

**Bis(dialkylamino)carbene:
Acyclische Analoga N-heterocyclischer
Carbene**

Karin Denk

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Chemie der Technischen Universität München zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr. K. Köhler

Prüfer der Dissertation:

1. Univ.-Prof. Dr. Dr. h. c. mult. W. A. Herrmann
2. Univ.-Prof. Dr. O. Nuyken

Die Dissertation wurde am 17. April 2002 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch die Fakultät für Chemie am 16. Mai 2002 angenommen.

Diese Arbeit entstand in der Zeit vom November 1999 bis April 2002
am
Anorganisch-chemischen Institut der Technischen Universität München

Mein herzlicher Dank gilt meinem verehrten Lehrer

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

für das uneingeschränkte Vertrauen, das er mir von Anfang an
entgegenbrachte, sein fachliches und persönliches Interesse am Gelingen
dieser Arbeit und die Möglichkeit, eigene Ideen zu verwirklichen.

Diese Arbeit wurde durch ein Stipendium der Margarete-Ammon-Stiftung
gefördert.

Mein Dank gilt:

Herrn Dr. Karl Öfele für seine Anregungen und Hilfestellungen in- und außerhalb der "Carben-Seminare".

Herrn Dr. Christian Limberg für sein Interesse an meiner Arbeit, seine Diskussionen und Anregungen.

Jörg Fridgen für die bereitwillige Überlassung von Ligandvorstufen.

Peter Sirsch für die Anfertigung der Einkristallröntgenstrukturanalyse.

Frank Bielert für das Asyl in der "Metallocen-Glove-Box" und v. a. für die Messung unzähliger NMR-Spektren ("Schau ma doch einfach mal rein!").

Michael Mühlhofer für die Durchführung der Hydrosilylierungsexperimente.

Meinen Laborkollegen und -nachbarn Dr. Thomas Weskamp, Dr. Marko Stöckl, Dr. Klaus Latzel, Dr. Herbert Riepl, Roland Heidenreich, Markus Gruber, Alexander Adleff und Dr. Stefan Grasser für die schöne Zeit in und um 27405, die vielen fachlichen und weniger fachlichen Diskussionen und das angenehme Arbeitsklima, das nur selten durch strenge Monomergerüche und Überschwemmungen etwas getrübt wurde.

Den Mitgliedern der "Carben-Gruppe" Dr. Thomas Weskamp, Dr. Jürgen Schwarz, Dr. Martina Prinz, Dr. Florian Kohl, Christian Gstöttmayr, Michael Mühlhofer und Frank Bielert für die gute Zusammenarbeit und die exzellente Arbeitsatmosphäre.

Meinen Praktikanten und Hiwis Thorsten Poethko, Paul Mazac, Georg Eickerling, Tobias Fehrenbach, Martin Bortenschlager, Peter Kaden und Andreas Bentele für ihre engagierte Mitarbeit.

Frau Dr. Gabriele Raudaschl-Sieber und Christian Gstötmayr für die reibungslose Zusammenarbeit im Geologenpraktikum.

Allen Mitgliedern des Arbeitskreises für die schöne Arbeitsatmosphäre und ihre Freundschaft, besonders Christian Gstötmayr, Frank Bielert, Michael Mühlhofer, Markus Gitter, Jörg Fridgen, meiner Rührfischbrigade, Dr. Rochus Schmid, Dr. Michaela Nagl, Dr. Thomas Weskamp, Dr. Florian Rampf, Dr. Iris Nagl, Dr. Jens Scheidel und Dr. Volker Böhm.

Herrn Barth und seinen Mitarbeitern im Mikroanalytischen Labor des Anorganisch-chemischen Instituts für die Anfertigung der Elementaranalysen.

Dr. Dimitrios Mihaios für seine Unterstützung und sein finanzielles Wohlwollen.

Frau Grötsch, Frau Huber, Frau Kaufmann und Frau Schuhbauer-Gerl aus dem Sekretariat für ihre Unterstützung und Geduld.

Dr. Mark Thommen (Novartis), Dr. Paul van der Schaaf (Novartis), Dr. Katrin Joschek (Bayer AG), Dr. Manfred Jautelat (Bayer AG) und Herrn Dr. Hugl (Bayer AG) für die interessanten Diskussionen und Anregungen.

Dr. Wolfgang Gerhartz (degussa.) für die Edelmetallspenden.

Frau Margarete Ammon für die Förderung durch ein großzügiges Stipendium und die interessanten Gespräche.

Christian für seine Freundschaft, seine Geduld mit mir und dem Computer ("Steiger' dich doch nicht in irgendwas rein! ") und alles andere.

Meinen Eltern
und Christian

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	N-heterocyclische Carbene	2
1.1.1	Einführung in die Substanzklasse	2
1.1.2	NHC-Komplexe in der Homogenkatalyse.....	6
1.1.3	Darstellung der 1,3-Di-R-imidazoliumsalzvorstufen	11
1.1.4	Darstellung freier N-heterocyclischer Carbene	15
1.1.5	Darstellung von Metallkomplexverbindungen.....	16
1.2	Olefinmetathese	18
1.2.1	Olefinmetathese: Eine Reaktion mit großer Bandbreite.....	18
1.2.2	Bekannte Katalysatorsysteme	19
1.2.3	Etablierung von Ruthenium-NHC-Systemen.....	22
1.3	Konzeption dieser Arbeit	26
1.3.1	Variation des labilen Liganden	26
1.3.2	Variation des Carben-Liganden	27
2	Ruthenium-NHC-Alkyliden-Komplexe mit Chelatliganden .	31
2.1	Das Prinzip der "dangling ligands"	32
2.2	Phosphankomplexe mit "dangling ligands"	33
2.3	NHC-Komplexe mit "dangling ligands"	35
2.3.1	Pyridinylalkoholat-Liganden.....	35
2.3.2	Synthese	36
2.3.3	Eigenschaften	40
2.3.4	Katalysetests	40
3	Acyclische NHC-Analoga	45
3.1	Synthese von N,N,N',N'-Tetraalkylformamidiniumsalzen	46
3.1.1	Aktivierung von Formamiden mit POCl ₃	46
3.1.2	Einführung des Formamidinium-Kohlenstoff-Atoms über HC(OEt) ₃ ..	47

3.1.3	Transaminierung von Formamidiniumsalzen	50
3.1.4	Anionenaustausch gegen Hexafluorophosphat	52
3.1.5	Eigenschaften der <i>N,N,N',N'</i> -Tetraalkylformamidiniumsalze	53
3.2	Darstellung der freien Bis(dialkylamino)carbene	54
3.2.1	Deprotonierung mit LDA.....	54
3.2.2	Deprotonierung nach der "Ammoniakmethode"	56
3.2.3	Synthese von Alkoholataddukten.....	57
3.2.4	Eigenschaften der freien Bis(dialkylamino)carbene	59
3.2.5	Charakterisierung der freien Bis(dialkylamino)carbene	64
3.2.6	Vergleich der Festkörperstrukturen von cyclischen und acyclischen Bisaminocarbenen	66
4	Metallkomplexe mit Bis(dialkylamino)carbenen.....	69
4.1	Rhodium- und Iridiumkomplexe mit Bis(dialkylamino)carben- Liganden	70
4.1.1	Spaltung dinuklearer Komplexe	71
4.1.2	Synthese über die freien Bis(dialkylamino)carbene.....	72
4.1.3	Direktsynthesen mit <i>N,N,N',N'</i> -Tetraalkylformamidiniumsalze (Alkoxidroute)	74
4.1.4	Synthese über die Alkoholataddukte der <i>N,N,N',N'</i> -Tetraalkyl- formamidiniumsalze	77
4.1.5	NMR-Spektroskopie	78
4.1.6	Festkörperstruktur	80
4.1.7	Evaluierung der elektronischen Eigenschaften der Bis(dialkylamino)carbene	82
4.1.8	Hydrosilylierung mit Rhodium-Carben-Komplexen	87
4.2	Weitere Übergangsmetallkomplexe mit Bis(dialkylamino)carben- Liganden	94
4.2.1	Carbonylkomplexe von Chrom, Molybdän und Wolfram	94
4.2.2	Grenzen der Übertragbarkeit	100

5	Rutheniumkomplexe mit Bis(dialkylamino)carbenen	105
5.1	Zielsetzung	106
5.2	Umsetzung von Bisphosphankomplexen mit freien Bis(dialkylamino)carbenen	108
5.2.1	Umsetzung mit dem <i>Grubbs</i> -Komplex	109
5.2.2	Umsetzung mit dem triphenylphosphansubstituierten <i>Grubbs</i> - Komplex	112
5.3	Umsetzung von Bisphosphankomplexen mit Alkoholataddukten von <i>N,N,N',N'</i>-Tetraalkylformamidiniumsalzen	114
5.3.1	Eintopfsynthese	114
5.3.2	Umsetzung der Bisphosphankomplexe mit den Alkoholat- addukten der <i>N,N,N',N'</i> -Tetraalkylformamidiniumsalze	116
5.4	Umsetzung von Pyridin-Phosphan-Komplexen mit freien Bis(dialkylamino)carbenen	119
5.5	Umsetzung von Pyridin-Phosphan-Komplexen mit Alkoholat- addukten von <i>N,N,N',N'</i>-Tetraalkylformamidiniumsalzen	123
5.6	Einsatz von Kupfer(I)chlorid als Phosphanfänger	124
5.7	Fazit	127
6	Experimenteller Teil	131
6.1	Allgemeine Arbeitstechniken	132
6.1.1	Lösungsmittel	132
6.2	Charakterisierung der Verbindungen	133
6.2.1	Kernresonanzspektroskopie	133
6.2.2	Elementaranalysen	134
6.2.3	Gaschromatographie	134
6.2.4	Literaturpräparate	134
6.3	Arbeitsvorschriften	135

6.3.1	1,3-Di-R-imidazoliumsalze	135
6.3.2	1,3-Di-R-imidazoliniumsalze	138
6.3.3	<i>N,N,N',N'</i> -Tetraalkylformamidiniumsalze	141
6.3.4	Deprotonierungsmethoden	143
6.3.5	Lithiumpyridinylalkoholate	146
6.3.6	Gemischt substituierte Ruthenium-Pyridinylalkoholat-Komplexe ...	147
6.3.7	Metallkomplexe mit 1,3-Di-R-imidazolin-2-yliden-Liganden	154
6.3.8	Rhodium-Komplexe mit Bis(dialkylamino)carben-Liganden	157
6.3.9	Versuche zur Synthese von Ruthenium-Phosphan-Carben- Alkyliiden-Systemen mit Bis(dialkylamino)carben-Liganden	161
6.3.10	Weitere Metallkomplexe mit Bis(dialkylamino)carben-Liganden...	164
6.3.11	Typische Katalyse-Beispiele	167
6.3.12	Kristallographische Daten der Verbindung 23a	171
7	Zusammenfassung	173
7.1	Variation des labilen Liganden	175
7.2	Variation des fest gebundenen NHC-Liganden	176
7.2.1	<i>N,N,N',N'</i> -Tetraalkylformamidiniumsalze und ihre Deprotonierung	176
7.2.2	Synthese von Modellkomplexen mit Bis(dialkylamino)carben- Liganden	178
7.2.3	Substitution eines Phosphan-Liganden im <i>Grubbs</i> -System	180
8	Literatur.....	183

Abkürzungen

Ad	Adamantyl
ADMET	Acyclische Dien-Metathese
Ar	Aryl
BuLi	Butyllithium
B	Base
<i>t</i> Bu	<i>tert.</i> -Butyl
COD	1,5-Cyclooctadien
Cp	Cyclopentadienyl
Cp*	Pentamethylcyclopentadienyl
Cy	Cyclohexyl
δ	chemische Verschiebung in der Kernresonanzspektroskopie
eq	Äquivalent(e)
Et	Ethyl
GC	Gaschromatographie
Hal	Halogen
L	Ligand
LDA	Lithiumdiisopropylamid
<i>i</i> Pr	Isopropyl
IR	Infrarot
Me	Methyl
Mes	Mesityl
MS	Massenspektroskopie
NHC	N-Heterocyclisches Carben
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
OAc	Acetat
Ph	Phenyl
PhEt	1'-Phenylethyl
Pip	Piperidinyl
RCM	Ringschlussmetathese
ROMP	Ringöffnende Metathese-Polymerisation

RT	Raumtemperatur
sec	sekundär
THF	Tetrahydrofuran

*Darin besteht das Wesen der Wissenschaft:
Zuerst denkt man an etwas, das wahr sein könnte.
Dann sieht man nach, ob es der Fall ist
und im allgemeinen ist es nicht der Fall.*

BERTRAND RUSSELL (1872 – 1970)



Einleitung

Homogenkatalytische Reaktionen mit metallorganischen Komplexen als Katalysatoren haben in den letzten Jahren eine große industrielle Bedeutung erlangt. Dies führt zu einem ständig steigenden Bedarf an maßgeschneiderten Katalysatorsystemen.^[1] Für diese Systeme finden in der Regel Übergangsmetalle Verwendung, die durch stabilisierende Liganden in ihrem niedervalenten Zustand gehalten und vor Agglomeration geschützt werden. Die häufigsten Haftatome dieser Liganden sind Phosphor (Phosphane, Phosphite) und Stickstoff (Amine, Amide, Imine, Imide, Nitride). Eine bisher eher untergeordnete Rolle spielen in diesem Zusammenhang Liganden des zweibindigen Kohlenstoffs, die so genannten Carbene, obwohl Komplexe dieser Stoffklasse seit den ersten Arbeiten von *Fischer* und seiner Schule (1964) sehr intensiv untersucht wurden.

1.1 N-heterocyclische Carbene

1.1.1 Einführung in die Substanzklasse

Der Begriff "Carben" fasst allgemein divalente Kohlenstoffspezies $:CR^1R^2$ ($R^1, R^2 = H, \text{ Alkyl, Aryl, Alkoxy, Amino}$) zusammen.^[2] Lange Jahre wurden Carbene nicht als Liganden in der Homogenkatalyse in Betracht gezogen. In Metallkomplexen fungieren sie nämlich beinahe ausschließlich als extrem reaktive Zentren und können somit nicht als Steuerliganden verstanden werden. Oft wird während eines Katalysezyklus das Carbenfragment gezielt auf das Substrat übertragen. Dafür sind die Olefinmetathese und die Cyclopropanierung wohl die prominentesten Beispiele.^[1]

In ihren Bindungseigenschaften Übergangsmetallen gegenüber zeichnen sich die Carbene besonders durch ihr Verhältnis von σ -Donor- und π -Akzeptorfähigkeit aus. Dadurch ergibt sich praktisch eine Metall-Kohlenstoff-Doppelbindung, die jedoch durch die Natur der Substituenten R^1 und R^2 gesteuert werden kann. Je nach Reaktivität des Metall-Kohlenstoff-Fragments unterscheidet man zwischen den elektrophilen *Fischer*-^[3, 4] und den nukleophilen *Schrock*-Carbenen.^[5] Die Rationalisierung

dieses Reaktionsverhaltens ist unter Einbeziehung der verschiedensten Faktoren im Einzelfall möglich.^[6] Qualitativ lässt sich die unterschiedliche Reaktivität dadurch begründen, dass im Falle der *Fischer*-Carben-Komplexe das Zusammenwirken der π -Akzeptorliganden am Metall und der induktiven Effekte der Heteroatome am Carbenzentrum zu einem elektrophilen Carben-Kohlenstoff-Atom führt, im Falle der *Schrock*-Carben-Komplexe die nukleophile Natur des Carbenzentrums auf eine starke Metall-Carben-Bindung bei gleichzeitiger Abwesenheit von Substituenten mit negativem induktiven Effekt am Carben-Kohlenstoff-Atom zurückzuführen ist. Dieser Sachverhalt kann auch durch einen Vergleich der freien Carbene beschrieben werden: Carbene, die im freien Zustand als Singulett-Carbene vorliegen, zeigen eher elektrophile Reaktivität, Carbene, die einen Triplett-Grundzustand besitzen, reagieren als Nucleophile (Abbildung 1).

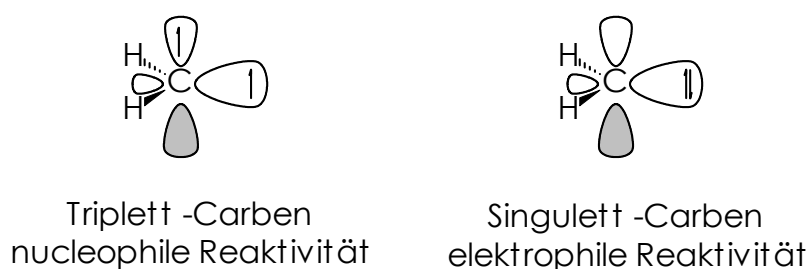


Abbildung 1: Singulett- und Triplett-Carbene.

Diese Klassifizierung lässt sich nun weder, was die Reaktivität betrifft, noch, was die strukturellen Gegebenheiten angeht, auf die Klasse der *N*-heterocyclischen Carbene übertragen, die erstmals 1968 in Form ihrer Metallkomplexe in der Literatur auftraten (Abbildung 2).^[7, 8]

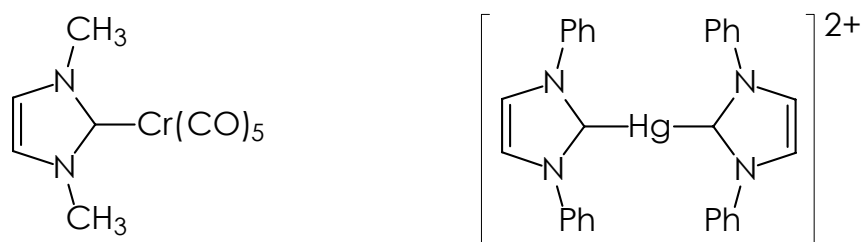
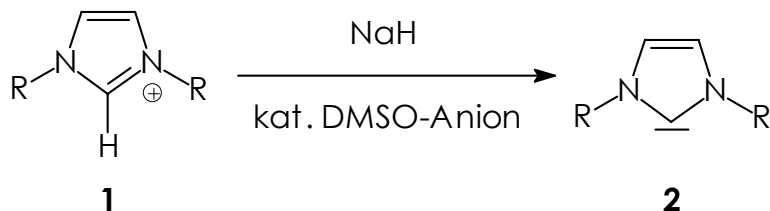


Abbildung 2: Die ersten Metallkomplexe mit 1,3-Di-R-imidazol-2-ylidenen.^[7, 8]

Das Ziel, das *Wanzlick*^[7] und *Öfele*^[8] damals verfolgten, war ein völlig anderes: es sollte die π -Koordination von Heterocyclen als Ergänzung zu den entsprechenden carbocyclischen Liganden in der Metallocenchemie untersucht werden. *Öfele* und *Wanzlick* gingen bei ihren Arbeiten von den entsprechenden 1,3-Di-R-imidazoliumsalzen **1** aus, die *in situ* durch Basenzusatz bzw. basische Liganden an den Metallvorstufen deprotoniert wurden. Diese neuen Liganden waren in ihrer freien Form als 1,3-Di-R-imidazol-2-ylidene **2** damals noch nicht zugänglich und ihr Einsatzgebiet somit beschränkt. Dies erklärt vielleicht, warum die N-heterocyclischen Carbene und ihre Komplexverbindungen über Jahrzehnte von der Bildfläche des chemischen Interesses weitgehend verschwunden waren.

1991 erlebten die *Öfele/Wanzlick*-Komplexe eine Renaissance, als es *Arduengo* gelang, durch Deprotonierung der von *Wanzlick* und *Öfele* eingesetzten 1,3-Di-R-imidazoliumsalze **1** erstmals überhaupt freie Carbene in Form der 1,3-Di-R-imidazol-2-ylidene **2** zu isolieren und zu kristallisieren (Schema 1).^[9]



Schema 1: Darstellungsweise der ersten freien 1,3-Di-R-imidazol-2-ylidene **2**.^[9]

Ab diesem Zeitpunkt wurde in unserer Arbeitsgruppe konsequent das Ziel verfolgt, das Potential der 1,3-Di-R-imidazol-2-ylidene **2** als neuartige Ligandklasse in der Homogenkatalyse zu nutzen.

Als das Hauptkriterium für ihren Einsatz in Übergangsmetallkatalysierten Reaktionen erwies sich die genaue Kenntnis der elektronischen und sterischen Eigenschaften von NHC-Liganden aus langjährigen, fundierten strukturellen Untersuchungen an ihren Metallkomplexen.^[10, 11] Daraus ergibt sich, dass die Bindung der NHC zum Metall am ehesten einer

dativen σ -Bindung wie in Phosphanen ähnelt. Die Bindungslängen der Metall-Carben-Bindungen liegen im Bereich von Einfachbindungen. Laut theoretischen Berechnungen ist der π -Anteil der Bindungen als sehr gering anzusehen.^[10-15] Deswegen können im Falle der NHC keine Bindungsverhältnisse wie bei der Metallcarbenen des *Fischer*- oder *Schrock*-Typs angenommen werden. So hat sich inzwischen auch die Darstellungsweise gemäß Abbildung 3 in der Literatur weitgehend durchgesetzt.

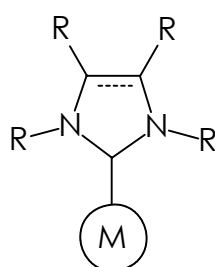
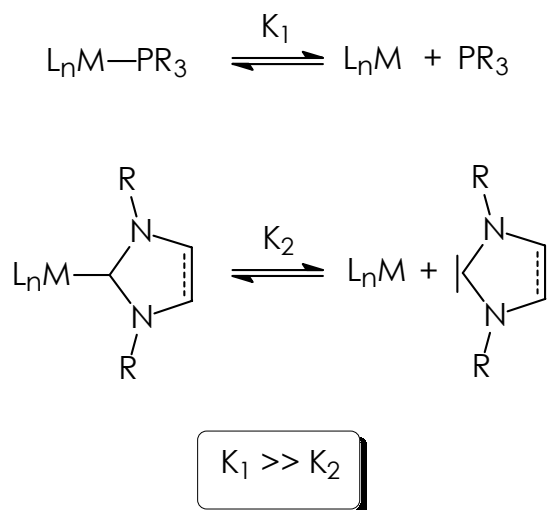


Abbildung 3: N-Heterocyclische Carbene als Zweielektronendonoren.

Die 1,3-Di-R-imidazol-2-yliden-Metall-Komplexe unterscheiden sich dementsprechend auch in ihrer Reaktivität deutlich von den herkömmlichen Carbenkomplexen. Sie erweisen sich als erstaunlich resistent gegenüber nukleophilen und elektrophilen Angriffen, die N-heterocyclischen Carbene nehmen also eher die Funktion eines Zuschauer- oder Steuerliganden ein, als die einer reaktiven Spezies. Theoretische und experimentelle Ergebnisse zeigen außerdem, dass die Lage des Ligandendissoziationsgleichgewichts im Falle der Carbene wegen ihrer wesentlich höheren Dissoziationsenergie deutlich weiter auf der Seite des Komplexes liegt als bei den analogen Phosphankomplexen (Schema 2).^[16-18]



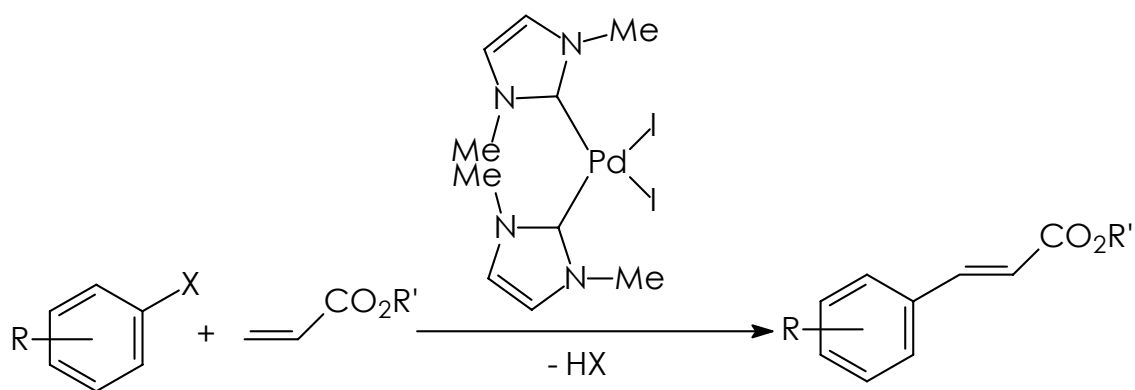
Schema 2: Dissoziationsgleichgewichte für Phosphan- und NHC-Komplexe.

Zusammen mit der hohen thermischen und chemischen Stabilität dieser metallorganischen Verbindungen lassen diese Erkenntnisse NHC prädestiniert für eine Verwendung als Liganden in der Homogenkatalyse erscheinen.

1.1.2 NHC-Komplexe in der Homogenkatalyse

Einzelne Berichte über katalytische Eigenschaften von Metall-NHC-Komplexen sind schon seit den Arbeiten von *Nile* 1977 bekannt.^[19] *Lappert* berichtete 1981 detailliert über die Verwendung von 1,3-Di-R-imidazolin-2-yliden-Liganden in der Rhodium- und Ruthenium-katalysierten Hydrosilylierung, Hydrierung und Disilansynthese.^[20]

Durch den Einsatz von Palladium-NHC-Komplexen in der katalytischen Heck-Reaktion in unserer Arbeitsgruppe begann 1995 die gezielte Umsetzung koordinationschemischer Erkenntnisse in die Praxis.^[21]



Schema 3: Palladium-NHC-Komplexe in der Heck-Reaktion.^[21]

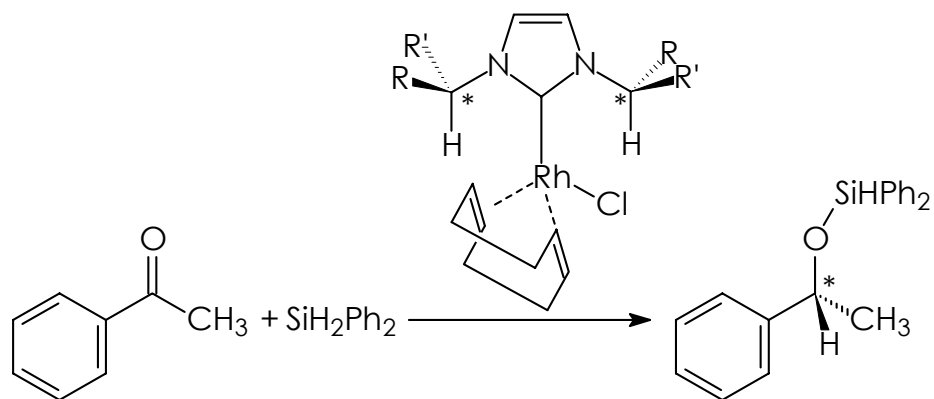
Neben der guten katalytischen Aktivität stellen vor allem die hohe Stabilität (gegenüber Wärme, Oxidation und Hydrolyse), die leichte Zugänglichkeit und die fehlende Notwendigkeit eines Ligandüberschusses Vorteile gegenüber bekannten Systemen dar.^[21, 22]

Weitere Beispiele für den erfolgreichen Einsatz von NHC-Komplexen in der Homogenkatalyse stellen die Suzuki-Kupplung,^[23, 24] die Hydroformylierung,^[25] die Hydrierung,^[26] die Isomerisierung,^[27] die Ethylen/CO-Copolymerisation^[28] und die asymmetrische Hydrosilylierung^[29 - 31] dar.

In den folgenden Beispielen sollen zwei typische Fälle dargestellt werden, in denen NHC-Liganden den Pool der bekannten Liganden sinnvoll ergänzen bzw. erweitern.

Chirale Induktion durch NHC-Liganden

In den Arbeiten von Goßen wurden 1996 erstmals einfach zugängliche, C_2 -symmetrische, chirale NHC-Liganden zur Übertragung chiraler Information genutzt.^[29] In der als Modellreaktion getesteten Hydrosilylierung von Acetophenon können dabei mit einzähnigen Liganden Enantiomerenüberschüsse von bis zu 70% erzielt werden (Schema 4).^[26]

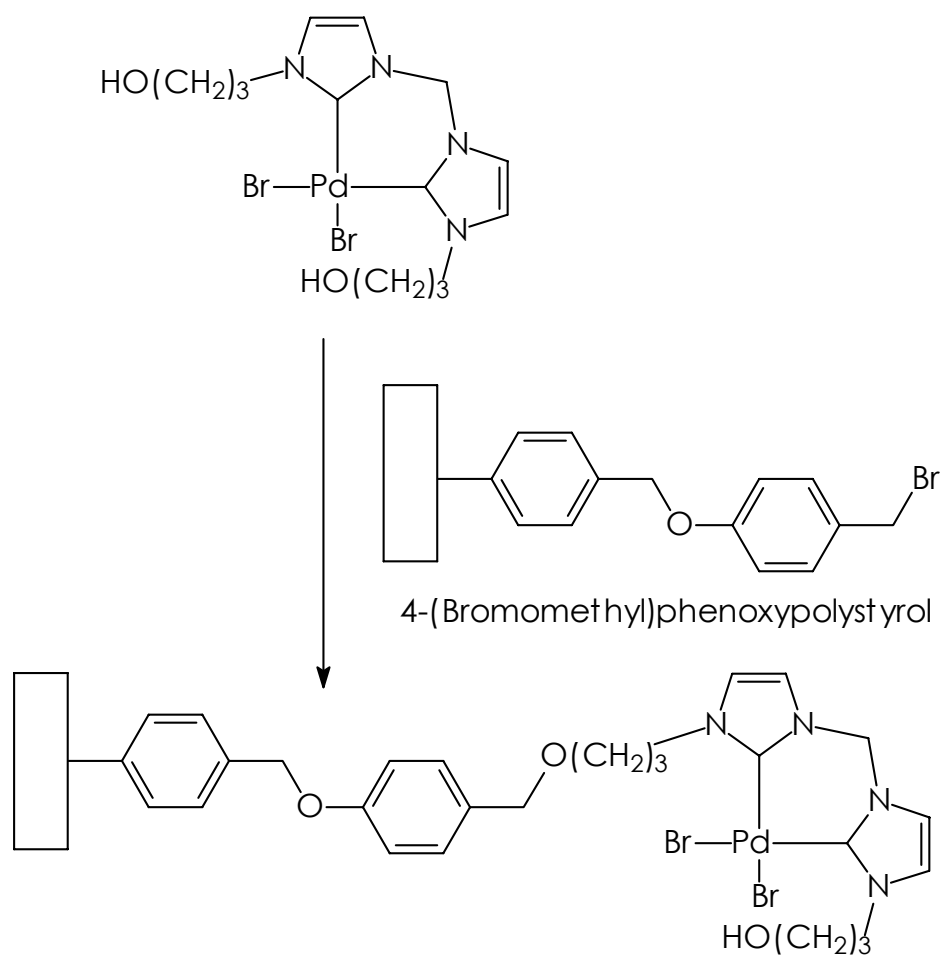


Schema 4: Asymmetrische Hydrosilylierung von Acetophenon mit chiralen NHC-Komplexen.

Immobilisierung von NHC-Komplexen

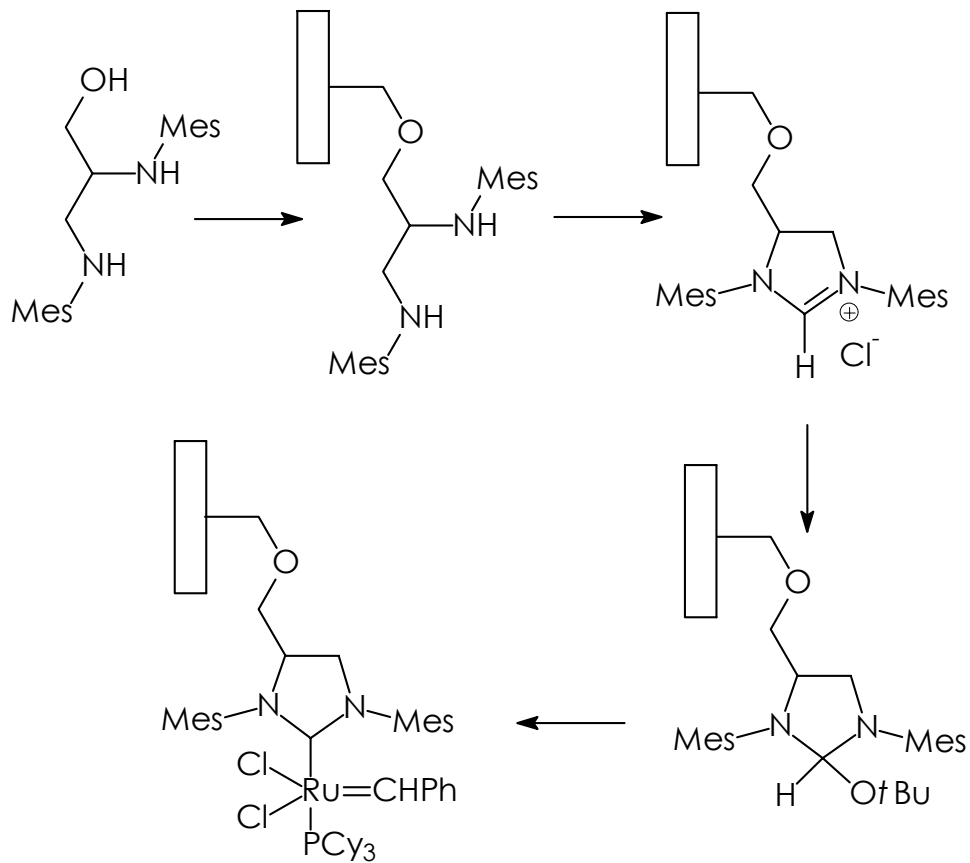
NHC-Liganden bieten sich dank ihrer extrem starken Metall-Kohlenstoff-Bindung für eine Immobilisierung von Metallkomplexen geradezu an. Das Ausbluten ("leaching") des Katalysators nimmt im Vergleich zu entsprechenden Phosphansystemen deutlich ab.

Zu Verankerung bieten sich die sehr leicht modifizierbaren Alkylsubstituenten am Stickstoff an (Schema 5).^[32] Auf diese Art wurden in unserer Arbeitsgruppe NHC-Palladium-Komplexe auf Polystyrol verankert.



Schema 5: Immobilisierung eines Palladium-NHC-Komplexes über die Alkylsubstituenten am Stickstoff.^[32]

Eine andere Möglichkeit besteht darin, den Heterocyclus über sein Kohlenstoffrückgrat auf den Träger zu binden. Dabei wird der Heterocyclus direkt auf dem Träger aufgebaut. Ein Beispiel für diese Art der Immobilisierung wurde von *Blechert* vorgestellt (Schema 6).^[33]



Schema 6: Immobilisierung eines Ruthenium-NHC-Komplexes über das Kohlenstoff-Rückgrat.^[33]

Die Vorteile der NHC-Komplexe beruhen also im wesentlichen auf zwei Gesichtspunkten: der stabilen Metall-Kohlenstoff-Bindung und der einfachen Modifizierbarkeit des Heterocyclen-Grundgerüsts. Daraus lassen sich die verschiedenen Anwendungsmöglichkeiten in der Katalyse ableiten (Abbildung 4).

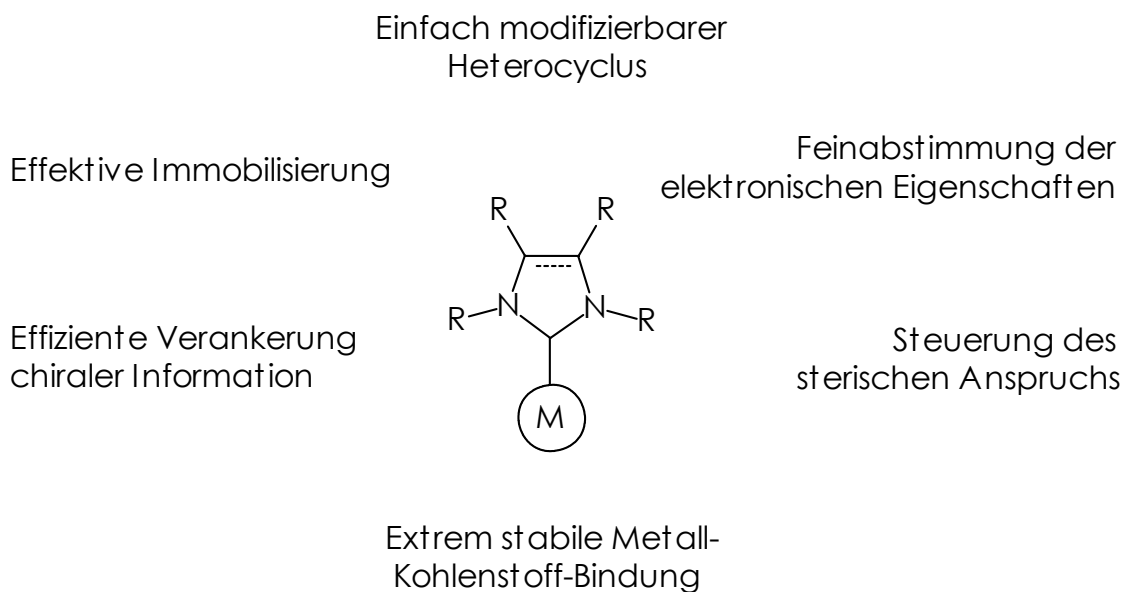


Abbildung 4: Modifikationsmöglichkeiten von NHC-Liganden.

Neben der bereits bekannten Übertragung chiraler Information und der effektiven Immobilisierung sind durch die einfache Modifizierbarkeit des Grundgerüsts auch wasserlösliche^[34, 35] und in fluorierten Phasen lösliche^[36] NHC-Metall-Komplexe zugänglich.

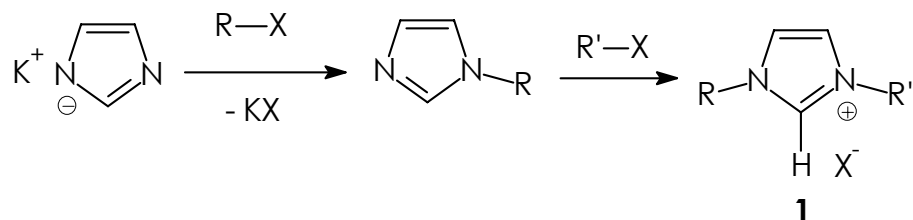
Im Gegensatz zu Phosphanen können bei NHC elektronische und sterische Eigenschaften weitgehend entkoppelt voneinander variiert werden. Die Sterik wird dabei über das Substitutionsmuster an den Stickstoffatomen gesteuert. Davon bleiben die elektronischen Eigenschaften, vor allem die σ -Donorstärke, weitgehend unberührt. Diese wiederum können durch Variation des Heterocyclus an sich (Imidazol, Imidazolin, Benzimidazol, Pyrazol, Triazol u. a.) variiert werden.

1.1.3 Darstellung der 1,3-Di-R-imidazoliumsalzvorstufen

Die erwähnte Variationsbreite der NHC-Liganden beruht auf der Synthese ihrer Vorstufen, der 1,3-Di-R-imidazolium- bzw. 1,3-Di-R-imidazoliniumsalze. Diese sind je nach gewünschtem Substitutionsmuster auf zwei verschiedenen Routen zugänglich.

Darstellung von 1,3-Di-R-imidazoliumsalzen durch sukzessive Alkylierung

Ausgehend von Kaliumimidazolid sind symmetrisch und unsymmetrisch substituierte 1,3-Di-R-imidazoliumsalze durch sukzessive Alkylierung in 1- und 3-Position mit meist käuflich erhältlichen Alkylhalogeniden gleichermaßen gut zugänglich (Schema 7).



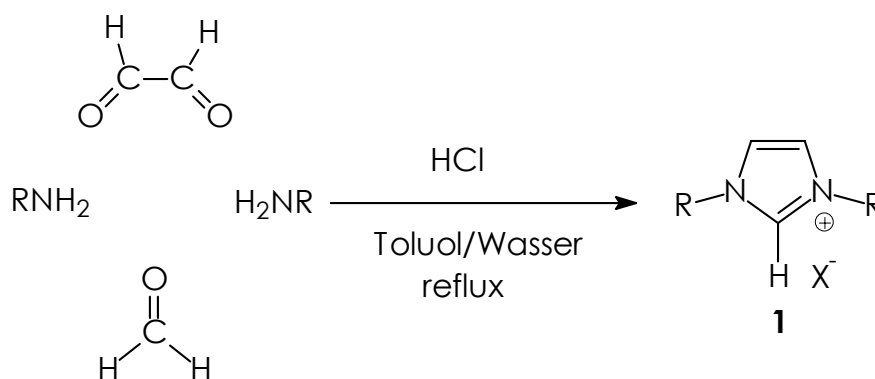
Schema 7: Darstellung von 1,3-Di-R-imidazoliumsalzen durch sukzessive Alkylierung.

Diese Methode stößt allerdings an ihre Grenzen, wenn sterisch anspruchsvollere Substituenten eingeführt werden sollen, da die konkurrierenden Eliminierungsreaktionen bereits bei sekundären Alkylhalogeniden zu einem großen Problem werden und eine Alkylierung mit tertiären Alkylhalogeniden praktisch unmöglich machen.

Die Ausbeuten bei analog durchgeführten Kupplungsreaktionen mit Arylhalogeniden sind meist nur mäßig, was aber durch eine von *Buchwald* publizierte kupferkatalysierte Kupplung von Imidazolen an Halogenaromaten in hohen Ausbeuten umgangen werden könnte.^[37]

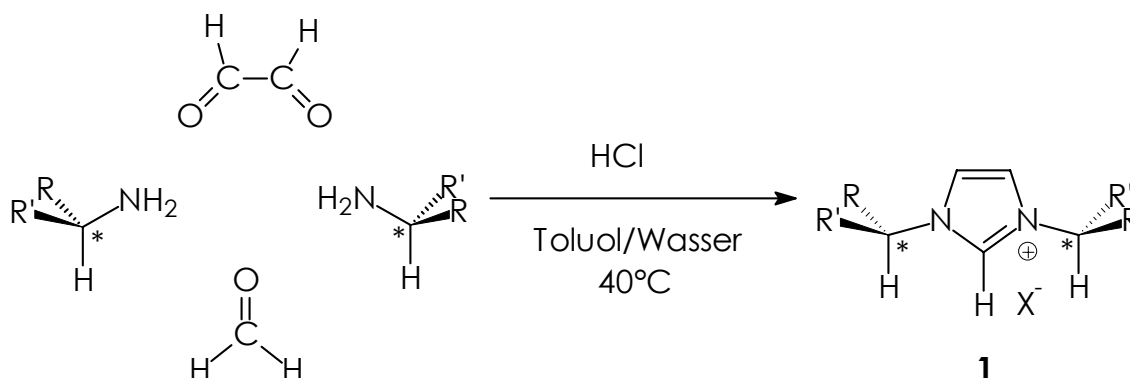
1,3-Di-R-imidazolium- und 1,3-Di-R-imidazoliniumsalze über eine Ringschlussynthese

Die Darstellung von 1,3-Di-R-imidazoliumsalzen mit sterisch anspruchsvollen Substituenten ist durch eine einstufige Ringschlussynthese aus primären Aminien, Glyoxal, Paraformaldehyd und Salzsäure möglich. Dabei wird als Lösungsmittel ein Toluol/Wasser-Gemisch verwendet, und das Wasser dabei azeotrop entfernt (Schema 8). Diese Reaktion wurde von *Arduengo* patentiert.^[38]



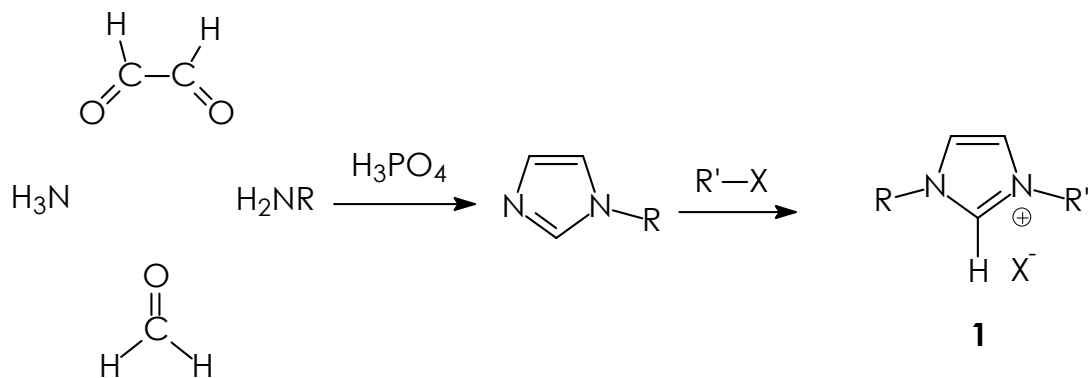
Schema 8: Synthese der 1,3-Di-R-imidazoliumsalze **1** durch eine Ringschlusssynthese nach *Arduengo*.^[38]

1996 gelang es in unserem Arbeitskreis, diese Syntheseroute unter wesentlich milderen Bedingungen um die racemisierungsfreie Darstellung C_2 -symmetrischer, chiraler 1,3-Di-R-imidazoliumsalze zu erweitern (Schema 9).^[30, 31]



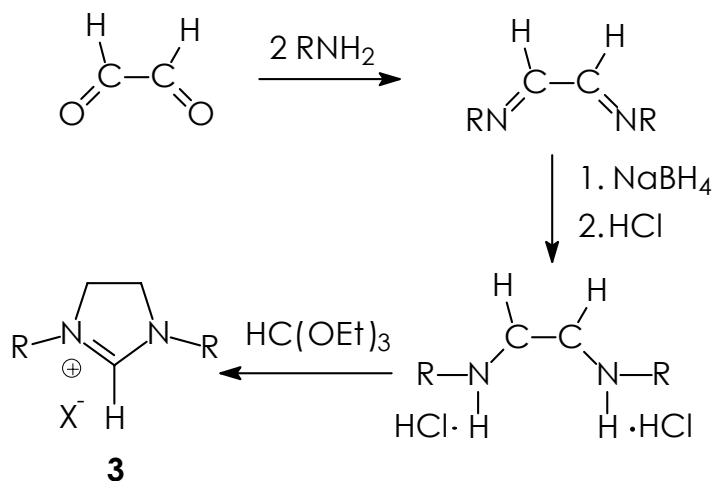
Schema 9: Chirale 1,3-Di-R-imidazoliumsalze **1** durch racemisierungsfreie Ringschlusssynthese.^[30, 31]

Einen Mittelweg zwischen Substitutions- und Ringschlusssynthese stellt die von *Gridnev* publizierte Ringschlusssynthese von 1-Alkylimidazolen dar.^[39] Es ist problemlos möglich, diese in einem zweiten Schritt zu den entsprechenden 1,3-Di-R-imidazoliumsalzen zu alkylieren. (Schema 10).



Schema 10: Ringschlusssynthese von 1-Alkylimidazolen mit anschließender Alkylierung zum 1,3-Di-R-imidazoliumsalz **1**.^[39]

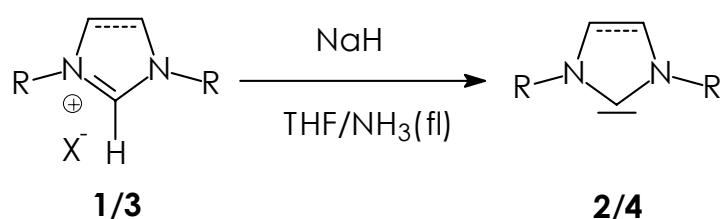
Im Falle der C-C-gesättigten 1,3-Di-R-imidazoliniumsalze **3** ist eine Ringschlusssynthese über eine Eintopfreaktion nicht möglich. Hier wird zunächst durch Umsetzung von Glyoxal mit zwei Äquivalenten des entsprechenden primären Amins ein Diimin erzeugt. Mit Natriumborhydrid wird zum entsprechenden Diamin reduziert, das anschließend in das Dihydrochlorid überführt wird. Der Ringschluss erfolgt durch Kondensation mit Ameisensäureorthoester (Schema 11).^[40]



Schema 11: Synthese der 1,3-Di-R-imidazoliumsalze **3** über Ringschlusssynthese.^[40]

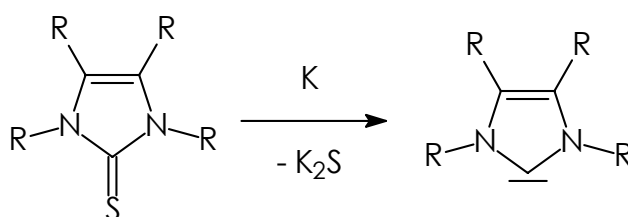
1.1.4 Darstellung freier N-heterocyclischer Carbene

Aus den vielfältigen Möglichkeiten zur Darstellung freier NHC^[11] hat sich besonders die in unserem Arbeitskreis von Köcher entwickelte Ammoniakmethode bewährt (Schema 12).^[41, 42] Sie ermöglicht für den überwiegenden Teil der 1,3-Di-R-imidazolium- und 1,3-Di-R-imidazoliniumsalze die Darstellung der entsprechenden freien Carbene in nahezu quantitativen Ausbeuten. Außerdem entfallen aufwendige Reinigungsschritte, die das freie NHC belasten würden.

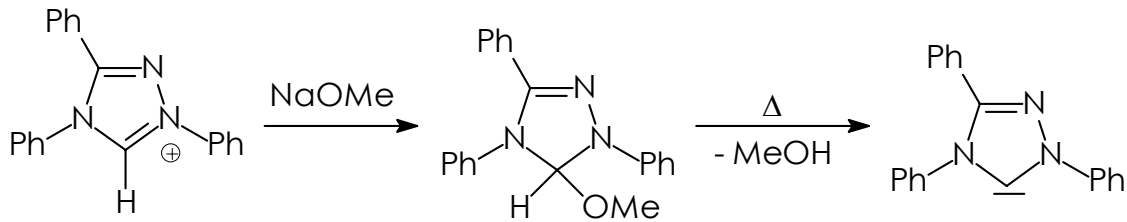


Schema 12: Darstellung der freien 1,3-Di-R-imidazol(in)-2-ylidene **2** bzw. **4** nach der "Ammoniakmethode".^[41, 42]

Andere Möglichkeiten, freie NHC darzustellen, sind z. B. die von Kuhn publizierte Entschwefelung von Thioharnstoffderivaten mit Kalium (Schema 13)^[43] oder die Thermolyse von "Carbenaddukten" (Schema 14), die von Enders für das Triazolsystem entwickelt wurde,^[44] sich allerdings nicht direkt auf das Imidazolsystem übertragen lässt.^[16]



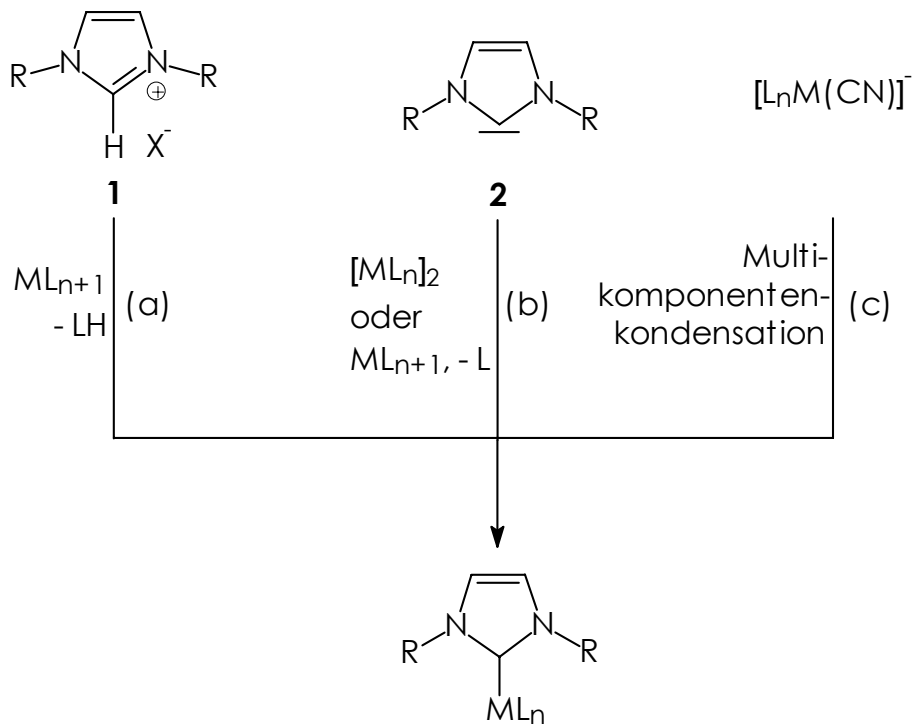
Schema 13: Darstellung freier NHC durch Entschwefelung von Thioharnstoffderivaten.^[43]



Schema 14: Synthese von freien Triazolcarbenen über Alkoholateliminierung.^[44]

1.1.5 Darstellung von Metallkomplexverbindungen

Ausgehend von den Azoliumvorstufen sind Übergangsmetallkomplexe der *N*-heterocyclischen Carbene auf drei verschiedenen Wegen zugänglich (Schema 15).



Schema 15: Verschiedene Darstellungsmöglichkeiten von Metall-NHC-Komplexen.

Den einfachsten und auch schon am längsten bekannten Weg stellt die direkte Umsetzung von einfachen Metallvorstufen mit Azoliumsalzen dar (Weg (a)). Ein im Metallsalz vorhandener basischer Ligand (Acetat, Alkoxid oder Hydrid) sorgt für die Deprotonierung des Azoliumsalzes.^[7, 8, 25, 45] Bei

dieser Route kann man meist Arbeiten unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss völlig vermeiden.

Der Weg (b) über das freie Carben muss gewählt werden, wenn keine geeignete Metallvorstufe mit basischen Liganden existiert. Das freie Carben ist in der Lage, Zweielektronendonoren wie CO oder Phosphan zu ersetzen oder zweikernige, halo- oder acetatoverbrückte Einheiten aufzubrechen.^[23, 41, 42, 44, 46 - 57] Dieser Weg ist zwar aufwendiger als Route (a), besitzt allerdings ein wesentlich breiteres Anwendungsspektrum.

Die von *Fehlhammer* in der Literatur etablierten Multikomponentenreaktionen (c) sind ein weiterer Zugangsweg zu Metall-NHC-Komplexen.^[58] Sie stellen gleichzeitig ein metallorganisches Analogon zu *Ugi's* Vier-Komponenten-Reaktion dar: Aus anionischen Metall-Cyano-Vorstufen generierte Cyanwasserstoffkomplexe werden mit einem Aldehyd, einem Isocyanid und einem Amin zu den entsprechenden NHC-Komplexen umgesetzt.

Ist man in der Wahl der Syntheseroute nicht eingeschränkt, z. B. durch vorgegebene Liganden, die eine *in situ*-Deprotonierung unmöglich machen, oder Empfindlichkeit des entstehenden Komplexes gegen freiwerdenden Alkohol o. ä., wird man sich immer für eine Komplexsynthese über die einfach zugänglichen 1,3-Di-R-imidazoliumsalze entscheiden. Apparativer Aufwand durch Arbeiten unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss kann so meist vermieden werden, auch fällt der Deprotonierungsschritt und die Isolierung des freien Carbens weg.

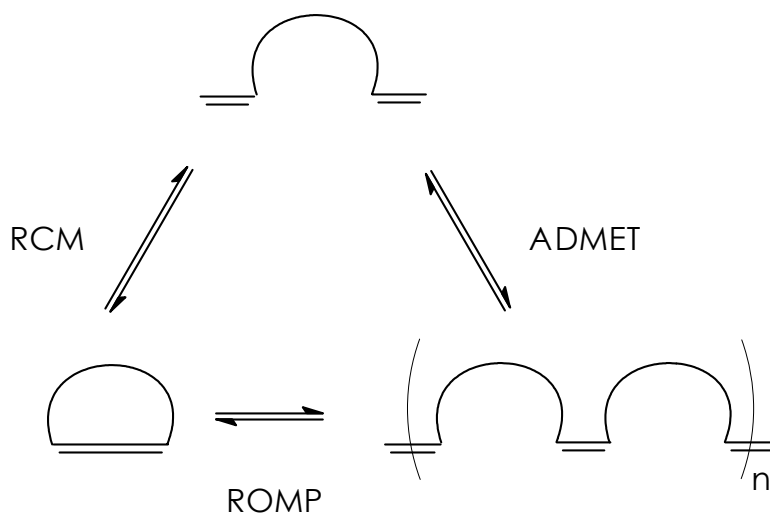
Gelangt man auf diese Art und Weise jedoch nicht zum gewünschten Ziel, bietet sich trotz allem die aufwändigere, allerdings bedeutend universellere Route über das freie Carben an.

1.2 Olefinmetathese

1.2.1 Olefinmetathese: Eine Reaktion mit großer Bandbreite

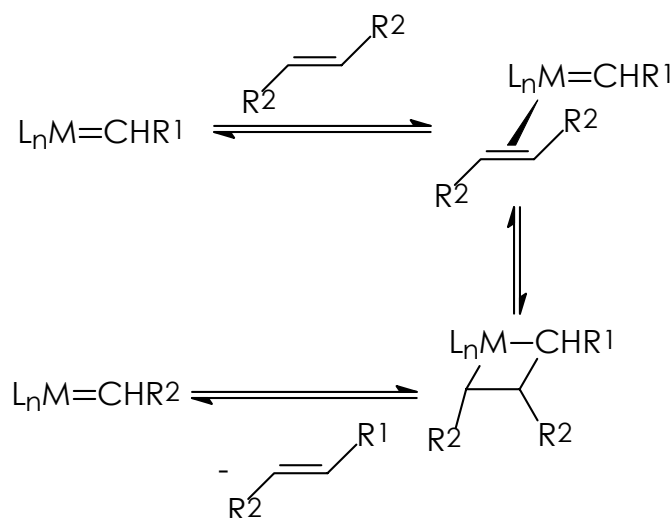
Die Olefinmetathese, in deren Verlauf Alkene durch Bruch und Neuknüpfung von C=C-Doppelbindungen umgesetzt werden, gehört zur großen Klasse der C-C-Kupplungsreaktionen. Diese Art von Reaktion ist sowohl vom Standpunkt der organischen Synthesechemie als auch vom Standpunkt der Polymerchemie von großem Interesse.^[1, 59, 60]

Die Olefinmetathese besticht durch ihre Bandbreite und Vielfalt. Abhängig von den Edukten (cyclische oder acyclische Olefine) und der Reaktionsführung sind Ringschlussmetathese (RCM), acyclische Dien-Metathese (ADMET) und ringöffnende Metathese-Polymerisation (ROMP) möglich. Des Weiteren sind Alkin-Metathese, Crossmetathese zwischen internen und terminalen bzw. cyclischen und acyclischen Olefinen und Kombinationen der erwähnten Möglichkeiten bekannt. Einen Überblick gibt Schema 16.



Schema 16: Verschiedene Variationen der Olefinmetathese.

Als Mechanismus der Olefinmetathese wurde 1971 von *Hèrisson* und *Chauvin* ein so genannter Metall-Carben-Kettenmechanismus postuliert (Schema 17).^[61]



Schema 17: Mechanismus der Olefinmetathese.^[61]

Die Schlüsselrolle bei diesem Mechanismus spielt dabei ein Übergangsmetall-Carben-Fragment mit einer freien Koordinationsstelle. An dieser koordiniert das Olefin und bildet ein Metallacyclobutan-Intermediat. Durch dessen Spaltung entstehen ein neues Metall-Carben-Fragment und das neue Olefin. Im Falle der ringöffnenden Metathese-Polymerisation handelt es sich dabei um ein ungesättigtes Polymer, das so genannte Polyalkenamer.

1.2.2 Bekannte Katalysatorsysteme

Als homogene Katalysatoren für die Olefinmetathese kommen eine Vielzahl an Übergangsmetallverbindungen in Frage: frühe und mittlere Übergangsmetalle wie Titan,^[62] Molybdän,^[63 - 66] Wolfram,^[67 - 73] und Rhenium,^[74] sowie die späten Übergangsmetalle Ruthenium,^[75 - 82] Osmium^[83 - 86] und Iridium.^[87] Von der bedeutend geringeren Lewis-Acidität der Katalysatoren mit späten Übergangsmetallen wie Ruthenium(II) rührt deren verringerte Affinität zu Lewis-Basen her. Darin ist die Toleranz dieser Katalysatoren gegenüber einer Vielzahl polarer funktioneller Gruppen begründet (Tabelle 1).

Tabelle 1: Toleranz (grau hinterlegt) von Metathese-Katalysatoren mit verschiedenen Zentralmetallen gegenüber polaren Funktionalitäten

Titan	Wolfram	Molybdän	Ruthenium
Alkohole, Wasser	Alkohole, Wasser	Alkohole, Wasser	Olefine
Carbonsäuren	Carbonsäuren	Carbonsäuren	Alkohole, Wasser
Aldehyde	Aldehyde	Aldehyde	Carbonsäuren
Ketone	Ketone	Olefine	Aldehyde
Ester, Amide	Olefine	Ketone	Ketone
Olefine	Ester, Amide	Ester, Amide	Ester, Amide

Diese Abstufung bezieht sich dabei sowohl auf die Edukte als auch auf das zu verwendende Lösungsmittel. So sind für Rutheniumverbindungen, was für die frühen und mittleren Übergangsmetalle in ihren höchsten Oxidationsstufen undenkbar wäre, ringöffnende Metathese-Polymerisationen in Methanol^[83, 88] oder Wasser^[88 - 91] beschrieben, und die Durchführung von Katalysen ohne Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit ist in den meisten Fällen auch ohne Probleme möglich.

Um eine Metathese-Reaktion homogen zu katalysieren, gibt es zwei verschiedene mögliche Katalysatorsysteme:

- eine Kombination aus Übergangsmetallverbindung (meist ein Oxochlorid) und einem Cokatalysator (metallorganische Verbindung), und gegebenenfalls einem Promoter ^[63 - 68]
- einen exakt definierten Übergangsmetall-Alkylden-Komplex.^[66, 69, 71, 73, 74, 78 - 81, 92, 93]

Auf die Entwicklung solcher definierter hochaktiver Übergangsmetall-Alkylden-Katalysatoren ist die Renaissance der Olefinmetathese in den letzten Jahren zurückzuführen. Die beiden entscheidenden Meilensteine in dieser Entwicklung sind das von *Schrock* entwickelte Molybdän-Imido-

System^[93] sowie das von *Grubbs* publizierte Ruthenium-Phosphan-System.^[78 - 80]

Der *Schrock*-Katalysator (Abbildung 5) lässt sich durch zwei Eigenschaften charakterisieren: einerseits durch sehr hohe Aktivitäten und andererseits durch sehr hohe Empfindlichkeit gegenüber funktionellen Gruppen. So ist er zur "lebenden" ringöffnenden Metathese-Polymerisation ("living polymerization") in der Lage, in der Ringschlussmetathese ist er fähig, tetrasubstituierte Olefine zu generieren. Dem gegenüber steht seine hohe Affinität zu polaren Gruppen, die auf dem Zentralmetall Mo(VI) beruht. Dadurch wird das Substratspektrum deutlich eingeschränkt. Der relativ komplizierte synthetische Zugang und die hohe Luft- und Feuchtigkeitsempfindlichkeit dieses Katalysators relativieren ebenfalls die Leistungsfähigkeit dieses Katalysators.

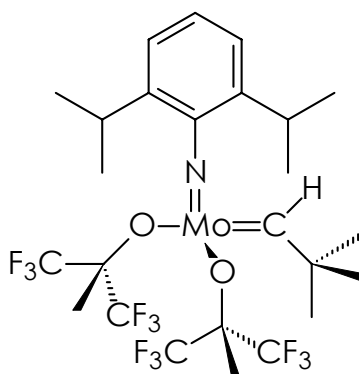
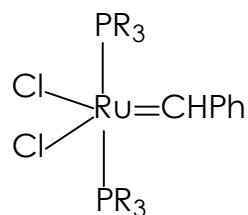


Abbildung 5: *Schrock*-Katalysator.^[93]

Der *Grubbs*-Katalysator **5** (Abbildung 6) hingegen zeichnet sich bei geringerer Aktivität vor allem durch seine Toleranz gegenüber einer großen Zahl funktioneller Gruppen in Substrat und Lösungsmittel aus. Außerdem ist er weitgehend luft- und feuchtigkeitsstabil.^[88 - 91]



5a: R = Cy

5b: R = Ph

Abbildung 6: Grubbs-Katalysator **5**.^[88 - 91]

Somit erscheint der Grubbs-Katalysator als guter Kompromiss zwischen katalytischer Aktivität einerseits und Substrattoleranz andererseits und findet dementsprechend breite Anwendung in der organischen Synthese und der Polymerchemie.

Inzwischen wurde dieses System vielfach modifiziert. Es wurden wasserlösliche,^[88 - 91] kationische,^[94 - 97] bimetallische,^[98, 99] und immobilisierte^[33, 100] Derivate beschrieben. So wurden die Phosphane beispielsweise durch Stickstoff-^[96, 101, 102] oder Sauerstoffdonoren^[103] ausgetauscht. Auch die Benzylidenfunktion wurde durch synthetisch leichter zugängliche Vinylalkyliden-^[104 - 106] oder Allenylidengruppen^[99] ersetzt. Es wurde sogar eine Eintopfsynthese ausgehend von Ruthenium(III)chlorid, Tricyclohexylphosphan und Phenylacetylen realisiert.^[107]

1.2.3 Etablierung von Ruthenium-NHC-Systemen

In unserem Arbeitskreis wurden von Weskamp Systeme entwickelt, die NHC-Liganden am Ruthenium-Zentrum tragen.^[108] In der ersten Generation dieser Komplexe wurden beide Phosphan-Liganden des Grubbs-Systems durch NHC-Liganden ersetzt (Abbildung 7).^[109] Diese Katalysatoren zeigen dem Grubbs-System vergleichbare Aktivitäten in ROMP und RCM.

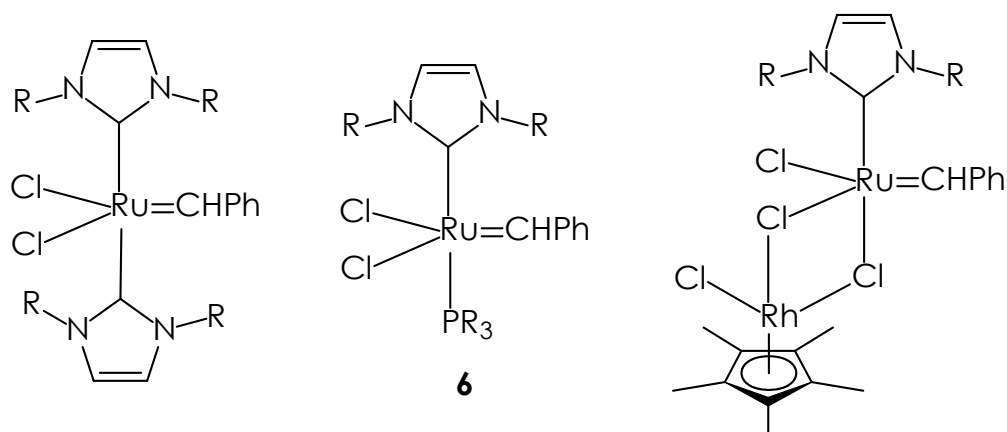


Abbildung 7: Die Weiterentwicklung der Ruthenium-NHC-Alkyliden-Komplexe.

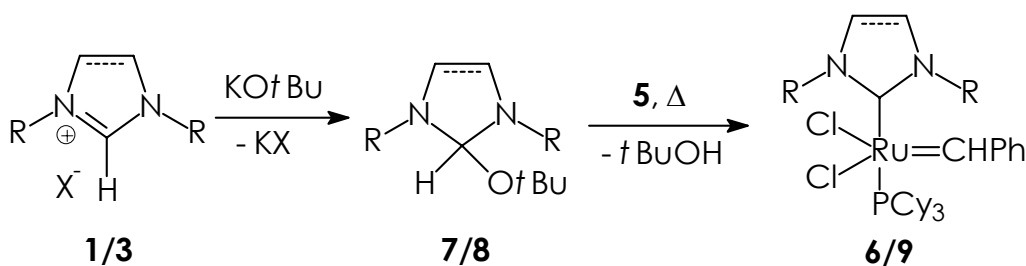
In der mechanistischen Vorstellung der Olefinmetathese geht man davon aus, dass zu Beginn des Katalysezyklus ein Ligand abdissoziiert, um eine freie Koordinationsstelle zu schaffen. An diese kann dann das Olefin koordinieren. Deswegen sollte es für die Aktivität von Metathese-Katalysatoren förderlich sein, wenn sich zwei verschieden stark gebundene Liganden im Molekül befinden: ein leicht dissoziierender Ligand, der bereitwillig seine Koordinationsstelle frei macht, und ein extrem stark gebundener Ligand, der die unterkoordinierte Metallspezies im Verlauf des Katalysezyklus stabilisiert.

Aufgrund der erwähnten Eigenschaften der NHC-Liganden scheinen diese prädestiniert für die Rolle der fest gebundenen Liganden. In theoretischen Berechnungen zeigte sich, dass die Dissoziationsenergie eines Alkylphosphan-Liganden nur ungefähr die Hälfte der Dissoziationsenergie eines NHC-Liganden beträgt,^[18] was ihnen die Rolle des leicht dissoziierenden Liganden zuspießt. So entstand die zweite Generation der Ruthenium-NHC-Systeme, die gemischt substituierten Ruthenium-NHC-Phosphan-Komplexe **6** (Abbildung 7).

Diese erweisen sich tatsächlich als bedeutend aktivere Katalysatoren, wobei die vom *Grubbs*-Katalysator **5** bekannte Stabilität und Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen durchaus erhalten bleiben.

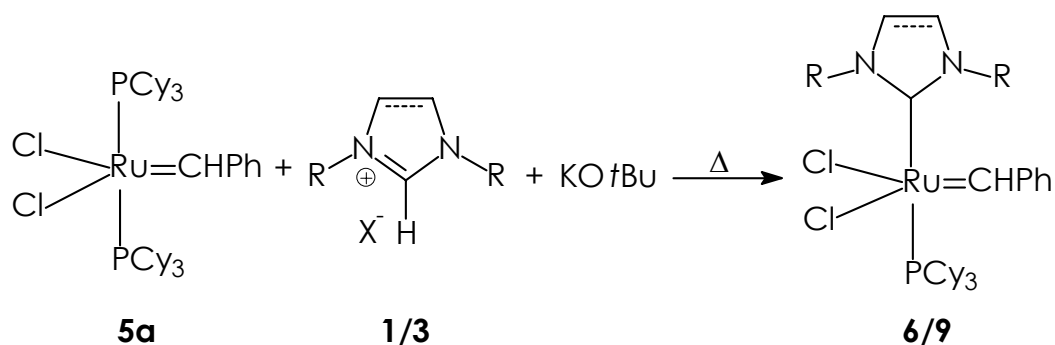
Von Grubbs wurden sehr aktive bimetallische Systeme veröffentlicht, die statt des zweiten Phosphan-Liganden ein Übergangmetallfragment gebunden haben.^[98, 99] Theoretische Rechnungen in unserem Arbeitskreis ergaben, dass die Dissoziationsenergien dieser Metallfragmente noch deutlich unter der eines Alkylphosphan-Liganden liegen.^[18] Daher sollte eine Kombination eines NHC-Liganden und eines so labilen Metallfragment noch aktivere Katalysatorsysteme ergeben (Abbildung 7). Die dritte Generation der Ruthenium-NHC-Systeme, die bimetallischen Ruthenium-NHC-Systeme, beweist dies eindrucksvoll.

Trotz der deutlich höheren Aktivität der bimetallischen Systeme haben sich gerade in organischen Synthesen eher die Phosphan-NHC-Systeme durchgesetzt. Das ist vor allem in der präparativ deutlich besseren Zugänglichkeit begründet. So ist es möglich, bei der Synthese dieser Komplexe den Weg über den freien NHC-Liganden zu umgehen und stattdessen das Alkoholataddukt **7** eines 1,3-Di-R-imidazoliumsalzes zu verwenden.^[110] Während der Reaktion wird thermisch der entsprechende Alkohol eliminiert und das *in situ* entstehende Carben **2** verdrängt einen Phosphan-Liganden (Schema 18). Setzt man in dieser Synthese statt der CC-ungesättigten 1,3-Di-R-imidazoliumsalze **1** die CC-gesättigten 1,3-Di-R-imidazoliniumsalze **3** ein, gelangt man zu Komplexen mit 1,3-Di-R-imidazolin-2-yliden-Liganden **9**.^[111, 112] Die Stabilität dieser Komplexe ist um einiges geringer als die der CC-ungesättigten NHC-Liganden. In einigen Anwendungen jedoch zeigen sie noch einmal eine deutliche Aktivitätssteigerung.^[113]



Schema 18: Synthese von NHC-Phosphan-Komplexen aus *tert.*-Butanolat-Addukten von Azoliumsalzen.^[110-112]

In großen Mengen lassen sich die gemischten NHC-Phosphan-Komplexe sowohl mit 1,3-Di-R-imidazol-2-ylidenen als auch mit 1,3-Di-R-imidazolin-2-ylidenen als Liganden am einfachsten in einer Eintopfreaktion aus dem Grubbs-Komplex **5**, dem entsprechenden Azoliumsalz **1** bzw. **3** und Kalium-*tert.*-Butanolat herstellen (Schema 19).^[114, 115]



Schema 19: Eintopfsynthese der NHC-Phosphansysteme **6** bzw. **9** über *in situ*-Alkoholataddukte der Azoliumsalze **1** bzw. **3**.^[114, 115]

1.3 Konzeption dieser Arbeit

Wie in Kapitel 1.2.3 skizziert wurde, hat sich gerade in der Katalysatorentwicklung für die Olefinmetathese die Kombination eines sehr fest gebundenen NHC-Liganden mit einem leicht abdissoziierenden Liganden bewährt (Abbildung 8).

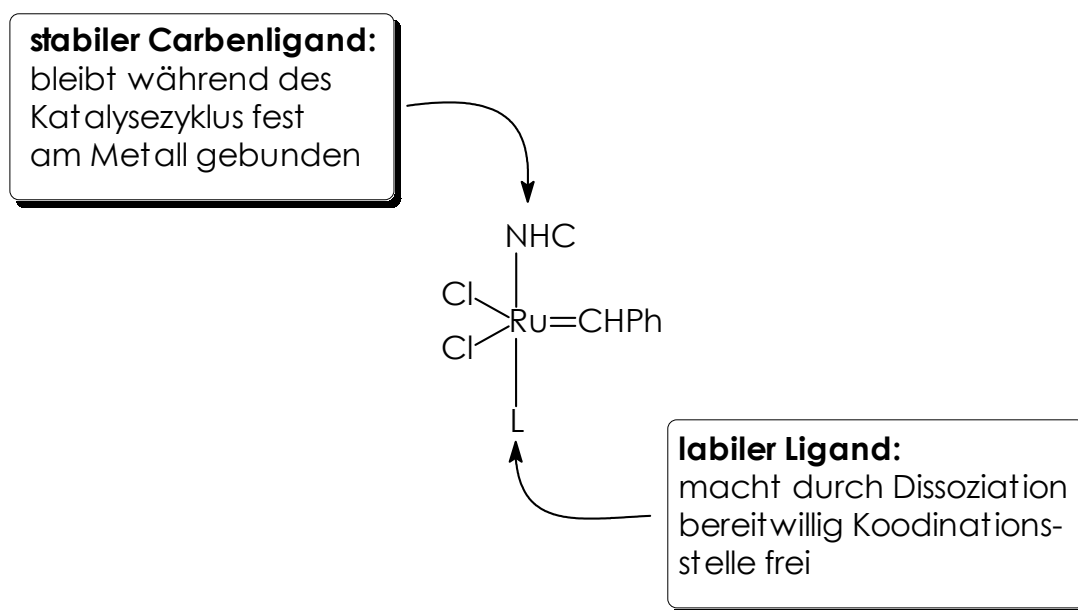


Abbildung 8: Erfolgsprinzip für Metathese-Katalysatoren.

In dieser Arbeit sollten nun diese beiden Ligandtypen variiert werden:

1.3.1 Variation des labilen Liganden

Neben dem Trend zu aktiveren Katalysatoren ist es ebenfalls ein Ziel in der Katalysatorentwicklung, stabilere Katalysatorsysteme zu entwickeln. Ansatzpunkte hier sind thermische Stabilität, geringere Hydrolyseempfindlichkeit etc..

Vom mechanistischen Standpunkt her betrachtet birgt der Einsatz von hemilabilen Chelatliganden, die bei erhöhter Temperatur eine Koordinationsstelle freimachen und so den Beginn des Katalysezyklus ermöglichen, großes Potential. Nach dem Abkühlen sollte der Chelatligand erneut an zwei Koordinationsstellen koordinieren und so den "resting state"

stabilisieren. Bisher wurde dieses Konzept nur in Kombination mit Phosphan-Liganden realisiert, die ja selbst relativ labil sind. Allerdings sollte die Kombination eines solchen Chelatliganden mit einem fest gebundenen NHC-Liganden die Vorzüge viel deutlicher zum Ausdruck bringen, da eine Katalysatorzersetzung durch Dissoziation des einzähnigen NHC-Liganden nicht möglich ist (Abbildung 9).

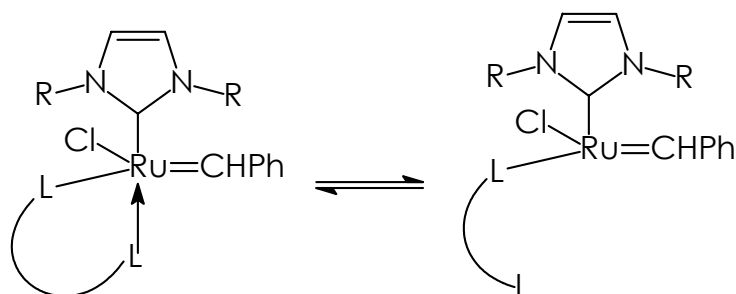


Abbildung 9: Kombination eines hemilabilen Chelatliganden mit einem NHC-Liganden.

Als Chelatliganden bieten sich die in unserem Arbeitskreis schon etablierten Pyridinylalkoholate an, die in der Lage sein sollten, über das Pyridin-Stickstoff-Atom einen Phosphan-Liganden und über ihre Alkoholatfunktion einen Halogenid-Liganden im *Grubbs*-System zu ersetzen.

1.3.2 Variation des Carben-Liganden

Betrachtet man nun andererseits den Effekt, den die Variation des NHC-Liganden auf die Aktivität des *Grubbs*-Systems hat, so zeigt sich, dass in erster Näherung eine Steigerung der σ -Donorfähigkeit eine deutliche Zunahme der katalytischen Aktivität zur Folge hat. So führte der Ersatz von Triphenylphosphan in **5b** durch basischere Alkylphosphane wie Tricyclohexylphosphan in **5a** zu einer deutlichen Aktivitätssteigerung. Durch Einführung von 1,3-Di-R-imidazol-yliden-Liganden konnte eine Aktivitätssteigerung um mehr als das Dreifache erreicht werden. Die jüngst erreichten Aktivitäten durch den Einsatz von 1,3-Di-R-imidazolin-2-ylidenen zeigen, dass sich ein Trend zu Carben-Liganden mit immer stärkerer σ -Donorfähigkeit entwickelt (Abbildung 10).^[18, 110 - 113]

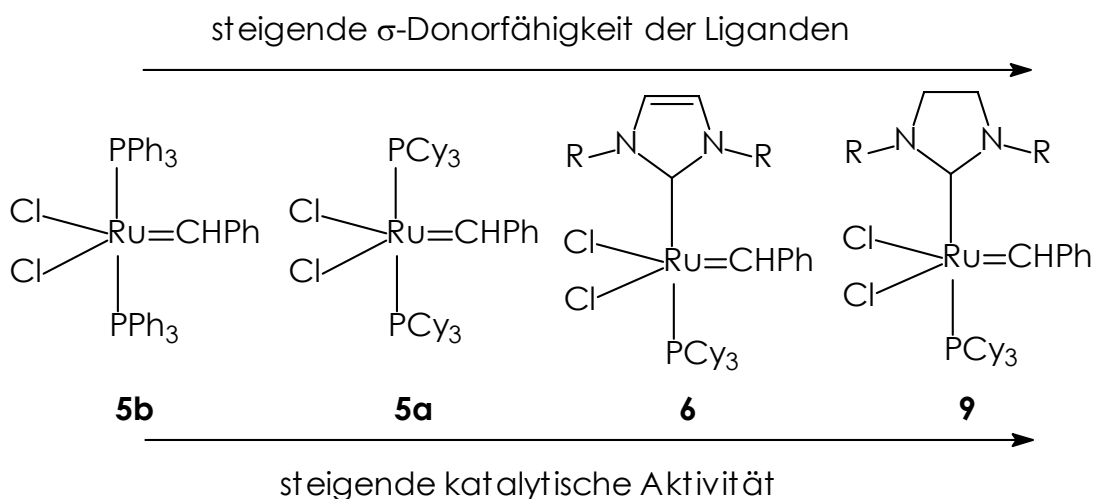


Abbildung 10: Abhängigkeit der Aktivität der Metathesekatalysatoren von der σ -Donorfähigkeit der Liganden.

Löst man sich nun von der cyclischen Struktur der bisher eingesetzten Carben-Liganden, stößt man sehr schnell auf die acyclischen Bis(dialkyl)aminocarbone.

Obwohl Übergangsmetallkomplexe mit ähnlichen Liganden schon lange bekannt sind (Abbildung 11),^[116-123] und *Alder* 1996 die Isolierung eines freien Bis(dialkylamino)carbens gelang,^[124] fristeten diese Liganden bisher eher ein Schattendasein als Kuriosum.

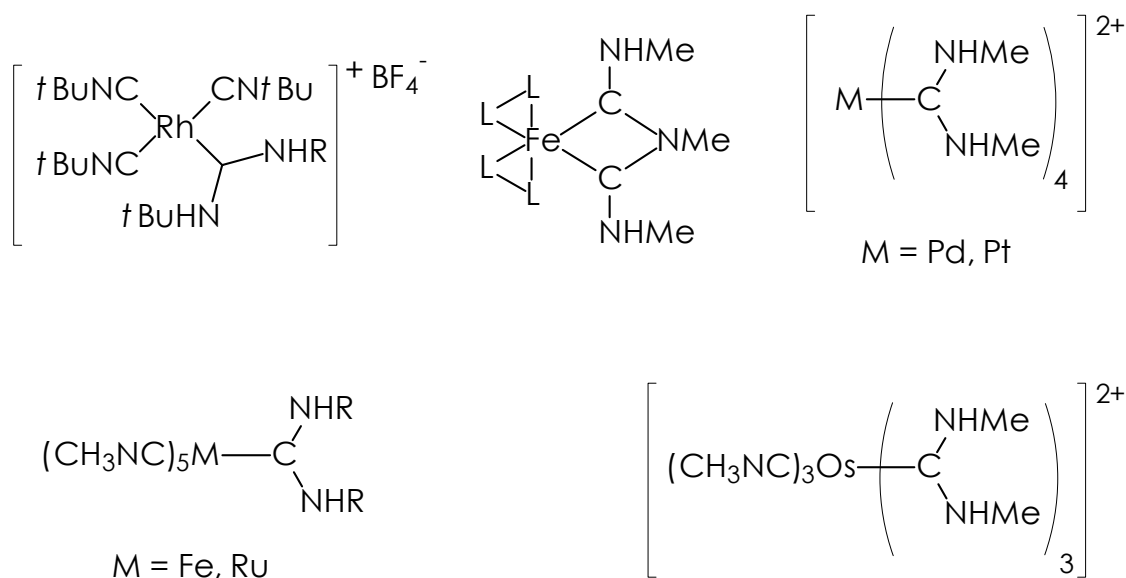


Abbildung 11: Einige bekannte Übergangsmetallkomplexe mit Bisaminocarben-Liganden.

Vergleicht man die bekannten Parameter der Bis(dialkylamino)carbene mit denen der klassischen NHC-Liganden, treten verblüffende Ähnlichkeiten zu Tage. So wird deutlich, dass sie, obwohl rein formal den *Fischer*-Carbenen ähnlich, viel eher als "acyclische NHC-Liganden" zu betrachten sind.

Aufgrund theoretischer Berechnungen wird ihre σ -Donorfähigkeit noch deutlich höher als die der 1,3-Di-R-imidazolin-2-ylidene eingeschätzt.

Da bisher nur wenige Bis(dialkylamino)carbene und keine Übergangsmetallkomplexe bekannt waren, sollten in dieser Arbeit zunächst eine größere Variationsbreite an freien Bis(dialkylamino)carbenen und ihren Salzvorstufen zugänglich gemacht werden.

Ein weiteres Ziel war es, zu überprüfen, inwieweit die für die NHC-Liganden bekannten Deprotonierungsmethoden auf die Bis(dialkylamino)carbene übertragbar sind.

Anschließend sollten zunächst eine Reihe Modellkomplexe synthetisiert werden, um das Ligandverhalten der Bis(dialkylamino)carbene anhand experimenteller Daten mit dem der bekannten NHC-Liganden zu vergleichen. Dafür bieten sich einerseits Rhodium(I)-Komplexe an, da diese bekanntlich relativ leicht kristallisieren und so Strukturparameter leicht zugänglich machen sollten. Außerdem ist eine große Vielfalt an Rhodium(I)-NHC-Komplexen dokumentiert, die einen detaillierten Vergleich möglich machen sollten. Andererseits bieten sich natürlich verschiedene Übergangsmetall-Carbonyl-Komplexe an, die durch ihre IR-spektroskopisch gut detektierbaren $\nu(\text{CO})$ -Streckschwingungen eine sehr gute analytische Sonde zur Evaluierung der σ -Donorfähigkeit von Liganden bieten.

Fernziel allerdings sollte es sein, einen Bis(dialkylamino)carben-Liganden in das *Grubbs*-System einzuführen, um durch die gesteigerte σ -Donorfähigkeit eventuell einen weiteren Aktivitätssprung möglich zu machen.

**Ruthenium-NHC-
Alkyliden-Komplexe mit
Chelatliganden**

2.1 Das Prinzip der "dangling ligands"

Bisher war das Hauptziel in der Entwicklung neuer Metathesekatalysatoren die Steigerung der Aktivität.^[18, 109, 110, 125 - 128] Als strukturelles Leitmotiv hat sich hierbei die Kombination eines sehr fest gebundenen Liganden (NHC) mit einem relativ labilen Liganden (Phosphan,^[18, 110, 128] leicht dissoziierendes Metallfragment,^[18] Pyridin^[129]) herauskristallisiert. Ein anderer Ansatzpunkt in der Katalysatorentwicklung ist die Steigerung der Stabilität, besonders für Hochtemperaturanwendungen. Ein Konzept, das in diesem Zusammenhang entwickelt wurde, beruht auf so genannten "dangling ligands". Bei dieser Art von Liganden handelt es sich um Chelatliganden, die bei Raumtemperatur zwei Koordinationsstellen am Metallzentrum besetzen und so den "resting state" des Katalysators stabilisieren. Bei erhöhten Temperaturen öffnet der Chelatligand eine Koordinationsstelle und der Katalysezyklus kann beginnen.

Bei den Ruthenium-Alkyliden-Systemen bietet es sich geradezu an, einen anionischen und einen Neutralliganden zu einem Chelatliganden zusammenzufassen. Der ionisch gebundene Teil des Liganden sollte dann während des ganzen Katalysezyklus fest am Metallzentrum gebunden bleiben, während die Koordination des neutralen Teiles temperaturabhängig sein sollte.

2.2 Phosphankomplexe mit "dangling ligands"

Grubbs publizierte 1998 ein solches System, in dem er einen Chloro- und einen Phosphan-Liganden durch eine Schiff'sche Base ersetzt (Abbildung 12).^[101]

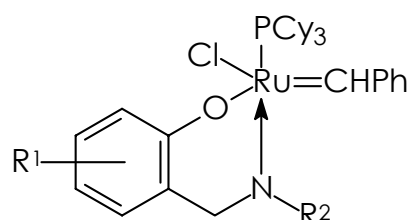


Abbildung 12: Phosphan-Salicylaldimin-Komplex nach Grubbs.^[101]

Ein weiteres Beispiel für diese Katalysatorklasse wurde 1999 von Hafner patentiert.^[130]

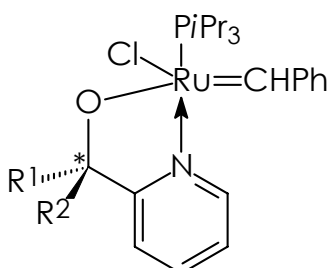
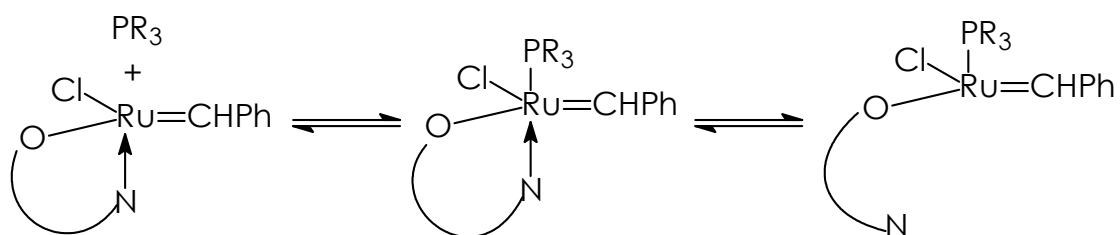


Abbildung 13: Phosphan-Pyridinylalkoholat-Komplex nach Hafner.^[130]

Diese beiden Katalysatortypen zeigen bei Raumtemperatur recht niedrige Aktivitäten in der Olefinmetathese, bei höheren Temperaturen allerdings sind sie den herkömmlichen Bisphosphansystemen deutlich überlegen. Das ist besonders in der Ringschlussmetathese interessant, da diese gerade in höheren Temperaturbereichen gegenüber Nebenreaktionen bevorzugt ist. Unter mechanistischen Gesichtspunkten betrachtet können bei diesen beiden Katalysatortypen unter Reaktionsbedingungen zwei Liganddissoziationsreaktionen stattfinden: die gewünschte reversible Dissoziation des labilen Teil des Chelatliganden und die unerwünschte Dissoziation des Phosphan-Liganden. (Schema 20)

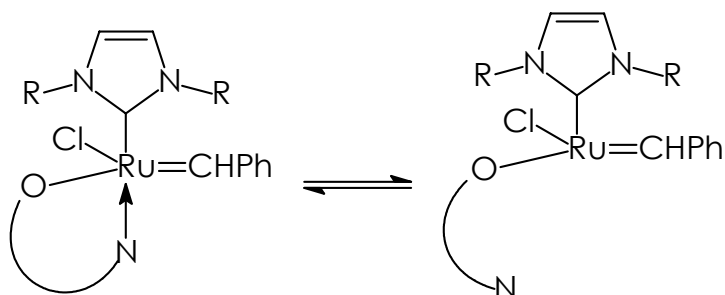


Schema 20: Vorstellbare Dissoziationsreaktionen für Phosphankomplexe mit Chelatliganden.

Die mögliche Dissoziation des Phosphan-Liganden, dessen eigentliche Aufgabe in der Stabilisierung des unterkoordinierten Rutheniumfragments besteht, verringert den Stabilitätsgewinn durch den Chelatliganden.

2.3 NHC-Komplexe mit "dangling ligands"

Ersetzt man den Phosphan-Liganden nun durch einen deutlich stärker gebundenen NHC-Liganden, wird das Potential dieser Kombination aus reversibel dissoziierendem ("dangling") Chelatliganden und dauerhaft gebundenem Liganden vollständig ausgeschöpft. (Schema 21)



Schema 21: NHC-Komplex mit einem reversibel dissoziierendem ("dangling") Chelatliganden.

2.3.1 Pyridinylalkoholat-Liganden

Als Chelatliganden bietet sich die Klasse der Pyridinylalkoholate an, die in unserem Arbeitskreis eine lange Tradition hat, besonders in der Molybdän- und Wolfram-katalysierten Olefinepoxidation (Abbildung 14).^[131 - 136]

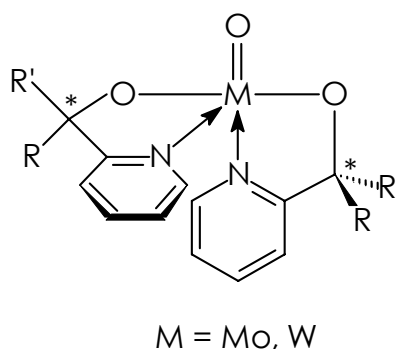
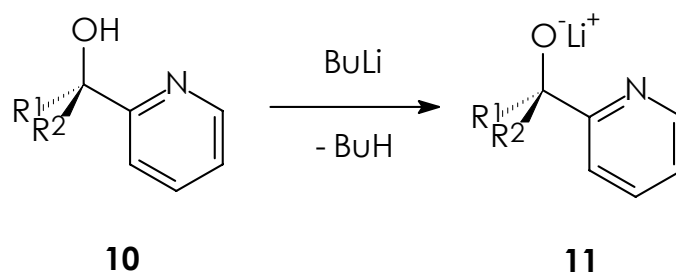


Abbildung 14: Epoxidationskatalysatoren mit Pyridinylalkoholat-Liganden.^[131 - 136]

Diese Ligandklasse ist einerseits präparativ leicht zugänglich, andererseits ist es möglich, über das quartäre C-Atom chirale Information auf das Metallzentrum zu übertragen.^[133]

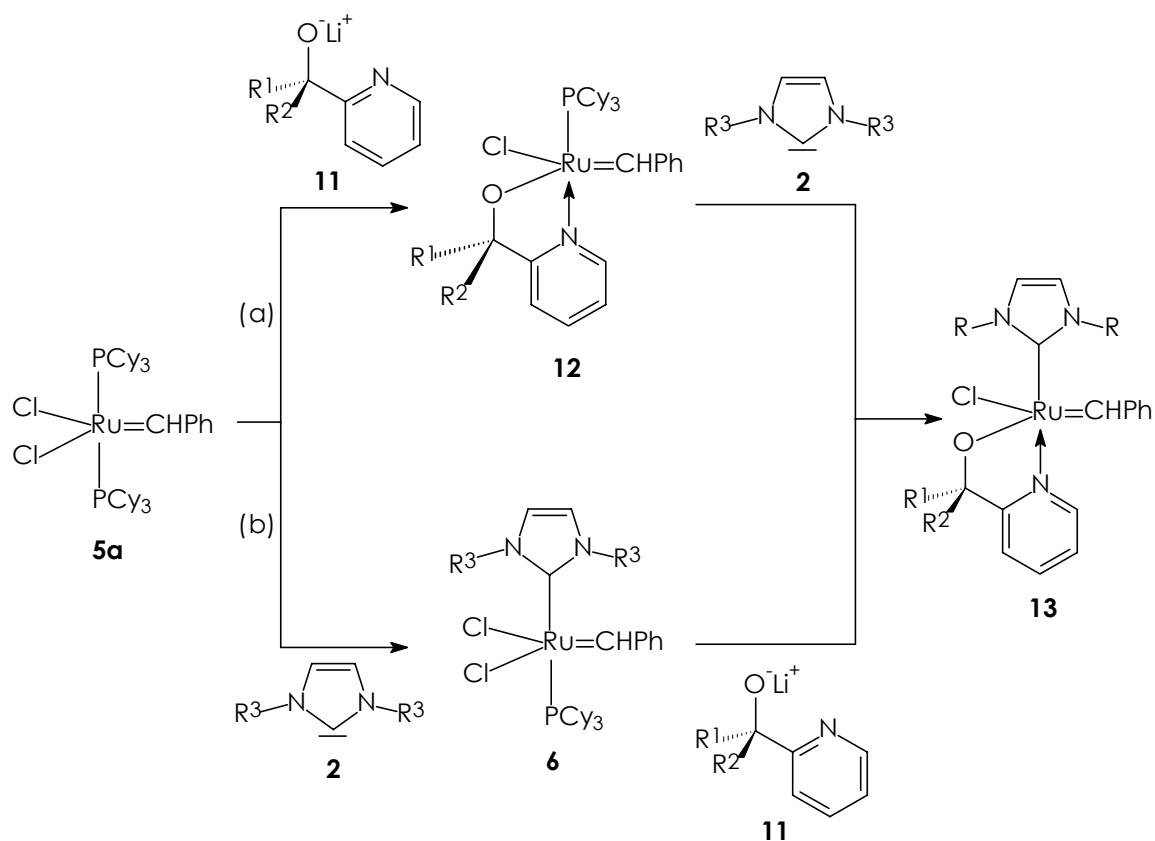
Zur Einführung des Pyridinylalkoholat-Liganden benötigt man das Lithiumsalz des entsprechenden Alkohols **10**. Dieses wird leicht durch Umsetzung von **10** mit Butyllithium erhalten und kann ohne weitere Aufarbeitung weiter umgesetzt werden.^[131]



Schema 22: Lithiierung von Pyridinylalkoholen.^[131]

2.3.2 Synthese

Es bieten sich nun zwei Routen an, um den NHC-Liganden und den Pyridinylalkoholat-Liganden in das *Grubbs*-System einzuführen: entweder wird zunächst nach bekannten Methoden ein Phosphan-Ligand durch einen NHC-Liganden ersetzt^[18, 125] und anschließend der verbleibende Phosphan-Ligand sowie ein Chloro-Ligand durch den Chelatliganden substituiert, oder man geht in umgekehrter Reihenfolge vor (Schema 23).



Schema 23: Syntheserouten für NHC-Pyridinylalkoholat-Komplexe.

Als Chelatkomponenten wurden die sterisch relativ anspruchslosen cyclohexyl- bzw. dimethylsubstituierten Pyridinylalkoholate eingesetzt (Abbildung 15).

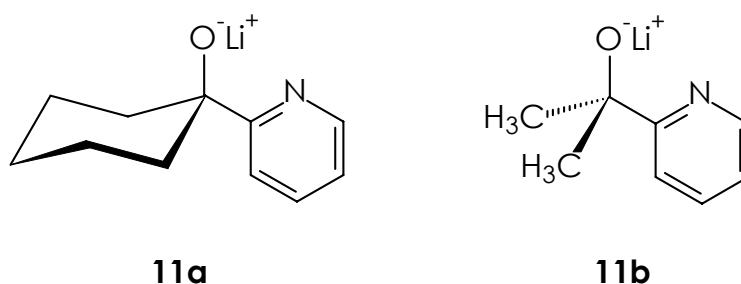
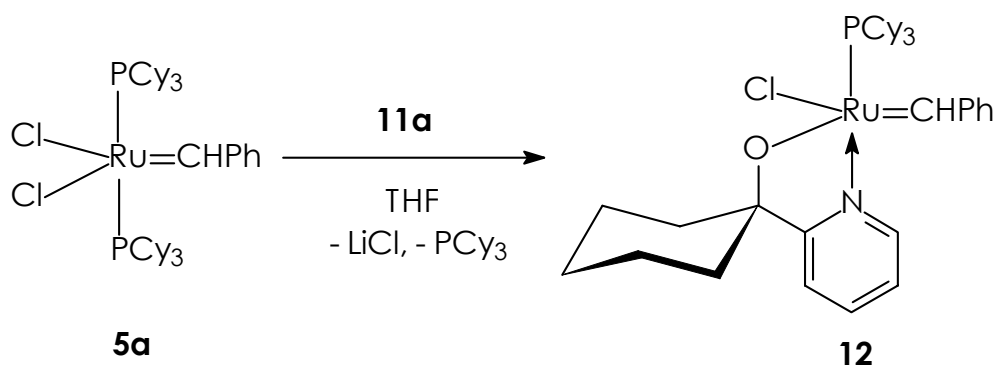


Abbildung 15: Eingesetzte Pyridinylalkoholate **11a** und **b**.

Syntheseroute (a)

Nach Route (a) wurde zunächst der Phosphan-Pyridinylalkoholat-Komplex **12** durch Umsetzung des Grubbs-Komplexes **5a** mit 1.2 eq.

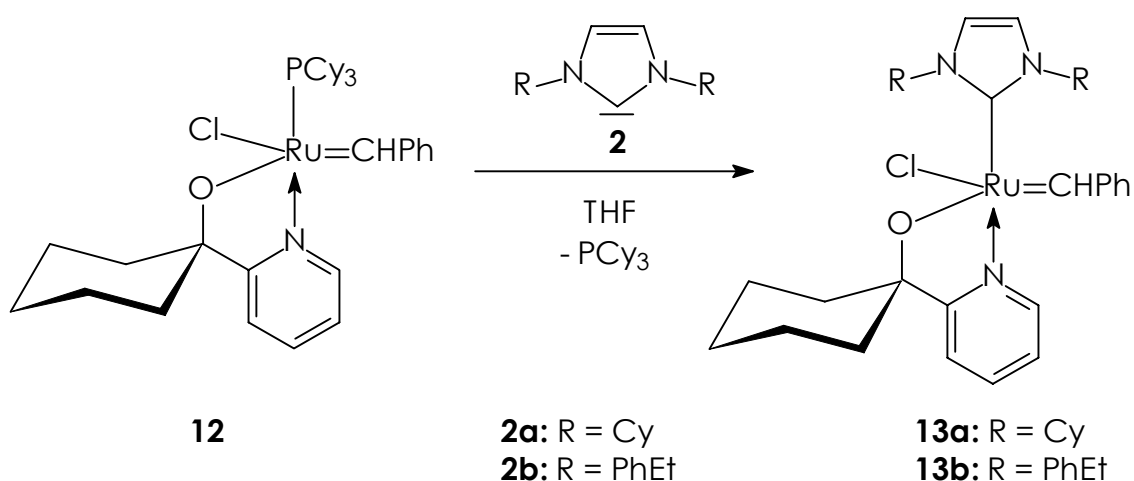
Lithium-1-(2'-pyridinyl)cyclohexan-1-olat **11a** in guter Ausbeute synthetisiert (Schema 24).



Schema 24: Synthese des Phosphan-Pyridinylalkoholat-Komplexes **12**.

Das entstandene Lithiumchlorid lässt sich leicht durch Extraktion mit Toluol entfernen. Von dem freien Tricyclohexylphosphan kann man das Produkt durch Fällen aus einer hochkonzentrierten Toluollösung mit einem 15fachen Überschuss an *n*-Hexan bei -78 °C abtrennen.

Der Austausch des verbleibenden Phosphan-Liganden durch einen NHC-Liganden erfolgt binnen zwei Stunden und lässt sich sehr gut anhand der smaragdgrünen Farbe der Produkte beobachten (Schema 25).



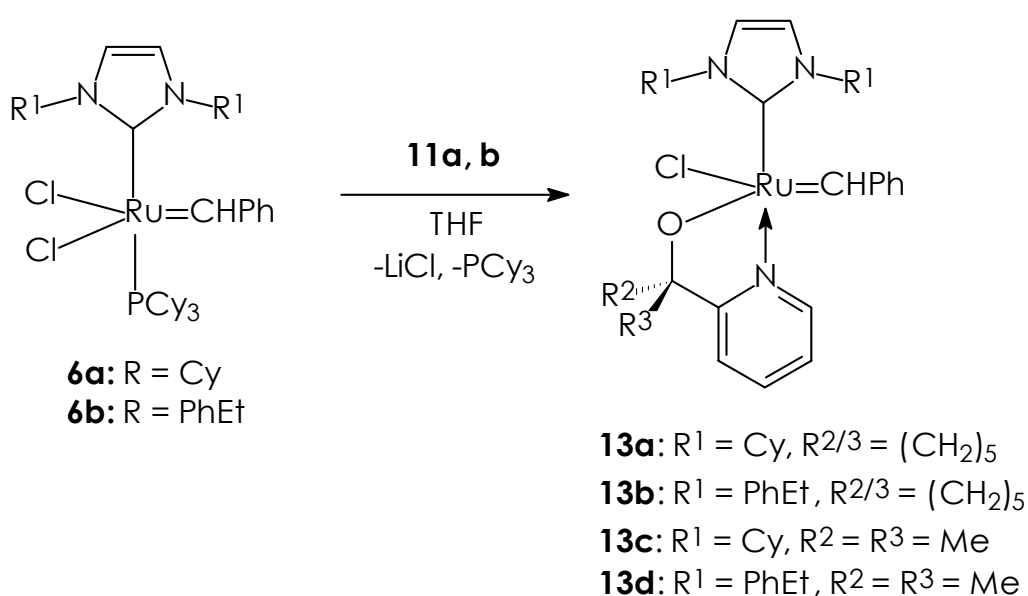
Schema 25: Substitution des verbleibenden Phosphan-Liganden durch einen NHC-Liganden.

Von dem freigewordenen Tricyclohexylphosphan wird wie oben durch Fällung mit *n*-Hexan aus einer konzentrierten Toluollösung abgetrennt.

Die beiden eingesetzten NHC-Liganden unterscheiden sich zwar deutlich in ihrem sterischen Anspruch, in Reaktivität und Ausbeute lassen sich jedoch keine signifikanten Unterschiede beobachten.

Syntheseroute (b)

Nach Route (b) wird zunächst auf bekanntem Wege ein Phosphan-Ligand durch einen NHC-Liganden substituiert.^[18] Anschließend wird durch Umsetzung mit dem entsprechenden Lithiumpyridinylalkoholat **11** der NHC-Pyridinylalkoholat-Komplex erhalten (Schema 26).



Schema 26: Einführung des Pyridinylalkoholat-Liganden in den NHC-Komplex.

Bei Verwendung des cyclohexylsubstituierten Pyridinylalkoholats **11a** wird der Rutheniumkomplex **6** in THF vorgelegt und langsam mit einer Lösung des Alkoholats **11a** in THF versetzt. Aufgrund der sehr schlechten Löslichkeit des dimethylsubstituierten Pyridinylalkoholats **11b** muss in diesem Fall eine Suspension des Alkoholats in THF vorgelegt werden, zu der dann der gelöste Komplex **6** getropft wird. Auch hier ist der Farbumschlag von rotbraun zu smaragdgrün sehr gut zu verfolgen. Die Nebenprodukte Lithiumchlorid und Tricyclohexylphosphan werden nach den oben beschriebenen Methoden entfernt.

2.3.3 Eigenschaften

Bei den synthetisierten Pyridinylalkoholat-NHC-Komplexen **13** handelt es sich durchgehend um dunkelgrüne Verbindungen, die sehr gut in Lösungsmitteln wie THF, Diethylether, Methylenchlorid, Chloroform, Benzol und Toluol löslich sind, weniger in unpolaren Lösungsmitteln wie *n*-Pentan oder *n*-Hexan.

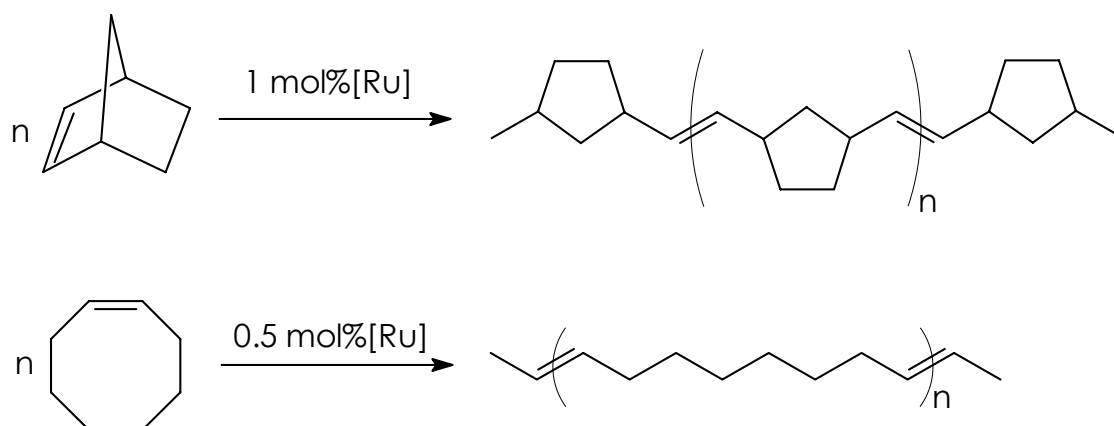
Das ¹H-NMR-Signal des Alkylidenprotons in **13**, das eine sehr empfindliche analytische Sonde darstellt, ist mit $\delta = 18.92 - 17.78$ ppm im Vergleich zu dem Bisphosphankomplex **5a** ($\delta = 20.2$ ppm) und den Phosphan-NHC-Systemen **6** ($\delta = 20.7 - 20.19$ ppm) deutlich hochfeldverschoben.

Das ¹³C-NMR-Signal für das NHC-Carben-Kohlenstoffatom liegt mit $\delta = 186.3 - 182.3$ ppm im erwarteten Bereich.

2.3.4 Katalysetests

ROMP bei Raumtemperatur

Von den analogen Phosphansystemen mit chelatisierenden Liganden mit Stickstoff als Donoratom ist bekannt, dass sie bei Raumtemperatur als Metathese-Katalysatoren nicht sonderlich aktiv sind.^{[10], [30]} Aus Gründen der Vergleichbarkeit mit diesen Systemen und den sonstigen bisher bekannten Ruthenium-Katalysatoren handelt es sich bei den ersten Katalysetests dennoch um ROMP-Versuche mit Norbornen und Cycloocten bei Raumtemperatur und unter standardisierten Bedingungen (Schema 27).



Schema 27: ROMP von Norbornen und Cycloocten.

Dazu wird eine für Polymerisationsreaktionen recht hohe Katalysatorkonzentration von 1 mol% bzw. 0.5 mol% gewählt.

Wie erwartet sind die katalytischen Aktivitäten der NHC-Pyridinylalkoholat-Komplexe **13** bei Raumtemperatur tatsächlich recht niedrig (Tabelle 2, Tabelle 3).

Tabelle 2: ROMP von Norbornen bei Raumtemperatur: Monomer/Katalysator = 100/1, Lösungsmittel Methylenchlorid, isolierte Ausbeuten.

Katalysator	Zeit [min]	Ausbeute [%]
13a	30	60
13b	30	57
13c	30	65
13d	30	64

Tabelle 3: ROMP von Cycloocten bei Raumtemperatur: Monomer/Katalysator = 500/1, Lösungsmittel Methylenchlorid, isolierte Ausbeuten.

Katalysator	Zeit [min]	Ausbeute [%]
13a	60	Oligomere
13b	60	18
13c	60	14
13d	60	Oligomere

Wie oben schon erwähnt, liegt die Stärke von Chelatkomplexen auch in einem anderen Anwendungsgebiet: Aufgrund der zusätzlichen Stabilisierung durch den Chelatliganden sind sie zu unreaktiv für Anwendungen bei Raumtemperatur.

ROMP bei erhöhter Temperatur

Die Kombination eines fest gebundenen NHC-Liganden und eines reversibel dissoziierenden ("dangling") Chelatliganden sollte jedoch bessere Aktivitäten für Anwendungen bei höheren Temperaturen bewirken. Die Ergebnisse für die ROMP-Versuche mit Norbornen und Cycloocten, die mit derselben Katalysatorkonzentration bei 60 °C durchgeführt wurden, bestätigen diese These (Tabelle 4, Tabelle 5).

Tabelle 4: ROMP von Norbornen bei 60 °C: Monomer/Katalysator = 100/1, Lösungsmittel Toluol, isolierte Ausbeuten.

Katalysator	Zeit [min]	Ausbeute [%]
13a	15	100
13b	15	98
13c	15	99
13d	15	100

Tabelle 5: ROMP von Cycloocten bei 60 °C: Monomer/Katalysator = 500/1, Lösungsmittel Toluol, isolierte Ausbeuten.

Katalysator	Zeit [min]	Ausbeute [%]
13a	25	75
13b	25	78
13c	25	72
13d	25	80

Da es sich bei Norbornen um ein System mit sehr großer Ringspannung handelt (Schema 27), das deswegen sehr leicht metathetisch geöffnet werden kann, sind die Umsetzungen mit dem deutlich weniger gespannten Olefin Cycloocten weit aussagekräftiger, was die Katalysatoraktivität angeht. Die Ausbeuten, die hier mit den NHC-Pyridinylalkoholat-Komplexen **13** bei 60 °C erreicht werden, sind durchaus mit denen der extrem reaktiven NHC-Phosphan-Systeme **6** vergleichbar.^[108] Hinzu kommt bei den NHC-Pyridinylalkoholat-Komplexen **13** eine deutlich gesteigerte thermische Stabilität, so dass hier ein ganz neues Anwendungsgebiet erschlossen werden kann.

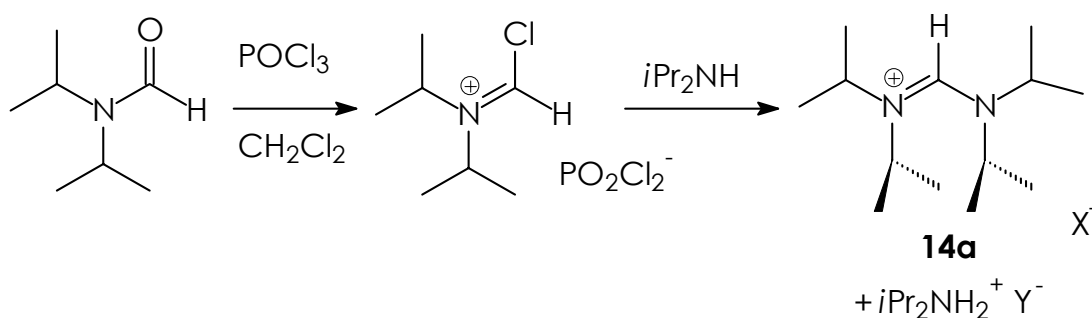
**Acyclische NHC-
Analoga**

3.1 Synthese von *N,N,N',N'*-Tetraalkylformamidiniumsalzen

Die im Folgenden vorgestellten Methoden zu Synthese von *N,N,N',N'*-Tetraalkylformamidiniumsalzen lassen sich in drei Kategorien einteilen: die Aktivierung von Formamiden mit Phosphoroxychlorid, Austauschreaktionen an Orthoestern und Transaminierung von Formamidiniumsalzen. Da zum einen die Löslichkeit der *N,N,N',N'*-Tetraalkylformamidiniumsalze stark von den Substituenten am Stickstoff abhängt und zum anderen jede Art der Synthese andere abzutrennende Nebenprodukte mit sich bringt, ist es schwer, eine universelle Route zur Synthese von *N,N,N',N'*-Tetraalkylformamidiniumsalzen anzugeben. Für jedes Salz kann jedoch eine optimale Route gefunden werden.^[137]

3.1.1 Aktivierung von Formamiden mit POCl₃

Obwohl der Einsatz dieser *Vilsmeier-Haack*-Chemie in der Synthese von *N,N'*-Dialkyl- oder *N,N',N'*-Trialkylformamidiniumsalze gut bekannt ist,^[138 - 142] gestaltet sich die Synthese von *N,N,N',N'*-Tetraalkylformamidiniumsalzen nach dieser Methode oft schwierig. Das Hauptproblem besteht meist in der Isolierung des gewünschten Salzes aus der Rohmischung, die noch Ammoniumsalze als Nebenprodukte enthält (Schema 28).



Schema 28: Synthese von *N,N,N',N'*-Tetraisopropylformamidiniumchlorid **14a** über Formamid-Aktivierung.^[124]

Die Rohprodukte dieser Mischungen sind normalerweise dunkle, schwer handhabbare Substanzen. Neben der nicht immer einfachen Abtrennung von den Ammoniumsalzen bereiten auch die verschiedenen Gegenionen (Cl^- und PO_2Cl_2^-) Schwierigkeiten bei der Isolierung der *N,N,N',N'*-Tetraalkylformamidiniumsalze. So erhält man oft NMR-reine Produkte, die jedoch wegen des Anionengemisches anstatt in kristalliner Form als zähflüssige Öle anfallen. Eine Abhilfemöglichkeit stellt hier ein Anionenaustausch, am besten gegen PF_6^- , dar, auf den in Kapitel 3.1.4 noch eingegangen wird.

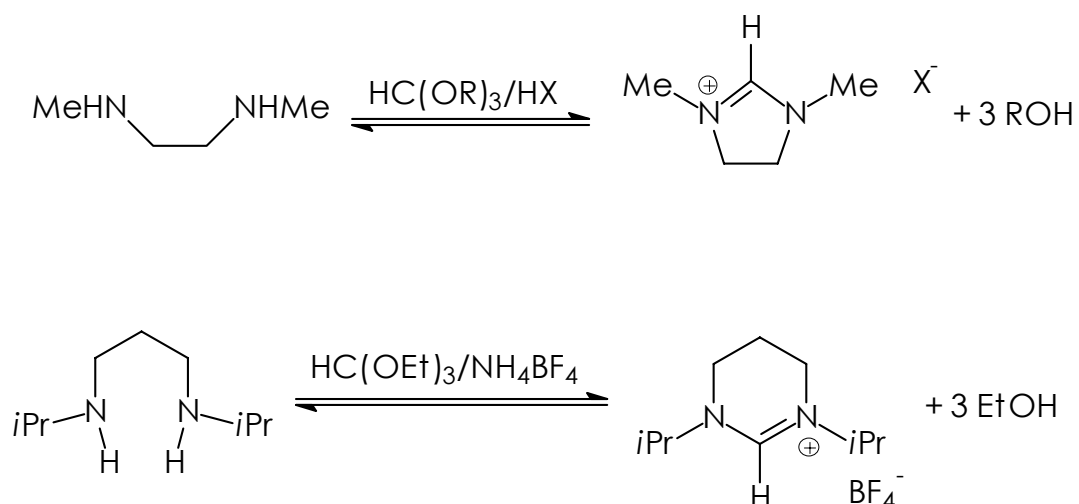
Nach dieser Methode lässt sich vor allem *N,N,N',N'*-Tetraisopropylformamidiniumchlorid **14a** sehr gut darstellen. Hier kann man durch Extraktion der Rohmischung mit Aceton, in dem sich nur **14a** löst, sehr gut vom Nebenprodukt Diisopropylammoniumchlorid abtrennen. Aus dieser Lösung lässt sich **14a** dann durch Zugabe eines großen Überschusses (bedeutend größer als in Zitat [124] angegeben) an Diethylether als weißes Pulver ausfällen.

Ein großer Vorteil dieser Methode ist die Möglichkeit, an den beiden Stickstoffatomen durch Wahl geeigneter Formamide bzw. sekundärer Amine verschiedene Substituenten einzuführen.

3.1.2 Einführung des Formamidinium-Kohlenstoff-Atoms über Ameisensäureorthoester

Aus der Synthese von fünf-^[143] oder sechsgliedrigen^[144] Salzvorstufen für die entsprechenden Bisaminocarbone ist bekannt, dass man das spätere Carben-Kohlenstoff-Atom über einen Ameisensäureorthoester einführen kann (Schema 29).

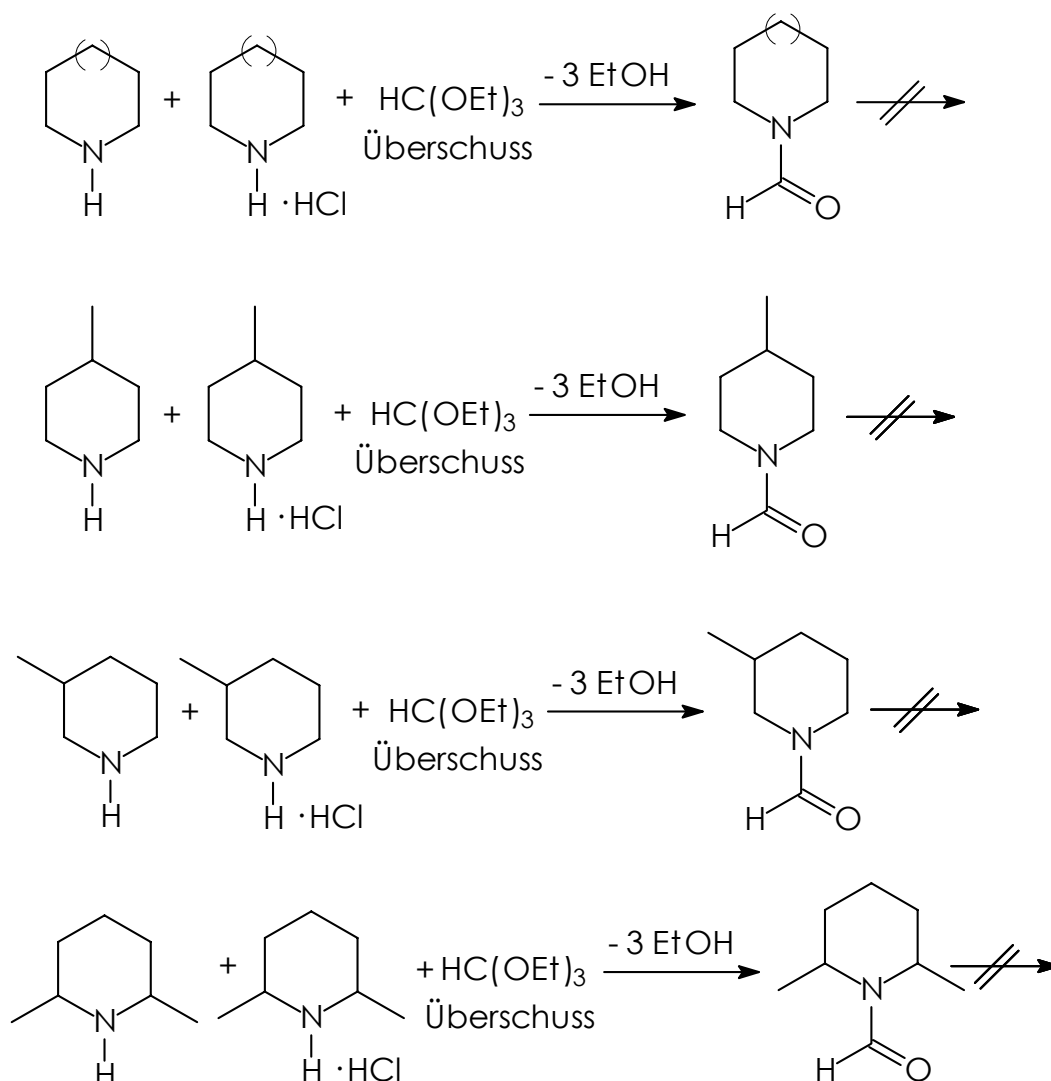
Es gibt auch einige Berichte, die die Synthese von *N,N,N',N'*-Tetraalkylformamidiniumsalzen auf diese Art und Weise beschreiben.^[145-147] Dabei kommen jedoch sehr ungewohnte Gegenionen, wie Perchlorat,^[145] Cyanid, Methylsulfat^[146] und Thiocyanat^[147], zum Einsatz.



Schema 29: Synthese von fünf-^[143] bzw. sechsgliedrigen^[144] Salzvorstufen über Ameisensäureorthoester.

Allen diesen Synthesevorschriften ist gemeinsam, dass einem Gemisch von zwei Äquivalenten sekundärem Amin, Ameisensäureorthoester in großem Überschuss und einem Salzzusatz, der das gewünschte Gegenion enthält, säurekatalysiert Ethanol entzogen wird. Dazu wird das Gemisch entweder in wenig Ethanol als Lösungsmittel unter Rückfluss zum Sieden erhitzt oder aber das entstehende Ethanol unter Verwendung von Ameisensäureorthoester als Lösungsmittel an einer Destillationsapparatur direkt abdestilliert.

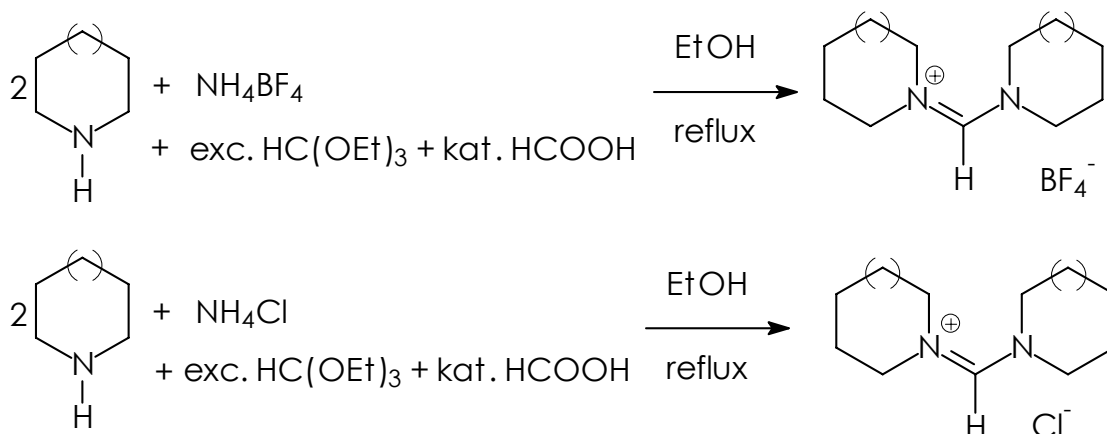
Geht man nun zu gebräuchlicheren Gegenionen wie Chlorid oder Tetrafluoroborat über, ergeben sich verschiedenen Möglichkeiten, sowohl das Gegenion als auch die nötige Säure in die Reaktion einzubringen. So bietet sich bei der Verwendung von Chlorid der Einsatz eines Äquivalents Amin als entsprechendes Hydrochlorid an. Auf diese Art und Weise kann auf eine zusätzliche Säurezugabe verzichtet werden. Schema 30 zeigt die eingesetzten Mischungen, aus denen *N,N,N',N'*-Tetraalkylformamidiniumsalze mit Piperidiny- bzw. Pyrrolidiny substituenten synthetisiert werden sollten.



Schema 30: Eingesetzte Amin/Hydrochlorid/Orthoester-Mischungen.

Allerdings zeigt sich, dass auch bei mehrtägigen Reaktionszeiten nur ein Äquivalent Amin mit dem Orthoester reagiert und die Reaktion auf der Stufe des entsprechenden Formamids stehen bleibt.

Eine weitere Möglichkeit ist die Zugabe von einem Äquivalent Ammoniumtetrafluorborat bzw. Ammoniumchlorid und jeweils wenigen Tropfen Ameisensäure als Katalysator (Schema 31). Hier können jedoch vor allem beim Einsatz von NH_4Cl Probleme mit der Löslichkeit des Salzes auftreten.

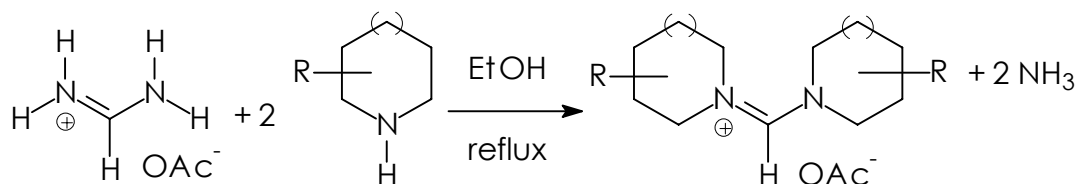
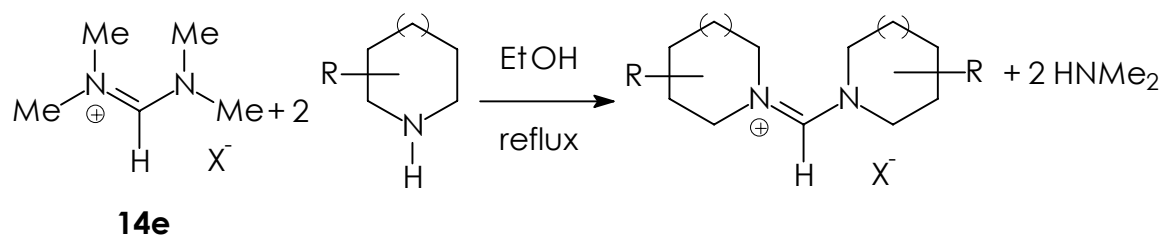


Schema 31: Eingesetzte Amin/Ammoniumsalz/Orthoester-Mischungen in Alkohol.

Auf diese Art und Weise sind die entsprechenden Piperidinyll- und Pyrrolidinyllformamidiniumchloride bzw. -tetrafluoroborate in mäßigen Ausbeuten zugänglich. Allerdings fallen sie als zähflüssige Öle an, die sich erfolgreich allen Kristallisationsversuchen widersetzen. Abhilfe schafft auch hier ein Anionenaustausch.

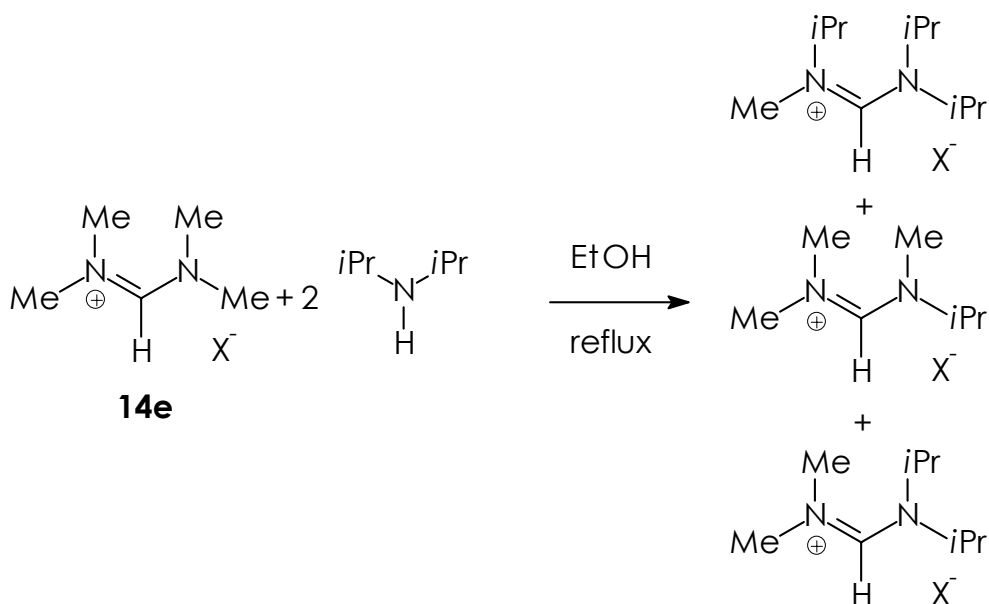
3.1.3 Transaminierung von Formamidiniumsalzen

Eine praktisch universelle Methode zur Synthese von cyclisch substituierten N,N,N',N' -Tetraalkylformamidiniumsalzen stellt die Transaminierung von Formamidiniumsalzen mit kleinen Substituenten am Stickstoff dar. Dabei werden Amidiniumacetat oder N,N,N',N' -Tetramethylformamidiniumchlorid bzw. -methylsulfat **14e** mit zwei Äquivalenten des entsprechendenamins in hochkonzentrierter wasserfreier ethanolischer Lösung zwei Stunden unter Rückfluss erhitzt. Dabei werden zwei Äquivalente Ammoniak bzw. Dimethylamin frei (Schema 32).



Schema 32: Universelle Synthesemethode für cyclisch substituierte *N,N,N',N'*-Tetraalkylformamidiniumsalze.

Dabei treten bei dem Einsatz von Amidiniumacetat vermehrt Nebenreaktionen auf, die durch den Wechsel zu dem teureren Edukt *N,N,N',N'*-Tetramethylformamidiniumchlorid **14e** umgangen werden können.



Schema 33: Umsetzung von *N,N,N',N'*-Tetramethylformamidiniumsalz mit sterisch anspruchsvollen Aminen.

Diese Methode ist beschränkt auf unsubstituierte cyclische und sterisch sehr wenig anspruchsvolle acyclische Amine. Mit sterisch anspruchsvolleren Aminen wie z.B. Diisopropylamin kann meist keine vollständige Transaminierung erreicht werden und die Reaktion führt zu einem Gemisch aus unterschiedlich substituierten Spezies (Schema 33).^[137]

So ließen sich auf diese Art und Weise ausschließlich die cyclisch substituierten *N,N,N',N'*-Tetraalkylformamidiniumsalze **14b** - **14d** darstellen (Abbildung 16).

3.1.4 Anionenaustausch gegen Hexafluorophosphat

Wie oben schon mehrfach erwähnt, fallen die *N,N,N',N'*-Tetraalkylformamidiniumsalze oft als zähflüssige, schwer handhabbare Öle an, meist in einer Mischung mit verschiedenen Nebenprodukten. Durch den Austausch der jeweiligen Gegenionen mit dem sterisch recht anspruchsvollen Hexafluorophosphat-Ion können die *N,N,N',N'*-Tetraalkylformamidiniumsalze **14** als kristalline Feststoffe erhalten werden. Dazu wird das ölige *N,N,N',N'*-Tetraalkylformamidiniumsalz bzw. die ganze Reaktionsmischung in eiskaltem Wasser aufgenommen und schnell mit einer ebenfalls eisgekühlten wässrigen Lösung von Ammoniumhexafluorophosphat vereinigt. Dabei fallen die *N,N,N',N'*-Tetraalkylformamidiniumhexafluorophosphate sofort aus, während die Nebenprodukte, wie z.B. die schon erwähnten Ammoniumsalze in Lösung bleiben.

Auf diese Weise konnten die in Abbildung 16 gezeigten *N,N,N',N'*-Tetraalkylformamidiniumsalze gewonnen werden.

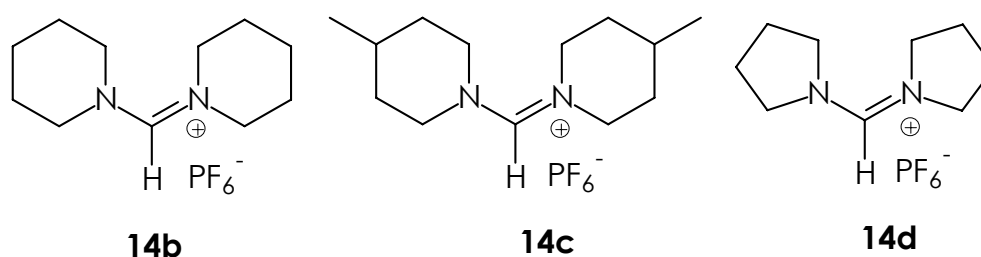


Abbildung 16: Synthetisierte cyclisch substituierte *N,N,N',N'*-Tetraalkylformamidiniumhexafluorophosphate **14b** – **14d**.

3.1.5 Eigenschaften der *N,N,N',N'*-Tetraalkylformamidiniumsalze

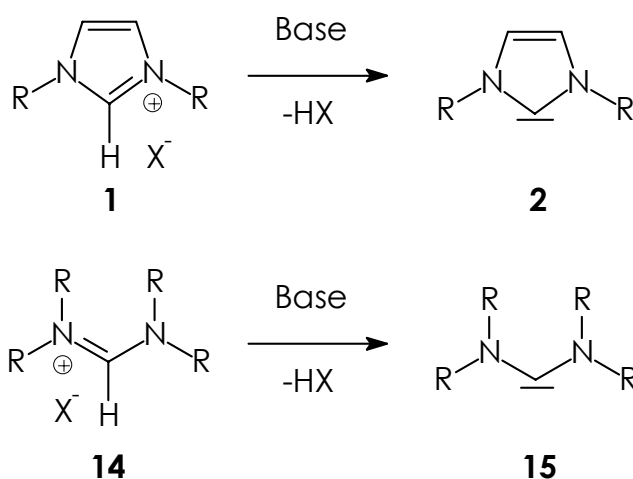
Die Eigenschaften der *N,N,N',N'*-Tetraalkylformamidiniumsalze hängen vor allem von zwei Variablen ab: den Alkylsubstituenten am Stickstoff und dem Gegenion.

So sind *N,N,N',N'*-Tetraalkylformamidiniumsalze mit Chlorid und Tetrafluoroborat als Gegenion mit cyclischen bzw. sterisch nicht sehr anspruchsvollen acyclischen Substituenten hygroskopisch, d.h. sie zerfließen, sobald sie normaler Raumluft ausgesetzt werden, und hydrolysieren mit der Zeit. Geht man aber zu sterisch anspruchsvolleren Substituenten am Stickstoff über, wie z.B. Isopropyl, lassen sich auch die *N,N,N',N'*-Tetraalkylformamidiniumchloride ohne Probleme an Luft handhaben.

Auch der Wechsel zu größeren Anionen wie Hexafluorophosphat führt zu einer deutlich größeren Stabilität gegenüber. So handelt es sich bei den in Abbildung 16 gezeigten *N,N,N',N'*-Tetraalkylformamidiniumhexafluorophosphaten **14b** – **14d** um weiße bis hellgelbe, kristalline Feststoffe, die problemlos an Luft aufbewahrt werden können. Trotz ihrer ionischen Struktur sind sie nur wenig wasserlöslich. Nur aus diesem Grund ist es auch möglich, den oben erwähnten Anionenaustausch in wässriger Lösung durchzuführen, ohne das *N,N,N',N'*-Tetraalkylformamidiniumsalz zu hydrolysieren.

3.2 Darstellung der freien Bis(dialkylamino)carbene

Analog zu Synthese der 1,3-Di-R-imidazol-2-ylidene **2** durch Deprotonierung der entsprechenden 1,3-Di-R-imidazoliumsalze können die freien Bis(dialkylamino)carbene **15** durch Deprotonierung der in Kapitel 3.1 vorgestellten *N,N,N',N'*-Tetraalkylformamidiniumsalze **14** erhalten werden (Schema 34).



Schema 34: Deprotonierung von 1,3-Di-R-imidazolium- und *N,N,N',N'*-Tetraalkylformamidiniumsalzen.

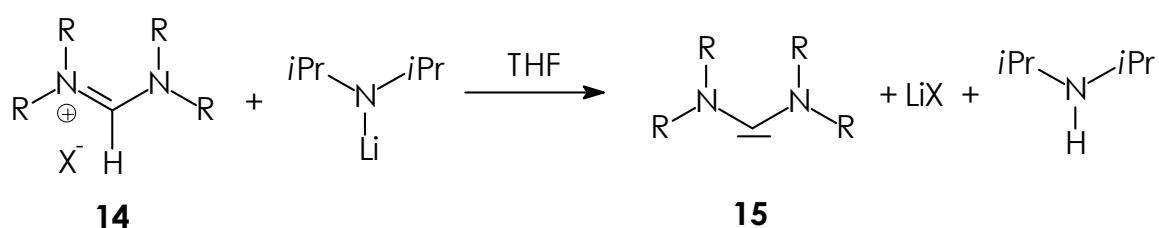
Die möglichen Deprotonierungsmethoden unterscheiden sich vor allem in der Wahl der eingesetzten starken Base und der daraus resultierenden Aufarbeitung.

3.2.1 Deprotonierung mit LDA

Die Synthese des ersten freien Bis(dialkylamino)carbena **15a** erfolgte durch *in situ* aus Butyllithium und Diisopropylamin generiertes LDA.^[124] Es zeigt sich jedoch, dass zuverlässigere Ergebnisse erzielt werden, wenn das LDA in fester Form eingesetzt wird. Durch die Aufbewahrung in der Glove-box kann gleichbleibende Qualität garantiert werden und das Einwiegen des Feststoffs ermöglicht eine genauere Dosierung.

In einer Abwandlung der Originalvorschrift^[124] werden das entsprechende *N,N,N',N'*-Tetraalkylformamidiniumsalz und das pulverförmige LDA in

getrennten Kolben eingewogen. Beide Substanzen werden in THF gelöst bzw. suspendiert und auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Bei der folgenden Zugabe der LDA-Lösung zu der Suspension des *N,N,N',N'*-Tetraalkylformamidiniumsalzes klart diese langsam auf, da sich das entstehende Bis(dialkylamino)carben im Gegensatz zu der Salzvorstufe sehr gut in THF löst. Die Reaktion ist ca. 45 Minuten nach Entfernen des Kältebades abgeschlossen, leicht erkennbar daran, dass sich das gesamte Feststoff gelöst hat und die Reaktionsmischung nun eine leicht milchige (kolloidales Lithiumsalz) hellgelbe Farbe hat.



Schema 35: Deprotonierung von *N,N,N',N'*-Tetraalkylformamidiniumsalzen mit LDA.

Die folgende Aufarbeitung besteht in der Abtrennung des freien Bis(dialkylamino)carbena von unumgesetztem LDA und *N,N,N',N'*-Tetraalkylformamidiniumsalz, sowie von dem entstandenen Lithiumchlorid und Diisopropylamin (Schema 35). Letzteres wird als erstes mit dem Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Wegen des höheren Siedepunktes desamins ($84\text{ }^{\circ}\text{C}$ gegenüber $65\text{ }^{\circ}\text{C}$ für THF) muß peinlich darauf geachtet werden, dass der verbleibende Rückstand absolut trocken ist, da sich sonst bei weiteren Umsetzungen mit Metallprecursoren neben den gewünschten Carbenkomplexen die entsprechenden Diisopropylamin-Komplexe bilden können. Evakuiert man allerdings zu lange, riskiert man Ausbeuteverluste, da die freien Bis(dialkylamino)carbene **15** relativ leicht sublimierbar sind. Die Isolierung des freien Bis(dialkylamino)carbena erfolgt nun durch Extraktion des Rückstandes mit *n*-Hexan, worin sich ausschließlich das freie Carben löst. Eine weitere Reinigung durch Sublimation ist meist überflüssig.

Auf diese Weise wurden sämtliche synthetisierten *N,N,N',N'*-Tetraalkylformamidiniumsalze **14a** – **14d** deprotoniert und die dementsprechenden Bis(dialkylamino)carbene **15a** – **15d** isoliert (Abbildung 17).

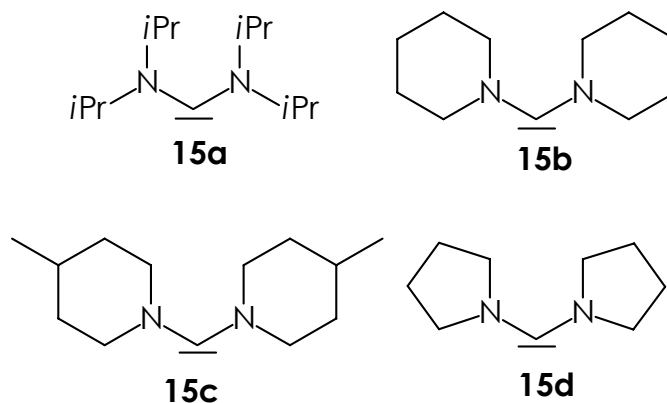
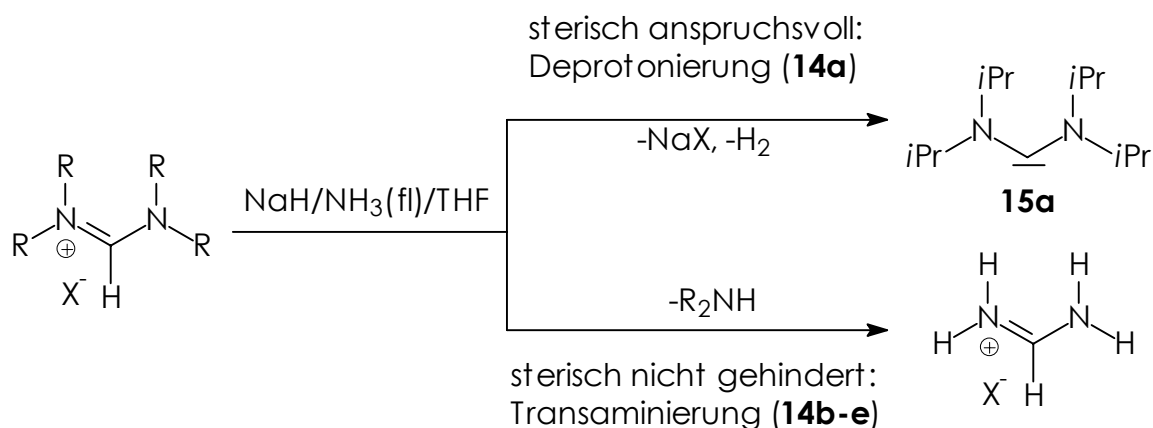


Abbildung 17: Durch Deprotonierung mit LDA dargestellte Bis(dialkylamino)-carbene **15a** – **15d**.

3.2.2 Deprotonierung nach der "Ammoniakmethode"

Diese Methode, die sich bei der Deprotonierung von 1,3-Di-R-imidazoliumsalzen bewährt hat,^[41, 42] bietet auf den ersten Blick auch eine Reihe Vorteile bei der Deprotonierung von *N,N,N',N'*-Tetraalkylformamidiniumsalzen. Durch die aprotische Polarität des Lösungsmittelgemisches aus THF und flüssigem Ammoniak lösen sich die *N,N,N',N'*-Tetraalkylformamidiniumsalze sehr gut. Dies wiederum ermöglicht eine Reaktion bei den herrschenden niedrigen Temperaturen. Durch die niedrigen Temperaturen sollte außerdem die Dimerisierung der cyclisch substituierten bzw. sterisch ungehinderten freien Bis(dialkylamino)carbene (siehe Kapitel 3.2.4) verhindert oder zumindest verlangsamt werden.^[148]

Für das sterisch gehinderte *N,N,N',N'*-Tetraisopropylformamidiniumchlorid **14a** treffen diese Annahmen auch zu und die Deprotonierung mit Natriumhydrid in flüssigem Ammoniak stellt eine sehr schonende und effiziente Methode zur Generierung des freien Carbens **15a** dar.



Schema 36: Mögliche Reaktionen bei der Deprotonierung von *N,N,N',N'*-Tetraalkylformamidiniumsalzen mit NaH in flüssigem Ammoniak.

Versucht man nun aber sterisch ungehinderte *N,N,N',N'*-Tetraalkylformamidiniumsalze wie **14a** - **14e** in flüssigem Ammoniak zu deprotonieren, beobachtet man völlige Zersetzung (Schema 36. Vermutlich wird allein durch den sehr großen Überschuss an Ammoniak in der Reaktionsmischung die Synthese der *N,N,N',N'*-Tetraalkylformamidiniumsalze durch Transaminierung von Amidiniumacetat umgekehrt, d.h. eine Ammonolyse findet statt).

Dementsprechend ist diese Methode auf die Deprotonierung von sterisch sehr anspruchsvoll substituierten *N,N,N',N'*-Tetraalkylformamidiniumsalzen beschränkt, am besten lässt sich damit das Bis(diisopropylamino)carben **15a** erzeugen.

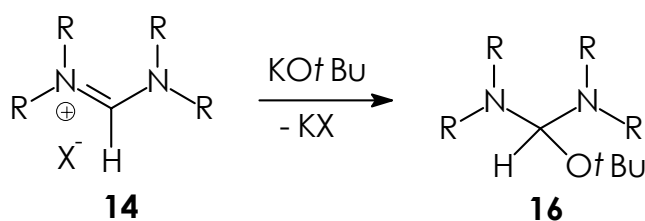
3.2.3 Synthese von Alkoholataddukten von *N,N,N',N'*-Tetraalkylformamidiniumsalzen

Mit Hilfe dieser Methode werden zwar nicht direkt freie Carbene erzeugt, allerdings ermöglichen die Alkoholataddukte eine sehr leichte Einführung von Carbenliganden in alkoholstabile Metallkomplexe.

Ursprünglich stammt dieser Syntheseweg aus der Triazolchemie, wobei freie Triazolcarbene durch thermische Eliminierung von Methanol aus dem entsprechenden Alkoholataddukt erzeugt werden (Schema 14).^[44]

1999 wurde diese Methode von Grubbs^[110-112] und Nolan^[149] wieder aufgegriffen. Sie wählten statt Methanolat *tert.*-Butanolat als Alkoholat. Auf diese Art und Weise lassen sich die Alkoholataddukte von 1,3-Di-R-imidazoliumsalzen und 1,3-Di-R-imidazoliniumsalzen synthetisieren. Durch Umsetzung mit dem Grubbs-Komplex bei erhöhter Temperatur entstehen durch *in situ*-Eliminierung von *tert.*-Butanol NHC-Phosphan-Komplexe **6** bzw. **9** (Schema 18).

Entscheidender als die Wahl des Alkoholats ist hierbei die Wahl des Alkali-Gegenions. Während Natriumhalogenide sich in Ethanol lösen, fallen die entsprechenden Kaliumsalze aus der Lösung aus und verschieben so das Gleichgewicht dieser Reaktion auf die Seite der Alkoholataddukte. Infolge der Schwerlöslichkeit von Kaliumhexafluorophosphat können auch *N,N,N',N'*-Tetraalkylformamidiniumhexafluorophosphate eingesetzt werden. Diese Methode lässt sich nun auf die Salze **14** übertragen. Dazu wird zu einer Suspension von **14** in THF langsam eine Lösung einer äquivalenten Menge KO*t*Bu in THF getropft. Nach etwa einer Stunde hat sich eine leicht milchige (kolloidales Kaliumsalz) hellgelbe Lösung gebildet. Diese Lösung wird nun direkt zur Komplexbildung eingesetzt. Je nach Reaktivität des Metallfragments muss dabei auf bis zu 80 °C erwärmt werden.



Schema 37: Synthese von Alkoholataddukten **16** der *N,N,N',N'*-Tetraalkylformamidiniumsalze.

Diese Methode stellt eine recht universelle Möglichkeit dar, Carbene in Metallkomplexe einzuführen. Im Bezug auf die Substituenten unterliegt man hier keinerlei Beschränkungen. Gerade für sterisch ungehinderte *N,N,N',N'*-Tetraalkylformamidiniumsalze **14b** – **14d** erscheint die

Alkoholatmethode optimal, weil man auf die Isolierung des sehr empfindlichen, leicht dimerisierenden Carbens **15** verzichten kann.

Trotz allem gibt es einige Punkte, die beachtet werden müssen:

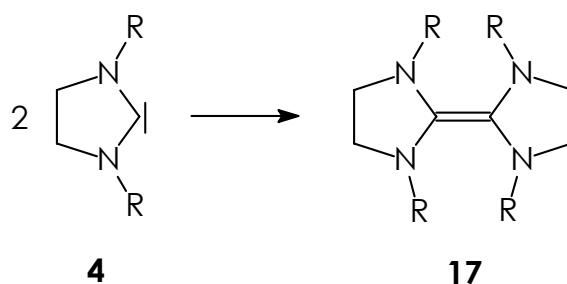
- Die entstehenden Metallkomplexe müssen stabil gegenüber Alkoholen, vor allem *tert.*-Butanol, sein, da dies bei der thermischen Eliminierung in äquivalenten Mengen freigesetzt wird.
- Bei der Generierung des Alkoholats **16** sollte streng darauf geachtet werden, dass kein Überschuss an KO*t*Bu eingesetzt wird, da die Lösung von **16** ja ohne Aufarbeitung zur Komplexbildung eingesetzt wird und somit nicht abreagiertes Alkoholat mit in die Reaktionsmischung gelangt. Gerade bei empfindlichen Metallkomplexen kann eine Reaktion mit der starken Base zur Zerstörung der Komplexstruktur führen.
- Da je nach Reaktivität des eingesetzten Metallkomplexes zur Alkoholeliminierung auf bis zu 80 °C erwärmt werden muss, sollten sowohl der Ausgangskomplex als auch die Zielverbindung eine entsprechende Temperaturstabilität aufweisen.

3.2.4 Eigenschaften der freien Bis(dialkylamino)carbene

Wie bei den *N*-heterocyclischen Carbenen handelt es sich bei den Bis(dialkylamino)carbenen **15** um extrem starke organische Neutralbasen.^[124, 150] Dementsprechend zeigen sie auch eine ähnliche Reaktivität. So sind sie z.B. extrem luft- und feuchtigkeitsempfindlich. Auch in der Wahl der verwendeten Lösungsmittel ist man extrem eingeschränkt: jedes Lösungsmittel, das nur im geringsten protisch reagiert, wie jede Art von Alkohol, Methylenechlorid oder Chloroform, führt zu einer sofortigen Protonierung des Carben-Kohlenstoff-Atoms und somit zur Bildung des entsprechenden *N,N,N',N'*-Tetraalkylformamidiniumsalzes **14**. In aprotischen Lösungsmitteln wie Ethern und Kohlenwasserstoffen jedoch sind die freien Carbene sehr gut löslich und je nach Substituentenmuster auch über längere Zeit stabil.

Die freien Bis(dialkylamino)carbene **15** sind farblose kristalline Feststoffe, die allerdings schon bei leicht erhöhten Temperaturen (ca. 30 °C) zu schmelzen beginnen. Schon durch geringste Verunreinigungen (z.B. durch die dimeren Tetraaminoethylenderivate **18**) wird eine Kristallisation verhindert und man erhält gelbliche Öle. Dies ist ein guter Indikator für die Reinheit der isolierten Carbene. Bei leicht erhöhten Temperaturen lassen sich die Bis(dialkylamino)carbene **15** problemlos sublimieren. Dabei kristallisieren sie als weiße Nadeln aus.

Ein großes Problem bei der Handhabung der freien Bis(dialkylamino)carbene stellt allerdings ihre oft recht schnelle Dimerisierung zu Tetraaminoethylenderivaten **18** dar. Während eine solche Dimerisierung bei den ungesättigten cyclischen 1,3-Di-R-imidazol-2-ylidenen **2** praktisch nicht auftritt, ist diese Reaktion von den gesättigten 1,3-Di-R-imidazolin-2-ylidenen **4** wohlbekannt (Schema 38).^[151 - 158]

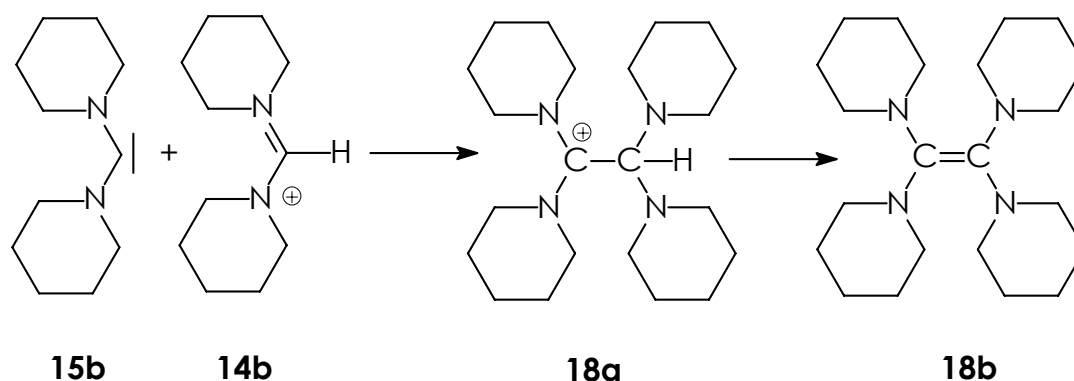


Schema 38: Dimerisierung von 1,3-Di-R-imidazolin-2-ylidenen.

Bei sterisch anspruchsvoll substituierten Bis(dialkylamino)carbenen wie dem Bis(diisopropylamino)carben **15a** wird keine Dimerisierung beobachtet, es können sogar *N,N,N',N'*-Tetraalkylformamidiniumsalz **14a** und Carben **15a** nebeneinander in Lösung vorliegen.^[124] Werden jedoch sterisch ungehinderte oder cyclisch substituierte *N,N,N',N'*-Tetraalkylformamidiniumsalze wie das Bispiperidylformamidiniumsalz **14b** deprotoniert, beobachtet man im NMR-Experiment zwei Spezies: das bekannte freie Bis(dialkylamino)carben **15b** ($\delta = 236.8, 53.1, 27.2, 24.8$ ppm) und das entsprechende Tetrakis(*N*-piperidyl)-ethen **18b** ($\delta = 134.6, 51.6, 27.4, 25.7$ ppm).^[159, 160] Durch sorgfältige Reinigung aller Edukte und

absoluten Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit kann der Anteil an freiem Carben **15b** zwar gesteigert werden, eine Dimerisierung kann jedoch nicht völlig verhindert werden. Es zeigt sich, dass mit der Zeit die Signale für das Dimer **18b** in dem selben Maße wachsen, wie die Signale für das Carben **15b** kleiner werden. Diese Reaktion läuft in erster Ordnung bezogen auf das freie Carben **15b** ab. Während in THF die Dimerisierung binnen drei Stunden abgeschlossen ist, lassen sich in Toluol die Signale des freien Carbens **15b** über mehr als 24 Stunden beobachten.

Eine Erklärung für diesen Sachverhalt, der im Einklang mit den oben genannten Beobachtungen steht, liefert folgender Reaktionsweg: direkt nach der Deprotonierung greift das freie Carben **15b** das *N,N,N',N'*-Tetraalkylformamidiniumsalz **14b** an und bildet so das substituierte Amidiniumion **18a**, das deprotoniert wird und so das Tetrakis(*N*-piperidyl)-ethen **18b** bildet (Schema 39).



Schema 39: Dimerisierung von Bis-piperidylcarben **15b**.

Dieser Mechanismus ist praktisch die Umkehrung des von *Lemal*^[154, 157, 158] postulierten Mechanismus für Reaktionen von Tetraaminoethenderivaten, die offensichtlich Produkte ergeben, die von Bis(*sec*-amino)carbenen abgeleitet sind.

Wanzlick hatte seinerzeit eine reversible Dissoziation von Tetraaminoethenen postuliert, was von *Lemal* jedoch durch ein Crossover-Experiment widerlegt wurde.

Die nachfolgende langsame Umwandlung des freien Carbens **15b** zu dem Dimer **18b** könnte über eine geschwindigkeitsbestimmende Regenerierung

des *N,N,N',N'*-Tetraalkylformamidiniumsalzes **14b** aus dem Carben **15b** (z. B. durch Reaktion mit verbliebenem Diisopropylamin) ablaufen, gefolgt von den Reaktionsschritten aus Schema 39. Eine direkte unkatalysierte Dimerisierung des Carbens **15b** wäre deutlich zu langsam, um als Konkurrenzreaktion ins Gewicht zu fallen; *Alder* schätzt $\Delta G^\ddagger \geq 100$ kJ/mol für diesen Prozess in *d*₈-Toluol.^[148] Auch der Bericht von *Arduengo* über die Erzeugung eines stabilen Thiazol-2-ylidens stützt den Mechanismus aus Schema 39: Nur in Gegenwart des Thiazoliumions findet eine Dimerisierung des Carbens statt.^[161]

Für eine Beurteilung der Dimerisierung müssen sowohl thermodynamische als auch kinetische Faktoren betrachtet werden. Berechnungen^[162, 163] und experimentelle Beobachtungen^[164] bei 1,3-Di-R-imidazol-2-ylidenen zeigen, dass für diese Carbene die Dimerisierung tatsächlich thermodynamisch ungünstig sein kann. Im speziellen haben *Taton* und *Chen* gezeigt, dass die Ausbildung einer intramolekularen Doppelbindung in **2c** zwar bevorzugt ist, im Falle von **2d** allerdings liegt das Gleichgewicht auf der Seite des Biscarbens (Abbildung 18).^[164]

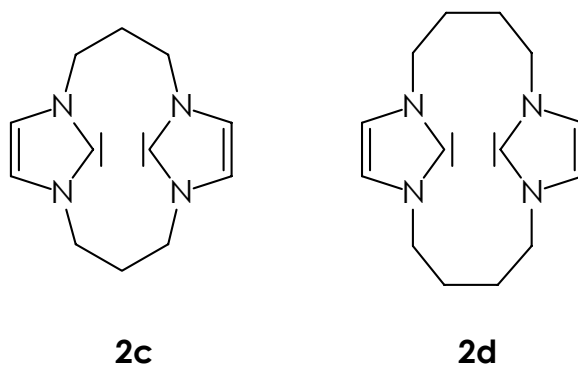


Abbildung 18: Von *Taton* und *Chen* untersuchte Biscarbene.^[164]

Diese Tatsache beruht wohl zum Teil auf einem Aromatizitätsverlust im Tetraazafulvalen-Dimer. Berechnungen ergeben eine Dissoziationsenergie von ca. 200 kJ/mol für das entsprechende Tetraaminoethen,^[163] immer noch bedeutend weniger als für Ethen selbst (710 kJ/mol). Für das Tetrakis(*N*-piperidyl)ethen **18b** sollte die Dissoziationsenergie durch sterische

Effekte zwar noch etwas niedriger sein, die Dimerisierung des freien Carbens ist allerdings deutlich bevorzugt.

Da die Dimerisierung trotzdem relativ langsam verläuft, muss es eine hohe intrinsische Barriere für diese Reaktion geben.

Hoffmann konnte zeigen, dass die Dimerisierung von Singulett-Methylen zu Ethen über den "least motion"-Pfad verboten ist.^[165] Er postulierte einen "non-least-motion"-Pfad, bei dem das sp^2 -lone-pair des einen Methylenfragments das leere p-Orbital des anderen erreicht. Dieser Ansatz führte in seinen Extended-Hückel-Berechnungen ohne Aktivierungsenergie zu Ethen im Grundzustand.

Genauere theoretische Berechnungen schlagen für diesen "non-least-motion"-Pfad eine Energiebarriere von etwa 170 kJ/mol vor.^[166] Außerdem soll dieser Reaktionsweg zu Ethylen im angeregten Zustand führen. Es gibt durchaus stichhaltige theoretische Indizien, die eine signifikante elektronische Barriere in einem solchen Prozess erwarten lassen.

Zusätzlich sind im Falle des Bispiperidylcarbena **15b** bei einem "non-least-motion"-Ansatz durchaus sterische Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Piperidylringen zu erwarten.

Vermutlich wird sowohl durch einen geschwindigkeitsbestimmenden Protonentransfer (siehe oben) und den unkatalysierten "non-least-motion"-Weg eine nicht zu vernachlässigende Ladungstrennung im Übergangszustand induziert. Dies würde erklären, warum die Dimerisierung in polaren Medien deutlich schneller verläuft.

Im Falle des Bis(diisopropylamino)carbena **15a** überwiegen offensichtlich die sterischen Gründe, die eine Dimerisierung erfolgreich verhindern.

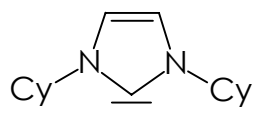
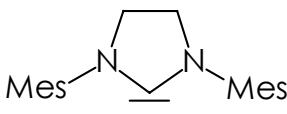
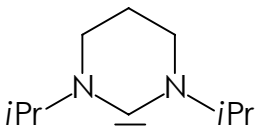
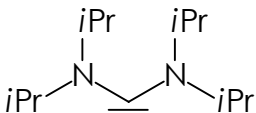
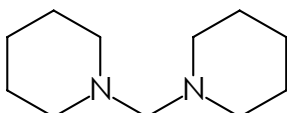
Ebenfalls einen Einfluss auf die Dimerisierungsneigung bzw. -geschwindigkeit dürfte die Tatsache haben, dass Bis(dialkylamino)carbene in der Lage sind, Alkalimetall-Komplexe auszubilden. So ist von den sterisch ähnlich gebauten Sechsringcarbenen bekannt, dass sie stabile Komplexe mit Alkalimetallionen ausbilden und dadurch ihre Lebensdauer in Lösung deutlich verlängern können.^[144] Da gerade die acyclischen Bis(dialkylamino)carbene sehr gut durch Deprotonierung mit sehr starken Basen, die

Alkalimetallkationen als Gegenionen haben (KO^tBu, LDA, NaH), dargestellt werden können, sollte eine solche Komplexierung eigentlich sehr leicht möglich sein. Während für sterisch anspruchsvoll substituierte Bis(dialkylamino)carbene aus sterischen Gründen keine Alkalimetall-Komplexierung beobachtet wird, bilden sich mit sterisch ungehinderten Carbenen wie dem Bis(dimethylamino)carben **15e** ähnliche Komplexe, wie sie von Sechsringcarbenen bekannt sind. Durch Komplexierung der Alkalimetallionen mit Kronenethern können die Carbene wieder freigesetzt werden.^[144] Die Rolle der Metallionen bei der Dimerisierung ist allerdings noch nicht restlos geklärt.

3.2.5 Charakterisierung der freien Bis(dialkylamino)carbene

Vor allem aufgrund ihrer deutlich erkennbaren Signale für das Carben-Kohlenstoff-Atom im tiefen Feld lassen sich die freien Bis(dialkylamino)carbene sehr gut ¹³C-NMR-spektroskopisch analysieren. Während die Carbensignale für 1,3-Di-R-imidazol-2-ylidene **2** um $\delta = 210$ ppm zu finden sind, sind die Carbensignale für die gesättigten analogen 1,3-Di-R-imidazolin-2-ylidene **4** bzw. die entsprechenden Sechsringcarbene etwas tieffeldverschoben bei $\delta = 244$ ^[167] bzw. 236 ppm^[144] zu finden. Die Signale für die Carben-Kohlenstoff-Atome der Bis(dialkylamino)carbene finden sich nun zum Teil noch deutlich weiter im tiefen Feld bei ca. 250 ppm (Tabelle 6). Es zeigt sich jedoch, dass hier die ¹³C-NMR-Verschiebung deutlich abhängig vom Substituentenmuster am Stickstoff ist.

Tabelle 6: ^{13}C -NMR-Verschiebungen der Carbenkohlenstoffatome verschiedener freier Carbene.

Carben	Verschiebung des Carben-Kohlenstoff-Atoms
	210.1 ppm
	244.5 ppm
	236 ppm
	255.5 ppm
	236.8 ppm

^1H -NMR-Tieftemperatur-Experimente zeigen, dass im Falle von Bis(diisopropylamino)carben **15a** und Bis(dimethylamino)carben **15e** die Rotation um die CN-Bindung stärker gehindert ist als erwartet. So sind die Signale für die Isopropylgruppen bei Raumtemperatur breit, bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ aufgespalten und beginnen bei $-10\text{ }^\circ\text{C}$ zu koaleszieren. Daraus errechnet sich ein ΔG^\ddagger -Wert von 53 kJ/mol .^[124, 168] Mit einer Koaleszenztemperatur von $+8\text{ }^\circ\text{C}$ und einem ΔG^\ddagger -Wert von 55 kJ/mol verhält sich das *N,N,N',N'*-Tetraisopropylformamidiniumsalz **14a** ganz ähnlich. Für die methylysubstituierten Spezies ergeben sich ΔG^\ddagger -Werte von 64 kJ/mol für **14e** und 43.5 kJ/mol für das **15e**. Die Tatsache, dass die Barriere für **14a** niedriger ist, ist auf die sterische Destabilisierung des Grundzustandes relativ zum

Übergangszustand der Rotation um die C-N-Bindungen zurückzuführen. Die Koaleszenz der Isopropylsignale in **14a** kann nur durch Rotation um eine C-N(*i*Pr₂)-Bindung, verbunden mit einer Rotation um N-*i*Pr-Bindungen erklärt werden. Im entsprechenden Carben **15a** allerdings könnte diese Umwandlung auch über eine Inversion mit einem linearen N-C-N-Übergangszustand stattfinden. Nach theoretischen Berechnungen sollte jedoch ein Rotationsmechanismus bevorzugt sein.^[124, 168] Sollte allerdings eine Inversion für den beobachteten Austausch verantwortlich sein, muss die Rotationsbarriere noch höher sein. Dementsprechend haben die C-N-Bindungen im freien Carben **15** mindestens so viel Doppelbindungscharakter wie im entsprechenden Salz **14**.

3.2.6 Vergleich der Festkörperstrukturen von cyclischen und acyclischen Bisaminocarbenen

Sowohl die klassischen NHC^[9, 167, 169] als auch ihre acyclischen Analoga, die Bis(dialkylamino)carbene,^[124] konnten röntgenographisch charakterisiert werden.

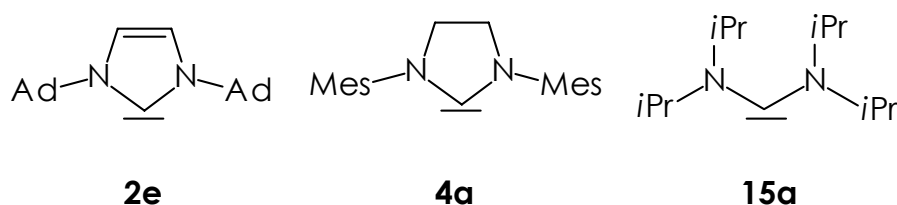


Abbildung 19: Röntgenographisch charakterisierte Carbene **2e**, **4a** und **15a**.^[9, 124, 167]

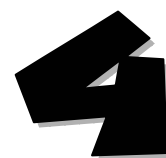
Vergleicht man nun die Festkörperstrukturen des ersten isolierten 1,3-Di-R-imidazol-2-ylidens **2e**, 1,3-Di-R-imidazolin-2-ylidens **4a** und Bis(dialkylamino)-carbena **15a** (Abbildung 19), zeigt sich folgendes: der Hauptunterschied besteht, wie zu erwarten war, im NCN-Bindungswinkel. Durch die vorgegebene Fünfringstruktur ist dieser Winkel mit 102° (**2e**) bzw. 105° (**4a**) in den NHC deutlich kleiner als in dem acyclischen Analogon. Der leicht aufgeweitete Winkel im gesättigten System **4a** lässt sich durch die etwas längere C-C-Bindung im Fünfring erklären. Wegen des fehlenden

Kohlenstoff-Rückgrats kann sich im acyclischen Carben **15a** ein ungespanntes System mit einem optimalen NCN-Winkel von über 120° ausbilden (Tabelle 7). Dieser große Winkel wird auch die zum Teil andere Reaktivität der acyclischen Carbene in der Komplexbildung erklären (siehe dazu Kapitel 4.2.2 und 5).

Tabelle 7: Charakteristische Bindungslängen und -winkel im Vergleich.

Winkel/Bindung	2e ^[9]	4a ^[167]	15a ^[124]
N-C-N [°]	102.2	104.7	121.0
C _{Carben} -N1 [Å]	1.367	1.345	1.363
C _{Carben} -N2 [Å]	1.373	1.352	1.381
N-C _{subst.} [Å] (gemittelt)	1.483	1.432	1.492

Die jeweils ähnlichen Bindungslängen zwischen dem Carben-Kohlenstoff-Atom und den Stickstoffsubstituenten deuten darauf hin, dass es sich in allen drei Fällen um fluktuierende Strukturen handelt und beide C-N-Bindungen einen gewissen Doppelbindungscharakter aufweisen. Die C_{Carben}-N-Bindungen im CC-gesättigten NHC-System **4a** sind etwas kürzer als im CC-ungesättigten Fall **2e**. Dies lässt sich durch zwei Effekte erklären: Sowohl die größeren π-Wechselwirkungen am Carbenzentrum als auch die Aufweitung des NCN-Winkels sollten zu einer Verkürzung dieser Bindungen führen. Die nun wieder etwas längeren entsprechenden Bindungen im acyclischen System **15a** lassen sich jedoch nur durch den immensen Platzbedarf der sperrigen Isopropylsubstituenten erklären. Die Bindungen zwischen den Stickstoffatomen und den Substituenten sind in allen drei Fällen deutlich als C-N-Einfachbindungen zu erkennen.



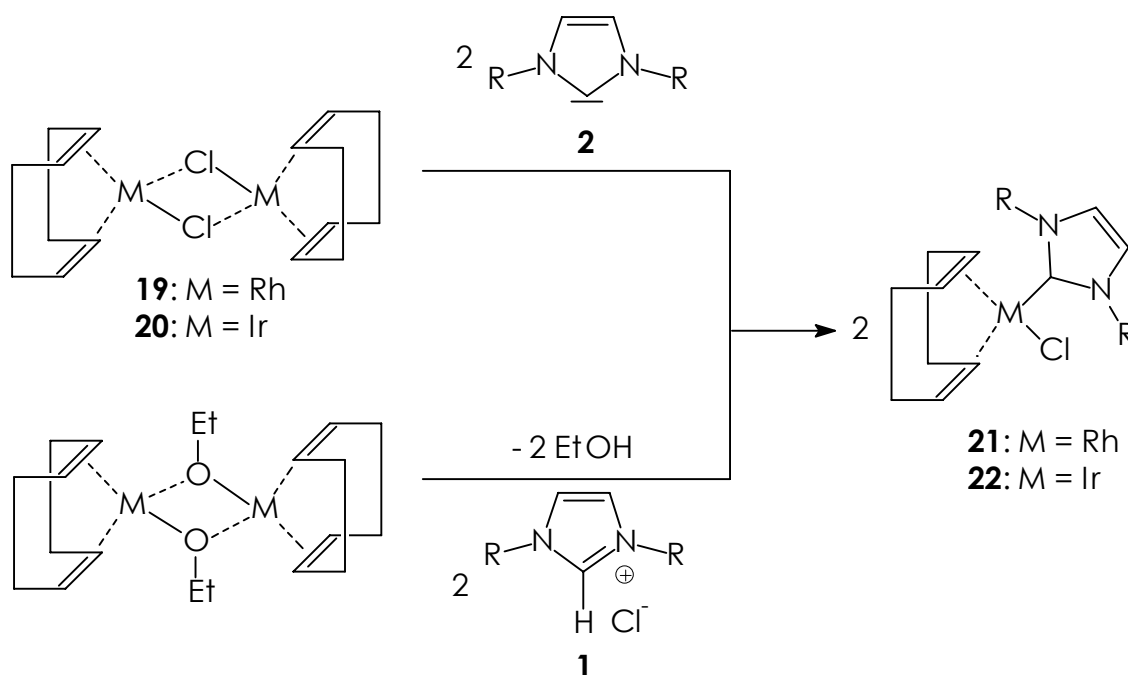
**Metallkomplexe mit
Bis(dialkylamino)-
carbenen**

4.1 Rhodium- und Iridiumkomplexe mit Bis(dialkylamino)carben-Liganden

Seit den Arbeiten von *Wilkinson* et al. finden gerade Rhodium(I)-Verbindungen vielfältige Anwendungen in der homogenen Katalyse. Die größte Bedeutung kommt dabei meist den quadratisch-planar koordinierten Rhodium(I)-Phosphan-Komplexen zu. Verbindungen wie $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ ("Wilkinson"-Katalysator)^[170] oder $\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ finden Anwendung in der katalytischen Hydrierung, Hydroformylierung^[171 - 173] und Hydrosilylierung sowie bei Umlagerungsreaktionen und Polymerisationen. Die oft geringere katalytische Aktivität analoger Iridiumkomplexe kann demgegenüber zu höheren Selektivitäten führen.

Mit der Suche nach neuen Reaktionen und dem Bestreben, bestehende Verfahren zu optimieren oder gegebenenfalls asymmetrische Varianten zu finden, wurden strukturell hoch entwickelte Liganden synthetisiert. Als Beispiele seien chirale Diphosphate mit axial-chiralem^[174, 175] oder C_{2v} -symmetrischem Gerüst, planar chirale Ferrocenylphosphate^[176 - 182] und Chelatbildner mit elektronisch unterschiedlichen Donoren^[183] genannt. Als Donoratome fungieren hauptsächlich Phosphor, Stickstoff und Sauerstoff.

Seit den Arbeiten von *Köcher* und *Goßen* in unserer Arbeitsgruppe sind auch Rhodium(I)- und Iridium(I)-Komplexe mit NHC-Liganden bekannt.^[21, 25, 31, 41, 184, 185] Prinzipiell sind diese Komplexe auf zwei verschiedene Routen zugänglich: durch die Spaltung der entsprechenden chloridverbrückten dimeren cod-Komplexe durch die freien NHC oder durch Umsetzung der entsprechenden 1,3-Di-R-imidazoliumsalze mit alkoxidverbrückten Dimeren. Dabei werden die 1,3-Di-R-imidazoliumsalze durch die basischen Alkoholatbrücken *in situ* deprotoniert (Schema 40).

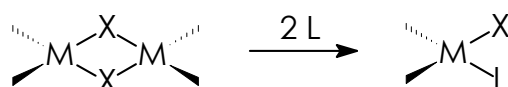


Schema 40: Synthese der Rhodium(I)- und Iridium(I)-Komplexe **21** und **22**.^[16]

Außer den schon erwähnten Alkalimetallkomplexen^[144] waren bisher noch keine Komplexe mit Bis(dialkylamino)carben-Liganden bekannt. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit war es möglich, die für NHC-Komplexe bekannten Synthesemethoden auf die acyclischen Bis(dialkylamino)carbene zu übertragen. Zunächst werden nun die verschiedenen Synthesewege beschrieben und im Anschluss daran weitere Reaktionen der neuen Komplexe betrachtet.

4.1.1 Spaltung dinuklearer Komplexe

Bei der Umsetzung zweikerniger, anionenverbrückter Metallkomplexe mit zwei Äquivalenten eines Donors L entstehen in der Regel einkernige Monoaddukte (Schema 41), da die bei der Brückenspaltung freiwerdende Koordinationsstelle von L besetzt wird.

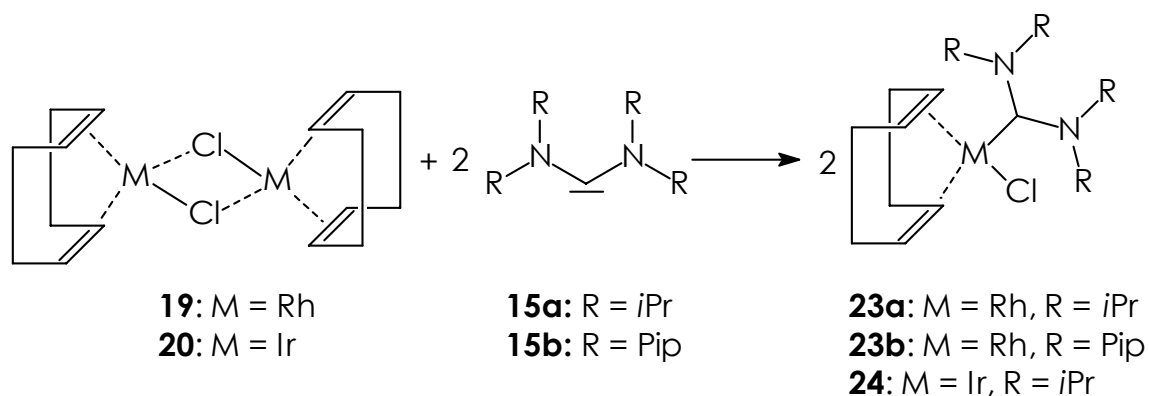


Schema 41: Spaltung verbrückter Komplexe (X = Halogen) mit Carben-Liganden zu Monocarbenkomplexen.

Diese für die Synthese von Phosphankomplexen später Übergangsmetalle etablierte Methode konnte von Köcher auf 1,3-Di-R-imidazol-2-ylidene übertragen werden^[16] und konnte im Rahmen dieser Arbeit auch auf die acyclischen Bis(dialkylamino)carbene erweitert werden.

4.1.2 Synthese über die freien Bis(dialkylamino)carbene

Versetzt man $\text{Di}[(\mu\text{-chloro})(\eta^4\text{-1,5-cyclooctadien})\text{rhodium(I)}]$ **19** bzw. -iridium(I) **20** in THF mit einer Lösung von zwei Äquivalenten Bis(dialkylamino)carben **15**, bildet sich bei Raumtemperatur unter Spaltung der Chlorobrücke augenblicklich der Monocarbenkomplex **23** bzw. **24** (Schema 42).



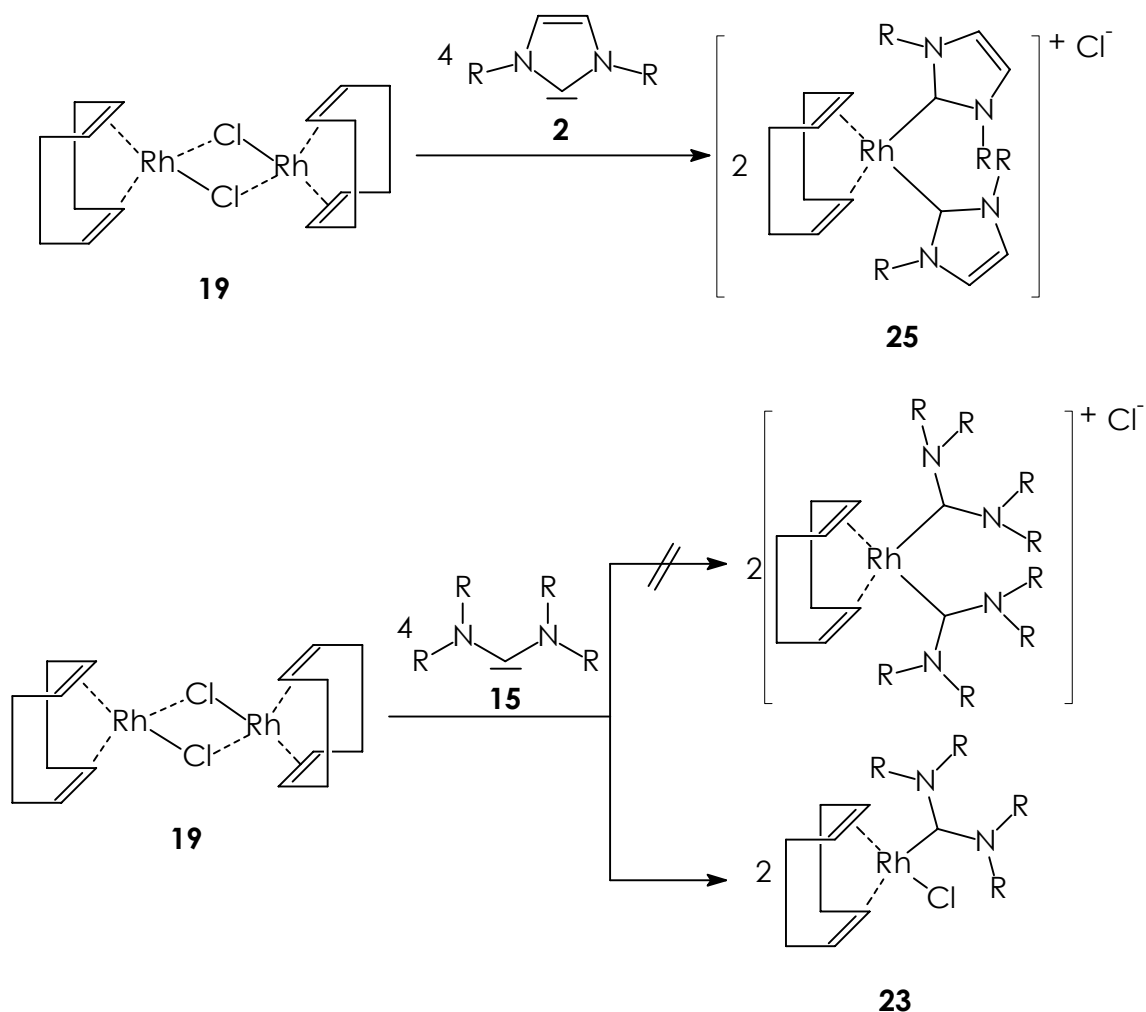
Schema 42: Darstellung der Rhodium(I)- bzw. Iridium(I)-Monocarben-Komplexe **23** und **24** über freie Bis(dialkylamino)carbene **15**.

Während der Zugabe des Bis(dialkylamino)carbena beobachtet man eine Farbvertiefung der Lösung des zweikernigen Komplexes **19** bzw. **20**. Aufgrund der Reinheit der in freier Form mit Hilfe der Ammoniakmethode oder durch Deprotonierung mit LDA dargestellten Carbene **15** reicht das Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum und Waschen des Rückstandes mit *n*-Hexan zur Gewinnung der Carbenkomplexe in reiner Form völlig aus.

Die Monocarbenkomplexe **23** und **24** sind sehr gut löslich in polaren Lösungsmitteln wie Chloroform, Methylenchlorid, Toluol und THF. In

unpolaren Lösungsmitteln wie Diethylether, *n*-Hexan und *n*-Pentan nimmt die Löslichkeit deutlich ab.

Die Rhodiumkomplexe **23** sind sowohl in Lösung als auch in fester Form stabil gegen Sauerstoff und Feuchtigkeit. Der Iridiumkomplex **24** hingegen zersetzt sich in Lösung an Luft langsam, während er als Feststoffe deutlich robuster ist.



Schema 43: Unterschiedliche Reaktivitäten von NHC und Bis(dialkylamino)carbenen bei der Spaltung von $\text{Di}[(\mu\text{-chloro})(\eta^4\text{-1,5-cyclooctadien})\text{rhodium}(\text{I})]$ **19**.

Auch bei Zugabe eines Überschusses an freiem Carben bilden sich, anders als von den entsprechenden NHC-Systemen bekannt, nur die Monocarbenkomplexe **23** (Schema 43). Für die Bildung von kationischen Dicarbenkomplexen ist wahrscheinlich der sterische Anspruch der Bis(dialkylamino)carbene zu groß.

4.1.3 Direktsynthesen mit *N,N,N',N'*-Tetraalkylformamidiniumsalzen (Alkoxidroute)

Wie in Kapitel 1.1.5 erwähnt, besteht eine zweite Methode zur Erzeugung von Metallcarbenkomplexen in der Deprotonierung der entsprechenden relativ aciden Azoliumsalzvorstufen durch basische Liganden im Komplex.^[7, 8, 41, 42, 186 - 188] Köcher und Gooßen etablierten diese Methode zur Erzeugung von Rhodium(I)- bzw. Iridium(I)-NHC-Komplexen. Dazu wird in einer Eintopfreaktion zunächst aus dem chloroverbrückten Komplex **19** bzw. **20** durch Umsetzung mit Natriumethanolat der ethoxidverbrückte Komplex erzeugt. In der folgenden Reaktion mit dem entsprechenden Azoliumsalz wird dieses *in situ* deprotoniert und der einkernige Carbenkomplex **21** bzw. **22** entsteht.

Da auf diese Weise auch Komplexe von Carbenen zugänglich sind, die nicht frei existieren bzw. sehr empfindlich sind, bietet sich diese Methode für die, wie in Kapitel 3.2.4 erwähnt, oft sehr instabilen Bis(dialkylamino)carben-Liganden **15** an, da sich eine Isolierung des Carbens so vermeiden lässt.

Diese Reaktion folgt einem anderen Mechanismus als die übrigen *in situ*-Deprotonierungen. Die mehrkernigen Carbonylmetallate der 6. Nebengruppe reduzieren Azoliumsalze bei der Komplexbildung, das heißt, die Azoliumprotonen werden nicht auf Alkoxid-Liganden übertragen, sondern zu Wasserstoff reduziert. Dabei entstehen freie, unkoordinierte Carbene, die sich dann mit dem nicht oxidierten Teil der Metallvorstufe umsetzen. Die hier eingesetzten Rhodium(I)- und Iridium(I)-Alkoxide wirken jedoch nicht reduzierend, sondern basisch auf Azolium- und *N,N,N',N'*-Tetraalkylformamidiniumsalze. Hierbei erfolgen die Deprotonierung des Azolium- bzw. *N,N,N',N'*-Tetraalkylformamidiniumsalzes und die Komplexbildung des Carbens konzertiert und wahrscheinlich am Metall zentriert. Als Base wirkt dabei nur metallgebundenes Ethoxid:

- Die in allen Fällen hervorragenden Ausbeuten zeigen, dass die *N,N,N',N'*-Tetraalkylformamidiniumsalze nicht unter teilweiser

Oxidation der Rhodium und Iridiumvorstufen reduziert werden. Außerdem wird keine Wasserstoffentwicklung beobachtet.

- $^1\text{H-NMR}$ -Untersuchungen zeigen, dass N,N,N',N' -Tetraalkylformamidiniumsalze in Ethanol von NaOEt und KOEt nicht deprotoniert werden.

Die Übertragung der Protonen auf koordiniertes Ethoxid und die Koordination des Carben-Liganden erfolgen vermutlich konzertiert (Abbildung 20).

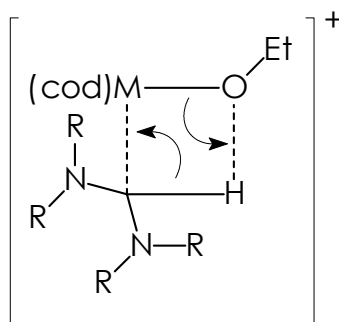
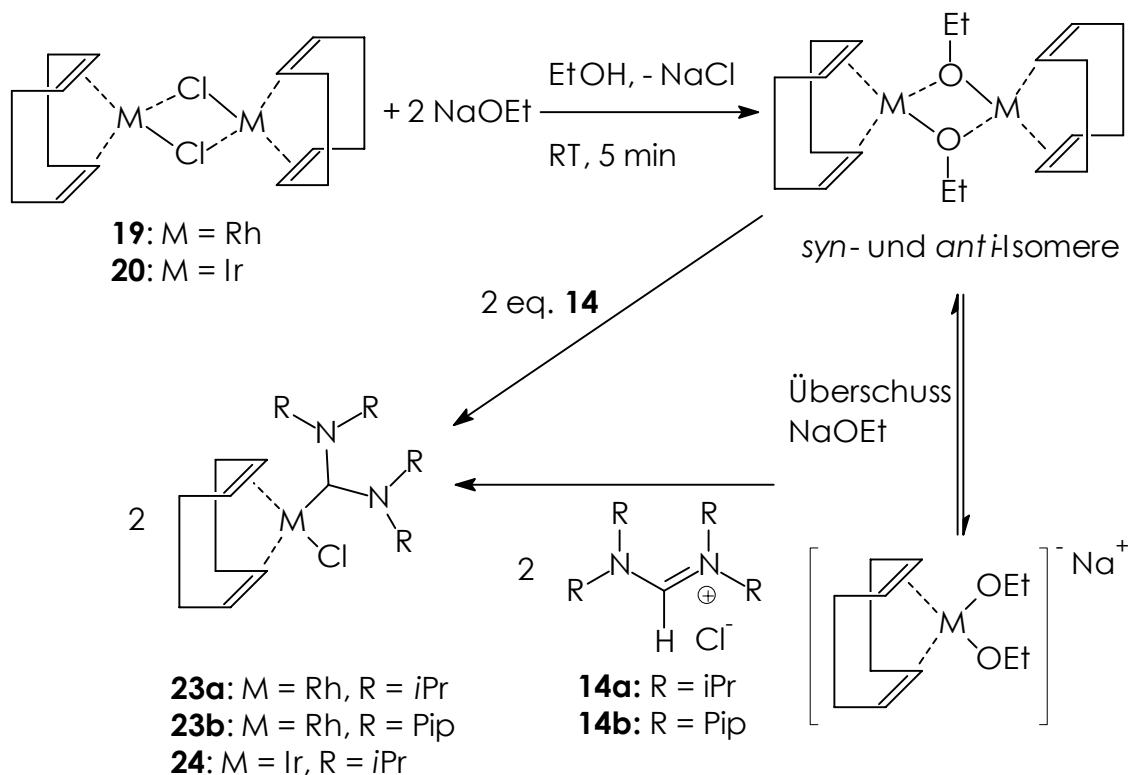


Abbildung 20: Konzertierte Deprotonierung und Koordination des Carben-Liganden.

Unter Bildung quadratisch-planarer Komplexe der Formel $(\eta^4\text{-cod})\text{MXL}$ ($M = \text{Rh}, \text{Ir}$; $L = \text{Bis(dialkylamino)carben}$) **23** und **24** besetzen der Carben-Ligand und ein Halogenid-Ion die Koordinationsstellen, die durch die Spaltung der dinuklearen Alkoxidkomplexe und die Protonierung des Ethoxid-Liganden frei werden. Es wird selektiv das schwerste in der Lösung vorliegende Halogenidion in die Komplexe eingebaut.

So werden zur Synthese der Rhodium(I)- bzw. Iridium(I)-Carben-Komplexe **23** und **24** zunächst wie im Fall der NHC die ethoxidverbrückten Rhodium(I)- bzw. Iridium(I)-Komplexe erzeugt. Bei Zugabe von zwei Äquivalenten Base zu der Suspension der chloroverbrückten Komplexe in Ethanol bilden sich innerhalb weniger Minuten quantitativ dinukleare ethoxidverbrückte Komplexe. Je nach Stellung der beiden brückenständigen Ethylgruppen liegen sie als *syn*- und *anti*-Isomere vor.^[189] Da das entstehende Natriumchlorid bei der folgenden Reaktion nicht stört, kann auf die

Isolierung dieser stabilen Verbindungen verzichtet werden. Verwendet man die Base Natriumcarbonat in ethanolischer Lösung, gelangt man ebenfalls zu den ethoxidverbrückten Komplexen (Schema 44).



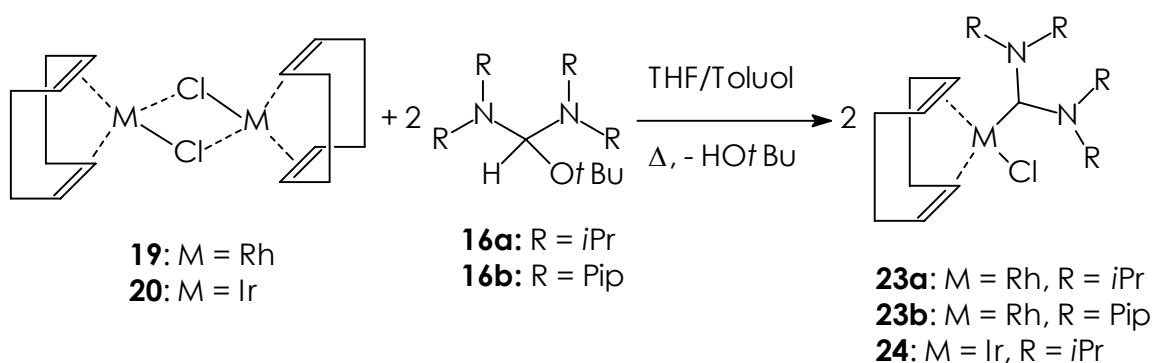
Schema 44: Darstellung der Rhodium(I)- bzw. Iridium(I)-Monocarbene-Komplexe **23** und **24** über die Alkoxidroute.

Zu dieser Mischung wird nun ein leichter Überschuss an *N,N,N',N'*-Tetraalkylformamidiniumchlorid in fester Form zugegeben. In kurzer Zeit bildet sich nun der entsprechende Bis(dialkylamino)carben-Komplex **23** bzw. **24**. Durch Verwendung eines Überschusses an Natriumethoxid und *N,N,N',N'*-Tetraalkylformamidiniumsalz lässt sich ein nahezu vollständiger Umsatz schneller erreichen, da sich auch unter diesen Bedingungen keine Dicarbenkomplexe bilden. In diesem Falle liegen zu Beginn zum Teil auch anionische Komplexe der Form $\text{Na}^+[(\eta^4\text{-}1,5\text{-cod-Rh}(\text{OEt})_2)]^-$ vor. Durch Extraktion des Rohproduktes mit Toluol kann von dem entstandenen Natriumchlorid abgetrennt werden, und die entsprechenden Rhodium(I)- und Iridium(I)-Carben-Komplexe **23** und **24** werden so in reiner Form erhalten.

4.1.4 Synthese über die Alkoholataddukte der *N,N,N',N'*-Tetraalkylformamidiniumsalze

Die in Kapitel 3.2.3 behandelten Alkoholataddukte von *N,N,N',N'*-Tetraalkylformamidiniumsalzen lassen sich genau wie freie Bis(dialkylamino)carbene **15** zur Bildung von Rhodium(I)- und Iridium(I)-Komplexen einsetzen. Da die entstehenden Komplexe recht stabil gegen Temperatur und das entstehende *tert.*-Butanol sind, bietet sich dieser Syntheseweg an.

Setzt man zwei Äquivalente einer Lösung dieser Alkoholataddukte **16** mit den chloridverbrückten Rhodium(I)- bzw. Iridium(I)-Komplexen **19** und **20** in einer Mischung aus Toluol und THF um, erhält man nach etwa einer Stunde die bekannten Monocarbenkomplexe **23** und **24** in sehr guten Ausbeuten. Durch Extraktion des Rohproduktes mit Toluol oder THF kann von dem noch in der Lösung enthaltenen Kaliumsalz abgetrennt werden und die Monocarbenkomplexe **23** und **24** werden in reiner Form erhalten (Schema 45).



Schema 45: Synthese der Rhodium(I)- und Iridium(I)-Monocarben-Komplexe über *N,N,N',N'*-Tetraalkylformamidiniumsalz-Alkoholataddukte **16**.

Auch die Verwendung eines Überschusses von **16** (bis zu 2.5 Äquivalente pro Metallatom) führt, anders als bei den NHC-Liganden,^[16] nicht zur Bildung von kationischen Dicarbenkomplexen. Dies ist wohl in dem wegen des weiteren NCN-Öffnungswinkels deutlich größeren Platzbedarfs der acyclischen Bis(dialkylamino)carbene direkt am Metallzentrum begründet.

4.1.5 NMR-Spektroskopie

Die Verschiebungen der NMR-Signale für die Monocarbenkomplexe **23** und **24** sind in Tabelle 8 und Tabelle 9 zusammengestellt. Als Vergleichswerte wurden die Verschiebungen für einen typischen Rhodium(I)- (**21a**, R = Cy) und einen Iridium(I)-NHC-Komplex (**22a**, R = Me) mit aufgenommen. Lösungsmittel war in allen Fällen CDCl₃.

Tabelle 8: ¹H-NMR-Verschiebungen für Rhodium(I)- bzw. Iridium(I)-Monocarbenkomplexe in ppm (CDCl₃).

Komplex	cod _{allyl}	cod _{vinyl}	(CH) _α N
23a	1.74, 2.35	3.09, 4.73, 5.16	4.09
23b	1.71, 2.20	3.07, 4.15, 5.41	3.61
21a ^[16]	1.89, 2.31	3.23, 5.27	4.93
24	2.11, 2.95	4.73, 5.13	3.85
22a ^[16]	1.50, 1.89	4.2, 5.23	3.69

Die allylischen Protonen des cod-Liganden weisen im Falle der Rhodiumkomplexe **23** Verschiebungen um $\delta = 1.7$ und 2.3 ppm auf. Damit liegen sie recht nah an den für analoge NHC-Komplexe **21** bekannten Werten. Im Falle des Iridiumkomplexes **24** liegen die Verschiebungen dieser Signale mit $\delta = 2.11$ und 2.95 ppm einerseits deutlich weiter im tiefen Feld als bei den analogen Rhodiumkomplexen **23**, andererseits zeigt sich ein entgegengesetzter Trend zu den NHC-Komplexen. Hier nämlich sind die entsprechenden Signale der Iridiumkomplexe **22** im Vergleich zu den Rhodiumkomplexen **21** deutlich in das höhere Feld verschoben. Die Signale für die vinyllischen Protonen liegen sowohl für die **23** als auch für **24** in einem Bereich von $\delta = 3.1$ und $4.2 - 5.5$ ppm, ganz analog zu den entsprechenden NHC-Komplexen **21** und **22**. Im Falle der Rhodiumkomplexe **23** finden sich die Signale für die α -ständigen Protonen der Alkylsubstituenten mit $\delta = 4.9$ und 3.6 ppm deutlich tieffeldverschoben zu den analogen

NHC-Komplexen **21**, besonders im Fall von **23b**. Bei dem Iridiumkomplex **24** ist der Effekt nicht ganz so stark.

Das charakteristischste ^{13}C -NMR-Signal in einem Metall-Carben-Komplex ist natürlich das Signal des Carben-Kohlenstoff-Atoms. Dieses liegt im Falle der Komplexe mit acyclischen Bis(dialkylamino)carben-Liganden **23** mit $\delta = 225 - 238$ ppm deutlich weiter im tiefen Feld als von den entsprechenden NHC-Komplexen **21** bekannt. Die Hochfeldverschiebung im Vergleich zu dem freien Liganden **15** ($\delta = 255$ ppm) ist allerdings von den cyclischen Systemen bekannt. Die (Rh,C)-Kopplungskonstante liegt mit 45.6 Hz etwas niedriger als im Falle der NHC-Komplexe **21**. In formelanalogen Phosphankomplexen ist wegen der Phosphandissoziation bei Raumtemperatur keine (Rh,P)-Kopplung zu beobachten. Neben dem Signal für das Carben-Kohlenstoff-Atom sind für diese Art von Komplexen auch die Signale für die chemisch inäquivalenten vinyllischen Kohlenstoff-Atome des cod-Liganden bei $\delta = 68$ und 98 ppm für die Rhodium-Komplexe **21** und **23** und $\delta = 68$ und 82 ppm für die Iridiumkomplexe **22** und **24** typisch. Die Signale für die α -ständigen Kohlenstoffatome der Alkylsubstituenten finden sich zwischen $\delta = 50$ und 60 ppm, nur im Piperidinyringsystem in **23b** sind sie etwas hochfeldverschoben bei $\delta = 46$ ppm.

Tabelle 9: ^{13}C -NMR-Verschiebungen für Rhodium(I)- bzw. Iridium(I)-Monocarbenkomplexe in ppm (CDCl_3).

Komplex	cod _{allyl}	cod _{vinyll}	(CH) _{α} N	C _{Carben}
23a	28.6, 30.9, 32.5	67.3, 97.5	56.4	233.6 (45.6 Hz)
23b	28.2, 29.8, 31.1	68.2, 86.9,	46.3, 49.4	237.6 (45.6 Hz)
21a ^[16]	29.2, 34.5	67.5, 97.5	60.5	180.1 (51 Hz)
24	29.2, 31.9, 33.2	67.9, 82.1	51.1	225.6
22a ^[16]	31.1, 31.7	59.2, 83.6	37.8	176.6

4.1.6 Festkörperstruktur von **23a**

Durch langsames Einengen einer Lösung von **23a** in THF konnten zur Kristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle gewonnen werden. Die Struktur von **23a** zeigt eine quadratisch-planare Koordination des Rhodium-Zentrums.

Der Winkel zwischen der Ebene des Bis(dialkylamino)carbena und der Koordinationsebene von **23a** beträgt 89° . Die Länge der Rh-C_{Carben}-Bindung ist mit $2.041(2)$ Å im Rahmen der Standardabweichung vergleichbar mit den Rh-C_{Carben}-Abständen, die man in analogen Komplexen mit gesättigten^[190] und ungesättigten^[16] NHC-Liganden findet ($2.003 - 2.023$ Å). Die Abstände der Doppelbindungen des Cyclooctadien-Liganden vom Zentralmetall sind aufgrund der unterschiedlichen *trans*-Einflüsse des Bis(dialkylamino)carbena und des Chloro-Liganden signifikant unterschiedlich und betragen $2.118(2)$ Å (*trans* zum Carben-Liganden) und $1.995(2)$ Å (*trans* zum Chlorid-Liganden). Durch den größeren Abstand der *trans* zum Carben-Liganden stehenden Doppelbindung vom Zentralmetall ist die Metallrückbindung in antibindende π^* -Orbitale des Olefins geringer, was in einem kürzeren C-C-Bindungsabstand ($1.3682(2)$ Å gegenüber 1.3991 Å im Falle der *trans* zum Chlorid-Liganden stehenden Doppelbindung) deutlich wird. Über die Länge dieser Doppelbindung im Cyclooctadien-Liganden können die elektronischen Eigenschaften verschiedener Liganden L in Komplexen der Klasse $\text{RhCl}(\eta^4\text{-1,5-cod})\text{L}$ miteinander verglichen werden. Steht L für Phosphor- bzw. Stickstoffdonoren, findet man Durchschnittswerte von 1.37 und 1.36 Å,^[191] während 1,3-Di-R-imidazol-2-ylidene als Ligand L Bindungslängen von etwa 1.366 Å induzieren. Das heißt, dass die acyclischen Bis(dialkylamino)carbene noch mehr als die bekannten NHC-Liganden eher Phosphor- als Stickstoffdonoren ähneln.

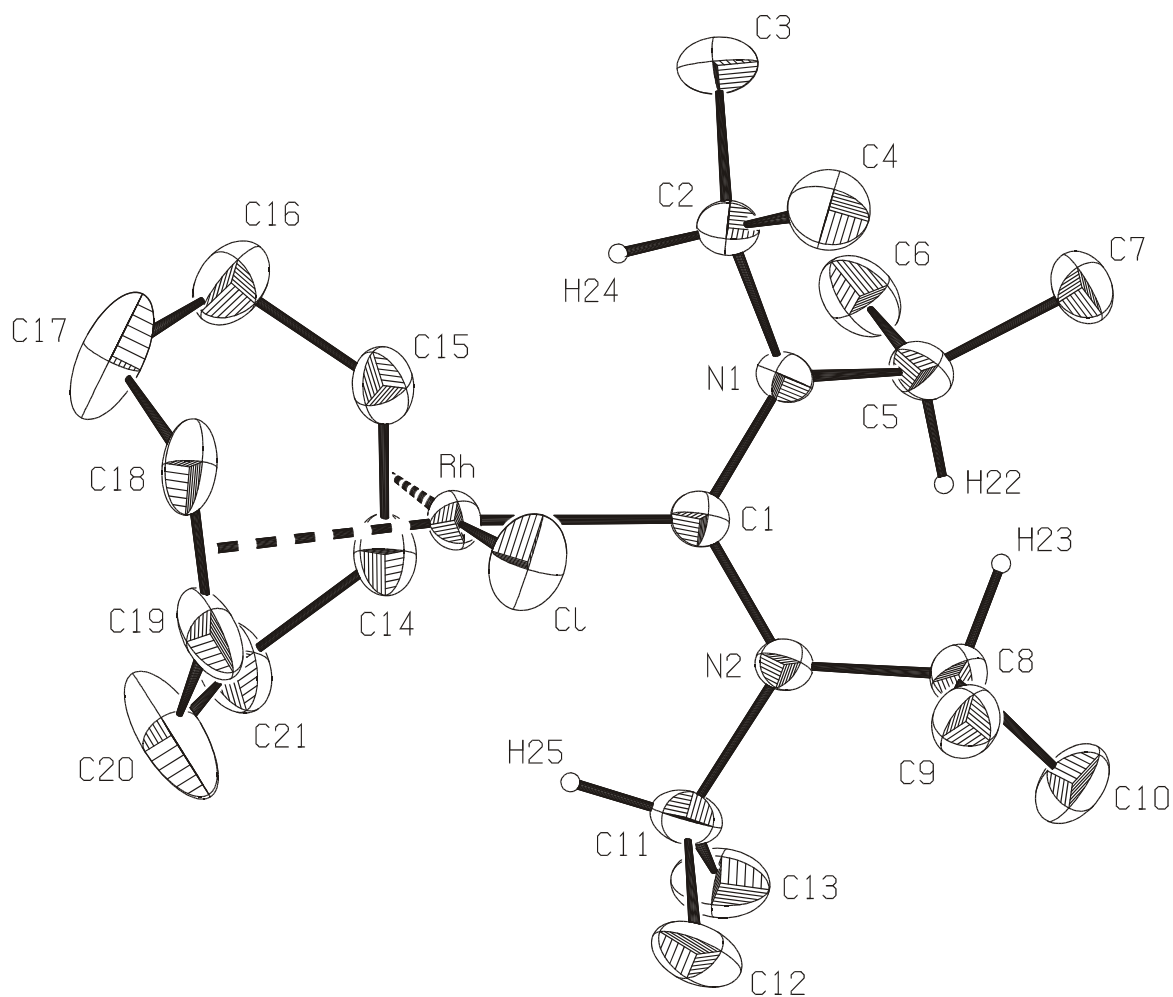


Abbildung 21: ORTEP-Darstellung der Kristallstruktur von **23a**. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Unwichtige Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit halber weggelassen.

Tabelle 10: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°] für **23a**.

Rh – Cl	2.3790(6)	Rh – C18-19	2.118(2)
Rh – C1	2.041(2)	C14 – C15	1.3991(2)
Rh – C18	2.247(2)	C18 – C19	1.3682(2)
Rh – C19	2.203(2)	N1 – C1	1.362(3)
Rh – C14	2.120(2)	N2 – C1	1.358(3)
Rh – C15	2.108(2)	C1 – Rh – Cl	89.33(6)
Rh – C14-15	1.995(2)	N2 – C1 – N1	117.99(18)

Der N1-C1-N2-Winkel ist mit $117.99(18)^\circ$ im Vergleich zu dem im entsprechenden freien Bis(diisopropylamino)carben **15a** gefundenen Winkel von 121.0° verkleinert, was vermutlich mit den sterischen Verhältnissen am Rhodiumzentrum zusammenhängt. Von NHC-Komplexen hingegen ist bekannt, dass die N-C-N-Winkel in koordinierten NHC-Liganden im Mittel um etwa $2 - 3^\circ$ aufgeweitet sind.^[16, 31, 41, 42, 108, 126, 184, 192] Dieser Effekt wird mit einer Zunahme der π -Delokalisierung und einer positiven Partiaalladung des heterocyclischen 6π -Elektronen-Systems erklärt. Da im Falle der hier betrachteten Bis(dialkylamino)carbene mangels eines Heterocyclus weder Aromatizität noch π -Elektronen vorliegen, kommen hier allein die oben erwähnten sterischen Gründe zum Tragen.

Die Isopropylsubstituenten am Stickstoff richten sich so aus, dass die beiden relativ sperrigen Methylgruppen von dem Metallzentrum weg gerichtet sind und so sterische Spannungen minimiert werden. Man kann sogar agostische Wechselwirkungen zwischen den Wasserstoffatomen der Isopropylgruppen und dem Rhodiumzentrum vermuten.^[193]

4.1.7 Evaluierung der elektronischen Eigenschaften der Bis(dialkylamino)carbene

Die Bindungsordnung einer Metall-Ligand-Bindung variiert in Abhängigkeit von den Gegebenheiten am Zentralmetall und den Liganden. Die Analyse von Kristallstrukturdaten und IR-Spektren erlaubt die Klassifizierung verschiedener Liganden hinsichtlich ihrer elektronischen Eigenschaften (σ -Donor-/ π -Akzeptorcharakter).

In herkömmlichen Carbenkomplexen liegt die Länge der Metall-Kohlenstoff-Bindung zwischen den Werten für Metall-Alkyl- und Metall-Carbonyl-Bindungen. Im allgemeinen betrachtet man herkömmliche Carbenfragmente als mäßige σ -Donoren mit ausgeprägter π -Akzeptorfähigkeit. Betrachtet man nun die kristallographisch an Übergangsmetallkomplexen bestimmten Metall-Kohlenstoff-Bindungen in herkömmlichen Carbenkomplexen, NHC-Komplexen (sp^2 -Kohlenstoff-Atom), Bis(dialkylamino)carben-Komplexen (sp^2 -Kohlenstoff-Atom), Aryl-

und Alkylkomplexen im Vergleich, so zeigt sich folgendes: Unter der Berücksichtigung der Kovalenzradien sp^2 - und sp^3 -hybridisierter Kohlenstoff-Atome (67 und 77 pm) liegt die Metall-Kohlenstoff-Bindung in NHC-Komplexen und Komplexen mit Bis(dialkylamino)carben-Liganden im gleichen Bereich wie die Metall-Kohlenstoff-Bindungen in vergleichbaren Aryl- (sp^2 -Kohlenstoff-Atom) und Alkyl-Komplexen (sp^3 -Kohlenstoff-Atom). In klassischen *Fischer*-Carben-Komplexen hingegen sind die Metall-Kohlenstoff-Abstände über die Differenz der sp^2/sp^3 -Kovalenzradien hinaus gegenüber den Metall-Kohlenstoff-Abständen in vergleichbaren Alkylkomplexen verkürzt (Tabelle 11).

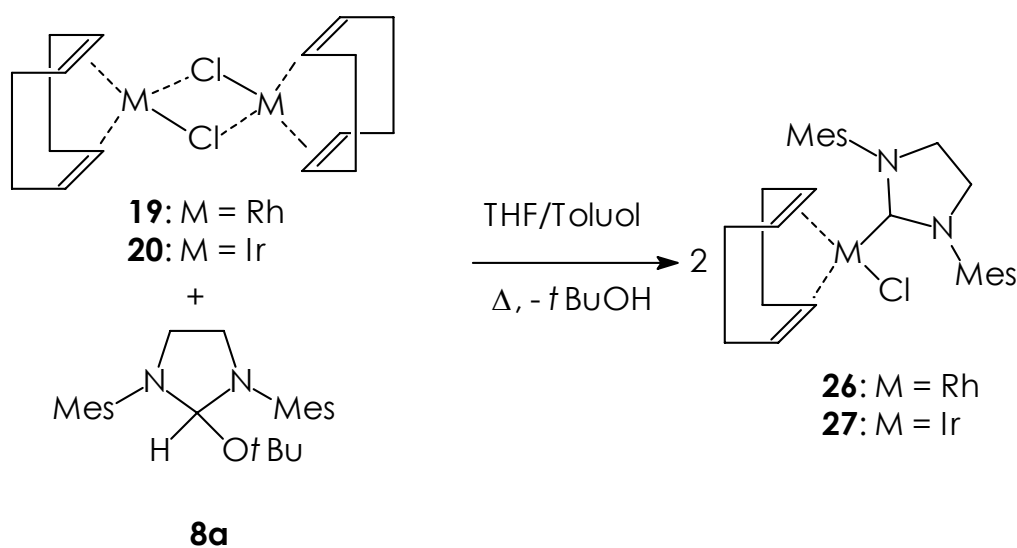
Tabelle 11: Vergleich von Metall-Kohlenstoff-Bindungslängen in Rhodium(I)-Komplexen

M-C-Bindung	Hybridisierung	gerundete Bindungslänge [pm]
Rh(I)-C(NR ₂)(R)	sp^2	192 - 197
Rh(I)-CH ₃	sp^3	213
Rh(I)-Phenyl	sp^2	208 – 212
Rh(I)-NHC	sp^2	202 – 205
Rh(I)-C(NR ₂) ₂	sp^2	204

Daraus lässt sich folgern, dass die Metall-Carben-Bindung hier einen deutlichen Doppelbindungsanteil besitzt, während es sich im Falle von NHC- bzw. Bis(dialkylamino)carben-Liganden um Metall-Kohlenstoff-Einfachbindungen handelt. Das bedeutet, dass die rein formal den *Fischer*-Carbenen so ähnlichen Bis(dialkylamino)carbene eher der Klasse der NHC ähneln als den *Fischer*-Carbenen.

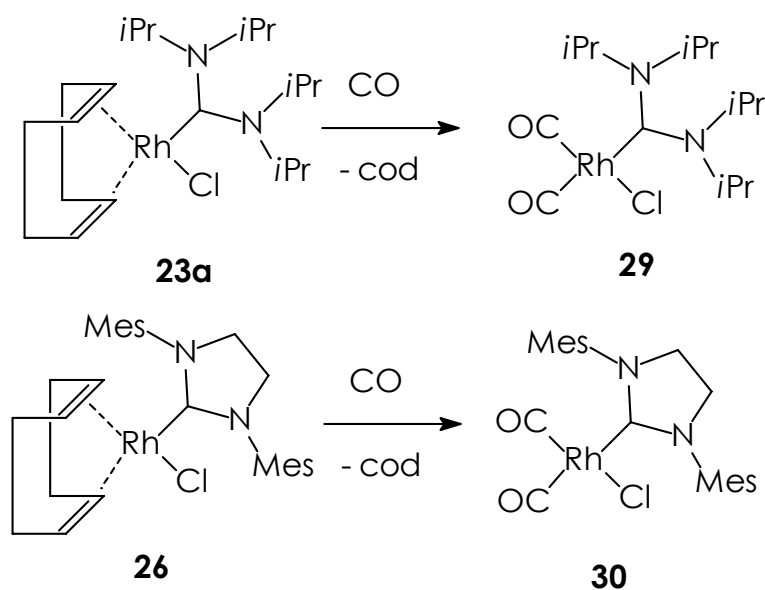
Eine sehr empfindliche Sonde für elektronische Ligandeigenschaften stellen die $\nu(\text{CO})$ -Strettschwingungen dar. Deshalb wurden zu Vergleichszwecken Rhodium(I)-Komplexe des Typs $\text{RhCl}(\text{CO})_2\text{L}$ (L = Bis(dialkylamino)carben, 1,3-Di-R-imidazolin-2-yliden) synthetisiert, da für die analogen Rhodium(I)-

Komplexe mit 1,3-Di-R-imidazol-2-ylidenen die entsprechenden IR-Daten vorliegen und die entsprechenden Komplexe sehr leicht zugänglich sind. Dazu leitet man Kohlenmonoxid durch Lösungen der entsprechenden Komplexe des Typs $\text{RhCl}(\eta^4\text{-1,5-cod})\text{L}$. Diese Komplexe lassen sich für $\text{L} = 1,3\text{-Di-R-imidazolin-2-yliden}$ leicht aus den entsprechenden Alkoholat-Addukten **8** und dem chloroverbrückten dinuklearen Rhodiumkomplex **19** synthetisieren (Schema 46).



Schema 46: Synthese von Rhodium(I)- und Iridium(I)-Komplexen mit 1,3-Di-R-imidazolin-2-yliden-Liganden.

Das koordinierte Cyclooctadien wird nun innerhalb weniger Minuten durch den besseren π -Akzeptor CO verdrängt. Dabei entstehen die gewünschten Komplexe des Typs $\text{RhCl}(\text{CO})_2\text{L}$ (Schema 47). Diese Komplexe sind in Substanz recht stabil gegenüber Luft und Feuchtigkeit, zersetzen sich jedoch in Lösung an Luft binnen weniger Stunden. Sie lösen sich sehr gut in leicht polaren Lösungsmitteln, wie Chloroform, Methylenchlorid, THF und Toluol, weniger in völlig unpolaren Lösungsmitteln wie *n*-Hexan, *n*-Pentan und Diethylether.



Schema 47: Synthese der CO-Komplexe **29** und **30**.

Vergleicht man nun die Frequenzen der $\nu(\text{CO})$ -Streckschwingungen der verschiedenen Carbenkomplexe, kann man die neuen Bis(dialkylamino)carben-Liganden im Bezug auf ihren σ -Donor-/ π -Akzeptorcharakter im Vergleich zu den bekannten NHC-Liganden einordnen (Tabelle 12).

Tabelle 12: $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen (cm^{-1}) der Komplexe des Typs $\text{RhCl}(\text{CO})_2\text{L}$.

Komplex	$\nu(\text{CO})$ I [cm^{-1}]	$\nu(\text{CO})$ II [cm^{-1}]
28a	2076	2006
30	2080.9	1996.2
29	2056.6	1984.6

Nachdem aus umfassenden früheren Studien bekannt ist, dass weder die Substituenten am Stickstoff noch die Wahl des Halogens die Frequenz der $\nu(\text{CO})$ -Streckschwingung nennenswert beeinflussen,^[16] sondern vielmehr allein die Art des Carben-Liganden ausschlaggebend ist, handelt es sich bei dieser Methode um ein zwar sehr einfaches, nichtsdestotrotz ungemein effizientes Werkzeug zur Abschätzung der σ -Donor-/ π -Akzeptorfähigkeiten verschiedener Liganden.

Es zeigt sich, dass die acyclischen Bis(dialkylamino)carben-Liganden **15** in diesen Komplexen deutlich mehr Elektronendichte induzieren als die NHC-Liganden **2** bzw. **4**, was an der Verschiebung der Frequenzen der $\nu(\text{CO})$ Strettschwingungen zu niedrigeren Wellenzahlen (erhöhte π -Rückbindung zu den CO-Liganden) abzulesen ist. Dahingegen zeigen die bisher als deutlich basischer als ihre CC-ungesättigten Analoga eingestuft 1,3-Di-R-imidazolin-2-ylidene **4** keine nennenswerte Steigerung der σ -Donorfähigkeit.

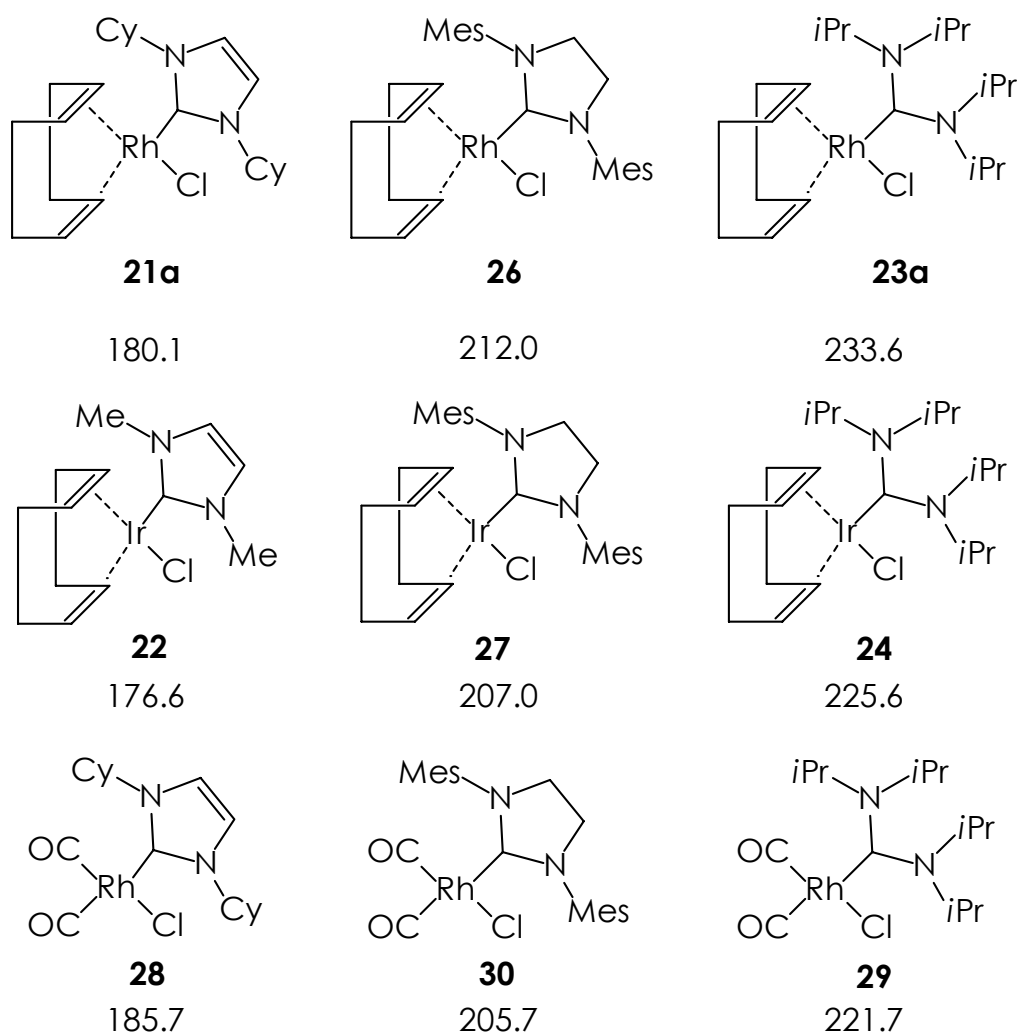


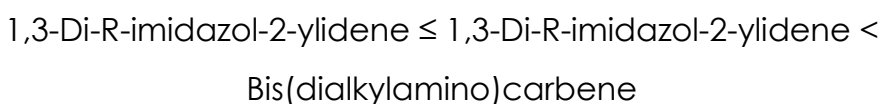
Abbildung 22: Verschiebungen der ^{13}C -NMR-Signale der Carben-Kohlenstoff-Atome in verschiedenen Carbenkomplexen in ppm.

Betrachtet man nun die Verschiebung der Signale für die Bis(dialkylamino)carben-Kohlenstoff-Atome im ^{13}C -NMR, zeigt sich, dass sie

alle im deutlich tieferem Feld liegen als die entsprechenden Signale für bekannte NHC-Liganden (Abbildung 22).

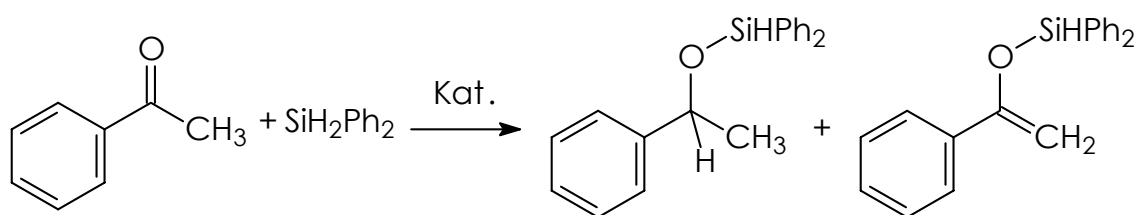
Da nun die chemische Verschiebung direkt mit der elektronischen Situation am betrachteten Atom korreliert, kann aus diesen Daten direkt auf die Basizität bzw. σ -Donorstärke der einzelnen Ligandtypen geschlossen werden.

Zusammen mit den strukturchemischen Daten legt die Analyse der IR- und NMR-Spektren zum einen den Schluss nahe, dass die σ -Donor-/ π -Akzeptorfähigkeit der Bis(dialkylamino)carben-Liganden **15** viel eher der der NHC-Liganden **2** bzw. **4** als der der klassischen Fischer-Carbenen entspricht. Zum anderen scheinen sie die bekannten NHC-Systeme noch deutlich in ihrer Basenstärke bzw. σ -Donorfähigkeit übertreffen, so dass sich diesbezüglich folgende Reihe ergibt:



4.1.8 Hydrosilylierung mit Rhodium-Carben-Komplexen

Wie eingangs erwähnt, stehen bei der Verwendung von Rhodiumkatalysatoren eine Vielzahl von Reaktionen offen. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde die Hydrosilylierung von Ketonen als Modellreaktion ausgewählt.



Schema 48: Katalytische Hydrosilylierung von Acetophenon mit Diphenylsilan.

Dafür sprechen verschiedene Gründe: zum einen sind hier, anders als bei Hydrierungs- und Hydroformylierungsreaktionen, alle Reaktionspartner flüssig, das heißt, der apparative Aufwand ist deutlich geringer, da auf Autoklaven verzichtet werden kann.

Zum anderen handelt es sich bei der Hydrosilylierung von Ketonen mit anschließender Hydrolyse des entstehenden Silylethers um eine sehr milde Methode, um Ketone selektiv zu den korrespondierenden sekundären Alkoholen zu reduzieren. Als Modellsubstrate werden Acetophenon und Diphenylsilan gewählt (Schema 48).

Die Entscheidung für Diphenylsilan als Silylierungsreagens bringt im Vergleich zu Triethylsilan den Vorteil, dass die Reaktionstemperaturen, bei denen vernünftige Umsätze erreicht werden, drastisch gesenkt werden können (von ca. 100 °C auf Raumtemperatur). Allerdings gewinnt hier die Nebenreaktion zum Silyl-Enol-Ether an Bedeutung (Schema 48).^[19, 20] Mit diesen Substraten wurden außerdem schon sehr gute Ergebnisse mit Katalysatoren des Typs $\text{RhX}(\eta^4\text{-1,5-cod})\text{NHC}$ erzielt.^[20]

Die Katalysatortests wurden als NMR-Ansätze durchgeführt. Durch die Integration der relevanten Protonensignale und Vergleich mit dem internen Standard Ferrocen ist eine einfache und genaue Umsatzbestimmung möglich. Mit Hilfe eines Computerprogramms, das es ermöglicht, in konstanten Zeitabständen, die auf die jeweilige Reaktionsgeschwindigkeit eingestellt werden können, automatisch $^1\text{H-NMR}$ -Spektren aufzunehmen, ist es möglich, mit geringem apparativen Aufwand Reaktionskinetiken zu messen.

Alle Katalysatortests wurden unter standardisierten Bedingungen durchgeführt. Dazu wurden jeweils 0.61 mL einer Maßlösung, bestehend aus 0.8 mL Acetophenon, 1.3 mL Diphenylsilan und 300 mg Ferrocen als internem Standard, gelöst in 4 mL $\text{d}_8\text{-THF}$, mit 1 mol% Katalysator in 0.2 mL THF bei Raumtemperatur zur Reaktion gebracht. Folgende Katalysatorsysteme wurden unter diesen Bedingungen verglichen:

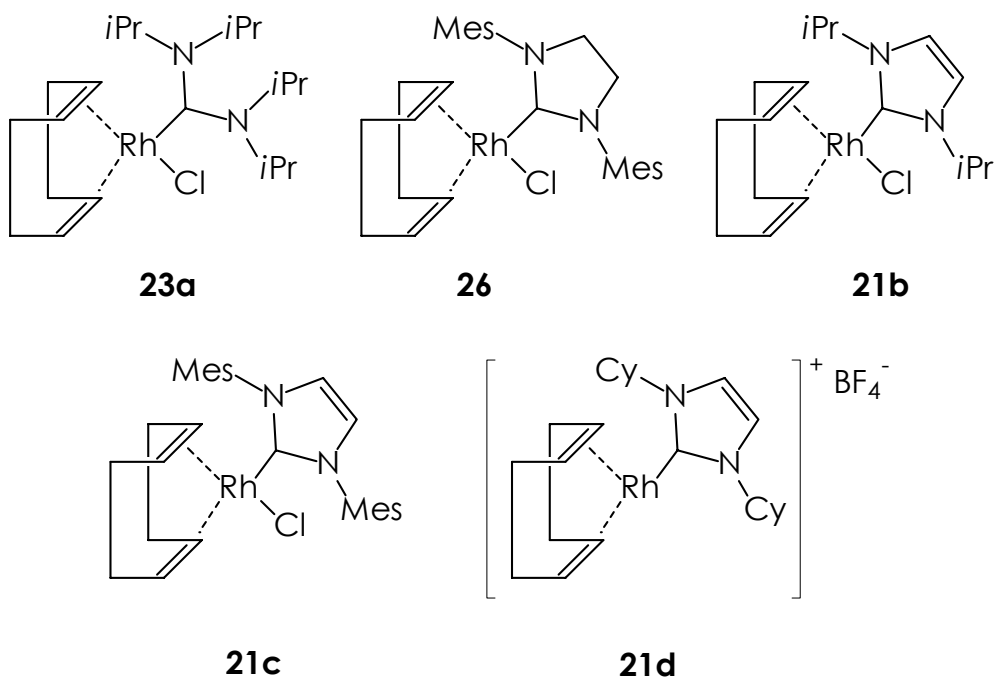


Abbildung 23: In der Hydrosilylierung von Acetophenon eingesetzte Katalysatoren.

In Diagramm 1 werden die Zeit-Umsatzkurven für die ersten 200 Minuten der Reaktion verglichen.

Die Zeit-Umsatz-Kurven für alle getesteten Katalysatoren verlaufen fast ideal exponentiell (Diagramm 1); daran kann man ablesen, dass die eingesetzten Komplexe ohne Induktionsperiode unmittelbar aktiv sind. Aus früheren Arbeiten ist bekannt, dass auch nicht modifiziertes Di[(μ -chloro)(η^4 -1,5-cyclooctadien)rhodium(I)] **19** gute Katalyseaktivität zeigt, sogar besser als alle bekannten Carbenkomplexe. Allerdings zersetzt sich dieser Katalysator unter den Reaktionsbedingungen sehr schnell, im Laufe der Reaktion scheidet sich das Rhodium sogar quantitativ an der Gefäßwand ab.^[29] Wie die bekannten NHC-Komplexe **21** zeigen auch die neuen Katalysatoren mit Bis(dialkylamino)carben-Liganden **23** keine Zersetzung, d.h. die Reaktionsansätze bleiben auch nach Wochen noch klare blassgelbe Lösungen; Abscheidung von kolloidalem Rhodium wird nicht beobachtet.

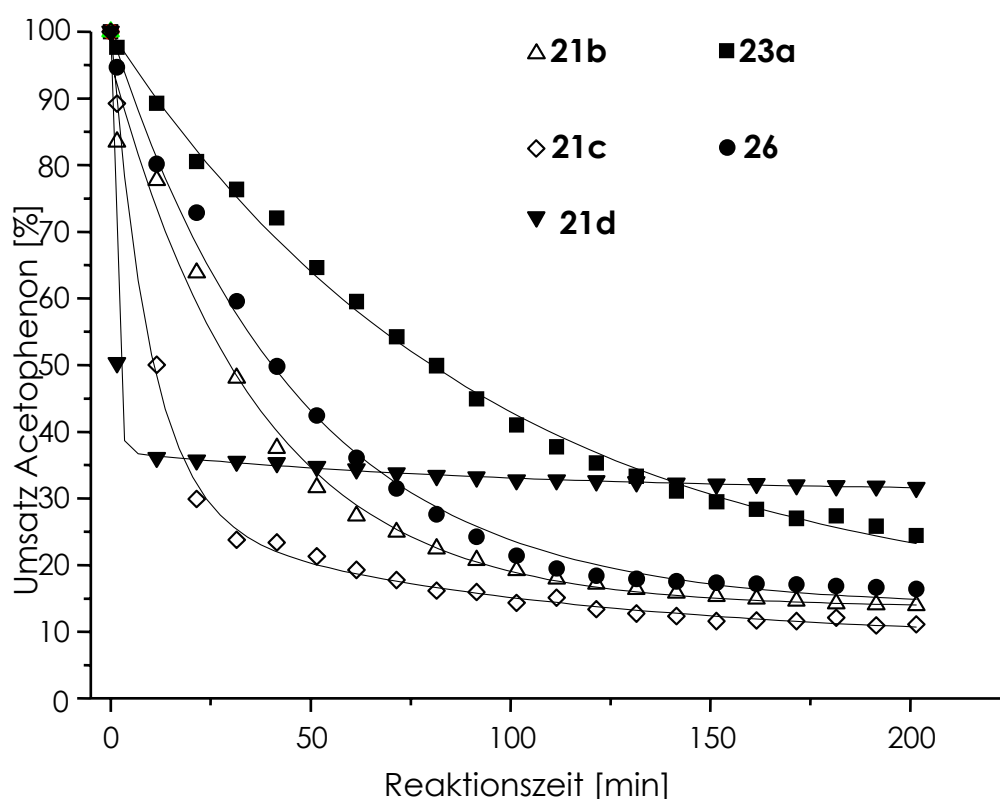
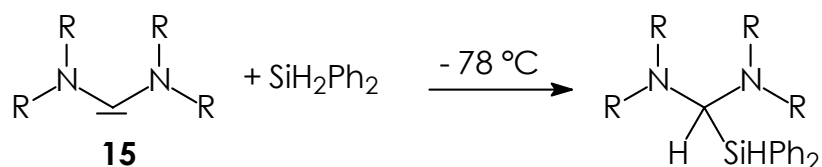


Diagramm 1: Zeit-Umsatz-Kurven für die katalytische Hydrosilylierung von Acetophenon mit Diphenylsilan mit verschiedenen Katalysatoren unter standardisierten Bedingungen.

Vergleicht man nun die eingesetzten Katalysatoren, so zeigt sich, dass die Katalysatoren mit Bis(dialkylamino)carben-Liganden **23** zwar im Vergleich mit den NHC-Komplexen **21** eine niedrigere Anfangsgeschwindigkeit aufweisen, allerdings deutlich länger aktiv bleiben. Am deutlichsten wird der Unterschied beim Vergleich mit dem Katalysator **21d**. Hier hat aber das nicht koordinierende BF_4^- -Anion den größten Einfluss auf die veränderte Aktivität. Bezieht man nun die Basizität/ σ -Donorfähigkeit der verschiedenen Carben-Liganden in die Betrachtung mit ein, zeigt sich folgender Trend: Je basischer der Carben-Ligand, desto langsamer die Anfangsgeschwindigkeit, desto länger allerdings die aktive Phase. Dementsprechend zeigt die Substitution eines 1,3-Di-R-imidazol-2-ylidens durch ein etwas basischeres 1,3-Di-R-imidazolin-2-yliden in **26** schon eine

gewisse Wirkung, durch den Einsatz des noch deutlich stärkeren σ -Donors Bis(dialkylamino)carben in **23a** jedoch wird dieser Effekt maximiert. Während alle NHC Komplexe (**21** und **26**) nach spätestens 110 Minuten Reaktionszeit praktisch keine Aktivität mehr zeigen, hat zu diesem Zeitpunkt die Aktivität des Bis(dialkylamino)carben-Komplexes noch nicht nennenswert abgenommen.

Wie schon von freien NHC-Liganden bekannt,^[188, 194] reagieren auch Bis(dialkylamino)carbene selbst bei tiefen Temperaturen in Gegenwart von Diphenylsilan unter Insertion in eine Silizium-Wasserstoff-Bindung ab (Schema 49).

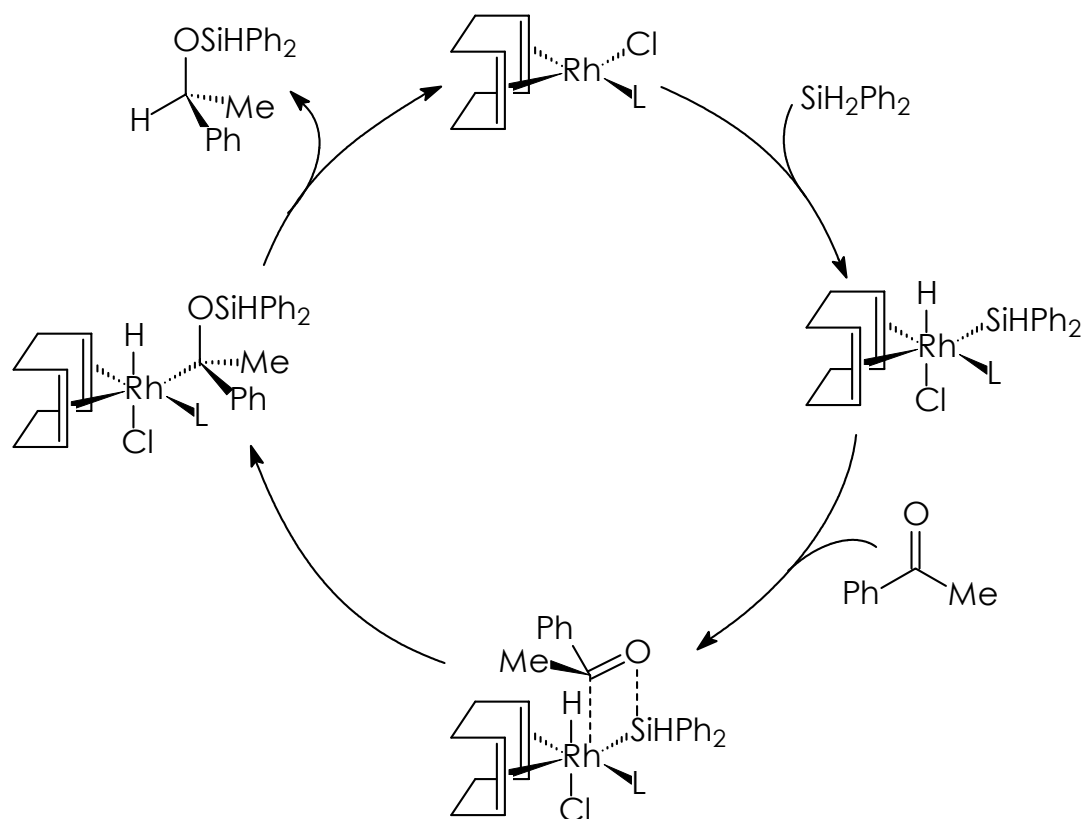


Schema 49: Insertion von freien Bis(dialkylamino)carbenen in eine Si-H-Bindung von Silanen.

Sollte also während der Reaktion ein Carben-Ligand vom Zentralmetall abdissoziieren, würde der Komplex durch die sofortige Reaktion des freien Carbens mit dem Silan irreversibel zerstört werden. Daher kann es beim Einsatz von Carbenkomplexen als Katalysatoren in dieser Reaktion kein Ligandendissoziationsgleichgewicht wie bei Phosphankomplexen geben.

Da während der Reaktion im NMR-Versuch auch kein freiwerdendes COD zu beobachten ist, ist ein Katalysezyklus wahrscheinlich, der ohne Liganddissoziation über Rhodiumkomplexe mit Koordinationszahlen größer vier verläuft. Da die Reaktionskinetiken keine Induktionszeit zeigen, ist auch unwahrscheinlich, dass kationische Spezies im Katalysezyklus eine Rolle spielen.

Der in Schema 50 vorgeschlagene Mechanismus trägt diesen Tatsachen Rechnung und baut auf den in der Literatur beschriebenen Überlegungen für ähnliche Komplexkatalysatoren auf.^[29, 195 - 197]



Schema 50: Möglicher Katalysezyklus für die Hydrosilylierung von Ketonen mit Rhodium-Carben-Komplexen.

Zunächst wird das Silan oxidativ addiert, so dass das Rhodiumzentrum von sechs Liganden oktaedrisch umgeben ist. Ausgehend von dieser Zwischenstufe ist die irreversible Dissoziation des cod-Liganden durch Hydrosilylierung einer Doppelbindung wegen der äußerst geringen Reaktivität von Diphenylsilan gegenüber Olefinen äußerst unwahrscheinlich. Auch die Schaffung einer freien Koordinationsstelle durch Dissoziation des Chlorid-Liganden erscheint aufgrund der *Coulomb*-Anziehung wenig plausibel. Daher ist ein nukleophiler Angriff des unkoordinierten Ketons auf das koordinierte Silizium-Atom am wahrscheinlichsten. Dabei erfolgt eine Insertion des Ketons in die Metall-Silizium-Bindung, gefolgt von der reduktiven Eliminierung des Silylethers. Das Rhodium-Zentrum hat in diesem Mechanismus also hauptsächlich die Aufgabe, die Silizium-Wasserstoff-Bindung durch oxidative Addition an das

Metallzentrum zu brechen und so die Insertion des Ketons zu beschleunigen.

Versucht man alternativ einen Mechanismus zu formulieren, bei dem das Keton direkt an das Rhodiumzentrum koordiniert, benötigt man hierfür eine freie Koordinationsstelle, die nur durch Dissoziation des Chloro- oder des cod-Liganden erzeugt werden könnte. Die experimentellen Befunde (keine Induktionszeit, kein nachweisbares freies COD) sprechen jedoch gegen einen solchen Reaktionsverlauf.

4.2 Weitere Übergangsmetallkomplexe mit Bis(dialkylamino)carben-Liganden

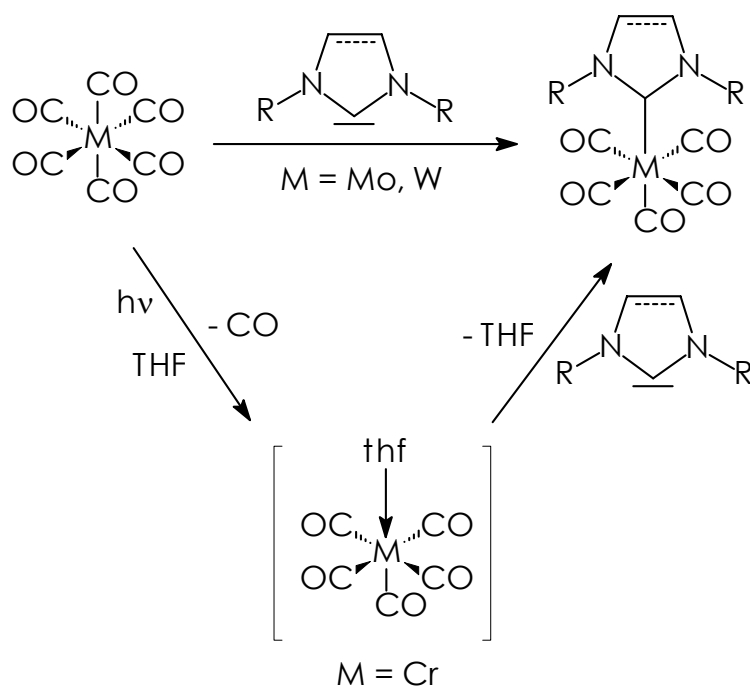
Nachdem von praktisch allen Übergangsmetallen NHC-Komplexe bekannt und sehr gut charakterisiert sind,^[11, 198] wurde im Rahmen dieser Arbeit versucht, mit den acyclischen Bis(dialkylamino)carbenen analoge Komplexe zu erhalten, um die Eigenschaften dieser Ligandklasse genauer auszuloten.

Gerade Carbonylkomplexe bieten sich hierfür geradezu an, da Carbonyl-Liganden einerseits sich recht gut durch stärkere σ -Donoren wie Carben-Liganden verdrängen lassen und andererseits bei der Betrachtung der $\nu(\text{CO})$ -Streckschwingungen im IR einfache Rückschlüsse auf die elektronischen Eigenschaften der Liganden ermöglichen.

4.2.1 Carbonylkomplexe von Chrom, Molybdän und Wolfram

Es ist eine Reihe an NHC-Carbonyl-Komplexen von Chrom, Molybdän und Wolfram bekannt.^[199 - 216] Die einfachsten Komplexe $\text{M}(\text{CO})_5\text{L}$ werden durch Umsetzung der entsprechenden Hexacarbonyle $\text{M}(\text{CO})_6$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) mit freien NHC erhalten (Schema 51). Im Fall der Chromkomplexe **31** ist es nötig, vorher durch Bestrahlung einen Carbonyl-Liganden zu entfernen.

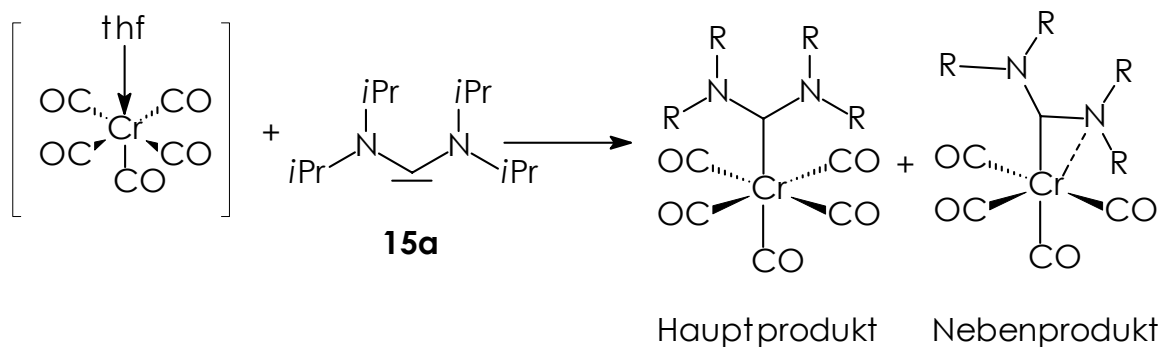
Diese Komplexe dienen vor allem dazu, die Bindungseigenschaften der Liganden L, die später in katalytisch relevanten Systemen eingesetzt werden sollen, an einfachen Komplexen zu evaluieren.



Schema 51: Synthese von Komplexen des Typs $\text{M}(\text{CO})_5\text{L}$ ($\text{L} = \text{NHC}$, $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$).

Chromkomplexe

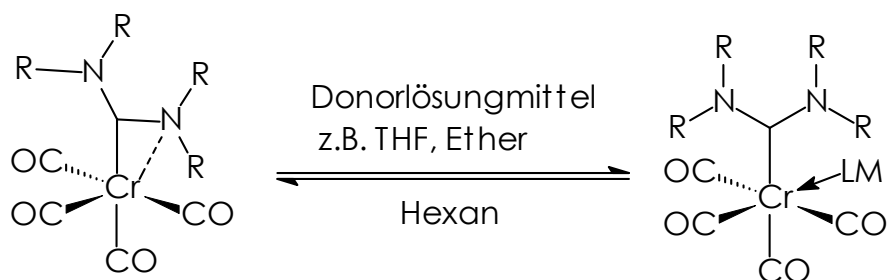
Setzt man das durch Bestrahlung von Chromhexacarbonyl erhaltene Pentacarbonyl mit freiem Bis(dialkylamino)carben **15** um, erhält man eine Mischung aus zwei Produkten (Schema 52).^[217, 218] Als Hauptprodukt erhält man den Pentacarbonylkomplex mit einem einzähnig gebundenen Carben-Liganden, wie man es von den entsprechenden NHC-Komplexen kennt. Das Produkt wurde NMR- und IR-spektroskopisch nachgewiesen. So zeigen die Frequenzen der beiden $\nu(\text{CO})$ -Stretschwingungen zweifelsfrei, dass es sich um einen Pentacarbonylkomplex handelt, da alle äquatorialen Carbonyl-Liganden äquivalent sind. Als Nebenprodukt erhält man in kleinen Mengen eine Verbindung, in der ein weiterer Carbonyl-Ligand verdrängt wurde und die so frei gewordene Koordinationsstelle durch ein Stickstoffatom des Carben-Liganden besetzt wird (Schema 52).



Schema 52: Umsetzung von Chrompentacarbonyl mit Bis(dialkylamino)carbenen.

In $^1\text{H-NMR}$ -Studien konnte gezeigt werden, dass dieses System fluktuiert, da alle Alkylsubstituenten äquivalent erscheinen. Erst bei tiefen Temperaturen lässt sich diese Fluktuation "einfrieren" und man erhält vier verschiedene Signalsätze für die Alkylsubstituenten. Die IR-spektroskopischen Daten stehen mit der gezeichneten Struktur im Einklang, das heißt, man beobachtet vier verschiedene $\nu(\text{CO})$ -Frequenzen für die vier Carbonyl-Liganden (2003.8, 1918.4, 1896.3 und 1870.1 cm^{-1}). Durch eine Kristallstrukturanalyse gelang der endgültige Beweis für diese Struktur.^[218] Solch eine "Zweizähnnigkeit" ist bisher von den NHC-Liganden nicht bekannt. Im Falle der Bis(dialkylamino)carbene wird eine solche Bindung wohl durch sterische Faktoren ermöglicht.

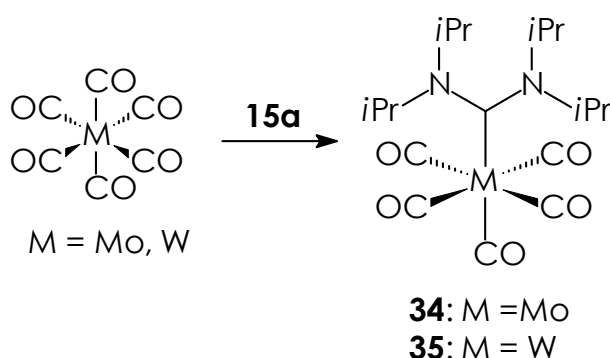
Die Koordination des Carben-Liganden an das Chromtetracarbonylfragment ist stark lösungsmittelabhängig: so wird durch koordinierende Lösungsmittel wie Tetrahydrofuran oder Diethylether die Metall-Stickstoff-Bindung gelöst und die freie Koordinationsstelle durch ein Lösungsmittelmolekül besetzt. Geht man wieder zu nicht koordinierenden Lösungsmitteln wie z. B. *n*-Hexan über, besetzt der Carben-Ligand wieder beide Koordinationsstellen (Schema 53).



Schema 53: Lösungsmittelleffekte bei der Koordination von Bis(dialkylamino)carben-Liganden an ein Chromtetracarbonylfragment.

Molybdän- und Wolframkomplexe

Bei der Umsetzung von Wolfram- und Molybdänhexacarbonyl mit freiem Bis(dialkylamino)carben ist für die Reaktion keine Bestrahlung nötig. So führt eine Reaktion bei Raumtemperatur in relativ konzentrierter THF-Lösung nach etwa acht Stunden zu dem carbensubstituierten Pentacarbonylkomplex (Schema 54).



Schema 54: Synthese der Molybdän- und Wolfram-Carbonyl-Carben-Komplexe **34** und **35**.

Dabei fallen die Pentacarbonylkomplexe **34** und **35** als quittengelbe Feststoffe aus. Unumgesetztes Hexacarbonyl kann durch Sublimation entfernt werden. Nach Waschen mit *n*-Hexan erhält man die Carbenkomplexe **34** und **35** in reiner Form. Dabei handelt es sich im Fall des Wolframkomplexes **35** sowohl in Substanz als auch in Lösung um luft- und feuchtigkeitsstabile Verbindungen. Der Molybdänkomplex **34** ist in Substanz

ebenfalls recht stabil, zersetzt sich jedoch in Lösung an der Luft, erkennbar an langsamer Grünblaufärbung der Lösung. In den IR-Spektren sind zwei Carbonylbanden für die äquatorialen und den axialen Carbonyl-Liganden zu erkennen (Tabelle 13).

Tabelle 13: $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen (cm^{-1}) von Chrom-, Molybdän- und Wolfram-Pentacarbonyl-Carben-Komplexen.

Komplex	$A_1^{(2)}$ [cm^{-1}]	E [cm^{-1}]
32 (R = Me)	2064	1930
34	2067	1927
33	2060 - 2063	1925 - 1927
35	2065	1914

Während wie erwartet die Wellenzahlen der $\nu(\text{CO})$ -Streckschwingungen der äquatorialen Carbonyl-Liganden praktisch keine Änderung erfahren, bestätigt sich im Falle der axialen Carbonyl-Liganden der Trend, der schon anhand der Rhodium-Carbonyl-Komplexe ermittelt werden konnte: durch die stärkere σ -Donorwirkung der Bis(dialkylamino)carbene wird die π -Rückbindung zu dem *trans*-stehenden Carbonyl-Liganden verstärkt, das heißt, die $\nu(\text{CO})$ -Streckschwingung verschiebt sich zu kleineren Wellenzahlen (Tabelle 12).

Die ^{13}C -NMR-Signale der an das Metall koordinierten Carben-Kohlenstoff-Atome zeigen, wie erwartet, eine leichte Hochfeldverschiebung im Vergleich zu den freien Bis(dialkylamino)carbenen ($\delta = 255.5$ bzw. 236 ppm, siehe Tabelle 6). Das zeigt, dass die Elektronendichte am Carben-Kohlenstoff-Atom durch die Koordination an das Metallzentrum verringert wird. Insgesamt kann der Elektronenmangel am Carben-Kohlenstoff-Atom durch Koordination mit den benachbarten Stickstoff-Atomen weitgehend ausgeglichen werden.

Vergleicht man nun die ^{13}C -NMR-Signale der Carben-Kohlenstoff-Atome mit den entsprechenden Signalen in analogen NHC-Komplexen, zeigt sich wie in den entsprechenden Rhodium- und Iridiumkomplexen eine deutliche Tieffeldverschiebung in den acyclischen Systemen (Tabelle 14). Bezieht man jedoch den strukturell ähnlichen *Fischer*-Carbenkomplex $\text{W}(\text{CO})_5\text{C}(\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)$ in diese Vergleichsreihe mit ein, zeigt sich, dass hier das Carben-Kohlenstoff-Atom mit einer chemischen Verschiebung von 285.9 ppm deutlich stärker entschirmt ist. Dementsprechend sind die Bis(dialkylamino)carben-Liganden eher in die Reihe der NHC-analogen Zweielektronendonoren einzuordnen, als in die Klasse der "echten" Carbene.

Tabelle 14: ^{13}C -NMR-Signale für Carben- und Carbonyl-Kohlenstoff-Atome verschiedener Wolfram- und Molybdän-Pentacarbonyl-Carben-Komplexe.

Komplex	$\delta(\text{C}_{\text{Carben}})$ [ppm]	$\delta(\text{CO}_{\text{äquatorial}})$ [ppm]	$\delta(\text{CO}_{\text{axial}})$ [ppm]
32 (R = Me)	186.5	207.5	213.1
34	236.8	164.4	197.7
33	176 - 181	200 - 202	197 - 199
35	234.2	188.1	198.8

Interessant ist auch der Vergleich der chemischen Verschiebungen der Carbonyl-Kohlenstoff-Atome in Tabelle 14. Durch die starke σ -Donor- und schwache π -Akzeptorfähigkeit des acyclischen Bis(dialkylamino)carben-Liganden wird wie im Falle der NHC-Liganden das axial stehende Carbonyl-Kohlenstoff-Atom durch seine Position *trans* zum Carben-Liganden im Vergleich zu den äquatorialen Carbonyl-Kohlenstoff-Atomen deutlich entschirmt.

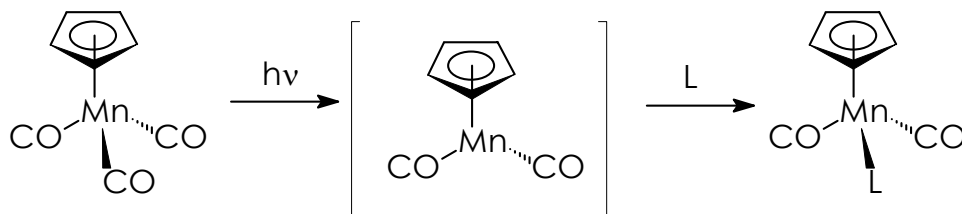
All diese experimentellen Daten stützen die Einordnung der Bis(dialkylamino)carbene als acyclische Analoga der *N*-heterocyclischen Carbene.

4.2.2 Grenzen der Übertragbarkeit

Obwohl die in 4.1 und 4.2.1 vorgestellten Ergebnisse nahe legen, die Bis(dialkylamino)carbene als basischere Verwandte der *N*-heterocyclischen Carbene zu betrachten, stößt man jedoch bei einigen Umsetzungen an die Grenzen dieser Analogie. Im Folgenden werden zwei solche Beispiele vorgestellt, einmal scheitert die Übertragbarkeit an den sterischen, einmal an den elektronischen Unterschieden zwischen Bis(dialkylamino)carbenen und *N*-heterocyclischen Carbenen.

Mangan-Carbonyl-Komplexe

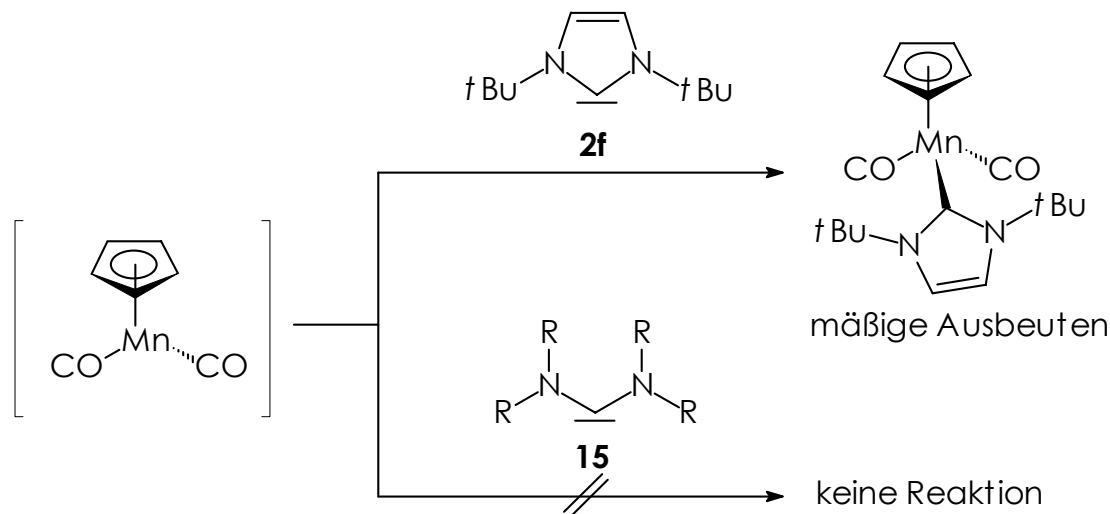
Eine schöne Möglichkeit, die σ -Donor-/ π -Akzeptorfähigkeit von neutralen Zweielektronendonoren abzuschätzen, besteht im Vergleich der $\nu(\text{CO})$ -Strettschwingungen in Komplexen des Typs $\text{Mn}(\text{cp})(\text{CO})_2\text{L}$. Zur Synthese dieser Komplexe wird zunächst aus $\text{Mn}(\text{cp})(\text{CO})_3$ durch Bestrahlung mit einer Quecksilberdampfampe ein Carbonyl-Ligand entfernt. An das entstehende instabile Fragment mit einer freien Koordinationsstelle kann der entsprechende Ligand gebunden werden (Schema 55).



Schema 55: Synthese von Komplexen des Typs $\text{Mn}(\text{cp})(\text{CO})_2\text{L}$.

Die Synthese von entsprechenden Komplexen mit NHC-Liganden läuft je nach sterischem Anspruch der Substituenten am Stickstoff in guten bis mäßigen Ausbeuten. So konnte zum Beispiel der entsprechende Komplex mit Di-*tert.*-Butylimidazol-2-yliden als Ligand nur in deutlich schlechteren Ausbeuten erhalten werden als bei Komplexen mit sterisch weniger anspruchsvollen Liganden.^[219] Setzt man nun freies Bis(diisopropylamino)carben als Liganden ein, findet keinerlei Reaktion

statt. Auch mit dem sterisch weniger anspruchsvollen Bispiperidylcarben lässt sich kein Carbenkomplex erhalten (Schema 56).



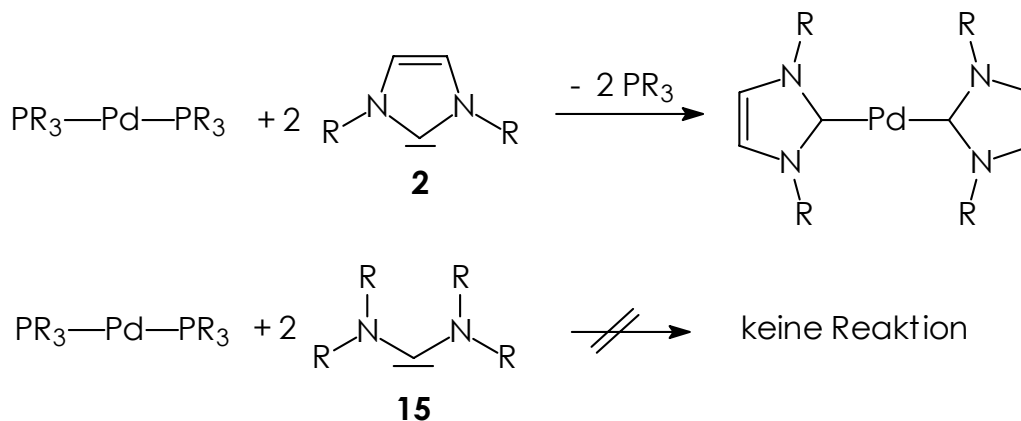
Schema 56: Reaktion von $[\text{Mn}(\text{cp})(\text{CO})_2]$ mit den Carben-Liganden **2f** und **15**.

Diese Ergebnisse deuten darauf hin, dass der größere sterische Anspruch der acyclischen Bis(dialkylamino)carbene direkt am Metallzentrum - bedingt durch den deutlich größeren NCN-Öffnungswinkel - hier eine Komplexbildung verhindert, obwohl sie aufgrund der elektronischen Ligandeneigenschaften eigentlich möglich sein sollte.

Palladium(0)-Komplexe

Palladium(0)-NHC-Komplexe haben sich in jüngster Zeit als äußerst vielversprechende Katalysatorsysteme in C-C-Kupplungsreaktionen erwiesen.^[23, 24, 220] Ihre Synthese verläuft über die Substitution zweier Phosphan-Liganden durch freie NHC-Liganden (Schema 57).

Setzt man nun die acyclischen Bis(dialkylamino)carbene in dieser Reaktion ein, ist auch nach mehreren Tagen keine Umsetzung zu beobachten, während die Reaktion mit den NHC-Liganden normalerweise nach 15 Minuten beendet ist.^[24, 220, 221]



Schema 57: Umsetzungen von Palladium(0)-Phosphan-Komplexen mit Carben-Liganden.^[23, 24, 220, 221]

Dieser Mangel an Reaktivität lässt sich mit zwei Argumenten begründen:

- Sterische Effekte; d.h. die Alkylsubstituenten am Stickstoff würden durch die lineare Koordination zu nah aneinander geraten. Da von den entsprechenden NHC-Komplexen allerdings bekannt ist, dass sich die beiden Fünfringe nahezu 90° zueinander verdrehen, und so auch sterisch extrem anspruchsvolle Substituenten wie Adamantyl toleriert werden, kann der sterische Aspekt eigentlich nicht der ausschlaggebende sein.
- Elektronische Effekte; von den verschiedenen NHC-Komplexen ist bekannt, dass mit steigender Basizität/ σ -Donorfähigkeit der Liganden die Stabilität der Dicarbenkomplexe abnimmt. So sind die 1,3-Di-R-imidazol-2-yliden-Komplexe sehr stabil, die entsprechenden 1,3-Di-R-imidazolin-2-yliden-Komplexe allerdings sind extrem empfindlich gegen Licht, Luft und Feuchtigkeit.^[220] Mit der relativ geringen Elektronenaffinität von Palladium(0) lässt sich die geringe Bindungstendenz von starken σ -Donoren wie den Bis(dialkylamino)carbenen erklären (Abbildung 24).

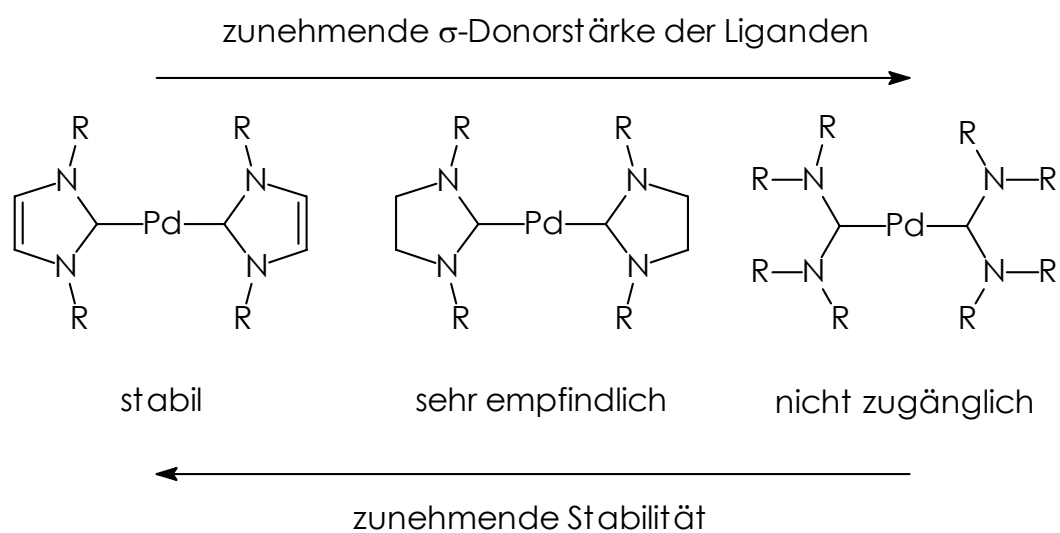


Abbildung 24: Änderung der Stabilität von Palladium(0)-Carben-Komplexen mit steigender σ -Donorfähigkeit der Carben-Liganden.

**Rutheniumkomplexe
mit Bis(dialkylamino)-
carbenen**

5.1 Zielsetzung

Es hat sich in der Vergangenheit gezeigt, dass die Aktivität von rutheniumbasierten Metathese-Katalysatoren vom *Grubbs*-Typ durch den Austausch eines Phosphan-Liganden durch einen NHC-Liganden beträchtlich gesteigert werden kann.^[18, 108, 110, 111, 125, 128] Dabei hat die σ -Donorstärke der eingesetzten Liganden einen deutlichen Einfluss auf die katalytische Aktivität der Systeme. So zeigen die Komplexe **6** mit einem 1,3-Di-R-imidazol-2-yliden-Liganden eine mehr als dreimal so große Aktivität wie der klassische Bisphosphankomplex **5a** (Abbildung 25).^[18, 108] Geht man zu den gesättigten 1,3-Di-R-imidazolin-2-ylidenen als NHC-Liganden über (**9**), die ja als etwas stärkere σ -Donoren bekannt sind, erreicht man eine deutliche Aktivitätssteigerung.

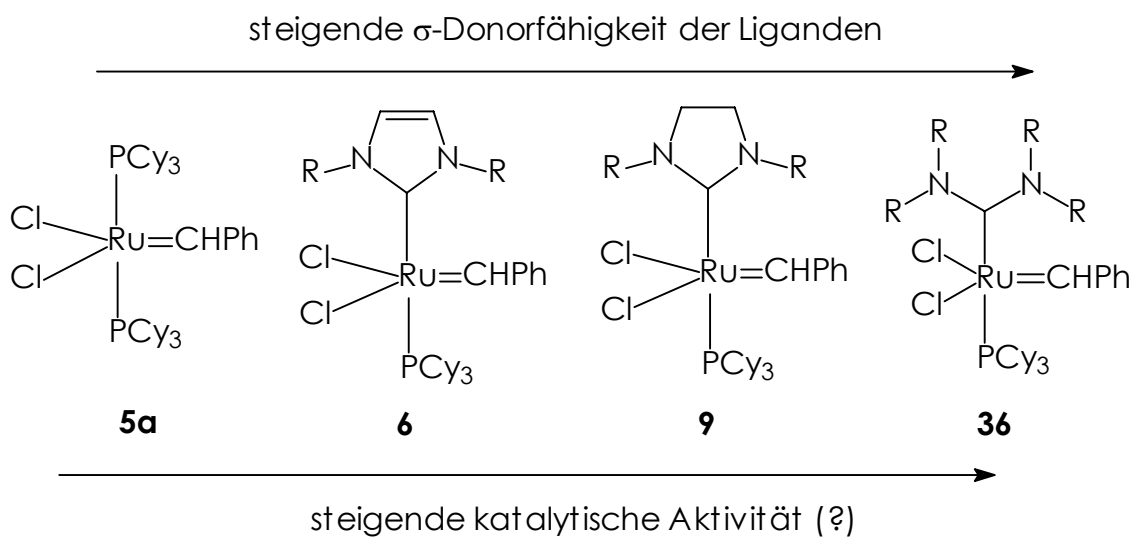


Abbildung 25: Änderung der katalytischen Aktivität von Metathese-Katalysatoren vom *Grubbs*-Typ mit steigender σ -Donorstärke der eingesetzten Liganden (Beispiel: ROMP von 1,5-Cyclooctadien).

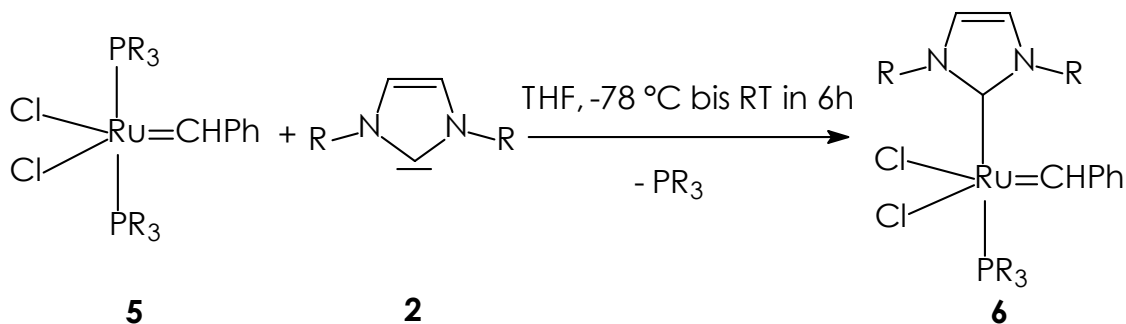
Nachdem sich bei Untersuchungen an Komplexen anderer Übergangsmetalle mit Bis(dialkylamino)carbenen als Liganden gezeigt hat, dass diese in ihren Ligandeneigenschaften eher den NHC ähneln als den formal ähnlicheren *Fischer*-Carbenen, liegt die Synthese von entsprechenden Rutheniumsystemen nahe. Vor allem ihre gegenüber

bekannten NHC-Systemen gesteigerte σ -Donorstärke macht die Bis(dialkylamino)carbene als Liganden für Metathese-Katalysatoren sehr interessant.

So war also das Ziel, möglichst nur einen der beiden Phosphan-Liganden im *Grubbs*-Komplex gegen ein Bis(dialkylamino)carben auszutauschen. Dazu wurden zunächst etablierte Methoden aus der NHC-Chemie getestet.

5.2 Umsetzung von Bisphosphankomplexen mit freien Bis(dialkylamino)carbenen

Um einen oder beide Phosphan-Liganden im *Grubbs*-Komplex gegen ein 1,3-Di-R-imidazol-2-yliden auszutauschen, setzt man ein Äquivalent freies NHC mit dem Bisphosphan-Komplex um. Dabei ist es extrem wichtig, ein exaktes Temperaturprogramm einzuhalten, das eine Erwärmung der Reaktionsmischung von $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ auf Raumtemperatur in sechs Stunden beinhaltet.^[18, 108] Ansonsten bildet sich in großer Menge der thermodynamisch stabilere Bis-NHC-Komplex.



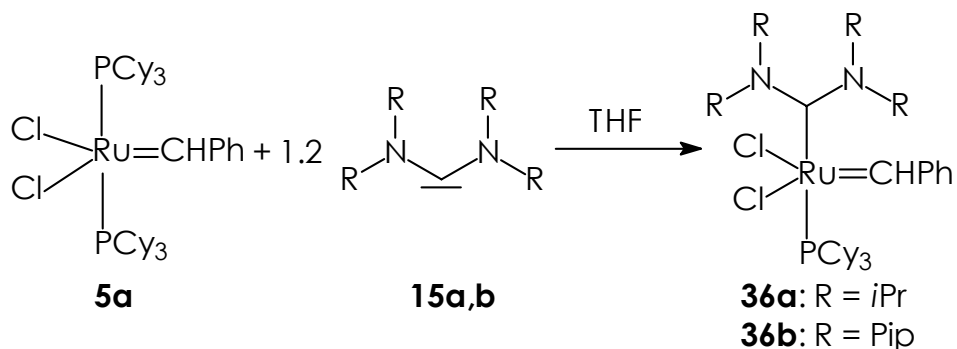
Schema 58: Synthese von NHC-Phosphan-Komplexen durch Verdrängung eines Phosphan-Liganden mit freiem NHC.^[18, 108]

Im Falle des Triphenylphosphan-Komplexes lässt sich nur mit Di-*tert.*-butylimidazol-2-yliden der gemischt substituierte Phosphan-NHC-Komplex isolieren. Das liegt wohl in dem deutlich geringeren sterischen Anspruch des Triphenylphosphan-Liganden gegenüber dem Tricyclohexylphosphan.

Bezieht man nun den deutlich größeren sterischen Anspruch der Bis(dialkylamino)carbene in die Überlegungen mit ein, sollte das Problem der Zweifachsubstitution hier praktisch nicht auftreten. So konnten im Gegensatz zu den NHC-Systemen auch im Falle des Rhodium keine Dicarbenkomplexe erhalten werden (siehe Abschnitt 4.1.7).

5.2.1 Umsetzung mit dem Grubbs-Komplex

So wurde zunächst der klassische Grubbs-Komplex **5a** mit 1.2 Äquivalenten freiem Bis(dialkylamino)carben **15** in THF bei Raumtemperatur umgesetzt (Schema 59).



je nach Reaktionsbedingungen
etwa 15 % Ausbeute

Schema 59: Umsetzung des Grubbs-Komplex mit freiem Bis(dialkylamino)carben zu **36**.

Wie von den NHC-Systemen bekannt, lassen sich alle Umsetzungen sehr gut im $^1\text{H-NMR}$ verfolgen. Anhand der chemischen Verschiebung des Alkylidenprotons, das als sehr empfindliche analytische Sonde für Veränderungen in der Ligandsphäre wirkt, lassen sich die Reaktionen auch quantifizieren. Dazu kommt, dass die Alkylidenfunktion nicht nur ausschlaggebend für die katalytische Aktivität in der Metathese ist, sondern auch der empfindlichste und reaktivste Teil des Komplexes. Das heißt, sobald die ursprüngliche Komplexstruktur unter den angewendeten Reaktionsbedingungen zerstört wird, wird als erstes die Alkylidenfunktion angegriffen, was wiederum im $^1\text{H-NMR}$ sofort erkennbar ist.

Bei der Reaktion des Grubbs-Komplex mit den freien Bis(dialkylamino)carbenen findet nur eine Umsetzung bis etwa 15 % zu dem monocarbensubstituierten Komplex **36** statt, erkennbar am Auftreten eines neuen Alkylidensignals bei $\delta = 20.19$ ppm (Lösungsmittel C_6D_6) für das Bis(diisopropylamino)carben (**36a**) und $\delta = 20.24$ ppm für das Bispiperidyl-

carben (**36b**). Das bedeutet eine Tieffeldverschiebung um etwa 0.4 ppm gegenüber **5a** ($\delta = 20.6$ ppm).

Die Ausbeute ist dabei unabhängig von der Wahl der Alkylsubstituenten am Stickstoff: sowohl die Bis(dialkylamino)carbene mit sterisch sehr anspruchsvollen Isopropyl- als auch kleineren Piperidylsubstituenten sind in der Lage einen Phosphan-Liganden zu verdrängen, allerdings nur in geringen Ausbeuten. Daraus lässt sich schließen, dass sterische Effekte in der Ligandenperipherie nicht der ausschlaggebende Punkt in dieser Reaktion sind.

Eine Isolierung des neuen Komplexes **36** war zum einen aufgrund der geringen Konzentration, zum anderen wegen der sehr ähnlichen Löslichkeitseigenschaften des *Grubbs*-Komplexes **5a** nicht möglich.

Im Gegensatz zu den NHC-Systemen wird bei der Umsetzung mit Bis(dialkylamino)carbenen auch bei Raumtemperatur keine Zweifachsubstitution beobachtet. Der Grund hierfür liegt vermutlich in dem extrem großen sterischen Anspruch des acyclischen Bis(dialkylamino)carben-Liganden direkt am Metallzentrum.

Da die Dimerisierung des Bispiperidylcarbena **15b** in THF deutlich schneller verläuft als in nicht koordinierenden Lösungsmitteln wie zum Beispiel Toluol (siehe Kapitel 3.2.4), wurde auch dieses Lösungsmittel als Reaktionsmedium getestet, für den Fall, dass die Dimerisierung des Carbens der limitierende Schritt in der Reaktion ist. Allerdings kann auch dadurch keine Verbesserung der Ausbeute erreicht werden.

Die Reaktionszeit wurde zwischen 30 Minuten und etwa 30 Stunden variiert. Eine längere Reaktion scheint vor allem mit dem Bispiperidylcarben **15b** nicht sinnvoll, da zu dieser Zeit eine vollständige Dimerisierung zu dem unreaktiven Ethylentetramin **18b** stattgefunden hat. Es stellt sich heraus, dass die maximale Umsetzung schon nach etwa einstündiger Reaktionszeit erreicht ist. Dies lässt sich auch an der Farbänderung von tiefviolett zu rotbraun erkennen. Setzt man nach dieser Zeit wieder frisches Carben **15** zu, lässt sich nach mehreren solchen Zyklen die Ausbeute auf maximal 20 % steigern, danach ist kein weiterer Umsatz mehr zu beobachten.

Da das Problem der Zweifachsubstitution ja nicht zu bestehen scheint, wurden auch Reaktionstemperaturen bis zu 80 °C getestet, um die evtl. zu langsam verlaufende Reaktion zu beschleunigen. Es zeigt sich jedoch, dass auch höhere Temperaturen keine Ausbeutesteigerung bewirken, im Gegenteil: bei Reaktionstemperaturen über 60 °C zersetzt sich die Komplexstruktur, erkennbar am Verschwinden des ¹H-NMR-Signals für die Alkyldengruppe.

Um das Gleichgewicht der Substitution auf die Seite des Carbenkomplexes **36** zu verschieben, wurden auch größere Überschüsse (bis zu 5 Äquivalente) an freiem Bis(dialkylamino)carben **15** eingesetzt, allerdings ohne einen Effekt zu erzielen. Wird ein extremer Überschuss an freiem Liganden **15** eingesetzt (20 Äquivalente), wird die Komplexstruktur zerstört und man kann keine Alkyldenfunktionalität mehr nachweisen.

Es besteht die Möglichkeit, dass durch das langsame Zutropfen der Carbenlösung zu dem vorgelegten Metallkomplex **5a** die lokale Konzentration an freiem Liganden **15** in der anscheinend entscheidenden Anfangsphase der Reaktion zu gering ist, um das Substitutionsgleichgewicht auf die Seite des Carbenkomplexes **36** zu verschieben. Auch sehr schnelle Zugabe von hochkonzentrierter Carbenlösung führt hier zu keiner Verbesserung. So wurde der Zugabemodus dahingehend geändert, dass die Carbenlösung vorgelegt wird und eine Lösung des Metallkomplexes in verschiedenen Geschwindigkeiten zugetropft wird, um sicherzustellen, dass immer in ausreichender Menge freier Ligand **15** verfügbar ist. Auch auf diese Art und Weise können jedoch nur ca. 15 % Umsatz erreicht werden.

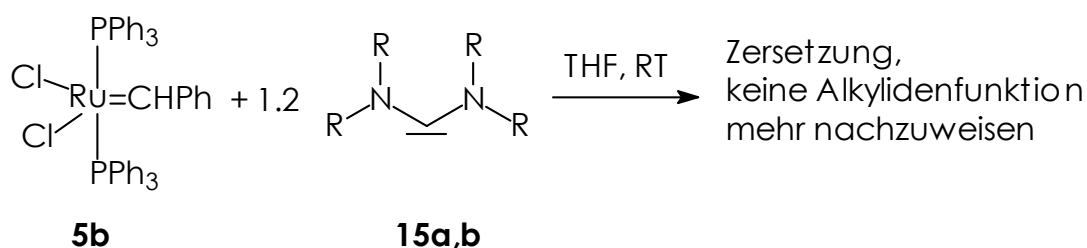
Diese Beobachtungen legen zwei mögliche Schlüsse nahe:

- Das Dissoziationsgleichgewicht des zu verdrängenden Phosphan-Liganden liegt auf der Seite des koordinierten Liganden, so dass eine Koordination des Bis(dialkylamino)carbena in ausreichendem Maße nur unzureichend ermöglicht wird. Abhilfe könnte hier durch den Einsatz eines schwächer koordinierenden Phosphan-Liganden geschaffen werden.

- Der sterische Anspruch des koordinierenden Carbens direkt am Metallzentrum ist so groß, dass eine Koordination durch die schon recht volle Ligandsphäre am Ruthenium behindert wird. Hier können der Einsatz sterisch weniger anspruchsvoller Carben- oder Phosphan-Liganden positive Effekte zeigen.

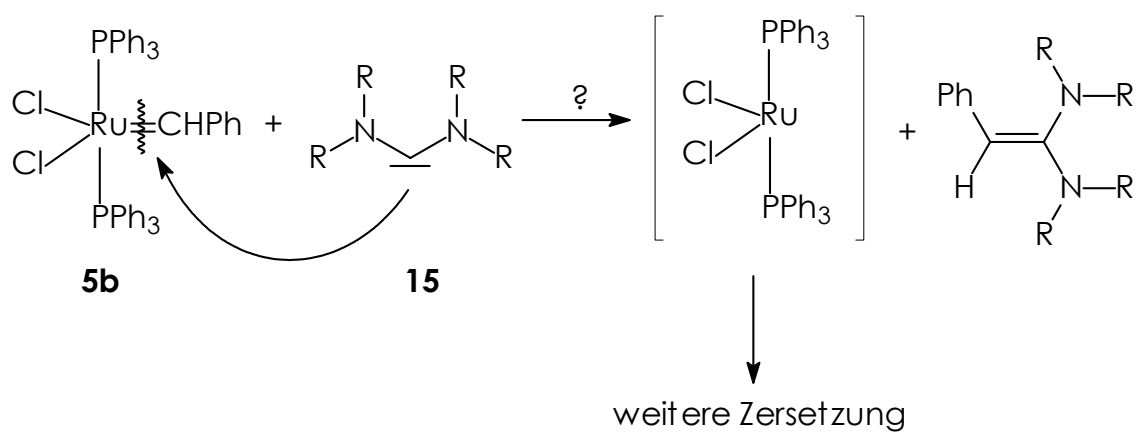
5.2.2 Umsetzung mit dem Triphenylphosphan-substituierten Grubbs-Komplex

So liegt der Wechsel von dem Tricyclohexylphosphan-substituierten Grubbs-Komplex **5a** zu seinem Triphenylphosphan-Analogon **5b** nahe. Der Triphenylphosphan-Ligand ist bei weitem nicht so basisch wie der Tricyclohexylphosphan-Ligand und dissoziiert dementsprechend leichter vom Ruthenium-Zentrum. Außerdem ist sein sterischer Anspruch deutlich geringer. So wurden alle oben erwähnten Versuche auch mit **5b** durchgeführt (Schema 60).



Schema 60: Umsetzung des Triphenylphosphan-substituierten Grubbs-Komplex mit freiem Bis(dialkylamino)carben.

Es zeigt sich, dass sogar bei niedrigeren Temperaturen die Komplexstruktur zerstört wird, erkennbar am Verschwinden des Alkylden-Signals im $^1\text{H-NMR}$. Es ist bekannt, dass **5b** deutlich instabiler ist als sein Tricyclohexylphosphan-Analogon **5a**. Eine Phosphansubstitution durch den starken σ -Donor Bis(dialkylamino)carben findet also nicht statt, stattdessen ist ein Angriff des freien Carbens direkt auf die Alkyldengruppe vorstellbar (Schema 61).



Schema 61: Möglicher Angriff eines Bis(dialkylamino)carbens **15** auf die Alkylidengruppe in **5b**.

Das Auftreten einer Vielzahl von Phosphorspezies im ³¹P-NMR lässt auf eine weitgehende Zersetzung des Rutheniumfragments schließen.

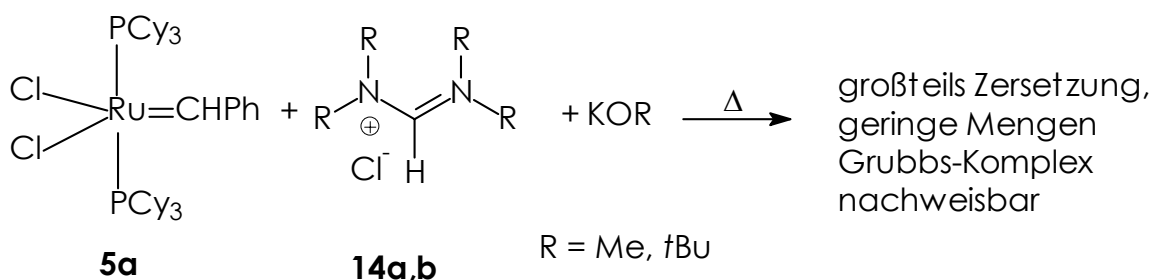
5.3 Umsetzung von Bisphosphankomplexen mit Alkoholataddukten von *N,N,N',N'*-Tetraalkylformamidiniumsalzen

Da der Einsatz des freien Carbens zum einen immer einen zusätzlichen Syntheseschritt, nämlich die Deprotonierung, beinhaltet und zum anderen die Empfindlichkeit des freien Carbens oft die Reaktionsführung deutlich erschwert, sind natürlich Methoden, die den Einsatz des freien Liganden vermeiden, von Vorteil.

5.3.1 Eintopfsynthese

Die bisher einfachste Möglichkeit besteht in einer von *Nolan* vorgestellten Eintopfsynthese zur Synthese der NHC-Phosphan-Komplexe **6** und **9** (Schema 19): Dabei werden der *Grubbs*-Komplex **5a**, ein 1,3-Di-R-imidazolium- bzw. 1,3-Di-R-imidazoliniumsalz **1** bzw. **3** mit sterisch anspruchsvollen Substituenten und Kalium-*tert.*-butanolat gemischt und etwa drei Stunden erhitzt.

Durch *in situ*-Deprotonierung der Salzvorstufe bildet sich der gewünschte Phosphan-NHC-Komplex **6** bzw. **9**. Durch die sterisch anspruchsvollen Alkyl- oder Arylsubstituenten am Stickstoff wird eine Zweifachsubstitution verhindert.^[114, 115]



Schema 62: Versuch der Übertragung der Eintopfsynthese auf Bis(dialkylamino)carbene.

Versucht man nun, diese extrem simple Synthese auf die acyclischen Bis(dialkylamino)carben-Liganden zu übertragen, setzt man einfach ein *N,N,N',N'*-Tetraalkylformamidiniumsalz **14** als entsprechende Salzvorstufe ein (Schema 62).

Geht man ansonsten nach Literaturvorschrift vor,^[114, 115] ist nach Ende der Reaktionszeit weder Edukt, also *Grubbs*-Komplex, nachzuweisen, noch der gewünschte monosubstituierte Komplex. Auch vorsichtigere Reaktionsführung bei niedrigeren Temperaturen (Raumtemperatur bis 40 °C) führt zur völligen Zersetzung. Im besten Fall sind noch Spuren von **5a** nachzuweisen.

Da aus Vorversuchen bekannt ist, dass sich die *N,N,N',N'*-Tetraalkylformamidiniumsalze **14** gegenüber Alkoholaten ganz ähnlich wie ihre cyclischen Analoga verhalten (siehe Kapitel 3.2.3, 4.1.3 und 4.1.4), liegen die Probleme hier wohl nicht direkt in der Reaktion des *N,N,N',N'*-Tetraalkylformamidiniumsalzes mit dem Alkoholat. Folgende Gründe könnten den Reaktionsverlauf erklären:

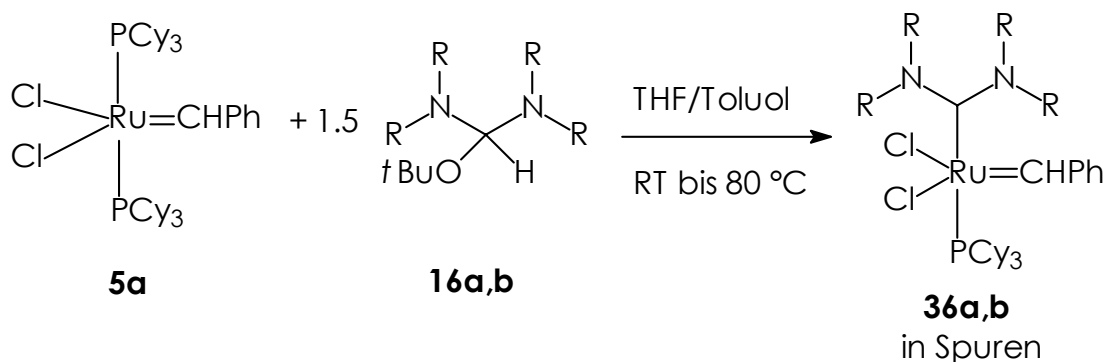
- Der *Grubbs*-Komplex an sich ist schon empfindlich gegenüber starken Basen wie *tert.*-Butanolat. Bei der Umsetzung mit 1,3-Di-R-imidazolium- bzw. 1,3-Di-R-imidazoliniumsalzen fällt diese Empfindlichkeit nicht ins Gewicht, da die Substitution sehr schnell erfolgt. In Abschnitt 5.2 wurde allerdings schon festgestellt, dass die Substitution mit freien Bis(dialkylamino)carbenen deutlich langsamer verläuft als mit ihren cyclischen Analoga. Ähnliches gilt möglicherweise für ihre Alkoholat-Addukte **16**.
- Die Formamidiniumsalze reagieren langsamer als ihre cyclischen Analoga mit *tert.*-Butanolat zu den entsprechenden Alkoholataddukten **16**. Während dieser verlängerten Reaktionszeit ist der *Grubbs*-Komplex dem nicht abreagierten *tert.*-Butanolat ausgesetzt, das die Komplexstruktur angreifen kann.
- Der entstehende Carben-Phosphan-Komplex ist möglicherweise instabil gegen den während der Reaktion in stöchiometrischen

Mengen freier *tert.*-Butanol und zersetzt sich so schnell, dass er nicht detektiert werden kann.

5.3.2 Umsetzung der Bisphosphankomplexe mit den Alkoholataddukten der *N,N,N',N'*-Tetraalkylformamidiniumsalze

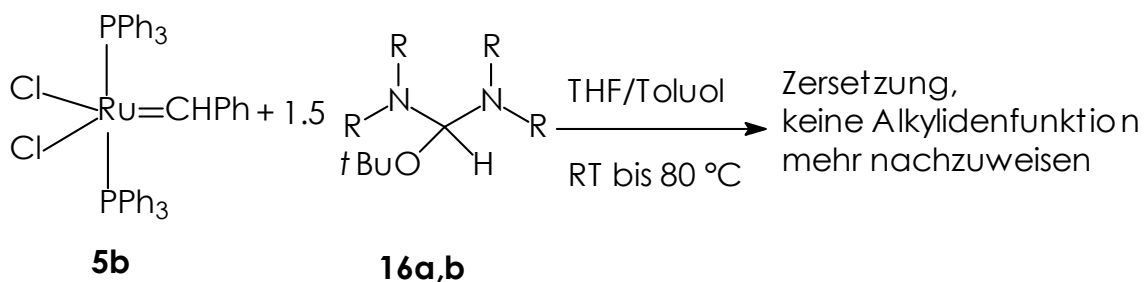
Der Empfindlichkeit des *Grubbs*-Komplexes gegenüber freiem *tert.*-Butanolat kann dadurch Rechnung getragen werden, dass man auf eine Durchführung der Reaktion als Eintopfsynthese verzichtet und die *in situ* gebildeten Alkoholataddukte **16** der *N,N,N',N'*-Tetraalkylformamidiniumsalze direkt einsetzt, wie von *Grubbs* für die NHC-Systeme beschrieben.^[110, 111]

So wurden die *tert.*-Butanolat-Addukte **16a** und **b** des *N,N,N',N'*-Tetraisopropyl- und des Bispiperidylformamidiniumsalzes analog zu der Literaturvorschrift mit dem *Grubbs*-Komplex umgesetzt (Schema 63).



Schema 63: Umsetzung des *Grubbs*-Komplex mit *tert.*-Butanolat-Addukten von *N,N,N',N'*-Tetraalkylformamidiniumsalzen.

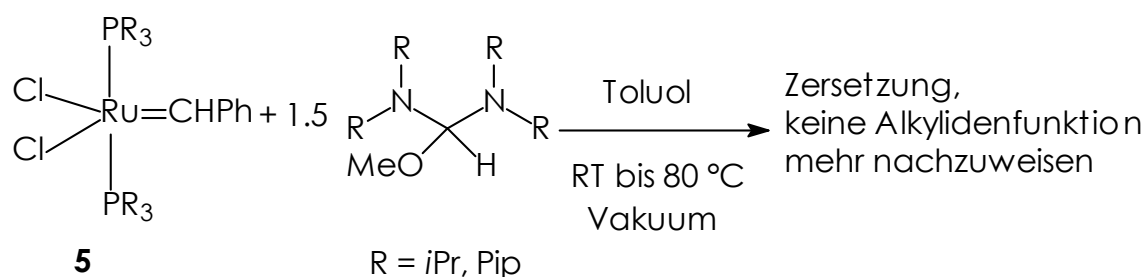
Dabei konnten bei milden Temperaturen (ca. 30 °C) in Spuren Umsetzungen zu dem carbensubstituierten Komplex **36** nachgewiesen werden. Um auszuschließen, dass diese geringen Umsätze an der mangelnden Dissoziationsneigung des Tricyclohexylphosphan-Liganden liegen, wurde auch hier der entsprechende Triphenylphosphan-Komplex **5b** eingesetzt (Schema 64).



Schema 64: Umsetzung des triphenylphosphansubstituierten *Grubbs*-Komplex mit *tert.*-Butanolat-Addukten von *N,N,N',N'*-Tetraalkylformamidiniumsalzen.

Bei dieser Reaktion sind, wie eigentlich nach den Ergebnissen aus Abschnitt 5.2 zu erwarten war, nur Zersetzungsprodukte zu detektieren, da die geringere Stabilität den Metallkomplex den härteren Reaktionsbedingungen (höhere Temperaturen, entstehender freier Alkohol) gegenüber noch empfindlicher werden lässt.

Um den Reaktivitätsverlust der Alkoholataddukte **16** gegenüber den freien Bis(dialkylamino)carbenen wenigstens zum Teil auszugleichen, wurde statt des *tert.*-Butanolat-Adduktes auch das entsprechende Methanolat-Addukt eingesetzt (Schema 65). Der Einsatz von Methanolat-Addukten ist vor allem aus der Triazol-Chemie bekannt, wo durch Anlegen von Vakuum Methanol aus dem Addukt entfernt und so das freie Triazol-Carben erzeugt werden kann.^[44]



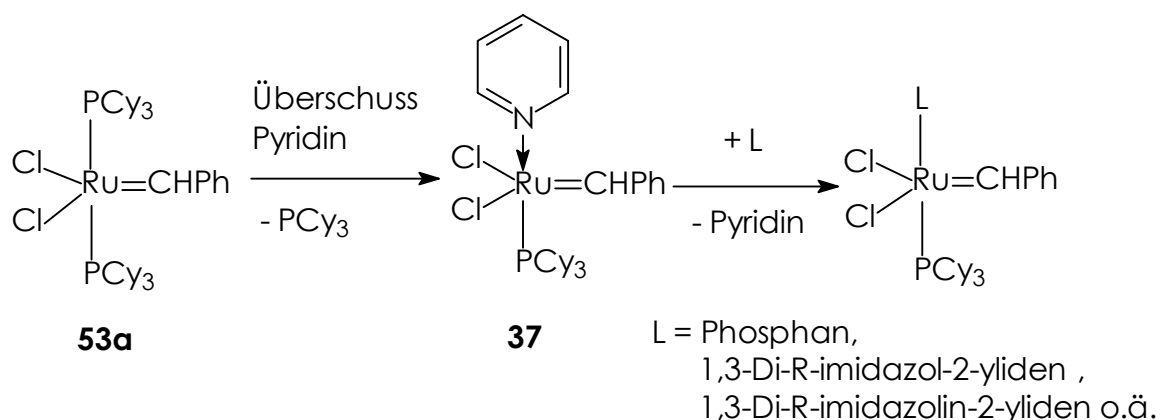
Schema 65: Umsetzung des *Grubbs*-Komplex mit Methanolat-Addukten von *N,N,N',N'*-Tetraalkylformamidiniumsalzen.

So wurden wie in Schema 63 und Schema 64 die Bisphosphankomplexe **5a** und **b** mit einem leichten Überschuss an Methanolat-Addukten der *N,N,N',N'*-Tetraalkylformamidiniumsalze in Toluol-Lösung umgesetzt. Durch

vorsichtiges Anlegen von Vakuum sollte das relativ niedrig siedende Methanol aus dem Reaktionsgemisch entfernt und so das Gleichgewicht zugunsten der Komplexbildung verschoben werden. Allerdings konnten nur Zersetzungsprodukte detektiert werden. Vermutlich ist der gebildete Carbenkomplex zu empfindlich gegenüber dem entstehenden Methanol.

5.4 Umsetzung von Pyridin-Phosphan-Komplexen mit freien Bis(dialkylamino)carbenen

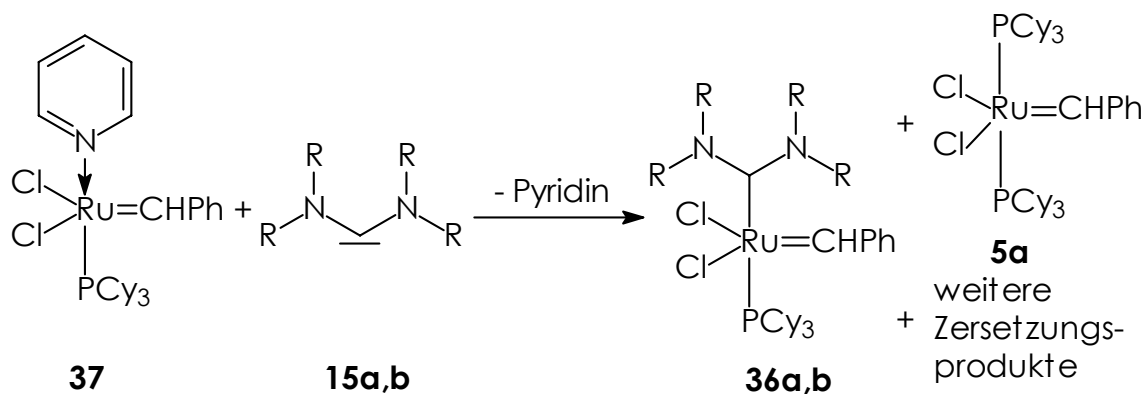
Da die in Kapitel 5.2 und 5.3 gemachten Beobachtungen darauf hindeuten, dass Tricyclohexylphosphan eine zu geringe Dissoziationsneigung zeigt, um eine ausreichend schnelle Substitution durch das sterisch sehr anspruchsvolle Bis(dialkylamino)carben zu ermöglichen, bietet sich die Wahl einer Metallvorstufe mit einem Phosphan-Liganden und einem noch leichter dissoziierenden Liganden an. Vor kurzem stellte *Grubbs* eine neue Gruppe von Precursoren dar, die sich durch einen leicht zu substituierenden Pyridin-Liganden auszeichnen.^[129] Dieser kann dann durch ein breites Spektrum an neutralen Zweielektronendonoren ersetzt werden.



Schema 66: Phosphan-Pyridin-Komplex **37** als vielseitige Vorstufe.^[129]

Dieser Komplex **37** bietet sich zur Umsetzung mit den Bis(dialkylamino)carbenen geradezu an: der Pyridin-Ligand ist bedeutend labiler als die Phosphan-Liganden, sollte also in ausreichendem Maße dissoziieren, um eine rasche Gleichgewichtseinstellung zu ermöglichen. Außerdem weist der Komplex **37** eine völlig andere Löslichkeit als der *Grubbs*-Komplex **5a** auf und sollte sich dementsprechend leichter von dem Produkt abtrennen lassen. Zu guter Letzt trägt die apfelgrüne Farbe des Pyridinkomplexes **37** dazu bei, dass Farbänderungen in den roten Bereich besser erkennbar sind, als bei Reaktionen mit dem klassischen violetten **5a**.

Setzt man diese neue Metallvorstufe **37** nun zunächst mit freiem Bis(dialkylamino)carben **15** um, so schlägt die Farbe der Reaktionsmischung binnen 20 Minuten von grün nach dunkelrot um (Schema 67).



Schema 67: Substitution des Pyridin-Liganden in **37** durch ein freies Bisdialkylaminocarben **15**.

Im $^1\text{H-NMR}$ lässt sich das Alkyldensignal des monocarbensubstituierten Komplexes **36** bei $\delta = 20.2$ ppm deutlich von dem Alkyldensignal des Edukts **37** bei $\delta = 20.4$ ppm unterscheiden. Auch im $^{31}\text{P-NMR}$ lassen sich die Signale bei $\delta = 37.8$ ppm (**36**) und $\delta = 34.6$ ppm (**37**) gut unterscheiden.

Was zunächst verwundert, ist das NMR-spektroskopisch erkennbare Auftreten von signifikanten Mengen Bisphosphankomplex, also *Grubbs*-Komplex **5a**. Im besten Fall erhält man ein Verhältnis von 80 % Carbenkomplex **36** zu 20 % *Grubbs*-Komplex **5a** ohne Rückstände des Edukt-Komplexes **37**. Da **37** weder Reste von *Grubbs*-Komplex **5a** oder freiem Phosphan enthält, kann der entstandene Bisphosphankomplex **5a** nur das Resultat einer Zersetzung sein (Schema 68). Dabei gibt es mehrere denkbare Wege:

- Der Pyridin-Phosphan-Komplex **37** ist wegen seines labilen Liganden in Lösung instabil und zersetzt sich ohne äußere Einwirkung. Durch NMR-Experimente lässt sich jedoch zeigen, dass **37** in den verwendeten Lösungsmitteln über Tage hinweg stabil ist.
- Der Angriff des freien Bis(dialkylamino)carbens **15** erfolgt nicht als Substitutionsreaktion, sondern wie die Reaktion mit einer sehr starken

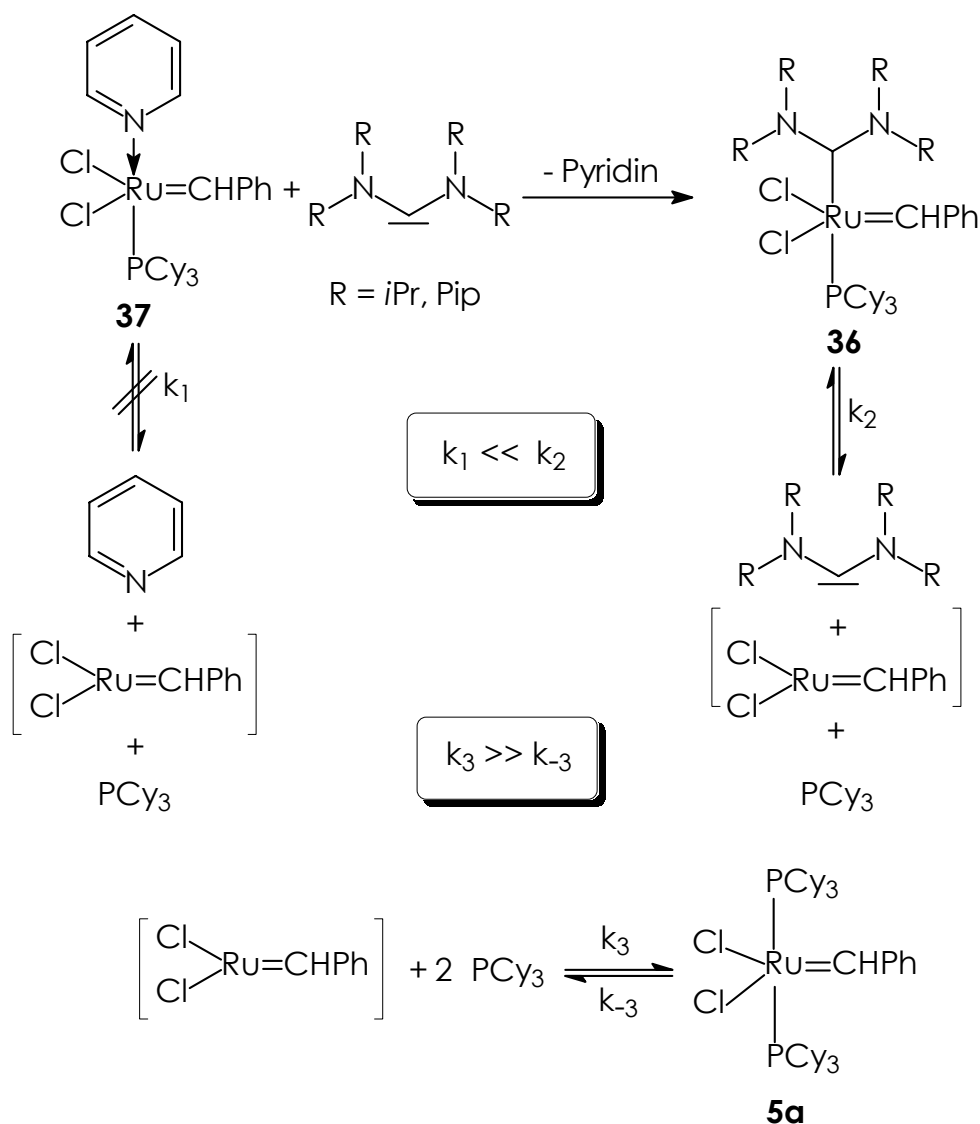
Base (siehe Reaktion mit *tert.*-Butanolat) und zerstört so die Komplexstruktur, ohne selbst an das Metall zu koordinieren. Da bei der Analyse der Reaktionsmischung jedoch immer in signifikanten Mengen der carbensubstituierte Komplex **36** detektiert wird, kann diese Möglichkeit nahezu ausgeschlossen werden.

- Die Substitution des Pyridin-Liganden durch das Bis(dialkylamino)carben **15** erfolgt wie erwartet. Der entstehende Komplex ist aus verschiedenen Gründen allerdings nicht sehr stabil und zersetzt sich.

Bei all diesen Zersetzungsreaktionen entsteht freies Phosphan, das wiederum mit unterkoordinierten Rutheniumfragmenten zu dem thermodynamisch stabilsten Produkt, dem *Grubbs*-Komplex **5a**, reagiert.

Die Zersetzung eines zunächst gebildeten Carbenkomplexes **36** konnte auch durch eine zeitaufgelöste NMR-Studie bestätigt werden. Dazu wurde die Reaktion in NMR-Maßstab durchgeführt. Durch die Beobachtung der Protonensignale für die Alkyldengruppe lässt sich der zeitliche Verlauf der Reaktion sehr schön verfolgen. Dabei bildet sich aus dem Pyridin-Phosphan-Edukt **37** zunächst der Carbenkomplex **36**. Bevor diese Umsetzung allerdings quantitativ ist, lässt sich die Bildung des *Grubbs*-Komplex **5a** beobachten. **37** reagiert jedoch weiter zu **36**, bis kein Eduktsignal mehr zu detektieren ist. Der gebildete Carbenkomplex **36** zersetzt sich im Laufe eines Tages größtenteils unter Bildung des Bisphosphankomplexes **5a**.

Für die dritte vorgestellte Möglichkeit sprechen auch die Beobachtungen, die bei den Versuchen, den gebildeten Carbenkomplex **36** zu isolieren, gemacht wurden.



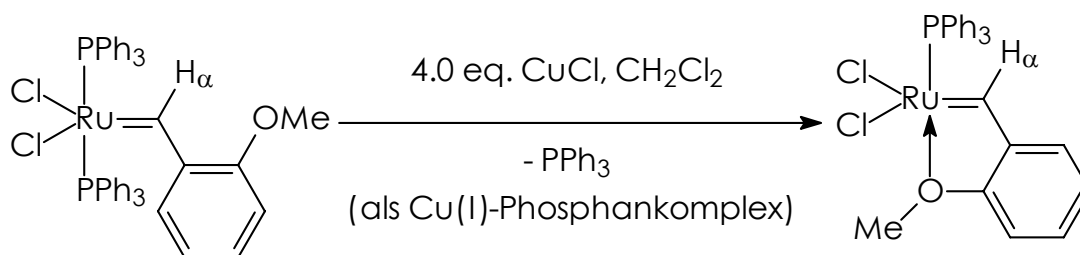
Schema 68: Möglicher Zersetzungsweg bei der Umsetzung mit Bis(dialkylamino)carben.

Durch Extraktion des Rohprodukts können der Carbenkomplex **36** und der Grubbs-Komplex **5a** von unumgesetzten Pyridin-Phosphan-Komplex **37** und den verschiedenen Zersetzungsprodukten abgetrennt werden. Analysiert man dieses Extrakt nun NMR-spektroskopisch, zeigt sich, dass sich der verbliebene Carbenkomplex **36** auch bei vorsichtiger Handhabung (absolut trockene Lösungsmittel, vollständiger Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit durch Arbeiten in der Glovebox) unter Bildung des Grubbs-Komplex **5a** teilweise zersetzt.

5.6 Einsatz von Kupfer(I)chlorid als Phosphanfänger

Es konnte gezeigt werden, dass eine Substitution eines Phosphan- oder Pyridin-Liganden am *Grubbs*-System prinzipiell möglich ist, allerdings zu einem Komplex führt, der sich besonders in Anwesenheit von freiem Phosphan sehr schnell zersetzt. Eine Entfernung des freien Phosphans aus der Reaktionsmischung könnte einerseits die Koordination des freien Carbens an das Metall erleichtern, andererseits zur Stabilisierung des gebildeten Komplexes beitragen.

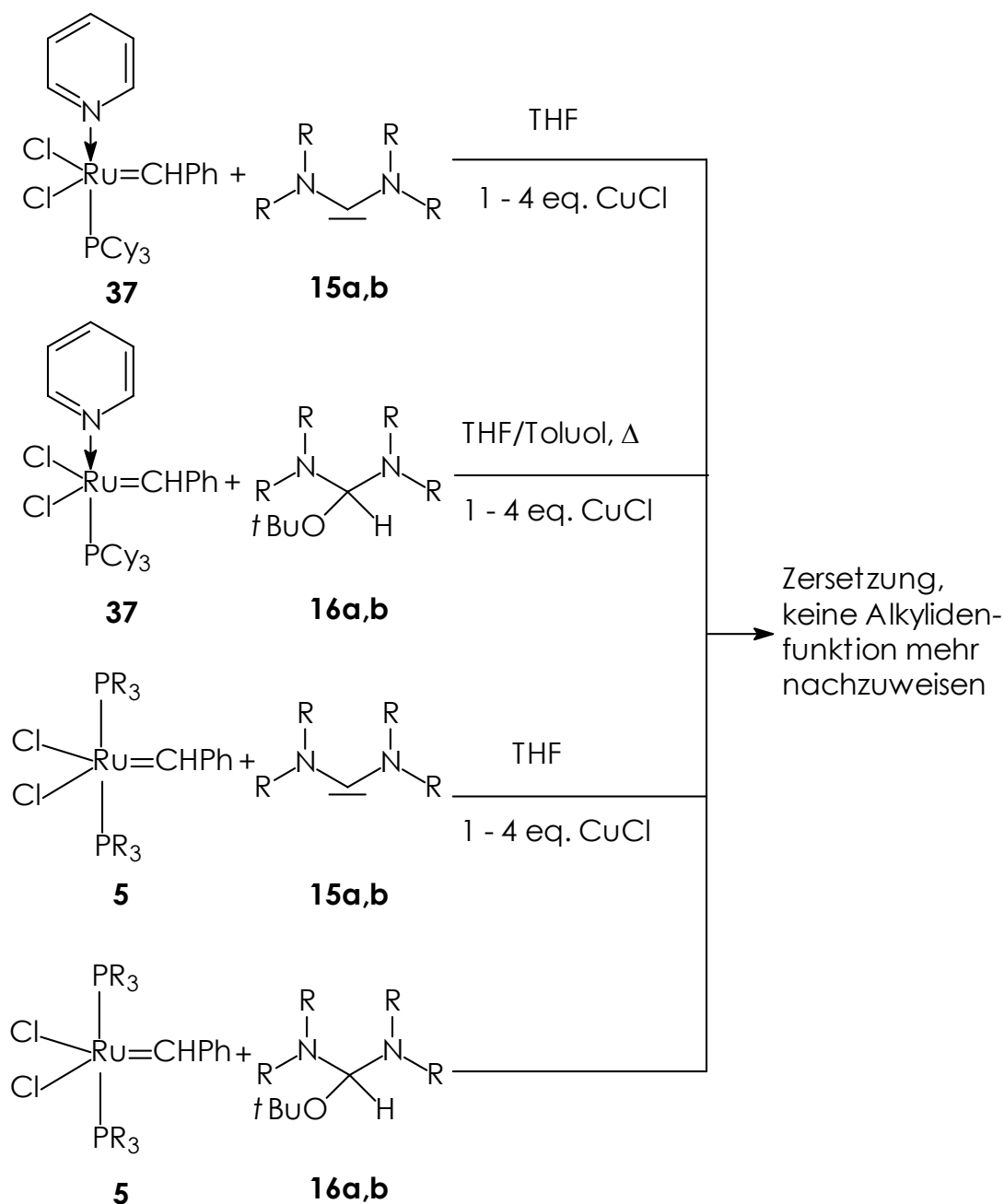
Eine literaturbekannte Möglichkeit, Phosphan aus einer Reaktionsmischung zu entfernen, besteht im Zusatz von Kupfer(I)chlorid als Phosphanfänger.^[103] *Hoveyda* etablierte diese Methode, um die chelatisierende Koordination eines Isopropoxystyrol-Liganden an ein *Grubbs*-System zu erleichtern (Schema 70).



Schema 70: Einsatz von Kupfer(I)chlorid als Phosphanfänger in der Synthese von *Hoveyda*s recyclebaren Metathese-Katalysator.^[103]

Das Phosphan wird dem Gleichgewicht dabei als unlöslicher Kupfer-Phosphan-Komplex entzogen.

So wurden die oben geschilderten Umsetzungen jeweils auch unter Zugabe von 1 – 4 Äquivalenten Kupfer(I)chlorid durchgeführt (Schema 71).



Schema 71: Einsatz von Kupfer(I)chlorid als Phosphanfänger.

Im Falle des pyridinsubstituierten Edukt **37**, wo eine weitere Phosphanabstraktion ja nicht erwünscht ist, soll das Kupfer(I)chlorid nur dazu dienen, freiwerdendes Phosphan, das durch eine Zersetzung des entsprechenden Carbenkomplexes **36** entsteht, zu binden und so eine weitere Zersetzung zu verhindern.

Bei der Umsetzung des klassischen *Grubbs*-Komplex **5** mit freiem Bis(dialkylamino)carben **15** bzw. den Alkoholataddukten **16** der

N,N,N',N'-Tetraalkylformamidiniumsalze soll das Kupfer(I)chlorid dieselbe Funktion wie in der von *Hoveyda* beschriebenen Reaktion erfüllen, nämlich die Entfernung eines Äquivalents Phosphan aus dem Gleichgewicht. Die Substitution durch das freie Carben sollte somit erleichtert werden.

In allen Fällen kann jedoch nur die vollständige Zersetzung der Rutheniumkomplexe beobachtet werden. So können keine ^1H -NMR-Signale für Alkyldenprotonen mehr detektiert werden und im ^{31}P -NMR zeigen die sehr zahlreichen Signale, dass eine Zersetzung zu einer Vielzahl von verschiedenen phosphorhaltigen Spezies stattfindet.

Da die eingesetzten Komplexe eigentlich durch den Zusatz von Kupfer(I)chlorid nicht zerstört werden sollten,^[103] wird der entstehende, sowieso schon recht instabile Carbenkomplex wohl nicht stabilisiert, sondern beispielsweise unter Bildung von Kupfer(I)carbenkomplexen zerstört.

5.7 Fazit

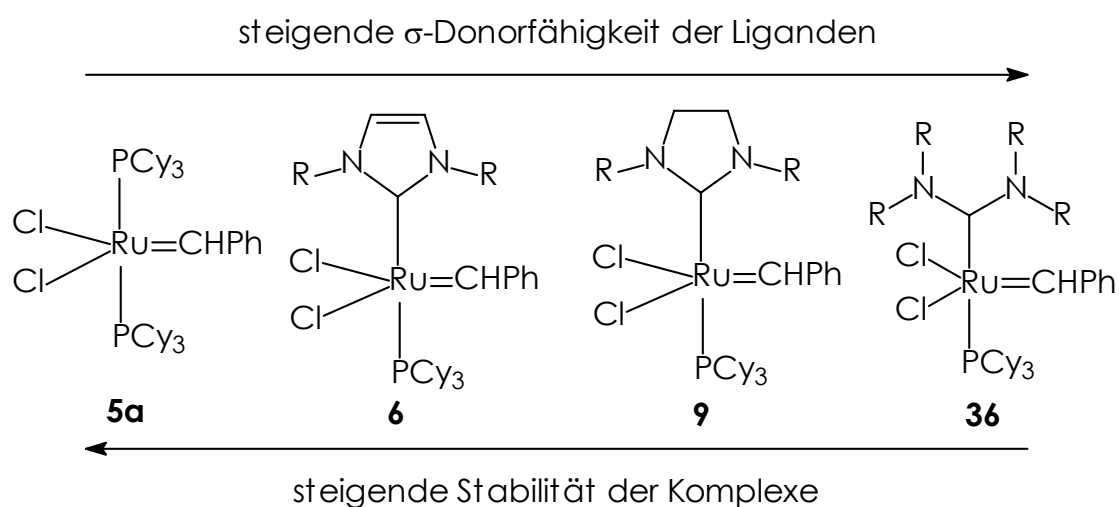
Aus den in den obigen Kapiteln geschilderten Ergebnissen lassen sich folgende Schlüsse ziehen:

- Die Substitution eines Tricyclohexylphosphan-Liganden im *Grubbs*-Komplex durch ein freies Bis(dialkylamino)carben ist prinzipiell möglich, allerdings nur in sehr geringen Ausbeuten.
- Der Einsatz von Alkoholataddukten der entsprechenden *N,N,N',N'*-Tetraalkylformamidiniumsalze anstatt der freien Carben ist nicht ratsam, da zum einen der entstehende Carbenkomplex **36** sehr empfindlich gegenüber Alkoholen ist und zum anderen die Reaktivität der Alkoholataddukte **16** bedeutend geringer ist als die der freien Carbene **15**.
- Die besten Umsätze werden durch die Umsetzung des Pyridin-Phosphan-Komplexes **37** mit freien Bis(dialkylamino)carbenen **15** erzielt.
- Der erhaltene Carbenkomplex **36** ließ sich bisher nicht isolieren, da er sich zum einen sehr schnell zu dem klassischen *Grubbs*-Komplex **5a** zersetzt und zum anderen sehr ähnliche Löslichkeitseigenschaften wie dieser zeigt.

Zu der geringen Stabilität des Bis(dialkylamino)carbenkomplexes **36**, die im Vergleich mit den bekannten NHC-Systemen **6** und **9** zunächst etwas überrascht, können mehrere Gründe beitragen:

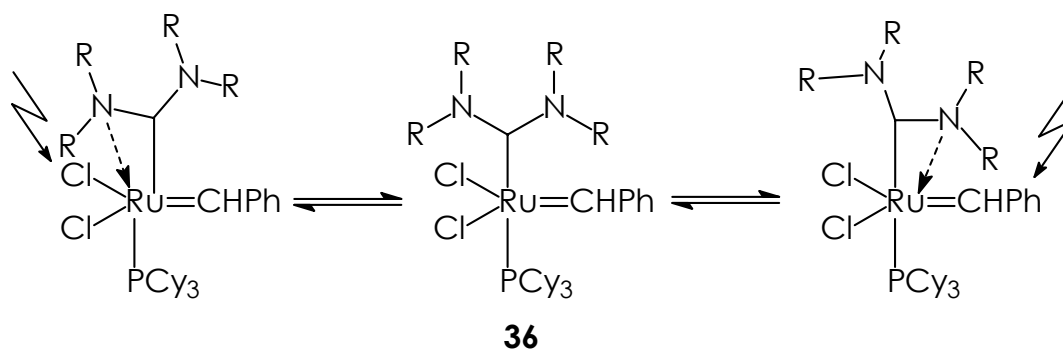
- Bis(dialkylamino)carbene haben einen deutlich größeren sterischen Anspruch direkt am Metallzentrum als die bekannten cyclischen Systeme, die durch die Fünfringstruktur zu einem NCN-Winkel deutlich unter 120° gezwungen werden. Dadurch ragen die Alkylsubstituenten am Stickstoff möglicherweise zu weit in die Ligandsphäre am Ruthenium hinein und verhindern so eine stabile Koordination.
- Bis(dialkylamino)carbene induzieren eine höhere Elektronendichte am Metall als die bekannten NHC-Systeme. Dies ist aus

vergleichenden Untersuchungen an verschiedenen Rhodiumsystemen bekannt (siehe Kapitel 4.1.7). Von den *Grubbs*-Systemen mit den gesättigten 1,3-Di-R-imidazolin-2-yliden-Liganden (**9**) ist bekannt, dass ihre Stabilität deutlich geringer ist als die der entsprechenden Systeme mit 1,3-Di-R-imidazol-2-yliden-Liganden (**6**), die weniger starke σ -Donorliganden sind. Es ist also durchaus denkbar, dass die σ -Donorfähigkeit der Bis(dialkylamino)carbene zu groß ist, um noch stabile Ruthenium-Alkyliden-Systeme zu bilden.



Schema 72: Änderung der Stabilität der *Grubbs*-Systeme mit der σ -Donorfähigkeit der Liganden.

- Von Chrom-Carbonyl-Komplexen ist bekannt, dass Bis(dialkylamino)carbene in der Lage sind, neben der einzähnigen Metall-Carben-Bindung auch eine chelatisierende Metall-Carben-Stickstoff-Koordination auszubilden (Schema 52). Eine solche Koordination an dem sterisch schon recht vollen Rutheniumzentrum kann natürlich weiter zur Destabilisierung beitragen (Schema 73).



Schema 73: Mögliche Destabilisierung des Bis(dialkylamino)carben-Komplexes durch chelatisierende Koordination des Carben-Liganden.

Experimenteller Teil

6.1 Allgemeine Arbeitstechniken

Alle Umsetzungen in Zusammenhang mit metallorganischen Verbindungen wurden unter sorgfältigem Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit unter Anwendung der Schlenkrohrtechnik durchgeführt. Als Schutzgas wurde in der Regel über CuO-Katalysator nachgereinigter und mit Molekularsieb (4 Å) getrockneter Stickstoff verwendet. Darüber hinaus wurde in speziellen Fällen Schweiß-Argon 4.6 der Reinheit 99.996 Vol.-% (Firma Messer Griesheim) verwendet. Dabei wurde an einer Vakuumanlage gearbeitet, die über zwei Kühlfallen an eine Öldrehschieberpumpe der Firma Edwards angeschlossen war.

6.1.1 Lösungsmittel

Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach Vortrocknung über CaCl_2 durch mehrtägiges Rückflusskochen in Umlaufapparaturen mit geeigneten Trocknungsmitteln (THF: Kalium, CH_2Cl_2 : CaH_2 , *n*-Pentan, *n*-Hexan, Toluol, Ether: Natrium) von Feuchtigkeit befreit und mit Stickstoff oder Argon gesättigt über Molekularsieb (4 Å) gelagert. Flüssiger Ammoniak wurde bei tiefen Temperaturen (-78 °C) über Kalium getrocknet und anschließend direkt in das Reaktionsgefäß einkondensiert.

6.2 Charakterisierung der Verbindungen

6.2.1 Kernresonanzspektroskopie

Die Kernresonanzspektren wurden an folgenden Geräten aufgenommen:

Jeol JNM GX 400 (Messfrequenzen ^1H 399.8 MHz, ^{13}C 100.5 MHz, ^{31}P 161.8 MHz),

Jeol JNM GX 270 (Messfrequenzen ^1H 270.2 MHz, ^{13}C 67.9 MHz, ^{31}P 109.4 MHz),

Bruker DPX 400 (Messfrequenzen ^1H 400 MHz, ^{13}C 185 MHz, ^{31}P 116.98 MHz).

Zur Aufnahme der Kernresonanzspektren wurden hochreine deuterierte Lösungsmittel (Deuterierungsgrad >99.5 %) verwendet. Diese wurden in der Regel mit Stickstoff oder Argon gesättigt und über Molekularsieb getrocknet.

Die Angabe der chemischen Verschiebung δ erfolgt in ppm relativ zu der eingestrahlten Frequenz, wobei für die chemischen Verschiebungen der ^1H - und ^{13}C -Spektren das Restsignal des deuterierten Lösungsmittels als interner Standard verwendet wurde (Tabelle 15) während die chemischen Verschiebungen der ^{31}P -Spektren bezüglich 85 %iger *ortho*-Phosphorsäure als externem Standard angegeben sind.

Tabelle 15: Chemische Verschiebung der verwendeten deuterierten Lösungsmittel

Lösungsmittel	δ (^1H -NMR)	δ (^{13}C -NMR)
CD_2Cl_2	5.32	53.8
C_6D_6	7.15	128.0
CDCl_3	7.24	77.0

Zur Kennzeichnung der Signalmultiplizitäten werden folgende Abkürzungen gebraucht: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, m = Multipllett, br = breites Signal. Die Kopplungskonstanten J sind in Hertz (Hz) angegeben.

6.2.2 Elementaranalysen

Die Bestimmung des Metall-, Kohlenstoff-, Wasserstoff-, Stickstoff- und Phosphorgehalts der einzelnen Verbindungen wurden im Mikroanalytischen Labor der Technischen Universität München (Leitung: M. Barth) durchgeführt.

6.2.3 Gaschromatographie

Zur Analyse von Reaktionsprodukten wurde ein Gaschromatograph HP 5890 mit massenselektivem Detektor HP 5970 B der Firma Hewlett-Packard verwendet.

6.2.4 Literaturpräparate

$\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ [222]

$\text{RuCl}_2(\text{PCy}_3)_2(=\text{CHPh})$ **5a** [81]

$\text{RuCl}_2(\text{PCy}_3)(\text{NHC})(=\text{CHPh})$ **6** [18]

1-(2'-Pyridinyl)cyclohexan-1-ol **10a** [131]

2-(2'-Pyridinyl)propan-2-ol **10b** [131]

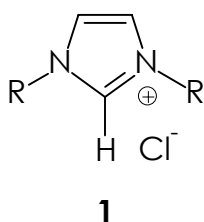
Bis[μ -chloro(η^4 -1,5-cyclooctadien)-rhodium(I)] **19** [223, 224]

Bis[μ -chloro(η^4 -1,5-cyclooctadien)-iridium(I)] **20** [225]

6.3 Arbeitsvorschriften

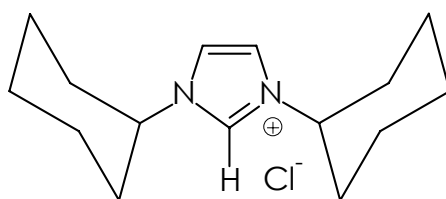
6.3.1 1,3-Di-R-imidazoliumsalze

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von 1,3-Di-R-imidazoliumchloriden **1** durch Ringschlusssynthese



Zu 100 mmol Paraformaldehyd in 100 mL Toluol werden 100 mmol Amin getropft. Man rührt bis zum Aufklaren der Lösung (ca. 1 h), kühlt mit Hilfe eines Eisbades auf 0 °C und gibt weitere 100 mmol des Amins zu. Unter Kühlung werden 100 mmol HCl (37 % in H₂O) als ca. 3N Lösung in Wasser zugetropft. Anschließend werden nach Entfernung des Eisbades 100 mmol Glyoxal als 40 %ige wässrige Lösung zugegeben und das Reaktionsgemisch über Nacht bei 40 °C gerührt. Zur Aufarbeitung wird die wässrige Phase abdekantiert und mehrmals mit Ether gewaschen, bevor das Wasser und andere flüchtige Komponenten im Vakuum entfernt werden. Der Rückstand wird in Methylenchlorid aufgenommen, von darin unlöslichen Bestandteilen mittels Filtration abgetrennt und über MgSO₄ getrocknet. Erneute Filtration und Entfernen des Lösungsmittels liefern schließlich das Produkt.

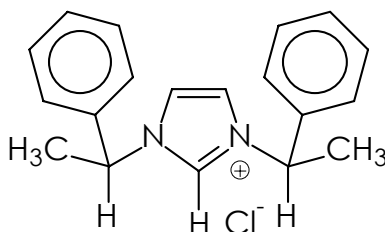
Im folgenden sind die analytischen Daten der 1,3-Di-R-imidazoliumchloride angegeben:

1,3-Dicyclohexylimidazoliumchlorid 1a**1a**

Ausbeute: 22.02 g, (82 mmol, 82 % d. Th.)

¹H-NMR (CDCl₃, 25 °C): δ = 10.82 (1H, s, NCHN), 7.42 (2H, app. s, NCHCHN), 4.49 (2H, m, CH von C₆H₁₁), 2.12 – 1.13 (20H, m, CH₂ von C₆H₁₁).

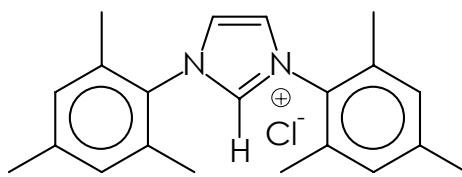
¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃, 25 °C): δ = 136.0 (NCHN), 119.7 (NCHCHN), 59.8 (CH von C₆H₁₁), 33.5, 24.9 und 24.6 (CH₂ von C₆H₁₁).

1,3-Di-(R)-1'-phenylethylimidazoliumchlorid 1b**1b**

Ausbeute: 24.71 g, (79 mmol, 79 % d. Th.)

¹H-NMR (CDCl₃, 25 °C): δ = 11.02 (1H, s, NCHN), 7.37 (2H, m, C₆H₅), 7.28 (2H, app. s, NCHCHN), 7.21 (3H, m, C₆H₅), 5.92 (2H, m, NCHMePh), 1.88 (6H, d, NCHMePh).

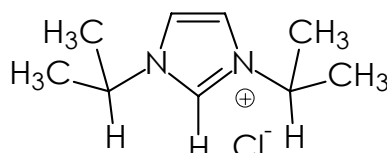
¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃, 25 °C): δ = 137.9 (NCHN), 135.9 (*p*-C von C₆H₅), 129.1 (C₆H₅), 129.0 (CR₃), 126.8 (C₆H₅), 120.5 (NCHCHN), 59.5 (NCHMePh), 20.45 (CH₃).

1,3-Di-mesitylimidazoliumchlorid 1c**1c**

Ausbeute: 25.57 g, (75 mmol, 75 % d. Th.)

¹H-NMR (CDCl₃, 25 °C): δ = 10.54 (1H, s, NCHN), 7.66 (2H, app. s, NCHCHN), 6.91 (4H, s, Mes-H), 2.25 (6H, s, *p*-Me), 2.08 (12H, s, *o*-Me).

¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃, 25 °C): δ = 141.0 (NCHN), 137.16 (*p*-C), 133.94 (*o*-C), 129.68 (R₂NC), 129.34 (*m*-C), 124.7 (NCHCHN), 20.97 (*p*-CH₃), 17.45 (*o*-CH₃).

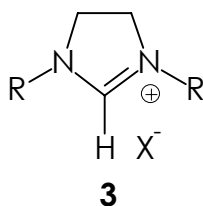
1,3-Diisopropylimidazoliumchlorid 1d**1d**

Ausbeute: 14.34 g, (76 mmol, 76 % d. Th.)

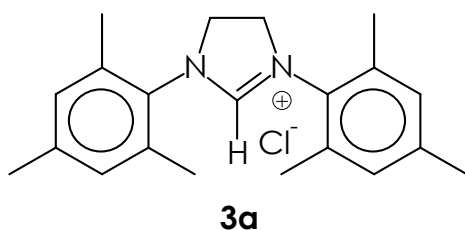
¹H-NMR (CDCl₃, 25 °C): δ = 10.66 (1H, s, NCHN), 7.53 (2H, app. s, NCHCHN), 4.85 (2H, m, CH(CH₃)₂), 1.50 (12H, d, CH(CH₃)₂).

¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃, 25 °C): δ = 134.5 (NCHN), 119.1 (NCHCHN), 52.1 (CH(CH₃)₂), 22.2 (CH(CH₃)₂).

6.3.2 1,3-Di-R-imidazoliniumsalze



1,3-Dimesitylimidazoliniumchlorid **3a**



a) Darstellung von Glyoxal-bismesitylimin

Zu einer Lösung von 67.61 g 2,4,6-Trimethylphenylamin (0.5 mol, 2.0 eq.) in 300 mL *n*-Propanol werden bei Raumtemperatur 36.3 g einer 40%igen wässrigen Glyoxallösung (0.25 mol Glyoxal, 1.0 eq.), 100 mL *n*-Propanol und 50 mL Wasser gegeben. Die Reaktionsmischung wird 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, anschließend weitere 4 Stunden bei 60 °C. Nach der Zugabe von 200 mL Wasser fällt ein gelber Feststoff aus, der abgefiltert und im Vakuum getrocknet wird.

Die analytischen Daten entsprechen den Literaturwerten.^[40]

b) Darstellung von *N,N'*-Bismesitylethandihydrochlorid

Eine Suspension von 29.5 g Glyoxal-bis-(2,4,6-trimethylphenyl)imin (100 mmol, 1 eq.) in 400 mL THF wird bei 0 °C über einen Zeitraum von einer Stunde mit insgesamt 16.0 g Natriumborhydrid (410 mmol, 4.1 eq.) in Portionen von jeweils 1 g versetzt. Die Reaktionsmischung wird 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend zwei Stunden unter Rückfluss erhitzt. Danach werden 300 mL Eiswasser und nach und nach 300 mL 3M Salzsäure zu der Reaktionsmischung gegeben. Dabei bildet sich ein farbloser Niederschlag, der abgefiltert und im Vakuum getrocknet wird.

Die analytischen Daten entsprechen den Literaturwerten.^[40]

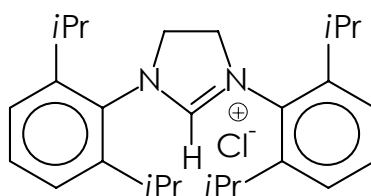
c) Darstellung von 1,3-Dimesitylimidazoliumchlorid **3a**

Ein Mischung aus 11.21 g *N,N'*-Bismesitylethandihydrochlorid (30.3 mmol), 100 mL Triethylorthoameisensäureester und zwei Tropfen 96%iger Ameisensäure werden in einer Destillationsapparatur erhitzt, bis die Abscheidung von Ethanol beendet ist. Die Reaktionsmischung erreicht eine Temperatur von 130 °C. Bei Abkühlen auf Raumtemperatur fällt ein farbloser Feststoff aus, der abgefiltert und im Vakuum getrocknet wird.

Ausbeute: 8.3 g (24.24 mmol, 80 % d. Th.)

¹H-NMR (*d*₆-dms_o, 25 °C): δ = 9.22 (2, 1H, N₂CH), 7.08 (s, 4H, *m*-CH), 4.48 (s, 4H, CH₂), 2.36 (s, 12H, *o*-CH₃), 2.28 (s, 6H, *p*-CH₃).

¹³C{¹H}-NMR (*d*₆-dms_o, 25 °C): δ = 160.2 (s, N₂CH), 139.5 (s, *p*-C), 135.3 (s, *o*-C), 130.8 (s, *ipso*-C), 129.3 (2, *m*-C), 50.9 (s, NCH₂CH₂N), 20.5 (s, *p*-CH₃), 17.2 (s, *o*-CH₃).

1,3 Bis(2,6-diisopropyl)phenylimidazoliumchlorid **3b****3b**

a) Darstellung von Glyoxal-bis-(2,6-diisopropylphenyl)imin

Zu einer Lösung von 49.25 g 2,4,6-Trimethylphenylamin (0.28 mol, 2.0 eq.) in 200 mL *n*-Propanol werden bei Raumtemperatur 18.15 g einer 40%igen wässrigen Glyoxallösung (0.125 mol Glyoxal, 1.0 eq.), 20 mL *n*-Propanol und 50 mL Wasser gegeben. Die Reaktionsmischung wird eine Stunde bei 70 °C gerührt. Nach der Zugabe von 200 mL Wasser fällt ein gelber Feststoff aus, der abgefiltert und im Vakuum getrocknet wird.

Die analytischen Daten entsprechen den Literaturwerten.^[40]

b) Darstellung von *N,N'*-Bis-(2,6-diisopropylphenylamino)ethandihydrochlorid

Eine Suspension von 18.88 g Glyoxal-bis-(2,6-diisopropylphenyl)imin (50 mmol, 1 eq.) in 200 mL THF wird bei 0 °C über einen Zeitraum von 40 min mit insgesamt 8.0 g Natriumborhydrid (211 mmol, 4.1 eq.) in Portionen von jeweils 1 g versetzt. Die Reaktionsmischung wird 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend zwei Stunden unter Rückfluss erhitzt. Danach werden 200 mL Eiswasser und vorsichtig 200 mL 3M Salzsäure zu der Reaktionsmischung gegeben. Dabei bildet sich ein farbloser Niederschlag, der abgefiltert und im Vakuum getrocknet wird.

Die analytischen Daten entsprechen den Literaturwerten.^[40]

c) Darstellung von 1,3 Bis(2,6-diisopropyl)phenylimidazoliumchlorid

Eine Mischung von 8.00 g *N,N'*-Bis-(2,6-diisopropylphenylamino)ethandihydrochlorid (19.2 mmol), 100 mL Triethylorthoameisensäureester und zwei Tropfen 96%iger Ameisensäure wird 45 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur fällt ein farbloser Feststoff aus, der abgefiltert und im Vakuum getrocknet wird. Die NMR-Analyse deutet auf ein 1,3-Di-R-imidazoliumsalz/Orthoameisensäureester-Addukt hin. Durch wiederholtes Umkristallisieren aus Acetonitril/Diethylether wird das reine Produkt erhalten.

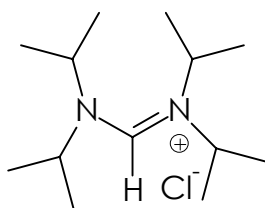
Ausbeute: 4.82 g (11.3 mmol, 59 % d. Th.)

¹H-NMR (d₆-dmso, 25 °C): δ = 9.63 (s, 1H, N₂CH), 7.3 – 7.6 (m, 6H, Aryl-CH), 4.41 (s, 4H, CH₂), 3.09 (sept, 4H, CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.9 Hz), 1.36 (d, 12H, CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.9 Hz), 1.25 (d, 12H, CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.9 Hz).

¹³C{¹H}-NMR (d₆-dmso, 25 °C): δ = 160.0 (s, N₂CH), 146.0 (s, o-C), 131.0 (s, p-C), 129.8 (s, ipso-C), 124.7 (s, m-C), 53.7 (s, NCH₂CH₂N), 28.3 (s, CH(CH₃)₂), 25.0 (s, CH(CH₃)₂), 23.2 (s, CH(CH₃)₂).

6.3.3 *N,N,N',N'*-Tetraalkylformamidiniumsalze

N,N,N',N'-Tetraisopropylformamidiniumchlorid **14a**



14a

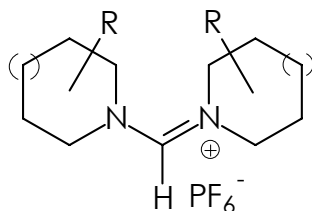
Eine Lösung von 5 mL Diisopropylformamid (34.5 mmol, 1 eq.) in 10 mL Diethylether wird bei Raumtemperatur unter Rühren zu einer Lösung von 3.2 mL POCl₃ (34.5 mmol, 1 eq.) in 25 mL Diethylether gegeben. Nach halbstündigem Rühren bei Raumtemperatur und Absetzen des farblosen Niederschlags wird die überstehende Flüssigkeit abgetrennt. Der Feststoff wird zweimal mit je 30 mL Diethylether gewaschen, in 30 mL Methylenchlorid gelöst und bei 0 °C tropfenweise mit einer Lösung von 4.5 mL Diisopropylamin (34.5 mmol, 1 eq.) in 10 mL Methylenchlorid versetzt. Die Reaktionsmischung wird 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird so lange Diethylether zugegeben, bis kein Feststoff mehr ausfällt (ca. 100 mL). Der Niederschlag, der das gewünschte Produkt **14a** und Diisopropylammoniumchlorid enthält, wird mit ca. 45 mL Aceton extrahiert. Nach dem Abfiltrieren wird aus diesem Extrakt wieder durch Zugabe von Diethylether das Produkt vollständig ausgefällt. Dieser farblose Feststoff wird abfiltriert, zweimal mit je 15 mL kaltem Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 4.72 g (25.88 mmol, 55 % d. Th.)

¹H-NMR (CDCl₃, 25 °C): δ = 7.60 (s, 1H, NCHN), 4.25 (br s, 4H, CH(CH₃)₂), 1.49 (d, 24H, CH(CH₃)₂).

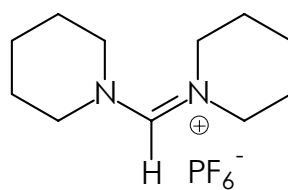
¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃, 25 °C): δ = 151.05 (s, NCHN), 52.0 (br, CH(CH₃)₂), 22.72 (s, CH(CH₃)₂).

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese von *N,N,N',N'*-Tetraalkylformamidiniumhexafluorosphaten mit cyclischen Substituenten am Stickstoff **14b - d**



Eine Lösung von 2 – 3 g des entsprechenden Dialkylamins (2 eq.) und *N,N,N',N'*-Tetramethylformamidiniumchlorid (1eq.) in 2 mL Ethanol wird vier Stunden lang unter Rühren auf 100 °C erhitzt. Das entstehende Gas wird durch verdünnte Säure geleitet, um das gebildete Dimethylamin zu neutralisieren. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Reaktionsmischung in ca. 25 mL eiskaltem Wasser gelöst und schnell zu einer eisgekühlten Lösung von ca. 2 eq. Ammoniumhexafluorophosphat gegeben. Der entstandene Niederschlag wird abfiltriert, zweimal mit je 10 mL eiskaltem Wasser und einmal mit Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Dipiperidylformamidiniumhexafluorophosphat **14b**

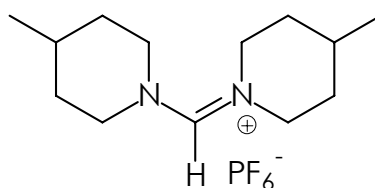


14b

Ausbeute: 68 % d. Th.

¹H-NMR (CDCl₃, 25 °C): δ = 7.67 (s, 1H, NCHN), 3.62 (br s, 8H, CH₂), 1.73 (br s, 12H, CH₂).

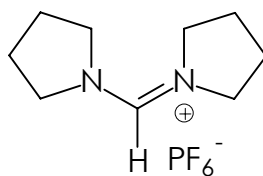
¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃, 25 °C): δ = 153.7 (s, NCHN), 54.6, 49.1, 25.7, 23.0.

Di-(4-methyl)-piperidylformamidiniumhexafluorophosphat **14c****14c**

Ausbeute: 75 % d. Th.

¹H-NMR (CDCl₃, 25 °C): δ = 7.69 (s, 1H, NCHN), 3.32 (br s, 2H, CH₂), 1.76 (br s, 2H, CH₂), 1.63 (br s, 2H, CH₂), 1.36 (br s, 2H, CH₂), 0.95 (s, 6H, CH₃).

¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃, 25 °C): δ = 154.4 (s, NCHN), 53.9 (CH₂), 48.3 (CH₂), 33.5 (CH₂), 29.7 (CH₂), 21.13 (CH₃).

Dipyrrolidinyldiamidiniumhexafluorophosphat **14d****14d**

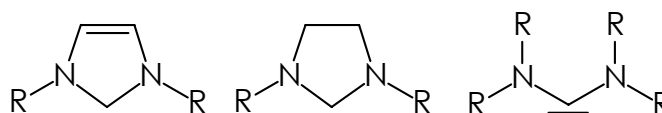
Ausbeute: 88 % d. Th.

¹H-NMR ((CD₃)₂CO, 25 °C): δ = 8.22 (s, 1H, NCHN), 4.06 (br s, 4H, CH₂), 3.81 (br s, 4H, CH₂), 2.09 (br s, 4H, CH₂), 1.96 (br s, 4H, CH₂).

¹³C{¹H}-NMR ((CD₃)₂CO, 25 °C): δ = 152.4 (s, NCHN), 55.0, 49.1, 26.6, 24.7.

6.3.4 Deprotonierungsmethoden

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der freien Carbene **2**, **4** und **15** über die "Ammoniakmethode"

**2****4****15**

10.0 mmol des entsprechenden 1,3-Di-R-imidazolium-, 1,3-Di-R-imidazolinium- bzw. *N,N,N',N'*-Tetraalkylformamidiniumsalzes

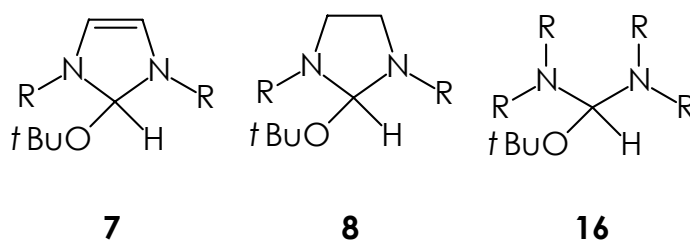
werden in etwa 10 mL THF vorgelegt. Nach dem Aufkondensieren von etwa 10 mL Ammoniak werden 11.0 mmol NaH zugegeben. Ein größerer Überschuss an NaH kann problemlos verwendet werden und ist sogar zu empfehlen, wenn der Ammoniak nicht über Kalium vorgetrocknet worden ist.

Im Laufe von etwa zwei Stunden bildet sich eine leicht gelbliche Lösung. Anschließend wird der Ammoniak abgedampft.

Im Falle von 1,3-Di-(R)-1'-phenylethylimidazolin-2-yliden **2b** wird die erhaltene THF-Lösung nach Abfiltrieren ohne weitere Aufarbeitung weiterverarbeitet. Dabei wird von einer Ausbeute von etwa 90 % ausgegangen und durch Filtration von den anorganischen Salzen abgetrennt.

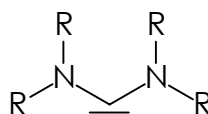
Alle anderen freien Carbene können isoliert und kristallisiert werden. Dazu wird das THF im Hochvakuum entfernt und das freie Carben mit *n*-Hexan extrahiert. Die Kristallisation erfolgt aus der erhaltenen *n*-Hexanlösung bei tiefen Temperaturen (-30 °C oder -78 °C). Die Ausbeuten an isoliertem Carben betragen in der Regel mehr als 70 %.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Alkoholataddukte 7, 8 und 16



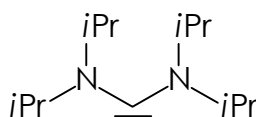
Eine Suspension von 5 mmol des entsprechenden 1,3-Di-R-imidazolium-, 1,3-Di-R-imidazolinium- bzw. *N,N,N',N'*-Tetraalkylformamidiniumsalzes in 50 mL THF werden bei RT tropfenweise mit einer Lösung von 5 mmol KO*t*Bu in 100 mL THF versetzt. Dabei löst sich das Salz langsam auf und die Farbe der Reaktionsmischung ändert sich nach hellgelb. Die Reaktionsmischung wird 30 bis 60 min bei Raumtemperatur gerührt und danach direkt in der Komplexsynthese eingesetzt.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Deprotonierung von *N,N,N',N'*-Tetraalkylformamidiniumsalzen mit LDA

**15**

Eine Suspension von 1.2 mmol des entsprechenden *N,N,N',N'*-Tetraalkylformamidiniumsalzes in 10 mL THF wird bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ zügig mit einer Lösung von 1.2 mmol LDA in 5 mL THF versetzt. Nach Entfernen des Kältebades wird 45 min bei Raumtemperatur gerührt. Dabei bildet sich eine klare hellgelbe Lösung. Alle flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt. Der zurückbleibende Feststoff wird dreimal mit je 15 mL *n*-Hexan extrahiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum erhält man das freie Bis(dialkylamino)carben als farblosen kristallinen Feststoff.

Bis(*N,N*-diisopropylamino)carben **15a**

**15a**

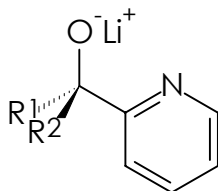
Ausbeute: 165.7 mg (0.78 mmol, 65 % d. Th.)

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , $25\text{ }^{\circ}\text{C}$): $\delta = 3.70$ (br s, 4H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.28 (br s, 24H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , $25\text{ }^{\circ}\text{C}$): $\delta = 255.5$ (s, NCN), 49.6 (br, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 24.2 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$).

6.3.5 Lithiumpyridinylalkoholate

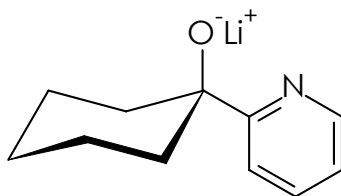
Allgemeine Vorschrift zur Lithiierung von Pyridinylalkoholen



11

7 mmol Pyridinylalkohol **10** werden in 25 mL THF gelöst und auf $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Unter Rühren werden 6.9 mmol BuLi in *n*-Hexan so langsam zugetropft, dass die Temperatur $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ nicht überschreitet. Man lässt etwa 45 min bei -45 bis $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ rühren, danach wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der weiße Feststoff mehrere Stunden im Hochvakuum getrocknet.

Lithium-1-(2'-pyridinyl)cyclohexan-1-olat **11a**



11a

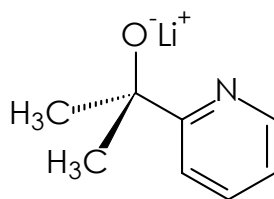
Ausbeute: 1.26 g (6.86 mmol = 98 % d. Th.)

EA für $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{LiNO}$ (183.13 g/mol): gef.: C 72.40, H 7.68, N 7.59;

ber.: C 72.15, H 7.71, N 7.65.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , $25\text{ }^{\circ}\text{C}$): δ = 8.47 (1H, d, $^3J_{\text{HH}} = 4\text{ Hz}$, H^6), 7.66 (1H, m, H^4), 7.34 (1H, d, $^3J_{\text{HH}} = 6\text{ Hz}$, H^3), 7.14 (1H, m, H^5), 1.70 – 1.25 (10H, m, CH_2 von C_6H_{11})

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CDCl_3 , $25\text{ }^{\circ}\text{C}$): δ = 166.1 (C^2), 147.4 (C^6), 136.8 (C^4), 121.7 (C^3), 118.9 (C^5), 72.69 (C^1), 38.51 (C^2 , C^3), 25.55 (C^3 , C^5), 22.09 (C^4).

Lithium-2-(2'-pyridinyl)propan-2-olat **11b****11b**

Ausbeute: 982 mg (6.86 mmol = 98 % d. Th.)

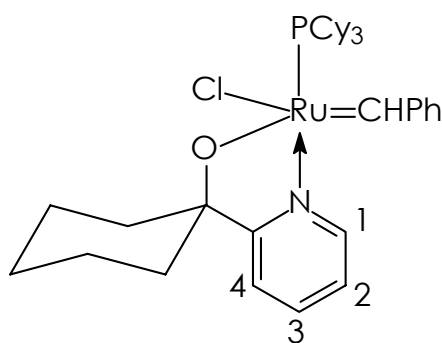
EA für C₈H₁₀LiNO (143.14 g/mol): gef.: C 66.99, H 7.15, N 9.76; ber.: C 67.13, H 7.04, N 9.78.

¹H-NMR (CDCl₃, 25 °C): δ = 8.47 (1H, d, ³J_{HH} = 5 Hz, H^{6'}), 7.67 (1H, m, H^{4'}), 7.41 (1H, d, ³J_{HH} = 6 Hz, H^{3'}), 7.15 (1H, m, H^{5'}), 1.51 (6H, s, CH₃).

¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃, 25 °C): δ = 166.0 (C^{2'}), 147.4 (C^{6'}), 136.9 (C^{4'}), 121.8 (C^{3'}), 118.7 (C^{5'}), 72.69 (C^{1'}), 71.64 (CMe₂), 30.63 (CH₃).

6.3.6 Gemischt substituierte Ruthenium-Pyridinylalkoholat-Komplexe

Benzyliden-dichloro-(tricyclohexylphosphan)-1-(2'-pyridinyl)cyclohexan-1-olato)-ruthenium **12**

**12**

0.15 mmol RuCl₂(PCy₃)₂(=CHPh) **5a** in 20 mL THF werden tropfenweise mit einer Lösung von 0.18 mmol Lithium-1-(2'-pyridinyl)cyclohexan-1-olat **11a** in 10 mL THF versetzt. Die Lösung wird zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt, anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das

Rohprodukt wird mit 5 mL Toluol extrahiert, um von dem entstandenen Lithiumchlorid abzutrennen. Diese Lösung wird auf etwa 1 mL eingeeengt und das Produkt durch Zugabe von ca. 30 mL *n*-Pentan ausgefällt. Nach zweimaligem Waschen mit je ca. 3 mL kaltem *n*-Pentan wird das Produkt mehrere Stunden im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 91.6 mg (0.134 mmol = 89 % d. Th.)

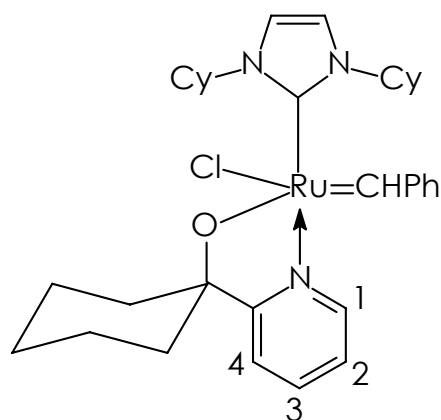
EA für C₃₆H₅₃CINOPRu (683.76 g/mol): gef.: C 63.18, H 7.85, N 2.17; ber.: C 63.24, H 7.81, N 2.05.

¹H-NMR (CD₂Cl₂, 25 °C): δ = 17.80 (1H, d, ³J_{PH} = 17.2 Hz, RuCHPh), 9.14 (2H, app. s, o-H von C₆H₅), 8.49 (1H, app. s, H1), 7.71 (1H, app. s, p-H von C₆H₅), 7.52 (1H, app. s, H3), 7.25 (2H, app. s, m-H von C₆H₅), 7.08 (1H, app. s, H4), 6.95 (1H, app. s, H2), 2.44 (3H, m, CH von PCy₃), 2.44 – 0.85 (43H, m, CH₂ von PCy₃ und C₆H₁₀).

¹³C{¹H}-NMR (CD₂Cl₂, 25 °C): δ = 298.3 (Ru=CHPh), 166.9 (C5), 153.4 (*ipso*-C von C₆H₅), 148.1 (C1), 137.8 (C3), 134.2 – 128.7 (o-H, m-H und p-H von C₆H₅), 123.4 (C4), 119.8 (C2), 76.8 (*ipso*-C von C₆H₁₀), 41.7, 40.8 (CH₂ von C₆H₁₀), 33.4 (*ipso*-C von C₆H₁₁), 30.7 (m-C-von C₆H₁₁), 30.5 (m-C von C₆H₁₁), 28.2 (o-C von C₆H₁₁), 26.7 (p-C von C₆H₁₁), 22.9, 22.4, 21.8 (CH₂ von C₆H₁₀).

³¹P{¹H}-NMR (CD₂Cl₂, 25 °C): δ = 49.8.

Benzyliden-dichloro-(1,3-dicyclohexylimidazol-2-yliden)-(1-(2'-Pyridinyl)-cyclohexan-1-olato)-ruthenium **13a**



13a

Eine Lösung von 0.1 mmol Benzyliden-dichloro-(1,3-dicyclohexylimidazol-2-yliden)-(tricyclohexylphosphan)-ruthenium **6a** in 20 mL THF wird tropfenweise mit einer Lösung von 0.13 mmol Lithium-1-(2'-pyridinyl)cyclohexan-1-olat **11a** in 5 mL THF versetzt. Die Reaktionsmischung wird zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt, wobei ein Farbumschlag von grünbraun zu klarem Dunkelgrün zu beobachten ist. Danach wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand mit ca. 10 mL Toluol extrahiert, um vom entstandenen Lithiumchlorid abzutrennen. Die Lösung wird auf etwa 1 mL eingeeengt und das Produkt durch Zugabe von 35 mL *n*-Pentan bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ ausgefällt. Nach zweimaligem Waschen mit je 5 mL kaltem *n*-Pentan wird das Produkt mehrere Stunden im Hochvakuum getrocknet.

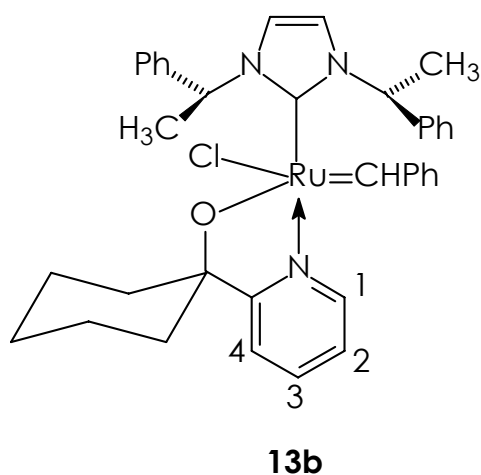
Ausbeute: 45.4 mg (0.073 mmol = 73 % d. Th.)

EA für $\text{C}_{32}\text{H}_{44}\text{ClN}_3\text{ORu}$ (623.86 g/mol): gef.: C 61.66, H 7.14, N 6.69; ber.: C 61.61, H 7.11, N 6.73.

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , $25\text{ }^{\circ}\text{C}$): $\delta = 18.82$ (1H, s, RuCHPh), 8.37, (1H, app. s, o-H von C_6H_5), 8.87, (1H, app. s, H1), 7.65 (1H, app. s, p-H von C_6H_5), 7.58 (1H, app. s, H3), 7.48 (1H, app. s, H4), 7.40 (2H, app. s, m-H von C_6H_5), 7.22 (1H, s, NCH), 7.01 (1H, app. s, H2), 6.55 (1H, s, NCH), 6.45 (1H, m, CH von C_6H_{11}), 3.68 (1H, m, CH von C_6H_{11}), 2,00 – 0.73 (30H, m, CH_2 von NC_6H_{11} und C_6H_{10}).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2 , 25 °C): δ = 299.40 (Ru=CH), 182.9 (NCN), 166.7 (C5), 152.1 (*ipso*-C von C_6H_5), 147.8 (C1), 137.3 (C3), 129.3, 129.1 und 126.1 (*o*-C, *m*-C und *p*-C von C_6H_5), 122.3 (C4), 120.0 (C2), 119.4 und 118.3 (NCH), 59.6 (CH von NC_6H_{11}), 76.3 (*ipso*-C von C_6H_{10}), 41.9, 41.0 (CH_2 von C_6H_{10}), 34.9, 33.3, 33.1, 28.2, 28.1 und 25.7 (CH_2 von NC_6H_{11}), 23.0, 22.4, 21.8 (CH_2 von C_6H_{10}).

Benzyliden-dichloro-(1,3-di-(*R*)-1'-phenylethyl-imidazol-2-yliden)-(1-(2'-pyridinyl)cyclohexan-1-olato)-ruthenium **13b**



Methode A:

Eine Lösung von 0.1 mmol Benzyliden-dichloro-(1,3-di-(*R*)-1'-phenylethyl-imidazol-2-yliden)-(tricyclohexylphosphan)-ruthenium **6b** in 20 mL THF wird tropfenweise mit einer Lösung von 0.13 mmol Lithium-1-(2'-pyridinyl)cyclohexan-1-olat **11a** in 5 mL THF versetzt. Die Reaktionsmischung wird zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt, wobei ein Farbumschlag von rotbraun zu dunkelgrün zu beobachten ist. Danach wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand mit ca. 10 mL Toluol extrahiert, um vom entstandenen Lithiumchlorid abzutrennen. Die Lösung wird auf etwa 1 mL eingeeengt und das Produkt durch Zugabe von 35 mL *n*-Pentan ausgefällt. Nach zweimaligem Waschen mit je 5 mL kaltem *n*-Pentan wird das Produkt mehrere Stunden im Hochvakuum getrocknet.

Methode B:

0.20 mmol Benzyliden-dichloro-(tricyclohexylphosphan)-1-(2'-pyridinyl)-(cyclohexan-1-olato)-ruthenium **12** in 10 mL THF werden im Lauf von 10 min tropfenweise mit einer kalten Lösung von Di-(R)-1'-phenylethylimidazol-2-yliden **2b** in 10 mL THF versetzt. Die Reaktionsmischung wird 30 min bei Raumtemperatur gerührt, danach wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das Rohprodukt mit 4 mL Toluol extrahiert. Diese Lösung wird auf etwa 2 mL eingeeengt. Durch Zugabe von 35 mL *n*-Pentan wird das Produkt ausgefällt. Nach zweimaligem Waschen mit je 5 mL kaltem *n*-Pentan wird das Produkt mehrere Stunden im Hochvakuum getrocknet.

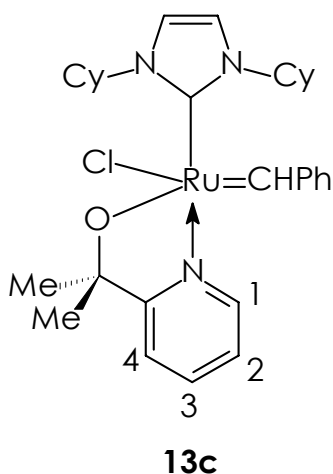
Ausbeute: 43.4 mg (0.064 mmol = 64% d. Th.)

EA für C₃₇H₃₈ClN₃ORu (677.86 g/mol): gef.: C 65.48, H 5.69, N 6.14; ber.: C 65.56, H 5.65, N 6.20.

¹H-NMR (CD₂Cl₂, 25 °C): δ = 17.78 (1H, s, RuCHPh), 8.52 (1H, s, H1), 8.42 (2H, br, o-H von C₆H₅), 8.02 – 6.72 (19H, m, darunter 2 *m*-H und 1 *p*-H von C₆H₅, 10H von NCHMePh, 1H von NCHMePh, 2H von NHC, H3, H4 und H2), 5.42 (1H, s, NHCMe), 2.8 – 1.1 (16H, darunter 3H von NCHMePh, 10H von C₆H₁₀).

¹³C{¹H}-NMR (CD₂Cl₂, 25 °C): δ = 292.8 (RuCHPh), 182.3 (NCN), 166.7 (C5), 155.2 (*ipso*-C von C₆H₅), 147.8 (C1), 143.8, 142.3 (*ipso*-C von NCHMePh), 140.5 (C3), 137.8 – 125.7 (*o*-C, *m*-C, *p*-C von C₆H₅ und NCHMePh), 123.4 (C4), 122.1 (C2), 119.4 (NCH), 78.5 (*ipso*-C von C₆H₁₀), 68.1, 58.2 (NCHMePh), 39.0, 34.5, 28.7 – 26.5 (CH₂ von C₆H₁₀), 22.6, 21.2 (NCHMePh).

Benzyliden-dichloro-(1,3-dicyclohexylimidazol-2-yliden)-(2-(2'-pyridinyl)-propan-2-olato)-ruthenium **13c**



Eine Suspension von 0.12 mmol Lithium-2-(2'-pyridinyl)propan-2-olat **11b** in 20 mL THF wird tropfenweise mit einer Lösung von 0.1 mmol Benzyliden-dichloro-(1,3-dicyclohexylimidazol-2-yliden)-(tricyclohexylphosphan)-ruthenium **6a** in 20 mL THF versetzt. Die Reaktionsmischung wird zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Dabei entsteht eine klare grünbraune Lösung. Danach wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand mit ca. 10 mL Toluol extrahiert, um vom entstandenen Lithiumchlorid abzutrennen. Die Lösung wird auf etwa 1 mL eingeeengt und das Produkt durch Zugabe von 35 mL *n*-Pentan bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ ausgefällt. Nach zweimaligem Waschen mit je 5 mL kaltem *n*-Pentan wird das Produkt mehrere Stunden im Hochvakuum getrocknet.

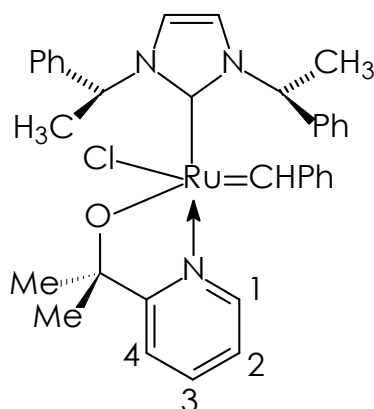
Ausbeute: 43.49 mg (0.073 mmol = 73 % d. Th.)

EA für $\text{C}_{30}\text{H}_{40}\text{ClN}_3\text{ORu}$ (595.80 g/mol): gef.: C 60.50, H 6.75, N 7.01; ber.: C 60.47, H 6.77, N 7.05.

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , $25\text{ }^{\circ}\text{C}$): $\delta = 18.76$ (1H, s, Ru=CH), 8.48 (1H, d, $^3J_{\text{HH}} = 5\text{ Hz}$, H1), 8.36 (2H, br, o-H von C_6H_5), 7.62 (1H, m, H3), 7.56 (1H, app.s, p-H von C_6H_5), 7.21 (1H, app. s, H4), 7.15 (2H, br, m-H von C_6H_5), 7.04 (1H, app. s, H2), 6.98 (1H, br, NCH), 6.80 (1H, br, NCH), 5.90 (1H, br, CH von C_6H_{11}), 3.67 (1H, br, CH von C_6H_{11}), 1.82 – 0.95 (26 H, m, darunter 20H von C_6H_{11} , 6H von CH_3).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2 , 25 °C): δ = 299.50 ($\text{Ru}=\text{CH}$), 183.9 (NCN), 167.4 (C5), 155.1 (*ipso*-C von C_6H_5), 147.5 (C1), 136.3 (C3), 129.2, 128.9 und 127.2 (*o*-C, *m*-C und *p*-C von C_6H_5), 122.5 (C4), 119.8 (C2), 118.9 und 118.5 (NCH), 55.2 (CH von NC_6H_{11}), 35.1, 34.3, 33.7 (CH_2 von NC_6H_{11}), 31.42, 28.2 (CH_3), 27.9, 27.1 und 25.5 (CH_2 von NC_6H_{11}).

Benzyliden-dichloro-(1,3-di-(*R*)-1'-phenylethyl-imidazol-2-yliden)-(1-(2'-pyridinyl)propan-2-olato)-ruthenium **13d**



13d

Eine Suspension von 0.39 mmol Lithium-2-(2'-pyridinyl)propan-2-olat **11b** in 40 mL THF wird tropfenweise mit einer Lösung von 0.3 mmol Benzyliden-dichloro-(1,3-di-(*R*)-1'-phenylethyl-imidazol-2-yliden)-(tricyclohexylphosphan)-ruthenium **6b** in 30 mL THF versetzt. Die Reaktionsmischung wird zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Dabei entsteht eine klare grüne Lösung. Danach wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand mit ca. 10 mL Toluol extrahiert, um vom entstandenen Lithiumchlorid abzutrennen. Die Lösung wird auf etwa 1 mL eingeeengt und das Produkt durch Zugabe von 35 mL *n*-Pentan bei -78 °C ausgefällt. Nach zweimaligem Waschen mit je 5 mL kaltem *n*-Pentan wird das Produkt mehrere Stunden im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 88.6 mg (0.138 mmol = 46 % d. Th.)

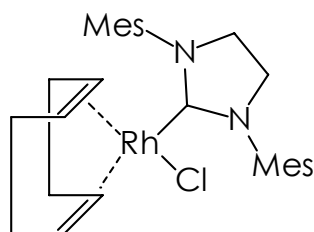
EA für $\text{C}_{34}\text{H}_{38}\text{ClN}_3\text{ORu}$ (641.82 g/mol): gef.: C 63.69, H 5.91, N 6.50; ber.: C 63.63, H 5.97, N 6.54.

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 25 °C): δ = 18.92 (1H, s, $\text{Ru}=\text{CH}$), 8.45 (1H, br, H1), 8.23 (2H, br, o-H von C_6H_5), 8.00 – 6.25 (20H, m, darunter 2 m-H und 1 p-H von C_6H_5 , 10H von NCHMePh , 2H von NCHMePh , 2H von NHC , H3, H4 und H2), 1.84 (3H, br, NCHMePh), 1.74 (3H, s, Me), 1.65 (3H, s, Me), 1.30 (3H, br, NCHMePh).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 25 °C): δ = 298.8 (RuCHPh), 186.3 (NCN), 167.7 (C5), 154.2 (*ipso*-C von C_6H_5), 147.5 (C1), 141.5, 141.3 (*ipso*-C von NCHMePh), 141.0 (C3), 137.6 – 124.7 (o-C, m-C, p-C von C_6H_5 und NCHMePh), 123.6 (C4), 122.3 (C2), 118.7 (NCH), 69.3, 56.4 (NCHMePh), 32.7, 25.8 (CH_3), 21.3, 19.7 (NCHMePh).

6.3.7 Metallkomplexe mit 1,3-Di-R-imidazolin-2-yliden-Liganden

Chloro(η^4 -1,5-cyclooctadien)(1,3-dimesitylimidazolin-2-yliden)rhodium(I) **26**



26

Eine Lösung von 314 mg $\text{KO}t\text{Bu}$ (2.80 mmol, 2.8 eq.) in 20 mL THF wird bei Raumtemperatur unter Rühren langsam zu einer Suspension von 956 mg 1,3-Dimesitylimidazoliniumchlorid **3a** (2.80 mmol, 2.8 eq.) in 50 mL THF getropft. Dabei löst sich das 1,3-Dimesitylimidazoliniumchlorid **3a** langsam auf und die Farbe der Reaktionsmischung ändert sich in hellgelb. Die Reaktionsmischung wird 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Danach werden 493 mg Bis[μ -chloro(η^4 -1,5-cyclooctadien)-rhodium(I)] **19** (1.00 mmol, 1 eq.) und 30 mL Toluol zugegeben. Diese Reaktionsmischung wird eine Stunde bei 80 °C gerührt. Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile im Vakuum wird das Produkt mit 30 mL *n*-Hexan extrahiert und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 822 mg (1.46 mmol, 73 % d. Th.)

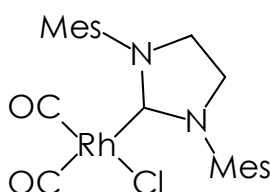
$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 20 °C): δ = 7.86 (4 H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 6.85 (4 H, s, Mes-H), 4.31 (2 H, $\text{cod}_{\text{vinyl}}$), 3.76 (2 H, $\text{cod}_{\text{vinyl}}$), 3.28 (4 H, $\text{cod}_{\text{allyl}}$), 2.41 – 1.63 (m, 22 H, $\text{cod}_{\text{allyl}}$, CH_3).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 20 °C): δ = 212.0 (d, $^1J(\text{C-Rh}) = 48.1$ Hz, NCN), 137.6 (*p*-C), 136.9 (*o*-C), 135.9 (R_2NC), 134.6 (*m*-C), 129.2 (NCH_2), 127.8 (NCH_2), 96.2, 99.9, 66.8, 32.0, 30.2, 27.5 (*cod*), 19.3 (*o*- CH_3), 17.7 (*p*- CH_3).

MS (Cl) m/z = 563 (M^+ , korrektes Isotopenmuster).

EA für $\text{C}_{29}\text{H}_{48}\text{ClN}_2\text{Rh}$ (563.07g/mol): gef.: C 61.79, H 8.63, N 5.02; ber.: C 61.86, H 8.59, N 4.97.

Dicarbonylchloro(1,3-dimesitylimidazolin-2-yliden)rhodium(I) **30**



30

Kohlenmonoxid wird 30 min durch eine Lösung von 330 mg Chloro(η^4 -1,5-cyclooctadien)(1,3-dimesitylimidazolin-2-yliden)rhodium(I) **26** (0.59 mmol) in 35 mL einer 1:1 Mischung von THF und Toluol geleitet. Nach dem Farbumschlag von gelb nach hellbraun werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wird zweimal mit je 5 mL *n*-Pentan gewaschen. Die Verbindung ist sehr gut löslich in Chloroform, Methylenchlorid, Toluol und THF, weniger in Diethylether, *n*-Pentan oder *n*-Hexan.

Ausbeute: 230 mg (0.46 mmol, 78 % d. Th.)

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 20 °C): δ = 7.24 (4 H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 6.99 (4 H, s, Mes-H), 2.40 (s, 18H, CH_3).

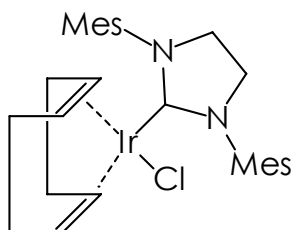
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 20 °C): δ = 205.7 (NCN, d, $^1J(\text{C-Rh}) = 41$ Hz), 185.2 (CO), 183.4 (CO), 138.5 (*p*-C), 136.2 (*o*-C), 135.6 (R_2NC), 134.9 (*m*-C), 129.5 (NCH_2), 21.1 (*o*- CH_3), 20.9 (*p*- CH_3).

MS (Cl) $m/z = 500$ (M^+ , korrektes Isotopenmuster).

IR (KBr, cm^{-1}): $\nu = 2081$ (s, CO), 1997 (vs, CO).

EA für $\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{ClN}_2\text{O}_2\text{Rh}$ (500.83 g/mol): gef.: C 55.21, H 5.19, N 5.52; ber.: C 55.16, H 5.23, N 5.59.

Chloro(η^4 -1,5-cyclooctadien)(1,3-dimesitylimidazolin-2-yliden)iridium(I) **27**



27

Eine Lösung von 141 mg KOtBu (1.26 mmol, 2.8 eq.) in 20 mL THF wird bei Raumtemperatur unter Rühren langsam zu einer Suspension von 432.05 mg 1,3-Dimesitylimidazoliumchlorid **3a** (1.26 mmol, 2.8 eq.) in 50 mL THF getropft. Dabei löst sich das 1,3-Dimesitylimidazoliumchlorid **3a** langsam auf und die Farbe der Reaktionsmischung ändert sich in hellgelb. Die Reaktionsmischung wird 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Danach werden 300 mg Bis[μ -chloro(η^4 -1,5-cyclooctadien)-iridium(I)] **20** (0.45 mmol, 1 eq.) and 30 mL Toluol zugegeben. Diese Reaktionsmischung wird eine Stunde bei 80 °C gerührt. Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile im Vakuum wird das Produkt mit 30 mL *n*-Hexan extrahiert und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 398 mg (0.621 mmol, 69 % d. Th.)

^1H NMR (CDCl_3 , 20 °C): $\delta = 7.56$ (4 H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 7.26 (4 H, s, Mes-H), 4.38 (4 H, $\text{cod}_{\text{vinyl}}$), 4.20 (4 H, $\text{cod}_{\text{allyl}}$), 3.42 (4 H, $\text{cod}_{\text{allyl}}$), 2.84 (4 H, $\text{cod}_{\text{allyl}}$), 2.66 – 2.50 (18 H, CH_3).

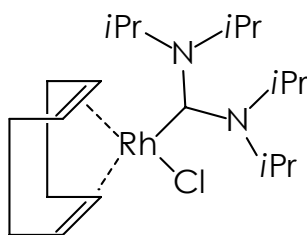
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 20 °C): $\delta = 207.0$ (NCN), 137.8 (*p*-C), 137.5 (*o*-C), 135.1 (R_2NC), 135.0 (*m*-C), 129.6 (NCH_2), 83.73, 67.8, 33.2, 28.5 (*cod*), 20.2 (*o*- CH_3), 19.7 (*p*- CH_3).

MS (Cl) m/z = 642 (M^+ , korrektes Isotopenmuster), 607 ($M - Cl$, korrektes Isotopenmuster), 496 ($M - Cl - cod$, korrektes Isotopenmuster).

EA für $C_{29}H_{48}ClN_2Ir$ (642.39g/mol): gef.: C 53.33, H 7.48, N 4.33; ber.: C 53.40, H 7.42, N 4.29.

6.3.8 Rhodium-Komplexe mit Bis(dialkylamino)carben-Liganden

Chloro(η^4 -1,5-cyclooctadien)[bis(diisopropylamino)carben]rhodium(I) **23a**



23a

a) Synthese über das freie Bis(diisopropylamino)carben

Eine Lösung von 340 mg Bis(diisopropylamino)carben **15a** (1.71 mmol, 2 eq.) in 20 mL THF wird unter Rühren langsam zu einer Lösung von 421 mg Bis[μ -chloro(η^4 -1,5-cyclooctadien)-rhodium(I)] **19** (0.85 mmol, 1 eq.) in 40 mL THF getropft. Sofort lässt sich ein Farbumschlag von hell- zu dunkelgelb beobachten. Die Reaktionsmischung wird 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile im Vakuum wird der Rückstand zweimal mit je 10 mL kaltem Diethylether gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Die Verbindung ist sehr gut löslich in Chloroform, Methylenechlorid und THF, weniger in Diethylether, *n*-Pentan and *n*-Hexan.

Ausbeute: 533 mg (1.21 mmol, 71 % d. Th.)

1H -NMR ($CDCl_3$, 20 °C): δ = 5.16 (2 H, cod_{vinyl}), 4.73 (1 H, cod_{vinyl}), 4.09 (4H, NCH), 3.09 (1 H, cod_{vinyl}), 2.35 (4 H, cod_{allyl}), 1.74 – 1.17 (m, 28 H, cod_{allyl} , CH_3).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR ($CDCl_3$, 20 °C): δ = 233.6 (NCN, d, $^1J_{C-Rh}$ = 67.8 Hz), 97.5, 67.3, 32.5, 30.9, 28.6 (cod), 56.4 (NCH), 23.8 (CH_3).

MS (Cl) m/z = 458 (M^+ , korrektes Isotopenmuster), 423 ($M - Cl$, korrektes Isotopenmuster), 314 ($M - Cl - cod$, korrektes Isotopenmuster).

EA für $C_{21}H_{40}ClN_2Rh$ (458.92g/mol): gef.: C 54.90, H 8.81, N 6.17; ber.: C 54.96, H 8.78, N 6.10.

b) Synthese über *in situ* Deprotonierung durch Alkoxid-Liganden

2.48 mL einer 1M Lösung von Natriumethanolat werden unter Rühren langsam zu einer Suspension von 300 mg Bis[μ -chloro(η^4 -1,5-cyclooctadien)-rhodium(I)] **19** (0.61 mmol, 1 eq.) in Ethanol (30 mL). Binnen fünf Minuten ändert sich die Farbe durch die Bildung von Bis[μ -ethoxy(η^4 -1,5-cyclooctadien)-rhodium(I)] nach zitronengelb. Nach zehnmütigem Rühren bei Raumtemperatur werden 400 mg *N,N,N',N'*-Tetraisopropylformamidiniumchlorid **14a** (1.22 mmol, 2 eq.) in fester Form zugegeben. Wieder ist der Farbumschlag von hell- nach dunkelgelb zu beobachten. Die Reaktionsmischung wird weitere 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile im Vakuum wird das Rohprodukt zweimal mit je 10 mL eiskaltem Diethylether gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 531 mg (1.16 mmol, 68 % d. Th.)

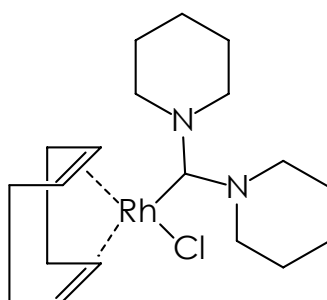
c) Synthese über das Alkoholat-Addukt des *N,N,N',N'*-Tetraalkylformamidiniumsalzes

Eine Lösung von 191 mg KO t Bu (1.70 mmol, 2.8 eq.) in 20 mL THF wird bei Raumtemperatur unter Rühren langsam zu einer Suspension von 280 mg *N,N,N',N'*-Tetraisopropylformamidiniumchlorid **14a** (1.70 mmol, 2.8 eq.) in 30 mL THF getropft. Dabei löst sich das *N,N,N',N'*-Tetraisopropylformamidiniumchlorid **14a** langsam auf und die Farbe der Reaktionsmischung änderte sich in hellgelb. Die Reaktionsmischung wird 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Danach werden 300 mg Bis[μ -chloro(η^4 -1,5-cyclooctadien)-rhodium(I)] **19** (0.61 mmol, 1 eq.) and 30 mL Toluol zugegeben. Diese Reaktionsmischung wird eine Stunde bei 80 °C gerührt.

Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile im Vakuum wird das Produkt mit 60 mL *n*-Hexan extrahiert und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 570 mg (1.24 mmol, 73 % d. Th.)

Chloro(η^4 -1,5-cyclooctadien)[bis(diisopropylamino)carben]rhodium(I) **23b**



23b

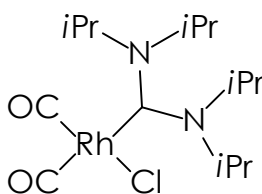
Komplex **23b** wurde analog zu Komplex **23a** über das freie Carben synthetisiert.

Ausbeute: 438 mg (1.05 mmol, 65 % d. Th.)

¹H-NMR (CDCl₃, 20 °C): δ = 5.41 (2 H, cod_{vinyl}), 4.15 (1 H, cod_{vinyl}), 3.61 (br s, 8H, CH₂), 3.07 (1 H, cod_{vinyl}), 2.20 (4 H, cod_{allyl}), 1.71 (4 H, cod_{allyl}), 1.59 (br s, 12H, CH₂).

¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃, 20 °C): δ = 237.6 (NCN, d, ¹J_{C-Rh} = 67.8 Hz), 86.9, 68.2, 31.1, 29.8, 28.2 (cod), 49.4, 46.3, 25.9, 23.2 (CH₂).

Dicarbonylchloro[bis(diisopropylamino)carben]rhodium(I) **29**



29

Kohlenmonoxid wird 30 min durch eine Lösung von 300 mg Chloro(η^4 -1,5-cyclooctadien)[bis(diisopropylamino)carben]rhodium(I) **23a** (0.65 mmol) in 35 mL einer 1:1 Mischung von THF und Toluol geleitet. Nach

dem Farbumschlag von gelb nach hellbraun werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wird zweimal mit je 5 mL *n*-Pentan gewaschen. Die Verbindung ist sehr gut löslich in Chloroform, Methylenchlorid, Toluol und THF, weniger in Diethylether, *n*-Pentan und *n*-Hexan.

Ausbeute: 180 mg (0.442 mmol, 68 % d. Th.)

¹H NMR (CDCl₃, 20 °C): δ = 4.11 (4H, NCH), 1.36 (24H, CH₃).

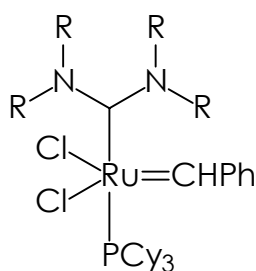
¹³C{¹H} NMR (CDCl₃, 20 °C): δ = 221.7 (NCN, d, ¹J(C-Rh) = 64 Hz), 186.9 (CO, d, ¹J(C-Rh) = 74 Hz), 56.1 (NCH), 23.5 (CH₃).

MS (Cl) *m/z* = 406 (M⁺, korrektes Isotopenmuster).

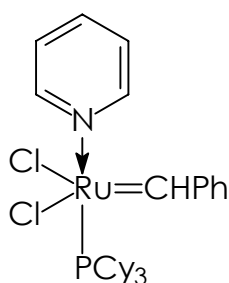
IR (KBr, cm⁻¹): ν = 2056 (s, CO), 1985 (s, CO).

EA für C₁₅H₂₈ClN₂O₂Rh (406.76 g/mol): gef.: C 44.32, H 6.89, N 6.91; ber.: C 44.29, H 6.93, N 6.88.

6.3.9 Versuche zur Synthese von Ruthenium-Phosphan-Carben-Alkyliden-Systemen mit Bis(dialkylamino)carben-Liganden

**36**

Benzyliden-dichloro-pyridin-tricyclohexylphosphan-ruthenium **37**

**37**

2.0 g Benzyliden-dichloro-bis(tricyclohexylphosphan)-ruthenium **5a** (2.4 mmol) werden bei Raumtemperatur unter Rühren in 20 mL Pyridin gelöst. Die Lösung färbt sich sofort tiefgrün. Nach 10 min wird die Reaktionsmischung in ca. 160 mL -10°C kaltes *n*-Hexan getropft. Dabei fällt Benzyliden-dichloro-bis(pyridin)-(tricyclohexylphosphan)-ruthenium als hellgrüner Feststoff aus. Nach Entfernen des Überstandes wird der Rückstand noch zweimal mit je 15 mL kaltem *n*-Hexan gewaschen. Beim Trocknen im Hochvakuum wird ein Pyridin-Ligand entfernt und der monopyridinsubstituierte Komplex als feines hellgrünes Pulver erhalten.

Ausbeute: 1.28 g (2.06 mmol, 85% d. Th.)

¹H-NMR (C₆D₆, 25 °C): δ = 20.48 (s, 1H, CHPh), 9.14 (br, s, 2H, Pyridin) 8.69 (br, s, 2H, Pyridin), 8.31 (s, 2H, o-H von Phenyl), 7.16 (s, br, 1H, p-H von Phenyl), 6.68 (s, br, 2H, m-H von Phenyl), 6.08 (s, br, Pyridin), 2.64 (m, 3H, CH von PCy₃), 2.2 – 0.9 (m, 30 H, PCy₃).

³¹P-NMR (C₆D₆, 25 °C): δ = 34.6

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese über Benzyliden-dichloro-bis(tricyclohexylphosphan)-ruthenium und freies Bis(dialkylamino)carben

Eine Lösung von 0.34 mmol des entsprechenden Bis(dialkylamino)carben **15** (1.4 eq.) in 15 mL THF wird unter Rühren langsam zu einer Lösung von 200 mg (0.24 mmol) Benzyliden-dichloro-bis(tricyclohexylphosphan)-ruthenium **5a** in 10 mL THF getropft. Die Lösung färbt sich braun. Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum wird der Rückstand in ca. 2 mL Toluol aufgenommen, mit ca. 40 mL *n*-Hexan versetzt und auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Man filtert von unlöslichen Bestandteilen ab und entfernt das Lösungsmittel im Hochvakuum. Das Produkt fällt als Mischung mit dem Edukt Benzyliden-dichloro-bis(tricyclohexylphosphan)-ruthenium als rotbraunes Pulver an.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese über Benzyliden-dichloro-bis(tricyclohexylphosphan)-ruthenium und das Alkoholataddukt des N,N,N',N'-Tetraalkylformamidiniumsalzes

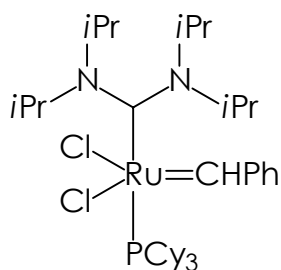
Eine Lösung von 0.48 mmol des entsprechenden Alkoholatadduktes **16** (2 eq.) in 15 mL THF werden zügig zu einer Lösung von 200 mg Benzyliden-dichloro-bis(tricyclohexylphosphan)-ruthenium **5a** in 15 mL Toluol getropft. Dabei färbt sich die Reaktionsmischung bräunlich. Nach zweistündigem Rühren werden die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird in ca. 2 mL Toluol aufgenommen, mit ca. 40 mL *n*-Hexan versetzt und auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Man filtert von unlöslichen Bestandteilen ab und entfernt das Lösungsmittel im Hochvakuum. Das Produkt fällt als Mischung mit dem Zersetzungsprodukt Benzyliden-dichloro-bis(tricyclohexylphosphan)-ruthenium als rotbraunes Pulver an.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese über Benzyliden-dichloro-(pyridin)-(tricyclohexylphosphan)-ruthenium und freies Bis(dialkylamino)carben

Eine Lösung von 0.34 mmol des entsprechenden Bis(dialkylamino)carbena **15** (1.4 eq.) in 15 mL THF wird unter Rühren langsam zu einer Lösung von 300 mg (0.48 mmol) Benzyliden-dichloro-(pyridin)-(tricyclohexylphosphan)-

ruthenium **37** in 10 mL THF getropft. Die Lösung färbt sich rotbraun. Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum wird der Rückstand in ca. 2 mL Toluol aufgenommen, mit ca. 40 mL *n*-Hexan versetzt und danach auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Man filtert von unlöslichen Bestandteilen ab und entfernt das Lösungsmittel im Hochvakuum. Das Produkt fällt als Mischung mit dem Zersetzungsprodukt Benzyliden-dichloro-bis(tricyclohexylphosphan)-ruthenium als rotbraunes Pulver an.

Benzyliden-dichloro-[bis(diisopropylamino)carben]-
(tricyclohexylphosphan)-ruthenium 36a

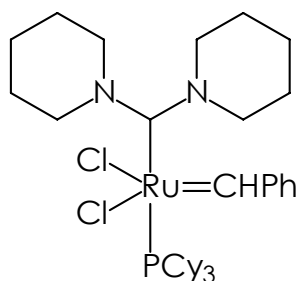


36a

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , $25\text{ }^{\circ}\text{C}$): $\delta = 20.19$ (1H, s, CHPh), 8.69 (s, br, o-H von Phenyl), 8.14 (s, 1H, p-H von Phenyl), 7.32 (2H, m-H von Phenyl), 3.81 (m, 4H, CH von *i*Pr), 2.83 (m, 3H, CH von PCy_3), 2.2 – 0.8 (m, 54 H, CH_3 und PCy_3).

$^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6 , $25\text{ }^{\circ}\text{C}$): $\delta = 37.8$.

Benzyliden-dichloro-[bispiperidylcarben-(tricyclohexylphosphan)-ruthenium
36b



36b

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , $25\text{ }^{\circ}\text{C}$): $\delta = 20.24$ (1H, Ru=CH), 8.69 (s, br, o-H von Phenyl), 8.13 (s, 1H, p-H von Phenyl), 7.49 (2H, m-H von Phenyl), 3.44 (8H, m, NCH_2)

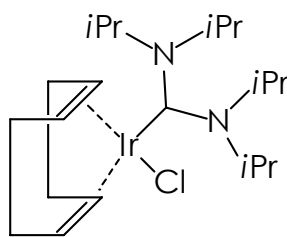
2.34 (3H, m, CH von PCy₃), 1.78 - 0.88 (42H, m, alle m, CH₂ von PCy₃, restliche CH₂ von Pip).

¹³C-NMR (CD₂Cl₂, 25 °C): δ = 277.7 (Ru=CH), 223.7 (NCN), 157.7 (*ipso*-C von C₆H₅), 139.8, 132.8 und 129.2 (*o*-C, *m*-C und *p*-C von C₆H₅), 32.2 (d, J_{PC} = 17 Hz, *ipso*-C von PCy₃), 29.9 (s, *m*-C von PCy₃), 26.9 (d, J_{PC} = 3.7 Hz, *o*-C von PCy₃), 24.8 (s, *p*-C von PCy₃), 31.6, 29.0, 28.0, 27.9 und 21.7 (CH₂ von NPip).

³¹P-NMR (CD₂Cl₂, 25 °C): δ = 27.9.

6.3.10 Weitere Metallkomplexe mit Bis(dialkylamino)carben-Liganden

Chloro(η⁴-1,5-cyclooctadien)[bis(diisopropylamino)carben]-iridium(I) **24**



24

a) Synthese über das freie Bis(diisopropylamino)carben

Eine Lösung von 200 mg Bis(diisopropylamino)carben **15a** (1.00 mmol, 2 eq.) in 20 mL THF wird unter Rühren langsam zu einer Lösung von 340 mg Bis[μ-chloro(η⁴-1,5-cyclooctadien)-iridium(I)] **20** (1.00 mmol, 1 eq.) in 40 mL THF getropft. Sofort lässt sich ein Farbumschlag von rot zu dunkelgelb beobachten. Die Reaktionsmischung wird 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile im Vakuum wird der Rückstand zweimal mit je 10 mL kaltem Diethylether gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Die Verbindung ist sehr gut löslich in Chloroform, Methylenchlorid und THF, weniger in Diethylether, *n*-Pentan und *n*-Hexan.

Ausbeute: 746 mg (1.36 mmol, 68 % d. Th.)

¹H NMR (CDCl₃, 20 °C): δ = 5.13 (2 H, *cod*_{vinyl}), 4.73 (2 H, *cod*_{vinyl}), 3.85 (4 H, NCH), 2.95 (4 H, *cod*_{allyl}), 2.11 (m, 4 H, *cod*_{allyl}), 1.58 – 1.17 (m, 24 H, CH₃).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 20 °C): δ = 225.6 (NCN), 82.1, 67.9, 33.2, 31.9, 29.2 (cod), 51.1 (NCH), 23.8 (CH_3).

MS (CI) m/z = 548 (M^+ , korrektes Isotopenmuster).

EA für $\text{C}_{21}\text{H}_{40}\text{ClN}_2$ (548.23 g/mol): gef.: C 46.09, H 7.41, N 5.07; ber.: C 46.01, H 7.35, N 5.11.

b) Synthese über *in situ* Deprotonierung durch Alkoxid-Liganden

2.48 mL einer 1M Lösung von Natriumethanolat werden unter Rühren langsam zu einer Suspension von 333 mg Bis[μ -chloro(η^4 -1,5-cyclooctadien)-iridium(I)] **20** (0.61 mmol, 1 eq.) in Ethanol (30 mL). Binnen fünf Minuten ändert sich die Farbe durch die Bildung von Bis[μ -ethoxy(η^4 -1,5-cyclooctadien)-rhodium(I)] nach orange. Nach zehnmütigem Rühren bei Raumtemperatur werden 400 mg *N,N,N',N'*-Tetraisopropylformamidinium-chlorid **14a** (1.22 mmol, 2 eq.) in fester Form zugegeben. Wieder ist der Farbumschlag von orange nach dunkelgelb zu beobachten. Die Reaktionsmischung wird weitere 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile im Vakuum wird das Rohprodukt zweimal mit je 10 mL eiskaltem Diethylether gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 778 mg (1.42 mmol, 71 % d. Th.)

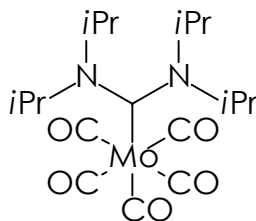
c) Synthese über das Alkoholat-Addukt des *N,N,N',N'*-Tetraalkylformamidiniumsalzes

Eine Lösung von 191 mg $\text{KO}t\text{Bu}$ (1.70 mmol, 2.8 eq.) in 20 mL THF wird bei Raumtemperatur unter Rühren langsam zu einer Suspension von 280 mg *N,N,N',N'*-Tetraisopropylformamidiniumchlorid **14a** (1.70 mmol, 2.8 eq.) in 30 mL THF getropft. Dabei löst sich das *N,N,N',N'*-Tetraisopropylformamidiniumchlorid **14a** langsam auf und die Farbe der Reaktionsmischung änderte sich in hellgelb. Die Reaktionsmischung wird 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Danach werden 333 mg Bis[μ -chloro(η^4 -1,5-cyclooctadien)-iridium(I)] **20** (0.61 mmol, 1 eq.) und

30 mL Toluol zugegeben. Diese Reaktionsmischung wird eine Stunde bei 80 °C gerührt. Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile im Vakuum wird das Produkt mit 60 mL *n*-Hexan extrahiert und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 723 mg (1.32 mmol, 66 % d. Th.)

[Bis(diisopropylamino)carben]molybdän(0)pentacarbonyl **34**



34

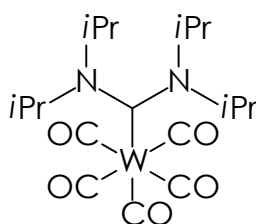
Eine Lösung von 216 mg Molybdänhexacarbonyl (0.82 mmol, 1.0 eq.) in 15 mL THF wird bei Raumtemperatur tropfenweise mit einer Lösung von 173 mg Bis(diisopropylamino)carben **15a** (0.82 mmol, 1.0 eq.) in 5 mL THF versetzt. Die Reaktionsmischung färbt sich binnen 10 min leicht gelb. Nach 48stündigen Rühren bei Raumtemperatur hat sich die Farbe deutlich vertieft und ein gelber Niederschlag gebildet. Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile im Vakuum wird nicht umgesetztes Molybdänhexacarbonyl über Nacht durch Sublimation bei Raumtemperatur entfernt. Bei dem Produkt handelt es sich um einen dottergelben, kristallinen, luftempfindlichen Feststoff, der sich sehr gut in Methylenchlorid, relativ gut in Diethylether und THF und praktisch gar nicht in Lösungsmitteln wie *n*-Hexan und *n*-Pentan löst.

Ausbeute: 262 mg (0.55 mmol, 67 % d. Th.)

¹H-NMR (C₆D₆, 25 °C): δ = 3.38 (br s, 4H, CH(CH₃)₂), 1.04 (br s, 24H, CH(CH₃)₂).

¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆, 25 °C): δ = 236.8 (s, NCN), 197.7 (Mo-CO), 164.4 (W(CO)₄), 45.6 (br, CH(CH₃)₂), 18.7 (s, CH(CH₃)₂).

IR (CH₂Cl₂, cm⁻¹): ν = 2066.5, 1926.9.

[Bis(diisopropylamino)carben]wolfram(0)pentacarbonyl **35****35**

Eine Lösung von 288 mg Wolframhexacarbonyl (0.82 mmol, 1.0 eq.) in 15 mL THF wird bei Raumtemperatur tropfenweise mit einer Lösung von 173 mg Bis(diisopropylamino)carben **15a** (0.82 mmol, 1.0 eq.) in 5 mL THF versetzt. Die Reaktionsmischung färbt sich binnen 10 min leicht zitronengelb. Nach 48stündigen Rühren bei Raumtemperatur hat sich die Farbe deutlich vertieft. Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile im Vakuum wird nicht umgesetztes Wolframhexacarbonyl über Nacht durch Sublimation bei Raumtemperatur entfernt. Bei dem Produkt handelt es sich um einen gelben, kristallinen, recht luftstabilen Feststoff, der sich sehr gut in Methylenchlorid und THF, relativ gut in Diethylether und praktisch gar nicht in Lösungsmitteln wie *n*-Hexan und *n*-Pentan löst.

Ausbeute: 296 mg (0.52 mmol, 64 % d. Th.)

¹H-NMR (C₆D₆, 25 °C): δ = 3.40 (br s, 4H, CH(CH₃)₂), 0.96 (br s, 24H, CH(CH₃)₂).

¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆, 25 °C): δ = 234.2 (s, NCN), 198.78 (W-CO), 188.1 (W(CO)₄), 49.6 (br, CH(CH₃)₂), 23.5 (s, CH(CH₃)₂).

IR (CH₂Cl₂, cm⁻¹): ν = 2065.1, 1914.6.

6.3.11 Typische Katalyse-Beispiele

ROMP von Norbornen bei Raumtemperatur

Ein typischer Reaktionsansatz für die Polymerisation von Norbornen wird folgendermaßen durchgeführt: Eine Lösung von 6.3 μmol Katalysator in 0.3 mL Methylenchlorid werden mittels einer Spritze zu einer Lösung von

60 mg (0.63 mmol) Norbornen in 0.7 mL Methylenchlorid gegeben. Nach 30 min werden 2.5 mL Methylenchlorid zugegeben, dem geringe Mengen *tert.*-Butylether und 2,6-Di-*tert.*-butyl-4-methylphenol zugesetzt sind. Nach 10 min wird die Lösung langsam in einen hohen Überschuss Methanol eingetropft, abfiltriert und mehrere Stunden im Hochvakuum getrocknet. Die Ausbeute wird gravimetrisch bestimmt.

ROMP von Cycloocten bei Raumtemperatur

Ein typischer Reaktionsansatz für die Polymerisation von Norbornen wird folgendermaßen durchgeführt: In eine Lösung von 6.3 μmol Katalysator in 0.5 mL Methylenchlorid werden 410 μL (3.13 mmol) Cycloocten gegeben. Nach 1 h werden 5 mL Methylenchlorid zugegeben, dem geringe Mengen *tert.*-Butylether und 2,6-Di-*tert.*-butyl-4-methylphenol zugesetzt sind. Nach weiteren 10 min wird die Lösung langsam in einen hohen Überschuss Methanol eingetropft, abfiltriert und mehrere Stunden im Hochvakuum getrocknet. Die Ausbeute wird gravimetrisch bestimmt.

ROMP von Norbornen bei erhöhter Temperatur

Zu einer Lösung von 63 mmol (60 mg) Norbornen in 0.7 mL Toluol wird mittels einer Spritze eine Lösung von 6.3 μmol des entsprechenden Ruthenium-Komplexes in 0.3 mL Toluol zugegeben. Dieser Reaktionsansatz wird bei 60 °C 30 min gerührt. Das entstandene Polymer wird durch Eintropfen der Reaktionsmischung in einen hohen Überschuss Methanol ausgefällt. Die Ausbeute wird nach Trocknen bis zur Gewichtskonstanz gravimetrisch bestimmt.

ROMP von Cycloocten bei erhöhter Temperatur

Zu einer Lösung von 6.3 μmol des entsprechenden Ruthenium-Komplexes in 1 mL Toluol werden 410 μL (3.13 mmol) Cycloocten zugegeben. Dieser Reaktionsansatz wird bei 60 °C eine Stunde gerührt. Das entstandene Polymer wird durch Eintropfen der Reaktionsmischung in einen hohen

Überschuss Methanol ausgefällt. Die Ausbeute wird nach Trocknen bis zur Gewichtskonstanz gravimetrisch bestimmt.

ROMP von Cyclooctadien (bzw. Cycloocten): NMR-analytischer Katalysatorvergleich

Dieser von Grubbs publizierte Test zur Evaluierung von Katalysatorsystemen für die Olefinmetathese^[98] wurde übernommen, um einen Anhaltspunkt für die Aktivität der neuen Systeme zu bekommen. Dabei wurden die Messserie der einzelnen NMR-Spektren mit Unterstützung eines Computerprogramms durchgeführt, was eine hohe Reproduzierbarkeit und Genauigkeit ermöglicht.

Bei diesem Test wird die zu untersuchende Polymerisationsreaktion direkt in einem NMR-Rohr durchgeführt: Man legt 1,5-Cyclooctadien in CD₂Cl₂ vor und gibt den Katalysator in Form einer frisch eingestellten Maßlösung in CD₂Cl₂ zu. Dabei wird immer unter folgenden Bedingungen gearbeitet: 25 °C, 1.70 µmol Katalysator in 0.55 mL CD₂Cl₂, [Cyclooctadien]/[Katalysator] = 250:1. Nach kurzem intensivem Schütteln wird das Röhrchen in das NMR-Gerät eingefahren und nach Erhalt des Locksignals die Messung gestartet. Über die Zahl der Dummy-Scans zwischen der Aufnahme der einzelnen Spektren kann der Abstand der Messpunkte für jede Reaktion individuell eingestellt werden.

Die quantitative Auswertung erfolgt über die Integration der Protonensignale des Monomers bzw. des Polymers. Besonders im Aliphatenbereich ist die Auflösung dafür mehr als ausreichend, so dass auf den Zusatz eines internen Standards verzichtet werden kann.

Ringschlussmetathese von 1,7-Octadien

Eine Lösung von 6.3 µmol Katalysator in 2 mL Methylenchlorid wird mit 46 µL 1,7-Octadien (0.31 mmol) versetzt. Nach 10 min wird die Reaktionsmischung im GC/MS untersucht.

Hydrosilylierung von Acetophenon

0.61 mL einer Edukt-Stammlösung (bestehend aus 0.8 mL Acetophenon, 1.3 mL Diphenylsilan und 300 mg Ferrocen als interner Standard gelöst in 4 mL d_8 -THF) werden zusammen mit 1 Mol % Katalysator (ebenfalls als Stammlösung, in etwa 0.2 mL d_8 -THF) in ein NMR-Rohr gegeben. Nach kräftigem Durchschütteln wird sofort mit der Aufnahme der NMR-Kinetik mit Hilfe des oben erwähnten Computerprogramms begonnen. Der Umsatz lässt sich durch die Integration der relevanten Protonensignale bestimmen.

6.3.12 Kristallographische Daten der Verbindung 23a

Tabelle 16: Ergänzende Kristalldaten für Verbindung 23a

Summenformel	C ₂₁ H ₄₀ ClN ₂ Rh
Molgewicht	458.91
Kristallformat	orthorhombic
Raumgruppe	<i>Pbca</i> (No. 61)
<i>a</i> (Å)	10.6176(1)
<i>b</i> (Å)	15.2100(2)
<i>c</i> (Å) ³	28.2000(3)
<i>V</i> (Å)	4554.12(9)
<i>Z</i>	8
Dichte (ber.) (g cm ⁻³)	1.339
Strahlung; λ (Å)	Mo Kα; 0.71073
F(000)	1936
μ (mm ⁻¹)	0.874
<i>T</i> (K)	183(1)
Anzahl der unabhängigen Reflexe (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	3760; 4585
Anzahl der Parameter	242
<i>R</i> ₁ ^{a)} (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>); all data)	0.0281; 0.0377
w <i>R</i> ₂ ^{b)} (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>); all data)	0.0693; 0.0722
goodness of fit (GOF) ^{c)}	1.047
Δ/ρ _{min} ; max (eÅ ⁻³)	-0.617; 0.852

$$a) R_1 = \sum (| |F_o| | - |F_c| |) / \sum |F_o| .$$

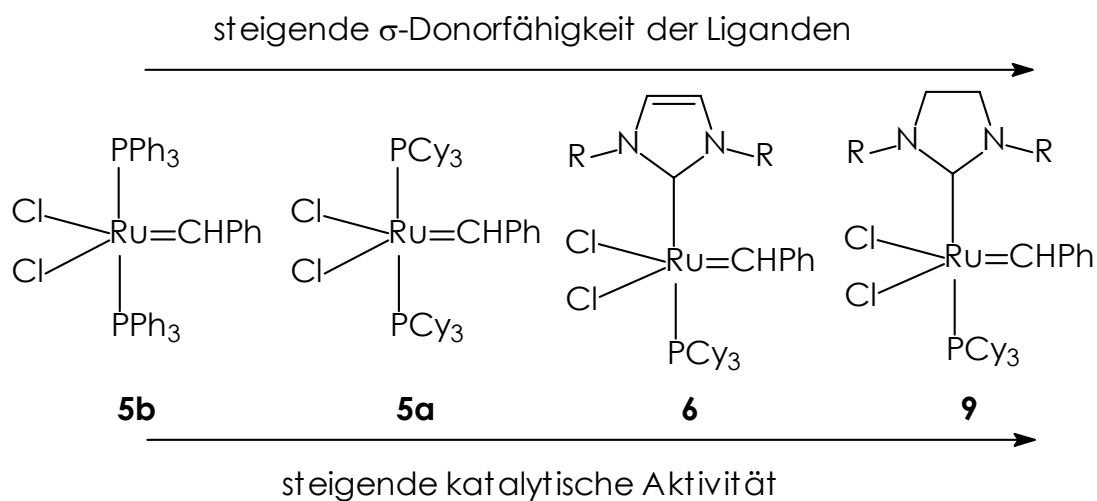
$$b) wR_2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)^2]^{1/2}, w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0000P)^2 + 2.2351P] \text{ where } P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3.$$

$$c) GOF = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (n_{data} - n_{variables})]^{1/2}.$$



Zusammenfassung

Verschiedene Übergangsmetall-NHC-Komplexe haben in den letzten Jahren große Erfolge als Homogenkatalysatoren erzielt.^[198] Besonders als Ersatz bzw. Erweiterung für die allgegenwärtigen Phosphan-Liganden bewiesen die NHC-Liganden ein großes Potential. Ein herausragendes Beispiel hierfür ist die Entwicklung von Ruthenium-Alkylden-Komplexen mit NHC-Liganden, die herausragende Aktivitäten als Katalysatoren für die Olefinmetathese zeigen.



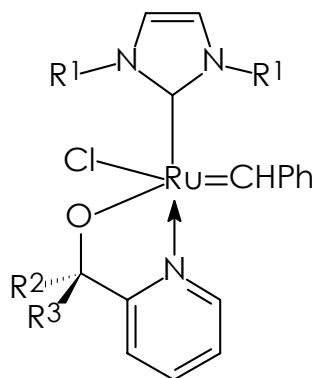
Verfolgt man die Entwicklung dieser Katalysatorklasse, werden zwei Dinge deutlich:

- Die Kombination eines fest gebundenen NHC-Liganden mit einem labilen Liganden, der während des Katalysezyklus eine Koordinationsstelle frei macht, ist ausschlaggebend für hohe katalytische Aktivität und hinreichende Stabilität des Katalysators.
- Je mehr Elektronendichte der NHC-Ligand auf das Metall überträgt, desto höher ist die zu beobachtende katalytische Aktivität.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden nun diese beiden Liganden variiert.

7.1 Variation des labilen Liganden

Als labiler Ligand wurde ein chelatisierender Pyridinylalkoholat-Ligand eingeführt. Dabei gelangt man zu den Komplexen **13**.



13a: R¹ = Cy, R^{2/3} = (CH₂)₅

13b: R¹ = PhEt, R^{2/3} = (CH₂)₅

13c: R¹ = Cy, R² = R³ = Me

13d: R¹ = PhEt, R² = R³ = Me

Für die Synthese dieser Komplexe sind zwei Routen möglich:

- Man substituiert vom klassischen *Grubbs*-Komplex **5a** ausgehend zunächst einen Phosphan-Liganden durch einen NHC-Liganden. Anschließend werden der verbleibende Phosphan-Ligand und ein Chloro-Ligand durch Reaktion mit dem Lithiumsalz des entsprechenden Pyridinylalkohols durch den Chelatliganden ersetzt.
- Der Chelatligand wird durch Umsetzung des Bisphosphankomplexes mit dem entsprechenden Lithiumpyridinylalkoholat zuerst eingeführt, darauf folgt dann die Substitution des verbleibenden Phosphan-Liganden durch den NHC-Liganden.

Katalytische Untersuchungen zeigen nun, dass die Komplexe **13** bei Raumtemperatur wie erwartet recht geringe Aktivitäten in der ringöffnenden Metathese-Polymerisation zeigen. Allerdings genügt schon eine Temperatur von 60 °C, um den hemilabilen Pyridinylalkoholat-Liganden vom Metall dissoziieren zu lassen. Dabei werden Aktivitäten

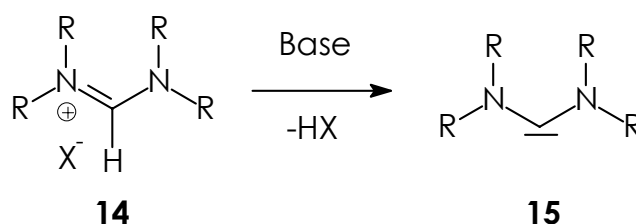
erzielt, die mit denen der gemischt substituierten Phosphan-NHC-Systeme **6** vergleichbar sind.

7.2 Variation des fest gebundenen NHC-Liganden

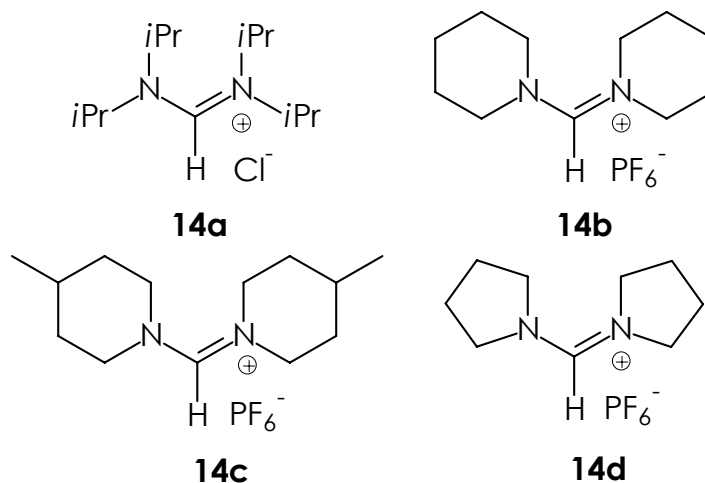
Ein weiteres Ziel dieser Arbeit war es, einen Phosphan-Liganden im *Grubbs*-System durch einen Bis(dialkylamino)carben-Liganden zu ersetzen. Diese Art von Carbenen wird aufgrund theoretischer Berechnungen als deutlich basischer als die bekannten 1,3-Di-R-imidazol- und 1,3-Di-R-imidazolin-2-ylidene eingeschätzt.

7.2.1 *N,N,N',N'*-Tetraalkylformamidiniumsalze und ihre Deprotonierung

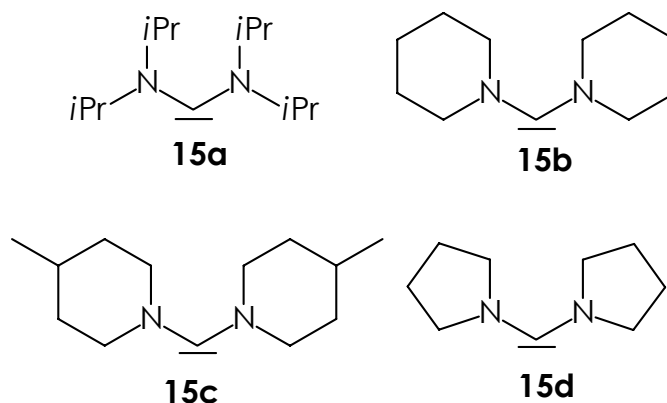
Bis(dialkylamino)carbene werden durch die Deprotonierung von *N,N,N',N'*-Tetraalkylformamidiniumsalzen erzeugt.



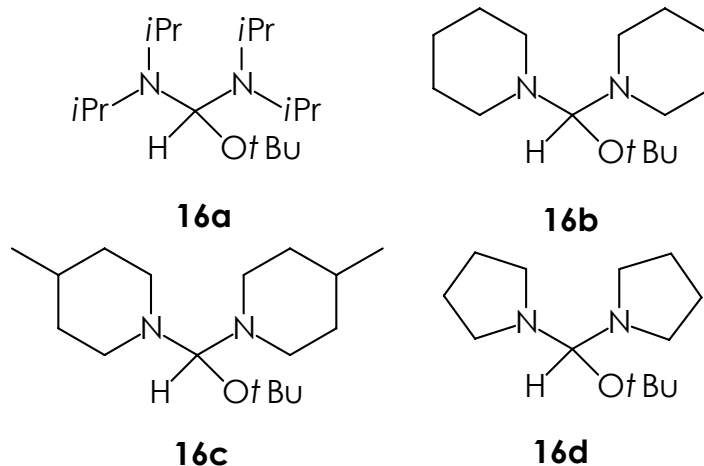
Es gibt verschiedene Methoden zur Synthese dieser Salzvorstufen. Der universellste Zugangsweg ist die Transaminierung von *N,N,N',N'*-Tetramethylformamidiniumchlorid mit sekundärem Amin. Eine anschließende Umsalzung zum entsprechenden Hexafluorophosphat führt zu gut handhabbaren Salzen.



Die *N,N,N',N'*-Tetraalkylformamidiniumsalze lassen sich durch verschiedene starke Basen deprotonieren. Besonders zu erwähnen ist die Deprotonierung nach der "Ammoniakmethode", die bei der Erzeugung von freien NHC aus 1,3-Di-R-imidazoliumsalzen sehr erfolgreich ist. Hier allerdings ist diese Methode nur bedingt einsetzbar, da sterisch ungehinderte *N,N,N',N'*-Tetraalkylformamidiniumsalze leicht ammonolytisch werden. Am besten lassen sich freie Bis(dialkylamino)carbene durch die Deprotonierung mit LDA erhalten.

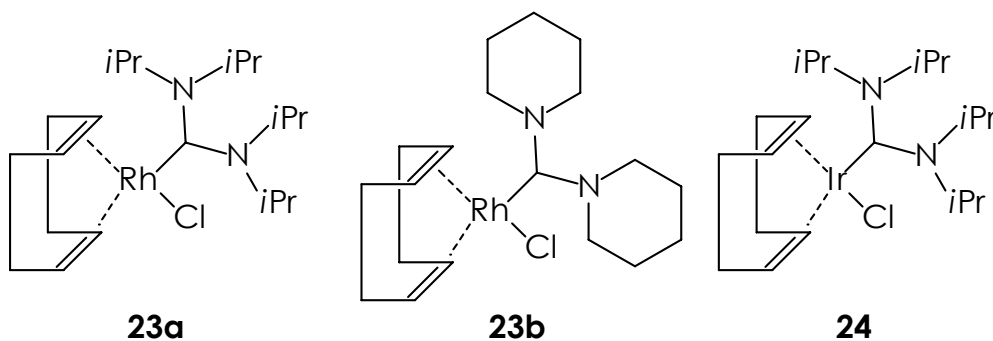


Um eine Isolierung der Bis(dialkylamino)carbene zu umgehen, kann man stattdessen auch die Alkoholataddukte der *N,N,N',N'*-Tetraalkylformamidiniumsalze direkt in der Komplexsynthese einsetzen. Dazu müssen Edukte und Produkte freilich thermisch belastbar und unempfindlich gegen freien Alkohol sein.



7.2.2 Synthese von Modellkomplexen mit Bis(dialkylamino)-carben-Liganden

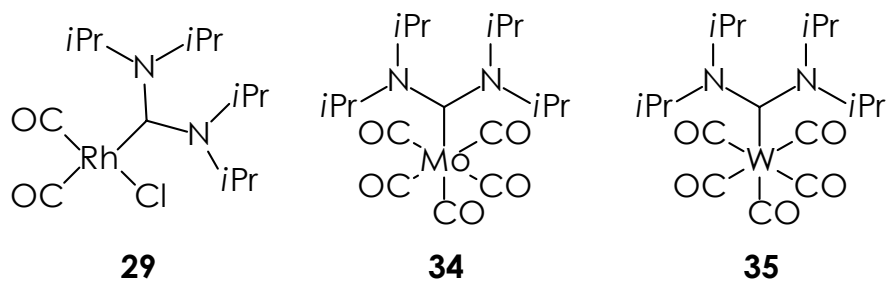
Um die Möglichkeiten zur Komplexbildung mit Bis(dialkylamino)carbenen auszuloten, wurden zunächst die Modellkomplexe **23** und **24** synthetisiert.



Für die Komplexsynthese bieten sich drei verschiedene Routen an, die zum Teil schon für NHC-Komplexe bekannt sind:

- die Spaltung der dinuklearen chloroverbrückten Komplexe durch das freie Bis(dialkylamino)carben,
- die *in situ*-Deprotonierung der *N,N,N',N'*-Tetraalkylformamidiniumsalze durch den Einsatz von Alkoxidverbrückten dinuklearen Komplexen und
- die thermische Eliminierung von *tert.*-Butanol aus den Alkoholataddukten der *N,N,N',N'*-Tetraalkylformamidiniumsalze und die damit verbundene Komplexbildung der *in situ* entstehenden Bis(dialkylamino)carbene.

Die aus einer Kristallstrukturanalyse von **23a** erkennbaren Strukturparameter lassen darauf schließen, dass die Bis(dialkylamino)carbene eher als acyclische Analoga der NHC zu betrachten sind als als *Fischer-Carbene*. Der Hauptunterschied zu den NHC-Liganden liegt in dem mit 117° deutlich größeren NCN-Winkel. Da durch die acyclische Struktur kein kleinerer Winkel erzwungen wird, nähern sich die Alkylsubstituenten am Stickstoff deutlich stärker dem Zentralmetall, als das von analogen NHC-Komplexen bekannt ist. Dadurch benötigen die Bis(dialkylamino)carbene einen bedeutend größeren Teil der Ligandsphäre als entsprechende NHC-Liganden. Zur Evaluierung der elektronischen Ligandeigenschaften wurden die Carbonylkomplexe **29**, **34** und **35** erzeugt.

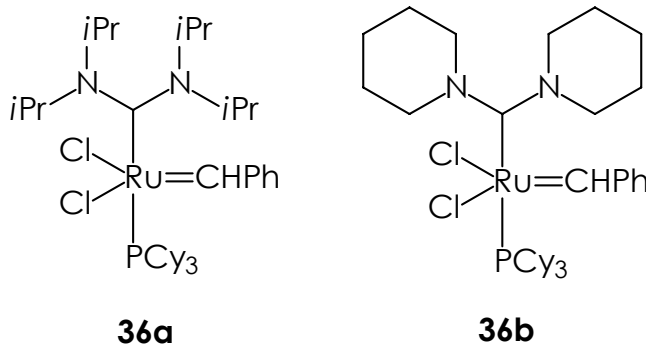


Ein Vergleich der Frequenzen der $\nu(\text{CO})$ -Streckschwingungen mit denen bekannter analoger NHC-Komplexe zeigt, dass die Bis(dialkylamino)carbene eine deutlich größere σ -Donorstärke als die NHC-Liganden aufweisen. Damit im Einklang stehen auch die tieffeldverschobenen ^{13}C -NMR-Signale der Carben-Kohlenstoff-Atome.

Die Versuche, zu bekannten NHC-Komplexen analoge Mangan- und Palladium(0)-Komplexe zu synthetisieren, schlug jedoch fehl. Im Falle des Mangans ist der sterische Anspruch der Bis(dialkylamino)carbene am Zentralmetall wahrscheinlich zu groß, um eine Koordination an das schon recht volle Manganfragment zu ermöglichen. Bei Palladium(0) hingegen dürften wohl eher elektronische Gründe ausschlaggebend sein: die Elektronenaffinität des Palladium(0) ist zu gering, um den extrem starken σ -Donor zu koordinieren.

7.2.3 Substitution eines Phosphan-Liganden im Grubbs-System

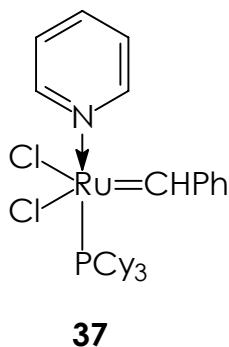
Die Substitution eines Phosphan-Liganden im *Grubbs*-Komplex mit freiem Bis(dialkylamino)carben führt zu den Komplexen **36a** und **36b**, allerdings in sehr geringen Ausbeuten.



Abwandlungen der aus der Literatur für NHC-Liganden bekannten Prozeduren (Temperatur, Lösungsmittel etc.) führen zu keiner Ausbeutesteigerung. Versuche mit dem Triphenylphosphan-substituierten *Grubbs*-Komplex waren ebenfalls nicht erfolgreich.

Eine Phosphansubstitution mit den entsprechenden Alkoholataddukten der *N,N,N',N'*-Tetraalkylformamidiniumsalze ist hier nicht möglich, da die entstehenden Carbenkomplexe **36a** und **36b** sich in Gegenwart von Protonenquellen sofort zersetzen.

Geht man zu dem pyridinsubstituierten Komplex **37** als Edukt über, erhält bei Umsetzung mit freiem Bis(dialkylamino)carben die Komplexe **36a** und **36b** in deutlich besseren Ausbeuten, allerdings immer gemischt mit dem klassischen *Grubbs*-Komplex **5a**.



Eine Isolierung von **36a** und **36b** war nicht möglich, da die Carbenkomplexe zum einen sehr ähnliche Löslichkeitseigenschaften wie

der Bisphosphankomplex **5a** aufweisen und sich zum anderen auch bei vorsichtigster Behandlung spontan zu dem thermodynamisch stabileren *Grubbs*-Komplex **5a** zersetzen.

Dafür sind verschiedene Gründe denkbar:

- Der deutlich größere sterische Anspruch der Bis(dialkylamino)carbene im Vergleich mit NHC-Liganden lässt die Alkylsubstituenten am Stickstoff möglicherweise zu weit in die Ligandsphäre am Ruthenium hineinragen und verhindert so eine stabile Koordination.
- Bis(dialkylamino)carbene induzieren eine höhere Elektronendichte am Metall als die bekannten NHC-Systeme. Von den *Grubbs*-Systemen mit NHC-Liganden ist bekannt, dass die Stabilität der Komplexe mit zunehmendem σ -Donorcharakter der Carben-Liganden abnimmt. Es ist also möglich, dass die σ -Donorfähigkeit der Bis(dialkylamino)carbene zu groß ist, um noch stabile Ruthenium-Alkyliden-Systeme zu bilden.
- Es sind Komplexe bekannt, in denen Bis(dialkylamino)carbene eine chelatisierende Koordination über ein Stickstoffatom eingehen können. Eine solche Koordination an dem sterisch schon recht vollen Rutheniumzentrum kann weiter zur Destabilisierung beitragen.

Literatur

Literatur

- [1] B. Cornils, W. A. Herrmann, *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*, VCH, Weinheim, 2. Auflage **2002**.
- [2] W. v. E. Doering, M. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, 88, 4947.
- [3] E. O. Fischer, A. Maasböl, *Angew. Chem.* **1964**, 76, 645; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1964**, 3, 580.
- [4] E. O. Fischer, *Angew. Chem.* **1974**, 86, 651.
- [5] R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 6796.
- [6] K. H. Dötz, H. Fischer, P. Hoffmann, F. R. Kreißl, U. Schubert, *Transition Metal Carbene Complexes*, VCH, Weinheim, **1983**.
- [7] H. W. Wanzlick, H. J. Schönherr, *Angew. Chem.* **1968**, 80, 154; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1968**, 7, 141.
- [8] K. Öfele, *J. Organomet. Chem.* **1968**, 12, P42.
- [9] A. J. Arduengo III, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 361.
- [10] M. Regitz, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 791; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, 35, 725.
- [11] W. A. Herrmann, C. Köcher, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2256; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, 36, 2162.
- [12] C. Boehme, G. Frenking, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 2039.
- [13] C. Boehme, G. Frenking, *Organometallics* **1998**, 17, 5801.
- [14] C. Heinemann, T. Müller, Y. Apeloig, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 2023.
- [15] H. Jacobsen, T. Ziegler, *Organometallics* **1994**, 14, 224.
- [16] C. Köcher, *Dissertation*, Technische Universität München, **1997**.
- [17] R. Schmid, *Dissertation*, Technische Universität München, **1997**.
- [18] T. Weskamp, F. J. Kohl, W. Hieringer, D. Gleich, W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 2573; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 2416.
- [19] J. E. Hill, T. A. Nile, *J. Organomet. Chem.* **1977**, 137, 293.

- [20] M. F. Lappert in *Transition Metal Chemistry* (Hrsg. A. Müller, E. Diemann), **1981**, Verlag Chemie, Heidelberg.
- [21] W. A. Herrmann, M. Elison, J. Fischer, C. Köcher, G. R. J. Artus, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2602; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 2371.
- [22] W. A. Herrmann, C.-P. Reisinger, M. Spiegler, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *557*, 93.
- [23] V. P. W. Böhm, C. W. K. Gstöttmayr, T. Weskamp, W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *595*, 186.
- [24] C. W. K. Gstöttmayr, V. P. W. Böhm, E. Herdtweck, M. Grosche, W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1421; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1363.
- [25] C. Köcher, W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *532*, 261.
- [26] M. Steinbeck, *Dissertation*, Technische Universität München, **1998**.
- [27] M. Prinz, *Diplomarbeit*, Technische Universität München, **1996**.
- [28] M. G. Gardiner, W. A. Herrmann, C.-P. Reisinger, J. Schwarz, M. Spiegler, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *572*, 239.
- [29] L. J. Gooßen, *Dissertation*, Technische Universität München, **1997**.
- [30] W. A. Herrmann, L. J. Gooßen, M. Spiegler, *Organometallics* **1998**, *17*, 2162.
- [31] W. A. Herrmann, C. Köcher, L. J. Gooßen, G. R. J. Artus, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2980; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, *35*, 2805.
- [32] J. Schwarz, V. P. W. Böhm, M. G. Gardiner, M. Grosche, W. A. Herrmann, W. Hieringer, G. Raudaschl-Sieber, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 1773.
- [33] S. C. Schürer, S. Gessler, N. Buschmann, S. Blechert, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4062; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *40*, 3898.
- [34] B. Cornils, W. A. Herrmann, *Aqueous-phase Organometallic Chemistry*, VCH, Weinheim, **1998**.
- [35] W. A. Herrmann, C. W. Kohlpaintner, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1588; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1993**, *32*, 524.

- [36] B. Cornils, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2147; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 2057.
- [37] A. Kiyomori, J.-F. Marcoux, S. L. Buchwald, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 2657.
- [38] A. J. Arduengo III, *US 5077414*, **1991**.
- [39] A. A. Gridnev, I. M. Mihaltseva, *Synthetic Communications* **1994**, *24*, 1547.
- [40] A. J. Arduengo III, R. Krafczyk, R. Schmutzler, H. A. Craig, J. R. Goerlich, W. J. Marshall, M. Unverzagt, *Tetrahedron* **1999**, *55*, 14523.
- [41] W. A. Herrmann, M. Elison, J. Fischer, C. Köcher, G. R. J. Artus, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 772.
- [42] W. A. Herrmann, C. Köcher, L. J. Gooßen, G. R. J. Artus, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 1627.
- [43] N. Kuhn, T. Kratz, *Synthesis* **1993**, 561.
- [44] D. Enders, K. Breuer, G. Raabe, J. Runsink, J. H. Teles, J.-P. Melder, K. Ebel, S. Brode, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1119; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 1021.
- [45] W. A. Herrmann, J. Schwarz, M. G. Gardiner, M. Spiegler, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *575*, 80.
- [46] D. Enders, H. Gielen, G. Raabe, J. Runsink, J. H. Teles, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 1483.
- [47] D. Enders, H. Gielen, G. Raabe, J. Runsink, J. H. Teles, *Chem. Ber.* **1997**, *130*, 1253.
- [48] D. Enders, H. Gielen, G. Raabe, J. Runsink, J. H. Teles, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 913.
- [49] M. Elison, *Dissertation*, Technische Universität München, **1996**.
- [50] A. J. Arduengo III, H. V. R. Dias, J. C. Calabrese, F. Davidson, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9724.
- [51] A. J. Arduengo III, H. V. R. Dias, J. C. Calabrese, F. Davidson, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 1541.

- [52] A. J. Arduengo III, H. V. R. Dias, F. Davidson, R. L. Harlow, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 462, 13.
- [53] A. J. Arduengo III, H. V. R. Dias, J. C. Calabrese, F. Davidson, *Organometallics* **1993**, 12, 3405.
- [54] A. J. Arduengo III, S. F. Gamper, J. C. Calabrese, F. Davidson, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 4391.
- [55] A. J. Arduengo III, M. Tamm, J. C. Calabrese, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 3625.
- [56] A. J. Arduengo III, S. F. Gamper, M. Tamm, J. C. Calabrese, F. Davidson, H. A. Craig, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 572.
- [57] W. P. Fehlhammer, T. Bliss, U. Kernbach, I. Brüdgam, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 490, 149.
- [58] W. P. Fehlhammer, K. Bartel, A. Völkl, D. Achatz, *Z. Naturforsch. B* **1982**, 37, 1044.
- [59] K. J. Ivin, *Olefin Metathesis*, Academic Press, London, **1983**.
- [60] K. J. Ivin, J. C. Mol, *Olefin Metathesis and Metathesis Polymerization*, Academic Press, San Diego, **1997**.
- [61] J.L. Hèrisson, Y. Chauvin, *Makromol. Chem.* **1970**, 141, 161.
- [62] J. B. Lee, K. W. Scott, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 7491.
- [63] K. Seyferth, R. Taube, *J. Organomet. Chem.* **1982**, 229, C19.
- [64] E. A. Zuech, *Chem. Commun.* **1968**, 1182.
- [65] R. Taube, K. Seyferth, *Z. Chem.* **1974**, 14, 285.
- [66] J. S. Murdzek, R. R. Schrock, *Organometallics* **1987**, 6, 1373.
- [67] N. Calderon, H. Y. Chen, K. W. Scott, *Tetrahedron Lett.* **1967**, 3327.
- [68] J.-M. Basset, R. Mutin, H. Pralraud, G. Coudurier, Y. Trambouze, *J. Catal.* **1974**, 34, 196.
- [69] C. P. Casey, T. J. Burckhardt, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 7808.
- [70] J. H. Wengrovius, R. R. Schrock, M. R. Churchill, G. Rupprecht, J. Fellmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 4515.
- [71] J. Kress, J. A. Osborn, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 6346.

- [72] J. L. Couturier, C. Paillet, M. Leconte, J.-M Basset, K. Weiss, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 622; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1992**, *31*, 628.
- [73] J. Kress, J. A. Osborn, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1660; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1992**, *31*, 1585.
- [74] R. Toreki, G. A. Vaughan, R. R. Schrock, W. M. Davis, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 127.
- [75] A. Demonceau, A. F. Noels, E. Saive, A.J. Hubert, *J. of Mol. Catal.* **1992**, *76*, 123.
- [76] A. W. Stumpf, E. Saive, A. Demonceau, A. F. Noels, *Chem. Commun.* **1995**, 1127.
- [77] M. B. France, R. A. Paciello, R. H. Grubbs, *Macromolecules* **1993**, *26*, 4739.
- [78] S. T. Nguyen, L. K. Johnson, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3974.
- [79] S. T. Nguyen, R. H. Grubbs, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9858.
- [80] P. Schwab, M. B. France, J. W. Ziller, R. H. Grubbs, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2179; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 2039.
- [81] P. Schwab, R. H. Grubbs, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 100.
- [82] W. A. Herrmann, W. C. Schattenmann, O. Nuyken, S. C. Glander, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1169; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, *35*, 1087.
- [83] R. H. Grubbs, S. T. Nguyen, L. K. Johnson, M. A. Hillmyer, G. C. Fu, WO 96/04289, **1996**.
- [84] M. R. Gagne, R. H. Grubbs, J. Feldman, J. W. Ziller, *Organometallics* **1992**, *11*, 3933.
- [85] A. M. LaPointe, R. R. Schrock, W. M. Davis, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 4802.
- [86] G. S. Girolami, *Organometallics* **1999**, *18*, 1923.
- [87] L. Porri, P. Diversi, A. Lucherini, R. Rossi, *Makromol. Chem.* **1975**, *176*, 3121.
- [88] T. A. Kirkland, D. M. Lynn, R. H. Grubbs, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 9904.

- [89] D. M. Lynn, S. Kanaoka, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 784.
- [90] D. M. Lynn, B. Mohr, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1627.
- [91] B. Mohr, D. M. Lynn, R. H. Grubbs, *Organometallics* **1996**, *15*, 784.
- [92] R. R. Schrock, S. Rocklage, J. H. Wengrovius, G. Rupprecht, J. Fellman, *J. Mol. Catal.* **1980**, *8*, 73.
- [93] R. R. Schrock, J. Feldman, L. F. Cannizzo, R. H. Grubbs, *Macromolecules* **1987**, *20*, 1169.
- [94] W. Stüer, J. Wolf, H. Werner, P. Schwab, M. Schulz, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 3603; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 3421.
- [95] A. Fürstner, M. Picquet, C. Bruneau, P. H. Dixneuf, *Chem. Commun.* **1998**, 1315.
- [96] M. S. Sanford, L. M. Henling, R. H. Grubbs, *Organometallics* **1998**, *17*, 5384.
- [97] S. M. Hansen, M. A. O. Volland, F. Rominger, F. Eisenträger, P. Hofmann, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1360; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1273.
- [98] E. L. Dias, R. H. Grubbs, *Organometallics* **1998**, *17*, 2758.
- [99] K. J. Harlow, A. F. Hill, J. D. E. T. Wilton-Ely, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1999**, 285.
- [100] S. T. Nguyen, R. H. Grubbs, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *497*, 195.
- [101] S. Chang, L. Jones II, C. Wang, L. M. Henling, R. H. Grubbs, *Organometallics* **1998**, *17*, 3400.
- [102] H. Katayama, T. Yoshida, F. Ozawa, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *562*, 203.
- [103] J. S. Kingsbury, J. P. A. Harrity, P. J. Bonitatebus Jr., A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 791.
- [104] H. Katayama, F. Ozawa, *Organometallics* **1998**, *17*, 5190.
- [105] T. R. Belderrain, R. H. Grubbs, *Organometallics* **1997**, *15*, 4001.
- [106] T. E. Wilhelm, T. R. Belderrain, S. N. Brown, R. H. Grubbs, *Organometallics* **1997**, *16*, 3687.

- [107] J. Wolf, W. Stüer, C. Grünwald, H. Werner, P. Schwab, M. Schulz, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1165; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1124.
- [108] T. Weskamp, *Dissertation*, Technische Universität München, **1999**.
- [109] T. Weskamp, W. C. Schattenmann, M. Spiegler, W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2631; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2490.
- [110] M. Scholl, T. M. Trnka, J. P. Morgan, R. H. Grubbs, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 2247.
- [111] M. Scholl, S. Ding, C. W. Lee, R. H. Grubbs, *Org. Lett.* **1999**, *1*, 953.
- [112] C. W. Bielawski, R. H. Grubbs, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3025; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2903.
- [113] Eine ausführliche Übersicht hierzu bietet A. Fürstner, L. Ackermann, B. Gabor, R. Goddard, C. W. Lehmann, R. Mynott, F. Stelzer, O. R. Thiel, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 3236.
- [114] J. Huang, E. D. Stevens, S. P. Nolan, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 2674.
- [115] L. Jafarpour, A. C. Hillier, S. P. Nolan, *Organometallics* **2002**, *21*, 442.
- [116] J. Chatt, R. L. Richards, G. H. D. Royston, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1973**, 1433.
- [117] D. J. Doonan, A. L. Balch, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 4769.
- [118] J. Miller, A. L. Balch, J. H. Enemark, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 4613.
- [119] P. R. Branson, R. A. Cable, M. Green, M. K. Lloyd, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1976**, 12.
- [120] J. Daub, A. Hasenhündl, K. P. Krenkler, K. Schmetzer, *Liebigs Ann. Chem.* **1980**, *7*, 997.
- [121] P. R. Branson, M. Green, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1972**, 1303.
- [122] P. R. Branson, R. A. Cable, M. Green, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1974**, 364.
- [123] T. Boschi, S. Licoccia, R. Paolesse, P. Tagliatesta, *Organometallics* **1989**, *8*, 330.
- [124] R. W. Alder, P. R. Allen, M. Murray, A. G. Orpen, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1211; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, *35*, 1121.

- [125] T. Weskamp, F. J. Kohl, W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 582, 362.
- [126] U. Frenzel, T. Weskamp, F. J. Kohl, W. C. Schattenmann, O. Nuyken, W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 586, 263.
- [127] L. Ackermann, A. Fürstner, T. Weskamp, F. J. Kohl, W. A. Herrmann, *Tetrahedron Lett.* **1999**, 40, 4787.
- [128] J. Huang, H. Z. Schanz, E. D. Stevens, S. P. Nolan, *Organometallics* **1999**, 18, 5375.
- [129] M. S. Sanford, J. A. Love, R. H. Grubbs, *Organometallics* **2001**, 20, 5314.
- [130] P. A. van der Schaaf, A. Mühlbach, A. Hafner, R. Kolly, WO 99/29701, **1999**.
- [131] W.A. Herrmann, G. M. Lobmaier, T. Priermeier, M. R. Mattner, B. Scharbert, *J. Mol. Catal. A* **1997**, 117, 455.
- [132] W. A. Herrmann, J. Fridgen, G. M. Lobmair, M. Spiegler, *New J. Chem.* **1999**, 5.
- [133] W. A. Herrmann, J. J. Haider, J. Fridgen, G. M. Lobmaier, M. Spiegler, *J. Organomet. Chem.* **2000**, 603, 69.
- [134] G. Lobmair, *Dissertation*, Technische Universität München, **1997**.
- [135] J. Haider, *Dissertation*, Technische Universität München, **1998**.
- [136] J. Fridgen, *Dissertation*, Technische Universität München, **2002**.
- [137] R. W. Alder, M. E. Blake, S. Bufali, C. P. Butts, A. G. Orpen, J. Schütz, S. J. Williams, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **2001**, 1586.
- [138] W. Kantlehner, *Comprehensive Organic Synthesis*, Hrsg. B.M. Trost, I. Fleming, Pergamon Press, Great Britain **1991**, Vol. 6.
- [139] S. Patai, *The Chemistry of Amidines and Imidates*, Wiley, New York, **1975**, Kap. 7.
- [140] W. Kantlehner, *Adv. Org. Chem.* **1979**, 9, 321.
- [141] G. Simchen, *Methoden der Organischen Chemie (Houben Weyl)*, **1985**, E5/1, 1.

- [142] H. Brederick, R. Gompper, K. Klemm, H. Rempfer, *Chem. Ber.* **1959**, 92, 837.
- [143] S. Saba, A. Brescia, M. Kaloustian, *Tetrahedron Lett.* **1983**, 24, 5031.
- [144] R. W. Alder, M. E. Blake, C. Bortolotti, S. Bufali, C. P. Butts, E. Linehan, J. M. Oliva, A. G. Orpen, M. J. Quayle, *Chem. Commun.* **1999**, 241.
- [145] D. L. Garmaise, G. Y. Paris, J. Komlossy, *J. Med. Chem.* **1969**, 12, 806.
- [146] W. Kantlehner, R. Bauer, H. Brederick, *Liebigs Ann. Chem.* **1980**, 3, 19.
- [147] W. Kantlehner, T. Maier, P. Spek, *Synthesis* **1979**, 342.
- [148] R. W. Alder, M. E. Blake, *Chem. Commun.* **1997**, 1513.
- [149] J. Huang, H. Z. Schanz, E. D. Stevens, S. P. Nolan, *Organometallics* **1999**, 18, 5375.
- [150] R. W. Alder, P. R. Allen, S. J. Williams, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1267.
- [151] H.-W. Wanzlick, E. Schikora, *Angew. Chem.* **1960**, 72, 494.
- [152] H.-W. Wanzlick, *Angew. Chem.* **1962**, 74, 129; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1962**, 1, 75.
- [153] H.-J. Schönherr, H.-W. Wanzlick, *Chem. Ber.* **1970**, 103, 1037.
- [154] D. M. Lemal, R. A. Lovald, K. I. Kawano, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 86, 2518.
- [155] H. E. Winberg, J. E. Carnahan, D. D. Coffman, M. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 87, 2055.
- [156] N. Wiberg, J. W. Buchler, *Chem. Ber.* **1963**, 96, 3000.
- [157] Y. Liu, D. M. Lemal, *Tetrahedron Lett.* **2000**, 41(5), 599.
- [158] Y. Liu, P. E. Lindner, D. M. Lemal, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 10626.
- [159] J. W. Scheeren, R. J. F. Nivard, *Recl. Trav. Chim. Pay-Bas.* **1969**, 88, 289.
- [160] O. Tsuge, K. Yanagi, M. Horie, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1971**, 44, 2171.
- [161] A. J. Arduengo III, J. R. Goerlich, W. J. Marshall, *Liebigs Ann. Recl.* **1997**, 365.
- [162] D. A. Dixon, A. J. Arduengo III, *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 4180.
- [163] C. Heinemann, W. Theil, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, 217, 11.

- [164] T. A. Taton, P. Chen, *Angew. Chem* **1996**, *108*, 1098; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, *35*, 1011.
- [165] R. Hoffmann, R. Gleiter, F. B. Mallory, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 1460.
- [166] K. Ohta, E. R. Davidson, K. Morokuma, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3466.
- [167] A. J. Arduengo III, J. R. Goerlich, W. J. Marshall, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11027.
- [168] R. W. Alder, M. W. Blake, J. M. Oliva, *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 11200.
- [169] A. J. Arduengo III, H. V. R. Dias, D. A. Dixon, R. L. Harlow, W. T. Klooster, T. F. Koetzle, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6812.
- [170] G. Wilkinson, C. K. Brown, *J. Chem. Soc. A.* **1970**, 2753.
- [171] D. Niebecker, R. Reau, S. Lecolier, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 5208.
- [172] J. M. Brown, S. J. Cook, R. Khan, *Tetrahedron* **1986**, *42*, 5105.
- [173] H. Alper, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 3674.
- [174] K. Tani, P. Yamagata, S. Akutagawa, H. Kumobayashi, T. Taketomi, H. Takaya, A. Niyashita, R. Noyori, S. Otsuka, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 5208.
- [175] N. Sakai, K. Nozaki, H. Takaya, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 395.
- [176] U. Burckhardt, L. Hintermann, A. Schnyder, A. Togni, *Organometallics* **1995**, *14*, 5415.
- [177] G. W. Gokel, D. Marquarding, I. K. Ugi, *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 3052.
- [178] G. W. Gokel, I. K. Ugi, *J. Chem. Edu.* **1972**, *49*, 294.
- [179] D. Marquarding, H. Klusacek, G. W. Gokel, P. Hoffmann, I. K. Ugi, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 5389.
- [180] A. Schnyder, A. Togni, U. Wiesli, *Organometallics* **1997**, *16*, 255.
- [181] A. Togni, C. Breutel, A. Schnyder, F. Spindler, H. Landert, A. Tijani, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4062.

- [182] A. Togni, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1581; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, *35*, 1475.
- [183] B. Cornils, W. A. Herrmann (Hrsg.), *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Complexes*, VCH Verlagsgesellschaft Weinheim **1996**, S. 248 – 256.
- [184] W. A. Herrmann, L. J. Gooßen, G. R. J. Artus, C. Köcher, *Organometallics* **1997**, *16*, 2472.
- [185] W. A. Herrmann, L. J. Gooßen, M. Spiegler, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *547*, 357.
- [186] H.-W. Wanzlick, H.-J. Schönherr, *Angew. Chem.* **1968**, *80*, 154; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1968**, *7*, 141.
- [187] K. Öfele, C. G. Kreiter, *Chem. Ber.* **1972**, *105*, 529.
- [188] D. Mihalios, *Dissertation*, Technische Universität München, **1992**.
- [189] M. Green, T. A. Kuc, S. H. Taylor, *J. Chem. Soc. (A)* **1971**, 2334.
- [190] A. W. Coleman, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, R. K. Maskell, J. H. Müller, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *296*, 173.
- [191] G. R. J. Artus, *Dissertation*, Technische Universität München, **1996**.
- [192] C. W. K. Gstöttmayr, *Dissertation*, Technische Universität München, **2002**.
- [193] W. Scherer, persönliche Mitteilung.
- [194] D. Mihalios, *Diplomarbeit*, Technische Universität München, **1987**.
- [195] I. Ojima, K. Yamamoto, M. Kumada in *Aspects of Homogeneous Catalysis*, Vol. 3, R. Ugo (Hrsg.), Reidel, Dordrecht, **1977**, 185 – 228.
- [196] M. Nogradi in *Asymmetric Synthesis*, Vol. 5, J. D. Morrison (Hrsg.), Academic Press, Orlando, **1985**, 103 – 146.
- [197] H. Brunner, *Synthesis*, **1988**, 645 – 661.
- [198] W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1343; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 290.
- [199] D. Rieger, S. D. Lotz, U. Kernbach, C. Andre, J. Bertran-Nadal, W. P. Fehlhammer, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *491*, 135.

- [200] R. D. Rieke, H. Kojima, T. Saji, P. Rechberger, K. Öfele, *Organometallics* **1988**, *7*, 749.
- [201] J. E. Hill, T. A. Nile, *Transition Met. Chem.* **1978**, *3*, 315.
- [202] M. F. Lappert, P. L. Pye, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, *13*, 1283.
- [203] W. A. Herrmann, P. W. Roesky, M. Elison, G. R. J. Artus, K. Öfele, *Organometallics* **1995**, *14*, 1085.
- [204] D. Rieger, S. D. Lotz, U. Kernbach, S. Schroeder, C. Andre, W. P. Fehlhammer, *Inorg. Chim. Act.* **1994**, *222*, 275.
- [205] J. A. Chamizo, P. B. Hitchcock, H. A. Jasim, M. F. Lappert, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *451*, 89.
- [206] D. Cauchy, Y. Jean, O. Eisenstein, F. Volatron, *Organometallics* **1988**, *7*, 829.
- [207] M. F. Lappert, P. L. Pye, A. J. Rogers, G. M. McLaughlin, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1981**, *3*, 701.
- [208] M. F. Lappert, R. W. McCabe, J. J. MacQuitty, P. Pye, P. I. Riley *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, *1*, 90.
- [209] M. F. Lappert, P. L. Pye, *J. Less-Common Met.* **1977**, *54*, 191.
- [210] M. F. Lappert, P. L. Pye, G. M. McLaughlin, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, *13*, 1272.
- [211] K. Öfele, E. Roos, M. Herberhold, *Z. Naturforsch., B: Anorg. Chem., Org. Chem.* **1976**, *31B*, 1070.
- [212] A. Hafner, L. S. Hegedus, G. DeWeck, B. Hawkins, K. H. Doetz, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 8413.
- [213] G. Gritzner, P. Rechberger, V. Gutmann, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1980**, *114*, 129.
- [214] P. Hitchcock, M. F. Lappert, P. L. Pye, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, *21*, 2160.
- [215] B. Cetinkaya, P. Dixneuf, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1974**, *16*, 1827.
- [216] B. Cetinkaya, P. Dixneuf, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1973**, *6*, 206.

-
- [217] Dr. K. Öfele, persönliche Mitteilung.
- [218] M. Tafipolsky, W. Scherer, K. Öfele, G. R. J. Artus, B. Pedersen, W. A. Herrmann, G. S. McGrady, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, im Druck.
- [219] F. Bielert, persönliche Mitteilung.
- [220] C. W. K. Gstöttmayr, *Dissertation*, Technische Universität München, **2002**.
- [221] C. W. K. Gstöttmayr, persönliche Mitteilung.
- [222] T. A. Stephenson, G. Wilkinson, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1966**, 28, 945.
- [223] G. Giordano, R. H. Crabtree, *Inorg. Synth.*, Vol. 19, 218.
- [224] J. Chatt, *J. Chem. Soc.* **1957**, 4735.
- [225] J. L. Herder, J. C. Lambert, C. V. Senoff, *Inorg. Synth.*, Vol. 15, 18.

Eigene Veröffentlichungen

1. N-HETEROCYCLIC CARBENES: NOVEL CATALYSTS FOR OLEFIN METATHESIS
T. Weskamp, W. C. Schattenmann, F. J. Kohl, K. Denk, W. Hieringer, D. Gleich, M. Spiegler, W. A. Herrmann, *37th IUPAC Congress*, 14. - 19. August 1999, Berlin, INO-1-028.
2. NOVEL RHODIUM(I)-COMPLEXES OF STABLE CARBENES AS CATALYSTS FOR THE HOMOGENEOUS HYDROSILYLATION
K. Denk, M. Mühlhofer, W. A. Herrmann, *12th International Symposium on Homogeneous Catalysis (ISHC 12)*, 27. August bis 1. September 2000, Stockholm, Schweden, P48.
3. N-HETEROCYCLIC CARBENES: NEW PERSPECTIVES IN ORGANOMETALLIC CHEMISTRY
C. W. K. Gstöttmayr, K. Denk, W. A. Herrmann, *Heidelberg Forum of Molecular Catalysis*, 7. Dezember 2001, Heidelberg, Deutschland, 45.
4. A SELECTION OF IMPORTANT ALKYLIDENE-METAL COMPLEXES
K. Denk, F. J. Kohl, *Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry*, W. A. Herrmann (Hrsg.), 9, Thieme, Stuttgart, **2000**, 185 - 195.
5. THE FIRST METAL COMPLEXES OF BIS(DIISOPROPYLAMINO)CARBENE: SYNTHESIS, STRUCTURE AND LIGAND PROPERTIES
K. Denk, P. Sirsch, W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* **2002**, 649/2, 219.

6. COMBINING STABLE NHC AND CHELATING PYRIDINYLALCOHOLATO LIGANDS: A RUTHENIUM CATALYST FOR APPLICATIONS AT ELEVATED TEMPERATURES

K. Denk, J. Fridgen, W. A. Herrmann, *Adv. Synth. Catal.* **2002**, im Druck.

7. TAILORING OF CATALYSTS: N-HETEROCYCLIC CARBENES AS AN EXAMPLE OF CATALYST DESIGN

K. Denk, C. W. K. Gstöttmayr, *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*, B. Cornils, W. A. Herrmann (Hrsg.), 2. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, **2002**, 829.

8. NEUE ÜBERGANGSMETALL-KOMPLEXE MIT DIAMINO-CARBENLIGANDEN UND DEREN EINSATZ IN ÜBERGANGSMETALL-KATALYSIERTEN REAKTIONEN

K. Denk, W. A. Herrmann, **2001** zur Patentanmeldung eingereicht.

LEBENS LAUF**Karin Denk**

* 7. Dezember 1976 in Regensburg

Sulzbacher Str. 12

80803 München

Schulbildung

1983 – 1986

Grundschule Marzling

1986 – 1994

Dom-Gymnasium Freising, Abiturnote: sehr gut (1.0)

Studium

11/1994 – 09/1999

Chemie-Studium an der TU München, Diplomnote: gut (1.6)

08/1997 – 10/1997

Praktikum am Salk Institute for Biological Studies, La Jolla, Kalifornien in der Arbeitsgruppe von Prof. W. Vale

03/1998 – 04/1998

Praktikum bei der Hoechst AG in Frankfurt a. M.

03/1999 – 09/1999

Diplomarbeit am Anorganisch-chemischen Institut der TU München bei Prof. Dr. Dr. h. c. mult. W. A. Herrmann
Thema: Neue Untersuchungen zur Ruthenium-katalysierten Olefinmetathese
Note: sehr gut (1.3)

11/1999 – 05/2002

Dissertation am Anorganisch-chemischen Institut der TU München bei Prof. Dr. Dr. h. c. mult. W. A. Herrmann
Thema: Bis(dialkylamino)carbene: Acyclische Analoga N-heterocyclischer Carbene

Förderung

11/1994 – 09/1999

Stipendium der Studienstiftung des Deutschen Volkes

ab 03/2001

Stipendium der Margarete-Ammon-Stiftung