

# INAUGURAL – DISSERTATION

zur  
Erlangung der Doktorwürde  
der  
Naturwissenschaftlich-Mathematischen Gesamtfakultät  
der  
Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg

vorgelegt von  
Dipl. Chem. Simone G. Weber, geb. Berner  
aus Miltenberg

ausgeführt am Organisch-Chemischen Institut  
der Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg  
unter Betreuung von Prof. Dr. Bernd F. Straub

Tag der mündlichen Prüfung: 01. Juli 2013



**Synthese, Katalyse und Mechanismen reaktiver  
Edelmetall-Komplexe eines sterisch  
abgeschirmten *N*-heterocyclischen Carbens**

Gutachter:

Prof. Dr. Bernd F. Straub

Prof. Dr. A. Stephen K. Hashmi



## Eidesstattliche Versicherung

gemäß § 8 der Promotionsordnung der Naturwissenschaftlich-Mathematischen Gesamtfakultät der Universität Heidelberg

1. Bei der eingereichten Dissertation zu dem Thema „Synthese, Katalyse und Mechanismen reaktiver Edelmetall-Komplexe eines sterisch abgeschirmten *N*-heterocyclischen Carbens“ handelt es sich um meine eigenständig erbrachte Leistung.
2. Ich habe nur die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt und mich keiner unzulässigen Hilfe Dritter bedient. Insbesondere habe ich wörtlich oder sinngemäß aus anderen Werken übernommene Inhalte als solche kenntlich gemacht.
3. Die Arbeit oder Teile davon habe ich bislang nicht an einer Hochschule des In- oder Auslands als Bestandteil einer Prüfungs- oder Qualifikationsleistung vorgelegt.
4. Die Richtigkeit der vorstehenden Erklärungen bestätige ich.
5. Die Bedeutung der eidesstattlichen Versicherung und die strafrechtlichen Folgen einer unrichtigen oder unvollständigen eidesstattlichen Versicherung sind mir bekannt.

Ich versichere an Eides statt, dass ich nach bestem Wissen die reine Wahrheit erklärt und nichts verschwiegen habe.

Simone Weber (Matrikelnummer 2402740)

Heidelberg, 24. April 2013



## Praktikanten

Im Rahmen dieser Arbeit wurden folgende Praktikanten betreut: David Zahner (Untersuchung von  $\text{IPr}^{**}\text{Au}$ -Komplexen, Organisch-Chemisches Fortgeschrittenenpraktikum, September-Oktober 2011), Carolin Braun (Katalysen mit  $\text{IPr}^{**}\text{Pd}(\text{py})\text{Cl}_2$ , Organisch-Chemisches Fortgeschrittenenpraktikum, Februar-April 2012) und Matthias Werner Hussong (Untersuchung der Grenzen der katalytischen Aktivität des Palladium-PEPPSI-Komplexes  $\text{IPr}^{**}\text{Pd}(\text{py})\text{Cl}_2$ , Vertiefungsmodul Homogene Katalyse, September-Oktober 2012).





## **Danksagung**

Ich danke meinem Betreuer Prof. Dr. Bernd F. Straub für die interessante Themenstellung, die Bereitstellung eines modernen Arbeitsplatzes und vor allem für die hervorragende Ausbildung, Betreuung und Unterstützung bei vielen wissenschaftlichen Fragen.

Der Graduiertenakademie der Universität Heidelberg danke ich für die finanzielle Unterstützung.

Meinen Arbeitskollegen danke ich für ihre Hilfsbereitschaft und Unterstützung im Labor, für ihre Ratschläge und neuen Ideen für meine Arbeit sowie für die immer gute Atmosphäre innerhalb des Arbeitskreises, die schon die Stimmung an manchen schlechten Tagen aufhellen konnte. Besonderem Dank gilt Christian Loos für die Synthese einiger Ausgangsstoffe meiner Arbeit sowie Irene Loos für ihr immer offenes Ohr was sowohl wissenschaftliche als auch andere Fragestellungen betrifft. Für das Korrekturlesen dieser Arbeit danke ich Stefanie Seitz, Achim Häußermann und Irene Loos.

Meinen Forschungspraktikanten David Zahner, Carolin Braun und Matthias Werner Hussong danke ich für die gute Zusammenarbeit und die eifrigen Bemühungen, meine Forschung zu unterstützen.

Ich danke auch den Mitarbeitern in den verschiedenen analytischen Abteilungen der Universität Heidelberg für das Messen diverser Spektren und Analysen.

Für seine Hilfe in jeder Lebenslage danke ich meinem Mann Marco, der zu jeder Zeit für mich da war und so einen Ausgleich zum wissenschaftlichen Alltag schaffen konnte. Ebenfalls danken möchte ich meiner Familie und der Familie meines Mannes für all die Unterstützung, die sie mir gegeben haben.



## Abkürzungsverzeichnis

Å	Ångström
acac	Acetylaceton
Ad	Adamantyl
Ar <sup>F</sup>	Bis(3,5-Trifluormethyl)phenyl
BARF <sub>24</sub>	Tetrakis[(3,5-trifluormethyl)phenyl]borat
CAAC	Cyclisches (Alkylamino)carben
cm <sup>-1</sup>	Wellenzahl
δ	chemische Verschiebung
d	Tag
dba	Dibenzylidenaceton
DCE	1,2-Dichlorethan
DCM	Dichlormethan
DEPT	Distortionless Enhancement by Polarisation Transfer
Dipp	2,6-Diisopropylphenyl
DME	1,2-Dimethoxyethan
DMF	Dimethylformamid
EDG	Electron donating group
EI	Elektronenstoß-Ionisation
eq	Äquivalent
ESI	Elektrospray-Ionisation
Et	Ethyl
<i>et al.</i>	und andere
Et <sub>2</sub> O	Diethylether
EWG	Electron withdrawing group
exc.	Im Überschuss (excess)

FAB	Fast atom bombardment (Beschuss mit schnellen Atomen)
GC	Gaschromatographie
h	Stunde
HOMO	highest occupied molecular orbital (höchstes besetztes Molekülorbital)
HR	hochaufgelöst (High Resolution)
Hz	Hertz
ICy	1,3-Dicyclohexylimidazol-2-yliden
IMes	1,3-Dimesitylimidazol-2-yliden
<i>In situ</i>	lat: „an Ort und Stelle“
<i>i</i> Pr	Isopropyl
IPr	1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazol-2-yliden
IPr*	1,3-Bis[2,6-bis(bisphenylmethyl)-4-methylphenyl]imidazol-2-yliden
IR	Infrarotspektroskopie
<i>J</i>	Kopplungskonstante
kat.	katalytisch
LIFDI	Liquid Injection Field Desorption/Ionization
LSM	Lösungsmittel
LUMO	lowest unoccupied molecular orbital (niedrigstes unbesetztes Molekül orbital)
<i>m</i>	<i>meta</i>
Me	Methyl
MeOH	Methanol
min	Minute
MS	Massenspektroskopie
m/z	Masse/Ladung
<i>n</i>	unverzweigt

NHC	<i>N</i> -heterocyclisches Carben
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
NTf <sub>2</sub>	Bistriflimid [Bis(trifluormethansulfonyl)amid]
<i>o</i>	<i>ortho</i>
O <sup>t</sup> Bu	<i>tert</i> -Butanolat
OTf	Triflat (Trifluormethansulfonat)
<i>p</i>	<i>para</i>
PCy <sub>3</sub>	Tricyclohexylphosphan
PE	Petrolether
PEPPSI	pyridine-enhanced precatalyst preparation, stabilization and initiation
PPh <sub>3</sub>	Triphenylphosphan
ppm	parts per million
Pt <sub>2</sub> (dvtms) <sub>3</sub>	Diplatintris(1,3-divinyltetramethyldisiloxan)
py	Pyridin
R <sub>f</sub>	Retentionsfaktor
RT	Raumtemperatur
<sup>t</sup> Bu	<i>tert</i> -Butyl
TEP	Tolmans elektronischer Parameter
Temp	Temperatur
THF	Tetrahydrofuran
TOF	turnover frequency
toluen	Toluol
TON	turnover number
Ts	Toluolsulfonyl



# Inhaltsverzeichnis

1	Abstract .....	1
2	Kurzzusammenfassung .....	3
3	Einleitung und Kenntnisstand .....	5
3.1	<i>N</i> -heterocyclische Carbene .....	5
3.1.1	Einleitung .....	5
3.1.2	Elektronischer Charakter von NHCs .....	6
3.1.3	Sterischer Anspruch von NHCs - Konzept des „buried volume“ .....	8
3.2	Goldkatalyse .....	11
3.2.1	Einleitung .....	11
3.2.2	Aktivierung von Goldkomplexen .....	12
3.2.3	Intermediate in der Goldkatalyse .....	14
3.2.4	Hashmi-Phenolsynthese .....	20
3.3	Palladiumkatalyse .....	23
3.3.1	Einleitung .....	23
3.3.2	Pd-PEPPSI-Komplexe.....	26
3.3.3	Buchwald-Hartwig-Aminierung .....	28
4	Aufgabenstellung.....	32
5	Diskussion und Ergebnisse.....	34
5.1	Vorarbeiten aus der Diplomarbeit – Synthese von IPr**HCl ( <b>1</b> ) und IPr**AgCl ( <b>2</b> ) ..	34
5.2	Synthese verschiedener Imidazoliumsalze von IPr** .....	36
5.2.1	Darstellung von IPr**HPF <sub>6</sub> ( <b>3</b> ) .....	36
5.2.2	Darstellung eines Salzes mit verbrückendem Hexachlordipalladat(II)anion .....	39
5.3	Synthese der Metallkomplexe von IPr** .....	43
5.3.1	Darstellung des freien Carbens von IPr** .....	43
5.3.2	Synthese eines Platinkomplexes .....	45
5.3.3	Synthese der Kupferkomplexe .....	48
5.3.4	Synthese der Palladiumkomplexe .....	52
5.3.5	Synthese der Goldkomplexe .....	60

5.4	Darstellung von Salzen kationischer Goldkomplexe .....	71
5.4.1	Synthese von Salzen Lösungsmittel-stabilisierter kationischer Goldkomplexe	71
5.4.2	Synthese von Salzen kationischer Goldkomplexe in nicht-kordinierenden Lösungsmitteln .....	75
5.5	Umsetzung kationischer Goldkomplexe mit Carbenvorläufern.....	90
5.5.1	Grundlegendes Prinzip und verwendete Carbenvorläufer .....	90
5.5.2	Umsetzung mit Diazoverbindungen und Cyclopropenen als Carbenvorläufer	.94
5.5.3	Umsetzung mit Schwefelyliden als Carbenvorläufer .....	99
5.6	Verwendung von IPr** in palladiumkatalysierten Reaktionen.....	103
5.6.1	Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplung.....	103
5.6.2	Kupferfreie Sonogashira-Reaktion.....	106
5.6.3	Buchwald-Hartwig-Aminierung .....	107
5.6.4	C-S-Kupplung.....	123
5.6.5	Anwendung von IPr**Pd(py)Cl <sub>2</sub> ( <b>9</b> ) auf weitere palladium-katalysierte Reaktionen.....	125
5.7	Verwendung von IPr** in goldkatalysierten Reaktionen .....	130
5.7.1	Hashmi-Phenolsynthese .....	130
5.7.2	Hydratisierung von Alkinen.....	137
5.7.3	Weitere durch IPr**AuNTf <sub>2</sub> -katalysierte Reaktionen: Die Hydroaminierung von Phenylacetylen und die Dreikomponenten-Reaktion .....	142
5.8	Auf dem Weg zu einem Gold-Acetylid-Komplex von IPr** .....	144
6	Zusammenfassung und Ausblick .....	152
6.1	Zusammenfassung.....	152
6.2	Ausblick.....	160
7	Experimenteller Teil .....	164
7.1	Allgemeine Methoden.....	164
7.2	Synthese verschiedener Imidazoliumsalze von IPr** .....	167
7.2.1	Darstellung von 1,3-Bis{2,6-bis[bis(4- <i>tert</i> -butylphenyl)methyl]-4-methyl- phenyl}1 <i>H</i> -imidazol-3-iumhexafluorophosphat ( <b>3</b> ) .....	167
7.2.2	Darstellung von Bis{1,3-Bis{2,6-bis[bis(4- <i>tert</i> -butylphenyl)methyl]-4- methylphenyl}-1 <i>H</i> -imidazol-3-ium}hexachlordipalladat(II) ( <b>4</b> ).....	170



7.3	Synthese der Metallkomplexe von IPr** .....	172
7.3.1	Herstellung von 1,3-Bis{2,6-bis[bis(4- <i>tert</i> -butylphenyl)methyl]-4-methylphenyl}imidazol-2-yliden ( <b>5</b> ) .....	172
7.3.2	Detektion von {1,3-Bis{2,6-bis[bis(4- <i>tert</i> -butylphenyl)methyl]-4-methylphenyl}1 <i>H</i> -imidazol-2-yliden}(divinyltetramethyldisiloxan)platin ( <b>6</b> ).....	174
7.3.3	Darstellung von {1,3-Bis{2,6-bis[bis(4- <i>tert</i> -butylphenyl)methyl]-4-methylphenyl}1 <i>H</i> -imidazol-2-yliden}kupfer(I)bromid ( <b>7</b> ).....	176
7.3.4	Darstellung von {1,3-Bis{2,6-bis[bis(4- <i>tert</i> -butylphenyl)methyl]-4-methylphenyl}1 <i>H</i> -imidazol-2-yliden}kupfer(I)chlorid ( <b>8</b> ) .....	178
7.3.5	Darstellung von <i>trans</i> -{1,3-bis{2,6-bis[bis(4- <i>tert</i> -butylphenyl)methyl]-4-methylphenyl}-1 <i>H</i> -imidazol-2-yliden}(κ <sup>1</sup> N-pyridin)palladium(II)dichlorid ( <b>9</b> )....	180
7.3.6	Darstellung von {1,3-Bis{2,6-bis[bis(4- <i>tert</i> -butylphenyl)methyl]-4-methylphenyl}1 <i>H</i> -imidazol-2-yliden}palladium(II)chlorid(pentan-2,4-dionato- <i>O,O'</i> ) ( <b>10</b> ) .....	183
7.3.7	Darstellung von {1,3-Bis{2,6-bis[bis(4- <i>tert</i> -butylphenyl)methyl]-4-methylphenyl}1 <i>H</i> -imidazol-2-yliden}gold(I)chlorid ( <b>11</b> ) .....	185
7.3.8	Darstellung von {1,3-Bis{2,6-bis[bis(4- <i>tert</i> -butylphenyl)methyl]-4-methylphenyl}1 <i>H</i> -imidazol-2-yliden}gold(I)bis(trifluormethansulfonyl)amid ( <b>12</b> ).....	188
7.3.9	Darstellung von {1,3-Bis{2,6-bis[bis(4- <i>tert</i> -butylphenyl)methyl]-4-methylphenyl}1 <i>H</i> -imidazol-2-yliden}gold(I)hydroxid ( <b>13</b> ) .....	190
7.4	Darstellung kationischer Goldkomplexe.....	192
7.4.1	Darstellung von {1,3-Bis{2,6-bis[bis(4- <i>tert</i> -butylphenyl)methyl]-4-methylphenyl}1 <i>H</i> -imidazol-2-yliden}(η <sup>1</sup> -toluol)gold(I)hexafluoroantimonat ( <b>14</b> ) .....	192
7.4.2	Detektion von {1,3-Bis{2,6-bis[bis(4- <i>tert</i> -butylphenyl)methyl]-4-methylphenyl}1 <i>H</i> -imidazol-2-yliden}gold(I)hexafluoroantimonat ( <b>15</b> ).....	194
7.4.3	Detektion von {1,3-Bis{2,6-bis[bis(4- <i>tert</i> -butylphenyl)methyl]-4-methylphenyl}1 <i>H</i> -imidazol-2-yliden}(silberchlorid)gold(I)hexafluoroantimonat ( <b>18</b> ) ..	196
7.4.4	Herstellung von {1,3-Bis{2,6-bis[bis(4- <i>tert</i> -butylphenyl)methyl]-4-methylphenyl}1 <i>H</i> -imidazol-2-yliden}gold(I)tetrakis[(3,5-Bistrifluormethyl)phenyl]borat ( <b>19</b> ) .....	197
7.4.5	Darstellung von {1,3-Bis{2,6-bis[bis(4- <i>tert</i> -butylphenyl)methyl]-4-methylphenyl}1 <i>H</i> -imidazol-2-yliden}gold(I)(3,5-bistrifluormethyl)phenylat ( <b>20</b> ) .....	199
7.5	Umsetzung kationischer Goldkomplexe mit Carbenvorläufern.....	201

7.5.1	Darstellung von Benzhydryldimethylsulfonium-bis(trifluormethansulfonyl)-amid .....	201
7.5.2	Darstellung von (Di- <i>p</i> -tolylmethyl)dimethylsulfonium-bis(trifluormethansulfonyl)amid .....	203
7.5.3	Herstellung von {1,3-Bis{2,6-bis[bis(4- <i>tert</i> -butylphenyl)methyl]-4-methylphenyl}1 <i>H</i> -imidazol-2-yliden}(dimethylsulfid)gold(I)-bis(trifluormethansulfonyl)amid ( <b>21</b> ) .....	205
7.6	Verwendung von IPr** in palladiumkatalysierten Reaktionen.....	207
7.6.1	Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplung von Iodbenzol mit <i>p</i> -Tolylboronsäure.....	207
7.6.2	Kupferfreie Sonogashira-Kupplung von Iodbenzol mit Phenylacetylen .....	209
7.6.3	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Buchwald-Hartwig-Aminierung von Chloraromaten mit Aminen (AAV1) .....	210
7.6.4	Kupplung von Thiophenol mit Halogenaromaten .....	230
7.6.5	Darstellung von Phenazin .....	232
7.7	Verwendung von IPr** in goldkatalysierten Reaktionen .....	234
7.7.1	Herstellung der Edukte der Hashmi-Phenol-Synthese.....	234
7.7.2	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Hashmi-Phenolsynthese .....	236
7.7.3	Allgemeine Arbeitsvorschriften für die Hydratisierung von Alkinen .....	241
7.7.4	Weitere mit IPr**AuNTf <sub>2</sub> -katalysierte Reaktionen: Die Hydroaminierung von Phenylacetylen und die Dreikomponenten-Reaktion .....	250
8	Anhang - Einkristall-Röntgenstrukturanalysen .....	254
8.1	1,3-Bis{2,6-bis[bis(4- <i>tert</i> -butylphenyl)methyl]-4-methylphenyl}-1 <i>H</i> -imidazol-3-iumhexafluorophosphat ( <b>3</b> ).....	254
8.2	Bis{1,3-Bis{2,6-bis[bis(4- <i>tert</i> -butylphenyl)methyl]-4-methylphenyl}-1 <i>H</i> -imidazol-3-ium}hexachlordipalladat(II) ( <b>4</b> ).....	256
8.3	{1,3-Bis{2,6-bis[bis(4- <i>tert</i> -butylphenyl)methyl]-4-methylphenyl}-1 <i>H</i> -imidazol-2-yliden}kupfer(I)chlorid ( <b>8</b> ).....	257
8.4	<i>trans</i> -{1,3-bis{2,6-bis[bis(4- <i>tert</i> -butylphenyl)methyl]-4-methylphenyl}-1 <i>H</i> -imidazol-2-yliden}(κ <sup>1</sup> N-pyridin)palladium(II)dichlorid ( <b>9</b> ).....	259
8.5	{1,3-Bis{2,6-bis[bis(4- <i>tert</i> -butylphenyl)methyl]-4-methylphenyl}-1 <i>H</i> -imidazol-2-yliden}palladium(II)chlorid(pentan-2,4-dionato- <i>O,O'</i> ) ( <b>10</b> ) .....	261

8.6	{1,3-Bis{2,6-bis[bis(4- <i>tert</i> -butylphenyl)methyl]-4-methylphenyl}-1 <i>H</i> -imidazol-2-yliden}gold(I)chlorid ( <b>11</b> ).....	263
8.7	{1,3-Bis{2,6-bis[bis(4- <i>tert</i> -butylphenyl)methyl]-4-methylphenyl}-1 <i>H</i> -imidazol-2-yliden}gold(I)bis(trifluormethansulfonyl)amid ( <b>12</b> ).....	265
8.8	{1,3-Bis{2,6-bis[bis(4- <i>tert</i> -butylphenyl)methyl]-4-methylphenyl}-1 <i>H</i> -imidazol-2-yliden}( $\eta^1$ -toluol)gold(I)hexafluoroantimonat ( <b>14</b> ).....	267
8.9	{1,3-Bis{2,6-bis[bis(4- <i>tert</i> -butylphenyl)methyl]-4-methylphenyl}-1 <i>H</i> -imidazol-2-yliden}(silberchlorid)gold(I)hexafluoroantimonat ( <b>18</b> ).....	269
8.10	{1,3-Bis{2,6-bis[bis(4- <i>tert</i> -butylphenyl)methyl]-4-methylphenyl}-1 <i>H</i> -imidazol-2-yliden}gold(I)(3,5-bistrifluormethyl)phenylat ( <b>20</b> ).....	271
8.11	{1,3-Bis{2,6-bis[bis(4- <i>tert</i> -butylphenyl)methyl]-4-methylphenyl}-1 <i>H</i> -imidazol-2-yliden}gold(I)(2-ethinyl-4,5-dimethylphenylacetylid) ( <b>22</b> ).....	273
8.12	(Chlormethyl)triethylammoniumchlorid .....	275
9	Literaturverzeichnis.....	276



## 1 Abstract

The isolation of the first stable *N*-heterocyclic carben from the Arduengo group in 1991 led to a widespread use of these substances as catalysts or as ligands for metal complexes. One of the most important aspect of these substances as ligands in comparison to phosphine ligands is their higher  $\sigma$ -donor property which enables them to increase the stability of intermediates. The sterical demand of *N*-heterocyclic carbenes is often higher than that of phosphan ligands and can also influence the stability of metall complexes. This work is an investigation about the sterically highly demanding *N*-heterocyclic carben IPr\*\*. Starting with the imidazolium salt or the silver complex of IPr\*\* a number of metall complexes such as platin, copper, palladium and gold were synthesized. Further investigations were done with the gold complexes IPr\*\*AuCl (**11**) and IPr\*\*AuNTf<sub>2</sub> (**12**). By removing the chloride-ligand with a silver salt in toluene, a cationic, toluene stabilized gold complex was isolated. Performing the same reaction in dichloromethane led to the isolation of an intermediate of this reaction, revealing a complex where the process of the chloride abstraction is monitored. Using the sodium salt of BArF<sub>24</sub> instead of a silver salt, led to the first isolated non-stabilized cationic gold complex. After a while this complex cleaved the C-B-bond of the BArF<sub>24</sub>-anion resulting in the formation of a new gold-aryl-complex. This is the first case where a metall complex of the oxidation state (I) activates the C-B-bond of the BArF<sub>24</sub>-anion. Another aim was the isolation of a gold carben complex by reaction of the *in situ* synthesized cationic gold complex with carben precursors. The results of this work proved the impossibility of forming a gold carbon double bond in this way. Besides the property of IPr\*\* to stabilize intermediates, its catalytic activity in Gold catalysis was also of interest. Thereby IPr\*\*AuNTf<sub>2</sub> (**12**) achieved superial results with respect to activity, stability and selectivity in the Hashmi phenol synthesis as well as in the Gold-catalyzed hydration of alkynes. The formation of a minor isomer in the Hashmi phenol synthesis was studied by using a methyl-substituted furane, suggesting a Wagner Meerwein type Methylmigration. Detailed investigations in the hydration of alkynes indicate the protonation of the vinyl intermediate as rate deterring step in this reaction. The catalytic activity of the Palladium-PEPSSI-Komplex of IPr\*\* was tested in the Suzuki-Miyaura cross coupling, the Sonogashira reaction and the Buchwald-Hartwig amination. The best

results were achieved in the Buchwald-Hartwig amination, in which the amount of catalyst as well as the diversity of reactive substrates was further investigated.

## 2 Kurzzusammenfassung

Seit der Isolierung des ersten stabilen freien *N*-heterocyclischen Carbens von Arduengo *et al.* im Jahre 1991 hat diese Substanzklasse eine breite Anwendung in der Katalyse und als Liganden von Metallkomplexen gefunden. Dabei zeichnen sie sich vor allem durch ihre, im Vergleich zu Phosphanen, erhöhte  $\sigma$ -Donorfähigkeit aus und können so oftmals zu einer besseren Stabilisierung von Intermediaten führen. Neben ihren elektronischen Eigenschaften besitzen *N*-heterocyclische Carbene häufig einen größeren sterischen Anspruch als Phosphanliganden, was ebenfalls einen Einfluss auf die Stabilität von Metallkomplexen haben kann. In dieser Arbeit wurde das sterisch anspruchsvolle *N*-heterocyclische Carben IPr\*\* untersucht. Ausgehend vom Imidazoliumsalz bzw. Silberkomplex von IPr\*\* konnten zahlreiche Komplexe mit folgenden Übergangsmetallen erhalten werden: Platin, Kupfer, Palladium und Gold. Die Goldkomplexe IPr\*\*AuCl (**11**) und IPr\*\*AuNTf<sub>2</sub> (**12**) wurden eingehender untersucht. So führte die Chloridabstraktion von IPr\*\*AuCl (**11**) mit einem Silbersalz zur Bildung eines kationischen Toluol-stabilisierten Goldkomplexes. Bei der Reaktion in Dichlormethan gelang die Isolierung eines Intermediates dieser Reaktion, bei dem man die Abstraktion des Chlorids vom Goldatom durch das Silberkation beobachten kann. Wird anstelle von AgSbF<sub>6</sub> das Natriumsalz des schwach koordinierenden BArF<sub>24</sub>-Anions als Chloridabstraktionsmittel verwendet, so konnte der entsprechende, bisher einzige nicht durch koordiniertes Lösungsmittel stabilisierte kationische 12-Valenzelektronen-Goldkomplex erhalten werden. Mit der Zeit kam es zur C-B-Bindungsspaltung des BArF<sub>24</sub>-Anions durch den kationischen Goldkomplex und zur Bildung eines Goldaryl-Komplexes. Somit ist es erstmals gelungen mit Hilfe eines Metallkomplexes der Oxidationsstufe (I) die C-B-Bindung im BArF<sub>24</sub>-Anion zu aktivieren. Ein weiteres Ziel war die Isolierung eines Gold-Carben-Komplexes durch Umsetzung des *in situ* darstellbaren, kationischen Goldkomplexes mit Carbenvorläufern. In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass eine Gold-Kohlenstoff-Doppelbindung auf diese Art nicht erhalten werden kann. Neben der Eignung des IPr\*\*Au-Systems, Intermediate zu stabilisieren, sind auch dessen katalytische Fähigkeiten von Interesse. Hierbei konnte IPr\*\*AuNTf<sub>2</sub> (**12**) eine bisher unerreichte Kombination von katalytischer Aktivität, Stabilität und Selektivität als Katalysator in der Hashmi-Phenolsynthese sowie der goldkatalysierten

Hydratisierung von Alkinen erzielen. Die Entstehung eines isomeren Nebenproduktes in der Hashmi Phenolsynthese wurde mit Hilfe eines methylsubstituierten Furan-derivats untersucht. Vermutlich beruht dessen Bildung auf einer Wagner-Meerwein-artigen-Methylgruppenverschiebung. Substituenteneffekte, relative Reaktionsgeschwindigkeiten und Konkurrenzexperimente in der goldkatalysierten Hydratisierung von Alkinen belegten, dass die Protonierung des Vinylintermediates der geschwindigkeitsbestimmende Schritt dieser Reaktion ist. Der erhaltene Palladium-PEPPSI-Komplex von IPr\*\* wurde auf seine katalytische Aktivität in der Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplung, der Sonogashira-Reaktion und der Buchwald-Hartwig-Aminierung getestet. Die besten Ergebnisse konnten in der Buchwald-Hartwig-Aminierung erzielt werden, welche auch in Bezug auf Katalysatorbeladung und Substratvielfalt eingehend untersucht wurde.

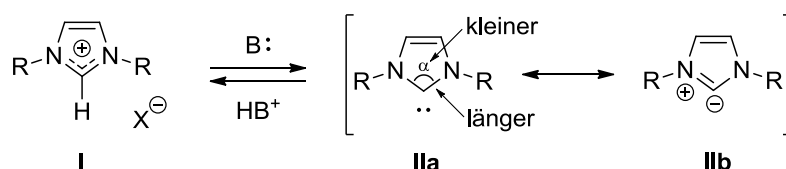


### 3 Einleitung und Kenntnisstand

#### 3.1 *N*-heterocyclische Carbene

##### 3.1.1 Einleitung

Carbene sind neutrale Derivate des zweibindigen Kohlenstoffs mit Elektronensextett. Sie galten lange Zeit als reaktive und kurzlebige Spezies, und daher als nicht isolierbar.<sup>[1]</sup> Erst mit der Veröffentlichung von Arduengo im Jahre 1991 über die Isolierung und Stabilität des kristallinen *N*-heterocyclischen Carbens **IAd** (siehe Abbildung 3.1) begann die Popularität dieser Verbindungsklasse.<sup>[2]</sup> Wanzlick ging zwar bereits in den sechziger Jahren von der Existenz eines nucleophilen *N*-heterocyclischen Carbens aus und konnte seine Vermutung auch durch Reaktionen mit Elektrophilen belegen, allerdings galten in damaliger Zeit Carbene als elektrophil und Wanzlicks Idee von nucleophilen Carbenen fand keine Akzeptanz in der Fachwelt.<sup>[3]</sup> *N*-heterocyclische Carbene wurden als Ylide betrachtet und der Beitrag der Carbenresonanzstruktur galt als vernachlässigbar (Strukturen **Ila,b** in Schema 3.1).<sup>[3g,4]</sup> So führte erst Arduengos Röntgenstrukturanalyse zur Anerkennung der nucleophilen Eigenschaften von NHCs und des maßgeblichen Beitrags der Carbenresonanzstruktur. Dieser zeigt sich unter anderem im kleineren N-C-N-Bindungswinkel und verlängerten C-N-Bindungen im Carben im Vergleich zum Imidazoliumion (siehe Schema 3.1).<sup>[3g,4c,4d,5]</sup> Beides lässt einen erhöhten  $\sigma$ -Bindungscharakter vermuten und belegt damit die Bedeutung der Carbenresonanzstruktur (**Ila** in Schema 3.1).<sup>[3g,4c,4d,5]</sup>

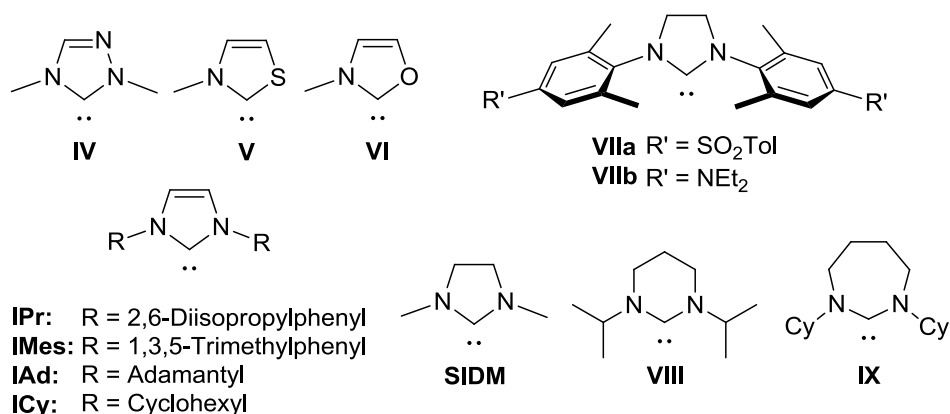

 Schema 3.1: Darstellung des NHC aus dem Imidazoliumsalz.<sup>[3g,4c,4d,5]</sup>

### 3.1.2 Elektronischer Charakter von NHCs

*N*-heterocyclische Carbene besitzen einen elektronischen Singulett-Grundzustand. Ausschlaggebend für die thermodynamische Stabilität ist der negative induktive Effekt der Stickstoffatome sowie die  $\pi$ -Resonanzwechselwirkung der ungepaarten Elektronen der Stickstoffatome mit dem unbesetzten p-Orbital des Carbenkohlenstoffatoms (+M-Effekt).<sup>[6]</sup> Im Vergleich zu konventionellen Carbenen sind NHCs elektronenreiche und nucleophile Verbindungen. Diese Elektronendonorfähigkeit kann durch Messung der CO-Streckschwingung ( $\nu_{\text{CO}}$ ) in  $[\text{Ni}(\text{CO})_3\text{L}]$ -Komplexen bestimmt werden. Die Frequenz dieser Streckschwingung ist umso kleiner, je elektronenschiebender der Ligand L ist. Der Ligand L kann Elektronendichte in das  $\pi^*$ -Orbital der CO-Liganden übertragen und somit zu einer Verkleinerung der Frequenz der CO-Streckschwingung führen.<sup>[4d]</sup> Dieser Wert wird auch als Tolmans elektronischer Parameter (TEP) bezeichnet.<sup>[4d,7]</sup> Neben den Nickelkomplexen kann anhand von Umrechnungsformeln der TEP-Wert auch aus den Frequenzen der CO-Streckschwingung in Iridium- und Rhodiumkomplexen ( $[\text{IrCl}(\text{CO})_2(\text{NHC})]$  bzw.  $[\text{RhCl}(\text{CO})_2(\text{NHC})]$ ) bestimmt werden.<sup>[4d,8]</sup> Des Weiteren sind TEP-Werte auch quantenchemisch berechenbar.<sup>[9]</sup> Beispiele für einige TEP-Werte verschiedener Phosphane und NHCs sind in nachfolgender Tabelle 3.1 dargestellt.

Tabelle 3.1: Vergleich der TEP-Werte verschiedener Phosphane und NHCs. <sup>[4d,7-8,9a,9d,9e,10]</sup>

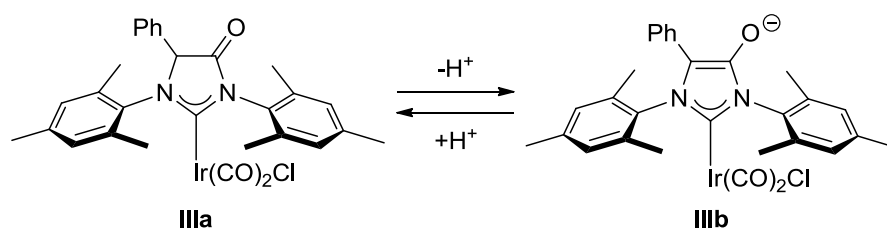
Eintrag	Ligand	TEP	Eintrag	Ligand	TEP
1	<b>PPh<sub>3</sub></b>	2068.9	9	<b>IPr</b>	2051.5
2	<b>IIIa</b>	2058.9	10	<b>IMes</b>	2050.7
3	<b>IV</b>	2065.3	11	<b>ICy</b>	2049.6
4	<b>V</b>	2061.5	12	<b>VIIb</b>	2049.8
5	<b>VI</b>	2060.0	13	<b>IAd</b>	2049.5
6	<b>VIIa</b>	2057.0	14	<b>VIII</b>	2048.3
7	<b>PCy<sub>3</sub></b>	2056.2	15	<b>IIIb</b>	2044.9
8	<b>SIDM</b>	2053.2	16	<b>IX</b>	2044.3

Abbildung 3.1: Strukturen der NHCs der oben angegebenen TEP-Werte <sup>[4d,7-8,9a,9d,9e,10]</sup>

Im Vergleich zu Phosphanen besitzen NHCs meistens kleinere TEP-Werte, sind also elektronenreicher. Unterschiedliche *ortho*-Substituenten am Phenylring des NHCs haben kaum Einfluss auf den Elektronenreichtum, wie beim Vergleich der TEP-Werte von **IMes** und **IPr** deutlich wird (Eintrag 9, 10 in Tabelle 3.1). Hingegen führen unterschiedliche *para*-Substituenten am Phenylring zu deutlich unterschiedlichen TEP-Werten. So ist der sulfonylsubstituierte Ligand (**VIIa**) ähnlich elektronenreich wie **PCy<sub>3</sub>** (Eintrag 6, 7 in Tabelle 3.1) und der NEt<sub>2</sub>-substituierte (**VIIb**) elektronenreicher und vergleichbar mit **IAd** (Eintrag 12, 13 in Tabelle 3.1).<sup>[4d,10d]</sup> Die Änderung des NHC-Heterozyklus von Imidazolen zu Oxazolen (**VI**), Thiazolen (**V**) und Triazolen

(IV) führt zu einer Abnahme des Elektronenreichtums (siehe Eintrag 3-5 in Tabelle 3.1).<sup>[4d,9e]</sup> Ändert man hingegen die Ringgröße von fünf (**SIDM**) über sechs (**VIII**) zu sieben (**IX**), so kann eine Zunahme des Elektronenreichtums beobachtet werden (siehe Eintrag 8, 14 und 16 in Tabelle 3.1).<sup>[4d,9d,10a,10b]</sup>

Besonders interessant in diesem Zusammenhang sind schaltbare NHCs. So können durch elektrochemische Oxidation/Reduktion<sup>[10c,11]</sup> bzw. durch Protonierung<sup>[12]</sup> die elektronischen Eigenschaften der NHCs verändert werden. Zum Beispiel kann in einem von Glorius *et al.* entwickelten System durch Protonierung der Elektronenreichtum verringert werden (siehe Eintrag 2, 15 in Tabelle 3.1 und Schema 3.2).<sup>[12a-c]</sup>



Schema 3.2: Änderung der elektronischen Eigenschaften eines schaltbaren NHCs durch Deprotonierung.<sup>[12a-c]</sup>

### 3.1.3 Sterischer Anspruch von NHCs - Konzept des „buried volume“

NHCs werden oftmals als Alternative zu Phosphanliganden verwendet. Betrachtet man die Form eines Phosphan-Metallkomplexes und die eines NHC-Metallkomplexes, so sind diese deutlich unterschiedlich. Während beim Phosphan-Metallkomplex die Reste der Phosphorsubstituenten vom Metallzentrum weg zeigen, führen die Substituenten an den Stickstoffatomen des NHCs zu einer sterischen Abschirmung des Metallzentrums (siehe Abbildung 3.2).<sup>[4c]</sup>

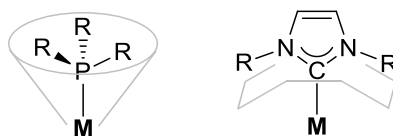


Abbildung 3.2: Unterschiedliche räumliche Abschirmung von Metallen durch Phosphan- und NHC-Liganden.<sup>[4c]</sup>

Ein Konzept zur Beschreibung der sterischen Abschirmung des Metallzentrums durch den NHC-Liganden ist die von Nolan und Cavallo entwickelte Methode des „verdeckten Volumens“ („buried volume“).<sup>[13]</sup>

$$\%V_{bur} = \frac{100 \cdot V_{bur}}{V_{Kugel}}$$

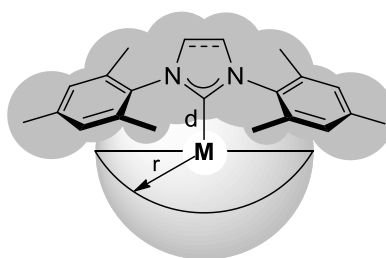


Abbildung 3.3: Formel zur Berechnung des „buried volume“ ( $\%V_{bur}$ ) und graphische Darstellung.<sup>[4d,13]</sup>

Zur Berechnung des „buried volume“ ( $\%V_{bur}$ ) legt man formal eine Kugel mit dem Radius  $r$  um das Metallzentrum. Der prozentuale Anteil des Volumens der Kugel, welcher vom Liganden eingenommen wird, stellt das „buried volume“ ( $\%V_{bur}$ ) dar. Wichtig hierbei ist, dass beim Vergleich verschiedener  $\%V_{bur}$ -Werte jeweils vom gleichen NHC-Metallkomplex ausgegangen wird und dass die zur Berechnung herangezogenen Werte des Kugelradius  $r$  sowie des Abstands  $d$  des Metallzentrums zum NHC die Gleichen sind.<sup>[4d,13]</sup> Am besten eignen sich hierzu lineare Metallkomplexe, da der sterische Einfluss von Zuschauerliganden auf das Metallzentrum hier am geringsten ist.<sup>[4d]</sup> Besonders häufig werden deshalb zum Vergleich verschiedener NHCs die NHC-Goldchloridkomplexe zur Berechnung des „buried volume“ ( $\%V_{bur}$ ) herangezogen. Ein Vergleich einiger aus den  $[\text{NHCAuCl}]$ -Komplexen berechneter  $\%V_{bur}$ -Werte sterisch anspruchsvoller NHCs ist in nachfolgender Abbildung 3.4 dargestellt.<sup>[4d,14]</sup> Der von Bertrand *et al.* entwickelte **CAAC**-Ligand sowie der **7-DIPP**-NHC von Cavell *et al.* weisen dabei die größten Werte auf.

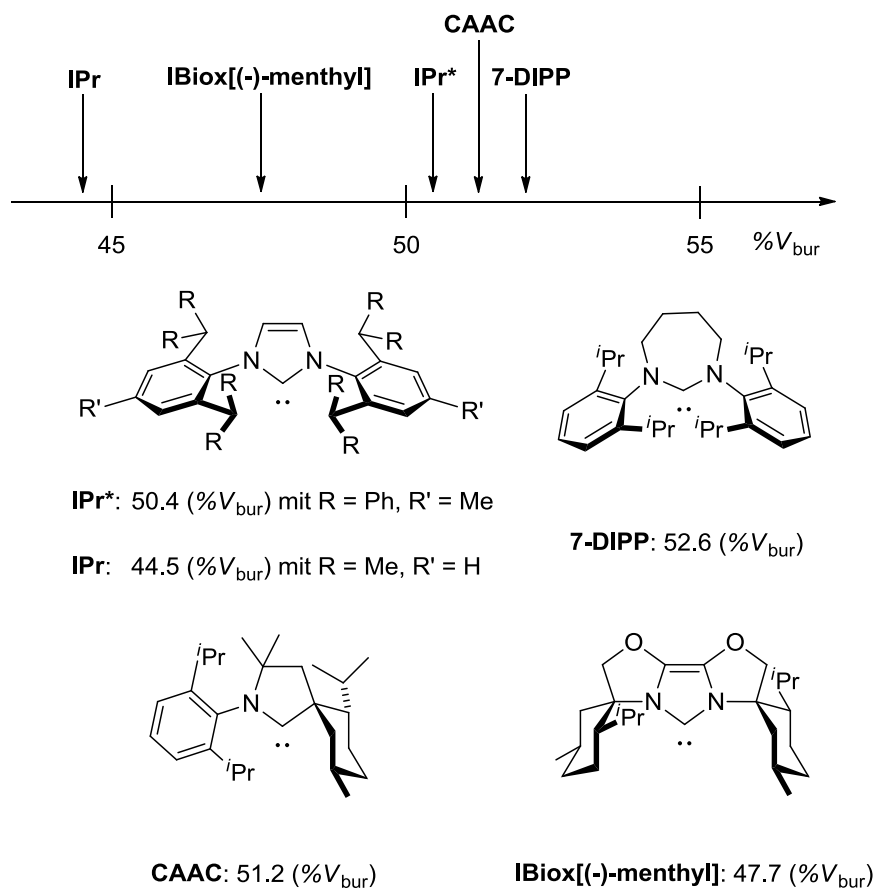
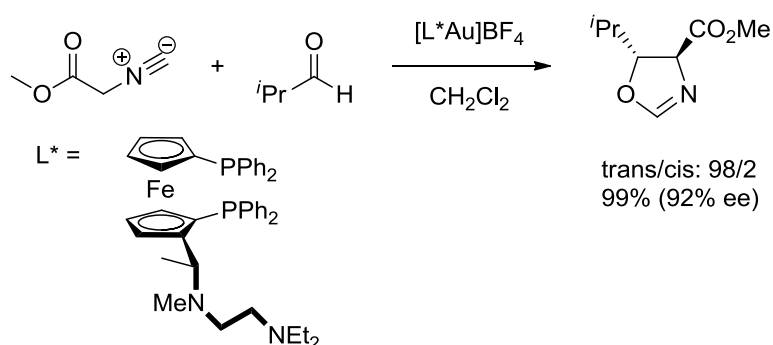


Abbildung 3.4: Vergleich der %V<sub>bur</sub>-Werte sterisch anspruchsvoller NHCs.<sup>[4d,14]</sup>

## 3.2 Goldkatalyse

### 3.2.1 Einleitung

Noch im Jahre 1995 galt Gold als ein katalytisch nicht aktives Metall.<sup>[15]</sup> Die bis dahin bekannten goldkatalysierten Reaktionen wurden als Ausnahmefälle angesehen.<sup>[16]</sup> So konnte de Meijere *et al.* bereits 1976 die Umsetzung von Diademan zu Snouten in einem mit Gold verkleideten Strömungsreaktor bei 100 °C beobachten.<sup>[17]</sup> Auch die goldkatalysierte Oxidation war zum einen bereits aus dem Hüttenwesen bekannt<sup>[18]</sup> und zum anderen durch eine Publikation von Natile *et al.*, welche über eine goldkatalysierte Oxidation von Sulfiden zu Sulfoxiden berichteten.<sup>[16,19]</sup> Selbst die Veröffentlichung der ersten intermolekularen katalytischen asymmetrischen Aldolreaktion von der Gruppe von Hayashi im Jahre 1986 führte zu keinem Durchbruch in der Goldkatalyse. Ihnen gelang die asymmetrische Aldolreaktion eines Aldehydes mit einem Isocyanat in Anwesenheit eines chiralen kationischen Goldkomplexes (siehe Schema 3.3).<sup>[16,20]</sup>



Schema 3.3: Asymmetrische goldkatalysierte Aldolreaktion von Hayashi *et al.*<sup>[20]</sup>

Ein Umdenken setzte augenscheinlich 1998 mit der Arbeit von Teles und seinen Mitarbeitern ein.<sup>[16,21]</sup> Sie konnten besonders effizient Alkohole an Alkine unter Verwendung eines kationischen Phosphingoldkomplexes addieren. Dabei erzielten sie, im Vergleich zu bis dahin bereits bekannten Goldkatalysen, um mehrere Größenordnungen höhere Umsatzraten.<sup>[21]</sup> Möglicherweise waren diese hohen Umsatzraten ausschlaggebend für den Durchbruch in der Goldkatalyse. Seit dieser Zeit kann ein exponentieller Anstieg der Publikationen in diesem Bereich beobachtet werden.<sup>[16]</sup> Es

sind auch bereits zahlreiche Anwendungen im Bereich der Naturstoffsynthese bekannt.<sup>[16,22]</sup>

### 3.2.2 Aktivierung von Goldkomplexen

Zur Darstellung des aktiven Katalysators in goldkatalysierten Reaktionen wird oft der Goldchloridkomplex mit Silbersalzen *in situ* aktiviert, wobei die Salze kationischer Goldkomplexe gebildet werden.<sup>[23]</sup> Die Isolierung von Lösungsmittel-stabilisierten kationischen Goldkomplexen ist bereits mehrfach in der Literatur beschrieben.<sup>[14b,23e,24]</sup> So gelang der Gruppe von Echavarren die Isolierung kationischer Goldphosphinkomplexe, welche zur Stabilisierung Acetonitril koordinieren (siehe Abbildung 3.5). Durch Kristallisation der Acetonitril-stabilisierten Goldkomplexe aus Toluol bzw. Xylol konnten die entsprechenden Toluol- bzw. Xylol-stabilisierten Komplexe erhalten werden (siehe Abbildung 3.5).<sup>[24b]</sup>

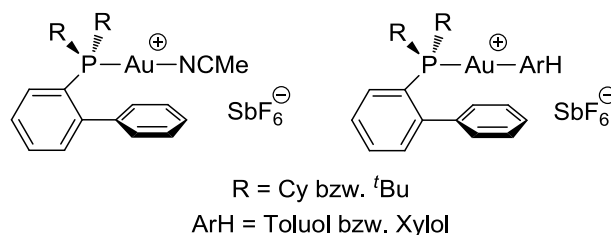
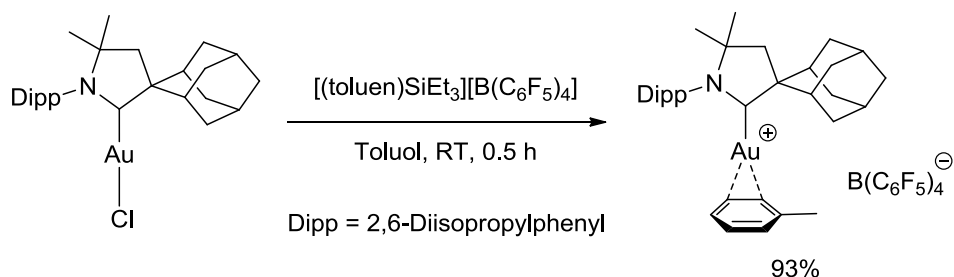


Abbildung 3.5: Von Echavarren *et al.* isolierte Lösungsmittel-stabilisierte kationische Goldkomplexe.<sup>[24b]</sup>

Die Gruppe von Bertrand konnte einen an CAAC (cyclisches Alkyl-Amino-Carben) gebundenen Goldkomplex isolieren, welcher durch die Koordination von Toluol stabilisiert wird.<sup>[14b,24c,24d]</sup> Der Komplex kann durch die Reaktion einer Toluolsuspension des Goldchloridkomplexes mit [(toluen)SiEt<sub>3</sub>][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>] erhalten werden (siehe Schema 3.4).<sup>[24c]</sup>

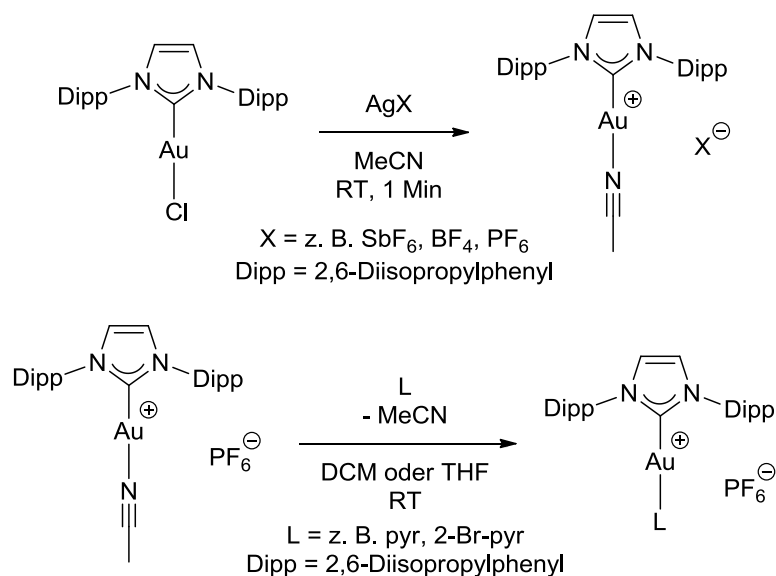




Schema 3.4: Von Bertrand *et al.* isolierter Toluol-stablisierter Goldkomplex  $[(\text{CAAC})\text{Au}(\eta^2\text{-toluen})][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ .<sup>[24c]</sup>

Der Austausch des koordinierenden Toluolmoleküls ist möglich. So konnte gezeigt werden, dass Toluol sowohl gegen ein Molekül Ammoniak als auch gegen ein  $\eta^2$ -koordinierendes Molekül Phenylacetylen ersetzt werden kann.<sup>[24c,24d]</sup>

Weitere kationische NHC-Goldkomplexe konnten von der Gruppe von Nolan isoliert werden. Ihm gelang unter anderem die Synthese von Acetonitril- und Pyridin-stabilisierten kationischen IPr-Goldkomplexen (siehe Schema 3.5).<sup>[23e,24a]</sup> Die Synthese der Acetonitril-stabilisierten Komplexe erfolgt direkt durch die Reaktion des entsprechenden Goldchloridkomplexes mit Silbersalzen in Acetonitril (siehe Schema 3.5 oben). Um zu den Pyridin-stabilisierten Komplexen zu gelangen wird der erhaltene Acetonitril-stabilisierte Komplex mit Pyridin in Dichlormethan oder Tetrahydrofuran umgesetzt, so dass ein Austausch des Acetonitrilmoleküls gegen ein Pyridinmolekül erfolgt (siehe Schema 3.5 unten).<sup>[23e]</sup>

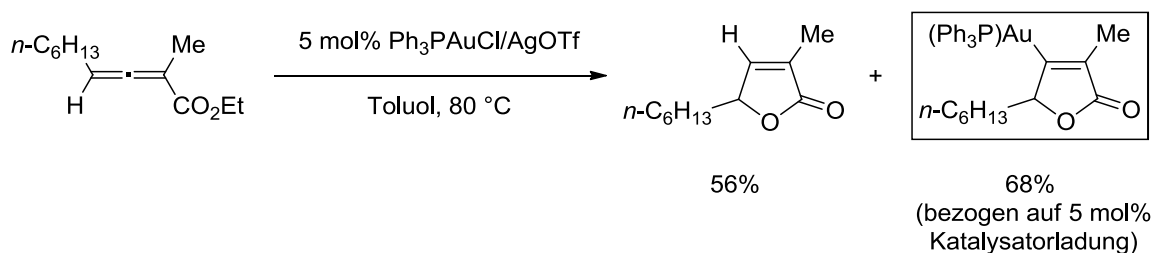


Schema 3.5: Von Nolan *et al.* isolierte Acetonitril-stabilisierte kationische Goldkomplexe von IPr und deren Umsetzung zu Pyridin-stabilisierten Komplexen.<sup>[23e]</sup>

Bisher nicht gelungen ist die Isolierung von nicht stabilisierten kationischen Goldkomplexen. Erste Untersuchungen hierzu wurden von Baker *et al.* und Gagosz *et al.* unternommen.<sup>[25]</sup> Beim Versuch  $\text{t}^t\text{BuAuBF}_4$  (Baker)<sup>[25a]</sup> bzw.  $\text{PPh}_3\text{AuPF}_6$  (Gagosz)<sup>[25b]</sup> zu isolieren, beobachten beide nur eine schnelle Zersetzung der Komplexe zu kolloidalem Gold. Dieselbe Beobachtung machte auch die Gruppe von Nolan *et al.* bei der Umsetzung von  $\text{IPrAuCl}$  mit Silbersalzen in Dichlormethan bzw. Chloroform.<sup>[23e]</sup>

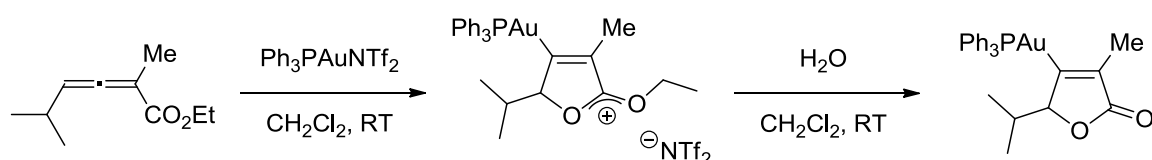
### 3.2.3 Intermediate in der Goldkatalyse

Zur Mechanismusaufklärung ist es nötig, Intermediate im Ablauf einer Reaktion zu isolieren und charakterisieren, was im Bereich der Goldkatalyse bereits gelungen ist. Von Interesse sind dabei unter anderem Intermediate, welche eine Goldverbindung darstellen.<sup>[26]</sup> Im Jahre 2008 gelang es der Gruppe von Hammond ein Vinyl-Gold-Intermediat zu isolieren und zu charakterisieren. Bei der Untersuchung der Reaktivität von Allenen in der goldkatalysierten Cyclisierung konnte neben dem gewünschten  $\gamma$ -Lacton auch ein Vinyl-Gold-Komplex erhalten werden (siehe Schema 3.6).<sup>[26-27]</sup>



Schema 3.6: Darstellung des ersten Vinyl-Gold-Komplexes durch Hammond *et al.*<sup>[27]</sup>

Dieser Vinyl-Gold-Komplex sowie weitere konnten auch durch die direkte Reaktion des jeweiligen Allenolates mit dem *in situ* gebildeten Goldkatalysator dargestellt werden. Die Charakterisierung dieser Komplexe gelang NMR-spektroskopisch und in einem Falle sogar mit Hilfe einer Kristallstruktur. Belege, dass dieser Vinyl-Gold-Komplex tatsächlich ein Intermediat in goldkatalysierten Cyclisierungsreaktionen ist, lieferten zwei Kontrollreaktionen: So gelang der Austausch des Phosphangoldsubstituenten im Lactonring gegen ein Proton und gegen Iod. Die Bildung dieser Vinyl-Gold-Komplexe verläuft über ein Di(alkoxy)carbenium-Intermediat, welches bereits *in situ* mittels  $^1\text{H}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie durch Hammond *et al.* charakterisiert werden konnten.<sup>[27]</sup> Im Jahre 2011 gelang Hashmi *et al.* dann auch die Isolierung dieser Di(alkoxy)carbenium-Intermediate und ihre Charakterisierung durch NMR- und Massenspektroskopie (siehe Schema 3.7).<sup>[28]</sup>



Schema 3.7: Isolierung eines Di(alkoxy)carbenium-Intermediats durch Hashmi *et al.* und dessen Umsetzung zur Vinyl-Gold-Verbindung.<sup>[28]</sup>

Seit der Entdeckung von Hammond *et al.* folgten weitere Veröffentlichungen zur Isolierung und Charakterisierung von Vinyl-Gold-Intermediaten in goldkatalysierten Reaktionen.<sup>[29]</sup> So gelang der Gruppe von Gagné ebenfalls ausgehend von einem Allensubstrat die Isolierung von zwei verschiedenen Vinyl-Gold-Spezies. Sie wiesen neben der monometallierten Vinyl-Gold-Verbindung (siehe Abbildung 3.6 links) auch die dimetallierte Spezies nach (siehe Abbildung 3.6 rechts).<sup>[29a]</sup>

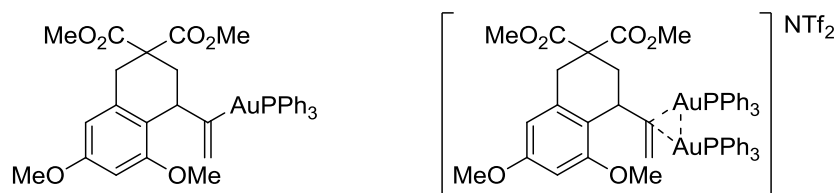
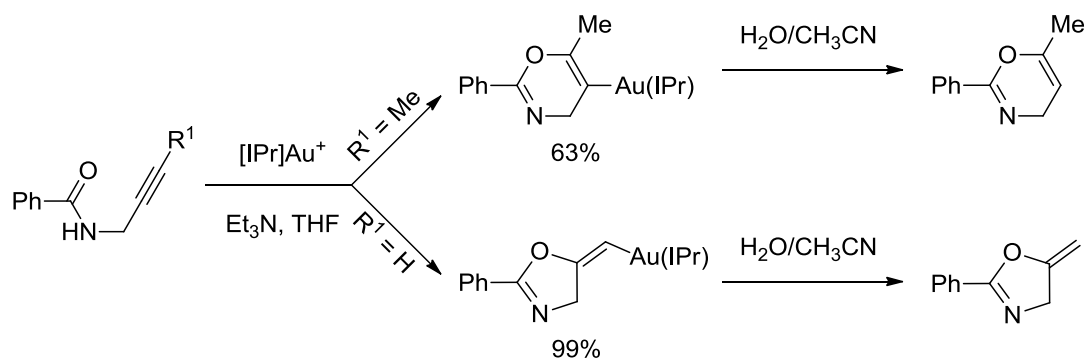


Abbildung 3.6: Von Gagné *et al.* isolierte Vinylgoldverbindungen.<sup>[29a]</sup>

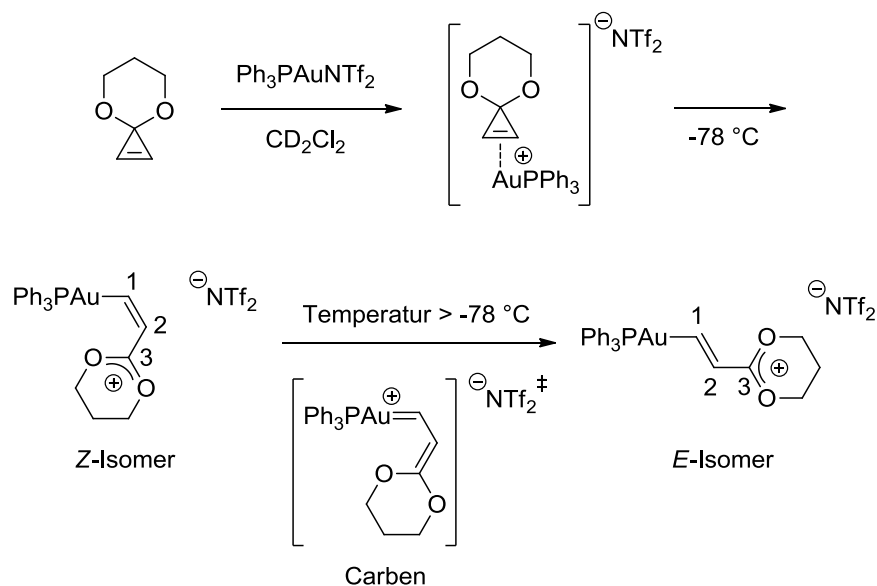
2009 konnte die Gruppe von Hashmi die Synthese von Vinyl-Gold-Komplexen auf NHC-Goldkomplexe sowie auf die Verwendung von Alkinen als Substrate erweitern.<sup>[26,29b]</sup> Ausgangspunkt waren die bereits bekannte *5-exo-dig*-Cyclisierung von *N*-Propargylcarboxamiden<sup>[30]</sup> und die *5-endo-dig*-Cyclisierung von *N*-Alkinyl-carbamat<sup>[31]</sup>. Bei der Umsetzung von *N*-Propargylcarboxamiden mit verschiedenen Goldkomplexen konnte nur im Falle terminaler Alkine eine vollständige Reaktion zum gewünschten *5-exo-dig*-Cyclisierungsprodukt beobachtet werden.<sup>[30]</sup> Interne Alkine wurden dagegen nicht effizient zum *6-endo-dig*-Cyclisierungsprodukt umgesetzt und waren von der Bildung anderer Verbindungen begleitet. Eine genauere Analyse der Reaktionsbedingungen konnte schließlich zur Isolierung und Charakterisierung dieser Verbindungen führen und die Bildung von Vinyl-Gold-Komplexen belegen. Setzt man das Propargylamid mit dem *in situ* aktivierten kationische IPr-Gold-System in Tetrahydrofuran in Anwesenheit der Base Triethylamin um, so wird die Protodesaurierung unterbunden und der Vinyl-Gold-Komplex kann isoliert werden (siehe Schema 3.8).<sup>[29b]</sup>



Schema 3.8: Von Hashmi *et al.* entwickelte Synthese von Vinyl-Gold-Komplexen mit Propargylamiden.<sup>[29b]</sup>

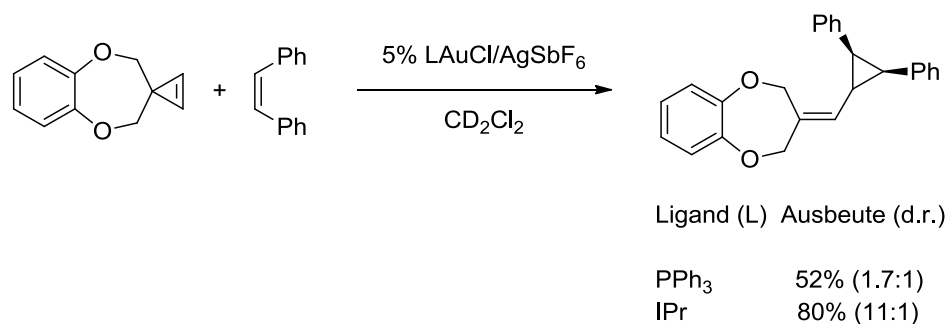
Erst in wässriger Acetonitrillösung wird das Vinyl-Gold-Intermediat protodesauriert und liefert das entsprechende Cyclisierungsprodukt (siehe Schema 3.8).<sup>[29b]</sup> Weitere Untersuchungen auf diesem Gebiet führten zur Isolierung von Vinyl-Gold-Intermediaten in der *5-endo-dig*-Cyclisierung von *ortho*-Alkynylphenol und -anilin.<sup>[29c]</sup> Des Weiteren kann durch Verwendung des IPr-Goldhydroxidkomplexes bereits ohne Base ein Vinyl-Gold-Intermediat mit internen N-Alkynylcarbamaten erhalten werden, welches allerdings selektiv aus einer *5-exo-dig*-Cyclisierung resultiert. Durch Wechsel des Goldkomplexes kann also selektiv entweder das Vinyl-Gold-Intermediat der *6-endo-dig*-Cyclisierung (im Falle von [IPrAuCl/AgOTf]) bzw. der *5-exo-dig*-Cyclisierung (bei Verwendung von [IPrAuOH]) erhalten werden.<sup>[29d]</sup>

In den Mechanismen goldkatalysierter Reaktionen wird immer wieder diskutiert, ob ein Intermediat dieser Reaktionen ein Goldcarben oder eher ein stabilisiertes Carbokation ist.<sup>[32]</sup> Eine diesem Intermediat ähnliche Verbindung sind Goldcarbenoide,<sup>[26]</sup> welche bereits durch die Gruppe von Fürstner hergestellt und NMR-spektroskopisch untersucht werden konnten.<sup>[33]</sup> Sie setzten den  $\text{Ph}_3\text{PAuNTf}_2$ -Komplex mit einem Cyclopropenonketal in Dichlormethan um (siehe Schema 3.9). Dabei konnten sie die Bildung eines Goldcarbenoids im NMR beobachten.<sup>[33]</sup>



Schema 3.9: Von Fürstner *et al.* beobachtete Bildung eines Goldcarbenoids.<sup>[33]</sup>

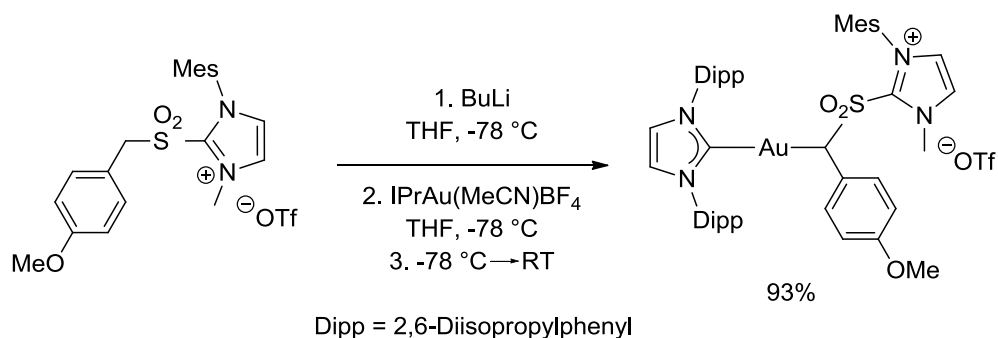
Belege für die Struktur des Carbenoids und nicht des Carbens lieferten die O-CH<sub>2</sub>-Gruppen, welche im NMR nur ein Signal zeigten. Ursache hierfür ist die selbst bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  schnelle Rotation um die C2-C3-Bindung, welche im Falle des Carbenintermediats nicht möglich wäre (siehe Schema 3.9).<sup>[33-34]</sup> Auch die chemische Verschiebung des C3-Signals liegt im erwarteten Bereich eines durch zwei Sauerstoffatome stabilisierten Kations.<sup>[33,35]</sup> Einen weiteren Hinweis lieferte die Isomerisierung des Z-Isomers zum E-Isomer bei Erhöhung der Temperatur. Die Doppelbindung befindet sich also eher zwischen C1 und C2 als zwischen C2 und C3.<sup>[33]</sup> Die Fähigkeit solcher Goldcarbenoide typische goldkatalysierte Reaktionen einzugehen wurde von Toste *et al.* gezeigt.<sup>[26,36]</sup> So konnte die Cyclopropanierung im Falle des von Fürstner verwendeten Cyclopropens zwar nicht beobachtet werden, allerdings gelang die Reaktion mit einem weniger stark Donor-substituierten Cyclopropen (siehe Schema 3.10).<sup>[36]</sup>



Schema 3.10: Von Toste *et al.* durchgeführte Cyclopropanierung.<sup>[36]</sup>

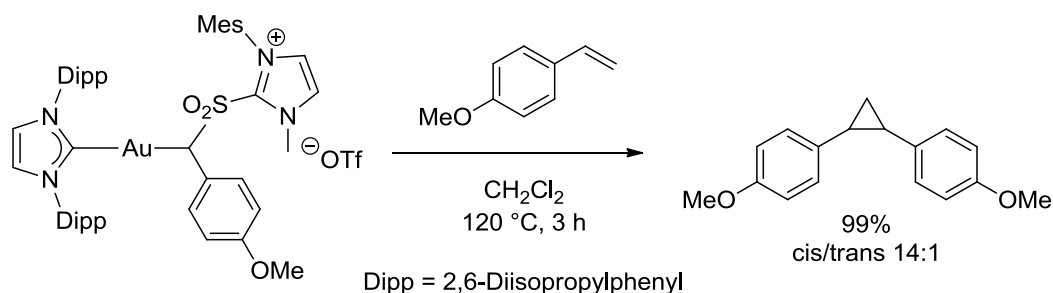
Aufgrund dieser und weiterer experimenteller Ergebnissen sowie aufgrund quantenchemischer Rechnungen, konnte ein Bindungsmodell für Goldcarben-Komplexe entworfen werden. Die Darstellung eines Goldcarbens mit einer Gold-Kohlenstoff-Doppelbindung weist nur auf das Vorhandensein von  $\sigma$ - und  $\pi$ -Komponenten an der Bindung hin und darf nicht als Indiz für eine Bindungsordnung von zwei verstanden werden. Vielmehr geht man von einem Kontinuum zwischen goldstabilisierten Carbenen und goldkoordinierten Carbokationen aus. Die Lage der jeweiligen Goldspezies innerhalb dieses Kontinuums wird dabei vor allem von den Liganden am Goldzentrum sowie von den Substituenten am Carbenkohlenstoffatom beeinflusst.<sup>[36]</sup>

Anfang diesen Jahres gelang es der Gruppe von Chen *et al.* einen Goldcarbenvorstufenkomplex zu entwickeln und diesen in einer Cyclopropanierungsreaktion mit *p*-Methoxystyrol umzusetzen. Die Synthese des Vorstufenkomplexes erfolgte durch die Umsetzung des kationischen Goldkomplexes  $\text{IPrAu}(\text{MeCN})\text{BF}_4$  mit einem *in situ* deprotonierten Imidazoliumsulfonsalz (siehe Schema 3.11).<sup>[37]</sup>



Schema 3.11: Von Chen *et al.* entwickelte Synthese eines Goldcarbenvorstufenkomplexes.<sup>[37]</sup>

Hinweise auf die Erzeugung des gewünschten Goldcarbens in Lösung lieferte die Bildung des Cyclopropanierungsproduktes bei der Reaktion des Goldcarbenvorstufenkomplexes mit einem Überschuss an *p*-Methoxystyrol (siehe Schema 3.12).<sup>[37]</sup>



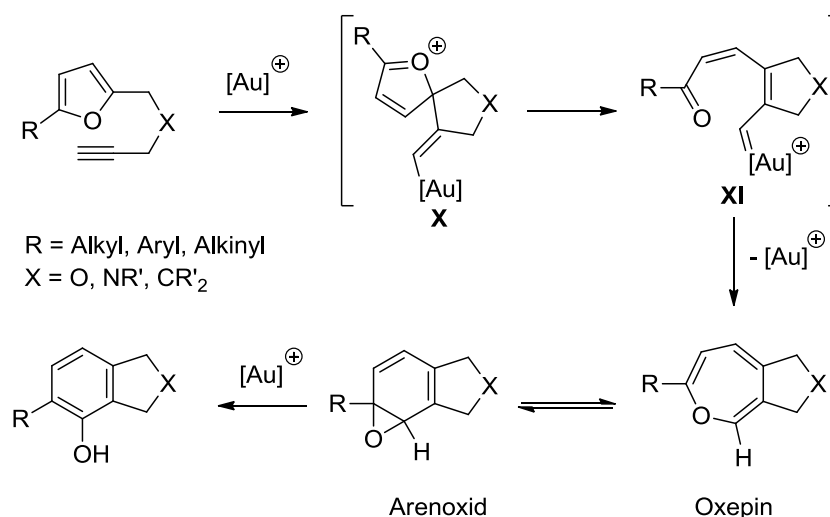
Schema 3.12: Von Chen *et al.* durchgeführte Umsetzung des Goldcarbenvorstufenkomplexes mit *p*-Methoxystyrol zum Cyclopropanierungsprodukt.<sup>[37]</sup>

Neben der stöchiometrischen Umsetzung der Verbindungen konnte auch die Eignung des Vorstufenkomplexes als Katalysator für die Umsetzung des Imidazoliumsulfonsalzes mit *p*-Methoxystyrol zum Cyclopropanierungsprodukt gezeigt werden.<sup>[37]</sup>

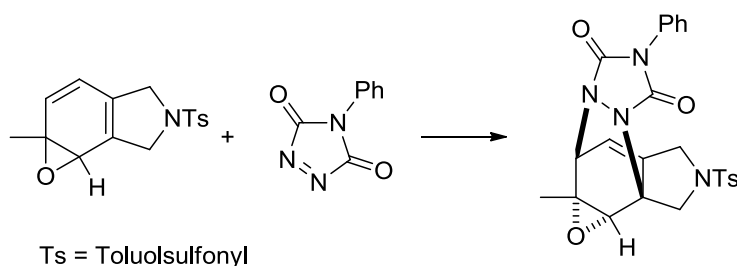
### 3.2.4 Hashmi-Phenolsynthese

Bereits im Jahre 2000 veröffentlichte Hashmi *et al.* die goldkatalysierte Synthese von Phenolen. Ausgehend von 2,5-disubstituierten Furanen, wobei ein Substituent ein  $\gamma$ -Alkin ist, gelang die Darstellung des Phenols in Acetonitril bei Raumtemperatur mit 2 mol% Gold(III)chlorid als Katalysator.<sup>[38]</sup> Der Mechanismus dieser Reaktion wurde seitdem eingehend untersucht. Unter Berücksichtigung dieser Ergebnisse kann man von folgendem Mechanismus ausgehen (siehe Schema 3.13).<sup>[39]</sup>



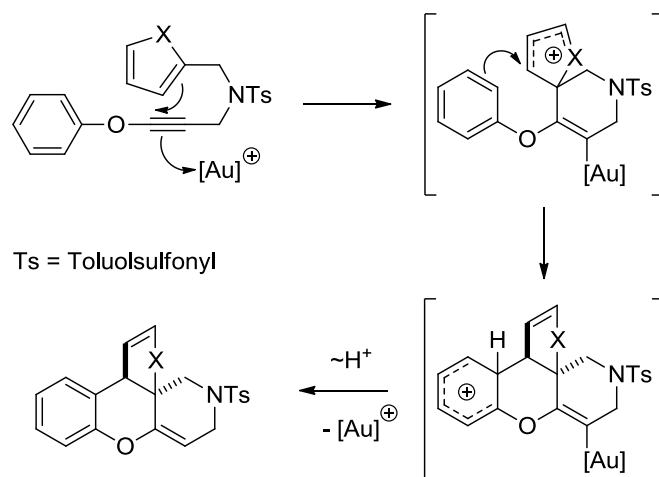

 Schema 3.13: Vorgeschlagener Mechanismus der Hashmi-Phenolsynthese.<sup>[39]</sup>

Ausgehend vom Furan erfolgt zunächst die Bildung einer Spiroverbindung **X** gefolgt von der Öffnung zum Vinylcarbenoid **XI**. Nach dem nucleophilen Angriff des Carbonylsauerstoffatoms in Verbindung **XI** und Eliminierung des Goldkatalysators bildet sich das Oxepin. Dieses steht in einem tautomeren Gleichgewicht mit dem Arenoxid, welches schließlich durch Ringöffnung und anschließender Aromatisierung zum Phenol führt. Bisher ist es gelungen sowohl das Oxepin<sup>[39b,39c]</sup> als auch das Arenoxid<sup>[39a]</sup> mit Hilfe von In-situ-NMR-Spektroskopie zu charakterisieren. Aufgrund der Eigenschaften von Arenoxiden, als 1,3-Dien in Diels-Alder-Reaktionen zu fungieren,<sup>[40]</sup> konnte die Struktur des Arenoxids in der Hashmi-Phenolsynthese ebenfalls als ein solches Diels-Alder Addukt abgefangen werden (siehe Schema 3.14).<sup>[39a]</sup>


 Schema 3.14: Mit Hilfe einer Diels-Alder Reaktion abgefangenes Arenoxid der Hashmi-Phenolsynthese.<sup>[39a]</sup>

Durch Veränderung der Substituenten am Furanring bzw. durch Substitution des terminalen Alkyls ergeben sich neue Syntheserouten.<sup>[41]</sup> So kann man durch Substi-

tution des Alkin-Protons gegen ein Aryloxygruppe zu tetracyclischen Systemen gelangen (siehe Schema 3.15). Die Substitution des Alkinprotons führt zur Änderung der Polarität des Alkins, so dass der nucleophile Angriff am anderen Ende des Alkins erfolgt und es an Stelle der *5-exo-dig*-Cyclisierung, zu einer *6-endo-dig*-Cyclisierung kommt. In einer darauffolgenden elektrophilen aromatischen Substitution erfolgt der Ringschluss zum tetracyclischen System und nach der Rearomatisierung und Protondesaurierung erhält man das gewünschte Produkt (siehe Schema 3.15).<sup>[41-42]</sup>



Schema 3.15: Mechanismusvorschlag zu einer von Hashmi *et al.* entwickelten Synthese tetracyclischer Systeme.<sup>[42]</sup>

Auf diese Weise konnten verschiedene Substrate umgesetzt werden. So kann der Furanring auch durch ein Thiophen oder *N*-Tosylpyrrol ersetzt werden (siehe Abbildung 3.7). Befindet sich in Propargylposition ein Chiralitätszentrum, dann findet eine 1,4-Induktion statt (siehe Abbildung 3.7). Einige Produkte sind in nachfolgender Abbildung 3.7 dargestellt.<sup>[42]</sup>

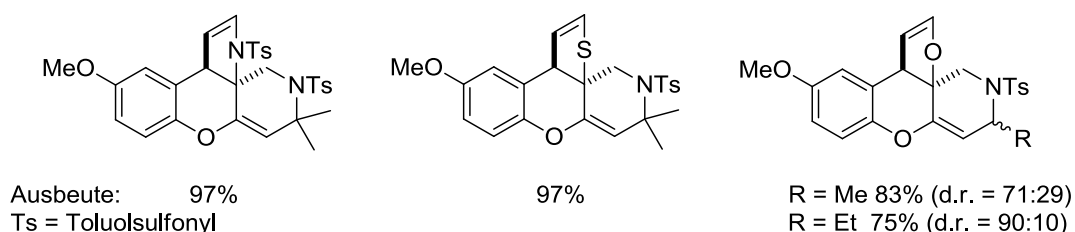


Abbildung 3.7: Einige Produkte der Synthese tetracyclischer Systeme.<sup>[42]</sup>

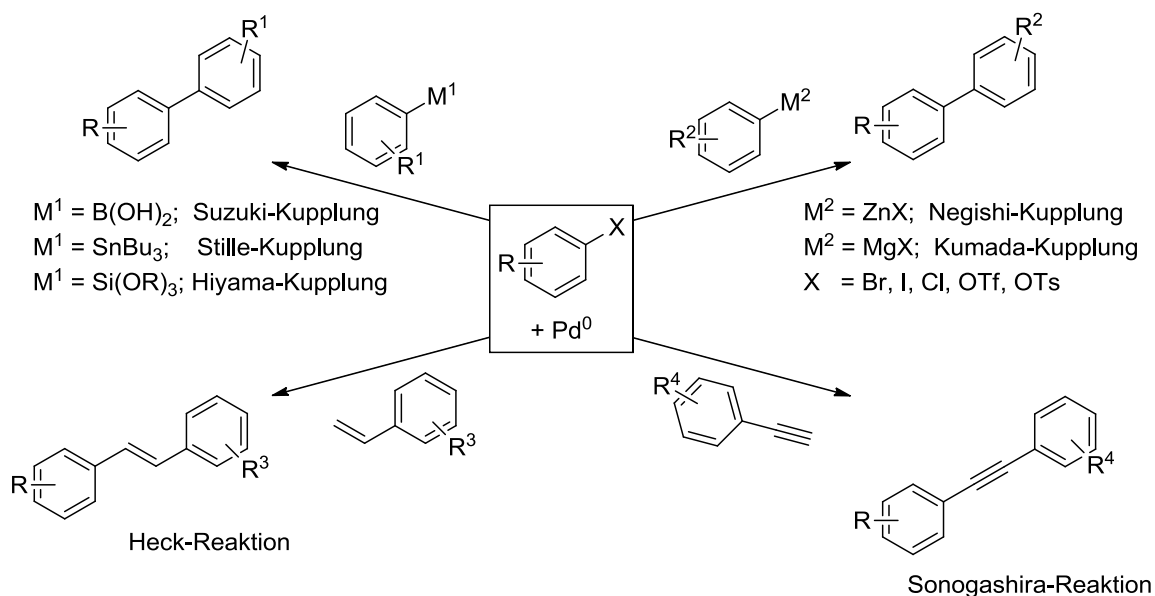
### 3.3 Palladiumkatalyse

#### 3.3.1 Einleitung

Im Jahr 2010 erhielten Richard F. Heck, Ei-Ichi Negishi und Akira Suzuki den Nobelpreis für Chemie „für palladiumkatalysierte Kreuzkupplungen in der organischen Synthese“.<sup>[43]</sup> Die Verleihung dieses Preises belegt den enormen Nutzen, den die palladiumkatalysierten Kreuzkupplungen der organischen Synthese gebracht hat. Es können neben Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen auch Kohlenstoff-Stickstoff-, Kohlenstoff-Sauerstoff- und Kohlenstoff-Schwefel-Bindungen geknüpft werden. Außerdem werden in palladiumkatalysierten Kreuzkupplungen eine Vielzahl an funktionellen Gruppen toleriert, was ihre Anwendung in Synthesen komplexerer Moleküle erlaubt. Vor der Entdeckung der Kreuzkupplungsreaktionen konnten Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen nur durch die stöchiometrische Umsetzung von Nucleophilen mit Elektrophilen, wie zum Beispiel in der Grignardreaktion, erhalten werden.<sup>[44]</sup>

Mit die ersten Arbeiten auf dem Gebiet der Kreuzkupplungsreaktionen wurden von Richard Heck in den 1960er Jahren durchgeführt.<sup>[45]</sup> So verwendete er bereits Palladium als Katalysator für die Darstellung von Styrol aus Ethen und Diphenylquecksilber.<sup>[45a]</sup> 1972 veröffentlichte Heck die heute als „Heckreaktion“ bekannte Synthese von *trans*-Stilben aus Styrol, einem Alken und Iodbenzol unter Verwendung von Palladiumacetat als Katalysator.<sup>[46]</sup> Die gleiche Reaktion gelang bereits ein Jahr zuvor Tsumoto Mizoroki mit Palladiumchlorid als Katalysator. Allerdings war die Verwendung eines Autoklaven nötig, da die Reaktion in Methanol bei 120 °C durchgeführt wurde.<sup>[47]</sup> Heck konnte diese Reaktion dahingehend verbessern, dass er zum einen lösungsmittelfrei und zum anderen druckfrei arbeitete. Er erhitzte die Reaktionsmischung lediglich mit Hilfe eines Dampfbads.<sup>[46]</sup> Die folgenden Jahre waren gekennzeichnet von der Veröffentlichung zahlreicher neuer palladiumkatalysierter Kreuzkupplungen. Aufbauend auf Arbeiten von Cassar<sup>[48]</sup> und Heck<sup>[49]</sup> konnte die Gruppe von Sonogashira 1975 die palladiumkatalysierte Kupplung von Alkinen mit Aryl- oder Vinylhalogeniden durch Zugabe von Kupfer(I)salzen als Cokatalysator beschleunigen.<sup>[50]</sup> Nur zwei Jahre später konnte die Gruppe von Negishi über den Einsatz von Organozinkverbindungen als nucleophile Komponenten in palladium-

katalysierten Kreuzkupplungsreaktionen berichten.<sup>[51]</sup> Darauf folgten die Veröffentlichungen von Stille 1978 über den Einsatz von Organozinnverbindungen<sup>[52]</sup>, von Suzuki und Miyaura 1979 über die Verwendung von Organoborverbindungen<sup>[53]</sup> und von Hiyama 1988 über die palladiumkatalysierte Kreuzkupplung von Arylsilanverbindungen.<sup>[50,54]</sup>

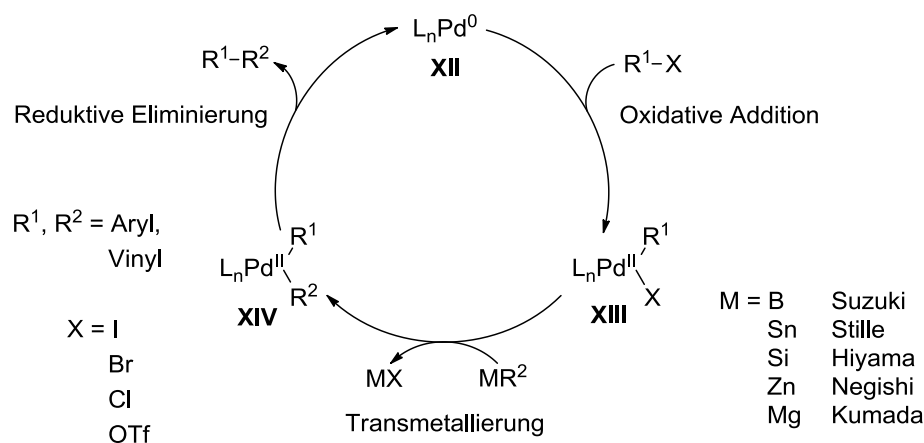


Schema 3.16: Übersicht über eine Reihe palladiumkatalysierter Kreuzkupplungen<sup>[54c]</sup>

Neben Palladium konnte auch Nickel als Katalysator in Kreuzkupplungsreaktionen eingesetzt werden. Beispiele hierzu wurden bereits 1972 von Tamao und Kumada<sup>[55]</sup> und Corriu<sup>[56]</sup> veröffentlicht. Nachteil der Nickelkatalysatoren, im Vergleich zu den Palladiumverbindungen, sind ihre geringeren TON-Werte und die geringere stereo- und regiochemische Retention. Des Weiteren können Nickelverbindungen neben den Zwei-Elektronen-Redoxprozessen auch Ein-Elektron-Redoxprozesse eingehen, was zu unerwünschten Reaktionen führen kann. Palladium zeichnet sich auch durch seine Fähigkeit aus, leicht, selektiv und oft reversibel oxidative Additionen, Transmetallierungen und reduktive Eliminierungen einzugehen. Reduktive Eliminierungen in analogen Platinkomplexe verlaufen dagegen im Allgemeinen zu langsam, so dass ihre synthetische Anwendung nicht von Interesse ist.<sup>[44a,57]</sup>

Der allgemeine Mechanismus von Kreuzkupplungsreaktionen besteht aus drei Schritten. Zunächst erfolgt die oxidative Addition des Arylhalogenids an das Pd(0)-Zentrum, wobei die Pd(0)-Spezies zu einer Pd(II)-Spezies oxidiert wird (siehe **XII** in

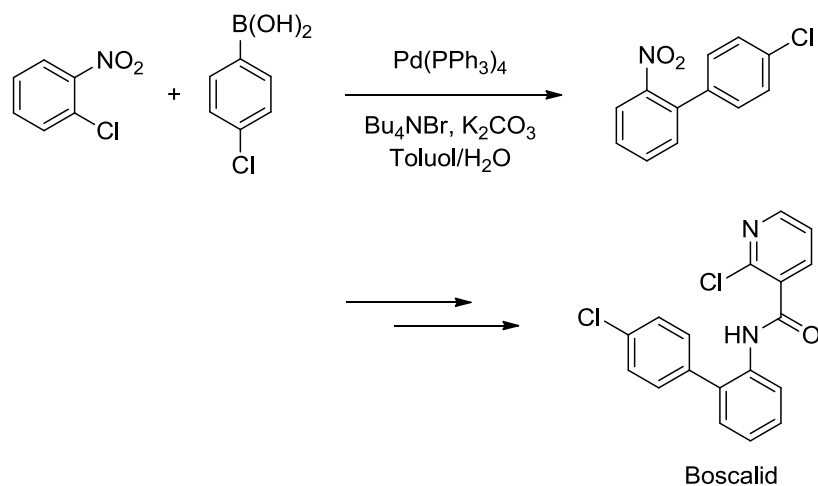
Schema 3.17). Die anschließende Transmetallierung des organischen Restes der metallorganischen Verbindung auf das Palladiumzentrum (siehe **XIII** in Schema 3.17) wird gefolgt von der reduktiven Eliminierung des Kupplungsprodukts unter Regeneration der aktiven Pd(0)-Spezies (siehe **XIV** in Schema 3.17).<sup>[44]</sup>



Schema 3.17: Allgemeiner Reaktionsmechanismus der palladiumkatalysierten Kreuzkupplungsreaktionen.<sup>[44]</sup>

Bis Anfang dieses Jahrhunderts fanden Arylchloride nur in Ausnahmefällen Anwendung in palladiumkatalysierten Kreuzkupplungen. Ursache dafür ist ihre, im Vergleich zu Aryliodiden und -bromiden, geringere Reaktivität, welche auf die Stärke der C-Cl-Bindung zurückgeführt wird. So nimmt die Bindungsdissoziationsenergie von Phenyljodid mit 65 kcal/mol, über Phenylbromid mit 81 kcal/mol bis zu Phenylchlorid mit 96 kcal/mol zu. Diese starke C-Cl-Bindung erschwert folglich die oxidative Addition an die aktive Pd(0)-Spezies. Die Nutzung von Arylchloriden wäre aber aufgrund ihrer größeren Vielfalt und ihres günstigeren Preises von Vorteil. Die Verwendung voluminöser, elektronenreicher Phosphane und Carbene als Liganden konnte zu einer breiteren Anwendung von Arylchloriden in palladiumkatalysierten Kreuzkupplungen führen.<sup>[44b,58]</sup>

Die Vielfältigkeit palladiumkatalysierter Kreuzkupplungen hat diese auch zu einem wichtigen Werkzeug in der Synthese von pharmazeutischen und agrochemischen Produkten gemacht.<sup>[50,57,59]</sup> Zum Beispiel erfolgt die Synthese des Fungizids Boscalid, dessen Produktionsmenge bei über 1000 t pro Jahr liegt, über eine Suzuki-Miyaura-Kupplung von 2-Nitrochlorbenzol mit 4-Chlorphenylboronsäure (siehe Schema 3.18).<sup>[57,60]</sup>



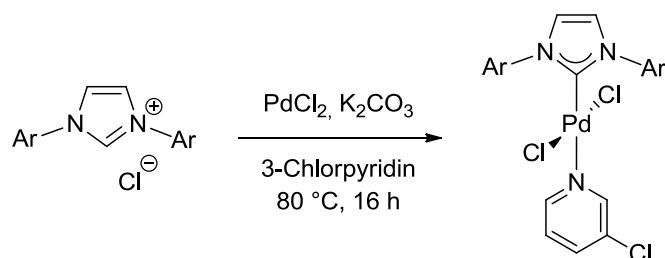
Schema 3.18: Suzuki-Miyaura-Kupplung bei der Synthese des Fungizids Boscalid.<sup>[57,60]</sup>

### 3.3.2 Pd-PEPPSI-Komplexe

In palladiumkatalysierten Kreuzkupplungsreaktionen können neben Phosphanen auch NHC als Liganden verwendet werden.<sup>[61]</sup> NHC-Palladiumkomplexe sind im Vergleich zu den entsprechenden Phosphankomplexen stabiler. Die Dissoziation des NHC-Liganden vom Palladium kann in der Regel vernachlässigt werden. Dies liegt zum einen an den stärkeren  $\sigma$ -Donor- und den schwächeren  $\pi$ -Akzeptoreigenschaften des NHCs, und zum anderen an der Instabilität des, nach der Dissoziation vom Metallzentrum, vorliegenden freien Carbens. Die erhöhte Stabilität dieser Komplexe bewirkt somit einen konstanten Ablauf des Katalysezyklus.<sup>[62]</sup> In Alkyl-Alkyl-Kreuzkupplungen können NHC-Palladium-Komplexe zu einer Verringerung der  $\beta$ -Hydrideliminierung führen, denn die agostischen Palladium-Wasserstoff-Wechselwirkungen werden aufgrund der erhöhten Elektronendichte am Palladiumzentrum und dem sterischen Anspruch des NHC-Liganden ungünstiger.<sup>[63]</sup>

Die katalytisch aktive Pd(0)-Spezies wurde zunächst *in situ* aus dem entsprechenden NHC sowie Pd<sub>2</sub>dba<sub>3</sub> hergestellt.<sup>[64]</sup> Die Nachteile dieser Pd(0)-Spezies sind zum einen ihre Empfindlichkeit gegenüber Luft und Feuchtigkeit. Zum anderen schränkt die Reaktivität des freien Carbens die Wahl des Lösungsmittels stark ein. Ein weiterer Nachteil ist, dass die genaue Menge und die genaue Struktur des aktiven Katalysators nicht bekannt sind, und damit die Reproduktion von Ergebnissen schwierig ist.<sup>[65]</sup> Man ging daher dazu über, eine definierte Pd(II)-Spezies herzu-

stellen, die im Anschluss noch *in situ* aktiviert werden muss.<sup>[66]</sup> Die großen Vorteile solcher Pd(II)-NHC-Komplexe sind ihre einfache Synthese, ihre Unempfindlichkeit gegenüber Luft und Feuchtigkeit und das leichte Einbringen einer definierten Menge an Katalysator in eine Reaktion. Um die aktive Palladium(0)-Spezies zu erhalten ist dann allerdings ein zusätzlicher Aktivierungsschritt nötig. Neben der Reduktion des Palladiums müssen weitere am Metall koordinierende Liganden abgespalten werden. Bei der Entwicklung der Palladium-PEPPSI (**p**yridine-**e**nanced **p**recatalyst **p**reparation, **s**tabilization and **i**nitiation)-Komplexe griff man deshalb auf die Erfahrungen von Grubbs *et al.* aus der Olefinmetathese zurück. Dieser stellte fest, dass Pyridinliganden bei Ruthenium-NHC-Komplexen deutlich schneller abdissoziieren und damit bessere Initiationsraten aufweisen als Phosphanliganden.<sup>[63,67]</sup> Pyridine als Opferliganden zeichnen sich besonders durch eine labile Bindung an das Palladium sowie eine geringe Rebindungstendenz aus.<sup>[63,65]</sup> Auf Grundlage dessen wurden zahlreiche Palladium-PEPPSI-Komplexe entwickelt. Sie lassen sich einfach aus dem Azoliumsalz und Palladiumchlorid erhalten (siehe Schema 3.19).<sup>[63,65,68]</sup>



Schema 3.19: Allgemeine Synthese der Palladium-PEPPSI-Komplexe.<sup>[68]</sup>

PEPPSI-Komplexe können als Katalysatoren in allen bekannten Kreuzkupplungsreaktionen, wie der Negishi-<sup>[69]</sup>, Suzuki-Miyaura-<sup>[68,70]</sup>, Stille-Migita-<sup>[71]</sup>, Kumada-Tamao-Corriu-<sup>[72]</sup> oder Sonogashira-Kreuzkupplung<sup>[73]</sup>, als Palladiumkatalysatoren eingesetzt werden.<sup>[63,65a,74]</sup> Neben C-C-Bindungsknüpfungen eignen sie sich auch zum Einsatz in C-S-<sup>[74a,75]</sup> und C-N-Bindungsknüpfungen, was im letzteren Falle speziell für die Buchwald-Hartwig-Aminierung<sup>[65b,74a,76]</sup> gilt. Eine wichtige Erkenntnis dieser Katalysen war unter anderem, dass die katalytische Aktivität mit dem sterischen Anspruchs des NHC-Liganden ansteigt.<sup>[63,74a,76a,76d]</sup> Einer der am meisten verwendeten PEPPSI-Komplexe ist der von Organ *et al.* entwickelte **IPr-PEPPSI**<sup>[68]</sup> (siehe Abbildung 3.8 links oben). Durch den Austausch der Methylgruppen im Isopro-

pylrest gegen Ethylgruppen gelangt man zum sterisch anspruchsvolleren **IPent-PEPPSI**<sup>[70c]</sup>-Komplex (siehe Abbildung 3.8 rechts oben). Weitere sterisch anspruchsvolle PEPPSI-Komplexe sind **IPr<sup>Tu</sup>-PEPPSI**<sup>[76a]</sup> (siehe Abbildung 3.8 links unten), welcher von Tu *et al.* entwickelt wurde und **IPr\*-PEPPSI**<sup>[76d]</sup> (siehe Abbildung 3.8 rechts unten), ein von der Gruppe von Nolan synthetisierter Komplex.

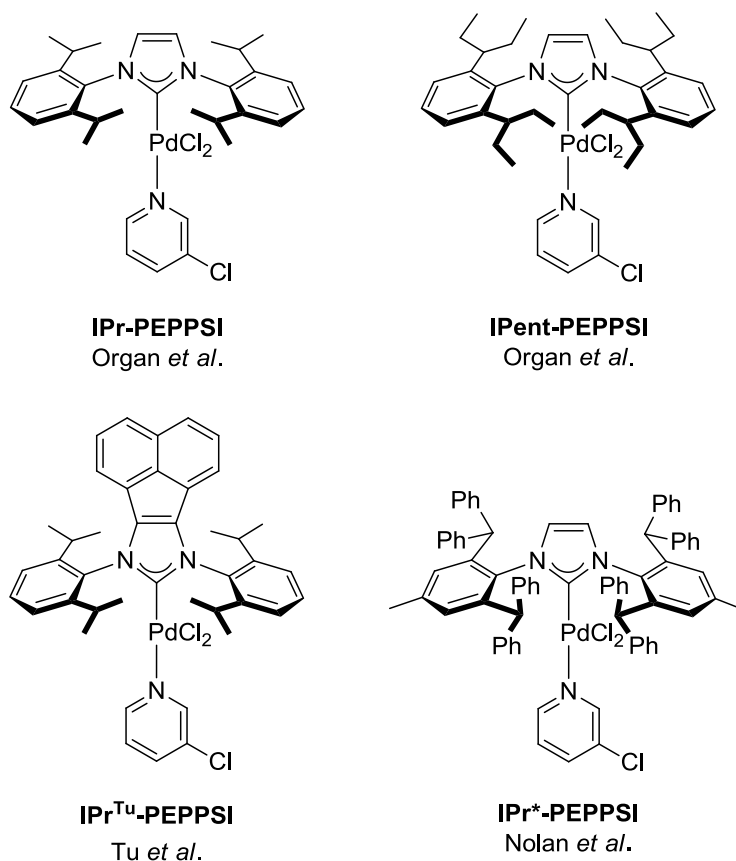


Abbildung 3.8: Einige literaturbekannte Palladium-PEPPSI-Komplexe.<sup>[68,70c,76a,76d]</sup>

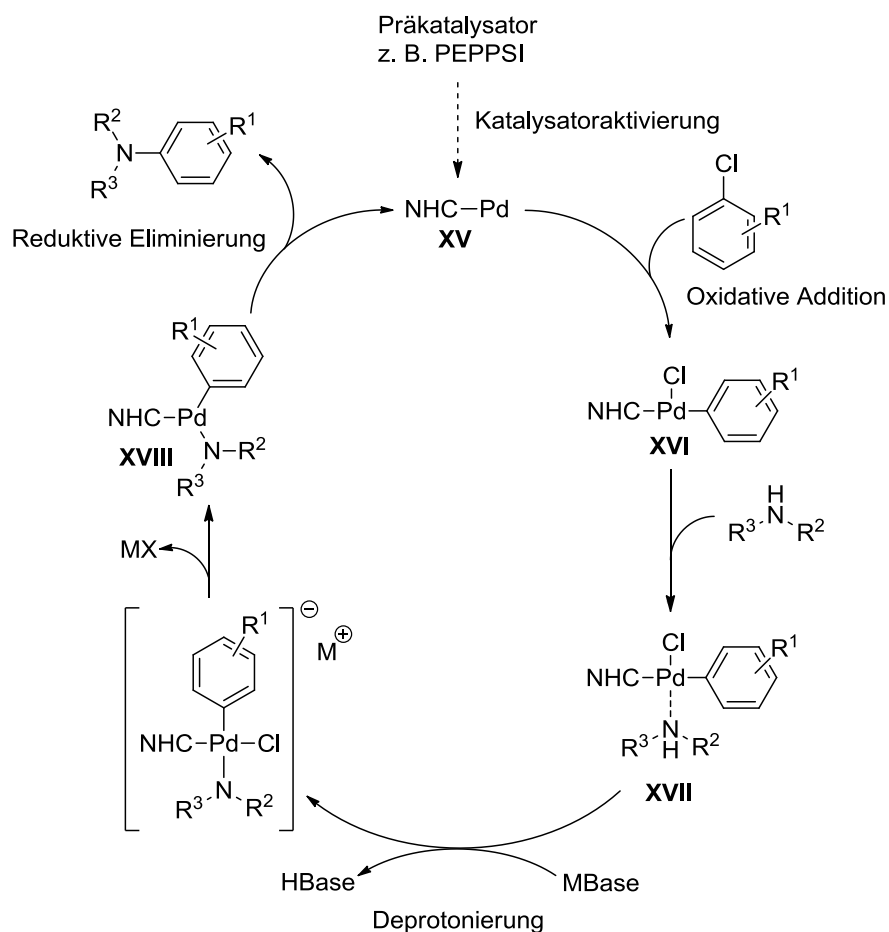
### 3.3.3 Buchwald-Hartwig-Aminierung

Von der ersten palladiumkatalysierten Aminierung von Arylbromiden mit *N,N*-Diethylaminotributylzinn berichteten 1983 Migita und Kosugi.<sup>[77]</sup> Zwei Jahre später gelang der Gruppe von Yagupol'skii erstmals die direkte Arylaminierung von Arylchloriden mit Anilinen unter Verwendung von katalytischen Mengen Palladium.<sup>[78]</sup> Der Durchbruch kam allerdings erst zehn Jahre später mit den unabhängigen Veröffentlichungen von Buchwald<sup>[79]</sup> und Hartwig<sup>[80]</sup>. Beide Gruppen konnten Arylbromide mit verschiedenen Aminen unter Verwendung von PdCl<sub>2</sub>[P(*o*-toluen)<sub>3</sub>]<sub>2</sub> als Katalysator



und einer Base (Buchwald:  $\text{NaO}^t\text{Bu}$ ; Hartwig:  $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2/\text{LiO}^t\text{Bu}/\text{NaO}^t\text{Bu}$ ) bei erhöhter Temperatur zum entsprechenden Arylamin umsetzen.<sup>[79-80]</sup> Seit dieser Zeit konnten zahlreiche Weiterentwicklungen dieser als Buchwald-Hartwig-Aminierung bekannten Reaktion erzielt werden, so dass sie heute zu einer der am meisten verwendeten Reaktionen zur Knüpfung von C-N-Bindungen zählt.<sup>[44b,57,63,81]</sup>

NHC-Palladium-Komplexe sind auch als Katalysatoren in der Buchwald-Hartwig-Aminierung bekannt.<sup>[61d,64g,65b,66a,66j,82]</sup> Besonders effizient sind dabei die von Nolan *et al.* entwickelten  $[\text{NHC-Pd}(\text{R-allyl})\text{Cl}]$ -Komplexe<sup>[66a,82b]</sup> sowie die von Organ *et al.* entwickelten PEPPSI-Komplexe<sup>[65b,68]</sup>. Der allgemeine Mechanismus der Buchwald-Hartwig-Aminierung ist in nachfolgendem Schema 3.20 dargestellt.<sup>[74a,83]</sup>

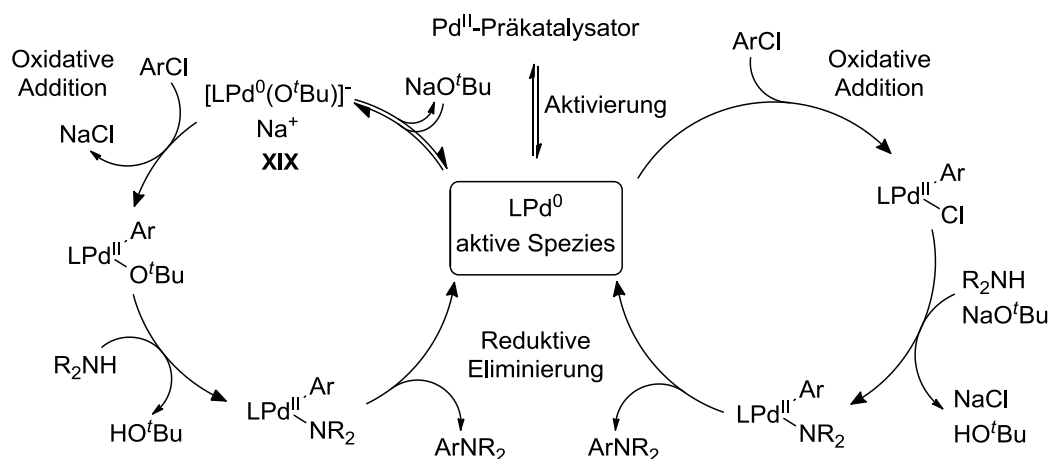


Schema 3.20: Allgemeiner Reaktionsmechanismus der Buchwald-Hartwig-Aminierung.<sup>[74a,83]</sup>

Nach der Aktivierung des Palladium(II)-Präkatalysators erfolgt die oxidative Addition des Arylchlorids an die aktive Pd(0)-Spezies (siehe **XVI** in Schema 3.20). Dann koordiniert das Amin an das Palladium(II)-Zentrum, was zu einer Erhöhung der

Acidität des Aminprotons führt (siehe **XVII** in Schema 3.20), welches anschließend mit Hilfe der anwesenden Base deprotoniert wird (siehe **XVIII** in Schema 3.20).<sup>[74a,83]</sup> Der letzte Schritt ist die reduktive Eliminierung des gekuppelten Produktes unter Regeneration der aktiven Pd(0)-Spezies (siehe **XV** in Schema 3.20). Unter Verwendung der milden Base Cäsiumcarbonat untersuchte die Gruppe von Organ verschiedene Einflüsse auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Buchwald-Hartwig-Aminierung.<sup>[63,74a,76b,76c]</sup> Große Bedeutung kommt dabei dem Liganden am Palladium zu. So verläuft die oxidative Addition an NHC-Palladium-Komplexe, im Vergleich zu Phosphankomplexen, problemlos und kommt daher nicht als geschwindigkeitsbestimmender Schritt der Buchwald-Hartwig-Aminierung in Frage. Ursache hierfür sind die starken  $\sigma$ -Donoreigenschaften von NHC-Liganden (siehe Kapitel 3.1.2). Die elektronischen Eigenschaften von Arylchloriden beeinflussen hingegen die Reaktionsgeschwindigkeit. Arylchloride mit elektronenziehenden Substituenten werden deutlich schneller umgesetzt als solche mit elektronenschiebenden. Elektronenziehende Substituenten verstärken die Aminkoordination an den, nach der oxidativen Addition entstandenen, Palladium(II)-Komplex (siehe **XVI** in Schema 3.20) und erniedrigen damit den pKs-Wert des Metallammoniumsalzes (siehe **XVII** in Schema 3.20). Die Deprotonierung wird somit erleichtert. Wird die Menge an Cäsiumcarbonat verdoppelt, so kann auch eine Verdopplung der Reaktionsgeschwindigkeit beobachtet werden. Beide Beobachtungen deuten darauf hin, dass der geschwindigkeitsbestimmende Schritt die Deprotonierung ist.<sup>[63,74a,76b]</sup> Dies gilt für sekundäre Amine, wie Morpholin. Betrachtet man hingegen die Umsetzung von Anilin, welches einen pKs-Wert von ungefähr 25 hat, der also um Größenordnungen kleiner ist als der von Morpholin (pKs ca. 36), so stellt die Deprotonierung des Metallammoniumsalzes weniger ein Problem dar. Allerdings verlangsamen elektronenziehende Substituenten am Anilin die Reaktion, obwohl jene eigentlich eine Deprotonierung erleichtern sollten. Möglicherweise erschwert in diesem Fall die geringere Nucleophilie des Anilins die Aminkoordination an den Palladium(II)Komplex (siehe **XVI** in Schema 3.20) und diese wird somit zum geschwindigkeitsbestimmenden Reaktionsschritt.<sup>[74a,76c]</sup> Weitere Erkenntnisse dieser Untersuchungen waren zum einen, dass mit Zunahme des sterischen Anspruchs des NHC-Liganden (hier von **IPr** zu **IPent**, siehe Abbildung 3.8) die Aktivität des Katalysators steigt und die elektronischen Eigenschaften der Arylchloride bzw. Amine weniger Einfluss auf die

Reaktionsgeschwindigkeit haben.<sup>[74a,76b,76c]</sup> Zum anderen konnte bestätigt werden, dass stärkere Basen wie Kalium-*tert*-butanolat zu einer Beschleunigung der Reaktion führen.<sup>[63,74a,76b]</sup> In diesem Zusammenhang wurde von Hartwig *et al.* ein alternativer Reaktionsmechanismus beschrieben, welcher die hohe Reaktivität dieser Base erklären könnte.<sup>[84]</sup> Hartwig *et al.* untersuchten die Kinetik der Aminierung von Arylchloriden mit verschiedenen Basen unter Verwendung von  $\text{Pd}(\text{P}^t\text{Bu})_2$  als Katalysator. In Übereinstimmung mit seinen Ergebnissen schlug er für die Umsetzung von elektronenreichen und elektronenneutralen Arylchloriden mit Natrium-*tert*-butanolat als Base zwei konkurrierende Reaktionswege vor (siehe Schema 3.21).<sup>[84a,84b]</sup>

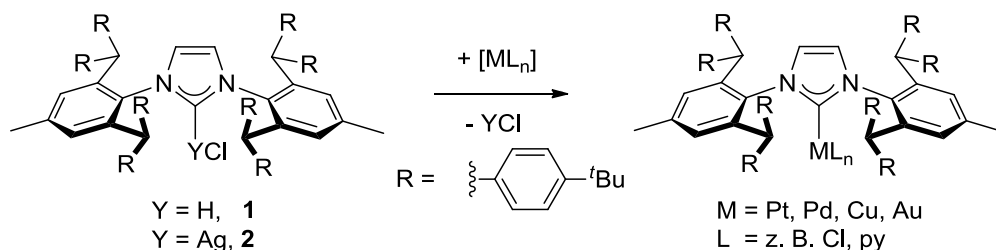


Schema 3.21: Hartwigs Vorschlag von zwei konkurrierenden Reaktionswegen in der Buchwald-Hartwig-Aminierung bei Verwendung von Natrium-*tert*-butanolat als Base.<sup>[84a,84b]</sup>

So kann neben dem bekannten Reaktionszyklus (Schema 3.21 rechts) auch der anionische Mechanismus ablaufen, in dem durch Addition des *tert*-Butoxidations ein anionischer Palladiumkomplex gebildet wird (siehe **XIX** in Schema 3.21 links), an dem dann die oxidative Addition des Arylchlorids erfolgt. Welchen Beitrag jeder einzelne Mechanismus dabei zur Gesamtumsetzung hat, ist von zahlreichen Faktoren wie zum Beispiel dem Arylchlorid abhängig. Der anionische Reaktionsmechanismus ist allerdings in keinem Fall der alleinige Reaktionsweg.<sup>[84a,84b]</sup>

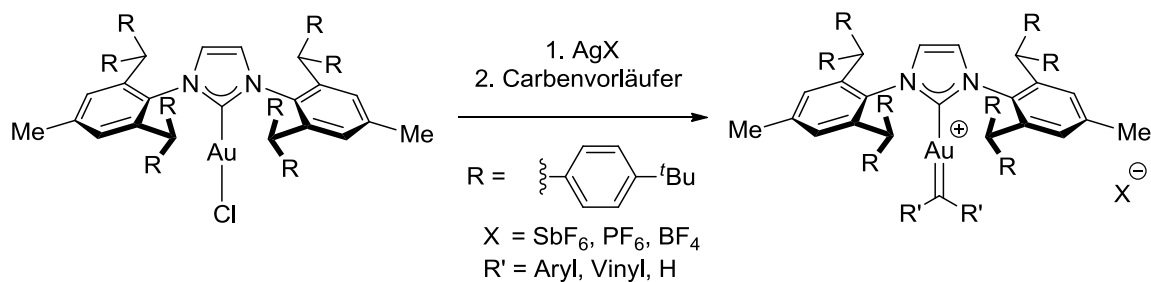
## 4 Aufgabenstellung

Ziel dieser Arbeit war die Bindung von IPr\*\* an verschiedene Metallzentren und die anschließende Untersuchung der erhaltenen Komplexe auf ihre katalytische Aktivität sowie ihre Eignung zur Stabilisierung von Intermediaten. Die Synthese des Imidazoliumsalzes **1** von IPr\*\* sowie dessen Silberkomplexes **2** gelang bereits im Rahmen der Diplomarbeit. Ausgehend von diesen beiden Verbindungen sollte über die direkte Reaktion des Imidazoliumsalzes **1** bzw. über die Transmetallierung des Silberkomplexes **2** mit Metallverbindungen der entsprechende IPr\*\*-Metallkomplex erhalten werden (siehe Schema 4.1).



Schema 4.1: Umsetzung des Imidazoliumsalzes **1** bzw. des Silberkomplexes **2** von IPr\*\* zu anderen Metallkomplexen.

Die so erhaltenen Metallkomplexe sollten, vor allem im Falle des Gold- und des Palladiumkomplexes weiter untersucht werden. So sollte aus IPr\*\*AuCl (**11**) zunächst durch Umsetzung mit Silbersalzen schlecht koordinierender Anionen, Salze der entsprechenden kationischen Goldkomplex IPr\*\*Au<sup>+</sup> hergestellt werden. Im Anschluss daran sollte dieser Komplex mit Carbenvorläufern zum entsprechenden Gold-Carben-Komplex reagieren (siehe Schema 4.2). Dabei sollte vor allem der große sterische Anspruch des IPr\*\*-Liganden eine Isolierung eines solchen Intermediates begünstigen.



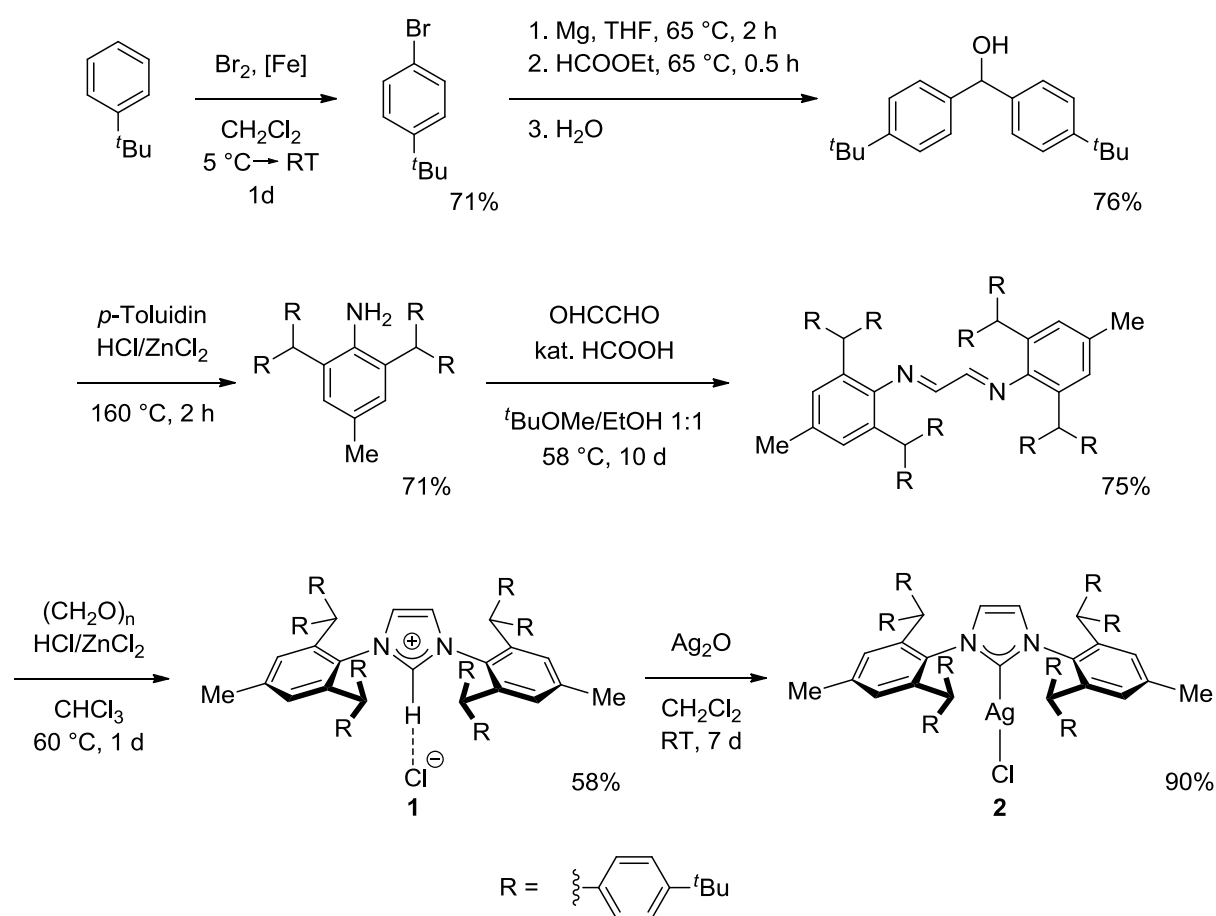
Schema 4.2: Syntheseroute zur Isolierung eines Gold-Carben-Komplexes durch Umsetzung kationischer Goldkomplexe mit Carbenvorläufern.

Eine weitere Aufgabe bestand darin, den Einfluss der großen sterischen Abschirmung des Metallzentrums durch IPr\*\* auf die katalytische Aktivität des jeweiligen Metallkomplexes zu ermitteln. Im Falle des Goldkomplexes sollten hierzu die Hashmi-Phenolsynthese sowie die Hydratisierung von Alkinen als Testkatalysen dienen. Beim Palladiumkomplex waren vor allem die bereits in der Literatur eingehend untersuchten Kreuzkupplungsreaktionen und die Buchwald-Hartwig-Aminierung als katalytische Testreaktionen von Interesse.

## 5 Diskussion und Ergebnisse

### 5.1 Vorarbeiten aus der Diplomarbeit – Synthese von IPr\*\*HCl (1) und IPr\*\*AgCl (2)

Bereits im Rahmen der Diplomarbeit gelang anlehnend an Arbeiten von Markó und Berthon-Gelloz zu IPr\*<sup>[85]</sup> die Synthese des Imidazoliumchlorids von IPr\*\*HCl (1), sowie davon ausgehend die Synthese des Silberkomplexes IPr\*\*AgCl (2) (siehe Schema 5.1).



Schema 5.1: Syntheseroute von IPr\*\*HCl (1) und IPr\*\*AgCl (2).

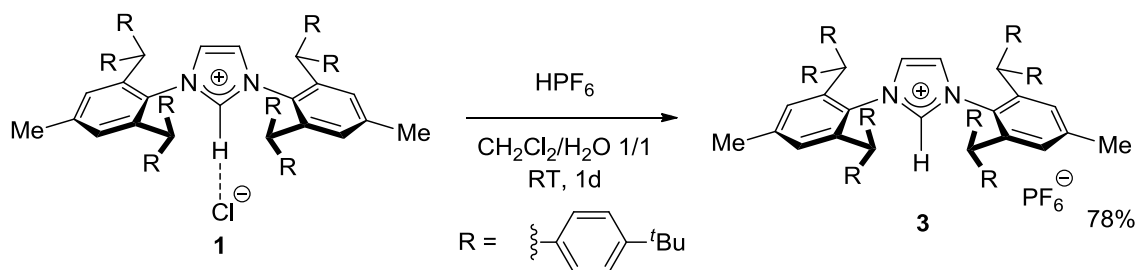
Ausgehend von *tert*-Butylbenzol erfolgt zunächst eine Bromierung. Das erhaltene Bromid wird in einer Grignard-Reaktion zum gewünschten Alkohol umgesetzt. Die Reaktion in der Schmelze mit *para*-Toluidin liefert dann das entsprechende Anilin, welches in einer Kondensationsreaktion mit Glyoxal zum Diimin führt. Im nach-

folgenden Schritt folgt der Ringschluss zur Imidazoliumverbindung **1**. Die Bindung von IPr\*\* an ein Metall konnte mit der Synthese des Silberkomplexes **2** realisiert werden. Sowohl das Imidazoliumchlorid **1** als auch der Silberkomplex **2** dienen als Ausgangsverbindungen für die in dieser Arbeit hergestellten Verbindungen.

## 5.2 Synthese verschiedener Imidazoliumsalze von IPr\*\*

### 5.2.1 Darstellung von IPr\*\*HPF<sub>6</sub> (3)

Um einen weiteren Vorläufer für die Metallkomplexsynthese zu erhalten wurde das Imidazoliumchlorid **1** ins Hexafluorophosphatsalz **3** überführt. Nach einer in meinem Arbeitskreis entwickelten Vorschrift wird hierzu das entsprechende Chlorid in Dichlormethan gelöst und eine wässrige Lösung von Hexafluorophosphorsäure zugefügt (siehe Schema 5.2).<sup>[86]</sup> Man rührt die Reaktionsmischung für einen Tag bei Raumtemperatur und extrahiert anschließend das Hexafluorophosphatsalz **3** mit Dichlormethan. Nach fraktionierter Umkristallisation aus Dichlormethan/*n*-Pentan kann IPr\*\*HPF<sub>6</sub> (**3**) mit einer Ausbeute von 78% erhalten werden.



Schema 5.2: Darstellung von IPr\*\*HPF<sub>6</sub> (**3**).

Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum kann der erfolgreiche Umsatz des Imidazoliumchlorids unter anderem anhand der Hochfeldverschiebung des Imidazoliumprotons **a** beobachtet werden. Durch die Wechselwirkung des Chlorids mit dem Imidazoliumproton in IPr\*\*HCl (**1**) (Abbildung 5.1 unteres Spektrum, 12.97 ppm) ist dieses deutlich weiter tieffeldverschoben als das Imidazoliumproton von IPr\*\*HPF<sub>6</sub> (**3**) (Abbildung 5.1 oberes Spektrum, 10.33 ppm). Auch die Protonen des Imidazoliumrings **b** zeigen eine Hochfeldverschiebung von 0.2 ppm. Die Benzhydrylprotonen **c** hingegen werden um 0.2 ppm tieffeldverschoben.



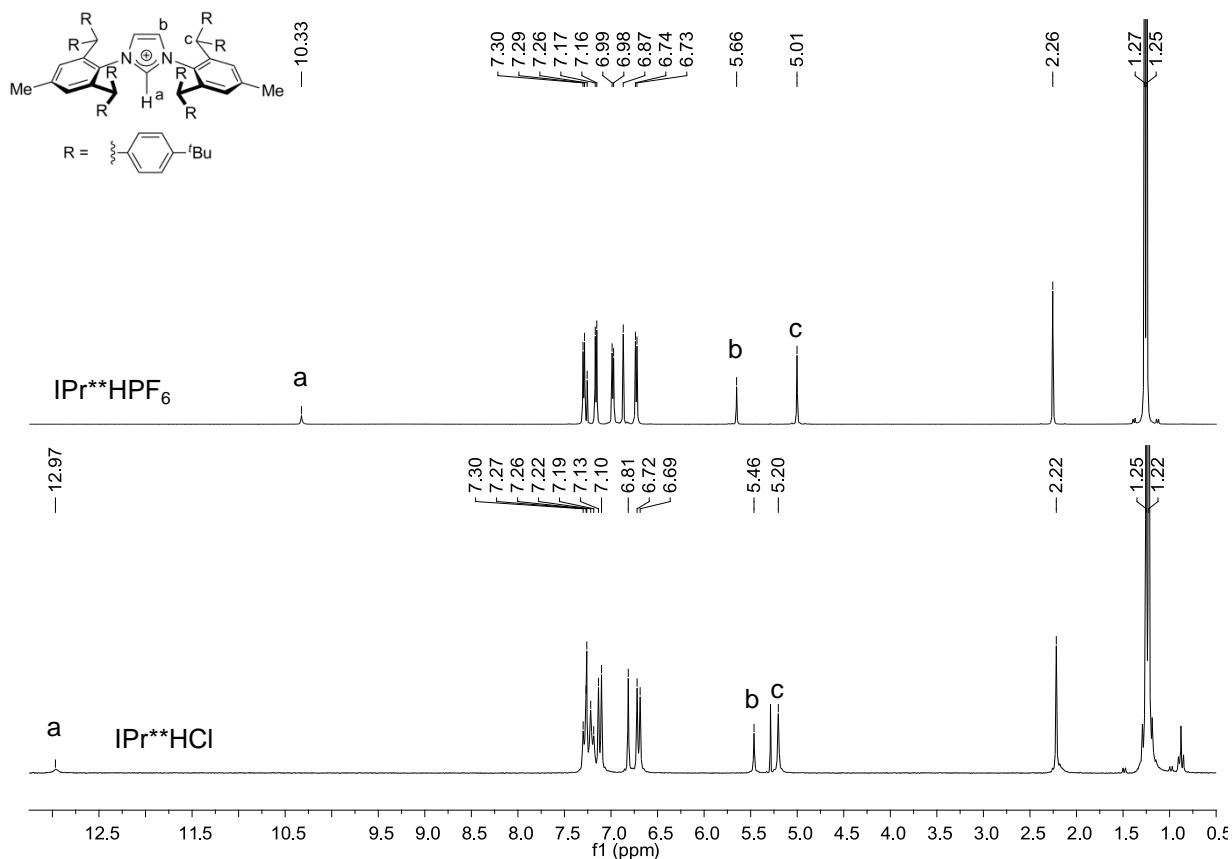


Abbildung 5.1:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von  $\text{IPr}^{**}\text{HCl}$  (1) (unten, 250.133 MHz, 300 K,  $\text{CDCl}_3$ ) und  $\text{IPr}^{**}\text{HPF}_6$  (3) (oben, 500.130 MHz, 300 K,  $\text{CDCl}_3$ ).

Neben dem  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum weist auch ein  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum auf das Vorhandensein des Hexafluorophosphatanions hin. Mit -142.8 ppm liegt die chemische Verschiebung des Multipletts, sowie die  $^1\text{J}$ -Kopplung mit den Fluoratomen von 714.6 Hz im typischen Bereich dieses Anions.<sup>[87]</sup> Diese Verbindung konnte vollständig charakterisiert werden. Die Einkristall-Röntgenstruktur ist in der nachfolgenden Abbildung 5.2 dargestellt.

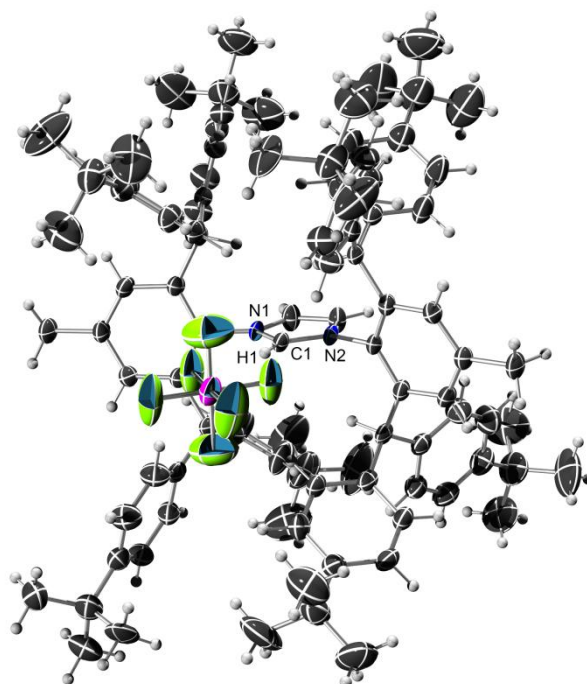
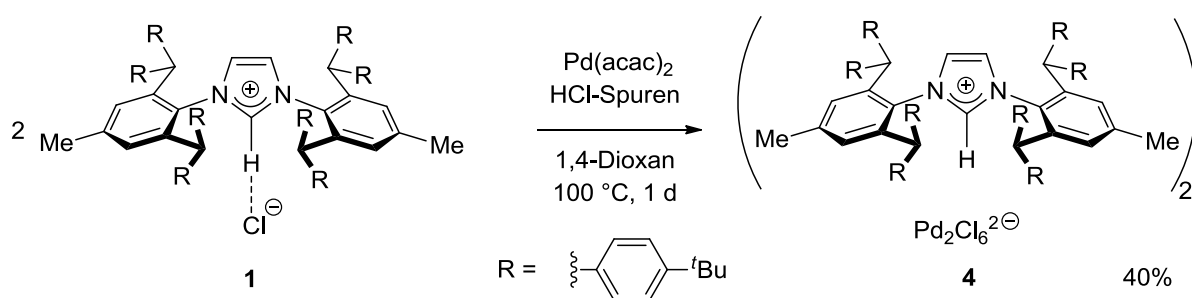


Abbildung 5.2: Ellipsoid-Stab-Modell der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von IPr\*\*HPF<sub>6</sub> (**3**). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: N1-C1, 1.329(4); N2-C1, 1.330(4); C1-H1, 0.950(0); N1-C1-N2, 107.8(5).<sup>[88]</sup>

## 5.2.2 Darstellung eines Salzes mit verbrückendem Hexachlordipalladat(II)anion

Auf der Suche nach geeigneten Synthesebedingungen für die Darstellung des Komplexes  $\text{IPr}^{**}\text{Pd}(\text{acac})\text{Cl}$  (**10**) (siehe 5.3.4) konnte ein Komplex erhalten werden, in dem zwei Imidazoliumkationen über einen zweifach negativ geladenen Palladiumchloridkomplex miteinander verbrückt vorliegen (siehe Abbildung 5.4). Hierfür wurde das Imidazoliumchlorid **1** ähnlich einer Vorschrift der Arbeitsgruppe Nolan<sup>[89]</sup> mit Palladiumacetylacetonat in 1,4-Dioxan für einen Tag bei 100 °C umgesetzt (siehe Schema 5.3).



Schema 5.3: Darstellung des dimeren Komplexes **4** mit verbrückendem Hexachlordipalladat(II).

Nach dem Ende der Reaktionsdauer konnte ein Metallspiegel sowie die Verfärbung der Reaktionslösung von gelb nach rot beobachtet werden. Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum wurde nach fraktionierter Kristallisation aus Dichlormethan/*n*-Pentan das Signal des Imidazoliumprotons **a** bei 11.04 ppm beobachtet (siehe Abbildung 5.3). Die chemische Verschiebung dieses Protons liegt somit zwischen der von  $\text{IPr}^{**}\text{HCl}$  (**1**) und  $\text{IPr}^{**}\text{HPF}_6$  (**3**) (siehe Kapitel 5.2.1).

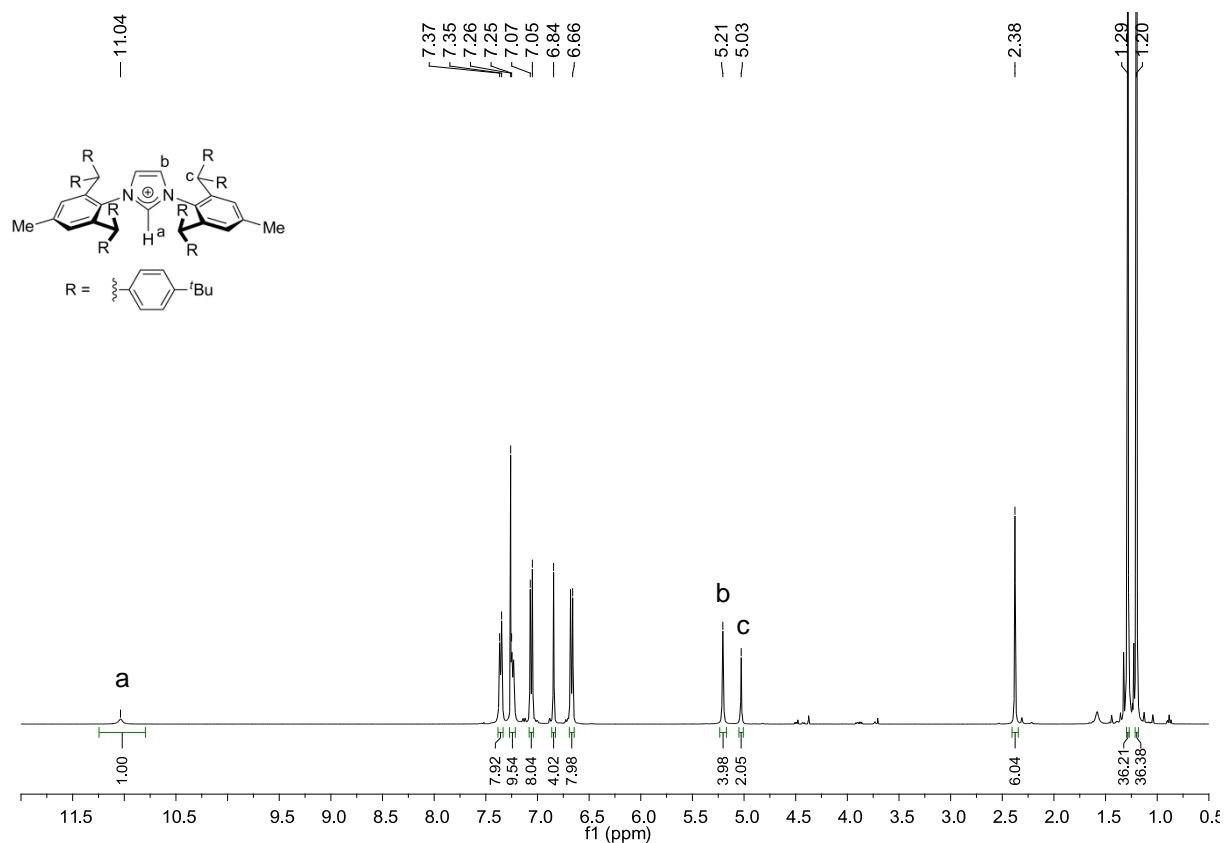


Abbildung 5.3:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von  $(\text{IPr}^{**}\text{H})_2\text{Pd}_2\text{Cl}_6$  (**4**) (400.182 MHz, 298 K,  $\text{CDCl}_3$ ).

Im Vergleich zum Hexafluorophosphatsalz **3** zeigen die Benzhydrylprotonen **c** von  $(\text{IPr}^{**}\text{H})_2\text{Pd}_2\text{Cl}_6$  (**4**) nahezu die gleiche chemische Verschiebung ( $\text{IPr}^{**}\text{HPF}_6$  (**3**): 5.01 ppm,  $(\text{IPr}^{**}\text{H})_2\text{Pd}_2\text{Cl}_6$  (**4**): 5.03 ppm) wohingegen die Protonen des Imidazoliumrings **b** eine Hochfeldverschiebung erfahren.

Die Struktur des Anions konnte anhand einer Röntgenstrukturanalyse von geeigneten Kristallen ermittelt werden (siehe Abbildung 5.4). Bei dieser Verbindung handelt es sich um ein Salz, bei dem sich zwei einfach positiv geladene Imidazoliumkationen von  $\text{IPr}^{**}$  jeweils ein zweifach negativ geladenes  $\text{Pd}_2\text{Cl}_6$ -Anion teilen.

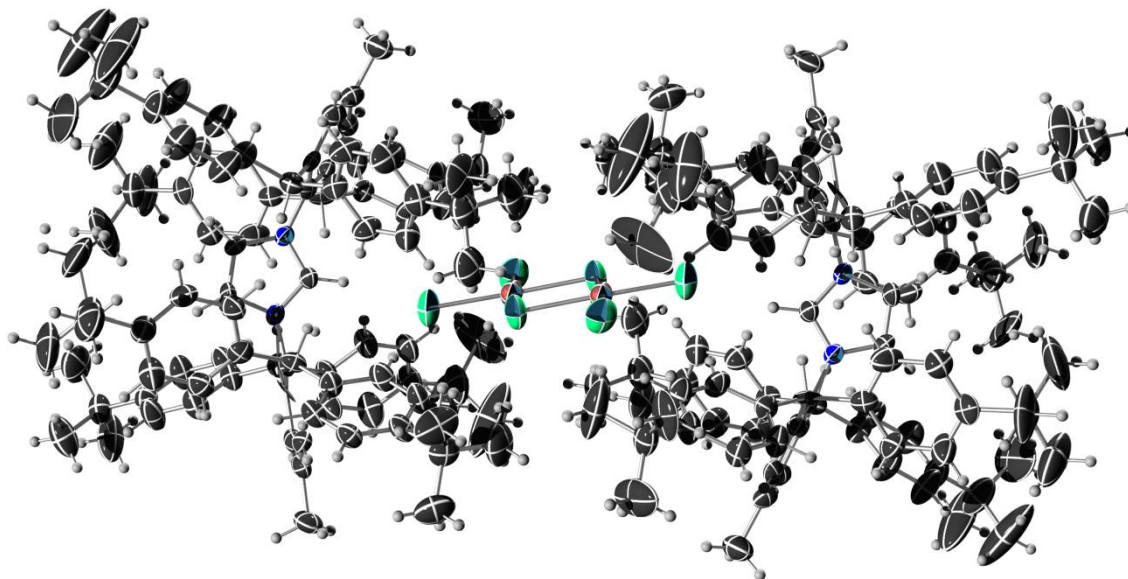


Abbildung 5.4: Ellipsoid-Stab-Modell der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von  $(\text{IPr}^{**}\text{H})_2\text{Pd}_2\text{Cl}_6$  (**4**).<sup>[88]</sup>

Die beiden Palladiumatome des anionischen Komplexes sind durch zwei der sechs Chlorid-Liganden verbrückt. Dabei liegen die Bindungslängen der Palladium-Zentren zu den einzelnen Chloratomen im Bereich von 2.27-2.33 Å mit Winkeln von 92.1 und 94.6 ° zu benachbarten Ligandatomen. Die Geometrie der beiden Palladium-Zentren lässt sich deshalb jeweils als deformierte quadratisch-planare Struktur beschreiben. Es fällt auf, dass jeweils eine Ecke - und somit ein Chloratom - des anionischen Komplexes derart ausgerichtet ist, dass diese direkt auf das zentrale H-Atom des Imidazoliumkations zeigt. Die Entfernung zwischen H1 und Cl1 beträgt 2.43 Å (siehe Abbildung 5.5). Vergleicht man diese Distanz mit der Bindungslänge des Imidazoliumprotons zum Chloridanion in  $\text{IPr}^{**}\text{HCl}$  (**1**) von 2.30 Å,<sup>[90]</sup> so kann von einer Wechselwirkung zwischen Imidazoliumproton und Chloratom ausgegangen werden (siehe Abbildung 5.5). Die Reste des NHC-Liganden nehmen nicht nur den größtmöglichen zur Verfügung stehenden Raum ein, sondern ihre aromatischen Ringe sind auch gegeneinander verdreht.

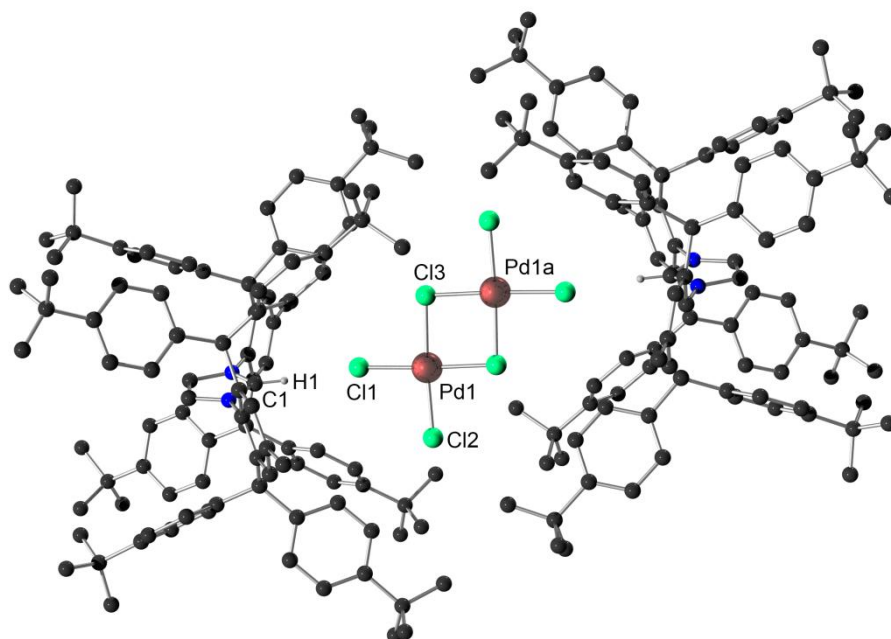


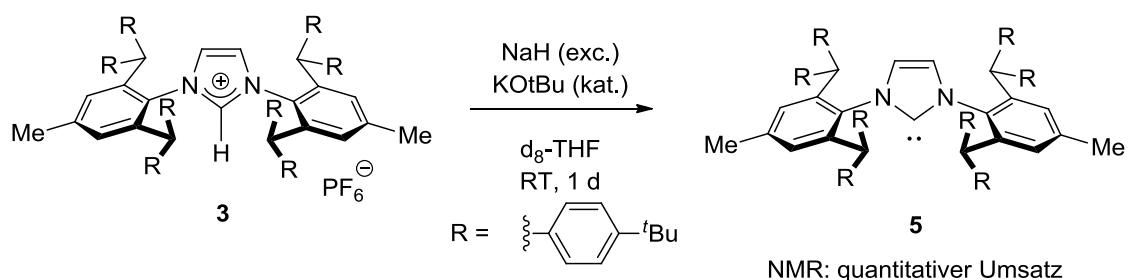
Abbildung 5.5: Kugel-Stab-Modell der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von  $(\text{IPr}^{**}\text{H})_2\text{Pd}_2\text{Cl}_6$  (**4**) (zur besseren Übersicht fehlen alle H-Atome bis auf H1). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Pd1-Cl1, 2.288(6); Pd1-Cl2, 2.272(6); Pd1-Cl3, 2.329(5); C1-H1, 0.950(0); Cl1-Pd1-Cl3, 91.9(2); Cl1-Pd1-Cl2, 92.1(2); Pd1-Cl1-Pd1a, 94.62(19).<sup>[88]</sup>

Eine darauf folgenden massenspektroskopische Untersuchung zeigte im ESI<sup>-</sup> einen Molpeak bei  $m/z$  von 213.0 was der Masse des  $\text{Pd}_2\text{Cl}_6$ -Anions entspricht. Weiterhin konnte eine Elementaranalyse die in Abbildung 5.5 gezeigte Zusammensetzung von  $(\text{IPr}^{**}\text{H})_2\text{Pd}_2\text{Cl}_6$  (**4**) bestätigen. Unklar bleibt jedoch die Quelle der Chloridionen. In der Annahme, dass lediglich  $\text{IPr}^{**}\text{HCl}$  (**1**) als Chloridquelle dient, erscheint die Ausbeute von 40% zu hoch. Möglicherweise könnte in  $\text{IPr}^{**}\text{HCl}$  (**1**) noch vorhandene Salzsäure als Chloridquelle fungieren, denn bei der Synthese von  $\text{IPr}^{**}\text{HCl}$  (**1**) aus dem entsprechenden Diimin wird Salzsäure verwendet (siehe Schema 5.1).

## 5.3 Synthese der Metallkomplexe von IPr\*\*

### 5.3.1 Darstellung des freien Carbens von IPr\*\*

Zur Darstellung von Metallkomplexen mit NHCs als Liganden gibt es prinzipiell zwei Möglichkeiten: Die Transmetallierung des Liganden von einem Metall auf ein anderes und die direkte Synthese des Metallkomplexes über das isolierte freie Carben.<sup>[6,23a,91]</sup> Hierzu wird zunächst mit einer Base das Imidazoliumsalz deprotoniert und das dabei gebildete freie Carben wird anschließend mit einer Metallverbindung umgesetzt. Um diesen Weg auch mit IPr\*\* zu ermöglichen wurde eine Synthese gesucht, die zunächst die Darstellung des freien Carbens von IPr\*\* ermöglicht. Bereits literaturbekannt ist die Darstellung des freien Carbens von IPr\* aus dem Imidazoliumtetrafluoroboratsalz mit Natriumhydrid als Base.<sup>[14c]</sup> Anstelle des Tetrafluoroboratsalzes wurde der IPr\*\*HPF<sub>6</sub>-Komplex (**3**) als Ausgangsverbindung verwendet. Dieser wurde in der Glovebox in Tetrahydrofuran gelöst und zu einem Überschuss Natriumhydrid und katalytischen Mengen Kalium-*tert*-butanolats gegeben (siehe Schema 5.4).



Schema 5.4: Darstellung des freien Carbens von IPr\*\* (**5**).

Bei der Zugabe zu den Basen konnte die Bildung eines farblosen Niederschlags beobachtet werden. Im Vergleich der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von IPr\*\*HPF<sub>6</sub> (**3**) mit IPr\*\* (**5**) ist deutlich das Fehlen des Imidazoliumprotons **a** (im oberen Spektrum bei 9.97 ppm) beobachtbar (siehe Abbildung 5.6).

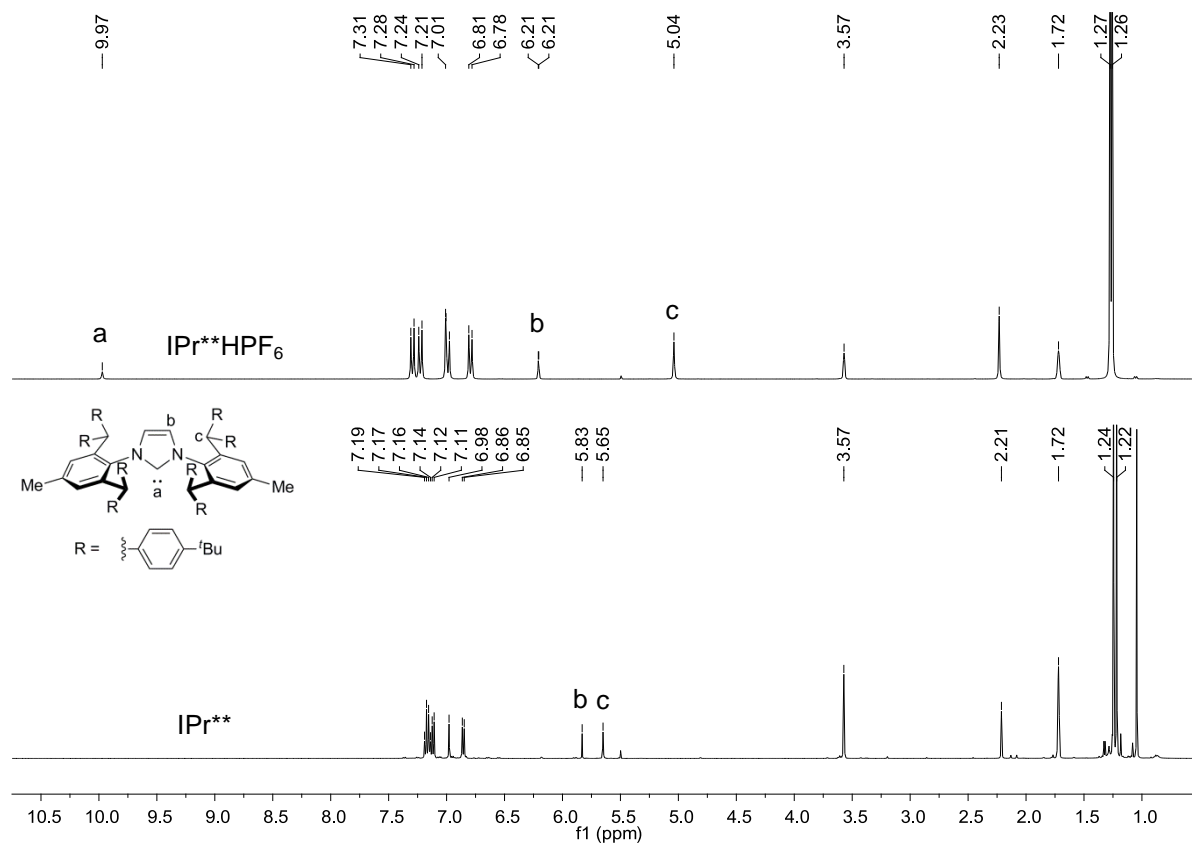


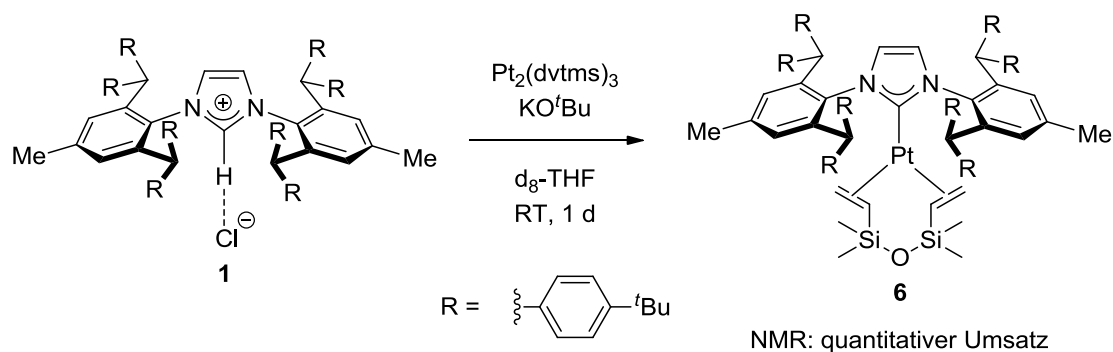
Abbildung 5.6:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von  $\text{IPr}^{**}\text{HPF}_6$  (**3**) (oben, 300.510 MHz, 300 K,  $\text{d}_8\text{-THF}$ ) und  $\text{IPr}^{**}$  (**5**) (unten, 500.130 MHz, 298 K,  $\text{d}_8\text{-THF}$ ).

Die Hochfeldverschiebung der Protonen des Imidazoliumrings **b** von 6.21 nach 5.83 ppm sowie die Tieffeldverschiebung der Benzhydrylprotonen **c** von 5.04 nach 5.65 ppm weist auch auf die Bildung des freien Carbens hin. Zur Entfernung des Niederschlages wurde wie in der Literatur beschrieben über Celite filtriert.<sup>[14c]</sup> Allerdings zeigte das anschließend aufgenommene  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum die Rückreaktion zum Imidazoliumsalz an. Vermutlich sind Wasserspuren im Celite dafür verantwortlich. Weitere Versuche zur Reindarstellung des freien Carbens waren schwierig, da zum einen eine genaue Einwaage der Basen in der Glovebox aufgrund der geringen Menge nicht möglich war und zum anderen selbst die Verwendung von im Vakuum getrocknetem Celite zu einer Rückreaktion führte. Da für die Synthese von Metallkomplexen eine *in situ* Bildung des freien Carbens ausreicht, wurden keine weiteren Versuche zur Reindarstellung des freien Carbens  $\text{IPr}^{**}$  (**5**) unternommen.



### 5.3.2 Synthese eines Platinkomplexes

Eine literaturbekannte Synthese von NHC-Platinkomplexen erfolgt über die *in situ* Bildung des freien Carbens, welches anschließend mit dem dimeren Platinkomplex  $\text{Pt}_2(\text{dvtms})_3$  (Platin-1,3-divinyltetramethyldisiloxan) den entsprechenden Platin(0)-Komplex bildet.<sup>[92]</sup> Hierzu wird  $\text{IPr}^{**}\text{HCl}$  (**1**) in  $\text{d}_8\text{-THF}$  gelöst und eine Lösung von  $\text{Pt}_2(\text{dvtms})_3$  in Polydimethylsiloxan (mit 3-3.5% Platin) zugefügt. Diese Mischung wird zu Kalium-*tert*-butanolat gegeben und für einen Tag bei Raumtemperatur gerührt (siehe Schema 5.5).



Schema 5.5: Darstellung von  $\text{IPr}^{**}\text{Pt}(\text{dvtms})$  (**6**).

Der entstandene weiße Niederschlag wird durch Zentrifugieren und Filtration über Kieselgel von der gelben Lösung abgetrennt. Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum sind neue Signale erkennbar, die auf den erfolgreichen Verlauf der Reaktion hindeuten (siehe Abbildung 5.7).

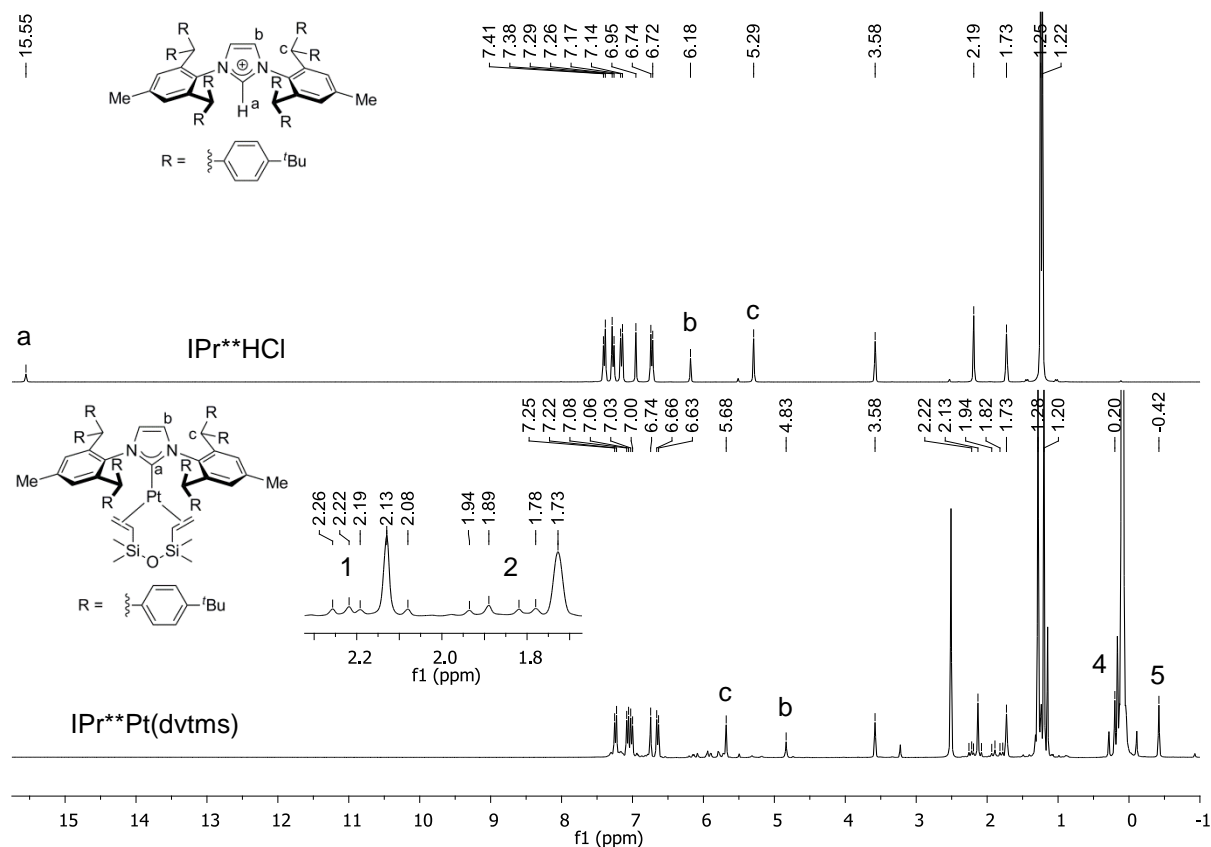


Abbildung 5.7:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von  $\text{IPr}^{**}\text{HCl}$  (**1**) (oben, 300.510 MHz, 300 K,  $d_8\text{-THF}$ ) und  $\text{IPr}^{**}\text{Pt}(\text{dvtms})$  (**6**) (unten, 300.510 MHz, 300 K,  $d_8\text{-THF}$ ).

Das fehlende Imidazoliumproton **a** im unteren Spektrum weist auf eine erfolgreiche Deprotonierung hin. Weiterhin sind die Protonen des Imidazoliumrings **b** stark hochfeldverschoben (von 6.18 nach 4.83 ppm) und liegen hochfeldverschoben zu den Benzhydrylprotonen **c**, die bei 5.68 ppm ihr Signal haben. Verglichen mit den bisher diskutierten Komplexen  $\text{IPr}^{**}\text{HPF}_6$  (**3**),  $(\text{IPr}^{**}\text{H})_2\text{Pd}_2\text{Cl}_6$  (**4**) und  $\text{IPr}^{**}$  (**5**) sind sie in ihrer Reihenfolge im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum vertauscht. Die Signale des Divinyltetramethyl-disiloxan-Liganden sind im Alkylbereich zwischen 2.3 und -0.5 ppm zu erkennen. Dabei zeigen die an Silicium gebundenen Methylgruppen zwei Singulett-signale bei 0.20 und -0.42 ppm (**4** und **5** im unteren Spektrum in Abbildung 5.7), welche in Einklang mit ähnlichen literaturbekannten NHC-Platinkomplexen stehen.<sup>[92]</sup> Auch beschrieben sind drei Signale, die den Protonen der Vinylgruppe zu zuordnen sind.<sup>[92]</sup> Diese Protonen können im Bereich von 2.3 bis 1.7 ppm beobachtet werden (**1** und **2** im unteren Spektrum von Abbildung 5.7). Im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum sind die Signale des Divinyltetramethyl-disiloxan-Liganden ebenso zu erkennen. Die

Methylgruppen (**4** und **5** in Abbildung 5.8) erscheinen bei 2.9 und -1.1 ppm, die Vinylgruppensignale liegen bei 38.0 und 44.5 ppm (**1** und **2** in Abbildung 5.8). Die chemische Verschiebung des Carbenkohlenstoffatoms **a** liegt bei 182.7 ppm. Ähnliche chemische Verschiebungen der Kohlenstoffatome werden auch in der Literatur beschrieben.<sup>[92]</sup>

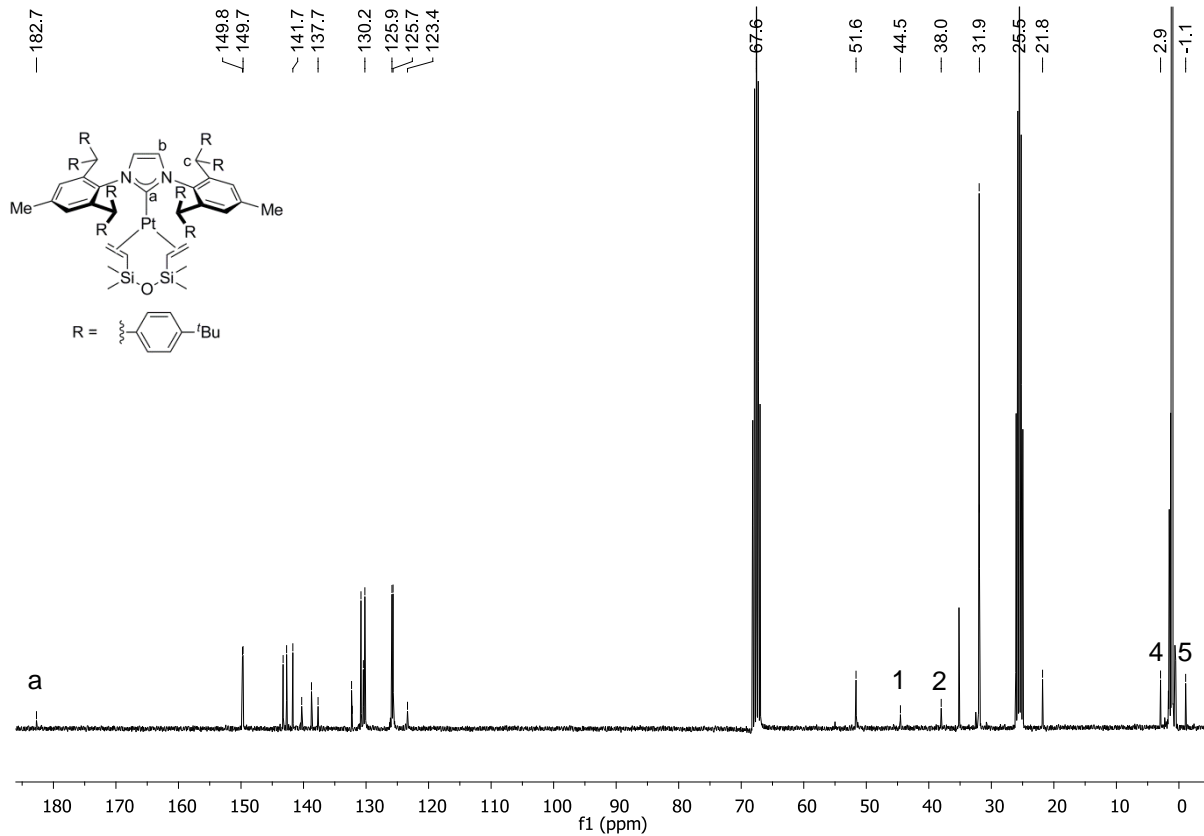
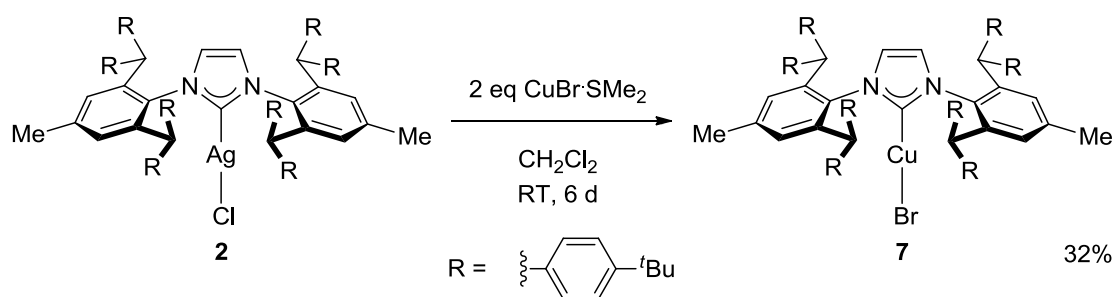


Abbildung 5.8:  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von  $\text{IPr}^{**}\text{Pt}(\text{dvtms})$  (**6**) (75.483 MHz, 300 K,  $d_8$ -THF).

Zur Darstellung des Platinkomplexes **6** in reiner Form wurden verschiedene Kristallisationsversuche durchgeführt, bei denen allerdings in keinem Fall Kristalle entstanden. Weitere Versuche zur Aufreinigung von  $\text{IPr}^{**}\text{Pt}(\text{dvtms})$  (**6**) wurden aus zeitlichen Gründen nicht unternommen, da zu dieser Zeit bereits andere Metallkomplexe erfolgreich synthetisiert werden konnten.

### 5.3.3 Synthese der Kupferkomplexe

Eine im Arbeitskreis entwickelte Methode zur Synthese von Kupferbromidkomplexen ist die *in situ* Synthese des Silberkomplexes mit nachfolgender Transmetallierung mit Kupferbromid-Dimethylsulfid.<sup>[93]</sup> Dabei verzichtete man auf die Isolierung des Silberkomplexes, aufgrund dessen Instabilität gegenüber Licht und längerer Lagerung.<sup>[93]</sup> Für die Synthese von IPr\*\*CuBr (**7**) konnte jedoch vom Silberkomplex **2** als Edukt ausgegangen werden, da dieser gegen Luft und Licht stabil ist. IPr\*\*AgCl (**2**) wird dazu mit Kupferbromid-Dimethylsulfid in Dichlormethan gelöst und für sechs Tage bei Raumtemperatur gerührt (siehe Schema 5.6).



Schema 5.6: Synthese von IPr\*\*CuBr (**7**).

Nach sechs Tagen konnte eine Gelbfärbung der zuvor farblosen Reaktionslösung beobachtet werden. Nach der Filtration über Celite wurde der erfolgreiche Verlauf der Reaktion anhand von NMR-Messungen bestätigt. Wie im Vergleich der NMR-Spektren von IPr\*\*AgCl (**2**) und IPr\*\*CuBr (**7**) deutlich wird, sind die chemischen Verschiebungen der Signale **b** und **c** leicht unterschiedlich (siehe Abbildung 5.9). Vor allem sichtbar wird der Umsatz des Silberkomplexes **2** an der Änderung der Signalform der Protonen des Imidazoliumrings **b**. Im Silberkomplex spalten diese zu einem Dublett auf (Abbildung 5.9 oberes Spektrum, **b**), aufgrund der  $^4\text{J}$ -Kopplung zu NMR-aktiven Silberisotopen. Die grossen Quadrupolmomente der Kupferisotope<sup>[94]</sup> führen zum Vorliegen eines Singulett bei 5.79 ppm (Abbildung 5.9 unteres Spektrum, **b**).

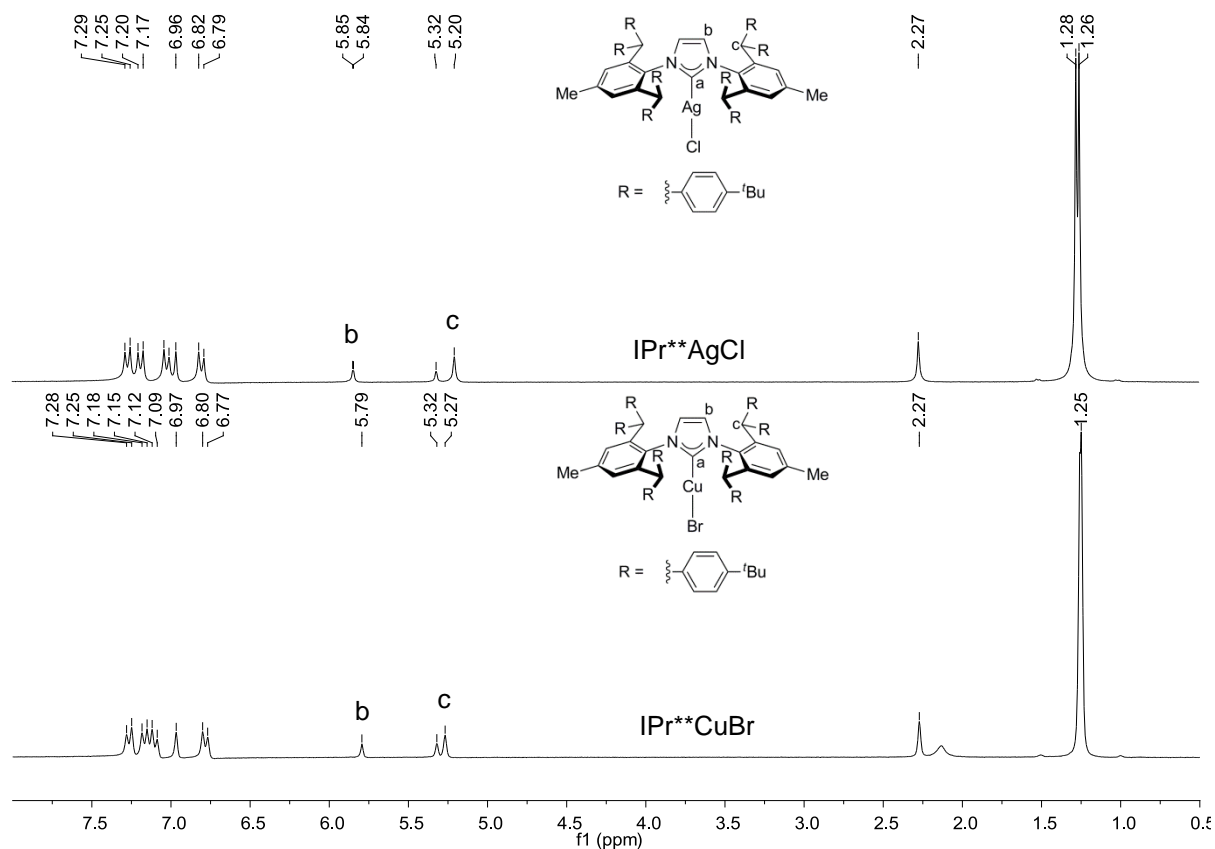
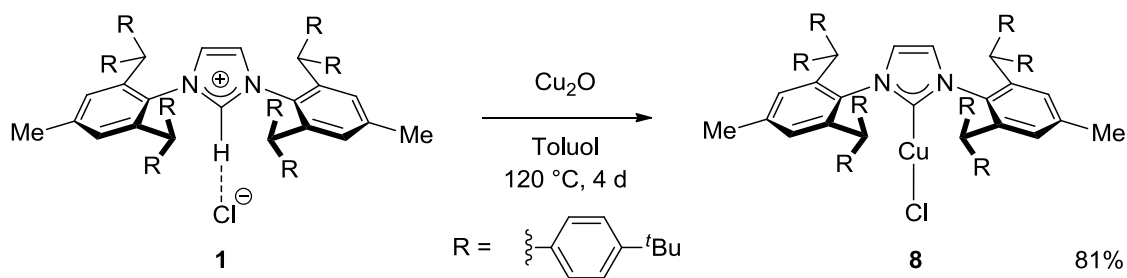


Abbildung 5.9:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von  $\text{IPr}^{**}\text{AgCl}$  (**2**) (oben, 250.133 MHz, 300 K,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) und  $\text{IPr}^{**}\text{CuBr}$  (**7**) (unten, 250.133 MHz, 300 K,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ).

Die Abtrennung des Silberchlorids war eine Herausforderung. So wies eine gemessene Elementaranalyse eine Abweichung im Kohlenstoffwert von 0.48%-Punkten und im Wasserstoffwert von 0.76%-Punkten auf. Dieses Problem der Abtrennung von Silberchlorid ist bereits in der Literatur beschrieben<sup>[23d]</sup> und sorgte auch bei anderen Synthesen mit dem  $\text{IPr}^{**}$ -Liganden für Probleme bei der Aufreinigung von Verbindungen (siehe Kapitel 5.3.5 und 5.4). Kristallisationsversuche aus Dichlormethan/*n*-Pentan bzw. Dichlormethan/Diethylether lieferten keine brauchbaren Kristalle zur Analyse. Deshalb wurde nach einer alternativen Syntheseroute zur Darstellung eines Kupferkomplexes von  $\text{IPr}^{**}$  gesucht. Neben der Transmetallierung lassen sich Kupferkomplexe auch durch Reaktion des Imidazoliumchlorids mit Kupferoxid darstellen.<sup>[95]</sup> Erstmals angewendet wurde diese Methode von Danopoulos und Douthwaite zur Darstellung neutraler chelatisierender NHC-Kupferhalogenidkomplexe.<sup>[95a,95b]</sup> Im Jahre 2010 erweiterte Cazin *et al.* diese Methode auf lineare NHC-Kupferhalogenidkomplexe. Bereits bei Raumtemperatur

konnte so das Imidazoliumchlorid von IMes und SIPr mit Kupferoxid in Dichlormethan zum entsprechenden Kupferchloridkomplex umgesetzt werden.<sup>[95c]</sup> Zur Darstellung von IPr\*\*CuCl (**8**) wurde in analoger Weise IPr\*\*HCl (**1**) mit Kupferoxid in einem NMR-Experiment in Dichlormethan bei Raumtemperatur umgesetzt. Nach einem Tag konnte kein Umsatz beobachtet werden. Auch nach dem Erhitzen für einen Tag unter Rückflussbedingungen war kein Umsatz zum gewünschten Kupferchloridkomplex erkennbar. Um auch andere NHC-Liganden wie zum Beispiel IPr erfolgreich umsetzen zu können, verwendete Cazin *et al.* Toluol als Lösungsmittel und erhitze die Reaktionsmischung unter Rückflussbedingungen.<sup>[95c]</sup> So konnte er bereits nach einem Tag den vollständigen Umsatz bei allen getesteten NHC-Liganden beobachten.<sup>[95c]</sup> In einem weiteren NMR-Experiment wurde IPr\*\*HCl (**1**) nun mit Kupferoxid in Toluol über das Wochenende erhitzt (siehe Schema 5.7). Das nach vier Tagen aufgenommene NMR-Spektrum bestätigte den vollständigen Umsatz zu IPr\*\*CuCl (**8**).



Schema 5.7: Synthese von IPr\*\*CuCl (**8**).

Die Reaktionsmischung wurde zur weiteren Aufarbeitung über Celite filtriert und IPr\*\*CuCl (**8**) durch fraktionierte Kristallisation aus Dichlormethan/*n*-Pentan als farbloses Pulver mit einer Ausbeute von 81% erhalten. Ein FAB<sup>+</sup>-Massenspektrum zeigt zwei Peaks bei *m/z* von 1460.8 und 1423.9. Der erste Peak entspricht dem Molekülionenpeak und der zweite kann dem Molekül nach Verlust des Chloridions zugeordnet werden. IPr\*\*CuCl (**8**) konnte vollständig charakterisiert werden. Die Einkristall-Röntgenstruktur ist in der nachfolgenden Abbildung 5.10 dargestellt.

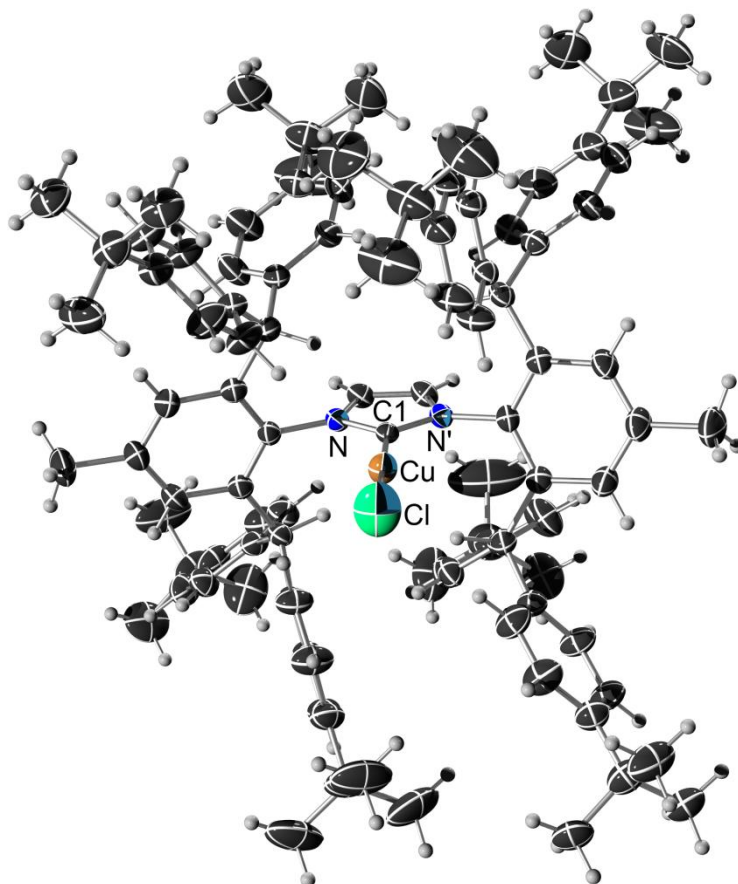
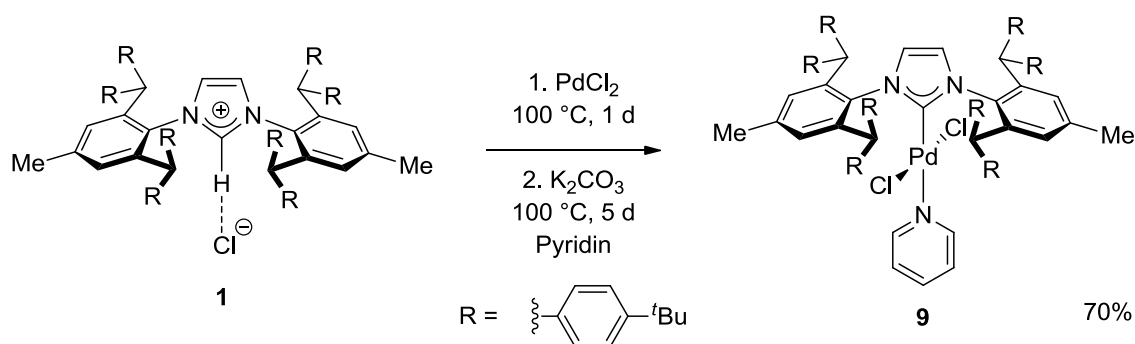


Abbildung 5.10: Ellipsoid-Stab-Modell der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von IPr\*\*CuCl (**8**). Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ]: C1-Cu, 1.880(4); Cu-Cl, 2.0911(16); N-C1-N', 104.4(4); C1-Cu-Cl, 180.000(1).<sup>[88]</sup>

### 5.3.4 Synthese der Palladiumkomplexe

Wie im Kenntnisstand unter 3.3.2 beschrieben beobachtete Organ *et al.*, dass mit zunehmendem sterischen Anspruch des NHC Liganden im PEPPSI-Komplex die katalytische Aktivität stark ansteigt.<sup>[63,65a,70c,74a]</sup> Aufgrund des enorm großen sterischen Anspruchs von IPr\*\* war es von Interesse, zunächst den PEPPSI-Komplex von IPr\*\* herzustellen, um diesen anschließend in der Katalyse zu testen. Die Synthese von PEPPSI-Komplexen wurde erstmals 2006 von Organ *et al.* beschrieben (siehe auch Kapitel 3.3.2).<sup>[68]</sup> Hierbei wird das Imidazoliumchlorid mit Palladiumchlorid und Kaliumcarbonat in 80 °C heißem 3-Chlorpyridin über Nacht zum PEPPSI-Komplex umgesetzt.<sup>[68]</sup> Anstelle von 3-Chlorpyridin wurde bei der Synthese des PEPPSI-Komplexes von IPr\*\* **9** Pyridin verwendet. Die an Palladium koordinierenden Pyridine nehmen in der Katalyse die Rolle des Opferliganden ein. Wie Organ *et al.* zeigen konnte, hat dies Einfluss auf die katalytische Aktivität der Komplexe.<sup>[65a]</sup> So sind Komplexe mit Pyridin als Opferligand genauso aktiv wie solche mit 3-Chlorpyridin.<sup>[65a]</sup> Des Weiteren war bereits in der Diplomarbeit von Timo Söhner ein Palladiumkomplex unter ähnlichen Bedingungen hergestellt worden.<sup>[96]</sup> IPr\*\*HCl (**1**) wurde deshalb zunächst mit Palladiumchlorid in Pyridin für einen Tag auf 100 °C erhitzt, so dass eine homogene Lösung entstand und dann erfolgte die Zugabe von Kaliumcarbonat. Es wurde weiter auf 100 °C erhitzt und das Ende der Reaktion nach fünf Tagen mit Hilfe eines NMR-Experiments bestimmt (siehe Schema 5.8).



Schema 5.8: Synthese des PEPPSI-Komplexes IPr\*\*Pd(py)Cl<sub>2</sub> (**9**).

Nach dem Ende der Reaktion wird Dichlormethan zugefügt und die Reaktionsmischung über Celite filtriert. Durch mehrfache Extraktion mit Dichlormethan und anschließender Entfernung der Lösungsmittel im Vakuum konnten Pyridinreste aus



dem Komplex entfernt werden. Durch fraktionierte Kristallisation aus Dichlormethan/*n*-Pentan kann  $\text{IPr}^{**}\text{Pd}(\text{py})\text{Cl}_2$  (**9**) schließlich elementaranalysenrein erhalten werden. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Verbindung sind gut die Signale der Protonen des koordinierenden Pyridinmoleküls im aromatischen Bereich zu erkennen (siehe Abbildung 5.11).

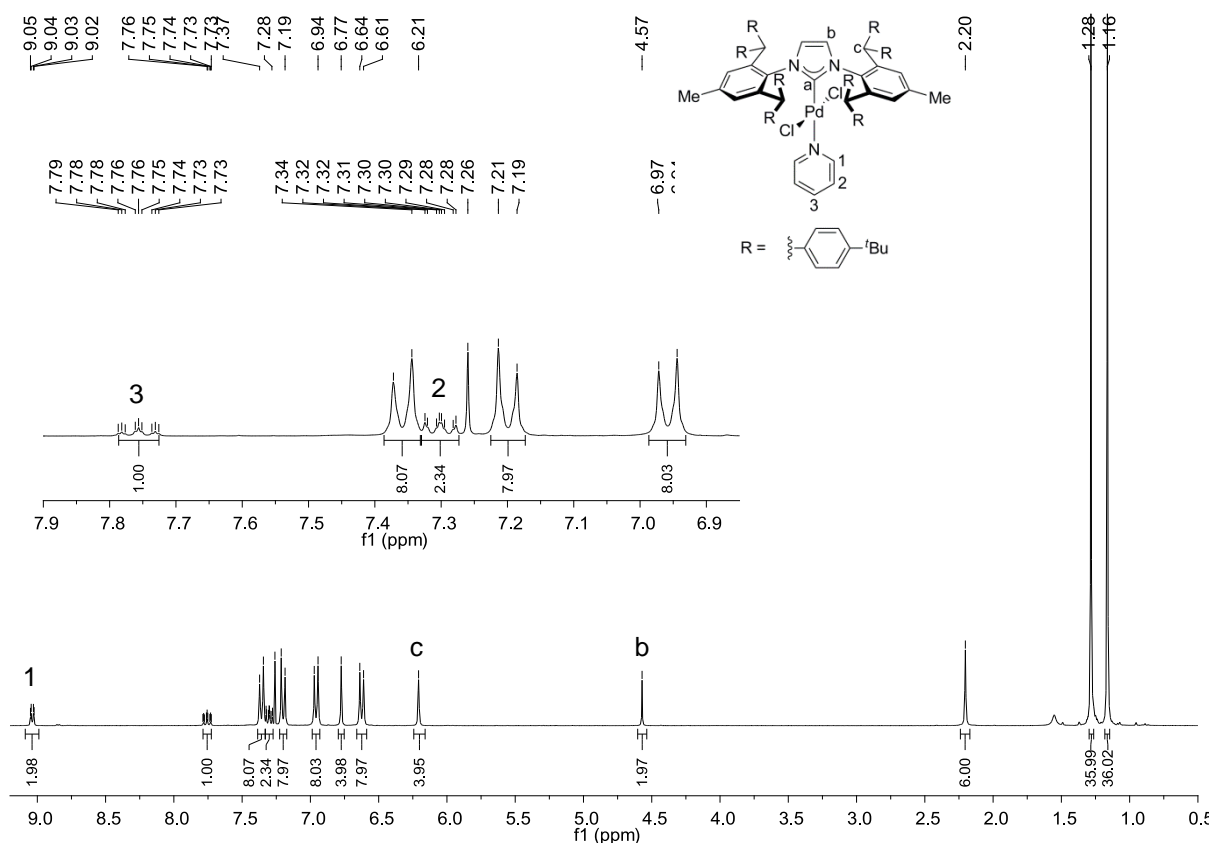


Abbildung 5.11:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von  $\text{IPr}^{**}\text{Pd}(\text{py})\text{Cl}_2$  (**9**) (300.190 MHz, 300 K,  $\text{CDCl}_3$ ).

Die *ortho*-ständigen Protonen des Pyridinrings bei 9.04 ppm (**1** in Abbildung 5.11) spalten aufgrund der  $^3\text{J}$  Kopplung zu den *meta*-ständigen Protonen (**2** in Abbildung 5.11) und der  $^4\text{J}$  Kopplung zu den *para*-ständigen Protonen (**3** in Abbildung 5.11) zu einem Dublett vom Dublett auf. Sowohl das an *para*-Position substituierte Proton (**3**) bei 7.76 ppm, als auch die *meta*-ständigen Protonen (**2**) bei 7.30 ppm zeigen ein Triplet von Triplet. Wie auch schon im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von  $\text{IPr}^{**}\text{Pt}(\text{dvtms})$  (**6**) beobachtet (siehe Abbildung 5.7) liegt auch hier eine vertauschte Reihenfolge der Protonen des Imidazoliumrings **b** bei 4.57 ppm und der Benzhydrylprotonen **c** bei 6.21 ppm vor. Die Struktur konnte durch eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bestätigt werden (siehe Abbildung 5.12). Die Winkel zwischen den benachbarten

Liganden liegen zwischen  $88.4$  und  $91.5^\circ$ , so dass die Koordination am Palladiumzentrum als quadratisch planar beschrieben werden kann.

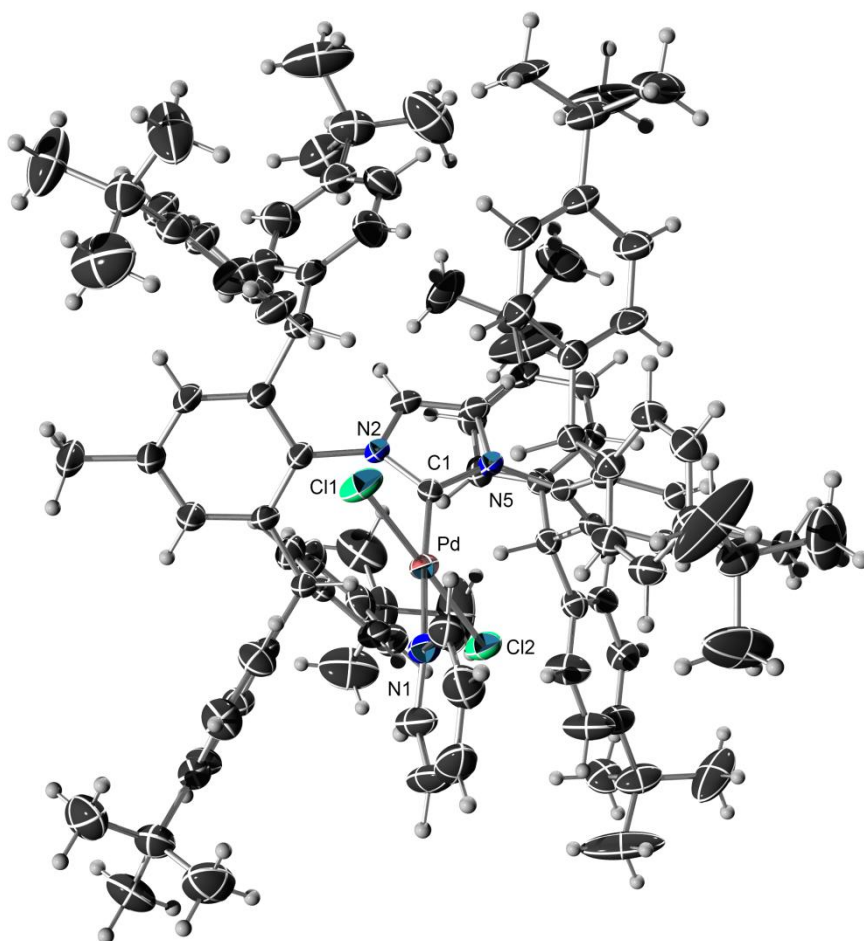


Abbildung 5.12: Ellipsoid-Stab-Modell der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von  $\text{IPr}^{**}\text{Pd}(\text{py})\text{Cl}_2$  (**9**). Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ]: C1-Pd, 1.973(3); N1-Pd, 2.096(3); Cl1-Pd, 2.2864(10); Cl2-Pd, 2.2931(10); N2-C1-N5, 104.0(3); C1-Pd-Cl1, 88.75(10); C1-Pd-Cl2, 91.50(10); N1-Pd-Cl1, 91.45(9); N1-Pd-Cl2, 88.36(9).<sup>[88]</sup>

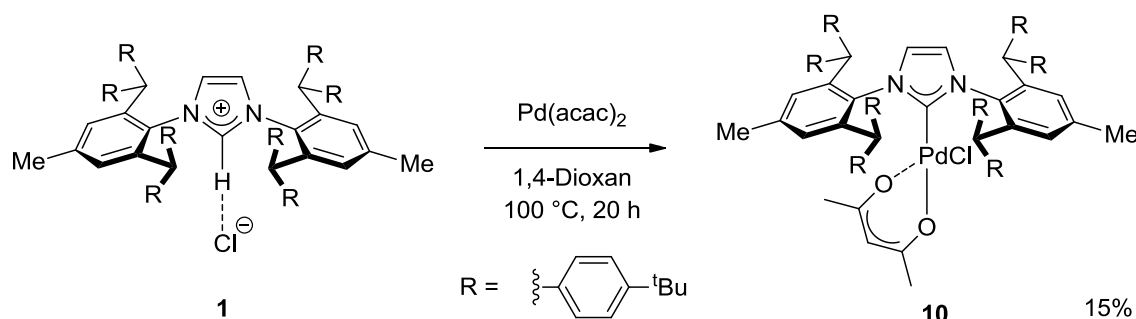
Für  $\text{IPr}^{**}\text{Pd}(\text{py})\text{Cl}_2$  (**9**) wurde das „buried volume“ ( $\%V_{\text{bur}}$ )<sup>[13]</sup> des  $\text{IPr}^{**}$  Liganden unter Beteiligung der H-Atome mit Hilfe von SambVCA<sup>[13c,97]</sup> auf 46.2% bestimmt. Nolan *et al.* berechnete das „buried volume“ ( $\%V_{\text{bur}}$ ) verschiedener PEPPSI-Komplexe aus den cif-Dateien der CCDC Datenbank unter Ausschluss der H-Atome.<sup>[76d]</sup> In nachfolgender Tabelle 5.1 sind die literaturbekannten Vergleichswerte aufgeführt.<sup>[76d]</sup> Das „buried volume“ ( $\%V_{\text{bur}}$ ) erreicht bei  $\text{IPr}^{**}\text{Pd}(\text{py})\text{Cl}_2$  (**9**) den größten Wert (siehe Tabelle 5.1).<sup>[76d]</sup>

Tabelle 5.1: Vergleich der (% $V_{bur}$ ) Werte verschiedener PEPPSI-Komplexe.<sup>[76d]</sup>

PEPPSI-Komplex	% $V_{bur}$ <sup>[a]</sup>
IMesPd(3-Cl-py)Cl <sub>2</sub>	34.2
IPrPd(3-Cl-py)Cl <sub>2</sub>	34.3
IPentPd(3-Cl-py)Cl <sub>2</sub>	37.9
IPr*Pd(3-Cl-py)Cl <sub>2</sub>	43.1
<b>IPr**Pd(py)Cl<sub>2</sub> (9)</b>	<b>44.9</b>

[a] Zur Berechnung von % $V_{bur}$  gilt Pd-Cl = 2.00 Å.

Bis September 2012 war kein PEPPSI-Komplex von IPr\* literaturbekannt. Bereits veröffentlicht war aber die Synthese und katalytische Anwendung des IPr\*Pd(acac)Cl Komplexes.<sup>[89b]</sup> Um IPr\*\* mit IPr\* vergleichen zu können wurde deshalb versucht den entsprechenden IPr\*\*Pd(acac)Cl Komplex (**10**) darzustellen. Hierzu wurde wie in der Literatur beschrieben das Imidazoliumchlorid mit Palladiumacetylacetonat unter Schutzgasatmosphäre in 1,4-Dioxan bei 100 °C umgesetzt (siehe Schema 5.9).<sup>[89]</sup>

Schema 5.9: Synthese von IPr\*\*Pd(acac)Cl (**10**) in 1,4-Dioxan.

In einem ersten Experiment konnte nach 20 h eine Verfärbung der Reaktionslösung von hellgelb nach orange beobachtet werden. Durch Kristallisation aus Dichlormethan/*n*-Pentan konnten Kristalle erhalten werden, welche für die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse geeignet waren (siehe Abbildung 5.13). Die Daten der Röntgenstrukturanalyse belegen den Erfolg der Reaktion und zeigen, dass der koordinierende acac-Ligand in IPr\*\*Pd(acac)Cl (**10**) als Enolat vorliegt. Die C-C-Bindungen im acac-Liganden zwischen den äußeren Kohlenstoffen der Methylgruppen (C2, C6 in

Abbildung 5.13) zu deren benachbarten C-Atomen (C3, C5 in Abbildung 5.13) liegen zwischen 1.51 und 1.57 Å, also im Bereich einer typischen C-C-Einfachbindung. Hingegen sind die Bindungen zwischen den C-Atomen der Carbonylgruppen (C3, C5 in Abbildung 5.13) und dem zentral gelegenen Kohlenstoff (C4 in Abbildung 5.13) des Liganden mit 1.40 und 1.47 Å deutlich kürzer.

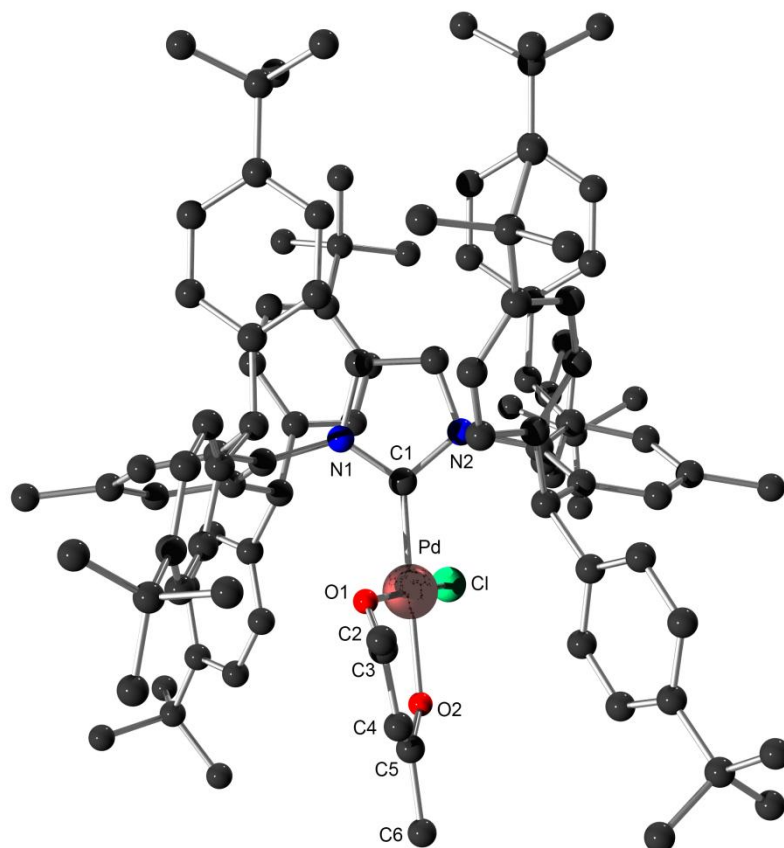


Abbildung 5.13: Kugel-Stab-Modell der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von IPr\*\*Pd(acac)Cl (**10**). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Pd-C1, 1.974(9); Pd-O1, 2.141(16); Pd-O2, 2.023(10); Pd-Cl, 2.165(6); C2-C3, 1.51(2); C3-C4, 1.47(2); C4-C5, 1.402(19); C5-C6, 1.57(2); C1-Pd-O1, 90.4(6); C1-Pd-Cl, 90.6(3); O2-Pd-O1, 87.9(9); O2-Pd-Cl, 91.2(7); N1-C1-N2, 104.5(7).<sup>[88]</sup>

Die Koordination der Liganden am Palladiumzentrum kann als deformierte quadratisch planare Geometrie beschrieben werden, denn die Winkel der jeweils benachbarten Liganden liegen zwischen 87.9 und 91.2°. Die Bindungslängen zwischen Palladium und den Liganden liegen im Bereich von 1.974 und 2.165 Å und sind im Vergleich zu dem von Nolan synthetisierten IPr\*Pd(acac)Cl Komplex, welcher Ligand-Palladiumbindungen von 2.019 bis 2.282 Å hat, deutlich kürzer.<sup>[89b]</sup> Nolan *et al.* verglich auch die Palladium-Carben-Bindungslängen von IPrPd(acac)Cl und

$\text{IPr}^*\text{Pd}(\text{acac})\text{Cl}$ , welche 1.969 Å und 2.019 Å betragen.<sup>[89]</sup> Er nimmt an, dass die Palladium-Carben-Bindungslänge mit Zunahme des sterischen Anspruchs des NHC-Liganden ebenfalls zunimmt.<sup>[89b]</sup>  $\text{IPr}^{**}\text{Pd}(\text{acac})\text{Cl}$  (**10**) hat jedoch eine Palladium-Carben-Bindungslänge von 1.974 Å und liegt damit eher im Bereich der Bindungslänge von  $\text{IPrPd}(\text{acac})\text{Cl}$ . Nolans Vermutung dass die Palladium-Carben-Bindungslänge mit dem sterischen Anspruch des NHC-Liganden korreliert kann also nicht bestätigt werden. Neben der Kristallstruktur konnte ein  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von  $\text{IPr}^{**}\text{Pd}(\text{acac})\text{Cl}$  (**10**) in  $\text{CDCl}_3$  aufgenommen werden, in dem deutlich die drei Signale des acac-Liganden beobachtet werden können (siehe **1-3** in Abbildung 5.14).

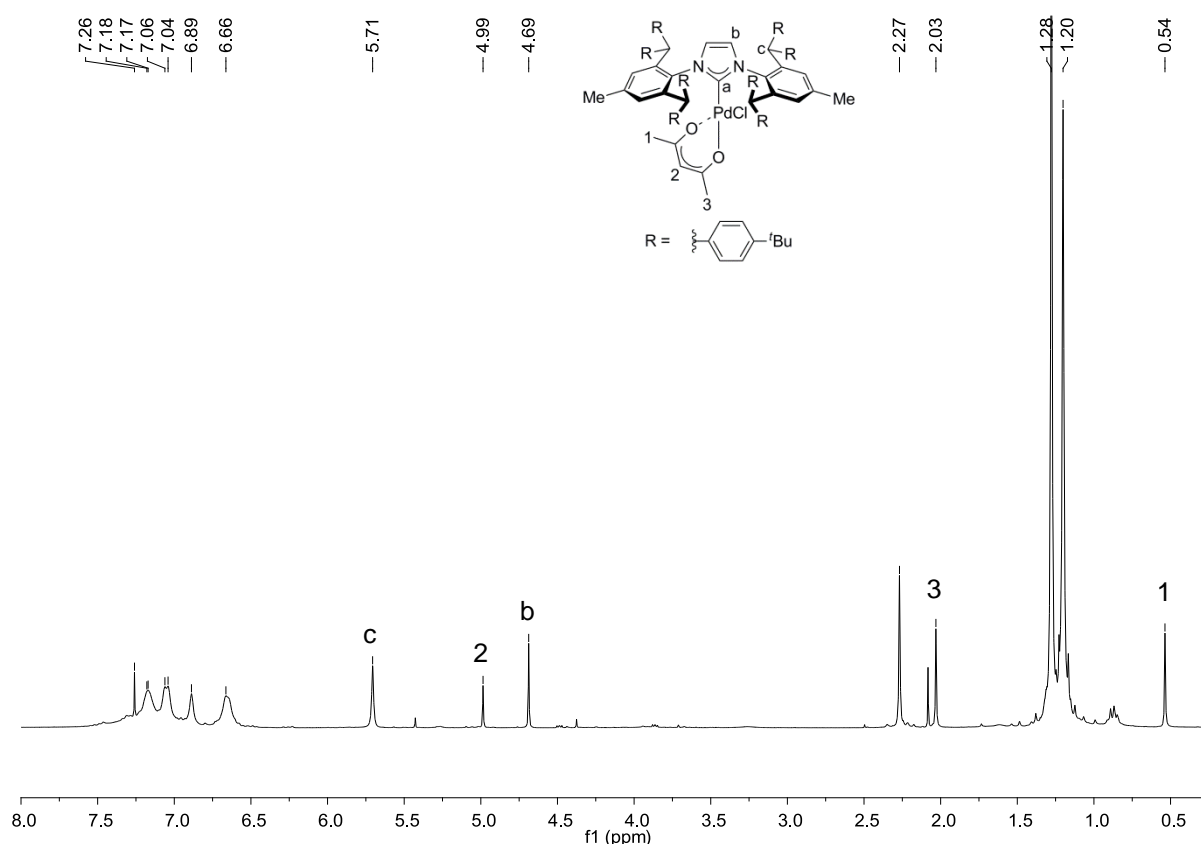
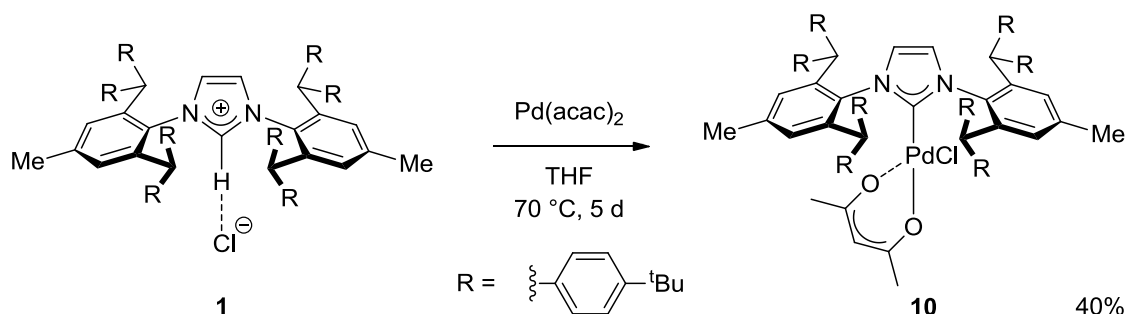


Abbildung 5.14:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von  $\text{IPr}^{**}\text{Pd}(\text{acac})\text{Cl}$  (**10**) (300.510 MHz, 300 K,  $\text{CDCl}_3$ ).

Es konnte leider keine weiterführende NMR-Vollanalytik erhalten werden, da sich die Substanz mit der Zeit in  $\text{CDCl}_3$  zersetzte. Vermutlich können Spuren von Salzsäure in  $\text{CDCl}_3$  zur Zersetzung von  $\text{IPr}^{**}\text{Pd}(\text{acac})\text{Cl}$  (**10**) geführt haben. Weitere Versuche  $\text{IPr}^{**}\text{Pd}(\text{acac})\text{Cl}$  (**10**) auf die gleiche Weise herzustellen schlugen fehl. Nach dem Ende der Reaktion konnte jedes Mal ein Metallspiegel sowie eine Rotfärbung der Reaktionslösung beobachtet werden. Bei der Analyse der Reaktionsmischung stellte

sich heraus, dass  $(\text{IPr}^{**}\text{H})_2\text{Pd}_2\text{Cl}_6$  (**4**) entstanden war (siehe Kapitel 5.2.2). Möglicherweise sind geringe Unterschiede bei den Versuchsbedingungen oder Salzsäurespuren Ursache für die fehlgeschlagenen Synthesen von  $\text{IPr}^{**}\text{Pd}(\text{acac})\text{Cl}$  (**10**). Bei einem Ansatz wurde 20% mehr Lösungsmittel eingesetzt, so dass sich die Konzentrationsverhältnisse geringfügig verändert haben. Auch die Erhöhung der Reaktionszeit von 20 auf 24 h könnte eine Ursache sein. Um eine Methode zur Synthese von  $\text{IPr}^{**}\text{Pd}(\text{acac})\text{Cl}$  (**10**) zu finden, wäre es von Interesse den Verlauf der Reaktion beobachten zu können. Ein dem 1,4-Dioxan ähnliches Lösungsmittel ist Tetrahydrofuran, welches eine NMR-spektroskopische Untersuchung des Reaktionsverlaufes ermöglicht.  $\text{IPr}^{**}\text{HCl}$  (**1**) und  $\text{Pd}(\text{acac})_2$  werden hierfür in Tetrahydrofuran gelöst und auf 70 °C erhitzt (siehe Schema 5.10). Bereits nach drei Stunden war die Bildung neuer Signale NMR-spektroskopisch beobachtbar. Nach weiteren fünf Tagen war die Umsetzung des Eduktes vollständig und Tetrahydrofuran wurde im Vakuum entfernt. Der gelbe Rückstand wurde in Diethylether gelöst, über Celite filtriert und im Vakuum getrocknet.



Schema 5.10: Synthese von  $\text{IPr}^{**}\text{Pd}(\text{acac})\text{Cl}$  (**10**) in Tetrahydrofuran.

Zur Vermeidung von oft HCl-haltigem  $\text{CDCl}_3$  wird ein  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum in Dichlormethan aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen in beiden Lösungsmitteln sind relativ ähnlich, so dass die Spektren von  $\text{IPr}^{**}\text{Pd}(\text{acac})\text{Cl}$  (**10**) weitgehend vergleichbar sind. Wieder zu beobachten sind die drei neuen Signale des acac-Liganden im Alkylbereich. So erscheinen die beiden Methylgruppen mit je einem Integral von 3 als Singulets bei 2.00 und 0.64 ppm (**1** und **3** in Abbildung 5.15). Die starke Abschirmung und damit verbunden die Hochfeldverschiebung der einen Methylgruppe bei 0.64 ppm wird durch den Ringstromeffekt oberhalb des Aromaten des  $\text{IPr}^{**}$ -Liganden verursacht. Die CH-Gruppe des acac-Liganden zeigt ein Singulett

bei 5.02 ppm (**2** in Abbildung 5.15). Die Signale der Benzhydrylprotonen **c** kommen wie auch bei  $\text{IPr}^{**}\text{Pd}(\text{py})\text{Cl}_2$  (**9**), bei einer größeren chemischen Verschiebung als die Signale der Protonen des Imidazoliumrings **b**.

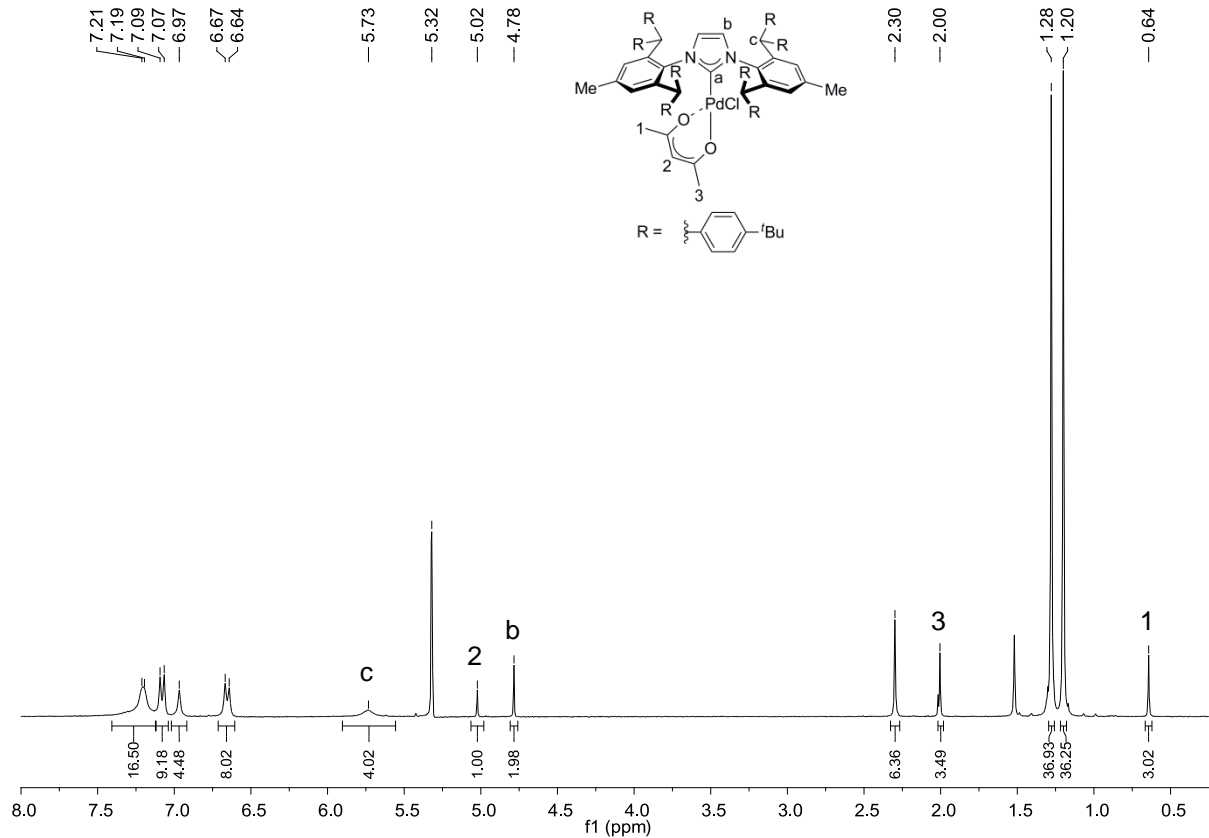
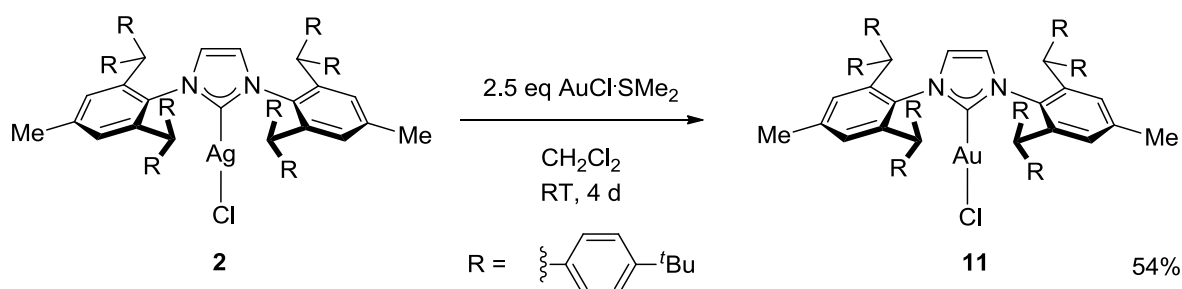


Abbildung 5.15:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von  $\text{IPr}^{**}\text{Pd}(\text{acac})\text{Cl}$  (**10**) (300.510 MHz, 300 K,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ).

Die Reaktion konnte erfolgreich wiederholt werden und zeigt auch keine Unterschiede bei Arbeiten an Luft. Auf diese Weise war auch die vollständige Charakterisierung von  $\text{IPr}^{**}\text{Pd}(\text{acac})\text{Cl}$  (**10**) möglich. Aus Zeitgründen konnte ein Test der katalytischen Aktivität von  $\text{IPr}^{**}\text{Pd}(\text{acac})\text{Cl}$  (**10**) nicht mehr durchgeführt werden.

### 5.3.5 Synthese der Goldkomplexe

Bereits im Rahmen der Diplomarbeit wurden erste Versuche zur Darstellung von  $\text{IPr}^{**}\text{AuCl}$  (**11**) unternommen. Dabei konnte durch Umsetzung des Silberkomplexes  $\text{IPr}^{**}\text{AgCl}$  (**2**) mit Goldchlorid-Dimethylsulfid in Dichlormethan bei Raumtemperatur nach vier Tagen neben den Signalen von  $\text{IPr}^{**}\text{AgCl}$  (**2**) neue Signale im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum beobachtet werden. Auch eine massenspektroskopische Untersuchung lieferte Hinweise auf den erfolgreichen Ablauf der Reaktion. Mit Beginn der Doktorarbeit wurde an diese Vorergebnisse angeknüpft. Da die Reaktion nicht vollständig ablief, wurde die Menge an eingesetztem Goldchlorid-Dimethylsulfid von einem Äquivalent auf fünf Äquivalente erhöht. Die vollständige Umsetzung von  $\text{IPr}^{**}\text{AgCl}$  (**2**) zum Goldkomplex  $\text{IPr}^{**}\text{AuCl}$  (**11**) konnte NMR-spektroskopisch belegt werden. In einem weiteren NMR-Experiment wurde untersucht, ob eine Verminderung der Äquivalente von Goldchlorid-Dimethylsulfid auf das 2.5-fache auch zur vollständigen Umsetzung von  $\text{IPr}^{**}\text{AgCl}$  (**2**) führt. Nach vier Tagen konnten im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum keine Signale mehr für  $\text{IPr}^{**}\text{AgCl}$  (**2**) beobachtet werden.



Schema 5.11: Synthese von  $\text{IPr}^{**}\text{AuCl}$  (**11**).

Probleme bereitete allerdings die Abtrennung von Silberchlorid und überschüssigem Goldchlorid-Dimethylsulfid, da beides in der Reaktionslösung gelöst blieb. Durch fraktionierte Umkristallisation aus Dichlormethan/*n*-Pentan konnte zwar die Reinheit von  $\text{IPr}^{**}\text{AuCl}$  (**11**) etwas verbessert werden, allerdings waren im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum noch Signale für ein Imidazoliumkation von  $\text{IPr}^{**}$  zu erkennen. Eine säulenchromatographische Reinigung des Rohproduktes mit einem Lösungsmittelgemisch aus *n*-Pentan und Dichlormethan im Verhältnis von 2/1 ermöglichte die Isolierung von  $\text{IPr}^{**}\text{AuCl}$  (**11**) in elementaranalysenreiner Form. Das im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zuvor beobachtete Imidazoliumkation konnte ebenfalls isoliert werden. Eine Einkristall-



Röntgenstrukturanalyse belegte, dass es sich hierbei um ein Imidazoliumkation mit  $\text{AuCl}_2$ -Gegenion handelt.

Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von  $\text{IPr}^{**}\text{AuCl}$  (**11**) sind im Vergleich zu  $\text{IPr}^{**}\text{AgCl}$  (**2**) (siehe Abbildung 5.9) nur geringe Unterschiede in der chemischen Verschiebung der Protonen des Imidazoliumrings (**b** in Abbildung 5.16) zu beobachten. Die Benzhydrylprotonen **c** erfahren eine Tieffeldverschiebung von 5.20 ppm in  $\text{IPr}^{**}\text{AgCl}$  (**2**) (siehe Abbildung 5.9) nach 5.33 ppm in  $\text{IPr}^{**}\text{AuCl}$  (**11**) (siehe Abbildung 5.16).

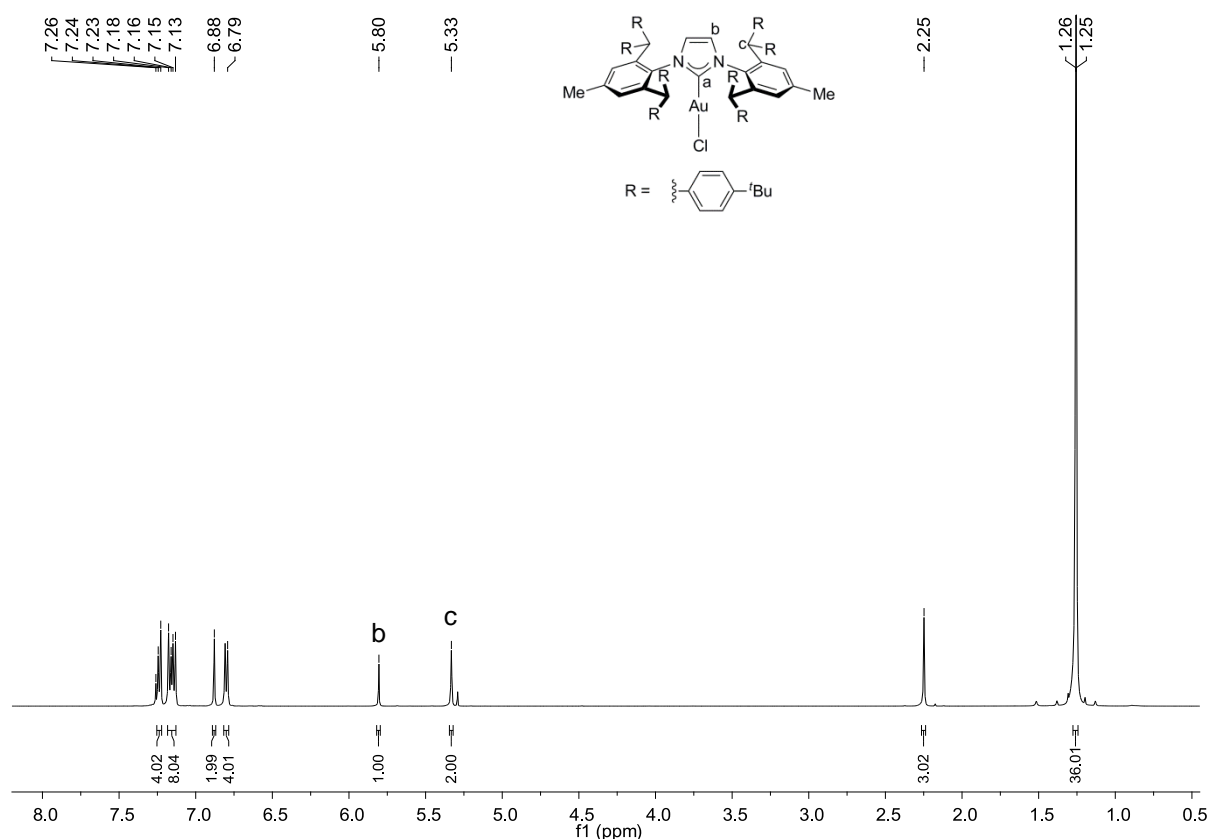


Abbildung 5.16:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von  $\text{IPr}^{**}\text{AuCl}$  (**11**) (500.130 MHz, 298 K,  $\text{CDCl}_3$ ).

Die chemischen Verschiebungen der Carbonsstoffatome **a** von  $\text{IPr}^{**}\text{HCl}$  (**1**),  $\text{IPr}^{**}\text{AgCl}$  (**2**),  $\text{IPr}^{**}\text{CuCl}$  (**8**) und  $\text{IPr}^{**}\text{AuCl}$  (**11**) sind in nachfolgender Tabelle 5.2 dargestellt. Der Austausch des Protons von  $\text{IPr}^{**}\text{HCl}$  (**1**) gegen ein Metallatom bewirkt eine Hochfeldverschiebung des Signals des Carbonsstoffatoms. Verglichen mit  $\text{IPr}^{**}\text{AgCl}$  (184.2 ppm)<sup>[85]</sup>,  $\text{IPr}^{**}\text{CuCl}$  (180.7 ppm)<sup>[14c]</sup> und  $\text{IPr}^{**}\text{AuCl}$  (175.2 ppm)<sup>[14c]</sup> liegen die chemischen Verschiebungen in einem ähnlichen Bereich.

Tabelle 5.2: Vergleich der chemischen Verschiebung der Carbenkohlenstoffatome von IPr\*\*HCl (**1**), IPr\*\*AgCl (**2**), IPr\*\*CuCl (**8**) und IPr\*\*AuCl (**11**).

Komplex	$\delta_{\text{Carbenkohlenstoff}}$ (in CDCl <sub>3</sub> )
IPr**HCl ( <b>1</b> )	236.0 ppm
IPr**AgCl ( <b>2</b> )	183.9 ppm
IPr**CuCl ( <b>8</b> )	180.0 ppm
IPr**AuCl ( <b>11</b> )	174.8 ppm

Von IPr\*\*AuCl (**11**) konnte auch eine Einkristall-Röntgenstruktur erhalten werden (siehe Abbildung 5.17). Gut zu erkennen ist die lineare Struktur von IPr\*\*AuCl (**11**), wobei der Winkel zwischen dem Carbenkohlenstoffatom (C1), Gold (Au) und Chlor (Cl) 180.0 ° beträgt. Die Au-C1-Bindungslänge ist mit 1.975 Å etwas kürzer als die von IPr\*AuCl (1.987 Å),<sup>[14c]</sup> liegt aber im üblichen Bereich für Gold-NHC-Komplexe.<sup>[4d,98]</sup>

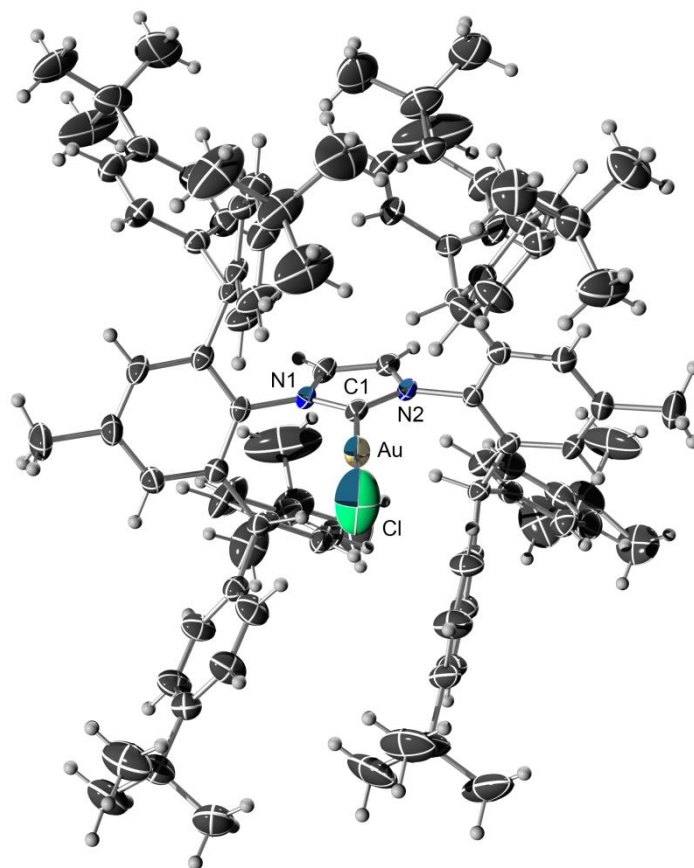


Abbildung 5.17: Ellipsoid-Stab-Modell der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von IPr\*\*AuCl (**11**). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Au-C1, 1.975(4); Au-Cl, 2.2657(17); C1-Au-Cl, 180.0; N1-C1-N2, 104.8(4).<sup>[88]</sup>

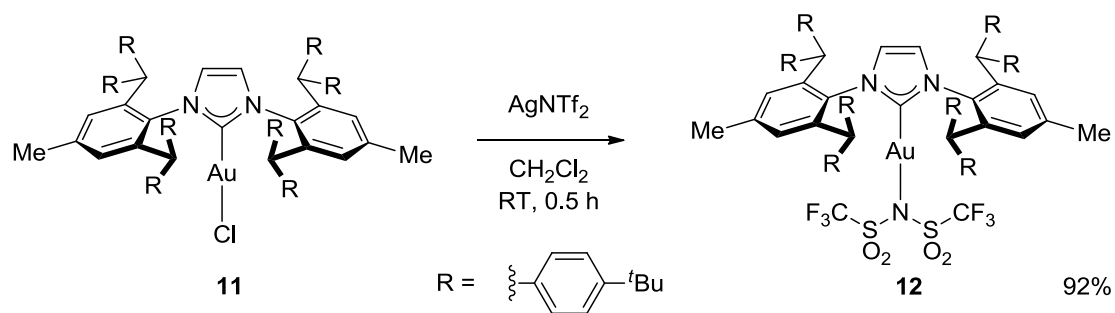
Aufgrund des großen sterischen Anspruchs von IPr\*\* ist auch das „buried volume“ ( $\%V_{\text{bur}}$ ) der Münzmetallkomplexe von Interesse. Für die Berechnung der „buried volume“-Werte von IPr\*\*AgCl (**2**), IPr\*\*AuCl (**11**) und IPr\*\*CuCl (**8**) wurden die Röntgenstrukturdaten der Komplexe verwendet und  $\%V_{\text{bur}}$  mit Hilfe des Programms SambVca<sup>[13c,97]</sup> berechnet. In nachfolgender Tabelle 5.3 sind die Werte der jeweiligen Komplexe dargestellt, wobei die Werte für IPr\* und IPr der Literatur entnommen wurden. Die Werte sollten nicht als Absolut-Werte angesehen werden, dennoch eignen sie sich zum Ablesen von Trends.

Tabelle 5.3: Vergleich der „buried volume“-Werte der Münzmetallkomplexe von IPr, IPr\* und IPr\*\*.

Komplex	%V <sub>bur</sub> <sup>[97b]</sup>
IPrAuCl	44.5 <sup>[14a,99]</sup>
IPr*AuCl	50.4 <sup>[14c,99]</sup>
<b>IPr**AuCl (11)</b>	<b>55.4</b>
IPrAgCl	46.5 <sup>[99-100]</sup>
IPr*AgCl	53.5 <sup>[85,99]</sup>
<b>IPr**AgCl (2)</b>	<b>56.7</b>
IPrCuCl	47.6 <sup>[99,101]</sup>
IPr*CuCl	50.1 <sup>[14c,99]</sup>
<b>IPr**CuCl (8)</b>	<b>56.7</b>

Bei allen Komplexen steigen die „buried volume“-Werte von IPr zum IPr\*\* an. Der berechnete „buried volume“-Wert für IPr\*\*AuCl (**11**) ist bis dato der größte Wert für einen NHC-Goldkomplex.

Die Aktivierung von Goldkomplexen in der Goldkatalyse beruht oft auf der Verwendung des NTf<sub>2</sub>-Gegenions. Diese Komplexe werden in der Katalyse meist *in situ* aus dem entsprechenden Goldchloridkomplex hergestellt. Die Isolierung des entstehenden Goldbis(trifluormethansulfonyl)imid-Komplexes ist aber auch literaturbekannt.<sup>[14c,102]</sup> Dazu wird der Goldchloridkomplex mit Silberbis(trifluormethansulfonyl)imid (AgNTf<sub>2</sub>) in Dichlormethan bei Raumtemperatur gerührt. In Analogie zu dieser Vorschrift wurde IPr\*\*AuCl (**11**) in Dichlormethan gelöst und AgNTf<sub>2</sub> zugegeben (siehe Schema 5.12).



Schema 5.12: Synthese von IPr\*\*AuNTf<sub>2</sub> (**12**).

Nach Rühren für eine halbe Stunde bei Raumtemperatur kann das entstandene Silberchlorid durch Filtration über Celite entfernt werden und IPr\*\*AuNTf<sub>2</sub> (**12**) durch fraktionierte Kristallisation aus Dichlormethan/*n*-Pentan elementaranalysenrein in sehr guter Ausbeute erhalten werden. Im Vergleich zu IPr\*\*AuCl (**11**) (siehe Abbildung 5.16) sind im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum sowohl die Protonen des Imidazoliumrings **b** um 0.42 ppm als auch die Benzhydrylprotonen **c** um 0.12 ppm in Richtung Hochfeld verschoben (siehe Abbildung 5.18).

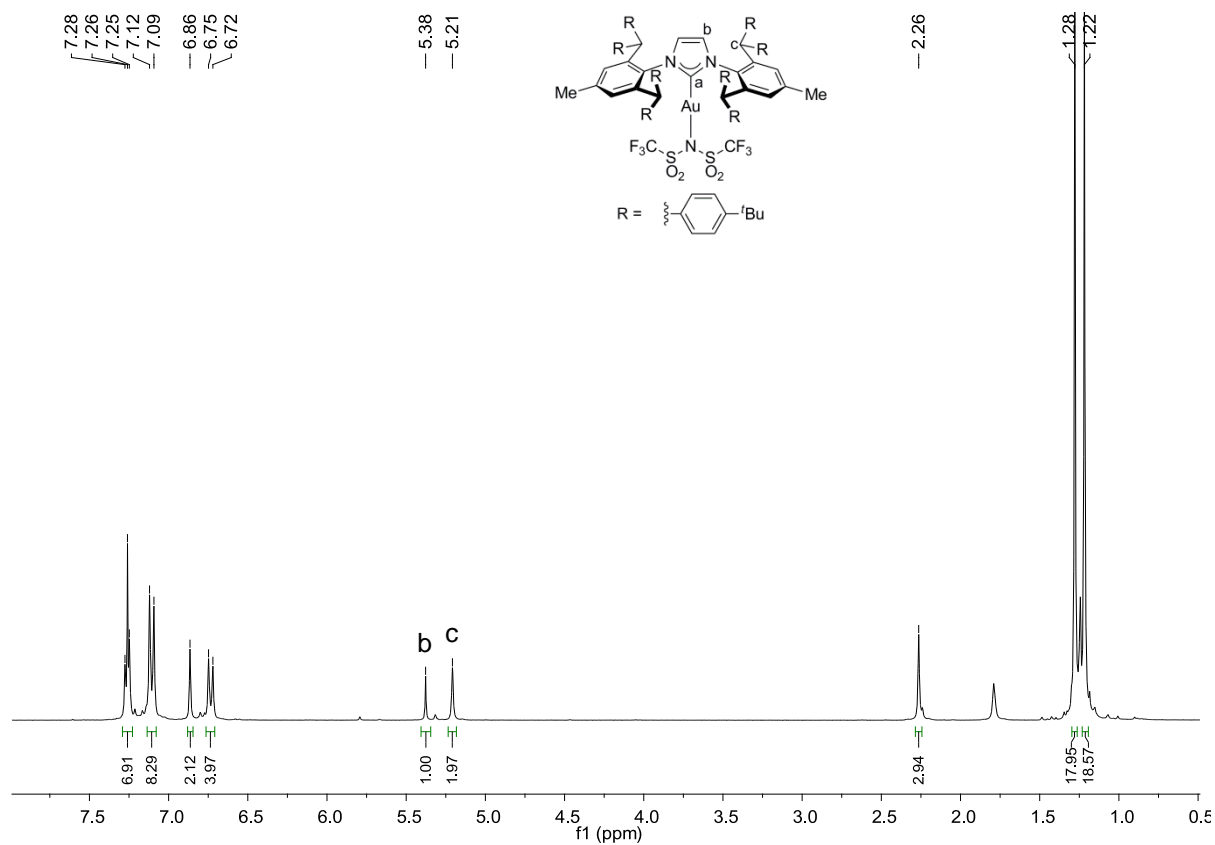


Abbildung 5.18:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von  $\text{IPr}^{**}\text{AuNTf}_2$  (**12**) (300.190 MHz, 300 K,  $\text{CDCl}_3$ ).

Ein Signal im  $^{19}\text{F-NMR}$ -Spektrum bei -75.8 ppm sowie die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von  $\text{IPr}^{**}\text{AuNTf}_2$  (**12**) (siehe Abbildung 5.19) belegen das Vorhandensein des  $\text{NTf}_2$ -Anions. Der Komplex  $\text{IPr}^{**}\text{AuNTf}_2$  (**12**) konnte vollständig charakterisiert werden.

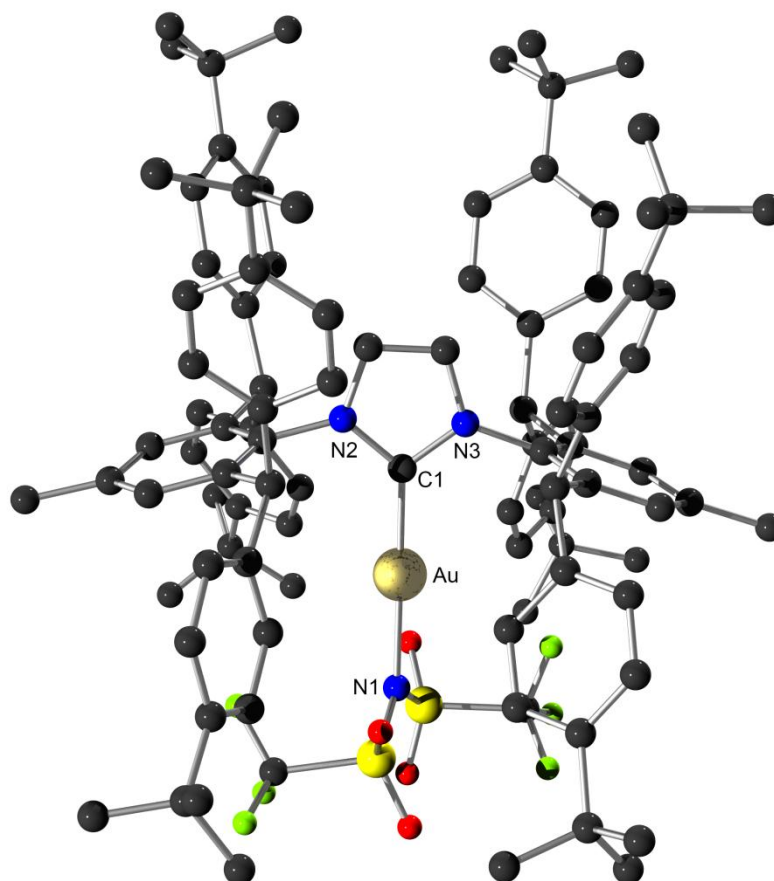
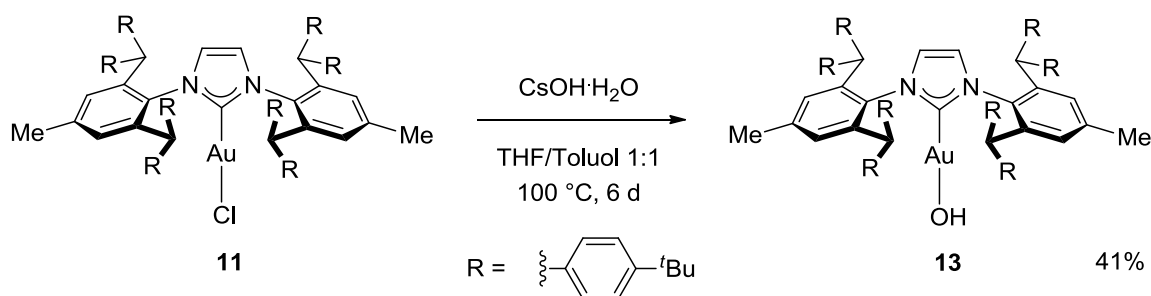


Abbildung 5.19: Kugel-Stab-Modell der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von IPr\*\*AuNTf<sub>2</sub> (**12**) (zur besseren Übersicht fehlen die H-Atome). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: C1-Au, 1.961(7); N1-Au, 2.129(8); C1-Au-N1, 179.3(3); N2-C1-N3, 102.1(6).<sup>[88]</sup>

Neben AgNTf<sub>2</sub> werden oft auch Silbersalze anderer schlecht koordinierender Anionen in der Katalyse zur Aktivierung der Goldchloridkomplexe verwendet. Die entstehenden Komplexe sind aber in der Regel nicht so einfach zu isolieren wie die LAuNTf<sub>2</sub>-Komplexe und werden daher nur *in situ* dargestellt. Problematisch können im Katalysator verbleibende Silberspuren sein.<sup>[23d,103]</sup> Aus diesem Grund hat die Gruppe von Nolan eine silberfreie Methode entwickelt, um Goldchloridkomplexe zu aktivieren.<sup>[103]</sup> Dazu wird der Goldchloridkomplex, in seinem Fall IPrAuCl, mit Hilfe eines Alkalimetallhydroxids in den entsprechenden Goldhydroxidkomplex überführt.<sup>[103-104]</sup> Im Falle von IPr gelang die Umsetzung sowohl mit CsOH, als auch mit NaOH und KOH in einem Lösungsmittelgemisch aus Tetrahydrofuran und Toluol von 1:1 bei 60 °C innerhalb eines Tages.<sup>[104]</sup> Die Verwendung von Kaliumhydroxid wurde dabei aus Kostengründen gegenüber der von Cäsiumhydroxid bevorzugt.<sup>[104]</sup> In

einem NMR-Experiment wurde deshalb zunächst  $\text{IPr}^{**}\text{AuCl}$  (**11**) mit Kaliumhydroxid in einem Lösungsmittelgemisch aus Tetrahydrofuran und Toluol von 1:1 auf 65 °C erhitzt. Nach einem Tag konnte keine Veränderung im NMR-Spektrum beobachtet werden. Kaliumhydroxid wurde in Form eines Plätzchens zugegeben. Um auszuschließen, dass möglicherweise die schlechte Löslichkeit von Kaliumhydroxid in dem Lösungsmittelgemisch verantwortlich für das nicht Ablaufen der Reaktion war, wurde Kaliumhydroxid in Pulverform zu gegeben und weiterhin die Reaktionstemperatur auf 80 °C erhöht. Nach einem Tag waren nun neben den Signalen von  $\text{IPr}^{**}\text{AuCl}$  (**11**), neue Signale im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zu erkennen. Es wurde für einen weiteren Tag auf 80 °C erhitzt, wobei eine Zunahme der neuen Signale und eine Abnahme der Edukt signale beobachtet werden konnte, so dass nach zwei Tagen ungefähr ein Verhältnis von Edukt zu Produkt von 1:1 vorlag. Die weitere Umsetzung von  $\text{IPr}^{**}\text{AuCl}$  (**11**) verlief allerdings sehr langsam. So waren nach mehr als drei Wochen noch immer 4% Edukt vorhanden. Alternativ zu Kaliumhydroxid kann auch das teurere Cäsiumhydroxid bei der Umsetzung von  $\text{IPrAuCl}$  verwendet werden.<sup>[104]</sup> In einem neuen Versuch wurde deshalb  $\text{IPr}^{**}\text{AuCl}$  (**11**) mit Cäsiumhydroxid in Tetrahydrofuran/Toluol 1:1 bei 100 °C zur Reaktion gebracht (siehe Schema 5.13).



Schema 5.13: Darstellung von  $\text{IPr}^{**}\text{AuOH}$  (**13**).

Die vollständige Umsetzung zu  $\text{IPr}^{**}\text{AuOH}$  (**13**) war nach sechs Tagen erreicht. Durch Filtration über Celite wird der entstandene farblose Niederschlag abgetrennt und die Lösungsmittel werden im Vakuum entfernt. Ein in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  aufgenommenes  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigt im Vergleich zu  $\text{IPr}^{**}\text{AuCl}$  (**11**) vor allem eine Verschiebung der Protonen des Imidazoliumrings **b** von 5.80 ( $\text{IPr}^{**}\text{AuCl}$  (**11**), in Abbildung 5.20 oben) nach 5.72 ppm ( $\text{IPr}^{**}\text{AuOH}$  (**13**), in Abbildung 5.20 unten). Eine geringe Tieffeldverschiebung erfahren die Benzhydrylprotonen **c**. So liegen die



Benzhydrylprotonen **c** von IPr\*\*AuCl (**11**) hochfeldverschoben zum Lösungsmittelsignal von CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei 5.31 ppm und bei IPr\*\*AuOH (**13**) tiefeldverschoben zum Lösungsmittelsignal bei 5.36 ppm. Ein weiterer Hinweis auf die Umsetzung von IPr\*\*AuCl (**11**) liefern die aromatischen Dublettsignale der *tert*-Butylphenylreste **d** und **e**. In IPr\*\*AuCl (**11**) sind zwei Dubletts zwischen 7.15 und 7.18 ppm überlagert, wovon eines in IPr\*\*AuOH (**13**) Richtung Tieffeld verschoben wird, so dass beide zu erkennen sind.

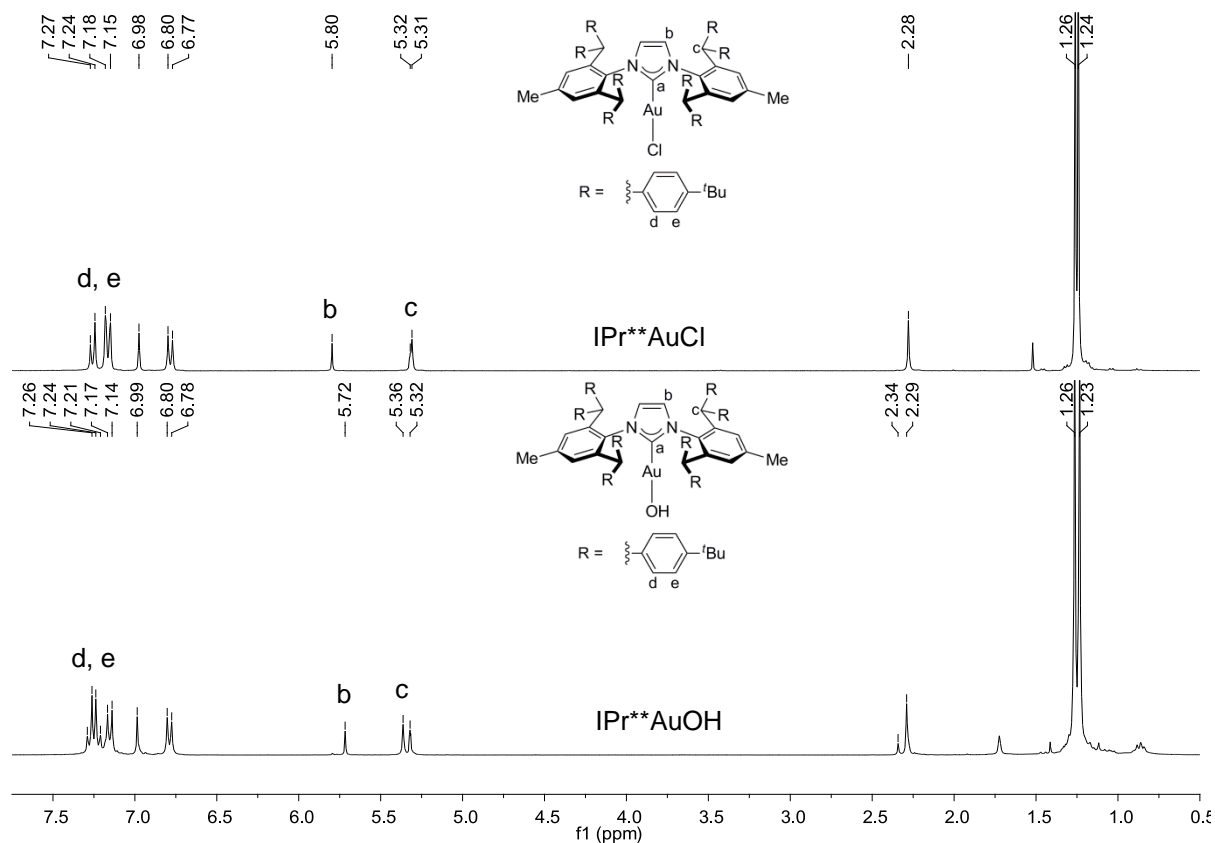


Abbildung 5.20: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von IPr\*\*AuCl (**11**) (oben, 300.190 MHz, 300 K, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) und IPr\*\*AuOH (**13**) (unten, 300.190 MHz, 300 K, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>).

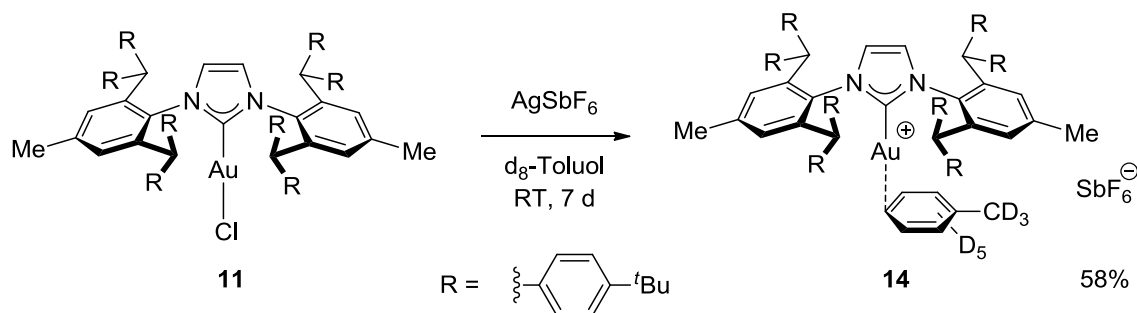
Im zugehörigen <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum erscheint das Signal des Carbenkohlenstoffatoms von IPr\*\*AuOH (**13**) bei 172.6 ppm, hingegen das von IPr\*\*AuCl (**11**) bei 175.8 ppm. Die chemische Verschiebung des Carbenkohlenstoffatoms von IPr\*\*AuOH (**13**) liegt damit in einem vergleichbaren Bereich wie die von IPrAuOH (171.9 ppm).<sup>[104]</sup> Im FAB<sup>+</sup>-Massenspektrum war nur ein Peak bei m/z von 1558.5 zu beobachten, welcher dem Goldkation nach Verlust des Hydroxidrestes zugeordnet werden kann. Eine Elementaranalyse der Verbindung wies eine Abweichung im

Kohlenstoffwert von 0.44%-Punkten auf. Es kann also mit großer Wahrscheinlichkeit davon ausgegangen werden, dass es sich bei der erhaltenen Verbindung um IPr\*\*AuOH (**13**) handelt. Katalytische Aktivitäten von IPr\*\*AuOH (**13**) wurden bislang nicht untersucht.

## 5.4 Darstellung von Salzen kationischer Goldkomplexe

### 5.4.1 Synthese von Salzen Lösungsmittel-stabilsierter kationischer Goldkomplexe

Zur Darstellung des aktiven Katalysators in goldkatalysierten Reaktionen wird oft der Goldchloridkomplex mit Silbersalzen *in situ* aktiviert.<sup>[23]</sup> Die Isolierung von Lösungsmittel-stabilisierten kationischen Goldkomplexen ist bereits mehrfach in der Literatur beschrieben (siehe auch 3.2.2).<sup>[14b,23e,24a-d]</sup> Der große sterische Anspruch des IPr\*\* Liganden sollte die Synthese kationischer Goldkomplexe begünstigen. Da sich IPr\*\*AuCl (**11**) nicht in Acetonitril löst, wurde zunächst IPr\*\*AuCl (**11**) mit Silberhexafluoroantimonat (AgSbF<sub>6</sub>) in deuteriertem Toluol bei Raumtemperatur umgesetzt (siehe Schema 5.14).



Schema 5.14: Synthese von IPr\*\*Au(toluene)SbF<sub>6</sub> (**14**).

Sofort nach der Zugabe der Toluollösung von IPr\*\*AuCl (**11**) zu Silberhexafluoroantimonat konnte eine Trübung der Reaktionslösung beobachtet werden. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum wurden keine Eduktsignale von IPr\*\*AuCl (**11**) mehr beobachtet, stattdessen zwei neue Signalsätze für IPr\*\* (siehe Abbildung 5.21). Neben der Verschiebung der Methylgruppe von 1.71 ppm in IPr\*\*AuCl (**11**) (**Me**, in Abbildung 5.21 oben) zu zwei Signalen für die Methylgruppe bei 1.96 und 1.98 ppm (**Me**, in Abbildung 5.21 unten), zeigen die *tert*-Butylgruppen auch eine Veränderung in der chemischen Verschiebung sowie eine Verdopplung der Anzahl der Signale von zwei auf vier (**<sup>t</sup>Bu** in Abbildung 5.21). Im <sup>1</sup>H-NMR von IPr\*\*AuCl (**11**) sind die Signale der Benzhydrylprotonen **c** mit denen der Protonen des Imidazoliumrings **b** zum Teil überlagert. Nach der Zugabe zu Silberhexafluoroantimonat können jeweils zwei

Signale für die Benzhydrylprotonen **c** sowie für die Protonen des Imidazoliumrings **b** beobachtet werden.

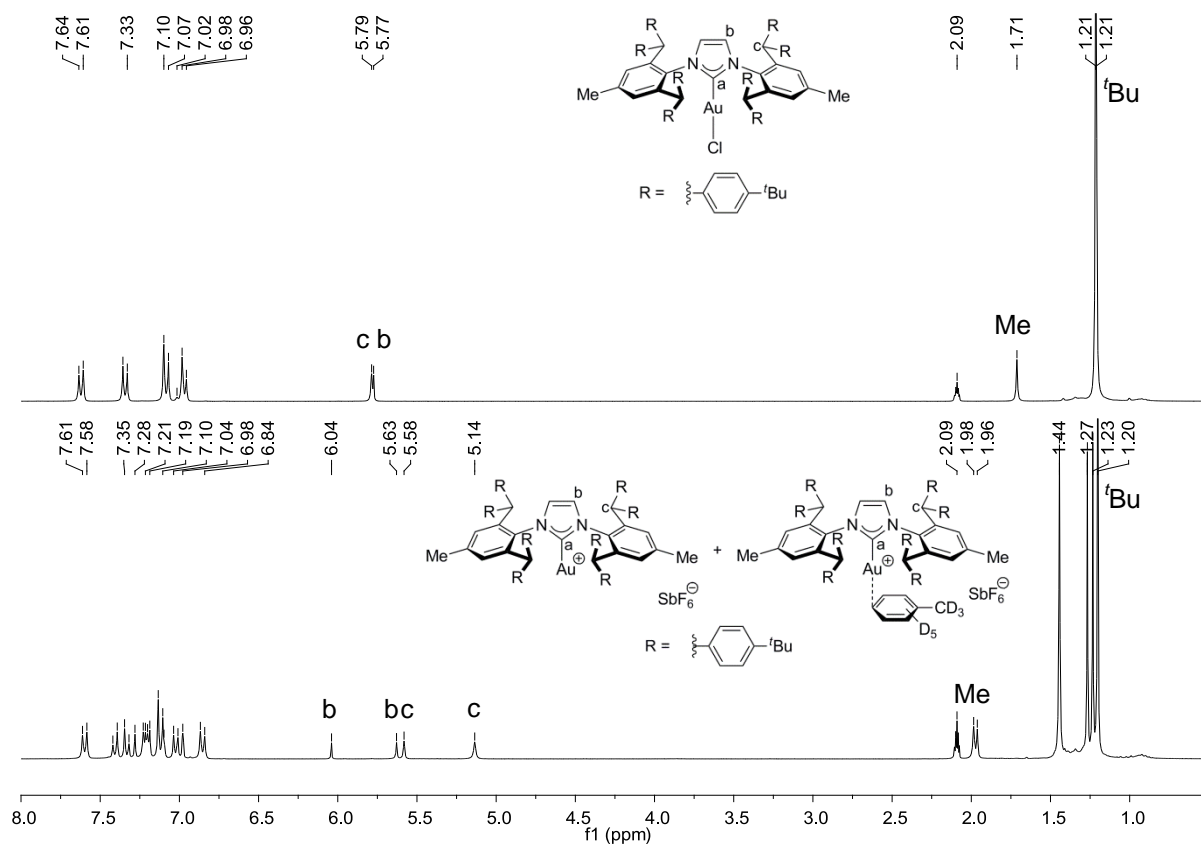


Abbildung 5.21: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von IPr\*\*AuCl (**11**) (oben, 300.510 MHz, 300 K, d<sub>8</sub>-Toluol) und IPr\*\*AuCl (**11**) nach Zugabe von AgSbF<sub>6</sub> (unten, 300.510 MHz, 300 K, d<sub>8</sub>-Toluol).

Vermutlich wird zunächst der kationische Komplex IPr\*\*AuSbF<sub>6</sub> (**15**) gebildet, welcher dann zur Stabilisierung ein Toluolmolekül koordiniert. Nach einem Tag waren Kristalle aus der Toluollösung entstanden, welche nach erfolgter Röntgenstrukturanalyse die Entstehung von IPr\*\*Au(toluen)SbF<sub>6</sub> (**14**) bestätigten (siehe Abbildung 5.22).

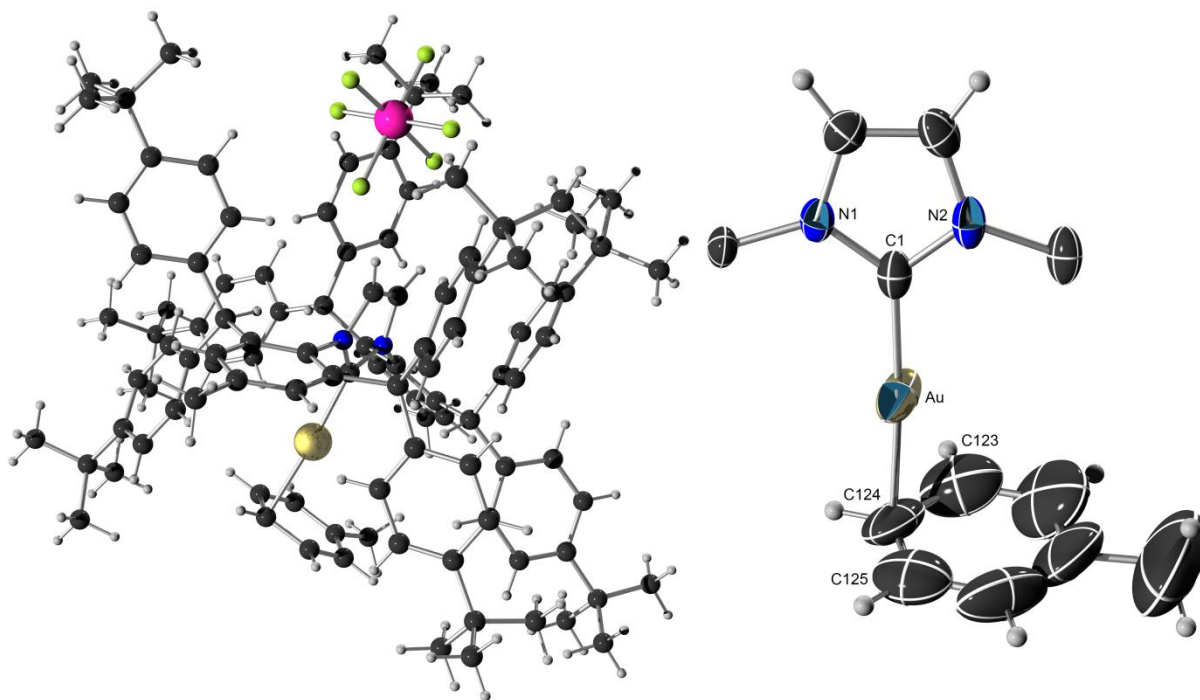


Abbildung 5.22: Kugel-Stab-Modell der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von IPr\*\*Au(toluen)SbF<sub>6</sub> (**14**) (links) und Ausschnitt (rechts). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Au-C1, 1.988(7); Au-C123, 2.516(10); Au-C124, 2.252(8); Au-C125, 2.693(10); N1-C1-N2, 105.6(5).<sup>[88]</sup>

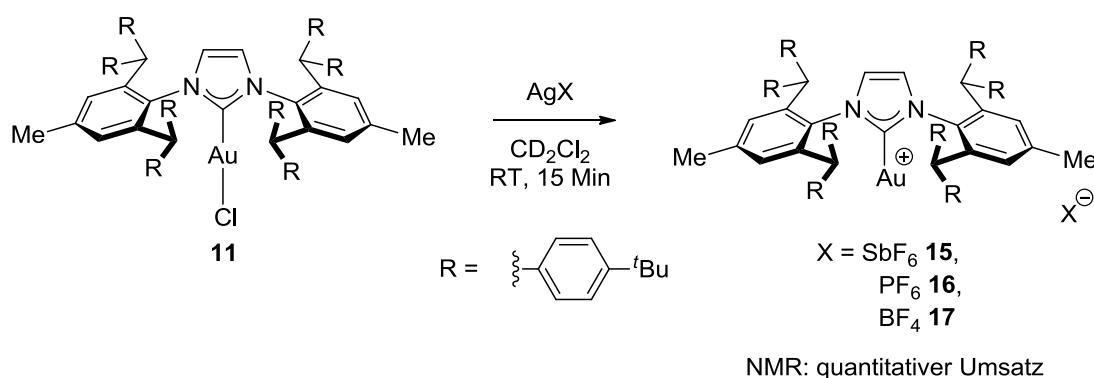
Die Koordination von Arenen an kationische Goldatome ist in der Literatur für sterisch anspruchsvolle Phosphanliganden und auch für den bereits erwähnten CAAC-Goldkomplex [(CAAC)Au( $\eta^2$ -toluen)][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>] von Bertrand *et al.* bekannt (siehe 3.2.2).<sup>[24b,24c,24e,105]</sup> Vergleicht man die Carbenkohlenstoff-Gold-Bindungslänge (C1-Au in Abbildung 5.22) in IPr\*\*Au(toluen)SbF<sub>6</sub> (**14**) mit der von [(CAAC)Au( $\eta^2$ -toluen)][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>],<sup>[24c]</sup> so liegt diese mit 1.99 Å in einem ähnlichen Bereich. In dem von Bertrand *et al.* synthetisierten Goldkomplex liegt eine  $\eta^2$ -Koordination von Toluol vor, was an den ähnlichen Bindungslängen zwischen dem Goldatom und den Toluolkohlenstoffatomen von 2.32 und 2.34 Å deutlich wird.<sup>[24c]</sup> In IPr\*\*Au(toluen)SbF<sub>6</sub> (**14**) liegt eine  $\eta^1$ -Koordination des Toluol vor, da die eine Gold-Toluolkohlenstoff-Bindungslänge (Au-C123 in Abbildung 5.22) mit 2.25 Å deutlich kürzer ist als die Bindungslängen zwischen dem Goldatom und benachbarten Toluolkohlenstoffatomen (C123, C125 in Abbildung 5.22) von 2.52 und 2.69 Å. Ebenfalls eine  $\eta^1$ -Koordination von Toluol zeigen die Phosphankomplexe von Echavarren *et al.*, wobei die kürzesten Gold-Kohlenstoff-Bindungslängen bei 2.26 und 2.29 Å liegen. Ihre Darstellung gelang durch die Kristallisation der entsprechenden isolierten kationi-

schen Acetonitril-stabilisierten Goldkomplexe aus Toluol.<sup>[24b]</sup> Der von Bertrand *et al.* dargestellte Goldkomplex konnte durch Reaktion einer Toluolsuspension von CAACAuCl mit [(toluen)SiEt<sub>3</sub>][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>] erhalten werden.<sup>[24c]</sup> IPr<sup>\*\*\*</sup>Au(toluen)SbF<sub>6</sub> (**14**) ist somit der erste kationische NHC-Gold-Toluol-Komplex der direkt durch die Chloridabstraktion eines Silbersalzes in Toluol erhalten werden konnte.

Neben Toluol wurden auch NMR-Versuche in d<sub>6</sub>-Benzol und d<sub>5</sub>-Pyridin durchgeführt. In d<sub>6</sub>-Benzol konnte sowohl die Bildung eines farblosen Niederschlages als auch die Bildung neuer Signale im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum beobachtet werden. Allerdings konnten keine Kristalle zur Einkristall-Röntgenstrukturanalyse erhalten werden. In d<sub>5</sub>-Pyridin wurde hingegen keine Reaktion beobachtet.

### 5.4.2 Synthese von Salzen kationischer Goldkomplexe in nicht-koordinierenden Lösungsmitteln

Nicht stabilisierte kationische Goldkomplexe konnten bisher nicht isoliert werden (siehe 3.2.2). Um zu überprüfen, ob IPr\*\* in der Lage ist, nicht stabilisierte kationische Goldkomplexe zu stabilisieren, wurden Versuche mit Silberhexafluoroantimonat ( $\text{AgSbF}_6$ ), Silberhexafluorophosphat ( $\text{AgPF}_6$ ) und Silbertetrafluoroborat ( $\text{AgBF}_4$ ) in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  durchgeführt (siehe Schema 5.15).



Schema 5.15: Synthese von  $\text{IPr}^{**}\text{AuSbF}_6$  (**15**),  $\text{IPr}^{**}\text{AuPF}_6$  (**16**) und  $\text{IPr}^{**}\text{AuBF}_4$  (**17**).

Bei der Zugabe von  $\text{AgBF}_4$  bzw.  $\text{AgPF}_6$  zur Dichlormethanolösung von  $\text{IPr}^{**}\text{AuCl}$  (**11**) konnte eine Trübung der Lösung sowie eine Veränderung der chemischen Verschiebung im  $^1\text{H-NMR}$  beobachtet werden. In nachfolgender Abbildung 5.23 ist das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Umsetzung von  $\text{IPr}^{**}\text{AuCl}$  (**11**) mit  $\text{AgPF}_6$  dargestellt. Besonders auffällig ist die starke Tieffeldverschiebung der Protonen des Imidazoliumrings **b** von 5.80 ppm in  $\text{IPr}^{**}\text{AuCl}$  (**11**) nach 6.34 ppm in  $\text{IPr}^{**}\text{AuPF}_6$  (**16**) (siehe Abbildung 5.23). Diese starke Tieffeldverschiebung lässt sich mit der Erhöhung der Acidität des Goldzentrums erklären, welche zu einer Delokalisierung der  $\pi$ -Elektronen des aromatischen Heterozyklus führt und somit zu einer Abnahme der Elektronendichte im Imidazoliumring.<sup>[23e,24a]</sup> Hingegen die Benzhydrylprotonen **c** erfahren eine Hochfeldverschiebung von 0.16 ppm. Auch die „Abfolge“ der aromatischen Dubletts des *tert*-Butylphenylrestes **d** und **e** ändert sich von  $\text{IPr}^{**}\text{AuCl}$  (**11**) zu  $\text{IPr}^{**}\text{AuPF}_6$  (**16**).

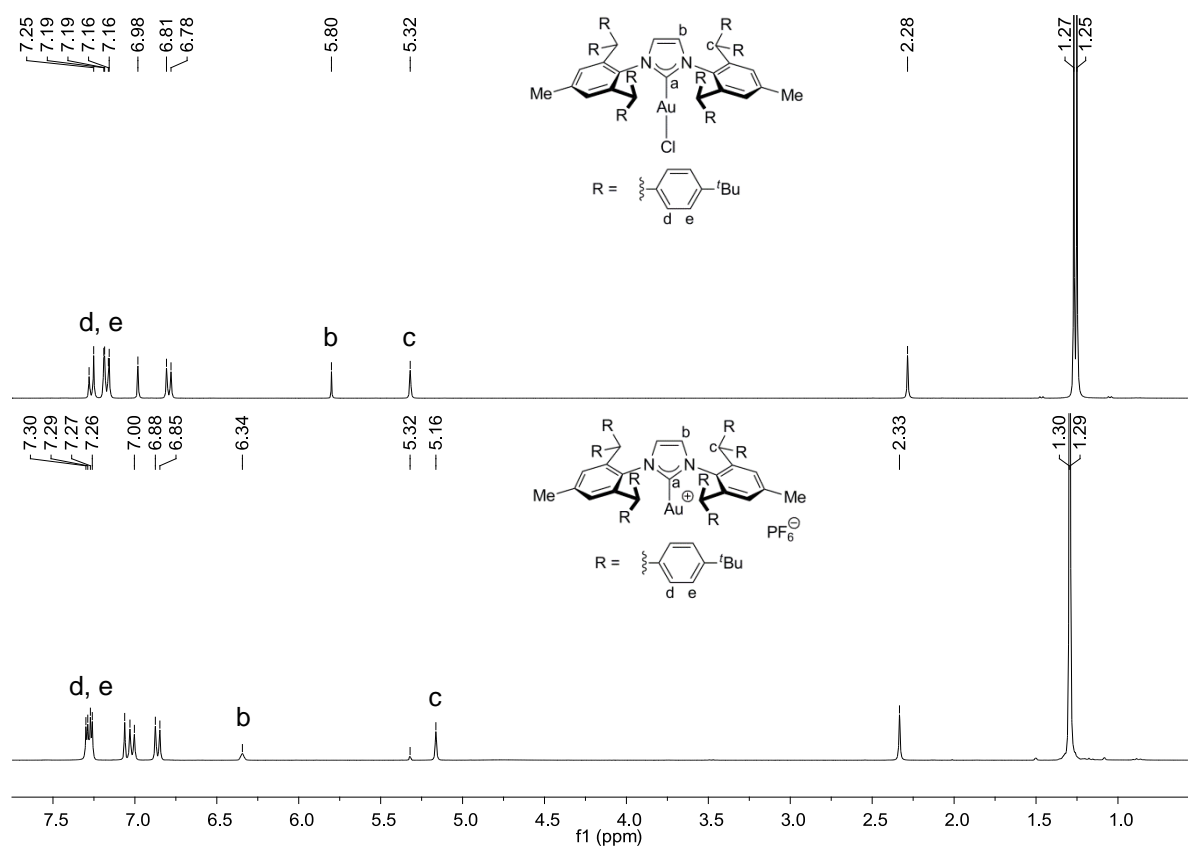


Abbildung 5.23:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von  $\text{IPr}^{**}\text{AuCl}$  (**11**) (oben, 300.510 MHz, 300 K,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) und  $\text{IPr}^{**}\text{AuPF}_6$  (**16**) (unten, 300.510 MHz, 300 K,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ).

Im Falle von  $\text{IPr}^{**}\text{AuPF}_6$  (**16**) konnte ein Zerfall des  $\text{PF}_6^-$ -Anions beobachtet werden. Nach einem Tag war im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum noch deutlich ein Septett bei -144.4 ppm zu sehen. Nach vier Tagen war kein Signal mehr beobachtbar. Dieser Zerfall zeigt sich auch im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum. So ändert sich zum einen die Anordnung der aromatischen Dubletts (**d** und **e** in Abbildung 5.24), zum anderen erfahren die Protonen des Imidazoliumrings **b** eine Hochfeldverschiebung von 6.34 ppm in  $\text{IPr}^{**}\text{AuPF}_6$  (**16**) (siehe Abbildung 5.23) nach 6.00 ppm. Der Zerfall des  $\text{PF}_6^-$ -Anions zum Fluoridanion ist literaturbekannt. So konnte Rogers *et al.* bei der Synthese von 1-Butyl-3-methylimidazoliumhexafluorophosphat Kristalle des Fluoridkomplexes erhalten.<sup>[106]</sup> Manzano und Otero *et al.* beobachteten die Hydrolyse von Silberhexafluorophosphat in Dichlormethan. Dabei trat unter anderem ein  $\text{PF}_2\text{O}_2^-$ -Anion auf, welches im  $^{19}\text{F}$  und  $^{31}\text{P}$ -NMR detektiert werden konnte.<sup>[107]</sup> Im  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum erscheint dabei ein Dublett mit einer  $^1\text{J}$ -Kopplung von 976 Hz bei -84 ppm und im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum ein Triplett bei -14.7 ppm.<sup>[107]</sup> Im Falle von  $\text{IPr}^{**}\text{AuPF}_6$



(16) war wie bereits erwähnt nach vier Tagen zwar kein Signal mehr im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zu erkennen, aber im  $^{19}\text{F}$ -NMR konnten mehrere Signale detektiert werden, darunter auch ein Dublett bei -83.5 ppm mit einer Kopplungskonstante von 978 Hz. Allerdings kann kein Triplett im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum beobachtet werden. Weitere Signale im  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum sind zwei Singulets bei -132.0 und -153.3 ppm, welche allerdings nicht zugeordnet werden konnten. Möglich wäre die Bildung eines  $\text{IPr}^{**}$ -Goldfluoridkomplexes, allerdings konnte dies bisher nicht belegt werden.

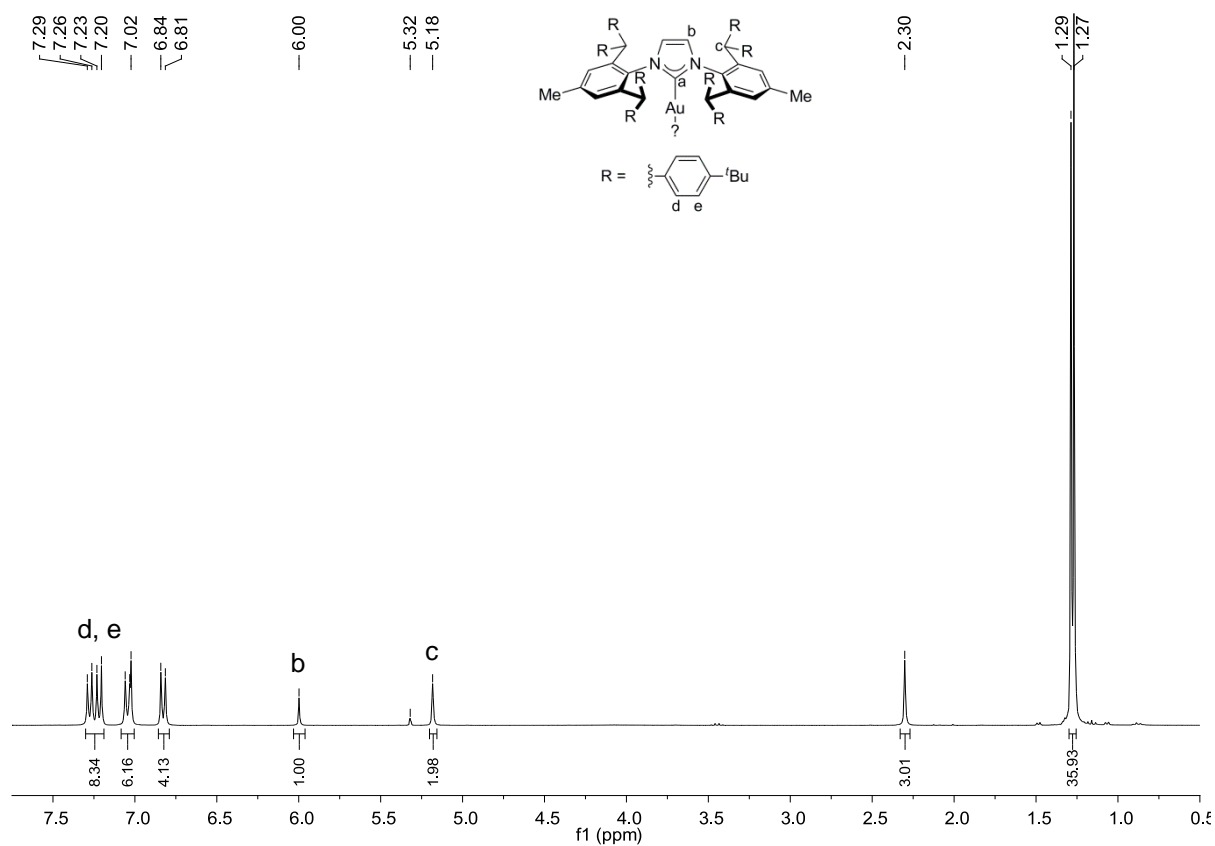
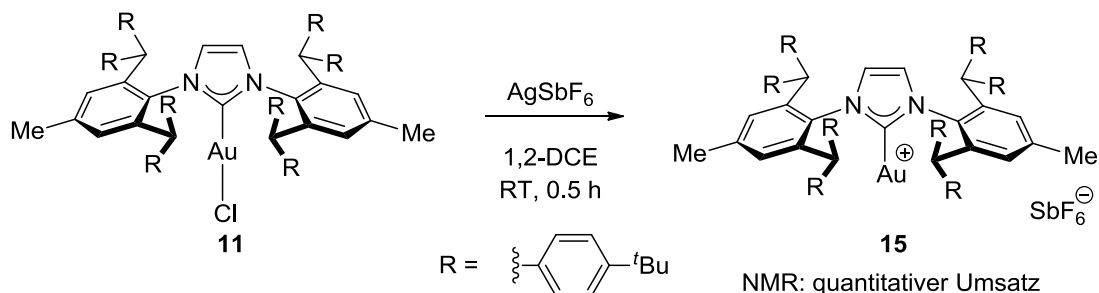


Abbildung 5.24:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von  $\text{IPr}^{**}\text{AuPF}_6$  (16) nach vier Tagen (300.510 MHz, 300 K,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ).

Die Darstellung von  $\text{IPr}^{**}\text{AuPF}_6$  (16) oder  $\text{IPr}^{**}\text{AuBF}_4$  (17) in reiner Form gelang nicht. Es konnten auch keine Einkristalle erhalten werden, die sich für eine Röntgenstrukturanalyse eignen. Mögliche Ursache hierfür ist die Empfindlichkeit der Verbindungen und ihre Tendenz zur Koordination von Lösungsmittelmolekülen, die die Auswahl an Lösungsmitteln zur Kristallisierung stark einschränkt.

Bei der Reaktion von  $\text{IPr}^{**}\text{AuCl}$  (**11**) mit  $\text{AgSbF}_6$  in Dichlormethan konnte wie bei  $\text{AgPF}_6$  und  $\text{AgBF}_4$  auch die Bildung eines farblosen Niederschlages sowie eine Tieffeldverschiebung der Protonen des Imidazoliumrings beobachtet werden. Problematisch war auch hier die Aufreinigung, da Silberchlorid zum Teil in der Reaktionslösung gelöst blieb und so nicht vollständig abgetrennt werden konnte. Um die Löslichkeit von Silberchlorid zu erniedrigen, wurde die Reaktion in 1,2-Dichlorethan als Lösungsmittel durchgeführt (siehe Schema 5.16).



Schema 5.16: Darstellung von  $\text{IPr}^{**}\text{AuSbF}_6$  (**15**) in 1,2-Dichlorethan.

Die sofortige Bildung eines farblosen Niederschlages konnte auch hier beobachtet werden. Nach der Filtration der Reaktionslösung über Celite und der Entfernung des Lösungsmittels konnte ein farbloser Feststoff erhalten werden. Ein in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  aufgenommenes  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigt den erfolgreichen Umsatz von  $\text{IPr}^{**}\text{AuCl}$  (**11**) (siehe Abbildung 5.26). Die Protonen des Imidazoliumrings **b** erfahren im Vergleich zu  $\text{IPr}^{**}\text{AuCl}$  (**11**) (siehe Abbildung 5.23) eine Tieffeldverschiebung von 5.80 ppm zu 6.45 ppm. Das Carbenkohlenstoffatom erfährt im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum eine Hochfeldverschiebung von 175.6 ppm in  $\text{IPr}^{**}\text{AuCl}$  (**11**) nach 169.9 ppm in  $\text{IPr}^{**}\text{AuSbF}_6$  (**15**). Eine Elementaranalyse von  $\text{IPr}^{**}\text{AuSbF}_6$  (**15**) zeigt große Abweichungen im Kohlenstoffwert, vermutlich aufgrund von Silberchloridresten in der Verbindung. Belegen konnte dies Kristalle, die aus einer gesättigten  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ -Lösung erhalten wurden. Die Röntgenstrukturanalyse zeigt einen  $\text{IPr}^{**}$  Komplex mit einem dreieckigen  $\text{Ag-Cl-Au}$  Fragment (siehe Abbildung 5.25). Das Ausfällen von Silberchlorid scheint somit ein Gleichgewichtsprozess zu sein. Denn trotz Filtration über Celite verblieb ein Rest des Silberchlorids in der Lösung.

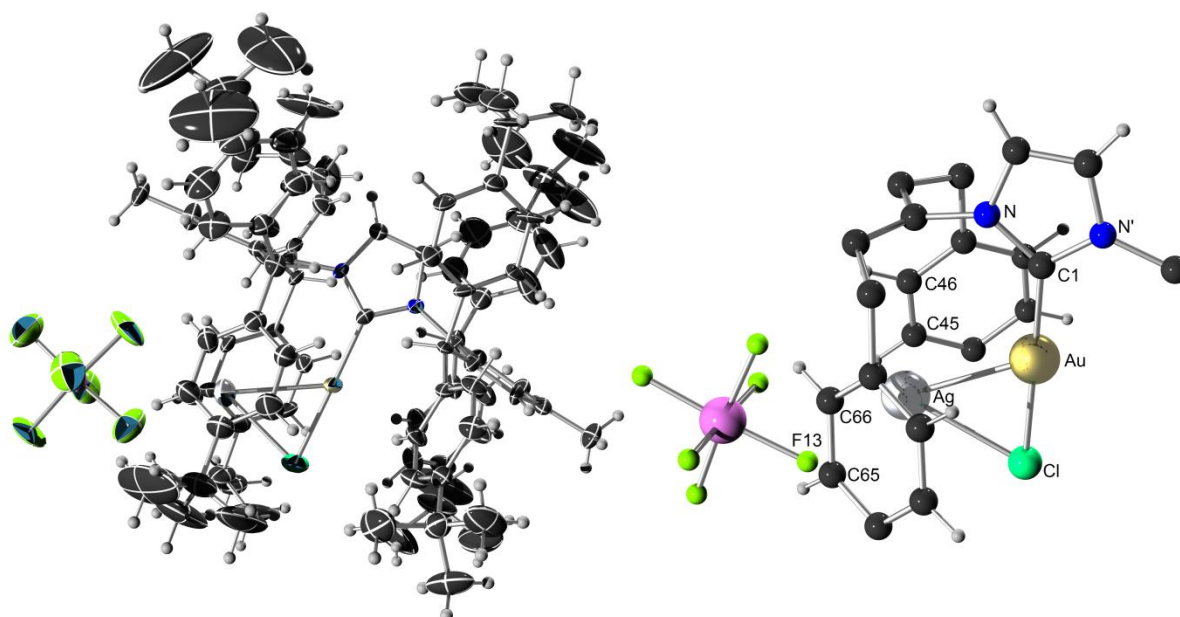


Abbildung 5.25: Ellipsoid-Stab-Modell der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von  $\text{IPr}^{**}\text{Au}(\text{AgCl})\text{SbF}_6$  (**18**) (links) und Ausschnitt (rechts). Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ]: Au-C1, 1.965(12); Au-Cl, 2.276(4); Au-Ag, 2.8525(14); Ag-Cl, 2.622(4); Ag-C45, 2.72(2); Ag-C46, 2.72(2); Ag-C65, 2.79(2); Ag-C66, 2.75(2); Ag-F13, 2.64(1); N-C1-N', 105.5(10); Au-Cl-Ag, 70.84(10).<sup>[88]</sup>

Strukturell gesehen ist in diesem Komplex ein Silberkation an ein AuCl-Fragment sowie an zwei Aromaten des IPr<sup>\*\*</sup> Liganden gebunden. Die  $\pi$ -Koordination eines Silberatoms durch Aromaten ist literaturbekannt.<sup>[108]</sup> Bekannt sind auch aurophile/argentophile Wechselwirkungen zwischen Silber- und Goldatomen, wobei die Ag-Au Bindungslängen im Bereich von 2.71 bis 3.27  $\text{\AA}$  liegen.<sup>[109]</sup> Mit 2.85  $\text{\AA}$  liegt die Ag-Au Bindungslänge von  $\text{IPr}^{**}\text{Au}(\text{AgCl})\text{SbF}_6$  (**18**) auch in diesem Bereich.

Die Qualität der Röntgenkristallstruktur ist wegen der Rotation der *tert*-Butylgruppen und aufgrund von mit auskristallisierendem Lösungsmittel zwar nur mäßig, dennoch ist eine Diskussion der Bindungslängen der schweren Atome möglich. So ist die Ag-Cl Bindungslänge in  $\text{IPr}^{**}\text{AgCl}$  (**2**) 3 pm länger als die Au-Cl Bindungslänge in  $\text{IPr}^{**}\text{AuCl}$  (**11**) (siehe Abbildung 5.17 und Tabelle 5.4). In  $\text{IPr}^{**}\text{Au}(\text{AgCl})\text{SbF}_6$  (**18**) hingegen beträgt der Unterschied nur 1 pm (siehe Abbildung 5.25 und Tabelle 5.4). Der Ag-Cl Bindungsabstand von 2.62  $\text{\AA}$  weist auf eine eher schwache Ag-Cl Wechselwirkung hin.

Von den erhaltenen Kristallen konnten NMR-Spektren in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  aufgenommen werden. In nachfolgender Abbildung 5.26 sind die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von  $\text{IPr}^{**}\text{AuSbF}_6$  (**15**) und  $\text{IPr}^{**}\text{Au}(\text{AgCl})\text{SbF}_6$  (**18**) vergleichend dargestellt.

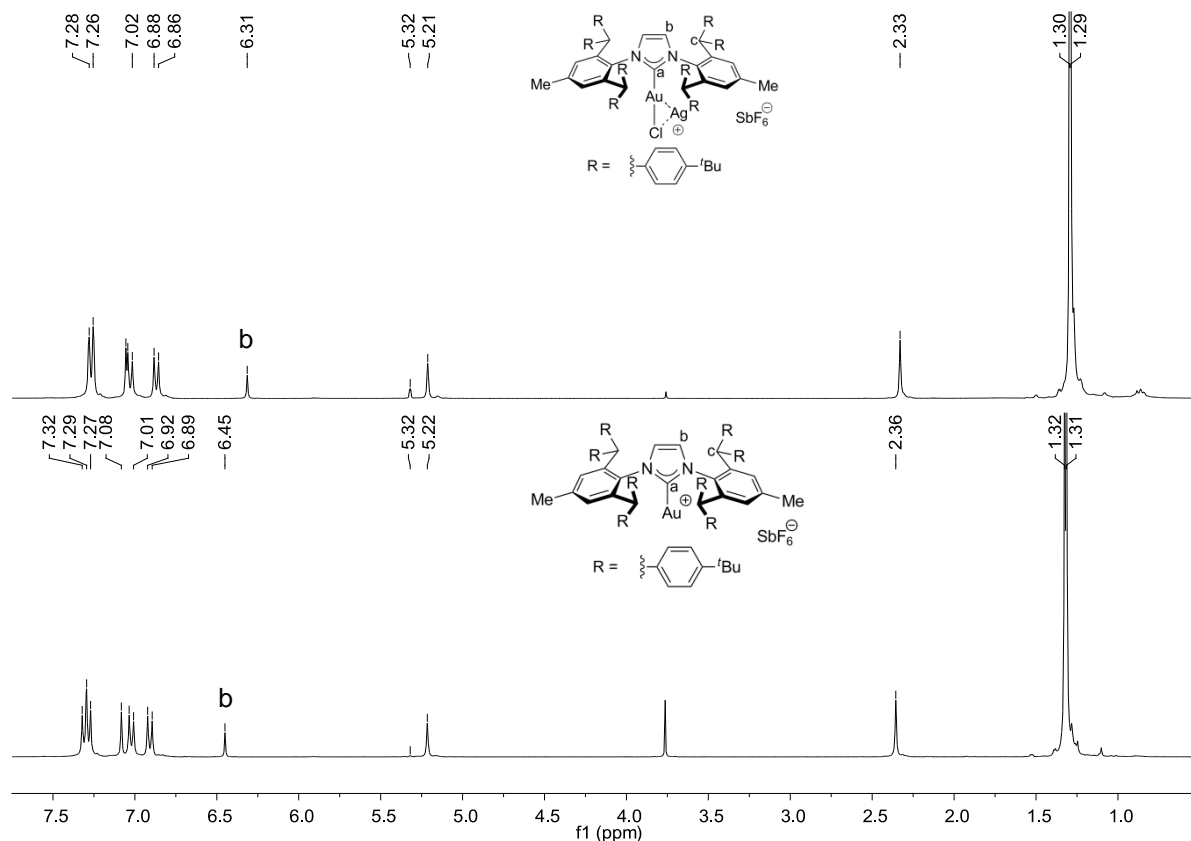


Abbildung 5.26:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von  $\text{IPr}^{**}\text{Au}(\text{AgCl})\text{SbF}_6$  (**18**) (oben, 300.190 MHz, 300 K,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) und  $\text{IPr}^{**}\text{AuSbF}_6$  (**15**) (unten, 300.190 MHz, 300 K,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ).

Am deutlichsten ist der Unterschied in der chemischen Verschiebung der Protonen des Imidazoliumrings (**b** in Abbildung 5.26). Diese sind bei  $\text{IPr}^{**}\text{Au}(\text{AgCl})\text{SbF}_6$  (**18**) um 0.14 ppm ins Hochfeld verschoben. Im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt das Carbenkohlenstoffatom hingegen eine Tieffeldverschiebung von 169.9 ppm in  $\text{IPr}^{**}\text{AuSbF}_6$  (**15**) nach 170.5 ppm in  $\text{IPr}^{**}\text{Au}(\text{AgCl})\text{SbF}_6$  (**18**) (siehe Tabelle 5.4). In nachfolgender Tabelle 5.4 sind nochmals die wichtigsten spektroskopischen und strukturellen Parameter der  $\text{IPr}^{**}$  Komplexe **1** (HCl), **2** (AgCl), **11** (AuCl), **8** (CuCl) **14** (Au(toluen) $\text{SbF}_6$ ), **15** (Au $\text{SbF}_6$ ), **18** (Au(AgCl) $\text{SbF}_6$ ) zusammenfassend dargestellt.

Tabelle 5.4: Vergleich spektroskopischer und struktureller Parameter in verschiedenen Komplexen von IPr\*\*.

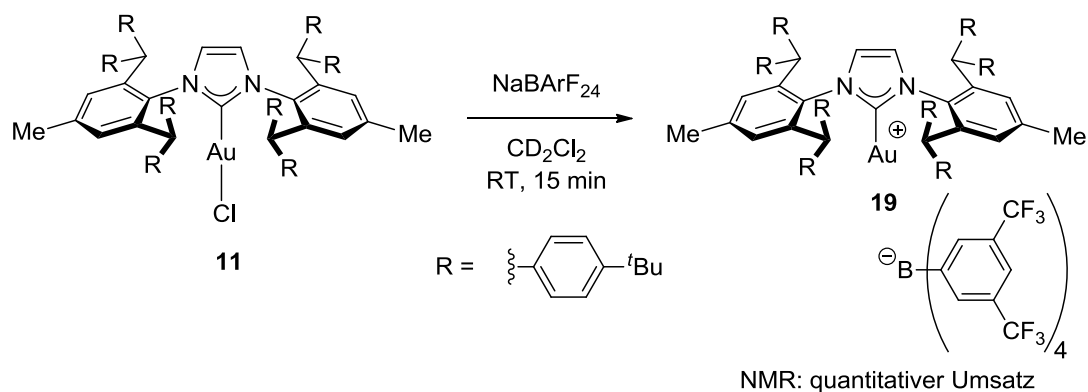
Komplex	$\delta_{\text{Hb}}$ [ppm]	$\delta_{\text{Ca}}$ [ppm]	Cu-Cl [Å]	Ag-Cl [Å]	Au-Cl [Å]
IPr**HCl ( <b>1</b> )	5.47 <sup>[b]</sup>	236.0 <sup>[b]</sup>	-	-	-
IPr**CuCl ( <b>8</b> )	5.77 <sup>[b]</sup>	180.0 <sup>[b]</sup>	2.0911(16)	-	-
IPr**AgCl ( <b>2</b> )	5.85 <sup>[a]</sup>	183.9 <sup>[b]</sup>	-	2.296(5)	-
IPr**AuCl ( <b>11</b> )	5.80 <sup>[a]</sup>	175.6 <sup>[a]</sup>	-	-	2.266(2)
IPr**Au(toluen)SbF <sub>6</sub> ( <b>14</b> )	5.76 <sup>[a]</sup>	170.3 <sup>[a]</sup>	-	-	-
IPr**AuSbF <sub>6</sub> ( <b>15</b> )	6.45 <sup>[a]</sup>	169.9 <sup>[a]</sup>	-	-	-
IPr**Au(AgCl)SbF <sub>6</sub> ( <b>18</b> )	6.32 <sup>[a]</sup>	170.5 <sup>[a]</sup>	-	2.622(4)	2.276(4)

[a] in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; [b] in CDCl<sub>3</sub>.

Beim Vergleich der chemischen Verschiebungen fällt auf, dass im <sup>1</sup>H-NMR die Signale der Imidazoliumprotonen **b** tieffeldverschoben werden, wohingegen die Signale des Carbenkohlenstoffatoms **a** im <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR eine Hochfeldverschiebung erfahren. Dies kann mit dem Elektronenreichtum der Komplexe erklärt werden. Je elektronenärmer der Komplex ist, desto größer ist die Tieffeldverschiebung der Signale der Protonen des Imidazoliumrings **b** bzw. die Hochfeldverschiebung des Signals des Carbenkohlenstoffatoms **a**. So wird das Signal des Carbenkohlenstoffatoms **a** vom elektronenreichen Goldkomplex **11** zum elektronenarmen Hexafluoroantimonatkomplex **15** um 5.7 ppm ins Hochfeld verschoben. Sowohl die Tieffeldverschiebung der Protonen des Imidazoliumrings als auch die Hochfeldverschiebung des Carbenkohlenstoffatoms konnte bereits Nolan bei der Synthese der Acetonitril-stabilisierten kationischen Goldkomplexe von IPr beobachten.<sup>[23e]</sup> Er führte dies auf die Verschiebung von  $\pi$ -Elektronendichte vom NHC zum acideren Goldzentrum zurück.<sup>[23e]</sup>

Bisher wurden die kleineren BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, PF<sub>6</sub><sup>-</sup> und SbF<sub>6</sub><sup>-</sup>-Anionen als schwach koordinierende Anionen verwendet. Die mit diesen erhaltenen kationischen IPr\*\* Goldkomplexe konnten nicht kristallisiert werden. Es ist bekannt, dass große Kationen mit großen Anionen leichter zur Kristallisation neigen als große Kationen mit kleinen Anionen.

Ein deutlich größeres nicht koordinierendes Anion ist Tetrakis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat ( $\text{BArF}_{24}$ ), dessen Natrium Salz auch zur Chloridabstraktion in Goldkatalysen verwendet wird.<sup>[14a,110]</sup> Möglicherweise kann dieses Anion zur Kristallisierung eines nicht stabilisierten Goldkations von  $\text{IPr}^{**}$  führen. In analoger Vorgehensweise zur Darstellung kationischer Goldkomplexe mit den Silbersalzen der  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{BF}_4^-$  und  $\text{SbF}_6^-$ -Anionen, wird  $\text{IPr}^{**}\text{AuCl}$  (**11**) in Dichlormethan gelöst und  $\text{NaBArF}_{24}$  zugefügt (siehe Schema 5.17).



Schema 5.17: Darstellung von  $\text{IPr}^{**}\text{AuBArF}_{24}$  (**19**).

Der dabei entstehende farblose Niederschlag wird durch Filtration über Celite entfernt. Im Anschluss wird die Reaktionsmischung NMR-spektroskopisch untersucht. Am auffälligsten im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum sind die neuen Signale des  $\text{BArF}_{24}$ -Anions (**2** und **3** in Abbildung 5.27) bei 7.56 und 7.72 ppm. Im gleichen Bereich liegen auch literaturbekannte chemische Verschiebungen des  $\text{BArF}_{24}$ -Anions in kationischen Metallkomplexen anderer Übergangsmetalle.<sup>[111]</sup> Eine geringe Hochfeldverschiebung erfahren die Singulettsignale der *tert*-Butylgruppen von 1.25 und 1.27 ppm in  $\text{IPr}^{**}\text{AuCl}$  (**11**) nach 1.26 und 1.24 ppm in  $\text{IPr}^{**}\text{AuBArF}_{24}$  (**19**) ( $t\text{Bu}$  in Abbildung 5.27). Nur sehr gering ist die Änderung der chemischen Verschiebung der Benzhydrylprotonen **c** sowie der Protonen des Imidazoliumrings **b**.

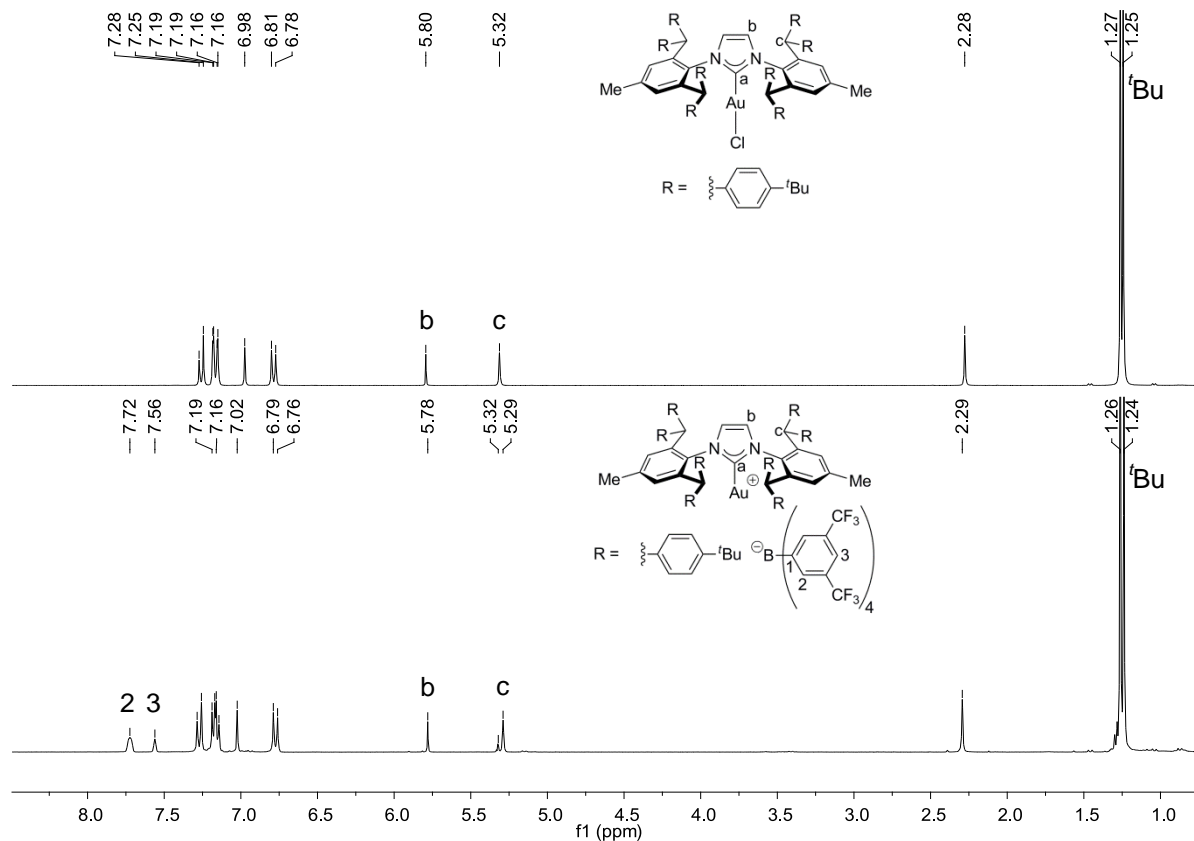


Abbildung 5.27:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von  $\text{IPr}^{**}\text{AuCl}$  (**11**) (oben, 300.190 MHz, 300 K,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) und  $\text{IPr}^{**}\text{AuBARF}_{24}$  (**19**) (unten, 300.510 MHz, 300 K,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ).

Die Umsetzung zu  $\text{IPr}^{**}\text{AuBARF}_{24}$  (**19**) wird auch im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum an der Hochfeldverschiebung des Carbenkohlenstoffatoms von 175.6 ppm in  $\text{IPr}^{**}\text{AuCl}$  **11** (siehe Tabelle 5.4) zu 173.0 ppm in  $\text{IPr}^{**}\text{AuBARF}_{24}$  (**19**) (**a** in Abbildung 5.28) deutlich. Auch sichtbar ist das Quartett bei 162.4 ppm des C1-Atoms des  $\text{BARF}_{24}^-$ -Anions (**1** in Abbildung 5.28). Dieses koppelt in einer  $^1\text{J}$ -Kopplung von 50.6 Hz mit dem Boratom. Ähnliche Werte für die chemische Verschiebung sowie die Kopplungskonstante finden sich auch in der Literatur anderer kationischer Übergangsmetallkomplexe mit  $\text{BARF}_{24}$  als Anion.<sup>[111]</sup> Bei diesen Komplexen wird die Koordination des Metallkations an einen aromatischen Ring des  $\text{BARF}_{24}^-$ -Anions beschrieben.<sup>[111]</sup> Im Falle eines kationischen Nickelkomplexes konnte dies anhand der Aufspaltung der Signale des  $\text{BARF}_{24}^-$ -Anions im  $^1\text{H}$ - und  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum bei tiefen Temperaturen beobachtet werden.<sup>[111c]</sup> Für  $\text{IPr}^{**}\text{AuBARF}_{24}$  (**19**) konnte allerdings keine Aufspaltung der Signale im  $^1\text{H}$ - oder  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  beobachtet werden. Die Koordination des  $\text{BARF}_{24}^-$ -Anions an Gold scheint daher eher schwach zu sein.

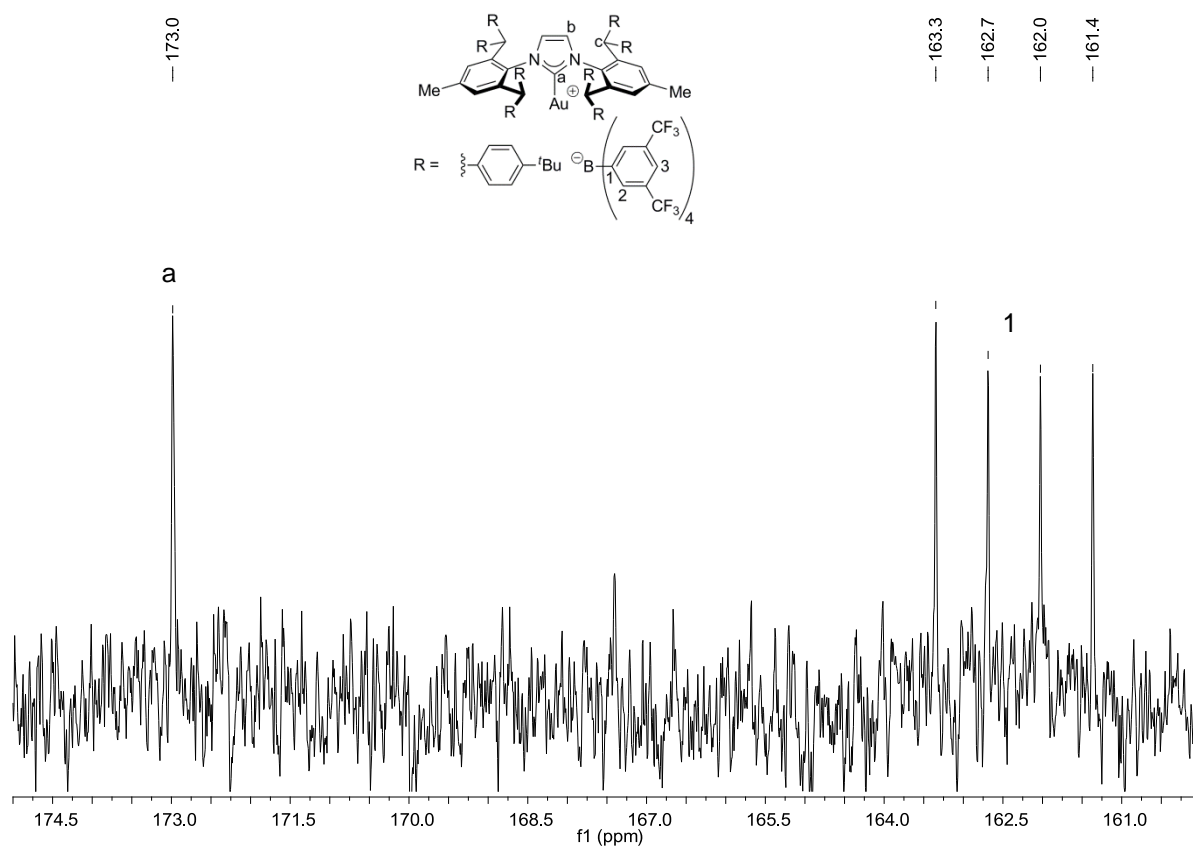


Abbildung 5.28: Ausschnitt aus dem  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von  $\text{IPr}^{**}\text{AuBARF}_{24}$  (**19**) (75.483 MHz, 300 K,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ).

Nach sieben Tagen konnten Kristalle aus einer konzentrierten Dichlormethanolösung erhalten werden. Überraschenderweise offenbarte die Röntgenstrukturanalyse nicht die Struktur von  $\text{IPr}^{**}\text{AuBARF}_{24}$  (**19**). Stattdessen ist ein Arylsubstituent des  $\text{BARF}_{24}$ -Anions auf Gold übertragen worden (siehe Abbildung 5.29). Interessanterweise zeigen die  $\text{CF}_3$ -Gruppen in Richtung der sterisch anspruchsvollen *tert*-Butylphenylreste von  $\text{IPr}^{**}$ . Der Abstand zwischen den Fluoratomen (F1, F1a) und dem nächsten Proton (H43, H43a) beträgt 2.8 Å. Einer Untersuchung von Hulliger zufolge können Abstände von bis zu 2.9 Å als eine  $\text{F}\cdots\text{H}-\text{C}$  Wechselwirkung angesehen werden.<sup>[112]</sup>



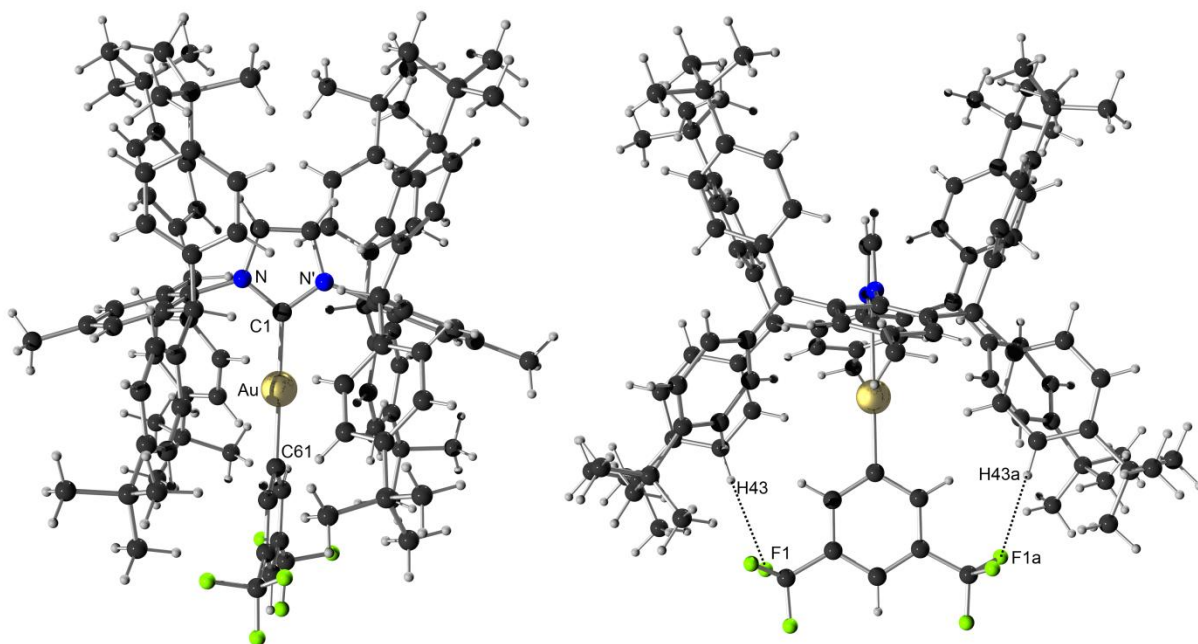


Abbildung 5.29: Zwei Ansichten des Kugel-Stab-Modell der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von  $\text{IPr}^{**}\text{AuAr}^{\text{F}}$  (**20**). Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^{\circ}$ ]: C1-Au, 2.012(5); Au-C61, 2.070(5); N-C1-N', 104.2(4); C1-Au-C61, 180 (aufgrund der  $C_2$ -Symmetrie).

Untersucht man die Bildung von  $\text{IPr}^{**}\text{AuAr}^{\text{F}}$  (**20**) NMR-spektroskopisch, so kann keine Bildung von Nebenprodukten beobachtet werden. Auch steigt die Reaktionsgeschwindigkeit mit Anstieg der Konzentration. Die Halbwertszeit liegt dabei im Bereich von mehreren Tagen. Betrachtet man das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von  $\text{IPr}^{**}\text{AuAr}^{\text{F}}$  (**20**) so kann eine Tieffeldverschiebung der *ortho*-Protonen (**2** in Abbildung 5.30) des Bis(trifluormethyl)phenyl-Substituenten beobachtet werden. Die Protonen des Imidazoliumrings **b** und die Benzhydrylprotonen **c** erfahren ebenfalls eine Tieffeldverschiebung. Im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum liegt das Carbenkohlenstoffatom bei einer chemischen Verschiebung von 193.3 ppm. Es ist also im Vergleich zu  $\text{IPr}^{**}\text{AuBARF}_{24}$  (**19**) welches eine chemische Verschiebung von 173.0 ppm (siehe Abbildung 5.28) aufweist, deutlich in Richtung Tieffeld verschoben.

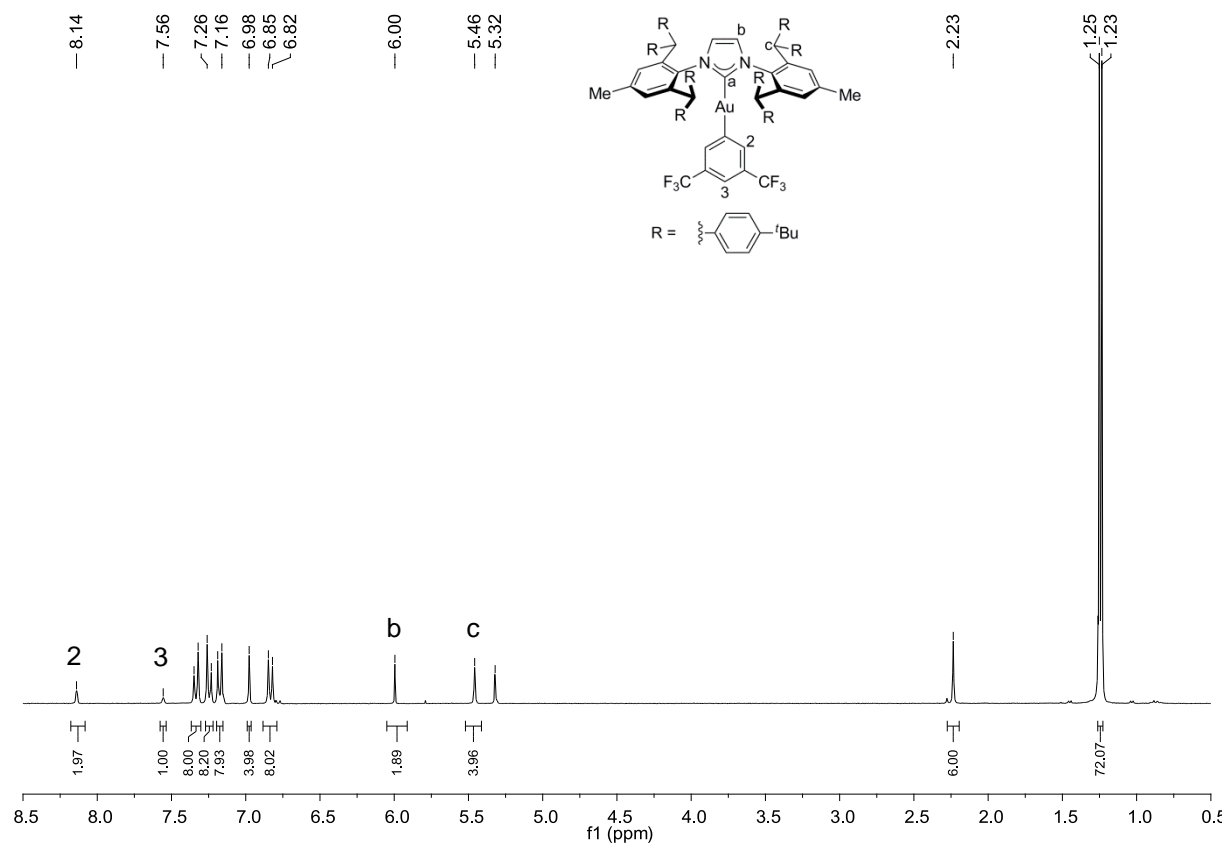
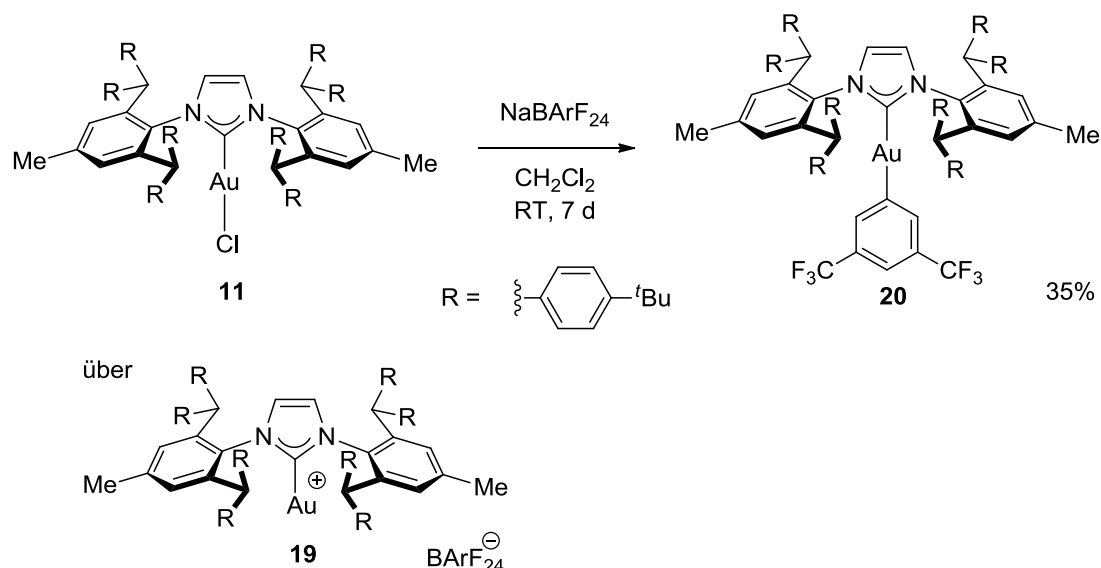


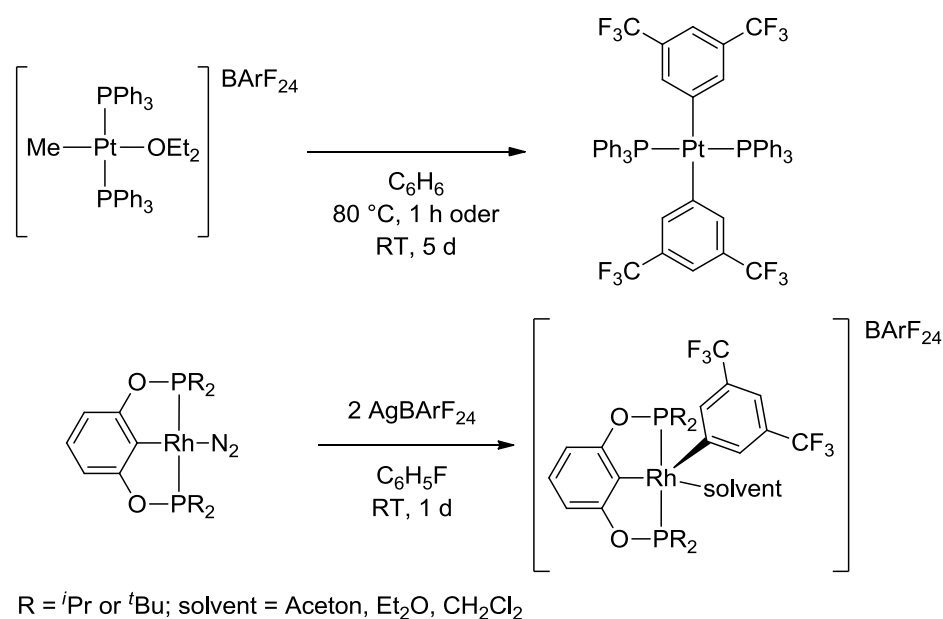
Abbildung 5.30: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von IPr\*\*AuAr<sup>F</sup> (**20**) (300.510 MHz, 300 K, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>).

IPr\*\*AuAr<sup>F</sup> (**20**) konnte vollständig charakterisiert werden und kann wie in nachfolgendem Schema 5.18 dargestellt synthetisiert werden.



Schema 5.18: Synthese von IPrAuAr<sup>F</sup> **20**.

Die Übertragung eines Arylrestes von Organoborsubstraten, insbesondere von Boronaten, ist in der metallorganischen Chemie geläufig und wird als ein Schlüsselschritt in der organisch-synthetischen Katalyse verwendet.<sup>[113]</sup> Dabei beziehen sich alle C-B-bindungsaktivierenden Reaktionen mit Goldkomplexen auf Tetraphenylborate<sup>[114]</sup> oder Boronate<sup>[115]</sup>. Die Aktivierung des BARF<sub>24</sub>-Anions durch ein Übergangsmetall ist extrem selten. So sind bisher nur zwei Beispiele in der Literatur bekannt, in denen ein Übergangsmetall die C-B-Bindung des BARF<sub>24</sub>-Anions spalten konnte (siehe Schema 5.19). Im Jahre 1999 beobachtete die Gruppe von Kubas die C-B-Bindungsspaltung durch einen kationischen Platinkomplex mit sterisch zugänglichen Phosphinliganden in schwach koordinierenden Lösungsmitteln.<sup>[116]</sup> Milstein *et al.* oxidierten einem Rhodium(I)pinzer Komplex mit zwei Äquivalenten AgBARF<sub>24</sub>, wobei eines der BARF<sub>24</sub>-Anionen gespalten wird. Dabei wird die C-B-Bindungsspaltung nur im Falle von der Verwendung von zwei Äquivalenten AgBARF<sub>24</sub> beobachtet. Bei der Verwendung von nur einem Äquivalent AgBARF<sub>24</sub> sowie bei Verwendung von NaBARF<sub>24</sub> trat keine C-B-Bindungsspaltung auf.<sup>[117]</sup>

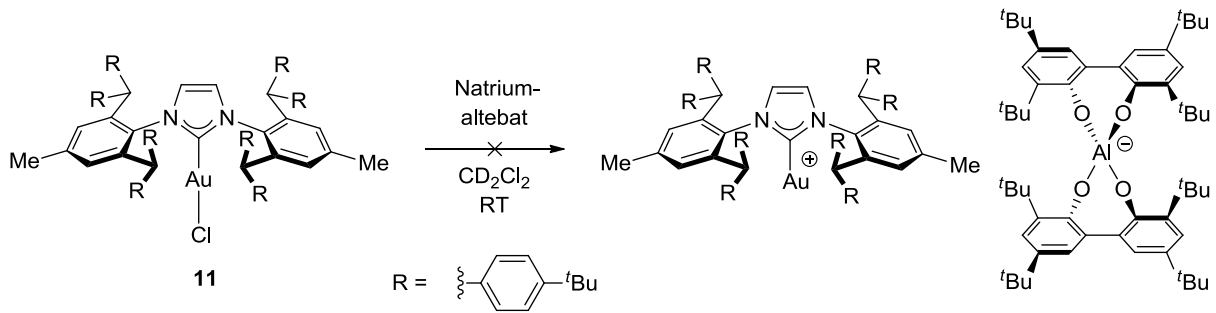


Schema 5.19: Literaturbekannte Spaltung der C-B-Bindung des BARF<sub>24</sub>-Anions veröffentlicht von Kubas *et al.* (oben) und Milstein *et al.* (unten).<sup>[116-117]</sup>

Die Aktivierung der C-B-Bindung des schwach koordinierenden BARF<sub>24</sub>-Anions durch den kationischen IPr<sup>\*\*</sup> Goldkomplex ist demnach die erste Aktivierung durch einen kationischen Metallkomplex der Oxidationsstufe (I). Bisher gelang diese nur mit einem Platinkomplex der Oxidationsstufe (II) (Kubas *et al.*)<sup>[116]</sup> und einem Rhodiumkomplex der Oxidationsstufe (III) (Milstein *et al.*)<sup>[117]</sup>. Ein 12-Valenzelektronen Goldfragment ist zu einem Proton isolobal.<sup>[118]</sup> Goldelektrophile werden daher oft als „weiche Protonen“ bezeichnet.<sup>[118]</sup> Diese Ähnlichkeit zwischen einem Proton und einem einfach substituierten Goldkation ist hier in der Tat augenscheinlich. Das BARF<sub>24</sub>-Anion ist stabil gegenüber Schwefelsäure in wässriger Methanollösung (extrapoliert: 1% Zersetzung in 100 d).<sup>[119]</sup> Allerdings erfolgt eine Protonierung und Spaltung durch Diethyloxoniummethat  $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2]^+$  bei Raumtemperatur ( $t_{1/2} = \text{ca. } 20 \text{ h}$  in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ).<sup>[120]</sup> Betrachtet man nun die Acidität von  $[\text{IPr}^{**}\text{Au}]^+$  so ist diese um mehrere Größenordnungen höher als die von konzentrierten wässrigen Säuren, aber um eine Größenordnung kleiner als die von  $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2]^+$ .

Ein in unserem Arbeitskreis von Michael Wrede hergestelltes schwach koordinierendes Anion ist das Bis(3,3',5,5'-tetra-*tert*-butyl-2,2-diphenolato)aluminat(III) (Altebat).<sup>[121]</sup> Das Natriumsalz dieses Anions konnte erfolgreich mit IPrAuCl in Dichlormethan unter Zusatz von Dimethylsulfid zu dem kationischen IPrAu(SMe<sub>2</sub>)altebat-

Komplex umgesetzt werden.<sup>[121]</sup> Die Chloridabstraktion mit Natriumaltebat ist möglich. Allerdings wurde zur Stabilisierung des kationischen Goldkomplexes [IPrAu]<sup>+</sup> Dimethylsulfid zugefügt. Im Falle von IPr\*\* sollte in Analogie zur Umsetzung von IPr\*\*AuCl (11) mit NaBARF<sub>24</sub>, die Umsetzung mit Natriumaltebat erfolgen, allerdings ohne Zusatz von Dimethylsulfid, um den nicht stabilisierten kationischen Goldkomplex zu erhalten (siehe Schema 5.20).



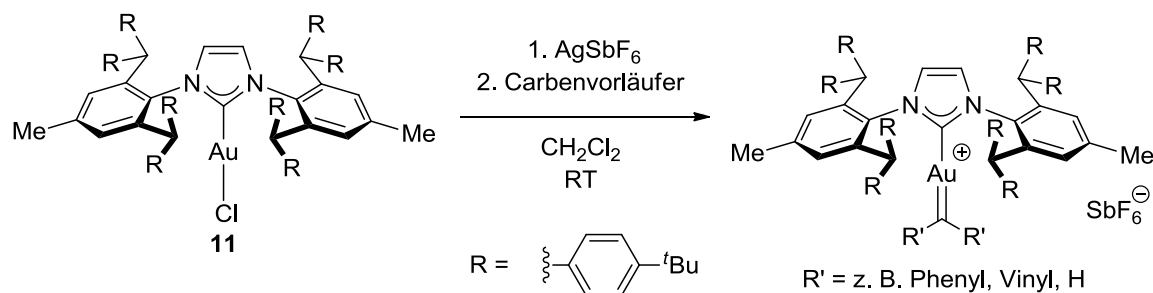
Schema 5.20: Versuch der Darstellung eines kationischen Goldaltebatkomplexes von IPr\*\*.

Bei der Zugabe von Natriumaltebat konnte weder die Bildung eines farblosen Niederschlages, noch Veränderungen im NMR beobachtet werden. Auch ein Erhitzen der Reaktionslösung unter Rückflussbedingungen für einen Tag konnte nicht zum Erfolg der Reaktion führen. Warum diese Reaktion nicht abläuft bleibt unklar. Weitere Versuche, eventuell auch mit anderen schwach koordinierenden Anionen, welche im Arbeitskreis durch Timo Söhner synthetisiert werden,<sup>[122]</sup> könnten Klarheit bringen.

## 5.5 Umsetzung kationischer Goldkomplexe mit Carbenvorläufern

### 5.5.1 Grundlegendes Prinzip und verwendete Carbenvorläufer

Aus dem Bereich der Ruthenium-katalysierten Metathese ist bekannt, dass Ruthenium(II)carbenkomplexe durch die Umsetzung von Ruthenium(II)verbindungen mit Carbenvorläufern erhalten werden können. Die von Grubbs und seinen Mitarbeitern entwickelte Synthese verwendet dabei als Carbenvorläufer Cyclopropene und Diazomethanverbindungen.<sup>[123]</sup> In Anlehnung an diese Synthese sollte ein Gold-Carben-Komplex dargestellt werden. Dazu sollte zunächst der kationische  $\text{IPr}^{**}\text{AuSbF}_6$  (**15**) Komplex aus  $\text{IPr}^{**}\text{AuCl}$  (**11**) und  $\text{AgSbF}_6$  *in situ* dargestellt werden, welcher dann mit einem Carbenvorläufer zur Reaktion gebracht wird (siehe Schema 5.21).



Schema 5.21: Allgemeine Syntheseroute zur Darstellung eines Gold-Carben-Komplexes.

Als Carbenvorläufer sollten dabei die bereits schon erwähnten Cyclopropene sowie Diazomethane verwendet werden. Eine weitere mit einer Estergruppe substituierte Diazoverbindung, welche bereits erfolgreich von B. F. Straub zur Synthese eines Kupfercarbens eingesetzt wurde,<sup>[124]</sup> sollte auch getestet werden. In nachfolgender Abbildung 5.31 sind alle verwendeten Carbenvorläufer dargestellt.

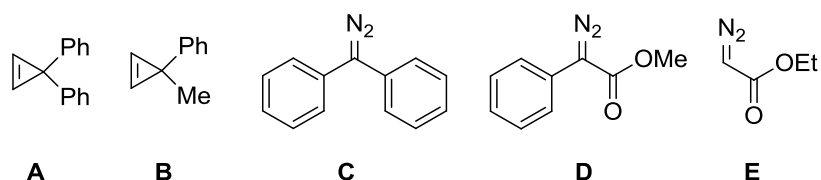
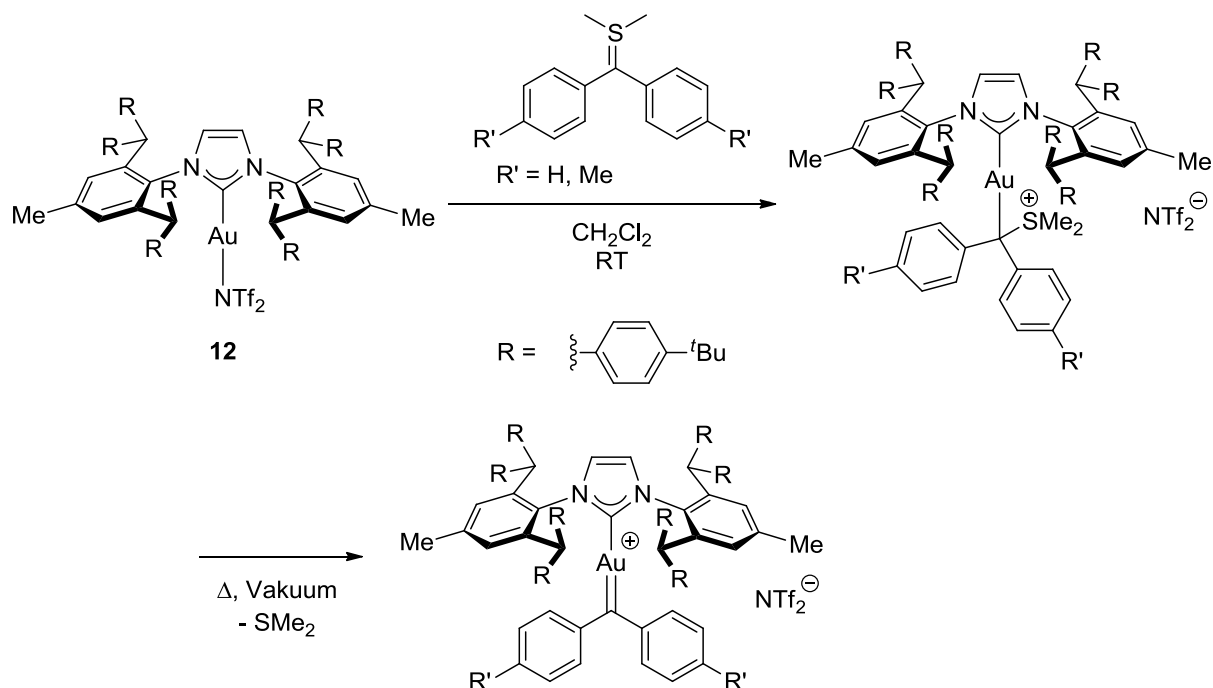


Abbildung 5.31: Verwendete Cyclopropene und Diazoverbindungen als Carbenvorläufer.

Diphenylcyclopropan (**A**) und Diphenyldiazomethan (**C**) waren im Arbeitskreis bereits durch Achim Häußermann<sup>[125]</sup> und Irene Loos<sup>[126]</sup> dargestellt worden und konnten direkt verwendet werden. Ethyldiazoacetat (**E**) konnte bei Sigma Aldrich erworben werden und Methylphenyldiazoacetat<sup>[127]</sup> (**D**) sowie Methylphenylcyclopropan<sup>[128]</sup> (**B**) wurden nach literaturbekannten Synthesevorschriften hergestellt.

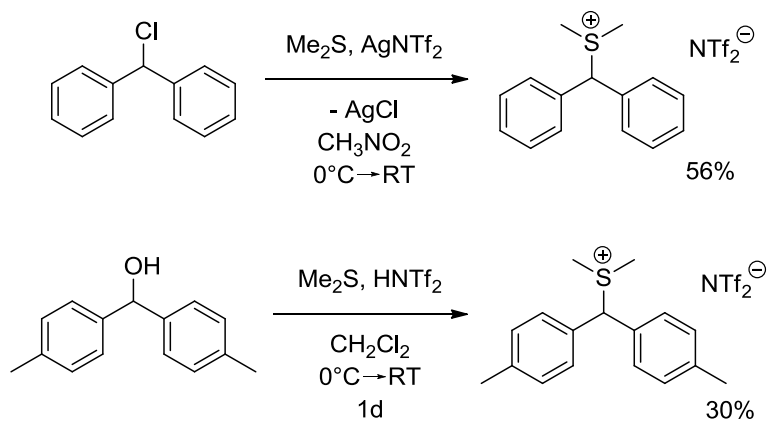
Von B. F. Straub durchgeführte orientierende DFT-Rechnungen zeigten, dass sich Schwefelylide auch als Carbenvorläufer eignen könnten. Dazu sollte zunächst  $\text{IPr}^{**}\text{AuNTf}_2$  (**12**) mit dem *in situ* dargestellten Schwefelylid umgesetzt werden, um einen Goldkomplex mit koordinierendem Schwefelylid zu erhalten (siehe Schema 5.22). Durch nachfolgendes Erhitzen im Hochvakuum sollte Dimethylsulfid entfernt werden, um zum gewünschten Gold-Carben-Komplex zu gelangen (siehe Schema 5.22).



Schema 5.22: Vorgeschlagene Syntheseroute zum Gold-Carben-Komplex mit Schwefelyliden als Carbenvorläufer.

Die Synthese der verwendeten Schwefelylidvorläufer erfolgte nach modifizierten Literaturvorschriften (siehe Schema 5.23). So gelang die Synthese von Benzhydryldimethylsulfoniumbis(trifluormethan)sulfonyl)amid nach einer Vorschrift von Kronja *et al.*, wobei anstelle von Silbertriflat  $\text{AgNTf}_2$  verwendet wurde.<sup>[129]</sup> (Di-*p*-tolylmethyl)dimethylsulfoniumbis(trifluormethansulfonyl)amid konnte nach einer modifizierten Vorgehensweise von Jones und Preston *et al.* erhalten werden, wobei anstelle von Tetrafluorborsäure  $\text{HNTf}_2$  umgesetzt wurde.<sup>[130]</sup>

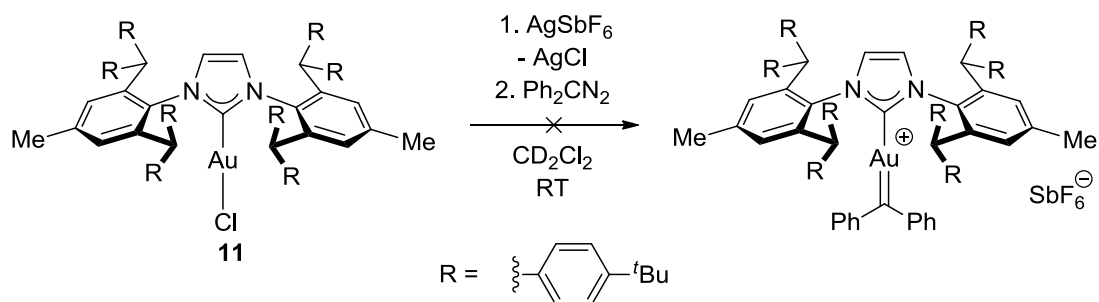




Schema 5.23: Synthese der Schwefelylidvorläufer.

### 5.5.2 Umsetzung mit Diazoverbindungen und Cyclopropenen als Carbenvorläufer

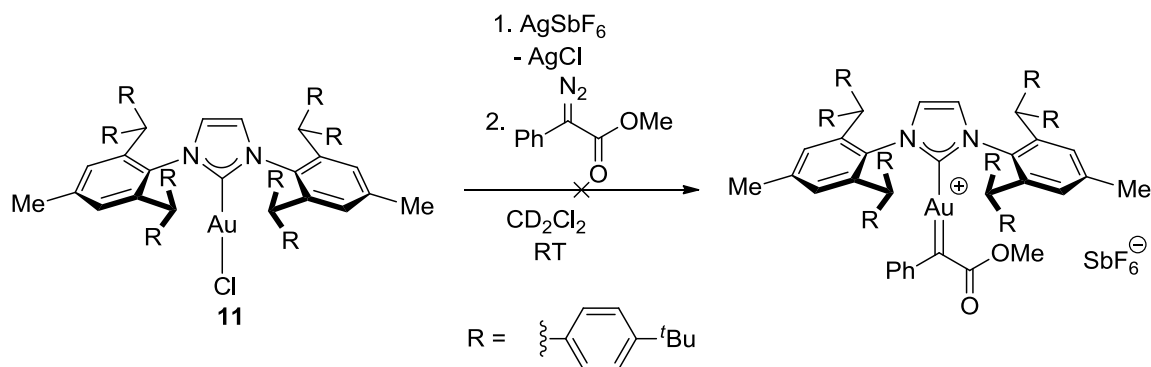
In einem ersten Versuch wurde Diphenyldiazomethan als Carbenvorläufer eingesetzt. IPr\*\*AuCl (**11**) wurde *in situ* mit AgSbF<sub>6</sub> zu IPr\*\*AuSbF<sub>6</sub> (**15**) umgesetzt, AgCl durch Zentrifugieren entfernt und die Lösung zu Diphenyldiazomethan gegeben (siehe Schema 5.24).



Schema 5.24: Versuch der Darstellung einer Gold-Kohlenstoff-Doppelbindung.

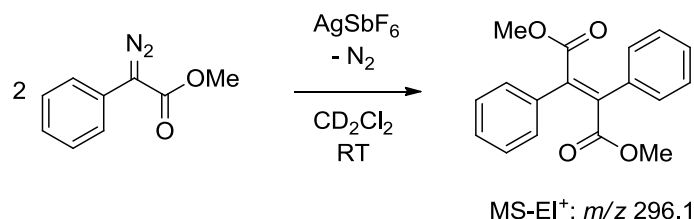
Bei der Zugabe entstand ein farbloser Niederschlag und die rote Farbe von Diphenyldiazomethan verschwand, es konnte aber keine Gasentwicklung beobachtet werden. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum war ein geringer Anteil neuer Signale beobachtbar. Allerdings konnte weder durch Stehenlassen bei Raumtemperatur, noch durch erneute Zugabe von Diphenyldiazomethan oder durch Erhitzen auf 40 °C eine Vergrößerung dieser Signale erreicht werden. Ein aufgenommenes FAB<sup>+</sup>-Massenspektrum zeigte nur ein Signal für IPr\*\*Au<sup>+</sup> bei m/z von 1557.6. Ein weiterer Versuch in Dichlorethan lieferte Kristalle, bei denen es sich allerdings um Kristalle von IPr\*\*AuCl (**11**) handelte.

Eine weitere verwendete Diazoverbindung ist Ethyldiazoacetat (**E** in Abbildung 5.31). Bei Zugabe dieser Verbindung zu einer Dichlormethanolösung von IPr\*\*AuSbF<sub>6</sub> (**15**) konnte weder eine Gasentwicklung, noch eine Veränderung der Signale im <sup>1</sup>H-NMR beobachtet werden. Eine Alternative zu Ethyldiazoacetat stellt Methylphenyldiazoacetat (**D** in Abbildung 5.31) dar. Setzt man das *in situ* synthetisierte IPr\*\*AuSbF<sub>6</sub> (**15**) mit Methylphenyldiazoacetat um, so kann eine sofortige Gasentwicklung beobachtet werden (siehe Schema 5.25).



Schema 5.25: Umsetzung von IPr\*\*AuCl (**11**) mit AgSbF<sub>6</sub> und Methylphenyldiazoacetat.

Ein im Anschluss aufgenommenes <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zeigte aber keinerlei Veränderung der Signale des IPr\*\* Liganden. Im FAB<sup>+</sup>-Massenspektrum war nur ein Signal für IPr\*\*Au<sup>+</sup> bei m/z von 1558.0 sichtbar. Auch ein Erhitzen der Reaktionsmischung führte nicht zum Erfolg. Um die Ursache der beobachteten Gasentwicklung zu ergründen, wurde ein Blindversuch durchgeführt. Dazu wird eine Dichlormethanolösung von Methylphenyldiazoacetat mit AgSbF<sub>6</sub> umgesetzt (siehe Schema 5.26).

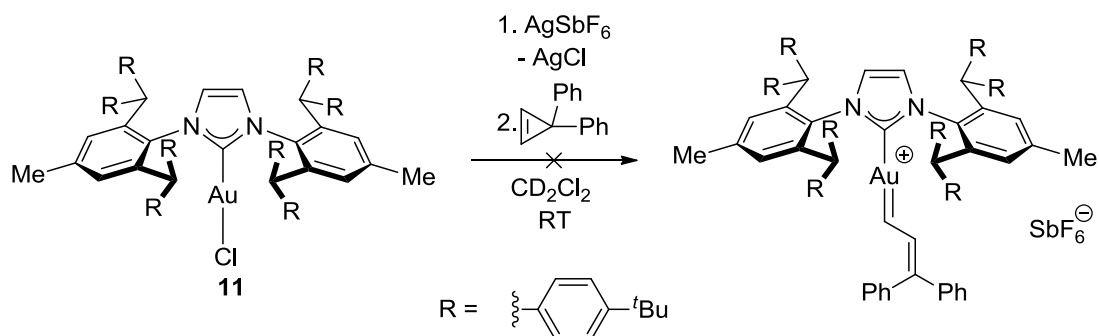


Schema 5.26: Umsetzung von Methylphenyldiazoacetat mit AgSbF<sub>6</sub>.

Sofort nach Zugabe der Dichlormethanolösung zu AgSbF<sub>6</sub> war eine Gasentwicklung beobachtbar. Auch in einem <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum konnten neue Signale beobachtet werden. Ein EI<sup>+</sup>-Massenspektrum lieferte den Beweis für die Dimerisierung der Verbindung zu Dimethyl-2,3-diphenylfumarat. Es konnte sowohl ein Molekülionenpeak bei m/z von 296.1 als auch ein Fragmentpeak nach Verlust der Methoxygruppe bei m/z von 265.1 gefunden werden. In einem FAB<sup>+</sup>-Massenspektrum konnte sogar ein Peak bei m/z von 403.0 beobachtet werden. Dieser passt sowohl mit seinem m/z Verhältnis als auch mit seinem Isotopenmuster zu einem Komplex in dem das Dimerisierungsprodukt an ein Silberkation koordiniert. Die beobachtete Gasentwicklung

liegt also an der Dimerisierungsreaktion von Methylphenyldiazoacetat, welche durch  $\text{AgSbF}_6$  ermöglicht wird.

Neben den Diazoverbindungen eignen sich auch Cyclopropene als Carbenvorläuferverbindungen. Diphenylcyclopropen wird in Analogie zur Umsetzung der Diazoverbindungen mit *in situ* dargestelltem  $\text{IPr}^{**}\text{AuSbF}_6$  (**15**) zur Reaktion gebracht (siehe Schema 5.27).



Schema 5.27: Reaktion von  $\text{IPr}^{**}\text{AuCl}$  (**11**) mit  $\text{AgSbF}_6$  und Diphenylcyclopropen.

Sofort nach Zugabe der Dichlormethanolösung von  $\text{IPr}^{**}\text{AuSbF}_6$  (**15**) zu Diphenylcyclopropen konnte eine Verfärbung der Reaktionslösung von farblos über gelb nach grün bis zu türkis beobachtet werden. Auch im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum waren neben den Eduktsignalen zahlreiche neue Signale zu erkennen (siehe Abbildung 5.32).

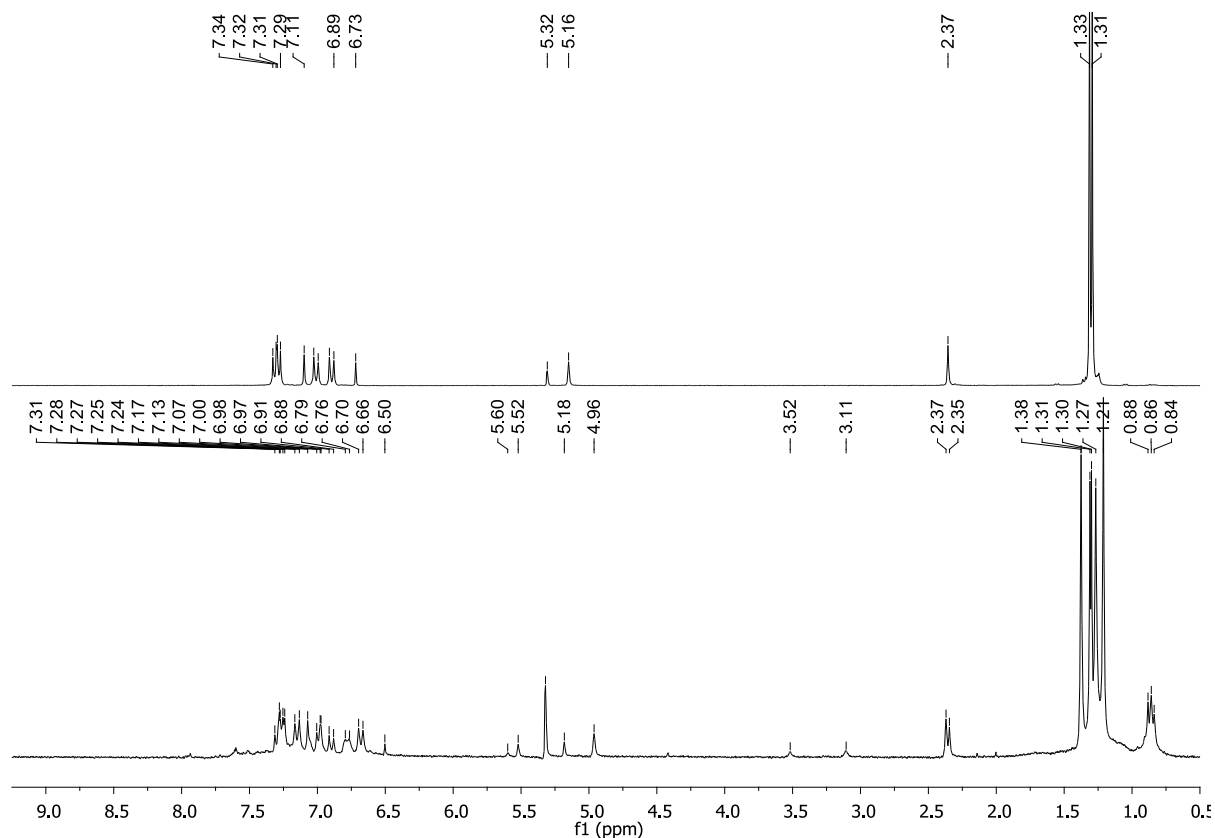
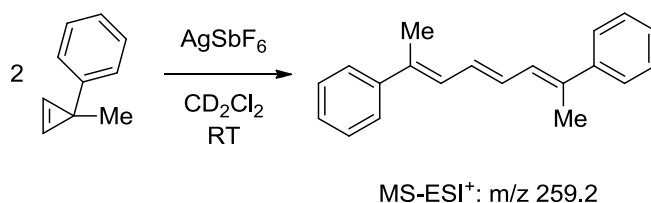


Abbildung 5.32:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von  $\text{IPr}^{**}\text{AuSbF}_6$  (**15**) (oben, 250.133 MHz, 300 K,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) und nach der Zugabe zu Diphenylcyclopropan (unten, 250.133 MHz, 300 K,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ).

Nach einem Tag war ein rotbrauner Niederschlag im NMR-Röhrchen zu sehen, der möglicherweise auf die Entstehung von kolloidalem Gold hindeutet. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum war jedoch keine Veränderung erkennbar. Weder durch Erhitzen der Reaktionslösung, noch durch Zusatz von weiterem Diphenylcyclopropan konnte ein Verschwinden der Eduktsignale bzw. ein Anstieg der neuen Signale erreicht werden. Ein aufgenommenes LIFDI $^+$ -Massenspektrum konnte nur ein Signal des Goldkations  $[\text{IPr}^{**}\text{Au}]^+$  bei  $m/z$  von 1558.2 detektieren. Die Farbänderung könnte möglicherweise auf die Dimerisierung von Diphenylcyclopropan zurück zu führen sein. Das Dimerisierungsprodukt hat ein langes konjugiertes  $\pi$ -System, welches eventuell zur Lichtabsorption im sichtbaren Bereich fähig wäre. Ein Blindversuch von Diphenylcyclopropan mit  $\text{AgSbF}_6$  führte auch zu einer Grünfärbung der Reaktionslösung. Es konnte allerdings im ESI $^+$ -Massenspektrum keine Signale, die auf das Dimerisierungsprodukt hinweisen, gefunden werden. Die Gruppe von Fürstner konnte eine Oligomerisierungsreaktion bei der Umsetzung von Diphenylcyclopropan mit  $\text{Ph}_3\text{PAuNTf}_2$

in Dichlormethan beobachten.<sup>[33]</sup> Es kann also auch mit IPr\*\* nicht ausgeschlossen werden, dass eine Oligomerisierung von Diphenylcyclopropen statt findet. Wird Methylphenylcyclopropen verwendet, so verfärbt sich die Reaktionslösung bei Zugabe der IPr\*\*AuSbF<sub>6</sub> (**15**) Lösung rot-violett. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum sind ebenfalls neben den Eduktsignalen neue Signale von geringer Intensität zu sehen. Allerdings liefert auch hier ein FAB<sup>+</sup>-Massenspektrum nur einen Peak bei m/z von 1558.0 der dem Goldkation [IPr\*\*Au]<sup>+</sup> entspricht. Der in diesem Fall auch durchgeführte Blindversuch führte zu einer Pinkfärbung der Reaktionslösung und zu neuen Signalen im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum. Auch hier besitzt das Dimerisierungsprodukt ein langes konjugiertes π-System, welches zu einer Lichtabsorption im sichtbaren Bereich führen könnte. Ein aufgenommenes ESI<sup>+</sup>-Massenspektrum mit einem Molpeak bei m/z von 259.2 belegte die Entstehung des Dimerisierungsprodukt. Denn dieser entspricht der Masse des Molekülionenpeaks (siehe Schema 5.28).

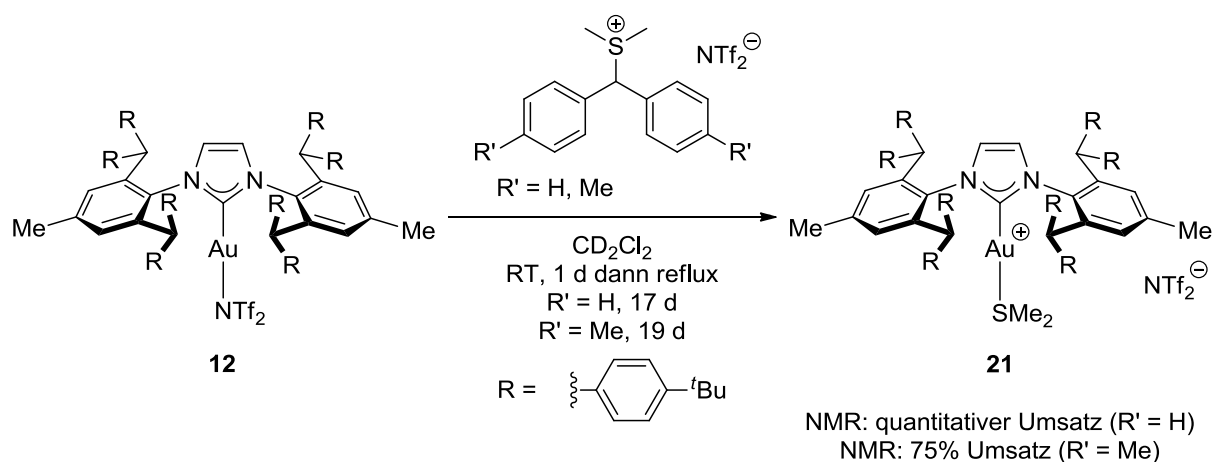


Schema 5.28: Dimerisierung von Methylphenylcyclopropen in Anwesenheit von AgSbF<sub>6</sub>.

Die Darstellung von Gold-Kohlenstoff-Doppelbindungen auf diesem Wege scheint nicht möglich zu sein. Einerseits gibt es in manchen Fällen, wie bei Ethyldiazoacetat gar keine Reaktion und andererseits reagieren andere Carbenvorläufer in Dimerisierungsreaktionen mit sich selbst, sogar auch nur in Anwesenheit von AgSbF<sub>6</sub>.

### 5.5.3 Umsetzung mit Schwefelyliden als Carbenvorläufer

Der erste Schritt zur Bildung einer Gold-Kohlenstoff-Doppelbindung ist wie bereits erwähnt die Koordination des Schwefelylids an das Goldatom von  $\text{IPr}^{**}\text{AuNTf}_2$  (**12**). Um aus der Schwefelylidvorläuferverbindung das entsprechende Ylid zu erhalten ist eine Base nötig. Möglicherweise reicht bereits die Basizität des  $\text{NTf}_2$ -Anions zur Deprotonierung aus. Deshalb wurden zunächst die Schwefelylidvorläufer mit  $\text{IPr}^{**}\text{AuNTf}_2$  (**12**) in Dichlormethan bei Raumtemperatur umgesetzt (siehe Schema 5.29).



Schema 5.29: Umsetzung von  $\text{IPr}^{**}\text{AuNTf}_2$  (**12**) mit den Schwefelylidvorläufern.

Nach einem Tag bei Raumtemperatur waren sowohl im Falle von  $[\text{Ph}_2\text{CHSMe}_2]\text{NTf}_2$  als auch bei  $[(\text{H}_3\text{CC}_6\text{H}_4)_2\text{CHSMe}_2]\text{NTf}_2$  Signale, die auf einen neuen  $\text{IPr}^{**}$  Komplex hinweisen im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum vorhanden. Außerdem konnte eine Verfärbung der Reaktionslösung von farblos nach grünbraun im Falle von  $[\text{Ph}_2\text{CHSMe}_2]\text{NTf}_2$  und nach rotbraun im Falle von  $[(\text{H}_3\text{CC}_6\text{H}_4)_2\text{CHSMe}_2]\text{NTf}_2$  beobachtet werden. Da noch relativ viel Edukt im NMR zu erkennen war, wurde die Reaktionsmischung unter Rückflussbedingungen erhitzt. Der vollständige Umsatz von  $\text{IPr}^{**}\text{AuNTf}_2$  (**12**) konnte im Falle von  $[\text{Ph}_2\text{CHSMe}_2]\text{NTf}_2$  erst nach 17 Tagen unter Rückflussbedingungen erreicht werden. Bei der Reaktion mit  $[(\text{H}_3\text{CC}_6\text{H}_4)_2\text{CHSMe}_2]\text{NTf}_2$  war selbst nach 19 Tagen Erhitzen noch  $\text{IPr}^{**}\text{AuNTf}_2$  (**12**) vorhanden. Bei der genaueren Analyse des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums von der Umsetzung mit  $[\text{Ph}_2\text{CHSMe}_2]\text{NTf}_2$  fiel auf, dass zum einen die CH-Gruppe des Schwefelylidvorläufers fehlte und zum anderen ein

Singulettsignal bei 2.19 ppm mit einem Integral entsprechend sechs Protonen neu war (siehe Abbildung 5.33).

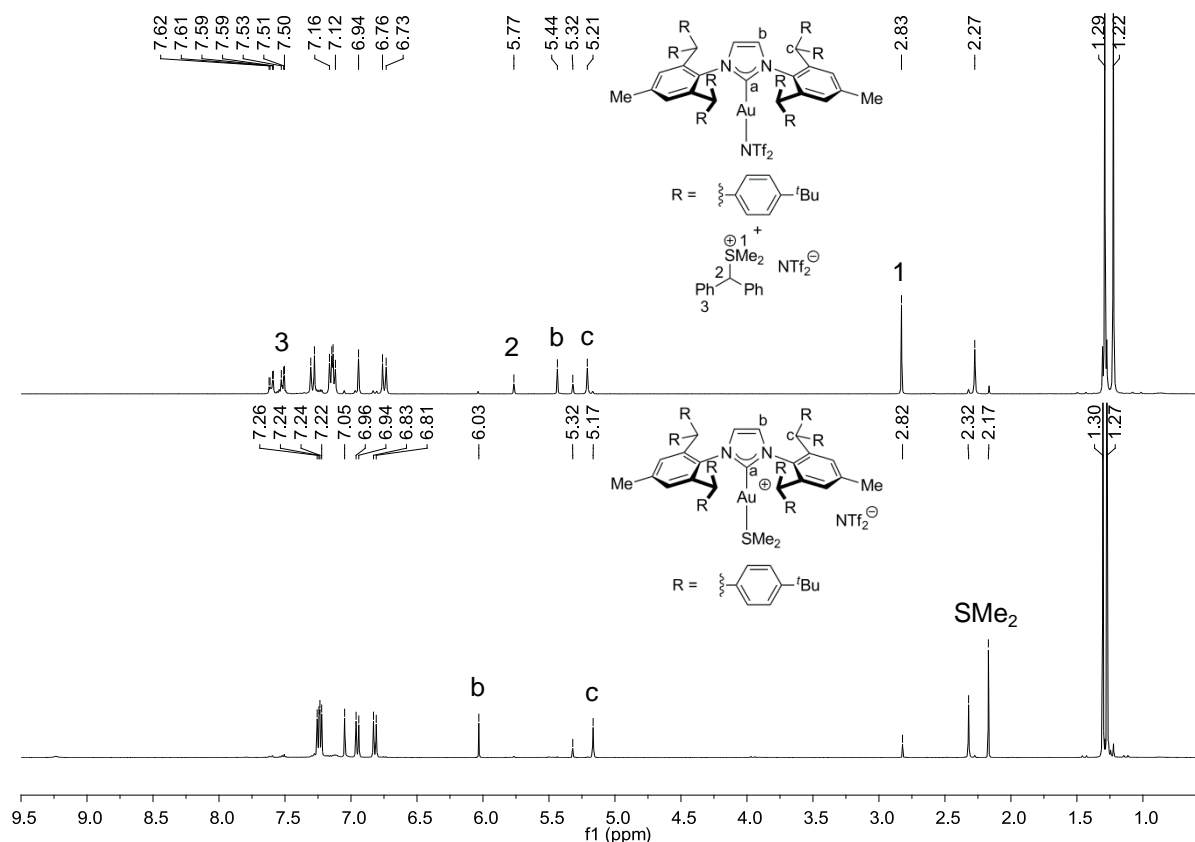


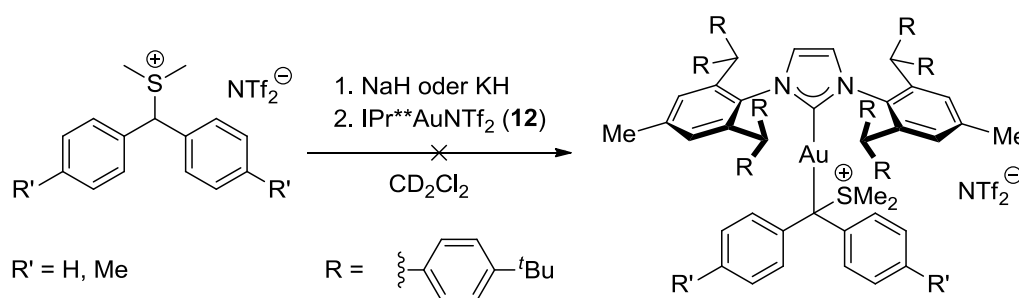
Abbildung 5.33:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von  $[\text{IPr}^{**}\text{AuNTf}_2]$  (**12**) und  $[\text{Ph}_2\text{CHSMe}_2]\text{NTf}_2$  (oben, 300.510 MHz, 300 K,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) und  $[\text{IPr}^{**}\text{Au}(\text{SMe}_2)\text{NTf}_2]$  (**21**) (unten, 400.182 MHz, 300 K,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ).

Im Vergleich zu  $[\text{IPr}^{**}\text{AuNTf}_2]$  (**12**) sind die Protonen des Imidazoliumrings (**b** in Abbildung 5.33 unten) um 0.59 ppm ins Tieffeld verschoben. Die Benzhydrylprotonen **c** erfahren eine leichte Hochfeldverschiebung von 5.21 nach 5.17 ppm. Die Signale bei 2.82, 5.77 und zwischen 7.50 und 7.62 ppm sind Reste des Eduktes  $[\text{Ph}_2\text{CHSMe}_2]\text{NTf}_2$ . Es kam die Vermutung auf, dass möglicherweise  $[\text{IPr}^{**}\text{Au}(\text{SMe}_2)\text{NTf}_2]$  (**21**) entstanden sein könnte. Denn ein Vergleich der  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Umsetzung mit  $[\text{Ph}_2\text{CHSMe}_2]\text{NTf}_2$  bzw. mit  $[(\text{H}_3\text{CC}_6\text{H}_4)_2\text{CHSMe}_2]\text{NTf}_2$  zeigten genau die gleichen Signale für den  $[\text{IPr}^{**}]$  Liganden. Auch war in beiden ein Signal bei 2.17 ppm mit einem Integral entsprechend sechs Protonen vorhanden, was im Falle von  $[\text{IPr}^{**}\text{Au}(\text{SMe}_2)\text{NTf}_2]$  (**21**) dem Signal der Methylgruppen von Dimethylsulfid entsprechen würde. Im Vergleich zu reinem Dimethylsulfid welches in



$\text{CD}_2\text{Cl}_2$  bei 2.09 ppm ein Singulettsignal hat, kommt es hier zu einer Tieffeldverschiebung des Signals. In  $\text{IPrAu}(\text{SMe}_2)$ alibat, einem von Michael Wrede hergestellten Komplex, erscheint das Signal der Methylgruppen von Dimethylsulfid in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  bei 2.11 ppm.<sup>[121]</sup> Klarheit konnte eine HR-ESI<sup>+</sup>-Massenspektrum liefern, in dem der Molpeak bei einer Masse von  $m/z$  von 1620.9373 erscheint. Die exakte Masse von  $[\text{IPr}^{**}\text{Au}(\text{SMe}_2)+\text{H}]^+$  beträgt 1620.9380. Die Anwesenheit von  $\text{NTf}_2$  als Anion kann zum einen am Quartett der  $\text{CF}_3$ -Gruppe im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum, als auch durch ein HR-ESI<sup>-</sup>-Massenspektrum belegt werden. Geeignete Kristalle für eine Röntgenstrukturanalyse konnten bisher nicht erhalten werden. Diese könnte endgültige Klarheit über die Struktur der Verbindung bringen.

Während der langen Reaktionszeit der Umsetzung von  $\text{IPr}^{**}\text{AuNTf}_2$  (**12**) mit den Schwefelylidvorläufern ohne Basenzusatz wurden Parallelversuche gemacht, in denen die Reaktion unter Zusatz einer Base beobachtet wurde. In der Literatur sind zahlreiche Basen zur Deprotonierung von Schwefelyliden bekannt. Allerdings ist die Basenauswahl hier stark eingeschränkt. Aufgrund der Verwendung des Schwefelylids als Carbenvorläufer können keine koordinierenden Basen wie zum Beispiel Kalium-*tert*-butanolat verwendet werden. So kommen nur Natriumhydrid und Kaliumhydrid als Basen zur Deprotonierung der Schwefelylidvorläufer in Frage. Zunächst sollen *in situ* die Schwefelylide dargestellt werden, welche dann mit  $\text{IPr}^{**}\text{AuNTf}_2$  (**12**) zur Reaktion gebracht werden sollen (siehe Schema 5.30).



Schema 5.30: *In situ* Darstellung der Schwefelylide durch Deprotonierung der Schwefelylidvorläufer mit Natrium- oder Kaliumhydrid und anschließender Umsetzung mit  $\text{IPr}^{**}\text{AuNTf}_2$  (**12**).

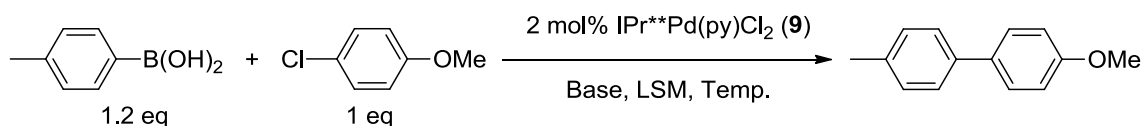
Gibt man Natriumhydrid zu einer Dichlormethanlösung von  $[\text{Ph}_2\text{CHSMe}_2]\text{NTf}_2$  bzw.  $[(\text{H}_3\text{CC}_6\text{H}_4)_2\text{CHSMe}_2]\text{NTf}_2$  so kann keine Gasentwicklung beobachtet werden. Auch im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum liegen nur Eduktssignale vor. Erhitzt man die Suspensionen

unter Rückflussbedingungen so kann im  $^1\text{H-NMR}$  nur langsam die Abnahme des CH-Signals, also eine Deprotonierung beobachtet werden. Gibt man diese Lösung dann zu  $\text{IPr}^{**}\text{AuNTf}_2$  (**12**), so sind im  $^1\text{H-NMR}$  vor allem noch Signale von  $\text{IPr}^{**}\text{AuNTf}_2$  (**12**) zu sehen. Auch beobachtet werden können ein geringer Anteil an Signalen von  $\text{IPr}^{**}\text{Au}(\text{SMe}_2)\text{NTf}_2$  (**21**), welche durch die Reaktion von  $\text{IPr}^{**}\text{AuNTf}_2$  (**12**) und dem Schwefelylidvorläufer ohne das Vorhandenseins einer Base entstehen. Das Schwefelylid, welches sich durch Deprotonierung mit Natriumhydrid bildet, scheint also in einer Dimerisierungsreaktion mit sich selbst zu reagieren. Auch das reaktivere Kaliumhydrid führt bei Raumtemperatur zu keiner Deprotonierung von  $[\text{Ph}_2\text{CHSMe}_2]\text{NTf}_2$  bzw.  $[(\text{H}_3\text{CC}_6\text{H}_4)_2\text{CHSMe}_2]\text{NTf}_2$ . Auch hier kann nach Zugabe der Lösung zu  $\text{IPr}^{**}\text{AuNTf}_2$  (**12**) die gleiche Reaktion wie ohne Base beobachtet werden. Um die langsame und unvollständige Deprotonierung des Sulfoniumsalzes zu umgehen, müsste in zukünftigen Versuchen ein stabiles Schwefelylid isoliert werden. Dieses könnte dann direkt mit  $\text{IPr}^{**}\text{AuNTf}_2$  (**12**) umgesetzt werden. Allerdings bleibt weiterhin offen, ob das Goldkation dann bevorzugt an entstehendes Dimethylsulfid oder an das negativ geladene Carbenkohlenstoffatom des Ylids bindet.

## 5.6 Verwendung von IPr\*\* in palladiumkatalysierten Reaktionen

### 5.6.1 Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplung

Die Verwendung von PEPPSI-Komplexen in Kreuzkupplungsreaktionen ist bereits intensiv untersucht worden. PEPPSI-Komplexe können als Katalysator in allen bekannten Kreuzkupplungsreaktionen wie der Negishi-<sup>[69]</sup>, Suzuki-Miyaura-<sup>[68,70]</sup>, Stille-Migita-<sup>[71]</sup>, Kumada-Tamao-Corriu-<sup>[72]</sup> oder Sonogashira-Kreuzkupplung<sup>[73]</sup> als Palladiumkatalysatoren eingesetzt werden.<sup>[63,65a,74]</sup> Bei IPr\*\*Pd(py)Cl<sub>2</sub> (**9**) handelt es sich ebenfalls um einen PEPPSI-Komplex. Um dessen katalytische Aktivität in der Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplung zu untersuchen, wurde als Testreaktion, die literaturbekannte Umsetzung von 4-Chloranisol mit *p*-Tolylboronsäure gewählt (siehe Schema 5.31).<sup>[63,65a]</sup>



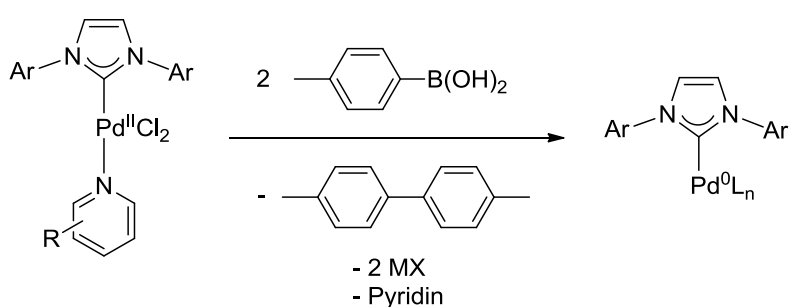
Schema 5.31: Testreaktion zur Untersuchung der katalytischen Aktivität von IPr\*\*Pd(py)Cl<sub>2</sub> (**9**) in der Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplung.

Die Katalyse wurde mit verschiedenen Basen, Lösungsmitteln und bei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt. Die Ergebnisse sind in nachfolgender Tabelle 5.5 zusammengefasst.

Tabelle 5.5: Getestete Reaktionsbedingungen in der Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplung mit 2 mol% IPr\*\*Pd(py)Cl<sub>2</sub> (**9**) als Katalysator.

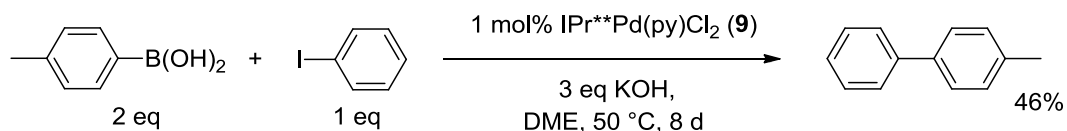
Base	Lösungsmittel	Temperatur	Produktbildung
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1,4-Dioxan	60 °C	Spuren
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1,4-Dioxan	RT	Spuren
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	RT	-
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	50 °C	-
KO <sup>t</sup> Bu	CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	RT	-
KO <sup>t</sup> Bu	CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	50 °	Spuren

Wie aus obigen Ergebnissen deutlich wird, läuft die Reaktion nur zu einem geringen Anteil ab. In allen Fällen, in denen Spuren des Produktes nachgewiesen werden konnte, konnte auch immer 4,4'-Dimethyl-1,1'-biphenyl, das als Homokupplungsprodukt bei der Reduktion des Präkatalysators zur aktiven Pd(0)-Spezies entsteht (siehe Schema 5.32), erhalten werden.<sup>[63]</sup> Die erhaltene Menge von 4,4'-Dimethyl-1,1'-biphenyl entspricht auch genau der Menge, die zur Bildung des aktiven Katalysators benötigt wird. Die Aktivierung von IPr\*\*Pd(py)Cl<sub>2</sub> (**9**) scheint diese Katalysatorkonstruktion somit nicht zu limitieren.

Schema 5.32: Bildung des aktiven Katalysators unter Entstehung des Homokupplungsprodukts.<sup>[63]</sup>

In der Testreaktion wurde ein Chloraromat als Kupplungspartner verwendet. Da generell bekannt ist, dass Chloraromaten herausfordernde Substrate in Kreuzkupplungsreaktionen sind, wurde die Reaktion mit leichter zu aktivierendem

Iodbenzol getestet.<sup>[44b]</sup> Zu dieser Zeit hatte sich bereits Dimethoxyethan als geeignetes Lösungsmittel in der Buchwald-Hartwig-Reaktion bewährt (siehe Kapitel 5.6.3). Deshalb wurde für die Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplung von *p*-Tolylboronsäure mit Iodbenzol auch diese Bedingungen gewählt (siehe Schema 5.33).

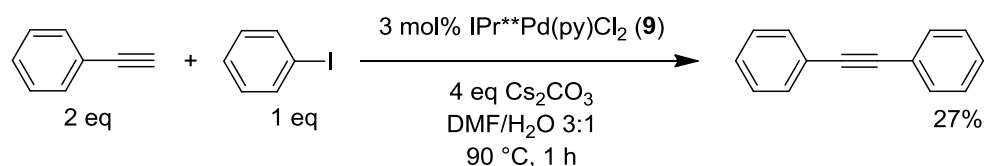


Schema 5.33: Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplung von *p*-Tolylboronsäure mit Iodbenzol unter Verwendung von  $\text{IPr}^{**}\text{Pd}(\text{py})\text{Cl}_2$  (**9**) als Katalysator.

Der Reaktionsverlauf wurde mit Hilfe der Gaschromatographie verfolgt. So konnte zunächst bei Raumtemperatur keine Umsetzung beobachtet werden. Erst nach dem Erhitzen der Reaktionsmischung auf 50 °C war nach einem Tag ein Umsatz von 74% erreicht. Allerdings konnte der vollständige Umsatz erst nach weiteren sieben Tagen erreicht werden. Nach einer säulenchromatographischen Aufarbeitung konnte 4-Methyl-1,1'-biphenyl in mäßiger Ausbeute erhalten werden. Aufgrund der relativ langen Reaktionsdauer und der nur mäßigen Ausbeute wurden keine weiteren Versuche zur Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplung unternommen.

### 5.6.2 Kupferfreie Sonogashira-Reaktion

Die kupferfreie Sonogashira-Kupplung mit PEPPSI-Komplexen wurde erstmals von Ghosh *et al.* untersucht.<sup>[73b]</sup> Sie setzten dabei Phenylacetylen mit Iodbenzol unter Verwendung von Cäsiumcarbonat als Base zu Diphenylacetylen um.<sup>[73b]</sup> Unter den gleichen Reaktionsbedingungen<sup>[73b]</sup> sollte auch die katalytische Aktivität von  $\text{IPr}^{**}\text{Pd}(\text{py})\text{Cl}_2$  (**9**) untersucht werden (siehe Schema 5.34).



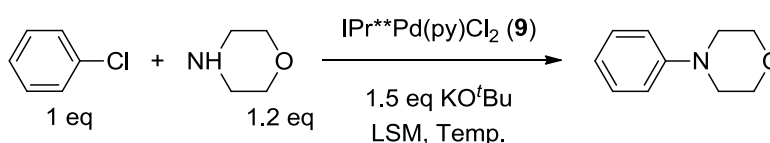
Schema 5.34:  $\text{IPr}^{**}\text{Pd}(\text{py})\text{Cl}_2$  (**9**) katalysierte Kupfer- und aminfreie Sonogashira-Kupplung von Iodbenzol und Phenylacetylen.

Wie in der Literatur beschrieben wurde die Reaktionsmischung nach einer Stunde über Celite filtriert.<sup>[73b]</sup> Nach der säulenchromatographischen Aufarbeitung konnte Diphenylacetylen mit einer isolierten Ausbeute von 27% erhalten werden. Eine NMR- und massenspektroskopische Untersuchung belegten das Vorhandensein von Diphenylacetylen. Weitere Untersuchungen zur kupferfreien Sonogashira-Reaktion wurden nicht durchgeführt. So könnte eine Kontrolle der Reaktion mit Hilfe des Gaschromatographen zeigen, ob die Reaktion nach einer Stunde überhaupt schon vollständig abgelaufen ist. Der unvollständige Umsatz nach einer Stunde könnte ein Grund für die eher geringe Ausbeute sein. Weitere Optimierungen hinsichtlich Katalysatorbeladung, Lösungsmittel und Base wären auch denkbar.

### 5.6.3 Buchwald-Hartwig-Aminierung

#### 5.6.3.1 Optimierung der Katalysebedingungen

Die Verwendung von PEPPSI-Komplexen in der Buchwald-Hartwig-Aminierung wurde besonders eingehend untersucht.<sup>[65b,74a,76]</sup> Organ *et al.* verwendete erstmals PEPPSI-Komplexe in der Buchwald-Hartwig-Aminierung.<sup>[65b]</sup> Als Testreaktion diente dabei die C-N-Kupplung von Morpholin mit Chlorbenzol, wobei Kalium-*tert*-butanolat als Base verwendet wurde.<sup>[65b]</sup> Um zu überprüfen, ob sich IPr\*\*Pd(py)Cl<sub>2</sub> (**9**) prinzipiell als Katalysator in der Buchwald-Hartwig-Aminierung eignet, wurde die gleichen Reaktionsbedingungen gewählt (siehe Schema 5.35).



Schema 5.35: Testreaktion zur Optimierung der Katalysebedingungen der Buchwald-Hartwig-Aminierung mit IPr\*\*Pd(py)Cl<sub>2</sub> (**9**).

Die Reaktion von Chlorbenzol mit Morpholin wurde zunächst in d<sub>8</sub>-Tetrahydrofuran sowie in d<sub>8</sub>-Toluol durchgeführt und für drei Tage auf 50 °C erhitzt. Der erfolgreiche Umsatz konnte anhand eines <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums festgestellt werden. Nach anschließender säulenchromatographischer Reinigung konnte *N*-Phenylmorpholin mit einer isolierten Ausbeute von 70% im Falle von Toluol und 90% im Falle von Tetrahydrofuran als Lösungsmittel erhalten werden (siehe Tabelle 5.6). Zur weiteren Optimierung der Katalysebedingungen wurden verschiedene Experimente durchgeführt (siehe Tabelle 5.6). Aufgrund der höheren Ausbeute wurde zunächst THF als Lösungsmittel gewählt. Mit Hilfe von gaschromatographischen Untersuchungen konnte die Reaktionszeit auf eine halbe Stunde bei 50 °C und drei Stunden bei Raumtemperatur bestimmt werden (siehe Tabelle 5.6). Organ *et al.* erzielte die besten Ergebnisse mit 1,2-Dimethoxyethan (DME) als Lösungsmittel.<sup>[65b]</sup> Wird DME als Lösungsmittel verwendet, so konnte bei gleicher Menge an Katalysator und gleicher Temperatur die gleiche Reaktionszeit wie bei THF erreicht werden. Hingegen die isolierte Ausbeute war in DME mit 97% deutlich höher (siehe Tabelle 5.6). Selbst bei Verringerung der Katalysatormenge auf nur 1 mol% konnte in DME

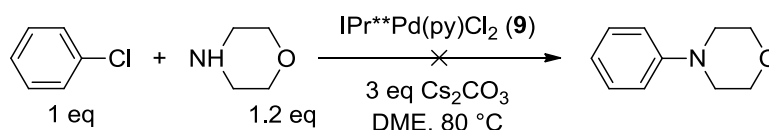
ein vollständiger Umsatz nach einer Stunde mit einer isolierten Ausbeute von 90% erreicht werden (siehe Tabelle 5.6).

Tabelle 5.6: Übersicht über die Ergebnisse der Experimente zur Optimierung der Katalysebedingungen in der Buchwald-Hartwig-Aminierung.

Lösungsmittel	Temperatur [°C]	Mol% Katalysator	Reaktionszeit [h] <sup>[a]</sup>	Isolierte Ausbeute [%] <sup>[a]</sup>
Toluol	50	2	72 <sup>[b]</sup>	70
THF	50	2	72 <sup>[b]</sup>	91
THF	50	2	0.5 <sup>[c]</sup>	83
THF	RT	2	3 <sup>[c]</sup>	83
DME	50	2	0.5 <sup>[c]</sup>	97
DME	50	1	1 <sup>[c]</sup>	90

[a] Mittelwert zweier Katalysen; [b] Bestimmt durch NMR; [c] Bestimmt durch GC mit Undekan als internen Standard.

Bei PEPPSI-Katalysen der Gruppe von Organ wurde oftmals die schwächere Base Cäsiumcarbonat eingesetzt.<sup>[63,65a,74a]</sup> Bei der Umsetzung von Chlorbenzol mit Morpholin unter Verwendung von Cäsiumcarbonat als Base, zeigte sich allerdings mit IPr\*\*Pd(py)Cl<sub>2</sub> (**9**) auch nach zwei Tagen keine nennenswerte Umsetzung (siehe Schema 5.36).



Schema 5.36: Versuch der Umsetzung von Chlorbenzol mit Morpholin unter Verwendung von Cäsiumcarbonat als Base.

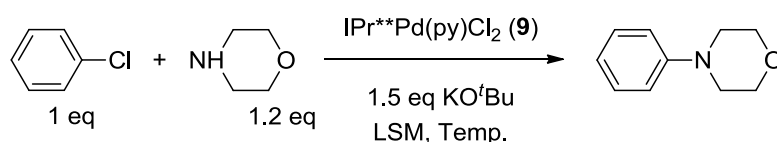
Die Deprotonierung des Amins scheint daher beim IPr\*\*-PEPPSI-Komplex schwieriger zu sein als beim vergleichbaren IPr-PEPPSI- Komplex oder beim IPent-PEPPSI- Komplex.<sup>[76c]</sup> Mögliche Ursache hierfür könnte das größere „buried volume“



von IPr\*\* im Vergleich zu IPr oder IPent sein (siehe 5.3.4), das die Aminkoordination erschwert und damit einer noch effektiveren Absenkung des  $pK_s$ -Werts des Aryl-Palladium-Aminkomplexes entgegenwirkt. Dadurch ist die Deprotonierung mit der schwächeren und weicheren Base Cäsiumcarbonat in diesem Fall möglicherweise nicht effizient und erfordert eine stärkere Base wie Kalium-*tert*-butanolat. Die Untersuchung des Substratspektrums der Buchwald-Hartwig-Aminierung wurde deshalb mit den zuvor optimierten Bedingungen von 1 mol% Katalysator, Kalium-*tert*-butanolat als Base und in DME bei 50 °C durchgeführt. Die Reaktionsdauer und die isolierte Ausbeute wurden als Mittelwert zweier Ansätze bestimmt, wobei die Aufarbeitung erfolgte, wenn mittels Gaschromatographie kein Arylchlorid mehr in der Reaktionsmischung nachweisbar war.

## 5.6.3.2 Verringerung der Katalysatormenge

Im Laufe der Untersuchung des Substratspektrums (siehe 5.6.3.3) wurden neue Ergebnisse zum Einsatz neuer PEPPSI-Katalysatoren mit deutlich geringeren Katalysatormengen unter Änderung des Lösungsmittels und der Reaktionstemperatur veröffentlicht.<sup>[76a,76d]</sup> Um den Einfluss der Katalysatormenge von  $\text{IPr}^{**}\text{Pd}(\text{py})\text{Cl}_2$  (**9**) in der Reaktion von Chlorbenzol mit Morpholin zu untersuchen, wurde diese von 1 mol% in mehreren Schritten auf 0.1 mol% reduziert (siehe Schema 5.37 und Tabelle 5.7). Dabei wurden, die neu bekannt gewordenen Erkenntnisse aus der Literatur,<sup>[76a,76d]</sup> bei der Wahl der Reaktionsbedingungen mit berücksichtigt. Die Ergebnisse sind in nachfolgender Tabelle 5.7 zusammengefasst.



Schema 5.37: Testreaktion zur Verringerung der Katalysatormenge.

Tabelle 5.7: Übersicht über die Ergebnisse der Verringerung der Menge an eingesetztem  $\text{IPr}^{**}\text{Pd}(\text{py})\text{Cl}_2$  (**9**) in der Buchwald-Hartwig-Aminierung von Chlorbenzol mit Morpholin.

Katalysatorbeladung [mol%]	1	0.5	0.075	0.05	0.025	0.01
Lösungsmittel	DME	DME	1,4-Dioxan	Toluol	Toluol	Toluol
Temperatur [°C]	50	50	80	110	110	110
Reaktionsdauer <sup>[a]</sup> [h]	1	7	72	1	3	48
Isolierte Ausbeute <sup>[b]</sup> [%]	90	93	98	91	86	63
TON <sup>[c]</sup>	90	186	1307	1820	3440	6300
TOF <sup>[d]</sup> [h <sup>-1</sup> ]	90	27	18	1820	1146	131

[a] Bestimmt durch GC; [b] Mittelwert zweier Katalysen; [c] TON = Ausbeute/Katalysatorbeladung [mol%]; [d] TOF = TON/Reaktionsdauer [h].

Ein direkter Vergleich aller Ergebnisse miteinander ist aufgrund der Änderung der Reaktionsbedingungen nicht möglich, dennoch lassen sich einige Trends ableiten.

Betrachtet man die Reaktion mit 0.5 mol% und mit 0.075 mol%, so erfolgt in beiden Fällen die Umsetzung mit sehr guten Ausbeuten. Die Reaktion mit 0.075 mol% Katalysator in DME bei 50 °C verläuft allerdings zu langsam, so dass die Temperatur zunächst auf 80 °C erhöht wurde. Hier zeigt sich nach sechs Tagen nur ein Umsatz von 38%. Dagegen konnte bei Verwendung von 1,4-Dioxan anstelle von DME bereits nach 72 Stunden eine vollständige Umsetzung von Chlorbenzol erreicht werden. 1,4-Dioxan scheint also eine entscheidende Rolle für die Geschwindigkeit der Reaktion zu spielen. Beim Übergang zu 0.05 mol% Katalysatorbeladung wurde direkt auf Toluol als Lösungsmittel übergegangen, da Nolan auch unter diesen Bedingungen die besten Ergebnisse mit dem IPr\*-PEPPSI-Komplex erzielen konnte.<sup>[76d]</sup> Wie in nachfolgendem Diagramm deutlich wird, nimmt die Reaktionsdauer mit der Verringerung der Katalysatorbeladung stark zu und die Ausbeute sinkt (siehe Abbildung 5.34).

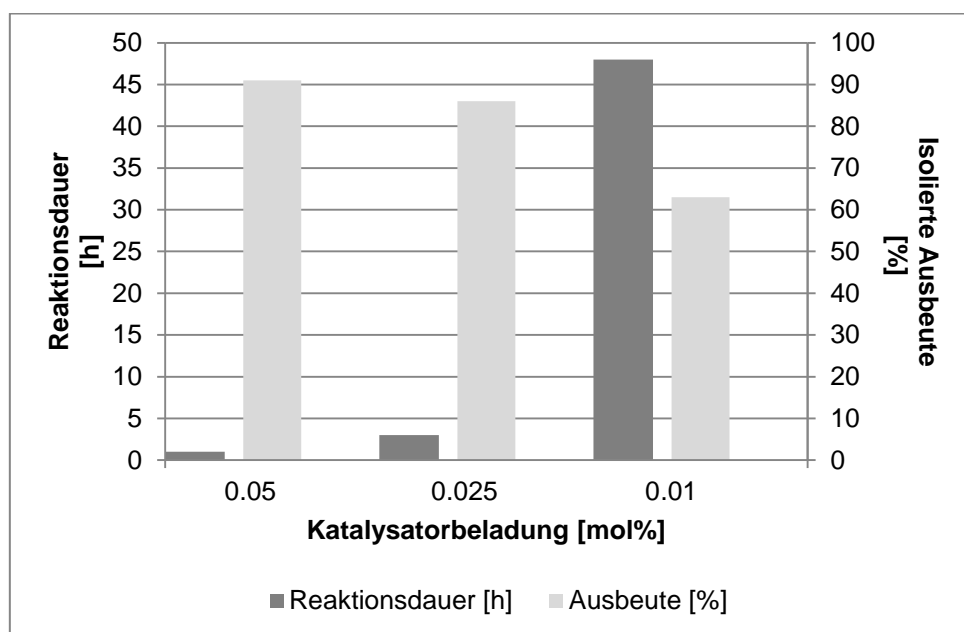


Abbildung 5.34: Vergleich der Reaktionsdauer und der Ausbeute bei Verringerung der Katalysatorbeladung in Toluol bei 110 °C.

Eine Verringerung der Katalysatorbeladung von 0.05 mol% auf ein Fünftel, also auf 0.01 mol% bewirkt eine Erhöhung der Reaktionsdauer um das 48-fache. Die Ausbeute sinkt zwar auch mit abnehmender Katalysatorbeladung, allerdings nicht in dem Maße wie die Katalysatorbeladung verringert wird. So ist dennoch ein deutlicher Anstieg der katalytischen Produktivität (turnover number, TON) von 1820 bei

0.05 mol% auf 6300 bei 0.01 mol% zu beobachten (siehe Tabelle 5.7). Die Verwendung von Toluol als Lösungsmittel sowie die Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 110 °C hat also auch im Falle von  $\text{IPr}^{**}\text{Pd}(\text{py})\text{Cl}_2$  (**9**) einen positiven Einfluss auf die Kupplungsreaktion. Vergleicht man nun die erhaltenen TON-Werte mit literaturbekannten PEPPSI-Komplexen, welche unter jeweils gleichen Reaktionsbedingungen (Base, Lösungsmittel und Temperatur) als Katalysatoren eingesetzt wurden, so sind die von  $\text{IPr}^{**}\text{Pd}(\text{py})\text{Cl}_2$  (**9**) ähnlich hoch (siehe Tabelle 5.8).<sup>[65b,76a,76d]</sup> Im Falle von  $\text{IPr}^*$  als Katalysator sei darauf hingewiesen, dass sich die Werte auf die Reaktion von 4-Chlortoluol mit Morpholin beziehen.<sup>[76d]</sup> Die TOF-Werte sind zum Teil deutlich niedriger als die Literaturwerte (siehe Tabelle 5.8).<sup>[65b,76a,76d]</sup>

Tabelle 5.8: Vergleich literaturbekannter TON- und TOF-Werte mit den Werten von  $\text{IPr}^{**}\text{Pd}(\text{py})\text{Cl}_2$  (**9**).<sup>[65b,76a,76d]</sup>

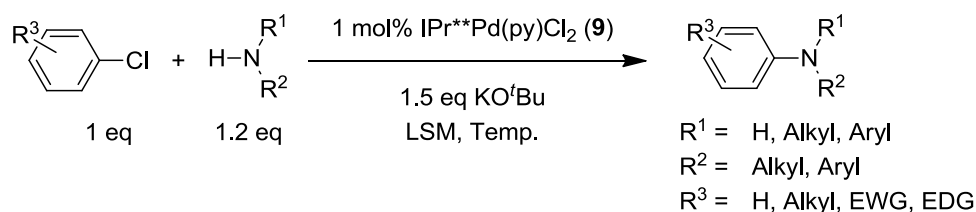
Katalysator	LSM	Temp. [°C]	Mol%	Dauer <sup>[a]</sup> [h]	Isolierte Ausbeute [%]	TON <sup>[b]</sup>	TOF <sup>[c]</sup> [h <sup>-1</sup> ]
$\text{IPr}$ -PEPPSI <sup>[65b]</sup>	DME	50	2	1	95	48	48
$\text{IPr}^{**}$ -PEPPSI	DME	50	1	1	90	90	90
$\text{IPr}^{\text{Tu}}$ -PEPPSI <sup>[76a]</sup>	Dioxan	80	0.075	24	98	1307	54
$\text{IPr}^{**}$ -PEPPSI	Dioxan	80	0.075	72	98	1307	18
$\text{IPr}^*$ -PEPPSI <sup>[76d]</sup>	Toluol	110	0.025	1.5	96	3840	2560
$\text{IPr}^{**}$ -PEPPSI	Toluol	110	0.025	3	86	3440	1146

[a] Bestimmt durch GC; [b] TON = Ausbeute/Katalysatorbeladung [mol%]; [c] TOF = TON/Reaktionsdauer [h].

Es konnte gezeigt werden, dass die Katalysatorbeladung von  $\text{IPr}^{**}\text{Pd}(\text{py})\text{Cl}_2$  (**9**) bis auf 0.01 mol% verringert werden kann, wobei die besten Ergebnisse mit 0.075 mol% Katalysatorbeladung in Dioxan bei 80 °C und mit 0.05 mol% Katalysatorbeladung in Toluol bei 110 °C erzielt werden.

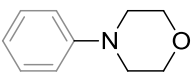
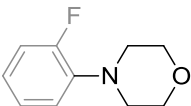
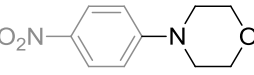
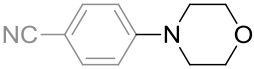
## 5.6.3.3 Untersuchung des Substratspektrums

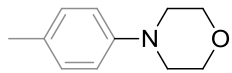
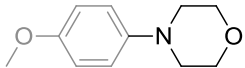
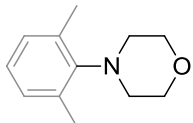
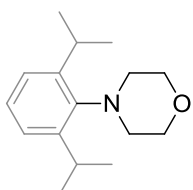
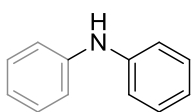
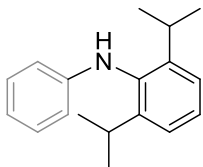
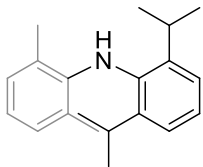
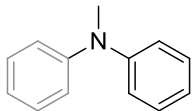
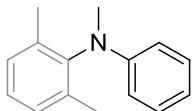
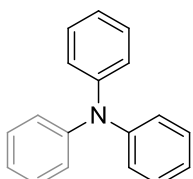
Wie bereits in Kapitel 3.3.3 erwähnt, berichtete Organ *et al.*, dass sowohl die Natur des Arylchlorids als auch die desamins den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Reaktion zum Teil erheblich beeinflussen können.<sup>[65b,76b,76c]</sup> Deshalb wurde auch für IPr\*\*Pd(py)Cl<sub>2</sub> (**9**) das Substratspektrum der Buchwald-Hartwig-Aminierung untersucht. Die Aminierung wurde mit 1 mol% IPr\*\*Pd(py)Cl<sub>2</sub> (**9**) durchgeführt. Je nach Substrat wurden teilweise unterschiedliche Lösungsmittel und Temperaturen verwendet. In nachfolgender Tabelle 5.9 sind die Ergebnisse aller untersuchten Substrate zusammenfassend dargestellt.

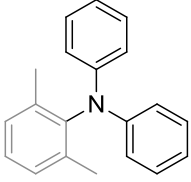


Schema 5.38: Buchwald-Hartwig-Aminierung zwischen verschiedenen Arylchloriden und Aminen mit IPr\*\*Pd(py)Cl<sub>2</sub> (**9**).

Tabelle 5.9: Übersicht zur untersuchten Substratpalette der Buchwald-Hartwig-Aminierung mit 1 mol% IPr\*\*Pd(py)Cl<sub>2</sub> (**9**) als Katalysator.

Eintrag	Produkt	Bedingungen	Reaktionsdauer <sup>[a]</sup>	Isolierte Ausbeute <sup>[b]</sup> [%]
1		DME, 50 °C	1 h	90
2		1,4-Dioxan, 80 °C	2 h	92
3		DME, 50 °C Toluol, 110 °C	24 h/0.75 h	– <sup>[c]</sup> 38
4		DME, 50 °C	0.5 h	53

5		DME, 50 °C	2.5 h	75
6		DME, 50 °C	2.5 h	86
7		DME, 50 °C	1 h	>99
8		DME, 50 °C 1,4-Dioxan, 80 °C Toluol, 110 °C	- - -	- - -
9		Toluol, 110 °C	1 h	93
10		DME, 50 °C	3.5 h	96
11		DME, 50 °C	7 h	99
12		DME, 50 °C	1 h	99
13		DME, 50 °C	24 h	99
14		DME, 50 °C 1,4-Dioxan, 80 °C	3 d 24 h	40 95

15		1,4-Dioxan, 80 °C Toluol, 110 °C	16 d <sup>[d]</sup> 17 h	53 85
----	---	-------------------------------------	-----------------------------	----------

[a] Bestimmt durch GC; [b] Mittelwert zweier Ansätze; [c] Kein Arylchlorid mehr detektierbar, aber nach der säulenchromatographischen Reinigung konnte kein Produkt erhalten werden; [d] Umsatz 73%.

Zunächst soll der Einfluss der Substituenten des Arylchlorids auf die katalytische Aktivität von  $\text{IPr}^{**}\text{Pd}(\text{py})\text{Cl}_2$  (**9**) bei der Umsetzung mit Morpholin betrachtet werden (Einträge 1-8 in Tabelle 5.9). Die Gruppe von Organ *et al.* konnte zeigen, dass elektronenziehend substituierte Arylchloride besonders schnell reagieren.<sup>[65b,76b,76c]</sup> Elektronenreiche Arylchloride sind schwerer zu aktivieren. Man vermutet, dass der Elektronenreichtum zu einer Herabsetzung der Lewis-Acidität des Palladiumzentrums, nach erfolgter oxidativer Addition des Arylchlorid, führt.<sup>[65b,76b,76c]</sup> Es wird auch vermutet, dass sterisch anspruchsvolle NHC-Liganden die Umsetzung elektronenreicher Arylchloride vereinfachen.<sup>[65b,76b,76c]</sup> Aufgrund der Größe von  $\text{IPr}^{**}$  sollte also die Umsetzung elektronenreicher Arylchloride besonders gut verlaufen.

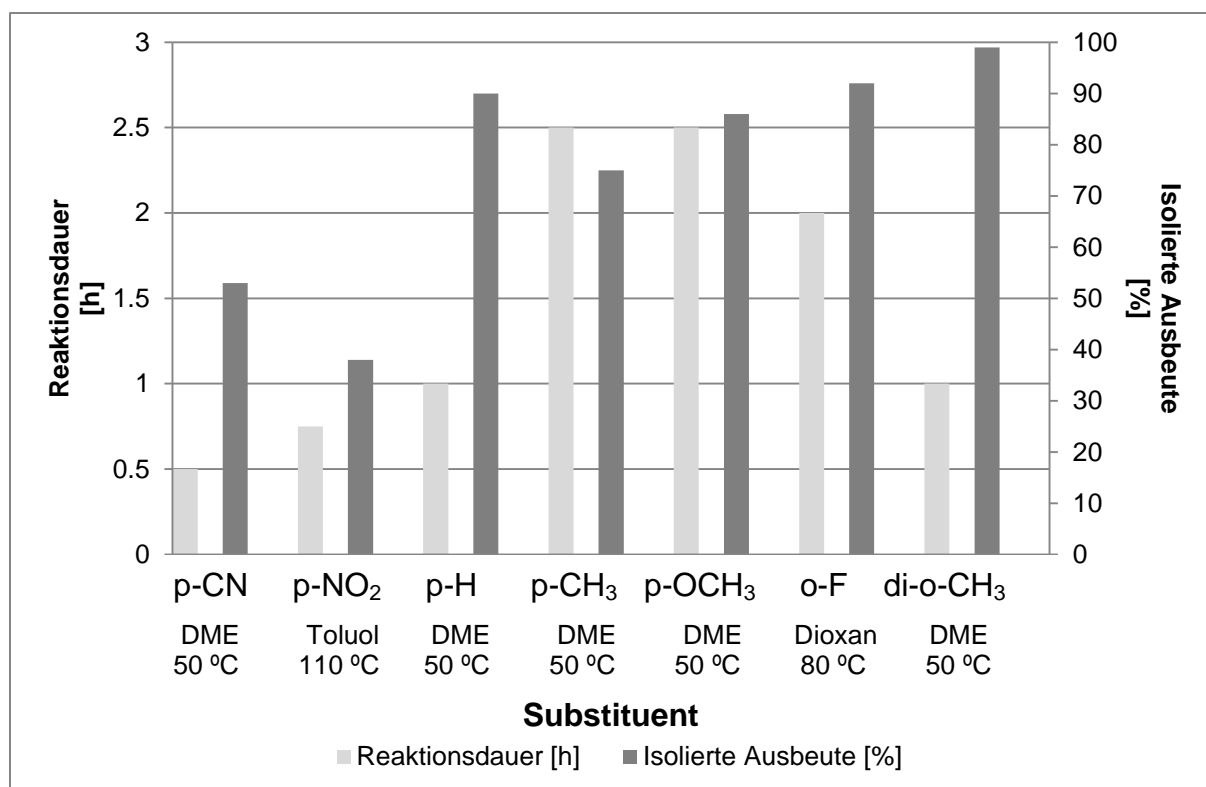
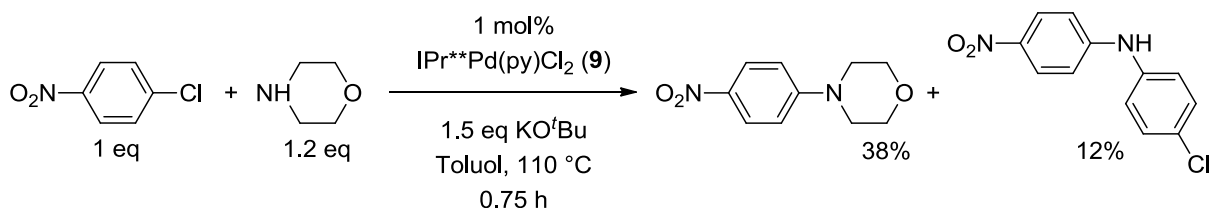


Abbildung 5.35: Reaktionsdauer und isolierte Ausbeute bezogen auf die unterschiedlichen Substituenten am Arylchlorid bei der Umsetzung mit Morpholin.

$\text{IPr}^{**}\text{Pd}(\text{Py})\text{Cl}_2$  (**9**) zeigt eine schnelle Umsetzung bei elektronisch deutlich unterschiedlichen Arylchloriden mit moderaten bis sehr guten Ausbeuten (siehe Abbildung 5.35 und Einträge 1-7 in Tabelle 5.9). Mit zunehmender Donorfähigkeit des *para*-Substituenten steigen die Reaktionsdauer und die isolierte Ausbeute. Bei Verwendung des  $\text{IPr}$ -PEPPSI-Komplexes ist eher ein gegenläufiger Trend feststellbar.<sup>[76b]</sup> So nimmt die Ausbeute mit zunehmendem Elektronenreichtum des Arylchlorids ab, während für das Kreuzkupplungsprodukt von Morpholin mit *para*-Nitrochlorbenzol eine Ausbeute von 91% erreicht wird, erhielt man mit *para*-Chloranisol nur eine Ausbeute von 15%.<sup>[76b]</sup>  $\text{IPent}$ -PEPPSI und  $\text{IPr}^{\text{Tu}}$ -PEPPSI weisen hingegen mit allen Substraten eine hohe katalytische Aktivität auf und erreichen Ausbeuten von über 90%.<sup>[76a,76b]</sup> Sterisch anspruchsvollere NHC-Liganden wie  $\text{IPent}$ -PEPPSI oder NHC-Liganden mit verbesserter  $\sigma$ -Donorfähigkeit wie  $\text{IPr}^{\text{Tu}}$ -PEPPSI führen also scheinbar nicht in dem Maße zu einer Herabsetzung der Lewis-Acidität des Palladiumzentrums bei Addition elektronenreicher Arylchloride, als dass die Reaktion behindert wird.<sup>[76a,76b]</sup> Überraschenderweise ergeben das elektronenarme *para*-Nitro-

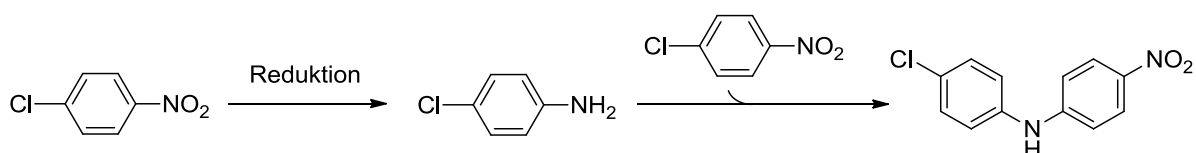


chlorbenzol (siehe Eintrag 3 in Tabelle 5.9) bzw. *para*-Chlorbenzonitril (siehe Eintrag 4 in Tabelle 5.9) bei der Kreuzkupplung mit Morpholin die niedrigsten Ausbeuten von 38% und 53%, das elektronenreiche *para*-Chloranisol dagegen eine Ausbeute von 86%. Für die niedrige Ausbeute bei der Umsetzung von *para*-Nitrochlorbenzol könnte die Bildung eines Nebenproduktes verantwortlich sein. So konnte mit einer Ausbeute von 12% 4-Chlor-*N*-(4-nitrophenyl)anilin erhalten werden (siehe Schema 5.39).



Schema 5.39: Reaktion von *para*-Nitrochlorbenzol mit Morpholin unter Bildung des Nebenproduktes 4-Chlor-*N*-(4-nitrophenyl)anilin.

Unklar ist auf welche Weise dieses Nebenprodukt entsteht. Denkbar wäre eine Reduktion von *para*-Nitrochlorbenzol mit anschließender Kupplung des Amins mit einem weiteren Molekül *para*-Nitrochlorbenzol (siehe Schema 5.40).



Schema 5.40: Mögliche Entstehung von 4-Chlor-*N*-(4-nitrophenyl)anilin bei der Umsetzung von Morpholin mit *para*-Nitrochlorbenzol.

Diese Reaktion könnte auch die vergleichbar geringe Ausbeute von 4-(4-Nitrophenyl)morpholin von nur 38% erklären. Denn für jedes entstehende Molekül 4-Chlor-*N*-(4-nitrophenyl)anilin werden zwei Moleküle *para*-Nitrochlorbenzol verbraucht und können somit in der eigentlichen Aminierung nicht mehr umgesetzt werden. Die Beteiligung von IPr\*\*Pd(py)Cl<sub>2</sub> (**9**) an der Reduktion ist auch unklar, denn während des Katalysezyklus werden ebenfalls zwei-Elektronen-Redoxprozesse durchlaufen. Eine stöchiometrische Reduktion durch IPr\*\*Pd(py)Cl<sub>2</sub> (**9**) kann ausgeschlossen werden, da die Ausbeute mit 12% deutlich über der eingesetzten Katalysatormenge von

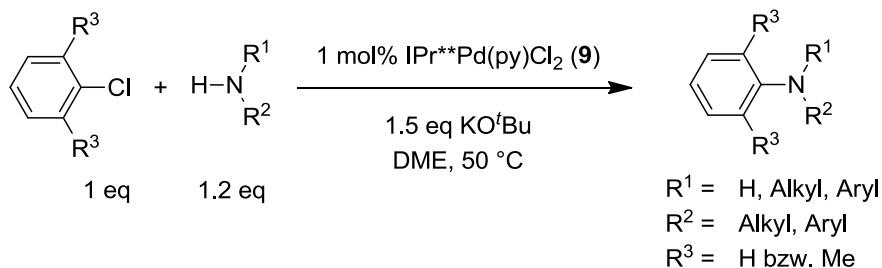
1 mol% liegt. Auch zeigt die nach der Reduktion ablaufende Buchwald-Hartwig-Aminierung zu 4-Chlor-*N*-(4-nitrophenyl)anilin, dass der Katalysator weiterhin aktiv ist und nicht durch anderweitige Redoxprozesse zerstört wurde.

Sehr gute Ausbeuten können mit IPr\*\*Pd(py)Cl<sub>2</sub> (**9**) auch bei der Umsetzung der in *ortho*-Position donorsubstituierten Arylchloride 1-Chlor-2-fluorbenzol und 2-Chlor-1,3-dimethylbenzol mit 92% bzw. >99% Ausbeute erreicht werden (siehe Abbildung 5.35 und Eintrag 2 und 7 in Tabelle 5.9). 4-(2-Fluorophenyl)morpholin spielt eine Schlüsselrolle bei der Darstellung des Antibiotikas Linezolid und liegt mit einer Ausbeute von 92% über den Literatursausbeuten von 72 und 84%.<sup>[76a,131]</sup>

Eine Kupplung von 1-Brom-2,6-diisopropylbenzol mit Morpholin konnte nicht erreicht werden. Wie aus Eintrag 8 in Tabelle 5.9 ersichtlich wird konnte auch der Wechsel des Lösungsmittel und eine Erhöhung der Temperatur nicht zum Ablauf der Reaktion führen. Ein Ursache hierfür ist nicht offensichtlich, da Arylbromide eigentlich deutlich besser umgesetzt werden als analoge Arylchloride. Der minimal größere Elektronenreichtum von 1-Brom-2,6-diisopropylbenzol im Vergleich zu 1-Chlor-2,5-dimethylbenzol, das mit sehr guten Ausbeuten umgesetzt wurde (siehe Eintrag 7 in Tabelle 5.9), kann kein Grund sein. Eine mögliche Erklärung ist der erhöhte Raumbedarf der beiden *ortho*-Isopropylsubstituenten gegenüber den entsprechenden *ortho*-Methylsubstituenten. Bei der oxidativen Addition muss das sterisch anspruchsvollere Arylfragment direkt an das Palladiumzentrum gebunden werden, an dem bereits der sehr raumerfüllende NHC-Ligand IPr\*\* gebunden ist. Die oxidative Addition dieses Fragments an das Palladiumzentrum ist im Falle solch sterisch anspruchsvoller Arylfragmente wohl nicht möglich. Die Limitierung des Substratspektrums im Falle der Arylhalogenide bestünde demnach nicht aus elektronischen, sondern aus sterischen Gründen.

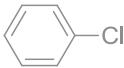
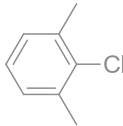
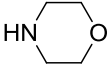
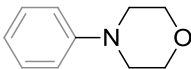
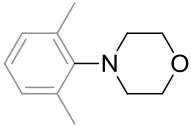
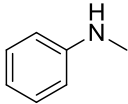
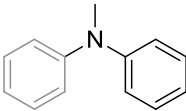
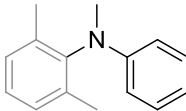
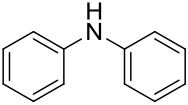
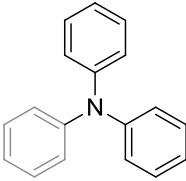
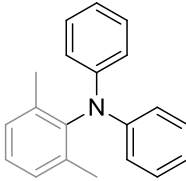
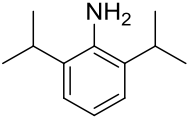
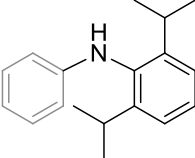
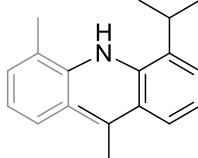
Beim Einfluss des Amins auf die Reaktionsgeschwindigkeit ging es einerseits um den Einsatz primärer als auch sekundärer Amine und andererseits um die Auswirkungen des sterischen Anspruchs der Amine auf die Reaktion. Es konnte gezeigt werden, dass sowohl primäre als auch sekundäre Amine umgesetzt werden können (siehe Tabelle 5.9). Wichtige Schritte im Mechanismus der C-N-Kupplung sind die Aminkoordination sowie die Deprotonierung des Amins.<sup>[63,74a,76b,84a,84b]</sup> Dabei wird die Aminkoordination durch zunehmende Nucleophilie des Amins begünstigt und die

Deprotonierung durch zunehmende Acidität. Morpholin weist eine besonders geringe Acidität auf, daher ist hier die Deprotonierung wohl der geschwindigkeitsbestimmende Schritt.<sup>[74a]</sup> Die anderen umgesetzten Amine sind alle acider und aromatisch. Die Unterschiede in ihrer Reaktivität scheinen daher in der Aminkoordination begründet, die je nach Stärke die Acidität des Aryl-Palladium-Aminkomplexes herabsetzen kann.



Schema 5.41: Umsetzung verschiedener Amine mit Chlorbenzol und 1-Chlor-2,6-dimethylbenzol.

Tabelle 5.10: Ergebnisse der Umsetzung verschiedener Amine mit Chlorbenzol und 1-Chlor-2,6-dimethylbenzol.

Arylchlorid		
Amin		
	 1 h <sup>[a]</sup> , 90% <sup>[b]</sup>	 1 h <sup>[a]</sup> , >99% <sup>[b]</sup>
	 1 h <sup>[a]</sup> , 99% <sup>[b]</sup>	 24 h <sup>[a]</sup> , 99% <sup>[b]</sup>
	 3 d <sup>[a]</sup> , 40% <sup>[b]</sup> 1,4-Dioxan, 80 °C: 24 h <sup>[a]</sup> , 95% <sup>[b]</sup>	 1,4-Dioxan, 80 °C: 16 d <sup>[a, c]</sup> , 53% <sup>[b]</sup> Toluol, 110 °C: 17 h <sup>[a]</sup> , 85% <sup>[b]</sup>
	 3.5 h <sup>[a]</sup> , 96% <sup>[b]</sup>	 7 h <sup>[a]</sup> , 99% <sup>[b]</sup>

[a] Reaktionsdauer bestimmt durch GC; [b] Isolierte Ausbeute als Mittelwert zweier Ansätze; [c] Umsatz 73%.

Beeinflusst wird die Aminkoordination einerseits durch elektronische, andererseits durch sterische Effekte. Mit Zunahme der Nucleophilie und Abnahme des sterischen Anspruchs, verbessert sich die Koordination desamins an die Palladium(II)-Spezies. Der Einfluss des Raumbedarfs wird besonders beim Vergleich von *N*-Methylanilin mit Diphenylamin deutlich (siehe Tabelle 5.10). So reagiert *N*-Methylanilin mit Chlorbenzol in einer Stunde und in sehr guter Ausbeute von 99% zu *N*-Methyl-*N*-phenylanilin, während bei Diphenylamin zur analogen Reaktion 96 h nötig sind, wobei nur eine

Ausbeute von 40% erreicht werden kann. Bei sehr geringen Katalysatorbeladungen hat sich der Wechsel des Lösungsmittels und eine Erhöhung der Reaktionstemperatur als vorteilhaft für die Umsetzung erwiesen. Deshalb wurden analoge Reaktionen mit 1,4-Dioxan als Lösungsmittel bei 50 °C und 80 °C Reaktionstemperatur durchgeführt. Dabei erfolgte bei 50 °C in 1,4-Dioxan eine ebenfalls sehr langsame Umsetzung zu *N*-2,6-Dimethyl-phenyl-*N*-methylanilin, deutlich schneller verlief sie erst bei 80 °C. Hier konnte bereits nach 24 h kein Edukt mehr in der Reaktionsmischung nachgewiesen werden und man erreichte eine Ausbeute von 99%. Die Erhöhung der Reaktionstemperatur scheint hier der entscheidende Faktor für die bessere Umsetzung und die Beschleunigung der Reaktion zu sein. Dies zeigt sich auch bei der Reaktion von 1-Chlor-2,6-dimethylbenzol mit Diphenylamin, wo in 1,4-Dioxan bei 80 °C selbst nach 16 Tagen nur ein Umsatz von 73% beobachtet werden konnte. Hingegen in Toluol bei 110 °C war die Reaktion nach 17 h beendet, wobei 2,6-Dimethyl-*N,N*-diphenylanilin mit einer Ausbeute von 85% erhalten werden konnte.

2,6-Diisopropylanilin konnte auch mit sehr guten Ausbeuten relativ schnell zu 2,6-Diisopropyl-*N*-phenylanilin bzw. *N*-(2,6-Diisopropylphenyl)-2,6-dimethylanilin umgesetzt werden, während die oxidative Addition des entsprechenden 2,6-Diisopropylbromids fehlschlug. Möglicherweise führt das zusätzliche Stickstoffatom bei 2,6-Diisopropylanilin dazu, dass das Arylfragment weiter vom Palladiumzentrum entfernt ist und dadurch den Raumbedarf absenkt. Allerdings muss beachtet werden, dass bei der Koordination des Amins an das Palladiumzentrum noch ein zusätzliches Arylfragment an dieses gebunden ist. Dies wird darin deutlich, dass die Reaktion deutlich verlangsamt wird, wenn der sterische Anspruch des durch die oxidative Addition an das Palladiumzentrum gebundenen Arylfragments erhöht wird. So wird im Vergleich zu Chlorbenzol bei 1-Chlor-2,6-dimethylbenzol die doppelte Reaktionsdauer benötigt, die Ausbeuten sind jedoch vergleichbar. Ausgeschlossen werden kann auch nicht, dass der größere Elektronenreichtum und die damit herabgesetzte Lewis-Acidität des Palladiumzentrums auch von Bedeutung sind.

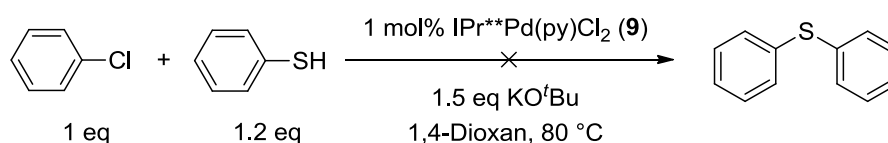
Mit  $\text{IPr}^*\text{Pd}(\text{py})\text{Cl}_2$  (**9**) gelingt also die Umsetzung eines breiten Aminspektrums. So werden primäre Amine wie Anilin und 2,6-Diisopropylanilin selektiv mit nur einem Arylchlorid gekuppelt, obwohl die Produkte eine weitere Kupplungsreaktion eingehen

könnten. Die Grenzen scheinen auch hier auf Seiten der Sterik zu liegen, da bei sehr anspruchsvollen Aminen wie dem Diphenylamin eine höhere Reaktionstemperatur zur Umsetzung nötig wird.

Neben Arylchloriden werden auch Triflate und Mesylate in Kreuzkupplungsreaktionen eingesetzt. Um die generelle Aktivität dieser Abgangsgruppen mit  $\text{IPr}^*\text{Pd}(\text{py})\text{Cl}_2$  (**9**) in der Buchwald-Hartwig-Aminierung zu untersuchen, wurden Phenyltriflat und Phenylmesylat mit Morpholin, Kalium-*tert*-butanolat als Base und 1 mol% Katalysator in Toluol bei 110 °C umgesetzt. Leider konnte nach 48 Stunden im Falle von Phenylmesylat kein Umsatz und bei Phenyltriflat nur einmal ein Umsatz mit einer isolierten Ausbeute von nur 21% erzielt werden. Die Umsetzung mit Phenyltriflat konnte nicht reproduziert werden.

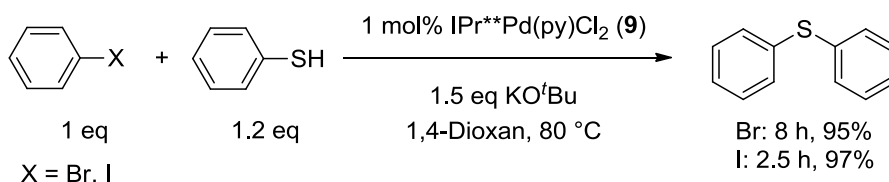
### 5.6.4 C-S-Kupplung

PEPPSI-Komplexe eignen sich neben der C-N-Kupplung auch als Katalysatoren für C-S-Kupplungen zwischen Halogenaromaten und Thiolen.<sup>[74a,75]</sup> Um die Aktivität von  $\text{IPr}^{**}\text{Pd}(\text{py})\text{Cl}_2$  (**9**) auch in der C-S-Kupplung zu untersuchen, wurde zunächst Chlorbenzol mit Thiophenol in 1,4-Dioxan bei 80 °C umgesetzt (siehe Schema 5.42). Wie auch im Falle der Buchwald-Hartwig-Aminierung wurde Kalium-*tert*-butanolat als Base verwendet.



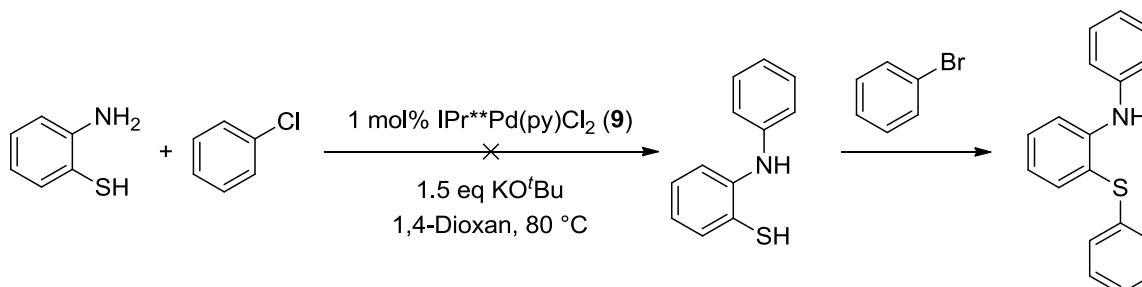
Schema 5.42: Versuch der Kupplung von Chlorbenzol mit Thiophenol.

Nach einem Tag konnte kein Umsatz von Chlorbenzol im GC beobachtet werden. Die Gruppe von Organ berichtete, dass bei der Reaktion von Chloraromaten mit Thiolen der Zusatz einer weiteren Base nötig ist, um optimale Ergebnisse zu erzielen.<sup>[74a,75a]</sup> Sie setzten bei ihrer Reaktion sowohl Kalium-*tert*-butanolat als auch zusätzlich 20 mol% Lithiumisopropoxid ein.<sup>[74a,75a]</sup> Neueste Erkenntnisse liefert auch eine Untersuchung von Organ *et al.* zum Mechanismus der C-S-Kupplung.<sup>[75b]</sup> So konnte ein NHC-Pd(SR)<sub>2</sub>-Komplex isoliert werden, welcher als Ruhezustand des Katalysezyklus angesehen wird.<sup>[75b,132]</sup> Erst durch reduktive Eliminierung von Disulfid entsteht der aktive Palladium(0)-Komplex, welcher dann eine oxidative Addition mit dem Arylchlorid eingehen kann. Dabei wird von einem Gleichgewicht zwischen dem NHC-Pd(SR)<sub>2</sub>-Komplex und dem aktiven Palladium(0)-Komplex ausgegangen.<sup>[75b,132]</sup> Bei Zusatz einer weiteren Base kann diese reduktive Eliminierung des Disulfids aber beschleunigt werden.<sup>[75b]</sup> Möglicherweise liegt im Falle von Chlorbenzol  $\text{IPr}^{**}\text{Pd}(\text{py})\text{Cl}_2$  (**9**) auch als Disulfidkomplex vor. Aufgrund der geringeren Aktivität von Chlorbenzol in der oxidativen Addition kann das Gleichgewicht vom Disulfidkomplex zum aktiven Palladium(0)-Komplex nicht verschoben werden. Um den Zusatz einer weiteren Base zu vermeiden und da es zunächst nur um die generelle Aktivität von  $\text{IPr}^{**}\text{Pd}(\text{py})\text{Cl}_2$  (**9**) in der C-S-Kupplungsreaktion ging, wurden Brom- und Iodbenzol als Halogenaromaten verwendet (siehe Schema 5.43).



Schema 5.43: C-S-Kupplung von Thiophenol und Brom- bzw. Iodbenzol mit IPr\*\*Pd(py)Cl<sub>2</sub> (9) als Katalysator.

Sowohl bei der Verwendung von Iod- als auch bei Brombenzol konnte ein vollständiger Umsatz zu Diphenylsulfid mit sehr guter isolierter Ausbeute erreicht werden. Wie zu erwarten verläuft die Reaktion mit Iodbenzol deutlich schneller als die mit Brombenzol. Aufgrund der Reaktivitätsunterschiede zwischen Chlorbenzol und Brom- bzw. Iodbenzol war es von Interesse, ob eine sequentielle Umsetzung möglich ist. So könnte bei Aminothiophenol zunächst eine Aminierung und anschließend eine C-S-Kupplung erfolgen. Im ersten Reaktionsschritt könnte Chlorbenzol mit einer Aminogruppe eine Buchwald-Hartwig-Aminierung eingehen und anschließend könnte Brom- oder Iodbenzol mit der Thiofunktion in einer C-S-Kupplung reagieren (siehe Schema 5.44).



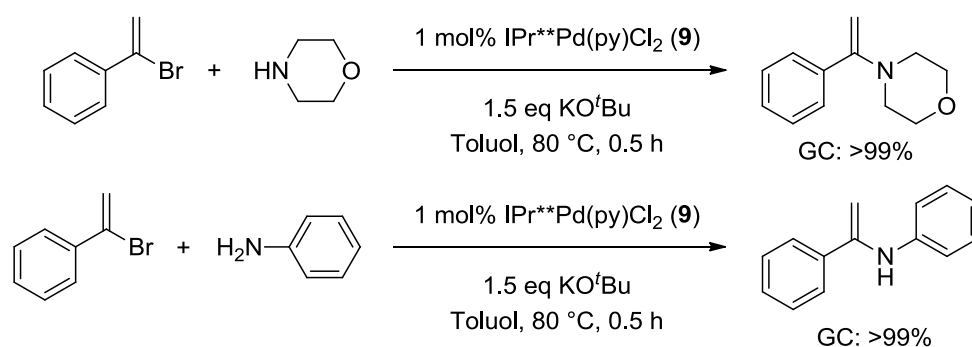
Schema 5.44: Versuch der sequentiellen Umsetzung von Aminothiophenol.

Die Reaktion von Aminothiophenol mit Chlorbenzol verlief nicht erfolgreich. Auch mit Brombenzol konnte keine C-N-Kupplung erreicht werden. Möglicherweise verhindert der starke +M-Effekt der Thiolatgruppe eine Deprotonierung der *ortho*-ständigen Aminogruppe, so dass es zu keiner C-N-Kupplung kommen kann. Denkbar wäre auch eine Desaktivierung des Katalysators durch die Koordination von Aminothiophenol an das Palladiumzentrum.



### 5.6.5 Anwendung von $\text{IPr}^{**}\text{Pd}(\text{py})\text{Cl}_2$ (**9**) auf weitere palladium-katalysierte Reaktionen

Wie bisher gezeigt werden konnte, ermöglicht  $\text{IPr}^{**}\text{Pd}(\text{py})\text{Cl}_2$  (**9**) die Umsetzung von Arylhalogeniden mit Aminen. Neben Arylhalogeniden ist auch die palladiumkatalysierte Umsetzung von Aminen mit Vinylbromiden bekannt.<sup>[133]</sup> Dabei wird  $\alpha$ -Bromstyrol mit Morpholin bzw. *para*-Methoxyanilin und Natrium-*tert*-butanolat als Base in Toluol umgesetzt.<sup>[133]</sup> In Analogie zu dieser Reaktion wurden Morpholin und Anilin mit  $\alpha$ -Bromstyrol und 1 mol%  $\text{IPr}^{**}\text{Pd}(\text{py})\text{Cl}_2$  (**9**) in Toluol bei 110 °C umgesetzt (siehe Schema 5.45).

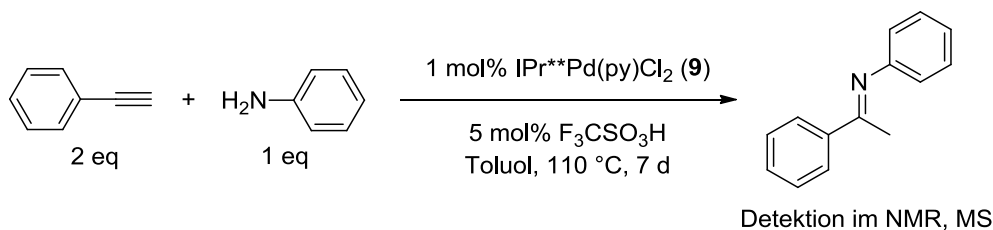


Schema 5.45: Aminierung von  $\alpha$ -Bromstyrol mit  $\text{IPr}^{**}\text{Pd}(\text{py})\text{Cl}_2$  (**9**) als Katalysator.

Nach einer halben Stunde konnte im GC bereits kein Edukt mehr detektiert werden. Nach Filtration über Celite und Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum konnte im Falle von Anilin im NMR-Spektrum des Rohproduktes Signale für das gewünschte Produkt detektiert werden. Bei Morpholin wurde direkt eine säulenchromatographische Reinigung durchgeführt, bei der Acetophenon als Produkt nachgewiesen werden konnte, welches dem hydrolysierten Folgeprodukt entspricht.<sup>[134]</sup> Die Aminierung von  $\alpha$ -Bromstyrol scheint also auch mit  $\text{IPr}^{**}\text{Pd}(\text{py})\text{Cl}_2$  (**9**) als Katalysator möglich zu sein. Weitere Untersuchungen auf diesem Gebiet wären zum eindeutigen Beweis des erfolgreichen Ablaufes der Reaktion aber noch nötig.

Zur Ausbildung von C-N-Bindungen eignen sich auch Hydroaminierungsreaktionen von Alkinen mit Aminen. Der Gruppe von Huynh *et al.* gelang es palladiumkatalysiert Phenylacetylen mit Anilin zur Reaktion zu bringen, wobei der Zusatz von 5 mol% Trifluormethansulfonsäure nötig ist.<sup>[135]</sup> Unter ähnlichen Reaktionsbedingungen

wurde auch die katalytische Aktivität von  $\text{IPr}^{**}\text{Pd}(\text{py})\text{Cl}_2$  (**9**) in dieser Reaktion untersucht (siehe Schema 5.46).

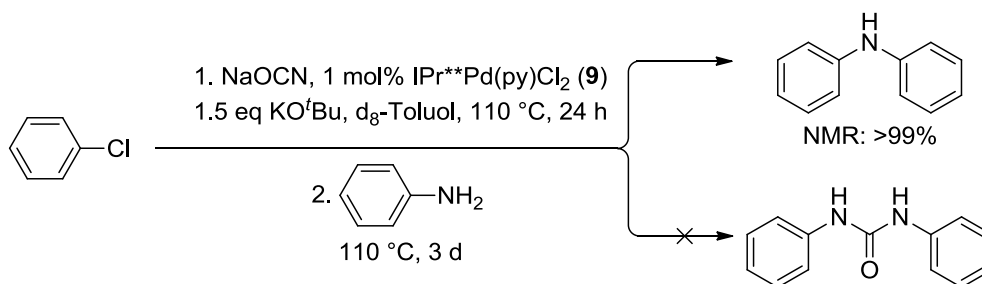


Schema 5.46: Hydroaminierung von Phenylacetylen unter Verwendung von  $\text{IPr}^{**}\text{Pd}(\text{py})\text{Cl}_2$  (**9**) als Katalysator

Belege für den Umsatz von Phenylacetylen und Anilin liefern NMR- und massenspektroskopische Untersuchungen. So sind im NMR der Reaktionsmischung Signale vorhanden, die mit bereits publizierten Werten dieser Verbindung übereinstimmen.<sup>[136]</sup> Im  $\text{EI}^+$ -Massenspektrum konnte zudem ein Signal bei  $m/z$  von 180.1 dem Signal des Moleküls nach Verlust einer  $\text{CH}_3$ -Gruppe zugeordnet werden. Ein Peak bei  $m/z$  von 91.1 entspricht einem Phenylkation  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{N}]^+$ , wobei ein entsprechendes Gegenfragment  $[\text{C}_8\text{H}_9]^+$  einem Signal bei  $m/z$  von 105.1 zugeordnet werden kann. Die Hydrolyseempfindlichkeit bereitet auch hier wieder Schwierigkeiten bei der Isolierung der Verbindung.<sup>[134]</sup> Auch hier sind weitere Experimente nötig, um den Erfolg der Reaktion eindeutig zu belegen.

Eine neuartige Kreuzkupplung konnte 2012 von der Gruppe von Buchwald erstmals palladiumkatalysiert durchgeführt werden.<sup>[137]</sup> Ihnen gelang die palladiumkatalysierte Kupplung von Arylchloriden mit Natriumcyanat zum entsprechenden Arylisocyanat welches anschließend mit einem Amin zu einem Harnstoffderivat umgesetzt werden kann.<sup>[137]</sup> Die Kupplung von Arylchloriden mit Metallisocyanaten zu Arylisocyanaten konnte bereits 1986 von Tkatchenko *et al.* nickeltkatalysiert durchgeführt werden.<sup>[138]</sup> Allerdings lagen die Ausbeuten der erhaltenen Carbamate und Harnstoffderivate lediglich im Bereich von 10 bis 45%.<sup>[138]</sup> Höhere Ausbeuten konnte die Gruppe von Kianmehr erzielen, welche die Arylcarbamate über die kupferkatalysierte Kupplung von Arylboronsäure mit Kaliumcyanat darstellte.<sup>[139]</sup> Bei der palladiumkatalysierten Methode von Buchwald wird zuerst *in situ* das Arylchlorid mit Natriumcyanat gekuppelt und dann das Amin hinzugefügt.<sup>[137]</sup> Um zu überprüfen, ob  $\text{IPr}^{**}\text{Pd}(\text{py})\text{Cl}_2$

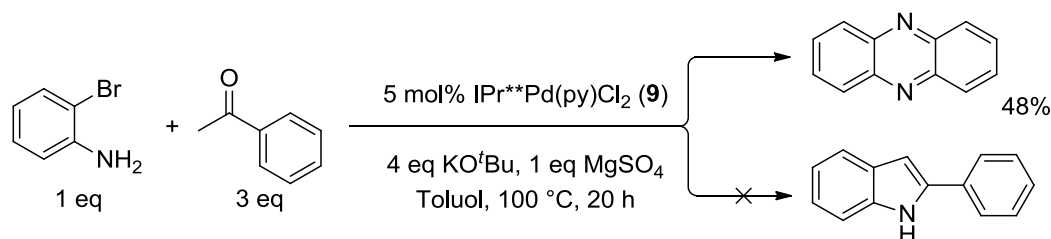
(9) auch in der Lage ist Arylchloride mit Natriumcyanat zu kuppeln wurde ein NMR-Versuch durchgeführt (siehe Schema 5.47).



Schema 5.47: Versuch zur Darstellung eines Harnstoffderivates über eine IPr\*\*Pd(py)Cl<sub>2</sub> (9) katalysierte Kupplung eines Arylchlorids mit Natriumcyanat.

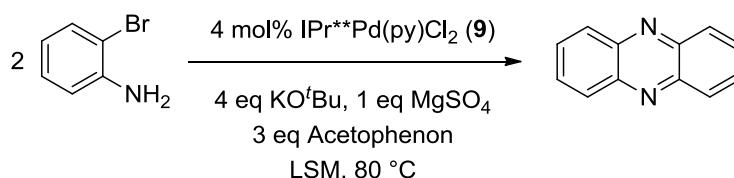
Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum der Reaktionsmischung konnten nur Signale für Diphenylamin detektiert werden. Es hatte also keine Kupplung zum Arylisocyanat statt gefunden, sondern, wie auch ohne Zusatz von Natriumcyanat, nur eine Buchwald-Hartwig-Aminierung von Chlorbenzol mit Anilin (siehe Tabelle 5.9).

Eine effiziente Methode zum Aufbau eines Indolgrundgerüsts ist die palladiumkatalysierte intramolekulare Anellierung von *ortho*-Halogenanilinen mit Ketonen.<sup>[140]</sup> Es sind allerdings oft hohe Katalysatorbeladungen (10-20 mol%) und zum Teil auch sehr hohe Temperaturen erforderlich.<sup>[140a-c]</sup> Im Jahre 2011 konnten die Gruppen von Jin und Fang zeigen, dass NHC-Palladiumkomplexe eine Anellierung von *ortho*-Bromanilinen mit Ketonen bei 5 mol% Katalysatorbeladung sowie 100 °C Reaktionstemperatur ermöglichen.<sup>[140d]</sup> Eine analog durchgeführte Katalyse mit IPr\*\*Pd(py)Cl<sub>2</sub> (9) führte nicht zum gewünschten Produkt. Statt dessen hatte eine Buchwald-Hartwig-Aminierung zweier Moleküle *ortho*-Bromanilin zu Phenazin stattgefunden (siehe Schema 5.48).



Schema 5.48: Versuch der Indoldarstellung durch eine IPr\*\*Pd(py)Cl<sub>2</sub> (**9**)-katalysierte Anellierung von 2-Bromanilin mit Acetophenon.

Eine nähere Untersuchung der Reaktion von *ortho*-Bromanilin zu Phenazin ergab, dass ohne die Anwesenheit von Acetophenon keine Reaktion abläuft. Desweiteren wurden bei 4 mol% Katalysator und 80 °C noch zwei weitere Lösungsmittel in der Katalyse getestet. Die Ergebnisse sind in nachfolgender Tabelle 5.11 zusammengefasst.



Schema 5.49: Darstellung von Phenazin aus *ortho*-Bromanilin mit IPr\*\*Pd(py)Cl<sub>2</sub> (**9**) als Katalysator.

Tabelle 5.11: Ergebnisse der Umsetzung von *ortho*-Bromanilin zu Phenazin in verschiedenen Lösungsmitteln.

Lösungsmittel (LSM)	Reaktionsdauer [d]	Ausbeute [%]
DME	1	53
1,4-Dioxan	1	62
Toluol	3	96

In DME und 1,4-Dioxan kann Phenazin in moderater Ausbeute erhalten werden. In Toluol hingegen kann ein Anstieg der Ausbeute auf 96% erreicht werden, wobei sich allerdings auch die Reaktionsdauer von einem auf drei Tage erhöht. Die Bildung von

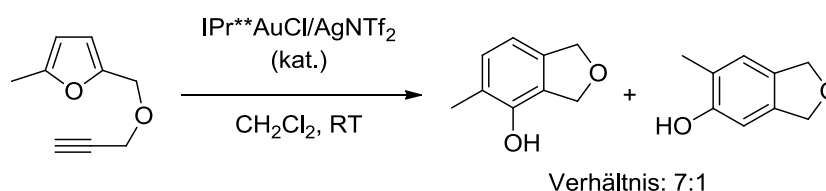
Phenazin lässt sich vermutlich mit der katalytischen Aktivität von  $\text{IPr}^{**}\text{Pd}(\text{py})\text{Cl}_2$  (**9**) erklären. Der für wahrscheinlichere gehaltene Mechanismus erklärt die Bildung des Indols zunächst durch die Enaminbildung von *ortho*-Bromanilin mit Acetophenon und nachfolgender intramolekularer Mizoroki-Heck-Reaktion.<sup>[140d]</sup> Bei der Verwendung von  $\text{IPr}^{**}\text{Pd}(\text{py})\text{Cl}_2$  (**9**) scheint die Aminierungsreaktion zweier Moleküle *ortho*-Bromanilin deutlich schneller zu verlaufen, als eine mögliche Enaminbildung. Die Anwesenheit von Kalium-*tert*-butanolat führt dann vermutlich zur Deprotonierung des Homokupplungsproduktes und damit zur Aromatisierung des Produktes zu Phenazin. Neben *ortho*-Bromanilin wurde auch 2-Brom-5-methylanilin mit  $\text{IPr}^{**}\text{Pd}(\text{py})\text{Cl}_2$  (**9**) umgesetzt. Das NMR-Spektrum deutete dabei auf die analoge Bildung von 2,7-Dimethylphenazin hin, allerdings konnte dies ein  $\text{EI}^+$ -Massenspektrum nicht bestätigen.

## 5.7 Verwendung von IPr\*\* in goldkatalysierten Reaktionen

### 5.7.1 Hashmi-Phenolsynthese

#### 5.7.1.1 Test der katalytischen Aktivität von IPr\*\*AuNTf<sub>2</sub> (**12**) in der Hashmi-Phenolsynthese

Zum Test der katalytischen Aktivität neuer Goldkomplexe wird oft die Hashmi-Phenolsynthese als Modellreaktion verwendet.<sup>[141]</sup> Ein sehr beliebtes Substrat ist dabei 2-Methyl-5-[(prop-2-in-1-yloxy)methyl]furan welches nach literaturbekannten Synthesevorschriften aus 5-Methylfurfural erhalten werden kann.<sup>[141-142]</sup> Dieses wird dann meist in Dichlormethan goldkatalysiert zum entsprechenden Phenolderivat umgesetzt. Auch die katalytische Aktivität von IPr\*\*AuNTf<sub>2</sub> (**12**) sollte in der Hashmi-Phenolsynthese untersucht werden. Dazu wird IPr\*\*AuNTf<sub>2</sub> (**12**) *in situ* aus IPr\*\*AuCl (**11**) und AgNTf<sub>2</sub> gewonnen und als Katalysatorlösung in der Katalyse eingesetzt. Die Reaktion von 2-Methyl-5-[(prop-2-in-1-yloxy)methyl]furan erfolgt dabei nach modifizierten Bedingungen von Hashmi *et al.*, wobei anstelle von *n*-Tetradekan, *n*-Dodekan als interner Standard verwendet wird (siehe Schema 5.50).<sup>[141]</sup> Die Ergebnisse der Katalyse und ein Vergleich zu Literaturwerten sind in Tabelle 5.12 zusammengefasst.

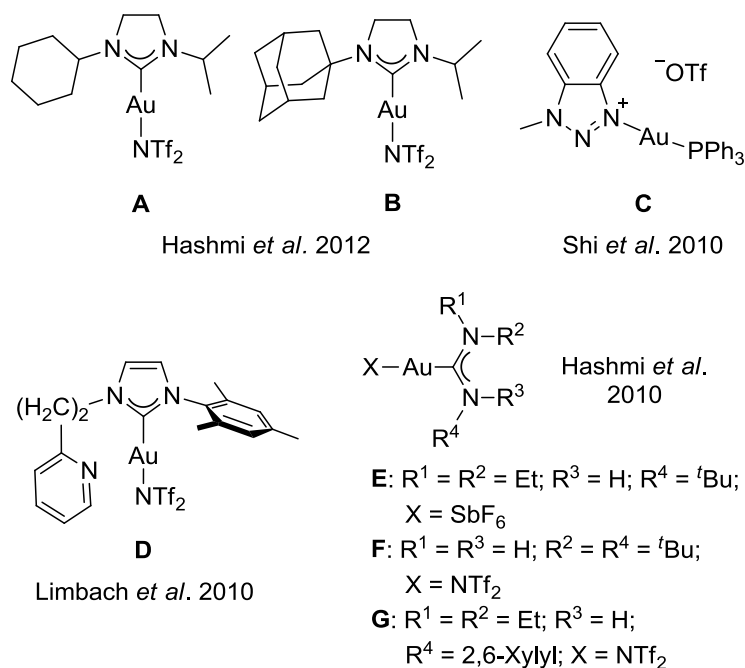


Schema 5.50: Verwendung von IPr\*\*AuNTf<sub>2</sub> (**12**) in der Hashmi-Phenolsynthese.

Tabelle 5.12: Ergebnisse der Hashmi-Phenolsynthese in der Literatur (Eintrag 1-10) und mit IPr\*\*AuNTf<sub>2</sub> (**12**) (Eintrag 11-14).

	Kat	LSM	mol%	Konz [M]	Rkt- dauer [h]	Umsatz [%]	A. <sup>[i]</sup> [%]	IA <sup>[j]</sup> [%]	TON <sup>[k]</sup>	TOF <sup>[l]</sup> [min <sup>-1</sup> ]
1 <sup>[a]</sup>	<b>A</b> <sup>[143]</sup>	CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	0.1	0.2	10	100 <sup>[c]</sup>	97 <sup>[c]</sup>	-	970	1.6
2 <sup>[a]</sup>	<b>B</b> <sup>[143]</sup>	CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	0.05	0.2	24	100 <sup>[c]</sup>	90 <sup>[c]</sup>	-	1800	1.3
3 <sup>[a]</sup>	<b>B</b> <sup>[143]</sup>	CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	0.01	0.2	72	69 <sup>[c]</sup>	55 <sup>[c]</sup>	-	5500	1.3
4 <sup>[b]</sup>	<b>C</b> <sup>[144]</sup>	CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>	1	0.08	14	100 <sup>[d]</sup>	-	94	94	0.1
5 <sup>[a]</sup>	<b>D</b> <sup>[145]</sup>	CDCl <sub>3</sub>	0.1	0.4	1	-	38 <sup>[c]</sup>	-	380	6.3
6 <sup>[a]</sup>	<b>D</b> <sup>[145]</sup>	CDCl <sub>3</sub>	0.05	0.4	1	-	30 <sup>[c]</sup>	-	600	10.0
7 <sup>[a]</sup>	<b>D</b> <sup>[145]</sup>	CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	0.25	0.4	1	-	82 <sup>[c]</sup>	87 <sup>[h]</sup>	348	5.8
8 <sup>[a]</sup>	<b>E</b> <sup>[141]</sup>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	0.02	0.4	1	85 <sup>[e]</sup>	61 <sup>[e]</sup>	-	3050	50.8
9 <sup>[a]</sup>	<b>F</b> <sup>[141]</sup>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	0.1	0.4	4.13	96 <sup>[e]</sup>	67 <sup>[e]</sup>	-	670	2.7
10 <sup>[a]</sup>	<b>G</b> <sup>[141]</sup>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	0.1	0.4	0.02	99 <sup>[e]</sup>	54 <sup>[e]</sup>	-	540	450.0
11 <sup>[a]</sup>	<b>12</b>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	0.1	0.4	0.25	100 <sup>[f]</sup>	quant.	90 <sup>[h,m]</sup>	900	60.0
12 <sup>[a]</sup>	<b>12</b>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	0.075	0.4	0.25	100 <sup>[f]</sup>	quant.	90 <sup>[h,m]</sup>	1200	80.0
13 <sup>[a]</sup>	<b>12</b>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	0.05	0.4	1	100 <sup>[f]</sup>	quant.	89 <sup>[h,m]</sup>	1780	29.7
14 <sup>[a]</sup>	<b>12</b>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	0.02	0.4	168	90 <sup>[f]</sup>	-	50 <sup>[h,m]</sup>	2500	0.2

[a] *In situ* Aktivierung von LAuCl mit AgX; [b] Ohne Addition eines Silbersalzes; [c] Bestimmt im NMR durch Integration und Vergleich zum internen Standard 1,3,5-Tri-*tert*-butylbenzol; [d] Verfolgt im DC; [e] Bestimmt durch GC unter Verwendung von n-Tetradekan als internen Standard; [f] Bestimmt durch GC unter Verwendung von n-Dodekan als internen Standard; [g] Bestimmt durch NMR; [h] Mittelwert zweier Katalysen; [i] Ausbeute (GC oder NMR); [j] Isolierte Ausbeute; [k] n(Produkt)/n(Katalysator); [l] TON/Reaktionsdauer(min); [m] Verhältnis der Isomere 7:1 (Schema 5.50).

Abbildung 5.36: Katalysatoren in der Hashmi-Phenolsynthese.<sup>[141,143-145]</sup>

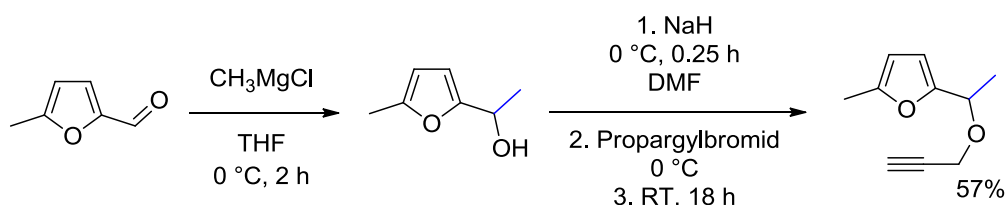
2-Methyl-5-[(prop-2-in-1-yloxy)methyl]furan gilt als anspruchsvolles Substrat in der Goldkatalyse resultierend in mäßiger katalytischer Produktivität (turnover number, TON) und Phenolausbeuten. Die größte TON von 5500 konnte mit Komplex **B** der Gruppe von Hashmi erhalten werden, wobei kein vollständiger Umsatz erreicht werden konnte (Ausbeute: 55%, siehe Eintrag 3 in Tabelle 5.12).<sup>[143]</sup> Der Rekordwert in der Turnover Frequency (TOF) von  $450 \text{ min}^{-1}$  wird mit Komplex **G** auch von der Gruppe von Hashmi erreicht, wiederum ohne vollständigen Umsatz (Ausbeute: 54%, siehe Eintrag 10 in Tabelle 5.12).<sup>[141]</sup> Vergleicht man diese Ergebnisse mit dem IPr\*\*Au-System, so kann das Phenol in guten Ausbeuten und mit hohen TON- und TOF-Werten erhalten werden. Die besten Bedingungen sind dabei die Katalyse mit 0.075 mol% Katalysatorbeladung, wobei die Grenze bei 0.02 mol% liegt, da hier die Reaktion deutlich langsamer abläuft und selbst nach einer Woche nur 90% Umsatz erreicht werden können. Interessanterweise entstehen bei der Phenolsynthese auch immer 12-13% des Isomers 1,3-Dihydro-6-methyl-5-isobenzofuran-5-ol (siehe Schema 5.50). Spuren desselben Isomers konnten auch in der  $\text{PtCl}_2$ -katalysierten Phenolsynthese beobachtet werden.<sup>[142,146]</sup> Das Auftreten des Isomers kann an den Singulettsignalen im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bei 6.64 und 6.98 ppm erkannt werden. Geringe Spuren dieses Isomers können auch in den NMR-Spektren anderer



Publikationen gefunden werden. Diese goldkatalysierte Umlagerung scheint also eine generelle Nebenreaktion zu sein.<sup>[143-145,147]</sup> Auf die Entstehung des Isomers wird im nachfolgenden Abschnitt genauer eingegangen.

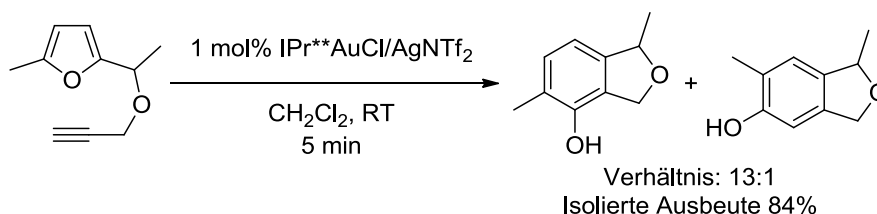
## 5.7.1.2 Untersuchung der Isomerbildung

Zur Untersuchung der Isomerbildung in der Hashmi-Phenolsynthese wurde das Furan an geeigneter Stelle mit einer Methylgruppe versehen (siehe Schema 5.51).



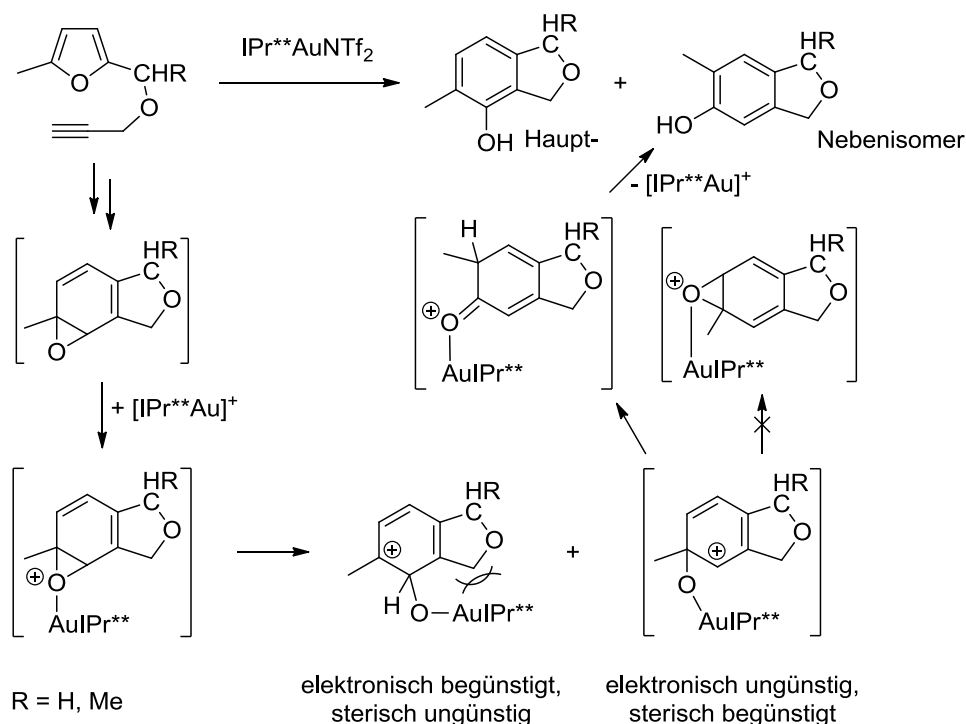
Schema 5.51: Synthese des methylsubstituierten Furans.

Edukt der Synthese ist wieder 5-Methylfurfural, welches zunächst in einer Grignardreaktion zum methylsubstituierten Alkohol umgesetzt wird und anschließend analog zur Synthese von 2-Methyl-5-[(prop-2-in-1-yloxy)methyl]furan zum entsprechenden Furan reagiert.<sup>[141,148]</sup> Verwendet man dieses Furan in der Hashmi-Phenolsynthese mit  $\text{IPr}^{**}\text{AuNTf}_2$  (**12**), so kann erneut die Bildung eines Nebenisomers in geringer Menge beobachtet werden (siehe Schema 5.52).



Schema 5.52: Hashmi-Phenolsynthese mit dem methylsubstituierten Furan.

Eine nachfolgende säulenchromatographische Reinigung ermöglichte die Isolierung des Hauptisomers in reiner Form sowie die Anreicherung des Nebenisomers auf 33% in einer Mischung mit dem Hauptisomer. HSQC- und HMBC-NMR-Spektren konnten belegen, dass im Nebenisomer die Methylgruppen auf der gleichen Seite liegen. Diese Struktur kann somit die Bildung des Isomers in Form einer Wagner-Meerweinartigen Methylgruppenwanderung erklären (siehe Schema 5.53). Es findet als keine Epoxidwanderung statt und die C-O-Bindungsspaltung des Oxiranrests scheint auch irreversibel zu sein. In Übereinstimmung mit diesen Resultaten ist die Isopropylgruppenwanderung in einer von Hashmi *et al.* beschriebenen Goldkatalyse.<sup>[149]</sup>



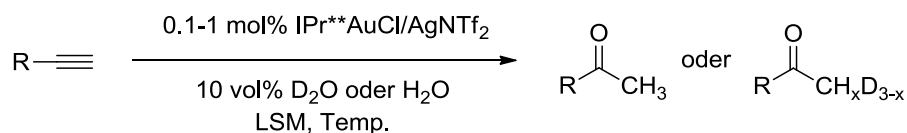
Schema 5.53: Mechanismusvorschlag zur Bildung des Nebenisomers in der Hashmi-Phenolsynthese.

IPr\*\*AuNTf<sub>2</sub> (**12**) vereint drei wichtige Faktoren der Katalyse: Aktivität (TOF) und Stabilität (TON) des Katalysators sowie gute Produktausbeuten. Desweiteren treten Reaktionswege zur Bildung isomerer Phenolprodukte in Konkurrenz zur eigentlichen Reaktion. Diese Eigenschaften von IPr\*\*AuNTf<sub>2</sub> (**12**) als Katalysator können vermutlich durch die große sterische Abschirmung von IPr\*\* erklärt werden. So führt möglicherweise eine sterische Abstoßung zwischen dem anionischen NTf<sub>2</sub>-Liganden und von IPr\*\* zu einer Destabilisierung des IPr\*\*AuNTf<sub>2</sub>-Komplexes (**12**) und damit zur vermehrten Bildung des aktiven kationischen Katalysators [LAu]<sup>+</sup>. Außerdem verhindert die sterische Abschirmung des reaktiven Goldzentrums durch IPr\*\* Zersetzungsreaktionen des Katalysators, wie Redoxreaktionen unter Bildung von kolloidalem Gold oder eine Protonierung und daraus resultierende Dissoziation des Liganden. Auch verhindert die Größe des IPr\*\*-Liganden das Entstehen von dinuklearen Katalysatorruhezuständen, so dass die attraktive aurophile Wechselwirkung nicht zur Überwindung der Aktivierungsenergie der Bildung solcher Komplexe ausreicht.<sup>[150]</sup> Es kann somit zur Konkurrenz mit elektronisch zwar ungünstigen, aber sterisch weniger anspruchsvollen Reaktionswegen und damit zur Isomerbildung

kommen (siehe Schema 5.53). Der kationische Goldkomplex übernimmt also die Funktion einer Lewis-Säure in der Benzenoxidumlagerung.<sup>[39a]</sup>

## 5.7.2 Hydratisierung von Alkinen

Neben der Hashmi-Phenolsynthese eignet sich auch die Hydratisierung von Alkinen zur Untersuchung der katalytischen Aktivität von IPr\*\*AuNTf<sub>2</sub> (**12**) (siehe Schema 5.54).<sup>[21,141,151]</sup> Die Ergebnisse der Hydratisierung verschiedener Alkine mit IPr\*\*AuNTf<sub>2</sub> (**12**) bei unterschiedlichen Reaktionsbedingungen sind in nachfolgender Tabelle 5.13 dargestellt.



Schema 5.54: Hydratisierung von Alkinen mit IPr\*\*AuNTf<sub>2</sub> (**12**).

Tabelle 5.13: Ergebnisse der Hydratisierung von Alkinen mit IPr\*\*AuNTf<sub>2</sub> (**12**).

Eintrag	R	Kat [mol%]	LSM	Temp [°C]	Dauer <sup>[b]</sup> [h]	Umsatz <sup>[b]</sup> [%]	Ausbeute <sup>[b]</sup> [%]
1 <sup>[c]</sup>	Ph	1	CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	50	18.5	>99	99 <sup>[d]</sup>
2	Ph	1	CD <sub>3</sub> OD	80	1.5	>99	82 <sup>[d]</sup>
3 <sup>[e]</sup>	Ph	1	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	RT	25.5 <sup>[f]</sup>	>99 <sup>[f]</sup>	92 <sup>[d]</sup>
4	Ph	0.1	CD <sub>3</sub> OD	80	168	>99	81 <sup>[d]</sup>
5 <sup>[g]</sup>	Ph	0.1	CD <sub>3</sub> OD	80	1	>99	93 <sup>[d]</sup>
6 <sup>[h]</sup>	Ph	0.1	CD <sub>3</sub> OD	80	3	>99	89 <sup>[d]</sup>
7 <sup>[g]</sup>	Ph	-	CD <sub>3</sub> OD	80	22	7	-
8 <sup>[i]</sup>	Ph	-	CD <sub>3</sub> OD	80	28	>99	67 <sup>[d]</sup>
9	<i>p</i> -CH <sub>3</sub> O-Ph	1	CD <sub>3</sub> OD	80	1.5	>99	94 <sup>[d]</sup>
10	<i>p</i> -CH <sub>3</sub> O-Ph	0.1	CD <sub>3</sub> OD	80	70	>99	80 <sup>[d]</sup>

11	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	1	CD <sub>3</sub> OD	80	0.25	>99	88
12	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	0.1	CD <sub>3</sub> OD	80	2.5	>99	88
13	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	0.1	CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	50	30	>99	88
14	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	1	CD <sub>3</sub> OD	80	0.25	>99	94
15	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	0.1	CD <sub>3</sub> OD	80	1.5	>99	93
16	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	0.1	CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	50	30	>99	95
17	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	1	CD <sub>3</sub> OD	80	0.25	>99	97
18	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	0.1	CD <sub>3</sub> OD	80	1.5	>99	98
19	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	0.1	CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	50	30	>99	96
20	<sup>t</sup> Bu	1	CD <sub>3</sub> OD	80	0.5	>99	82
21	<sup>t</sup> Bu	0.1	CD <sub>3</sub> OD	80	28	>99	78
22	1-Cyclohexenyl	1	CD <sub>3</sub> OD	80	0.25	>99	92
23	1-Cyclohexenyl	0.1	CD <sub>3</sub> OD	80	15	>99	89

[a] Reaktionsbedingungen: 0.2 mmol Alkin, 0.05 mL D<sub>2</sub>O, 0.5 mL CD<sub>3</sub>OD/CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; [b] Bestimmt durch NMR unter Verwendung von 1,4-Dioxan als internen Standard; [c] Reaktionen in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wurden in einem verschlossenen NMR-Röhrchen durchgeführt; [d] Isolierte Ausbeute; [e] Reaktionsbedingungen: 0.293 mmol Phenylacetylen, 0.5 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O 2/1, 10 mol% CF<sub>3</sub>COOH; [f] Bestimmt durch GC; [g] Zusatz von 10 mol% HNTf<sub>2</sub>; [h] Zusatz von 1 mol% HNTf<sub>2</sub>; [i] 10 mol% AgNTf<sub>2</sub>.

Mit IPr<sup>\*\*</sup>AuNTf<sub>2</sub> (**12**) lassen sich gute Ergebnisse mit einer breiten Palette an Alkinen unter verschiedenen Reaktionsbedingungen und Katalysatorbeladungen erzielen. So können sowohl Aryl-, als auch Alkylsubstituierte Alkine unterschiedlichen sterischen Anspruchs umgesetzt werden. Neben terminalen Alkinen wurde auch die Reaktivität eines internen Alkins, 1-Phenyl-1-propin mit 1 mol% Katalysator in Methanol bei 80 °C getestet. Nach einer Stunde war die Umsetzung vollständig und das Keton

konnte mit einer isolierten Ausbeute von 63% erhalten werden. Bei Verwendung von 0.1 mol% Katalysator in Methanol bei 80 °C konnten sehr unterschiedliche Reaktionszeiten beobachtet werden. So reagiert 1-Octin innerhalb von 1.5 h (siehe Eintrag 18 in Tabelle 5.13) während Phenylacetylen bis zum vollständigen Umsatz sieben Tage (168 h) benötigt (siehe Eintrag 4 in Tabelle 5.13). Aus diesem Grund wurde eine mögliche Substratselektive Reaktion getestet. Hierfür wurde eine 1:1-Mischung von 1-Octin und Phenylacetylen mit 0.1 mol% Katalysator in Methanol bei 80 °C zur Reaktion gebracht. Interessanterweise wurde der Umsatz von 1-Octin verlangsamt. So konnte erst nach 37 h der vollständige Umsatz von 1-Octin erzielt werden. Nach dieser Zeit hatten auch bereits 67% des Phenylacetylen zum Acetophenon reagiert. Erhöht man die Katalysatorbeladung in dieser Konkurrenzreaktion auf 0.2 mol% so kann nach 7 h der vollständige Umsatz von 1-Octin beobachtet werden. Allerdings wurden nach dieser Zeit auch bereits 49% Phenylacetylen umgesetzt.

Die Hydratisierung von Alkinen kann durch Zusatz von Säure beschleunigt werden.<sup>[21,151a,151b,151d,151g,152]</sup> Dazu wurden verschiedene Mengen an HNTf<sub>2</sub> (1 mol% und 10 mol%) der Reaktionsmischung zugefügt. Ohne Säurezusatz benötigt die Reaktion von Phenylacetylen zu Acetophenon mit 0.1 mol% Katalysator sieben Tage (siehe Eintrag 4 in Tabelle 5.13). Gibt man 10 mol% HNTf<sub>2</sub> zu, so ist die Reaktion nach einer Stunde beendet (siehe Eintrag 5 in Tabelle 5.13). Selbst der Zusatz von nur 1 mol% HNTf<sub>2</sub> beeinflusst die Reaktionsgeschwindigkeit und führt zu einer Reaktionsdauer von nur 3 h (siehe Eintrag 6 in Tabelle 5.13). Die Reaktion von Phenylacetylen zu Acetophenon kann auch nur durch HNTf<sub>2</sub> katalysiert werden.<sup>[153]</sup> Deshalb wurde auch die katalytische Aktivität von 10 mol% HNTf<sub>2</sub> in Abwesenheit von IPr\*\*AuNTf<sub>2</sub> (**12**) bestimmt. Nach 22 h waren nur 7% des Phenylacetylen zu Acetophenon umgesetzt. (siehe Eintrag 7 in Tabelle 5.13). Dies zeigt, dass IPr\*\*AuNTf<sub>2</sub> (**12**) eine entscheidende Rolle bei der Hydratisierung von Alkinen spielt. Auch Silbersalze wie AgSbF<sub>6</sub> können die Hydratisierung terminaler Alkine katalysieren.<sup>[154]</sup> Jedoch benötigt die vollständige Hydratisierung von Phenylacetylen unter Verwendung von 10 mol% AgNTf<sub>2</sub> 28 h (siehe Eintrag 8 in Tabelle 5.13). Bei Verwendung von 1 mol% Goldkomplex dauert es hingegen nur 1.5 h bis zum vollständigen Umsatz von Phenylacetylen zu Acetophenon (siehe Eintrag 2 in

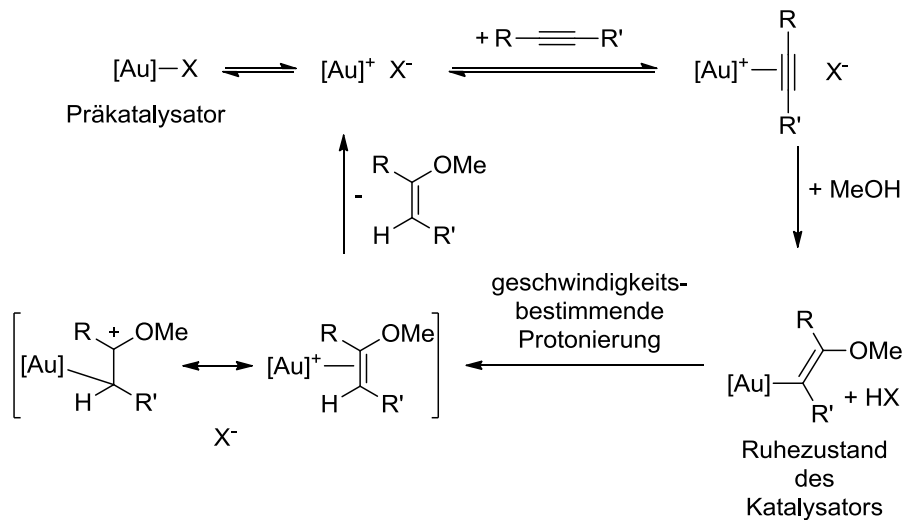
Tabelle 5.13). Diese Versuche belegen somit, dass nur ein sehr geringer Anteil des Substratumsatzes durch Säure oder Silbersalze katalysiert wird.

Führt man die Alkinhydratisierung in Wasser und Methanol anstelle von D<sub>2</sub>O und deuteriertem Methanol durch, so erfolgt diese drei bis fünf mal so schnell. Man kann hier also von einem primären kinetischen Isotopeneffekt ausgehen. Der Protonentransfer und die damit einhergehende Spaltung der Gold-Kohlenstoffbindung ist somit der geschwindigkeitsbestimmende Schritt dieser Reaktion. Kürzlich berichtete die Gruppe von Gagné und Widenhoefer von einem primären kinetischen Isotopeneffekt von 5.3 für die goldkatalysierte intramolekulare Hydroalkoxylierung von 2,2-Diphenyl-4,5-hexadien-1-ol zu 2-Vinyltetrahydrofuran.<sup>[155]</sup>

Methanol wird oft als Lösungsmittel der Wahl für die Hydratisierung von Alkinen mit verschiedenen Gold-Katalysatoren genannt.<sup>[151a,151d-f]</sup> Methanol weist eine höhere Nucleophilie gegenüber kationischen Gold-Alkin-Komplexen auf als Wasser. So konnten Leyva und Corma eine schnellere Umwandlung terminaler Alkine zu Ketonen in Anwesenheit von Methanol beobachten.<sup>[151e]</sup> Sie schlugen deshalb einen Mechanismus vor, in dem Methanol die Dreifachbindung angreift.<sup>[151e]</sup> Auch Nolan *et al.* beobachtete eine Beschleunigung der Umsetzung von Phenylacetylen bei Verwendung von Methanol anstelle von 1,4-Dioxan als Lösungsmittel.<sup>[151f]</sup>

Kombiniert man die Ergebnisse des Konkurrenzexperimentes mit dem primären kinetischen Isotopeneffekt und berücksichtigt literaturbekannte Mechanismusvorschläge,<sup>[151e,156]</sup> so kann man von in nachfolgendem Schema 5.55 dargestelltem Mechanismus ausgehen.



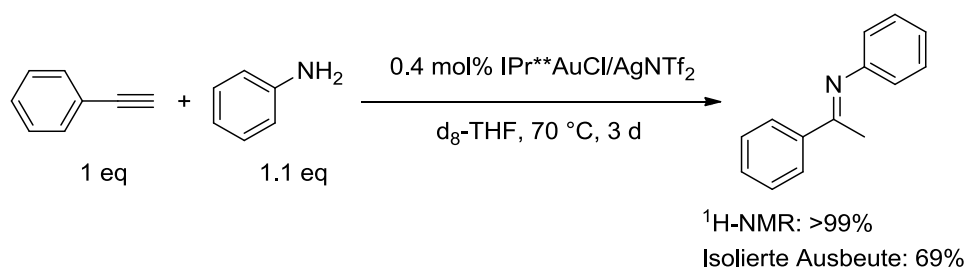


Schema 5.55: Möglicher Mechanismus der Hydratisierung von Alkinen in Methanol.

Nach der Bildung eines Gold-Alkin-Komplexes erfolgt die schnelle Addition von Methanol (siehe Schema 5.55). Vermutlich erfolgt ein *anti*-Angriff des Nucleophils aufgrund des großen sterischen Anspruchs von  $\text{IPr}^{**}$ .<sup>[156]</sup> Darauf folgt die geschwindigkeitsbestimmende Protonierung und die Freisetzung des Vinylethers, welcher anschließend zum entsprechenden Keton hydrolysiert wird. Der Ruhezustand des Katalysators ist vermutlich ein 2-Methoxyvinyl-Gold-Komplex, welcher das Ergebnis des Konkurrenzexperiments erklären würde. Die Anreicherung einer 2-Phenylvinyl-Gold-Spezies des Phenylacetylen/Acetophenon Zyklus würde somit zur Verlangsamung des 1-Octin-Umsatzes führen.

### 5.7.3 Weitere durch IPr\*\*AuNTf<sub>2</sub>-katalysierte Reaktionen: Die Hydroaminierung von Phenylacetylen und die Dreikomponenten-Reaktion

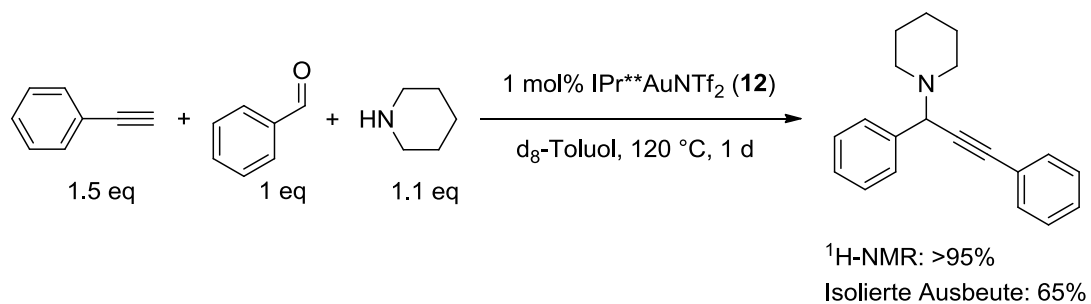
Phenylacetylen kann nicht nur mit Wasser in einer Hydratisierungsreaktion zu Ketonen umgesetzt werden, sondern auch mit Aminen in einer Hydroaminierung zu den entsprechenden Iminen reagieren.<sup>[157]</sup> Die katalytische Aktivität von IPr\*\*AuNTf<sub>2</sub> (**12**) sollte hierfür nach einer modifizierten Vorschrift von Lavoie *et al.* getestet werden.<sup>[157d]</sup> So wurde die Katalysatorbeladung von 5 auf 0.4 mol% reduziert und anstelle von 10 mol% AgBF<sub>4</sub> in Acetonitril, die Reaktion mit 0.4 mol% AgNTf<sub>2</sub> in Tetrahydrofuran durchgeführt (siehe Schema 5.56).<sup>[157d]</sup>



Schema 5.56: Hydroaminierung von Phenylacetylen unter Verwendung von IPr\*\*AuNTf<sub>2</sub> (**12**) als Katalysator.

Nach drei Tagen konnte der vollständige Umsatz von Phenylacetylen beobachtet werden und *N*-(1-Phenylethyliden)anilin mit einer Ausbeute von 69% erhalten werden. Die beobachtete Aktivität von IPr\*\*AuNTf<sub>2</sub> (**12**) ist mit der anderer in der Literatur beschriebener Katalysatoren vergleichbar.<sup>[157]</sup>

Eine weitere Goldkatalyse bei der Phenylacetylen als Alkinkomponente beteiligt ist, stellt die Dreikomponentenreaktion von Benzaldehyd, Phenylacetylen und Piperidin dar.<sup>[151i,158]</sup> IPr\*\*AuNTf<sub>2</sub> (**12**) konnte auch in dieser Reaktion als Katalysator erfolgreich eingesetzt werden. So gelang die vollständige Umsetzung innerhalb von einem Tag in refluxierendem Toluol mit 1 mol% Katalysator (siehe Schema 5.57).

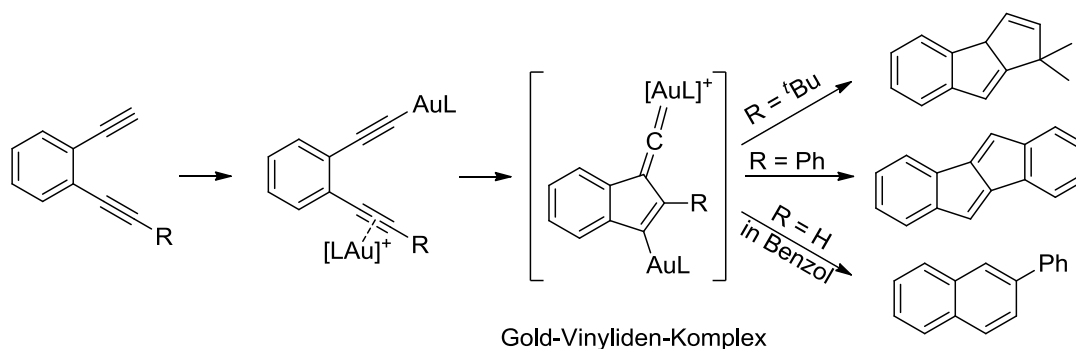


Schema 5.57: Dreikomponenten-Reaktion von Phenylacetylen, Benzaldehyd und Piperidin katalysiert durch IPr\*\*AuNTf<sub>2</sub> (**12**).

Auch hier führte der sterische Anspruch des IPr\*\*Gold-Systems zu keiner Hinderung in der katalytischen Aktivität. Diese ist wiederum mit der anderer literaturbekannter Systeme vergleichbar.<sup>[151i,158b,158d,158g,158h]</sup>

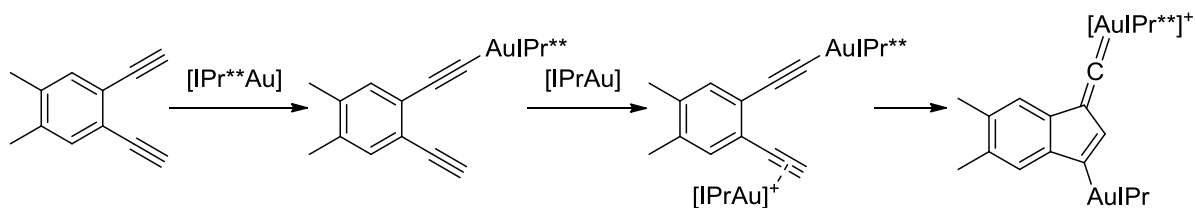
## 5.8 Auf dem Weg zu einem Gold-Acetylid-Komplex von IPr\*\*

Im Jahre 2011 bzw. 2012 veröffentlichten die Gruppen Hashmi und Zhang parallel und unabhängig voneinander eine neue Goldkatalyse mit 1,5-Dienen.<sup>[159]</sup> So können abhängig vom Substituenten am Alkin verschiedene Produkte erhalten werden (siehe Schema 5.58).<sup>[159]</sup> Diese Reaktionen werden durch die Aktivierung beider Alkine erreicht. Dabei wird ein Alkin durch die  $\pi$ -Koordination des Goldkatalysators aktiviert, während das andere durch die Bildung eines Gold(I)-Acetylids ebenfalls eine Aktivierung erfährt. Die entstehende hochreaktive Digold-Zwischenstufe mit einer Gold(I)-Vinyliden-Teilstruktur ermöglicht die Bildung von Fulvenderivaten sowie  $\beta$ -substituierter Naphthaline (siehe Schema 5.58).<sup>[159]</sup>



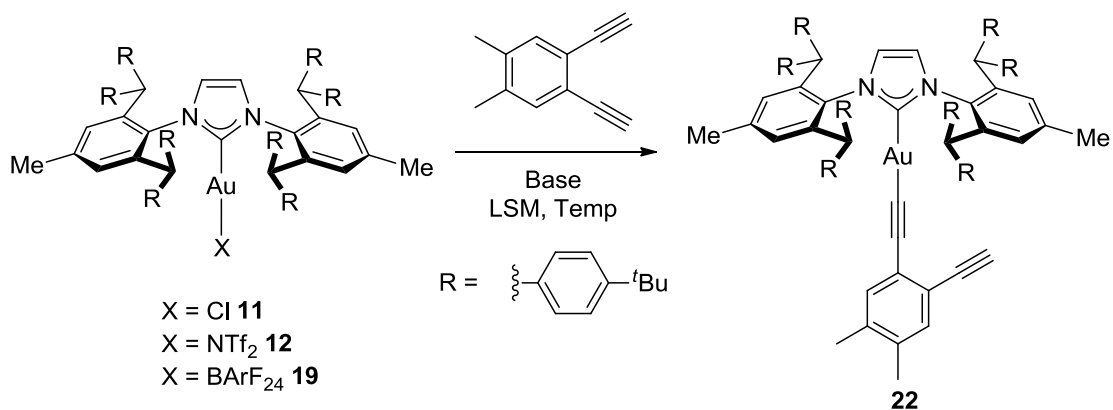
Schema 5.58: Goldkatalysierte Umsetzung von 1,5-Dienen zu Fulvenderivaten und Naphthalinen unter Beteiligung eines Gold-Vinyliden-Komplexes.<sup>[159]</sup>

In Zusammenarbeit mit dem Arbeitskreis Hashmi sollte versucht werden mit Hilfe von IPr\*\* diese hochreaktive Gold-Vinyliden-Zwischenstufe zu isolieren. Hierzu sollte zunächst der Gold-Acetylid-Komplex des 1,5-Diins mit IPr\*\*AuCl (**11**) gebildet werden, welcher anschließend mit IPrAuNTf<sub>2</sub> zur  $\pi$ -Aktivierung des zweiten Alkins umgesetzt und zur Bildung des Gold-Vinyliden-Komplexes führen sollte (siehe Schema 5.59).



Schema 5.59: Syntheseroute zum Gold-Vinyliden-Komplex unter Verwendung des IPr\*\*Au-Systems.

Der erste Schritt besteht in der Bildung des Gold-Acetylid-Komplexes aus einem Goldkomplex von IPr\*\* mit 1,2-Diethynyl-4,5-dimethylbenzol. Dazu wurde IPr\*\*AuX (X = Cl (**11**), X = NTf<sub>2</sub> (**12**), X = BArF<sub>24</sub> (**19**)) mit verschiedenen Basen und unter verschiedenen Reaktionsbedingungen mit 1,2-Diethynyl-4,5-dimethylbenzol umgesetzt (siehe Schema 5.60 und Tabelle 5.14).



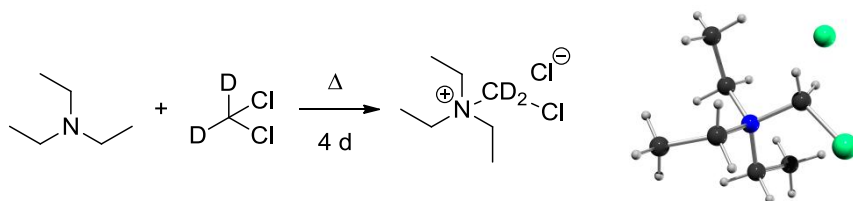
Schema 5.60: Syntheseveruche zum IPr\*\*-Gold-Acetylid-Komplex **22**.

Tabelle 5.14: Ergebnisse der Umsetzung von IPr\*\*AuX mit 1,2-Diethinyl-4,5-dimethylbenzol unter verschiedenen Reaktionsbedingungen.

Eintrag	X	Base <sup>[a]</sup>	Lösungsmittel	Temperatur	Reaktion	Analytik
1a	Cl	NEt <sub>3</sub>	CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	RT	-	-
1b				50 °C	-	-
2	Cl	NEt <sub>3</sub>	NEt <sub>3</sub>	RT	-	-
3	Cl	NaOH	CD <sub>3</sub> OD	80 °C	+	<sup>1</sup> H, MS-FAB
4	Cl	NaOH	CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> /CD <sub>3</sub> OD 5/1	50 °C	+	X-Ray
5	BArF <sub>24</sub>	NaOH	CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> /CD <sub>3</sub> OD 5/1	50 °C	-	-
6	NTf <sub>2</sub>	NaOH	CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> /CD <sub>3</sub> OD 5/1	50 °C	+	<sup>1</sup> H, MS-FAB
7	Cl	CsF	THF	70 °C	-	-
8	Cl	CsOAc	THF	70 °C	-	-
9	Cl	NaOMe	CD <sub>3</sub> OD	80 °C	-	-

[a] Einsatz im Überschuss.

In Analogie zur Darstellung des IPr-Gold-Acetylid-Komplexes mit 1,2-Diethinyl-4,5-dimethylbenzol von Hashmi *et al.* wurde IPr\*\*AuCl (**11**) mit 1,2-Diethinyl-4,5-dimethylbenzol und Triethylamin in Dichlormethan bei Raumtemperatur umgesetzt (Eintrag 1a in Tabelle 5.14).<sup>[159b]</sup> Nach 18 h bei Raumtemperatur konnte im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum keine Veränderung beobachtet werden, weshalb die Reaktionsmischung auf 50 °C erhitzt wurde. Nach vier Tagen waren im NMR-Röhrchen Kristalle entstanden. Die NMR-Lösung selbst wies aber keine Veränderung zu vorher auf (Eintrag 1b in Tabelle 5.14). Eine Röntgenstrukturanalyse der Kristalle ergab, dass eine Reaktion zwischen Triethylamin und Dichlormethan zu (Chlormethyl)triethylammoniumchlorid statt gefunden hat (siehe Schema 5.61).



Schema 5.61: Reaktion von Triethylamin mit Dichlormethan (links) und Kugel-Stab-Modell der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von (Chlormethyl)triethylammoniumchlorid (rechts).<sup>[88]</sup>

Diese Reaktion ist in der Literatur als Menshutkin-Reaktion bekannt.<sup>[160]</sup> Die Reaktion zwischen Triethylamin und Dichlormethan läuft bei Raumtemperatur nur sehr langsam ab.<sup>[160a,160b]</sup> So beträgt die Halbwertszeit einer Dichlormethanlösung mit 2% Triethylamin bei 25 °C mehr als einen Monat.<sup>[160b]</sup> Eine Reaktion bei Raumtemperatur kann hingegen in Acetonitril bei einem Druck von 10 kPa erreicht werden.<sup>[160c]</sup> Möglich ist auch die Katalyse der Reaktion mit Nickeloxidnanopartikeln in Dichlormethan bei 100 °C.<sup>[160e]</sup> Die Bildung von (Chlormethyl)triethylammoniumchlorid als Monohydrat wird desweiteren bei der Behandlung einer Dichlormethanlösung eines Boroniumsalzes und 4,4'-Dimethyl-2,2'-bipyridin mit Triethylamin beobachtet.<sup>[160d]</sup> Beim Aufbau eines über Chloratome verbrückten Netzwerks von 1,2-Diiodtetrafluorbenzolmolekülen entsteht (Chlormethyl)triethylammoniumchlorid auch aus Triethylamin und Dichlormethan und dient dabei als Kation, welches sich in den Zwischenräumen des Netzwerks einlagert.<sup>[160f]</sup> Was die Ursache für die Entstehung von (Chlormethyl)triethylammoniumchlorid aus der Dichlormethanlösung von IPr\*\*AuCl (**11**), 1,2-Diethinyl-4,5-dimethylbenzol und Triethylamin ist bleibt unklar. Möglicherweise reichte bereits die Temperaturerhöhung auf 50 °C aus, um die Reaktion zu ermöglichen. Allerdings kann eine Beteiligung von IPr\*\*AuCl (**11**) als Katalysator auch nicht ausgeschlossen werden. Um diese Reaktion zu unterbinden wurde die gleiche Reaktion nochmals in Triethylamin als Lösungsmittel durchgeführt (Eintrag 2 in Tabelle 5.14). Allerdings konnte dies auch nicht zur Bildung eines IPr\*\*-Gold-Acetylid-Komplexes **22** führen.

In der Literatur mehrfach beschrieben ist die Bildung von Goldacetylidkomplexen in Methanol unter Verwendung von Natriumhydroxid als Base.<sup>[151d,161]</sup> IPr\*\*AuCl (**11**) wurde deshalb in Methanol suspendiert, Natriumhydroxid und das Alkin zugefügt und die Reaktionsmischung unter Rückflussbedingungen erhitzt (Eintrag 3 in Tabelle 5.14) Eine Verfolgung der Reaktion im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum war aufgrund der schlechten Löslichkeit von IPr\*\*AuCl (**11**) in Methanol nicht möglich. Dennoch konnte

nach einem Tag eine Zunahme eines weißen Niederschlages im NMR-Röhrchen beobachtet werden. Die Aufnahme eines  $^1\text{H}$ -NMR dieses weißen Niederschlages in Dichlormethan konnte die Bildung des Gold-Acetylid-Komplexes **22** zeigen. Allerdings ist auch noch restliches Edukt ( $\text{IPr}^{**}\text{AuCl}$  (**11**)) im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zu sehen (siehe Abbildung 5.37).

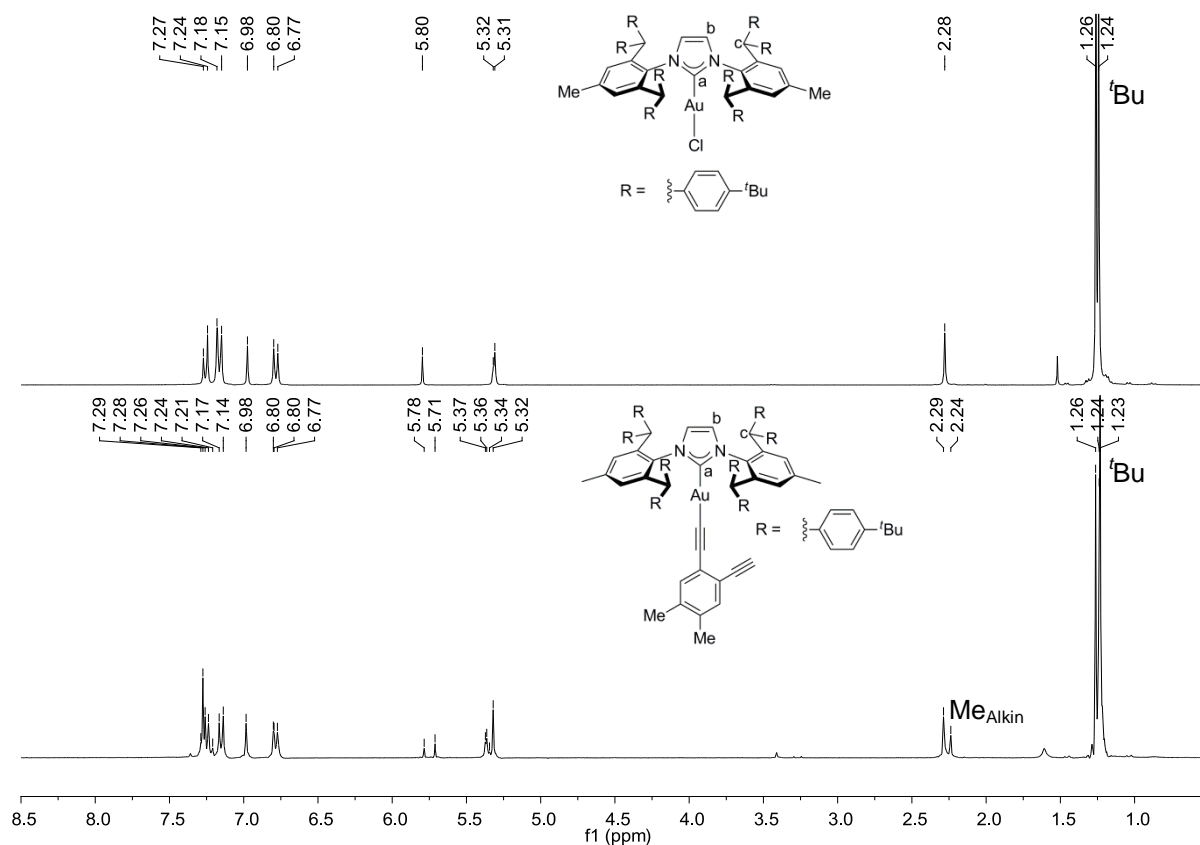


Abbildung 5.37:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von  $\text{IPr}^{**}\text{AuCl}$  (**11**) (oben, 300.510 MHz, 300 K,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) und  $\text{IPr}^{**}\text{Au}(\text{acetylid})$  (**22**) als Gemisch mit  $\text{IPr}^{**}\text{AuCl}$  (**11**) (unten, 300.510 MHz, 300 K,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ).

Am auffälligsten ist der neue Peak im Bereich der *tert*-Butylgruppen von  $\text{IPr}^{**}$  bei 1.23 ppm sowie der Peak der Methylgruppe des Alkins bei 2.24 ppm (Abbildung 5.37 unteres Spektrum). Im zugehörigen  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ist auch ein neuer Peak, vermutlich der des Carbenkohlenstoffatoms, bei 190.7 ppm zu sehen, welcher verglichen mit dem analogen  $\text{IPr}$ -Gold-Acetylid-Komplex (191.0 ppm) im gleichen Bereich liegt.<sup>[159b]</sup> Weitere Hinweise liefert ein  $\text{FAB}^+$ -Massenspektrum. So tritt neben dem Molpeak bei  $m/z$  von 1558.8, welcher  $[\text{IPr}^{**}\text{Au}]^+$  zugeordnet werden kann, auch ein Peak bei  $m/z$  von 1712.8 auf, welcher der Masse des protonierten



IPr\*\*Au(acetylid)-Komplexes (**22**) entspricht. Eine Isolierung des Gold-Acetylid-Komplexes **22** in reiner Form gelang jedoch nicht.

Aufgrund der schlechten Löslichkeit von IPr\*\*AuCl (**11**) in Methanol wurde die Reaktion auch in einer Mischung von Dichlormethan und Methanol durchgeführt (Eintrag 4 in Tabelle 5.14). Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum waren nach vier Tagen neue Signale zu erkennen. Zur Reinigung der Verbindung wurde der getrocknete Feststoff aus Dichlormethan umkristallisiert. Eine Kristallstrukturanalyse der erhaltenen Kristalle konnte zwar belegen, dass der Gold-Acetylid-Komplex **22** entstanden war (siehe Abbildung 5.38), allerdings waren auch noch 10% des IPr\*\*AuCl-Komplexes (**11**) vorhanden.

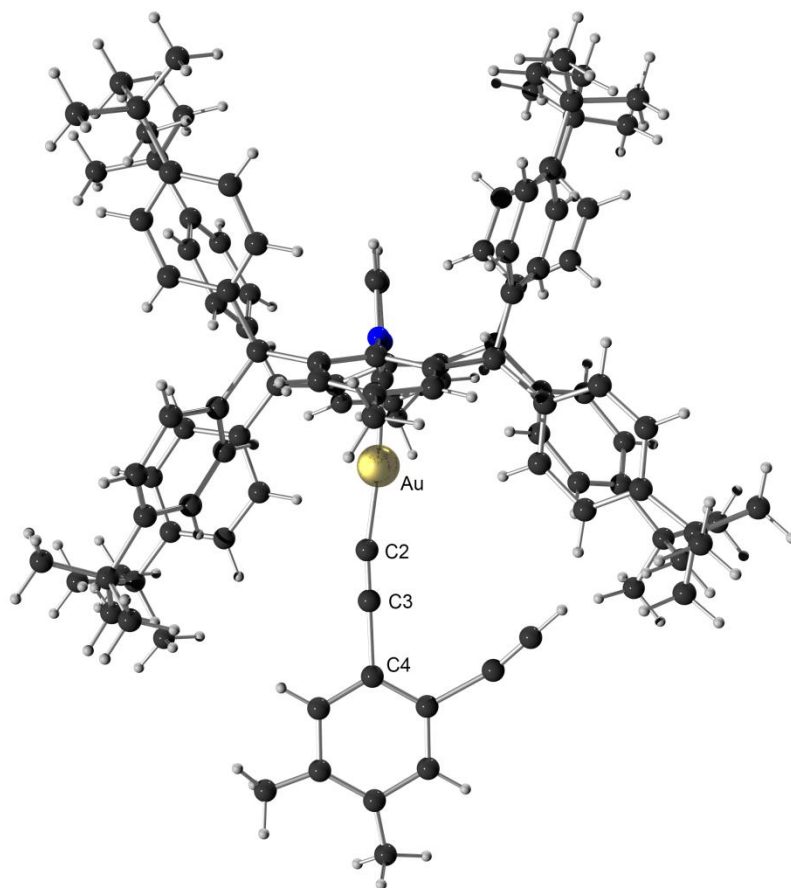


Abbildung 5.38: Kugel-Stab-Modell der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse des Gold-Acetylid-Komplexes **22**. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: C1-Au, 1.944(12); Au-C2, 1.89(3); C2-C3, 1.13(3); C3-C4, 1.68(3); C1-Au-C2, 173.5(12); Au-C2-C3, 170(2); C2-C3-C4, 179.9(17); C1 entspricht dem Carbenkohlenstoffatom.<sup>[88]</sup>

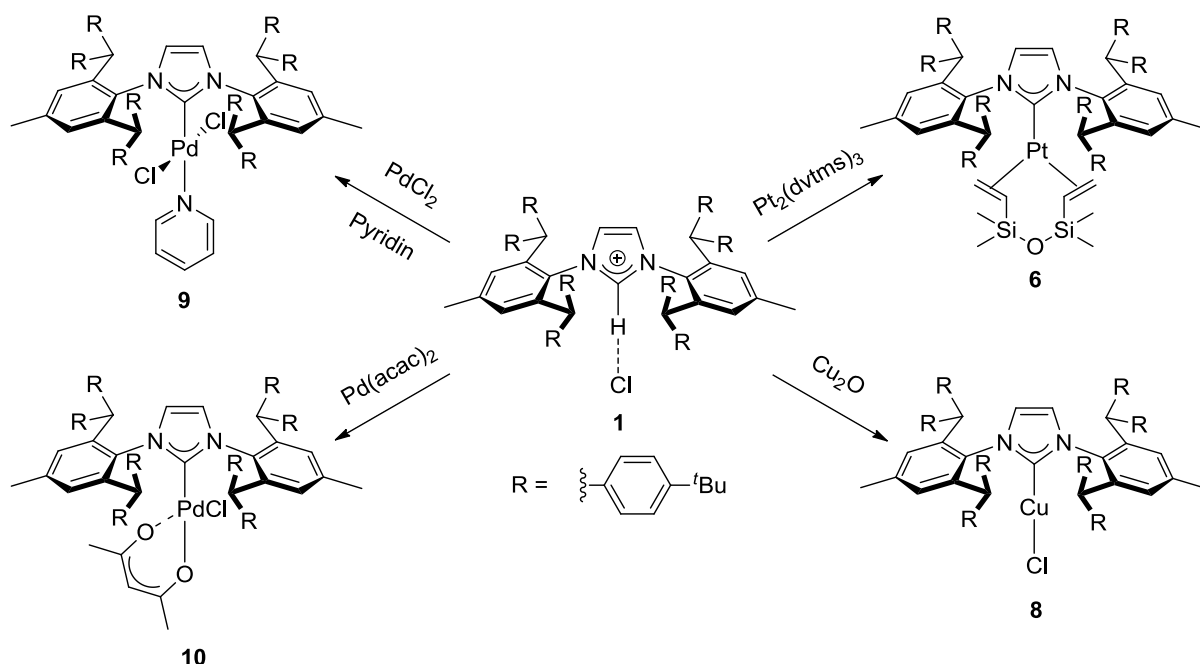
Eine mögliche Ursache für den unvollständigen Ablauf der Reaktion könnte die Entfernung des Chlorids vom Goldatom darstellen. Aus diesem Grund wurde *in situ* IPr\*\*AuBARF<sub>24</sub> (**19**) bzw. IPr\*\*AuNTf<sub>2</sub> (**12**) in Dichlormethan hergestellt und anschließend zu einer Mischung aus Methanol, Alkin und Natriumhydroxid gegeben (Eintrag 5 und 6 in Tabelle 5.14). Bei dem Ansatz mit IPr\*\*AuBARF<sub>24</sub> (**19**) konnte zwar eine Reaktion beobachtet werden, allerdings unter Bildung eines Reaktionsgemisches, welches nicht genauer analysiert werden konnte. Im Falle von IPr\*\*AuNTf<sub>2</sub> (**12**) war im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum ein Umsatz erkennbar. Ein FAB<sup>+</sup>-Massenspektrum konnte auch hier den protonierten Molekülpeak des Gold-Acetylid-Komplexes **22** bei m/z von 1712.7 detektieren. Allerdings gelang die Reindarstellung des Komplexes ebenfalls nicht.

Weitere Basen wie Natriummethanolat, welche von Partyka *et al.* zur Bildung eines Gold-Acetylid-Komplexes verwendet wurde<sup>[162]</sup> oder Cäsiumfluorid bzw. Cäsiumacetat konnten auch nicht zur erfolgreichen Darstellung des IPr\*\*Au(acetylid)-Komplexes (**22**) führen. Weitere Untersuchungen speziell mit IPr\*\*AuNTf<sub>2</sub> (**12**) als Eduktkomplex unter Verwendung von Natriumhydroxid und einem Lösungsmittelgemisch aus Dichlormethan und Methanol wären von Interesse. Auch die Verwendung anderer Basen oder eines anderen Lösungsmittelgemisches wären vorstellbar.

## 6 Zusammenfassung und Ausblick

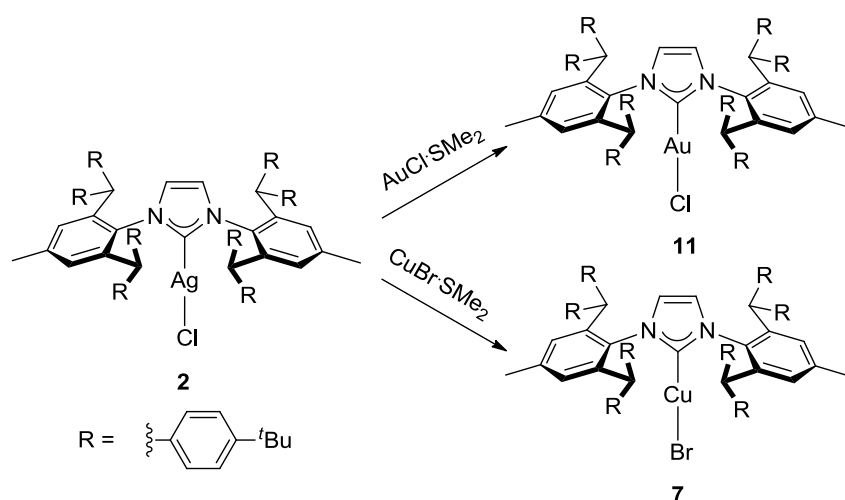
### 6.1 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit konnten zahlreiche Metallkomplexe mit IPr\*\* als Ligand dargestellt werden. So gelang ausgehend von IPr\*\*HCl (**1**), die Darstellung eines Platin-, Kupferchlorid- und zweier Palladiumkomplexen von IPr\*\* (siehe Schema 6.1).



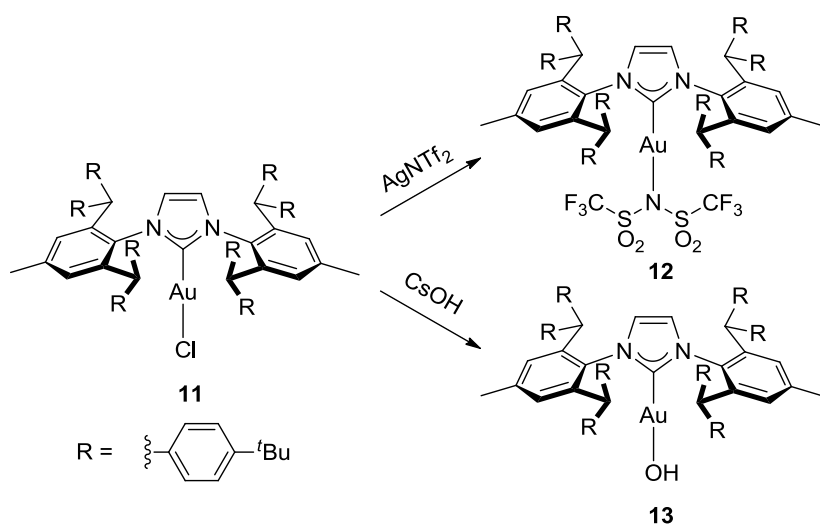
Schema 6.1: Synthese eines Platin-, Kupferchloridkomplexes und der Palladiumkomplexe von IPr\*\* ausgehend von IPr\*\*HCl (**1**).

Bis auf IPr\*\*Pt(dvtms) (**6**) konnten alle Komplexe vollständig charakterisiert werden. Neben der Verwendung des Imidazoliumsalzes **1** als Ausgangsverbindung kann man auch vom Silberkomplex **2** ausgehend über eine Transmetallierungsreaktion den Goldchloridkomplex **11** sowie den Kupferbromidkomplex **7** erhalten (siehe Schema 6.2).



Schema 6.2: Synthese von  $\text{IPr}^{**}\text{AuCl}$  (**11**) und  $\text{IPr}^{**}\text{CuBr}$  (**7**) ausgehend von  $\text{IPr}^{**}\text{AgCl}$  (**2**).

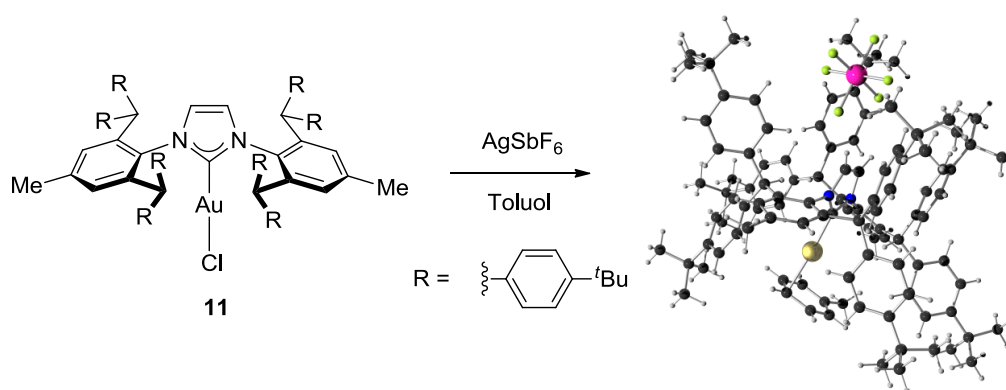
Dem so hergestellten Goldchloridkomplex  $\text{IPr}^{**}\text{AuCl}$  (**11**) kommt eine Schlüsselrolle im Rahmen dieser Arbeit zu.  $\text{IPr}^{**}\text{AuCl}$  (**11**) ist sowohl Ausgangspunkt für die Synthese zweier weiterer Goldkomplexe ( $\text{IPr}^{**}\text{AuNTf}_2$  (**12**) und  $\text{IPr}^{**}\text{AuOH}$  (**13**), siehe Schema 6.3), als auch für die Darstellung kationischer  $\text{IPr}^{**}$ -Goldkomplexe (siehe Schema 6.4, Schema 6.5 und Schema 6.6). Es gelang der Austausch des Chloridliganden gegen ein Hydroxid- bzw. ein  $\text{NTf}_2$ -Anion.



Schema 6.3: Synthese von  $\text{IPr}^{**}\text{AuNTf}_2$  (**12**) und  $\text{IPr}^{**}\text{AuOH}$  (**13**) durch Austausch des Chloridliganden von  $\text{IPr}^{**}\text{AuCl}$  (**11**).

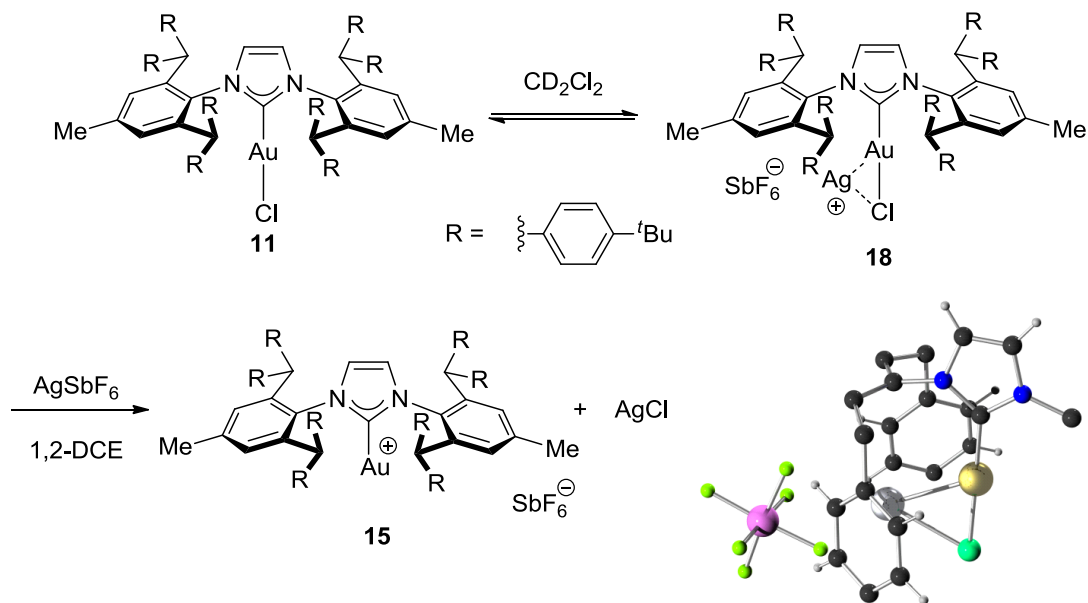
Zur Aktivierung von  $\text{LAuCl}$ -Komplexen in der Katalyse wird oft *in situ* der entsprechende kationische Goldkomplex durch Abstraktion des Chloridliganden mit Hilfe eines

Silbersalzes dargestellt. Auch mit  $\text{IPr}^{**}\text{AuCl}$  (**11**) war es möglich, das Chlorid mit Hilfe von  $\text{AgSbF}_6$ ,  $\text{AgPF}_6$  und  $\text{AgBF}_4$  zu entfernen. Die Isolierung der dabei gebildeten kationischen Goldkomplexe gelang in der Literatur bisher nur in Anwesenheit eines koordinierenden Lösungsmittels. Auch im Falle von  $\text{IPr}^{**}$  gelang die Isolierung eines kationischen, Toluol-stabilisierten Goldkomplexes (siehe Schema 6.4).  $\text{IPr}^{**}\text{Au}(\text{toluen})\text{SbF}_6$  (**14**) stellt dabei den ersten kationischen Toluol-stabilisierten Goldkomplex dar, der durch die Chloridabstraktion mit einem Silbersalz in Toluol erhalten werden konnte.



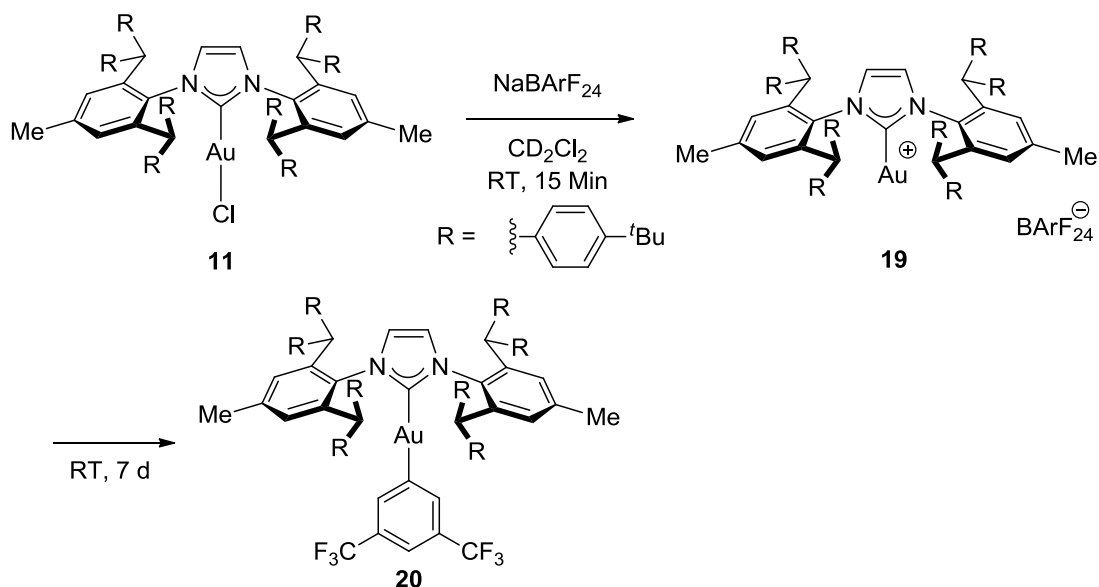
Schema 6.4: Darstellung von  $\text{IPr}^{**}\text{Au}(\text{toluen})\text{SbF}_6$  (**14**).

Setzte man  $\text{IPr}^{**}\text{AuCl}$  (**11**) in einem nicht koordinierenden Lösungsmittel mit  $\text{AgSbF}_6$  um, so konnte direkt die Entstehung eines Silberchloridniederschlags sowie die Bildung eines neuen Komplexes beobachtet werden. Beim Versuch, diesen Komplex zu kristallisieren, konnten Kristalle eines Komplexes erhalten werden, in dem ein Silberkation an das Chloridion von  $\text{IPr}^{**}\text{AuCl}$  (**11**) sowie an zwei Aromaten des  $\text{IPr}^{**}$ -Liganden koordiniert (siehe Schema 6.5). Dieser Komplex belegt eindeutig, die auch in der Literatur beschriebene Problematik der Abtrennung von Silberchlorid aus den Katalysatorlösungen. Denn trotz der vorherigen Abtrennung des  $\text{AgCl}$ -Niederschlags blieb ein Teil des Silberchlorids gelöst und führte zur Bildung dieses Komplexes.



Schema 6.5: Bildung des IPr\*\*Au(AgCl)SbF<sub>6</sub>-Komplexes (18).

Zur Erhöhung der Kristallisationsneigung eines kationischen IPr\*\*-Goldkomplexes wurde die Chloridabstraktion mit dem deutlich größeren, schwach koordinierenden Anion BArF<sub>24</sub> durchgeführt. Die Entstehung des IPr\*\*AuBArF<sub>24</sub>-Komplexes (19) kann auch zunächst beobachtet werden, allerdings kommt es nach mehreren Tagen zur Bildung eines anderen Komplexes, bei dem ein Flügel des BArF<sub>24</sub>-Anions an das Goldatom koordiniert (siehe Schema 6.6).

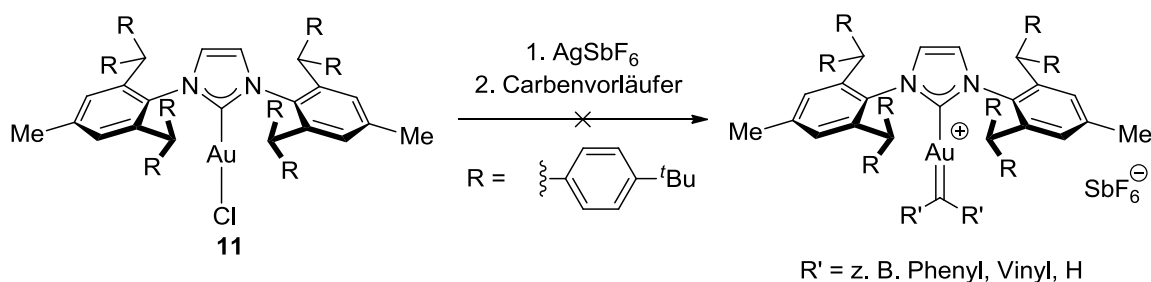


Schema 6.6: C-B-Aktivierung von  $\text{BArF}_{24}$  zu  $\text{IPr}^{**}\text{AuAr}^{\text{F}}$  (**20**).

Dies ist der erste literaturbekannte Fall, in dem ein kationischer Goldkomplex eine C-B-Bindungsspaltung im  $\text{BArF}_{24}$ -Anion bewirkt und der erste Fall, in dem ein Metallkomplex der Oxidationszahl (I) diese C-B-Bindung aktiviert.

Ein weiteres Ziel dieser Arbeit war die Isolierung eines Gold-Carben-Komplexes. Dabei sollte der große sterische Anspruch des  $\text{IPr}^{**}$ -Liganden die Isolierung dieses in der Goldkatalyse diskutierten Intermediats ermöglichen.  $\text{IPr}^{**}\text{AuCl}$  (**11**) wurde hierzu mit  $\text{AgSbF}_6$  *in situ* aktiviert und mit aus der Literatur bekannten Carbenvorläufern wie Cyclopropenen und Diazoverbindungen umgesetzt (siehe Schema 6.7). Leider konnte in keinem Fall eine erfolgreiche Reaktion beobachtet werden. Entweder reagierten die Verbindungen nicht oder in einer Dimerisierungsreaktion mit sich selbst.



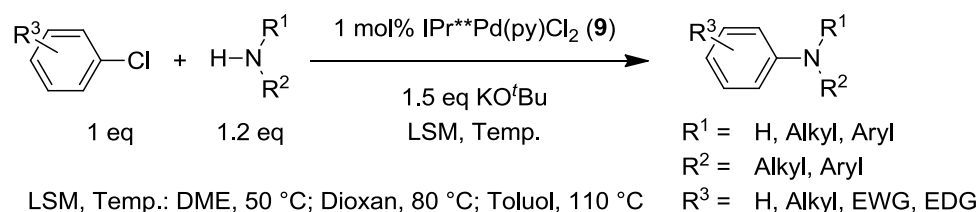


Schema 6.7: Syntheseroute zur Isolierung eines Gold-Carben-Komplexes von IPr\*\*.

Weitere Carbenvorläufer, die nach Rechnungen von B. F. Straub die Bildung einer Gold-Kohlenstoff-Doppelbindung ermöglichen sollten, sind Schwefelylide, welche mit dem IPr\*\*AuNTf<sub>2</sub>-Komplex (**12**) umgesetzt wurden. Auch in diesem Fall gelang die Bildung einer Gold-Kohlenstoff-Doppelbindung nicht. Es entsteht vermutlich nur der IPr\*\*Au(SMe<sub>2</sub>)NTf<sub>2</sub>-Komplex (**21**).

Neben der Isolierung von Intermediaten bestand auch Interesse an der Überprüfung der katalytischen Aktivität der IPr\*\*-Metallkomplexe in der Katalyse. Es wurde die Eignung des IPr\*\*-PEPPSI-Komplexes **9** in Kreuzkupplungsreaktionen untersucht. Auch getestet wurde die Aktivität von IPr\*\*AuNTf<sub>2</sub> (**12**) in der Hashmi-Phenolsynthese sowie in der Hydratisierung von Alkinen.

Der IPr\*\*-PEPPSI-Komplex **9** ist mäßig aktiv in der Suzuki-Miyaura- und der Sonogashira-Reaktion. Eine außerordentlich gute katalytische Aktivität zeigt der Komplex in der Buchwald-Hartwig-Aminierung (siehe Schema 6.8).

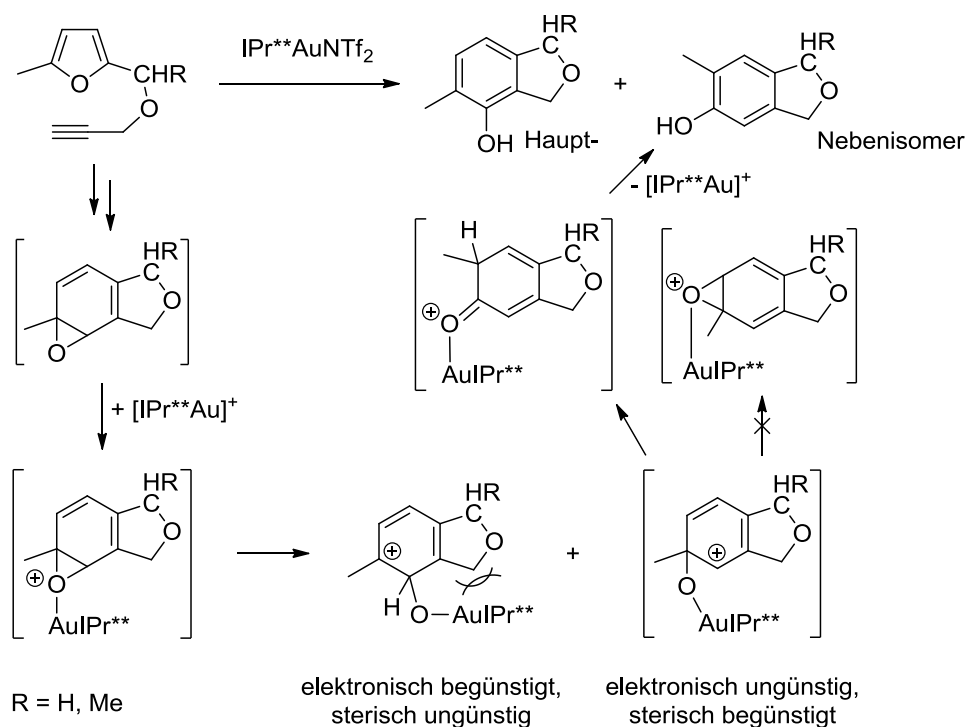


Schema 6.8: Buchwald-Hartwig-Aminierung mit IPr\*\*Pd(py)Cl<sub>2</sub> (**9**) als Katalysator.

IPr\*\*Pd(py)Cl<sub>2</sub> (**9**) eignet sich zur Umsetzung von primären und sekundären Aminen. Auch werden eine breite Palette an Arylchloriden mit unterschiedlichen elektronischen bzw. sterischen Eigenschaften aminiert. Eine Verringerung der Katalysatorbeladung von 1 mol% bis auf 0.025 mol% ist ebenfalls möglich. So gelang die

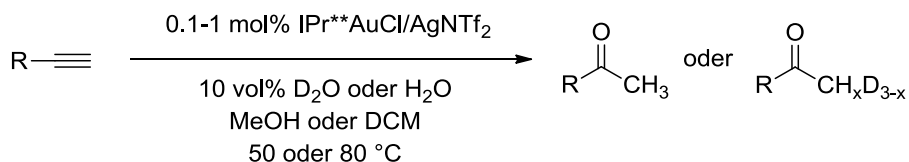
Umsetzung von Chlorbenzol mit Morpholin mit einer Katalysatorbeladung von 0.025 mol% in drei Stunden mit einer Ausbeute von 86%.

Goldkomplexe von IPr<sup>\*\*</sup> konnten sowohl in der Hashmi-Phenolsynthese als auch in der Hydratisierung von Alkinen als Katalysator eingesetzt werden. Bei der Hashmi-Phenolsynthese konnte das Phenol mit geringer Katalysatorbeladung in kurzer Zeit und mit guten Ausbeuten erhalten werden. Überraschenderweise kam es zur Bildung eines Phenolisomers (siehe Schema 6.9). Mit Hilfe eines methylsubstituierten Furans konnte die Konstitution des Isomers, und damit der vermutliche Bildungsmechanismus, bestimmt werden. Es erfolgt wahrscheinlich eine Wagner-Meerwein-artige Methylgruppenwanderung (siehe Schema 6.9), welche die Ursache der Isomerbildung ist.



Schema 6.9: Möglicher Mechanismus der Isomerbildung in der Hashmi-Phenolsynthese unter Verwendung von IPr<sup>\*\*</sup>AuNTf<sub>2</sub> (**12**) als Katalysator.

Auch bei der Hydratisierung von Alkinen konnte IPr<sup>\*\*</sup>AuNTf<sub>2</sub> (**12**) als Katalysator gute Ergebnisse erzielen. So gelang die Umsetzung verschiedener terminaler Alkine mit 1 mol% bzw. 0.1 mol% Katalysatorbeladung in Methanol und in Dichlormethan in relativ kurzer Reaktionszeit und mit guten Ausbeuten.



Schema 6.10: Hydratisierung von Alkinen katalysiert durch IPr<sup>\*\*</sup>AuNTf<sub>2</sub> (**12**).

Der Einfluss von Säure und Silbersalz auf die Hydratisierung wurde untersucht und neben Konkurrenzexperimenten auch die Geschwindigkeit der Umsetzung von 1-Octin in deuteriertem Methanol und D<sub>2</sub>O mit der in Methanol und Wasser verglichen. So erfolgt die Reaktion in Methanol/Wasser drei bis fünf mal so schnell. Dies führte zur Vermutung, dass der geschwindigkeitsbestimmende Schritt dieser Reaktion die Protonierung des Goldvinyliintermediats ist.

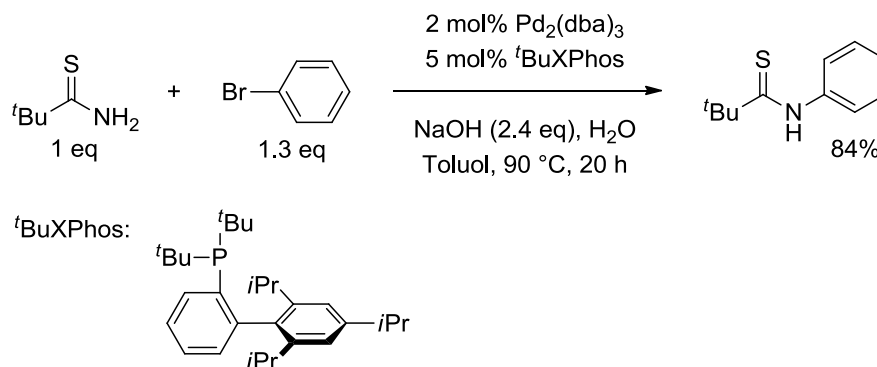
## 6.2 Ausblick

Die erfolgreiche Synthese von IPr<sup>\*\*</sup>-Metallkomplexen mit Silber, Gold, Platin, Palladium und Kupfer belegt die generelle Eigenschaft von IPr<sup>\*\*</sup> mit Metallen NHC-Metallkomplexe zu bilden. So wären andere Metallkomplexe mit Ruthenium, Rhodium oder Nickel als Zentralatom denkbar. Es existieren bereits Ruthenium-, Nickel- und Rhodium-Komplexe von IPr<sup>\*</sup>.<sup>[85,163]</sup> Aufgrund der Ähnlichkeit zwischen IPr<sup>\*</sup> und IPr<sup>\*\*</sup> scheint ein Erfolg dieser Metallkomplex-Synthesen wahrscheinlich.

Bisher nicht untersucht wurden die Eigenschaften des Kupferchloridkomplexes in der Katalyse. Bekannte NHC-kupferkatalysierte Reaktionen sind die Hydrosilylierung von Ketonen oder Cyclopropanierungen, welche bereits erfolgreich mit IPrCuCl katalysiert werden konnten.<sup>[164]</sup>

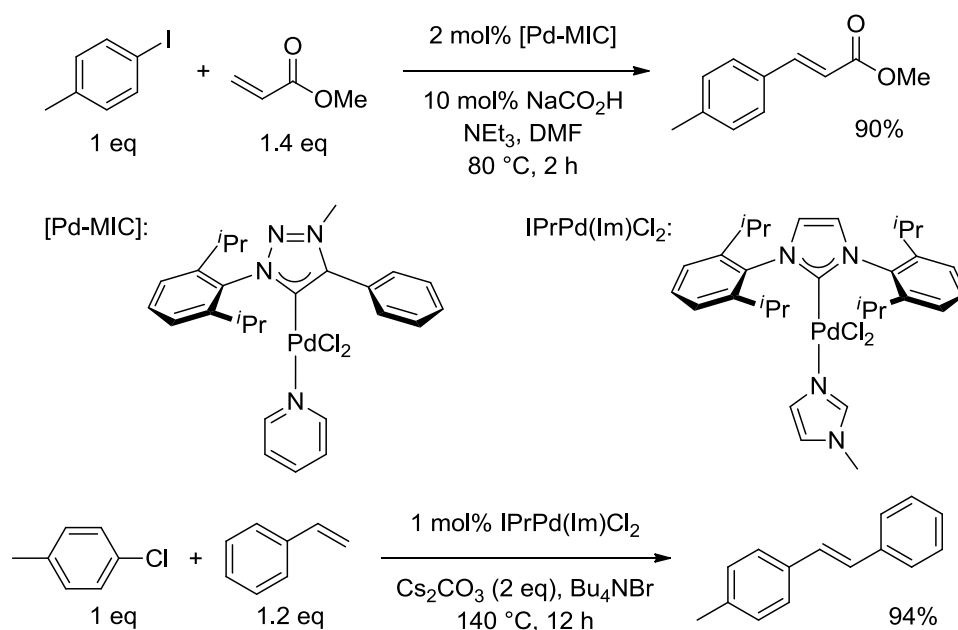
Zur Darstellung eines kationischen, nicht stabilisierten Goldkomplexes könnten die im Arbeitskreis durch Timo Söhner synthetisierten lipophilen Anionen Anwendung finden.<sup>[122]</sup> Durch Umsatz von IPr<sup>\*\*</sup>AuCl (**11**) mit den entsprechenden Natriumsalzen der Anionen könnte es zur Chloridabstraktion kommen. Die Größe dieser lipophilen Anionen könnte eine Kristallisierung mit dem ebenfalls großen Goldkation von IPr<sup>\*\*</sup> erleichtern. Gelänge die Aktivierung von IPr<sup>\*\*</sup>AuCl (**11**) mit einem Salz dieser lipophilen Anionen, so wäre ein Test dieser Verbindung in der Goldkatalyse möglich.

Die Anwendung des IPr<sup>\*\*</sup>-PEPPSI-Komplexes **9** in anderen palladiumkatalysierten Reaktionen wurde bereits in Kapitel 5.6.5 angedeutet. Die Umsetzung von Aminen mit  $\alpha$ -Bromstyrol und Phenylacetylen sollte zunächst genauer untersucht werden, um die Bedingungen für diese Katalysen zu optimieren. Alternativ zu Aminen ist auch die Umsetzung von Sulfinamiden mit Arylbromiden unter Verwendung von Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>/<sup>t</sup>BuXPhos als Katalysator bekannt (siehe Schema 6.11).<sup>[165]</sup>



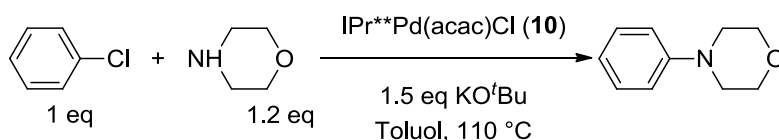
Schema 6.11: Palladiumkatalysierte C-N-Kupplung von Brombenzol mit einem Sulfinamid durchgeführt von Zeng *et al.*<sup>[165]</sup>

Denkbar wäre auch IPr<sup>\*\*</sup>-PEPPSI in literaturbekannten NHC-palladiumkatalysierten Reaktionen zu testen. Der große Vorteil der PEPPSI-Komplexe im Vergleich zu *in situ* hergestellten NHC-Palladiumkomplexen ist ihre Stabilität gegenüber Feuchtigkeit und Luft. In der Mizoroki-Heck-Reaktion konnte bereits ein Triazol-PEPPSI-Komplex von Crudden *et al.* für die Umsetzung von *para*-Iodacetophenon mit Methylacrylat angewendet werden, und ein PEPPSI-ähnlicher Komplex von Shao *et al.* bei der Umsetzung von Chlorbenzol mit Styrol (siehe Schema 6.12).<sup>[166]</sup>



Schema 6.12: Mizoroki-Heck-Reaktion mit PEPPSI-ähnlichen Komplexen von Crudden *et al.* ([Pd-MIC], oben) und Shao *et al.* (IPrPd(Im)Cl<sub>2</sub>, unten).<sup>[166]</sup>

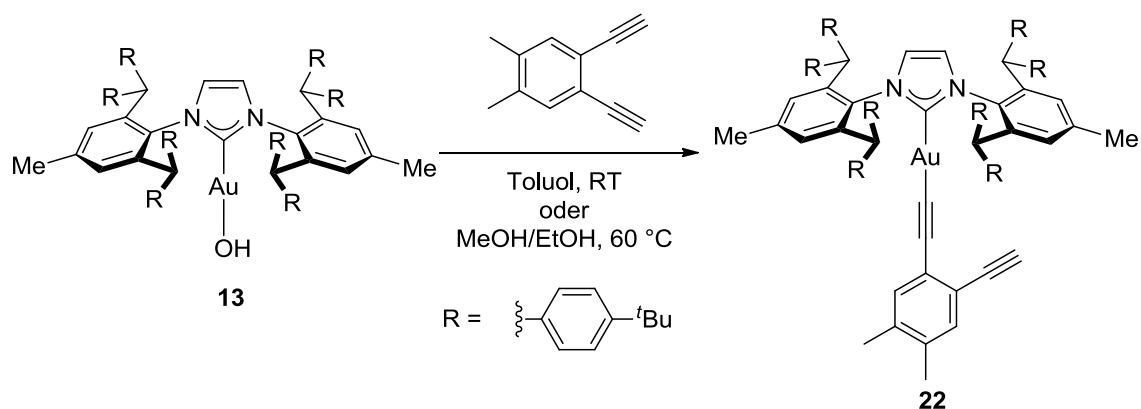
Neben IPr\*\*Pd(py)Cl<sub>2</sub> (**9**) könnte auch die katalytische Aktivität von IPr\*\*Pd(acac)Cl (**10**) untersucht werden, um dann diese Ergebnisse mit denen des IPr\*\*-PEPPSI-Komplexes zu vergleichen. Als Testreaktion würde sich hierfür die Buchwald-Hartwig-Aminierung von Chlorbenzol und Morpholin eignen, da diese bereits eingehend mit IPr\*\*Pd(py)Cl<sub>2</sub> (**9**) untersucht wurde (siehe Schema 6.13).



Schema 6.13: Buchwald-Hartwig-Aminierung von Chlorbenzol mit Morpholin zur Untersuchung der katalytischen Aktivität von IPr\*\*Pd(acac)Cl (**10**).

In Zusammenarbeit mit dem Arbeitskreis Hashmi wird die katalytische Aktivität des IPr\*\*Au-Systems weiter getestet. Eine Fortführung dieser Zusammenarbeit wäre wünschenswert, da so die Aktivität des IPr\*\*Au-Systems über eine breite Palette an goldkatalysierten Reaktionen getestet werden kann. Auch von Interesse wäre die Fortführung der Synthese des Gold-Acetylid-Komplexes von IPr\*\* **22**, die nötig ist um im Anschluss ein Intermediat der Goldkatalyse von 1,5-Diinen zu Benzofulven- und

Naphthalinderivaten zu isolieren. Eine weitere Alternative zur Synthese des Gold-Acetylid-Komplexes **22** könnte eine von Nolan *et al.* veröffentlichte Synthese des IPrAu(C≡CPh)-Komplexes sein.<sup>[167]</sup> Der Acetylid-Komplex konnte durch die direkte Reaktion von IPrAuOH mit Phenylacetylen in Toluol bei Raumtemperatur ohne Zusatz einer Base erhalten werden.<sup>[167]</sup> Die Darstellung weiterer Gold-Acetylid-Komplexe konnte durch die Reaktion von IPrAuOH mit dem entsprechenden Alkin in einem Gemisch aus Ethanol/Methanol bei 60 °C erreicht werden.<sup>[167-168]</sup> Möglicherweise könnte das bereits erfolgreich dargestellte IPr<sup>\*\*</sup>AuOH (**13**) in analoger Weise mit 1,2-Diethinyl-4,5-dimethylbenzol zum gewünschten IPr<sup>\*\*</sup>Au(acetylid)-Komplex (**22**) reagieren (siehe Schema 6.14).



Schema 6.14: Synthesevorschlag zum IPr<sup>\*\*</sup>-Gold-Acetylid-Komplex **22** ausgehend von IPr<sup>\*\*</sup>AuOH (**13**).

## 7 Experimenteller Teil

### 7.1 Allgemeine Methoden

**Chemikalien und Lösungsmittel:** Für die in dieser Doktorarbeit beschriebenen Synthesen wurden, soweit nicht anders vermerkt, Lösungsmittel und Chemikalien benutzt, die über die Chemikalienausgabe der Universität Heidelberg bezogen oder direkt bei den Firmen Acros, Aldrich, Fluka, Merck und TCI gekauft wurden. Die verwendeten absoluten Lösungsmittel wurden der Trocknungsapparatur MB SPS-800 mit Trocknungssäulen der Universität Heidelberg entnommen oder bei den oben genannten Firmen erworben und unmittelbar verwendet. Deuterierte Lösungsmittel der NMR-Spektroskopie wurden über die Firmen Deutero GmbH und euriso-top bezogen.

**Kernspinresonanz (NMR):**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren wurden auf Geräten der Firma Bruker aufgenommen. Es standen folgende Modelle zur Verfügung: Bruker ARX 250 MHz, Bruker Avance III 300 MHz, Bruker Avance DRX 300 MHz, Bruker Avance III 400 MHz, Bruker Avance DRX 500 MHz, Bruker Avance III 500 MHz, Bruker Avance III 600 MHz. Die Kalibrierung wurde durch die jeweiligen Lösungsmittelsignale vorgenommen.<sup>[169]</sup> Chemische Verschiebungen  $\delta$  wurden in ppm angegeben, Kopplungskonstanten  $J$  in Hz. Zur Beschreibung der Multiplizitäten der Signale wurden folgende Abkürzungen verwendet:

Tabelle 7.1: Zur Signalform in der NMR-Spektroskopie

<b>s</b>	Singulett	<b>qt</b>	Quintett	<b>tt</b>	Triplett von Triplett
<b>d</b>	Dublett	<b>st</b>	Sextett	<b>br</b>	breites Signal
<b>t</b>	Triplett	<b>sp</b>	Septett	<b>bt</b>	breites Triplett
<b>q</b>	Quartett	<b>dd</b>	Dublett von Dublett		



$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren wurden bei Raumtemperatur auf folgenden Geräten protonenkoppelt aufgenommen: Bruker Avance III 300 MHz (75 MHz), Bruker Avance DRX 300 MHz (75 MHz), Bruker Avance III 400 MHz (100 MHz), Bruker Avance DRX 500 MHz (125 MHz), Bruker Avance III 500 MHz (125 MHz), Bruker Avance III 600 MHz (150 MHz). Zur Kalibrierung der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren dienten Lösungsmittelsignale des nicht deuterierten Anteils der deuterierten Lösungsmittel. Bei  $\text{CDCl}_3$  wird das Signal bei 7.26 ppm, bei  $d_8$ -THF das Signal bei 3.58 ppm, bei  $d_8$ -Toluol das Signal bei 2.08 ppm, bei  $\text{CD}_3\text{OD}$  das Signal bei 3.31 ppm und bei  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  das Signal bei 5.32 ppm zur Kalibrierung verwendet.<sup>[170]</sup> In  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren dienten Lösungsmittelsignale der deuterierten Lösungsmittel zur Kalibrierung. Dabei wurde bei  $\text{CDCl}_3$  das Signal bei 77.0 ppm, bei  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  das Signal bei 54.0 ppm, bei  $\text{CD}_3\text{OD}$  das Signal bei 49.0 ppm und bei  $d_8$ -Toluol das Signal bei 20.4 ppm verwendet.<sup>[170-171]</sup> Die Zuordnung und Benennung der Signale erfolgte auf Grundlage von zweidimensionalen-Spektren sowie DEPT135-Spektren.

**Massenspektrometrie (MS):** Massenspektren und hoch aufgelöste Massenspektren wurden am Organisch-Chemischen Institut der Universität Heidelberg unter der Leitung von Dr. Gross von seinen Mitarbeitern an folgenden Geräten aufgenommen: Bruker ICR Apex-Qe (HR-ESI), Finnigan MAT LCQ (ESI) und JEOL JMS-700 (EI, FAB, auch HR). Neben der Ionisationsmethode und dem Molpeak wurden zusätzlich der Basispeak und charakteristische Fragmentationen unter Angabe ihrer relativen Intensitäten angegeben.

**Infrarotspektroskopie (IR):** Sämtliche Infrarotspektren wurden auf einem Infrarotspektrometer Vector 22 FTIR der Firma Bruker aufgenommen. Die Substanzen wurden als KBr-Pressling vermessen. Die Lage der Absorptionsbanden wurde in Wellenzahlen  $\tilde{\nu}$  mit der Einheit  $\text{cm}^{-1}$  angegeben. Zur Beschreibung der Bandenintensität und Form wurden die in Tabelle 7.2 zusammengefassten Abkürzungen benutzt.

Tabelle 7.2: Zur Beschriftung in der IR-Spektroskopie.

<b>w</b>	wenig intensiv	<b>s</b>	stark
<b>m</b>	mittel	<b>br</b>	breit

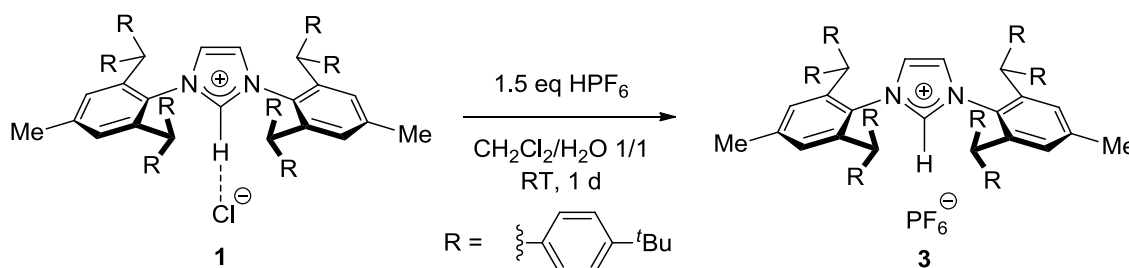
**Röntgenkristallstrukturanalysen (X-Ray):** Kristallstrukturanalysen wurden am Organisch-Chemischen Institut der Universität Heidelberg von Dr. Rominger und seinen Mitarbeitern auf folgenden Geräten gemessen: Bruker Smart 1000 Diffraktometer und Bruker Smart Apex Diffraktometer. Zur Auswertung und grafischen Darstellung der Röntgenstrukturdaten wurden die Programme PoVRay 3.6 und Ortep3v2 verwendet. <sup>[88]</sup> Die in dieser Doktorarbeit synthetisierten Stoffe wurden mithilfe des Programmes ConQuest mit der Cambridge Structural Database verglichen. <sup>[172]</sup>

**Elementaranalyse:** Elementaranalysen wurden im Mikroanalytischen Labor der Universität Heidelberg an einem Elementar vario EL und einem Elementar vario MIKRO cube Gerät gemessen.

**Schmelzpunkte:** Die angegebenen Schmelzpunkte wurden in einer offenen Glaskapillare mit einer Schmelzpunktbestimmungsapparatur der Firma Gallenkamp bestimmt. Die angegebenen Schmelzpunkte wurden nicht korrigiert.

## 7.2 Synthese verschiedener Imidazoliumsalze von IPr\*\*

### 7.2.1 Darstellung von 1,3-Bis{2,6-bis[bis(4-*tert*-butylphenyl)methyl]-4-methylphenyl}-1*H*-imidazol-3-iumhexafluorophosphat (3)



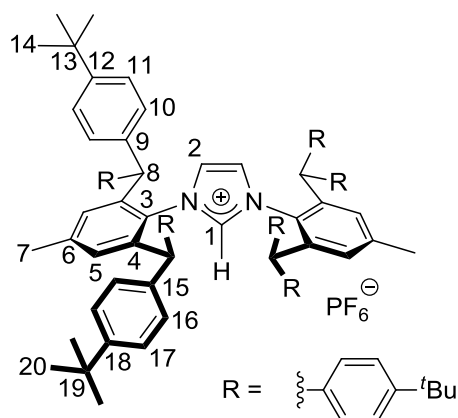
0.54 g 1,3-Bis{2,6-bis[bis(4-*tert*-butylphenyl)methyl]-4-methylphenyl}-1*H*-imidazol-3-iumchlorid (0.39 mmol, 1 eq) werden in 25 mL Dichlormethan gelöst und man gibt 90  $\mu\text{l}$   $\text{HPF}_6$  (0.14 g, 0.97 mmol, 1.5 eq, 60%ig) und 25 mL Wasser zu. Es wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase mit 25 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte werden dreimal mit je 25 ml Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer auf wenig Dichlormethan eingengt. Die Lösung wird mit Diethylether überschichtet. Der gebildete farblose Feststoff wird abfiltriert, mit *n*-Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

**Habitus:** farbloses Pulver

**Ausbeute:** 0.45 g (0.30 mmol), 78% der Theorie.

**Summenformel:**  $\text{C}_{101}\text{H}_{121}\text{F}_6\text{N}_2\text{P}$  ( $M = 1508.02 \text{ g/mol}$ )

**Schmelzpunkt:** 295 °C.



**$^1\text{H-NMR}$**  (500.130 MHz, 298.0 K,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 10.33 (s, 1 H, H-1), 7.30 (d,  $^3J_{\text{HH}}$  = 8.5 Hz, 8 H, H-11/17), 7.17 (d,  $^3J_{\text{HH}}$  = 8.0 Hz, 8 H, H-17/11), 6.98 (d,  $^3J_{\text{HH}}$  = 8.0 Hz, 8 H, H-10/16), 6.87 (s, 4 H, H-5), 6.73 (d,  $^3J_{\text{HH}}$  = 8.5 Hz, 8 H, H-16/10), 5.66 (s, 2 H, H-2), 5.01 (s, 4 H, H-8), 2.26 (s, 6 H, H-7), 1.27 (s, 36 H, H-14/20), 1.25 (s, 36 H, H-20/14).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (125.758 MHz, 298.0 K,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 149.9 (C-12/18), 149.7 (C-18/12), 141.8 (C-6), 140.7 (C-4), 139.9 (C-1), 139.3 (C-9/15), 138.5 (C-15/9), 130.5 (C-5), 129.3 (C-3), 129.0 (C-10/16), 128.8 (C-16/10), 125.6 (C-11/17), 125.3 (C-17/11), 123.9 (C-2), 50.7 (C-8), 34.4 (C-13, C-19), 31.3 (C-14, C-20), 21.9 (C-7).

**$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (101.256 MHz, 300.0 K,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = -142.8 (sp,  $^1J_{\text{PF}}$  = 714.6 Hz,  $\text{PF}_6^-$ ).

**MS** (FAB<sup>+</sup>)  $m/z$  (%): 1363.0 (100)  $[\text{M-PF}_6]^+$ .

**HR-MS** (ESI<sup>+</sup>)  $m/z$  (%): berechnet für  $\text{C}_{101}\text{H}_{121}\text{N}_2^+$ : 1362.9603, gefunden: 1362.9565 (100).

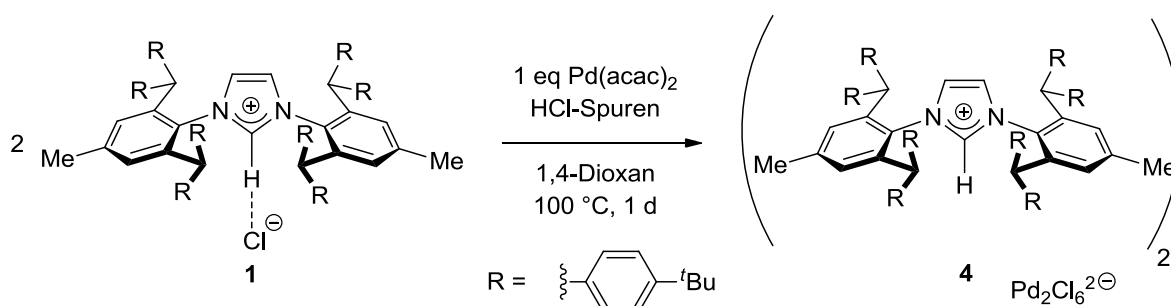
**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  /  $[\text{cm}^{-1}]$  = 3441 (br), 3145 (w), 2963 (s), 2906 (m), 2869 (m), 1628 (m), 1511 (m), 1463 (m), 1409 (m), 1395 (w), 1364 (m), 1269 (m), 1110 (m), 1081 (m), 869 (s), 847 (s), 809 (w), 652 (w), 575 (w), 558 (m).

**Elementaranalyse** (Nr. 28998):

	C	H	N	P
berechnet für $\text{C}_{101}\text{H}_{121}\text{F}_6\text{N}_2\text{P}$ :	80.44	8.09	1.86	2.05
gefunden:	80.31	8.19	1.89	1.99

**Literatur:** Die Synthese erfolgte analog einer im Arbeitskreis von Stefanie Holm entwickelten Vorschrift.<sup>[86]</sup>

### 7.2.2 Darstellung von Bis{1,3-Bis{2,6-bis[bis(4-*tert*-butylphenyl)methyl]-4-methylphenyl}-1*H*-imidazol-3-ium}hexachlordipalladat(II) (4)



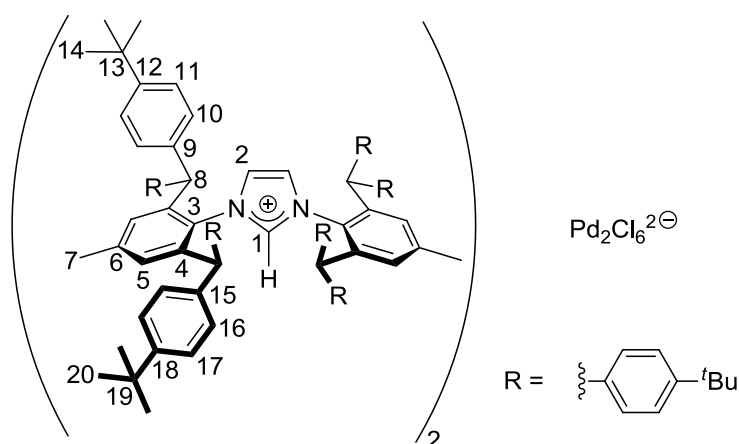
500 mg 1,3-Bis{2,6-bis[bis(4-*tert*-butylphenyl)methyl]-4-methylphenyl}-1*H*-imidazol-3-iumchlorid (358  $\mu\text{mol}$ , 1 eq) und 109 mg Palladiumacetylacetonat (358  $\mu\text{mol}$ , 1 eq) werden in 12 mL trockenem 1,4-Dioxan für 24 h refluxiert. Die nun rötliche Reaktionslösung mit Metallspiegel wird über Celite filtriert und mit 50 mL Dichlormethan nachgespült. Die Lösungsmittel werden am Rotationsverdampfer entfernt und der ziegelrote Rückstand aus Dichlormethan/*n*-Pentan umkristallisiert.

**Habitus:** rotes Pulver

**Ausbeute:** 224 mg (71.0  $\mu\text{mol}$ ), 40% der Theorie.

**Summenformel:**  $\text{C}_{202}\text{H}_{242}\text{Cl}_6\text{N}_4\text{Pd}$  (M = 3151.67 g/mol)

**Zersetzungstemperatur:** 229  $^\circ\text{C}$  (Braunfärbung).



**$^1\text{H-NMR}$**  (400.182 MHz, 298.0 K,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 11.04$  (s, 1 H, H-1), 7.36 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 7.8$  Hz, 8 H, H-11/17), 7.26 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 7.8$  Hz, 8 H, H-10/16), 7.06 (d,

$^3J_{\text{HH}} = 8.2$  Hz, 8 H, H-17/11), 6.84 (s, 4 H, H-5), 6.67 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.2$  Hz, 8 H, H-16/10), 5.21 (s, 4 H, H-8), 5.03 (s, 2 H, H-2), 2.78 (s, 6 H, H-7), 1.29 (s, 36 H, H-14/20), 1.20 (s, 36 H, H-20/14).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.625 MHz, 298.2 K,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta = 149.4$  (C-12/18), 149.3 (C-18/12), 141.5 (C-3, C-6), 141.3 (C-4), 140.6 (C-9/15), 138.9 (C-15/9), 130.8 (C-5), 130.0 (C-10/16), 129.2 (C-16/10), 125.6 (C-11/17), 125.1 (C-17/11), 122.7 (C-2), 50.7 (C-8), 34.6 (C-13/19), 34.5 (C-19/13), 31.7 (C-14/20), 31.5 (C-20/14), 22.5 (C-7). Intensität von C-1 zu gering.

**MS** (ESI<sup>-</sup>)  $m/z$  (%): 213.0 (100)  $[\text{Pd}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ .

**HR-MS** (ESI<sup>+</sup>)  $m/z$  (%): berechnet für  $[\text{C}_{101}\text{H}_{121}\text{N}_2]^+$ : 1361.9524, gefunden: 1361.9533 (80.0).

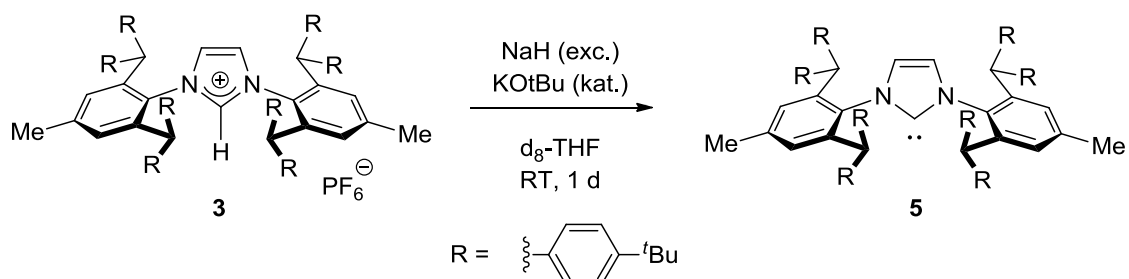
**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}/[\text{cm}^{-1}] = 3438$  (br), 3059 (w), 2963 (s), 2904 (m), 2869 (m), 1809 (w), 1621 (m), 1511 (m), 1462 (m), 1409 (w), 1364 (m), 1269 (m), 1202 (w), 1109 (m), 1053 (w), 1018 (m), 841 (m), 808 (w), 742 (w), 695 (w), 674 (w), 652 (w), 630 (w), 577 (m), 437 (w).

**Elementaranalyse** (Nr. 32830):

	C	H	N
berechnet für $\text{C}_{202}\text{H}_{242}\text{Cl}_6\text{N}_4\text{Pd}_2$ :	76.98	7.74	1.78
gefunden:	76.73	7.54	1.68

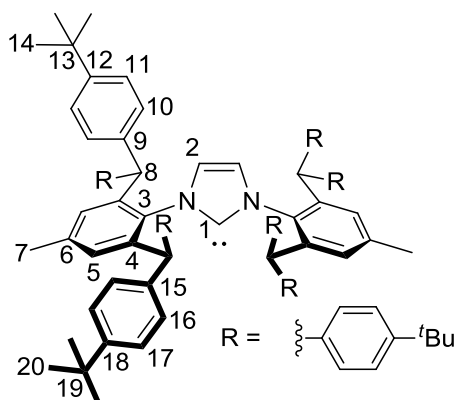
## 7.3 Synthese der Metallkomplexe von IPr\*\*

### 7.3.1 Herstellung von 1,3-Bis{2,6-bis[bis(4-*tert*-butylphenyl)methyl]-4-methylphenyl}-imidazol-2-yliden (5)



20 mg 1,3-Bis{2,6-bis[bis(4-*tert*-butylphenyl)methyl]-4-methylphenyl}-1*H*-imidazol-3-iumhexafluorophosphat (13  $\mu\text{mol}$ , 1 eq) werden in 0.6 mL  $\text{d}_8$ -Tetrahydrofuran gelöst und zu einem Überschuss (Spatelspitze) an Natriumhydrid und einer katalytischen Menge Kalium-*tert*-butanolat gegeben. Man lässt die Lösung für einen Tag bei Raumtemperatur stehen. Die farblose Reaktionslösung wird zentrifugiert und ein NMR-Spektrum aufgenommen. Laut NMR war die Umsetzung quantitativ eine Reindarstellung der Verbindung gelang jedoch nicht.

**Summenformel:**  $\text{C}_{101}\text{H}_{120}\text{N}_2$  ( $M = 1362.05 \text{ g/mol}$ )



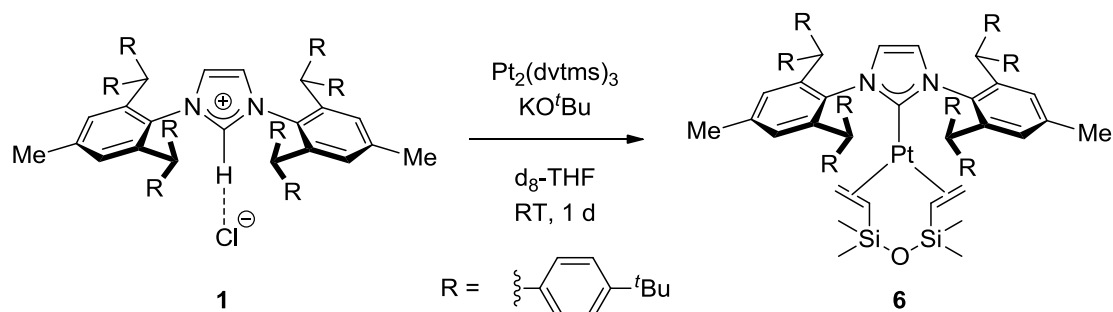
**$^1\text{H-NMR}$**  (300.510 MHz, 298.0 K,  $\text{d}_8$ -THF):  $\delta = 7.18$  (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.3 \text{ Hz}$ , 8 H, H-11/17), 7.15 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.3 \text{ Hz}$ , 8 H, H-10/16), 7.12 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.3 \text{ Hz}$ , 8 H, H-17/11), 6.98 (s, 4 H, H-5), 6.86 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.3 \text{ Hz}$ , 8 H, H-16/10), 5.83 (s, 2 H, H-2), 5.65 (s, 4 H, H-8), 2.21 (s, 6 H, H-7), 1.25 (s, 36 H, H-14/20), 1.22 (s, 36 H, H-20/14).



**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (125.758 MHz, 298.0 K,  $\text{d}_8$ -THF):  $\delta$  = 149.3 (C-12/18), 149.1 (C-18/12), 142.9 (C-9/15), 142.5 (C-15/9), 141.6 (C-3/4/6), 138.7 (C-4/6/3), 138.1 (C-6/3/4), 130.3 (C-10/16), 130.0 (C-16/10), 129.9 (C-5), 125.7 (C-11/17), 125.6 (C-17/11), 122.9 (C-2), 50.8 (C-8), 35.0 (C-13/19), 34.9 (C-19/13), 31.9 (C-14/20), 31.8 (C-20/14), 21.7 (C-7). Intensität von C-1 zu gering.

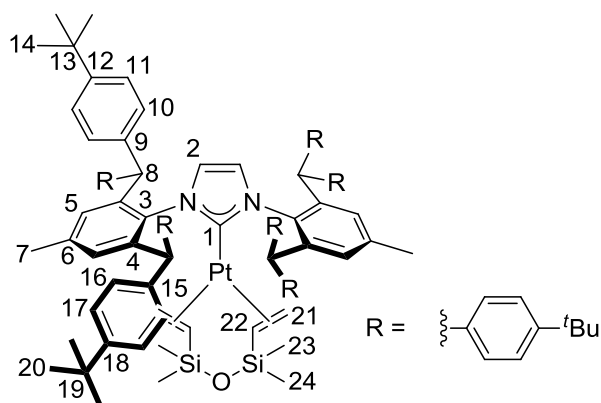
**Literatur:** Die Synthese erfolgte analog einer Vorschrift von Nolan *et al.*, wobei anstelle des  $\text{BF}_4$ -Imidazoliumsalzes das  $\text{PF}_6$ -Salz verwendet wurde.<sup>[14c]</sup>

### 7.3.2 Detektion von {1,3-Bis{2,6-bis[bis(4-*tert*-butylphenyl)methyl]-4-methylphenyl}-1*H*-imidazol-2-yliden}(divinyltetramethylsiloxan)platin (6)



26 mg 1,3-Bis{2,6-bis[bis(4-*tert*-butylphenyl)methyl]-4-methylphenyl}-1*H*-imidazol-3-iumchlorid (18  $\mu\text{mol}$ , 1.4 eq) werden in 0.6 mL  $\text{d}_8$ -Tetrahydrofuran gelöst und 13  $\mu\text{l}$   $\text{Pt}_2(\text{dvtms})_3$  (13 mg, 13  $\mu\text{mol}$ , 1 eq, 3-3.5% Platin in Polydimethyldisiloxan) zugefügt. Dann gibt man die Lösung zu 2.7 mg Kalium-*tert*-butanolat (24  $\mu\text{mol}$ , 1.8 eq) und lässt die Lösung für einen Tag bei Raumtemperatur stehen. Die gelbe Reaktionslösung wird über  $\text{SiO}_2$  filtriert und ein NMR-Spektrum aufgenommen. Laut NMR war die Umsetzung quantitativ eine Reindarstellung der Verbindung gelang jedoch nicht.

**Summenformel:**  $\text{C}_{109}\text{H}_{138}\text{N}_2\text{OPtSi}_2$  ( $M = 1743.53 \text{ g/mol}$ )



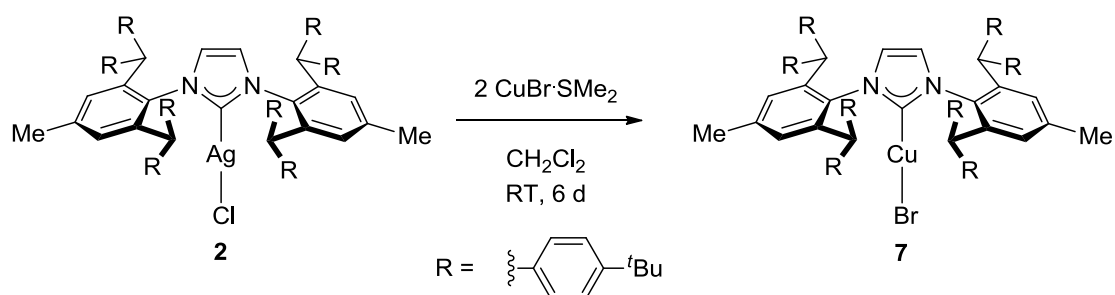
$^1\text{H-NMR}$  (300.510 MHz, 300.0 K,  $\text{d}_8\text{-THF}$ ):  $\delta = 7.24$  (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.1 \text{ Hz}$ , 8 H, H-11/17), 7.07 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.1 \text{ Hz}$ , 8 H, H-10/16), 7.01 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.1 \text{ Hz}$ , 8 H, H-17/11), 6.74 (s, 4 H, H-5), 6.65 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.1 \text{ Hz}$ , 8 H, H-16/10), 5.68 (s, 4 H, H-8), 4.83 (s, 2 H, H-2),

2.17 (m, 2 H, H-22), 2.13 (s, 6 H, H-7), 1.85 (m, 4 H, H-21), 1.28 (s, 36 H, H-14/20), 1.20 (s, 36 H, H-20/14), 0.20 (s, 3 H, H-23/24), -0.42 (s, 3 H, H-24/23).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (75.483 MHz, 300.0 K,  $d_8$ -THF):  $\delta$  = 182.7 (C-1), 149.8 (C-12/18), 149.7 (C-18/12), 142.7 (C-9/15), 141.7 (C-15/9), 140.3 (C-6), 138.7 (C-4), 137.7 (C-3), 130.8 (C-10/16), 130.4 (C-5), 130.2 (C-16/10), 125.9 (C-11/17), 125.7 (C-17/11), 123.4 (C-2), 51.6 (C-8), 44.5 (C-21), 38.0 (C-22), 35.2 (C-13/19), 35.1 (C-19/13), 31.9 (C-14/20), 31.9 (C-20/14), 21.8 (C-7), 2.9 (C-23/24), -1.1 (C-24/23).

**Literatur:** Die Synthese erfolgte analog einer Vorschrift von Markó *et al.*, wobei anstelle des  $\text{BF}_4$ -Imidazoliumsalzes das  $\text{PF}_6$ -Salz verwendet wurde.<sup>[92a]</sup>

### 7.3.3 Darstellung von {1,3-Bis{2,6-bis[bis(4-*tert*-butylphenyl)methyl]-4-methylphenyl}-1*H*-imidazol-2-yliden}kupfer(I)bromid (7)

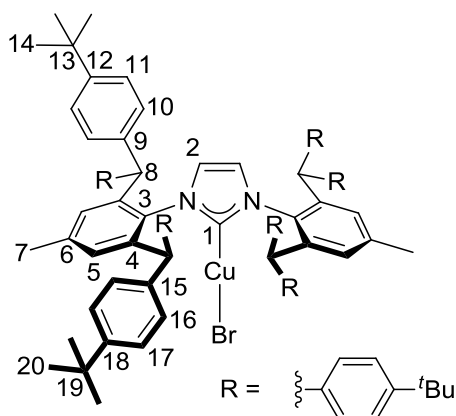


0.18 g {1,3-Bis{2,6-bis[bis(4-*tert*-butylphenyl)methyl]-4-methylphenyl}-1*H*-imidazol-2-yliden}silber(I)chlorid (0.12 mmol, 1 eq) werden in 8 mL Dichlormethan gelöst und 90 mg Kupferbromid-Dimethylsulfid (0.22 mmol, 1.8 eq) zugefügt. Es wird für sechs Tage bei Raumtemperatur gerührt. Die gelbe Reaktionslösung wird über Celite filtriert und die Lösung am Rotationsverdampfer auf wenig Dichlormethan eingengt. Dann wird mit *n*-Pentan überschichtet. Der über Nacht gebildete farblose Feststoff wird abfiltriert, mit *n*-Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

**Habitus:** farbloses Pulver

**Ausbeute (nicht elementaranalysenrein):** 59 mg (39  $\mu\text{mol}$ ), 32% der Theorie.

**Summenformel:**  $\text{C}_{101}\text{H}_{120}\text{BrCuN}_2$  ( $M = 1505.50 \text{ g/mol}$ )



**$^1\text{H-NMR}$**  (300.190 MHz, 300.0 K,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 7.26$  (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.4 \text{ Hz}$ , 8 H, H-11/17), 7.17 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.4 \text{ Hz}$ , 8 H, H-17/11), 7.10 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.4 \text{ Hz}$ , 8 H, H-10/16), 6.96 (s, 4 H, H-5), 6.79 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.4 \text{ Hz}$ , 8 H, H-16/10), 5.79 (s, 2 H, H-2), 5.27 (s, 4 H, H-8), 2.27 (s, 6 H, H-7), 1.26 (s, 36 H, H-14/20), 1.25 (s, 36 H, H-20/14).

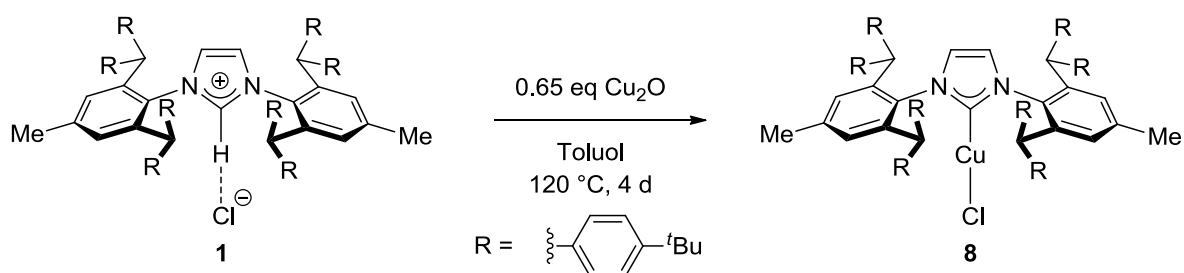
**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (75.483 MHz, 300.0 K,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  = 179.6 (C-1), 150.0 (C-12/18), 149.9 (C-18/12), 142.0 (C-4), 140.6 (C-9/15), 140.5 (C-6), 140.4 (C-15/9), 134.7 (C-3), 130.4 (C-5), 129.8 (C-10/16), 129.4 (C-16/10), 126.0 (C-11/17), 125.7 (C-17/11), 123.7 (C-2), 51.0 (C-8), 34.9 (C-13/19), 34.8 (C-19/13), 31.7 (C-14/20), 31.7 (C-20/14), 22.1 (C-7).

**Elementaranalyse** (Nr. 29910):

	C	H	N
berechnet für $\text{C}_{101}\text{H}_{120}\text{BrCuN}_2$ :	80.58	8.03	1.86
gefunden:	81.06	8.79	1.81

**Literatur:** Die Synthese erfolgte analog einer im Arbeitskreis von Michael Bessel entwickelten Vorschrift.<sup>[173]</sup>

### 7.3.4 Darstellung von {1,3-Bis{2,6-bis[bis(4-*tert*-butylphenyl)methyl]-4-methylphenyl}-1*H*-imidazol-2-yliden}kupfer(I)chlorid (**8**)



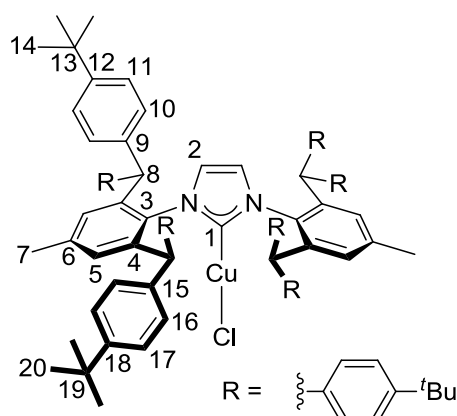
1.0 g 1,3-Bis{2,6-bis[bis(4-*tert*-butylphenyl)methyl]-4-methylphenyl}-1*H*-imidazol-3-iumchlorid (0.72 mmol, 1 eq) werden in 20 mL Toluol gelöst und man gibt 70 mg  $\text{Cu}_2\text{O}$  (0.47 mmol, 0.65 eq) zu. Es wird für vier Tage unter Rückflussbedingungen erhitzt. Die rötliche Suspension wird abfiltriert und die Lösung am Rotationsverdampfer auf wenig Dichlormethan eingeeengt. Dann wird mit *n*-Pentan überschichtet. Der über Nacht gebildete farblose Feststoff wird abfiltriert, mit *n*-Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

**Habitus:** farbloses Pulver

**Ausbeute:** 0.85 g (0.58 mmol), 81% der Theorie.

**Summenformel:**  $\text{C}_{101}\text{H}_{120}\text{CuClN}_2$  ( $M = 1461.05 \text{ g/mol}$ )

**Schmelzpunkt:**  $> 330 \text{ }^\circ\text{C}$ .



**$^1\text{H-NMR}$**  (500.130 MHz, 298.1 K,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.24$  (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.4 \text{ Hz}$ , 8 H, H-11/17), 7.13 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.4 \text{ Hz}$ , 8 H, H-17/11), 7.09 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.4 \text{ Hz}$ , 8 H, H-10/16), 6.87 (s, 4

H, H-5), 6.79 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.4$  Hz, 8 H, H-16/10), 5.77 (s, 2 H, H-2), 5.28 (s, 4 H, H-8), 2.24 (s, 6 H, H-7), 1.25 (s, 72 H, H-14, H-20).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (125.758 MHz, 298.1 K,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 180.0$  (C-1), 149.1 (C-12/18), 149.0 (C-18/12), 141.2 (C-4), 140.0 (C-9/15), 139.9 (C-15/9), 139.6 (C-6), 134.1 (C-3), 130.0 (C-5), 129.2 (C-10/16), 129.0 (C-16/10), 125.3 (C-11/17), 125.0 (C-17/11), 123.2 (C-2), 50.3 (C-8), 34.3 (C-13, C-19), 31.4 (C-14/20), 31.3 (C-20/14), 21.8 (C-7).

**MS** (FAB<sup>+</sup>)  $m/z$  (%): 1424.0 (100)  $[\text{M}-\text{Cl}]^+$ ; 1461.0 (19)  $[\text{M}^+]$ .

**HR-MS** (FAB<sup>+</sup>)  $m/z$  (%): berechnet für  $\text{C}_{101}\text{H}_{120}\text{CuN}_2^+$ : 1423.8748, gefunden: 1423.8718 (100); berechnet für  $\text{C}_{101}\text{H}_{120}\text{CuClN}_2^+$ : 1458.8436, gefunden: 1458.8446 (14).

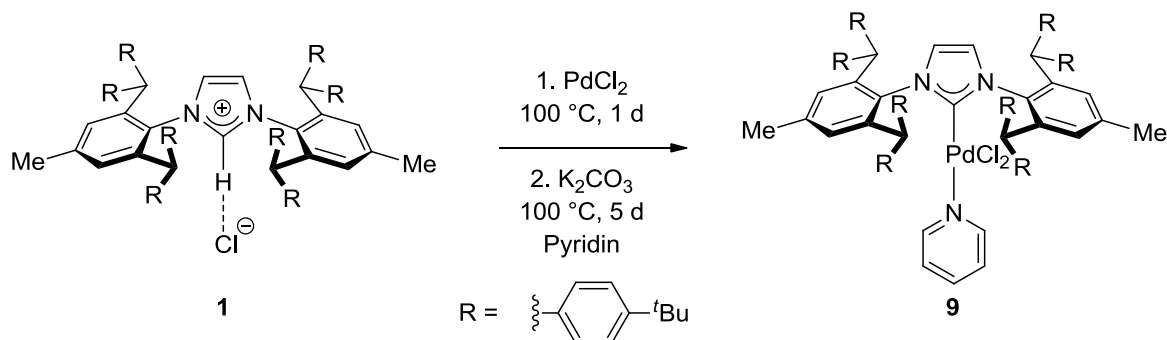
**IR** (KBr):  $\tilde{\nu} / [\text{cm}^{-1}] = 3443$  (br), 3027 (w), 2963 (s), 2904 (m), 2868 (m), 1511 (s), 1464 (m), 1408 (m), 1394 (m), 1363 (m), 1269 (m), 1110 (m), 1018 (m), 841 (m), 808 (w), 730 (w), 690 (w), 653 (w), 574 (m), 558 (w).

**Elementaranalyse** (Nr. 30778):

	C	H	N
berechnet für $\text{C}_{101}\text{H}_{120}\text{CuClN}_2$ :	83.03	8.28	1.92
gefunden:	82.78	8.30	1.78

**Literatur:** Die Synthese erfolgte analog einer Vorschrift von Cazin *et al.*<sup>[95c]</sup>

### 7.3.5 Darstellung von *trans*-{1,3-bis{2,6-bis[bis(4-*tert*-butylphenyl)methyl]-4-methylphenyl}-1*H*-imidazol-2-yliden}(κ<sup>1</sup>N-pyridin)palladium(II)-dichlorid (9)



Zu einer Lösung von 1.0 g 1,3-Bis{2,6-bis[bis(4-*tert*-butylphenyl)methyl]-4-methylphenyl}-1*H*-imidazol-3-iumchlorid (0.70 mmol, 1 eq) in 25 mL Pyridin wird 0.20 g Palladium(II)chlorid (1.2 mmol, 1.7 eq) gegeben. Die Reaktionsmischung wird für einen Tag auf 100 °C erhitzt und anschließend 0.50 g Kaliumcarbonat (3.6 mmol, 5 eq) zugegeben. Die Mischung wird für weitere fünf Tage auf 100 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird die braune Suspension über Celite abfiltriert, 50 mL Dichlormethan zugegeben und die Lösungsmittel werden im Vakuum entfernt. Zur Entfernung von Pyridinresten im Produkt wird der zurück bleibende orangebraune Feststoff erneut in Dichlormethan gelöst und die Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Dieser Vorgang wird mehrmals wiederholt. Der beigefarbene Feststoff wird aus Dichlormethan /*n*-Pentan umkristallisiert.

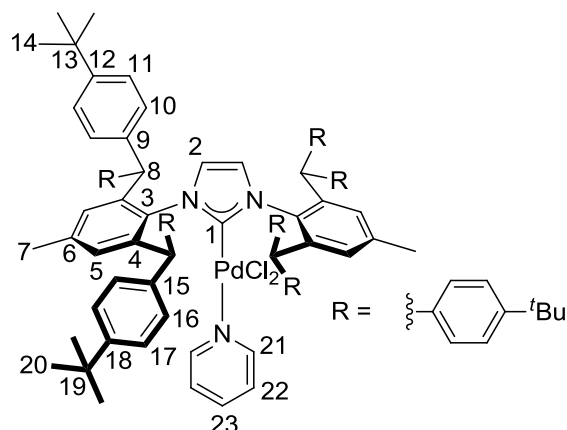
**Habitus:** beige-farbenes Pulver

**Ausbeute:** 0.80 g (0.50 mmol), 71% der Theorie.

**Summenformel:** C<sub>106</sub>H<sub>125</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>3</sub>Pd (M = 1618.47 g/mol)

**Zersetzungstemperatur:** 271 °C (Dunkelfärbung).





**$^1\text{H-NMR}$**  (300.190 MHz, 300.0 K,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 9.04 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 6.5$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.4$  Hz, 2 H, H-21), 7.76 (tt,  $^3J_{\text{HH}} = 7.8$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.4$  Hz, 1 H, H-23), 7.35 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.3$  Hz, 8 H, H-10/16), 7.30 (m, 2 H, H-22), 7.20 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.3$  Hz, 8 H, H-11/17), 6.96 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.3$  Hz, 8 H, H-17/11), 6.77 (s, 4 H, H-5), 6.62 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.3$  Hz, 8 H, H-16/10), 6.21 (s, 4 H, H-8), 4.57 (s, 2 H, H-2), 2.20 (s, 6 H, H-7), 1.28 (s, 36 H, H-14/20), 1.16 (s, 36 H, H-20/14).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (75.483 MHz, 300.0 K,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 152.1 (C-21), 150.3 (C-1), 148.5 (C-12/18), 148.2 (C-18/12), 142.4 (C-4), 141.5 (C-9/15), 141.2 (C-15/9), 137.7 (C-6), 137.6 (C-23), 135.4 (C-3), 130.3 (C-5), 130.0 (C-10/16), 129.2 (C-16/10), 124.5 (C-11/17), 124.5 (C-17/11), 123.9 (C-22), 123.7 (C-2), 50.1 (C-8), 34.3 (C-13/19), 34.2 (C-19/13), 31.4 (C-14/20), 31.3 (C-20/14), 21.8 (C-7).

**MS** (FAB<sup>+</sup>)  $m/z$  (%): 1503.6 (50)  $[\text{M}-\text{C}_5\text{H}_5\text{ClN}]^+$ .

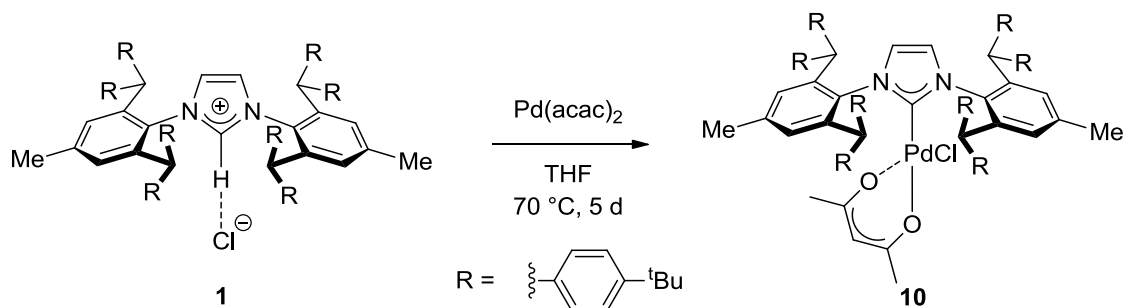
**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  /  $[\text{cm}^{-1}]$  = 3437 (br), 2964 (s), 2904 (m), 2867 (m), 1605 (m), 1511 (s), 1486 (m), 1461 (m), 1449 (w), 1410 (m), 1394 (w), 1363 (m), 1269 (m), 1109 (m), 1020 (m), 841 (s), 806 (w), 694 (m), 652 (w), 576 (m).

**Elementaranalyse** (Nr. 31202):

	C	H	N
berechnet für $\text{C}_{106}\text{H}_{125}\text{Cl}_2\text{N}_3\text{Pd}$ :	78.66	7.78	2.60
gefunden:	78.68	7.82	2.64

**Literatur:** Die Synthese erfolgte nach einer modifizierten Vorschrift von Ghosh *et al.*,<sup>[73b]</sup> wobei sowohl die Zugabe der Edukte als auch die Aufarbeitung verändert wurde.

### 7.3.6 Darstellung von {1,3-Bis{2,6-bis[bis(4-*tert*-butylphenyl)methyl]-4-methylphenyl}-1*H*-imidazol-2-yliden}palladium(II)chlorid(pentan-2,4-dionato-*O,O'*) (10)



81.3 mg 1,3-Bis{2,6-bis[bis(4-*tert*-butylphenyl)methyl]-4-methylphenyl}-1*H*-imidazol-3-iumchlorid (58.2  $\mu\text{mol}$ , 1 eq) werden in 1.2 mL Tetrahydrofuran gelöst und man gibt 17.6 mg  $\text{Pd}(\text{acac})_2$  (57.6  $\mu\text{mol}$ , 1 eq) zu. Es wird für fünf Tage auf 70 °C erhitzt. Man entfernt Tetrahydrofuran im Vakuum und löst den beigen Rückstand in 1 mL Diethylether. Die Suspension wird über Celite filtriert und man spült mit 1.5 mL Diethylether nach. Man entfernt Diethylether am Rotationsverdampfer und trocknet den gelben Feststoff im Vakuum. Zur weiteren Reinigung wäscht man den gelben Feststoff mit 1 mL *n*-Pentan und trocknet im Vakuum.

**Habitus:** hellgelbes Pulver

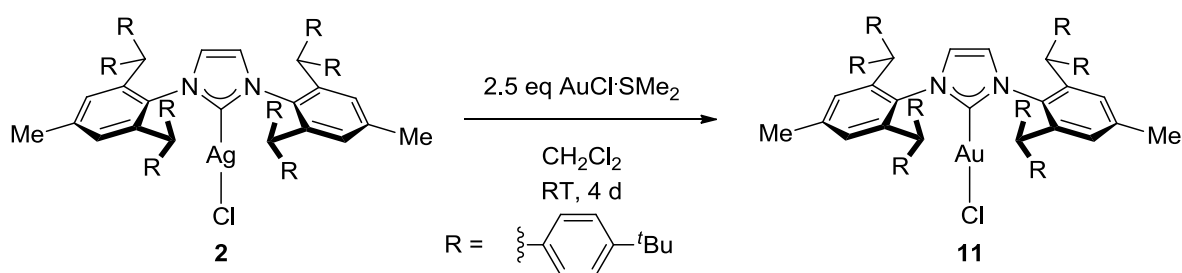
**Ausbeute:** 38.0 mg (23.7  $\mu\text{mol}$ ), 40% der Theorie.

**Summenformel:**  $\text{C}_{106}\text{H}_{127}\text{ClN}_2\text{O}_2\text{Pd}$  ( $M = 1603.03 \text{ g/mol}$ )

**Zersetzungstemperatur:** 260 °C (Braunfärbung).



### 7.3.7 Darstellung von {1,3-Bis{2,6-bis[bis(4-*tert*-butylphenyl)methyl]-4-methylphenyl}-1*H*-imidazol-2-yliden}gold(I)chlorid (11)



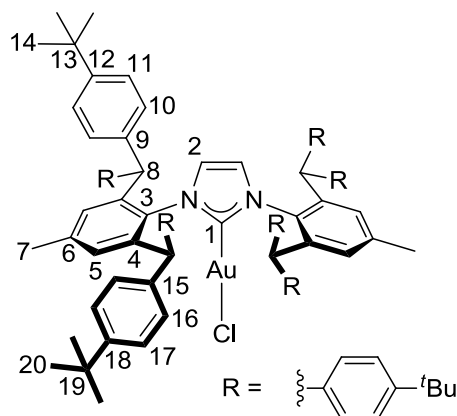
2.05 g {1,3-Bis{2,6-bis[bis(4-*tert*-butylphenyl)methyl]-4-methylphenyl}-1*H*-imidazol-2-yliden}silber(I)chlorid (1.36 mmol, 1 eq) werden unter Lichtausschluss in 100 mL Dichlormethan gelöst und 1.00 g Goldchlorid-Dimethylsulfid (3.41 mmol, 2.5 eq) zugegeben. Dann wird für vier Tage unter Lichtausschluss bei Raumtemperatur gerührt. Man filtriert die Lösung und überschichtet mit *n*-Pentan. Der sofort ausfallende weiße Niederschlag wird entfernt. Der nach zwei Tagen aus dem Filtrat ausgefallene weißgelbe Niederschlag wird abfiltriert und mit *n*-Pentan gewaschen, an Luft getrocknet und säulenchromatographisch gereinigt ( $\text{SiO}_2$ , Durchmesser 2.6 cm, *n*-Pentan: Dichlormethan : 2:1,  $R_f$ -Wert = 0.33).

**Habitus:** farbloses Pulver

**Ausbeute:** 1.2 g (0.73 mmol), 54% der Theorie.

**Summenformel:**  $\text{C}_{101}\text{H}_{120}\text{AuClN}_2$  ( $M = 1594.47 \text{ g/mol}$ )

**Schmelzpunkt:** > 330 °C.



**$^1\text{H-NMR}$**  (500.130 MHz, 297.9 K,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.24 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.3$  Hz, 8 H, H-11/17), 7.17 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.3$  Hz, 8 H, H-10/16), 7.14 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.3$  Hz, 8 H, H-17/11), 6.88 (s, 4 H, H-5), 6.80 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.3$  Hz, 8 H, H-16/10), 5.81 (s, 2 H, H-2), 5.33 (s, 4 H, H-8), 2.25 (s, 6 H, H-7), 1.26 (s, 36 H, H-14/20), 1.26 (s, 36 H, H-20/14).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (125.758 MHz, 297.9 K,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 174.8 (C-1), 149.1 (C-12/18), 149.0 (C-18/12), 141.2 (C-4), 140.0 (C-6/9/15), 139.8 (C-9/15/6), 139.7 (C-15/6/9), 133.7 (C-3), 130.1 (C-5), 129.3 (C-10/16), 129.0 (C-16/10), 125.2 (C-11/17), 125.0 (C-17/11), 123.1 (C-2), 50.2 (C-8), 34.3 (C-13/19), 34.3 (C-19/13), 31.4 (C-14/20), 31.3 (C-20/14), 21.9 (C-7).

**MS** (FAB<sup>+</sup>)  $m/z$  (%): 1557.5 (30)  $[\text{M}-\text{Cl}]^+$ ; 1593.4 (4)  $[\text{M}]^+$ .

**HR-MS** (FAB<sup>+</sup>)  $m/z$  (%): berechnet für  $\text{C}_{101}\text{H}_{120}\text{AuN}_2^+$ : 1557.9117, gefunden: 1557.9106 (100); berechnet für  $\text{C}_{101}\text{H}_{120}\text{AuClN}_2^+$ : 1592.8806, gefunden: 1592.8903 (4).

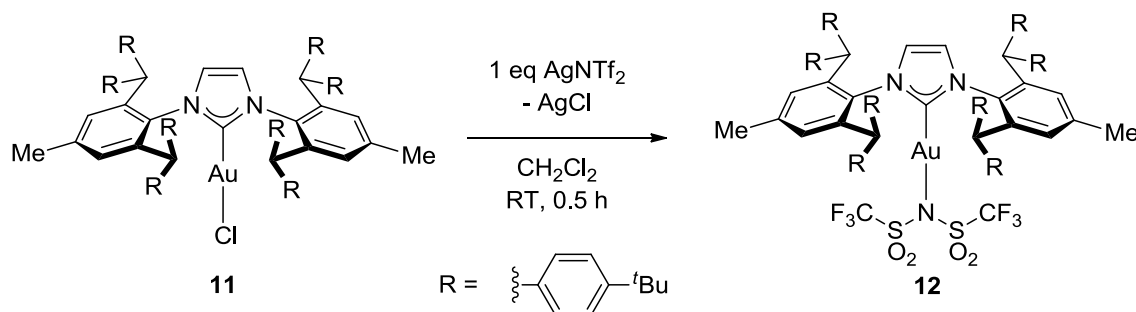
**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}/[\text{cm}^{-1}] = 3444$  (br), 3027 (w), 2963 (s), 2904 (m), 2868 (m), 1629 (m), 1511 (s), 1465 (m), 1414 (m), 1394 (m), 1364 (m), 1269 (m), 1110 (m), 1018 (m), 841 (m), 692 (w), 653 (w), 629 (w), 574 (w), 559 (w).

**Elementaranalyse** (Nr. 28681):

	C	H	N	Cl
berechnet für $\text{C}_{101}\text{H}_{120}\text{AuClN}_2$ :	76.08	7.59	1.76	2.22
gefunden:	76.05	7.56	2.01	2.29

**Literatur:** Die Synthese erfolgte nach einer modifizierten Vorschrift von Gilmour *et al.*,<sup>[174]</sup> wobei der Silberkomplex nicht *in situ* hergestellt wird, sondern als Edukt eingesetzt wird. Des Weiteren werden 2.5 Äquivalente Goldchlorid-Dimethylsulfid verwendet und die Reaktionsdauer beträgt vier Tage an Stelle von vier Stunden. Die Aufarbeitung wurde ebenfalls modifiziert.

### 7.3.8 Darstellung von {1,3-Bis{2,6-bis[bis(4-*tert*-butylphenyl)methyl]-4-methylphenyl}-1*H*-imidazol-2-yliden}gold(I)bis(trifluormethansulfonyl)amid (**12**)



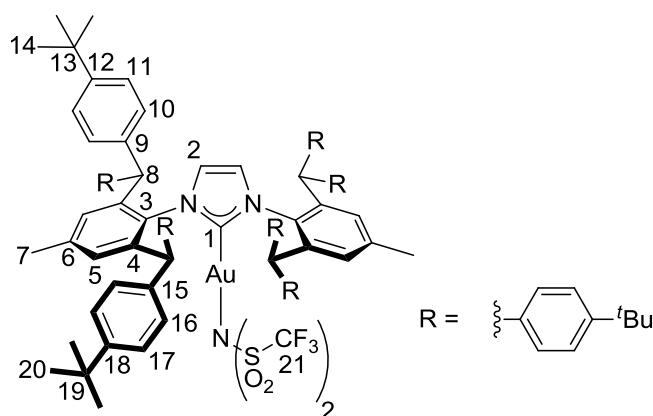
106 mg {1,3-Bis{2,6-bis[bis(4-*tert*-butylphenyl)methyl]-4-methylphenyl}-1*H*-imidazol-2-yliden}gold(I)chlorid (66.3  $\mu\text{mol}$ , 1 eq) und 27.0 mg Silberbis(trifluormethansulfonyl)amid (69.6  $\mu\text{mol}$ , 1.05 eq) werden in 10 mL Dichlormethan gelöst und für 0.5 h bei Raumtemperatur gerührt. Das entstandene Silberchlorid wird durch Filtration über Celite entfernt und das gewünschte Produkt mit *n*-Pentan aus dem Filtrat ausgefällt und im Vakuum getrocknet.

**Habitus:** farbloses Pulver

**Ausbeute:** 113 mg (61.0  $\mu\text{mol}$ ), 92% der Theorie.

**Summenformel:**  $\text{C}_{103}\text{H}_{120}\text{AuF}_6\text{N}_3\text{O}_4\text{S}_2$  ( $M = 1839.16 \text{ g/mol}$ )

**Schmelzpunkt:** > 330  $^\circ\text{C}$



**$^1\text{H-NMR}$**  (300.190 MHz, 300.0 K,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.26$  (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.3 \text{ Hz}$ , 8 H, H-11/17), 7.11 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.3 \text{ Hz}$ , 16 H, H-10/16, H-11/17), 6.87 (s, 4 H, H-5), 6.73 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.3$



Hz, 8 H, H-10/16), 5.38 (s, 2 H, H-2), 5.21 (s, 4 H, H-8), 2.26 (s, 6 H, H-7), 1.28 (s, 36 H, H-14/20), 1.22 (s, 36 H, H-20/14).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75.483 MHz, 300.0 K,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 167.4 (C-1), 149.2 (C-12,18), 141.4 (C-3/4), 140.2 (C-9/15), 139.9 (C-6), 139.3 (C-15/9), 133.2 (C-4/3), 129.8 (C-5), 129.4 (C-10/16), 128.9 (C-16/10), 125.3 (C-11/17), 124.9 (C-17/11), 123.3 (C-2), 50.7 (C-8), 34.4 (C-13/19), 34.3 (C-19/13), 31.3 (C-14/20), 31.3 (C-20/14), 21.8 (C-7). C-21 nicht sichtbar.

$^{19}\text{F}$ -NMR (282.762 MHz, 300.0 K,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = -75.8 ( $\text{CF}_3$ )

**MS** (FAB<sup>+</sup>)  $m/z$  (%): 1557.2 (40)  $[\text{M}-\text{C}_2\text{F}_6\text{NO}_4\text{S}_2]^+$ ; 1838.1(4)  $[\text{M}]^+$ .

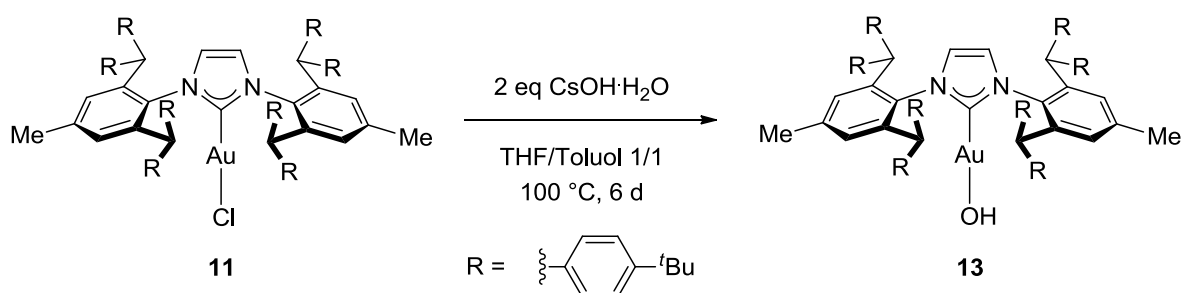
**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  /  $[\text{cm}^{-1}]$  = 3418 (br), 2963 (w), 2868 (w), 1608 (w), 1511 (m), 1464 (m), 1404 (m), 1363 (m), 1344 (w), 1255 (m), 1237 (m), 1197 (s), 1136 (m), 1061 (w), 1019 (w), 841 (m), 653 (w), 612 (m), 574 (m).

**Elementaranalyse** (Nr. 31103):

	C	H	N
berechnet für $\text{C}_{103}\text{H}_{120}\text{AuF}_6\text{N}_3\text{O}_4\text{S}_2$ :	67.26	6.58	2.28
gefunden:	67.43	6.62	2.31

**Literatur:** Die Synthese erfolgte nach einer Vorschrift von Cazin und Nolan *et al.*<sup>[14c]</sup>

### 7.3.9 Darstellung von {1,3-Bis{2,6-bis[bis(4-*tert*-butylphenyl)methyl]-4-methylphenyl}-1*H*-imidazol-2-yliden}gold(I)hydroxid (13)



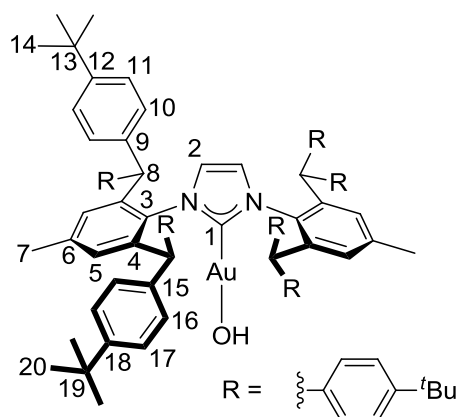
149 mg {1,3-Bis{2,6-bis[bis(4-*tert*-butylphenyl)methyl]-4-methylphenyl}-1*H*-imidazol-2-yliden}gold(I)chlorid (93.0  $\mu\text{mol}$ , 1 eq) werden in 2 mL Tetrahydrofuran und 2 mL Toluol gelöst und 31.0 mg Cäsiumhydroxid-Monohydrat (187  $\mu\text{mol}$ , 2 eq) zugegeben. Es wird sechs Tage auf 100  $^\circ\text{C}$  erhitzt. Es wird über Celite abfiltriert und mit Tetrahydrofuran und Toluol gewaschen. Die Lösungsmittel werden im Vakuum entfernt und der erhaltene farblose Niederschlag wird zur weiteren Reinigung mit *n*-Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

**Habitus:** farbloses Pulver

**Ausbeute (nicht elementaranalysenrein):** 60.0 mg (38.0  $\mu\text{mol}$ ), 41% der Theorie.

**Summenformel:**  $\text{C}_{101}\text{H}_{121}\text{AuN}_2\text{O}$  ( $M = 1576.021 \text{ g/mol}$ )

**Zersetzungstemperatur:** 310  $^\circ\text{C}$  (Braunfärbung).



**$^1\text{H-NMR}$**  (300.190 MHz, 300.0 K,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 7.28$  (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.5 \text{ Hz}$ , 8 H, H-11/17), 7.22 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.5 \text{ Hz}$ , 8 H, H-10/16), 7.15 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.5 \text{ Hz}$ , 8 H, H-17/11), 6.99 (s,

4 H, H-5), 6.79 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.5$  Hz, 8 H, H-16/10), 5.72 (s, 2 H, H-2), 5.36 (s, 4 H, H-8), 2.34 (s, 1 H, OH), 2.29 (s, 6 H, H-7), 1.26 (s, 36 H, H-14/20), 1.23 (s, 36 H, H-20/14).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75.483 MHz, 300.0 K,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 172.6$  (C-1), 149.9 (C-12/18), 149.9 (C-18/12), 141.9 (C-4), 140.8 (C-6, C-9/15), 140.4 (C-6, C-9/15), 134.6 (C-3), 130.3 (C-5), 129.9 (C-10/16), 129.4 (C-16/10), 125.8 (C-11/17), 125.7 (C-17/11), 123.4 (C-2), 50.9 (C-8), 34.9 (C-13/19), 34.8 (C-19/13), 31.7 (C-14/20), 31.7 (C-20/14), 22.1 (C-7).

**MS** (FAB<sup>+</sup>)  $m/z$  (%): 1558.5 (100)  $[\text{M-OH}]^+$ .

**HR-MS** (FAB<sup>+</sup>)  $m/z$  (%): berechnet für  $\text{C}_{101}\text{H}_{120}\text{AuN}_2^+$ : 1557.9117, gefunden: 1557.9067 (100).

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu} / [\text{cm}^{-1}] = 3426$  (br), 3027 (w), 2962 (s), 2905 (m), 2868 (m), 1605 (w), 1511 (s), 1465 (m), 1414 (m), 1394 (m), 1364 (m), 1269 (m), 1202 (w), 1110 (m), 1018 (m), 942 (w), 841 (s), 808 (w), 731 (w), 694 (m), 653 (m), 629 (m), 574 (m), 558 (m).

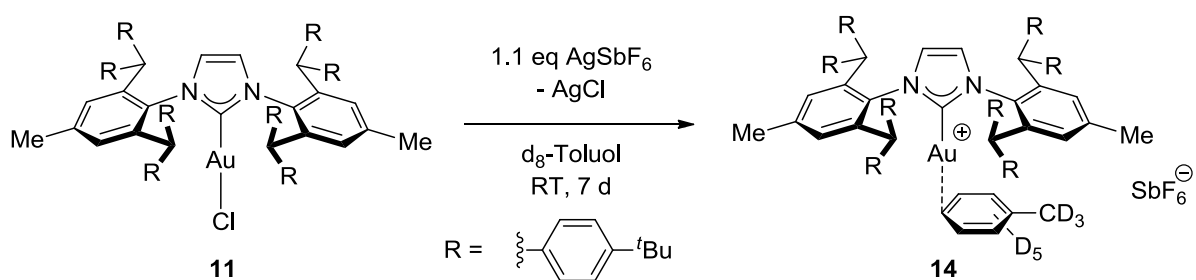
**Elementaranalyse** (Nr. 32728):

	C	H	N
berechnet für $\text{C}_{101}\text{H}_{121}\text{AuN}_2\text{O}$ :	76.97	7.74	1.78
gefunden:	76.55	7.66	1.69

**Literatur:** Die Synthese erfolgte nach einer modifizierten Vorschrift von Nolan et al.<sup>[104]</sup>

## 7.4 Darstellung kationischer Goldkomplexe

### 7.4.1 Darstellung von {1,3-Bis{2,6-bis[bis(4-*tert*-butylphenyl)methyl]-4-methylphenyl}-1*H*-imidazol-2-yliden}(η<sup>1</sup>-toluol)gold(I)hexafluoroantimonat (14)



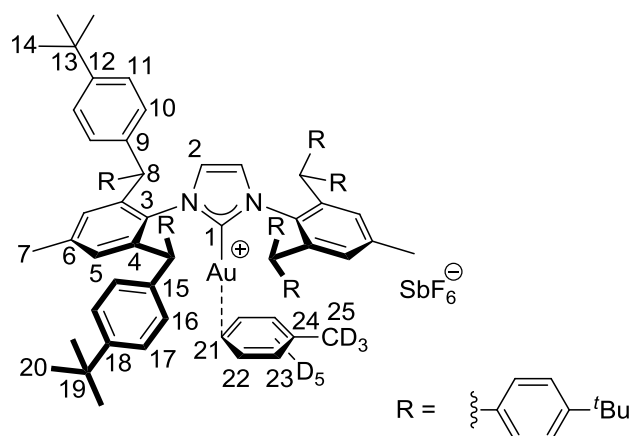
8.8 mg Silberhexafluoroantimonat (26  $\mu\text{mol}$ , 1.1 eq) werden in der Glovebox in ein NMR-Röhrchen eingewogen und eine Lösung aus 37 mg {1,3-Bis{2,6-bis[bis(4-*tert*-butylphenyl)methyl]-4-methylphenyl}-1*H*-imidazol-2-yliden}gold(I)chlorid (23  $\mu\text{mol}$ , 1 eq) in 0.75 mL  $\text{d}_8$ -Toluol zugegeben. Die Lösung wird für sieben Tage bei Raumtemperatur stehen gelassen, wobei sich farblose Kristalle bilden. Diese werden von der Lösung getrennt und im Vakuum getrocknet.

**Habitus:** farbloses Pulver

**Ausbeute (nicht elementaranalysenrein):** 25 mg (13  $\mu\text{mol}$ ), 58% der Theorie.

**Summenformel:**  $\text{C}_{108}\text{H}_{120}\text{D}_8\text{AuF}_6\text{N}_2\text{Sb}$  ( $M = 1894.95 \text{ g/mol}$ )

**Zersetzungstemperatur:** 275  $^\circ\text{C}$  (Braunfärbung).



**$^1\text{H-NMR}$**  (300.190 MHz, 300.0 K,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  = 7.47 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.3$  Hz, 8 H, H-11/17), 7.26 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.3$  Hz, 8 H, H-17/11), 7.09 (s, 4 H, H-5), 7.04 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.3$  Hz, 8 H, H-10/16), 6.81 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.3$  Hz, 8 H, H-16/10), 5.76 (s, 2 H, H-2), 4.99 (s, 4 H, H-8), 2.40 (s, 6 H, H-7), 1.46 (s, 36 H, H-14/20), 1.31 (s, 36 H, H-20/14).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (75.483 MHz, 300.0 K,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  = 170.3 (C-1), 150.9 (C-12,18), 141.4 (C-3/4/6/24), 141.4 (C-4/6/24/3), 140.5 (C-9/15), 139.9 (C-15/9), 138.3 (C-6/24/3/4), 133.2 (C-24/3/4/6), 130.7 (C-5), 130.0 (C-10/16), 129.2 (C-21/22/23), 129.2 (C-16/10), 128.3 (C-22/23/21), 126.2 (C-11/17), 126.1 (C-17/11), 125.4 (C-23/21/22), 124.6 (C-2), 51.4 (C-8), 35.1 (C-13/19), 35.0 (C-19/13), 31.9 (C-14/20), 31.7 (C-20/14), 22.3 (C-7), 20.8 (C-25).

**MS** (FAB<sup>+</sup>)  $m/z$  (%): 1558.5 (70)  $[\text{M-C}_7\text{D}_8\text{SbF}_6]^+$ .

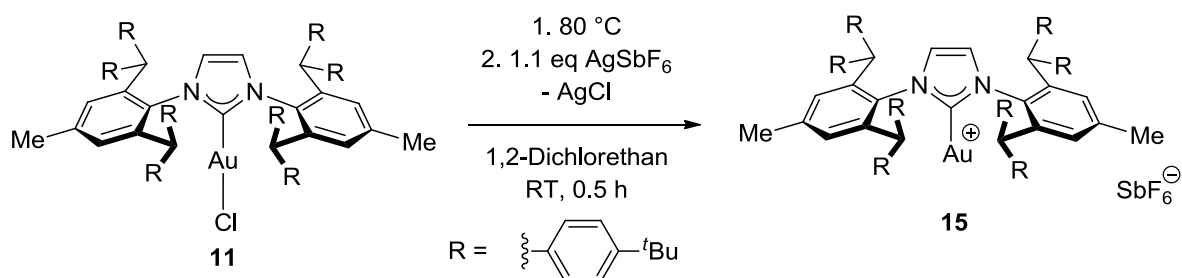
**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  /  $[\text{cm}^{-1}]$  = 3425 (br), 2963 (s), 2868 (m), 1604 (w), 1511 (m), 1464 (m), 1413 (w), 1364 (m), 1269 (m), 1178 (m), 1110 (w), 1018 (m), 922 (w), 841 (m), 808 (w), 737 (w), 662 (s), 575 (w), 556 (w).

**Elementaranalyse** (Nr. 31497):

	C	H	N
berechnet für $\text{C}_{108}\text{H}_{120}\text{D}_8\text{AuF}_6\text{N}_2\text{Sb}$ :	68.45	7.23	1.48
gefunden:	67.62	6.92	1.49

**Literatur:** Die Synthese erfolgte nach einer modifizierten Vorschrift von Nolan *et al.*,<sup>[23e]</sup> wobei statt Acetonitril Toluol als Lösungsmittel verwendet wurde.

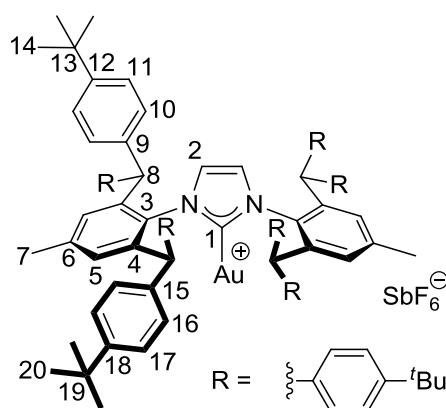
### 7.4.2 Detektion von {1,3-Bis{2,6-bis[bis(4-*tert*-butylphenyl)methyl]-4-methylphenyl}-1*H*-imidazol-2-yliden}gold(I)hexafluoroantimonat (15)



103 mg {1,3-Bis{2,6-bis[bis(4-*tert*-butylphenyl)methyl]-4-methylphenyl}-1*H*-imidazol-2-yliden}gold(I)chlorid (64.6  $\mu\text{mol}$ , 1 eq) werden in 5 mL 1,2-Dichlorethan gerührt und auf 80  $^\circ\text{C}$  erhitzt, bis alles gelöst ist. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Lösung im Argon Gegenstrom zu 24.4 mg Silberhexafluoroantimonat (71.0  $\mu\text{mol}$ , 1.1 eq) gegeben, wobei sich ein farbloser Niederschlag bildet. Nachdem Rühren für eine halbe Stunde bei Raumtemperatur, wird über Celite abfiltriert und 1,2-Dichlorethan im Vakuum entfernt. Ein aufgenommenes NMR-Spektrum belegte die quantitative Umsetzung. Allerdings wies die von dem farblosen Feststoff erhaltene Elementaranalyse (Nr. 31106) eine Abweichung im Kohlenstoffwert von 3.78%-Punkten auf, was mit Silberchloridresten in der Verbindung vereinbar wäre.

**Habitus:** farbloses Pulver

**Summenformel:**  $\text{C}_{101}\text{H}_{120}\text{AuF}_6\text{N}_2\text{Sb}$  ( $M = 1794.76\text{ g/mol}$ )



$^1\text{H-NMR}$  (300.190 MHz, 300.0 K,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 7.30$  (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.2\text{ Hz}$ , 16 H, H-11, H-17), 7.08 (s, 4 H, H-5), 7.02 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.2\text{ Hz}$ , 8 H, H-10/16), 6.91 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.2\text{ Hz}$ , 8

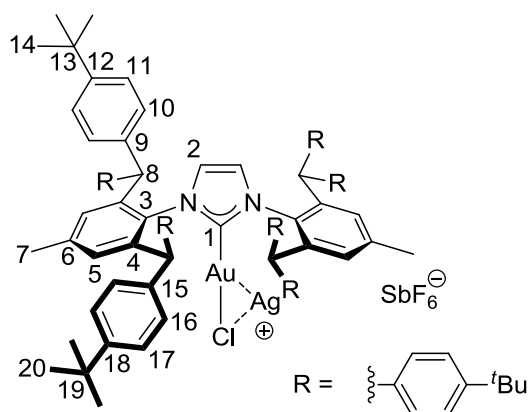
H, H-16/10), 6.45 (s, 2 H, H-2), 5.22 (s, 4 H, H-8), 2.36 (s, 6 H, H-7), 1.33 (s, 36 H, H-14/20), 1.31 (s, 36 H, H-20/14).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (75.483 MHz, 300.0 K,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  = 169.9 (C-1), 151.9 (C-12/18), 151.1 (C-18/12), 141.7 (C-6), 141.2 (C-9/15), 141.1 (C-15/9), 139.3 (C-3/4), 133.4 (C-4/3), 131.1 (C-5), 129.4 (C-10/16), 128.8 (C-16/10), 126.3 (C-11/17), 125.6 (C-2), 124.8 (C-17/11), 51.0 (C-8), 35.2 (C-13/19), 35.0 (C-19/13), 31.9 (C-14/20), 31.6 (C-20/14), 22.1 (C-7).

**Literatur:** Die Synthese erfolgte nach einer modifizierten Vorschrift von Nolan *et al.*,<sup>[23e]</sup> wobei statt Acetonitril Dichlorethan als Lösungsmittel verwendet wurde. Aufgrund der schlechten Löslichkeit des Goldkomplexes in 1,2-Dichlorethan war ein Erhitzen der Mischung erforderlich.

### 7.4.3 Detektion von {1,3-Bis{2,6-bis[bis(4-*tert*-butylphenyl)methyl]-4-methylphenyl}-1*H*-imidazol-2-yliden}(silberchlorid)gold(I)hexafluoroantimonat (**18**)

Beim Versuch  $\text{IPr}^{**}\text{AuSbF}_6$  (**15**) aus  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  auszukristallisieren entstand nachfolgende Verbindung **18**, die mittels Röntgenstrukturanalyse untersucht werden konnte. Durch Trocknung der Kristalle konnten NMR-Spektren aufgenommen werden.

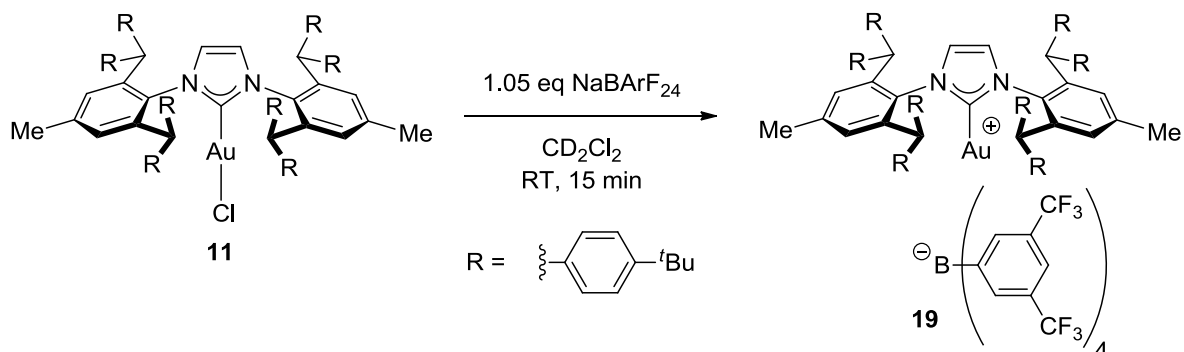


**$^1\text{H-NMR}$**  (300.190 MHz, 300.0 K,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  = 7.27 (m, 16 H, H-11,17), 7.06 (s, 4 H, H-5), 7.04 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.3$  Hz, 8 H, H-10/16), 6.87 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.3$  Hz, 8 H, H-16/10), 6.32 (s, 2 H, H-2), 5.21 (s, 4 H, H-8), 2.33 (s, 6 H, H-7), 1.30 (s, 36 H, H-14/20), 1.29 (s, 36 H, H-20/14).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (75.483 MHz, 300.0 K,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  = 170.5 (C-1), 151.6 (C-12/18), 150.9 (C-18/12), 141.5 (C-6), 141.3 (C-4), 141.1 (C-9/15), 139.4 (C-15/9), 133.5 (C-3), 131.0 (C-5), 129.3 (C-10/16), 128.9 (C-16/10), 126.2 (C-11/17), 125.3 (C-2) 125.0 (C-17/11), 51.0 (C-8), 35.2 (C-13/19), 34.9 (C-19/13), 31.9 (C-14/20), 31.6 (C-20/14), 22.2 (C-7).



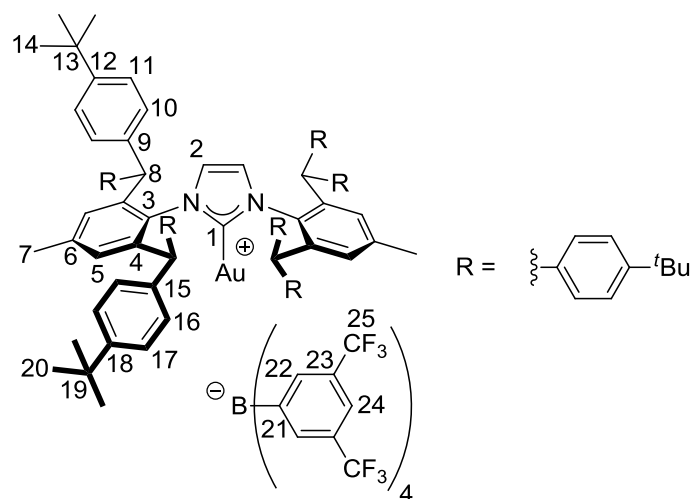
#### 7.4.4 Herstellung von {1,3-Bis{2,6-bis[bis(4-*tert*-butylphenyl)methyl]-4-methylphenyl}-1*H*-imidazol-2-yliden}gold(I)tetrakis[(3,5-Bistrifluormethyl)phenyl]borat (19)



100 mg {1,3-Bis{2,6-bis[bis(4-*tert*-butylphenyl)methyl]-4-methylphenyl}-1*H*-imidazol-2-yliden}gold(I)chlorid (62.7  $\mu\text{mol}$ , 1 eq) und 58.4 mg Tetrakis[(3,5-trifluormethyl)phenyl]borat ( $\text{NaBARF}_{24}$ , 65.9  $\mu\text{mol}$ , 1.05 eq) wurden unter Argon-Atmosphäre in 3 mL Dichlormethan gelöst. Es wird über Celite filtriert und Dichlormethan im Vakuum entfernt. Laut NMR-Daten verläuft die Umsetzung quantitativ, allerdings gelang aufgrund der langsamen Zersetzung keine Reindarstellung der Verbindung (siehe 7.4.5).

**Habitus:** farbloses Pulver

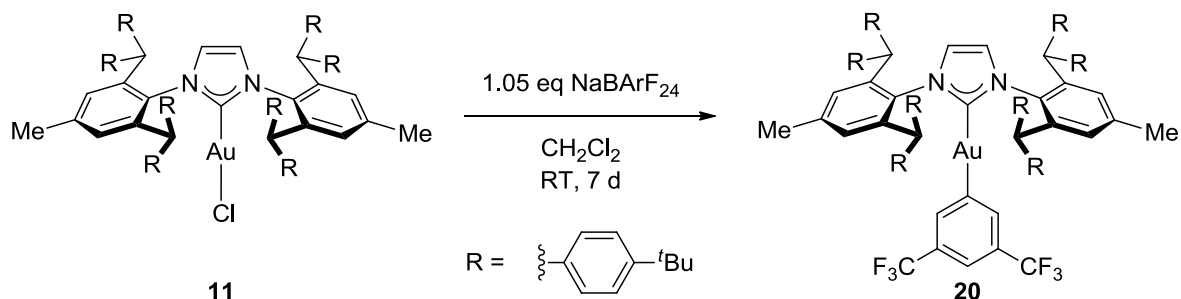
**Summenformel:**  $\text{C}_{133}\text{H}_{132}\text{AuBF}_{24}\text{N}_2$  ( $M = 2422.22 \text{ g/mol}$ )



**<sup>1</sup>H-NMR** (300.190 MHz, 300.0 K, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 7.73 (m, 8 H, H-22), 7.57 (m, 4 H, H-24), 7.29 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 8.4 Hz, 8 H, H-10/11/16/17), 7.19 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 7.2 Hz, 16 H, H-10/16, H-11/17), 7.05 (s, 4 H, H-5), 6.79 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 8.4 Hz, 8 H, H-10/11/16/17), 5.82 (s, 2 H, H-2), 5.31 (s, 4 H, H-8), 2.30 (s, 6 H, H-7), 1.28 (s, 36 H, H-14/20), 1.24 (s, 36 H, H-20/14)

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (75.483 MHz, 300.0 K, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 173.0 (C-1), 162.4 (q, <sup>1</sup>*J*<sub>BC</sub> = 50.6 Hz, C-21), 150.5 (C-12,18), 142.0 (C-3), 141.2 (C-6), 140.6 (C-9/15), 139.9 (C-15/9), 135.4 (C-22), 134.1 (C-4), 130.4 (C-5), 129.9 (C-10/16), 129.7 (q, <sup>3</sup>*J*<sub>BC</sub> = 2.8 Hz, C-23) 129.2 (C-16/10), 126.0 (C-11/17), 125.9 (C-17/11), 125.2 (q, <sup>1</sup>*J*<sub>CF</sub> = 272.3 Hz, C-25), 124.2 (C-2), 118.1 (bt, C-24), 51.1 (C-8), 35.0 (C-13/19), 34.9 (C-19/13), 31.7 (C-14/20), 31.6 (C-20/14), 22.2 (C-7)

### 7.4.5 Darstellung von {1,3-Bis{2,6-bis[bis(4-*tert*-butylphenyl)methyl]-4-methylphenyl}-1*H*-imidazol-2-yliden}gold(I)(3,5-bistrifluormethyl)phenylat (20)



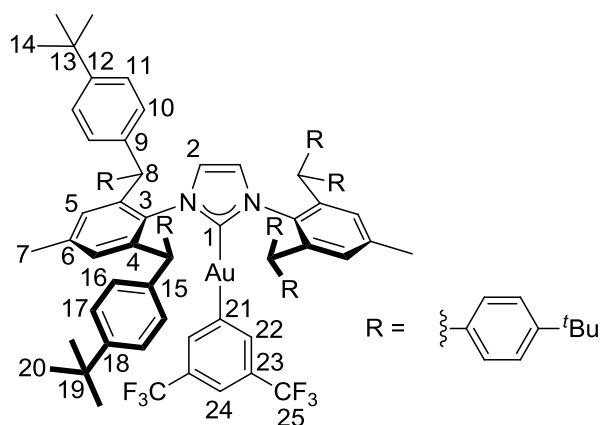
Zu einer Lösung aus 100 mg {1,3-Bis{2,6-bis[bis(4-*tert*-butylphenyl)methyl]-4-methylphenyl}-1*H*-imidazol-2-yliden}gold(I)chlorid (63.0  $\mu\text{mol}$ , 1 eq) in 4 mL Dichlormethan gibt man im Argongegenstrom 58.0 mg Tetrakis[(3,5-trifluormethyl)phenyl]borat (66.0  $\mu\text{mol}$ , 1.05 eq) zu und rührt für 15 min bei Raumtemperatur. Der entstandene weiße Niederschlag wird durch Filtration über Celite entfernt und Dichlormethan im Vakuum entfernt. Man gibt zum zurückbleibenden farblosen Feststoff 1 mL Dichlormethan. Die nach sieben Tagen entstandenen farblosen Kristalle werden abfiltriert, mit *n*-Pentan/Dichlormethan (2/1) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

**Habitus:** farbloses Pulver

**Ausbeute:** 39.0 mg (22.0  $\mu\text{mol}$ ), 35% der Theorie.

**Summenformel:**  $\text{C}_{109}\text{H}_{123}\text{AuF}_6\text{N}_2$  ( $M = 1772.11 \text{ g/mol}$ )

**Zersetzungstemperatur:** 329 °C (Braunfärbung).



**$^1\text{H-NMR}$**  (300.510 MHz, 300.0 K,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  = 8.14 (s, 2 H, H-22), 7.56 (s, 1 H, H-24), 7.34 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.3$  Hz, 8 H, H-10/16), 7.25 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.3$  Hz, 8 H, H-11/17), 7.18 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.3$  Hz, 8 H, H-17/11), 6.98 (s, 4 H, H-5), 6.83 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.3$  Hz, 8 H, H-16/10), 6.00 (s, 2 H, H-2), 5.46 (s, 4 H, H-8), 2.24 (s, 6 H, H-7), 1.25 (s, 36 H, H-14/20), 1.23 (s, 36 H, H-20/14).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (75.483 MHz, 300.0 K,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  = 193.3 (C-1), 172.4 (C-21), 150.0 (C-12/18), 149.9 (C-18/12), 141.9 (C-4), 141.1 (C-9/15), 140.5 (C-22,C-6), 139.8 (C-15/9), 134.4 (C-3), 130.3 (C-5), 129.7 (C-10/16), 129.4 (C-16/10), 129.3 (q,  $^3J_{\text{CF}} = 2.3$  Hz, C-23), 125.7 (C-11/17), 125.6 (C-17/11), 125.6 (q,  $^1J_{\text{CF}} = 272.9$  Hz, C-25), 124.2 (C-2), 117.9 (C-24), 50.8 (C-8), 34.8 (C-13/19), 34.7 (C-19/13), 31.6 (C-14/20), 31.5 (C-20/14), 22.1 (C-7).

**$^{19}\text{F-NMR}$**  (282.762 MHz, 300.1 K,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  = -62.2 ( $\text{CF}_3$ )

**MS** (FAB<sup>+</sup>)  $m/z$  (%): 1558.0 (70)  $[\text{M-C}_8\text{H}_3\text{F}_6]^+$ ; 1770.0(2)  $[\text{M}]^+$ .

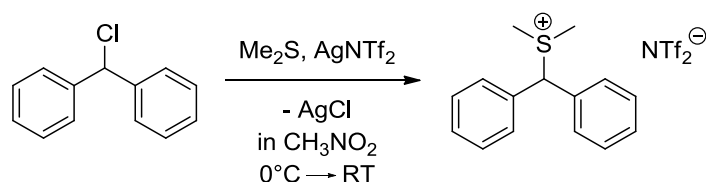
**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  /  $[\text{cm}^{-1}]$  = 3433 (br), 2964 (s), 2905 (m), 2869 (m), 1626 (m), 1511 (m), 1466 (m), 1414 (w), 1364 (w), 1347 (m), 1277 (s), 1174 (m), 1126 (s), 1089 (m), 1018 (m), 884 (w), 839 (m), 697 (w), 681 (w), 574 (w).

**Elementaranalyse** (Nr. 31202):

	C	H	N
berechnet für $\text{C}_{109}\text{H}_{123}\text{AuF}_6\text{N}_2$ :	73.88	7.00	1.58
gefunden:	73.72	7.17	1.59

## 7.5 Umsetzung kationischer Goldkomplexe mit Carbovorläufern

### 7.5.1 Darstellung von Benzhydryldimethylsulfonium-bis(trifluormethansulfonyl)amid



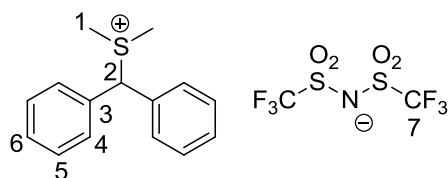
Unter Kühlung auf 0 °C gibt man 0.15 g Benzhydrylchlorid (0.74 mmol, 1 eq) und 0.15 ml Dimethylsulfid (0.13 g, 2.0 mmol, 2.7 eq) zu 2 mL Nitromethan und rührt für eine halbe Stunde bei 0 °C. Dann tropft man eine Lösung von 0.29 g Silberbis(trifluormethansulfonyl)amid (0.74 mmol, 1 eq) in 1 mL Nitromethan zu. Man fügt 3 mL Acetonitril zu und rührt für weitere 1.5 h bei Raumtemperatur. Das entstandene Silberchlorid wird durch Filtration über Celite entfernt und die Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Man gibt 15 mL Acetonitril zu und filtriert den entstandenen weißen Niederschlag ab. Das Filtrat wird am Rotationsverdampfer eingeeengt. Der zurückbleibende gelbe kristalline Feststoff wird mit Petrolether und Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet.

**Habitus:** hellgelber kristalliner Feststoff

**Ausbeute:** 0.21 g (0.42 mmol), 56% der Theorie.

**Summenformel:** C<sub>17</sub>H<sub>17</sub>F<sub>6</sub>NO<sub>4</sub>S<sub>3</sub> (M = 509.51 g/mol)

**Schmelzpunkt:** 142 °C



**<sup>1</sup>H-NMR** (300.130 MHz, 298.2 K, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.59 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.0 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.8 Hz, 4 H, H-4), 7.51-7.43 (m, 6 H, H-5, H-6), 5.81 (s, 1 H, H-2), 2.81 (s, 6 H, H-1).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (75.468 MHz, 298.2 K,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 132.1 (C-3), 130.5 (C-6), 130.2 (C-5), 128.3 (C-4), 119.9 (q,  $^1J_{\text{CF}} = 321.2$  Hz, C-7), 66.6 (C-2), 24.5 (C-1).

**$^{19}\text{F}$ -NMR** (282.762 MHz, 300.1 K,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = -78.7 ( $\text{CF}_3$ )

**MS** ( $\text{FAB}^+$ )  $m/z$  (%): 167.1 (100)  $[\text{M-NTf}_2\text{-C}_2\text{H}_6\text{S}]^+$ ; 229.1 (22)  $[\text{M-NTf}_2]^+$ .

**HR-MS** ( $\text{FAB}^+$ )  $m/z$  (%): berechnet für  $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{S}^+$ : 229.1046, gefunden: 229.1037 (22).

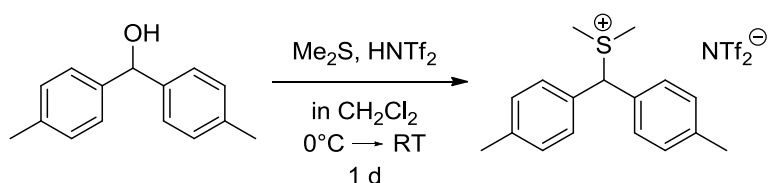
**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  /  $[\text{cm}^{-1}]$  = 3445 (br), 3027 (w), 2932 (w), 1627 (br), 1494 (w), 1455 (m), 1427 (w), 1359 (s), 1200 (s), 1141 (m), 1056 (s), 1000 (w), 790 (w), 755 (m), 740 (m), 712 (m), 699 (m), 621 (s), 570 (m), 514 (m), 472 (w).

**Elementaranalyse** (Nr. 32885):

	C	H	N	S
berechnet für $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{F}_6\text{NO}_4\text{S}_3$ :	40.07	3.36	2.75	18.88
gefunden:	40.35	3.36	2.58	18.95

**Literatur:** Die Synthese erfolgte nach einer modifizierten Vorschrift ( $\text{AgNTf}_2$  statt  $\text{AgOTf}$ ) von Kronja *et al.*<sup>[129]</sup>

### 7.5.2 Darstellung von (Di-*p*-tolylmethyl)dimethylsulfonium-bis(trifluoromethansulfonyl)amid



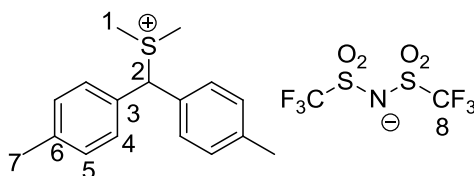
0.53 g Di-*p*-tolylmethanol (2.5 mmol, 1 eq) werden in 5 mL Dichlormethan gelöst und 0.37 ml Dimethylsulfid (0.31 g, 5.0 mmol, 2 eq) zugefügt. Die Reaktionsmischung wird auf 0 °C gekühlt und eine Dichlormethanlösung von Trifluormethansulfonimid (0.70 g, 2.5 mmol, 1 eq in 2.5 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) langsam zugetropft. Nach dem Erwärmen über Nacht auf Raumtemperatur wird Dichlormethan am Rotationsverdampfer entfernt. Der zurückbleibende farblose wachsartige Feststoff wird mit Diethylether gewaschen, wobei er sich zum Teil löst. Der nicht gelöste Anteil, nun pink gefärbte Feststoff wird abgetrennt und im Vakuum getrocknet (Fraktion 1). Das Filtrat wird am Rotationsverdampfer eingeeengt und im Vakuum getrocknet (Fraktion 2).

**Habitus:** pinkfarbener (Fraktion 1) bis brauner Feststoff (Fraktion 2). Fraktion 1 ist elementaranalysenrein, Fraktion 2 fast ( $\Delta C = 0.25\%$ ,  $\Delta H = 0.06\%$ ,  $\Delta N = 0.04\%$ ,  $\Delta S = 0.39\%$ , Nr. 32912).

**Ausbeute:** 0.41 g (0.75 mmol), 30% der Theorie.

**Summenformel:** C<sub>19</sub>H<sub>21</sub>F<sub>6</sub>NO<sub>4</sub>S<sub>3</sub> (M = 537.56 g/mol)

**Schmelzpunkt:** 75 °C



**<sup>1</sup>H-NMR** (400.182 MHz, 300.0 K, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta = 7.45$  (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.0$  Hz, 4 H, H-4), 7.31 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.0$  Hz, 4 H, H-5), 5.64 (s, 1 H, H-2), 2.78 (s, 6 H, H-1), 2.37 (s, 6 H, H-7).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (100.625 MHz, 300.0 K, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta = 141.8$  (C-6), 131.4 (C-5), 129.4 (C-3), 128.7 (C-4), 120.5 (q,  $^1J_{\text{CF}} = 321.4$  Hz, C-8), 67.9 (C-2), 25.3 (C-1), 21.5 (C-7).

**$^{19}\text{F-NMR}$**  (282.762 MHz, 300.1 K,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = -79.3$  ( $\text{CF}_3$ )

**MS** ( $\text{FAB}^+$ )  $m/z$  (%): 195.2 (100)  $[\text{M-NTf}_2\text{-C}_2\text{H}_6\text{S}]^+$ .

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu} / [\text{cm}^{-1}] = 3406$  (br), 3030 (m), 2930 (m), 1612 (br), 1512 (m), 1424 (m), 1357 (s), 1203 (s), 1141 (s), 1057 (s), 814 (w), 790 (w), 763 (m), 740 (m), 655 (w), 618 (s), 571 (s), 514 (m).

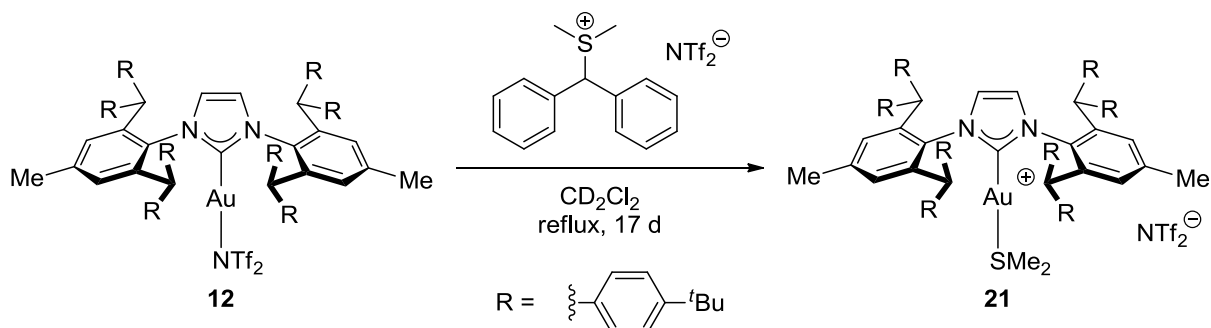
**Elementaranalyse** (Nr. 32913):

	C	H	N	S
berechnet für $\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{F}_6\text{NO}_4\text{S}_3$ :	42.45	3.94	2.61	17.89
gefunden:	42.57	4.03	2.40	17.73

**Literatur:** Die Synthese erfolgte nach einer modifizierten Vorschrift ( $\text{HNTf}_2$  statt  $\text{HBF}_4$ ) von Jones und Preston *et al.*<sup>[130]</sup>



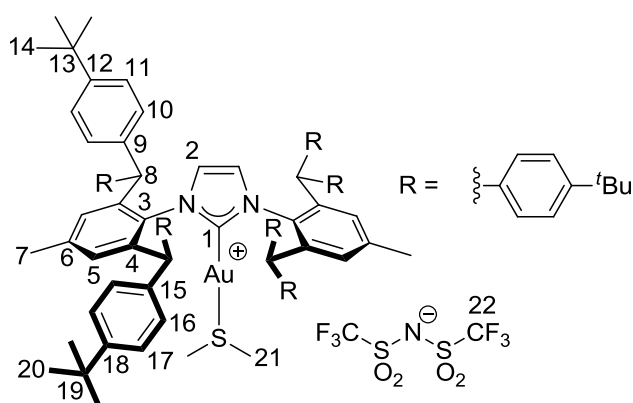
### 7.5.3 Herstellung von {1,3-Bis{2,6-bis[bis(4-*tert*-butylphenyl)methyl]-4-methylphenyl}-1*H*-imidazol-2-yliden}gold(I)bis(trifluoromethansulfonyl)amid (**21**)



9.6 mg {1,3-Bis{2,6-bis[bis(4-*tert*-butylphenyl)methyl]-4-methylphenyl}-2,3-dihydro-1*H*-imidazol-2-yliden}gold(I)bis(trifluormethansulfonyl)amid (5.2  $\mu\text{mol}$ , 1 eq) und 2.8 mg Benzhydryldimethylsulfonium-bis(trifluormethansulfonyl)amid (5.5  $\mu\text{mol}$ , 1.05 eq) werden in 0.55 mL Dichlormethan gelöst und für 17 d unter Rückflussbedingungen erhitzt. Die entstehende grünbraune Lösung wird im Vakuum getrocknet. Ein geringer Anteil der Verbindung **21** wird laut NMR-Daten auch in Anwesenheit von Natriumhydrid als Base erhalten.

**Habitus:** brauner Feststoff

**Summenformel:**  $\text{C}_{105}\text{H}_{126}\text{AuF}_6\text{N}_3\text{O}_4\text{S}_3$  ( $M = 1901.29$  g/mol)



$^1\text{H-NMR}$  (400.182 MHz, 300.0 K,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 7.25$  (d,  $^3J_{\text{HH}} = 5.2$  Hz, 8 H, H-11/17), 7.23 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 5.2$  Hz, 8 H, H-17/11), 7.05 (s, 4 H, H-5), 6.95 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.0$  Hz, 8 H, H-10/16), 6.82 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.0$  Hz, 8 H, H-16/10), 6.03 (s, 2 H, H-2), 5.17 (s, 4 H, H-8),

2.32 (s, 6 H, H-7), 2.17 (s, 6 H, H-21), 1.30 (s, 36 H, H-14/20), 1.27 (s, 36 H, H-20/14).

$^{13}\text{C}$   $\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.625 MHz, 300.0 K,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  = 176.2 (C-1), 150.8 (C-12/18), 150.6 (C-18/12), 141.5 (C-4), 141.4 (C-6), 140.1 (C-9/15), 140.0 (C-15/9), 133.1 (C-3), 130.8 (C-5), 129.7 (C-10/16), 129.2 (C-16/10), 126.1 (C-11, C-17), 125.1 (C-2), 119.9 (q,  $^1J_{\text{CF}}$  = 321.6 Hz, C-22), 51.3 (C-8), 35.0 (C-13/19), 34.9 (C-19/13), 31.7 (C-14/20), 31.6 (C-20/14), 23.3 (C-21), 22.2 (C-7).

$^{19}\text{F}$ -NMR (282.762 MHz, 300.1 K,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  = -77.8 ( $\text{CF}_3$ ).

**MS** (ESI<sup>+</sup>)  $m/z$  (%): 1620.9 (100)  $[\text{M}-\text{C}_2\text{F}_6\text{NO}_4\text{S}_2+\text{H}]^+$ .

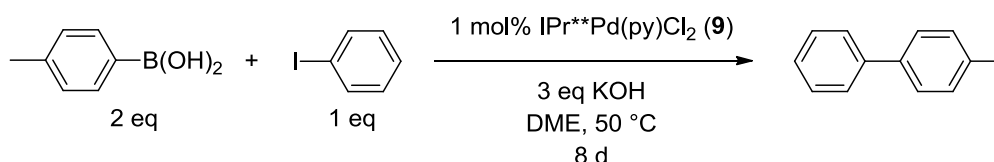
**MS** (ESI<sup>-</sup>)  $m/z$  (%): 279.9 (100)  $[\text{C}_2\text{F}_6\text{NO}_4\text{S}_2]^-$ .

**HR-MS** (ESI<sup>+</sup>)  $m/z$  (%): berechnet für  $\text{C}_{103}\text{H}_{127}\text{AuN}_2\text{S}^+$ : 1620.9380, gefunden: 1620.9373 (100).

**HR-MS** (ESI<sup>-</sup>)  $m/z$  (%): berechnet für  $\text{C}_2\text{F}_6\text{NO}_4\text{S}_2^-$ : 279.9178, gefunden: 279.9169 (100).

## 7.6 Verwendung von IPr\*\* in palladiumkatalysierten Reaktionen

### 7.6.1 Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplung von Iodbenzol mit *p*-Tolylboronsäure

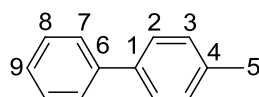


42 mg Kaliumhydroxid (0.75 mmol, 3 eq), 4.0 mg IPr\*\*Pd(py)Cl<sub>2</sub> (**9**) (2.5 μmol, 1 mol%) und 70 mg *p*-Tolylboronsäure (0.50 mmol, 1 eq) werden in ein GC-Gläschen eingewogen, dieses wird evakuiert und mit Argon geflutet. Dann werden Undecan (25 μL), 0.5 mL Dimethoxyethan im Argongegenstrom zugegeben und das GC-Gläschen verschlossen. Es wird 2 min bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend erfolgt die Zugabe von 28 μL Iodbenzol (51 mg, 0.25 mmol, 1 eq) und die Reaktionsmischung wird auf 50 °C erhitzt. In bestimmten Zeitabständen entnimmt man 10 μL der Reaktionslösung, filtriert über Celite und spült mit 5 mL Diethylether nach. Nach vollständigem Umsatz (Kontrolle über GC) wird die Reaktionsmischung über Celite filtriert und mit 25 mL Diethylether nachgespült. Die Lösungsmittel werden im Vakuum entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch aufgearbeitet (SiO<sub>2</sub>, Durchmesser 1.2 cm, Petrolether, R<sub>f</sub>-Wert = 0.30).

**Habitus:** farbloser Feststoff

**Ausbeute:** 38 mg (0.23 mmol), 46% der Theorie.

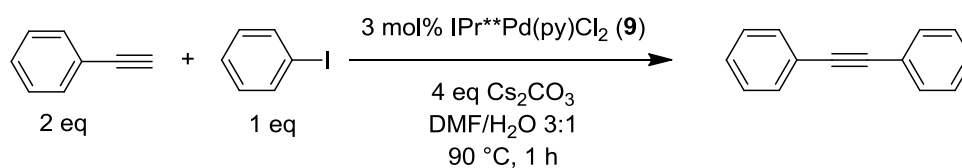
**Summenformel:** C<sub>13</sub>H<sub>12</sub> (M = 168.23 g/mol)



**<sup>1</sup>H-NMR** (300.510 MHz, 299.9 K, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.61 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.3 Hz, 2 H, H-7), 7.53 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.0 Hz, 2 H, H-2), 7.46 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.3 Hz, 2 H, H-8), 7.35 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.3 Hz, 1 H, H-9), 7.28 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.0 Hz, 2 H, H-3), 2.43 (s, 3 H, H-5).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75.563 MHz, 300.1 K,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 141.2 (C-1/6), 138.4 (C-6/1), 137.0 (C-4), 129.5 (C-3), 128.7 (C-8), 127.0 (C-4/7/9), 126.9 (C-7/9/4, C-9/4/7), 21.1 (C-5).

### 7.6.2 Kupferfreie Sonogashira-Kupplung von Iodbenzol mit Phenylacetylen

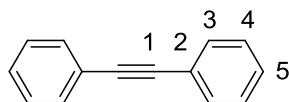


0.65 g Cäsiumcarbonat (2.0 mmol, 4 eq), 24 mg IPr\*\*Pd(py)Cl<sub>2</sub> (9) (15 μmol, 3 mol%), 55 μL Iodbenzol (0.10 g, 0.49 mmol, 1 eq) und 0.10 mL Phenylacetylen (0.10 g, 0.98 mmol, 2 eq) werden für eine Stunde in 10 ml DMF/H<sub>2</sub>O 3:1 bei 90 °C gerührt. Dann wird die Reaktionsmischung über Celite filtriert und mit 25 mL Diethylether nachgespült. Die Lösungsmittel werden im Vakuum entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch aufgearbeitet (SiO<sub>2</sub>, Durchmesser 1.2 cm, Petrolether, R<sub>f</sub>-Wert = 0.24).

**Habitus:** farbloser Feststoff

**Ausbeute:** 24 mg (0.14 mmol), 27% der Theorie.

**Summenformel:** C<sub>14</sub>H<sub>10</sub> (M = 178.23 g/mol)



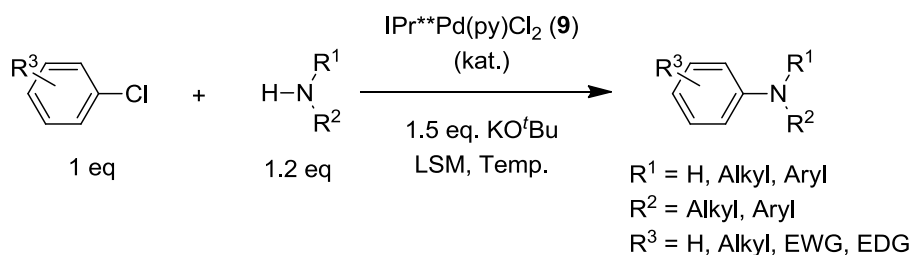
**<sup>1</sup>H-NMR** (300.510 MHz, 298.2 K, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.57-7.53 (m, 4 H, H-3/4), 7.37-7.35 (m, 6 H, H-3/4, H-5).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (75.468 MHz, 298.2 K, CDCl<sub>3</sub>): δ = 131.6 (C-3/4), 128.4 (C-4/3), 128.2 (C-5), 123.3 (C-2), 89.4 (C-1).

**MS** (EI+) *m/z* (%): 178.1 (100) [M]<sup>+</sup>.

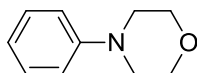
**Literatur:** Die Synthese erfolgte nach einer Vorschrift von Ghosh *et al.*<sup>[73b]</sup>

### 7.6.3 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Buchwald-Hartwig-Aminierung von Chloraromaten mit Aminen (AAV1)



84.5 mg/169 mg Kalium-*tert*-butanolat (0.75 mmol, 1.5 eq /1.50 mmol, 1.5 eq) und der Katalysator werden in ein GC-Gläschen eingewogen, dieses wird evakuiert und mit Argon geflutet. Dann werden Undecan (25 µL), Lösungsmittel (0.5 mL /1 mL) und das Amin (0.60 mmol, 1.2 eq /1.20 mmol, 1.2 eq) im Argongegenstrom zugegeben und das GC-Gläschen verschlossen. Es wird 2 min bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend erfolgt die Zugabe des Chloraromaten (0.50 mmol, 1 eq /1.00 mmol, 1 eq) und die Reaktionsmischung wird bei der Reaktionstemperatur gerührt. In bestimmten Zeitabständen entnimmt man 10 µL der Reaktionslösung, filtriert über Celite und spült mit 5 mL Diethylether nach. Nach vollständigem Umsatz (Kontrolle über GC) wird die Reaktionsmischung über Celite filtriert und mit 25 mL Diethylether nachgespült. Die Lösungsmittel werden im Vakuum entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch aufgearbeitet.

**Literatur:** Die Synthese erfolgte nach modifizierten Vorschriften von Organ *et al.*, Tu *et al.* und Nolan *et al.*.<sup>[76a,76b,175]</sup>

7.6.3.1 *Darstellung von 4-Phenylmorpholin*

Nach AAV1 wurden 51  $\mu\text{L}$  Chlorbenzol (56 mg, 0.50 mmol, 1 eq) mit 52  $\mu\text{L}$  Morpholin (52 mg, 0.60 mmol, 1.2 eq) und 1 mol% Katalysator (8.1 mg, 5.0  $\mu\text{mol}$ ) in 1,2-Dimethoxyethan bei 50  $^{\circ}\text{C}$  umgesetzt. Die säulenchromatographische Aufarbeitung ( $\text{SiO}_2$ , Durchmesser 1.2 cm, *n*-Pentan:Diethylether = 5:1,  $R_f$ -Wert = 0.22) nach 1 h ergab 73 mg (0.45 mmol, 90%) farblose Kristalle.

Nach AAV1 wurden 51  $\mu\text{L}$  Chlorbenzol (56 mg, 0.50 mmol, 1 eq) mit 52  $\mu\text{L}$  Morpholin (52 mg, 0.60 mmol, 1.2 eq) und 0.5 mol% Katalysator (4.1 mg, 2.5  $\mu\text{mol}$ ) in 1,2-Dimethoxyethan bei 50  $^{\circ}\text{C}$  umgesetzt. Die säulenchromatographische Aufarbeitung ( $\text{SiO}_2$ , Durchmesser 1.2 cm, *n*-Pentan:Diethylether = 5:1,  $R_f$ -Wert = 0.31) nach 7 h ergab 76 mg (0.47 mmol, 93%) farblose Kristalle.

Nach AAV1 wurden 101  $\mu\text{L}$  Chlorbenzol (113 mg, 1.00 mmol, 1 eq) mit 104  $\mu\text{L}$  Morpholin (105 mg, 1.20 mmol, 1.2 eq) und 0.075 mol% Katalysator (1.2 mg, 0.75  $\mu\text{mol}$ ) in 1,4-Dioxan bei 80  $^{\circ}\text{C}$  umgesetzt. Die säulenchromatographische Aufarbeitung ( $\text{SiO}_2$ , Durchmesser 1.2 cm, *n*-Pentan:Diethylether = 5:1,  $R_f$ -Wert = 0.26) nach 3 d ergab 160 mg (990  $\mu\text{mol}$ , 98%) farblose Kristalle.

Für Katalysen mit weniger als 0.1 mol% Katalysatorbeladung wurde eine Maßlösung (10/3 mmol/l) verwendet. In einem mit Argon gefluteten Schraubdeckelgläschen wurden hierzu 16.2 mg Katalysator (10.0  $\mu\text{mol}$ ) in 3 ml Toluol gelöst und 1 h bei RT gerührt. Die Entnahme der entsprechenden Katalysatormengen erfolgte mit Hilfe von Mikroliterspritzen.

Nach AAV1 wurden 101  $\mu\text{L}$  Chlorbenzol (113 mg, 1.00 mmol, 1 eq) mit 104  $\mu\text{L}$  Morpholin (105 mg, 1.20 mmol, 1.2 eq) und 0.05 mol% Katalysator (150  $\mu\text{l}$ , 0.81 mg, 0.50  $\mu\text{mol}$ ) in Toluol bei 110  $^{\circ}\text{C}$  umgesetzt. Die säulenchromatographische Aufarbeitung ( $\text{SiO}_2$ , Durchmesser 1.2 cm, *n*-Pentan:Diethylether = 5:1,  $R_f$ -Wert = 0.28) nach 1 h ergab 149 mg (910  $\mu\text{mol}$ , 91 %) farblose Kristalle.

Nach AAV1 wurden 101  $\mu\text{L}$  Chlorbenzol (113 mg, 1.00 mmol, 1 eq) mit 104  $\mu\text{L}$  Morpholin (105 mg, 1.20 mmol, 1.2 eq) und 0.025 mol% Katalysator (75  $\mu\text{L}$ , 0.41 mg,

0.25  $\mu\text{mol}$ ) in Toluol bei 110 °C umgesetzt. Die säulenchromatographische Aufarbeitung ( $\text{SiO}_2$ , Durchmesser 1.2 cm, *n*-Pentan:Diethylether = 5:1,  $R_f$ -Wert = 0.26) nach 3 h ergab 140 mg (858  $\mu\text{mol}$ , 86%) farblose Kristalle.

Nach AAV1 wurden 101  $\mu\text{L}$  Chlorbenzol (113 mg, 1.00 mmol, 1 eq) mit 104  $\mu\text{L}$  Morpholin (105 mg, 1.20 mmol, 1.2 eq) und 0.01 mol% Katalysator (30  $\mu\text{L}$ , 0.16 mg, 0.10  $\mu\text{mol}$ ) in Toluol bei 110 °C umgesetzt. Die säulenchromatographische Aufarbeitung ( $\text{SiO}_2$ , Durchmesser 1.2 cm, *n*-Pentan:Diethylether = 5:1,  $R_f$ -Wert = 0.23) nach 2 d ergab 103 mg (631  $\mu\text{mol}$ , 63%) farblose Kristalle.

**Ausbeute:**

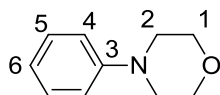
Mol%	m [mg]	n [mmol]	Ausbeute [%]
1	73	0.45	90
0.5	76	0.47	93
0.075	160	0.99	98
0.05	149	0.91	91
0.025	140	0.86	86
0.01	103	0.63	63

Nach AAV1 wurden 81  $\mu\text{L}$  Phenyltriflat (113 mg, 0.50 mmol, 1 eq) mit 52  $\mu\text{L}$  Morpholin (52 mg, 0.60 mmol, 1.2 eq) und 1 mol% Katalysator (8.1 mg, 5.0  $\mu\text{mol}$ ) in Toluol bei 110 °C umgesetzt. Die säulenchromatographische Aufarbeitung ( $\text{SiO}_2$ , Durchmesser 1.2 cm, *n*-Pentan: Diethylether = 5:1,  $R_f$ -Wert = 0.13) nach 2 d ergab 17 mg (0.10 mmol, 21%) farblose Kristalle.

**Habitus:** farblose Kristalle

**Summenformel:**  $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{NO}$  (M = 163.22 g/mol)





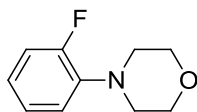
**$^1\text{H-NMR}$**  (300.510 MHz, 300.0 K,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.32-7.26 (m, 2 H, H-4/5), 6.96-6.88 (m, 3 H, H-4/5, H-6), 3.88 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 4.8$  Hz, 4 H, H-1/2), 3.17 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 4.8$  Hz, 4 H, H-2/1).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (75.464 MHz, 300.0 K,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 151.2 (C-3), 129.1 (C-4/5), 120.0 (C-6), 115.6 (C-5/4), 66.8 (C-1/2), 49.3 (C-2/1).

**MS** ( $\text{EI}^+$ )  $m/z$  (%): 105.1 (87)  $[\text{M}-\text{C}_3\text{H}_6\text{O}]^+$ ; 163.1 (100)  $[\text{M}]^+$ .

**HR-MS** ( $\text{EI}^+$ )  $m/z$  berechnet für:  $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{NO}^+$ : 163.0997, gefunden: 163.0982 (100).

## 7.6.3.2 Darstellung von 4-(2-Fluorphenyl)morpholin

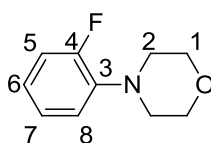


Nach AAV1 wurden 52  $\mu\text{L}$  1-Chlor-2-fluorbenzol (65 mg, 0.50 mmol, 1 eq) mit 52  $\mu\text{L}$  Morpholin (52 mg, 0.60 mmol, 1.2 eq) und 1 mol% Katalysator (8.1 mg, 5.0  $\mu\text{mol}$ ) in 1,4-Dioxan bei 80  $^{\circ}\text{C}$  umgesetzt. Die säulenchromatographische Aufarbeitung nach 2 h ( $\text{SiO}_2$ , Durchmesser 1.2 cm, *n*-Pentan:Diethylether = 10:1,  $R_f$ -Wert = 0.22) ergab 82 mg (0.46 mmol, 92%) gelbes Öl.

**Habitus:** gelbes Öl

**Ausbeute:** 82 mg (0.46 mmol), 92% der Theorie.

**Summenformel:**  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{FNO}$  ( $M = 181.21 \text{ g/mol}$ )



**$^1\text{H-NMR}$**  (300.510 MHz, 300.0 K,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.11\text{-}6.98$  (m, 4 H, H-5-H-8), 3.93 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 4.8 \text{ Hz}$ , 4 H, H-1/2), 3.15 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 4.5 \text{ Hz}$ , 4 H, H-2/1).

**$^{13}\text{C} \{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (75.464 MHz, 300.0 K,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 157.4$  (C-3/4), 154.1 (C-4/3), 124.7 (C-6/7), 124.7 (C-7/6), 116.6 (C-5/8), 116.3 (C-8/5), 66.8 (C-1/2), 51.2 (C-2/1).

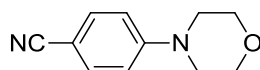
**MS** ( $\text{EI}^+$ )  $m/z$  (%): 181.1 (66)  $[\text{M}]^+$ .

**HR-MS** ( $\text{EI}^+$ )  $m/z$  berechnet für:  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{FNO}^+$ : 181.0903, gefunden: 181.0911 (66).

**Elementaranalyse** (Nr. 32361):

	C	H	N
Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{FNO}$ :	66.28	6.67	7.73
Gefunden:	66.30	6.88	7.45

## 7.6.3.3 Darstellung von 4-Morpholinbenzonitril

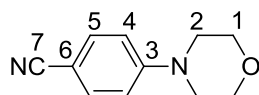


Nach AAV1 wurden 69 mg 4-Chlorbenzonitril (0.50 mmol, 1 eq) mit 52  $\mu$ L Morpholin (52 mg, 0.60 mmol, 1.2 eq) und 1 mol% Katalysator (8.1 mg, 5.0  $\mu$ mol) in 1,2-Dimethoxyethan bei 50 °C umgesetzt. Die säulenchromatographische Aufarbeitung nach 0.5 h ( $\text{SiO}_2$ , Durchmesser 1.2 cm, *n*-Pentan:Diethylether = 3:2,  $R_f$ -Wert = 0.14) ergab 50 mg (0.27 mmol, 53%) farbloses Öl.

**Habitus:** farbloses Öl

**Ausbeute:** 50 mg (0.27 mmol), 53% der Theorie.

**Summenformel:**  $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$  (M = 188.23 g/mol)



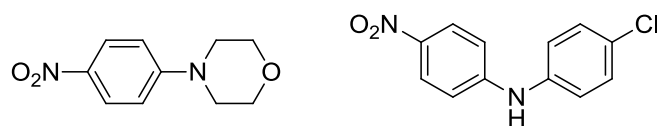
**$^1\text{H-NMR}$**  (400.182 MHz, 300.0 K,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.50 (t,  $^3J_{\text{HH}}$  = 8.8 Hz, 2 H, H-5), 6.85 (t,  $^3J_{\text{HH}}$  = 8.8 Hz, 2 H, H-4), 3.84 (t,  $^3J_{\text{HH}}$  = 5.0 Hz, 4 H, H-1/2), 3.27 (t,  $^3J_{\text{HH}}$  = 5.0 Hz, 4 H, H-2/1).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (100.625 MHz, 300.0 K,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 153.6 (C-3), 133.6 (C-5), 120.0 (C-7), 114.3 (C-4), 101.1 (C-6), 66.5 (C-1/2), 47.2 (C-2/1).

**MS** ( $\text{EI}^+$ )  $m/z$  (%): 188.1 (61)  $[\text{M}]^+$ .

**HR-MS** ( $\text{EI}^+$ )  $m/z$  (%) berechnet für:  $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}^+$ : 188.0950, gefunden: 188.0953 (61).

### 7.6.3.4 Darstellung von 4-(4-Nitrophenyl)morpholin und 4-Chlor-N-(4-nitrophenyl)anilin



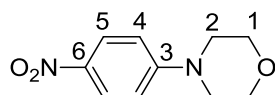
Nach AAV1 wurden 79 mg 1-Chlor-4-nitrobenzol (0.50 mmol, 1.0 eq) mit 52  $\mu$ L Morpholin (52 mg, 0.60 mmol, 1.2 eq) und 1 mol% Katalysator (8.1 mg, 5.0  $\mu$ mol) in Toluol bei 110 °C umgesetzt. Die säulenchromatographische Aufarbeitung nach 0.75 h (SiO<sub>2</sub>, Durchmesser 1.2 cm, *n*-Pentan:Diethylether = 1:1) ergab 8.0 mg (32  $\mu$ mol, 12%) eines orangefarbenen Feststoffes ( $R_f$ -Wert = 0.45) und 40 mg (0.19 mmol, 38%) eines hellgelben Feststoffes ( $R_f$ -Wert = 0.33).

#### 4-(4-Nitrophenyl)morpholin

**Habitus:** hellgelber Feststoff

**Ausbeute:** 40 mg (0.19 mmol), 38% der Theorie.

**Summenformel:** C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (M = 208.21 g/mol)

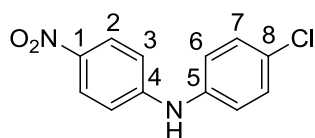


**<sup>1</sup>H-NMR** (400.182 MHz, 298.0 K, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 8.12-8.04 (m, 2 H, H-5), 6.82-6.73 (m, 2 H, H-4), 3.88-3.81 (m, 4 H, H-1), 3.41-3.32 (m, 4 H, H-2).

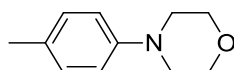
**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (100.625 MHz, 298.0 K, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 155.1 (C-3), 139.3 (C-6), 126.0 (C-5), 112.9 (C-4), 66.5 (C-1), 47.3 (C-2).

**MS** (EI<sup>+</sup>)  $m/z$  (%): 208.1 (100) [C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>]<sup>+</sup>.

**HR-MS** (EI<sup>+</sup>)  $m/z$  (%): berechnet für C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>+</sup>: 208.0842, gefunden: 208.0857 (100).

**4-Chlor-N-(4-nitrophenyl)anilin****Habitus:** orangefarbener Feststoff**Ausbeute:** 8.0 mg (32  $\mu$ mol), 12% der Theorie.**Summenformel:** C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (M = 248.67 g / mol)**<sup>1</sup>H-NMR** (400.182 MHz, 298.0 K, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 8.17-8.10 (m, 2 H, H-2), 7.38-7.31 (m, 2 H, H-7), 7.19-7.11 (m, 2 H, H-6), 6.97-6.87 (m, 2 H, H-3).**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (100.64 MHz, 298 K, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 149.8 (C-1/4), 140.3 (C-5/8), 140.1 (C-4/1), 138.3 (C-8/5), 130.0 (C-7), 126.4 (C-2), 123.2 (C-6), 114.1 (C-3).**MS** (EI<sup>+</sup>) *m/z* (%): 248.0 (100) [M]<sup>+</sup>.**HR-MS** (EI<sup>+</sup>) *m/z* (%): berechnet für C<sub>12</sub>H<sub>9</sub><sup>35</sup>ClN<sub>2</sub>O<sub>2</sub><sup>+</sup>: 248.0347, gefunden: 248.0368 (100); berechnet für C<sub>12</sub>H<sub>9</sub><sup>37</sup>ClN<sub>2</sub>O<sub>2</sub><sup>+</sup>: 250.0317, gefunden: 250.0325 (36).

## 7.6.3.5 Darstellung von 4-Tolylmorpholin

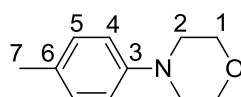


Nach AAV1 wurden 59  $\mu\text{L}$  4-Methylchlorbenzol (63 mg, 0.50 mmol, 1 eq) mit 52  $\mu\text{L}$  Morpholin (52 mg, 0.60 mmol, 1.2 eq) und 1 mol% Katalysator (8.1 mg, 5.0  $\mu\text{mol}$ ) in 1,2-Dimethoxyethan bei 50  $^{\circ}\text{C}$  umgesetzt. Die säulenchromatographische Aufarbeitung nach 2.5 h ( $\text{SiO}_2$ , Durchmesser 1.2 cm, *n*-Pentan:Diethylether = 10:1,  $R_f$ -Wert = 0.13) ergab 67 mg (0.37 mmol, 75%) farblose Kristalle.

**Habitus:** farblose Kristalle

**Ausbeute:** 67 mg (0.37 mmol), 75% der Theorie.

**Summenformel:**  $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{NO}$  ( $M = 177.24 \text{ g/mol}$ )



**$^1\text{H-NMR}$**  (300.510 MHz, 300.0 K,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.12\text{-}7.09$  (m, 2 H, H-4/5), 6.89-6.86 (m, 2 H, H-5/4), 3.89 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 4.7 \text{ Hz}$ , 4 H, H-1/2), 3.13 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 4.7 \text{ Hz}$ , 4 H, H-2/1), 2.29 (s, 3 H, H-7).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (75.464 MHz, 300.0 K,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 130.0$  (C-5), 116.4 (C-4), 67.1 (C-1/2), 50.3 (C-2/1), 20.6 (C-7). Nicht sichtbar sind die quartären C-Atome C-3 und C-6.

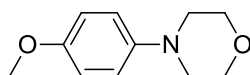
**MS** ( $\text{EI}^+$ )  $m/z$  (%): 177.1 (99)  $[\text{M}]^+$ .

**HR-MS** ( $\text{EI}^+$ )  $m/z$  (%) berechnet für:  $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{NO}^+$ : 177.1154, gefunden: 177.1152 (99).

**Elementaranalyse** (Nr. 32359):

	C	H	N
Berechnet für $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{NO}$ :	74.54	8.53	7.90
Gefunden:	74.36	8.43	7.75

## 7.6.3.6 Darstellung von 4-(4-Methoxyphenyl)morpholin

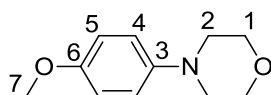


Nach AAV1 wurden 61  $\mu\text{L}$  4-Chloranisol (71 mg, 0.50 mmol, 1 eq) mit 52  $\mu\text{L}$  Morpholin (52 mg, 0.60 mmol, 1.2 eq) und 1 mol% Katalysator (8.1 mg, 5.0  $\mu\text{mol}$ ) in 1,2-Dimethoxyethan bei 50  $^{\circ}\text{C}$  umgesetzt. Die säulenchromatographische Aufarbeitung nach 2.5 h ( $\text{SiO}_2$ , Durchmesser 1.2 cm, *n*-Pentan:Diethylether = 7:3,  $R_f$ -Wert = 0.18) ergab 82 mg (0.43 mmol, 86%) farblose Kristalle.

**Habitus:** farblose Kristalle

**Ausbeute:** 82 mg (0.43 mmol), 86% der Theorie.

**Summenformel:**  $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{NO}_2$  (M = 193.24 g/mol)



$^1\text{H-NMR}$  (400.182 MHz, 300.0 K,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 6.92-6.84 (m, 4 H, H-4, H-5), 3.86 (t,  $^3J_{\text{HH}}$  = 3.6 Hz, 4 H, H-1), 3.77 (s, 3 H, H-7), 3.06 (t,  $^3J_{\text{HH}}$  = 3.6 Hz, 4 H, H-2).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (100.625 MHz, 300.0 K,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 154.2 (C-6), 145.6 (C-3), 118.0 (C-4/5), 114.6 (C-5/4), 67.0 (C-1), 55.6 (C-7), 50.9 (C-2).

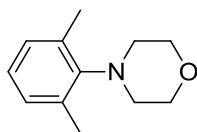
**MS** ( $\text{EI}^+$ )  $m/z$  (%): 193.1 (70)  $[\text{M}]^+$ .

**HR-MS** ( $\text{EI}^+$ )  $m/z$  (%): berechnet für:  $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{NO}_2^+$ : 193.1103, gefunden: 193.1100 (70).

**Elementaranalyse** (Nr. 32360):

	C	H	N
Berechnet für $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{NO}_2$ :	68.37	7.82	7.25
Gefunden:	68.54	7.82	7.07

## 7.6.3.7 Darstellung von 4-(2,6-Dimethylphenyl)morpholin

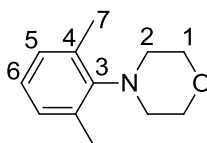


Nach AAV1 wurden 66  $\mu\text{L}$  2-Chlor-1,3-dimethylbenzol (70 mg, 0.50 mmol, 1 eq) mit 52  $\mu\text{L}$  Morpholin (52 mg, 0.60 mmol, 1.2 eq) und 1 mol% Katalysator (8.1 mg, 5.0  $\mu\text{mol}$ ) in 1,2-Dimethoxyethan bei 50  $^{\circ}\text{C}$  umgesetzt. Die säulenchromatographische Aufarbeitung nach 1 h ( $\text{SiO}_2$ , Durchmesser 1.2 cm, *n*-Pentan:Diethylether = 10:1,  $R_f$ -Wert = 0.30) ergab 96 mg (0.50 mmol, >99%) farblose Kristalle.

**Habitus:** farblose Kristalle

**Ausbeute:** 96 mg (0.50 mmol), >99% der Theorie.

**Summenformel:**  $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{NO}$  ( $M = 191.27 \text{ g/mol}$ )



**$^1\text{H-NMR}$**  (400.182 MHz, 300.0 K,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.04\text{-}6.95$  (m, 3 H, H-5, H-6), 3.83 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 4.7 \text{ Hz}$ , 4 H, H-1), 3.13 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 4.7 \text{ Hz}$ , 4 H, H-2), 2.37 (s, 6 H, H-7),

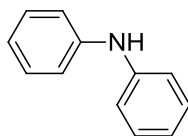
**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (100.625 MHz, 300.0 K,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 147.7$  (C-3), 137.0 (C-4), 129.4 (C-5), 125.7 (C-6), 68.2 (C-1), 50.3 (C-2), 19.9 (C-7).

**MS** ( $\text{EI}^+$ )  $m/z$  (%): 191.1 (91)  $[\text{M}]^+$ .

**HR-MS** ( $\text{EI}^+$ )  $m/z$  (%): berechnet für:  $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{NO}^+$ : 191.1310, gefunden: 191.1289 (91).



## 7.6.3.8 Darstellung von Diphenylamin

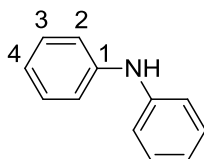


Nach AAV1 wurden 51  $\mu\text{L}$  Chlorbenzol (56 mg, 0.50 mmol, 1 eq) mit 55  $\mu\text{L}$  Anilin (56 mg, 0.60 mmol, 1.2 eq) und 1 mol% Katalysator (8.1 mg, 5.0  $\mu\text{mol}$ ) in 1,4-Dioxan bei 80  $^{\circ}\text{C}$  umgesetzt. Die säulenchromatographische Aufarbeitung nach 1 h ( $\text{SiO}_2$ , Durchmesser 1.2 cm, *n*-Pentan:Diethylether = 5:1,  $R_f$ -Wert = 0.35) ergab 79 mg (0.47 mmol, 93%) farblosen Feststoff.

**Habitus:** farbloser Feststoff

**Ausbeute:** 79 mg (0.47 mmol), 93% der Theorie.

**Summenformel:**  $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{N}$  ( $M = 169.22$  g/mol)



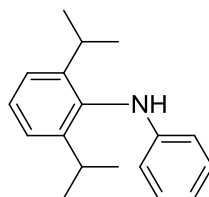
**$^1\text{H-NMR}$**  (600.246 MHz, 295.0 K,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.29$  (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.6$  Hz, 4 H, H-2), 7.10 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 7.6$  Hz, 4 H, H-3), 6.96 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.6$  Hz, 2 H, H-4), 5.91 (s, 1 H, NH).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (150.948 MHz, 295.0 K,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 141.2$  (C-4), 129.5 (C-2), 121.3 (C-1), 118.1 (C-3).

**MS** ( $\text{EI}^+$ )  $m/z$  (%): 169.1 (100)  $[\text{M}]^+$ .

**HR-MS:** ( $\text{EI}^+$ )  $m/z$  (%): berechnet für  $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{N}^+$ : 169.0886, gefunden: 169.0882 (100).

## 7.6.3.9 Darstellung von 2,6-Diisopropyl-N-phenylanilin

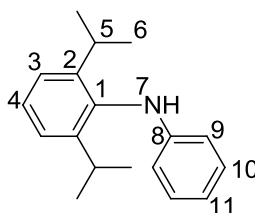


Nach AAV1 wurden 51  $\mu\text{L}$  Chlorbenzol (56 mg, 0.50 mmol, 1 eq) mit 100  $\mu\text{L}$  2,6-Diisopropylanilin (0.11 g, 0.60 mmol, 1.2 eq) und 1 mol% Katalysator (8.1 mg, 5.0  $\mu\text{mol}$ ) in 1,2-Dimethoxyethan bei 50  $^{\circ}\text{C}$  umgesetzt. Die säulenchromatographische Aufarbeitung nach 3.5 h ( $\text{SiO}_2$ , Durchmesser 1.2 cm, *n*-Pentan:Diethylether = 20:1,  $R_f$ -Wert = 0.65) ergab 0.12 g (0.48 mmol, 96%) orangefarbenes Öl.

**Habitus:** orangefarbenes Öl

**Ausbeute:** 0.12 g (0.48 mmol), 96% der Theorie.

**Summenformel:**  $\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{N}$  ( $M = 253.38$  g/mol)

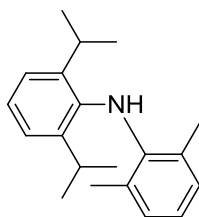


**$^1\text{H-NMR}$**  (400.182 MHz, 300.0 K,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.35\text{-}7.23$  (m, 3 H, H-3/9/10/, H-4/11), 7.19-7.14 (m, 2 H, H-9/10/3), 6.76-6.72 (m, 1 H, H-11/4), 6.53-6.50 (m, 2 H, H-10/3/9), 5.04 (bs, 1 H, H-7), 3.24 (sp,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz, 2 H, H-5), 1.17 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz, 12 H, H-6).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (100.625 MHz, 300.0 K,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 148.1$  (C-1/8), 147.6 (C-2), 135.2 (C-8/1), 129.2 (C-3/9/10), 127.3 (C-4/11), 123.9 (C-9/10/3), 117.8 (C-11/4), 113.1 (C-10/3/9), 28.2 (C-5), 23.9 (C-6).

**MS** ( $\text{EI}^+$ )  $m/z$  (%): 253.2 (100)  $[\text{M}]^+$ .

**HR-MS** ( $\text{EI}^+$ )  $m/z$  (%): berechnet für:  $\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{N}^+$ : 253.1830, gefunden: 253.1848 (100).

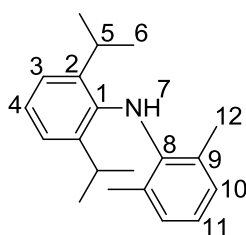
7.6.3.10 Darstellung von *N*-(2,6-Diisopropylphenyl)-2,6-dimethylanilin

Nach AAV1 wurden 66  $\mu\text{L}$  2-Chlor-1,3-dimethylbenzol (70 mg, 0.50 mmol, 1 eq) mit 100  $\mu\text{L}$  2,6-Diisopropylanilin (0.11 g, 0.60 mmol, 1.2 eq) und 1 mol% Katalysator (8.1 mg, 5.0  $\mu\text{mol}$ ) in 1,2-Dimethoxyethan bei 50  $^{\circ}\text{C}$  umgesetzt. Die säulenchromatographische Aufarbeitung nach 7 h ( $\text{SiO}_2$ , Durchmesser 1.2 cm, *n*-Pentan:Diethylether = 50:1,  $R_f$ -Wert = 0.52) ergab 0.14 g (0.49 mmol, 99 %) orangefarbenes Öl.

**Habitus:** orangefarbenes Öl

**Ausbeute:** 0.14 g (0.49 mmol), 99% der Theorie.

**Summenformel:**  $\text{C}_{20}\text{H}_{27}\text{N}$  ( $M = 281.44$  g/mol)



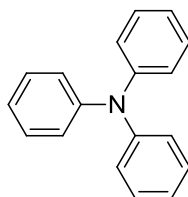
**$^1\text{H-NMR}$**  (400.182 MHz, 300.0 K,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.20\text{--}7.11$  (m, 3 H, H-3/10, H-4/11), 6.97-6.95 (m, 2 H, H-10/3), 6.77-6.72 (m, 1 H, H-11/4), 4.51 (bs, 1 H, H-7), 3.18 (sp,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz, 2 H, H-5), 2.00 (s, 6 H, H-12), 1.14 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz, 12 H, H-6).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (100.625 MHz, 300.0 K,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 144.2$  (C-2/9), 143.2 (C-1/8), 138.9 (C-8/1), 129.6 (C-3/10), 125.7 (C-9/2), 124.9 (C-4/11), 123.3 (C-10/3), 119.7 (C-11/4), 28.1 (C-5), 23.6 (C-6), 19.4 (C-12).

**MS** ( $\text{EI}^+$ )  $m/z$  (%): 281.2 (100)  $[\text{M}]^+$ .

**HR-MS** ( $\text{EI}^+$ )  $m/z$  (%): berechnet für:  $\text{C}_{20}\text{H}_{27}\text{N}^+$ : 281.2143, gefunden: 281.2144 (100).

## 7.6.3.11 Darstellung von Triphenylamin



Nach AAV1 wurden 51  $\mu\text{L}$  Chlorbenzol (56 mg, 0.50 mmol, 1 eq) mit 0.10 g Diphenylamin (0.60 mmol, 1.2 eq) und 1 mol% Katalysator (8.1 mg, 5.0  $\mu\text{mol}$ ) in 1,2-Dimethoxyethan bei 50 °C umgesetzt. Die säulenchromatographische Aufarbeitung nach 4 d ( $\text{SiO}_2$ , Durchmesser 1.2 cm, *n*-Pentan:Diethylether = 20:1,  $R_f$ -Wert = 0.66) ergab 49 mg (0.20 mmol, 40%) farblose Kristalle.

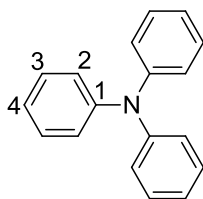
Nach AAV1 wurden 51  $\mu\text{L}$  Chlorbenzol (56 mg, 0.50 mmol, 1 eq) mit 0.10 g Diphenylamin (0.60 mmol, 1.2 eq) und 1 mol% Katalysator (8.1 mg, 5.0  $\mu\text{mol}$ ) in 1,4-Dioxan bei 80 °C umgesetzt. Die säulenchromatographische Aufarbeitung nach 24 h ( $\text{SiO}_2$ , Durchmesser 1.2 cm, *n*-Pentan:Diethylether = 50:1,  $R_f$ -Wert = 0.65) ergab 0.12 g (0.47 mmol, 95%) farblose Kristalle.

**Habitus:** farblose Kristalle

**Ausbeute:**

Lösungsmittel, Temperatur, Dauer	m [mg]	n [mmol]	Ausbeute [%]
1,2-DME, 50 °C, 4 d	49	0.20	40
1,4-Dioxan, 80 °C, 24 h	116	0.47	95

**Summenformel:**  $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{N}$  ( $M = 245.32$  g/mol)

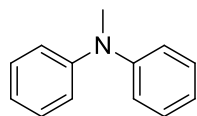


**$^1\text{H-NMR}$**  (400.182 MHz, 300.0 K,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.29$  (t,  $^3J_{\text{HH}} = 5.7$  Hz, 6 H, H-3), 7.10 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 5.7$  Hz, 6 H, H-2), 6.96 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 5.7$  Hz, 3 H, H-4).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (100.625 MHz, 300.0 K,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 142.9$  (C-1), 129.4 (C-3), 121.3 (C-4), 118.1 (C-2).

**MS** ( $\text{EI}^+$ )  $m/z$  (%): 245.1 (3)  $[\text{M}]^+$ .

**HR-MS** ( $\text{EI}^+$ )  $m/z$  (%): berechnet für:  $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{NO}^+$ : 245.1204, gefunden: 245.1219 (3).

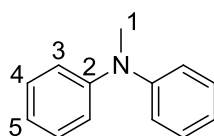
7.6.3.12 Darstellung von *N*-Methyl-*N*-phenylanilin

Nach AAV1 wurden 51  $\mu\text{L}$  Chlorbenzol (56 mg, 0.50 mmol, 1 eq) mit 65  $\mu\text{L}$  *N*-Methylanilin (64 mg, 0.60 mmol, 1.2 eq) und 1 mol% Katalysator (8.1 mg, 5.0  $\mu\text{mol}$ ) in 1,2-Dimethoxyethan bei 50  $^{\circ}\text{C}$  umgesetzt. Die säulenchromatographische Aufarbeitung nach 1 h ( $\text{SiO}_2$ , Durchmesser 1.2 cm, *n*-Pentan:Diethylether = 20:1,  $R_f$ -Wert = 0.53) ergab 91 mg (0.49 mmol, 99%) gelbes Öl.

**Habitus:** gelbes Öl

**Ausbeute:** 91 mg (0.49 mmol), 99% der Theorie.

**Summenformel:**  $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{N}$  ( $M = 183.25$  g/mol)



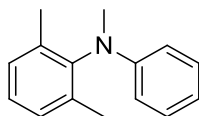
**$^1\text{H-NMR}$**  (400.182 MHz, 300.0 K,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.31\text{-}7.25$  (m, 4 H, H-4), 7.07-7.03 (m, 4 H, H-3), 6.98-6.95 (m, 2 H, H-5), 3.33 (s, 3 H, H-1).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (100.625 MHz, 300.0 K,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 149.2$  (C-2), 129.4 (C-4), 121.5 (C-5), 120.7 (C-3), 40.5 (C-1).

**MS** ( $\text{EI}^+$ )  $m/z$  (%): 183.1 (100)  $[\text{M}]^+$ .

**HR-MS** ( $\text{EI}^+$ )  $m/z$  (%): berechnet für:  $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{N}^+$ : 183.1048, gefunden: 183.1030 (100).

## 7.6.3.13 Darstellung von 2,6-Dimethyl-N-methyl-N-phenylanilin

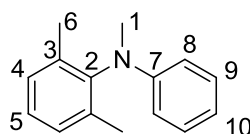


Nach AAV1 wurden 66  $\mu\text{L}$  2-Chlor-1,3-dimethylbenzol (70 mg, 0.50 mmol, 1 eq) mit 65  $\mu\text{L}$  *N*-Methylanilin (64 mg, 0.60 mmol, 1.2 eq) und 1 mol% Katalysator (8.1 mg, 5.0  $\mu\text{mol}$ ) in 1,2-Dimethoxyethan bei 50  $^{\circ}\text{C}$  umgesetzt. Die säulenchromatographische Aufarbeitung nach 24 h ( $\text{SiO}_2$ , Durchmesser 1.2 cm, *n*-Pentan:Diethylether = 20:1,  $R_f$ -Wert = 0.53) ergab 0.11 g (0.49 mmol, 99%) gelbes Öl.

**Habitus:** gelbes Öl

**Ausbeute:** 0.11 g (0.49 mmol), 99% der Theorie.

**Summenformel:**  $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{N}$  ( $M = 211.30$  g/mol)



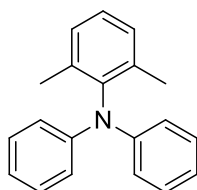
**$^1\text{H-NMR}$**  (300.510 MHz, 300.0 K,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.21\text{-}7.15$  (m, 5 H, H-8, H-9, H-10), 6.71-6.66 (m, 1 H, H-5), 6.43 (br, 2 H, H-4), 3.20 (s, 3 H, H-1), 2.11 (s, 6 H, H-6).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (75.464 MHz, 300.0 K,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 148.1$  (C-2/7), 144.2 (C-7/2), 137.9 (C-3), 129.3 (C-4/8/9), 128.9 (C-8/9/4), 127.0 (C-5, C-10), 116.0 (C-9/4/8), 37.1 (C-1), 18.0 (C-6).

**MS** ( $\text{EI}^+$ )  $m/z$  (%): 211.1 (100)  $[\text{M}]^+$ .

**HR-MS** ( $\text{EI}^+$ )  $m/z$  (%): berechnet für:  $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{N}^+$ : 211.1361, gefunden: 211.1346 (100).

## 7.6.3.14 Darstellung von 2,6-Dimethyl-N,N-diphenylanilin



Nach AAV1 wurden 66  $\mu\text{L}$  2-Chlor-1,3-dimethylbenzol (70 mg, 0.50 mmol, 1 eq) mit 0.10 g Diphenylamin (0.60 mmol, 1.2 eq) und 1 mol% Katalysator (8.1 mg, 5.0  $\mu\text{mol}$ ) in Toluol bei 110  $^{\circ}\text{C}$  umgesetzt. Die säulenchromatographische Aufarbeitung nach 17 h ( $\text{SiO}_2$ , Durchmesser 1.2 cm, *n*-Pentan:Diethylether = 50:1,  $R_f$ -Wert = 0.18) ergab 0.12 g (0.42 mmol, 85%) farblosen Feststoff.

Nach AAV1 wurden 66  $\mu\text{L}$  2-Chlor-1,3-dimethylbenzol (70 mg, 0.50 mmol, 1 eq) mit 0.10 g Diphenylamin (0.60 mmol, 1.2 eq) und 1 mol% Katalysator (8.1 mg, 5.0  $\mu\text{mol}$ ) in 1,4-Dioxan bei 80  $^{\circ}\text{C}$  umgesetzt. Die säulenchromatographische Aufarbeitung nach 16 d ( $\text{SiO}_2$ , Durchmesser 1.2 cm, *n*-Pentan:Diethylether = 50:1,  $R_f$ -Wert = 0.17) ergab 73 mg (0.27 mmol, 53%) farblosen Feststoff.

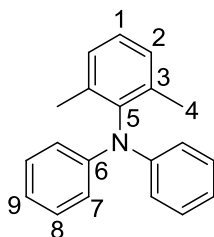
**Habitus:** farbloser Feststoff

**Ausbeute:**

Lösungsmittel, Temperatur, Dauer	m [mg]	n [mmol]	Ausbeute [%]
Toluol, 110 $^{\circ}\text{C}$ , 17 h	116	0.42	85
1,4-Dioxan, 80 $^{\circ}\text{C}$ , 16 d	73	0.27	53

**Summenformel:**  $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{N}$  ( $M = 273.37$  g/mol)





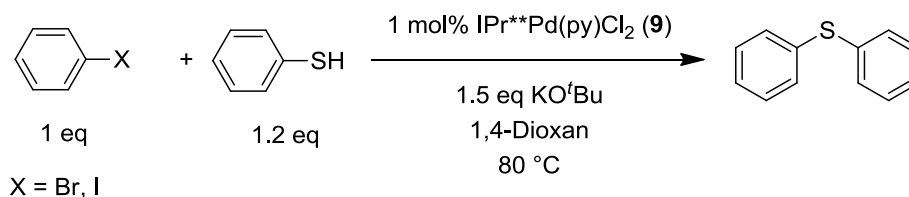
**$^1\text{H-NMR}$**  (400.182 MHz, 298.0 K,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.29 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.6$  Hz, 4 H, H-8) , 7.27 – 7.21 (m, 3 H, H-1, H-2), 7.09 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 7.6$  Hz, 4 H, H-7), 6.98 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.6$  Hz, 2 H, H-9), 2.15 (s, 6 H, H-4).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (100.625 MHz, 298.0 K,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 146.1 (C-3), 142.8 (C-5), 138.2 (C-6), 129.3 (C-2), 129.2 (C-8), 127.2 (C-1), 120.9 (C-9), 119.7 (C-7), 18.8 (C-4).

**MS** ( $\text{EI}^+$ )  $m/z$  (%): 258.1 (6)  $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$ ; 273.2 (100)  $[\text{M}]^+$ .

**HR-MS** ( $\text{EI}^+$ )  $m/z$  (%): berechnet für  $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{N}^+$ : 258.1277, gefunden: 258.1321 (6);  
berechnet für  $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{N}^+$ : 273.1512, gefunden: 273.1534 (100).

## 7.6.4 Kupplung von Thiophenol mit Halogenaromaten



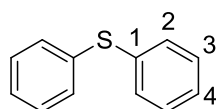
85 mg Kalium-*tert*-butanolat (0.75 mmol, 1.5 eq) und 8.1 mg Katalysator (5.0  $\mu\text{mol}$ , 1 mol%) werden in ein GC-Gläschen eingewogen, dieses wird evakuiert und mit Argon geflutet. Dann werden Undecan (25  $\mu\text{L}$ ), 1,4-Dioxan (0.5 mL) und 61  $\mu\text{L}$  Thiophenol (66 mg, 0.60 mmol, 1.2 eq) im Argongegenstrom zugegeben und das GC-Gläschen verschlossen. Es wird 2 min bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend erfolgt die Zugabe des Halogenaromaten (0.50 mmol, 1 eq) und die Reaktionsmischung wird bei 80  $^\circ\text{C}$  gerührt. In bestimmten Zeitabständen entnimmt man 10  $\mu\text{L}$  der Reaktionslösung, filtriert über Celite und spült mit 5 mL Diethylether nach. Nach vollständigem Umsatz (Kontrolle über GC) wird die Reaktionsmischung über Celite filtriert und mit 25 mL Diethylether nachgespült. Zur weiteren Reinigung wird eine Säulenchromatographie durchgeführt ( $\text{SiO}_2$ , Durchmesser 1.2 cm, Petrolether,  $R_f$ -Wert = 0.27).

**Habitus:** farbloses Öl

**Ausbeute:**

Hal =	Reaktionsdauer [h]	m [mg]	n [mmol]	Ausbeute [%]
I	2.5	90	0.48	97
Br	8	88	0.47	95

**Summenformel:**  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{S}$  (M = 186.27 g/mol)



**$^1\text{H-NMR}$**  (300.130 MHz, 298.2 K,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.29\text{-}7.13$  (m, 10 H, C-2, C-3, C-4).

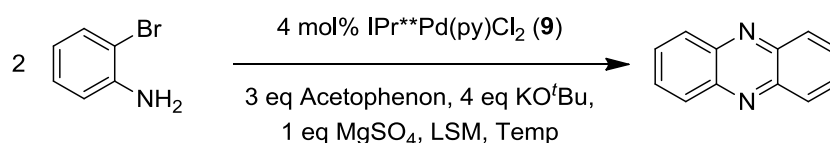
**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (75.468 MHz, 298.2 K,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 135.8 (C-1), 131.0 (C-2/3), 129.2 (C-3/2), 127.0 (C-4).

**MS** ( $\text{EI}^+$ )  $m/z$  (%): 186.1 (100)  $[\text{M}]^+$ .

**HR-MS** ( $\text{EI}^+$ )  $m/z$  (%): berechnet für:  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{S}^+$ : 186.0503, gefunden: 186.0513 (100).

**Literatur:** Die Synthese erfolgte nach einer modifizierten Vorschrift von Organ *et al.*<sup>[74a]</sup> Modifizierte Reaktionsbedingungen: 1 mol% Katalysator, 1.5 eq  $\text{KO}^t\text{Bu}$ , 1,4-Dioxan 80 °C.

### 7.6.5 Darstellung von Phenazin



51 mg Kalium-*tert*-butanolat (0.48 mmol, 4 eq) werden zusammen mit 14 mg Magnesiumsulfat (0.12 mmol, 1 eq) und 7.5 mg IPr\*\*Pd(py)Cl<sub>2</sub> (**9**) (4.6 μmol, 4 mol%) in ein GC-Gläschen eingewogen. Dieses wird evakuiert und mit Argon geflutet. Im Argongegenstrom werden 13 μL 2-Bromanilin (20 mg, 0.12 mmol, 1 eq), 41 μL Acetophenon (42 mg, 0.35 mmol, 3 eq) und 1 mL Toluol zugegeben. Das GC-Gläschen wird verschlossen und in ein 100 °C heißes Ölbad gestellt. Nach 20 h wird die Reaktionslösung über Celite filtriert, es erfolgt die Zugabe von 5 mL Wasser und die dreimalige Extraktion mit je 5 mL Essigester. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und die Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Die säulenchromatographische Aufarbeitung (SiO<sub>2</sub>, Durchmesser 1.2 cm, Petrolether:Essigester = 96:4, R<sub>f</sub>-Wert = 0.09) ergab 5.0 mg (28 μmol, 48%) gelbe Kristalle.

Umsetzung analog, allerdings bei 80 °C Ölbadtemperatur und für 3 d. Die säulenchromatographische Aufarbeitung (SiO<sub>2</sub>, Durchmesser 1.2 cm, Petrolether:Essigester = 96:4, R<sub>f</sub>-Wert = 0.09) ergab 10 mg (55 μmol, 96%) orangefarbene Kristalle.

Umsetzung analog, allerdings in 1,2-Dimethoxyethan bei 80 °C Ölbadtemperatur und für 24 h. Die säulenchromatographische Aufarbeitung (SiO<sub>2</sub>, Durchmesser 1.2 cm, Petrolether:Essigester = 96:4, R<sub>f</sub>-Wert = 0.09) ergab 6.0 mg (33 μmol, 53%) orangefarbene Kristalle.

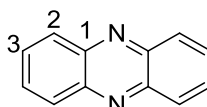
Umsetzung analog, allerdings in 1,4-Dioxan bei 80 °C Ölbadtemperatur und für 24 h. Die säulenchromatographische Aufarbeitung (SiO<sub>2</sub>, Durchmesser 1.2 cm, Petrolether:Essigester = 96:4, R<sub>f</sub>-Wert = 0.09) ergab 7.0 mg (39 μmol, 62%) orangefarbene Kristalle.

**Habitus:** gelb-orangefarbene Kristalle

**Ausbeute:**

Lösungsmittel, Temperatur, Dauer	m [mg]	n [ $\mu\text{mol}$ ]	Ausbeute [%]
Toluol, 100 °C, 20 h	5.0	28	48
Toluol, 80 °C, 3 d	10	55	96
1,2-DME, 80 °C, 24 h	6.0	33	53
1,4-Dioxan, 80 °C, 24 h	7.0	39	62

**Summenformel:**  $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$  (M = 180.21 g/mol)



**$^1\text{H-NMR}$**  (400.182 MHz, 300.0 K,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 8.39-8.36 (m, 4 H, H-2), 7.94-7.90 (m, 4 H, H-3).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (100.625 MHz, 300.0 K,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 142.6 (C-1), 131.6 (C-2/3), 129.1 (C-3/2).

**MS** ( $\text{EI}^+$ )  $m/z$  (%): 180.1 (100)  $[\text{M}]^+$ .

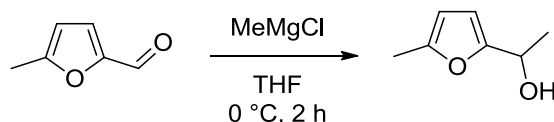
**HR-MS** ( $\text{EI}^+$ )  $m/z$  (%): berechnet für:  $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2^+$ : 180.0687, gefunden: 180.0680 (100).

**Literatur:** Nach einer Vorschrift von Jin und Fang *et al.*<sup>[140d]</sup>

## 7.7 Verwendung von IPr\*\* in goldkatalysierten Reaktionen

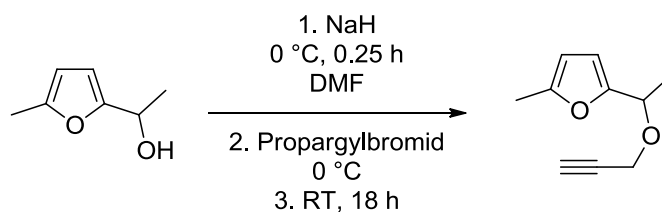
### 7.7.1 Herstellung der Edukte der Hashmi-Phenol-Synthese

Die Synthese von 2-Methyl-5-[(prop-2-in-1-yloxy)methyl]furan erfolgte analog einer Vorschrift von Hashmi *et al.*<sup>[141]</sup>



1.0 mL 5-Methylfurfural (1.1 g, 10 mmol, 1 eq) wird im Argongegenstrom in 12 mL absolutem Tetrahydrofuran gelöst und auf 0 °C gekühlt. Man gibt langsam 4.0 mL Methylmagnesiumchlorid (12 mmol, 1.2 eq, 3 M Lösung in THF) zu. Man rührt für 2 h bei 0 °C. Nachdem Erwärmen auf Raumtemperatur gibt man 30 mL gesättigte Ammoniumchloridlösung zu und trennt die Phasen. Die wässrige Phase wird dreimal mit je 15 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte werden über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und die Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das erhaltene gelbe Öl wird ohne weitere Aufreinigung weiter verwendet.

**Literatur:** Die Synthese erfolgte nach einer Vorschrift von Craig *et al.* zur Synthese von 1-(Furan-2-yl)ethanol.<sup>[148]</sup>



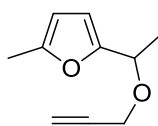
0.51 g 1-(5-Methylfuran-2-yl)ethanol (4.1 mmol, 1 eq) wird im Argongegenstrom in 6 mL Dimethylformamid gelöst und auf 0 °C gekühlt. Man gibt portionsweise 0.33 g Natriumhydrid (14 mmol, 2 eq, 60%ig in Mineralöl) zu und rührt anschließend für weitere 15 min bei 0 °C. Dann gibt man im Argongegenstrom 0.87 mL Propargylbromid (1.2 g, 10 mmol, 2 eq, 80%ige Lösung in Toluol) zu und lässt über Nacht auf Raumtemperatur erwärmen. Man gibt 40 mL Wasser zu und extrahiert dreimal mit je 30 mL Dichlormethan. Die vereinigten organischen Extrakte werden dreimal mit je 30 mL Wasser und dreimal mit je 30 mL gesättigter Natriumchloridlösung ge-

waschen, über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und die Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Zur weiteren Reinigung wird eine Säulenchromatographie durchgeführt ( $\text{SiO}_2$ , Durchmesser 2.6 cm, Petrolether:Essigester = 20:1,  $R_f$ -Wert = 0.30).

**Habitus:** gelbes Öl

**Ausbeute:** 0.38 g (2.3 mmol), 57% der Theorie.

**Summenformel:**  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2$  (M = 164.20 g/mol)



**$^1\text{H-NMR}$**  (300.510 MHz, 300.0 K,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 6.18 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 3.0$  Hz, 1 H,  $\text{H}_{\text{Furan}}$ ), 5.90 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 3.0$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.2$  Hz, 1 H,  $\text{H}_{\text{Furan}}$ ), 4.64 (q,  $^3J_{\text{HH}} = 6.6$  Hz, 1 H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)$ ), 4.14 (dd,  $^2J_{\text{HH}} = 13.4$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 2.4$  Hz, 1 H,  $\text{CH}_{2\text{a/b}}$ ), 3.99 (dd,  $^2J_{\text{HH}} = 13.4$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 2.4$  Hz, 1 H,  $\text{CH}_{2\text{a/b}}$ ), 2.40 (t,  $^4J_{\text{HH}} = 2.4$  Hz, 1 H,  $\text{H}\equiv\text{C}$ ), 2.28 (d,  $^4J_{\text{HH}} = 0.6$  Hz, 3 H,  $\text{CH}_3\text{-Furan}$ ), 1.53 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.6$  Hz, 3 H,  $\text{CH}_3$ ).

**MS** ( $\text{EI}^+$ )  $m/z$  (%): 109.1 (100)  $[\text{M}-\text{C}_3\text{H}_3\text{O}]^+$ ; 149.1 (26)  $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$ ; 164.1 (16)  $[\text{M}]^+$ .

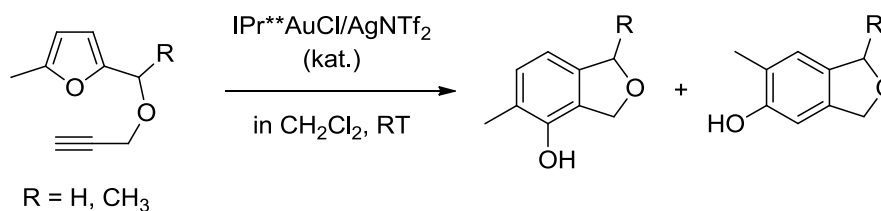
**HR-MS** ( $\text{EI}^+$ )  $m/z$  (%): berechnet für  $\text{C}_7\text{H}_9\text{O}^+$ : 109.0648, gefunden: 109.0630 (100); berechnet für  $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_2^+$ : 149.0597, gefunden: 149.0594 (26); berechnet für  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2^+$ : 164.0837, gefunden: 164.0812 (16).

**Elementaranalyse** (Nr. 32214):

	C	H
berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2$ :	73.15	7.37
gefunden:	73.12	7.15

**Literatur:** Die Synthese erfolgte nach einer Vorschrift von Hashmi *et al.*<sup>[141]</sup>

### 7.7.2 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Hashmi-Phenolsynthese



#### Katalysatorlösung

20.0 mg IPr\*\*AuCl (**11**) (12.5  $\mu\text{mol}$ , 1 eq) und 4.90 mg AgNTf<sub>2</sub> (12.5  $\mu\text{mol}$ , 1 eq) werden in 0.5 mL Dichlormethan ( $c = 25 \text{ mM}$ ) gelöst [oder in 1 mL Dichlormethan ( $c = 12.5 \text{ mM}$ )]. Für die Katalysen mit 0.02 mol% und 0.01 mol% werden 10.0 mg IPr\*\*AuCl (**11**) (6.25  $\mu\text{mol}$ , 1 eq) und 2.50 mg AgNTf<sub>2</sub> (6.25  $\mu\text{mol}$ , 1 eq) in 0.5 mL Dichlormethan gelöst ( $c = 12.5 \text{ mM}$ ).

#### Generelle Arbeitsvorschrift für die Hashmi-Phenol Synthese

Das Furan (0.2 mmol, 1 eq) und Dodekan als interner Standard (25  $\mu\text{L}$ ) werden in 0.5 mL Dichlormethan gelöst. Dann gibt man die entsprechende Menge an Katalysatorlösung zu. In bestimmten Zeitabständen entnimmt man 10  $\mu\text{L}$  der Reaktionslösung, filtriert über Celite und spült mit 5 mL Dichlormethan nach. Nach vollständigem Umsatz (Kontrolle über GC) wird die Reaktionsmischung über Celite filtriert und mit 25 mL Dichlormethan nachgespült. Zur weiteren Reinigung wird eine Säulenchromatographie durchgeführt (SiO<sub>2</sub>, Durchmesser 1.2 cm, 1.0, 0.1 und 0.075 mol%: *n*-Pentan:Essigester : 10:1, R<sub>f</sub>-Wert = 0.1; 0.05 und 0.02 mol%: Petrol-ether:Essigester : 10:1, R<sub>f</sub>-Wert = 0.1).

**Literatur:** Die Synthese erfolgte nach einer modifizierten Vorschrift von Hashmi *et al.*<sup>[141]</sup>



7.7.2.1 *Darstellung von 1,3-Dihydro-5-methylisobenzofuran-4-ol und 1,3-Dihydro-6-methylisobenzofuran-5-ol*

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift für die Hashmi-Phenolsynthese mit 2-Methyl-5-[(prop-2-in-1-yloxy)methyl]furan als Edukt. Dabei wurden zwei Isomere erhalten: 1,3-Dihydro-5-methylisobenzofuran-4-ol war dabei das Hauptisomer und zu 13 % entstand auch immer 1,3-Dihydro-6-methylisobenzofuran-5-ol (Vergleich der NMR Integrale).

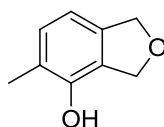
**Habitus:** hellgelber Feststoff

**Ausbeute:**

Mol%	Reaktionsdauer [h]	m [mg]	n [mmol]	Ausbeute [%]
0.1	0.25	27	0.18	90
0.075	0.25	27	0.18	90
0.05	1	27	0.18	89
0.02	168	15	0.10	50

**Summenformel:** C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub> (M = 150.18 g/mol)

**Hauptisomer:**

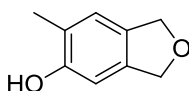


**<sup>1</sup>H-NMR** (300.510 MHz, 300.0 K, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.05 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.5 Hz, 1 H, H<sub>Ar</sub>), 6.72 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.5 Hz, 1 H, H<sub>Ar</sub>), 5.28 (br, OH), 5.14 (d, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2.1 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>), 5.11 (br, 2 H, CH<sub>2</sub>), 2.26 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (75.464 MHz, 300.1 K, CDCl<sub>3</sub>): δ = 148.3 (q-C<sub>Ar</sub>), 139.1 (q-C<sub>Ar</sub>), 130.5 (C<sub>Ar</sub>), 125.1 (q-C<sub>Ar</sub>), 121.7 (q-C<sub>Ar</sub>), 112.8 (C<sub>Ar</sub>), 74.0 (CH<sub>2</sub>), 71.6 (CH<sub>2</sub>), 15.1 (CH<sub>3</sub>).

**Elementaranalyse** (Nr. 31654):

	C	H
berechnet für C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> :	71.98	6.71
gefunden:	71.80	6.81

**Nebenisomer:**

**<sup>1</sup>H-NMR** (300.510 MHz, 300.0 K, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 6.98 (s, 1 H, H<sub>Ar</sub>), 6.64 (s, 1 H, H<sub>Ar</sub>), 5.28 (br, OH, Überlagerung mit dem Hauptisomer), 5.04 (br, 4 H, CH<sub>2</sub>), 2.26 (CH<sub>3</sub>, Überlagerung mit dem Hauptisomer).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (75.464 MHz, 300.1 K, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 148.7 (q-C<sub>Ar</sub>), 137.9 (q-C<sub>Ar</sub>), 130.6 (q-C<sub>Ar</sub>), 123.0 (C<sub>Ar</sub>), 107.3 (C<sub>Ar</sub>), 73.4 (CH<sub>2</sub>), 73.3 (CH<sub>2</sub>), 16.0 (CH<sub>3</sub>) (Ein Kohlenstoffatom ist durch die Überlagerung mit anderen Signalen nicht sichtbar).

7.7.2.2 *Darstellung von 1,5-Dimethyl-1,3-dihydroisobenzofuran-4-ol und 1,3-Dihydro-1,6-dimethylisobenzofuran-5-ol*

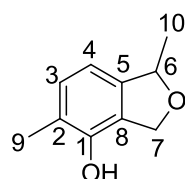
Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift für die Hashmi-Phenolsynthese mit 2-Methyl-5-(1-(prop-2-in-1-yloxy)ethyl)furan als Edukt und 1 mol% Katalysatorbeladung. Dabei konnten zwei Isomere erhalten werden: 1,5-Dimethyl-1,3-dihydroisobenzofuran-4-ol war dabei das Hauptisomer und zu 6-7 % entstand auch immer 1,3-Dihydro-1,6-dimethylisobenzofuran-5-ol (Vergleich der NMR Integrale). Das Hauptisomer konnte von einer Mischung aus Haupt- und Nebenisomer von 2:1 abgetrennt werden.

**Habitus:** hellgelber Feststoff

**Ausbeute:** 28 mg (0.17 mmol) 84% der Theorie.

**Summenformel:** C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub> (M = 164.21 g/mol)

**Hauptisomer:**

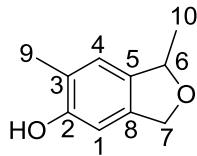


**<sup>1</sup>H-NMR** (300.130 MHz, 298.2 K, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.05 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.7 Hz, 1 H, H-3), 6.65 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.7 Hz, 1 H, H-4), 5.31 (q, <sup>3</sup>J<sub>H6H10</sub> = 6.3 Hz, 1 H, H-6), 5.16 (dd, <sup>2</sup>J<sub>H7aH7b</sub> = 12.0 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H7H6</sub> = 1.4 Hz, 1 H, H-7a/b), 5.04 (dd, <sup>2</sup>J<sub>H7aH7b</sub> = 12.0 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H7H6</sub> = 1.4 Hz, 1 H, H-7a/b), 2.26 (s, 3 H, H-9), 1.47 (d, <sup>3</sup>J<sub>H6H10</sub> = 6.3 Hz, 3 H, H-10).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (75.468 MHz, 298.2 K, CDCl<sub>3</sub>): δ = 148.0 (C-1), 143.8 (C-5), 130.5 (C-3), 125.1 (C-2/8), 121.8 (C-8/2), 112.9 (C-4), 80.5 (C-6), 70.2 (C-7), 21.8 (C-10), 15.0 (C-9).

**MS** (EI<sup>+</sup>) *m/z* (%): 121.1 (30) [M-C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O]<sup>+</sup>; 149.1 (100) [M-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>; 164.1 (46) [M]<sup>+</sup>.

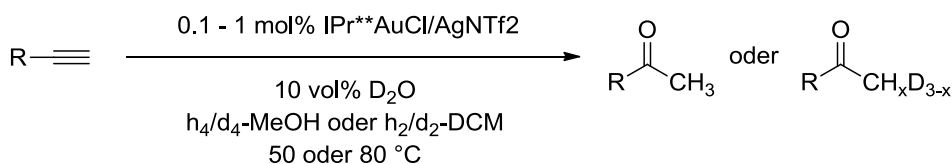
**HR-MS** (EI<sup>+</sup>) *m/z* (%): berechnet für C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub><sup>+</sup>: 149.0597, gefunden: 149.0574 (100); berechnet für: C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub><sup>+</sup>: 164.0837, gefunden: 164.0826 (46).

**Nebenisomer:**

**$^1\text{H-NMR}$**  (600.24 MHz, 295.0 K,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 6.89 (s, 1 H, H-4), 6.64 (s, 1 H, H-1), 5.24 (q,  $^3J_{\text{H6H10}} = 6.1$  Hz, 1 H, H-6), 5.03 (d, H-7a/b, überlagert mit H-7a/b des Hauptisomers), 4.95 (d,  $^2J_{\text{H7aH7b}} = 11.4$  Hz, 1 H, H-7a/b), 2.26 (s, 3 H, H-9, überlagert mit H-9 des Hauptisomers), 1.45 (d,  $^3J_{\text{H6H10}} = 6.1$  Hz, 3 H, H-10).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (150.98 MHz, 295.0 K,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 153.4 (C-2), 138.3 (C-8), 135.6 (C-5), 123.0 (C-4), 122.9 (C-3), 107.4 (C-1), 79.7 (C-6), 71.9 (C-7), 22.0 (C-10), 16.0 (C-9).

### 7.7.3 Allgemeine Arbeitsvorschriften für die Hydratisierung von Alkinen



#### Katalysatorlösung

20.0 mg IPr<sup>\*\*</sup>AuCl (**11**) (12.5  $\mu\text{mol}$ , 1 eq) und 4.90 mg AgNTf<sub>2</sub> (12.5  $\mu\text{mol}$ , 1 eq) werden in 0.5 mL Dichlormethan (c = 25 mM) gelöst.

#### Katalyse ohne Säurezusatz (Methode A)

Das Alkin (0.2 mmol, 1 eq) wird in 0.45 mL Lösungsmittel (d<sub>2</sub>-Dichlormethan/d<sub>4</sub>-Methanol) gelöst. Man gibt 50  $\mu\text{L}$  Deuteriumoxid und Katalysatorlösung zu und erhitzt die Reaktionsmischung auf 50  $^\circ\text{C}$ /80  $^\circ\text{C}$ . Der Umsatz wird mit Hilfe von NMR oder GC (interner Standard Dodekan) bestimmt. Im Falle von Phenylacetylen, 1-Ethynyl-4-methoxybenzol und Prop-1-in-1-ylbenzol wird die Reaktionsmischung über Celite filtriert und mit 25 mL Diethylether nachgespült. Zur weiteren Reinigung wird eine Säulen chromatographie durchgeführt (SiO<sub>2</sub>, Durchmesser 1.2 cm, Phenylacetylen: *n*-Pentan:Diethylether : 10:1, R<sub>f</sub>- Wert = 0.32; 1-Ethynyl-4-methoxybenzol: *n*-Pentan:Diethylether : 5:1, R<sub>f</sub>- Wert = 0.12; Prop-1-in-1-ylbenzol: *n*-Pentan:Diethylether : 10:1, R<sub>f</sub>- Wert = 0.10). Bei allen anderen Alkinen wird die Ausbeute im NMR durch Vergleich mit zugesetztem 1,4-Dioxan bestimmt.

#### Katalyse mit Zusatz von Trifluoressigsäure (Methode B)

32.3  $\mu\text{L}$  Phenylacetylen (30.0 mg, 0.293 mmol, 1 eq) und 25  $\mu\text{L}$  Dodekan werden in 0.5 mL einer Mischung von Dichlormethan/Wasser von 2:1 gelöst. Man gibt 2.3  $\mu\text{L}$  Trifluoressigsäure (3.3 mg, 0.03 mmol, 10 mol%) und Katalysatorlösung zu und rührt die Reaktionsmischung bei Raumtemperatur. Der Umsatz wird mit Hilfe des GC verfolgt. Nach vollständigem Umsatz wird die Reaktionsmischung über Celite filtriert und mit 25 mL Diethylether nachgespült. Zur weiteren Reinigung wird eine Säulen chromatographie durchgeführt (SiO<sub>2</sub>, Durchmesser 1.2 cm, *n*-Pentan:Diethylether : 10:1, R<sub>f</sub>- Wert = 0.33).

### **Katalyse mit Zusatz von HNTf<sub>2</sub> (Methode C)**

Die Katalyse erfolgte nach Methode A mit Zusatz von 1 (a) bzw. 10 mol% (b) HNTf<sub>2</sub>.

### **Katalyse ohne IPr\*\*AuCl (11) als Katalysator (Methode D)**

Die Katalyse erfolgte nach Methode A mit Zusatz von 1 (a) bzw. 10 mol% (b) AgNTf<sub>2</sub> bzw. 10 mol% HNTf<sub>2</sub> (c) bzw. ohne Zusatz von Katalysatorlösung (d).

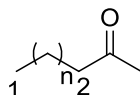
## Übersicht über die Ergebnisse der Hydratisierung von Alkinen

Methode	R =	mol% Katalysator	Reaktionszeit [h] <sup>[a]</sup>	Umsatz [%] <sup>[a]</sup>	NMR Ausbeute [%] <sup>[c]</sup>
<b>A (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)</b>	<b>Ph</b>	<b>1</b>	<b>18.5</b>	<b>&gt;99</b>	<b>99<sup>[d]</sup></b>
A (CD <sub>3</sub> OD)	Ph	1	1.5	>99	82 <sup>[d]</sup>
A (CD <sub>3</sub> OD)	Ph	0.1	168	>99	81 <sup>[d]</sup>
<b>B</b>	<b>Ph</b>	<b>1</b>	<b>25.5<sup>[b]</sup></b>	<b>&gt;99<sup>[b]</sup></b>	<b>92<sup>[d]</sup></b>
C (a, CD <sub>3</sub> OD)	Ph	0.1	3	>99	89 <sup>[d]</sup>
C (b, CD <sub>3</sub> OD)	Ph	0.1	1	>99	93 <sup>[d]</sup>
D (a, CD <sub>3</sub> OD)	Ph	-	168	14	-
D (b, CD <sub>3</sub> OD)	Ph	-	28	>99	67 <sup>[d]</sup>
D (c, CD <sub>3</sub> OD)	Ph	-	43.5	12	-
D (d, CD <sub>3</sub> OD)	Ph	-	168	0	-
<b>A (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)</b>	<b>C<sub>3</sub>H<sub>7</sub></b>	<b>1</b>	<b>0.25</b>	<b>&gt;99</b>	<b>88</b>
A (CD <sub>3</sub> OD)	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	1	0.25	>99	88
A (CD <sub>3</sub> OD)	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	0.1	2.5	>99	88
A (CD <sub>3</sub> OD, 50 °C)	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	0.1	30	>99	88
<b>A (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)</b>	<b>C<sub>4</sub>H<sub>9</sub></b>	<b>1</b>	<b>0.25</b>	<b>&gt;99</b>	<b>95</b>
A (CD <sub>3</sub> OD)	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	1	0.25	>99	94
A (CD <sub>3</sub> OD)	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	0.1	1.5	>99	93
A (CD <sub>3</sub> OD, 50 °C)	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	0.1	7	>99	95
<b>A (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)</b>	<b>C<sub>6</sub>H<sub>13</sub></b>	<b>1</b>	<b>0.42</b>	<b>&gt;99</b>	<b>99</b>
A (CD <sub>3</sub> OD)	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	1	0.25	>99	97
A (CD <sub>3</sub> OD)	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	0.1	1.5	>99	98
A (CD <sub>3</sub> OD, 50 °C)	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	0.1	30	>99	96
C (a, CD <sub>3</sub> OD)	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	-	168	64	-
C (b, CD <sub>3</sub> OD)	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	-	21.5	>99	99
C (d, CD <sub>3</sub> OD)	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	-	168	0	-

<b>A (CD<sub>3</sub>OD)</b>	<b>t<sup>+</sup>Bu</b>	<b>1</b>	<b>0.5</b>	>99	<b>82</b>
A (CD <sub>3</sub> OD)	t <sup>+</sup> Bu	0.1	28	>99	78
<b>A (CD<sub>3</sub>OD)</b>	<b>p-MeO-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub></b>	<b>1</b>	<b>1.5</b>	>99	<b>94<sup>[d]</sup></b>
A (CD <sub>3</sub> OD)	p-MeO-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	0.1	70	>99	80 <sup>[d]</sup>
<b>A (CD<sub>3</sub>OD)</b>	<b>1-Cyclohexen</b>	<b>1</b>	<b>0.25</b>	>99	<b>92</b>
A (CD <sub>3</sub> OD)	1-Cyclohexen	0.1	15	>99	89
<b>A (CD<sub>3</sub>OD)</b>	<b>1-Phenyl-1-propin</b>	<b>1</b>	<b>1</b>	>99	<b>63<sup>[d]</sup></b>

[a] Bestimmt durch NMR; [b] Bestimmt durch GC; [c] Mittelwert von zwei Katalysen; [d] Isolierte Ausbeute.

T1- Relaxationszeiten der Produkt- und 1,4-Dioxan-Signale, die zur Bestimmung der NMR Ausbeute verwendet wurden:



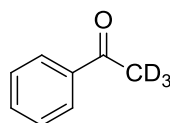
Verbindung	T1 Zeit [s]	Lösungsmittel
2-Pentanon (n = 1)		CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
1	6.841	
2	8.167	
1,4-Dioxan	8.667	
2-Pentanon (n = 1)		CD <sub>3</sub> OD
1	4.880	
2	5.713	
1,4-Dioxan	5.855	
2-Hexanon (n = 2)		CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
1	4.220	
2	4.621	
1,4-Dioxan	5.529	
2-Hexanon (n = 2)		CD <sub>3</sub> OD
1	4.361	
2	4.709	
1,4-Dioxan	5.794	



2-Octanon (n = 4) 1 2 1,4-Dioxan	 4.635 4.545 8.307	   CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
2-Octanon (n = 4) 1 2 1,4-Dioxan	 3.650 3.428 5.781	   CD <sub>3</sub> OD
3,3-Dimethylbutanon (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 1,4-Dioxan	 5.706 6.922	   CD <sub>3</sub> OD
1-(Cyclohex-1-en-1-yl)ethanon Alken-H 1,4-Dioxan	 10.588 8.198	   CD <sub>3</sub> OD
Acetophenon Dublett (7.9 ppm) Triplett (7.6 ppm) Dublett (7.5 ppm) 1,4-Dioxan	 6.453 6.011 5.763 5.172	     CD <sub>3</sub> OD

## Charakterisierung der Produkte der Hydratisierung von Alkinen

### 7.7.3.1 Acetophenon

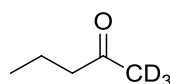


**Habitus:** farbloses Öl

**<sup>1</sup>H-NMR** (300.130 MHz, 297.2 K, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.96 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.7 Hz, 2 H, H<sub>Ar</sub>), 7.57 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.7 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.4 Hz, 1 H, H<sub>Ar</sub>), 7.47 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.7 Hz, 2 H, H<sub>Ar</sub>).

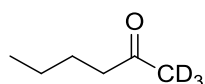
**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (75.468 MHz, 297.2 K, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 198.2 (C=O), 137.1 (q-C<sub>Ar</sub>), 133.1 (C<sub>Ar</sub>), 128.6 (C<sub>Ar</sub>), 128.3 (C<sub>Ar</sub>), 26.6 (CD<sub>3</sub>).

### 7.7.3.2 2-Pentanon



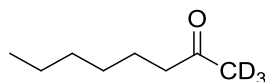
**<sup>1</sup>H-NMR** (300.130 MHz, 298.2 K, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 2.37 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.3 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>), 1.55 (st, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.3 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>), 0.89 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.3 Hz, 3 H, CH<sub>3</sub>).

### 7.7.3.3 2-Hexanon



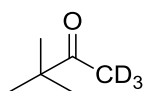
**<sup>1</sup>H-NMR** (300.130 MHz, 298.2 K, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 2.39 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.4 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>), 1.51 (qt, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.4 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>), 1.29 (st, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.4 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>), 0.89 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.4 Hz, 3 H, CH<sub>3</sub>).

## 7.7.3.4 2-Octanon



**$^1\text{H-NMR}$**  (300.130 MHz, 298.2 K,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 2.39$  (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.3$  Hz, 2 H,  $\text{CH}_2$ ), 1.52 (qt,  $^3J_{\text{HH}} = 7.3$  Hz, 2 H,  $\text{CH}_2$ ), 1.33-1.21 (m, 6 H, 3  $\text{CH}_2$ ), 0.87 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz, 3 H,  $\text{CH}_3$ ).

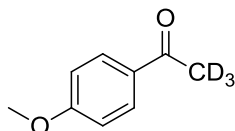
## 7.7.3.5 3,3-Dimethylbutan-2-on



**$^1\text{H-NMR}$**  (300.130 MHz, 298.2 K,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ):  $\delta = 1.14$  (s, 9 H,  $\text{CH}_3$ ).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (75.467 MHz, 298.2 K,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ):  $\delta = 217.9$  (C=O), 45.4 (q-C), 26.8 ( $\text{CH}_3$ ), 24.5 (m,  $\text{CD}_3$ ).

## 7.7.3.6 4-Methoxyacetophenon

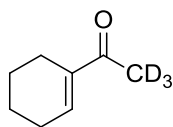


**Habitus:** farbloses Öl

**$^1\text{H-NMR}$**  (600.246 MHz, 295.0 K,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.92$  (d,  $^3J_{\text{HH}} = 9.0$  Hz, 2 H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 6.92 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 9.0$  Hz, 2 H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 3.86 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ).

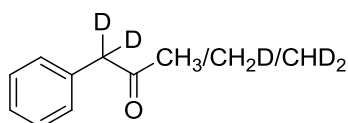
**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (150.948 MHz, 295.0 K,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 196.8$  (C=O), 163.4 (q- $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 130.5 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 130.3 (q- $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 113.6 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 55.4 (O- $\text{CH}_3$ ), 25.6 (m,  $\text{CD}_3$ ).

## 7.7.3.7 1-(Cyclohex-1-en-1-yl)ethanon



**<sup>1</sup>H-NMR** (300.130 MHz, 298.2 K, CD<sub>3</sub>OD):  $\delta$  = 7.05 (m, 1 H, CH=C), 2.28 (m, 2 H, CH<sub>2</sub>), 2.16 (m, 2 H, CH<sub>2</sub>), 1.62 (m, 4 H, 2 CH<sub>2</sub>).

## 7.7.3.8 1-Phenylpropan-2-on



Mischung von unterschiedlich deuterierten Produkten.

**<sup>1</sup>H-NMR** (600.246 MHz, 295.0 K, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.27 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.5 Hz, 2 H, H<sub>Ar</sub>), 7.21 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.5 Hz, 1 H, H<sub>Ar</sub>), 7.15 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.5 Hz, 2 H, H<sub>Ar</sub>), 2.08 (s, CH<sub>3</sub>), 2.07 (t, CH<sub>2</sub>D), 2.05 (m, CHD<sub>2</sub>).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (150.948 MHz, 295.0 K, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 206.5 (C=O), 134.2 (q-C<sub>Ar</sub>), 129.3 (C<sub>Ar</sub>), 128.7 (C<sub>Ar</sub>), 127.1 (C<sub>Ar</sub>), 50.4 (m, CD<sub>2</sub>), 29.2 (CH<sub>3</sub>), 28.9 (t, <sup>3</sup>J<sub>CD</sub> = 19.5 Hz, CH<sub>2</sub>D), 28.7 (q, <sup>3</sup>J<sub>CD</sub> = 19.5 Hz, CHD<sub>2</sub>).

**MS** (EI<sup>+</sup>) m/z (%): 93.1 (100) [M-C<sub>2</sub>HD<sub>2</sub>O]<sup>+</sup>; 136.1 (23) [C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>D<sub>2</sub>O]<sup>+</sup>; 137.1 (34) [C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>D<sub>3</sub>O]<sup>+</sup>; 138.1 (18) [C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>D<sub>4</sub>O]<sup>+</sup>.

**HR-MS** (EI<sup>+</sup>) m/z (%): berechnet für C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>D<sub>2</sub><sup>+</sup>: 93.0668, gefunden: 93.0686 (100); berechnet für C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>D<sub>2</sub>O<sup>+</sup>: 136.0857, gefunden: 136.0877 (23); berechnet für C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>D<sub>3</sub>O<sup>+</sup>: 137.0920, gefunden: 137.0909 (34); berechnet für C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>D<sub>4</sub>O<sup>+</sup>: 138.0983, gefunden: 138.0959 (18).

7.7.3.9 *Ergebnisse der Hydratisierung von 1-Octin in CH<sub>3</sub>OH/H<sub>2</sub>O vs. CD<sub>3</sub>OD/D<sub>2</sub>O mit 1 mol% Katalysatorbeladung bei 50 °C.*

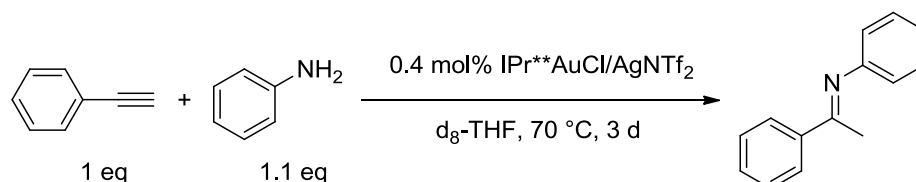
Die Reaktion erfolgte nach Methode A unter Zusatz von 25 µl Dodekan als interner Standard.

<b>Zeit [min]</b>	<b>Umsatz H<sup>[a]</sup> in CH<sub>3</sub>OH/H<sub>2</sub>O [%]</b>	<b>Umsatz D<sup>[a]</sup> in CD<sub>3</sub>OD/D<sub>2</sub>O [%]</b>	<b>Umsatz H/ Umsatz D</b>
15	30	6	5
30	55	11	5
60	100	33	3

[a] Bestimmt durch GC.

## 7.7.4 Weitere mit IPr\*\*AuNTf<sub>2</sub>-katalysierte Reaktionen: Die Hydroaminierung von Phenylacetylen und die Dreikomponenten-Reaktion

### 7.7.4.1 Hydroaminierung von Phenylacetylen



#### Katalysatorlösung

20.0 mg IPr\*\*AuCl (**11**) (12.5  $\mu\text{mol}$ , 1 eq) und 4.90 mg AgNTf<sub>2</sub> (12.5  $\mu\text{mol}$ , 1 eq) werden in 0.5 mL Dichlormethan ( $c = 25 \text{ mM}$ ) gelöst.

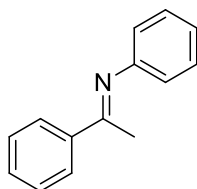
#### Vorschrift für die Hydroaminierung von Phenylacetylen

In einem Young-NMR-Röhrchen werden 50  $\mu\text{l}$  Phenylacetylen (47 mg, 0.46 mmol, 1 eq) und 46  $\mu\text{l}$  Anilin (47 mg, 0.51 mmol, 1.1 eq) in 0.5 mL trockenem d<sub>8</sub>-THF gelöst. Man gibt Katalysatorlösung (0.4 mol%) zu und erhitzt für drei Tage auf 70 °C. Die Reaktionsmischung wird über Celite filtriert und mit 25 mL Dichlormethan nachgespült. Zur weiteren Reinigung wird eine Säulenchromatographie durchgeführt (SiO<sub>2</sub>, Durchmesser 1.2 cm, *n*-Pentan:Dichlormethan : 7:3, R<sub>f</sub>-Wert = 0.14).

**Habitus:** gelbes Öl

**Ausbeute:** 61 mg (0.31 mmol), 69% der Theorie.

**Summenformel:** C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>N (M = 195.26 g/mol)



Aufgrund von HCl Spuren im NMR Lösungsmittel CDCl<sub>3</sub> enthält das Spektrum eine Mischung von Produkt und Acetophenon. Weiterhin tritt Imin-Enamin-Tautomerie des Produktes auf.

**$^1\text{H-NMR}$**  (400.182 MHz, 298.0 K,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.97\text{-}7.46$  (Überlappung mit Acetophenonsignalen, m,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 7.35 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 8.0$  Hz, 2 H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 7.09 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.4$  Hz, 1 H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 6.80 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.4$  Hz, 2 H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 2.24 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ).

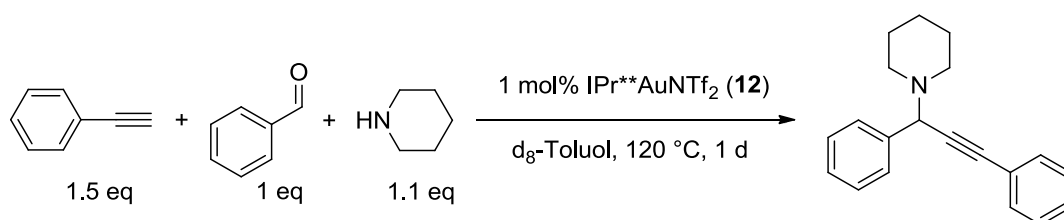
**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (100.625 MHz, 298.0 K,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 165.5$  (C=N), 151.7 (q- $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 139.5 (q- $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 130.5 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 128.9 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 128.4 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 127.2 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 123.0 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 119.4 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 17.4 ( $\text{CH}_3$ ).

**MS** ( $\text{EI}^+$ ) m/z (%): 118.1 (10) [ $\text{M-C}_6\text{H}_5$ ] $^+$ ; 180.1 (100) [ $\text{M-CH}_3$ ] $^+$ ; 195.1 (65) [ $\text{M}$ ] $^+$ .

**HR-MS** ( $\text{EI}^+$ ) m/z (%): berechnet für  $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{N}^+$ : 180.0808, gefunden: 180.0826 (100); berechnet für  $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}^+$ : 195.1048, gefunden: 195.1052 (65).

**Literatur:** Die Synthese erfolgte nach einer modifizierten Vorschrift von Lavoie *et al.*<sup>[157d]</sup>

### 7.7.4.2 *Drei Komponenten Kupplung von Phenylacetylen, Benzaldehyd und Piperidin*

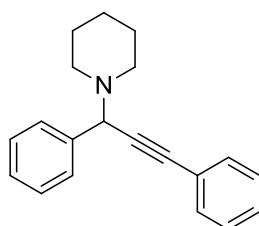


In einem Young-NMR-Röhrchen wird 4.6 mg IPr\*\*AuNTf<sub>2</sub> (**12**) (2.5 μmol, 1 mol%) in 0.5 mL trockenem d<sub>8</sub>-Toluol gelöst. Im Argongegenstrom gibt man 44 μl Phenylacetylen (41 mg, 0.40 mmol, 1.5 eq), 25 μl Benzaldehyd (27 mg, 0.25 mmol, 1 eq) und 27 μl Piperidin (23 mg, 0.28 mmol, 1.1 eq) zu und erhitzt die Reaktionsmischung für einen Tag unter Rückflussbedingungen. Die Reaktionsmischung wird über Celite filtriert und mit 25 mL Diethylether nachgespült. Zur weiteren Reinigung wird eine Säulenchromatographie durchgeführt (SiO<sub>2</sub>, Durchmesser 1.2 cm, *n*-Pentan: Essigester:Methanol : 90:7.5:2.5, R<sub>f</sub>-Wert = 0.57).

**Habitus:** orangefarbenes Öl

**Ausbeute:** 45 mg (0.16 mmol), 65% der Theorie.

**Summenformel:** C<sub>20</sub>H<sub>21</sub>N (M = 275.39 g/mol)



**<sup>1</sup>H-NMR** (300.510 MHz, 300.0 K, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 7.65 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.5 Hz, 2 H, H<sub>Ar</sub>), 7.54 (m, 2 H, H<sub>Ar</sub>), 7.41-7.30 (m, 6 H, 4 H<sub>Ar</sub>), 4.82 (s, 1 H, CH), 2.57 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 5.4 Hz, 4 H, CH<sub>2</sub>), 1.60 (m, 4 H, CH<sub>2</sub>), 1.47 (q, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 5.4 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (150.948 MHz, 300.0 K, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 139.5 (q-C<sub>Ar</sub>), 132.3 (C<sub>Ar</sub>), 129.0 (C<sub>Ar</sub>), 128.9 (C<sub>Ar</sub>), 128.7 (C<sub>Ar</sub>), 128.6 (C<sub>Ar</sub>), 128.0 (C<sub>Ar</sub>), 123.9 (q-C<sub>Ar</sub>), 88.4 (C≡C), 86.7 (C≡C), 62.9 (CH), 51.3 (CH<sub>2</sub>), 26.9 (CH<sub>2</sub>), 25.1 (CH<sub>2</sub>).

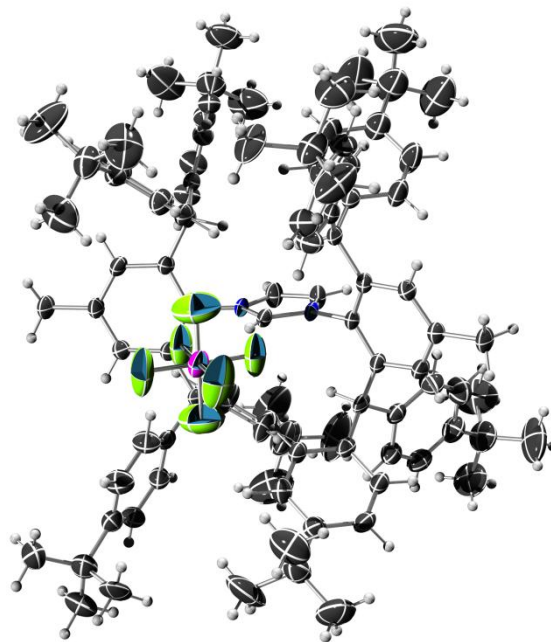


**MS** (ESI<sup>+</sup>) m/z (%): 191.3 (76) [M-C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>N]<sup>+</sup>; 275.9 (100) [M+H]<sup>+</sup>.

**Literatur:** Die Synthese erfolgte nach einer modifizierten Vorschrift von Kantam et al.<sup>[158c]</sup>

## 8 Anhang - Einkristall-Röntgenstrukturanalysen

### 8.1 1,3-Bis{2,6-bis[bis(4-*tert*-butylphenyl)methyl]-4-methylphenyl}- 1*H*-imidazol-3-iumhexafluorophosphat (3)



Chemie : Simone Weber (AK Straub)  
 Probe : SW-295C  
 Dateinamen : si26.\*  
 Operateur : F. Rominger (AK Hofmann)  
 Gerät : Bruker APEX

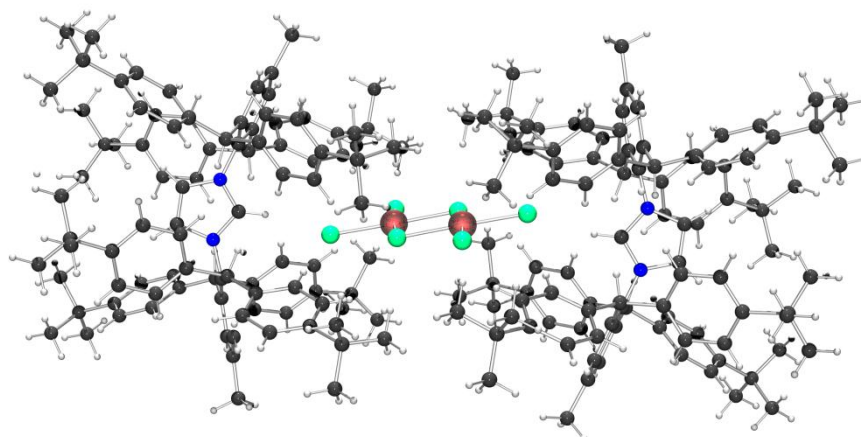
Kristalldaten und Strukturverfeinerung für IPr\*\*HPF<sub>6</sub> (3)

Strukturkennzeichen	si26	
Summenformel	C <sub>143</sub> H <sub>163</sub> F <sub>6</sub> N <sub>2</sub> P	
Molmasse	2054.72	
Temperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	C2/c	
Z	4	
Gitterkonstanten	a = 33.116(3) Å	$\alpha = 90^\circ$
	b = 19.008(2) Å	$\beta = 108.230(3)^\circ$
	c = 21.224(2) Å	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	12689(2) Å <sup>3</sup>	
Dichte (berechnet)	1.076 g/cm <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient $\mu$	0.079 mm <sup>-1</sup>	
Kristallform	?	
Kristallgröße	0.43 x 0.18 x 0.14 mm <sup>3</sup>	
Kristallfarbe	?	
Gemessener Theta-Bereich	1.25 bis 21.04 °	
Indexgrenzen	-33 ≤ h ≤ 33, -19 ≤ k ≤ 19, -21 ≤ l ≤ 21	

Gemessene Reflexe	63573
Unabhängige Reflexe	6843 (R(int) = 0.0865)
Beobachtete Reflexe	4613 ( $I > 2\sigma(I)$ )
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents
Max/min Transmission	0.99 and 0.97
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on $F^2$
Daten/Restraints/Parameter	6843 / 530 / 750
Goodness-of-fit on $F^2$	1.04
R-Werte ( $I > 2\sigma(I)$ )	R1 = 0.075, wR2 = 0.198
Max/min Restelektronendichte	0.44 und -0.32 eÅ <sup>-3</sup>

---

## 8.2 Bis{1,3-Bis{2,6-bis[bis(4-*tert*-butylphenyl)methyl]-4-methylphenyl}-1*H*-imidazol-3-ium}hexachlordipalladat(II) (4)

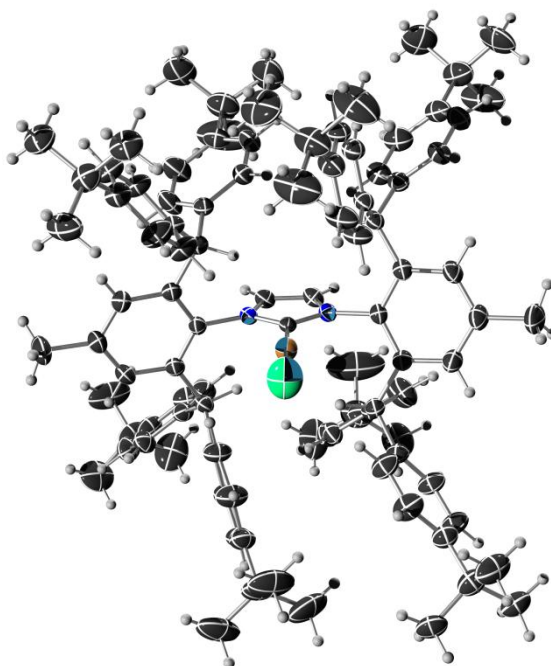


Chemie : Simone Weber (AK Straub)  
 Probe : MH-013D5  
 Dateinamen : si30.\*  
 Operateur : F. Rominger (AK Hofmann)  
 Gerät : Bruker APEX-II Quazar

Kristalldaten und Strukturverfeinerung für (IPr\*\*H)<sub>2</sub>Pd<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> (4)

Strukturkennzeichen	si30	
Summenformel	C <sub>108</sub> H <sub>128</sub> Cl <sub>24</sub> N <sub>2</sub> Pd	
Molmasse	2411.32	
Temperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /n	
Z	4	
Gitterkonstanten	a = 17.634(4) Å	α = 90 °
	b = 28.844(6) Å	β = 107.164(4) °
	c = 24.377(5) Å	γ = 90 °
Zellvolumen	11847(4) Å <sup>3</sup>	
Dichte (berechnet)	1.352 g/cm <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient μ	0.743 mm <sup>-1</sup>	
Kristallform	polyhedron	
Kristallgröße	0.19 x 0.16 x 0.11 mm <sup>3</sup>	
Kristallfarbe	orange	
Gemessener Theta-Bereich	1.12 bis 19.78 °	
Indexgrenzen	-16 ≤ h ≤ 16, -27 ≤ k ≤ 27, -23 ≤ l ≤ 22	
Gemessene Reflexe	42377	
Unabhängige Reflexe	10710 (R(int) = 0.1448)	
Beobachtete Reflexe	5120 (I > 2σ(I))	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max/min Transmission	0.92 and 0.87	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Daten/Restriants/Parameter	10710 / 1310 / 1098	
Goodness-of-fit an F <sup>2</sup>	1.70	
R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.133, wR2 = 0.322	
Max/min Restelektronendichte	1.84 und -1.07 eÅ <sup>-3</sup>	

### 8.3 {1,3-Bis{2,6-bis[bis(4-*tert*-butylphenyl)methyl]-4-methylphenyl}-1*H*-imidazol-2-yliden}kupfer(I)chlorid (8)



Chemie : Name (AK )  
 Probe : SW-178C3  
 Dateinamen : si23.\*  
 Operateur : F. Rominger (AK Hofmann)  
 Gerät : Bruker APEX-II CCD

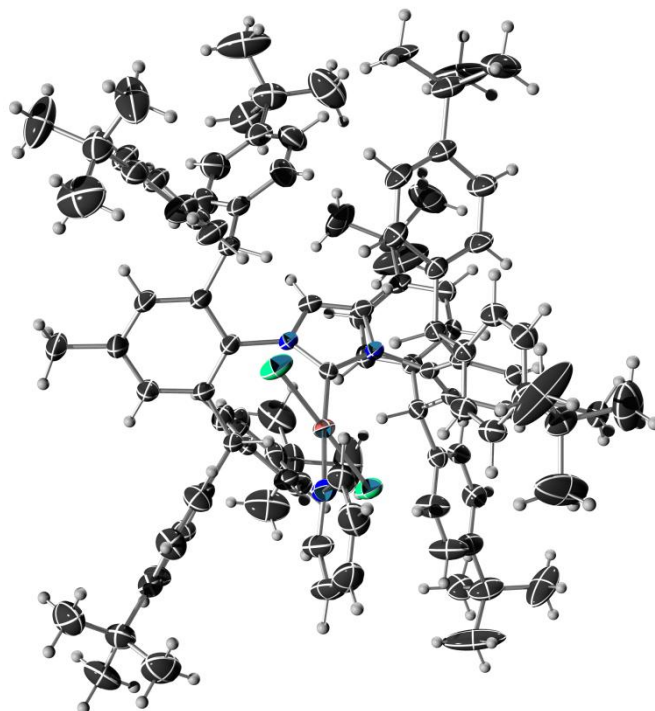
#### Kristalldaten und Strukturverfeinerung für IPr\*\*CuCl (8)

Strukturkennzeichen	si23	
Summenformel	C <sub>105</sub> H <sub>124</sub> Cl <sub>13</sub> CuN <sub>2</sub>	
Molmasse	1938.45	
Temperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	C2/c	
Z	4	
Gitterkonstanten	a = 31.7846(14) Å	α = 90 °
	b = 14.4819(6) Å	β = 120.997(1) °
	c = 27.535(2) Å	γ = 90 °
Zellvolumen	10864.3(10) Å <sup>3</sup>	
Dichte (berechnet)	1.185 g/cm <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient μ	0.564 mm <sup>-1</sup>	
Kristallform	polyhedron	
Kristallgröße	0.32 x 0.26 x 0.22 mm <sup>3</sup>	
Kristallfarbe	colourless	
Gemessener Theta-Bereich	1.49 bis 26.05 °	
Indexgrenzen	-39 ≤ h ≤ 38, -17 ≤ k ≤ 17, -34 ≤ l ≤ 33	
Gemessene Reflexe	53657	
Unabhängige Reflexe	10675 (R(int) = 0.0326)	
Beobachtete Reflexe	8007 (I > 2σ(I))	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max/min Transmission	0.89 and 0.84	

Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares an $F^2$
Daten/Restraints/Parameter	10675 / 246 / 641
Goodness-of-fit an $F^2$	1.05
R-Werte ( $I > 2\sigma(I)$ )	R1 = 0.076, wR2 = 0.239
Max/min Restelektronendichte	0.97 und -0.92 eÅ <sup>-3</sup>

---

**8.4 *trans*-{1,3-bis{2,6-bis[bis(4-*tert*-butylphenyl)methyl]-4-methylphenyl}-1*H*-imidazol-2-yliden)}( $\kappa^1$ N-pyridin)palladium(II)dichlorid (9)**



Chemie : Simone Weber (AK Straub)  
 Probe : SW-151D  
 Dateinamen : si18.\*  
 Operateur : F. Rominger (AK Hofmann)  
 Gerät : Bruker APEX II Quazar

Kristalldaten und Strukturverfeinerung für IPr\*\*Pd(py)Cl<sub>2</sub> (9, CCDC-857252)

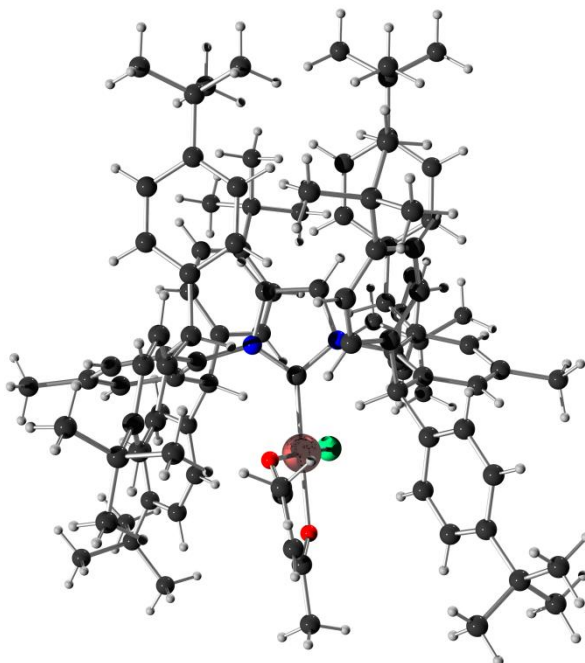
Strukturkennzeichen	si18	
Summenformel	C <sub>107.50</sub> H <sub>128</sub> Cl <sub>5</sub> N <sub>3</sub> Pd	
Molmasse	1745.78	
Temperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	P $\bar{1}$	
Z	2	
Gitterkonstanten	a = 16.2884(7) Å	$\alpha$ = 108.612(1) °
	b = 17.5515(8) Å	$\beta$ = 106.398(1) °
	c = 20.1827(9) Å	$\gamma$ = 103.877(1) °
Zellvolumen	4888.1(4) Å <sup>3</sup>	
Dichte (berechnet)	1.186 g/cm <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient $\mu$	0.373 mm <sup>-1</sup>	
Kristallform	polyhedron	
Kristallgröße	0.19 x 0.14 x 0.11 mm <sup>3</sup>	
Kristallfarbe	colourless	
Gemessener Theta-Bereich	2.13 bis 24.11 °	
Indexgrenzen	-18 ≤ h ≤ 18, -20 ≤ k ≤ 20, -23 ≤ l ≤ 23	
Gemessene Reflexe	63487	
Unabhängige Reflexe	15527 (R(int) = 0.0732)	
Beobachtete Reflexe	11014 (I > 2σ(I))	

Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents
Max/min Transmission	0.96 and 0.93
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on $F^2$
Daten/Restraints/Parameter	15527 / 1415 / 1174
Goodness-of-fit on $F^2$	1.03
R-Werte ( $I > 2\sigma(I)$ )	R1 = 0.048, wR2 = 0.112
Max/min Restelektronendichte	0.47 und -0.63 e $\text{\AA}^{-3}$

---



**8.5 {1,3-Bis{2,6-bis[bis(4-*tert*-butylphenyl)methyl]-4-methylphenyl}-  
1*H*-imidazol-2-yliden}palladium(II)chlorid(pentan-2,4-dionato-*O,O'*)  
(10)**



Chemie : Simone Weber (AK Straub)  
 Probe : MH-005C  
 Dateinamen : si28.\*  
 Operateur : F. Rominger (AK Hofmann)  
 Gerät : Bruker APEX-II CCD

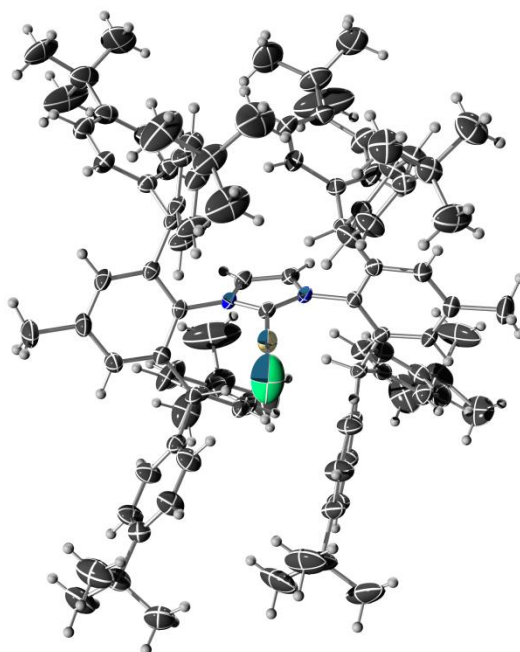
Kristalldaten und Strukturverfeinerung für IPr\*\*Pd(acac)Cl (10)

Strukturkennzeichen	si28	
Summenformel	C <sub>107</sub> H <sub>129</sub> Cl <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Pd	
Molmasse	1687.87	
Temperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /n	
Z	4	
Gitterkonstanten	a = 16.6971(16) Å	α = 90 °
	b = 31.731(3) Å	β = 98.789(3) °
	c = 20.2365(19) Å	γ = 90 °
Zellvolumen	10595.7(17) Å <sup>3</sup>	
Dichte (berechnet)	1.058 g/cm <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient μ	0.295 mm <sup>-1</sup>	
Kristallform	plate	
Kristallgröße	0.24 x 0.13 x 0.02 mm <sup>3</sup>	
Kristallfarbe	colourless	
Gemessener Theta-Bereich	1.28 bis 21.04 °	
Indexgrenzen	-13 ≤ h ≤ 16, -32 ≤ k ≤ 32, -20 ≤ l ≤ 20	
Gemessene Reflexe	46638	
Unabhängige Reflexe	11427 (R(int) = 0.1140)	

Beobachtete Reflexe	6550 ( $I > 2\sigma(I)$ )
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents
Max/min Transmission	0.99 and 0.93
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on $F^2$
Daten/Restraints/Parameter	11427 / 1932 / 1143
Goodness-of-fit an $F^2$	1.06
R-Werte ( $I > 2\sigma(I)$ )	$R1 = 0.094$ , $wR2 = 0.255$
Max/min Restelektronendichte	0.86 und $-0.50 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$

---

## 8.6 {1,3-Bis{2,6-bis[bis(4-*tert*-butylphenyl)methyl]-4-methylphenyl}-1*H*-imidazol-2-yliden}gold(I)chlorid (11)



Chemie : Simone Weber (AK Straub)  
 Probe : SW-63D1  
 Dateinamen : si7.\*  
 Operateur : F. Rominger (AK Hofmann)  
 Gerät : Bruker Smart CCD

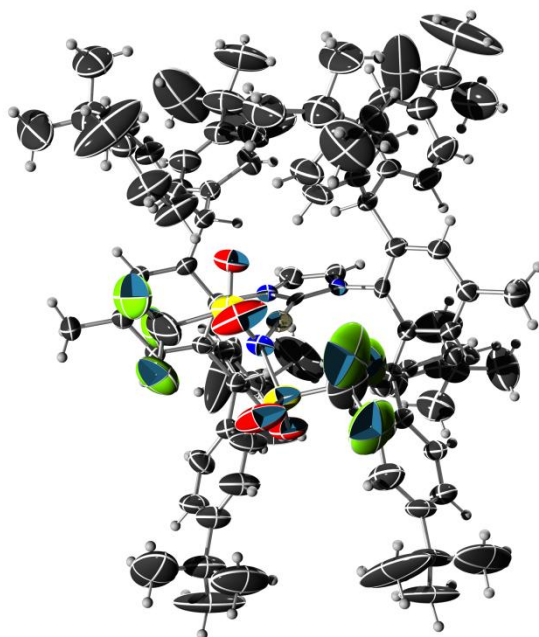
Kristalldaten und Strukturverfeinerung für IPr\*\*AuCl (11, CCDC-870243)

Strukturkennzeichen	si7	
Summenformel	C <sub>106</sub> H <sub>125</sub> AuCl <sub>16</sub> N <sub>2</sub>	
Molmasse	2191.25	
Temperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	C2/c	
Z	4	
Gitterkonstanten	a = 31.7850(7) Å	$\alpha = 90^\circ$
	b = 14.5403(3) Å	$\beta = 121.057(1)^\circ$
	c = 27.6193(6) Å	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	10934.9(4) Å <sup>3</sup>	
Dichte (berechnet)	1.331 g/cm <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient $\mu$	1.781 mm <sup>-1</sup>	
Kristallform	polyhedron	
Kristallgröße	0.23 x 0.16 x 0.10 mm <sup>3</sup>	
Kristallfarbe	colorless	
Gemessener Theta-Bereich	1.59 bis 27.50 °	
Indexgrenzen	-41 ≤ h ≤ 41, -18 ≤ k ≤ 18, -35 ≤ l ≤ 35	
Gemessene Reflexe	55722	
Unabhängige Reflexe	12533 (R(int) = 0.0568)	
Beobachtete Reflexe	10183 (I > 2σ(I))	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max/min Transmission	0.84 and 0.68	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	

Daten/Restraints/Parameter	12533 / 282 / 686
Goodness-of-fit an $F^2$	1.06
R-Werte ( $I > 2\sigma(I)$ )	R1 = 0.042, wR2 = 0.107
Max/min Restelektronendichte	0.64 und -0.83 e $\text{\AA}^{-3}$

---

**8.7 {1,3-Bis{2,6-bis[bis(4-tert-butylphenyl)methyl]-4-methylphenyl}-1H-imidazol-2-yliden}gold(I)bis(trifluormethansulfonyl)amid (12)**



Chemie : Simone Weber (AK Straub)  
 Probe : "dz010/dz011"  
 Dateinamen : si20.\*  
 Operateur : F. Rominger (AK Hofmann)  
 Gerät : Bruker APEX

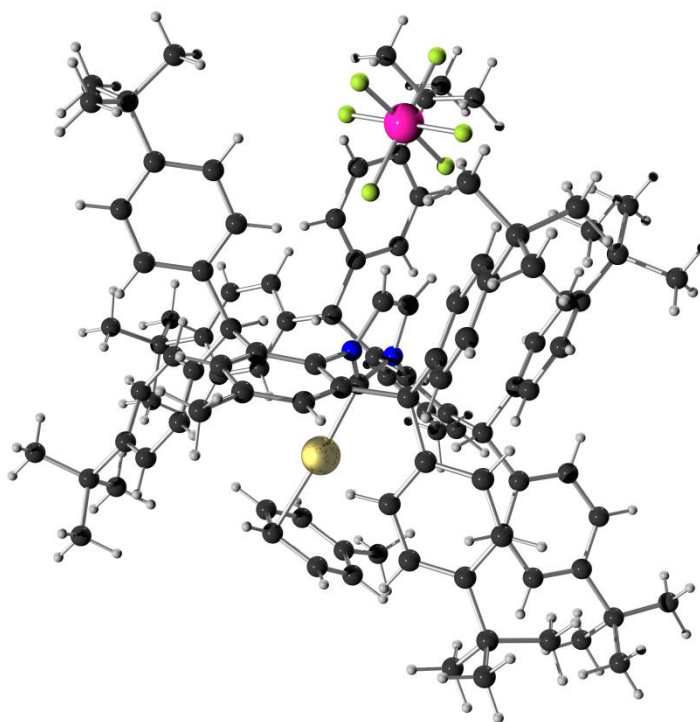
Kristalldaten und Strukturverfeinerung für IPr\*\*AuNTf<sub>2</sub> (12, CCDC-883212)

Strukturkennzeichen	si20	
Summenformel	C <sub>109</sub> H <sub>132</sub> AuCl <sub>12</sub> F <sub>6</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub>	
Molmasse	2348.66	
Temperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	P $\bar{1}$	
Z	2	
Gitterkonstanten	a = 15.220(15) Å	$\alpha = 74.23(3)^\circ$
	b = 16.685(17) Å	$\beta = 88.63(2)^\circ$
	c = 24.51(2) Å	$\gamma = 77.67(2)^\circ$
Zellvolumen	5849(10) Å <sup>3</sup>	
Dichte (berechnet)	1.334 g/cm <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient $\mu$	1.625 mm <sup>-1</sup>	
Kristallform	plate	
Kristallgröße	0.29 x 0.25 x 0.04 mm <sup>3</sup>	
Kristallfarbe	colourless	
Gemessener Theta-Bereich	0.86 bis 23.83 °	
Indexgrenzen	-16 ≤ h ≤ 16, -18 ≤ k ≤ 18, -27 ≤ l ≤ 27	
Gemessene Reflexe	40923	
Unabhängige Reflexe	17125 (R(int) = 0.1390)	
Beobachtete Reflexe	9724 (I > 2σ(I))	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max/min Transmission	0.94 and 0.65	

Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares an $F^2$
Daten/Restraints/Parameter	17125 / 1786 / 1456
Goodness-of-fit an $F^2$	0.93
R-Werte ( $I > 2\sigma(I)$ )	R1 = 0.075, wR2 = 0.165
Max/min Restelektronendichte	1.44 und -1.21 eÅ <sup>-3</sup>

---

**8.8 {1,3-Bis{2,6-bis[bis(4-*tert*-butylphenyl)methyl]-4-methylphenyl}-1*H*-imidazol-2-yliden}( $\eta^1$ -toluol)gold(I)hexafluoroantimonat (14)**



Chemie : Simone Weber (AK Straub)  
 Probe : sw-133b  
 Dateinamen : si15.\*  
 Operateur : F. Rominger (AK Hofmann)  
 Gerät : Bruker Smart CCD

Kristalldaten und Strukturverfeinerung für IPr\*\*Au(toluen)SbF<sub>6</sub> (**14**, CCDC-870244)

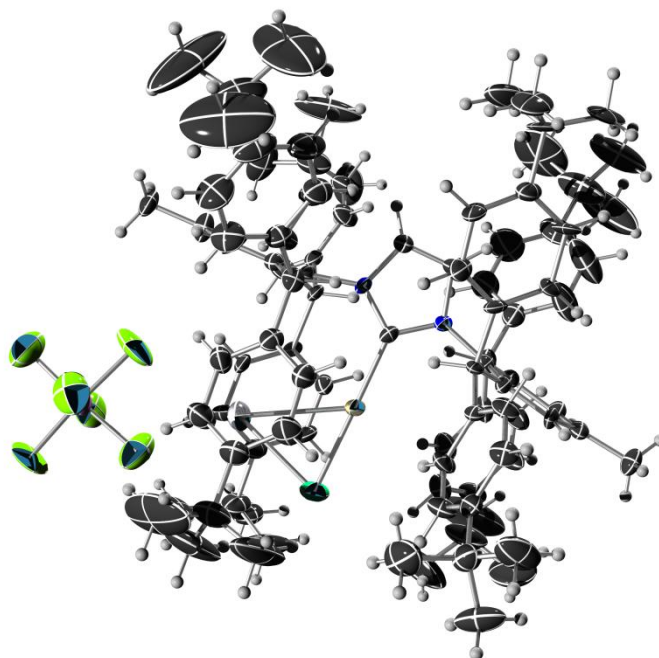
Strukturkennzeichen	si15	
Summenformel	C <sub>118.50</sub> H <sub>140</sub> AuF <sub>6</sub> N <sub>2</sub> Sb	
Molmasse	2025.04	
Temperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	P $\bar{1}$	
Z	2	
Gitterkonstanten	a = 15.1948(5) Å	$\alpha$ = 79.573(1) °
	b = 15.3194(5) Å	$\beta$ = 88.967(1) °
	c = 23.3069(7) Å	$\gamma$ = 89.137(1) °
Zellvolumen	5334.4(3) Å <sup>3</sup>	
Dichte (berechnet)	1.261 g/cm <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient $\mu$	1.684 mm <sup>-1</sup>	
Kristallform	polyhedron	
Kristallgröße	0.28 x 0.22 x 0.20 mm <sup>3</sup>	
Kristallfarbe	lightpurple	
Gemessener Theta-Bereich	1.62 bis 23.26 °	
Indexgrenzen	-16 ≤ h ≤ 16, -17 ≤ k ≤ 17, -25 ≤ l ≤ 25	
Gemessene Reflexe	39283	
Unabhängige Reflexe	15278 (R(int) = 0.0962)	
Beobachtete Reflexe	8659 (I > 2 $\sigma$ (I))	

Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents
Max/min Transmission	0.73 and 0.65
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on $F^2$
Daten/Restraints/Parameter	15278 / 1169 / 1162
Goodness-of-fit on $F^2$	0.97
R-Werte ( $I > 2\sigma(I)$ )	R1 = 0.055, wR2 = 0.109
Max/min Restelektronendichte	0.64 und -0.90 e $\text{\AA}^{-3}$

---



**8.9 {1,3-Bis{2,6-bis[bis(4-*tert*-butylphenyl)methyl]-4-methylphenyl}-1*H*-imidazol-2-yliden}(silberchlorid)gold(I)hexafluoroantimonat  
(18)**



Chemie : Simone Weber (AK Straub)  
 Probe : SW-197C  
 Dateinamen : si21.\*  
 Operateur : F. Rominger (AK Hofmann)  
 Gerät : Bruker APEX-II CCD

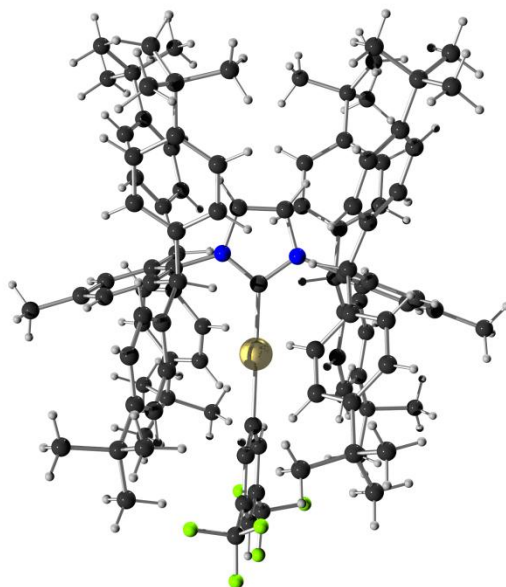
Kristalldaten und Strukturverfeinerung für IPr\*\*Au(AgCl)SbF<sub>6</sub> (**18**, CCDC-870245)

Strukturkennzeichen	si21	
Summenformel	C <sub>102</sub> H <sub>122</sub> AgAuCl <sub>3</sub> F <sub>6</sub> N <sub>2</sub> Sb	
Molmasse	2022.95	
Temperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /c	
Z	4	
Gitterkonstanten	a = 13.9510(10) Å	α = 90 °
	b = 21.5577(15) Å	β = 99.826(2) °
	c = 33.278(3) Å	γ = 90 °
Zellvolumen	9861.7(12) Å <sup>3</sup>	
Dichte (berechnet)	1.363 g/cm <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient μ	2.089 mm <sup>-1</sup>	
Kristallform	plate	
Kristallgröße	0.08 x 0.08 x 0.02 mm <sup>3</sup>	
Kristallfarbe	colourless	
Gemessener Theta-Bereich	1.24 bis 23.30 °	
Indexgrenzen	-15 ≤ h ≤ 15, -23 ≤ k ≤ 23, -36 ≤ l ≤ 36	
Gemessene Reflexe	70370	
Unabhängige Reflexe	14218 (R(int) = 0.1193)	

Beobachtete Reflexe	9711 ( $I > 2\sigma(I)$ )
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents
Max/min Transmission	0.96 and 0.85
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on $F^2$
Daten/Restraints/Parameter	14218 / 959 / 1040
Goodness-of-fit on $F^2$	1.16
R-Werte ( $I > 2\sigma(I)$ )	$R1 = 0.092$ , $wR2 = 0.179$
Max/min Restelektronendichte	1.60 und $-3.30 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$

---

**8.10 {1,3-Bis{2,6-bis[bis(4-*tert*-butylphenyl)methyl]-4-methylphenyl}-1*H*-imidazol-2-yliden}gold(I)(3,5-bistrifluormethyl)phenylat (20)**



Chemie : David Zahner / Simone Weber (AK Straub)  
 Probe : DZ003B  
 Dateinamen : dz1.\*  
 Operateur : F. Rominger (AK Hofmann)  
 Gerät : Bruker APEX-II Quazar

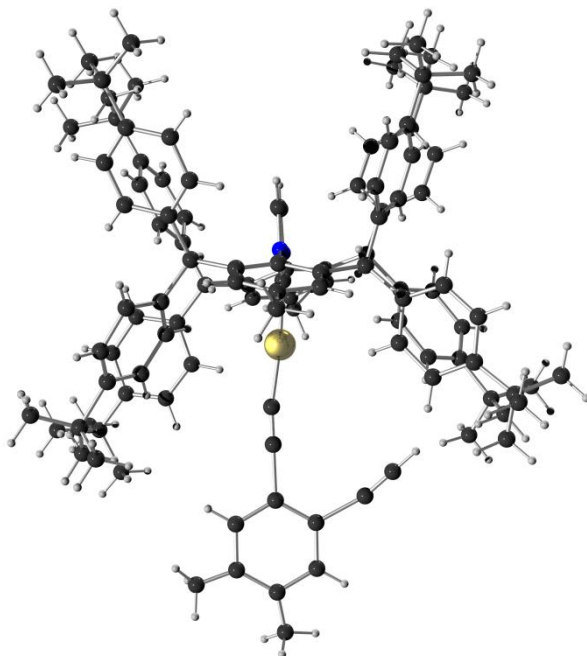
Kristalldaten und Strukturverfeinerung für  $\text{IPr}^{**}\text{AuAr}^{\text{F}}$  (**20**, CCDC-883213)

Strukturkennzeichen	dz1	
Summenformel	$\text{C}_{114}\text{H}_{133}\text{AuCl}_{10}\text{F}_6\text{N}_2$	
Molmasse	2196.69	
Temperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	C2/c	
Z	4	
Gitterkonstanten	$a = 24.2655(6)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 29.8227(7)$ Å	$\beta = 106.803(1)^\circ$
	$c = 16.9856(4)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	$11767.0(5)$ Å <sup>3</sup>	
Dichte (berechnet)	$1.240$ g/cm <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient $\mu$	$1.530$ mm <sup>-1</sup>	
Kristallform	plate	
Kristallgröße	$0.26 \times 0.18 \times 0.06$ mm <sup>3</sup>	
Kristallfarbe	colourless	
Gemessener Theta-Bereich	2.22 bis 26.77 °	
Indexgrenzen	$-30 \leq h \leq 30, -37 \leq k \leq 37, -21 \leq l \leq 21$	
Gemessene Reflexe	104328	
Unabhängige Reflexe	12550 ( $R(\text{int}) = 0.0320$ )	
Beobachtete Reflexe	11201 ( $I > 2\sigma(I)$ )	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max/min Transmission	0.91 and 0.69	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on $F^2$	
Daten/Restraints/Parameter	12550 / 578 / 708	

Goodness-of-fit an $F^2$	1.11
R-Werte ( $I > 2\sigma(I)$ )	R1 = 0.046, wR2 = 0.133
Max/min Restelektronendichte	1.75 und -0.90 eÅ <sup>-3</sup>

---

**8.11 {1,3-Bis{2,6-bis[bis(4-*tert*-butylphenyl)methyl]-4-methylphenyl}-  
1*H*-imidazol-2-yliden}gold(I)(2-ethynyl-4,5-dimethylphenylacetylid)  
(22)**



Chemie : Simone Weber (AK Straub)  
 Probe : SW-286C  
 Dateinamen : si27.\*  
 Operateur : F. Rominger (AK Hofmann)  
 Gerät : Bruker APEX-II CCD

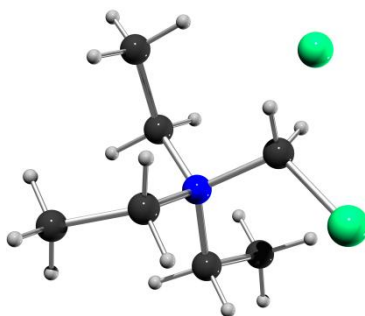
Kristalldaten und Strukturverfeinerung für IPr\*\*Au(acetylid) (22)

Strukturkennzeichen	si27	
Summenformel	C <sub>119</sub> H <sub>141</sub> AuCl <sub>12</sub> N <sub>2</sub>	
Molmasse	2221.70	
Temperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	P $\bar{1}$	
Z	2	
Gitterkonstanten	a = 16.790(2) Å	$\alpha$ = 101.353(4) °
	b = 18.425(2) Å	$\beta$ = 100.842(4) °
	c = 19.868(3) Å	$\gamma$ = 100.647(3) °
Zellvolumen	5759.2(13) Å <sup>3</sup>	
Dichte (berechnet)	1.281 g/cm <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient $\mu$	1.602 mm <sup>-1</sup>	
Kristallform	plate	
Kristallgröße	0.14 x 0.13 x 0.08 mm <sup>3</sup>	
Kristallfarbe	yellow	
Gemessener Theta-Bereich	1.16 bis 20.41 °	
Indexgrenzen	-16 ≤ h ≤ 15, -18 ≤ k ≤ 17, -19 ≤ l ≤ 19	
Gemessene Reflexe	34941	
Unabhängige Reflexe	11356 (R(int) = 0.0546)	

Beobachtete Reflexe	7549 ( $I > 2\sigma(I)$ )
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents
Max/min Transmission	0.88 and 0.81
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on $F^2$
Daten/Restraints/Parameter	11356 / 1126 / 681
Goodness-of-fit on $F^2$	1.10
R-Werte ( $I > 2\sigma(I)$ )	$R1 = 0.086$ , $wR2 = 0.228$
Max/min Restelektronendichte	0.97 und $-0.77 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$

---

## 8.12 (Chlormethyl)triethylammoniumchlorid



Chemie : Simone Weber (AK Straub)  
 Probe : SW-284B  
 Dateinamen : si25.\*  
 Operateur : F. Rominger (AK Hofmann)  
 Gerät : Bruker APEX-II CCD

Kristalldaten und Strukturverfeinerung für  $(\text{ClCH}_2)\text{Et}_3\text{NCl}$

Strukturkennzeichen	si25	
Summenformel	$\text{C}_7\text{H}_{17}\text{Cl}_2\text{N}$	
Molmasse	186.12	
Temperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	$P2_1/c$	
Z	4	
Gitterkonstanten	$a = 8.3441(6)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 8.2802(6)$ Å	$\beta = 90.613(2)^\circ$
	$c = 14.3091(11)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	$988.57(13)$ Å <sup>3</sup>	
Dichte (berechnet)	$1.251$ g/cm <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient $\mu$	$0.593$ mm <sup>-1</sup>	
Kristallform	polyhedron	
Kristallgröße	$0.13 \times 0.09 \times 0.07$ mm <sup>3</sup>	
Kristallfarbe	colourless	
Gemessener Theta-Bereich	2.44 bis 25.05 °	
Indexgrenzen	$-9 \leq h \leq 9, -9 \leq k \leq 9, -16 \leq l \leq 16$	
Gemessene Reflexe	7970	
Unabhängige Reflexe	1690 ( $R(\text{int}) = 0.0399$ )	
Beobachtete Reflexe	1271 ( $I > 2\sigma(I)$ )	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max/min Transmission	0.96 and 0.93	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on $F^2$	
Daten/Restraints/Parameter	1690 / 51 / 116	
Goodness-of-fit an $F^2$	1.05	
R-Werte ( $I > 2\sigma(I)$ )	$R1 = 0.038, wR2 = 0.093$	
Max/min Restelektronendichte	$0.20$ und $-0.18$ eÅ <sup>-3</sup>	

## 9 Literaturverzeichnis

- [1] a) D. Bourissou, O. Guerret, F. P. Gabbaï, G. Bertrand, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 39-92; b) *Carbene Chemistry*, Bertrand, Guy ed., Marcel Dekker, New York, **2002**.
- [2] a) A. J. Arduengo, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361-363; b) A. J. Arduengo, R. Krafczyk, *Chem. unserer Zeit* **1998**, *32*, 6-14.
- [3] a) H. W. Wanzlick, E. Schikora, *Angew. Chem.* **1960**, *72*, 494-494; b) H.-W. Wanzlick, E. Schikora, *Chem. Ber.* **1961**, *94*, 2389-2393; c) H. W. Wanzlick, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1962**, *1*, 75-80; *Angew. Chem.* **1962**, *74*, 129-134; d) H. W. Wanzlick, *Angew. Chem.* **1962**, *74*, 129-134; e) H.-W. Wanzlick, F. Esser, H.-J. Kleiner, *Chem. Ber.* **1963**, *96*, 1208-1212; f) H.-W. Wanzlick, B. Lachmann, E. Schikora, *Chem. Ber.* **1965**, *98*, 3170-3177; g) W. Kirmse, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 8798-8801; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 8980-8983.
- [4] a) R. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 1762-1763; b) R. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 3719-3726; c) F. Glorius, in *N-Heterocyclic Carbenes in Transition Metal Catalysis, Vol. 21*, Springer Berlin Heidelberg, **2007**, pp. 1-20; d) T. Dröge, F. Glorius, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 6940-6952; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 7094-7107.
- [5] W. Kirmse, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1767-1769; *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 1799-1801.
- [6] W. A. Herrmann, C. Köcher, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 2162-2187; *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2256-2282.
- [7] C. A. Tolman, *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 313-348.
- [8] a) R. A. Kelly Iii, H. Clavier, S. Giudice, N. M. Scott, E. D. Stevens, J. Bordner, I. Samardjiev, C. D. Hoff, L. Cavallo, S. P. Nolan, *Organometallics* **2008**, *27*, 202-210; b) S. Wolf, H. Plenio, *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 1487-1492.
- [9] a) D. G. Gusev, *Organometallics* **2009**, *28*, 763-770; b) R. Tonner, G. Frenking, *Organometallics* **2009**, *28*, 3901-3905; c) N. Fey, M. F. Haddow, J. N. Harvey, C. L. McMullin, A. G. Orpen, *Dalton Trans.* **2009**, *0*, 8183-8196; d) A. A. Tukov, A. T. Normand, M. S. Nechaev, *Dalton Trans.* **2009**, *0*, 7015-7028; e) D. G. Gusev, *Organometallics* **2009**, *28*, 6458-6461.



- [10] a) M. Iglesias, D. J. Beetstra, A. Stasch, P. N. Horton, M. B. Hursthouse, S. J. Coles, K. J. Cavell, A. Dervisi, I. A. Fallis, *Organometallics* **2007**, *26*, 4800-4809; b) C. C. Scarborough, I. A. Guzei, S. S. Stahl, *Dalton Trans.* **2009**, *0*, 2284-2286; c) E. L. Rosen, C. D. Varnado, A. G. Tennyson, D. M. Khramov, J. W. Kamplain, D. H. Sung, P. T. Cresswell, V. M. Lynch, C. W. Bielawski, *Organometallics* **2009**, *28*, 6695-6706; d) V. Sashuk, L. H. Peeck, H. Plenio, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 3983-3993.
- [11] a) D. M. Khramov, E. L. Rosen, V. M. Lynch, C. W. Bielawski, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 2267-2270; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 2299-2302; b) U. Siemeling, C. Farber, C. Bruhn, *Chem. Commun.* **2009**, *0*, 98-100; c) U. Siemeling, C. Färber, M. Leibold, C. Bruhn, P. Mücke, R. F. Winter, B. Sarkar, M. von Hopffgarten, G. Frenking, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, *2009*, 4607-4612.
- [12] a) L. Benhamou, V. Cesar, H. Gornitzka, N. Lugan, G. Lavigne, *Chem. Commun.* **2009**, *0*, 4720-4722; b) L. Benhamou, N. Vujkovic, V. César, H. Gornitzka, N. I. Lugan, G. Lavigne, *Organometallics* **2010**, *29*, 2616-2630; c) A. T. Biju, K. Hirano, R. Fröhlich, F. Glorius, *Chem. Asian J.* **2009**, *4*, 1786-1789; d) A. S. K. Hashmi, C. Lothschütz, K. Graf, T. Häffner, A. Schuster, F. Rominger, *Adv. Synth. Catal.* **2011**, *353*, 1407-1412.
- [13] a) A. C. Hillier, W. J. Sommer, B. S. Yong, J. L. Petersen, L. Cavallo, S. P. Nolan, *Organometallics* **2003**, *22*, 4322-4326; b) L. Cavallo, A. Correa, C. Costabile, H. Jacobsen, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 5407-5413; c) A. Poater, B. Cosenza, A. Correa, S. Giudice, F. Ragone, V. Scarano, L. Cavallo, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, *2009*, 1759-1766.
- [14] a) M. R. Fructos, T. R. Belderrain, P. de Frémont, N. M. Scott, S. P. Nolan, M. M. Díaz-Requejo, P. J. Pérez, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5284-5288; *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 5418-5422; b) G. D. Frey, R. D. Dewhurst, S. Kousar, B. Donnadieu, G. Bertrand, *J. Organomet. Chem.* **2008**, *693*, 1674-1682; c) A. Gómez-Suárez, R. S. Ramón, O. Songis, A. M. Z. Slawin, C. S. J. Cazin, S. P. Nolan, *Organometallics* **2011**, *30*, 5463-5470; d) J. J. Dunsford, K. J. Cavell, B. M. Kariuki, *Organometallics* **2012**, *31*, 4118-4121.
- [15] H. Schmidbaur, *Naturwiss. Rundsch.* **1995**, *48*, 443-451.
- [16] W. A. Nugent, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 8936-8949; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 9066-9080.

- [17] L.-U. Meyer, A. de Meijere, *Tetrahedron Lett.* **1976**, *17*, 497-500.
- [18] a) A. Navas, F. Sanchez Rojas, *Quim. Anal.* **1983**, *2*, 112-122; b) O. A. Bilenko, S. P. Mushtakova, *Zh. Anal. Khim.* **1986**, *41*, 65-68; c) L. K. Shpigun, P. M. Kamilova, Y. V. Shushenachev, *J. Anal. Chem.* **2002**, *57*, 1049-1054.
- [19] F. Gasparini, M. Giovannoli, D. Misiti, G. Natile, G. Palmieri, *Tetrahedron* **1983**, *39*, 3181-3184.
- [20] Y. Ito, M. Sawamura, T. Hayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 6405-6406.
- [21] J. H. Teles, S. Brode, M. Chabanas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1415-1418; *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1475-1478.
- [22] a) Z. Liu, A. S. Wasmuth, S. G. Nelson, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 10352-10353; b) A. Fürstner, P. Hannen, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 3006-3019; c) Z. Gao, Y. Li, J. P. Cooksey, T. N. Snaddon, S. Schunk, E. M. E. Viseux, S. M. McAteer, P. J. Kocienski, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5022-5025; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 5122-5125; d) R. W. Bates, M. R. Dewey, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 3706-3708; e) P. Kothandaraman, S. J. Foo, P. W. H. Chan, *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 5947-5952; f) R. Nakajima, T. Ogino, S. Yokoshima, T. Fukuyama, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 1236-1237.
- [23] a) J. C. Y. Lin, R. T. W. Huang, C. S. Lee, A. Bhattacharyya, W. S. Hwang, I. J. B. Lin, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3561-3598; b) S. Díez-González, N. Marion, S. P. Nolan, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3612-3676; c) S. P. Nolan, *Acc. Chem. Res.* **2011**, *44*, 91-100; d) A. Schier, H. Schmidbaur, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **2011**, *66b*, 329-350; e) P. de Frémont, N. Marion, S. P. Nolan, *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 551-560.
- [24] a) P. de Fremont, E. D. Stevens, M. R. Fructos, M. Mar Diaz-Requejo, P. J. Perez, S. P. Nolan, *Chem. Commun.* **2006**, *0*, 2045-2047; b) E. Herrero-Gómez, C. Nieto-Oberhuber, S. López, J. Benet-Buchholz, A. M. Echavarren, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5455-5459; *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 5581-5585; c) V. Lavallo, G. D. Frey, S. Kousar, B. Donnadiou, G. Bertrand, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2007**, *104*, 13569-13573; d) V. Lavallo, G. D. Frey, B. Donnadiou, M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 5224-5228; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 5302-5306; e) Q.-S. Li, C.-Q. Wan, R.-Y. Zou, F.-B. Xu, H.-B. Song, X.-J. Wan, Z.-Z. Zhang, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 1888-1890.

- [25] a) M. V. Baker, P. J. Barnard, S. K. Brayshaw, J. L. Hickey, B. W. Skelton, A. H. White, *Dalton Trans.* **2005**, 0, 37-43; b) N. Mézailles, L. Ricard, F. Gagosz, *Org. Lett.* **2005**, 7, 4133-4136.
- [26] A. S. K. Hashmi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 5232-5241; *Angew. Chem.* **2010**, 122, 5360-5369.
- [27] a) L.-P. Liu, B. Xu, M. S. Mashuta, G. B. Hammond, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 17642-17643; b) L.-P. Liu, G. B. Hammond, *Chem. Asian J.* **2009**, 4, 1230-1236.
- [28] R. Döpp, C. Lothschütz, T. Wurm, M. Pernpointner, S. Keller, F. Rominger, A. S. K. Hashmi, *Organometallics* **2011**, 30, 5894-5903.
- [29] a) D. Weber, M. A. Tarselli, M. R. Gagné, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 5733-5736; *Angew. Chem.* **2009**, 121, 5843-5846; b) A. S. K. Hashmi, A. M. Schuster, F. Rominger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 8247-8249; *Angew. Chem.* **2009**, 121, 8396-8398; c) A. S. K. Hashmi, T. D. Ramamurthi, F. Rominger, *Adv. Synth. Catal.* **2010**, 352, 971-975; d) A. S. K. Hashmi, A. M. Schuster, S. Gaillard, L. Cavallo, A. Poater, S. P. Nolan, *Organometallics* **2011**, 30, 6328-6337; e) X. Zeng, R. Kinjo, B. Donnadieu, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 942-945; *Angew. Chem.* **2010**, 122, 954-957; f) Y. Chen, D. Wang, J. L. Petersen, N. G. Akhmedov, X. Shi, *Chem. Commun.* **2010**, 46, 6147-6149; g) Y. Zhu, B. Yu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 8329-8332; *Angew. Chem.* **2011**, 123, 8479-8482; h) Y. Shi, S. D. Ramgren, S. A. Blum, *Organometallics* **2009**, 28, 1275-1277.
- [30] a) A. S. K. Hashmi, J. P. Weyrauch, W. Frey, J. W. Bats, *Org. Lett.* **2004**, 6, 4391-4394; b) A. S. K. Hashmi, M. Rudolph, S. Schymura, J. Visus, W. Frey, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 2006, 4905-4909; c) D. Dorsch, L. T. Burgdorf, R. Gericke, N. Beier, W. Mederski, *WO 2005123688A2* **2005**; [*Chem. Abstr.* **2005**, 144, 69 837]; d) D. Dorsch, O. Schadt, A. Blaukat, F. Stieber, *WO 2008017361A2* **2008**; [*Chem. Abstr.* **2008**, 148, 190536]; e) M. D. Milton, Y. Inada, Y. Nishibayashi, S. Uemura, *Chem. Commun.* **2004**, 0, 2712-2713; f) C. Ferrer, A. M. Echavarren, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 1105-1109; *Angew. Chem.* **2006**, 118, 1123-1127.
- [31] A. S. K. Hashmi, R. Salathé, W. Frey, *Synlett* **2007**, 2007, 1763-1766.

- [32] a) A. Fürstner, L. Morency, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 5030-5033; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 5108-5111; b) A. S. K. Hashmi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6754-6756; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 6856-6858.
- [33] G. Seidel, R. Mynott, A. Fürstner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 2510-2513; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 2548-2551.
- [34] *Carbocation Chemistry*, (Eds.: G. A. Olah, G. K. S. Prakash), New York, **2004**.
- [35] a) H.-U. Siehl, in *Adv. Phys. Org. Chem., Vol. Volume 42* (Ed.: J. P. Richard), Academic Press, **2007**, pp. 125-165; b) G. A. Olah, A. Burrichter, G. Rasul, R. Gnann, K. O. Christe, G. K. S. Prakash, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 8035-8042; c) V. P. Reddy, G. Rasul, G. K. S. Prakash, G. A. Olah, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 3507-3510; d) J. P. Bégué, D. Bonnet-Delpon, *Org. Magn. Reson.* **1980**, *14*, 349-355; e) S. C. Eyley, H. Heaney, K. S. Sodhi, *Magn. Reson. Chem.* **1987**, *25*, 531-533.
- [36] D. Benitez, N. D. Shapiro, E. Tkatchouk, Y. Wang, W. A. Goddard, F. D. Toste, *Nat Chem* **2009**, *1*, 482-486.
- [37] D. H. Ringger, P. Chen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 4686-4689; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 4784-4787.
- [38] A. S. K. Hashmi, T. M. Frost, J. W. Bats, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 11553-11554.
- [39] a) A. S. K. Hashmi, M. Rudolph, J. P. Weyrauch, M. Wölfle, W. Frey, J. W. Bats, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 2798-2801; *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 2858-2861; b) A. S. K. Hashmi, E. Kurpejović, M. Wölfle, W. Frey, J. W. Bats, *Adv. Synth. Catal.* **2007**, *349*, 1743-1750; c) A. S. K. Hashmi, M. Rudolph, H.-U. Siehl, M. Tanaka, J. W. Bats, W. Frey, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 3703-3708.
- [40] a) M. P. Serve, D. M. Jerina, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 2711-2713; b) J. R. Gillard, M. J. Newlands, J. N. Bridson, D. J. Burnell, *Can. J. Chem.* **1991**, *69*, 1337-1343; c) K. Nojima, C. Isogami, M. Hirobe, *Chem. Pharm. Bull.* **1993**, *41*, 2106-2108; d) A. P. Henderson, E. Mutlu, A. Leclercq, C. Bleasdale, W. Clegg, R. A. Henderson, B. T. Golding, *Chem. Commun.* **2002**, *0*, 1956-1957.
- [41] A. S. K. Hashmi, *Pure Appl. Chem.* **2010**, *82*, 1517-1528.
- [42] A. S. K. Hashmi, M. Rudolph, J. Huck, W. Frey, J. W. Bats, M. Hamzić, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5848-5852; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 5962-5966.

- [43] [http://nobelprize.org/nobel\\_prizes/chemistry/laureates/2010/index.html](http://nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2010/index.html).
- [44] a) E.-i. Negishi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 6738-6764; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 6870-6897; b) A. F. Littke, G. C. Fu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 4176-4211; *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 4350-4386.
- [45] a) R. F. Heck, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 5518-5526; b) R. F. Heck, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 5526-5531; c) R. F. Heck, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 5531-5534; d) R. F. Heck, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 5535-5538; e) R. F. Heck, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 5538-5542; f) R. F. Heck, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 5542-5546; g) R. F. Heck, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 5546-5548.
- [46] R. F. Heck, J. P. Nolley, *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 2320-2322.
- [47] T. Mizoroki, K. Mori, A. Ozaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1971**, *44*, 581-581.
- [48] L. Cassar, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *93*, 253-257.
- [49] H. A. Dieck, F. R. Heck, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *93*, 259-263.
- [50] K. C. Nicolaou, P. G. Bulger, D. Sarlah, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 4442-4489.
- [51] E. Negishi, A. O. King, N. Okukado, *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 1821-1823.
- [52] a) D. Milstein, J. K. Stille, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 3636-3638; b) D. Milstein, J. K. Stille, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 4992-4998; c) J. K. Stille, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 504-519; d) J. K. Stille, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 508-524; *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 504-519; e) V. Farina, V. Krishnamurthy, W. J. Scott, in *Organic Reactions*, John Wiley & Sons, Inc., **2004**.
- [53] a) N. Miyaura, K. Yamada, A. Suzuki, *Tetrahedron Lett.* **1979**, *20*, 3437-3440; b) N. Miyaura, A. Suzuki, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, *0*, 866-867; c) N. Miyaura, T. Yanagi, A. Suzuki, *Synth. Commun.* **1981**, *11*, 513-519; d) A. Suzuki, *Acc. Chem. Res.* **1982**, *15*, 178-184.
- [54] a) Y. Hatanaka, T. Hiyama, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 918-920; b) Y. Hatanaka, T. Hiyama, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 268-270; c) X.-F. Wu, P. Anbarasan, H. Neumann, M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 9047-9050; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 9231-9234.
- [55] a) K. Tamao, K. Sumitani, M. Kumada, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 4374-4376; b) K. Tamao, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *653*, 23-26.

- [56] R. J. P. Corriu, J. P. Masse, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1972**, 0, 144a-144a.
- [57] C. Torborg, M. Beller, *Adv. Synth. Catal.* **2009**, 351, 3027-3043.
- [58] a) V. V. Grushin, H. Alper, *Chem. Rev.* **1994**, 94, 1047-1062; b) V. Grushin, H. Alper, in *Activation of Unreactive Bonds and Organic Synthesis, Vol. 3* (Eds.: S. Murai, H. Alper, R. A. Gossage, V. V. Grushin, M. Hidai, Y. Ito, W. D. Jones, F. Kakiuchi, G. Koten, Y. S. Lin, Y. Mizobe, S. Murai, M. Murakami, T. G. Richmond, A. Sen, M. Suginome, A. Yamamoto), Springer Berlin Heidelberg, **1999**, pp. 193-226; c) R. Stürmer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 3307-3308; *Angew. Chem.* **1999**, 111, 3509-3510.
- [59] J. Yin, in *Applications of Transition Metal Catalysis in Drug Discovery and Development*, John Wiley & Sons, Inc., **2012**, pp. 97-163.
- [60] a) K. Eicken, M. Rack, F. Wetterich, E. Ammermann, G. Lorenz, S. Strathmann, (BASF AG, Ludwigshafen) German Patent DE 19735224; 1999; *Chem. Abstr.* **1999**, 130, 182464; b) K. Eicken, H. Rang, A. Harreus, N. Goetz, E. Ammermann, G. Lorenz, S. Strathmann, (BASF AG, Ludwigshafen), German Patent DE19531813; 1997; *Chem. Abstr.* **1997**, 126, 264007.
- [61] a) W. A. Herrmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 1290-1309; *Angew. Chem.* **2002**, 114, 1342-1363; b) W. A. Herrmann, K. Öfele, D. v. Preysing, S. K. Schneider, *J. Organomet. Chem.* **2003**, 687, 229-248; c) E. A. B. Kantchev, C. J. O'Brien, M. G. Organ, *Aldrichimica Acta* **2006**, 39, 97; d) E. A. B. Kantchev, C. J. O'Brien, M. G. Organ, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 2768-2813; *Angew. Chem.* **2007**, 119, 2824-2870; e) G. C. Fortman, S. P. Nolan, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40, 5151-5169; f) A. Correa, S. Nolan, L. Cavallo, in *Computational Mechanisms of Au and Pt Catalyzed Reactions, Vol. 302* (Eds.: E. Soriano, J. Marco-Contelles), Springer Berlin Heidelberg, **2011**, pp. 131-155.
- [62] a) P. B. Dias, M. E. M. de Piedade, J. A. M. Simões, *Coord. Chem. Rev.* **1994**, 135-136, 737-807; b) T. L. Amyes, S. T. Diver, J. P. Richard, F. M. Rivas, K. Toth, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 4366-4374; c) N. Fröhlich, U. Pidun, M. Stahl, G. Frenking, *Organometallics* **1997**, 16, 442-448; d) H. Chen, D. R. Justes, R. G. Cooks, *Org. Lett.* **2005**, 7, 3949-3952; e) A. H. Cowley, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 617-618, 105-109.

- [63] M. G. Organ, G. A. Chass, D.-C. Fang, A. C. Hopkinson, C. Valente, *Synthesis* **2008**, *2008*, 2776,2797.
- [64] a) N. Hadei, E. A. B. Kantchev, C. J. O'Brien, M. G. Organ, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 8503-8507; b) N. Hadei, E. A. B. Kantchev, C. J. O'Brien, M. G. Organ, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 3805-3807; c) K. Arentsen, S. Caddick, F. G. N. Cloke, A. P. Herring, P. B. Hitchcock, *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 3511-3515; d) D. A. Culkin, J. F. Hartwig, *Acc. Chem. Res.* **2003**, *36*, 234-245; e) G. A. Grasa, M. S. Viciu, J. Huang, S. P. Nolan, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 7729-7737; f) G. A. Grasa, M. S. Viciu, J. Huang, C. Zhang, M. L. Trudell, S. P. Nolan, *Organometallics* **2002**, *21*, 2866-2873; g) S. R. Stauffer, S. Lee, J. P. Stambuli, S. I. Hauck, J. F. Hartwig, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 1423-1426; h) S. Lee, J. F. Hartwig, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 3402-3415.
- [65] a) J. Nasielski, N. Hadei, G. Achonduh, E. A. B. Kantchev, C. J. O'Brien, A. Lough, M. G. Organ, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 10844-10853; b) M. G. Organ, M. Abdel-Hadi, S. Avola, I. Dubovyk, N. Hadei, E. A. B. Kantchev, C. J. O'Brien, M. Sayah, C. Valente, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 2443-2452.
- [66] a) N. Marion, O. Navarro, J. Mei, E. D. Stevens, N. M. Scott, S. P. Nolan, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4101-4111; b) J. Li, M. Cui, A. Yu, Y. Wu, *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 3732-3742; c) G. D. Frey, J. Schütz, E. Herdtweck, W. A. Herrmann, *Organometallics* **2005**, *24*, 4416-4426; d) R. Singh, M. S. Viciu, N. Kramareva, O. Navarro, S. P. Nolan, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 1829-1832; e) M. S. Viciu, O. Navarro, R. F. Germaneau, R. A. Kelly, W. Sommer, N. Marion, E. D. Stevens, L. Cavallo, S. P. Nolan, *Organometallics* **2004**, *23*, 1629-1635; f) O. Navarro, N. Marion, N. M. Scott, J. González, D. Amoroso, A. Bell, S. P. Nolan, *Tetrahedron* **2005**, *61*, 9716-9722; g) M. S. Viciu, R. A. Kelly, E. D. Stevens, F. Naud, M. Studer, S. P. Nolan, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 1479-1482; h) D. R. Jensen, M. J. Schultz, J. A. Mueller, M. S. Sigman, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 3810-3813; *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 3940-3943; i) W. A. Herrmann, C.-P. Reisinger, M. Spiegler, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *557*, 93-96; j) N. Marion, S. P. Nolan, *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 1440-1449; k) H. Li, C. C. C. Johansson Seechurn, T. J. Colacot, *ACS Catalysis* **2012**, *2*, 1147-1164.

- [67] J. A. Love, J. P. Morgan, T. M. Trnka, R. H. Grubbs, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 4035-4037; *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 4207-4209.
- [68] C. J. O'Brien, E. A. B. Kantchev, C. Valente, N. Hadei, G. A. Chass, A. Lough, A. C. Hopkinson, M. G. Organ, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 4743-4748.
- [69] a) S. Çalimsiz, M. Sayah, D. Mallik, M. G. Organ, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 2014-2017; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 2058-2061; b) M. G. Organ, S. Avola, I. Dubovyk, N. Hadei, E. A. B. Kantchev, C. J. O'Brien, C. Valente, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 4749-4755; c) G. A. Chass, C. J. O'Brien, N. Hadei, E. A. B. Kantchev, W.-H. Mu, D.-C. Fang, A. C. Hopkinson, I. G. Csizmadia, M. G. Organ, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 4281-4288; d) G. T. Achonduh, N. Hadei, C. Valente, S. Avola, C. J. O'Brien, M. G. Organ, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 4109-4111; e) H. N. Hunter, N. Hadei, V. Blagojevic, P. Patschinski, G. T. Achonduh, S. Avola, D. K. Bohme, M. G. Organ, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 7845-7851; f) N. Hadei, G. T. Achonduh, C. Valente, C. J. O'Brien, M. G. Organ, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 3896-3899; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 3982-3985; g) M. Pompeo, R. D. J. Froese, N. Hadei, M. G. Organ, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 11354-11357; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 11516-11519; h) C. Valente, M. E. Belowich, N. Hadei, M. G. Organ, *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, *2010*, 4343-4354; i) I. N. Houpis, D. Shilds, U. Nettekoven, A. Schnyder, E. Bappert, K. Weerts, M. Canters, W. Vermuelen, *Org. Process Res. Dev.* **2009**, *13*, 598-606; j) S. Sase, M. Jaric, A. Metzger, V. Malakhov, P. Knochel, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 7380-7382; k) S. Bernhardt, G. Manolikakes, T. Kunz, P. Knochel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 9205-9209; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 9372-9376; l) S. Calimsiz, M. G. Organ, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 5181-5183; m) I. Larrosa, C. Somoza, A. Banquy, S. M. Goldup, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 146-149; n) G. Wang, S. Mohan, E.-i. Negishi, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2011**, *108*, 11344-11349; o) Y. Ookubo, A. Wakamiya, H. Yorimitsu, A. Osuka, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 12690-12697; p) Q. Liu, Y. Lan, J. Liu, G. Li, Y.-D. Wu, A. Lei, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 10201-10210.
- [70] a) A. Åslund, A. Herland, P. Hammarström, K. P. R. Nilsson, B.-H. Jonsson, O. Inganäs, P. Konradsson, *Bioconjugate Chem.* **2007**, *18*, 1860-1868; b) J. R. Perkins, R. G. Carter, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 3290-3291; c) M. G.



- Organ, S. Çalimsiz, M. Sayah, K. H. Hoi, A. J. Lough, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 2383-2387; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 2419-2423; d) P. Nun, J. Martinez, F. Lamaty, *Synlett* **2009**, *2009*, 1761-1764; e) A. Chartoire, M. Lesieur, L. Falivene, A. M. Z. Slawin, L. Cavallo, C. S. J. Cazin, S. P. Nolan, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 4517-4521; f) D. Canseco-Gonzalez, A. Gniewek, M. Szulmanowicz, H. Müller-Bunz, A. M. Trzeciak, M. Albrecht, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 6055-6062; g) D. L. Browne, J. B. Taylor, A. Plant, J. P. A. Harrity, *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 396-400; h) M.-T. Chen, D. A. Vicic, M. L. Turner, O. Navarro, *Organometallics* **2011**, *30*, 5052-5056; i) C. Valente, S. Baglione, D. Candito, C. J. O'Brien, M. G. Organ, *Chem. Commun.* **2008**, 735-737; j) J. L. Farmer, H. N. Hunter, M. G. Organ, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 17470-17473.
- [71] M. Dowlut, D. Mallik, M. G. Organ, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 4279-4283.
- [72] a) G. Manolikakes, P. Knochel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 205-209; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 211-215; b) M. G. Organ, M. Abdel-Hadi, S. Avola, N. Hadei, J. Nasielski, C. J. O'Brien, C. Valente, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 150-157; c) E. Yagodkin, C. J. Douglas, *Tetrahedron Lett.* **2010**, *51*, 3037-3040.
- [73] a) L. Ray, S. Barman, M. M. Shaikh, P. Ghosh, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 6646-6655; b) C. Dash, M. M. Shaikh, P. Ghosh, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, *2009*, 1608-1618.
- [74] a) C. Valente, S. Çalimsiz, K. H. Hoi, D. Mallik, M. Sayah, M. G. Organ, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 3314-3332; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 3370-3388; b) M. Gerdin, S. K. Nadakudity, C. Worch, C. Moberg, *Adv. Synth. Catal.* **2010**, *352*, 2559-2570; c) G. Wang, Z. Huang, E.-i. Negishi, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 3223-3226; d) G. Wang, Z. Huang, E.-i. Negishi, *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 3220-3223.
- [75] a) M. Sayah, M. G. Organ, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 11719-11722; b) M. Sayah, A. J. Lough, M. G. Organ, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 2749-2756; c) Y. Shi, Z. Cai, P. Guan, G. Pang, *Synlett* **2011**, *2011*, 2090,2096.
- [76] a) T. Tu, W. Fang, J. Jiang, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 12358-12360; b) K. H. Hoi, S. Çalimsiz, R. D. J. Froese, A. C. Hopkinson, M. G. Organ, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 3086-3090; c) K. H. Hoi, S. Çalimsiz, R. D. J. Froese, A. C. Hopkinson, M. G. Organ, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 145-151; d) A. Chartoire, X.

- Frogneux, A. Boreux, A. M. Z. Slawin, S. P. Nolan, *Organometallics* **2012**, *31*, 6947-6951; e) K. H. Hoi, J. A. Coggan, M. G. Organ, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 843-845.
- [77] M. Kosugi, M. Kameyama, T. Migita, *Chem. Lett.* **1983**, *12*, 927-928.
- [78] N. V. Kondratenko, A. A. Kolomeitsev, V. O. Mogilevskaya, N. M. Varlamova, L. M. Yagupol'skii, *J. Org. Chem. USSR (Engl. Transl.)* **1986**, *22*, 1547; übersetzt von *Zh. Org. Khim.* **1986**, *22*, 1721 (Originalartikel submitted am 26.März 1985)
- [79] A. S. Guram, R. A. Rennels, S. L. Buchwald, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1348-1350; *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1456-1459.
- [80] J. Louie, J. F. Hartwig, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 3609-3612.
- [81] a) J. F. Hartwig, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 852-860; b) A. Muci, S. Buchwald, in *Cross-Coupling Reactions, Vol. 219* (Ed.: N. Miyaura), Springer Berlin Heidelberg, **2002**, pp. 131-209; c) B. Schlummer, U. Scholz, *Adv. Synth. Catal.* **2004**, *346*, 1599-1626; d) D. S. Surry, S. L. Buchwald, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6338-6361; e) A. de Meijere, F. Diederich, *Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions*, 2nd ed., Wiley-VCH, Weinheim, **2004**.
- [82] a) J. Huang, G. Grasa, S. P. Nolan, *Org. Lett.* **1999**, *1*, 1307-1309; b) O. Navarro, N. Marion, J. Mei, S. P. Nolan, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 5142-5148; c) A. K. d. K. Lewis, S. Caddick, F. G. N. Cloke, N. C. Billingham, P. B. Hitchcock, J. Leonard, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 10066-10073.
- [83] S. Shekhar, P. Ryberg, J. F. Hartwig, J. S. Mathew, D. G. Blackmond, E. R. Strieter, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3584-3591.
- [84] a) L. M. Alcazar-Roman, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 12905-12906; b) S. Shekhar, J. F. Hartwig, *Organometallics* **2007**, *26*, 340-351; c) Q. Shen, S. Shekhar, J. P. Stambuli, J. F. Hartwig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 1371-1375; *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 1395-1399; d) Q. Shen, T. Ogata, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6586-6596; e) D. S. Surry, S. L. Buchwald, *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 27-50.
- [85] G. Berthon-Gelloz, M. A. Siegler, A. L. Spek, B. Tinant, J. N. H. Reek, I. E. Marko, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 1444-1446.
- [86] S. Seitz, *Dissertation*, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, **2012**.

- [87] a) *Inorganic chemistry*, 4 ed., Pearson, Harlow, England ; Munich [u.a.], **2012**;  
b) F. Ullah, M. K. Kindermann, P. G. Jones, J. Heinicke, *Organometallics* **2009**, *28*, 2441-2449.
- [88] a) L. J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.* **1997**, *30*, 565-565; b) Persistence of Vision Raytracer, POV-Ray version 3.6, [www.povray.org](http://www.povray.org).
- [89] a) N. Marion, E. C. Ecarnot, O. Navarro, D. Amoroso, A. Bell, S. P. Nolan, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 3816-3821; b) S. Meiries, A. Chartoire, A. M. Z. Slawin, S. P. Nolan, *Organometallics* **2012**, *31*, 3402-3409.
- [90] S. G. Weber, C. Loos, F. Rominger, B. F. Straub, *Arkivoc* **2012**, *iii*, 226-242.
- [91] a) F. E. Hahn, M. C. Jahnke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3122-3172; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3166-3216; b) M. Jahnke, F. E. Hahn, in *Transition Metal Complexes of Neutral eta1-Carbon Ligands, Vol. 30* (Eds.: R. Chauvin, Y. Canac), Springer Berlin Heidelberg, **2010**, pp. 95-129.
- [92] a) I. E. Markó, S. Stérin, O. Buisine, G. Berthon, G. Michaud, B. Tinant, J.-P. Declercq, *Adv. Synth. Catal.* **2004**, *346*, 1429-1434; b) G. Berthon-Gelloz, O. Buisine, J.-F. Brière, G. Michaud, S. Stérin, G. Mignani, B. Tinant, J.-P. Declercq, D. Chapon, I. E. Markó, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 6156-6168; c) G. F. Silbestri, J. C. Flores, E. de Jesús, *Organometallics* **2012**, *31*, 3355-3360.
- [93] M. Bessel, F. Rominger, B. F. Straub, *Synthesis* **2010**, 1459-1466.
- [94] U. Ochsenbein, C. W. Schläpfer, *Helv. Chim. Acta* **1980**, *63*, 1926-1931.
- [95] a) S. Simonovic, A. C. Whitwood, W. Clegg, R. W. Harrington, M. B. Hursthouse, L. Male, R. E. Douthwaite, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, *2009*, 1786-1795; b) A. A. D. Tulloch, A. A. Danopoulos, S. Kleinhenz, M. E. Light, M. B. Hursthouse, G. Eastham, *Organometallics* **2001**, *20*, 2027-2031; c) C. A. Citadelle, E. L. Nouy, F. Bisaro, A. M. Z. Slawin, C. S. J. Cazin, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 4489-4491.
- [96] T. Söhner, *Diplomarbeit*, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, **2011**.
- [97] a) <https://www.molnac.unisa.it/OMtools.php>; b) Parameters used for SambVca calculations: a) sphere radius 3.50 Å, b) distance between metal and ligand 2.00 Å, c) hydrogen atoms were included, d) Bond radii scaled by 1.17 were used.

- [98] P. de Frémont, N. M. Scott, E. D. Stevens, S. P. Nolan, *Organometallics* **2005**, *24*, 2411-2418.
- [99] H. Clavier, S. P. Nolan, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 841-861.
- [100] X.-Y. Yu, B. O. Patrick, B. R. James, *Organometallics* **2006**, *25*, 2359-2363.
- [101] H. Kaur, F. K. Zinn, E. D. Stevens, S. P. Nolan, *Organometallics* **2004**, *23*, 1157-1160.
- [102] L. Ricard, F. Gagosz, *Organometallics* **2007**, *26*, 4704-4707.
- [103] S. Gaillard, J. Bosson, R. S. Ramón, P. Nun, A. M. Z. Slawin, S. P. Nolan, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 13729-13740.
- [104] S. Gaillard, A. M. Z. Slawin, S. P. Nolan, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 2742-2744.
- [105] a) F.-B. Xu, Q.-S. Li, L.-Z. Wu, X.-B. Leng, Z.-C. Li, X.-S. Zeng, Y. L. Chow, Z.-Z. Zhang, *Organometallics* **2003**, *22*, 633-640; b) E. Jiménez-Núñez, C. K. Claverie, C. Nieto-Oberhuber, A. M. Echavarren, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5452-5455; *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 5578-5581.
- [106] R. P. Swatloski, J. D. Holbrey, R. D. Rogers, *Green Chem.* **2003**, *5*, 361-363.
- [107] R. Fernandez-Galan, B. R. Manzano, A. Otero, M. Lanfranchi, M. A. Pellinghelli, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 2309-2312.
- [108] a) A. Kunze, R. Gleiter, F. Rominger, T. Oeser, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 1217-1219; b) A. Kunze, S. Balalaie, R. Gleiter, F. Rominger, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, *2006*, 2942-2955.
- [109] a) K. Zhang, J. Prabhavathy, J. H. K. Yip, L. L. Koh, G. K. Tan, J. J. Vittal, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 8452-8453; b) R. Uson, A. Laguna, M. Laguna, P. G. Jones, G. M. Sheldrick, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1981**, 1097-1098; c) A. Sladek, H. Z. Schmidbaur, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1997**, *52*, 301-303; d) M. E. Olmos, A. Schier, H. Z. Schmidbaur, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1997**, *52*, 203-208; e) E. J. Fernández, J. M. López-de-Luzuriaga, M. Monge, M. A. Rodríguez, O. Crespo, M. C. Gimeno, A. Laguna, P. G. Jones, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 636-644; f) A. Burini, R. Galassi, B. R. Pietroni, J. P. Fackler Jr, R. J. Staples, *Chem. Commun.* **1998**, 95-96; g) Eduardo J. Fernández, A. Laguna, José M. López-de-Luzuriaga, M. Monge, P. Pyykkö, N. Runeberg, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, *2002*, 750-753; h) I. J. B. Lin, C. S. Vasam, *Can. J. Chem.* **2005**, *83*, 812-825; i) P. Römbke, A. Schier, H.

- Schmidbaur, S. Cronje, H. Raubenheimer, *Inorg. Chim. Acta* **2004**, 357, 235-242; j) B. K. Teo, H. Zhang, X. Shi, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 8552-8562.
- [110] a) M. R. Fructos, P. de Frémont, S. P. Nolan, M. M. Díaz-Requejo, P. J. Pérez, *Organometallics* **2006**, 25, 2237-2241; b) P. J. Pérez, M. M. Díaz-Requejo, I. Rivilla, *Beilstein J. Org. Chem.* **2011**, 7, 653-657.
- [111] a) S. Moret, R. Dallanegra, A. B. Chaplin, T. M. Douglas, R. M. Hiney, A. S. Weller, *Inorg. Chim. Acta* **2010**, 363, 574-580; b) A. R. O'Connor, M. Brookhart, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2010**, 48, 1901-1912; c) A. R. O'Connor, P. S. White, M. Brookhart, *Organometallics* **2010**, 29, 5382-5389; d) A. R. O'Connor, P. S. White, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 4142-4143; e) T. M. Douglas, E. Molinos, S. K. Brayshaw, A. S. Weller, *Organometallics* **2007**, 26, 463-465; f) J. Powell, A. Lough, T. Saeed, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 4137-4138.
- [112] K. Reichenbacher, H. I. Suss, J. Hulliger, *Chem. Soc. Rev.* **2005**, 34, 22-30.
- [113] D. V. Partyka, *Chem. Rev.* **2011**, 111, 1529-1595.
- [114] a) J. M. Forward, J. P. Fackler, R. J. Staples, *Organometallics* **1995**, 14, 4194-4198; b) A. Sladek, S. Hofreiter, M. Paul, H. Schmidbaur, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 501, 47-51.
- [115] a) D. V. Partyka, M. Zeller, A. D. Hunter, T. G. Gray, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 8188-8191; *Angew. Chem.* **2006**, 118, 8368-8371; b) D. V. Partyka, A. J. Esswein, M. Zeller, A. D. Hunter, T. G. Gray, *Organometallics* **2007**, 26, 3279-3282; c) D. V. Partyka, J. B. Updegraff, M. Zeller, A. D. Hunter, T. G. Gray, *Organometallics* **2009**, 28, 1666-1674; d) L. Gao, M. A. Peay, D. V. Partyka, J. B. Updegraff, T. S. Teets, A. J. Esswein, M. Zeller, A. D. Hunter, T. G. Gray, *Organometallics* **2009**, 28, 5669-5681; e) A. S. K. Hashmi, T. D. Ramamurthi, F. Rominger, *J. Organomet. Chem.* **2009**, 694, 592-597; f) D. Y. Melgarejo, G. M. Chiarella, J. P. Fackler, Jr, *Acta Crystallographica Section C* **2009**, 65, m299-m301.
- [116] W. V. Konze, B. L. Scott, G. J. Kubas, *Chem. Commun.* **1999**, 1807-1808.
- [117] H. Salem, L. J. W. Shimon, G. Leitus, L. Weiner, D. Milstein, *Organometallics* **2008**, 27, 2293-2299.
- [118] H. G. Raubenheimer, H. Schmidbaur, *Organometallics* **2011**, 31, 2507-2522.

- [119] H. Nishida, N. Takada, M. Yoshimura, T. Sonoda, H. Kobayashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1984**, *57*, 2600-2604.
- [120] M. Brookhart, B. Grant, A. F. Volpe, *Organometallics* **1992**, *11*, 3920-3922.
- [121] M. Wrede, *Dissertation*, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, **2011**.
- [122] T. Söhner, *laufende Dissertation*, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg.
- [123] a) S. T. Nguyen, L. K. Johnson, R. H. Grubbs, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3974-3975; b) M. R. Gagne, R. H. Grubbs, J. Feldman, J. W. Ziller, *Organometallics* **1992**, *11*, 3933-3935; c) S. T. Nguyen, R. H. Grubbs, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9858-9859; d) G. C. Fu, S. T. Nguyen, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9856-9857; e) P. Schwab, M. B. France, J. W. Ziller, R. H. Grubbs, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2039-2041; *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2179-2181; f) M. S. Sanford, M. R. Valdez, R. H. Grubbs, *Organometallics* **2001**, *20*, 5455-5463.
- [124] B. F. Straub, P. Hofmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 1288-1290; *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 1328-1330.
- [125] A. Häußermann, *Dissertation*, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, **2012**.
- [126] I. Loos, *Dissertation*, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, **2012**.
- [127] W.-Y. Yu, Y.-T. Tsoi, Z. Zhou, A. S. C. Chan, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 469-472.
- [128] W. M. Sherrill, R. Kim, M. Rubin, *Tetrahedron* **2008**, *64*, 8610-8617.
- [129] S. Jurić, B. Denegri, O. Kronja, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 3851-3854.
- [130] J. Forrester, R. V. H. Jones, L. Newton, P. N. Preston, *Tetrahedron* **2001**, *57*, 2871-2884.
- [131] S. D. Ramgren, A. L. Silberstein, Y. Yang, N. K. Garg, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 2171-2173; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 2219-2221.
- [132] E. Alvaro, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 7858-7868.
- [133] a) J. Barluenga, M. A. Fernández, F. Aznar, C. Valdés, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 494-507; b) C. R. Venkat Reddy, S. Urgaonkar, J. G. Verkade, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 4427-4430.
- [134] a) M. Nobis, B. Drießen-Hölscher, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3983-3985; *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4105-4108; b) L. L. Anderson, J. Arnold, R. G. Bergman, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 2519-2522.
- [135] D. Yuan, H. Tang, L. Xiao, H. V. Huynh, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 8788-8795.

- [136] a) W. Li, G. Hou, M. Chang, X. Zhang, *Adv. Synth. Catal.* **2009**, *351*, 3123-3127; b) T. Imamoto, N. Iwadate, K. Yoshida, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 2289-2292.
- [137] E. V. Vinogradova, B. P. Fors, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 11132-11135.
- [138] I. Tkatchenko, R. Jaouhari, M. Bonnet, G. Dawkins, S. Lecolier; France Patent FR2575467, **1986**; U.S. Patent 4,749,806, **1988**.
- [139] E. Kianmehr, M. H. Baghersad, *Adv. Synth. Catal.* **2011**, *353*, 2599-2603.
- [140] a) C.-y. Chen, D. R. Lieberman, R. D. Larsen, T. R. Verhoeven, P. J. Reider, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 2676-2677; b) M. Nazaré, C. Schneider, A. Lindenschmidt, D. W. Will, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 4526-4528; *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 4626-4629; c) S. H. Spergel, D. R. Okoro, W. Pitts, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 5316-5319; d) Z. Jin, S.-X. Guo, L.-L. Qiu, G.-P. Wu, J.-X. Fang, *Appl. Organomet. Chem.* **2011**, *25*, 502-507.
- [141] A. S. K. Hashmi, T. Hengst, C. Lothschütz, F. Rominger, *Adv. Synth. Catal.* **2010**, *352*, 1315-1337.
- [142] B. Martín-Matute, C. Nevado, D. J. Cárdenas, A. M. Echavarren, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 5757-5766.
- [143] A. S. K. Hashmi, Y. Yu, F. Rominger, *Organometallics* **2012**, *31*, 895-904.
- [144] Y. Chen, W. Yan, N. G. Akhmedov, X. Shi, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 344-347.
- [145] M. Pažický, A. Loos, M. J. o. Ferreira, D. Serra, N. Vinokurov, F. Rominger, C. Jäkel, A. S. K. Hashmi, M. Limbach, *Organometallics* **2010**, *29*, 4448-4458.
- [146] B. Martín-Matute, D. J. Cárdenas, A. M. Echavarren, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4754-4757; *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4890-4893.
- [147] A. K. Ganai, R. Bhardwaj, S. Hotha, S. S. Gupta, B. L. V. Prasad, *New J. Chem.* **2010**, *34*.
- [148] J. E. Camp, D. Craig, *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 3503-3508.
- [149] A. S. K. Hashmi, T. Häffner, M. Rudolph, F. Rominger, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 8195-8201.
- [150] G. Seidel, C. W. Lehmann, A. Fürstner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 8466-8470; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 8644-8648.
- [151] a) E. Mizushima, K. Sato, T. Hayashi, M. Tanaka, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 4563-4565; *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 4745-4747; b) R. Casado, M. Contel, M. Laguna, P. Romero, S. Sanz, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*,

- 11925-11935; c) C.-Y. Zhou, P. W. H. Chan, C.-M. Che, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 325-328; d) S. Sanz, L. A. Jones, F. Mohr, M. Laguna, *Organometallics* **2007**, *26*, 952-957; e) A. Leyva, A. Corma, *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 2067-2074; f) N. Marion, R. n. S. Ramón, S. P. Nolan, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 448-449; g) A. Almássy, C. E. Nagy, A. C. Bényei, F. Joó, *Organometallics* **2010**, *29*, 2484-2490; h) C. Khin, A. S. K. Hashmi, F. Rominger, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, *2010*, 1063-1069; i) C. Wetzal, P. C. Kunz, I. Thiel, B. Spingler, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 7863-7870; j) P. Nun, R. S. Ramón, S. Gaillard, S. P. Nolan, *J. Organomet. Chem.* **2011**, *696*, 7-11; k) M. Raducan, M. Moreno, C. Bour, A. M. Echavarren, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 52-54; l) Y. Fukuda, K. Utimoto, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 3729-3731; m) Y. Fukuda, K. Utimoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1991**, *64*, 2013-2015.
- [152] a) G. A. Carriedo, S. López, S. Suárez-Suárez, D. Presa-Soto, A. Presa-Soto, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, *2011*, 1442-1447; b) E. Mizushima, D.-M. Cui, D. C. D. Nath, T. Hayashi, M. Tanaka, *Org. Synth.* **2006**, *83*, 55-60.
- [153] T. Tsuchimoto, T. Joya, E. Shirakawa, Y. Kawakami, *Synlett* **2000**, *2000*, 1777-1778.
- [154] M. B. T. Thuong, A. Mann, A. Wagner, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 434-436.
- [155] T. J. Brown, D. Weber, M. R. Gagné, R. A. Widenhoefer, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 9134-9137.
- [156] C. M. Krauter, A. S. K. Hashmi, M. Pernpointner, *ChemCatChem* **2010**, *2*, 1226-1230.
- [157] a) E. Mizushima, T. Hayashi, M. Tanaka, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 3349-3352; b) A. Corma, C. Gonzalez-Arellano, M. Iglesias, M. T. Navarro, F. Sanchez, *Chem. Commun.* **2008**, 6218-6220; c) X. Zeng, G. D. Frey, S. Kousar, G. Bertrand, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 3056-3060; d) E. Alvarado, A. C. Badaj, T. G. Larocque, G. G. Lavoie, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 12112-12121.
- [158] a) V. K.-Y. Lo, K. K.-Y. Kung, M.-K. Wong, C.-M. Che, *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 583-591; b) C. Wei, C.-J. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 9584-9585; c) M. L. Kantam, B. V. Prakash, C. R. V. Reddy, B. Sreedhar, *Synlett* **2005**, *2005*, 2329-2332; d) V. K.-Y. Lo, Y. Liu, M.-K. Wong, C.-M. Che, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 1529-1532; e) M. Kidwai, V. Bansal, A. Kumar, S. Mozumdar, *Green Chem.* **2007**, *9*, 742-745; f) F. Xiao, Y. Chen, Y. Liu, J. Wang,



- Tetrahedron* **2008**, *64*, 2755-2761; g) X. Zhang, A. Corma, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 4358-4361; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 4430-4433; h) P. Oña-Burgos, I. Fernández, L. Roces, L. Torre Fernández, S. García-Granda, F. López Ortiz, *Organometallics* **2009**, *28*, 1739-1747; i) B. T. Elie, C. Levine, I. Ubarretxena-Belandia, A. Varela-Ramírez, R. J. Aguilera, R. Ovalle, M. Contel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, *2009*, 3421-3430.
- [159] a) A. S. K. Hashmi, M. Wieteck, I. Braun, P. Nösel, L. Jongbloed, M. Rudolph, F. Rominger, *Adv. Synth. Catal.* **2012**, *354*, 555-562; b) A. S. K. Hashmi, I. Braun, M. Rudolph, F. Rominger, *Organometallics* **2012**, *31*, 644-661; c) A. S. K. Hashmi, M. Wieteck, I. Braun, M. Rudolph, F. Rominger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 10633-10637; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 10785-10789; d) A. S. K. Hashmi, I. Braun, P. Nösel, J. Schädlich, M. Wieteck, M. Rudolph, F. Rominger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 4456-4460; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 4532-4536; e) L. Ye, Y. Wang, D. H. Aue, L. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *134*, 31-34.
- [160] a) D. Wright, C. Wulff, *J. Org. Chem.* **1970**, *35*, 4252-4252; b) G. O. Nevstad, J. Songstad, *Acta Chem. Scand.* **1984**, *B 38*, 469-477; c) B. Almarzoqi, A. V. George, N. S. Isaacs, *Tetrahedron* **1986**, *42*, 601-607; d) M. Haberecht, H.-W. Lerner, M. Bolte, *Acta Crystallogr. Sect. Sect. E* **2006**, *62*, o2836-o2837; e) K. H. Park, I. G. Jung, Y. K. Chung, J. W. Han, *Adv. Synth. Catal.* **2007**, *349*, 411-416; f) M. C. Pfrunder, A. S. Micallef, L. Rintoul, D. P. Arnold, K. J. P. Davy, J. McMurtrie, *Crystal Growth & Design* **2012**, *12*, 714-724.
- [161] J. A. Garg, O. Blacque, J. Heier, K. Venkatesan, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, *2012*, 1750-1763.
- [162] D. V. Partyka, J. B. Updegraff, M. Zeller, A. D. Hunter, T. G. Gray, *Organometallics* **2007**, *26*, 183-186.
- [163] a) C. A. Laskowski, G. L. Hillhouse, *Chem. Sci.* **2011**, *2*; b) J. Balogh, A. M. Z. Slawin, S. P. Nolan, *Organometallics* **2012**, *31*, 3259-3263; c) S. Manzini, C. A. Urbina Blanco, A. M. Z. Slawin, S. P. Nolan, *Organometallics* **2012**, *31*, 6514-6517.
- [164] S. P. Nolan, S. Diez-González, *Aldrichim. Acta* **2008**, *41*, 43-51.
- [165] X. Sun, X. Tu, C. Dai, X. Zhang, B. Zhang, Q. Zeng, *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 4454-4459.

- [166] a) E. C. Keske, O. V. Zenkina, R. Wang, C. M. Crudden, *Organometallics* **2012**, *31*, 6215-6221; b) T.-T. Gao, A.-P. Jin, L.-X. Shao, *Beilstein J. Org. Chem.* **2012**, *8*, 1916-1919.
- [167] S. Gaillard, C. S. J. Cazin, S. P. Nolan, *Acc. Chem. Res.* **2012**, *45*, 778-787.
- [168] G. C. Fortman, A. Poater, J. W. Levell, S. Gaillard, A. M. Z. Slawin, I. D. W. Samuel, L. Cavallo, S. P. Nolan, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 10382-10390.
- [169] H. E. Gottlieb, V. Kotlyar, A. Nudelman, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 7512-7515.
- [170] G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, *Organometallics* **2010**, *29*, 2176-2179.
- [171] a) *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie : 114 Tabellen*, 8., überarb. und erw. Aufl. ed., Thieme, Stuttgart [u.a.], **2012**; b) *The Merck Index : an encyclopedia of chemicals, drugs and biologicals*, 11.ed. ed., Merck & Co., Rahway, N.J., **1989**.
- [172] a) I. J. Bruno, J. C. Cole, P. R. Edgington, M. Kessler, C. F. Macrae, P. McCabe, J. Pearson, R. Taylor, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **2002**, *58*, 389-397; b) F. Allen, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **2002**, *58*, 380-388.
- [173] M. Bessel, *Dissertation*, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, **2010**.
- [174] S. Paul, W. B. Schweizer, M.-O. Ebert, R. Gilmour, *Organometallics* **2010**, *29*, 4424-4427.
- [175] A. Chartoire, X. Frogneux, A. Boreux, A. M. Z. Slawin, S. P. Nolan, *Organometallics* **2012**.