν 3420 (s), 3064 (m), 3039 (w), 2988 (m), 2933 (m), 2908 (m), 2870 (m), 2817 (m), 1598 (s), 1512 (s), 1459 (s), 1429 (m), 1420 (m), 1319 (s), 1292 (m), 1251 (w), 1169 (s), 1154 (m), 1125 (w), 1106 (m), 1074 (m), 1018 (s), 924 (w), 833 (w), 802 (w), 741 (s), 707 (w), 661 (m), 542 (w), 432 (m) cm⁻¹.

MS (EI): *m/z* (relative Intensität) 187 (92), 186 (100), 185 (98), 184 ([M⁺], 98), 157 (2), 155 (2), 145 (2), 143 (2), 107 (4), 106 (9), 105 (29), 104 (16), 93 (3), 92 (4), 91 (9), 90 (2), 79 (4), 78 (9), 77 (30), 76 (5), 75 (5), 74 (4), 65 (3), 64 (5), 63 (8), 62 (2), 61 (1), 53 (9), 52 (13), 51 (13), 50 (6), 39 (4), 38 (3), 37 (1), 30 (2), 29 (1), 28 (2), 27 (1).

HRMS: berechnet für C₇H₈BrN: 184.9840, gefunden: 184.9842.

Die analytischen Daten stimmen mit den publizierten Werten überein.^[273]

***N*-(2-Bromphenyl)-*N*-methyl-2-phenylpropanamid (275)**

Zu einer Lösung von 2-Phenylpropansäure (**279**) (3.11 g, 20.71 mmol, 1 eq) in CH₂Cl₂ (abs.) (100 ml) wird Et₃N (2.89 ml, 20.71 mmol, 1 eq) gegeben, auf 4 °C abgekühlt und dann tropfenweise Oxalylchlorid (1.81 ml, 20.71 mmol, 1 eq) hinzugefügt. Die Reaktionsmischung wird 2 h bei 4 °C unter Argon gerührt, das Lösungsmittel abgezogen und das Rohprodukt ohne weitere Reinigung in der nächsten Stufe eingesetzt.

Zu einer Lösung von 2-Phenylpropanoylchlorid (20.71 mmol, 1.2 eq) und Et₃N (abs.) (3.61 ml, 25.89 mmol, 1.5 eq) in CH₂Cl₂ (abs.) (58 ml) wird 2-Brom-*N*-Methylanilin (**278**) (3.21 g, 17.26 mmol, 1 eq) gegeben und das Gemisch über Nacht unter Argon bei RT gerührt. Danach wird die Reaktionsmischung mit Et₂O verdünnt und mit ges. NH₄Cl-Lösung gequenchet. Die organische Phase wird abgetrennt, mit ges. NaCl-Lösung ausgeschüttelt, über Na₂SO₄ getrocknet, abfiltriert und eingeeengt. Der Rückstand wird auf Kieselgel aufgezogen und säulenchromatographisch gereinigt.

Ausbeute: 3.87 g (12.16 mmol), gelbes Öl, 70 %.

Im ¹H-NMR und im ¹³C-NMR sind aufgrund der langsamen Rotation bei RT die Signale von zwei verschiedenen Isomeren (M und m) zu sehen.^[274]

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ_H: 7.63 (dd, *J*₁=7.9 Hz, *J*₂=1.5 Hz, 0.7H), 7.50 (dd, *J*₁=8.0 Hz, *J*₂=1.4 Hz, 0.3H), 7.37-7.34 (m, 0.3H), 7.31-7.29 (m, 0.3H), 7.22-7.06 (m, 3.8H), 6.94-6.91 (m, 0.3H), 6.90-6.86 (m, 2.3H), 6.63 (dd, *J*₁=7.7 Hz, *J*₂=1.9 Hz, 1H), 3.45 (quart., *J*=7.0 Hz, 0.3H), 3.27 (quart., *J*=6.9 Hz, 0.7H), 3.11 (s, 0.9H), 3.09 (s, 2.1H), 1.35 (d, *J*=6.9 Hz, 2.1H), 1.33 (d, *J*=7.0 Hz, 0.9H).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ_C: 174.16 (C=O, m), 174.15 (C=O, M), 142.6 (C_q, m), 142.0 (C_q, M), 140.9 (C_q, m), 140.3 (C_q, M), 134.4 (CH, m), 133.9 (CH, M), 131.2 (CH, M), 130.4 (CH, m), 130.1 (CH, m), 130.0 (CH, M), 129.0 (CH, m), 128.7 (CH, M), 128.5 (CH, m), 128.4 (CH, M), 127.9 (CH, m), 127.8 (CH, M), 127.1 (CH, m), 127.0 (CH, M), 124.6 (C_q, m),

124.0 (C_q, M), 44.5 (CH, M), 43.7 (CH, m), 36.56 (CH₃, M), 36.55 (CH₃, m), 21.0 (CH₃, M), 20.4 (CH₃, m).

IR (kap.): ν 3140 (m), 3062 (m), 3028 (m), 2976 (m), 2932 (m), 2874 (m), 2596 (w), 1807 (w), 1734 (m), 1706 (m), 1668 (s), 1639 (s), 1601 (m), 1583 (m), 1477 (s), 1454 (s), 1436 (m), 1379 (s), 1339 (m), 1316 (m), 1281 (m), 1247 (m), 1204 (m), 1172 (m), 1133 (m), 1066 (m), 1047 (m), 1030 (m), 990 (w), 911 (w), 848 (w), 807 (w), 765 (m), 728 (m), 699 (s), 677 (w), 641 (m), 588 (w), 562 (m), 512 (m), 460 (w) cm⁻¹.

MS (EI): m/z (relative Intensität) 317 ([M⁺], 1), 239 (18), 238 (100), 222 (2), 214 (25), 212 (26), 207 (8), 187 (15), 186 (7), 185 (15), 184 (6), 155 (2), 133 (3), 132 (3), 119 (1), 112 (2), 105 (52), 104 (8), 103 (7), 91 (2), 90 (2), 79 (8), 78 (4), 77 (15), 76 (2), 75 (2), 63 (2), 57 (2), 51 (4), 39 (2), 27 (2).

HRMS: berechnet für C₁₆H₁₇BrNO [M+H]: 318.0494, gefunden: 318.0495.

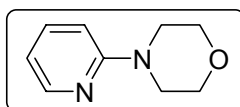
Die analytischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein.^[114]

14.2.23.4 Hartwig-Buchwald-Reaktion

Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Hartwig-Buchwald-Reaktion

Eine Mischung des Arylhalogenids (1 mmol, 1 eq), Morpholin (1.2 mmol, 1.2 eq), des Pd-Komplexes (1 mol %) und NaO^tBu (2 mmol, 2 eq) in DME (1 ml) wird 5 h bei RT unter Argon gerührt. Die Reaktion wird per GC/MS verfolgt. Nachdem das Arylhalogenid vollständig verbraucht ist, wird die Reaktionsmischung auf Kieselgel aufgezogen und säulen-chromatographisch gereinigt.

4-(2-Pyridinyl)morpholin (283)



¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ_H: 8.21-8.19 (m, 1H), 7.51-7.47 (m, 1H), 6.67-6.62 (m, 2H), 3.82 (tr, *J*=4.8 Hz, 4H), 3.49 (tr, *J*=4.8 Hz, 4H).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ_C: 159.9 (C_q), 148.2 (CH), 137.9 (CH), 114.1 (CH), 107.3 (CH), 67.1 (CH₂), 46.0 (CH₂).

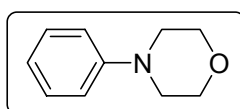
IR (kap.): ν 3051 (w), 3004 (w), 2962 (m), 2892 (w), 2852 (m), 2689 (w), 1725 (w), 1593 (s), 1565 (m), 1481 (s), 1436 (s), 1376 (m), 1333 (w), 1312 (m), 1242 (s), 1216 (w), 1160 (w), 1121 (m), 1070 (w), 1056 (w), 981 (m), 943 (m), 857 (w), 775 (m), 733 (m), 645 (w), 620 (w), 532 (w), 456 (w) cm⁻¹.

MS (EI): *m/z* (relative Intensität) 164 ([M⁺], 69), 163 (42), 149 (4), 136 (5), 135 (3), 134 (13), 133 (67), 121 (5), 120 (6), 119 (25), 108 (4), 107 (47), 106 (16), 105 (4), 93 (4), 86 (10), 80 (10), 79 (100), 78 (30), 67 (10), 52 (11), 51 (15), 39 (5), 28 (7), 27 (6).

HRMS: berechnet für C₉H₁₂N₂O: 164.0950, gefunden: 164.0950.

Die analytischen Daten stimmen mit den publizierten Werten überein.^[275]

4-Phenylmorpholin (284)



¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ_H: 7.23-7.18 (m, 2H), 6.86-6.79 (m, 3H), 3.80-3.78 (m, 4H), 3.10-3.08 (m, 4H).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ_C: 151.7 (C_q), 129.5 (CH), 120.4 (CH), 116.1 (CH), 67.3 (CH₂), 49.8 (CH₂).

IR (kap.): ν 3096 (w), 3056 (w), 3024 (w), 2958 (m), 2894 (m), 2859 (m), 2838 (m), 2691 (w), 1725 (w), 1602 (m), 1577 (m), 1499 (w), 1450 (w), 1378 (w), 1365 (w), 1329 (w), 1301

(m), 1263 (m), 1235 (m), 1179 (w), 1124 (s), 1067 (m), 1026 (w), 925 (m), 863 (w), 758 (s), 693 (m), 640 (w), 520 (m) cm^{-1} .

MS (EI): m/z (relative Intensität) 163 ($[\text{M}^+]$, 78), 162 (6), 132 (6), 117 (1), 105 (100), 104 (32), 91 (4), 77 (24), 65 (2), 57 (1), 51 (8), 42 (1), 39 (2), 27 (2).

HRMS: berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{NO}$: 163.0997, gefunden: 163.0999.

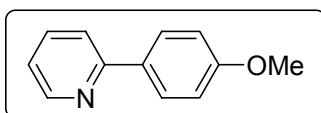
Die analytischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein.^[276]

14.2.23.5 Kumada-Reaktion

Allgemeine Arbeitsvorschrift für die *Kumada*-Reaktion

Eine Suspension des Arylhalogenids (0.5 mmol, 1 eq) und des jeweiligen Ni- oder Pd-Komplexes (3 mol%) in THF (0.5 ml) wird 5 min bei RT gerührt. Nach der tropfenweisen Zugabe des Grignardreagenzes (0.75 mmol, 1.5 eq) wird die Reaktionsmischung 18 h bei RT unter Argon gerührt. Anschließend wird die Reaktion durch Zugabe von MeOH gequencht. Die Reaktionsmischung wird mit Wasser verdünnt, die wäßrige Phase abgetrennt und mehrfach mit Essigester extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Na_2SO_4 getrocknet, abfiltriert und eingeeengt. Der Rückstand wird auf Kieselgel aufgezogen und säulenchromatographisch gereinigt.

2-(4-Methoxyphenyl)pyridin (287)



^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ_{H} : 8.66-8.64 (m, 1H), 7.96-7.93 (m, 2H), 7.72-7.64 (m, 2H), 7.18-7.15 (m, 1H), 7.01-6.98 (m, 2H), 3.85 (s, 3H).

^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3) δ_{C} : 160.8 (C_q), 157.4 (C_q), 149.7 (CH), 137.1 (CH), 132.2 (C_q), 128.5 (CH), 121.7 (CH), 120.2 (CH), 116.5 (CH), 115.0 (CH), 114.5 (CH), 55.6 (CH_3).

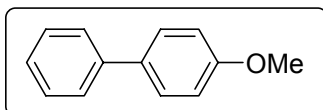
IR (KBr): ν 3051 (w), 2998 (w), 2960 (w), 2937 (w), 2836 (w), 1608 (m), 1588 (m), 1563 (w), 1515 (m), 1465 (m), 1435 (m), 1307 (w), 1272 (m), 1248 (s), 1178 (m), 1152 (w), 1112 (w), 1037 (m), 1023 (m), 988 (w), 839 (m), 806 (w), 780 (s), 737 (w), 718 (w), 638 (w), 580 (w), 556 (w), 487 (w) cm^{-1} .

MS (EI): m/z (relative Intensität) 185 ($[\text{M}^+]$, 100), 170 (29), 154 (4), 142 (36), 141 (18), 127 (2), 115 (7), 89 (5), 78 (3), 63 (5), 51 (4), 39 (3).

HRMS: berechnet für $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{NO}$: 185.0841, gefunden: 185.0840.

Die analytischen Daten stimmen mit den publizierten Werten überein.^[277]

4-Methoxy-1,1'-biphenyl (288)



^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ_{H} : 7.59-7.55 (m, 4H), 7.44 (tr, $J=7.4$ Hz, 2H), 7.35-7.31 (m, 1H), 7.02-7.00 (m, 2H), 3.87 (s, 3H).

^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3) δ_{C} : 159.1 (C_q), 141.1 (C_q), 134.0 (C_q), 129.0 (CH), 128.4 (CH), 127.0 (CH), 126.9 (CH), 114.5 (CH), 55.6 (CH_3).

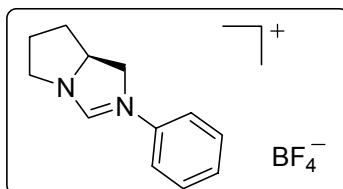
IR (KBr): ν 3066 (w), 3033 (w), 3002 (w), 2961 (w), 2937 (w), 2909 (w), 2836 (w), 1607 (m), 1583 (w), 1523 (m), 1488 (m), 1464 (w), 1450 (w), 1440 (w), 1408 (w), 1316 (w), 1288 (m), 1271 (m), 1252 (s), 1201 (m), 1184 (m), 1119 (w), 1036 (m), 1014 (w), 1003 (w), 834 (s), 806 (w), 761 (s), 716 (w), 689 (m), 572 (w), 549 (w), 492 (w) cm^{-1} .

MS (EI): m/z (relative Intensität) 184 ($[\text{M}^+]$, 100), 169 (35), 152 (4), 141 (26), 115 (16), 92 (5), 76 (4), 63 (3), 57 (3), 51 (2), 39 (2), 28 (4).

Die analytischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein.^[278]

14.2.24 Synthese von (S)-Phenyl-5,6,7,7a-tetrahydro-1H-pyrrolo[1,2-c]imidazol-2-ium (292)

(S)-Phenyl-5,6,7,7a-tetrahydro-1H-pyrrolo[1,2-c]imidazol-2-iumtetrafluoroborat (292)



Zu einer Lösung von (S)-2-Anilinomethylpyrrolidin (**84**) (500 mg, 2.84 mmol, 1 eq) in HC(OEt)₃ (8.5 ml) wird NH₄BF₄ (283 mg, 2.70 mmol, 0.95 eq) gegeben und das Gemisch 3 h bei 120 °C unter Argon gerührt, wobei ein Feststoff ausfällt. Nach dem Abkühlen wird die Flüssigkeit von dem Feststoff abpipettiert und der Feststoff mit MTBE gewaschen. Das Rohprodukt wird aus CH₂Cl₂/MTBE umkristallisiert.

Ausbeute: 667 mg (2.43 mmol), braune Nadeln, 90 %.

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂) δ_H: 8.73 (s, 1H), 7.50-7.45 (m, 2H), 7.37-7.29 (m, 3H), 4.62-4.53 (m, 1H), 4.43 (tr, *J*=11.1 Hz, 1H), 4.25 (dd, *J*₁=11.2 Hz, *J*₂=7.8 Hz, 1H), 4.17-4.10 (m, 1H), 3.68 (ddd, *J*₁=14.2 Hz, *J*₂=10.1 Hz, *J*₃=4.2 Hz, 1H), 2.39-2.30 (m, 2H), 2.22-2.10 (m, 1H), 1.91-1.81 (m, 1H).

¹³C-NMR (100 MHz, CD₂Cl₂) δ_C: 154.5 (CH), 136.0 (C_q), 130.3 (CH), 127.8 (CH), 118.4 (CH), 64.2 (CH), 53.6 (CH₂), 46.0 (CH₂), 30.4 (CH₂), 25.2 (CH₂).

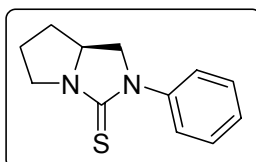
IR (kap.): ν 3336 (m), 3111 (m), 2965 (m), 2896 (m), 1665 (m), 1626 (m), 1595 (m), 1516 (m), 1493 (m), 1460 (m), 1450 (m), 1384 (w), 1340 (m), 1320 (m), 1292 (m), 1261 (m), 1221 (m), 1193 (w), 1165 (m), 1139 (m), 1053 (s), 959 (m), 885 (w), 869 (w), 795 (w), 754 (m), 687 (m), 645 (w), 613 (w), 595 (m), 520 (m), 487 (m) cm⁻¹.

MS (ESI-pos., CH₂Cl₂): *m/z* = 187.1 [Salz-BF₄]⁺.

EA: berechnet: C: 52.59 %, H: 5.52 %, N: 10.22 %, gefunden: C: 52.46 %, H: 5.60 %, N: 10.34 %.

14.2.25 Versuchsvorschrift für den Nachweis des Carbens

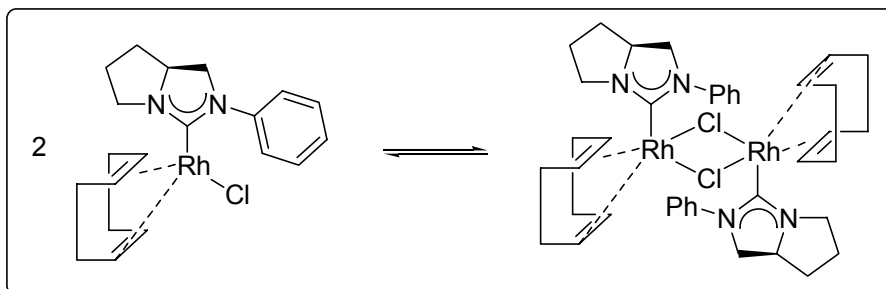
(S)-2-Phenyl-hexahydro-3H-pyrrolo[1,2-c]imidazol-3-thion (85)



Zu einer Suspension von KH (14 mg, 0.36 mmol, 1 eq) in THF (abs.) (20 ml) wird (S)-Phenyl-5,6,7,7a-tetrahydro-1H-pyrrolo[1,2-c]imidazol-2-iumtetrafluoroborat (**292**) (100 mg, 0.36 mmol, 1 eq) gegeben und das Gemisch 1 h bei RT unter Argon gerührt. Anschließend wird elementarer Schwefel (58 mg, 1.8 mmol, 5 eq) hinzugefügt und das Gemisch bei 70 °C eine weitere Stunde gerührt. Danach wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt, der Rückstand in CH₂Cl₂ aufgenommen und Wasser zugegeben. Die wäßrige Phase wird abgetrennt und mehrfach mit CH₂Cl₂ extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Na₂SO₄ getrocknet, abfiltriert und eingeeengt. Der Rückstand wird auf Kieselgel aufgezogen und säulenchromatographisch gereinigt. Säulenchromatographie: Hexan/Essigester: 6/1.

Ausbeute: 55 mg (0.25 mmol), weißer Feststoff, 70 %.

Die analytischen Daten sind in Abschnitt 15.2.3 angegeben.

14.2.26 Synthese des Rh-Carben-Komplexes **294****Chlor(1,5-cyclooctadien)(2-phenyl-6,7-dihydro-5H-pyrrolo[1,2-c]imidazol-3-yliden)rhodium (294)**

Eine Lösung von (*S*)-2-Anilinomethylpyrrolidin (**84**) (1 ml, 5.67 mmol, 1 eq) in Dimethylformamid-dimethylacetal (17 ml) wird in einer Destillationsapparatur 90 min bei 90 °C unter Argon gerührt. Nach dem Abkühlen auf RT wird das Lösungsmittel abdestilliert. Das Rohprodukt (804 mg, 2.16 mmol, 38 %) wird ohne weitere Reinigung in der nächsten Stufe eingesetzt.

Zu einer Lösung von $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ (385 mg, 0.78 mmol, 0.96 eq) in Toluol (abs.) (12 ml) wird Dimer **293** (300 mg, 0.81 mmol, 1 eq) gegeben und das Gemisch 3 h bei 60 °C unter Argon gerührt. Nach dem Abkühlen auf RT wird das Lösungsmittel etwas eingeeengt, und die Reaktionsmischung wird zur Kristallisation in die Tiefkühltruhe gestellt. Das Rohprodukt wird aus Toluol umkristallisiert.

Ausbeute: 311 mg (0.72 mmol), gelber Feststoff, 89 %.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2) δ_{H} : 8.53-8.50 (m, 4H), 8.16-8.13 (m, 2H), 7.48-7.40 (m, 6H), 7.25-7.18 (m, 3H), 5.10 (ddd, $J_1=14.8$ Hz, $J_2=8.8$ Hz, $J_3=6.1$ Hz, 2H), 5.04-5.00 (m, 3H), 4.98-4.93 (m, 1H), 4.89-4.83 (m, 2H), 4.62-4.56 (m, 1H), 4.27-4.20 (m, 1H), 4.16 (tr, $J=10.1$ Hz, 2H), 4.00-3.88 (m, 4H), 3.84-3.78 (m, 1H), 3.73 (dd, $J_1=10.2$ Hz, $J_2=5.1$ Hz, 2H), 3.64 (ddd, $J_1=14.6$ Hz, $J_2=9.5$ Hz, $J_3=5.1$ Hz, 2H), 3.59-3.54 (m, 2H), 3.09-3.06 (m, 1H), 2.97-2.92 (m, 2H), 2.67-2.62 (m, 1H), 2.50-2.40 (m, 2H), 2.37-1.67 (m, 32 H), 1.55-1.41 (m, 2H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_2Cl_2) δ_{C} : 215.7 (d, $^1J(\text{Rh},\text{C})=46.6$ Hz, C-Rh), 211.1 (d, $^1J(\text{Rh},\text{C})=46.5$ Hz, C-Rh), 142.4 (C_q), 141.8 (C_q), 128.5 (CH), 128.4 (CH), 124.8 (CH), 124.4

(CH), 121.1 (CH), 120.3 (CH), 99.4 (d, $^1J(Rh,C)=6.9$ Hz, CH), 98.5 (d, $^1J(Rh,C)=6.9$ Hz, CH), 98.2 (d, $^1J(Rh,C)=6.3$ Hz, CH), 97.6 (d, $^1J(Rh,C)=6.9$ Hz, CH), 71.1 (d, $^1J(Rh,C)=15.1$ Hz, CH), 69.9 (d, $^1J(Rh,C)=14.3$ Hz, CH), 67.5 (d, $^1J(Rh,C)=14.7$ Hz, CH), 67.0 (d, $^1J(Rh,C)=14.2$ Hz, CH), 63.1 (CH), 62.7 (CH), 55.2 (CH₂), 54.4 (CH₂), 48.1 (CH₂), 47.5 (CH₂), 33.4 (CH₂), 32.9 (CH₂), 32.1 (CH₂), 32.0 (CH₂), 31.7 (CH₂), 31.1 (CH₂), 29.2 (CH₂), 28.74 (CH₂), 28.66 (CH₂), 28.5 (CH₂), 26.0 (CH₂), 24.6 (CH₂).

IR (KBr): ν 3043 (w), 2949 (m), 2874 (m), 2822 (w), 1598 (m), 1581 (m), 1528 (w), 1500 (m), 1469 (m), 1450 (m), 1434 (s), 1391 (s), 1358 (m), 1321 (m), 1292 (m), 1231 (s), 1138 (m), 1038 (m), 993 (m), 960 (m), 890 (m), 862 (m), 819 (w), 790 (w), 750 (s), 685 (m), 641 (m), 615 (w), 511 (w) cm⁻¹.

MS (ESI-pos., CH₂Cl₂): m/z = 829.3 [Dimer-Cl]⁺, 397.2 [Monomer-Cl]⁺.

EA: berechnet: C: 55.50 %, H: 6.06 %, N: 6.47 %, gefunden: C: 55.27 %, H: 5.98 %, N: 6.28 %.

15 Literatur

- [1] E. Buchner, T. Curtius, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1885**, 8, 2377.
- [2] H. Staudinger, O. Kupfer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1912**, 45, 501.
- [3] A. J. Arduengo, R. Krafczyk, *Chem. Unserer Zeit* **1998**, 32, 6.
- [4] W. V. Doering, A. K. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, 76, 6162.
- [5] P. S. Skell, S. R. Sandler, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, 80, 2024.
- [6] E. O. Fischer, A. Maasböl, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1964**, 3, 580.
- [7] *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Complexes*, VCH, Weinheim, **1996**.
- [8] R. H. Grubbs, *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 8, Pergamon, Oxford, **1982**.
- [9] M. Brookhart, W. B. Studabaker, *Chem. Rev.* **1987**, 87, 411.
- [10] K. H. Dötz, *Organometallics in Organic Synthesis*, Springer, Berlin, **1988**.
- [11] W. Kirmse, *Carbene Chemistry*, Academic Press, New York, **1971**.
- [12] E. Iwamoto, K. Hirai, H. Tomioka, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 14664.
- [13] H. Tomioka, E. Iwamoto, H. Itakura, K. Hirai, *Nature* **2001**, 412, 626.
- [14] D. Bourissou, O. Guerret, F. P. Gabbaï, G. Bertrand, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 39.
- [15] W. A. Herrmann, C. Köcher, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, 36, 2163.
- [16] H.-J. Schönher, H.-W. Wanzlick, *Liebigs Ann. Chem.* **1970**, 731, 176.
- [17] M. Regitz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1991**, 30, 674.
- [18] W. A. Herrmann, P. W. Roesky, M. Elison, G. Artus, K. Öfele, *Organometallics* **1995**, 14, 1085.
- [19] C. Heinemann, T. Muller, Y. Apeloig, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 2023.
- [20] C. Boehme, G. Frenking, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 2039.
- [21] K. Öfele, *J. Organomet. Chem.* **1968**, 12, P42.
- [22] H.-W. Wanzlick, H.-J. Schönher, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1968**, 7, 141.
- [23] H.-J. Schönher, H.-W. Wanzlick, *Chem. Ber.* **1970**, 103, 1037.
- [24] A. J. Arduengo, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 361.
- [25] W. A. Herrmann, C. Köcher, L. J. Gooßen, G. R. J. Artus, *Chem. Eur. J.* **1996**, 2, 1627.
- [26] N. Kuhn, T. Kratz, *Synthesis* **1993**, 561.
- [27] A. J. Arduengo, J. R. Goerlich, W. J. Marshall, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 11027.

- [28] H. W. Wanzlick, H. J. Kleiner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1961**, 73, 493.
- [29] H. W. Wanzlick, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1962**, 1, 75.
- [30] H. W. Wanzlick, F. Esser, H. J. Kleiner, *Chem. Ber.* **1963**, 96, 1208.
- [31] D. Enders, K. Breuer, G. Raabe, J. Runsink, J. H. Teles, J.-P. Melder, K. Ebel, S. Brode, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, 34, 1021.
- [32] M. K. Denk, A. Thadani, K. Hatano, A. J. Lough, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, 36, 2607.
- [33] R. W. Alder, M. E. Blake, C. Bortolotti, S. Bufali, C. P. Butts, E. Linehan, J. M. Oliva, A. G. Orpen, M. J. Quayle, *Chem. Commun.* **1999**, 241.
- [34] A. J. Arduengo, J. R. Goerlich, R. Krafczyk, W. J. Marshall, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 1963.
- [35] A. J. Arduengo, H. Bock, H. Chen, M. Denk, D. A. Dixon, J. C. Green, W. A. Herrmann, N. L. Jones, M. Wagner, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 6641.
- [36] A. J. Arduengo, H. V. R. Dias, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 5530.
- [37] A. J. Arduengo, F. Davidson, H. V. R. Dias, J. R. Goerlich, D. Khasnis, W. J. Marshall, T. K. Prakasha, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 12742.
- [38] F. E. Hahn, L. Wittenbecher, R. Boese, D. Bläser, *Chem. Eur. J.* **1999**, 5, 1931.
- [39] A. J. Arduengo, J. R. Goerlich, W. J. Marshall, *Liebigs Ann.* **1997**, 365.
- [40] R. W. Alder, P. R. Allen, M. Murray, A. G. Orpen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, 35, 1121.
- [41] R. W. Alder, M. E. Blake, *Chem. Commun.* **1997**, 1513.
- [42] R. W. Alder, C. P. Butts, A. G. Orpen, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 11526.
- [43] A. J. Arduengo, US 5077414, **1991**.
- [44] W. A. Herrmann, L. J. Gooßen, C. Köcher, G. R. J. Artus, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, 35, 2805.
- [45] W. A. Herrmann, L. J. Gooßen, M. Spiegler, *Organometallics* **1998**, 17, 2162.
- [46] M. G. Gardiner, W. A. Herrmann, C.-P. Reisinger, J. Schwarz, M. Spiegler, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 572, 239.
- [47] A. M. Magill, D. S. McGuinness, K. J. Cavell, G. J. P. Britovsek, V. C. Gibson, A. J. P. White, D. J. Williams, A. H. White, B. W. Skelton, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 617, 546.
- [48] J.-O. Baeg, R. H. Holm, *Chem. Commun.* **1998**, 571.
- [49] S. Saba, A. M. Brescia, M. K. Kaloustian, *Tetrahedron Lett.* **1991**, 32, 5031.

- [50] J. H. Teles, J.-P. Melder, K. Ebel, R. Schneider, E. Gehrler, W. Harder, S. Brode, D. Enders, K. Breuer, G. Raabe, *Helv. Chim. Acta* **1996**, 79, 61.
- [51] D. Enders, K. Breuer, J. H. Teles, *Helv. Chim. Acta* **1996**, 79, 1217.
- [52] D. Enders, K. Breuer, J. Runsink, J. H. Teles, *Helv. Chim. Acta* **1996**, 79, 1899.
- [53] D. Enders, U. Kallfass, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 1743.
- [54] M. S. Kerr, J. Read de Alaniz, T. Rovis, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 10298.
- [55] M. S. Kerr, T. Rovis, *Synlett* **2003**, 1934.
- [56] M. S. Kerr, T. Rovis, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 8876.
- [57] J. S. Johnson, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 1326.
- [58] K. Öfele, C. G. Kreiter, *Chem. Ber.* **1972**, 105, 529.
- [59] K. Öfele, M. Herberhold, *Z. Naturforsch. B* **1973**, B 28, 306.
- [60] C. Boehme, G. Frenking, *Organometallics* **1998**, 17, 5801.
- [61] W. A. Herrmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 1291.
- [62] W. A. Herrmann, K. Öfele, M. Elison, F. E. Kühn, P. W. Roesky, *J. Organomet. Chem.* **1994**, 480, C7.
- [63] W. A. Herrmann, O. Runte, G. R. J. Artus, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 501, C1.
- [64] K. Öfele, W. A. Herrmann, D. Mihalios, M. Elison, E. Herdtweck, T. Priermeier, P. Kiprof, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 498, 1.
- [65] K. Öfele, W. A. Herrmann, D. Mihalios, M. Elison, E. Herdtweck, W. Scherer, J. Mink, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 459, 177.
- [66] A. R. Chianese, X. Li, M. C. Janzen, J. W. Faller, R. H. Crabtree, *Organometallics* **2003**, 22, 1663.
- [67] C. Köcher, W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* **1997**, 532, 261.
- [68] J. K. Huang, E. D. Stevens, S. P. Nolan, *Organometallics* **2000**, 19, 1194.
- [69] J. K. Huang, H.-J. Schanz, E. D. Stevens, S. P. Nolan, *Organometallics* **1999**, 18, 2370.
- [70] W. A. Herrmann, M. Elison, J. Fischer, C. Köcher, G. R. J. Artus, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, 34, 2371.
- [71] W. A. Herrmann, C.-P. Reisinger, M. Spiegler, *J. Organomet. Chem.* **1998**, 557, 93.
- [72] D. Enders, H. Gielen, G. Raabe, J. Runsink, J. H. Teles, *Chem. Ber.* **1997**, 130, 1253.
- [73] M. F. Lappert, *J. Organomet. Chem.* **1988**, 358, 185.
- [74] W. P. Fehlhammer, K. Bartel, A. Völkl, D. Achatz, *Z. Naturforsch. B* **1982**, 37, 1044.
- [75] C. Y. Liu, D. Y. Chen, G. H. Lee, S. M. Peng, S. T. Liu, *Organometallics* **1996**, 15, 1055.

- [76] F. E. Hahn, V. Langenhahn, N. Meier, T. Lügger, W. P. Fehlhammer, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 704.
- [77] S. T. Liu, T. Y. Hsieh, G. H. Lee, S. M. Peng, *Organometallics* **1998**, *17*, 993.
- [78] R. Z. Ku, J. C. Huang, J. Y. Cho, F. M. Kiang, K. R. Reddy, Y. C. Chen, K. J. Lee, J. H. Lee, G. H. Lee, S. M. Peng, S. T. Liu, *Organometallics* **1999**, *18*, 2145.
- [79] H. M. J. Wang, I. J. B. Lin, *Organometallics* **1998**, *17*, 972.
- [80] D. S. McGuinness, K. J. Cavell, *Organometallics* **2000**, *19*, 741.
- [81] P. J. Fraser, W. R. Roper, F. G. A. Stone, *J. Organomet. Chem.* **1973**, *50*, C54.
- [82] P. J. Fraser, W. R. Roper, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1974**, 760.
- [83] P. J. Fraser, W. R. Roper, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1974**, 102.
- [84] D. S. McGuinness, K. J. Cavell, B. F. Yates, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 8317.
- [85] D. S. McGuinness, K. J. Cavell, B. F. Yates, *Chem. Commun.* **2001**, 355.
- [86] S. Gründemann, M. Albrecht, A. Kovacevic, J. W. Faller, R. H. Crabtree, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 2163.
- [87] M. A. Duin, N. D. Clement, K. J. Cavell, C. J. Elsevier, *Chem. Commun.* **2003**, 400.
- [88] N. D. Clement, K. J. Cavell, C. Jones, C. J. Elsevier, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1277.
- [89] P. L. Arnold, F. G. N. Cloke, T. Geldbach, P. B. Hitchcock, *Organometallics* **1999**, *18*, 3228.
- [90] W. A. Herrmann, L. J. Gooßen, G. R. J. Artus, C. Köcher, *Organometallics* **1997**, *16*, 2472.
- [91] D. Enders, H. Gielen, G. Raabe, J. Runsink, J. H. Teles, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 1483.
- [92] D. S. Clyne, J. Jin, E. Genest, J. C. Gallucci, T. V. RajanBabu, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 1125.
- [93] R. E. Douthwaite, M. L. H. Green, P. J. Silcock, P. T. Gomes, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 1386.
- [94] D. J. Nielsen, K. J. Cavell, B. W. Skelton, A. H. White, *Inorg. Chim. Acta* **2002**, *327*, 116.
- [95] D. S. McGuinness, W. Mueller, P. Wasserscheid, K. J. Cavell, B. W. Skelton, A. H. White, U. Englert, *Organometallics* **2002**, *21*, 175.
- [96] T. Weskamp, F. J. Kohl, W. Hieringer, D. Gleich, W. A. Herrmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2416.

- [97] W. A. Herrmann, M. Elison, J. Fischer, C. Köcher, G. R. J. Artus, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 772.
- [98] J. Schwarz, V. P. W. Böhm, M. G. Gardiner, M. Grosche, W. A. Herrmann, W. Hieringer, G. Raudaschl-Sieber, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 1773.
- [99] C. M. Zhang, J. K. Huang, M. L. Trudell, S. P. Nolan, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 3804.
- [100] A. Fürstner, A. Leitner, *Synlett* **2001**, 290.
- [101] C. W. K. Gstöttmayr, V. P. W. Böhm, E. Herdtweck, M. Grosche, W. A. Herrmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1363.
- [102] G. Altenhoff, R. Goddard, C. W. Lehmann, F. Glorius, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 3690.
- [103] S. Caddick, F. G. N. Cloke, G. K. B. Clentsmith, P. B. Hitchcock, D. McKerrecher, L. R. Titcomb, M. R. V. Williams, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *617*, 635.
- [104] C. L. Yang, S. P. Nolan, *Organometallics* **2002**, *21*, 1020.
- [105] G. A. Grasa, S. P. Nolan, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 119.
- [106] V. P. W. Böhm, T. Weskamp, C. W. K. Gstöttmayr, W. A. Herrmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 1602.
- [107] A. K. Chatterjee, R. H. Grubbs, *Org. Lett.* **1999**, *1*, 1751.
- [108] A. K. Chatterjee, J. P. Morgan, M. Scholl, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 3783.
- [109] T. M. Trnka, R. H. Grubbs, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 18.
- [110] A. Fürstner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3013.
- [111] A. Fürstner, L. Ackermann, B. Gabor, R. Goddard, C. W. Lehmann, R. Mynott, F. Stelzer, O. R. Thiel, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 3236.
- [112] S. R. Stauffer, S. W. Lee, J. P. Stambuli, S. I. Hauck, J. F. Hartwig, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 1423.
- [113] J. Huang, G. Grasa, S. P. Nolan, *Org. Lett.* **1999**, *1*, 1307.
- [114] S. Lee, J. F. Hartwig, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 3402.
- [115] I. E. Marko, S. Sterin, O. Buisine, G. Mignani, P. Branlard, B. Tinant, J.-P. Declercq, *Science* **2002**, *298*, 204.
- [116] B. Cetinkaya, M. F. Lappert, G. M. McLaughlin, K. Turner, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1974**, 1591.
- [117] B. Cetinkaya, K. Turner, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1972**, 851.
- [118] M. F. Lappert, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *100*, 139.
- [119] A. J. Hartshorn, M. F. Lappert, K. Turner, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1978**, 348.

- [120] A. J. Hartshorn, M. F. Lappert, K. Turner, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1975**, 929.
- [121] L. M. Rendina, J. J. Vittal, R. J. Puddephatt, *Organometallics* **1995**, *14*, 1030.
- [122] M. E. Cucciolito, A. Panunzi, F. Ruffo, V. G. Albano, M. Monari, *Organometallics* **1999**, *18*, 3482.
- [123] R. McCrindle, A. J. McAlees, E. Zang, G. Ferguson, *Acta Cryst. C* **2000**, *56*, E132.
- [124] T. A. Emmanuelle, F. Malbosc, E. B. Michel, D. B. Jean-Claude, P. Kalck, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 1763.
- [125] M. F. Lappert, A. J. Oliver, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1972**, 274.
- [126] P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, G. M. McLaughlin, A. J. Oliver, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1974**, 68.
- [127] M. J. Doyle, M. F. Lappert, G. M. McLaughlin, J. McMeeking, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1974**, 1494.
- [128] D. F. Christian, H. C. Clark, R. F. Stepaniak, *J. Organomet. Chem.* **1976**, *112*, 227.
- [129] M. F. Lappert, A. J. Oliver, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1974**, 65.
- [130] A. Fürstner, G. Seidel, D. Kremzow, C. W. Lehmann, *Organometallics* **2003**, *22*, 907.
- [131] J. A. Chamizo, J. Morgado, M. Castro, S. Bernes, *Organometallics* **2002**, *21*, 5428.
- [132] J. Pytkowicz, S. Roland, P. Mangeney, G. Meyer, A. Jutand, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *678*, 166.
- [133] T. Isobe, T. Isikawa, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 6984.
- [134] T. Isobe, K. Fukuda, T. Ishikawa, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 7770.
- [135] K. Akaji, N. Kuriyama, T. Kimura, Y. Fujiwara, Y. Kiso, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 3177.
- [136] K. Akaji, N. Kuriyama, Y. Kiso, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 3315.
- [137] T. Isobe, T. Ishikawa, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 6989.
- [138] T. Isobe, T. Ishikawa, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 5832.
- [139] A. Fürstner, M. Albert, J. Mlynarski, M. Matheu, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 1168.
- [140] A. Fürstner, J. Mlynarski, M. Albert, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 10274.
- [141] A. Fürstner, J. Ruiz-Caro, H. Prinz, H. Waldmann, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 459.
- [142] T. Isobe, K. Fukuda, T. Ishikawa, *Tetrahedron: Asymmetry* **1998**, *9*, 1729.
- [143] W. Sankhavasi, M. Yamamoto, S. Kohmoto, K. Yamada, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1991**, *64*, 1425.
- [144] S. Iriuchijima, *Synthesis* **1978**, 684.
- [145] J. M. Brunel, T. Constantieux, G. Buono, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 8940.
- [146] P. J. Um, D. G. Drueckhammer, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 5605.

- [147] M. Asami, H. Ohno, S. Kobayashi, T. Mukaiyama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1978**, *51*, 1869.
- [148] T. Mukaiyama, *Tetrahedron* **1981**, *37*, 4111.
- [149] S. Miyano, M. Nawa, A. Mori, H. Hashimoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1984**, *57*, 2171.
- [150] D. W. Karkhanis, L. Field, *Phosphorus and Sulfur* **1985**, *22*, 49.
- [151] H. Behringer, H. Meier, *Liebigs Ann. Chem.* **1957**, *607*, 67.
- [152] K. Denk, P. Sirsch, W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *649*, 219.
- [153] W. A. Herrmann, K. Öfele, D. von Preysing, E. Herdtweck, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *684*, 235.
- [154] M. Otto, S. Conejero, Y. Canac, V. D. Romanenko, V. Rudzevitch, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1016.
- [155] Y.-T. Chen, F. Jordan, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 5029.
- [156] E. M. Badley, J. Chatt, R. L. Richards, G. A. Sim, *J. Chem. Soc. D, Chem. Commun.* **1969**, 1322.
- [157] J. Miller, A. L. Balch, J. H. Enemark, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 4613.
- [158] B. Crociani, T. Boschi, G. G. Troilo, U. Croatto, *Inorg. Chim. Acta* **1972**, *6*, 655.
- [159] P. R. Branson, M. Green, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1972**, 1305.
- [160] D. J. Doonan, A. L. Balch, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 4769.
- [161] J. Chatt, R. L. Richards, G. H. D. Royston, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 1433.
- [162] P. R. Branson, R. A. Cable, M. Green, M. K. Lloyd, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1974**, 364.
- [163] P. R. Branson, R. A. Cable, M. Green, M. K. Lloyd, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 12.
- [164] T. Boschi, S. Licoccia, R. Paolesse, P. Tagliatesta, G. Pelizzi, F. Vitali, *Organometallics* **1989**, *8*, 330.
- [165] J. Vicente, M. T. Chicote, S. Huertas, P. G. Jones, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 4268.
- [166] W. Petz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1975**, *14*, 367.
- [167] M. Tafipolsky, W. Scherer, K. Öfele, G. Artus, B. Pedersen, W. A. Herrmann, G. S. McGrady, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5865.
- [168] W. Kantlehner, U. Greiner, *Synthesis* **1979**, 339.
- [169] K. Hafner, H. Tappe, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1969**, *8*, 593.
- [170] V. Raab, J. Kipke, R. M. Gschwind, J. Sundermeyer, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 1682.
- [171] P. Garner, J. T. Anderson, S. Dey, W. J. Youngs, K. Galat, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 5732.

- [172] M. A. Bailen, R. Chinchilla, D. J. Dodsworth, C. Najera, *Tetrahedron Lett.* **2001**, 42, 5013.
- [173] M. A. Bailen, R. Chinchilla, D. J. Dodsworth, C. Najera, *Tetrahedron Lett.* **2000**, 41, 9809.
- [174] J. Habermann, H. Kunz, *J. Prakt. Chem.* **1998**, 340, 233.
- [175] M. A. Bailen, R. Chinchilla, D. J. Dodsworth, C. Najera, *J. Org. Chem.* **1999**, 64, 8936.
- [176] F. Albericio, M. A. Bailen, R. Chinchilla, D. J. Dodsworth, C. Najera, *Tetrahedron* **2001**, 57, 9607.
- [177] V. Dourtoglou, J. C. Ziegler, B. Gross, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 1269.
- [178] V. Dourtoglou, B. Gross, V. Lambropoulou, C. Zioudrou, *Synthesis* **1984**, 572.
- [179] R. Knorr, A. Trzeciak, W. Bannwarth, D. Gillessen, *Tetrahedron Lett.* **1989**, 30, 1927.
- [180] M. del Fresno, A. El-Faham, L. A. Carpino, M. Royo, F. Albericio, *Org. Lett.* **2000**, 2, 3539.
- [181] J. Coste, E. Frerot, P. Jouin, B. Castro, *Tetrahedron Lett.* **1991**, 32, 1967.
- [182] P. Li, J. C. Xu, *Tetrahedron* **2000**, 56, 9949.
- [183] T. Fujisawa, T. Mori, K. Fukumoto, T. Sato, *Chem. Lett.* **1982**, 1891.
- [184] T. Fujisawa, K. Tajima, T. Sato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1983**, 56, 3529.
- [185] P. Bazinet, G. P. A. Yap, D. S. Richeson, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 13314.
- [186] M. Mayr, K. Wurst, K. H. Ongania, M. R. Buchmeiser, *Chem. Eur. J.* **2004**, 10, 1256.
- [187] M. F. Lappert, P. L. Pye, G. M. McLaughlin, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 1272.
- [188] M. F. Lappert, P. L. Pye, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 1283.
- [189] M. J. Doyle, M. F. Lappert, P. L. Pye, P. Terreros, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 2355.
- [190] M. Mayr, M. R. Buchmeiser, *Macromol. Rapid Commun.* **2004**, 25, 231.
- [191] J. Yun, E. R. Martinez, R. H. Grubbs, *Organometallics* **2004**, 23, 4172.
- [192] M. R. Buchmeiser, Vortrag am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim an der Ruhr, **2004**.
- [193] S. Sole, H. Gornitzka, W. W. Schoeller, D. Bourissou, G. Bertrand, *Science* **2001**, 292, 1901.
- [194] A. J. Arduengo, J. C. Calabrese, F. Davidson, H. V. R. Dias, J. R. Goerlich, R. Krafczyk, W. J. Marshall, M. Tamm, R. Schmutzler, *Helv. Chim. Acta* **1999**, 82, 2348.

- [195] X. Cattoen, H. Gornitzka, D. Bourissou, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1342.
- [196] V. Lavallo, J. Mafhouz, Y. Canac, B. Donnadieu, W. W. Schoeller, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8670.
- [197] B. Crociani, R. L. Richards, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *154*, 65.
- [198] J. Campora, C. Graiff, P. Palma, E. Carmona, A. Tiripicchio, *Inorg. Chim. Acta* **1998**, *269*, 191.
- [199] J. Campora, S. A. Hudson, P. Massiot, C. M. Maya, P. Palma, E. Carmona, L. A. Martinez-Cruz, A. Vegas, *Organometallics* **1999**, *18*, 5225.
- [200] I. Datta, T. K. Das, S. Ghosh, *Tetrahedron* **1990**, *46*, 6821.
- [201] R. Kluger, *Chem. Rev.* **1987**, *87*, 863.
- [202] H. C. Sorensen, L. L. Ingraham, *J. Heterocycl. Chem.* **1971**, *8*, 551.
- [203] R. Breslow, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **1962**, *98*, 445.
- [204] H. W. Wanzlick, H. J. Kleiner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1963**, *75*, 1204.
- [205] H. Quast, S. Hünig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1964**, *3*, 800.
- [206] H. Quast, S. Hünig, *Chem. Ber.* **1966**, *99*, 2017.
- [207] G. Maier, J. Endres, H. P. Reisenauer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 1709.
- [208] G. A. McGibbon, J. Hrusak, D. J. Lavorato, H. Schwarz, J. K. Terlouw, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 232.
- [209] J. Chatt, R. L. Richards, G. H. D. Royston, *Inorg. Chim. Acta* **1972**, *6*, 669.
- [210] B. Crociani, T. Boschi, U. Belluco, *Inorg. Chem.* **1970**, *9*, 2021.
- [211] E. M. Badley, J. Chatt, R. L. Richards, *J. Chem. Soc. A* **1971**, 21.
- [212] P. Domiano, A. Musatti, M. Nardelli, G. Predieri, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1975**, 2165.
- [213] T. Boschi, B. Crociani, M. Nicolini, U. Belluco, *Inorg. Chim. Acta* **1975**, *12*, 39.
- [214] F. Bonati, G. Minghett, *J. Organomet. Chem.* **1970**, *24*, 251.
- [215] R. A. Michelin, L. Zanutto, D. Braga, P. Sabatino, R. J. Angelici, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 85.
- [216] R. Bertani, M. Mozzon, R. A. Michelin, F. Benetollo, G. Bombieri, T. J. Castilho, A. J. L. Pombeiro, *Inorg. Chim. Acta* **1991**, *189*, 175.
- [217] W. P. Fehlhammer, K. Bartel, U. Plaia, A. Völkl, A. T. Liu, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 2235.
- [218] K. Bartel, W. P. Fehlhammer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1974**, *13*, 599.
- [219] M. M. Singh, R. J. Angelici, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1983**, *22*, 163.

- [220] M. M. Singh, R. J. Angelici, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 2691.
- [221] M. M. Singh, R. J. Angelici, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 2699.
- [222] M. M. Singh, R. J. Angelici, *Inorg. Chim. Acta* **1985**, *100*, 57.
- [223] R. Bertani, M. Mozzon, R. A. Michelin, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 2809.
- [224] W. P. Fehlhammer, D. Achatz, U. Plaia, A. Völkl, *Z. Naturforsch. B* **1987**, *42*, 720.
- [225] V. Calo, R. Del Sole, A. Nacci, E. Schingaro, F. Scordari, *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 869.
- [226] M. S. Newman, H. A. Karnes, *J. Org. Chem.* **1966**, *31*, 3980.
- [227] L. Gomez, F. Gellibert, A. Wagner, C. Mioskowski, *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 6049.
- [228] W. De Graaf, J. Boersma, W. J. J. Smeets, A. L. Spek, G. van Koten, *Organometallics* **1989**, *8*, 2907.
- [229] J. Krause, G. Cestarc, K.-J. Haack, K. Seevogel, W. Storm, K. R. Pörschke, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9807.
- [230] B. M. Trost, G. J. Tanoury, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 4753.
- [231] B. M. Trost, *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23*, 34.
- [232] G. Seidel, unveröffentlichte Ergebnisse, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim an der Ruhr, **2003**.
- [233] M. I. Sladek, T. Braun, B. Neumann, H. G. Stammer, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 297.
- [234] D. Sellmann, W. Prechtel, F. Knoch, M. Moll, *Organometallics* **1992**, *11*, 2346.
- [235] D. Sellmann, W. Prechtel, F. Knoch, M. Moll, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 538.
- [236] R. F. Heck, H. A. Dieck, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 1133.
- [237] A. de Meijere, F. E. Meyer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1994**, *33*, 2379.
- [238] V. V. Grushin, H. Alper, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 1047.
- [239] T. Jeffery, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 10113.
- [240] G. T. Crisp, M. G. Gebauer, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 12465.
- [241] J. Silberg, T. Schareina, R. Kempe, K. Wurst, M. R. Buchmeiser, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *622*, 6.
- [242] M. R. Buchmeiser, T. Schareina, R. Kempe, K. Wurst, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *634*, 39.
- [243] J. Hassan, V. Penalva, L. Lavenot, C. Gozzi, M. Lemaire, *Tetrahedron* **1998**, *54*, 13793.
- [244] M. R. Buchmeiser, K. Wurst, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 11101.
- [245] S. Caddick, W. Kofie, *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 9347.

- [246] F. Ozawa, A. Kubo, Y. Matsumoto, T. Hayashi, E. Nishioka, K. Yanagi, K. Moriguchi, *Organometallics* **1993**, *12*, 4188.
- [247] N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457.
- [248] A. Suzuki, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *576*, 147.
- [249] F. Glorius, G. Altenhoff, R. Goddard, C. W. Lehmann, *Chem. Commun.* **2002**, 2704.
- [250] J. F. Hartwig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2047.
- [251] K. Tamao, K. Sumitani, M. Kumada, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 4374.
- [252] J. P. Corriu, J. P. Masse, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1972**, 144.
- [253] M. Yamamura, I. Moritani, S. I. Murahashi, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *91*, C39.
- [254] J. K. Huang, S. P. Nolan, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9889.
- [255] E. Cetinkaya, P. B. Hitchcock, H. A. Jasim, M. F. Lappert, K. Spyropoulos, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1992**, 561.
- [256] A. W. Coleman, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, R. K. Maskell, J. H. Müller, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *250*, C9.
- [257] A. W. Coleman, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, R. K. Maskell, J. H. Müller, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *296*, 173.
- [258] D. G. van Derveer, R. Eisenberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 4994.
- [259] D. D. Perrin, W. L. F. Armarego, *Purification of Laboratory Chemicals*, Butterworth-Heinemann Ltd., Oxford, **1998**.
- [260] W. C. Still, M. Kahn, A. Mitra, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 2923.
- [261] E. Alonso, D. J. Ramon, M. Yus, *Tetrahedron* **1998**, *54*, 13629.
- [262] S. V. Ley, I. R. Baxendale, *Nat. Rev. Drug Discov.* **2002**, *1*, 573.
- [263] H. Eilingsfeld, M. Seefelder, H. Weidinger, *Chem. Ber.* **1963**, *96*, 2671.
- [264] BASF, BE 631291, **1962**.
- [265] C. Rabiller, J. P. Renou, G. J. Martin, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1977**, 536.
- [266] L. Gomez, S. Ngouela, F. Gellibert, A. Wagner, C. Mioskowski, *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 7597.
- [267] P. C. Thapliyal, *Synth. Commun.* **1998**, *28*, 1123.
- [268] M. A. Bailen, R. Chinchilla, D. J. Dodsworth, C. Najera, *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 1661.
- [269] J. Krause, Dissertation, Universität Düsseldorf **1993**.
- [270] S. Nakamura, T. Hayakawa, T. Nishi, Y. Watanabe, T. Toru, *Tetrahedron* **2001**, *57*, 6703.
- [271] C. Najera, J. Gil-Molto, L. R. Falvello, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 1451.

- [272] A. M. Echavarren, J. K. Stille, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5478.
- [273] F. J. Fananas, A. Granados, R. Sanz, J. M. Ignacio, J. Barluenga, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 2896.
- [274] T. H. Siddall, W. E. Stewart, *J. Org. Chem.* **1969**, *34*, 2927.
- [275] S. Wagaw, S. L. Buchwald, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 7240.
- [276] R. Kuwano, M. Utsunomiya, J. F. Hartwig, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 6479.
- [277] G. Adjabeng, T. Brenstrum, J. Wilson, C. Frampton, A. Robertson, J. Hillhouse, J. McNulty, A. Capretta, *J. Org. Chem.* **2003**, *5*, 953.
- [278] S. E. Denmark, M. H. Ober, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 1357.