

JULIUS-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT WÜRZBURG



*N*-HETEROCYCLISCHE CARBENE ALS KOMPLEX-  
LIGANDEN IN DER CHEMIE DES EISENS  
SOWIE  
ALS REAGENZIEN IN DER CHEMIE DER  
HAUPTGRUPPENELEMENTE

Dissertation zur Erlangung des naturwissenschaftlichen Doktorgrades  
der Julius-Maximilians-Universität Würzburg

vorgelegt von

**Heidi Schneider**

aus Jena

Würzburg 2017





Eingereicht am:

an der Fakultät für Chemie und Pharmazie der Julius-Maximilians-Universität Würzburg.

1. *Gutachter: Prof. Dr. Udo Radius*
2. *Gutachter: Prof. Dr. Maik Finze*

der Dissertation.

1. *Prüfer: Prof. Dr. Udo Radius*
2. *Prüfer: Prof. Dr. Maik Finze*
3. *Prüfer:*

des öffentlichen Promotionskolloquiums.

Datum des öffentlichen Promotionskolloquiums:



*Meiner Familie & David*



Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von November 2012 bis August 2017 am Institut für Anorganische Chemie der Julius-Maximilians-Universität Würzburg unter Anleitung von Prof. Dr. Udo Radius durchgeführt.



# INHALTSVERZEICHNIS

## *Teil I: „Darstellung und Reaktivität neuartiger NHC-stabilsierter Eisen-Komplexe“*

1.1	Einleitung .....	1
1.2	Aufgabenstellung .....	9
1.3	Diskussion der Ergebnisse.....	11
1.3.1	Darstellung und Reaktivität NHC-stabilsierter Eisen(II)-Komplexe .....	11
1.3.1.1	Darstellung der Komplexe des Typs $[\text{Fe}(\text{NHC})_2\text{Mes}_2]$ .....	11
1.3.1.2	Darstellung der Komplexe des Typs $[\text{Fe}(\text{NHC})\text{Mes}_2]$ .....	17
1.3.1.3	Reaktivität NHC-stabilsierter Eisen(II)-Mesityl-Komplexe gegenüber Wasserstoff-Element-Verbindungen.....	22
1.3.1.4	Eisen(II)-vermittelte Hydrosilylierung von Benzaldehyd.....	30
1.3.2	Darstellung und Reaktivität NHC-stabilsierter Eisen(II)-Halbsandwichkomplexe .....	39
1.3.2.1	Katalytische Hydrophosphanierung von Olefinen mittels $[\text{Fe}(i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{H}]$ 20 .....	46
1.3.3	Darstellung NHC-stabilsierter Eisen-Butadien-Komplexe .....	52

## *Teil II: „Reaktivität N-heterocyclischer Carbene gegenüber Hauptgruppenelement-Verbindungen“*

2.1	Einleitung .....	63
2.2	Aufgabenstellung .....	73
2.3	Diskussion der Ergebnisse.....	75
2.3.1	Reaktivität N-heterocyclischer Carbene gegenüber Chlorsilanen .....	75
2.3.1.1	Darstellung NHC-stabilsierter Chlorsilane .....	78
2.3.1.2	Umlagerungsreaktionen NHC-stabilsierter Chlorsilane .....	80
2.3.1.3	Darstellung eines Silizium-verbrückten Biscarben-Liganden .....	87
2.3.1.4	Darstellung und Reaktivität NHC-stabilsierter Chlorstannane .....	92

2.3.2	Reaktivität <i>N</i> -heterocyclischer Carbene gegenüber primären Phosphanen .	97
2.3.3	Darstellung und Reaktivität NHC-stabilsierter Aluminiumverbindungen ..	105
2.3.3.1	Untersuchungen zur Reaktivität NHC-stabilsierter Aluminiumhydride gegenüber Carbenen .....	109
2.3.3.2	(NHC)-Alan vermittelte Hydrodefluorierung von Fluoraromaten .....	145
3.	Experimenteller Teil .....	169
3.1	Allgemeine Anmerkungen .....	169
3.1.1	Arbeitstechnik.....	169
3.1.2	Lösungsmittel.....	169
3.1.3	Startmaterialien.....	170
3.1.4	Spektroskopische Untersuchungen.....	170
3.1.5	Analytische Methoden.....	174
3.2	Darstellung der Ausgangsverbindungen.....	177
3.2.1	Darstellung NHC-stabilsierter Eisen(II)-Chloridkomplexe .....	194
3.3	Darstellung und Reaktivität NHC-stabilsierter Eisen-Komplexe .....	197
3.3.1	Darstellung der Komplexe des Typs [Fe(NHC) <sub>2</sub> Mes <sub>2</sub> ].....	197
3.3.2	Darstellung der Komplexe des Typs [Fe(NHC)Mes <sub>2</sub> ] .....	199
3.3.3	Reaktivität gegenüber Wasserstoff-Element-Verbindungen .....	202
3.3.4	Eisen(II)-vermittelte Hydrosilylierung von Benzaldehyd .....	212
3.3.5	Darstellung und Reaktivität NHC-stabilsierter Eisen(II)-Halbsandwichkomplexe .....	215
3.3.5.1	Katalytische Hydrophosphanierung von Olefinen mittels [Fe( <i>i</i> Pr <sub>2</sub> Im) <sub>2</sub> (η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> )H] 20.....	217
3.3.6	Darstellung NHC-stabilsierter Eisen-Butadien-Komplexe .....	220
3.4	Reaktivität <i>N</i> -heterocyclischer Carbene gegenüber Hauptgruppenelement-Verbindungen .....	223

3.4.1	Reaktivität <i>N</i> -heterocyclischer Carbene gegenüber Chlorsilanen .....	223
3.4.1.1	Darstellung NHC-stabilerter Chlorsilane .....	223
3.4.1.2	Untersuchungen zur Reaktivität NHC-stabilerter Chlorsilane .....	226
3.4.1.3	Darstellung und Reaktivität NHC-stabilerter Chlorstannane .....	232
3.4.2	Reaktivität <i>N</i> -heterocyclischer Carbene gegenüber primären Phosphanen	234
3.4.3	Darstellung und Reaktivität NHC-stabilerter Aluminiumverbindungen ...	239
3.4.3.1	Darstellung NHC-stabilerter Aluminiumhydride .....	239
3.4.4	Untersuchungen zur Reaktivität NHC-stabilerter Aluminiumhydride gegenüber Carbenen .....	251
3.4.4.1	Untersuchungen zur Reaktivität NHC-stabilerter Aluminiumhydride gegenüber NHCs .....	251
3.4.4.2	Untersuchungen zur Reaktivität NHC-stabilerter Aluminiumhydride gegenüber cAACs .....	259
3.4.5	(NHC)-Alan vermittelte Hydrodefluorierung von Fluoraromaten .....	268
3.4.5.1	(NHC)-Alan vermittelte Hydrodefluorierung von Perfluorpyridin .....	268
3.4.5.2	(NHC)-Alan vermittelte Hydrodefluorierung von Fluorbenzolen .....	269
4.	Kristallographischer Teil .....	277
4.1	Allgemeine Bemerkungen .....	277
4.2	Einkristallstrukturanalysen .....	277
4.3	Kristallographische Daten .....	280
5.	Zusammenfassung .....	291
6.	Summary .....	301
7.	Anhang .....	311
7.1	Liste der nummerierten Verbindungen .....	311
7.2	Abkürzungsverzeichnis .....	314
8.	Publikationen .....	319

9.	Danksagung .....	323
10.	Literatur.....	326

*Teil I:*

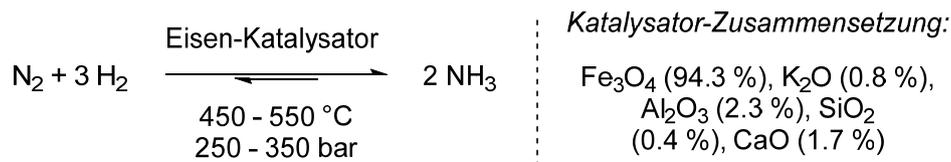
*„Darstellung und Reaktivität neuartiger  
NHC-stabilisierter Eisen-Komplexe“*



## 1.1 EINLEITUNG

Die Entwicklung des Haber-Bosch-Verfahrens durch die deutschen Chemiker Franz Haber und Carl Bosch stellt eine der entscheidendsten Errungenschaften der Menschheit dar. Seit der englische Nationalökonom Thomas Malthus in seinem Werk „*Essay on the Principles of Population*“ 1798 voraussagte,<sup>[1]</sup> dass die Lebensmittelproduktion mit dem Wachstum der Menschheit nicht Schritt halten könne, versuchten sich unzählige Wissenschaftler an der Entwicklung von Verfahren zur Herstellung von künstlichen Düngern um dieser negativen Prognose zu entgehen. Vor Allem die Beschaffung von stickstoffhaltigen Düngern stellte sich im Laufe der Zeit als besonders problematisch dar, da zu dieser Zeit die einzigen Salpeterorkommen in Südamerika zu finden waren und sich diese bis mutmaßlich 1930 zu erschöpfen drohten.<sup>[2]</sup> Durch die Entwicklung des Haber-Bosch-Verfahrens, in dem aus elementarem Stickstoff, der mit 78 % der Hauptbestandteil der Atmosphäre ist, und Wasserstoff in Hochdruckreaktoren bei 450 bis 550 °C und 250 bis 350 bar Ammoniak (NH<sub>3</sub>) unbegrenzt erzeugt werden konnte (siehe Schema 1), stand der so dringend benötigte Rohstoff für die Kunstdüngererzeugung im industriellen Maßstab zur Verfügung.

### Habor-Bosch-Verfahren



Schema 1: Ammoniak-Synthese nach dem Haber-Bosch-Verfahren.<sup>[3]</sup>

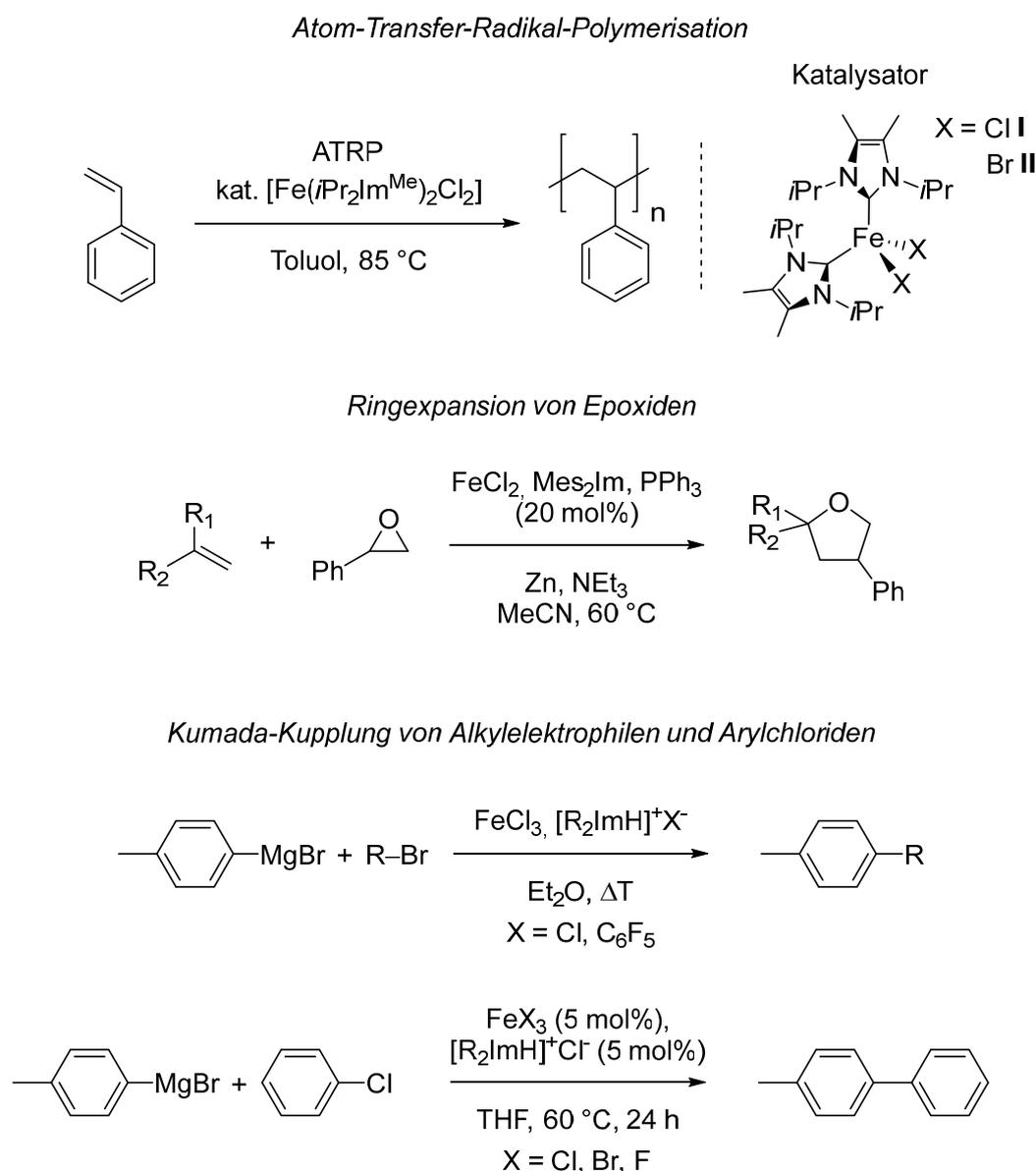
Ammoniumnitrat, das durch die Neutralisation von Ammoniak mit Salpetersäure (welche zuvor nach dem Ostwaldverfahren aus Ammoniak erzeugt wird)<sup>[3]</sup> gewonnen wird, ist jedoch nicht nur Hauptbestandteil vieler gängiger Kunstdünger, sondern ebenfalls ein essentieller Bestandteil vieler Explosivstoffe. Somit hat das Haber-Bosch-Verfahren im Laufe der Zeit die Ernährung von mehreren Milliarden Menschen garantiert, allerdings gleichzeitig tragischer Weise die Herstellung von ungeheuren Mengen an Munition und Sprengkörpern ermöglicht.<sup>[2]</sup>

Die zentrale Rolle im Haber-Bosch-Verfahren spielt der verwendete heterogene Eisen-Katalysator, dessen Wirken erst seit wenigen Jahren durch die Arbeiten von Gerhard Ertl verstanden ist und für die 2007 der Nobelpreis für Chemie verliehen wurde.<sup>[4-5]</sup> Nur durch den Einsatz dieses Eisen-Katalysators kann die Gleichgewichtsreaktion zwischen elementarem Wasserstoff und Stickstoff zu Ammoniak auf die Seite des Produkts verschoben werden, wobei hier die Absorption von Stickstoff- und Wasserstoff auf der Katalysator-Oberfläche in Kombination mit der Eisen-vermittelten Bindungsspaltung die grundlegenden Schlüsselschritte darstellen.<sup>[4-6]</sup> Eisenhaltige Katalysatoren sind ebenfalls in der Fischer-Tropsch-Synthese, durch die nahezu jedes kohlenstoffhaltige Material in flüssigen Treibstoff umgewandelt werden kann, von essentieller Bedeutung.<sup>[6]</sup> Diese zwei Beispiele verdeutlichen das Potenzial der heterogenen Eisen-Katalyse, mit der bereits seit mehreren Jahrzehnten industriell entscheidende Prozesse ermöglicht werden. Im Gegensatz dazu spielen molekulare Eisen-Verbindungen in der homogenen Katalyse nur eine untergeordnete Rolle und entsprechende Studien zu ihrer homogenkatalytischen Aktivität erfahren erst seit kurzem ein gesteigertes Interesse.<sup>[7]</sup>

Im Gegensatz zu Verbindungen anderer später Übergangsmetalle wie Nickel und Kobalt gelten die Komplexe des Eisens als toxikologisch unbedenklich. Dies zeigt sich beispielsweise durch die vergleichsweise hohen erlaubten Restmengen von 1300 ppm an Eisen in pharmazeutischen Erzeugnissen, wogegen für die meisten anderen Übergangsmetalle ein Schwellenwert von nur 10 ppm unterschritten werden muss.<sup>[8]</sup> Das Element Eisen befindet sich im Periodensystem direkt über dem Element Ruthenium und ist damit im Zentrum der d-Block-Metalle positioniert, was zu einer großen Spanne an möglichen Oxidationsstufen führt. Stabile Verbindungen des Eisens sind in den formalen Oxidationsstufen zwischen -II bis +VI bekannt, was sie zu potenziellen Kandidaten für eine Vielzahl an oxidativen und reduktiven Prozessen macht.<sup>[9-13]</sup> Es besteht prinzipiell die Hoffnung, dass aufgrund dieser hohen Spanne an möglichen formalen Oxidationsstufen die edleren und teureren Metalle wie beispielsweise Ruthenium und Iridium, welche in einer Vielzahl an industriell bedeutenden Prozessen Bestandteil der verwendeten Katalysatoren sind, möglicherweise durch Eisen-basierte Systeme ersetzt werden können.<sup>[14-15]</sup> Insbesondere weil die heute durch „edlere“ Metalle katalysierten Prozesse, wie beispielsweise die Hydroformylierung, früher mit Eisen-, Kobalt-

und Nickel-basierten Katalysatoren betrieben wurden, sollte es hier durch den Einsatz neuer Liganden-Systeme in Eisen-Komplexen eine ungeahnte Vielfalt an Möglichkeiten geben.<sup>[7, 16]</sup>

Die hohe Affinität von Eisen-Kationen gegenüber *N*-heterocyclischen Carbenen (NHCs) eignet sich hervorragend für die Herstellung NHC-stabilsierter Eisen-Komplexe und ermöglicht es dabei die vergleichsweise toxischen Phosphane in der Koordinationschemie des Eisens zu ersetzen.<sup>[7]</sup>

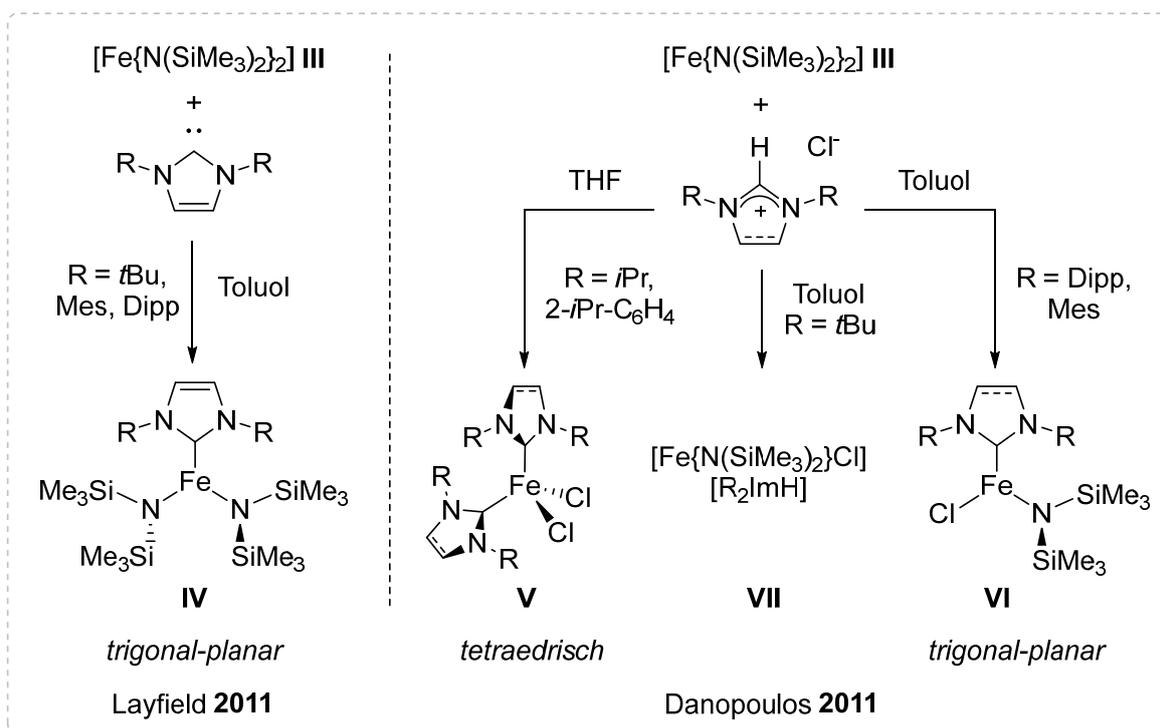


Schema 2: Literaturbekannte Beispiele zur Eisen(II)- beziehungsweise Eisen(III)-vermittelten katalytischen Atom-Transfer-Radikal-Polymerisation<sup>[17]</sup>, Ringexpansion von Epoxiden<sup>[18]</sup> und Kumada-Kupplung von Alkyl-<sup>[19]</sup> und Arylhalogeniden<sup>[20]</sup>.

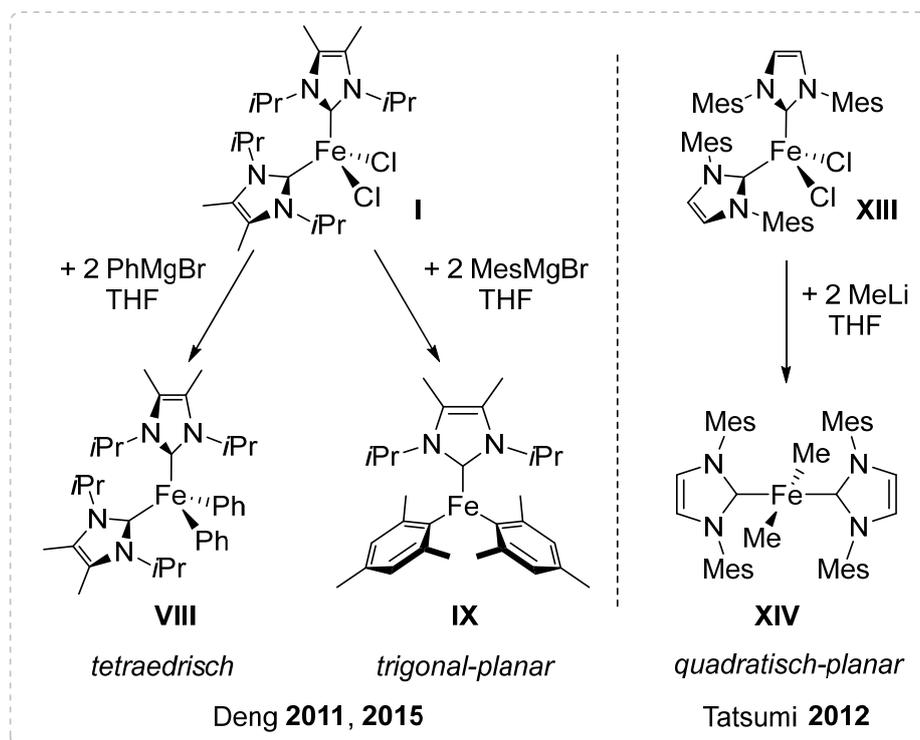
In den letzten Jahren wurden die Synthese und die Reaktivität NHC-stabilsierter Eisen-Komplexe intensiv untersucht und es konnte eine weite Bandbreite geometrischer und elektronischer Variationen beobachtet werden.<sup>[21-23]</sup> Auch die ersten katalytisch aktiven Systeme wurden früh entwickelt und so zeigten beispielsweise Grubbs *et al.*, dass bereits durch den Einsatz der vergleichsweise simplen Verbindungen  $[\text{Fe}(i\text{Pr}_2\text{Im}^{\text{Me}})_2\text{Cl}_2]$  **I** und  $[\text{Fe}(i\text{Pr}_2\text{Im}^{\text{Me}})_2\text{Br}_2]$  **II** ( $\text{R}_2\text{Im} = 1,3\text{-Di(alkyl/aryl)-imidazolin-2-yliden}$ ;  $i\text{Pr}_2\text{Im}^{\text{Me}} = 1,3\text{-Di-iso-propyl-4,5-dimethylimidazolin-2-yliden}$ ), die Atom-Transfer-Radikal-Polymerisation von Styrol und Methylmethacrylat katalysiert werden kann (siehe Schema 2).<sup>[17]</sup> Durch Variation der NHC-Liganden in den Komplexen der Chlorid-, Bromid- und Fluorid-Salze des Eisens in den Oxidationsstufen +II und +III berichteten in den folgenden Jahren die Gruppen um Hilt<sup>[18]</sup>, Okamoto<sup>[24-25]</sup>, Bedford<sup>[19]</sup> und Nakamura<sup>[20]</sup> über die katalytische Ringexpansion von Epoxiden mit Alkenen, die Cyclotrimerisierungsreaktion von Alkylsystemen, die Kumada-Kupplung von primären und sekundären Alkylelektrophilen sowie die Kumada-Kreuzkupplung elektronenreicher und armer Arylchloride (siehe Schema 2).

Als Einstieg in die Eisen(II)-NHC-Chemie Aryl-, Alkyl- und  $\text{ER}_x$ -substituierter Komplexe eignet sich einerseits die Modifikation NHC-stabilsierter Eisen(II)-Halogen-Verbindungen oder die Einführung von NHC-Liganden in Eisen(II)-Aryl- oder Eisen(II)-Amid-Komplexe (siehe Schema 3). Layfield *et al.* zeigten beispielsweise 2011, dass durch die Umsetzung von  $[\text{Fe}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$  **III** mit den sterisch anspruchsvollen *N*-heterocyclischen Carbenen  $\text{Dipp}_2\text{Im}$ ,  $\text{Mes}_2\text{Im}$  und  $t\text{Bu}_2\text{Im}$  ( $\text{Dipp} = 2,6\text{-Di-iso-propylphenyl}$ ,  $\text{Mes} = 2,4,6\text{-trimethylphenyl}$ ,  $t\text{Bu} = \text{tert-Butyl}$ ) die dreifach koordinierten Komplexe der Form  $[\text{Fe}(\text{NHC})\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$  **IV** erhalten werden können.<sup>[26-29]</sup> Während Layfield *et al.* in ihren Reaktionen jeweils die freien NHCs einsetzten, ging die Gruppe um Danopoulos von den korrespondierenden Imidazoliumchloriden aus und isolierte aus den Umsetzungen dieser Salze mit  $[\text{Fe}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$  **III** unter Eliminierung des Amins jeweils in Abhängigkeit vom eingesetzten Carben beziehungsweise der gewählten Stöchiometrie den tetraedrisch koordinierten Komplex  $[\text{Fe}(\text{Dipp}_2\text{Im})_2\text{Cl}_2]$  **V** oder die heteroleptisch trigonal-planaren Verbindungen  $[\text{Fe}(\text{NHC})\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}\text{Cl}]$  **VI**.

Amid-substituierte Eisen(II)-Komplexe



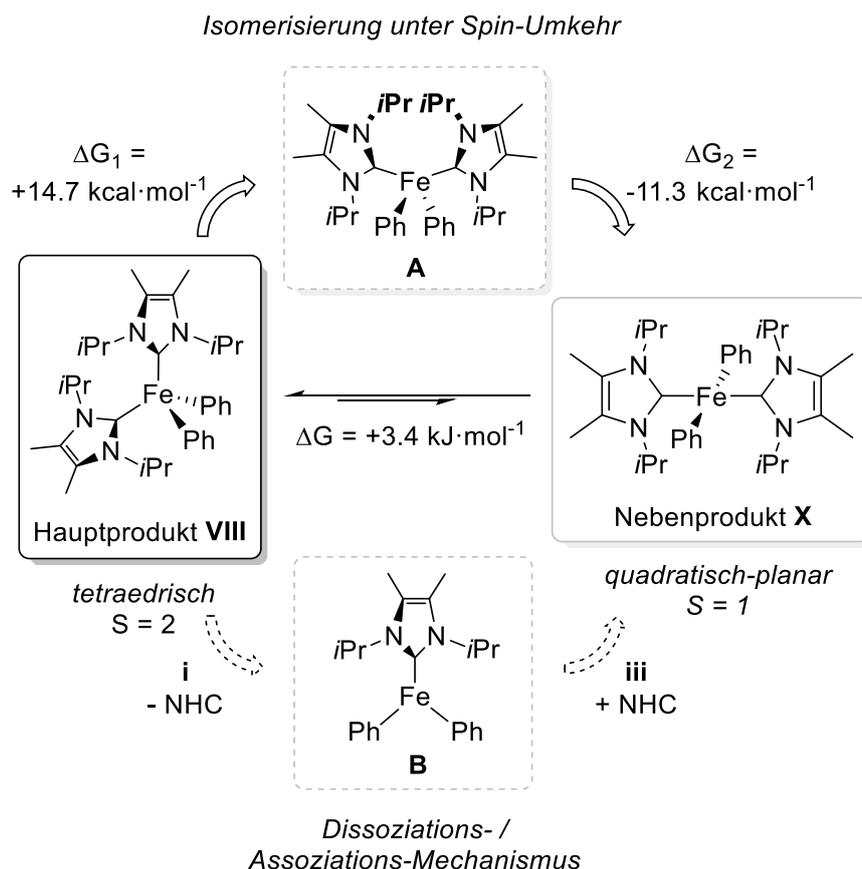
Aryl-substituierte Eisen(II)-Komplexe



Schema 3: Literaturbekannte Syntheserouten zur Darstellung NHC-stabilisierter Aryl- beziehungsweise Amid-substituierter Eisen(II)-Komplexe.<sup>[26-33]</sup>

Die Reaktion mit dem sterisch anspruchsvollen Carben  $t\text{Bu}_2\text{Im}$  führte hierbei zu einer eher ungewöhnlichen Verbindung der Form  $[\text{tBu}_2\text{ImH}]^+[\text{Fe}(\text{N}\{\text{SiMe}_3\}_2)_2\text{Cl}]^-$  **VII**.<sup>[30]</sup> Deng *et al.* berichteten von der Synthese der Alkyl- und Aryl-substituierten Verbindungen der Form  $[\text{Fe}(\text{Et}_2\text{Im}^{\text{Me}})_2\text{R}_2]$  ( $\text{R} = \text{CH}_2\text{SiMe}_3, \text{Me}, \text{Et}_2\text{Im}^{\text{Me}} = 1,3\text{-Diethyl-4,5-dimethylimidazolin-2-yliden}$ ) und  $[\text{Fe}(i\text{Pr}_2\text{Im}^{\text{Me}})_2\text{Ph}_2]$  **VIII**, welche sie durch Umsetzung der Chlorido-Komplexe  $[\text{Fe}(\text{Et}_2\text{Im}^{\text{Me}})_2\text{Cl}_2]$  und  $[\text{Fe}(i\text{Pr}_2\text{Im}^{\text{Me}})_2\text{Cl}_2]$  **I** mit den entsprechenden Alkylierungsbeziehungsweise Arylierungsreagenzien erhalten konnten.<sup>[31-32]</sup> Hierbei liegen die Komplexe  $[\text{Fe}(\text{Et}_2\text{Im}^{\text{Me}})_2\text{Me}_2]$ ,  $[\text{Fe}(\text{Et}_2\text{Im}^{\text{Me}})_2(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ <sup>[31]</sup> und  $[\text{Fe}(i\text{Pr}_2\text{Im}^{\text{Me}})_2\text{Ph}_2]$  **VIII**<sup>[32]</sup> beispielsweise in einer tetraedrischen Koordination am zentralen Eisenatom vor. Wird dagegen ein Mesitylsubstituent in einer Salzmetathese von  $[\text{Fe}(i\text{Pr}_2\text{Im}^{\text{Me}})_2\text{Cl}_2]$  **I** mit Mesitylmagnesiumbromid eingeführt, bildet sich unter Dissoziation eines NHC-Liganden die trigonal-planare Verbindung  $[\text{Fe}(i\text{Pr}_2\text{Im}^{\text{Me}})\text{Mes}_2]$  **IX**.<sup>[31]</sup> Da im Verlauf dieser Reaktion ein NHC-Ligand dissoziiert, sind die Ausbeuten des Produkts entsprechend gering, allerdings kann  $[\text{Fe}(i\text{Pr}_2\text{Im}^{\text{Me}})\text{Mes}_2]$  **IX** alternativ durch die Reaktion von  $[\text{Fe}_2\text{Mes}_4]$  mit einem Äquivalent des NHCs in quantitativen Ausbeuten synthetisiert werden.<sup>[31]</sup> In ersten Untersuchungen zur Reaktivität dieser Verbindungen zeigten Deng *et al.* in einer Reihe an Veröffentlichungen, dass sich der Komplex  $[\text{Fe}(i\text{Pr}_2\text{Im}^{\text{Me}})\text{Mes}_2]$  **IX** besonders gut für den Einstieg in die Chemie der NHC-stabilisierten Eisen-Amido-Komplexe eignet.<sup>[31, 34-36]</sup>

Erst kürzlich demonstrierten Deng *et al.*, dass sich die tetraedrische und die quadratisch-planare Koordination in Komplexen des Typs  $[\text{Fe}(i\text{Pr}_2\text{Im}^{\text{Me}})_2\text{Ar}_2]$  energetisch nur wenig unterscheiden und der jeweilige Koordinationsmodus am Eisenatom entscheidend vom eingesetzten Aromaten abhängt.<sup>[37]</sup> Anhand von Verbindung  $[\text{Fe}(i\text{Pr}_2\text{Im}^{\text{Me}})_2\text{Ph}_2]$  **VIII** zeigten sie elegant, dass für gewisse Kombinationen an Substituenten und Liganden sowohl das tetraedrische wie auch das quadratisch-planare Isomer nebeneinander existieren und isoliert werden können. In diesem Fall lassen sich beispielsweise neben dem tetraedrischen Hauptkonformer  $[\text{Fe}(i\text{Pr}_2\text{Im}^{\text{Me}})_2\text{Ph}_2]$  **VIII** Spuren des quadratisch-planaren Nebenprodukts *trans*- $[\text{Fe}(i\text{Pr}_2\text{Im}^{\text{Me}})_2\text{Ph}_2]$  **X** isolieren (siehe Schema 4).



Schema 4: Isomerisierung zwischen der tetraedrischen *high-spin* ( $S = 2$ ) und der quadratisch-planaren *intermediat-spin* ( $S = 1$ ) Konformation des Komplexes  $[\text{Fe}(\text{iPr}_2\text{Im})_2\text{Ph}_2]$  über das Intermediat **A**.<sup>[37]</sup>

Werden jedoch 3,5-Trifluormethylphenyl-Substituenten anstelle von Phenylresten in das Molekül eingeführt, entsteht das quadratisch-planare Konformer *trans*- $[\text{Fe}(\text{iPr}_2\text{Im}^{\text{Me}})_2\{3,5\text{-(CF}_3)_2\text{-C}_6\text{H}_3\}_2]$  **XI** als Hauptprodukt und das tetraedrisch koordinierte Konformer  $[\text{Fe}(\text{iPr}_2\text{Im}^{\text{Me}})_2\{3,5\text{-(CF}_3)_2\text{-C}_6\text{H}_3\}_2]$  **XII** nur in geringen Mengen als Nebenprodukt. DFT-basierte Rechnungen zeigten, dass die Isomerisierung des tetraedrisch koordinierten *high-spin*-Komplexes  $[\text{Fe}(\text{iPr}_2\text{Im}^{\text{Me}})_2\text{Ph}_2]$  **VIII** zum quadratisch-planaren *intermediat-spin*-Komplex *trans*- $[\text{Fe}(\text{iPr}_2\text{Im}^{\text{Me}})_2\text{Ph}_2]$  **X** durch eine an einen Spin-Wechsel gekoppelte Isomerisierung des Intermediats **A** stattfindet. Die energetisch ungünstigere Umlagerung, über (i) die Dissoziation eines NHC Liganden gefolgt von (ii) einem Spin-Wechsel am dreifachkoordinierten Eisenatom in **B** und anschließender (iii) Rekoordination des NHC-Liganden kann aufgrund dieser Rechnungen ausgeschlossen werden (siehe Schema 4).<sup>[37]</sup>

Goicoechea *et al.* beschrieben die Darstellung der verwandten trigonal-planaren Komplexe  $[\text{Fe}(\text{NHC})\text{Mes}_2]$  durch Umsetzung von  $[\text{Fe}_2\text{Mes}_4]$  mit den sterisch anspruchsvollen *N*-

heterocyclischen Carbenen Dipp<sub>2</sub>Im und 1,3-Bis(2,6-dimethylphenyl)-hexahydropyrimidin-2-yliden.<sup>[38]</sup> Beide Komplexe konnten kristallographisch charakterisiert werden und weisen die strukturellen und magnetischen Eigenschaften eines Moleküls im Quintett-Zustand mit  $S = 2$  auf. Ein weiterer Komplex dieser Art, *trans*-[Fe(Mes<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>Me<sub>2</sub>] **XIV**, wurde von Tatsumi & Glorius *et al.* beschrieben.<sup>[33]</sup> Diese Verbindung konnte durch die Umsetzung von [Fe(Mes<sub>2</sub>Im)Cl<sub>2</sub>] **XIII** mit Methyllithium erhalten werden und stellt eine der seltenen quadratisch-planar koordinierten Eisen(II)-Verbindungen dar (siehe Schema 3). Eisen(II)-Komplexe, in denen das zentrale Eisenatom von einem makrocyclischen vierzähligen *N*-heterocyclischen Carben umgeben ist, wurden von Meyer *et al.* für die Synthese der ersten metallorganischen Oxo-Eisen(IV)-Verbindungen genutzt.<sup>[39-43]</sup> Laut magnetischen Messungen besitzt dieser Eisen(IV)-Komplex einen *intermediat-spin*-Zustand mit  $S = 1$ , was durch die starken  $\sigma$ -Donor-Eigenschaften der NHCs erklärt werden kann, die zu einem energetisch hochliegenden  $d_{x^2-y^2}$ -Orbital führen.

## 1.2 AUFGABENSTELLUNG

Wie bereits einleitend erwähnt, gewinnen Eisen-basierte Katalysatorsysteme in den letzten Jahren aufgrund der hohen natürlichen Eisenvorkommen und der geringen Rohstoffkosten sowie ihrer toxikologischen Unbedenklichkeit stetig an Bedeutung in der homogenen Katalyse. Obwohl mittlerweile durch Optimierung der Reaktionsbedingungen die effiziente Katalyse verschiedenster Reaktionstypen mittels Eisen-Komplexen möglich ist, sind in den meisten Fällen die entscheidenden Elementarschritte des Katalysezyklus sowie der Einfluss des Koordinationspolyeders am Eisenatom auf den Reaktionsverlauf unbekannt. Nach Vorarbeiten des eigenen Arbeitskreises an NHC-stabilisierten 3d-Übergangsmetallkomplexen der Elemente Nickel<sup>[44-49]</sup> und Kobalt<sup>[50-51]</sup> sollte in Fortführung eigener Arbeiten<sup>[52]</sup> die dinukleare Verbindung Tetramesityldieisen, welche als Synthone für {FeMes<sub>2</sub>}-Einheiten in Anwesenheit von  $\sigma$ -Donor-Molekülen dient, auf seine Reaktivität gegenüber verschiedener Alkyl-substituierter *N*-heterocyclische Carbene hin untersucht werden. Des Weiteren sollte in einer experimentellen Studie der Einfluss der eingesetzten NHCs und der Reaktionsführung auf die Koordinationssphäre am zentralen Eisenatom näher analysiert werden und die Frage geklärt werden, inwiefern sich die Substitution der Mesityl-Liganden auf die Geometrie der Komplexe auswirkt. Weiterhin sollte die Auswirkungen unterschiedlicher elektronischer und struktureller Eigenschaften auf die Fähigkeit zur Aktivierung kleiner Moleküle und verschiedener Hauptgruppenelement-Wasserstoff-Verbindungen sowie auf die katalytischen Eigenschaften in E–H-Additionsreaktionen untersucht werden.



## 1.3 DISKUSSION DER ERGEBNISSE

### 1.3.1 DARSTELLUNG UND REAKTIVITÄT NHC-STABILISierter EISEN(II)-KOMPLEXE <sup>1</sup>

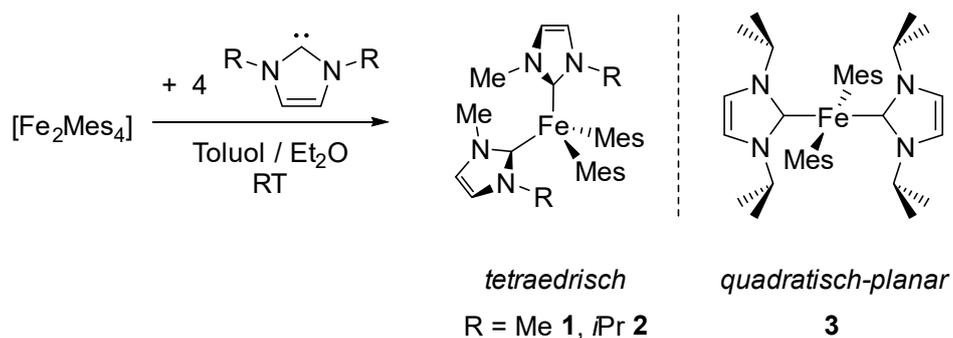
#### 1.3.1.1 DARSTELLUNG DER KOMPLEXE DES TYP [Fe(NHC)<sub>2</sub>Mes<sub>2</sub>]

In eigenen Vorarbeiten konnte im Rahmen der Diplomarbeit<sup>[52]</sup> gezeigt werden, dass die Reaktion von Tetramesityldieisen [Fe<sub>2</sub>Mes<sub>4</sub>] mit vier Äquivalenten eines Alkyl- beziehungsweise Aryl-substituierten NHCs unter Spaltung der dinuklearen Eisen-Verbindung zu neuartigen Komplexen führt, die in Abhängigkeit vom sterischen Anspruch des verwendeten Carbens eine tetraedrische, quadratisch-planare oder trigonal-planare Koordination aufweisen. Des Weiteren wurde eine geeignete Synthesestrategie zur Darstellung dreifach-koordinierter 12-Valenz-Elektronen-Komplexe (12-VE-Komplexe) entwickelt, die unabhängig vom sterischen Anspruch des NHCs eingesetzt werden kann. Um das Potential dieser Klasse an NHC-stabilisierten Eisen(II)-Mesityl-Komplexen in der Aktivierung von E–H-Bindungen und als Präkursoren für die Darstellung maßgeschneiderter Katalysatorsysteme zu untersuchen, wurde die Reaktivität des 14-VE-Komplexes *trans*-[Fe(*i*Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>Mes<sub>2</sub>] gegenüber kleinen Molekülen und ausgewählten Element-Wasserstoff-Verbindungen untersucht.<sup>[52]</sup>

Die Umsetzung von Tetramesityldieisen [Fe<sub>2</sub>Mes<sub>4</sub>] mit vier Äquivalenten der NHCs 1,3-Dimethylimidazolin-2-yliden (Me<sub>2</sub>Im), 1,3-Di-*iso*-propylimidazolin-2-yliden (*i*Pr<sub>2</sub>Im) und dem unsymmetrisch substituierten NHC 1-Methyl-3-*iso*-propylimidazolin-2-yliden (Me*i*PrIm) in Toluol oder Diethylether (Et<sub>2</sub>O) führt unter Spaltung des dinuklearen Edukts [Fe<sub>2</sub>Mes<sub>4</sub>] zur Bildung der Komplexe [Fe(Me<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>Mes<sub>2</sub>] **1**, [Fe(Me*i*PrIm)<sub>2</sub>Mes<sub>2</sub>] **2** und *trans*-[Fe(*i*Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>Mes<sub>2</sub>] **3** (siehe Schema 5).

<sup>1</sup> Teile dieses Kapitels wurden bereits veröffentlicht in:

[52] H. Schneider, *Darstellung und Reaktivität neuartiger NHC-stabilisierter Eisen(II)-Komplexe*, Diplomarbeit, Julius-Maximilians-Universität Würzburg **2012**. [53] H. Schneider, D. Schmidt, A. Eichhöfer, M. Radius, F. Weigend, U. Radius, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, 2017, 2600-2616. (Lizenznummer: 4192960873585)



Schema 5: Darstellung der Komplexe  $[\text{Fe}(\text{Me}_2\text{Im})_2\text{Mes}_2]$  **1**,  $[\text{Fe}(\text{MeiPrIm})_2\text{Mes}_2]$  **2** und  $\text{trans-}[\text{Fe}(\text{iPr}_2\text{Im})_2\text{Mes}_2]$  **3** durch Umsetzung von  $[\text{Fe}_2\text{Mes}_4]$  mit dem entsprechenden Carben in Toluol oder  $\text{Et}_2\text{O}$  bei Raumtemperatur.

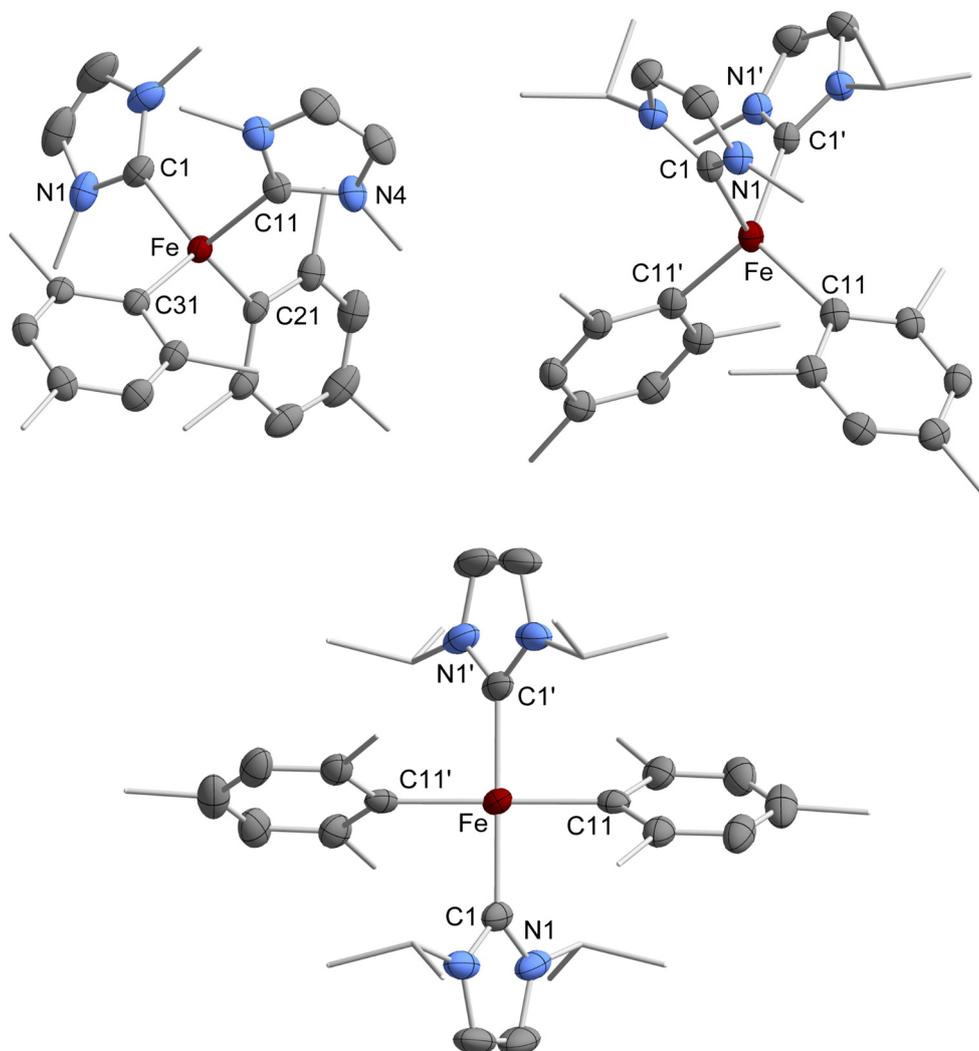


Abbildung 1: Molekülstruktur von  $[\text{Fe}(\text{Me}_2\text{Im})_2\text{Mes}_2]$  **1**,  $[\text{Fe}(\text{MeiPrIm})_2\text{Mes}_2]$  **2** und  $\text{trans-}[\text{Fe}(\text{iPr}_2\text{Im})_2\text{Mes}_2]$  **3** im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit). Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome nicht abgebildet.

Nach Zugabe des NHCs zu einer tiefroten Lösung von  $[\text{Fe}_2\text{Mes}_4]$  in Toluol oder  $\text{Et}_2\text{O}$ , wandelt sich die Farbe der Lösung augenblicklich zu einem intensiven Gelbbraun (**1** und **2**) beziehungsweise intensiven Gelbgrün (**3**). Die Komplexe **1** – **3** wurden nach Aufarbeitung als farblose (**1**, 81 %), hell beige (**2**, 70 %) beziehungsweise gelbe (**3**, 89 %) Feststoffe in guten bis exzellenten Ausbeuten erhalten und zeigen sich als besonders empfindlich gegenüber Sauerstoff und Feuchtigkeit. Die Bildung der Verbindungen **1** – **3** wurde durch Vergleich mit den zuvor aufgenommenen IR-Spektren bestätigt und deren Reinheit mittels Elementaranalyse belegt. Die Verbindungen  $[\text{Fe}(\text{Me}_2\text{Im})_2\text{Mes}_2]$  **1** und  $\text{trans}-[\text{Fe}(\text{iPr}_2\text{Im})_2\text{Mes}_2]$  **3** konnten im Rahmen der Diplomarbeit durch die kristallographische Untersuchungen geeigneter Einkristalle identifiziert werden und ihre Struktur im Festkörper aufgeklärt werden (siehe Abbildung 1).<sup>[52-53]</sup> Im Laufe dieser Arbeit wurden geeignete Einkristalle der Verbindung  $[\text{Fe}(\text{MeiPrIm})_2\text{Mes}_2]$  **2** erhalten und mittels Röntgendiffraktometrie untersucht.

Tabelle 1: Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und Winkel [ $^\circ$ ] von  $[\text{Fe}(\text{Me}_2\text{Im})_2\text{Mes}_2]$  **1**,  $[\text{Fe}(\text{MeiPrIm})_2\text{Mes}_2]$  **2** und  $\text{trans}-[\text{Fe}(\text{iPr}_2\text{Im})_2\text{Mes}_2]$  **3**.

	$[\text{Fe}(\text{Me}_2\text{Im})_2\text{Mes}_2]$ <b>1</b>	$[\text{Fe}(\text{MeiPrIm})_2\text{Mes}_2]$ <b>2</b>	$\text{trans}-[\text{Fe}(\text{iPr}_2\text{Im})_2\text{Mes}_2]$ <b>3</b>
Fe–C <sub>NHC1</sub>	2.164(2) / 2.153(2)	2.171(2)	2.016(3)
Fe–C <sub>NHC2</sub>	2.152(2) / 2.136(2)	–	–
Fe–C <sub>Mes1</sub>	2.137(2) / 2.124(2)	2.130(2)	2.014(3)
Fe–C <sub>Mes2</sub>	2.137(2) / 2.131(2)	–	
C <sub>NHC1</sub> –Fe–C <sub>NHC2</sub>	108.73(8) / 110.96(8)	91.77(12)	179.62(11)
C <sub>NHC1</sub> –Fe–C <sub>Mes1</sub>	97.83(8) / 97.74(8)	111.05(8)	90.00(11)
C <sub>NHC1</sub> –Fe–C <sub>Mes2</sub>	115.69(8) / 115.07(8)	119.35(8)	90.00(11)
C <sub>NHC2</sub> –Fe–C <sub>Mes1</sub>	111.89(8) / 112.43(8)	119.35(9)	90.00(11)
C <sub>NHC2</sub> –Fe–C <sub>Mes2</sub>	98.54(8) / 93.44(8)	111.05(8)	90.00(11)
C <sub>Mes1</sub> –Fe–C <sub>Mes2</sub>	124.09(8) / 127.46(8)	104.81(8)	179.62(15)

Wie in Abbildung 1 zu sehen ist, wird das zentrale Eisenatom in Komplex **2** ähnlich wie in **1** durch zwei NHC-Liganden und zwei Mesityl-Substituenten tetraedrisch koordiniert, wobei die Fe–C<sub>NHC</sub>- beziehungsweise Fe–C<sub>Mes</sub>-Bindungslängen nur marginal von denen der Verbindung **1** abweichen. Wie zu erwarten, sind die Atomabstände in **2** signifikant länger als in dem quadratisch-planaren *intermediat-spin* Komplex *trans*-[Fe(*i*Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>Mes<sub>2</sub>] **3** (siehe Tabelle 1). Diese Beobachtung stimmt mit literaturbekannten Daten überein, wonach in quadratisch-planaren *intermediat-spin* Komplexen<sup>[33, 37, 54]</sup> vergleichsweise kürzere Fe–L-Bindungslängen vorliegen als in tetraedrischen *high-spin* Komplexen<sup>[26, 30-31, 36-37, 55-57]</sup>.

Aufgrund der Koordination des zentralen d<sup>6</sup>-Eisenatoms durch vier Substituenten, können die Komplexe [Fe(Me<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>Mes<sub>2</sub>] **1**, [Fe(Me*i*PrIm)<sub>2</sub>Mes<sub>2</sub>] **2** und *trans*-[Fe(*i*Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>Mes<sub>2</sub>] **3** zwischen zwei und vier ungepaarte Elektronen besitzen, was sie zu paramagnetischen Verbindungen macht. Die paramagnetischen Eigenschaften der Komplexe **1** – **3** führen dazu, dass in den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Verbindungen im Bereich zwischen -100 bis 100 ppm keine interpretierbaren Resonanzen beobachtet werden können. Prinzipiell bieten sich für die Spin-Besetzung der d-Orbitale im Ligandenfeld quadratisch-planarer beziehungsweise tetraedrischer d<sup>6</sup>-Übergangsmetall-Komplexe verschiedene Möglichkeiten (siehe Abbildung 2).

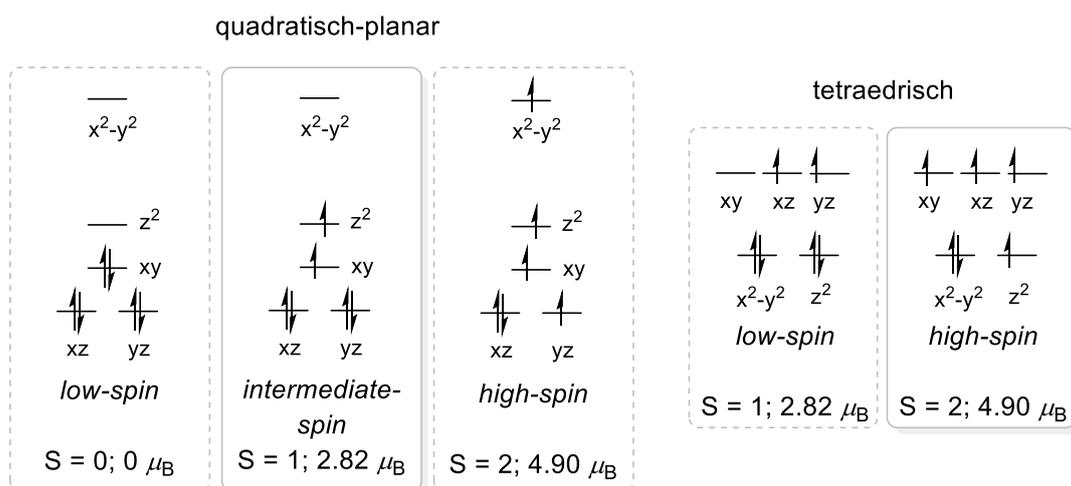
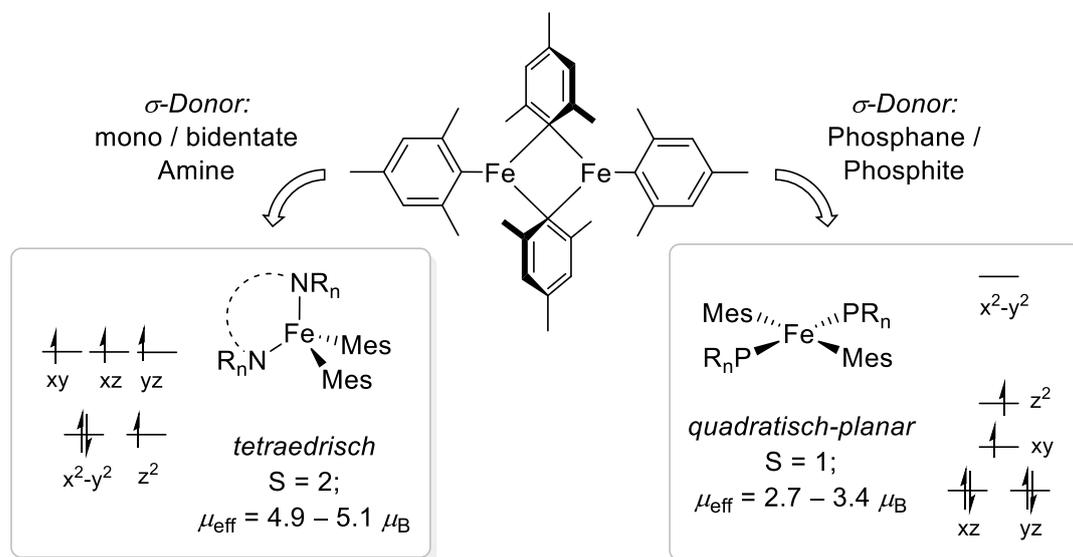


Abbildung 2: Mögliche Besetzungen der d-Orbitale tetraedrischer und quadratisch-planarer d<sup>6</sup>-Komplexe im Ligandenfeld.

Hierbei ist im quadratisch-planaren Ligandenfeld die Besetzung nach einer *intermediat-spin*-Verteilung energetisch stark begünstigt, da hier nur die energetisch abgesenkten Orbitale ( $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{xy}$ ,  $d_{z^2}$ ) besetzt werden und das vergleichsweise hochliegende  $d_{x^2-y^2}$ -Orbital unbesetzt bleibt (siehe Abbildung 2). Die tetraedrische Koordination ist in Bezug auf die sterischen Faktoren gegenüber der quadratisch-planaren Anordnung bevorzugt und wird typischerweise für sterisch anspruchsvolle Liganden und kleine Übergangsmetall-Ionen beobachtet. Da in tetraedrischen Komplexen eine vergleichsweise geringe Ligandenfeldaufspaltung vorliegt, werden ab einer Elektronenkonfiguration von  $d^n$  mit  $n > 2$  zwangsläufig die  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$ -Orbitale besetzt, woraus ein *high-spin*-Zustand resultiert (siehe Abbildung 2).<sup>[58]</sup>

Die magnetischen Momente der Verbindungen **1** – **3** in Lösung wurden anhand der Evans Methode bestimmt.<sup>[59-61]</sup> Die tetraedrischen Komplexe  $[\text{Fe}(\text{Me}_2\text{Im})_2\text{Mes}_2]$  **1** und  $[\text{Fe}(\text{MeiPrIm})_2\text{Mes}_2]$  **2** weisen in Lösung ein magnetisches Moment von  $5.55 \mu_B$  (**1**) und  $4.79 \mu_B$  (**2**) auf und weichen damit nur leicht von dem, nach der *spin-only*-Formel berechneten, magnetischen Moments eines idealen tetraedrischen Komplexes von  $4.90 \mu_B$  ab. Aufgrund der erhaltenen Werte kann davon ausgegangen werden, dass die Verbindungen **1** und **2** in Lösung ausschließlich in ihrer tetraedrischen Konformation vorliegen. Für den Komplex *trans*- $[\text{Fe}(\text{iPr}_2\text{Im})_2\text{Mes}_2]$  **3** wird dagegen ein magnetisches Moment von  $4.11 \mu_B$  gemessen, welches genau zwischen den erwarteten Werten für einen quadratisch-planaren Komplex im *intermediat-spin*-Zustand ( $S = 1$ ,  $2.82 \mu_B$ ) und für einen tetraedrischen Komplex im *high-spin*-Zustand liegt. Dieses Ergebnis legt die Vermutung nahe, dass in Lösung ein Gleichgewicht zwischen der tetraedrischen ( $S = 2$ ;  $4.90 \mu_B$ ) und der quadratisch-planaren Form ( $S = 1$ ;  $2.82 \mu_B$ ) des Komplexes **3** vorliegt. Ähnliche Untersuchungen von Chirik *et al.* an  $d^6$ -Eisen(II)-amin-, -phosphan- und -phosphit-Komplexen zeigten beispielsweise, dass für monodentate Phosphan- und Phosphit-Liganden bevorzugt die quadratisch-planare Koordination am Eisenatom in einem *intermediat-spin*-Zustand eingenommen wird, während die tetraedrische Koordination für monodentate und chelatisierende Amin-Liganden dominiert (siehe Schema 6). In diesen Beispielen aus der Literatur wurden die Geometrien der jeweiligen Komplexe ebenfalls anhand von magnetischen Messungen in Lösung und im Festkörper ermittelt und durch die Ergebnisse der Einkristallstrukturanalyse bestätigt. Dabei wird mit einem magnetischen Moment von ca.  $5.0 \mu_B$  eine tetraedrische Quintett-Struktur verknüpft, während mit einem magnetischen Moment von  $2.7 - 2.8 \mu_B$  (für ein Beispiel der Form *cis*-

[Fe(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Mes<sub>2</sub>] wird sogar ein magnetisches Moment von 3.4 μ<sub>B</sub> gemessen) eine quadratisch-planare Triplet-Struktur assoziiert wird.<sup>[62]</sup>



Schema 6: Reaktion der dimeren Eisen-Verbindung  $[Fe_2Mes_4]$  mit mono- und bidentaten Amin- beziehungsweise Phosphan- und Phosphit-Donoren.<sup>[62]</sup>

Wie bereits zuvor beschrieben, haben Deng *et al.* gezeigt, dass sich die tetraedrischen und die quadratisch-planaren Koordinationsisomere von Aryl-substituierten NHC-Eisen(II)-Komplexen energetisch sehr nahe sind und beide strukturell nebeneinander nachgewiesen werden können. Beispielsweise lässt sich aus der Reaktion von  $[Fe(iPr_2Im^{Me})_2Cl_2]$  **I** mit Phenyllithium neben dem tetraedrischen Hauptprodukt  $[Fe(iPr_2Im^{Me})_2Ph_2]$  **VIII** das quadratisch-planare Nebenprodukt *trans*- $[Fe(iPr_2Im^{Me})_2Ph_2]$  **X** in Spuren isolieren, was darauf hindeutet, dass beide Isomere nebeneinander existieren. Anhand theoretischer Rechnungen wurde gezeigt, dass in diesem Beispiel die tetraedrische Konformation energetisch nur um 6.3 kJ·mol<sup>-1</sup> günstiger ist als das entsprechende quadratisch-planare Isomer.<sup>[37]</sup>

Theoretische Rechnungen zu den hier vorgestellten Systemen ergaben, dass die tetraedrische Koordination der Verbindung *trans*- $[Fe(iPr_2Im)_2Mes_2]$  **3** eigentlich im Vergleich zur quadratisch-planaren Struktur um 4.0 kJ·mol<sup>-1</sup> energetisch begünstigt ist. Da man üblicherweise für den sterisch anspruchsvolleren Liganden, in diesem Fall *iPr*<sub>2</sub>Im, einen tetraedrischen Koordinationspolyeder erwarten würde, um so den größtmöglichen Abstand

zwischen den Liganden zu erreichen, ist die Bildung des quadratisch-planaren Komplexes **3** eine seltene Ausnahme dieser Regel. Vermutlich dominiert der quadratisch-planare Koordinationsmodus in *trans*-[Fe(*i*Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>Mes<sub>2</sub>] **3**, da sich die Liganden darin propellerartig anordnen können und so die sterische Abstoßung minimiert werden kann (siehe Abbildung 3).<sup>[53]</sup>

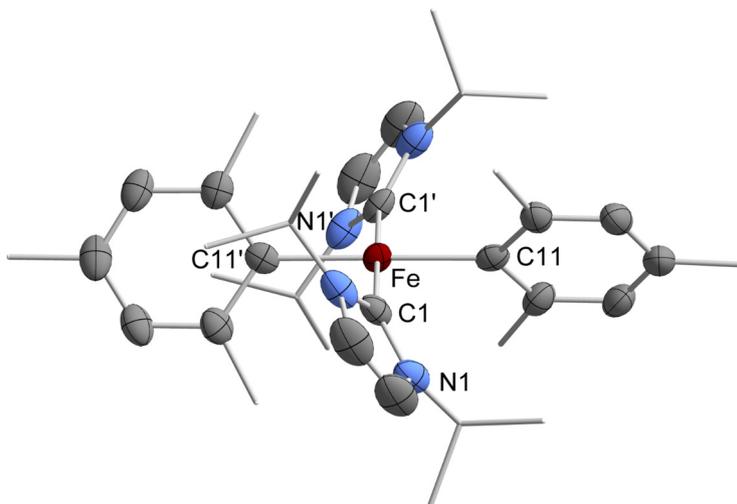


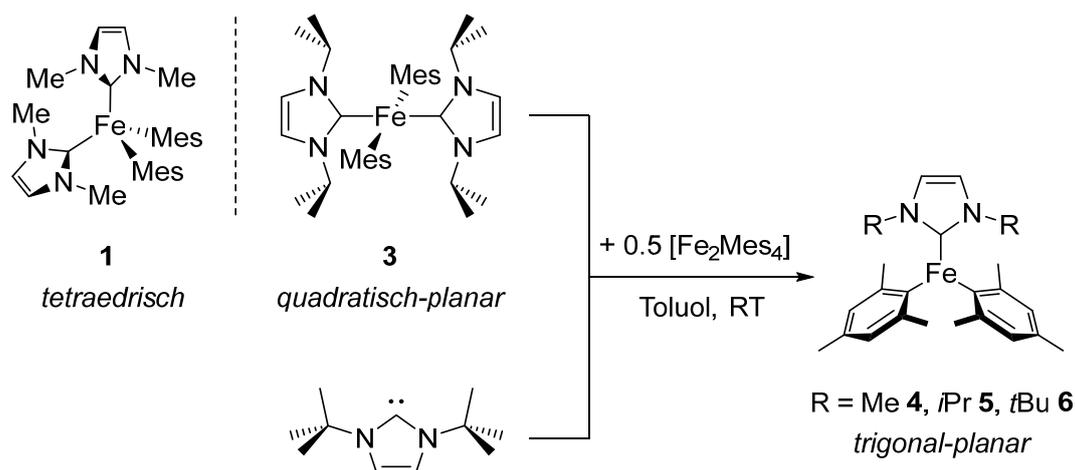
Abbildung 3: Molekülstruktur von *trans*-[Fe(*i*Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>Mes<sub>2</sub>] **3** im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit).

### 1.3.1.2 DARSTELLUNG DER KOMPLEXE DES TYP [Fe(NHC)Mes<sub>2</sub>]

Die mit nur einem NHC-Liganden substituierten Komplexe der Form [Fe(NHC)Mes<sub>2</sub>] sind prinzipiell über zwei verschiedene Syntheserouten zugänglich. Zum einen können sie durch die Reaktion des dimeren Eisen-Präkursors [Fe<sub>2</sub>Mes<sub>4</sub>] mit zwei Äquivalenten NHC dargestellt werden oder alternativ, indem [Fe<sub>2</sub>Mes<sub>4</sub>] mit zwei Äquivalenten der zweifach NHC-substituierten Komplexe [Fe(NHC)<sub>2</sub>Mes<sub>2</sub>] zur Reaktion gebracht wird. Deng *et al.* zeigten, dass der trigonal-planare Komplex [Fe(*i*Pr<sub>2</sub>Im<sup>Me</sup>)Mes<sub>2</sub>] **IX** sowohl durch die Salzmetathese von [Fe(*i*Pr<sub>2</sub>Im<sup>Me</sup>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] **I** mit Mesitylmagnesiumbromid unter Eliminierung eines NHCs oder in gesteigerter Ausbeute durch die Reaktion von [Fe<sub>2</sub>Mes<sub>4</sub>] mit zwei Äquivalenten *i*Pr<sub>2</sub>Im<sup>Me</sup> erhalten werden kann. Hierbei ist überraschend, dass durch den im Vergleich zu *i*Pr<sub>2</sub>Im

gesteigerten sterischen Anspruch des NHCs  $iPr_2Im^{Me}$  die Koordination eines zweiten NHCs nicht mehr möglich ist und auch mit einem Überschuss des Carbens ausschließlich der dreifach-kordinierte Komplex  $[Fe(iPr_2Im^{Me})Mes_2]$  **IX** gebildet wird.<sup>[37]</sup> Eigene experimentellen Untersuchungen haben gezeigt, dass die dinukleare Eisen(II)-Verbindung  $[Fe_2Mes_4]$  mit den sterisch weniger anspruchsvollen Carbenen  $Me_2Im$  und  $iPr_2Im$  bevorzugt unter Koordination von zwei Äquivalenten des NHCs reagiert.

Um die Bildung von Produktgemischen zu vermeiden und die Ausbeute zu steigern, wurden die hier beschriebenen Mono-NHC-Eisen(II)-Komplexe  $[Fe(Me_2Im)Mes_2]$  **4** und  $[Fe(iPr_2Im)Mes_2]$  **5** durch Umsetzung von  $[Fe_2Mes_4]$  mit zwei Äquivalenten des jeweiligen Bis-NHC-Komplexes  $[Fe(NHC)_2Mes_2]$  in Toluol bei Raumtemperatur synthetisiert (siehe Schema 7).



Schema 7: Darstellung der NHC-stabilisierten trigonal-planaren Komplexe  $[Fe(Me_2Im)Mes_2]$  **4** und  $[Fe(iPr_2Im)Mes_2]$  **5** durch Umsetzung von  $[Fe(Me_2Im)_2Mes_2]$  **1** und  $trans-[Fe(iPr_2Im)_2Mes_2]$  **3** mit 0.5 Äquivalenten  $[Fe_2Mes_4]$  (oben). Darstellung des trigonal-planaren Komplexes  $[Fe(tBu_2Im)Mes_2]$  **6** durch Umsetzung von  $tBu_2Im$  mit 0.5 Äquivalenten  $[Fe_2Mes_4]$  (unten).

Sobald das sterisch anspruchsvollere Carben  $tBu_2Im$  verwendet wird, entsteht unter analogen Reaktionsbedingungen unabhängig von der eingesetzten Stöchiometrie, selbst bei einem großen Überschuss des NHCs, selektiv der einfach-NHC-substituierte trigonal-planare Komplex  $[Fe(tBu_2Im)Mes_2]$  **6** (siehe Schema 7). Die Verbindungen **4** – **6** wurden nach Aufarbeitung als farblose mikrokristalline Feststoffe in Ausbeuten von 77 % (**4**), 81 % (**5**) und 69 % (**6**) isoliert. Die Zusammensetzungen der Verbindungen **4** – **6** und deren Konnektivität

wurden mittels Einkristallstrukturanalyse bestätigt,<sup>[52]</sup> deren Lösungen in Abbildung 1 dargestellt sind. Ähnlich zu den Verbindungen **1** – **3**, sind diese Komplexe besonders hydrolyse- und oxidationsempfindlich, wobei sich Verbindung **6** im Laufe der Zeit sogar unter inerten Bedingungen zersetzt. Die Reinheit der erhaltenen Komplexe wurde jeweils anhand von elementaranalytischen Untersuchungen bestätigt. Die experimentell bestimmten Bindungslängen in den Komplexen **4** – **6** weichen mit Fe–C<sub>NHC</sub>- (2.102(2) – 2.130(2) Å) und Fe–C<sub>Mes</sub>- (2.0572(14) – 2.102(2) Å) nur marginal voneinander ab und sind mit denen ähnlicher literaturbekannter trigonal-planarer Verbindungen in guter Übereinstimmung.<sup>[52-53]</sup>

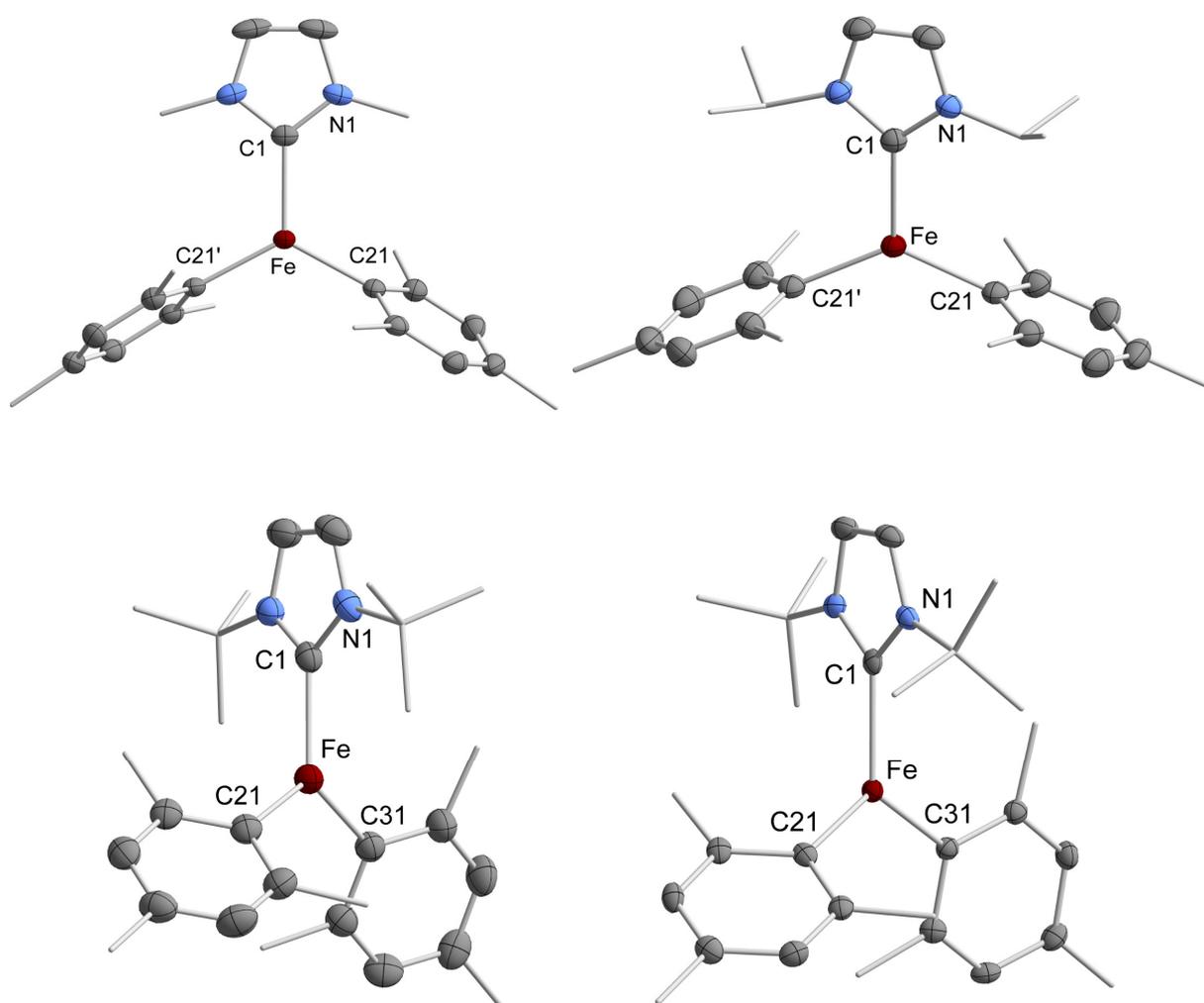
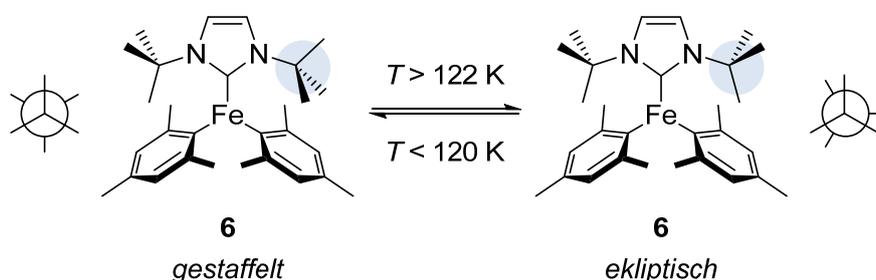


Abbildung 4: Molekülstruktur von  $[Fe(Me_2Im)Mes_2]$  **4** (oben links),  $[Fe(iPr_2Im)Mes_2]$  **5** (oben rechts) und  $[Fe(tBu_2Im)Mes_2]$  **6** (unten links: ekliptische Konformation der tert-Butyl-Substituenten bei 193 K, unten rechts: gestaffelte Konformation der tert-Butyl-Substituenten bei 100 K) im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit). Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome nicht abgebildet.

Eigentlich sollten die kürzesten Atomabstände in den niedriger koordinierten trigonal-planaren Komplexen beobachtet werden, überraschenderweise liegen diese allerdings in dem quadratisch-planaren Komplex *trans*-[Fe(*i*Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>Mes<sub>2</sub>] vor. Ähnlich wie für die Verbindungen **1** – **3** sind für die Komplexe **4** – **6** aufgrund der paramagnetischen Eigenschaften keine der detektierten Signale in den Protonen-NMR-Spektren eindeutig interpretierbar.

Die magnetischen Momente von [Fe(Me<sub>2</sub>Im)Mes<sub>2</sub>] **4** (7.79 μ<sub>B</sub>), [Fe(*i*Pr<sub>2</sub>Im)Mes<sub>2</sub>] **5** (5.39 μ<sub>B</sub>) und [Fe(*t*Bu<sub>2</sub>Im)Mes<sub>2</sub>] **6** (5.76 μ<sub>B</sub>) liegen über dem zu erwartenden *spin-only*-Betrag von 4.90 μ<sub>B</sub>. Im Falle der *t*Bu<sub>2</sub>Im-substituierten Verbindung **6** konnte in vorläufigen magnetischen Messungen im Festkörper nach der SQUID-Methode festgestellt werden, dass sich das magnetische Moment von **6** bei schrittweisem Erwärmen einer Probe von 2 K auf 300 K sprunghaft ändert. Hierbei wird im Bereich zwischen 124 und 138 K mit steigender Temperatur eine signifikante Verringerung des magnetischen Moments von 6.3 μ<sub>B</sub> auf 5.8 μ<sub>B</sub> detektiert. Um die Ursache dieser unerwarteten Beobachtung zu ergründen wurde ein Einkristall der Verbindung bei verschiedenen Temperaturen kristallographisch untersucht. Hierzu wurde die erste Messung bei 193 K durchgeführt und anschließend wurde der Kristall langsam in Schritten von 5 K abgekühlt und nach einer zehn-minütigen Äquilibrierung die Zellparameter bestimmt. Dabei konnte im Bereich zwischen 120 und 122 K in Kombination mit einer leichten Änderung der Zellparameter eine optische Veränderung des Einkristalls beobachtet werden. Die Lösungen der kristallographischen Untersuchungen bei 193 K und bei 100 K zeigten überraschenderweise die Drehung eines der *tert*-Butyl-Substituenten am *N*-heterocyclischen Carben (siehe Abbildung 4 und Schema 8).



Schema 8: Reversible Phasenumwandlung der Verbindung [Fe(*t*Bu<sub>2</sub>Im)Mes<sub>2</sub>] **6** im Festkörper unter Rotation eines *tert*-Butyl-Substituenten.

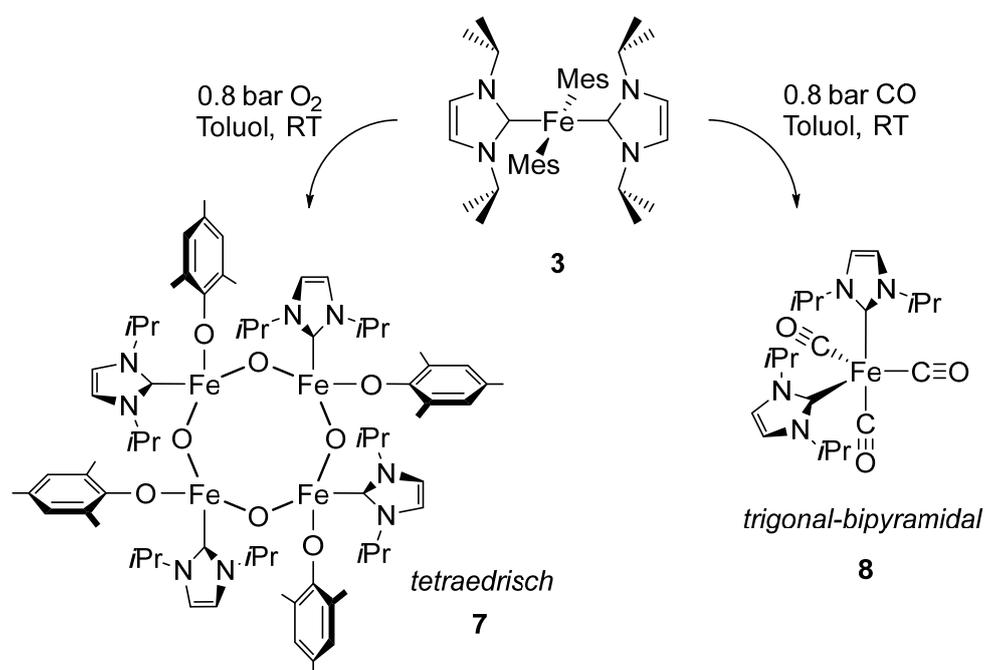
Durch wiederholtes Erwärmen und Abkühlen des Kristalls konnte experimentell belegt werden, dass die Rotation des NHC-Substituenten und die damit beobachtete Phasenumwandlung reversibel ist. Eine entsprechende Fehlordnung des *tert*-Butyl-Restes konnte in den Messungen bei Temperaturen (115 und 128 °C) nahe an der Phasenumwandlungstemperatur (120 – 122 K), durch die die Rotation des *tert*-Butyl-Substituenten zu erkennen sein könnte, nicht beobachtet werden. In Kombination mit den Ergebnissen der SQUID-Messungen legen diese Befunde die Vermutung nahe, dass die gestaffelte Anordnung der *tert*-Butylreste (Konformation  $T < 120$  K) zu einer verringerten Symmetrie des Komplexes führt und das magnetische Moment durch eine nicht vollständige Löschung des Bahnmoments einen höherer Wert annimmt als nach dem Phasenübergang. Nach dem Phasenübergang besitzt Komplex **6** mit einer ekliptischen Anordnung der *tert*-Butyl-Substituenten (Konformation  $T > 122$  K) eine höhere Symmetrie, durch die der Beitrag des Bahnmoments zum magnetischen Moment der Verbindung vermutlich erniedrigt wird. Die Bindungslängen zwischen dem zentralen Eisenatom und den NHC-Liganden beziehungsweise den Mesityl-Substituenten sowie die aufgespannten Winkel bleiben von dieser Phasenumwandlung nahezu unbeeinflusst und weichen nur marginal voneinander ab (siehe Tabelle 2).

Tabelle 2: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°] der „gestaffelten“ und „ekliptischen“ Konformere der Verbindung [Fe(*t*Bu<sub>2</sub>Im)Mes<sub>2</sub>] **6**.

	[Fe( <i>t</i> Bu <sub>2</sub> Im)Mes <sub>2</sub> ] <b>6</b> gestaffelt	[Fe( <i>t</i> Bu <sub>2</sub> Im)Mes <sub>2</sub> ] <b>6</b> ekliptisch
Fe–C <sub>NHC</sub>	2.1478(15)	2.1375(15)
Fe–C <sub>Mes1</sub>	2.0934(17)	2.1004(15)
Fe–C <sub>Mes2</sub>	2.0861(16)	2.0873(15)
C <sub>NHC</sub> –Fe–C <sub>Mes1</sub>	116.300(59)	119.777(55)
C <sub>NHC</sub> –Fe–C <sub>Mes2</sub>	120.727(59)	118.597(56)
C <sub>Mes1</sub> –Fe–C <sub>Mes2</sub>	122.570(62)	121.615(57)

### 1.3.1.3 REAKTIVITÄT NHC-STABILISierter EISEN(II)-MESITYL-KOMPLEXE GEGENÜBER WASSERSTOFF-ELEMENT-VERBINDUNGEN

Obwohl in den letzten Jahren eine Vielzahl an vierfach-koodinierten NHC-stabilisierten Komplexen des Eisens strukturell charakterisiert wurden, wurde ihre Reaktivität bis heute nur vereinzelt untersucht. Aus den zuvor beschriebenen Verbindungen sticht vor allem der Komplex *trans*-[Fe(*i*Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>Mes<sub>2</sub>] **3** aufgrund seiner quadratisch-planaren Koordination hervor. In Fortführung eigenen Arbeiten wurde die Reaktivität von *trans*-[Fe(*i*Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>Mes<sub>2</sub>] **3** intensiv untersucht. Hierbei konnte in Reaktionen mit molekularem Sauerstoff und Kohlenstoffmonoxid demonstriert werden, dass unter Zuhilfenahme des Komplexes **3** die Aktivierung kleiner Moleküle möglich ist (siehe Schema 9).

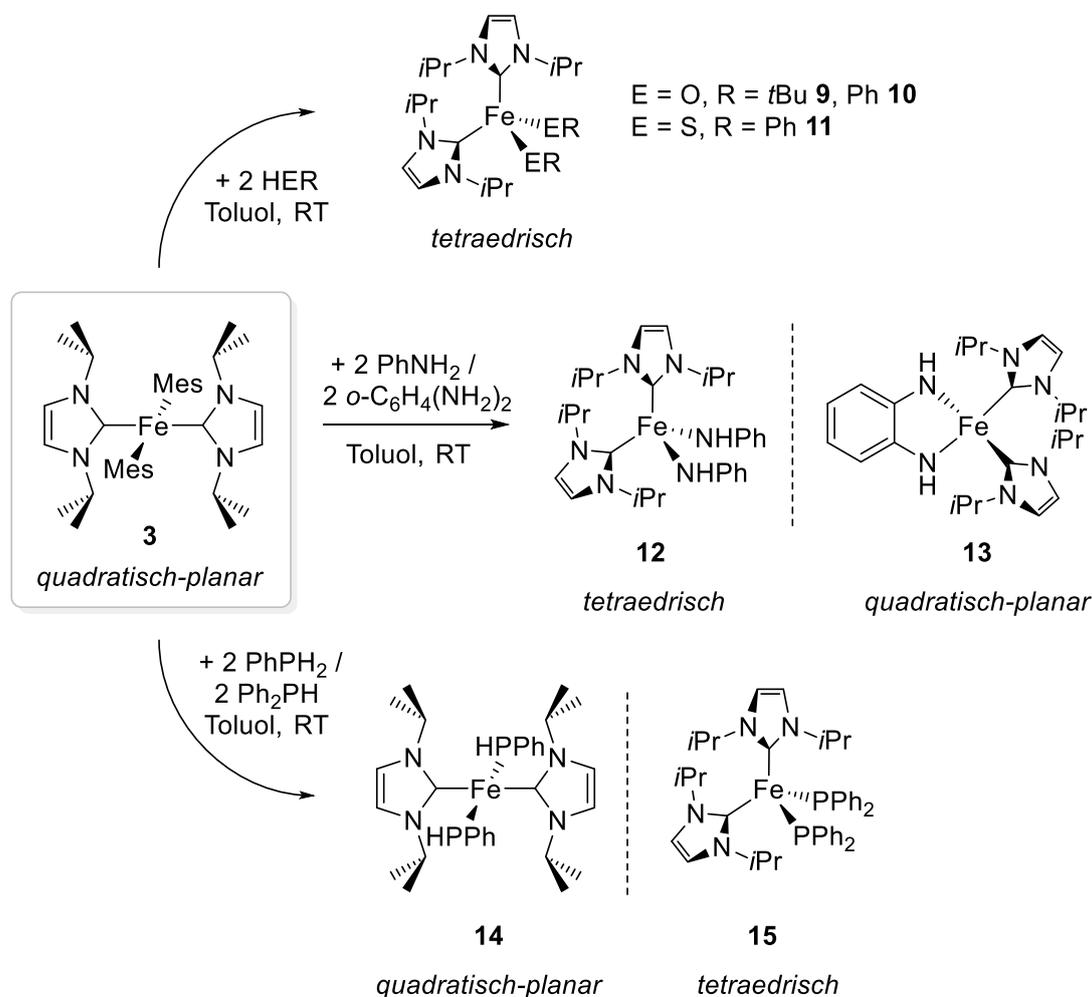


Schema 9: Umsetzung von *trans*-[Fe(*i*Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>Mes<sub>2</sub>] **3** mit molekularem Sauerstoff und Kohlenstoffmonoxid.

Die kontrollierte Reaktion von *trans*-[Fe(*i*Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>Mes<sub>2</sub>] **3** mit Disauerstoff führt zur Bildung des tetrameren Clusters [{Fe(*i*Pr<sub>2</sub>Im)(OMes)(μ<sup>2</sup>-O)}<sub>4</sub>] **7**, während bei der Umsetzung mit Kohlenstoffmonoxid unter Eliminierung von Dimesitylketon der Eisen(0)-Komplex [Fe(*i*Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>] **8** gebildet wird (siehe Schema 9). Die Gruppe um Deng beobachtete in der

Umsetzung von  $[\text{Fe}(\text{iPr}_2\text{Im}^{\text{Me}})\text{Mes}_2]$  **IX** mit Kohlenstoffmonoxid ebenfalls die Bildung des Dimesitylketons, allerdings konnten sie im Rahmen ihrer Studie die metallorganische Komponente nicht identifizieren.<sup>[31]</sup>

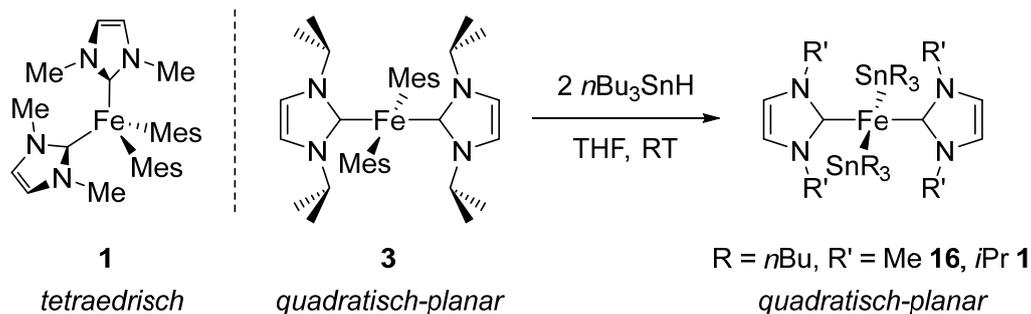
Durch die Umsetzung des quadratisch-planaren Komplexes  $\text{trans}-[\text{Fe}(\text{iPr}_2\text{Im})_2\text{Mes}_2]$  **3** mit Element-Wasserstoff-Verbindungen des Typs  $\text{HER}_n$  ( $\text{E} = \text{O}, \text{S}, \text{N}, \text{P}$ ) wurde gezeigt, dass unabhängig vom eingesetzten Substrat eine Vielzahl an neuartigen Eisen(II)-Verbindungen erhalten wird.<sup>[52]</sup> Unter Eliminierung des Mesitylsubstituenten als Mesitylen führen die Reaktionen bei Raumtemperatur in Toluol zur Bildung der Verbindungen  $[\text{Fe}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\text{OtBu})_2]$  **9**,  $[\text{Fe}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\text{OPh})_2]$  **10**,  $[\text{Fe}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\text{SPh})_2]$  **11**,  $[\text{Fe}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\text{NHPH})_2]$  **12**,  $\text{cis}-[\text{Fe}(\text{iPr}_2\text{Im})_2\{\text{o-C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2\}]$  **13**,  $[\text{Fe}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\text{PPh})_2]$  **14** und  $[\text{Fe}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\text{PPh}_2)_2]$  **15** (siehe Schema 10).



Schema 10: Reaktion von  $\text{trans}-[\text{Fe}(\text{iPr}_2\text{Im})_2\text{Mes}_2]$  **3** mit Element-Wasserstoff-Verbindungen zu Komplexen des Typs  $[\text{Fe}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\text{ER}_n)_2]$  ( $\text{E} = \text{O}, \text{S}, \text{N}, \text{P}$ ) in Toluol bei Raumtemperatur.

Hierbei wird für die Komplexe **9**, **10**, **11**, **12**, und **15** durch Untersuchungen der Molekülstruktur im Festkörper beziehungsweise der magnetische Momente in Lösung ein Wechsel der quadratisch-planaren Koordination in *trans*-[Fe(*i*Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>Mes<sub>2</sub>] **3** zu einem tetraedrischen Koordinationspolyeder am zentralen Eisenatom festgestellt. Die Verbindungen *cis*-[Fe(*i*Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>{*o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>}] **13** und [Fe(*i*Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>(PPh)<sub>2</sub>] **14** stellen hierbei eine Ausnahme dar. Die Lösung der Einkristallstrukturanalyse des Komplexes **13** weist eine quadratisch-planare Umgebung am Eisenatom auf, wobei das magnetische Moment von 2.84 μ<sub>B</sub> in Lösung nahezu perfekt mit dem erwarteten *spin-only*-Wert von 2.82 μ<sub>B</sub> für einen *intermediat-spin*-Komplex mit S = 1 übereinstimmt. Das magnetische Moment der Verbindung [Fe(*i*Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>(PPh)<sub>2</sub>] **14** spricht mit μ<sub>eff</sub> = 2.59 μ<sub>B</sub> ebenfalls für eine quadratisch-planare Koordination am Eisenatom. Da keine geeigneten Einkristalle der Verbindung **14** erhalten werden konnten, wurde anhand von DFT-Rechnungen gezeigt, dass die quadratisch-planare Koordination für **14** energetisch um 15.7 kJ·mol<sup>-1</sup> günstiger ist als das tetraedrische Isomer und somit, in Übereinstimmung mit den magnetischen Messungen, die quadratisch-planare Umgebung für Komplex **14** bevorzugt sein sollte. Anhand der DFT-Rechnungen konnte ebenfalls gezeigt werden, dass für [Fe(*i*Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>(PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] **15** die tetraedrische Konformation (ΔE = 51.7 kJ·mol<sup>-1</sup>) gegenüber der quadratisch-planaren deutlich bevorzugt ist und somit angenommen werden kann, dass hier in Übereinstimmung mit dem gemessenen magnetischen Moment von 4.91 μ<sub>B</sub> ein tetraedrischer *high-spin* Komplex vorliegt.<sup>[53]</sup>

Um den Einfluss der Substituenten auf die Geometrie des Koordinationspolyeders am zentralen Eisenatom zu untersuchen, wurden die Komplexe [Fe(Me<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>Mes<sub>2</sub>] **1** und *trans*-[Fe(*i*Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>Mes<sub>2</sub>] **3** mit Tri-*n*-butylstannan in THF bei Raumtemperatur umgesetzt (siehe Schema 11). Hierbei konnte jeweils unmittelbar nach Zugabe des Stannans ein Farbumschlag der Reaktionslösung von einem Gelbbraun beziehungsweise Gelbgrün zu einem intensiven dunklen Rot beziehungsweise dunklen Orange beobachtet werden. Die Komplexe *trans*-[Fe(Me<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>(SnnBu<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] **16** und *trans*-[Fe(*i*Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>(SnnBu<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] **17** wurden anschließend durch Kristallisation aus *n*-Hexan bei -30 °C in 43 %iger (**16**) beziehungsweise 56 %iger (**17**) Ausbeute als rotschwarze Kristalle isoliert.



Schema 11: Umsetzung der Verbindungen  $[\text{Fe}(\text{Me}_2\text{Im})_2\text{Mes}_2]$  **1** und  $\text{trans}-[\text{Fe}(\text{iPr}_2\text{Im})_2\text{Mes}_2]$  **3** mit Tri-*n*-butylstannan zu  $\text{trans}-[\text{Fe}(\text{Me}_2\text{Im})_2(\text{SnnBu}_3)_2]$  **16** und  $\text{trans}-[\text{Fe}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\text{SnnBu}_3)_2]$  **17**.

Die Verbindungen **16** und **17** stellen die erste bis dato bekannten NHC-stabilisierten Eisen-Zinn-Komplexe dar. Ihre Struktur im Festkörper wurde durch Einkristallstrukturanalyse untersucht, deren Lösung in Abbildung 5 gezeigt ist. Die entsprechenden Einkristalle wurden jeweils aus gesättigten Lösungen in *n*-Hexan bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  erhalten. Interessanterweise zeigte sich, dass sogar der zuvor tetraedrisch koordinierte Komplex  $[\text{Fe}(\text{Me}_2\text{Im})_2\text{Mes}_2]$  **1** durch die Substitution der Mesityl-Reste mit einer Tri-*n*-butylstannyl-Gruppe in eine quadratisch-planare Koordination (in Komplex **16**) überführt werden kann.

Die Verbindungen  $\text{trans}-[\text{Fe}(\text{Me}_2\text{Im})_2(\text{SnnBu}_3)_2]$  **16** und  $\text{trans}-[\text{Fe}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\text{SnnBu}_3)_2]$  **17** zeigen analog zu dem quadratisch-planaren Komplex  $\text{trans}-[\text{Fe}(\text{iPr}_2\text{Im})_2\text{Mes}_2]$  **3** im Vergleich zu den tetraedrisch und trigonal-planaren Komplexen (**1** & **2**, **4** – **6**) mit  $\text{Fe}-\text{C}_{\text{NHC}}$  1.942(3) Å (**16**) und 1.959(2) Å (**17**) besonders kurze Eisen-NHC-Abstände. Die durch die Liganden aufgespannten Winkel weichen nur marginal von denen einer perfekt quadratisch-planaren Koordination ab und die Eisen-Zinn-Bindungslängen entsprechen mit 2.6100(5) Å (**16**) und 2.6403(3) Å (**17**) denen der literaturbekannten Verbindung  $[\text{Fe}(\text{CNXyl})_2(\text{SnPh}_3)_2]$  ( $\text{Fe}-\text{Sn}$  2.5663(5) Å).<sup>[63]</sup> Das magnetische Moment der Komplexe **16** und **17** in Lösung ist mit  $3.98\ \mu_{\text{B}}$  (**16**) beziehungsweise  $3.93\ \mu_{\text{B}}$  (**17**) im Vergleich zu dem für quadratisch-planare  $d^6$ -Komplexe erwarteten Betrag von  $2.82\ \mu_{\text{B}}$  leicht erhöht. Dieser Befund ist allerdings nicht ungewöhnlich für paramagnetische Verbindungen und kann durch eine unvollständige Löschung des magnetischen Bahnmoments erklärt werden.

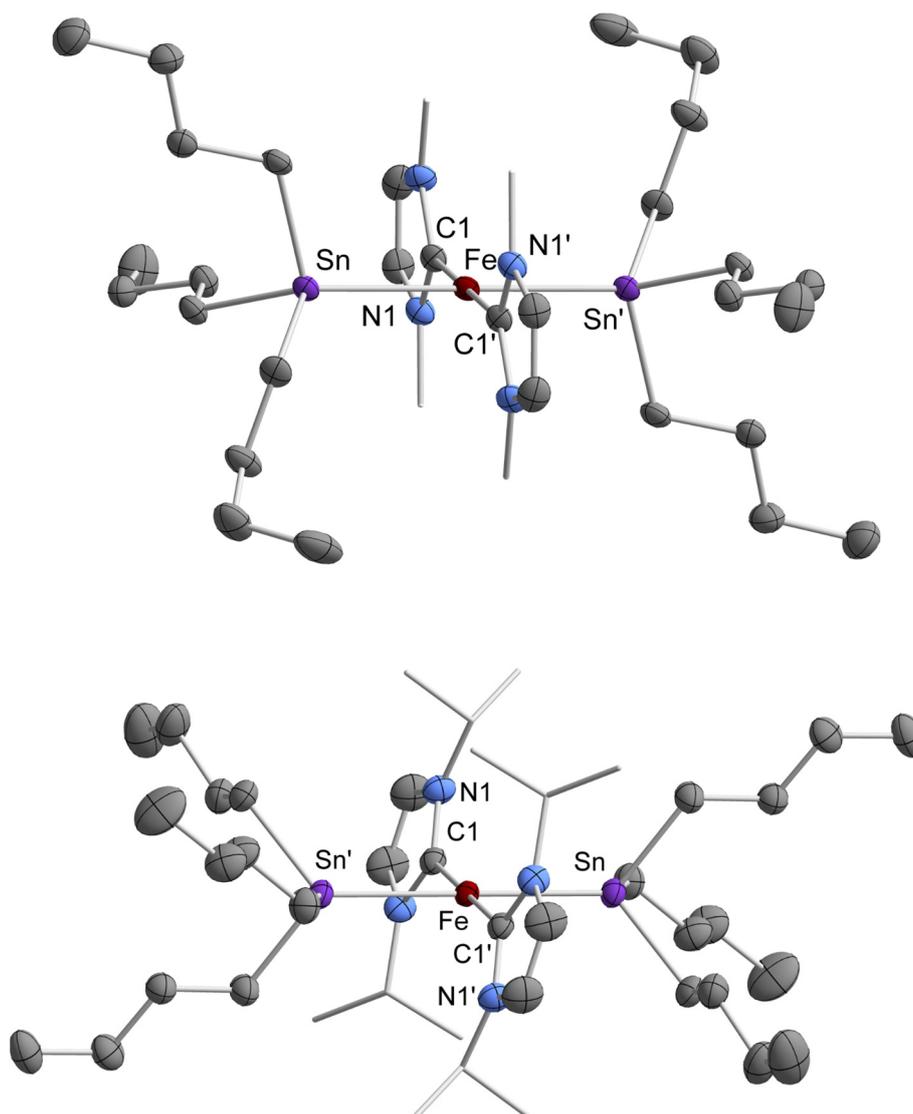
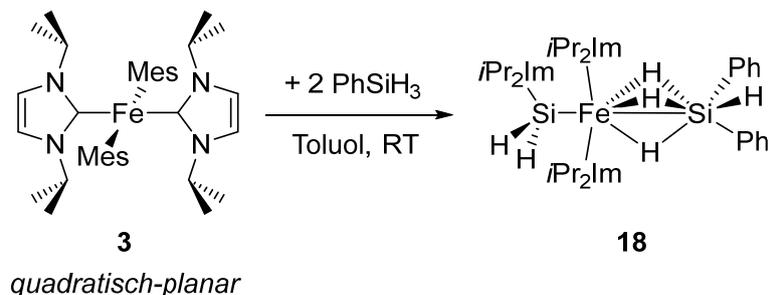


Abbildung 5: Molekülstruktur von *trans*-[Fe(Me<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>(SnnBu<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] **16** (oben) und *trans*-[Fe(*i*Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>(SnnBu<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] **17** (unten) im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit). Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°]: **16** : Fe1–C1 1.942(3), Fe1–Sn1 2.6100(5), Sn1–C11 2.194(3), Sn1–C21 2.180(4), Sn1–C31 2.189(4); C1–Fe1–C1' 180.0, C1–Fe–Sn1 86.90(10), C1–Fe–Sn1' 93.10(10), Sn1–Fe1–Sn1' 180.0; **17**: Fe1–C1 1.959(2), Fe1–Sn1 2.6403(3), Sn1–C21 2.194(2), Sn1–C31 2.198(2), Sn1–C41 2.194(2); C1–Fe1–C1' 180.0, C1–Fe1–Sn1 87.85(6), C1'–Fe1–Sn1 92.15(6), Sn1–Fe1–Sn1' 180.0.

Die Umsetzungen von *trans*-[Fe(*i*Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>Mes<sub>2</sub>] **3** mit Hydrosilanen führen überraschenderweise zu gänzlich anderen Reaktionsprodukten. In den letzten Jahren haben sich viele Arbeitsgruppen intensiv mit der Nutzung NHC-stabilsierter Eisen-Komplexe in der katalytischen Hydrosilylierung von Olefinen, Aldehyden und Ketonen beschäftigt und ihr Potenzial für diese Reaktionsklasse untersucht.<sup>[22, 33, 64-77]</sup> Die detaillierten Schritte dieses

Katalysezyklus sind bis dato völlig unbekannt. Um einen besseren Einblick zu erhalten, wie die als Katalysatoren eingesetzten Eisen-Verbindungen mit dem jeweils verwendeten Substrat reagieren, wurde *trans*-[Fe(*i*Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>Mes<sub>2</sub>] **3** zunächst mit stöchiometrischen Mengen verschiedener Silane umgesetzt. Allerdings konnte ausschließlich das in der Reaktion mit Phenylsilan gebildete Produkt kristallographisch identifiziert werden (siehe Schema 12).



Schema 12: Umsetzung von *trans*-[Fe(*i*Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>Mes<sub>2</sub>] **3** mit Phenylsilan zu [Fe(*i*Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>(μ<sup>2</sup>-H)<sub>3</sub>(SiPh<sub>2</sub>H)]{(*i*Pr<sub>2</sub>Im)SiH<sub>2</sub>} **18** in Toluol bei Raumtemperatur.

Nach Zugabe des Silans zu einer Lösung von *trans*-[Fe(*i*Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>Mes<sub>2</sub>] **3** in Toluol bei Raumtemperatur wird eine spontane Reaktion durch einen Farbwechsel der Reaktionslösung von Gelbgrün zu einem intensiven Rot beobachtet und nach Aufarbeitung konnte **18** als dunkel oranger Feststoff in Ausbeuten von 38 % isoliert werden. Zur Strukturanalyse geeignete Einkristalle wurden durch das Lagern einer gesättigten Lösung des isolierten Feststoffs in *n*-Hexan bei -30 °C erhalten. Durch Röntgen-diffraktometrische Untersuchungen konnte [Fe(*i*Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>(μ<sup>2</sup>-H)<sub>3</sub>(SiPh<sub>2</sub>H)]{(*i*Pr<sub>2</sub>Im)SiH<sub>2</sub>} **18** als Produkt der Reaktion identifiziert werden (siehe Abbildung 6).

Das hier beobachtete Strukturmotiv der Verbindung [Fe(*i*Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>(μ<sup>2</sup>-H)<sub>3</sub>(SiPh<sub>2</sub>H)]{(*i*Pr<sub>2</sub>Im)SiH<sub>2</sub>} **18** ähnelt einem erst kürzlich durch Deng *et al.* beschriebenen Komplex. Die Gruppe um Deng erhielt die ungewöhnliche Verbindung [Fe(Et<sub>2</sub>Im<sup>Me</sup>)<sub>2</sub>(SiPh<sub>2</sub>H)]{(Et<sub>2</sub>Im<sup>Me</sup>)SiPhH}H<sub>2</sub> **XVI** aus der Umsetzung des NHC-stabilisierten Eisen(0)-Komplexes [Fe(Et<sub>2</sub>Im<sup>Me</sup>)<sub>2</sub>(dvtms)] **XV** (dvtms = Divinyltetramethyldisiloxan) mit vier Äquivalenten Diphenylsilan in 22 %iger Ausbeute (siehe Schema 13).<sup>[78]</sup>

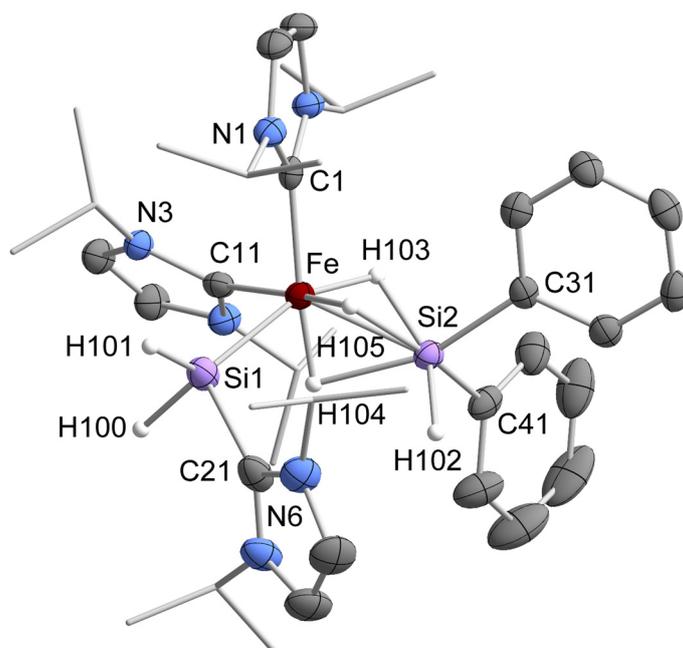
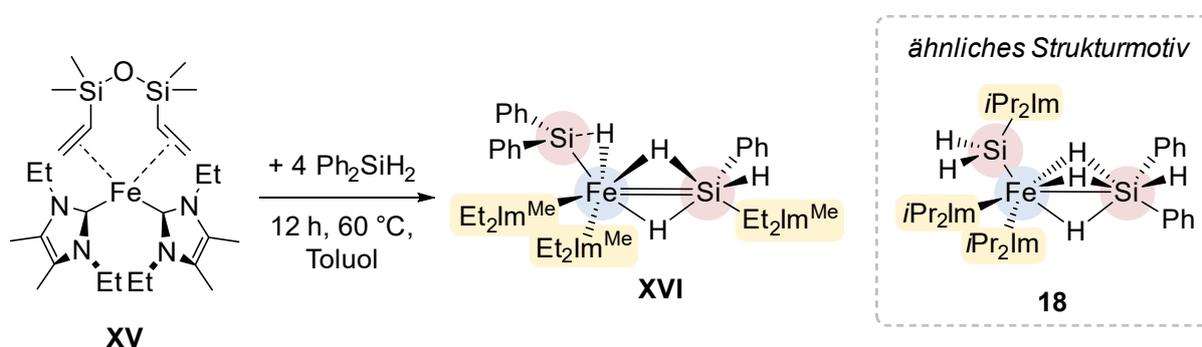


Abbildung 6: Molekülstruktur von  $[Fe(iPr_2Im)_2(\mu^2-H)_3(SiPh_2H)\{(iPr_2Im)SiH_2\}]$  **18** im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit). Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome nicht abgebildet mit Ausnahme der frei verfeinerten Eisen-Silizium-verbrückenden und der Silizium-gebundenen Wasserstoffatome. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°]: Fe–C1 1.962(3), Fe–C11 1.950(3), Fe–Si1 2.2227(10), Fe–Si2 2.2007(11), Fe–H103 1.41(3), Fe–H104 1.45(3), Fe–H105 1.52(3), Si1–C21 1.943(3), Si1–H100 1.52(2), Si1–H101 1.48(3), Si2–C31 1.909(3), Si2–C37 1.911(3), Si2–H102 1.45(2), Si2–H103 1.75(3), Si2–H104 1.94(3), Si2–H105 1.82(3); C1–Fe–C11 92.36(10), C1–Fe–Si1 112.09(8), C1–Fe–Si2 117.32(7), C11–Fe–Si1 89.61(8), C11–Fe–Si2 117.32(7), Si1–Fe–Si2 109.98(4), C1–Fe–H103 88.7(12), C1–Fe–H104 176.8(11), C1–Fe–H105 87.7(10), C11–Fe–H103 95.0(12), C11–Fe–H104 88.4(11), C11–Fe–H105 171.3(10), H103–Fe–H104 88.1(16), H103–Fe–H105 93.7(16), H104–Fe–H105 92.1(14), Si1–Fe–H103 158.5(12), Si1–Fe–H104 71.0(11), Si1–Fe–H105 82.3(10), Si2–Fe–H103 52.5(12), Si2–Fe–H104 60.1(11), Si2–Fe–H105 54.8(10), Fe–Si1–C21 111.88(8).



Schema 13: Reaktion von  $[Fe(Et_2Im^{Me})_2(dvtms)]$  **XV** mit Diphenylsilan bei 60 °C in Toluol zu  $[Fe(Et_2Im^{Me})_2(SiPh_2H)\{(Et_2Im^{Me})SiPhH\}H_2]$  **XVI**.<sup>[78]</sup> Zum strukturellen Vergleich ist Verbindung  $[Fe(iPr_2Im)_2(\mu^2-H)_3(SiPh_2H)\{(iPr_2Im)SiH_2\}]$  **9** rechts abgebildet.

Die molekulare Struktur der Verbindung impliziert die Bildung eines NHC-stabilisierten Silylen-Liganden  $(\text{Et}_2\text{Im}^{\text{Me}})\text{SiPhH}$  mit einer vergleichsweise kurzen Fe–Si-Wechselwirkung von 2.170(1) Å. Die Entstehung dieses  $(\text{Et}_2\text{Im}^{\text{Me}})\text{SiPhH}$ -Liganden deutet auf den Abbau beziehungsweise die Umlagerung des Silans  $\text{Ph}_2\text{SiH}_2$  in der Koordinationssphäre des  $\{\text{Fe}(\text{Et}_2\text{Im}^{\text{Me}})_2\}$ -Fragments hin.<sup>[78]</sup>

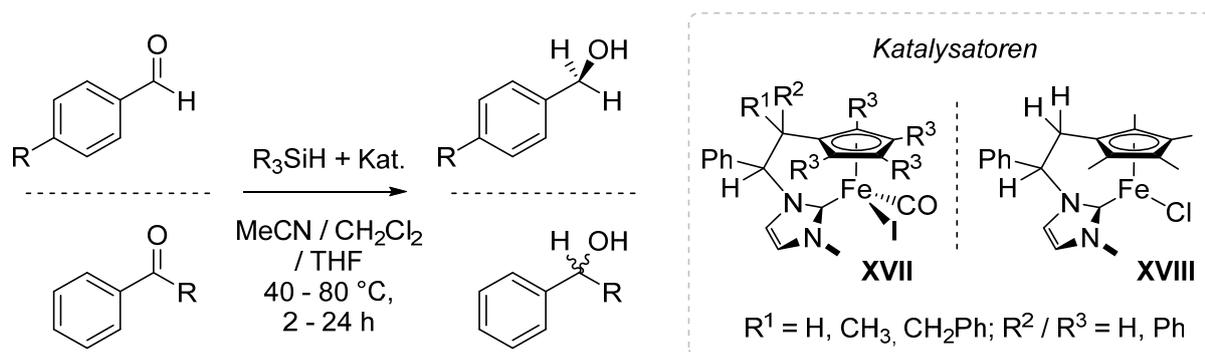
Die Bildung des Komplexes  $[\text{Fe}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\mu^2\text{-H})_3(\text{SiPh}_2\text{H})\{\{\text{iPr}_2\text{Im}\}\text{SiH}_2\}]$  **18** kann als das Produkt des Abbaus zweier Äquivalente Phenylsilan in der Koordinationssphäre des  $\{\text{Fe}(\text{iPr}_2\text{Im})_2\}$ -Fragments durch eine Aktivierung der Si–H-Bindungen verstanden werden. Betrachtet man die Molekülstruktur von **18**, so wird deutlich, dass sich insgesamt zwei Siliziumatome, zwei Phenylgruppen und sechs Wasserstoffatome, also alles in allem zwei Moleküle  $\text{PhSiH}_3$  in der Koordinationssphäre von **18** befinden. Die NHC-Liganden spannen zusammen mit den Silizium-Substituenten (C1–Fe–C11 92.36(10)°, C1–Fe–Si1 112.09(8)°, C1–Fe–Si2 117.32(7)°, C11–Fe–Si1 89.61(8)°, C11–Fe–Si2 117.32(7)°, Si1–Fe–Si2 109.98(4)°) ein stark verzerrtes Tetraeder um das zentrale Eisenatom auf. Die hier bestimmten Eisen–NHC-Bindungslängen sind mit 1.950(3) und 1.962(3) Å um ca. 0.2 Å kürzer als in den zuvor beschriebenen tetraedrischen Komplexen. Die Siliziumatome sind formal als NHC-stabilisierter Silylen-Ligand ( $\{\{\text{iPr}_2\text{Im}\}\text{Si}^1\text{H}_2\}$ ) und als ein Silyl-Rest ( $\{\text{Si}^2\text{HPh}_2\text{H}\}$ ) koordiniert, welcher zusätzlich über drei Wasserstoffatome verbrückend an das zentrale Eisenatom gebunden ist. Die Bindungslängen zwischen den Siliziumatomen und den terminalen Wasserstoffatomen liegen mit Si1–H100 1.52(2) Å, Si1–H101 1.48(3) Å und Si2–H102 1.45(2) Å im charakteristischen Bereich, während die verbrückenden Wasserstoffatome mit Fe–H103 1.41(3) Å, Si–H103 1.75(3) Å, Fe–H104 1.45(3) Å, Si–H104 1.94(3) Å, Fe–H105 1.52(3) Å und Si–H105 1.82(3) Å wie erwartet leicht aufgeweitet sind. Die Eisen–Silizium-Abstände sind mit Fe–Si1 2.2227(10) Å und Fe–Si2 2.2007(11) Å deutlich kürzer als in literaturbekannten Beispielen für Eisen–Silizium-Einfachbindungen, wie beispielsweise in  $[\text{Fe}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\text{CO})_3\text{H}(\text{SiPh}_3)]$ <sup>[72]</sup> (2.3564(6) Å),  $[\text{Fe}(\text{PMe}_2\text{Ph})(\text{CO})_3\text{H}(\text{SiPh}_3)]$ <sup>[72]</sup> (2.3564(6) Å), oder in Komplexen des Typs  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{SiPh}_3)]$ <sup>[79]</sup> (2.33–2.35 Å). Die für Verbindung **18** bestimmten Fe=Si-Bindungslängen liegen im Bereich zwischen den typischen Werten für Fe=SiR<sub>2</sub>-Bindungen, wie beispielsweise  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Fe}(\text{CO})(\text{SiMe}_3)(=\text{SiMe}_2)]$ <sup>[80]</sup> mit 2.154(1) Å, und Basen-stabilisierten Eisen–Silylen-Komplexen wie beispielsweise  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_3\{\text{Si}(\text{pTol})_2(\text{HMPA})\}]$ <sup>[81]</sup> (2.285(4) Å; HMPA = P(O)(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub>) und  $[\text{Fe}(\text{CO})_4\{\text{SiMe}_2(\text{HMPA})\}]$ <sup>[82]</sup> (2.279(2) Å). Demnach kann die

kurze Fe–Si1-Wechselwirkung durch einen signifikanten Doppelbindungsanteil in der Eisen-Silizium-Bindung beschrieben werden. Die vergleichsweise kurze Fe–Si2-Bindungslänge wird dagegen vermutlich aufgrund der durch die verbrückenden Wasserstoffatome hervorgerufenen geometrischen Einschränkungen bedingt. Die Bildung des Komplexes  $[\text{Fe}(i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\mu^2\text{-H})_3(\text{SiPh}_2\text{H})\{(i\text{Pr}_2\text{Im})\text{SiH}_2\}]$  **18** zeigt, dass die Umsetzung NHC-stabilsierter Eisen-Komplexe mit Silanen einen völlig anderen und vergleichsweise komplizierteren Reaktionspfad einschlägt als mit anderen Element-Wasserstoff-Verbindungen, wie es beispielsweise für Alkohole, Thiole, Amine, Phosphane und Stannane beobachtet wurden.

#### 1.3.1.4 EISEN(II)-VERMITTELTE HYDROSILYLIERUNG VON BENZALDEHYD

Im Laufe der letzten Jahre wurde verstärkt der Einsatz Eisen-haltiger Katalysatoren in der Reduktion ungesättigter Moleküle untersucht, wodurch beachtliche Fortschritte in der Eisen-vermittelten direkten Hydrierung, der Transferhydrierung und der Reduktion durch Hydrosilylierung möglich waren.<sup>[76, 83-86]</sup> Obwohl der Einsatz *N*-heterocyclischer Carbene als Liganden in katalytisch aktiven Komplexen der Platin- und der Münzmetall-Gruppe erheblich zur Verbesserung solcher reduktiven Umwandlungen, wie beispielsweise der Hydrierung, beigetragen haben, wurden bis heute nur wenige NHC-stabilisierte Eisen-Komplexe entwickelt, die eine ähnliche Aktivität aufweisen.<sup>[76, 87-88]</sup> Im Gegensatz zu der direkten Hydrierung und der Transferhydrierung bietet die Hydrosilylierung hierbei vergleichsweise milde Bedingungen (nichtreduzierende, Basen-freie Reaktionsführung) unter Verwendung toxikologisch unbedenklicher Reagenzien und eignet sich besonders gut zur Reduktion von Carbonylfunktionen in Molekülen, die weitere reaktive Gruppen besitzen.<sup>[89-90]</sup>

Royo *et al.* zeigten 2010 als erste, dass durch den Einsatz der Komplexe  $[\text{Fe}(\text{Melm-CHPhCR}^2\text{R}^3\text{-}\eta^5\text{-C}_5\text{R}^1_4)(\text{CO})\text{I}]$  **XVII** beziehungsweise  $[\text{Fe}(\text{Melm-CHPhCH}_2\text{-}\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4)\text{Cl}]$  **XVIII** die katalytische Hydrosilylierung von aromatischen Aldehyden und Ketonen möglich ist (siehe Schema 14).<sup>[91]</sup>



Schema 14: Katalytische Hydrosilylierung verschiedener Aldehyde und Ketone mittels der Komplexe  $[Fe(Melm-CHPhCR^2R^3-\eta^5-C_5R^4)(CO)]$  **XVII** und  $[Fe(Melm-CHPhCH_2-\eta^5-C_5Me_4)Cl]$  **XVIII**.<sup>[91]</sup>

In Anlehnung an diese Arbeit konnte im Laufe der nächsten Jahre gezeigt werden, dass die katalytische Reduktion von Aldehyden und Ketonen mit Silanen zu primären und sekundären Alkoholen mit einigen weiteren NHC-stabilisierten Eisen-Komplexen möglich ist.<sup>[88]</sup> Dabei lässt sich die Reaktivität durch das Substitutionsmuster und die geometrische Anordnung der Liganden am zentralen Eisenatom beeinflussen. So können wohldefinierte Komplexe<sup>[33, 66, 68-70, 72, 75-77, 91-92]</sup>, eingesetzt werden, wie sie exemplarisch in Abbildung 7 gezeigt sind, oder die jeweiligen katalytisch aktiven Systeme werden *in situ*<sup>[65, 67, 74]</sup> durch die Umsetzung von Eisen(II)-acetat mit dem entsprechenden Imidazoliumsalz generiert. Die benötigten Reaktionsbedingungen für einen quantitativen Umsatz des Aldehyds beziehungsweise des Ketons zum entsprechenden primären oder sekundären Alkohol (nach Hydrolyse des Silylenolethers) variieren. In den literaturbekannten Beispielen werden in Abhängigkeit vom gewählten Eisen-Komplex, dem verwendeten Silan und der Katalysatorbeladung zwischen einer Stunde bei 30 °C, 24 Stunden bei 80 °C, beziehungsweise vier Stunden bei 100 °C benötigt. Daraus ist klar zu erkennen, dass die Effizienz der Hydrosilylierung von Carbonylverbindungen entscheidend von den Liganden und den Substituenten im eingesetzten Eisen-Katalysator abhängt.

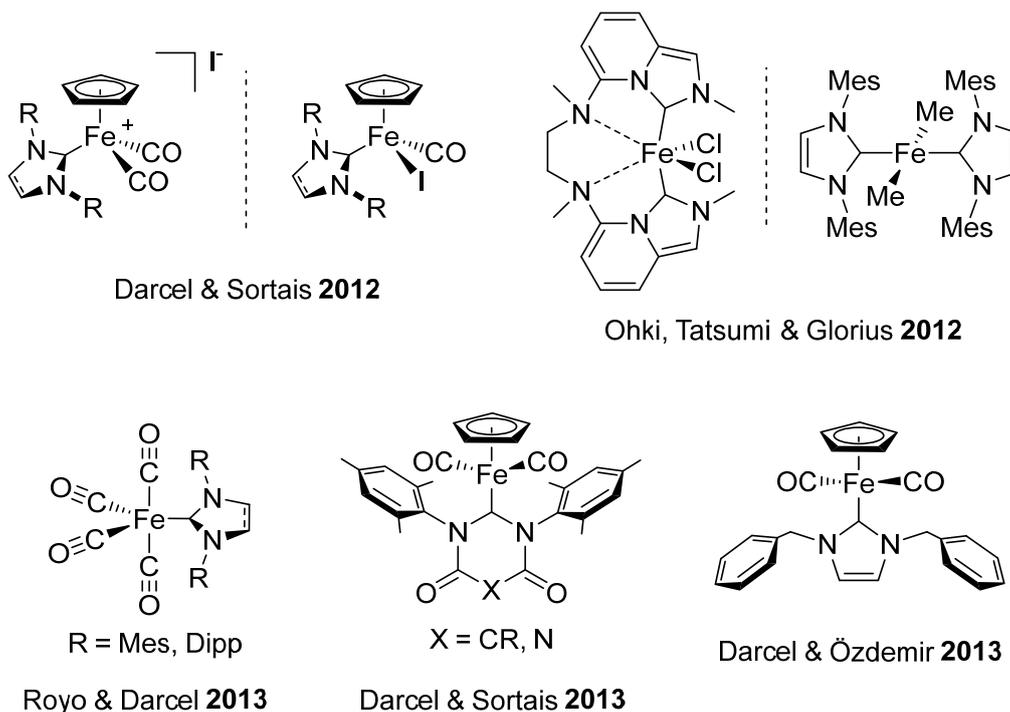


Abbildung 7: Zur katalytischen Hydrosilylierung von Aldehyden und Ketonen eingesetzte NHC-stabilisierte Eisen-Komplexe.<sup>[33, 66, 69-70, 72, 77, 91]</sup>

Da die in Kapitel 1.3.1.1 und 1.3.1.2 vorgestellten Verbindungen des Typs  $[\text{Fe}(\text{NHC})_2\text{Mes}_2]$  (NHC =  $\text{Me}_2\text{Im}$  **1**, tetraedrisch;  $i\text{Pr}_2\text{Im}$  **3**, quadratisch-planar; 14-VE-Komplexe) und  $[\text{Fe}(\text{NHC})\text{Mes}_2]$  (NHC =  $\text{Me}_2\text{Im}$  **4**,  $i\text{Pr}_2\text{Im}$  **5**,  $t\text{Bu}_2\text{Im}$  **6**; trigonal-planar, 12-VE-Komplexe) eine große Bandbreite an Koordinationsmodi und Substitutionsmustern aufweisen, sollten im Rahmen dieser Arbeit ihre katalytischen Eigenschaften in der Hydrosilylierung von Carbonylverbindungen untersucht werden. Hierfür wurde repräsentativ die katalytische Reduktion von Benzaldehyd zu Benzylalkohol als Standardreaktion gewählt. Unabhängig vom eingesetzten Silan und Katalysator wurde zu einer Lösung von Benzaldehyd und 1 – 5 mol% des Eisen-Komplexes in THF ein Äquivalent Silan gegeben. Nach der angegebenen Reaktionszeit wurden die Reaktionslösungen mit einer ein-molaren Natriumhydroxid-Lösung in Methanol versetzt und anschließend mit einer gesättigten Natriumhydrogencarbonat-Lösung neutralisiert. Die organischen Phasen wurden abschließend mit Magnesiumsulfat getrocknet und über Aluminiumoxid filtriert. Die Mengen an Edukt (Benzaldehyd) und Produkt (Benzylalkohol) wurden gaschromatographisch durch Referenzierung gegen einen internen Standard (Dodecan) bestimmt. In ersten Experimenten wurden die Komplexe  $[\text{Fe}(\text{Me}_2\text{Im})_2\text{Mes}_2]$  **1**,  $trans\text{-}[\text{Fe}(i\text{Pr}_2\text{Im})_2\text{Mes}_2]$  **3**,  $[\text{Fe}(\text{Me}_2\text{Im})\text{Mes}_2]$  **4**,  $[\text{Fe}(i\text{Pr}_2\text{Im})\text{Mes}_2]$  **5** und

[Fe(*t*Bu<sub>2</sub>Im)Mes<sub>2</sub>] **6** mit 1 mol% Katalysatorbeladung auf ihr Potential in der Hydrosilylierung von Benzaldehyd unter Verwendung von Diphenylsilan und Triethoxysilan bei verschiedenen Temperaturen (Raumtemperatur und 60 °C) untersucht und die Ausbeuten der erhaltenen Alkohole anschließend gaschromatographisch bestimmt (siehe Abbildung 8). Hierbei zeigte sich, dass die Effizienz des Komplexes stark vom eingesetzten Silan abhängt.

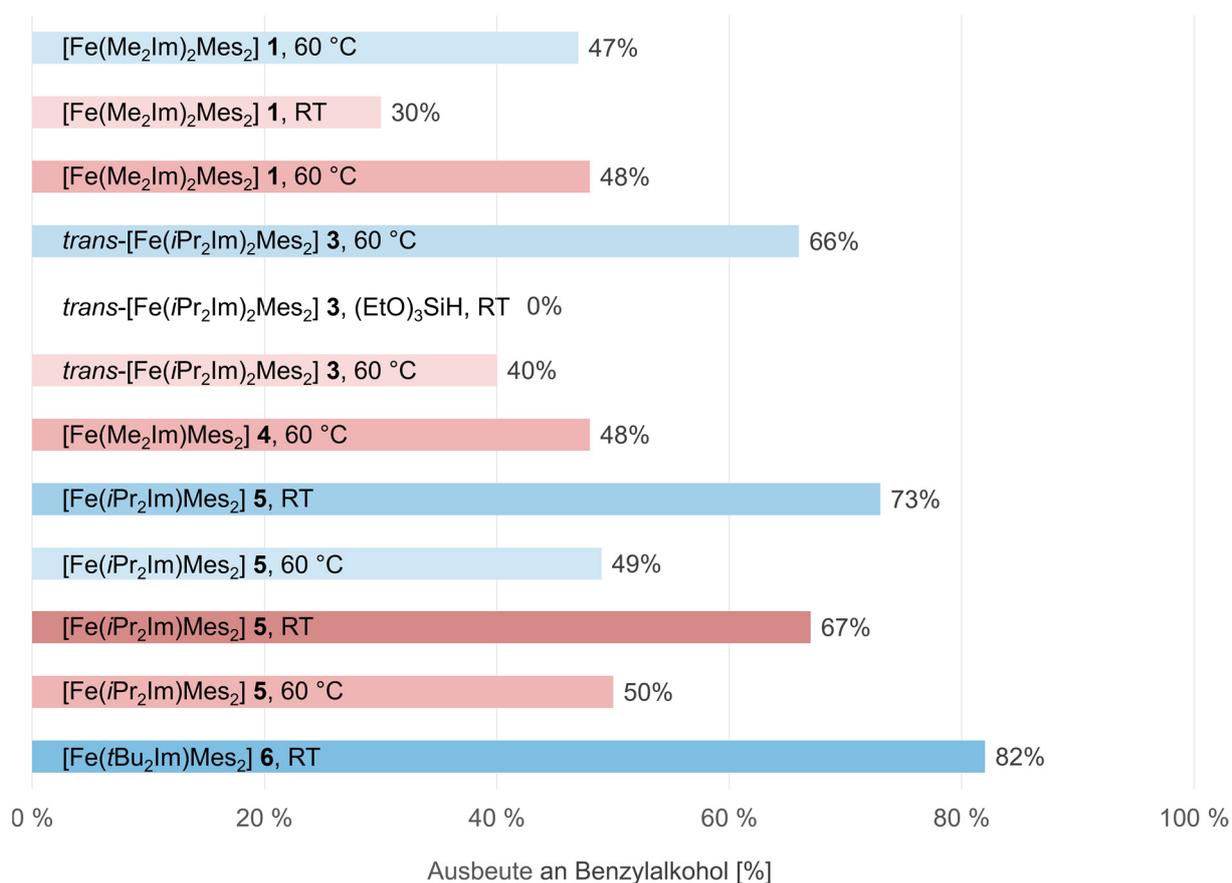
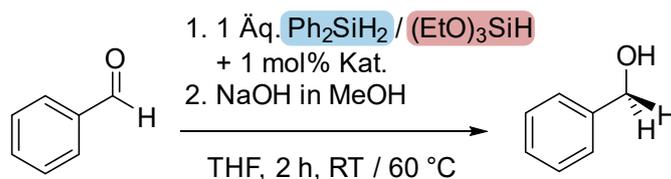


Abbildung 8: Ausbeuten der katalytischen Hydrosilylierung von Benzaldehyd zu Benzylalkohol mit Diphenylsilan (blaue Balken) beziehungsweise Triethoxysilan (rote Balken) bei Raumtemperatur und 60 °C in THF. Der prozentuale Umsatz zu Benzylalkohol wurde durch gaschromatographische Untersuchungen ermittelt.

So konnten unter Verwendung von Triethoxysilan nur in wenigen Umsetzungen moderate Ausbeuten erzielt werden, wobei wiederholt die Bildung großer Mengen an Feststoff beobachtet wurde. Die Zusammensetzung des schwerlöslichen Feststoffes konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht aufgeklärt werden. Die Bildung des Feststoffes deutet allerdings auf eine konkurrierende Nebenreaktion hin, die vermutlich zu einer Verringerung der Ausbeute an Benzylalkohol führt. Im Gegensatz dazu verläuft die Hydrosilylierung mit Diphenylsilan deutlich effizienter und die Bildung von unlöslichen Nebenprodukten wurde nicht beobachtet. Überraschend war hingegen, dass die Erhöhung der Temperatur von Raumtemperatur auf 60 °C teils zu schlechteren Ausbeuten führt, was vermutlich auf die Deaktivierung des Katalysators unter diesen Reaktionsbedingungen zurückzuführen ist. In Bezug auf die Aktivität in Abhängigkeit vom Koordinationspolyeder des eingesetzten Katalysators lässt sich folgender Trend erkennen. So weisen die trigonal-planaren 12-VE-Komplexe **5** und **6** eine höhere Aktivität auf als die tetraedrischen (**1**) und quadratisch-planaren (**3**) 14-VE-Komplexe. Besonders wird dies anhand der Umsetzung mit katalytischen Mengen an  $[\text{Fe}(\text{tBu}_2\text{Im})\text{Mes}_2]$  **6** deutlich. Hier kann schon nach zwei Stunden Reaktionszeit bei Raumtemperatur ein Umsatz von 82 % zum Benzylalkohol nachgewiesen werden.

Aufgrund der zuvor beschriebenen Beobachtungen, wurde für die anschließenden Umsetzungen Diphenylsilan als Hydrosilylierungsreagenz gewählt. Um einen vollständigen Umsatz zu erreichen, ohne eine Deaktivierung des Katalysators zu riskieren, wurden die Experimente bei 40 °C durchgeführt und der Reaktionsverlauf nach einer, drei, fünf und 24 Stunden kontrolliert. Die erhaltenen Ausbeuten sind in Korrelation mit der Reaktionszeit in Abbildung 9 aufgetragen. Hierbei erreicht der trigonal-planare Komplex  $[\text{Fe}(\text{Me}_2\text{Im})\text{Mes}_2]$  **4** bereits nach 5 Stunden bei 40 °C einen quantitativen Umsatz des Edukts zum primären Alkohol. Mit katalytischen Mengen der Verbindungen  $[\text{Fe}(\text{Me}_2\text{Im})_2\text{Mes}_2]$  **1**, *trans*- $[\text{Fe}(\text{iPr}_2\text{Im})_2\text{Mes}_2]$  **3** und  $[\text{Fe}(\text{tBu}_2\text{Im})\text{Mes}_2]$  **6** wird ein quantitativer Umsatz (**1**: 98 %, **3**, **6**: 95 %) erst nach 24 Stunden erreicht. Überraschenderweise scheint die Reaktion mit katalytischen Mengen an Komplex **6** bei 40 °C langsamer zu verlaufen als bei Raumtemperatur, bei der bereits nach zwei Stunden ein Umsatz von 82 % erreicht wurde. Der trigonal-planare Komplex  $[\text{Fe}(\text{iPr}_2\text{Im})\text{Mes}_2]$  **5** ist mit einer Ausbeute von 32 % an Benzylalkohol nicht besonders aktiv.

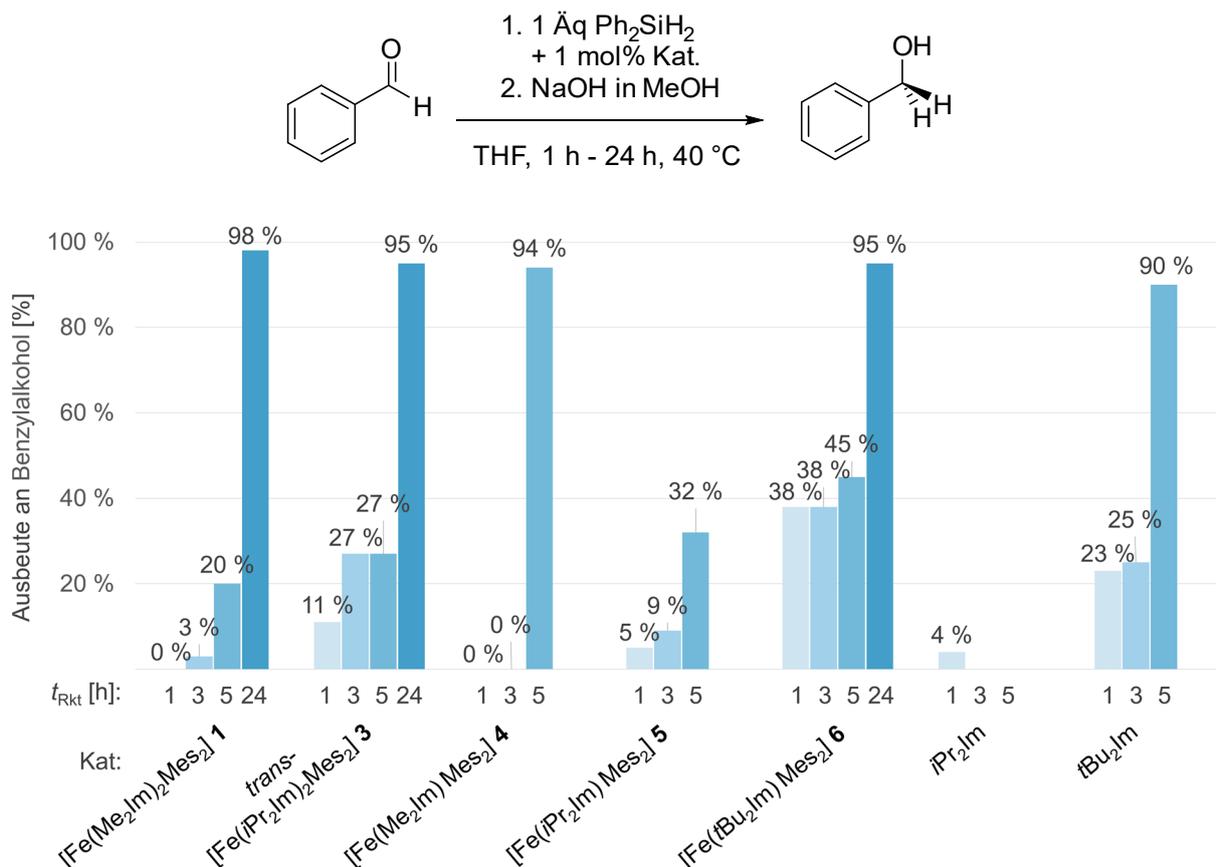


Abbildung 9: Ausbeuten der katalytischen Hydrosilylierung von Benzaldehyd zu Benzylalkohol mit Diphenylsilan bei 40 °C in THF. Es wurden jeweils nach 1, 3, 5 und 24 Stunden die Proben auf den prozentualen Umsatz zu Benzylalkohol untersucht.

In Kontrollreaktionen wurden je 1 mol% der reinen *N*-heterocyclischen Carbene *i*Pr<sub>2</sub>Im und *t*Bu<sub>2</sub>Im als Katalysatoren eingesetzt, wobei überraschenderweise festgestellt werden konnte, das mit dem sterisch anspruchsvolleren Carben *t*Bu<sub>2</sub>Im bereits nach fünf Stunden bei 40 °C der Aldehyd zu 90 % zum Alkohol umgewandelt wurde. Somit weist das NHC eine deutlich höhere Aktivität auf als die Komplexe **1**, **3**, **5** und **6**. Im Gegensatz dazu werden unter Verwendung katalytischer Mengen *i*Pr<sub>2</sub>Im nur Spuren des entsprechenden Produkts isoliert.

Da die Eisen-vermittelte Reduktion von Benzaldehyd unter Verwendung von Diphenylsilan mit einer Reaktionszeit von bis zu 24 Stunden vergleichsweise lange dauert, sollte untersucht werden ob die Hydrosilylierung durch den Einsatz von Phenylsilan beschleunigt werden kann. Hierfür wurde je ein Äquivalent Phenylsilan zu einer Lösung von Benzaldehyd und 1 – 5 mol% des entsprechenden Katalysators in THF gegeben. Die Reaktionslösung wurde für drei Stunden auf 40 °C erhitzt und anschließend, wie zuvor beschrieben, aufgearbeitet. Die mittels

gaschromatographischer Untersuchungen bestimmten Ausbeuten an Benzylalkohol sind zusammen mit den eingesetzten Katalysatoren und den Reaktionsbedingungen in Abbildung 10 zusammengefasst.

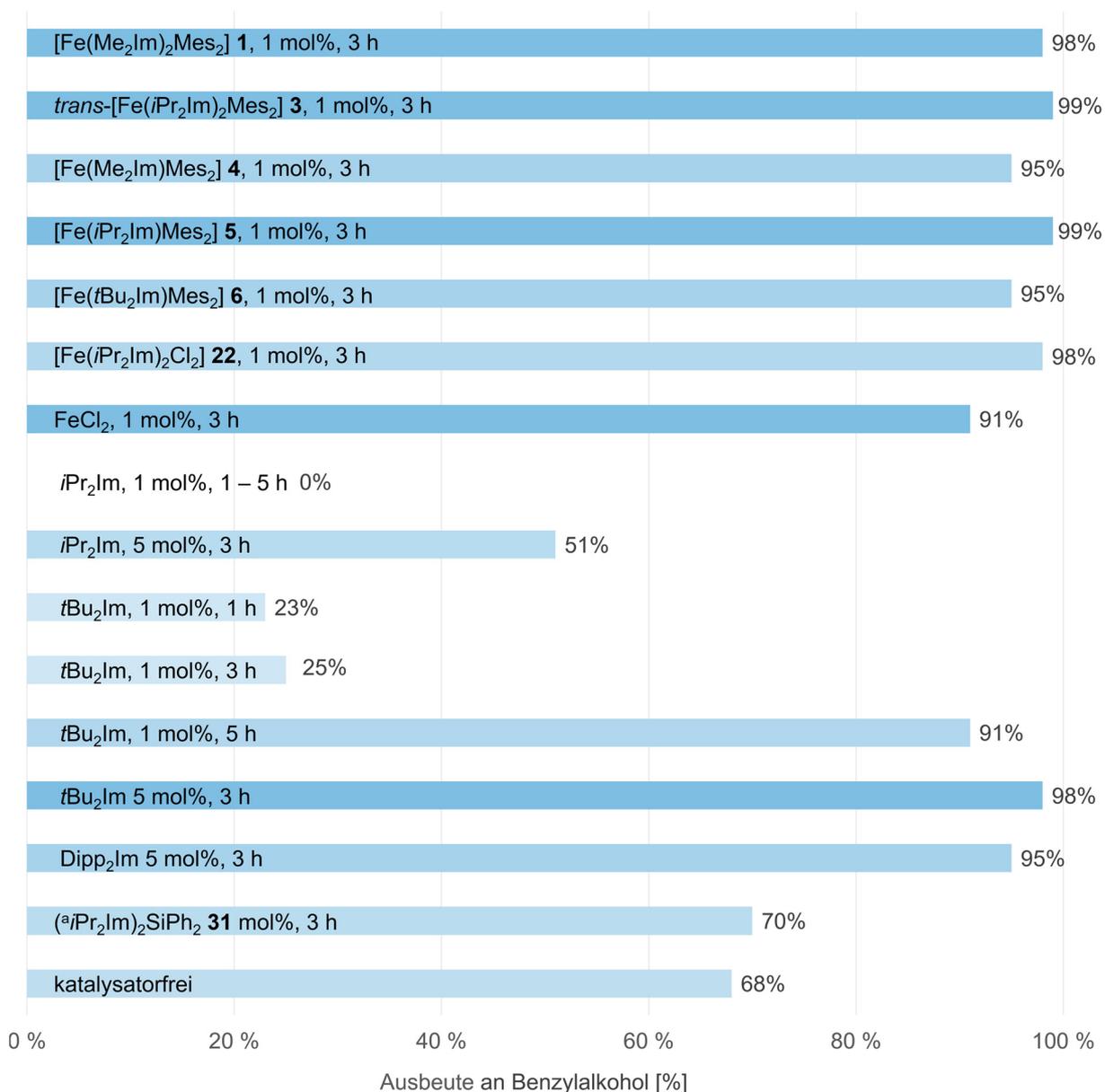
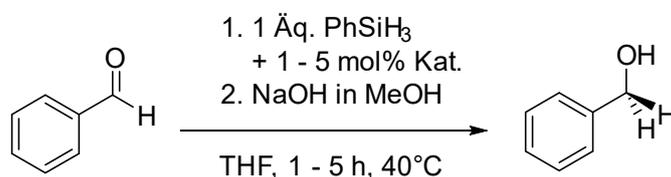


Abbildung 10: Ausbeuten der katalytische Hydrosilylierung von Benzaldehyd zu Benzylalkohol mit Phenylsilan bei 40 °C in THF. Die genutzten Katalysatorbeladungen sowie die Reaktionsbedingungen sind jeweils aufgeführt.

Durch diese Experimente konnte demonstriert werden, dass die Hydrosilylierung von Benzaldehyd mit Phenylsilan unter Verwendung katalytischer Mengen der NHC-stabilisierten 14-VE-Komplexe  $[\text{Fe}(\text{Me}_2\text{Im})_2\text{Mes}_2]$  **1** und *trans*- $[\text{Fe}(i\text{Pr}_2\text{Im})_2\text{Mes}_2]$  **3**, sowie der trigonal-planaren 12-VE-Komplexe  $[\text{Fe}(\text{Me}_2\text{Im})\text{Mes}_2]$  **4**,  $[\text{Fe}(i\text{Pr}_2\text{Im})\text{Mes}_2]$  **5** und  $[\text{Fe}(t\text{Bu}_2\text{Im})\text{Mes}_2]$  **6** innerhalb von drei Stunden bei 40 °C quantitativ zum primären Alkohol verläuft.

Um den Einfluss des Mesitylsubstituenten beziehungsweise des NHC-Liganden auf die katalytische Aktivität des eingesetzten Eisenreagenzes eingehend zu untersuchen, wurden  $[\text{Fe}(i\text{Pr}_2\text{Im})_2\text{Cl}_2]$  **22** und  $\text{FeCl}_2$  mit einer Konzentration von 1 mol% in einer vergleichenden Studie auf ihre katalytische Aktivität untersucht. In beiden Fällen kann die Reduktion des Substrats zum Alkohol in 91 % ( $\text{FeCl}_2$ ) und 98 % (**22**) beobachtet werden. Darüber hinaus wurden die freien *N*-heterocyclischen Carbene *iPr*<sub>2</sub>Im und *tBu*<sub>2</sub>Im auf ihre Fähigkeit zur metallfreien katalytischen Hydrosilylierung untersucht. Das *iso*-Propyl-substituierte Carben zeigte hier mit einer Katalysatorbeladung von 1 mol% keine katalytische Aktivität, nur durch die Erhöhung der eingesetzten Katalysatormenge auf 5 mol% kann die Ausbeute an Benzylalkohol auf 51 % gesteigert werden. Das sterisch anspruchsvollere Carben *tBu*<sub>2</sub>Im zeigt schon bei dem Einsatz von 1 mol% eine deutlich höhere Effizienz und nach fünf Stunden bei 40 °C lässt sich ein Umsatz von 91 % nachweisen. Mit einer Katalysatorbeladung von 5 mol% kann innerhalb von drei Stunden eine Ausbeute von 98 % erreicht werden. Für das Aryl-substituierte NHC *Dipp*<sub>2</sub>Im konnte mit einem Umsatz von 95 % nach drei Stunden bei 40 °C eine ähnliche Aktivität nachgewiesen werden. Das Rückgrat-verbrückte Biscarben **31** (dessen Synthese in Kapitel 2.3.1.3 vorgestellt wird) besitzt nahezu keine katalytische Aktivität. Eine abschließende Kontrollreaktion ergab, dass die katalysatorfreie Reaktion von Phenylsilan mit Benzaldehyd nach drei Stunden bei 40 °C allerdings ebenfalls einen Umsatz von 68 % liefert.

Die hier beschriebenen Untersuchungen zur Eisen(II)-katalysierten Hydrosilylierung von Aldehyden zeigen, dass die in Kapitel 1.3.1.1 und 1.3.1.2 beschriebenen Komplexe  $[\text{Fe}(\text{Me}_2\text{Im})_2\text{Mes}_2]$  **1**, *trans*- $[\text{Fe}(i\text{Pr}_2\text{Im})_2\text{Mes}_2]$  **3**,  $[\text{Fe}(\text{Me}_2\text{Im})\text{Mes}_2]$  **4**,  $[\text{Fe}(i\text{Pr}_2\text{Im})\text{Mes}_2]$  **5** und  $[\text{Fe}(t\text{Bu}_2\text{Im})\text{Mes}_2]$  **6** in Kombination mit einem geeigneten Silan zur quantitativen katalytischen Reduktion von Carbonylverbindungen unter äußerst milden Bedingungen genutzt werden können (siehe Abbildung 11). Hier scheint insbesondere das verwendete Silan einen signifikanten Einfluss auf die Reaktivität zu haben. So konnte gezeigt werden, dass mit

Triethoxysilan aufgrund von Nebenreaktionen vergleichsweise schlechte Ausbeuten des primären Alkohols erhalten werden, wohingegen mit Diphenylsilan bereits nach fünf bis 24 Stunden bei 40 °C ein quantitativer Umsatz zum Produkt erreicht wird. Für das reaktivere Phenylsilan ist die Hydrosilylierung für **1**, **3**, **4** – **6** sowie für  $[\text{Fe}(\text{iPr}_2\text{Im})_2\text{Cl}_2]$  **22** und  $\text{FeCl}_2$  als Katalysatoren nach drei Stunden bei 40 °C in quantitativen Ausbeuten abgeschlossen.

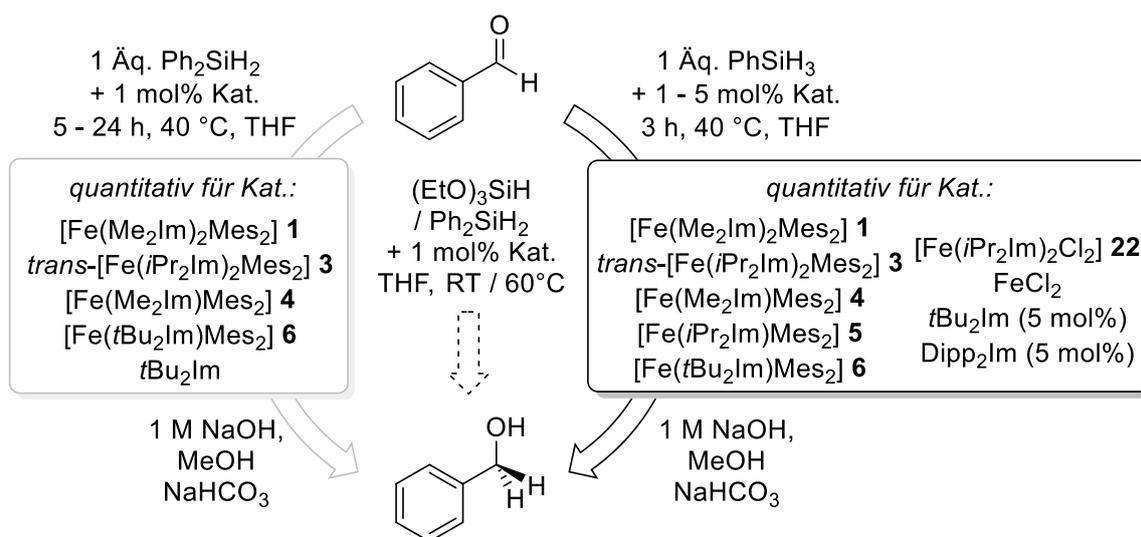
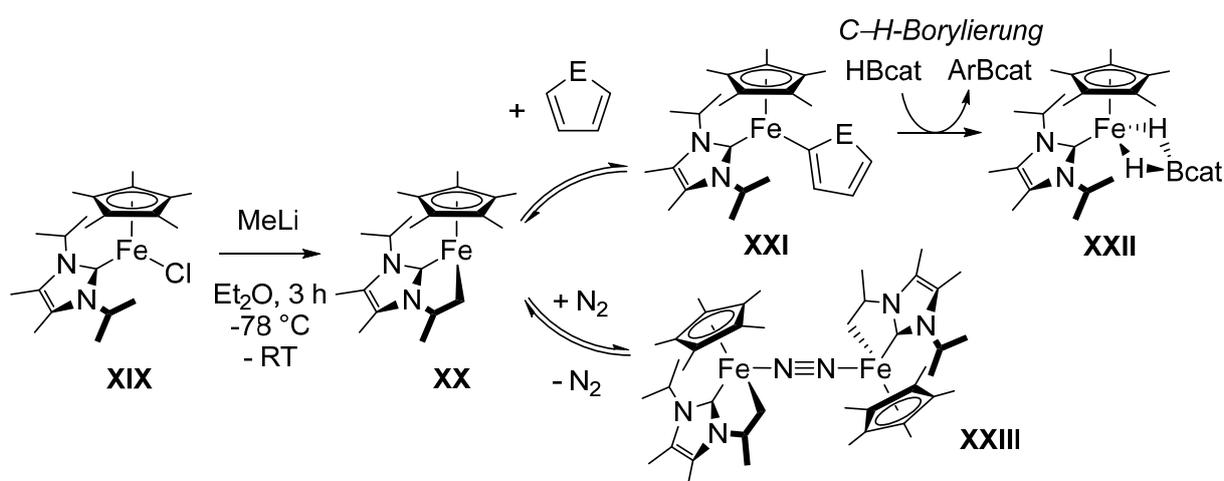


Abbildung 11: Zusammenfassung der Versuche zur katalytischen Hydrosilylierung.

Allerdings konnte ebenfalls festgestellt werden, dass die sterisch anspruchsvollen *N*-heterocyclischen Carbene  $\text{tBu}_2\text{Im}$  und  $\text{Dipp}_2\text{Im}$  bei einer Beladung von 5 mol% die katalytische Hydrosilylierung von Benzaldehyd metallfrei ermöglichen. Die Untersuchungen zur katalytischen Hydrosilylierung von Carbonyl-Verbindungen mittels *in situ* erzeugter Carbene von Lacôte *et al.* bestätigen diese Beobachtungen.<sup>[93]</sup> Ferner zeigte sich, dass für die Umsetzung von Phenylsilan mit Benzaldehyd kein Katalysator notwendig ist und diese Reaktion nach drei Stunden bei 40 °C zu einer 68 %igen Ausbeute an Benzylalkohol führt.

### 1.3.2 DARSTELLUNG UND REAKTIVITÄT NHC-STABILISierter EISEN(II)-HALBSANDWICHKOMPLEXE

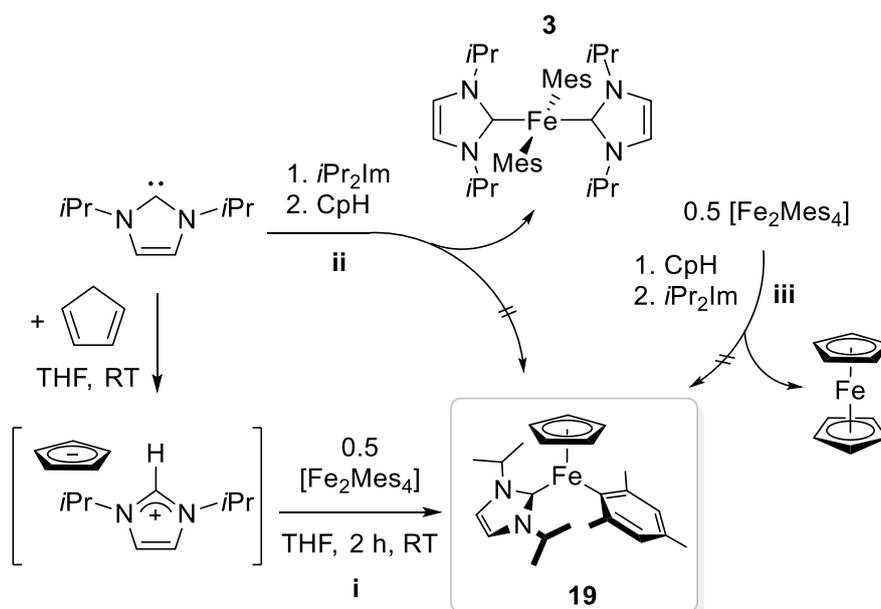
Neben der Nutzung NHC-stabiler Alkyl- und Aryl-substituierter Eisen-Komplexe in der katalytischen C–C-Bindungsknüpfung und Hydrosilylierung von organischen Substraten, wurde in den letzten Jahren die vielseitige Einsetzbarkeit NHC-stabiler Halbsandwich-Komplexe des Eisens entdeckt. So konnte neben ihrer hohen Effizienz in der katalytischen Hydrosilylierung, wie ausführlich in Kapitel 1.3.1.4 beschrieben, ihr Potenzial zur Element-Element- beziehungsweise Element-Wasserstoff-Bindungsspaltung gewinnbringend in der Borylierung von Heteroaromaten<sup>[94]</sup>, der Dehydrierung von Benzamin<sup>[95]</sup>, der dehydrogenativen Silylierung von Alkoholen<sup>[96]</sup> sowie der Aktivierung von elementarem Stickstoff eingesetzt werden. Tatsumi *et al.* erhielten durch die Umsetzung des Komplexes  $[\text{Fe}(\text{iPr}_2\text{Im}^{\text{Me}})(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}]$  **XIX** mit Methyllithium unter Eliminierung von Lithiumchlorid und Methan mittels intramolekularer C–H-Aktivierung die Verbindung  $[\text{Fe}\{\{\kappa^1\text{-CH}_2\text{-iPr}\}\text{iPrIm}^{\text{Me}}\}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)]$  **XX**, in welcher eine der Methylgruppen eines *iso*-Propylrestes des NHCs an das Eisenatom gebunden ist.<sup>[94]</sup> Mit Element-Wasserstoff-Verbindungen reagiert **XX** unter E–H-Aktivierung zu  $[\text{Fe}(\text{iPr}_2\text{Im}^{\text{Me}})(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{ER}_n)]$  **XXI** und kann durch Zugabe eines Überschusses von Catecholboran unter Bildung von  $[\text{Fe}(\text{iPr}_2\text{Im}^{\text{Me}})(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\mu^2\text{-H})_2\text{Bcat}]$  **XXII** zur Borylierung dieser Element-Wasserstoff-Verbindung genutzt werden (siehe Schema 15).<sup>[94]</sup>



Schema 15: Darstellung von  $[\text{Fe}\{\{\kappa^1\text{-CH}_2\text{-iPr}\}\text{iPrIm}^{\text{Me}}\}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)]$  **XX**, die reversiblen C–H-Bindungsaktivierung von Heteroaromaten zu  $[\text{Fe}(\text{iPr}_2\text{Im}^{\text{Me}})(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{ER}_n)]$  **XXI** sowie die reversible Koordination von elementarem Stickstoff unter Bildung von  $[\{\text{Fe}\{\{\kappa^1\text{-CH}_2\text{-iPr}\}\text{iPrIm}^{\text{Me}}\}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\mu^2\text{-N}\equiv\text{N})\}_2]$ .<sup>[94]</sup>

Des Weiteren lässt sich mit Komplex **XX** elementarer Stickstoff reversibel koordinieren, wobei es, wie in Schema 15 gezeigt, zur Ausbildung eines Gleichgewichts zwischen **XX** und  $[\{\text{Fe}\{\{\kappa^1\text{-CH}_2\text{-}i\text{Pr}\}i\text{PrIm}^{\text{Me}}\}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\mu^2\text{-N}\equiv\text{N})\}_2]$  **XXIII** kommt.

Durch eigene Vorarbeiten im Rahmen der Diplomarbeit<sup>[52]</sup> konnte gezeigt werden, dass der strukturell verwandte Komplexe  $[\text{Fe}(i\text{Pr}_2\text{Im})(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mes}]$  **19** ausgehend von Tetramesityldieisen  $[\text{Fe}_2\text{Me}_4]$  durch Umsetzung mit zwei Äquivalenten des Salzes  $[i\text{Pr}_2\text{ImH}]^+[\text{C}_5\text{H}_5]^-$  hergestellt werden kann (siehe Schema 16). Um die Reaktivität dieses 16-VE-Komplexes gegenüber Element-Wasserstoff-Verbindungen zu untersuchen, wurde die Synthese dieser Verbindung zunächst optimiert.



Schema 16: Darstellung des Komplexes  $[\text{Fe}(i\text{Pr}_2\text{Im})(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mes}]$  **19** durch Umsetzung von  $[i\text{Pr}_2\text{ImH}]^+[\text{C}_5\text{H}_5]^-$  mit 0.5 Äquivalenten  $[\text{Fe}_2\text{Mes}_4]$  in Toluol bei Raumtemperatur (i).

Hierfür wurde zuerst durch langsame Zugabe von frisch destilliertem Cyclopentadien zu einer Lösung von 1,3-Di-iso-propylimidazolin-2-yliden in THF das neuartige Imidazoliumsalz  $[i\text{Pr}_2\text{ImH}]^+[\text{C}_5\text{H}_5]^-$  synthetisiert. Das entstandene Salz fällt augenblicklich nach Zugabe von Cyclopentadien als in Benzol, Toluol und THF nahezu unlöslicher farbloser Feststoff aus und wurde durch Filtration in 83 %iger Ausbeute isoliert. Wird  $[i\text{Pr}_2\text{Im}]^+[\text{C}_5\text{H}_5]^-$  in chlorierten Lösungsmitteln wie  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und  $\text{CH}_3\text{Cl}$  gelöst, kommt es unverzüglich zur Zersetzung der

Verbindung. Die Zusammensetzung von  $[iPr_2Im]^+[C_5H_5]^-$  konnte anhand der Ergebnisse der Elementaranalyse belegt werden und die Konnektivität der Verbindung durch kristallographische Untersuchungen geeigneter Einkristalle bestätigt werden (siehe Abbildung 12).

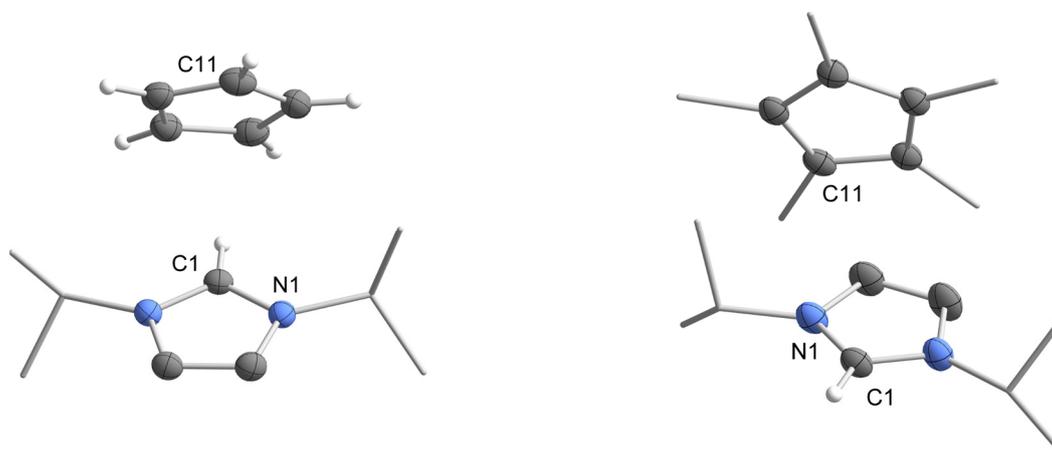


Abbildung 12: : Molekülstruktur von  $[iPr_2Im]^+[C_5H_5]^-$  (links) und  $[iPr_2Im]^+[C_5Me_5]^-$  (rechts) im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit). Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden nur ausgewählte Wasserstoffatome abgebildet.

Durch Umsetzung von Tetramesityldieisen in THF mit einer Suspension von zwei Äquivalenten  $[iPr_2ImH]^+[C_5H_5]^-$  in THF, kann der Komplex  $[Fe(iPr_2Im)(\eta^5-C_5H_5)Mes]$  **19** nach zwei Stunden bei Raumtemperatur als gelber Feststoff in 64 % isoliert werden. Hierbei wird unter Eliminierung von Mesitylen das freie Carben generiert und simultan ein Cyclopentadienyl-Substituent eingeführt. Dabei ist anzumerken, dass ausschließlich der Einsatz von  $[iPr_2ImH]^+[C_5H_5]^-$  zur Bildung von **19** führt, während alternative Synthesestrategien ausschließlich unerwünschte Nebenprodukte liefern (siehe Schema 16). So lässt sich nach schrittweiser Zugabe eines Äquivalentes  $iPr_2Im$  gefolgt von einem Äquivalent Cyclopentadien zu einer Lösung von  $[Fe_2Mes_4]$  in Toluol ausschließlich der quadratisch-planare Komplex  $trans-[Fe(iPr_2Im)_2Mes_2]$  **3** isolieren (siehe Schema 16: ii). Setzt man dagegen  $[Fe_2Mes_4]$  zuerst mit einem Äquivalent Cyclopentadien um und gibt erst anschließend das Carben hinzu, erhält man ausschließlich Ferrocen als Produkt (siehe Schema 16: iii). Aufgrund der 16-VE-Konfiguration von Verbindung **19** und des Eisen(II)-Zentrums, handelt es sich bei  $[Fe(iPr_2Im)(\eta^5-C_5H_5)Mes]$  **19** um einen paramagnetischen Komplex wodurch in den Protonen-Spektren der Verbindung keine eindeutig interpretierbaren Resonanzen detektiert werden können. Anhand magnetischer

Messungen in Lösung wurde das effektive magnetische Moment der Verbindung zu  $4.12 \mu_B$  bestimmt, was einem erhöhten magnetischen Moment für einen  $S = 1$  Zustand mit zwei ungepaarten Elektronen entspricht. Die Zusammensetzung der Verbindung **19** im Festkörper konnte bereits im Rahmen der Diplomarbeit<sup>[52]</sup> anhand kristallographischer Untersuchungen bestimmt werden und deren Ergebnis in Abbildung 13 gezeigt ist. Geeignete Einkristalle wurden durch das Lagern einer gesättigten Lösung von **19** in *n*-Hexan bei  $-30 \text{ }^\circ\text{C}$  erhalten.

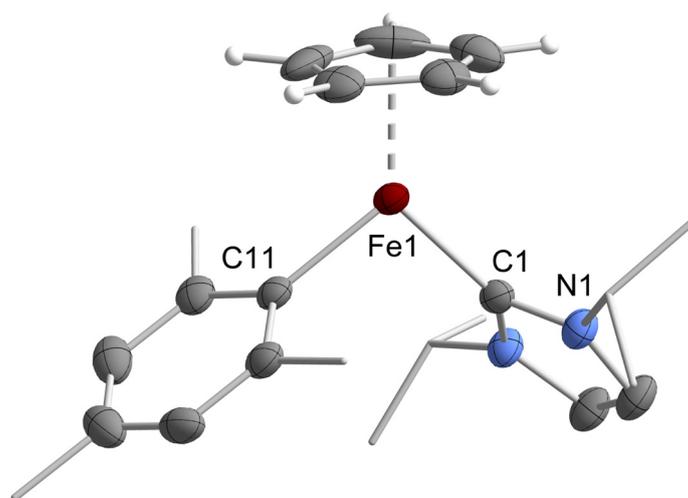
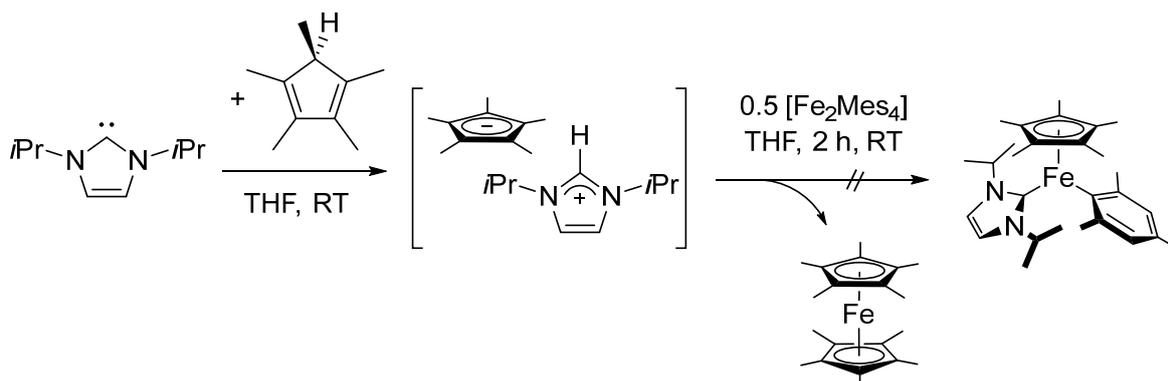


Abbildung 13: Molekülstruktur von  $[\text{Fe}(\text{iPr}_2\text{Im})(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mes}]$  **19** im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit). Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden nur ausgewählte Wasserstoffatome abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°]: **10**: Fe1–C1 1.9726(19), Fe1–C11 1.984(2), Fe1–Cp<sub>Centroid</sub> 1.8263(3), Fe2–C31 1.978(2), Fe2–C41 1.986(2), Fe2–Cp<sub>Centroid</sub> 1.8261(3); C1–Fe1–C11 97.76(8), C1–Fe1–Cp<sub>Centroid</sub> 133.953(55), C11–Fe1–Cp<sub>centroid</sub> 128.281(58), C31–Fe2–C41 97.35(8), C31–Fe2–Cp<sub>Centroid</sub> 133.597(55), C41–Fe2–Cp<sub>centroid</sub> 128.944(59).

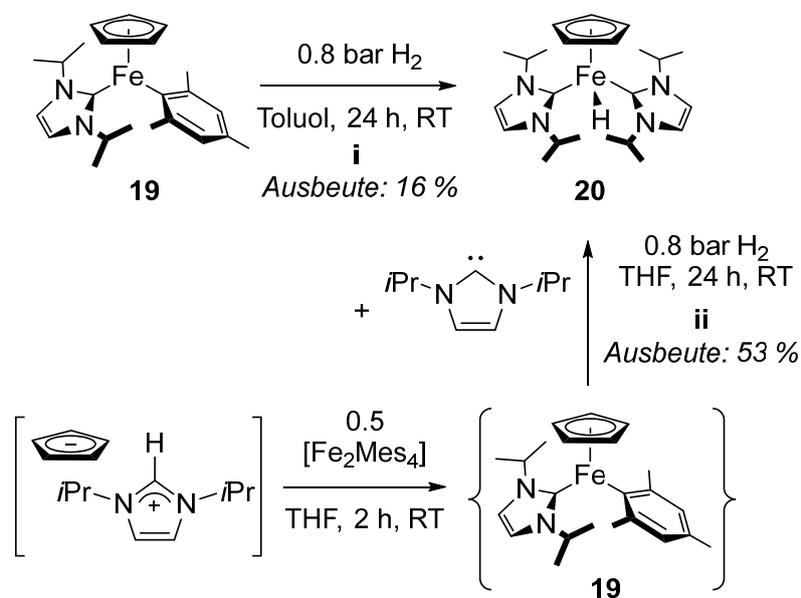
Die experimentell bestimmten Eisen-NHC- und Eisen-Aryl-Bindungslängen entsprechen mit  $1.9726(19) \text{ \AA}$  beziehungsweise  $1.978(2) \text{ \AA}$  für Fe–C<sub>NHC</sub> und  $1.984(2)$  sowie  $1.986(2) \text{ \AA}$  für Fe–C<sub>Mes</sub> denen der literaturbekannten Verbindung  $[\text{Fe}(\text{Mes}_2\text{Im})(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ph}]$ <sup>[94]</sup> (Fe–C<sub>NHC</sub>  $1.982(2) \text{ \AA}$ , Fe–C<sub>Ph</sub>  $1.968(2) \text{ \AA}$ ).

Eine analoge Umsetzung mit der sterisch anspruchsvolleren Verbindung  $[\text{iPr}_2\text{ImH}]^+[\text{C}_5\text{Me}_5]^-$ , welche ebenfalls durch die Reaktion von Pentamethylcyclopentadien mit *iPr*<sub>2</sub>Im hergestellt werden kann und dessen Struktur im Festkörper in Abbildung 12 gezeigt ist, führt jedoch unabhängig von den gewählten Reaktionsbedingungen ausschließlich zur Bildung von Decamethylferrocen (siehe Schema 17).



Schema 17: Versuche zur Darstellung von  $[Fe(iPr_2Im)(\eta^5-C_5Me_5)Mes]$ .

Der NHC-stabilisierte Komplex  $[Fe(iPr_2Im)(\eta^5-C_5H_5)Mes]$  **19** wurde im Anschluss auf seine Reaktivität gegenüber elementarem Wasserstoff untersucht. Hier konnte durch das Begasen einer Lösung von **19** in Toluol mit 0.8 bar elementarem Wasserstoff innerhalb von 24 Stunden ein Farbumschlag der Reaktionslösung von gelbbraun zu rotbraun beobachtet werden. Nach anschließender Aufarbeitung kann der Komplex  $[Fe(iPr_2Im)_2(\eta^5-C_5H_5)H]$  **20** durch Kristallisation aus *n*-Hexan bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  als orangebrauner Feststoff in 16%iger Ausbeute erhalten werden (siehe Schema 18).



Schema 18: Die Reaktion von  $[Fe(iPr_2Im)(\eta^5-C_5H_5)Mes]$  **19** mit elementarem Wasserstoff zu  $[Fe(iPr_2Im)_2(\eta^5-C_5H_5)H]$  **20** (i) und die Synthesestrategie ii zur Steigerung der Ausbeute an **20**.

Die verhältnismäßig geringe Ausbeute lässt sich durch die Migration eines NHC-Liganden, dem einhergehenden Verlust an 50 % des eingesetzten Edukts sowie der hohen Löslichkeit von **20** in *n*-Hexan erklären. Indem die Reaktionsführung an die benötigte Stöchiometrie angepasst wurde, kann der Hydrido-Komplex in einer Ausbeute von 53 % erhalten werden. Dafür wurde zuerst  $[\text{Fe}(i\text{Pr}_2\text{Im})(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mes}]$  **19** durch Zugabe von  $[\text{Fe}_2\text{Mes}_4]$  zu einer Suspension von  $[i\text{Pr}_2\text{ImH}]^+[\text{C}_5\text{H}_5]^-$  in THF *in situ* generiert und anschließend ein zweites Äquivalent *iPr*<sub>2</sub>Im der Reaktionslösung zugesetzt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung für zwei Tage mit 0.8 bar Wasserstoff begast und Verbindung **20** nach Aufarbeitung durch Kristallisation isoliert (siehe Schema 18: ii).

Durch Koordination eines zweiten Äquivalents des NHCs erreicht Verbindung **20** die 18-VE-Konfiguration, wodurch  $[\text{Fe}(i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{H}]$  **20** im Gegensatz zu  $[\text{Fe}(i\text{Pr}_2\text{Im})(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mes}]$  **19** diamagnetisch ist und eindeutig interpretierbare Resonanzen in den NMR-Spektren zeigt. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zeigt der Komplex **20** bei einer chemischen Verschiebung von 0.94 und 1.02 ppm jeweils ein Dublett für die Methylgruppen der *iso*-Propylreste des NHCs, während bei 6.20 ppm ein Septett für die Methin-Protonen detektiert wird. Die Resonanz der Rückgratprotonen der NHC-Liganden erscheint als Singulett bei 6.52 ppm. Die Protonen des Cyclopentadienyl-Liganden werden bei 4.40 ppm als Singulett nachgewiesen, während das Signal des hydridischen Wasserstoffatoms charakteristisch hochfeldverschoben bei -15.04 ppm detektiert werden kann. Im <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum erscheint die Resonanz der Carben-Kohlenstoffatome bei 211.4 ppm, während das Signal des Cyclopentadienyl-Substituenten bei einer chemischen Verschiebung von 73.3 ppm beobachtet wird. Die Reinheit der Verbindung wurde mittels elementaranalytischen Untersuchungen in Kombination mit den Ergebnissen der hochauflösenden Massenspektrometrie bestätigt.

Darüber hinaus war es möglich die Struktur der Verbindung **20** im Festkörper durch Röntgendiffraktometrie aufzuklären, wobei geeignete Einkristalle durch Lagern einer gesättigten Lösung von **20** in *n*-Hexan bei -30 °C erhalten wurden (siehe Abbildung 14). Die Eisen-NHC-Abstände in Verbindung **20** sind mit 1.917(2) und 1.942(2) Å im Vergleich zu der Fe–C<sub>NHC</sub>-Bindung in  $[\text{Fe}(i\text{Pr}_2\text{Im})(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mes}]$  **19** mit 1.9753 Å leicht verkürzt.

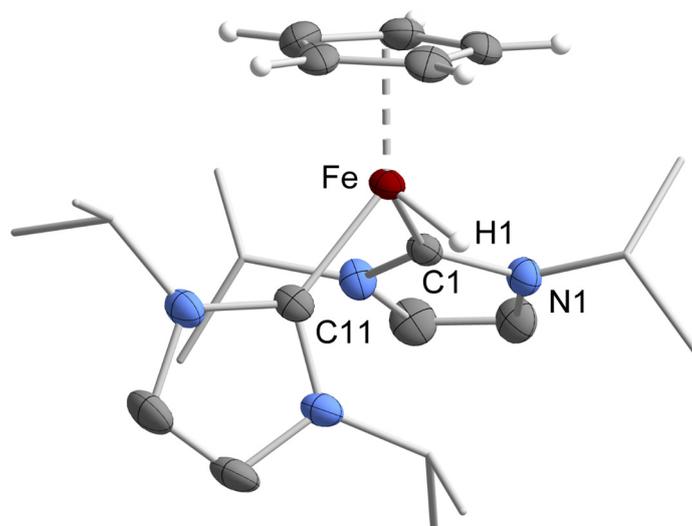


Abbildung 14: Molekülstruktur von  $[\text{Fe}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{H}]$  **20** im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit). Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome nicht abgebildet mit Ausnahme des frei verfeinerten Eisen-gebundenen Wasserstoffatoms und der Wasserstoffatome des Cyclopentadienyl-Liganden. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°]: Fe–C1 1.917(2), Fe–C11 1.942(2), Fe–Cp<sub>centroid</sub> 1.7253(1), Fe–H1 1.32(2); C1–Fe–C11 89.98(8), C1–Fe–Cp<sub>centroid</sub> 124.432(3), C1–Fe–H1 91.0(11), C11–Fe–Cp<sub>centroid</sub> 136.259(3), C1–Fe–H1 83.2(11).

Auch der Abstand zwischen dem zentralen Eisenatom und dem Centroid des Cyclopentadienyl-Substituenten ist mit 1.7253(1) Å (**20**) etwas kürzer als der entsprechende Abstand in **19** (Fe–Cp<sub>centroid</sub> = 1.8262 Å). Momentan stellt Verbindung **20** den ersten bekannten NHC-stabilisierten, Hydrid-substituierten Halbsandwich-Komplex des Eisens dar, nur die Phosphan-stabilisierte Verbindung  $[\text{Fe}(\text{PPh}_3)_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{H}]$ <sup>[97]</sup> zeigt ein ähnliches Substitutionsmuster. Die Eisen-Wasserstoff-Bindung ist mit 1.32(2) Å deutlich kürzer als die Fe–H-Bindung in dem Phosphan-stabilisierten Komplex mit 1.51 Å, während sich die Winkel der Substituenten zu einander in **20** und in  $[\text{Fe}(\text{PPh}_3)_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{H}]$  entsprechen.<sup>[97]</sup>

Überraschenderweise zeigte sich  $[\text{Fe}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{H}]$  **20** vollkommen unreaktiv gegenüber Element-Wasserstoff-Verbindungen wie Aminien, Silanen und Phosphanen, während in Umsetzungen mit kleinen Molekülen wie beispielsweise Kohlenmonoxid keine eindeutige Selektivität festgestellt werden kann und sich ausschließlich Produktgemische isolieren lassen. Hierbei konnten zwei der Produkte,  $\{[\text{Fe}(\text{iPr}_2\text{Im})(\mu^2\text{-CO})(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]_2\}$  **21** und  $[\text{Fe}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\text{CO})_3]$  **8**, kristallographisch identifiziert werden, wobei ihre Strukturen im Festkörper in Abbildung 15 dargestellt sind. Diese Befunde deuten darauf hin, dass die Reaktion mit Kohlenmonoxid nach

einem komplexen Mechanismus verläuft und der Cyclopentadienyl-Ligand in **20** nicht so stabil gebunden ist wie erwartet.

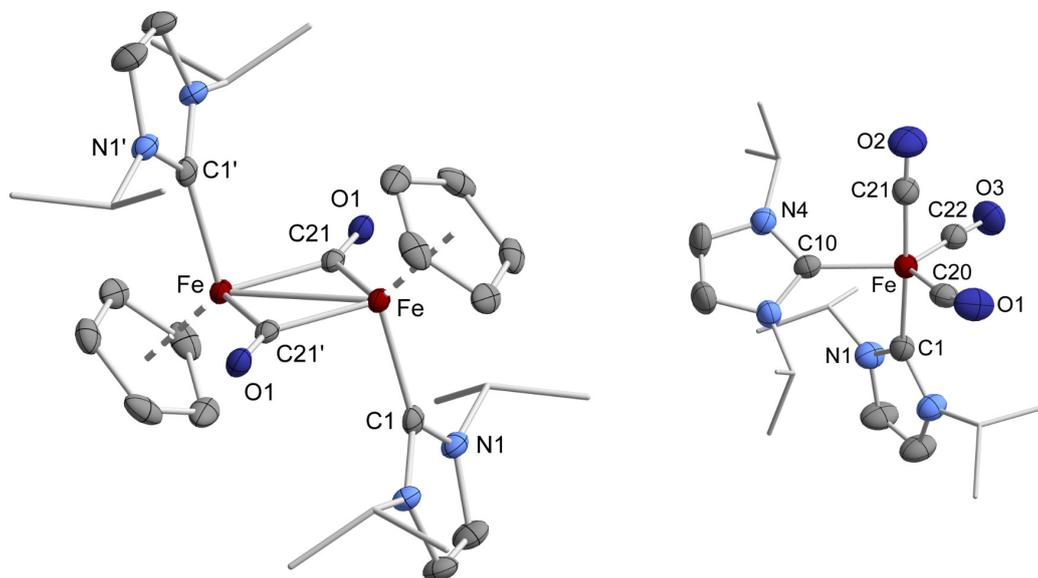


Abbildung 15: Molekülstruktur von  $[\{\text{Fe}(\text{iPr}_2\text{Im})(\mu^2\text{-CO})(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\}_2]$  **12** und  $[\text{Fe}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\text{CO})_3]$  **8** im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit). Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°]: **12**: Fe–C1 1.976(2), Fe–C21 1.890(2), Fe–Cp<sub>Centroid</sub> 1.7641(5), Fe–Fe 2.5490(9); C1–Fe–C21 96.98(9), C1–Fe–Cp<sub>Centroid</sub> 121.109(65), C21–Fe–Cp<sub>Centroid</sub> 120.540(67), C21–Fe–C21' 95.384(101), Fe–C21–Fe' 84.616(89).

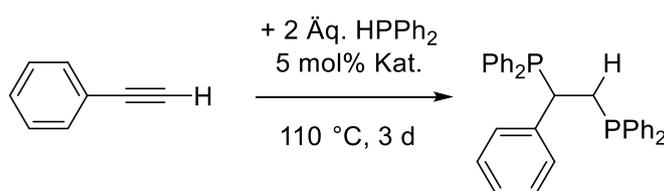
### 1.3.2.1 KATALYTISCHE HYDROPHOSPHANIERUNG VON OLEFINEN MITTELS $[\text{Fe}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{H}]$ **20**

Phosphane sowie Phosphor-haltige organische Verbindungen sind eine in vielen Bereichen der Chemie genutzte Substanzklasse mit einer breiten kommerziellen Anwendung.<sup>[16, 98-108]</sup> Die klassischen synthetischen Zugänge zu Phosphorreagenzien in der Oxidationsstufe +III, wie beispielsweise die Synthese durch Salzmetathese mit Grignard-Reagenzien, erfordern oft das vorherige Schützen von funktionellen Gruppen und führen zur Entstehung von äquimolaren Mengen an Salz als Nebenprodukt oder setzten die Reduktion einer Phosphor(V)-Verbindung voraus. Eine alternative und atomeffiziente Synthesestrategie stellt die Hydrophosphanierung

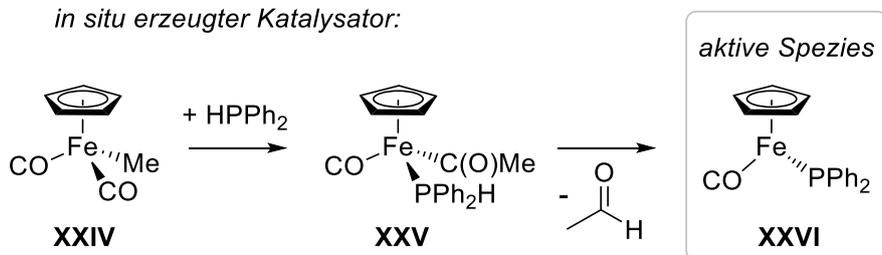
dar, durch die beispielsweise vergleichsweise schwer darstellbare Vinylphosphane oder 1,2-Diphosphane erhalten werden können. Hierfür muss nur das gewünschte Substrat, ein Alken für eine einfache Hydrophosphanierung oder ein Alkin zur Darstellung eines Vinylphosphans beziehungsweise für die zweifache Hydrophosphanierung zur Synthese verbrückter Phosphane, und ein primäres oder sekundäres Phosphan mit dem geeigneten Katalysator umgesetzt werden. [98-109]

In den letzten Jahren wurden verstärkt Eisen-basierte Katalysatorsysteme für die Hydrophosphanierung entwickelt und mechanistische Details eingehend untersucht. So konnten Nakazawa *et al.* beispielsweise durch den Einsatz des Komplexes  $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Me}]$  **XXIV** erstmals eine zweifache Hydrophosphanierung von Alkinderivaten unter Bildung der korrespondierenden Ethylen-verbrückten chelatisierenden Phosphane katalytisch durchführen. [100] Hierbei wird die katalytisch aktive Spezies erst *in situ* erzeugt, indem der Präkursor  $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Me}]$  **XXIV** unter Koordination eines Phosphans und Insertion eines Carbonyl-Liganden in die Fe–C<sub>Me</sub>-Bindung zu  $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{PPh}_2\text{H})(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{C}(\text{O})\text{Me})]$  **XXV** reagiert und anschließend durch Eliminierung von Formaldehyd die katalytisch aktive Spezies  $[\text{Fe}(\text{CO})(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{PPh}_2)]$  **XXVI** generiert wird (siehe Schema 19).

Zweifache Hydrophosphanierung nach Nakazawa *et al.*:



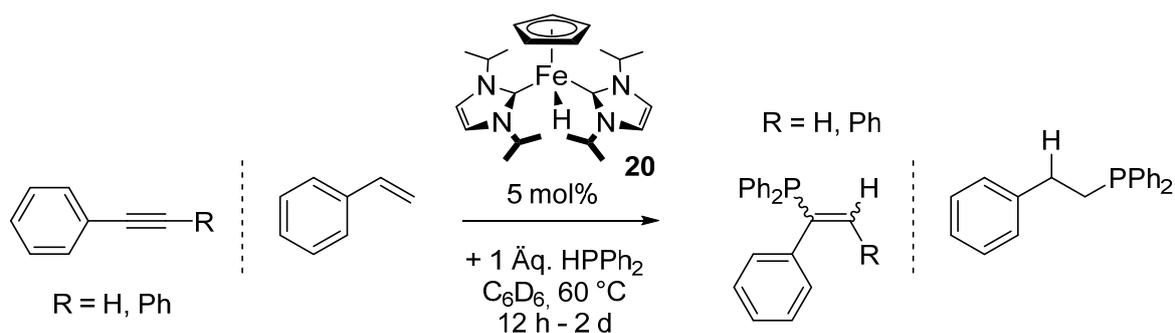
*in situ* erzeugter Katalysator:



Schema 19:  $[\text{Fe}(\text{CO})(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{PPh}_2)]$  **XXVI** katalysierte zweifache Hydrophosphanierung von Phenylacetylen mit Diphenylphosphan. [100]

In der einfachen Hydrophosphanierung lässt sich die durch den Katalysator vermittelte Regioselektivität nach der Markovnikov-Regel unterteilen. So wird vorwiegend und unabhängig davon ob die Reaktion unter basischen<sup>[110-112]</sup>, radikalischen<sup>[113-114]</sup> Reaktionsbedingungen oder mittels des Einsatzes Übergangsmetall-basierter Katalysatoren<sup>[98-99, 101-102, 104-105, 107-108, 115-127]</sup> durchgeführt wird, die Hydrophosphanierung meist gezielt an der  $\beta$ -Position eines Olefins unter Bildung des Anti-Markovnikov-Produkts beobachtet. 2013 zeigten Taillefer & Gaumont, dass in Abhängigkeit von der Oxidationsstufe des eingesetzten Eisenkatalysators die Hydrophosphanierung selektiv in  $\alpha$ - (Markovnikov-Produkt, Eisen(III)-Chlorid) oder in  $\beta$ -Position (Anti-Markovnikov-Produkt, Eisen(II)-Chlorid) durchgeführt werden kann. Allerdings muss an dieser Stelle darauf hingewiesen werden, dass je 30 mol% Eisen(II)- und Eisen(III)-chlorid eingesetzt werden müssen, um den quantitativen Umsatz zu erreichen.<sup>[101]</sup> Erst kürzlich berichteten Webster *et al.*, dass die Regioselektivität der Hydrophosphanierung ebenfalls entscheidend vom verwendeten Lösungsmittel abhängt und in manchen Fällen gezielt beeinflusst werden kann.<sup>[107]</sup>

Da es sich bei den eingesetzten Katalysatorsystemen häufig um subvalente Übergangsmetall-Komplexe handelt, neigen diese zur Koordination des eingesetzten Phosphans unter Bildung katalytisch inaktiver Spezies. Aufgrund dessen ist die Entwicklung von elektronisch gesättigten Katalysatorsystemen von großem Interesse.<sup>[100, 107]</sup> Bei der zuvor beschriebenen Verbindung  $[\text{Fe}(i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{H}]$  **20** handelt es sich um einen solchen gesättigten 18-VE-Komplex, wobei die hier koordinierten NHC-Liganden prinzipiell stärkere  $\sigma$ -Donoren als die zur Hydrophosphanierung verwendeten Phosphane sind. Daher sollten sich mit **20** derartige Nebenreaktionen sowie die Substitution der NHC-Liganden unterdrücken lassen. Um die katalytische Aktivität des Komplexes **20** in der Hydrophosphanierung von Alkenen und Alkinen zu untersuchen, wurde eine äquimolare Mischung des entsprechenden Phosphans mit dem jeweiligen Substrat und einer Lösung von 5 mol% des Katalysators  $[\text{Fe}(i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{H}]$  **20** in 600  $\mu\text{l}$   $\text{C}_6\text{D}_6$  versetzt und auf 60 °C erhitzt (siehe Schema 20).

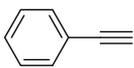
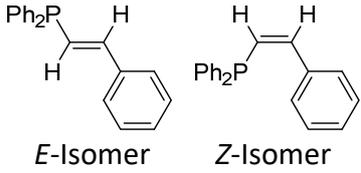
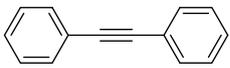
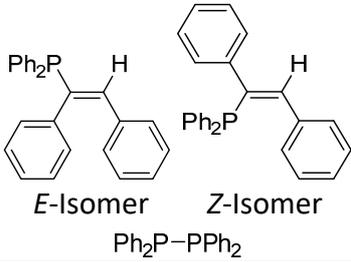
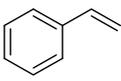
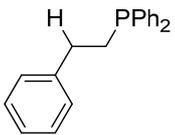
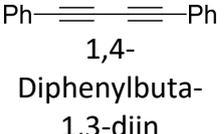
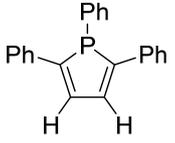


Schema 20: Hydrophosphanierung von Alkenen und Alkinen mit Diphenylphosphan unter Verwendung katalytischer Mengen  $[\text{Fe}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{H}]$  **20**.

Der Reaktionsverlauf wurde anhand  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopischer Untersuchungen verfolgt und nach beendeter Reaktion wurde der Umsatz des Edukts und das Produktverhältnis durch Integration der Resonanzen in den  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum bestimmt und mittels gaschromatographischen Analysen bestätigt (siehe Tabelle 3). In der Reaktion mit dem Alkin Phenylacetylen wird nach zwölf Stunden bei 60 °C der quantitative Umsatz durch gaschromatographische Untersuchungen festgestellt. Hierbei setzt sich das Produkt zu 61 % aus dem *Z*-Isomer und zu 38 % aus dem *E*-Isomer des 2-Phenylvinylidiphosphans zusammen. Die Addition von Diphenylphosphan an die Dreifachbindung erfolgt am niedriger substituierten Kohlenstoffatom und liefert somit ebenfalls das Anti-Markovnikov-Produkt. Bei der Hydrophosphanierung des höher substituierten Alkins Diphenylacetylen wird nach zwei Tagen ein Umsatz von 79 % erreicht, wobei es neben der Bildung von 20 % an *E*-1,2-Diphenylvinylidiphosphan und 43 % an *Z*-1,2-Diphenylvinylidiphosphan zur Kupplung des Phosphans unter Bildung von Tetraphenyldiphosphan (21 %) kommt. In der Reaktion mit 4-Octin kann unabhängig von der Reaktionszeit kein Umsatz beobachtet werden.

Im Gegensatz dazu kann in Umsetzungen mit verschiedenen Alkenen nur für ein Substrat die Hydrophosphanierung beobachtet. So wurde in den Reaktionen mit Cyclohexen, *trans*-Stilben, Tetraphenylethen und Tetramethylethen auch nach vier Tagen bei 60 °C kein Umsatz beobachtet, während in der Umsetzung von Diphenylphosphan mit Styrol nach zwölf Stunden der quantitative Umsatz zu Phenylethylidiphosphan erreicht wird. Auch hier erfolgt die Addition an der  $\alpha$ -Position des Alkens und das Anti-Markovnikov Produkt wird selektiv gebildet.

Tabelle 3: Ausbeuten der mittels  $[Fe(iPr_2Im)_2(\eta^5-C_5H_5)H]$  **20** katalysierten Hydrophosphanierung von Alkinen und Alkenen. [a] Umsatz durch GC (FID) Untersuchungen bestimmt; [b] Umsatz durch Integration der  $^{31}P$ -NMR-Resonanzen bestimmt.

Substrat	Phosphan	Produkt	$^{31}P$ -NMR-Resonanz [ppm] Ausbeute der Isomere	Dauer Umsatz
 Phenylacetylen	HPPh <sub>2</sub>	 E-Isomer      Z-Isomer	E-Isomer: -9.9 38 % <sup>[a]</sup> Z-Isomer: -23.0 61 % <sup>[a]</sup>	12 h 99 % <sup>[a]</sup>
 Diphenylacetylen	HPPh <sub>2</sub>	 E-Isomer      Z-Isomer Ph <sub>2</sub> P-PPh <sub>2</sub>	E-Isomer: -9.2 20 % <sup>[b]</sup> Z-Isomer: -6.7 42 % <sup>[b]</sup> P <sub>2</sub> Ph <sub>4</sub> : -14.3 17 % <sup>[b]</sup>	2 d 79 %
 Styrol	HPPh <sub>2</sub>		-16.1 99 % <sup>[a,b]</sup>	12 h 99 % <sup>[a,b]</sup>
 1,4-Diphenylbuta-1,3-dien	H <sub>2</sub> PPh		3.1 99 % <sup>[a,b]</sup>	12 h 99 % <sup>[a,b]</sup>

Im Laufe der Reaktionen kommt es vermutlich zur Bildung paramagnetischer Eisen-Komplexe, deren magnetische Eigenschaften die eindeutige Interpretation der Protonen-Spektren unmöglich macht.

Die katalytische Hydrophosphanierung der zuvor beschriebenen Substrate wurde unter analogen Reaktionsbedingungen mit Phenylphosphan wiederholt. Dabei war es allerdings in keiner der Umsetzungen möglich die Resonanzen der gewünschten Hydrophosphanierungsprodukte zu detektieren und selbst nach vier Tagen bei 60 °C konnte ausschließlich das Signal des Phenylphosphans im  $^{31}P$ -NMR-Spektrum nachgewiesen werden. Ausschließlich in der Umsetzung von Phenylphosphan mit dem Substrat 1,4-Diphenylbuta-1,3-dien kann nach zwölf Stunden bei 60 °C durch  $^{31}P$ -NMR-spektroskopische und

gaschromatographische Untersuchungen eine quantitative Umsetzung zu 1,2,5-Triphenylphosphol nachgewiesen werden. Darüber hinaus wurde die katalytische Aktivität von  $[\text{Fe}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{H}]$  **20** in der zweifachen Hydrophosphanierung von Alkinen zur Darstellung von chelatisierenden Bisphosphanen exemplarisch an Phenylacetylen und Diphenylacetylen untersucht. Hierfür wurden je zwei Äquivalente des Phosphans (Diphenylphosphan und Phenylphosphan) mit einem Äquivalent des Alkins und 5 mol% an **20** in  $\text{C}_6\text{D}_6$  auf  $60\text{ }^\circ\text{C}$  erhitzt. Dabei kam es in beiden Fällen ausschließlich zur Bildung von Feststoffen, die aufgrund ihrer schlechten Löslichkeit in allen gängigen organischen Lösungsmitteln im Rahmen dieser Arbeit nicht charakterisiert werden konnten. Die Bildung der Ethyl-verbrückten Bisphosphane wurde nicht beobachtet.

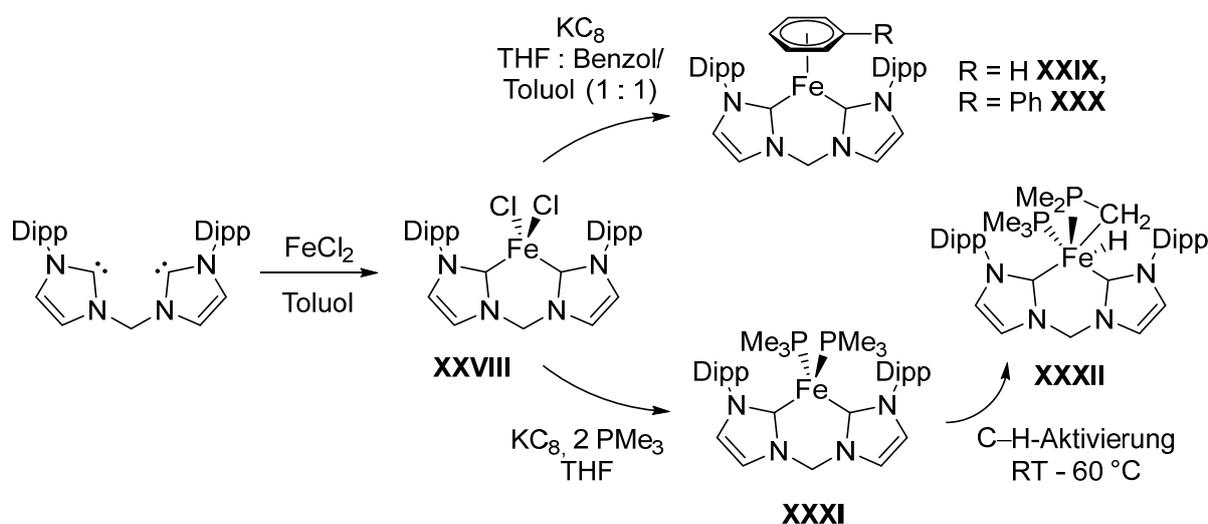
Im Zuge dieser Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass sich der Komplex  $[\text{Fe}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{H}]$  **20** in Abhängigkeit vom eingesetzten Phosphan zur einfachen katalytischen Hydrophosphanierung der Alkine Phenylacetylen, Diphenylacetylen und Diphenylbuta-1,3-diin sowie des Alkens Styrol einsetzen lässt und nach zwölf Stunden Reaktionszeit bei  $60\text{ }^\circ\text{C}$  quantitative Umsätze liefert.

### 1.3.3 DARSTELLUNG NHC-STABILISierter EISEN-BUTADIEN-KOMPLEXE

Subvalente Übergangsmetall-Komplexe sind auf Grund ihrer Fähigkeit zur Aktivierung kleiner Moleküle wie beispielsweise  $H_2$ , CO und  $N_2$  von großem Interesse. Eine Vielzahl an Phosphan-stabilisierten Eisen(0)-Komplexen mit einer 16-VE-Konfiguration sind seit vielen Jahren literaturbekannt und einige wurden bereits erfolgreich in der C–H-Bindungsaktivierung eingesetzt. So war es den Gruppen um Klein<sup>[128-129]</sup>, Jesson<sup>[130-131]</sup> und Field<sup>[132]</sup> möglich mit den Verbindungen  $[Fe(PMe_3)_4]$  und  $[Fe(dmpe)_2]$  die intra- und intermolekulare C–H-Bindungsaktivierung an verschiedenen Olefinen und Carbonylverbindungen zu beobachten. Nachdem die ersten cyclischen Alkylaminocarbene (cAACs) durch die Arbeiten von Bertrand *et al.* synthetisch zugänglich waren, konnten Bertrand & Peters *et al.* den neuartigen 12-VE-Komplex  $[Fe(cAAC^{Et,Me})_2]$  **XXVII** ( $cAAC^{Et,Me} = 1-(2,6-Di-iso-propylphenyl)-3,3$ -diethyl-5,5-dimethylpyrrolidin-2-yliden) isolieren.<sup>[133]</sup> Diese Verbindung eignet sich zur Aktivierung kleiner Moleküle und es wurde gezeigt, dass der Komplex **XXVII** elementaren Stickstoff bei niedrigen Temperaturen reversibel bindet. Darüber hinaus lässt sich durch Umsetzung von elementarem Stickstoff mit Kaliumgraphit,  $HBarF_{24} \cdot 2Et_2O$  und katalytischen Mengen an  $[Fe(cAAC^{Et,Me})_2]$  **XXVII** Ammoniak erzeugen.<sup>[134]</sup>

Prinzipiell werden in den literaturbekannten Beispielen bevorzugt starke  $\pi$ -Akzeptor-Liganden, wie beispielsweise Kohlenstoffmonoxid, Phosphane oder cyclische Alkylaminocarbene zur Darstellung der Eisen(0)-Komplexe genutzt, um die Verbindungen durch Delokalisierung der hohen Elektronendichte am zentralen Eisenatom zu stabilisieren.<sup>[135]</sup> Experimentelle und theoretische Studien haben gezeigt, dass *N*-heterocyclische Carbene mit einem gesättigten Rückgrat deutlich bessere  $\sigma$ -Donoren als Kohlenstoffmonoxid oder Phosphane sind, allerdings vergleichsweise schlechte  $\pi$ -Akzeptor-Eigenschaften besitzen. Neben den NHC-stabilisierten Eisen(0)-Carbonylkomplexen, welche beispielsweise zur Hydrosilylierung von Mehrfachbindungssystemen,<sup>[72, 92, 136]</sup> zur Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungsknüpfung<sup>[137]</sup> sowie zur ringöffnenden Polymerisation<sup>[138]</sup> katalytisch eingesetzt werden können, sind aufgrund der schlechten  $\pi$ -Akzeptor-Eigenschaften der NHCs nur wenige Beispiele für Eisen(0)-Komplexe mit *N*-heterocyclischen Carbenen als Liganden literaturbekannt. So zeigten Driess *et al.* 2013, dass durch Reduktion von  $[Fe\{CH_2(DipIm)_2\}Cl_2]$  **XXVIII** mit Kaliumgraphit in Mischungen aus THF und Benzol beziehungsweise THF und Toluol

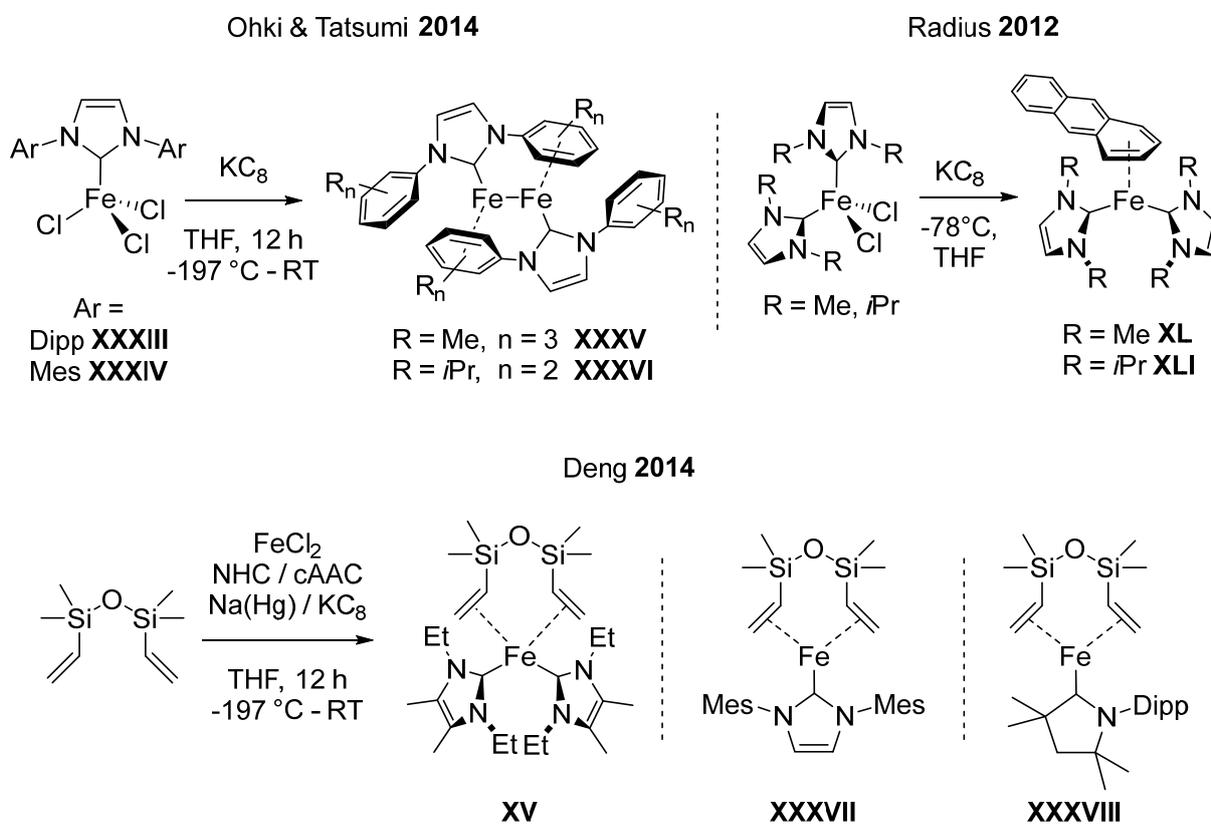
die Eisen(0)-Verbindungen  $[\text{Fe}\{\text{CH}_2(\text{DippIm})_2\}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$  **XXIX** beziehungsweise  $[\text{Fe}\{\text{CH}_2(\text{DippIm})_2\}(\eta^6\text{-C}_7\text{H}_8)]$  **XXX** synthetisch zugänglich sind (siehe Schema 21).<sup>[139]</sup> Wird während der Reduktion Trimethylphosphan ( $\text{PMe}_3$ ) anstelle von Benzol beziehungsweise Toluol als zusätzlicher Ligand eingeführt, werden zwei  $\text{PMe}_3$ -Liganden unter Bildung von  $[\text{Fe}\{\text{CH}_2(\text{DippIm})_2\}(\text{PMe}_3)_2]$  **XXXI** koordiniert. Dabei kommt es im Anschluss bei Raumtemperatur zur intramolekularen C–H-Aktivierung eines  $\text{PMe}_3$ -Substituenten unter Bildung von  $[\text{Fe}\{\text{CH}_2(\text{DippIm})_2\}(\text{PMe}_3)(\eta^2\text{-PMe}_2\text{CH}_2)\text{H}]$  **XXXII**.



Schema 21: Darstellung der Eisen(0)-Komplexe  $[\text{Fe}\{\text{CH}_2(\text{DippIm})_2\}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$  **XXIX**,  $[\text{Fe}\{\text{CH}_2(\text{DippIm})_2\}(\eta^6\text{-C}_7\text{H}_8)]$  **XXX** und  $[\text{Fe}\{\text{CH}_2(\text{DippIm})_2\}(\text{PMe}_3)_2]$  **XXXI** durch Reduktion von  $[\text{Fe}\{\text{CH}_2(\text{DippIm})_2\}\text{Cl}_2]$  **XXVIII** mit  $\text{KC}_8$  in Anwesenheit von Benzol, Toluol oder Trimethylphosphan.<sup>[139]</sup>

Tatsumi *et al.* berichteten ebenfalls, dass dem NHC-stabilisierten Eisen(0)-Zentrum zur Stabilisierung ein zusätzlicher Ligand angeboten werden muss. So erhält man durch Reduktion der Eisen(III)-Verbindungen  $[\text{Fe}(\text{Ar}_2\text{Im})\text{Cl}_3]$  ( $\text{Ar} = \text{Dipp}$  **XXXIII**,  $\text{Mes}$  **XXXIV**) mit 3.1 Äquivalenten Kaliumgraphit die dinuklearen Eisen(0)-Komplexe  $[\{\text{Fe}(\text{ArIm})\{\mu^2\text{-}\eta^6\text{-Ar}\}\}]_2$  ( $\text{Ar} = \text{Dipp}$  **XXXV**,  $\text{Mes}$  **XXXVI**), in denen die formal nullwertigen Eisenatome durch Wechselwirkung mit den Aryl-Substituenten des NHCs der benachbarten  $\{\text{Fe}(\text{Ar}_2\text{Im})\}$ -Einheit koordinativ abgesättigt werden (siehe Schema 22).<sup>[135]</sup> Durch den Einsatz des chelatisierenden Vier-Elektronen-Donor-Liganden Divinyltetramethyldisiloxan konnten Deng *et al.* durch Reduktion von Eisen(II)-Chlorid in Anwesenheit der NHCs  $\text{Et}_2\text{Im}^{\text{Me}}$  und  $\text{Mes}_2\text{Im}$  beziehungsweise von  $\text{cAAC}^{\text{Me}}$  die 16-VE- und 14-VE-Komplexe  $[\text{Fe}(\text{Et}_2\text{Im}^{\text{Me}})_2(\text{dvtms})]$  **XV**,  $[\text{Fe}(\text{Mes}_2\text{Im})(\text{dvtms})]$  **XXXVII** und

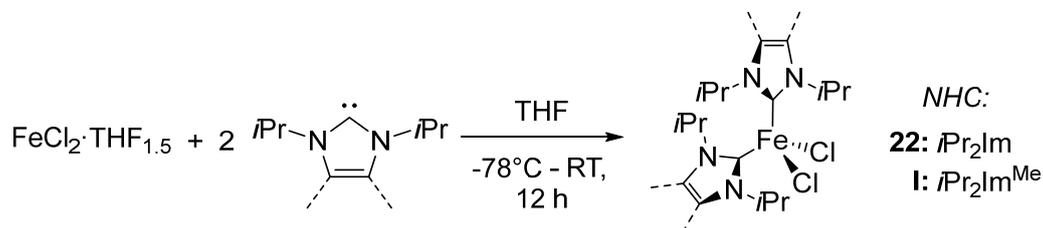
[Fe(cAAC<sup>Me</sup>)(dvtms)] **XXXVIII** erhalten, in denen das Eisenzentrum ebenfalls in der formalen Oxidationsstufe 0 vorliegt (siehe Schema 22).<sup>[78]</sup>



Schema 22: Darstellung der Eisen(0)-Komplexe  $[\{Fe(ArIm\{\mu^2-\eta^6-Ar\})\}_2]$  (Ar = Dipp **XXXV**, Mes **XXXVI**) nach Ohki & Tatsumi et al.  $[Fe(Et_2Im^{Me})_2(dvtms)]$  **XV**,  $[Fe(Mes_2Im)(dvtms)]$  **XXXVII** und  $[Fe(cAAC^{Me})(dvtms)]$  **XXXVIII** nach Deng et al.

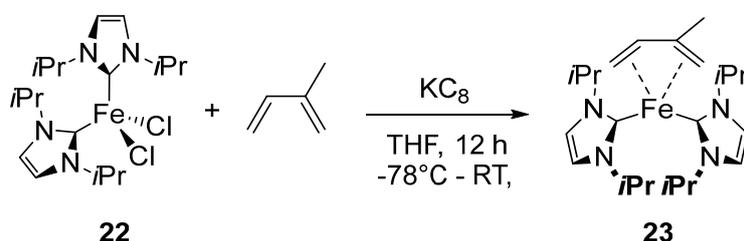
In Analogie dazu konnte in Vorarbeiten des Arbeitskreises demonstriert werden, dass durch Reduktion von  $[Fe(Me_2Im)_2Cl_2]$  **XXXIX** und  $[Fe(iPr_2Im)_2Cl_2]$  **22** mit einem Äquivalent Magnesiumanthracen bei Raumtemperatur die Komplexe  $[Fe(Me_2Im)_2(\eta^4-C_{14}H_{10})]$  **XL** und  $[Fe(iPr_2Im)_2(\eta^4-C_{14}H_{10})]$  **XLI** erhalten werden können.<sup>[140]</sup> Einkristallstrukturanalysen der Verbindungen belegen, dass durch die  $\eta^4$ -Koordination des Anthracen-Liganden an die Eisen-Zentren die Planarität des aromatischen  $\pi$ -Systems aufgehoben ist. Die Untersuchungen der Verbindungen  $[Fe(Me_2Im)_2(\eta^4-C_{14}H_{10})]$  **XL** und  $[Fe(iPr_2Im)_2(\eta^4-C_{14}H_{10})]$  **XLI** mittels Mössbauer-Spektroskopie durch den Arbeitskreis um Powell am Karlsruher Institut für Technologie (KIT) ergaben, dass es hier in beiden Komplexen nicht ein Eisenatom in der Oxidationsstufe 0

erhalten wurde, sondern die Eisen(II)-Komplexe jeweils im *low-spin*-Zustand mit zwei ungepaarten Elektronen in einem Spinzustand von  $S = 1$  vorliegen.



Schema 23: Darstellung der Komplexe  $[Fe(iPr_2Im)_2Cl_2]$  **22** und  $[Fe(iPr_2Im^{Me})_2Cl_2]$  **I** durch Umsetzung von  $FeCl_2 \cdot THF_{1.5}$  mit zwei Äquivalenten  $iPr_2Im$  beziehungsweise  $iPr_2Im^{Me}$ .

Um den Einfluss des eingesetzten Redoxreagenzes beziehungsweise des koordinierenden  $\pi$ -Systems auf die Oxidationsstufe am zentralen Eisenatom zu untersuchen, wurden andere nicht-aromatische Coliganden zur Stabilisierung der reduzierten Eisenverbindungen verwendet. Dafür wurden zunächst die beiden Präkursoren  $[Fe(iPr_2Im)_2Cl_2]$  **22** und  $[Fe(iPr_2Im^{Me})_2Cl_2]$  **I** durch Umsetzung von  $FeCl_2 \cdot THF_{1.5}$  mit den entsprechenden Carbenen bei  $-78^\circ C$  in THF hergestellt. Die Komplexe **22** und **I** wurden in 77 %iger (**22**) und 85 %iger (**I**) Ausbeute als beige Feststoffe isoliert und die Zusammensetzung anhand von elementaranalytischen Untersuchungen bestätigt. Zur Darstellung der formal 0-wertigen Eisen-Komplexe wurde zunächst  $[Fe(iPr_2Im)_2Cl_2]$  **22** unter reduktiven Bedingungen mit einem Überschuss an Isopren bei  $-78^\circ C$  in THF umgesetzt (siehe Schema 24).



Schema 24: Umsetzung von  $[Fe(iPr_2Im)_2Cl_2]$  **22** mit Isopren und  $KC_8$  zu  $[Fe(iPr_2Im)_2(\eta^4-C_5H_8)]$  **23**

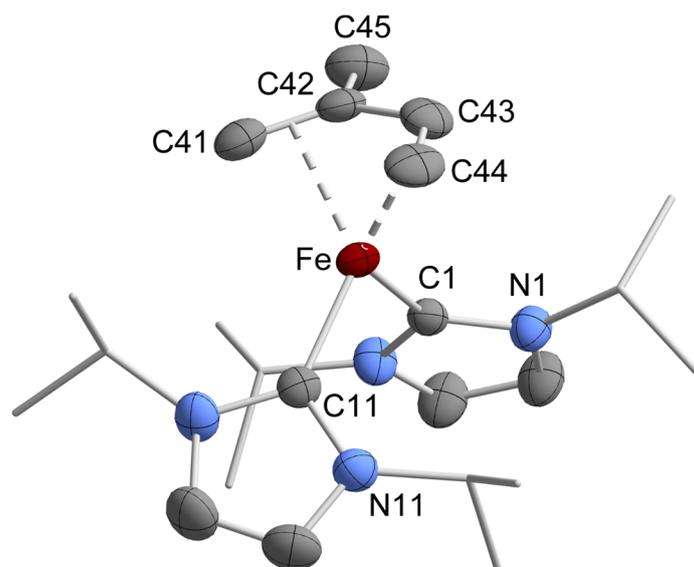
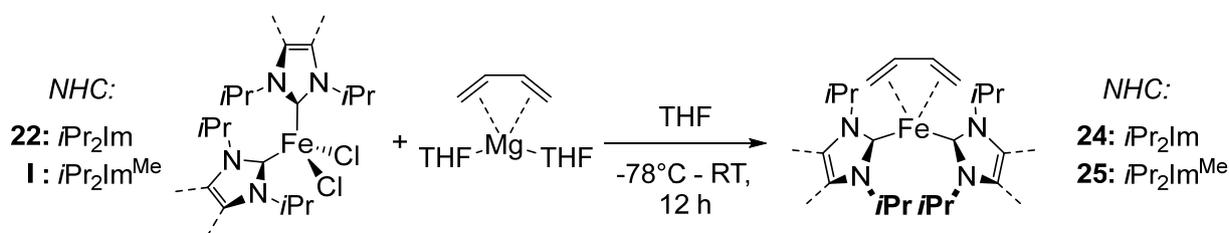


Abbildung 16: Molekülstruktur von  $[\text{Fe}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\eta^4\text{-C}_5\text{H}_8)]$  **23** im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit). Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome nicht abgebildet. Die Bindungsparameter sind in Tabelle 4 aufgeführt.

Hierbei kann unmittelbar nach Zugabe von Kaliumgraphit zu einer Mischung von **22** und Isopren in THF bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  ein Farbumschlag von beige zu tieforange beobachtet werden, wobei die Bildung des Komplexes  $[\text{Fe}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\eta^4\text{-C}_5\text{H}_8)]$  **23** durch Einkristallstrukturanalyse nachgewiesen werden konnte (siehe Abbildung 16). Zur Strukturanalyse geeignete Einkristalle wurden aus einer gesättigten Lösung von **23** in *n*-Hexan bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  erhalten. Das zentrale Eisenatom ist pseudo-tetraedrisch von zwei *N*-heterocyclischen Carbenen und einem Isopren-Liganden umgeben. Die Eisen-NHC-Bindungslängen liegen mit  $1.997(4)$  und  $1.967(4)$  Å in einem ähnlichen Bereich wie die der literaturbekannten Verbindungen  $[\text{Fe}\{\text{CH}_2(\text{DippIm})_2\}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$  **XXIX** ( $\text{Fe-C}_{\text{NHC}} = 1.921(3)$  Å)<sup>[139]</sup>  $[\text{Fe}(\text{Et}_2\text{Im}^{\text{Me}})_2(\text{dvtms})]$  **XV** ( $\text{Fe-C}_{\text{NHC}} = 2.109(8)$  und  $2.046(9)$  Å)<sup>[78]</sup> und  $[\text{Fe}(\text{Mes}_2\text{Im})(\text{dvtms})]$  **XXXVII** ( $\text{Fe-C}_{\text{NHC}} = 2.030(2)$  Å)<sup>[78]</sup>. Die nahezu äquidistanten C–C-Bindungslängen innerhalb des Isopren-Liganden ( $\text{C41-C42 } 1.406(6)$  Å,  $\text{C42-C43 } 1.414(6)$  Å und  $\text{C43-C44 } 1.401(6)$  Å) deuten auf eine vollständige Delokalisation der  $\pi$ -Elektronen des Diens hin.

In der Reaktion von  $[\text{Fe}(\text{iPr}_2\text{Im})_2\text{Cl}_2]$  **22** mit Kaliumgraphit und Isopren wird die Bildung einer hochviskosen und schwer abzutrennenden Substanz beobachtet, bei der es sich vermutlich um Polyisopren handelt. Die Polymerisation von Isopren stimmt mit Beobachtungen von Grubbs *et al.* überein, die schon vor einiger Zeit über die katalytische Aktivität der Komplexe

$[\text{Fe}(\text{iPr}_2\text{Im}^{\text{Me}})_2\text{Cl}_2]$  **I** und  $[\text{Fe}(\text{iPr}_2\text{Im}^{\text{Me}})_2\text{Br}_2]$  **II** in der Atom-Transfer-Radikal-Polymerisation von Olefinen wie beispielsweise Styrol und Methylmethacrylat bei erhöhter Temperatur berichtet haben (siehe Schema 2).<sup>[17]</sup> Die Reaktionsdurchführung bei tiefen Temperaturen (-78 °C) kann diese Nebenreaktion scheinbar nicht unterdrücken. Das schwer abzutrennende Polymer verhindert die Isolierung von  $[\text{Fe}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\eta^4\text{-C}_5\text{H}_8)]$  **23** als analysenreine Substanz, weshalb anstelle der Mischung aus Isopren und Kaliumgraphit Magnesiumbutadien als Reduktionsmittel verwendet wurde. Durch den stöchiometrischen Einsatz von Magnesiumbutadien kann die Polymerisation des Olefin-Substituenten unterbunden werden, da das freiwerdende Butadien durch Koordination an die Eisenspezies einer möglichen Folgereaktion entzogen wird ohne zuvor in Lösung neben  $[\text{Fe}(\text{iPr}_2\text{Im})_2\text{Cl}_2]$  **22** vorzuliegen und somit für die Polymerisation zur Verfügung zu stehen. Unmittelbar nach der Zugabe einer Suspension von  $[\text{Fe}(\text{iPr}_2\text{Im})_2\text{Cl}_2]$  **22** in THF zu einer Suspension von  $[\text{Mg}(\text{C}_4\text{H}_6)\text{THF}_2]$  in THF wird bei -78 °C ein schlagartiger Farbumschlag von hellem Beige zu einem dunkel Rotorange beobachtet. Die mittels 1,4-Dioxan komplexierten Magnesiumsalze wurden durch Filtration über Celite entfernt und der Komplex  $[\text{Fe}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\eta^4\text{-C}_4\text{H}_6)]$  **24** konnte anschließend durch Kristallisation aus *n*-Hexan bei -80 °C in 64 %iger Ausbeute als schwarzbrauner kristalliner Feststoff isoliert werden (siehe Schema 25).



Schema 25: Darstellung der Komplexe  $[\text{Fe}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\eta^4\text{-C}_4\text{H}_6)]$  **24** und  $[\text{Fe}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\eta^4\text{-C}_4\text{H}_6)]$  **25** durch Umsetzung von  $[\text{Fe}(\text{iPr}_2\text{Im})_2\text{Cl}_2]$  **22** beziehungsweise  $[\text{Fe}(\text{iPr}_2\text{Im}^{\text{Me}})_2\text{Cl}_2]$  **I** mit  $[\text{Mg}(\text{C}_4\text{H}_6)\text{THF}_2]$ .

Unter analogen Reaktionsbedingungen wurde  $[\text{Fe}(\text{iPr}_2\text{Im}^{\text{Me}})_2\text{Cl}_2]$  **I** mit Magnesiumbutadien zur Reaktion gebracht, wobei erst beim langsamen Erwärmen der Reaktionsmischung auf Raumtemperatur ein entsprechender Farbumschlag beobachtet werden konnte. Nach Fällung der Magnesiumsalze durch Zugabe von 1,4-Dioxan und Entfernung dieser durch Filtration über Celite, kann der Komplex  $[\text{Fe}(\text{iPr}_2\text{Im}^{\text{Me}})_2(\eta^4\text{-C}_4\text{H}_6)]$  **25** ebenfalls durch Kristallisation aus *n*-Hexan bei -80 °C als brauner Feststoff in 64 % Ausbeute erhalten werden. Bei den Komplexen

$[\text{Fe}(i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\eta^4\text{-C}_4\text{H}_6)]$  **24** und  $[\text{Fe}(i\text{Pr}_2\text{Im}^{\text{Me}})_2(\eta^4\text{-C}_4\text{H}_6)]$  **25**, handelt es sich um paramagnetische Verbindungen, wodurch sich in den  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Untersuchungen keine interpretierbaren Resonanzen detektieren lassen. Dies ist in Übereinstimmung mit der erwarteten Besetzung der d-Orbitale eines  $d^8$ -Metallions im pseudo-tetraedrischen Ligandenfeld, was zu einer Elektronenverteilung mit zwei ungepaarten Elektronen und damit zu einer Spin-Quantenzahl von  $S = 1$  führt.

Die molekularen Strukturen der Komplexe  $[\text{Fe}(i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\eta^4\text{-C}_4\text{H}_6)]$  **24** und  $[\text{Fe}(i\text{Pr}_2\text{Im}^{\text{Me}})_2(\eta^4\text{-C}_4\text{H}_6)]$  **25** im Festkörper, welche in Abbildung 17 gezeigt sind, bestätigt die Koordination eines Butadien-Liganden pro Eisenmolekül unter Substitution der Chlorid-Liganden. Die Eisenatome sind jeweils von zwei NHCs und einem Butadien-Liganden pseudo-tetraedrisch umgeben. Die experimentell bestimmten Eisen-NHC-Abstände sind vergleichsweise kurz und entsprechen denen der Verbindung  $[\text{Fe}(i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\eta^4\text{-C}_5\text{H}_8)]$  **23** (siehe Tabelle 4). Die Bindungslängen innerhalb des Butadien-Liganden von Komplex **25** sprechen mit 1.3835(114) - 1.4293(129) Å für ein über vier Kohlenstoffatome delokalisiertes 4- $\pi$ -Elektronensystem.

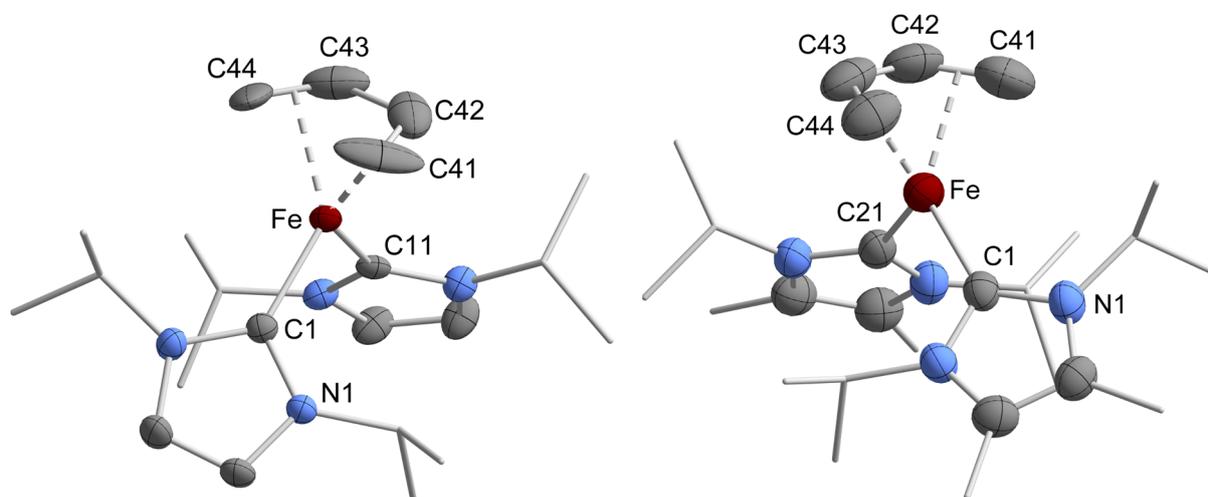


Abbildung 17: Molekülstruktur von  $[\text{Fe}(i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\eta^4\text{-C}_4\text{H}_6)]$  **24** und  $[\text{Fe}(i\text{Pr}_2\text{Im}^{\text{Me}})_2(\eta^4\text{-C}_4\text{H}_6)]$  **25** im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit). Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome nicht abgebildet. Die Bindungsparameter sind in Tabelle 4 aufgeführt.

Im Gegensatz dazu lassen sich die Doppelbindungen des Butadien-Liganden in  $[\text{Fe}(i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\eta^4\text{-C}_4\text{H}_6)]$  **24** mit Bindungslängen von C41–C42 1.3141(62) Å und C43–C44 1.3100(53) Å klar von der Einfachbindung (C42–C43 1.5468(53) Å) unterscheiden.

Tabelle 4: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°] der Komplexe  $[\text{Fe}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\eta^4\text{-C}_5\text{H}_8)]$  **23**  $[\text{Fe}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\eta^4\text{-C}_4\text{H}_6)]$  **24** und  $[\text{Fe}(\text{iPr}_2\text{Im}^{\text{Me}})_2(\eta^4\text{-C}_4\text{H}_6)]$  **25**.

	$[\text{Fe}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\eta^4\text{-C}_5\text{H}_8)]$ <b>23</b>	$[\text{Fe}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\eta^4\text{-C}_4\text{H}_6)]$ <b>24</b>	$[\text{Fe}(\text{iPr}_2\text{Im}^{\text{Me}})_2(\eta^4\text{-C}_4\text{H}_6)]$ <b>25</b>
Fe–C <sub>NHC1</sub>	1.997(4)	1.9784(26)	1.9926(23)
Fe–C <sub>NHC2</sub>	1.967(4)	1.9957(28)	2.0165(27)
Fe–C=C <sup>1</sup> <sub>Centroid</sub>	1.9953(6)	1.9663(4)	1.9547(6) 1.9807(7)
Fe–C=C <sup>2</sup> <sub>Centroid</sub>	1.9530(6)	1.9751(4)	1.9295(5) 1.9915(8)
C41–C42	1.406(6)	1.3141(62)	1.4107(242) 1.4293(129)
C42–C43	1.414(6)	1.5468(53)	1.4049(222) 1.3835(114)
C43–C44	1.401(6)	1.3100(53)	1.3860(275) 1.4276(109)
C <sub>NHC1</sub> –Fe–C <sub>NHC2</sub>	101.56(16)	99.512(93)	104.116(11)
C <sub>NHC1</sub> –Fe–C=C <sup>1</sup> <sub>Centroid</sub>	111.479(105)	123.687(65)	124.096(13)
C <sub>NHC1</sub> –Fe–C=C <sup>2</sup> <sub>Centroid</sub>	119.854(105)	135.324(74)	110.740(12)
C <sub>NHC2</sub> –Fe–C=C <sup>1</sup> <sub>Centroid</sub>	130.056(102)	123.558(87)	116.855(14)
C <sub>NHC2</sub> –Fe–C=C <sup>2</sup> <sub>Centroid</sub>	126.787(102)	109.603(79)	133.855(14)
C=C <sup>1</sup> <sub>centroid</sub> –Fe– C=C <sup>2</sup> <sub>Centroid</sub>	65.183(17)	65.145(12)	65.396(11)

Untersuchungen mittels Fe<sup>57</sup>-Mößbauer-Spektroskopie stehen zu diesem Zeitpunkt noch aus, weshalb momentan keine Aussage über die exakte elektronische Situation am jeweiligen Eisenatom getroffen werden kann. Erste Untersuchungen zu den magnetischen Eigenschaften von  $[\text{Fe}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\eta^4\text{-C}_5\text{H}_8)]$  **23** in Lösung ergeben für **23** ein magnetisches Moment von 4.04  $\mu_B$ , was für eine Elektronen-Verteilung mit zwei ungepaarten Spins spricht.

Die hier beschriebenen NHC-stabilisierten Komplexe  $[\text{Fe}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\eta^4\text{-C}_5\text{H}_8)]$  **23**,  $[\text{Fe}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\eta^4\text{-C}_4\text{H}_6)]$  **24** und  $[\text{Fe}(\text{iPr}_2\text{Im}^{\text{Me}})_2(\eta^4\text{-C}_4\text{H}_6)]$  **25** stellen neuartige Verbindungen des Eisens in der formalen Oxidationsstufe 0 dar. In vorläufigen Untersuchungen zur Reaktivität von

[Fe(*i*Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>(η<sup>4</sup>-C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>)] **24** zeigte sich, dass diese Verbindungsklasse als Synthon für {Fe(*i*Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>}-Einheiten genutzt werden kann und sich dadurch zur oxidativen Addition von Element-Wasserstoff und Element-Element-Bindungen eignen sollte.

*Teil II:*

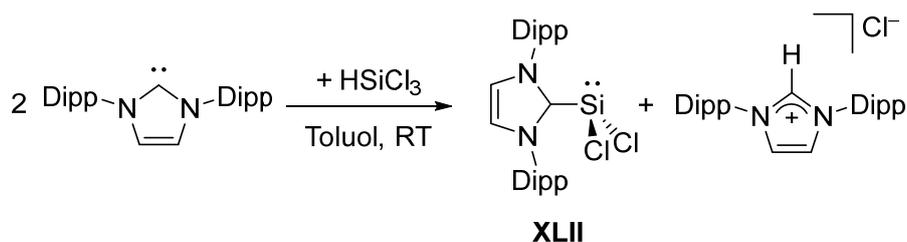
*„Reaktivität N-heterocyclischer Carbene  
gegenüber Hauptgruppenelement-  
Verbindungen“*



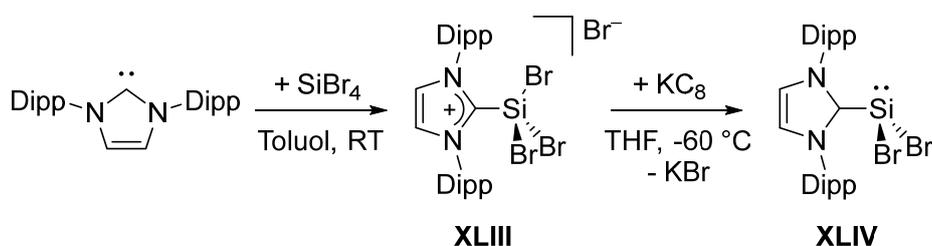
## 2.1 EINLEITUNG

In den letzten Jahren zeigte sich, dass der Einsatz *N*-heterocyclischen Carbene und verwandter Moleküle nicht nur auf die Verwendung als Liganden in Übergangsmetall-Komplexen beschränkt ist. Neben deren Einsatz als Organokatalysatoren<sup>[141-151]</sup> in Reaktionen wie beispielsweise der Benzoinkondensation und einer Vielzahl an Umpolungsreaktionen, wurde durch die Entdeckung von sogenannten „frustrierten“ Lewis-Paaren (FLPs), die beispielsweise durch die Kombination von Carbenen mit schwach-koordinierenden *Lewis*-Säuren erhalten werden, ein neues Kapitel in der übergangsmetallfreien Element-Element-Bindungsaktivierung aufgeschlagen. Auch in der Hauptgruppenelement-Chemie läutete die Verwendung von Singulett-Carbenen mit ihren hervorragenden  $\sigma$ -Donor-Eigenschaften eine gänzlich neue Ära ein. Aufgrund ihrer einzigartigen Eigenschaften war es möglich eine Vielzahl an neuartigen Hauptgruppenelement-Verbindungen in ungewöhnlichen Oxidationsstufen bis hin zu Element-Element-Verbindungen in der formalen Oxidationsstufe 0 zu synthetisieren und zu stabilisieren.

Beispielsweise konnte die Gruppen um Roesky & Stalke durch den Einsatz von *N*-heterocyclischen Carbenen das erste bekannte freie Dichlorsilylen ((Dipp<sub>2</sub>Im)·SiCl<sub>2</sub> **XLII**) mit einem Siliziumatom in der Oxidationsstufe +II isolieren, dessen Darstellung in Schema 26 abgebildet ist. Hierzu wird neben den herausragenden  $\sigma$ -Donor-Eigenschaften der NHCs die hohe *Brønsted*-Basizität dieser Verbindungen ausgenutzt. Im Laufe der Reaktion wird ein Äquivalent des eingesetzten Carbens (Dipp<sub>2</sub>Im) in einer reduktiven Salzeliminierung hin zum entsprechenden Imidazoliumchlorid geopfert und so die thermodynamische Triebkraft der Reaktion erhöht.<sup>[152]</sup> Nahezu zeitgleich zeigten Filippou *et al.*, dass die Darstellung des schwereren Homologes (Dipp<sub>2</sub>Im)·SiBr<sub>2</sub> **XLIV** durch die Reduktion des ionischen Intermediats [(Dipp<sub>2</sub>Im)·SiBr<sub>3</sub>]<sup>+</sup>Br<sup>-</sup> **XLIII** möglich ist (siehe Schema 26).<sup>[153]</sup> Durch die Isolierung der beiden NHC-stabilisierten Singulett-Silylene (NHC)·SiRCl mit R = C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-2,6-Mes<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-2,6-Trip<sub>2</sub><sup>[154]</sup> demonstrierten Roesky & Stalke 2013, dass neben der Variation der sterisch anspruchsvollen Substituenten am zentralen Siliziumatom des NHC-stabilisierten Singulett-Silylens prinzipiell ebenfalls die Substitution dieser NHC-Liganden möglich ist.



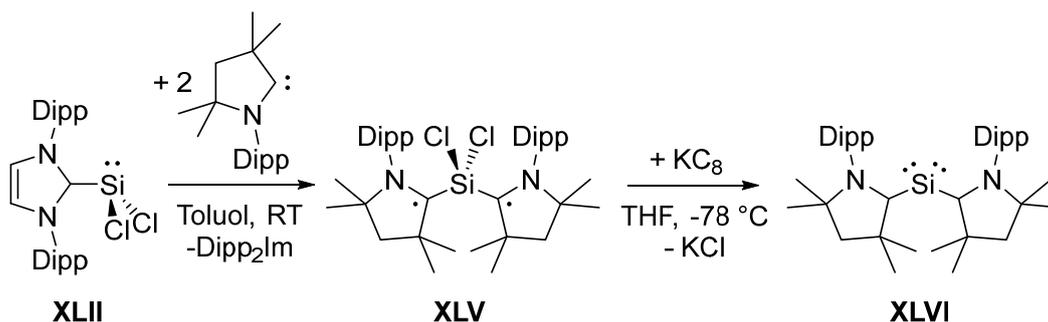
Roesky & Stalke **2009**



Filippou **2009**

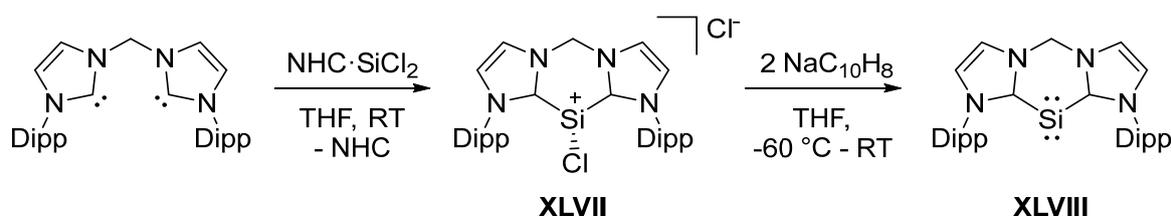
Schema 26: oben: Darstellung von  $(\text{Dipp}_2\text{Im})\cdot\text{SiCl}_2$  **XLII** durch Umsetzung von Trichlorsilan mit zwei Äquivalenten  $\text{Dipp}_2\text{Im}$ .<sup>[152]</sup> unten: Darstellung von  $(\text{Dipp}_2\text{Im})\cdot\text{SiBr}_2$  **XLIV** durch Reduktion des ionischen Addukts  $[(\text{Dipp}_2\text{Im})\cdot\text{SiBr}_3]\text{Br}$  **XLIII**.<sup>[153]</sup>

So konnte durch die Umsetzung von  $(\text{Dipp}_2\text{Im})\cdot\text{SiCl}_2$  **XLII** mit zwei Äquivalenten eines cyclischen Alkylaminocarbens eine gänzlich neue Klasse an Biradikalen der Form  $(\text{cAAC}^{\text{Me}})_2\cdot\text{SiCl}_2$  **XLV** synthetisiert werden, in denen die energetische Separierung des Singulett- und Triplett-Niveaus sehr gering zu sein scheint und beide Zustände nebeneinander vorliegen (siehe Schema 27).<sup>[155-156]</sup>



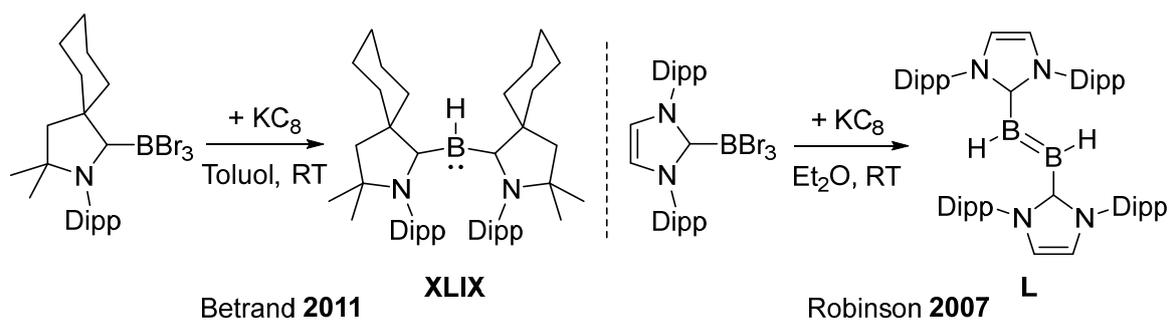
Schema 27: Darstellung des  $\text{cAAC}^{\text{Me}}$ -stabilisierten Biradikals  $(\text{cAAC}^{\text{Me}})_2\cdot\text{SiCl}_2$  **XLV**<sup>[155]</sup> und anschließende Reduktion zu dem biradikalischen Singulett-Siladicarbon  $(\text{cAAC}^{\text{Me}})_2\cdot\text{Si}$  **XLVI**<sup>[157]</sup>.

Durch anschließende Reduktion der Verbindung  $(cAAC^{Me})_2 \cdot SiCl_2$  **XLV** mit Kaliumgraphit lässt sich, wie von Frenking *et al.* an Hand von theoretischen Arbeiten vorhergesagt<sup>[158]</sup>, die divalente Verbindung  $(cAAC^{Me})_2 \cdot Si$  **XLVI** isolieren, welche sich am zutreffendsten als biradikalisches Singulett-Siladicarbon mit einem Siliziumatom in der formalen Oxidationsstufe 0 beschreiben lässt.<sup>[156-157]</sup> Driess *et al.* erhielten durch Verwendung des chelatisierenden Carbens  $CH_2(DippIm)_2$  in Kombination mit der anschließenden Reduktion des gebildeten Addukts **XLVII** das cyclische NHC-stabilisierte Silylon (= Siladicarbon)  $\{CH_2(DippIm)_2\} \cdot Si$  **XLVIII** (siehe Schema 28) und zeigten durch quantenchemische Rechnungen, dass hier im Vergleich zu dem von Roesky & Stalke beschriebenen Silylon  $(cAAC^{Me})_2 \cdot Si$  **XLV** aufgrund des schwächeren  $\pi$ -Akzeptor-Charakters der NHCs eine stärkere Nucleophilie am Siliziumatom besteht.<sup>[159]</sup>



Schema 28: Darstellung des NHC-stabilisierten Siladicarbons  $\{CH_2(DippIm)_2\} \cdot Si$  **XLVIII** durch Reduktion des ionischen Addukts  $[\{CH_2(DippIm)_2\} \cdot SiCl]^{+} Cl^{-}$  **XLVII**.<sup>[159]</sup>

Im Vergleich zu *N*-heterocyclischen Carbenen besitzen cyclische Alkylaminocarbene ein energetisch höherliegendes HOMO und ein tieferliegendes LUMO, was sie in ihren elektronischen Eigenschaften sowohl zu stärkeren  $\sigma$ -Donoren als auch besseren  $\pi$ -Akzeptoren macht.<sup>[160-163]</sup> Bertrand *et al.* verwendeten diese Substanzklasse zur Stabilisierung des ersten freien Borylens **XLIX**, welches ein Borzentrum in der formalen Oxidationsstufe + I besitzt und somit isoelektronisch zu einem Amin ist (siehe Schema 29).<sup>[164-165]</sup> Im Gegensatz dazu zeigten Robinson *et al.* bereits im Jahre 2007, dass es unter identischen Reaktionsbedingungen mit Einsatz eines NHCs statt eines cyclischen Alkylaminocarbens zur Knüpfung einer B–B-Doppelbindung kommt und das neutrale Diboren  $(Dipp_2Im) \cdot HB=BH \cdot (Dipp_2Im)$  **L** gebildet wird (siehe Schema 29).<sup>[166]</sup>



Schema 29: Reduktion von Carben-stabilisierten Bortribromiden unter Bildung des Borylens **XLIX**<sup>[164]</sup> beziehungsweise des Diborens **L**<sup>[166]</sup>.

Da cAACs aufgrund ihrer besseren  $\pi$ -Akzeptor-Eigenschaften einen ausgeprägteren elektrophilen Charakter im Vergleich zu den NHCs besitzen, wird das nukleophile Borzentrum des elektronenreichen Borylens **XLIX** stabilisiert und seine Lewis-Basizität durch die  $\pi$ -Delokalisierung der Elektronendichte auf das cyclische Alkylaminocarben verringert. Hierdurch wird die Dimerisierung zum entsprechenden Diboren nicht beobachtet. Da *N*-heterocyclische Carbene durch das vergleichsweise sehr hoch liegende LUMO deutlich schlechtere Elektrophile sind, findet, wie in Robinsons Beispiel gezeigt, eine Dimerisierung zum Diboren **L** statt.<sup>[164]</sup>

Die Gruppen um Robinson<sup>[166-172]</sup>, Jones<sup>[173-174]</sup> und Braunschweig<sup>[175-177]</sup> zeigten darüber hinaus, dass durch die Verwendung des sterisch anspruchsvollen *N*-heterocyclischen Carbens 1,3-Bis-(2,6-di-*iso*-propylphenyl)-imidazolin-2-yliden die Darstellung homoleptisch dinuklearer Verbindungen der Elemente Bor, Silizium, Germanium, Zinn, Phosphor und Arsen möglich ist, in denen die jeweiligen Hauptgruppenelement-Atome in der Oxidationsstufe 0 vorliegen und durch formale Einfach- beziehungsweise Mehrfachbindungen miteinander verbunden sind (siehe Abbildung 18). Ähnlich zu den zuvor diskutierten mononuklearen Carben-stabilisierten Hauptgruppenelement-Verbindungen, wurden in den letzten Jahren für eine Vielzahl der in Abbildung 18 gezeigten Moleküle die cAAC-stabilisierten Varianten synthetisiert, die sich aufgrund der  $\pi$ -Akzeptor-Stärke der cAACs in ihren elektronischen Eigenschaften deutlich von ihren NHC-Analoga unterscheiden.<sup>[165, 177-183]</sup>

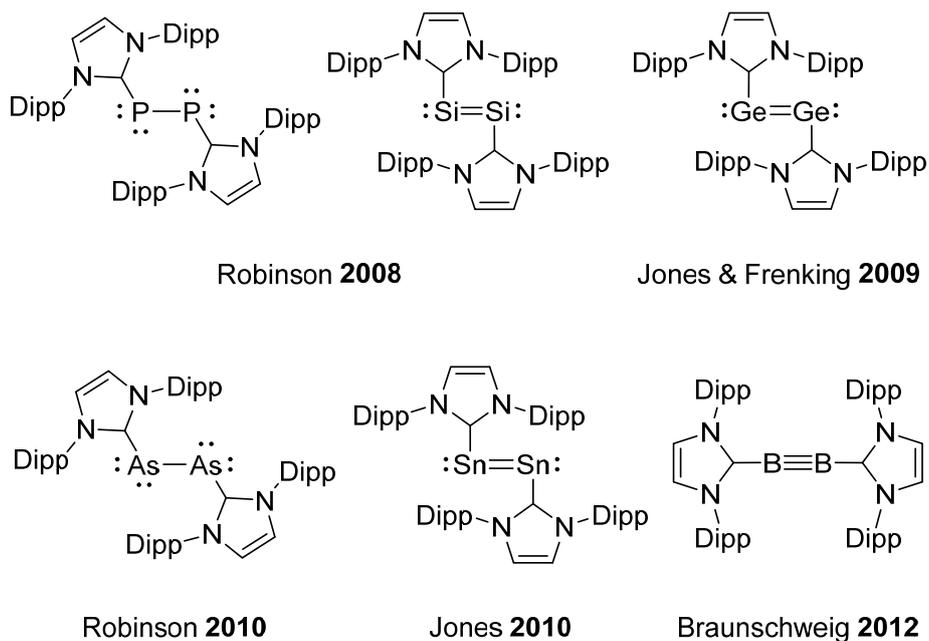


Abbildung 18: NHC-stabilisierte homoleptisch dinukleare Verbindung der Elemente Phosphor, Silizium, Germanium, Arsen, Zinn und Bor in der Oxidationsstufe 0.<sup>[166-177]</sup>

Im Laufe dieser Untersuchungen zeigte sich, dass Carbene nicht ausschließlich als „unschuldige“, also nicht an der Reaktion beteiligte,  $\sigma$ -Donor-Liganden auftreten, sondern in manchen Fällen selbst zur Element-Element- beziehungsweise Element-Wasserstoff-Bindungsaktivierung fähig sind. In Reaktionen mit einfachen Hauptgruppenelement-Verbindungen wird eine unerwartete Vielfalt an unterschiedlichen Reaktionspfaden beschrieben. In Abhängigkeit von der Natur der eingesetzten Hauptgruppen-Verbindungen sowie von den elektronischen und sterischen Eigenschaften der verwendeten Carbene wird die Bildung einer Vielzahl an unterschiedlichen Reaktionsprodukten beobachtet.

Dies wird insbesondere in den Umsetzungen von Singulett-Carbenen mit Hauptgruppenelement-Wasserstoff-Verbindungen deutlich. Carbene besitzen durch ihr freies Elektronenpaar einen ausgeprägten basischen Charakter und reagieren daher sowohl mit starken wie auch mit vergleichsweise schwachen *Brønsted*-Säuren wie beispielsweise Wasserstoffhalogeniden und Alkoholen unter Bildung der korrespondierenden Imidazoliumsalze.<sup>[154, 184-187]</sup>

Im Gegensatz dazu führen die Umsetzungen von NHCs und verwandten Molekülen wie cAACs mit *Lewis*-sauren Hauptgruppenelement-Hydriden zu signifikant unterschiedlichen

Reaktionsverläufen. Da Singulett-Carbene ein freies Elektronenpaar in einem energetisch hochliegendem  $sp^2$ -hybridisierten Orbital und ein unbesetztes p-Akzeptor-Orbital besitzen, vereinen sie in sich – ähnlich wie die Mehrheit aller katalytisch aktiven Übergangsmetall-Komplexe – ein *Lewis*-basisches und ein *Lewis*-saurer Zentrum. Durch das Zusammenspiel dieser beiden Zentren sind Singulett-Carbene dazu in der Lage, nach einem ähnlichen Mechanismus wie der Übergangsmetall-vermittelten Bindungsaktivierung, unpolare Element-Wasserstoff- und Element-Element-Bindungen oxidativ zu addieren (siehe Abbildung 19).

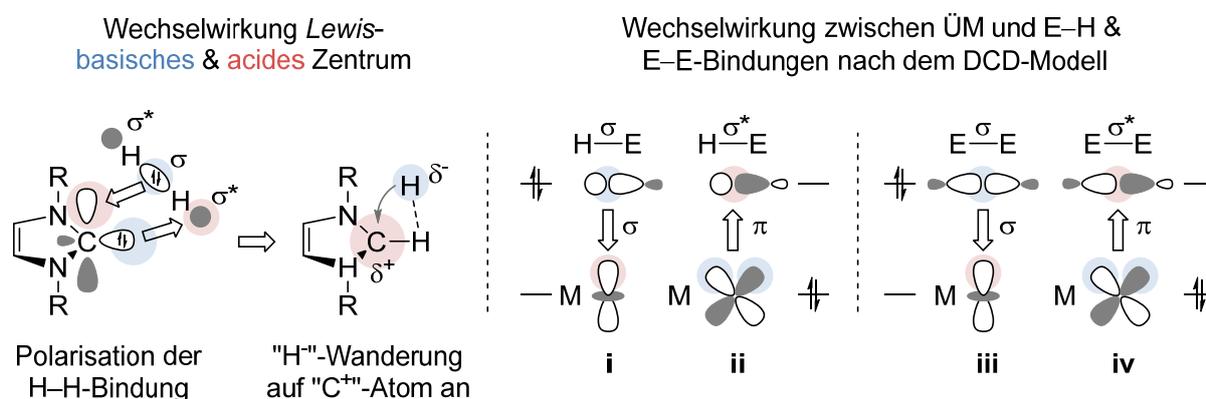


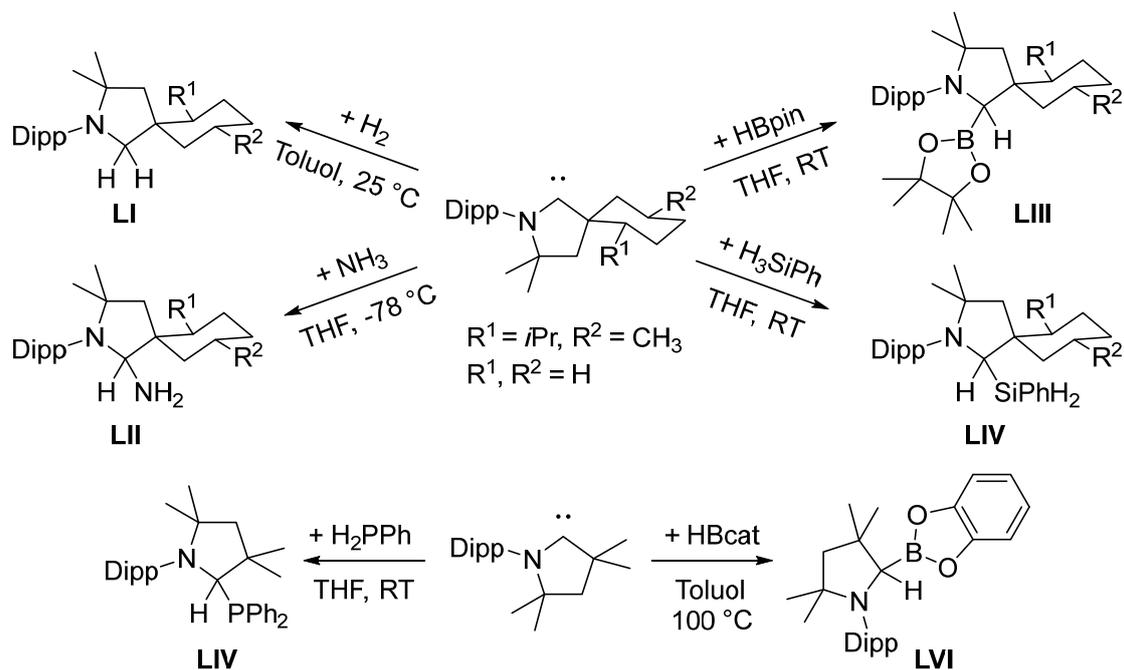
Abbildung 19: Links: Schematische Darstellung der Wechselwirkungen mit dem Lewis-aciden bzw. Lewis-basischen Zentrum eines N-heterocyclischen Carbens; rechts: Schematische Darstellung der Wechselwirkungen zwischen einem Übergangsmetall und einer Element-Wasserstoffbindung bzw. Element-Elementbindung; i & iii:  $\sigma$ -Hinbindung zwischen E-H- bzw. E-E- $\sigma$ -Orbital und  $d_{z^2}$ -Orbital des Übergangsmetalls; ii & iv:  $\pi$ -Rückbindung zwischen einem d-Orbital ( $d_{xz}$  oder  $d_{yz}$ ) und einem  $\sigma^*$ -Orbital der E-H- bzw. E-E-Bindung; blau: Lewis-basische Wechselwirkung, rot: Lewis-acide Wechselwirkung.

Zu den prominentesten Beispielen gehört hierbei die übergangsmetallfreie Aktivierung von Wasserstoff und Ammoniak. Bertrand *et al.* zeigten bereits 2009, dass cyclische Alkylaminocarbene bis zu einem gewissen Punkt die Eigenschaften von Übergangsmetall-Komplexen imitieren können und die Bindungsaktivierung von  $H_2$  und  $NH_3$  an cAACs unter ausgesprochen milden Bedingungen möglich ist (siehe Schema 30: **LI**, **LII**).<sup>[160]</sup> Im Gegensatz dazu lässt sich eine analoge Reaktion mit N-heterocyclische Carbene auch unter drastischen Bedingungen nicht beobachten.

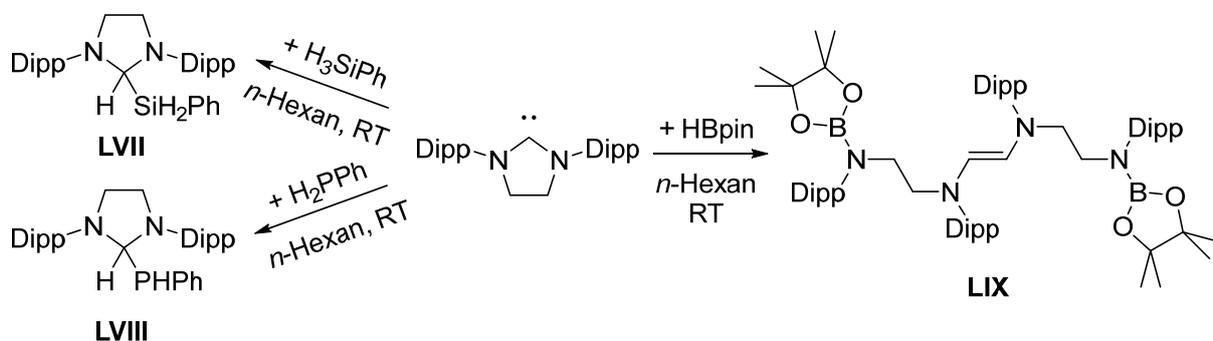
Für viele weitere Element-Wasserstoff-Verbindungen, wie beispielsweise für Borane (Schema 30: **LIII**, **LVI**)<sup>[188-189]</sup>, Silane (Schema 30: **LIV**)<sup>[188]</sup> und Phosphane (Schema 30: **LIV**)<sup>[188, 190]</sup> wurde in den darauffolgenden Jahren eine ähnliche Reaktivität beschrieben. Neben der cAAC-

vermittelten E–H-Bindungsaktivierung am Carben-Kohlenstoffatom konnte für ausgewählte Silane (Schema 30: **LVII**) und Phosphate (Schema 30: **LVIII**) ebenfalls eine NHC-vermittelte E–H-Bindungsaktivierung beobachtet werden. Bertrand und Mitarbeiter verwendeten hier für ausschließlich 1,3-Bis-(2,6-di-*iso*-propylphenyl)-imidazolidin-2-yliden (**Dipp**<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Im), welches in Bezug auf seine  $\sigma$ -Donor- und  $\pi$ -Akzeptor-Eigenschaften zwischen *N*-heterocyclischen Carbenen mit ungesättigten Rückgrat und cyclischen Alkylaminocarbenen liegt.

*E–H-Bindungsaktivierung an cyclischen Alkylaminocarbenen*



*E–H-Bindungsaktivierung an gesättigten N-heterocyclischen Carbenen*



Schema 30: Element-Wasserstoff-Bindungsaktivierung (B–H, Si–H, P–H) an cyclischen Alkylaminocarbenen und *N*-heterocyclischen Carbenen.<sup>[160, 188-190]</sup>

Das Reaktionsprodukt **LIX**, welches aus Umsetzungen von  $\text{Dipp}_2\text{H}_2\text{Im}$  mit Pinakolboran isoliert werden konnte, gab hier bereits erste Hinweise darauf, dass NHCs in einigen Fällen möglicherweise doch nicht das nötige stabile Umfeld für die Chemie der Hauptgruppenelemente bieten und gegebenenfalls sogar an Folgereaktionen beteiligt sein können.

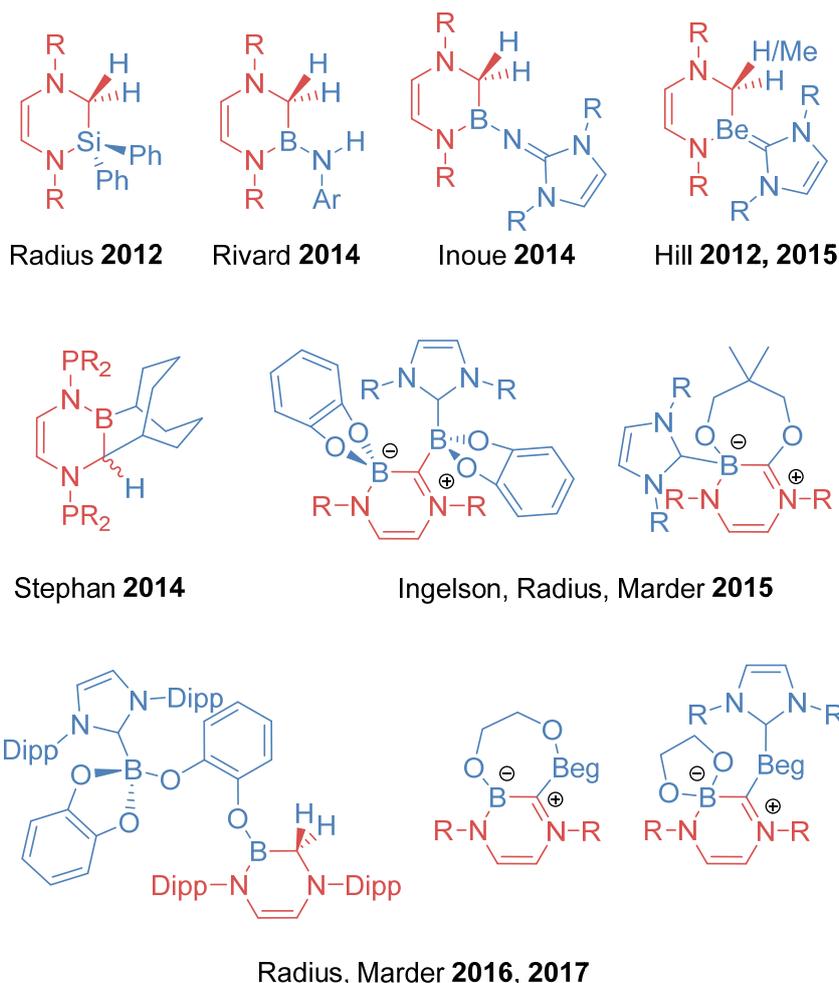
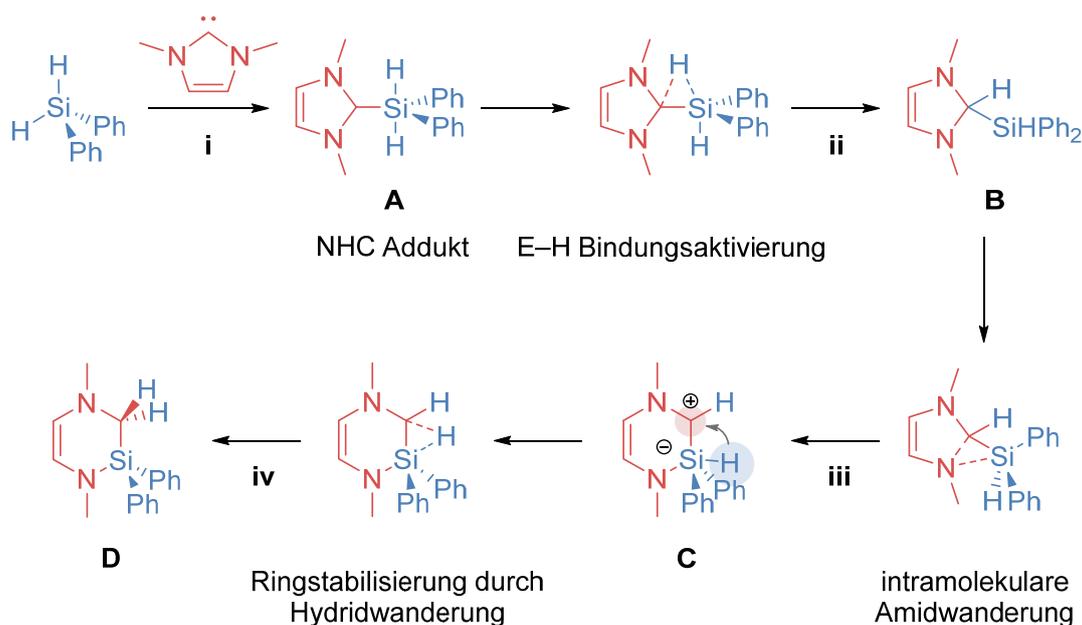


Abbildung 20: Literatur bekannte Beispiele zur Ringerweiterungsreaktion von Hauptgruppenelement-Verbindungen mit N-heterocyclischen Carbenen.

In Vorarbeiten des Arbeitskreises sowie durch Beispiele aus der Literatur wurde im Laufe der letzten Jahre deutlich, dass die oxidative Addition von Element-Wasserstoff-Bindungen in Reaktionen von freien N-heterocyclischen Carbenen mit Hauptgruppenelement-Verbindungen nur den ersten Schritt einer komplexen Reaktionskaskade darstellt. So kann bei erhöhten Temperaturen je nach eingesetzten Substrat eine Ringerweiterungsreaktion durch

Insertion des  $\{ER_n\}$ -Fragments in den Carbencyclus erfolgen, wobei nach einer anschließenden Umlagerungsreaktion ein thermodynamisch stabiles Produkt erhalten wird. In detaillierten Studien konnte diese Art von Ringerweiterungsreaktion bei erhöhten Temperaturen für die stark *Lewis*-sauen Hydride der 2. (Be–H) und 13. (B–H) Gruppe sowie für die deutlich schwächer *Lewis*-sauen Wasserstoff-Verbindungen der 14. Gruppe (Si–H) des Periodensystems nachgewiesen werden (siehe Abbildung 20). Dabei ist zu beachten, dass in Abhängigkeit von der *Lewis*-Acidität des Hauptgruppenelements und dem sterischen Anspruch des Substrats sowie des  $\sigma$ -Donor-Moleküls die benötigte Stöchiometrie des NHCs zwischen einem und zwei Äquivalenten variiert.<sup>[191-192]</sup>

Quantenmechanische und experimentelle Studien zum Mechanismus der Reaktion am Beispiel der Umsetzung von  $Me_2Im$  mit Diphenylsilan zeigen, dass der Verlauf in vier grundlegende Schritte unterteilt werden kann (siehe Schema 31).



Schema 31: Postulierter Mechanismus der Ringerweiterungsreaktion von NHCs mit Hauptgruppenelement-Hydriden am Beispiel der Umsetzung von  $Me_2Im$  mit Diphenylsilan zu  $Ph_2Si(ER-Me_2ImH_2)$ .

So bildet sich im ersten Schritt des Mechanismus ein Addukt zwischen dem *Lewis*-basischen NHC und der *Lewis*-sauen Element-Wasserstoff-Verbindung aus (i). Anschließend findet die oxidative Addition der E–H-Bindung durch Migration des Wasserstoffatoms zum Carben-

Kohlenstoffatom statt (ii). Im dritten Schritt erfolgt der C–N-Bindungsbruch unter Amidwanderung und Ringinsertion des {SiHPh<sub>2</sub>}-Fragments in den Carbencyclus (iii). Abschließend findet zur Stabilisierung des ringerweiterten NHCs die Migration eines Hydrids zum ehemaligen Carben-Kohlenstoffatom statt (iv).

Aufgrund dieser hier beschriebenen Beobachtungen, wurden im Rahmen dieser Arbeit weiterführende Studien angefertigt die sich mit der Variation der Substituenten am Siliziumatom und dem Wechsel zu *Lewis*-basischeren beziehungsweise *Lewis*-acidereen Hauptgruppenelementen beschäftigte.

## 2.2 AUFGABENSTELLUNG

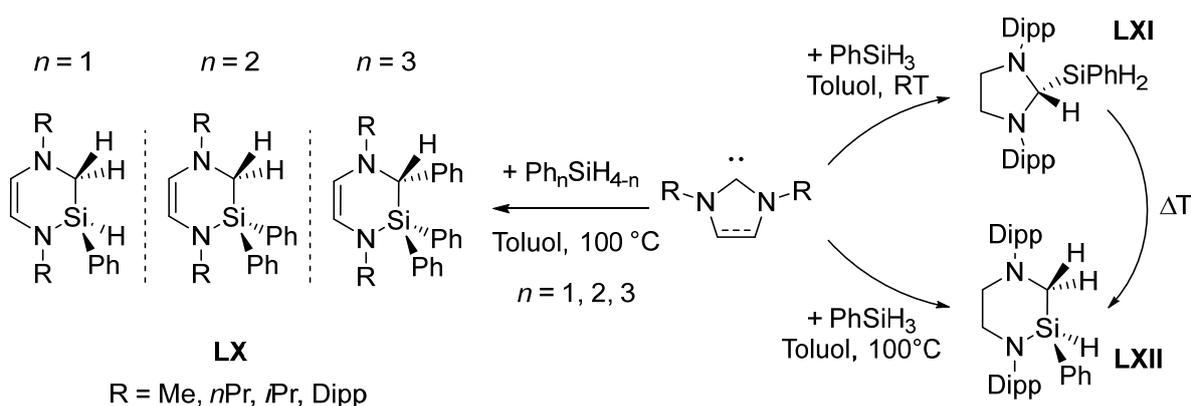
Wie zuvor beschrieben, zeigte sich in den letzten Jahren, dass *N*-heterocyclische Carbene nicht nur als „unschuldige“, an der Reaktion nicht beteiligte Liganden in der Übergangsmetall-Chemie eingesetzt werden können, sondern aufgrund ihrer speziellen elektronischen Eigenschaften ähnlich wie Übergangsmetall-Komplexe zur Aktivierung unpolarer Element-Wasserstoff- und Element-Element-Bindungen befähigt sind. Da erste Untersuchungen gezeigt haben, dass die oxidative Addition der Element-Wasserstoff- beziehungsweise der Element-Element-Bindung meist nur den ersten Schritt einer komplexen Reaktionskaskade darstellt, sollte im Rahmen dieser Arbeit in weiterführenden Studien untersucht werden, inwiefern sich die Variation der Substituenten am Hauptgruppenelement beziehungsweise ein Wechsel hin zu *Lewis*-basischeren oder *Lewis*-saureren Hauptgruppenelementen auf den Reaktionspfad auswirkt. Hierfür wurde Verbindungen der Elemente Phosphor, Silizium, Zinn und Aluminium gewählt.



## 2.3 DISKUSSION DER ERGEBNISSE

### 2.3.1 REAKTIVITÄT *N*-HETEROCYCLISCHER CARBENE GEGENÜBER CHLORSILANEN <sup>2</sup>

2012 wurde durch Arbeiten aus der eigenen Gruppe gezeigt, dass *N*-heterocyclische Carbene in Umsetzungen mit Element-Wasserstoff-Verbindungen bei höheren Temperaturen eine unerwartete Reaktivität aufzeigen. In der Umsetzung von 1,3-Di-*iso*-propylimidazolin-2-yliden (*i*Pr<sub>2</sub>Im) mit dem Aryl-substituierten Silan Ph<sub>2</sub>SiH<sub>2</sub> wird nach 3 Tagen bei 100 °C die quantitative Bildung des Ringexpansionsprodukts Ph<sub>2</sub>Si(RER-*i*Pr<sub>2</sub>ImH<sub>2</sub>) **LX** beobachtet (siehe Schema 32). In der Reaktion werden unter Insertion des Silylen-Fragments {Ph<sub>2</sub>Si} in den Carbencyclus zwei Wasserstoffatome auf das Carben-Kohlenstoffatom des NHCs übertragen. Es wurde gezeigt, dass unabhängig vom sterischen Anspruch (Alkyl- und Aryl-substituierte Carbene) und der elektronischen Eigenschaften (ungesättigtes wie auch gesättigtes Rückgrat) des verwendeten Carbens, sowie unabhängig vom sterischen Anspruch des Silans (PhSiH<sub>3</sub>, Ph<sub>2</sub>SiH<sub>2</sub>, Ph<sub>3</sub>SiH) die Ringerweiterung, wie in Schema 32 dargestellt, stattfindet.<sup>[193]</sup>



Schema 32: Umsetzung verschiedener NHCs mit Aryl-substituierten Silanen unter Ringinsertion zu den entsprechenden Ringexpansionsprodukten.<sup>[193]</sup>

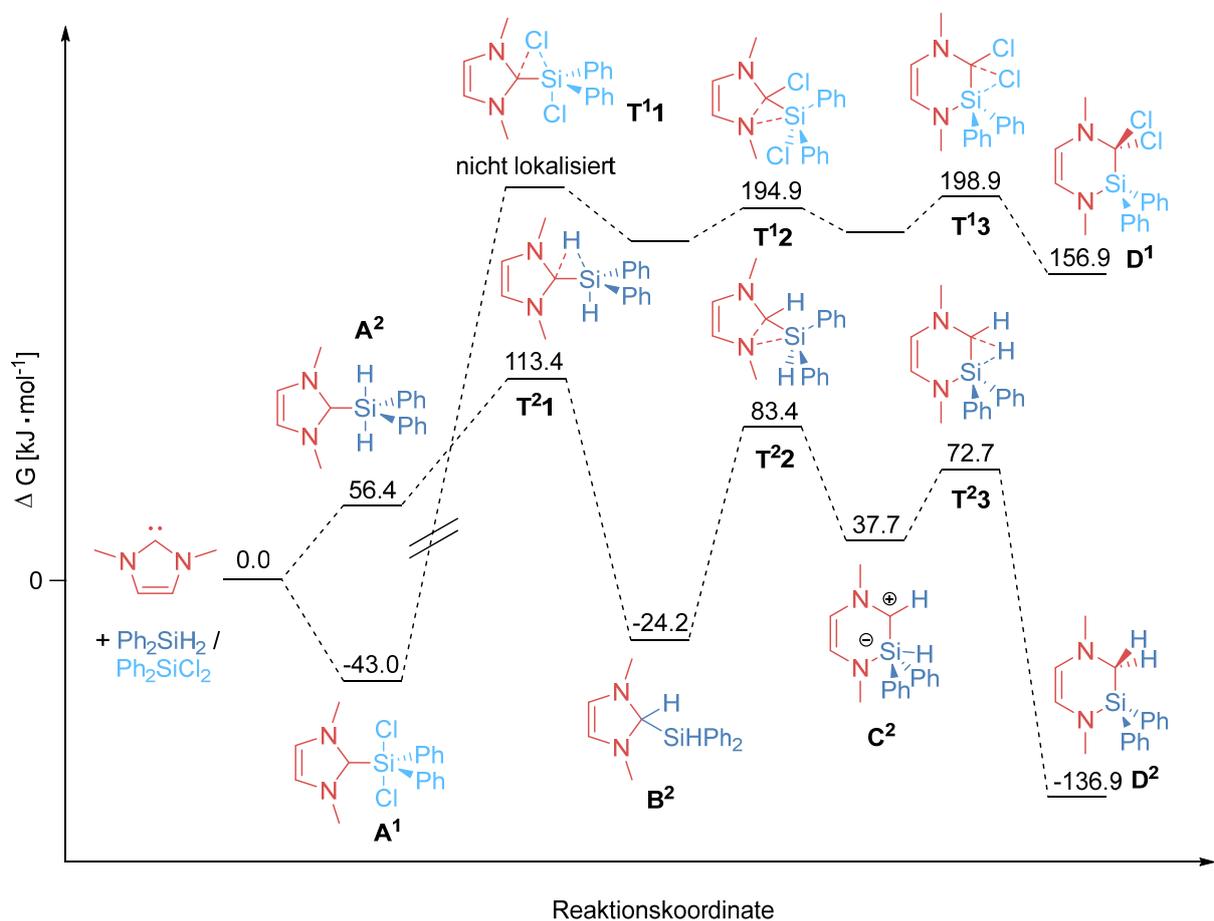
<sup>2</sup> Teile dieses Kapitels wurden bereits veröffentlicht in:

[210] H. Schneider, D. Schmidt, U. Radius, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 2793-2797. (Lizenznummer: 4192960394348)

Bertrand *et al.* berichteten 2010, dass die Umsetzung des gesättigten Carbens  $\text{Dipp}_2\text{H}_2\text{Im}$  mit Phenylsilan quantitativ zu dem Produkt einer Si–H-Bindungsaktivierung  $\text{PhH}_2\text{Si}(\text{Dipp}_2\text{H}_2\text{ImH})$  **LXI** führt.<sup>[188]</sup> Radius *et al.* zeigten anschließend, dass dieses Produkt einer oxidativen Addition der Si–H-Bindung in Diphenylsilan,  $\text{PhH}_2\text{Si}(\text{Dipp}_2\text{H}_2\text{ImH})$  **LXI** durch Erhitzen in das Ringinsertionsprodukt  $\text{PhHSi}(\text{RER-Dipp}_2\text{H}_2\text{ImH}_2)$  **LXII** überführt werden kann und bewiesen damit experimentell, dass der E–H-Bindungsbruch ein essentieller Teilschritt der Ringerweiterungsreaktion ist. Interessanterweise wird in Umsetzungen des tertiären Silans  $\text{Ph}_3\text{SiH}$  mit verschiedenen Carbenen ( $\text{NHC} = \text{Me}_2\text{Im}$ ,  $i\text{Pr}_2\text{Im}$ ,  $n\text{Pr}_2\text{Im}$ ) neben einem Wasserstoffatom ebenfalls ein Phenylrest auf das ehemalige Carben-Kohlenstoffatom übertragen.<sup>[193]</sup> Ähnliche Reaktivitäten wurden von Hill *et al.* für Berylliumhydride<sup>[194-195]</sup> und von Rivard<sup>[196]</sup>, Inoue<sup>[197]</sup>, Stephan<sup>[198]</sup>, Ingleson, Marder und Radius<sup>[189, 191-192]</sup> *et al.* für Borane nachgewiesen.

Wie zuvor beschrieben, ergaben DFT-basierte Rechnungen<sup>[199-206]</sup>, dass der Mechanismus der Ringerweiterungsreaktion an Silanen, Boranen und Berylliumhydriden im ersten Schritt über die Addukt-Bildung **A<sup>2</sup>** zwischen dem *Lewis*-sauren Hauptgruppenelement-Substrat und dem *Lewis*-basischen Carben verläuft (siehe Schema 33). Iversen, Wilson und Dutton<sup>[199, 203]</sup> zeigten, dass diese Addukt-Bildung zwingend notwendig für den weiteren Verlauf der Reaktion ist, obwohl dieser Prozess einen endothermen Teilschritt der Reaktion darstellt ( $\Delta G = +56.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  verglichen mit den Edukten) und eine repulsive Wechselwirkung zwischen Carben und Silan auf der Energie-Hyperfläche nachgewiesen werden kann. Der Übergangszustand **T<sup>2</sup>1** der darauffolgenden Element-Wasserstoff-Bindungsaktivierung am Carben-Kohlenstoffatom, der dem zweiten Schritt des Reaktionsmechanismus entspricht, ist hierbei mit  $\Delta G = +113.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  (verglichen mit den Edukten) der geschwindigkeitsbestimmende Schritt und stellt die höchste energetische Barriere der Reaktion dar. Der experimentelle Befund, dass eine Temperatur von mindestens  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  benötigt wird, um die Reaktion zwischen dem Carben und dem entsprechenden Silan herbeizuführen, bestätigt diese theoretischen Untersuchungen. In  $^1\text{H-NMR}$ -Zeitverlaufexperimenten konnte zusätzlich festgestellt werden, dass die Reaktion von  $i\text{Pr}_2\text{Im}$  mit  $\text{Ph}_2\text{SiH}_2$  einem Geschwindigkeitsgesetz 2. Ordnung folgt, während die Ringerweiterungsreaktion ausgehend vom Si–H-Aktivierungsprodukt  $\text{PhSiH}_2(\text{Dipp}_2\text{H}_2\text{ImH})$  **LXI** zu  $\text{PhHSi}(\text{RER-Dipp}_2\text{H}_2\text{ImH}_2)$  **LXII** nach einem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung verläuft.

Dadurch wurde experimentell nachgewiesen, dass das E–H-Insertionsprodukt das „Schlüssel-Intermediat“ der Reaktion darstellt.<sup>[193]</sup> Das intermediäre Auftreten des NHC-Hydrosilan-Addukts (*i*Pr<sub>2</sub>Im)·SiPh<sub>2</sub>H<sub>2</sub> **A**<sup>2</sup> konnte im <sup>1</sup>H-NMR-Zeitverlaufsexperiment nicht beobachtet werden. Die quantenmechanischen Rechnungen lassen weiterhin den Schluss zu, dass die Knüpfung der starken Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindungen (auf Kosten der schwächeren Si–H-Bindung) die thermodynamische Triebkraft der Reaktion darstellt und für die Gesamtreaktion zu einem insgesamt exothermen Reaktionsverlauf führt. Berechnungen der analogen Reaktion unter Verwendung des Chlorsilans Ph<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub> (anstatt Ph<sub>2</sub>SiH<sub>2</sub>) ergaben, dass die Ringerweiterungsreaktion zu Ph<sub>2</sub>Si(RER-Me<sub>2</sub>ImCl<sub>2</sub>) **D**<sup>1</sup> thermodynamisch äußerst ungünstig ist.



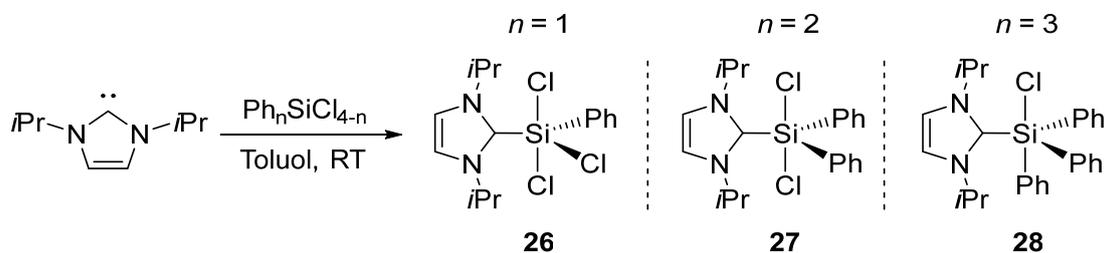
Schema 33: Auf DFT-Rechnungen basierender Reaktionsmechanismus der Umsetzung von 1,3-Dimethylimidazolin-2-yliden mit Diphenylsilan unter Bildung des Ringexpansionsprodukts Ph<sub>2</sub>Si(RER-Me<sub>2</sub>ImH<sub>2</sub>) im Vergleich zu der hypothetischen Ringexpansionsreaktion von 1,3-Dimethylimidazolin-2-yliden mit SiPh<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

Allerdings ist die Addukt-Bildung von  $(\text{NHC})\cdot\text{SiPh}_2\text{Cl}_2$  **A<sup>1</sup>** im ersten Schritt der Reaktion mit  $\Delta G = -43.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  im Vergleich zu der Bildung von  $(\text{NHC})\cdot\text{SiPh}_2\text{H}_2$  **A<sup>2</sup>** energetisch begünstigt (siehe Schema 33).<sup>[199, 203]</sup>

Die nachfolgenden Teilschritte der Ringerweiterung sind im Gegensatz dazu stark endotherm. Dies lässt sich durch die relativen Bindungsenthalpien der C–H- ( $416 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), Si–H- ( $323 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), C–Cl- ( $327 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) und Si–Cl-Bindung ( $391 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) erklären<sup>[199, 203]</sup>: Werden im Verlauf einer Reaktion zwei Si–H-Bindungen in zwei C–H-Bindungen umgewandelt, entspricht dies formal einem Energiegewinn. Werden allerdings im Verlauf der Reaktion zwei C–Cl-Bindungen auf Kosten zweier Si–Cl-Bindungen geknüpft, handelt es sich um einen energetischen Verlust.<sup>[199, 203]</sup>

### 2.3.1.1 DARSTELLUNG NHC-STABILISierter CHLORSILANE

Im Gegensatz zu den zuvor erwähnten NHC-Addukten der Hydrosilane ist eine Vielzahl an NHC-stabilisierten Chlorsilan-Addukten schon seit mehreren Jahren bekannt.<sup>[152-153, 167, 207-209]</sup> DFT basierte Rechnungen sagen für das Addukt  $(i\text{Pr}_2\text{Im})\cdot\text{SiPh}_2\text{Cl}_2$  **27** eine Bindungsenergie von  $-32.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  voraus.<sup>[210]</sup> Dementsprechend können die Addukte  $(i\text{Pr}_2\text{Im})\cdot\text{SiPhCl}_3$  **26**,  $(i\text{Pr}_2\text{Im})\cdot\text{SiPh}_2\text{Cl}_2$  **27** und  $(i\text{Pr}_2\text{Im})\cdot\text{SiPh}_3\text{Cl}$  **28** aus den Umsetzungen des freien Carbens  $i\text{Pr}_2\text{Im}$  mit dem entsprechenden Chlorsilan in Toluol bei Raumtemperatur erhalten werden (siehe Schema 34).



Schema 34: Darstellung der NHC-stabilisierten Addukte  $(i\text{Pr}_2\text{Im})\cdot\text{SiPh}_3\text{Cl}$  **26**,  $(i\text{Pr}_2\text{Im})\cdot\text{SiPh}_2\text{Cl}_2$  **27** und  $(i\text{Pr}_2\text{Im})\cdot\text{SiPh}_3\text{H}_2$  **28**.

Die Verbindungen **26** – **28** wurden als farblose bis blassgelbe Feststoffe in Ausbeuten von 59 % (**26**), 86 % (**27**) und 83 % (**28**) isoliert und erwiesen sich als äußerst hydrolyseempfindlich. In den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren zeigen die Addukte den für ein koordiniertes Carben charakteristischen symmetrischen Signalsatz. Die Resonanz der Methylprotonen des *iPr*<sub>2</sub>Im-Liganden von (*iPr*<sub>2</sub>Im)·SiPh<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> **27** wird beispielsweise als Dublett bei einer chemischen Verschiebung von 1.39 ppm beobachtet und die der Methinprotonen bei 5.02 ppm. Das Signal der Protonen des Rückgrats wird in Form eines Singulets bei 7.55 ppm detektiert. Die Protonen der Phenylsubstituenten weisen als Resonanzen breite Multipletts bei 7.26 und 8.20 ppm auf. Im Vergleich zu dem freien Carben (*iPr*<sub>2</sub>Im = 211.6 ppm), werden die Signale der Carben-Kohlenstoffatome im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum signifikant hochfeldverschoben bei 157.1 ppm für **26** und **27** und bei 144.1 ppm für **28** detektiert. Die Verschiebung der  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Resonanz von 6.1 ppm für Ph<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub> zu -90.2 ppm für (*iPr*<sub>2</sub>Im)·SiPh<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> **27** stimmt mit den Verschiebungen anderer literaturbekannter NHC-stabilsierter Chlorsilane überein.<sup>[152-153, 167, 207-209]</sup> Die  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Resonanzen der Addukte **26** und **28** erscheinen bei einer chemischen Verschiebung von -92.9 ppm und -30.5 ppm. In Kombination mit den Ergebnissen der Elementaranalyse bestätigt die Integration der NHC gebundenen Protonen und der Protonen des Chlorsilans für die Produkte **26** – **28** die Bildung eines 1:1 Addukts, wie in Schema 34 beschrieben.

Zur Strukturanalyse geeignete Einkristalle der Verbindung (*iPr*<sub>2</sub>Im)·SiPhCl<sub>3</sub> **26** wurden durch Lagern einer gesättigten Lösung von **26** in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> bei Raumtemperatur erhalten und das Ergebnis der Kristallstrukturanalyse ist in Abbildung 21 dargestellt. Das zentrale Siliziumatom wird von einer Phenylgruppe, drei Chlorid-Substituenten und einem Carben-Liganden verzerrt trigonal-bipyramidal koordiniert. Zwei der drei Chloratome besetzen die axialen Positionen der Bipyramide, während das dritte Chloratom zusammen mit der Phenylgruppe und dem NHC die äquatorialen Positionen besetzt. Die Anordnung der Substituenten folgt damit der Bent'schen Regel<sup>[211]</sup>, welche besagt, dass die elektronegativeren Atome oder Moleküleinheiten (in diesem Fall die Chlorosubstituenten) die Positionen mit dem höheren p-Orbital-Anteil in der Bindung besetzen. Die sterisch anspruchsvollsten Substituenten der Verbindung, das *N*-heterocyclische Carben und der Phenylrest, sind somit, wie erwartet in der äquatorialen Ebene gebunden, wodurch ein Winkel von 120° zum jeweils nächsten in der Ebene liegenden Liganden eingenommen wird. Der Abstand zwischen dem Siliziumatom und

dem Carben-Kohlenstoffatom entspricht mit 1.9195(15) Å dem Abstand des literaturbekannten Addukts  $(\text{Et}_2\text{Im})\cdot\text{SiCl}_4$  (1.911(7) Å)<sup>[207]</sup>. Die axialen Chloratome Cl1 und Cl3 sind mit einem C1-Si-Cl-Winkel von 86.05(5) Å beziehungsweise 85.46(5) Å (Cl1-Si-Cl3 = 170.63(2) °) leicht zum Carben-Kohlenstoffatom hingeneigt (idealer Winkel: 90°). Mit einer Winkelsumme von 359.99° liegen alle äquatorialen Liganden coplanar in einer Ebene.

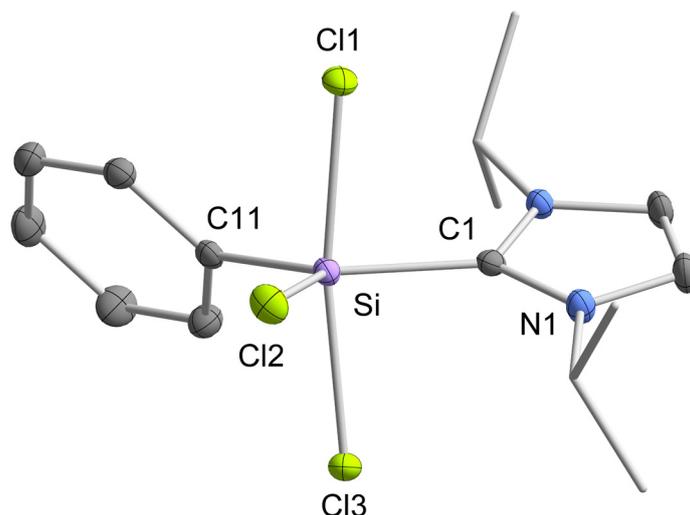
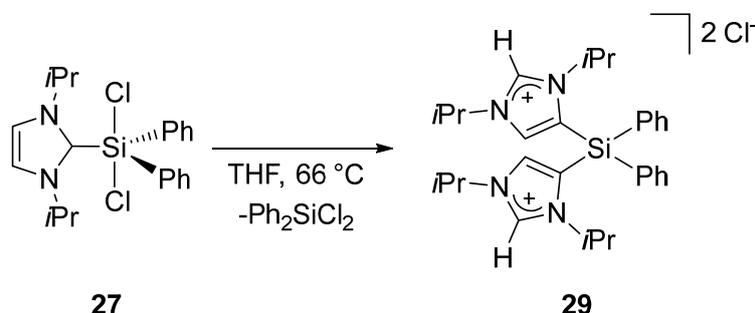


Abbildung 21: Molekülstruktur von  $(i\text{Pr}_2\text{Im})\cdot\text{SiPhCl}_3$  **26** im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit). Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°]: Si–C1 1.9195(15), Si–C11 1.8889(16), Si–Cl1 2.2287(6), Si–Cl2 2.0725(6), Si–Cl3 2.2467(6); C1–Si–C11 123.97(7), C1–Si–Cl1 86.05(5), C1–Si–Cl2 119.76(5), C1–Si–Cl3 85.46(5), C11–Si–Cl1 93.09(5), C11–Si–Cl2 116.26(5), C11–Si–Cl3 94.95(5), Cl1–Si–Cl2 90.18(2), Cl1–Si–Cl3 170.63(2), Cl2–Si–Cl3 90.58(2).

### 2.3.1.2 UMLAGERUNGSREAKTIONEN NHC-STABILISierter CHLORSILANE

In ersten Arbeiten aus der eigenen Gruppe konnte im NMR-Maßstab gezeigt werden, dass durch Erhitzen einer Lösung des Addukts  $(i\text{Pr}_2\text{Im})\cdot\text{SiPh}_2\text{Cl}_2$  **27** in THF, ähnlich zu der Reaktion von  $i\text{Pr}_2\text{Im}$  mit  $\text{Ph}_2\text{SiH}_2$  bei hohen Temperaturen, eine Folgereaktion beobachtet werden kann. Das entstandene Produkt dieser Reaktion wurde mittels Einkristallstrukturanalyse als das Bisimidazoliumsalz  $[(i\text{Pr}_2\text{Im})_2\cdot\text{SiPh}_2]^{2+}2\text{Cl}^-$  identifiziert. Im Rahmen dieser Untersuchungen konnten jedoch keine weiteren mechanistischen Details der Reaktion aufgeklärt werden.<sup>[212]</sup>

Basierend auf diesen vorläufigen Ergebnissen sollte in der vorliegenden Arbeit eine gezielte Synthesestrategie entwickelt und der Mechanismus dieser Reaktion weiter untersucht werden.



Schema 35: NHC zu <sup>a</sup>NHC-Umlagerung des Addukts  $(iPr_2Im) \cdot SiPh_2Cl_2$  **27** zu dem Rückgrat-verbrückten Bisimidazoliumsalz  $[(^aHiPr_2Im)_2SiPh_2]^{2+} \cdot 2Cl^-$  **29** bei hohen Temperaturen.

Das Erhitzen einer Lösung von  $(iPr_2Im) \cdot SiPh_2Cl_2$  **27** auf 66 °C in THF oder Toluol für drei Tage führt zur Bildung eines farblosen Feststoffes, welcher sich als nahezu unlöslich in THF und gänzlich unlöslich in Benzol, Toluol und *n*-Hexan erwies und durch Filtration von der Reaktionslösung abgetrennt werden kann (siehe Schema 35). <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopische Untersuchungen ergaben, dass sich der isolierte Feststoff zu ca. 10 % aus dem entsprechenden Imidazolium-Hydrochlorid  $[iPr_2ImH]^+Cl^-$  und zu 90 % (58 % ausgehen von  $iPr_2Im$ ) aus einer unsymmetrischen Imidazolium-Spezies zusammensetzt. Diese konnte als das Rückgrat-verbrückte Bisimidazoliumsalz  $[(^aHiPr_2Im)_2SiPh_2]^{2+} \cdot 2Cl^-$  **29** identifiziert werden, in dem zwei NHC-Liganden über ihre vinylische 4-Position („abnormaler“ Koordinationsmodus, hier im Folgenden mit „<sup>a</sup>“ beschrieben)<sup>[213]</sup> an das Siliziumatom gebunden sind, während die ehemaligen Carben-Kohlenstoffatome protoniert vorliegen und die Chlorosubstituenten (zuvor in  $(iPr_2Im) \cdot Ph_2SiCl_2$  **27** kovalent an das Siliziumatom gebunden) als deren Anionen fungieren.

So lässt sich für die protischen Wasserstoffatome, die an die ehemaligen Carben-Kohlenstoffatome gebunden sind, im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum der Verbindung **29** ein charakteristisches Dublett bei einer chemischen Verschiebung von 11.25 ppm mit einer <sup>4</sup>J<sub>HH</sub>-Kopplungskonstante von 1.4 Hz detektieren. Da die Symmetrie der Imidazolium-Einheiten (<sup>a</sup> $iPr_2Im$ ) durch die Koordination in der 4-Position des Rückgrats aufgehoben ist und damit ebenfalls die magnetische Äquivalenz der *iso*-Propylsubstituenten, erscheinen die

Methinprotonen zu zwei Septetts aufgespalten bei 4.11 und 4.99 ppm, während die verbleibenden Rückgratprotonen in 5-Position als Dublett bei einer Verschiebung von 7.89 ppm beobachtet werden. Das ehemalige Carben-Kohlenstoffatom wird im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum im Vergleich zu  $(i\text{Pr}_2\text{Im})\text{-SiPh}_2\text{Cl}_2$  **27** (NCN:  $\delta = 157.1$  ppm) hochfeldverschoben bei 141.4 ppm detektiert, während die  $^{29}\text{Si}$ -Resonanz zu tieferem Feld verschoben ist und bei -32.9 ppm beobachtet wird (**27** Si:  $\delta = -90.2$  ppm). Die Bildung des Silyl-verbrückten Bisimid-azoliumsalses konnte ebenfalls mittels Einkristallstrukturanalyse bestätigt werden und ist in Abbildung 22 gezeigt.<sup>[210]</sup> Zur Strukturanalyse geeignete Einkristalle wurden durch Umkristallisation aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  erhalten. Die molekulare Struktur von  $[(^o\text{HiPr}_2\text{Im})_2\text{SiPh}_2]^{2+}2\text{Cl}^-$  **29** bestätigt die Substitution beider vormals an das Siliziumatom gebundenen Chloratome durch zwei über das Rückgrat (also in 4-Position) gebundene NHCs. Die C=C-Doppelbindungen der Imidazolium-Substituenten sind mit C2–C3 1.3562(35) Å und C12–C13 1.3585(32) Å weiterhin intakt und werden durch die Si–C-Bindungsknüpfung nicht signifikant beeinflusst. Der Koordinationsmodus der NHCs lässt sich am treffendsten als die Bindung zweier Vinyl-Einheiten an ein zentrales Siliziumatom in der Oxidationsstufe +4 beschreiben. Die Si–C<sub>NHC</sub>-Bindungslängen entsprechen mit 1.8568(24) Å und 1.8614(23) Å dieser Interpretation.

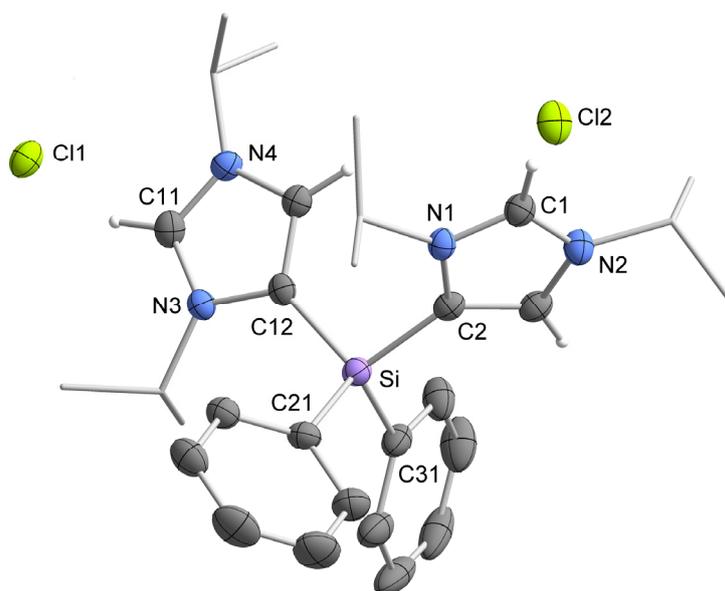
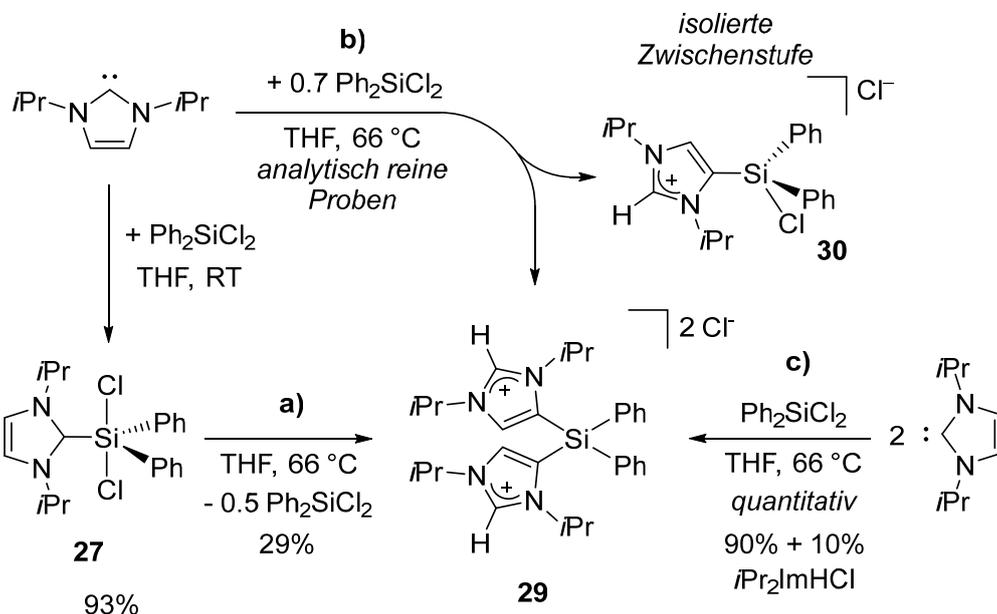


Abbildung 22: Molekülstruktur von  $[(^o\text{HiPr}_2\text{Im})_2\text{SiPh}_2]^{2+}2\text{Cl}^-$  **29** im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit). Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden nur ausgewählte Wasserstoffatome abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°]: Si–C2 1.8617(25), Si–C12 1.8572(24), Si–C21 1.8614(23), Si–C31 1.8568(24), C2–C3 1.3562(35), C12–C13 1.3585(32); C2–Si–C12 104.507(109), C2–Si–C21 109.533(111), C2–Si–C31 109.844(110), C12–Si–C21 112.817(101), C12–Si–C31 106.169(106), C21–Si–C31 113.543(103); Ebene C2–Si–C12//C21–Si–C31 87.512(102).<sup>[210]</sup>

Die Umlagerung des NHC-stabilisierten Chlorsilan-Addukts  $(iPr_2Im) \cdot SiPh_2Cl_2$  **27** zu  $[(^aHiPr_2Im)_2SiPh_2]^{2+}2Cl^-$  **29** verläuft mit insgesamt 29 % in relativ schlechten Ausbeuten. Beachtet man allerdings das eingesetzte Verhältnis von *N*-heterocyclischem Carben beziehungsweise Imidazolium-Substituenten in **27** im Vergleich zur Stöchiometrie im Umlagerungsprodukt **29** wird deutlich, dass die Reaktion unter Verlust eines Äquivalents Diphenyldichlorsilan verläuft (siehe Schema 35 und Schema 36). So lässt sich durch Umsetzung zweier Äquivalenten  $iPr_2Im$  mit Diphenyldichlorsilan unter ansonsten identischen Reaktionsbedingungen die Ausbeute an  $[(^aHiPr_2Im)_2SiPh_2]^{2+}2Cl^-$  **29** auf über 89 % (ca. 90 % **29** und 10 %  $[iPr_2ImH]^+Cl^-$ ) steigern (siehe Schema 36). Die Abtrennung des Nebenprodukts Imidazoliumhydrochlorid  $[iPr_2ImH]^+Cl^-$  ist aufgrund der identischen Löslichkeit von  $[iPr_2ImH]^+Cl^-$  und  $[(^aHiPr_2Im)_2SiPh_2]^{2+}2Cl^-$  **29** in allen gängigen organischen Lösungsmitteln (THF, Benzol, Toluol: unlöslich; chlorierte Lösungsmittel: sehr gut löslich) jedoch nicht möglich. Analytisch reine Proben der Verbindung  $[(^aHiPr_2Im)_2SiPh_2]^{2+}2Cl^-$  **29** konnten ausschließlich durch substöchiometrische Umsetzung von  $iPr_2Im$  mit Diphenyldichlorsilan in einem Verhältnis von einem Äquivalent Carben zu 0.7 Äquivalenten Chlorsilan erhalten werden.



Schema 36: Darstellung der Verbindung  $[(^aHiPr_2Im)_2SiPh_2]^{2+}2Cl^-$  **29** durch a) Erhitzen einer Lösung von  $(iPr_2Im) \cdot SiPh_2Cl_2$  **27** auf 66 °C für drei Tage, b) durch die Umsetzung von  $iPr_2Im$  mit 0.7 Äquivalenten  $Ph_2SiCl_2$  und anschließendem Erhitzen auf 66 °C für drei Tage und c) durch quantitative Umsetzung von zwei Äquivalenten  $iPr_2Im$  mit einem Äquivalent  $Ph_2SiCl_2$  und anschließendem Erhitzen auf 66 °C für drei Tage.

Nach Erhitzen der Reaktionslösung für drei Tage auf 66 °C lässt sich **29** ohne Verunreinigung an  $[iPr_2ImH]^+Cl^-$  in sehr geringen Ausbeuten von 15 % isolieren (Schema 36). Interessanterweise kann anschließend aus der Mutterlauge die Verbindung  $[(^aH)Pr_2Im]SiPh_2Cl]^+Cl^-$  **30** in einer Ausbeute von 25 % als farbloser Feststoff isoliert werden, welches formal als Zwischenprodukt der Umlagerung von  $(iPr_2Im) \cdot SiPh_2Cl_2$  **27** zu  $[(^aH)Pr_2Im]_2SiPh_2]^{2+}2Cl^-$  **29** beschrieben werden kann. Die Verbindung **30** wurde mittels multinuklearer NMR-Spektroskopie charakterisiert und dessen Reinheit durch elementaranalytische Untersuchungen belegt. Das protische Wasserstoffatom von **30** wird im Vergleich zu **29** im  $^1H$ -NMR-Spektrum leicht tieffeldverschoben als Singulett bei 11.83 ppm beobachtet, während das Carben-Kohlenstoffatom eine Resonanz bei 142.0 ppm im  $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektrum aufweist. Die Resonanz des tetraedrisch koordinierten Siliziumatoms wird im  $Si\{^1H\}$ -NMR-Spektrum hochfeldverschoben bei einer chemischen Verschiebung von -10.4 ppm detektiert. Zusätzlich dazu konnte die Struktur und die Konnektivität von **30** im Festkörper durch kristallographische Untersuchungen geeigneter Einkristalle bestätigt werden und ist in Abbildung 23 dargestellt.

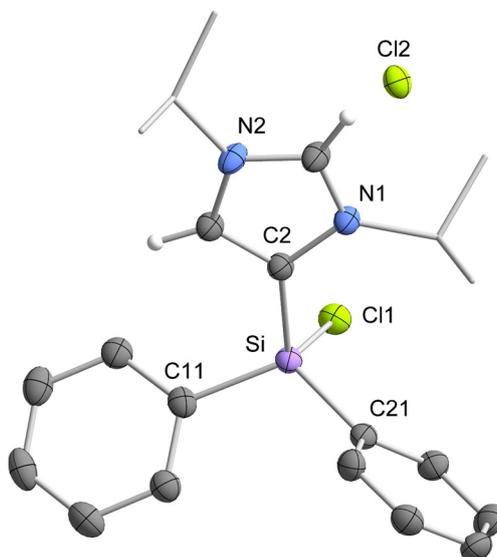
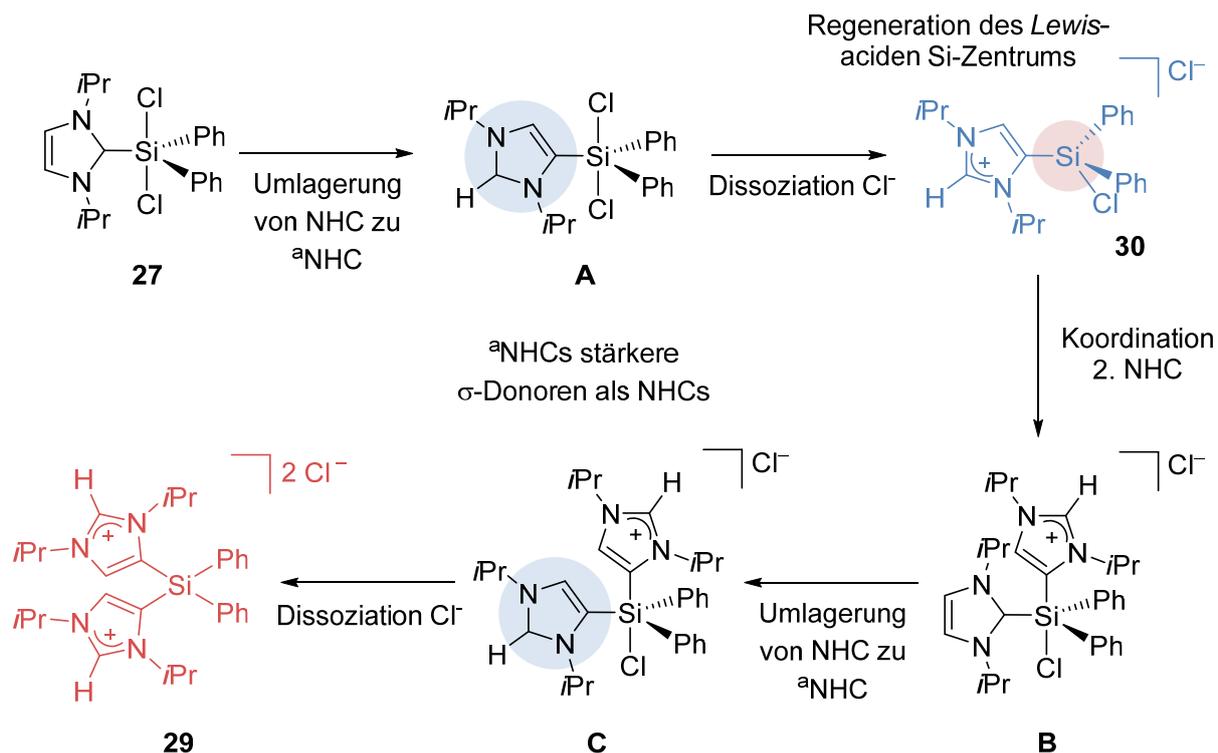


Abbildung 23: Molekülstruktur von  $[(^aH)Pr_2Im]SiPh_2Cl]^+Cl^-$  **30** im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit). Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden nur ausgewählte Wasserstoffatome abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°]: Si–C2 1.8660(19), Si–C11 1.8565(18), Si–C21 1.8515(19), Si–Cl1 2.0699(6), C2–C3 1.3584(25); C2–Si–C11 108.80(8), C2–Si–C21 110.94(8), C2–Si–Cl1 106.63(6), C11–Si–C21 114.01(8), C11–Si–Cl1 107.88(6), C21–Si–Cl1 108.28(6); Ebene C2–Si–Cl1//C11–Si–C21 89.435(65).

Die Si–C2-Bindungslänge entspricht mit 1.8660(19) Å den Si–C<sub>aNHC</sub>- Abständen in **29** mit 1.8617(25) Å und 1.8572(24) Å. Sowohl die Abstände der Phenylgruppen zum zentralen Siliziumatom als auch die Si–Cl-Bindungslänge entsprechen mit Si–Ph 1.81515(19) Å und 1.8515(19) Å bzw. Si–Cl 2.0699(6) Å denjenigen der Verbindungen [(<sup>a</sup>HiPr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>SiPh<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>2Cl<sup>-</sup> **29** (Si–Ph: ~1.86 Å) und (*i*Pr<sub>2</sub>Im)-SiPhCl<sub>3</sub> **26** (Si–Ph: 1.8889(16) Å; Si–Cl<sub>equatorial</sub>: 2.0725(6) Å). <sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}-NMR-spektroskopische Untersuchungen der Umlagerung von (*i*Pr<sub>2</sub>Im)·SiPh<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> **27** zu [(<sup>a</sup>HiPr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>SiPh<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>2Cl<sup>-</sup> **29** belegen, dass im Verlaufe der Reaktion neben dem freien abgespaltenen Ph<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub> (δ = 6.1 ppm) die Bildung der Zwischenstufe [(<sup>a</sup>HiPr<sub>2</sub>Im)SiPh<sub>2</sub>Cl]<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> **30** beobachtet werden kann.

Auch wenn der Mechanismus dieser Reaktion noch nicht vollständig aufgeklärt ist, wird in der Literatur von ähnlichen Umlagerungsreaktionen von NHC- zu <sup>a</sup>NHC- (abnormal koordiniertes NHC) Koordination für Carben-Liganden mit einem Wasserstoff-substituierten, ungesättigten Rückgrat berichtet.<sup>[214-222]</sup> Eine Koordination an der 4-Position des NHCs findet normalerweise statt, wenn die C2-Position des NHCs durch eine andere Gruppe blockiert wird, wie beispielweise durch die Koordination einer Hauptgruppenelement-Verbindung oder eines Übergangsmetalls. Wie in Schema 37 gezeigt, kann die Isomerisierung des NHC-Liganden in (*i*Pr<sub>2</sub>Im)·SiPh<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> **27** zu einem <sup>a</sup>NHC mit „abnormaler“ Koordination in (<sup>a</sup>iPr<sub>2</sub>Im)·SiPh<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> **A**, leicht durch einfache Protonierungs- und Deprotonierungsschritte ausgelöst werden. Da <sup>a</sup>NHCs im Vergleich zu NHCs stärkere σ-Donoren sind, dissoziiert vermutlich im nächsten Schritt der Reaktion ein Chlorosubstituent unter Bildung der Zwischenstufe [(<sup>a</sup>HiPr<sub>2</sub>Im)SiPh<sub>2</sub>Cl]<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> **30**, durch deren Isolation dieser Teilschritt des Mechanismus bestätigt werden konnte. Dadurch entsteht wiederum ein für einen erneuten nukleophilen Angriff verfügbares Lewis-acides Silizium-Zentrum und ein zweites NHC kann unter Bildung des Intermediates **B** koordiniert werden. Nach erneuter Umlagerung zum abnormal koordinierten NHC (Intermediat **C**) und der Dissoziation des 2. Chlorosubstituenten findet vermutlich die Bildung des finalen Produkts [(<sup>a</sup>HiPr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>SiPh<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>2Cl<sup>-</sup> **29** statt (siehe Schema 37).

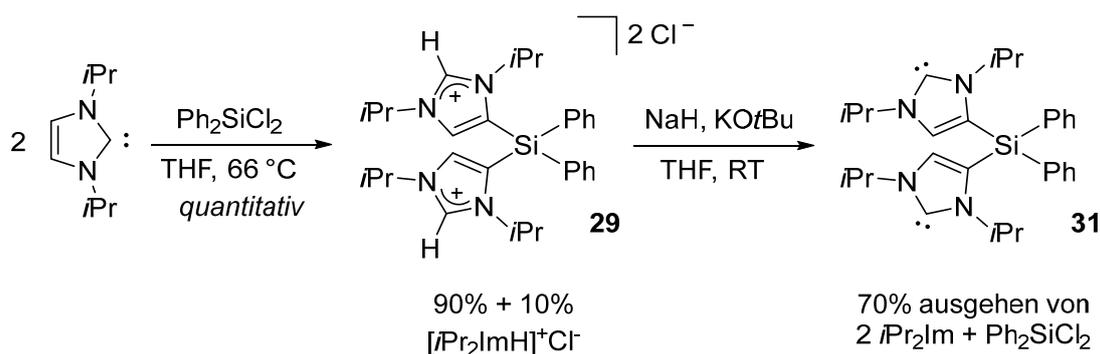


Schema 37: Postulierter Mechanismus für die NHC zu  $^aNHC$  Umlagerung in der Reaktion von  $(iPr_2Im) \cdot SiPh_2Cl_2$  **27** zu  $[(^aHiPr_2Im)_2SiPh_2]^{2+} 2Cl^-$  **29** über die Zwischenstufe  $[(^aHiPr_2Im)SiPh_2Cl]^+ Cl^-$  **30**.

Das Erhitzen von Lösungen der Addukte  $(iPr_2Im) \cdot SiPhCl_3$  **26** und  $(iPr_2Im) \cdot SiPh_3Cl$  **28** führte nicht zu der Bildung der entsprechenden in 4-Position Silan-substituierten Imidazoliumsalze  $[(^aHiPr_2Im)_3SiPh]^{3+} 3Cl^-$  (ausgehend von **26**) beziehungsweise  $[(^aHiPr_2Im)SiPh_3]^+ Cl^-$  (ausgehend von **28**). Die Umsetzung von  $PhSiCl_3$  mit drei Äquivalenten  $iPr_2Im$  und anschließendem Erhitzen führte ebenfalls nicht zu der Bildung von  $[(^aHiPr_2Im)_3SiPh]^{3+} 3Cl^-$ . Unabhängig von der Reaktionsführung wurde in allen Umsetzungen ausschließlich die Bildung des Hydrochloridsalzes  $[iPr_2ImH]^+ Cl^-$  beobachtet. Reaktionen von Diphenyldichlorsilan mit anderen Alkyl-substituierten NHCs wie  $Me_2Im$ ,  $nPr_2Im$ ,  $tBu_2Im$  sowie mit dem Aryl-substituierten NHC  $Dipp_2Im$  führten ebenfalls ausschließlich zu den entsprechenden Imidazoliumhydrochlorid-Salzen.

### 2.3.1.3 DARSTELLUNG EINES SILIZIUM-VERBRÜCKTEN BISCARBEN-LIGANDEN

Das Bisimidazoliumsalz  $[(^a\text{HiPr}_2\text{Im})_2\text{SiPh}_2]^{2+}2\text{Cl}^-$  **29** kann durch Umsetzung mit einem Gemisch aus Natriumhydrid und katalytischen Mengen Kalium-*tert*-butanolat in THF bei Raumtemperatur zu dem neuartigen Rückgrat-verbrückten *N*-heterocyclischen Biscarben  $(^a\text{iPr}_2\text{Im})_2\text{SiPh}_2$  **31** deprotoniert werden (siehe Schema 38).



Schema 38: Deprotonierung von  $[(^a\text{HiPr}_2\text{Im})_2\text{SiPh}_2]^{2+}2\text{Cl}^-$  **29** mit Natriumhydrid und katalytischen Mengen Kalium-*tert*-butanolat zu dem Rückgrat-verbrückten *N*-heterocyclischen Biscarben  $(^a\text{iPr}_2\text{Im})_2\text{SiPh}_2$  **31**.

Ausgehend von zwei Äquivalenten 1,3-Di-*iso*-propylimidazolin-2-yliden kann durch die Reaktion mit Diphenyldichlorsilan zu  $[(^a\text{HiPr}_2\text{Im})_2\text{SiPh}_2]^{2+}2\text{Cl}^-$  **29** (90 % **29** + 10 %  $[(^a\text{iPr}_2\text{ImH})^+\text{Cl}^-]$ ) und anschließender Deprotonierung die Verbindung  $(^a\text{iPr}_2\text{Im})_2\text{SiPh}_2$  **31** als farbloser Feststoff in Ausbeuten von bis zu 70 % erhalten werden (siehe Schema 38). Spuren an  $i\text{Pr}_2\text{Im}$  (entstanden durch die Deprotonierung von  $[(^a\text{iPr}_2\text{ImH})^+\text{Cl}^-]$ ) konnten anhand dieser Reaktionsführung problemlos durch Waschen mit *n*-Hexan entfernt werden, da sich **31** als nahezu unlöslich in *n*-Hexan erwies. Als isolierter Feststoff ist  $(i\text{Pr}_2\text{Im})_2\text{SiPh}_2$  **31** unter inerten Bedingungen unbegrenzt lagerbar. **31** weist eine exzellente Löslichkeit in THF, Benzol und Toluol auf, während es in chlorierten Lösungsmitteln wie  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und  $\text{CH}_3\text{Cl}$  unverzüglich zur Zersetzung kommt. Die Verbindungen  $[(^a\text{HiPr}_2\text{Im})_2\text{SiPh}_2]^{2+}2\text{Cl}^-$  **29**,  $(^a\text{iPr}_2\text{Im})_2\text{SiPh}_2$  **31** und  $i\text{Pr}_2\text{Im}$  können NMR-spektroskopisch klar voneinander unterschieden werden (siehe Abbildung 25). Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ist dies am deutlichsten für **31** durch das Fehlen der Resonanzen der protischen Wasserstoffatome bei 11.25 ppm zu erkennen (siehe Abbildung 25). Im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum werden die Carben-Kohlenstoffatome des freien Biscarbens **31** bei einer

chemischen Verschiebung von 217.4 ppm beobachtet, welche signifikant tieffeldverschoben im Vergleich zu der NCHN-Resonanz von **29** bei 141.4 ppm und dem Signal des Carben-Kohlenstoffatoms von *i*Pr<sub>2</sub>Im bei 211.6 ppm ist. Im Gegensatz dazu erscheint die <sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}-NMR-Resonanz für das freie Biscarben **31** nur leicht tieffeldverschoben bei -34.1 ppm (vgl. [(<sup>a</sup>H*i*Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>SiPh<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>2Cl<sup>-</sup> **29**: δ = -32.9 ppm).

Einkristalle der Verbindung **31** wurden durch langsames Entfernen des Lösungsmittels einer gesättigten Lösung von **31** in Toluol im Vakuum bei Raumtemperatur erhalten (siehe Abbildung 24). Die Imidazolin-2-yliden-Ringe spannen zusammen mit den Phenyl-Substituenten eine annähernd ideal tetraedrische Koordinationssphäre um das zentrale Siliziumatom auf (C2-Si-C12 108.265(74)°, C2-Si-C21 109.649(73)°, C2-Si-C31 110.910(72)°, C12-Si-C21 111.526(74)°, C12-Si-C31 107.412(73)°, C21-Si-C31 109.066(72)°). Die Bindungslängen in **31** entsprechen den Abständen in [(<sup>a</sup>H*i*Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>SiPh<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>2Cl<sup>-</sup> **29** und werden durch die Deprotonierung kaum beeinflusst. Die Verbindung (*i*Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>SiPh<sub>2</sub> **31** kann als neuartiger, einfach zu synthetisierender, Rückgrat-verbrückter Biscarben-Ligand zur Darstellung von Übergangsmetall-Komplexen genutzt werden.<sup>[223]</sup>

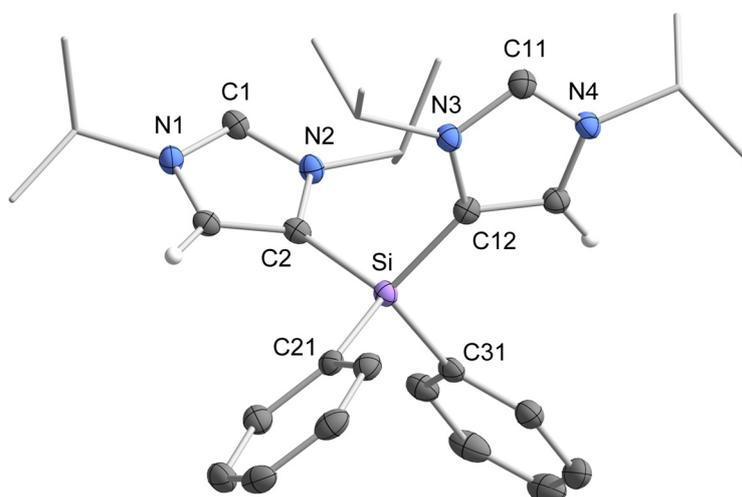
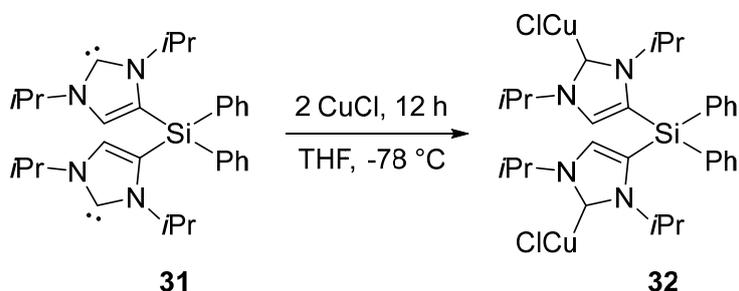


Abbildung 24: Molekülstruktur von (*i*Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>SiPh<sub>2</sub> **31** im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit). Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden nur ausgewählte Wasserstoffatome abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°]: Si–C2 1.8617(16), Si–C12 1.8588(16), Si–C21 1.8739(17), Si–C31 1.8795(17), C2–C3 1.3615(25), C12–C13 1.3614(25); C2-Si-C12 108.265(74), C2-Si-C21 109.649(73), C2-Si-C31 110.910(72), C12-Si-C21 111.526(74), C12-Si-C31 107.412(73), C21-Si-C31 109.066(72); Ebene C2-Si-C12//C21-Si-C31 88.063(65).

Aufgrund der Geometrie des Liganden (siehe Abbildung 24) und der starren NHC-Anordnung sollte sich der Ligand insbesondere für die Synthese von homo- beziehungsweise heterodinuklearer Komplexe eignen, während die Bildung der entsprechenden mononuklearen Chelat-Komplexe durch den großen Bisswinkel in Kombination mit der Orientierung der NHCs vermieden wird. Um die Koordinationsfähigkeit der beiden Carben-Zentren zu beurteilen, wurde  $(^a\text{iPr}_2\text{Im})_2\text{SiPh}_2$  **31** mit zwei Äquivalenten Kupfer(I)-chlorid bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  umgesetzt.  $[\{\text{ClCu}(^a\text{iPr}_2\text{Im})\}_2\text{SiPh}_2]$  **32** wurde anschließend als farbloser Feststoff in Ausbeuten von 55 % isoliert (siehe Schema 39).



Schema 39: Umsetzung von  $(^a\text{iPr}_2\text{Im})_2\text{SiPh}_2$  **31** mit zwei Äquivalenten Kupfer(I)-chlorid zum homodinuklearen Biscarben-Komplex  $[\{\text{ClCu}(^a\text{iPr}_2\text{Im})\}_2\text{SiPh}_2]$  **32**.

Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum vergrößert sich die Aufspaltung der beiden Methin-Protonen zueinander deutlich im Vergleich zu der Aufspaltung in **31** (siehe Abbildung 25). Prinzipiell ist die Verschiebung beziehungsweise Aufspaltung der Resonanzen der Methin-Protonen der *iso*-Propyl-Einheit im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ein signifikantes Maß für die Veränderung der elektronischen Gegebenheiten im NHC- beziehungsweise  $^a\text{NHC}$ -Liganden. Die Resonanz der Carben-Kohlenstoffatome erscheint im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum im Vergleich zu  $(^a\text{iPr}_2\text{Im})_2\text{SiPh}_2$  **31** ( $\delta = 217.4\text{ ppm}$ ) signifikant hochfeldverschoben bei  $178.7\text{ ppm}$ . Dies ist in Übereinstimmung mit den in der Literatur beschriebenen NCN-Verschiebungen NHC-stabilsierter mononuklearer Kupfer(I)-Komplexe ( $\delta = 181.9\text{ ppm}$ ).<sup>[224]</sup> Die  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Verschiebung von **32** wird nahezu unbeeinflusst von der Koordination bei  $-33.4\text{ ppm}$  beobachtet (zum Vergleich: **31**:  $\delta = -34.1\text{ ppm}$ ).

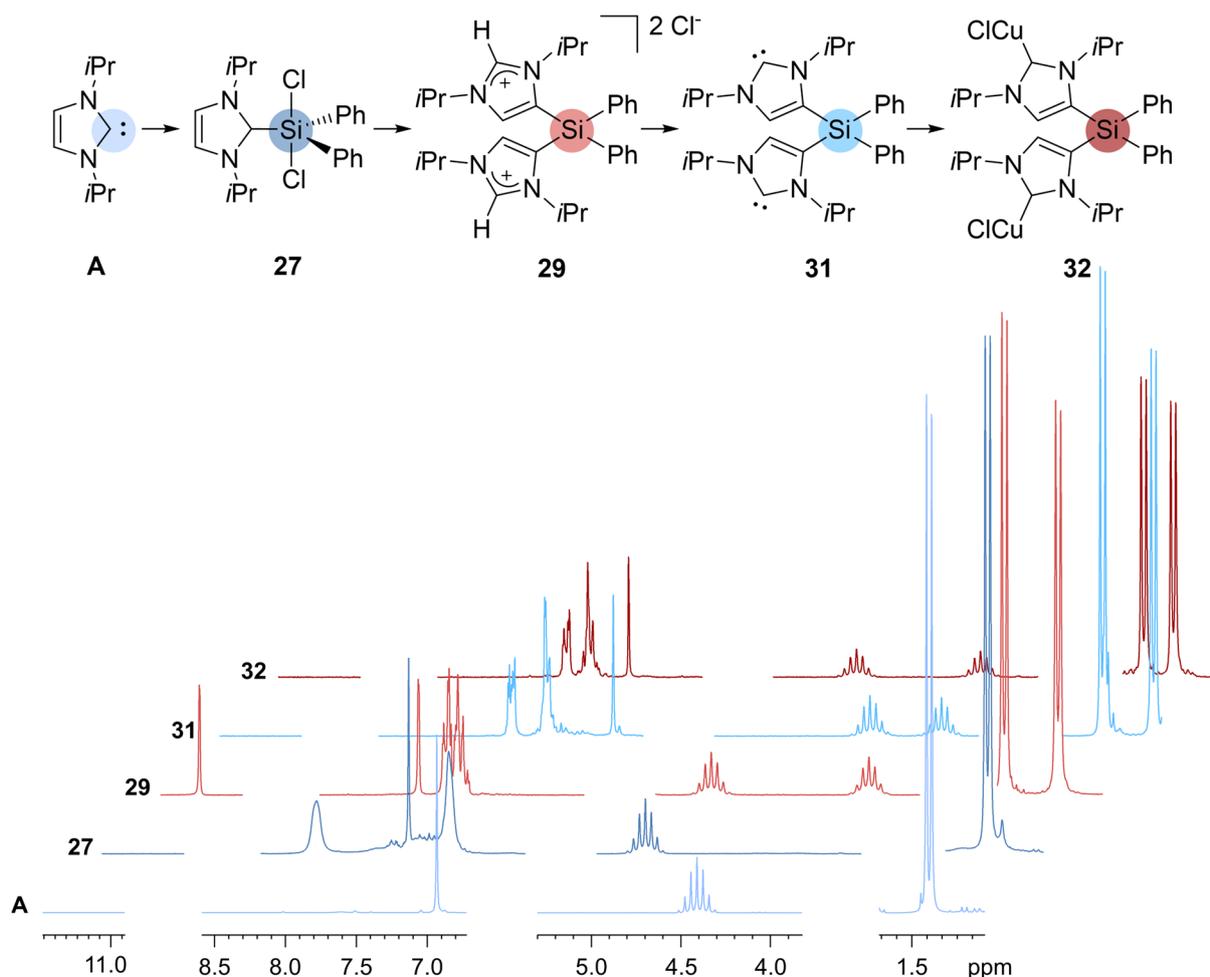


Abbildung 25:  $^1H$ -NMR-Spektren der Verbindungen  $iPr_2Im$  **A**,  $(iPr_2Im)_2SiPh_2Cl_2$  **27** ( $THF-d_8$ ),  $[{}^oHiPr_2Im]_2SiPh_2^{2+}2Cl^-$  **29** ( $CD_2Cl_2$ ),  $({}^o iPr_2Im)_2SiPh_2$  **31** ( $THF-d_8$ ) und  $[ClCu({}^o iPr_2Im)]_2SiPh_2$  **32** ( $THF-d_8$ ).

Die molekulare Struktur der Verbindung bestätigt die Koordination von jeweils einem Kupferatom pro Carben-Kohlenstoffatom und ist in Abbildung 26 gezeigt. Beide Kupferatome sind durch jeweils ein NHC und einen Chloridosubstituenten nahezu ideal linear koordiniert ( $C_{NHC}-Cu-Cl$  Bindungswinkel:  $174.647(94)^\circ$ ,  $177.969(95)^\circ$ ). Die  $Cu-Cl$  Abstände sind mit  $Cu1-Cl1$   $2.1128(8)$  Å und  $Cu2-Cl2$   $2.1010(9)$  Å im erwarteten Bereich, während die  $Cu-C_{NHC}$  Bindungslängen mit  $1.8895(29)$  Å ( $Cu1-C1$ ) und  $1.8769(31)$  Å ( $Cu2-C11$ ) geringfügig kürzer sind im Vergleich zu denen des literaturbekannten Kupfer(I)-NHC-Komplexes  $[Cu(Mes_2Im)Cl]$  ( $Cu-C_{NHC}$   $1.956(10)$  Å) mit dem sterisch anspruchsvolleren Mesityl-substituierten NHC.<sup>[224]</sup> Im Festkörper weist jedes Kupferatom eine intermetallische Wechselwirkung mit einem Kupferatom des nächsten Moleküls auf, womit die leichte Abweichung von der perfekt linearen Koordination am Kupferatom erklärt werden kann (siehe Abbildung 27).

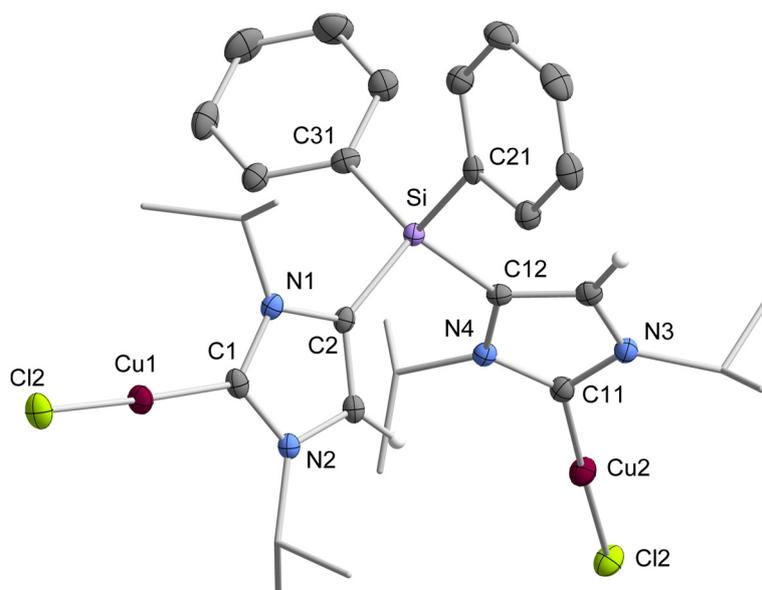


Abbildung 26: Molekülstruktur von  $[\{ClCu^{\text{a}}iPr_2Im\}]_2SiPh_2$  **32** im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit). Ausgewählte Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°]: Cu1–C1 1.8895(29), Cu2–C11 1.8769(31), Cu1–Cl1 2.1128(8), Cu2–Cl2 2.1010(9), Si–C2 1.8630(28), Si–C12 1.8663(32), Si–C21 1.8747(30), Si–C31 1.8653(31); C1–Cu1–Cl1 174.647(94), C11–Cu2–Cl2 177.969(95), C2–Si–C12 106.501(132), C2–Si–C21 108.274(130), C2–Si–C31 111.297(134), C12–Si–C21 108.001(130), C12–Si–C31 111.297(134), C21–Si–C31 111.186(133); Ebene C2–Si–C12//C21–Si–C31 89.923(113).

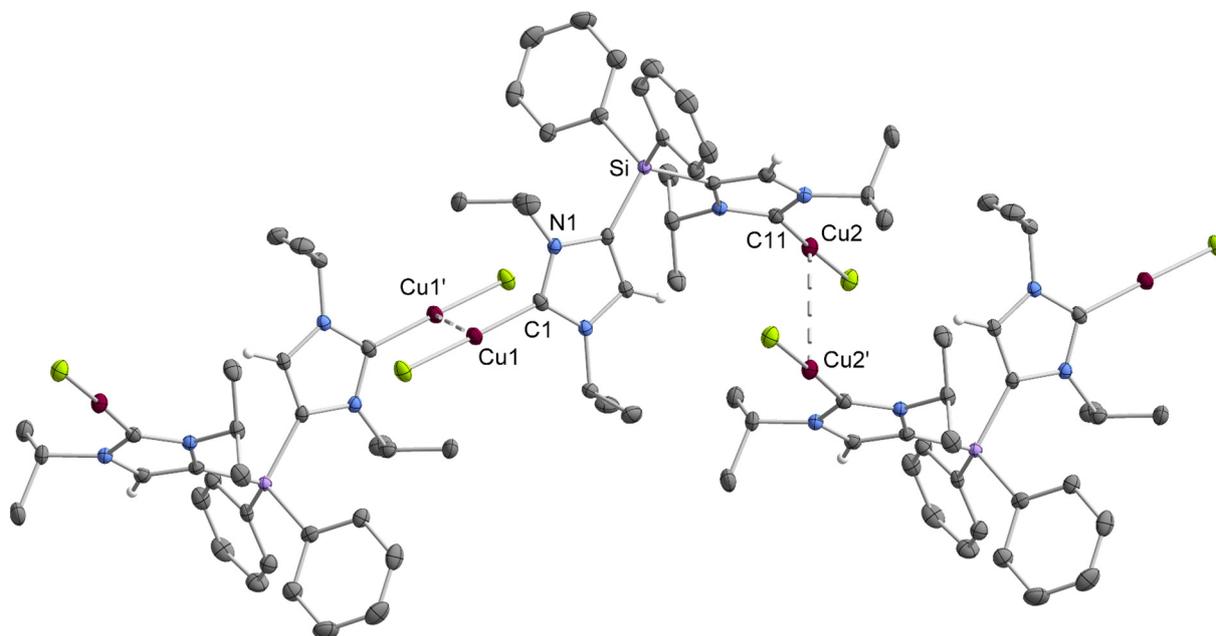
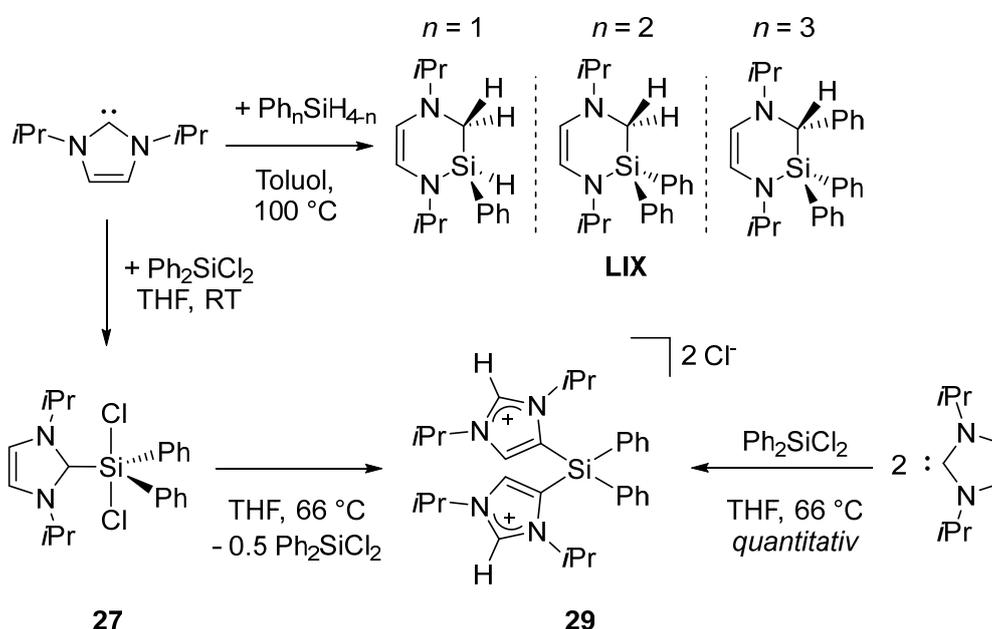


Abbildung 27: Kupfer–Kupfer-Wechselwirkungen in  $[\{ClCu^{\text{a}}iPr_2Im\}]_2SiPh_2$  **32** im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit). Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden nur ausgewählte Wasserstoffatome abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: Cu1–Cu1': 3.3386(2), Cu2–Cu2': 3.5688(2).

### 2.3.1.4 DARSTELLUNG UND REAKTIVITÄT NHC-STABILISierter CHLORSTANNANE<sup>3</sup>

Die in Kapitel 2.3.1.2 diskutierten Ergebnisse haben gezeigt, dass sich die Reaktivität *N*-heterocyclischer Carbene gegenüber Hydrosilanen und Chlorsilanen deutlich unterscheidet. In Abhängigkeit von den jeweiligen Substituenten am zentralen Siliziumatom, das heißt Wasserstoff- oder Chlorosubstituenten, werden signifikant verschiedene, bis dato unbekannte, Reaktionswege beschrieben (siehe Schema 40).<sup>[193, 210]</sup>



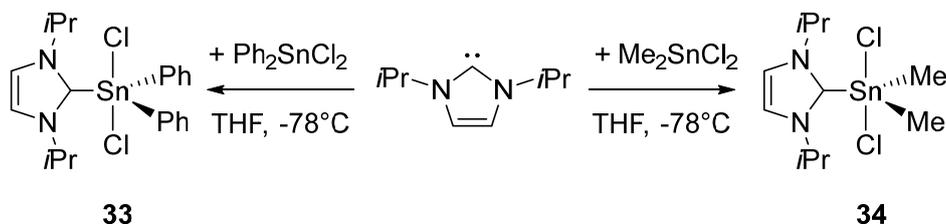
Schema 40: Reaktivität von 1,3-Di-iso-propylimidazolin-2-yliden gegenüber Hydrosilanen und Chlorsilanen.

Die Reaktion *N*-heterocyclischer Carbene mit Aryl-substituierten Silanen ( $\text{PhSiH}_3$ ,  $\text{Ph}_2\text{SiH}_2$  und  $\text{Ph}_3\text{SiH}$ ) führt bei erhöhten Temperaturen unter Si–H-Bindungsspaltung zur Ringerweiterung der NHCs. Diese erfolgt durch die Insertion einer Silylen-Einheit in die C–N-Bindung des NHCs und unter anschließender Migration zweier Reste des Silans zu dem ehemaligen Carben-Kohlenstoffatom. Obwohl die Bildung eines *Lewis*-Säure-Base-Addukts  $(\text{NHC}) \cdot \text{SiPh}_n\text{H}_{4-n}$  ein

<sup>3</sup> Teile dieses Kapitels wurden bereits veröffentlicht in:

[267] H. Schneider, M. J. Krahuß, U. Radius, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2016**, *642*, 1282-1286. (Lizenznummer: 4192960998899)

entscheidendes Intermediat auf dem Weg zur E–H-Bindungsaktivierung darstellt, kann es experimentell jedoch nicht beobachtet werden.<sup>[193, 203]</sup> Im Gegensatz dazu führt die Umsetzung von Diphenyldichlorsilan mit 1,3-Di-*iso*-propylimidazolin-2-yliden nahezu quantitativ zu dem entsprechenden Addukt  $(iPr_2Im) \cdot SiPh_2Cl_2$  **27**, welches anschließend ebenfalls bei erhöhten Temperaturen unter Koordination einer zweiten  $iPr_2Im$ -Einheit zu dem Rückgrat-verbrückten Bisimidazoliumsalz  $[(^aH)iPr_2Im]_2SiPh_2^{2+}2Cl^-$  **29** umlagert.<sup>[210]</sup> Da allein die Variation der Reste am zentralen Siliziumatom, also der Wechsel von Wasserstoff- zu Chlorosubstituenten, einen so beträchtlichen Einfluss auf den weiterführenden Reaktionsverlauf hat, sollte im weiteren Verlauf der Arbeit untersucht werden, inwiefern sich der Wechsel zu den höheren Homologen dieser Verbindungsklasse auf den Reaktionspfad auswirkt.



Schema 41: Darstellung der NHC-stabilisierten Chlorstannan-Addukte  $(iPr_2Im) \cdot SnPh_2Cl_2$  **33** und  $(iPr_2Im) \cdot SnMe_2Cl_2$  **34**.

Einzelne NHC-stabilisierte Zinnorganylchloride sind zwar schon seit längerem literaturbekannt, allerdings wurden keine der bekannten Verbindungen je auf ihre Reaktivität bei erhöhter Temperatur untersucht.<sup>[207]</sup> Zu diesem Zweck wurden zunächst die entsprechenden Lewis-Säure-Base-Addukte  $(iPr_2Im) \cdot SnPh_2Cl_2$  **33** und  $(iPr_2Im) \cdot SnMe_2Cl_2$  **34** mit einfachen Substituenten wie Methyl- und Phenylgruppen synthetisiert (siehe Schema 41). So reagiert  $iPr_2Im$  bei  $-78^\circ\text{C}$  in THF oder Toluol mit den Chlorstannanen  $Ph_2SnCl_2$  und  $Me_2SnCl_2$  selektiv zu **33** und **34**, welche anschließend als farblose Feststoffe in Ausbeuten von 70 % (**33**) und 67 % (**34**) isoliert wurden (siehe Schema 41). NMR-spektroskopische Untersuchungen der isolierten Reinsubstanzen weisen jeweils das charakteristische Resonanzmuster für ein symmetrisch koordiniertes NHC auf. Die Carben-Kohlenstoffatome sind im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum im Vergleich zu freiem  $iPr_2Im$  ( $\delta = 211.6$  ppm) signifikant hochfeldverschoben bei 163.7 ppm für  $(iPr_2Im) \cdot SnPh_2Cl_2$  **33** und bei 161.3 ppm für  $(iPr_2Im) \cdot SnMe_2Cl_2$  **34** zu finden. Das

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **33** zeigt in Übereinstimmung mit der literaturbekannten Verbindung  $(i\text{Pr}_2\text{Im}^{\text{Me}})\cdot\text{SnPh}_2\text{Cl}_2$  ( $\delta = -314.4$  ppm in  $\text{CDCl}_3$ )<sup>[207]</sup> eine Resonanz bei  $-317.7$  ppm, die deutlich hochfeldverschoben im Vergleich zu der des Edukts  $\text{Ph}_2\text{SnCl}_2$  bei  $-26.4$  ppm erscheint. Die  $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Resonanz von  $(i\text{Pr}_2\text{Im})\cdot\text{SnMe}_2\text{Cl}_2$  **34** wird mit einer Verschiebung von  $-227.0$  ppm ebenfalls bei höherem Feld detektiert (vgl.  $\text{Me}_2\text{SnCl}_2$ :  $\delta = 139.8$  ppm). Das Integrationsverhältnis der Protonen-Resonanzen im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zueinander bestätigt in Kombination mit den Ergebnissen der Analysen der elementaren Zusammensetzung die Koordination eines NHC-Liganden pro Zinnatom.

Die molekularen Strukturen der Verbindungen  $(i\text{Pr}_2\text{Im})\cdot\text{SnPh}_2\text{Cl}_2$  **33** und  $(i\text{Pr}_2\text{Im})\cdot\text{SnMe}_2\text{Cl}_2$  **34** wurden durch Einkristallstrukturanalysen bestätigt (siehe Abbildung 28). Geeignete Kristalle der Verbindung **33** wurden durch Lagern einer gesättigten Lösung von **33** in *n*-Hexan bei  $-30$  °C erhalten, während Einkristalle der Verbindung **34** durch Umkristallisation aus siedendem Toluol erhalten wurden.

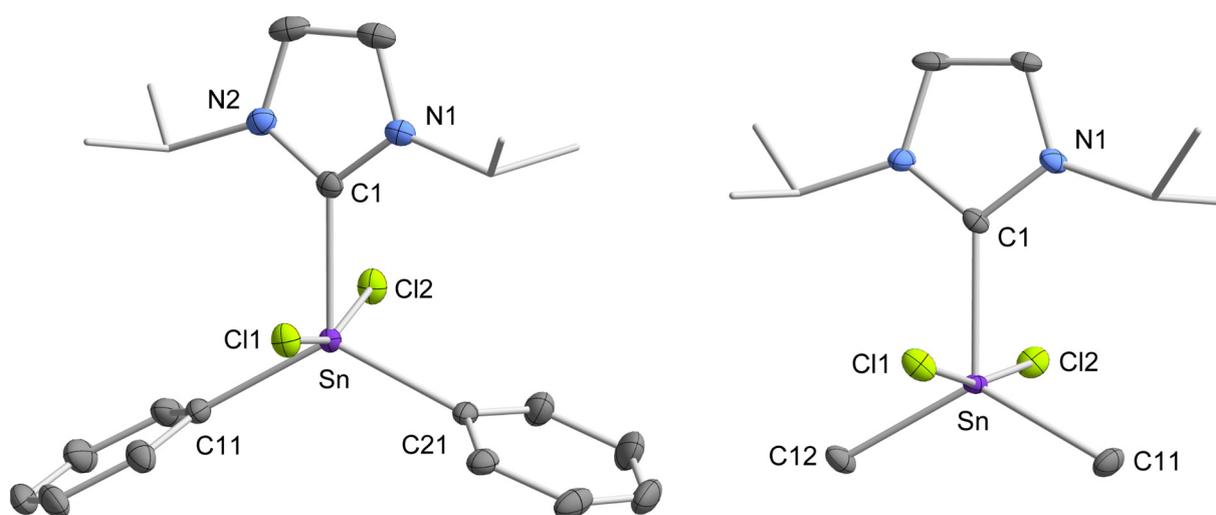


Abbildung 28: Molekülstruktur von  $(i\text{Pr}_2\text{Im})\cdot\text{SiPh}_2\text{Cl}_2$  **33** (links) und  $(i\text{Pr}_2\text{Im})\cdot\text{SiMe}_2\text{Cl}_2$  **34** (rechts) im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit). Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden nur ausgewählte Wasserstoffatome abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°]: **33**: Sn–C1 2.1773(19), Sn–C11 2.1454(19), Sn–C21 2.1465(19), Sn–Cl1 2.5479(5), Sn–Cl2 2.5381(5); C1–Sn–C11 119.45(7), C1–Sn–C21 116.47(7), C1–Sn–Cl1 81.50(5), C1–Sn–Cl2 81.54(5), C11–Sn–C21 124.08(7), C11–Sn–Cl1 93.74(8), C11–Sn–Cl2 94.12(8), C21–Sn–Cl1 93.54(8), C21–Sn–Cl2 94.46(8), Cl1–Sn–Cl2 163.034(18). **34**: Sn–C1 2.1908(55), Sn–C11 2.1246(62), Sn–C12 2.1293(60), Sn–Cl1 2.5689(16), Sn–Cl2 2.5820(16); C1–Sn–C11 119.424(231), C1–Sn–C12 118.701(213), C1–Sn–Cl1 84.304(157), C1–Sn–Cl2 83.552(145), C11–Sn–C12 121.866(239), C11–Sn–Cl1 94.306(176), C11–Sn–Cl2 91.359(178), C12–Sn–Cl1 92.148(166), C12–Sn–Cl2 93.973(168), Cl1–Sn–Cl2 167.851(45).

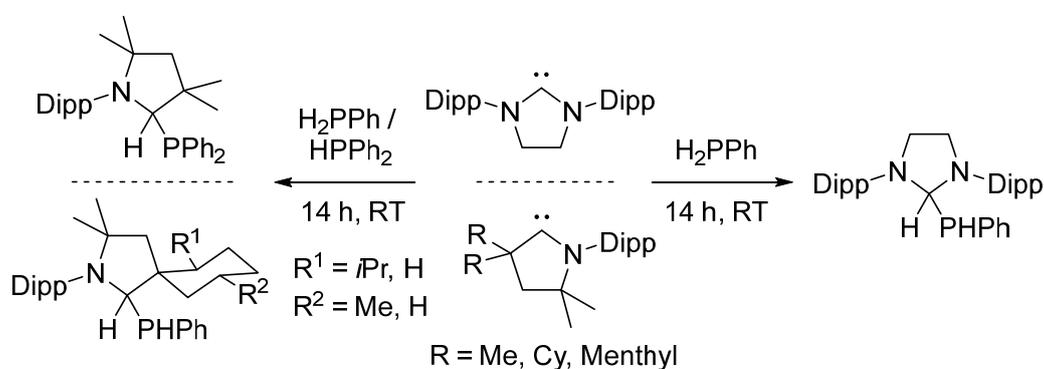
Das zentrale Zinnatom in **33** wird von einem NHC, zwei Phenylgruppen und zwei Chlorosubstituenten verzerrt trigonal-bipyramidal koordiniert. Hierbei besetzen die Chloratome die axialen Positionen der trigonalen Bipyramide, während die Phenylsubstituenten und das NHC in den äquatorialen Positionen gebunden sind. Dies ist erneut in Übereinstimmung mit der Bent'schen Regel<sup>[211]</sup> (der elektronegativste Substituent besetzt die Positionen mit dem höchsten p-Orbital-Anteil in der Bindung) und ermöglicht den sterisch anspruchsvollen Substituenten (NHC und Phenylrest) in der äquatorialen Ebene den größtmöglichen Abstand zu ihren Nachbaratomen beziehungsweise Resten einzunehmen. Der Abstand zwischen dem NHC-Carben-Kohlenstoffatom C1 und dem Zinnatom entspricht mit 2.1773(19) Å dem in  $(iPr_2Im^{Me})\cdot SnPh_2Cl_2$  ( $Sn-C_{NHC} = 2.179$  Å<sup>[207]</sup>). Die  $Sn-C_{Phenyl}$ - und  $Sn-Cl$ -Bindungslängen von **33** stimmen ebenfalls mit denen der literaturbekannten Verbindung überein. Beide Chlorosubstituenten sind mit einem  $Cl1-Sn-Cl2$ -Winkel von 163.037(8)° (ideale trigonale Bipyramide 180°) deutlich in Richtung des NHC-Liganden geneigt. Eine ähnliche Bindungssituation wird für Verbindung  $(iPr_2Im)\cdot SnMe_2Cl_2$  **34** nachgewiesen, in der das zentrale Zinnatom ebenfalls trigonal-bipyramidal koordiniert ist und beide Chloratome erneut die axialen Positionen besetzen. Die  $C_{NHC}-Sn$ -Bindungslänge ist mit 2.1908(55) Å im Vergleich zu der von **33** leicht aufgeweitet, während die  $Sn-C_{Me}$ - und  $Sn-Cl$ -Abstände nahezu identisch sind.

Beide Verbindungen  $(iPr_2Im)\cdot SnPh_2Cl_2$  **33** und  $(iPr_2Im)\cdot SnMe_2Cl_2$  **34** sind im Gegensatz zu ihrem Siliziumanalogon  $(iPr_2Im)\cdot SiPh_2Cl_2$  **27** in Lösungsmitteln wie Benzol und Toluol gut löslich und erscheinen auch nach längerem Erhitzen auf bis zu 110 °C stabil. Wie zuvor beschrieben, entsteht beim Erhitzen einer Lösung von  $(iPr_2Im)\cdot SiPh_2Cl_2$  **27** in THF auf 66 °C für drei Tage die Verbindung  $[(^aH)iPr_2Im)_2SiPh_2]^{2+}2Cl^-$  **29**, welche als farbloser unlöslicher Feststoff im Laufe der Reaktion ausfällt. Im Gegensatz dazu kann die Entstehung von ähnlichen unlöslichen Materialien bei dem Erhitzen von  $(iPr_2Im)\cdot SnPh_2Cl_2$  **33** und  $(iPr_2Im)\cdot SnMe_2Cl_2$  **34** in  $C_6D_6$  auf 80 °C für mehrere Tage nicht beobachtet werden. In  $^1H$ -NMR-spektroskopischen Untersuchungen ließ sich keine Veränderung feststellen und es wurden ausschließlich die Resonanzen von **33** und **34** detektiert. Geringe Mengen an farblosem Feststoff, die im Laufe der Reaktion entstehen, wenn der Ansatz in größerem Maßstab durchgeführt wird, wurden nach dessen Abtrennung als  $[iPr_2ImH]^+Cl^-$  identifiziert. Die Umlagerung des NHCs vom normalen Koordinationsmodus zum abnormalen Koordinationsmodus blieb allerdings aus.

Diese Beobachtungen deuten auf eine höhere Stabilität der Zinn-basierten NHC-Addukte **33** und **34** im Vergleich zu deren Siliziumanaloga hin. Vermutlich ist durch die höhere *Lewis*-Acidität des Zinnatoms das koordinierte NHC „stärker“ gebunden, wodurch eine Folgereaktion, wie beispielsweise die Umlagerungsreaktion in  $(i\text{Pr}_2\text{Im})\cdot\text{SiPh}_2\text{Cl}_2$  **27** zu  $[(^a i\text{Pr}_2\text{Im})_2\text{SiPh}_2]^{2+}2\text{Cl}^-$  **29**, unterbunden wird.

## 2.3.2 REAKTIVITÄT *N*-HETEROCYCLISCHER CARBENE GEGENÜBER PRIMÄREN PHOSPHANEN <sup>4</sup>

In allen bisher publizierten Studien die sich mit der Reaktivität von Carbenen gegenüber Phosphanen beschäftigen, wurden ausschließlich die Umsetzungen von cyclischen Alkylaminocarbenen und Aryl-substituierten *N*-heterocyclischen Carbene mit einem gesättigten Rückgrat mit primären und sekundären Arylphosphanen bei Raumtemperatur beschrieben. Wie in Schema 42 gezeigt, wurde in diversen Untersuchungen dabei ausnahmslos eine P–H-Bindungsaktivierung am Carben-Kohlenstoffatom beobachtet.<sup>[188]</sup>



Schema 42: Reaktivität von cyclischen Alkylaminocarbene und im Rückgrat gesättigter NHCs mit primären und sekundären Arylphosphanen.<sup>[188]</sup>

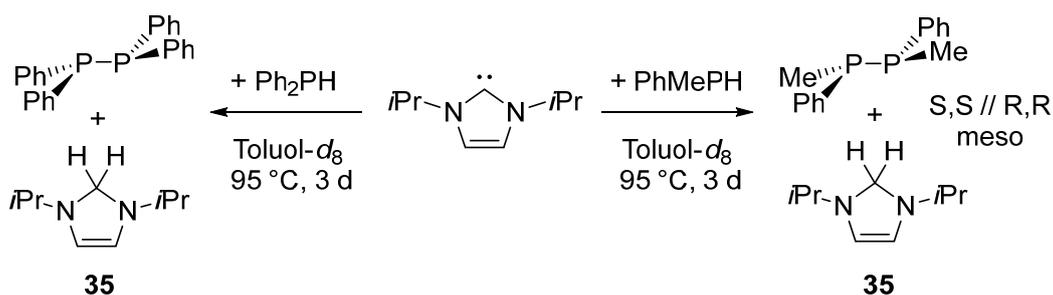
Prinzipiell wird eine solche E–H- oder E–E-Bindungsaktivierung in den Reaktionen zwischen Carbene und Hauptgruppenelement-Verbindungen als kritischer und ausschlaggebender Teilschritt für jede weitere Folgereaktion betrachtet. Dabei stellen sich die entscheidenden Fragen: ist die  $\sigma$ -Donorfähigkeit in Kombination mit der  $\pi$ -Akzeptorfähigkeit des verwendeten Carbens ausreichend, um die entsprechende E–H- oder E–E-Bindung zu spalten? Und ist dieses Produkt einer oxidativen Addition stabil oder findet eine weiterführende Reaktion zu einer thermodynamisch stabileren Verbindung statt?

Vorläufige Untersuchungen aus dem eigenen Arbeitskreis haben gezeigt, dass die Umsetzung des Alkyl-substituierten und im Rückgrat ungesättigten NHCs  $i\text{Pr}_2\text{Im}$  mit sekundären

<sup>4</sup> Teile dieses Kapitels wurden bereits veröffentlicht in:

[190] H. Schneider, D. Schmidt, U. Radius, *Chem. Commun.* **2015**, 51, 10138-10141.

Phosphanen bei erhöhter Temperatur nicht zu einer Ringerweiterungsreaktion des NHCs führt, wie sie exemplarisch in Kapitel 2.3 für die Reaktion von NHCs mit Hydrosilanen beschrieben wurde, sondern ein neuartiger und unerwarteter Reaktionspfad beschriftet wird. So findet bei 95 °C eine NHC-vermittelte dehydrogenative Kupplung von zwei Molekülen Phosphan zu dem entsprechenden Diphosphan statt (siehe Schema 43), wobei das NHC zuerst die P–H-Bindung aktiviert.



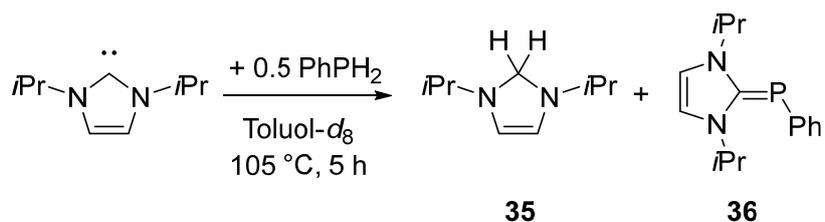
Schema 43: NHC-vermittelte dehydrogenative Kupplung von sekundären Phosphanen zu den entsprechenden Diphosphanen bei erhöhten Temperaturen.<sup>[212]</sup>

Dementsprechend werden im  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum direkt nach Zusammengabe der Reagenzien stark verbreiterte Resonanzen für das Carben-Kohlenstoffatom und die P–H-Einheit detektiert, die darauf hinweisen, dass zunächst ein dynamisches NHC-Phosphan-Addukt gebildet wird, bevor anschließend die E–H-Bindungsaktivierung stattfindet. Im folgenden Reaktionsverlauf fungiert das NHC als Wasserstoffakzeptor und wird unter Bildung der Phosphor-Phosphor-Bindung zu dem zweifach hydrierten Reaktionsprodukt  $i\text{Pr}_2\text{ImH}_2$  **35** umgesetzt. Experimentelle Untersuchungen haben dabei gezeigt, dass Aryl-Substituenten am Phosphoratom die Reaktionssequenz begünstigen. So konnten die beiden sekundären Phosphane  $\text{Ph}_2\text{PH}$  und  $\text{PhMePH}$  reaktiv zu den Diphosphanen  $\text{P}_2\text{Ph}_4$  und  $\text{P}_2\text{Me}_2\text{Ph}_2$  gekuppelt werden, während in Umsetzungen mit Di-*tert*-butylphosphan auch bei 140 °C in Xylol keine Reaktion beobachtet werden kann. Weiterführende Experimente haben gezeigt, dass die Umsetzungen von 1,3-Di-*iso*-propylimidazolin-2-yliden mit einem Überschuss des jeweiligen primären Phosphans bei erhöhten Temperaturen ebenfalls zu den reaktiven Kupplungen der Phosphane führen in denen das NHC wiederum als Wasserstoffakzeptor agiert. Dabei wird anstelle der Entstehung der Diphosphane die Bildung cyclischer Oligophosphane beobachtet.

Hierbei konnte aus der Reaktion von  $iPr_2Im$  mit einem Überschuss Phenylphosphan durch Kristallisation der fünfgliedrige Heterocyclus Pentaphenylcyclopentaphosphan ( $cyclo-P_5Ph_5$ ) in Ausbeuten von 37 % gewonnen werden, während aus der Umsetzung mit *para*-Tolylphosphan Hexa-*para*-tolylcyclohexaphosphan ( $cyclo-P_6pTol_6$ ) in 20 % Ausbeute isoliert wurde.<sup>[190, 212]</sup>

Um den Mechanismus dieser Art von reduktiven Dehydrokupplungen aufzuklären, wurden im Rahmen dieser Arbeit die Reaktionen des *N*-heterocyclischen Carbens  $iPr_2Im$  mit primären Arylphosphanen bei erhöhten Temperaturen detailliert untersucht. Hierbei sollte insbesondere das Augenmerk auf den Einfluss der Stöchiometrie von Phosphan zu NHC auf die Bildung von Fünf- beziehungsweise Sechsringen gelegt werden.

In ersten Experimenten zeigte sich schnell, dass das Resultat der Reaktion stark vom Verhältnis der eingesetzten Reaktanden abhängt. Werden anstelle eines Überschusses an Phosphan zwei Äquivalente des Carbens mit nur einem Äquivalent Phosphan umgesetzt, lässt sich eine gänzlich andere Reaktion beobachten. Dabei wurde durch  $^1H$ - und  $^{31}P$ -NMR-spektroskopische Untersuchungen gezeigt, dass die Umsetzung von  $PhPH_2$  mit zwei Äquivalenten  $iPr_2Im$  nach fünf Stunden bei 105 °C quantitativ zur Bildung des zweifach hydrierten NHCs  $iPr_2ImH_2$  **35** und des entsprechenden NHC-Phosphinidens  $iPr_2Im=PPh$  **36** führt (siehe Schema 44 und Abbildung 29).



Schema 44: Umsetzung von zwei Äquivalenten 1,3-Di-iso-propylimidazolin-2-yliden mit einem Äquivalent Phenylphosphan.<sup>[161, 225-226]</sup>

Im Laufe der Reaktion verfärbt sich die Lösung von farblos zu leuchtend orange und nach fünf Stunden lassen sich im  $^1H$ -NMR-Spektrum des Reaktionsgemischs die Resonanzen des zweifach hydrierten NHCs  $iPr_2ImH_2$  deutlich verschoben von denjenigen des freien Carbens detektieren (siehe Abbildung 29).

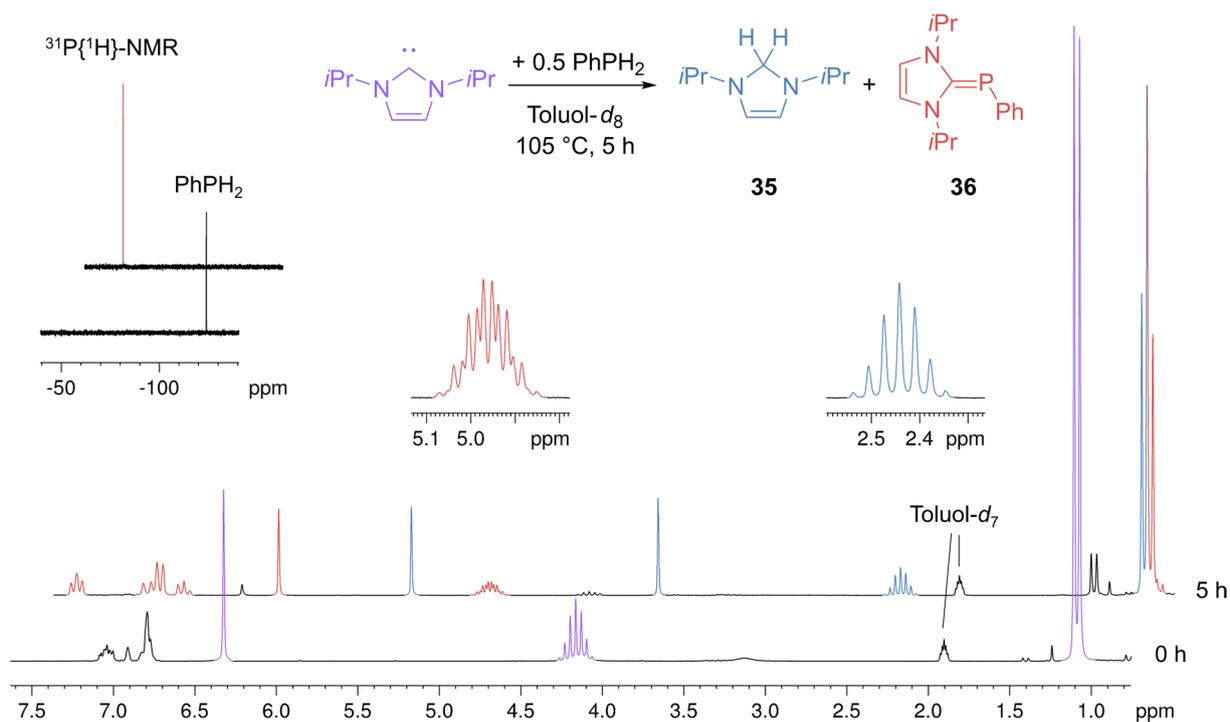
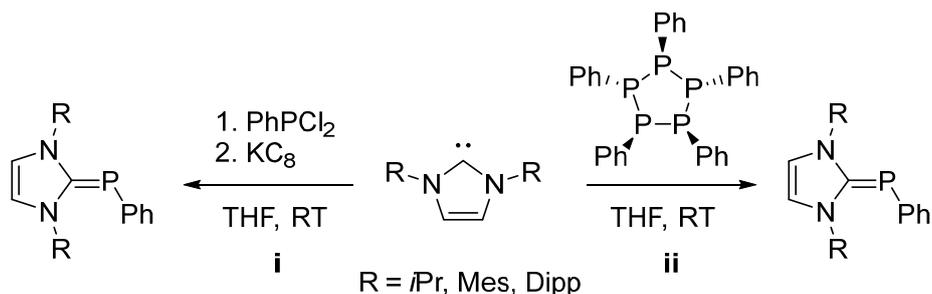


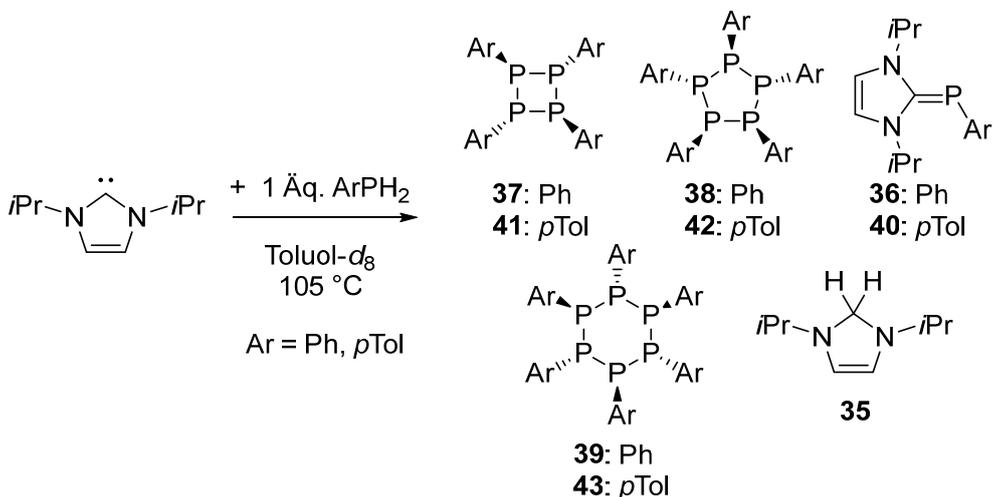
Abbildung 29: Zeitabhängige  $^1\text{H}$ - und  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopische Untersuchungen der Reaktion von zwei Äquivalenten  $i\text{Pr}_2\text{Im}$  mit einem Äquivalent Phenylphosphan.

Das charakteristische Singulett bei einer chemischen Verschiebung von 3.98 ppm lässt sich eindeutig den  $\text{NCH}_2\text{N}$ -Protonen zuordnen, während das ehemalige Carben-Kohlenstoffatom im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ebenfalls deutlich hochfeldverschoben bei 73.9 ppm detektiert wird. Die Methinprotonen des entsprechenden NHC-Phosphiniden-Addukts  $i\text{Pr}_2\text{Im}=\text{PPh}$  **36** weisen im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum aufgrund einer  $^4J_{\text{PH}}$ -Kopplung von 4 Hz mit dem  $^{31}\text{P}$ -Kern (Kernspin = 1/2) ein Dublett von Septetts bei 4.97 ppm auf. Dementsprechend wird das intakte Carben-Kohlenstoffatom von **36** im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum als Dublett bei 168.5 ppm mit einer  $^1J_{\text{CP}}$ -Kopplung von 104 Hz detektiert, während die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Resonanz von **36** im Vergleich zu freiem  $\text{PhPH}_2$  ( $\delta = -124.2$  ppm) tieffeldverschoben bei -59.0 ppm erscheint und keine  $^1J_{\text{PH}}$ -Kopplung mehr aufweist. Im präparativen Maßstab lässt sich das Phosphiniden  $i\text{Pr}_2\text{Im}=\text{PPh}$  **36** unter identischen Reaktionsbedingungen als gelber Feststoff in Ausbeuten von 60 % isolieren. Die Synthese von derartigen NHC-Phosphiniden-Addukten ist zwar seit längerem literaturbekannt, allerdings werden diese üblicherweise (i) durch die Umsetzung von NHCs mit den entsprechenden Chlorphosphanen und anschließender Reduktion dargestellt oder (ii) durch Reaktion des freien Carbens mit *cyclo*- $\text{P}_5\text{Ph}_5$  (siehe Schema 45).<sup>[161, 225-226]</sup>



Schema 45: Literaturbekannte Synthesestrategien zur Darstellung von NHC-Phosphiniden-Addukten.<sup>[161, 225-226]</sup>

Sobald allerdings in dieser Reaktion der Anteil des NHCs ein Verhältnis von 2:1 (NHC : Phosphan) unterschreitet, dominiert die reduktive P–P-Kupplung in der das NHC weiterhin als Wasserstoffakzeptor dient. Im Gegensatz zu den Umsetzungen mit den beiden sekundären Phosphanen  $\text{Ph}_2\text{PH}$  und  $\text{PhMePH}$  konnte allerdings in der Reaktion mit Phenylphosphan die Entstehung von dimeren  $\text{Ph}_2\text{P}_2\text{H}_2$  nicht beobachtet werden. Um weitere Einblicke in den Reaktionsverlauf zu erhalten, wurden äquimolare Mengen an  $i\text{Pr}_2\text{Im}$  und Phenylphosphan bei  $105^\circ\text{C}$  in  $\text{Toluol-}d_8$  zur Reaktion gebracht und die Umsetzung  $^1\text{H}$ - und  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopisch verfolgt (siehe Schema 46).



Schema 46: Umsetzung von 1,3-Di-iso-propylimidazolin-2-yliden mit Phenylphosphan und para-Tolylphosphan zu Oligophosphanen der Form  $\text{cyclo-P}_n\text{Ar}_n$  ( $n = 4, 5, 6$ ) unter Bildung des hydrierten NHCs  $i\text{Pr}_2\text{ImH}_2$  **35** und  $i\text{Pr}_2\text{Im}=\text{PPh}$  **36**.

Analog zu den zuvor beschriebenen Umsetzungen von  $iPr_2Im$  mit sekundären Phosphanen, wurde direkt nach Zusammengabe der beiden Edukte eine bei Raumtemperatur deutlich verbreiterte Resonanz für die beiden Phosphor-gebundenen Wasserstoffatome im  $^1H$ -NMR-Spektrum beobachtet, was auf die intermediäre Bildung eines dynamischen NHC-Phosphan-Addukts hinweist. Das Erhitzen der Reaktionsmischung für zwei Stunden auf 105 °C führt zu der Entstehung von drei neuen Signalen bei -48.2 ppm ( $cyclo-P_4Ph_4$  **37**), -22.0 ppm ( $cyclo-P_6Ph_6$  **39**) und -3.6 bis -2.7 ppm ( $cyclo-Ph_5P_5$  **38**) im  $^{31}P$ -NMR-Spektrum, welche im Vergleich zu der Resonanz des Edukts  $PhPH_2$  (-124.2 ppm) deutlich tieffeldverschoben erscheinen (siehe Abbildung 30). Zusätzlich dazu lässt sich bei -59.0 ppm die Bildung des Phosphiniden-Addukts  $iPr_2Im=PPh$  **36** (6 %) nachweisen, während in den  $^1H$ -NMR-Spektren die Resonanzen des zweifach hydrierten NHCs  $iPr_2ImH_2$  beobachtet wird. Mit 77 % ist  $cyclo-P_5Ph_5$  **38** hierbei das Hauptprodukt der Reaktion, während  $cyclo-P_4Ph_4$  **37** (3 %) und  $cyclo-P_6Ph_6$  **39** (< 1 %) in geringen Mengen entstehen (nach Integration der  $^{31}P\{^1H\}$ -Resonanzen).

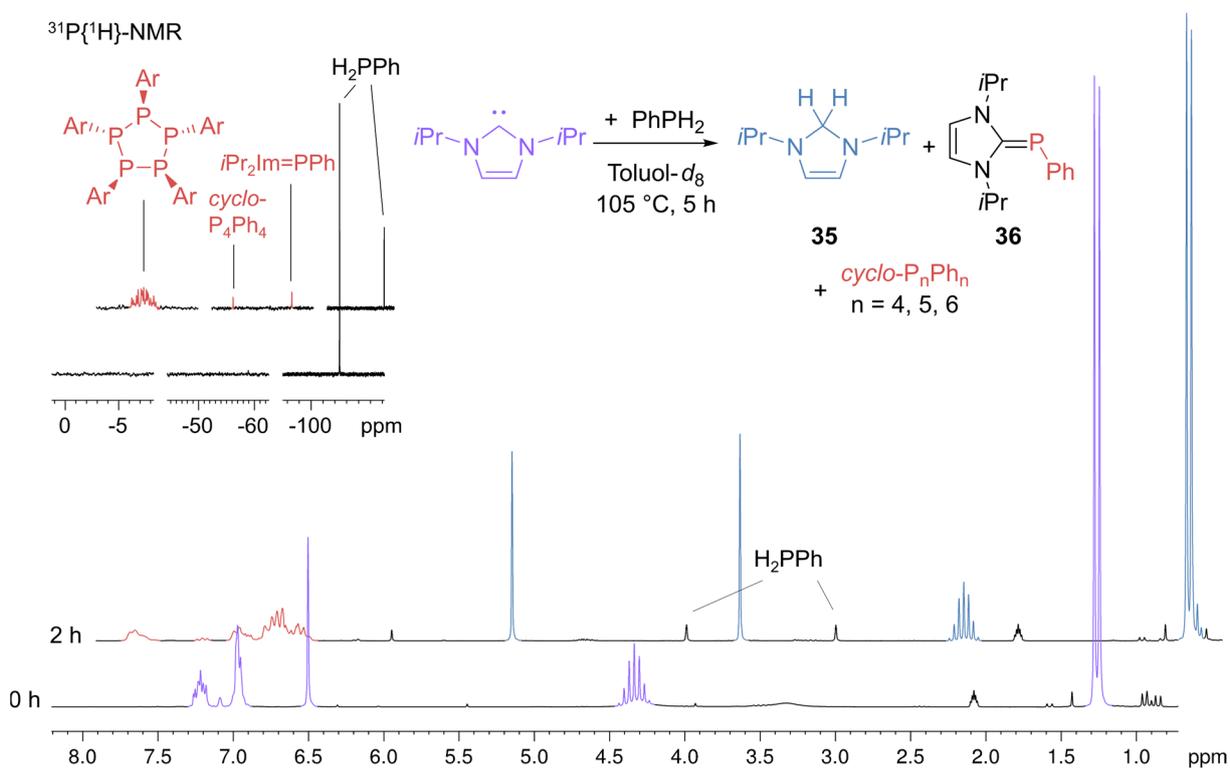


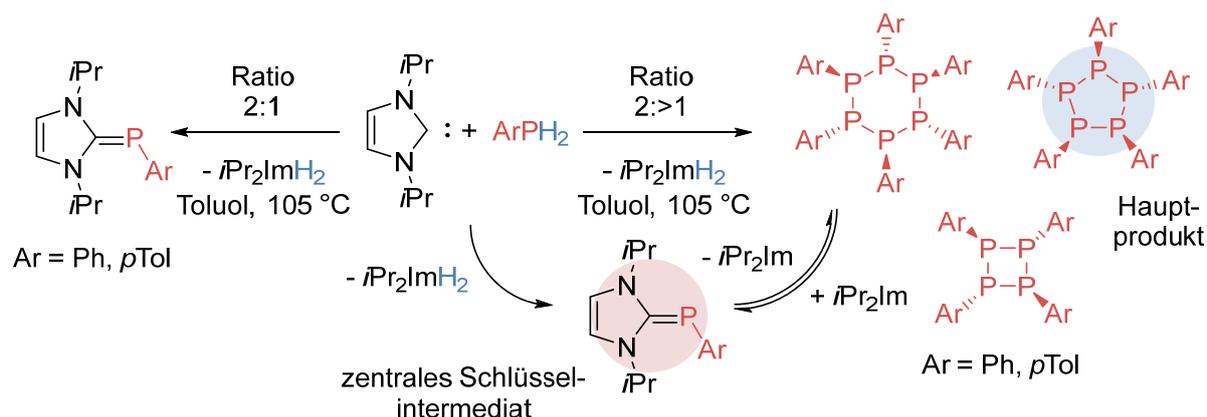
Abbildung 30:  $^1H$ - (links) und  $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Zeitverlaufsexperiment (rechts) der Umsetzung von  $iPr_2Im$  mit  $PhPH_2$  (Verhältnis 1:1) zu  $iPr_2ImH_2$  **35**,  $iPr_2Im=PPh$  **36** und  $cyclo-P_nPh_n$  ( $n = 4, 5, 6$ ).

Ungeachtet der leicht verschiedenen sterischen und elektronischen Eigenschaften der primären Phosphane verlaufen die Umsetzungen von äquimolaren Mengen an  $iPr_2Im$  mit *para*-Tolylphosphan bei 105 °C analog zu denen mit Phenylphosphan. Nach vier Stunden Reaktionszeit lassen sich die cyclischen Phosphane  $cyclo-P_4pTol_4$  **41** (-47.8 ppm),  $cyclo-P_5pTol_5$  **42** (-8.2 bis 4.2 ppm) und  $cyclo-P_6pTol_6$  **43** (-22.5 ppm) als Reaktionsprodukte der reduktiven Kupplungsreaktion nachweisen. Zusätzlich können ebenfalls die Signale der Verbindungen  $iPr_2Im=PpTol$  **40** und  $iPr_2ImH_2$  **35** in den  $^1H$ -NMR- und  $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektren detektiert werden. Hierbei ist laut Integration der  $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Resonanzen  $cyclo-P_5pTol_5$  **42** (82 %) wiederum das Hauptprodukt der Umsetzung, während  $cyclo-P_4pTol_4$  **41** (2 %) und  $cyclo-P_6pTol_6$  **43** (2 %) in geringen Mengen als Nebenprodukte anfallen (siehe Schema 46).

In keiner der beiden Reaktionen lässt sich das intermediär anfallende Zwischenprodukt einer oxidativen Addition  $iPr_2Im(PPhH)(H)$  einer P–H-Bindung an das Carben-Kohlenstoffatom nachweisen. Diese Beobachtungen stimmen mit den Erkenntnissen aus der Reaktion von  $iPr_2Im$  mit dem Hydrosilan  $Ph_2SiH_2$  bei erhöhter Temperatur überein, bei der es unter Ringerweiterung zur Bildung des Produkts  $Ph_2Si(RER-iPr_2ImH_2)$  **LX** kommt (siehe Schema 40). Auch in dieser Reaktion kann das Zwischenprodukt  $iPr_2Im(SiPh_2H)(H)$  einer E–H-Bindungsaktivierung  $^1H$ -NMR-spektroskopisch nicht detektiert werden. Quantenchemische Rechnungen und experimentelle Befunde belegen allerdings, dass die endotherme E–H-Bindungsaktivierung von  $Ph_2SiH_2$  am Carben-Kohlenstoffatom geschwindigkeitsbestimmend und mit einer relativ hohen Aktivierungsbarriere verbunden ist, weshalb für diese Art von Reaktionen derart hohen Temperaturen benötigt werden. Da die geschwindigkeitsbestimmende Element-Wasserstoff-Bindungsaktivierung sowohl in der reduktiven Phosphan-Kupplung als auch in der Ringerweiterung zu einem relativ frühen Zeitpunkt der Reaktion stattfindet, lassen sich experimentell leider keine weiteren Einblicke in den nachfolgenden Reaktionsverlauf gewinnen.

Die NHC-Phosphiniden-Addukte  $iPr_2Im=PPh$  **36** und  $iPr_2Im=PpTol$  **40** scheinen allerdings Schlüsselintermediate in der Reaktion von primären Arylphosphanen mit *N*-heterocyclischen Carbenen zu sein und können in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen als Synthone für {PAr}-Einheiten dienen (siehe Schema 47). Während die Umsetzungen von zwei Äquivalenten NHC mit je einem Äquivalent Phosphan zur quantitativen Bildung der Phosphiniden-Addukte

führen, resultiert eine substöchiometrische Reaktionsführung (weniger als zwei Äquivalente NHC) in der Dehydrokupplung der primären Phosphane unter Bildung von cyclischen Oligophosphanen. Arduengo<sup>[225-226]</sup> und Bertrand<sup>[161]</sup> haben andererseits gezeigt, dass die Reaktion von reinem Pentaphenylcyclopentaphosphan mit NHCs unter Ringdegradation ebenfalls zur Bildung der Phosphiniden-Addukte  $\text{NHC}=\text{PPh}$  führt (siehe Schema 45).



Schema 47: Umsetzung von  $i\text{Pr}_2\text{Im}$  mit primären Phosphanen in verschiedenen Stöchiometrien

Im Rahmen dieser Arbeit wurde gezeigt, dass sich durch Verwendung eines Überschusses des jeweiligen primären Phosphans das vorliegende Gleichgewicht zwischen den NHC-Phosphiniden-Addukten und den entsprechenden Oligophosphanen zu den Phosphorcyclen hin verschieben lässt. Dabei reagiert das aus dem Addukt  $i\text{Pr}_2\text{Im}=\text{PAr}$  freigesetzte NHC sofort als Wasserstoffakzeptor ab und wird somit dem Gleichgewicht entzogen (siehe Schema 47). Als Konsequenz daraus wird das Gleichgewicht auf die Seite der cyclischen Phosphane verschoben und die entsprechenden fünfgliedrigen Phosphorcyclen werden als thermodynamisch stabilstes Hauptprodukt erhalten.

### 2.3.3 DARSTELLUNG UND REAKTIVITÄT NHC-STABILISierter ALUMINIUMVERBINDUNGEN<sup>5</sup>

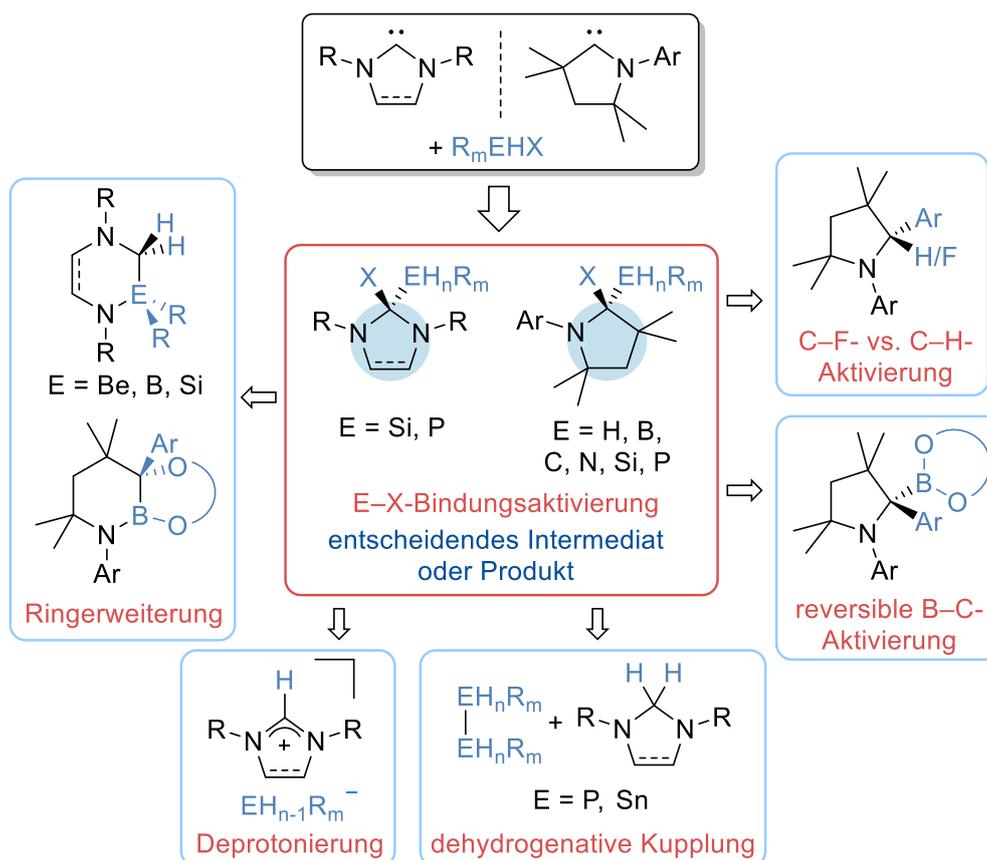
In jüngster Zeit konnte durch verschiedenste Arbeiten gezeigt werden, dass cyclische Alkylaminocarbone im Gegensatz zu Alkylimidazolin-2-ylidenen eine stabile Umgebung für die Si–H-, B–H- und P–H-Bindungsaktivierung bieten und die entsprechenden E–H beziehungsweise E–E-Bindungsaktivierung zu der Bildung von thermodynamisch stabilen Verbindungen führt (siehe Schema 48).<sup>[188]</sup> Erst kürzlich demonstrierte die eigene Arbeitsgruppe, dass sogar die oxidative Addition der vergleichsweise starken Kohlenstoff-Wasserstoff- und Kohlenstoff-Fluor-Bindung am Carben-Kohlenstoffatom der cAACs möglich ist.<sup>[227-228]</sup> Wie bereits zuvor diskutiert, scheint die E–H- oder E–E-Bindungsaktivierung der Schlüsselschritt für jede bisher beschriebene Folgereaktion eines NHCs oder cAACs mit einer Hauptgruppenelement-Verbindung zu sein. So haben neuste Arbeiten gezeigt, dass für den Großteil an Arylboronsäureestern in Umsetzungen mit cAACs die reversible Addition der B–C-Bindung am cAAC-Kohlenstoffatomen erfolgt. Sobald allerdings Arylcatecholborane verwendet werden, erfolgt die Addukt-Bildung zu (cAAC)·BcatAr und im Anschluss wird die Ringerweiterung des cAAC-Liganden beobachtet, die bis zu diesem Zeitpunkt völlig unbekannt war (siehe Schema 48).<sup>[229]</sup>

Auch die in Kapitel 2.3.2 beschriebene Reaktivität von *N*-heterocyclischen Carbenen gegenüber primären und sekundären Phosphanen unterscheidet sich grundsätzlich von der Reaktivität die für cyclische Alkylaminocarbone literaturbekannt ist. Während die Umsetzungen von cAACs mit primären und sekundären Phosphanen zur Bildung der stabilen E–H-Bindungsaktivierungsprodukte führen<sup>[188]</sup>, lassen sich aus der Reaktion mit dem NHC Di-*iso*-propylimidazolin-2-yliden Diphosphane und cyclischen Oligophosphane als Produkte einer reduktiven Kupplung isolieren (siehe Schema 48).<sup>[190]</sup> Eine ähnliche Reaktivität konnte durch Wesemann *et al.* für die Umsetzungen von NHCs mit Zinnhydriden beobachtet werden.<sup>[230]</sup>

---

<sup>5</sup> Teile dieses Kapitels wurden bereits veröffentlicht in:

[310] H. Schneider, A. Hock, R. Bertermann, U. Radius, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 12387-12398. (Lizenznummer: 4192961170424)

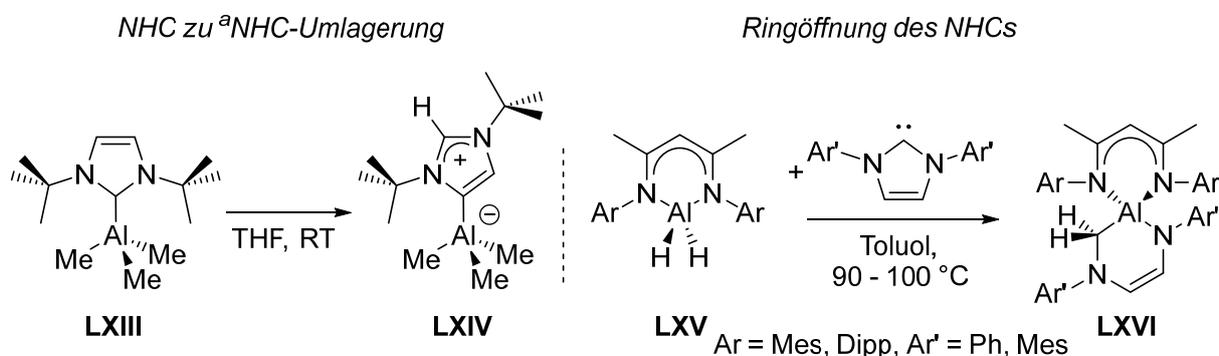


Schema 48: Carben-vermittelte Reaktion von Hauptgruppenelement-Verbindungen.

Vermutlich ist die oxidative Addition der E–H-Bindung ebenfalls der initiiierende Schritt der Reaktion, der anschließend zur Bildung von vergleichsweise instabilen E–H-Bindungsaktivierungsprodukten führt, die daraufhin unter reduktiver Kupplung der Phosphane beziehungsweise Stannane weiterreagiert.<sup>[210]</sup> Diese Beispiele zeigen deutlich, dass der weitere Reaktionsverlauf nach der E–H-Bindungsaktivierung am Carben-Kohlenstoffatom entscheidend von der Stabilität der resultierenden Produkte und damit sowohl von den eingesetzten Hauptgruppenelement-Hydriden als auch von den verwendeten Carbenen abhängt. Dies wird insbesondere in den Umsetzungen von verschiedenen Carbenen mit Catecholboran deutlich.<sup>[189]</sup> Das Boran HBcat formt mit Alkyl-substituierten und im Rückgrat ungesättigten *N*-heterocyclischen Carbenen *Lewis*-Säure-Base-Addukte, welche selbst bei hohen Temperaturen ( $\leq 110$  °C) äußerst stabil sind und keine Bindungsaktivierung oder Ringerweiterungsreaktionen des NHCs eingehen. Im Gegensatz dazu wird unter Verwendung des cyclischen Alkylaminocarben  $\text{cAAC}^{\text{Me}}$  die oxidative Addition der B–H-Bindung beobachtet und es lässt sich das stabile E–H-Bindungsaktivierungsprodukt  $(\text{cAAC}^{\text{Me}}\text{H})\text{Bcat}$

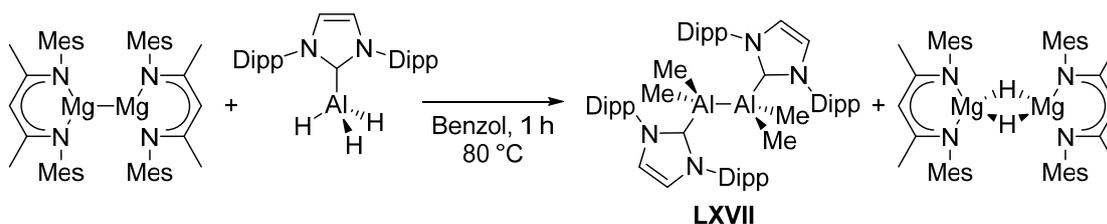
isolieren, welches ebenfalls keine Folgereaktion eingeht. Wird dagegen das im Rückgrat gesättigte Carben  $\text{Dipp}_2\text{H}_2\text{Im}$  verwendet, folgt auf die Addukt-Bildung schon bei Raumtemperatur der E–H-Bindungsbruch und die anschließende Insertion des Borylenfragments in das Imidazolin-Grundgerüst unter Bildung des entsprechenden Ringerweiterungsprodukts.<sup>[189]</sup>

Bereits seit mehreren Jahren sind  $\sigma$ -Donor-stabilisierte Aluminiumverbindungen aufgrund der vielseitigen Anwendung von Alanen in der organischen und anorganischen Synthese, spätestens seit der Entdeckung ihres Potentials in der Wasserstoffspeicherung, von großem Interesse. Neben der ausführlich untersuchten Chemie der Amin- und Phosphan-stabilisierten Mono-Alan-Addukte sowie der Addukte mit Sauerstoff-basierten Liganden, sind seit einigen Jahren ebenfalls eine Vielzahl an Beispielen für homo- (Amin-Donoren) und heteroleptische (Amin- und Phosphor-Donoren) Bis-Alan-Addukte bekannt.<sup>[231-254]</sup> In der letzten Zeit wurde darüber hinaus verstärkt die Reaktivität *N*-heterocyclischer Carbene gegenüber aluminiumhaltigen Verbindungen untersucht.<sup>[248, 255-262]</sup> Hierbei zeigte sich schnell, dass die NHC-stabilisierten Addukte von Aluminiumhydriden und Aluminiumalkylen, entgegen den allgemeinen Erwartungen, nicht unbedingt die erwartete Stabilität besitzen. Neben der Zersetzung der Verbindungen zu nicht identifizierbaren Molekülen berichtete Dagorne *et al.* von der Umlagerung des NHCs  $t\text{Bu}_2\text{Im}$  in der Verbindung  $(t\text{Bu}_2\text{Im})\cdot\text{AlMe}_3$  **LXIII** zum <sup>a</sup>NHC in  $(^a t\text{Bu}_2\text{Im})\cdot\text{AlMe}_3$  **LXIV** in der Koordinationssphäre des Aluminiums<sup>[263-264]</sup>, während Hill *et al.* jüngst die Ringerweiterung von Aryl-substituierten NHCs an  $\beta$ -Diketiminatoaluminiumdihydrid **LXV** unter Bildung von **LXVI** beschrieben (siehe Schema 49).<sup>[262]</sup>

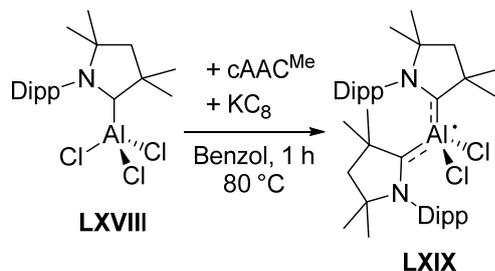


Schema 49: NHC zu <sup>a</sup>NHC-Umlagerung und Ringöffnungsreaktion von NHCs in der Koordinationssphäre des Aluminiums.<sup>[262-264]</sup>

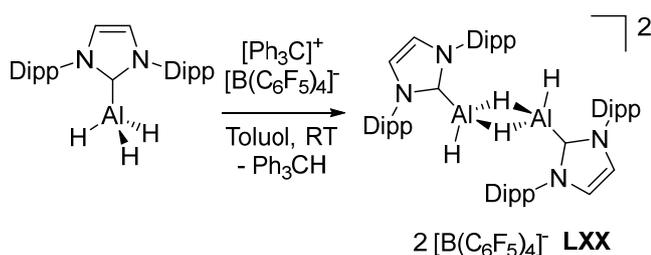
## Reduktive Kopplung zum Dialan



## Reduktion zum Aluminiumradikal



## Darstellung kationischer Aluminiumhydrid-Komplexe



Schema 50: Umsetzungen von NHC-stabilisierten Alan-Addukten zu neuartigen Strukturmotiven des Aluminiums.

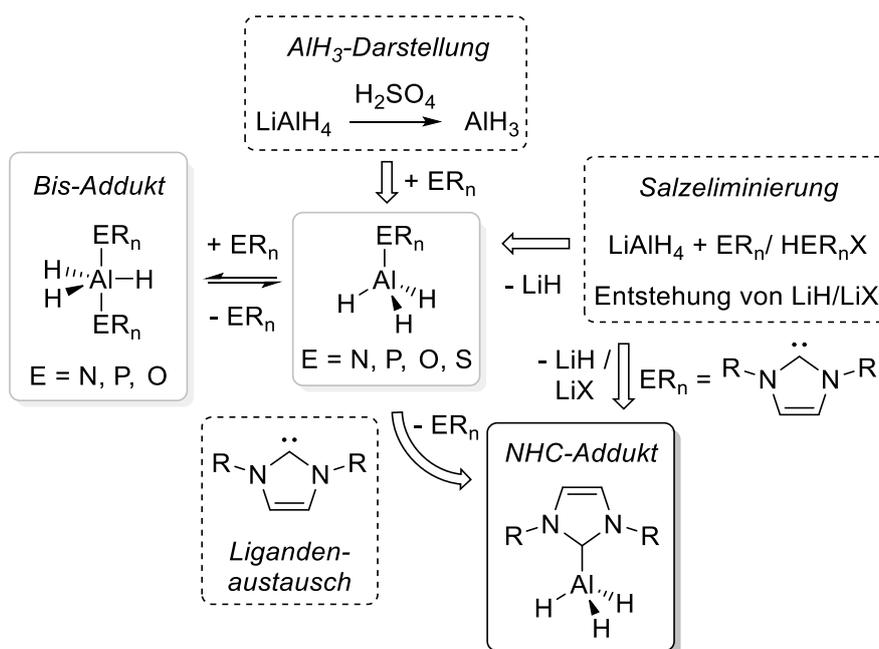
Darüber hinaus war es erst durch den Einsatz von Carbenen möglich, Substanzen mit neuartigen molekularen Strukturen in der Aluminium-Chemie zu isolieren (siehe Schema 50). Hierzu zählen unter anderem das Dialan (Dipp<sub>2</sub>Im)·H<sub>2</sub>Al–AlH<sub>2</sub>·(Dipp<sub>2</sub>Im) **LXVII**, welches von Jones *et al.* [259-260] durch die Magnesium(I)-vermittelte dehydrogenative Kupplung des Addukts (Dipp<sub>2</sub>Im)·AlH<sub>3</sub> synthetisiert wurde, sowie das cAAC stabilisierte neutrale Aluminiumradikal (cAAC<sup>Me</sup>)<sub>2</sub>·AlCl<sub>2</sub> **LXIX**, das durch die Reduktion des Addukts (cAAC<sup>Me</sup>)·AlCl<sub>3</sub> **LXVIII** in Anwesenheit eines weiteren Äquivalents des cyclischen Alkylaminocarbens erhalten wird und von Stalke & Roesky<sup>[265]</sup> beschrieben wurde (siehe Schema 50). Darüber hinaus zeigten Stephan *et al.*, dass durch Umsetzung der Addukte (Dipp<sub>2</sub>Im)·AlH<sub>3</sub> und (Bn<sub>2</sub>Im)·AlH<sub>3</sub> (Bn<sub>2</sub>Im = 1,3-Dibenzylimidazolin-2-yliden) mit [Ph<sub>3</sub>C]<sup>+</sup>[B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]<sup>-</sup> die NHC-stabilisierten Aluminium-Kationen [((Dipp<sub>2</sub>Im)·AlH(μ<sup>2</sup>-H))<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>·2[B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]<sup>-</sup> **LXX** und [(Bn<sub>2</sub>Im)·AlH]<sup>2+</sup>·2[B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]<sup>-</sup> hergestellt werden können (siehe Schema 50).<sup>[266]</sup>

Aufgrund der bereits ausführlich diskutierten Reaktivitäten *N*-heterocyclischer Carbene und cyclischer Alkylaminocarbene gegenüber Silanen<sup>[193]</sup>, Berylliumhydriden<sup>[194-195]</sup>, Phosphanen<sup>[190]</sup>, Zinnverbindungen<sup>[267]</sup> und speziell den Boranen,<sup>[189, 191-192, 196-198]</sup> sowie ersten Berichten über die Instabilität mancher NHC-Aluminium-Verbindungen, sollte im

Rahmen dieser Arbeit das Verhalten von verschiedenen Carbenen gegenüber Aluminiumhydriden detailliert untersucht werden.

### 2.3.3.1 UNTERSUCHUNGEN ZUR REAKTIVITÄT NHC-STABILISierter ALUMINIUMHYDRIDE GEGENÜBER CARBENEN

Lewis-Säure-Base-Addukte des Aluminiumhydrids sind bereits seit einiger Zeit in der Literatur bekannt. Generell sind bis dato drei unterschiedliche synthetische Zugänge beschrieben (siehe Schema 51).

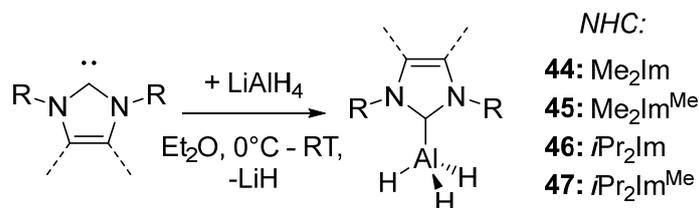


Schema 51: Literaturbekannte Synthesestrategien zur Darstellung von Donor-stabilisierten Alan-Addukten.

Zum einen können diese durch die Umsetzung von reinem  $\text{AlH}_3$ , welches zuvor aus der Reaktion von Lithiumaluminiumhydrid mit Schwefelsäure generiert wird, mit einem Zwei-Elektronen-Donor wie beispielsweise einem Amin oder Phosphan synthetisiert werden.<sup>[239]</sup> Alternativ dazu sind manche dieser Addukte durch die Reaktion von Lithiumaluminiumhydrid

mit der entsprechenden *Lewis*-Base oder deren protonierten Salzes unter Salzeliminierung zugänglich. Eine dritte wichtige Route verläuft über die Substitution des Trimethylamin-Liganden in  $(\text{Me}_3\text{N})\cdot\text{AlH}_3$  durch einen stärkeren  $\sigma$ -Donor-Liganden.<sup>[233-238, 240-254]</sup> Hierbei ist in Abhängigkeit von der Basizität und dem sterischen Anspruch der eingesetzten *Lewis*-Base die Darstellung von einfach und zweifach koordinierten Alan-Addukten möglich.<sup>[254]</sup>

Die meisten der in der Literatur beschriebenen NHC-stabilisierten Addukte werden durch die Salzeliminierung aus der Reaktion von Lithiumaluminiumhydrid mit dem entsprechenden NHC oder durch die Substitution des Trimethylamin-Liganden in  $(\text{Me}_3\text{N})\cdot\text{AlH}_3$  gewonnen.<sup>[248, 255-258]</sup> Für die hier vorgestellte Studie wurde die Synthese der  $(\text{NHC})\cdot\text{AlH}_3$  Addukte über die Salzeliminierung mit Lithiumaluminiumhydrid gewählt (siehe Schema 52).



Schema 52: Darstellung der NHC-stabilisierten Addukte  $(\text{Me}_2\text{Im})\cdot\text{AlH}_3$  **44**,  $(\text{Me}_2\text{Im}^{\text{Me}})\cdot\text{AlH}_3$  **45**,  $(i\text{Pr}_2\text{Im})\cdot\text{AlH}_3$  **46** und  $(i\text{Pr}_2\text{Im}^{\text{Me}})\cdot\text{AlH}_3$  **47** durch Umsetzung von Lithiumaluminiumhydrid mit einem Äquivalent des entsprechenden NHCs.

So werden die Addukte der Alkyl-substituierten *N*-heterocyclischen Carbene  $(\text{Me}_2\text{Im})\cdot\text{AlH}_3$  **44**,  $(\text{Me}_2\text{Im}^{\text{Me}})\cdot\text{AlH}_3$  **45**,  $(i\text{Pr}_2\text{Im})\cdot\text{AlH}_3$  **46** und  $(i\text{Pr}_2\text{Im}^{\text{Me}})\cdot\text{AlH}_3$  **47** durch die Reaktion von Lithiumaluminiumhydrid mit dem entsprechenden NHC bei 0 °C in Diethylether erhalten (siehe Schema 52). Das im Verlauf der Reaktion entstandene Lithiumhydrid wurde durch Filtration über Celite entfernt und anschließend konnten die Addukte als farblose kristalline Feststoffe in moderater bis guter Ausbeute isoliert werden (**44**: 56 %, **45**: 62 %, **46**: 73 %, **47**: 63 %). Diese Methode kann ebenfalls zur Darstellung der korrespondierenden deuterierten Addukte eingesetzt werden. Dies wurde exemplarisch durch die entsprechende Synthese von  $(i\text{Pr}_2\text{Im})\cdot\text{AlD}_3$  **46-d<sub>3</sub>** gezeigt (siehe Schema 52) und **46-d<sub>3</sub>** wurde ausgehend von kommerziell erhältlichem Lithiumaluminiumdeuterid als farbloser Feststoff in 57 % Ausbeute erhalten.

Die Addukte **44** bis **47** wurden durch NMR- und IR-spektroskopische Untersuchungen charakterisiert und die Koordination eines NHC-Liganden anhand der Ergebnisse der Elementaranalyse bestätigt. Die charakteristischen Al–H-Schwingungen der Addukte werden im IR-Spektrum in dem dafür typischen Bereich zwischen 1644 und 1784 cm<sup>-1</sup> detektiert und liegen damit in dem aus der Literatur bekannten Bereich (siehe Tabelle 5).<sup>[238, 240, 242, 248-249, 254]</sup> In Übereinstimmung mit theoretischen Rechnungen in der Gasphase (TURBOMOLE, RI-DFT, BP86/def2-SVP), die für (iPr<sub>2</sub>Im)·AlH<sub>3</sub> **46** drei scharfe Banden bei 1762, 1767 und 1787 cm<sup>-1</sup> (Scalierungsfaktor 0.9914<sup>[268]</sup>) vorhersagen, lässt sich im IR-Festkörper-Spektrum von (iPr<sub>2</sub>Im)·AlH<sub>3</sub> **46** neben einer breiten Bande bei 1719 cm<sup>-1</sup> eine weniger intensive Schulter bei 1776 cm<sup>-1</sup> beobachten (siehe Abbildung 31). Die Zuordnung der IR-Banden für die Al–H-Streckschwingung kann durch Vergleich mit dem IR-Spektrum des deuterierten Isotops (iPr<sub>2</sub>Im)·AlD<sub>3</sub> **46-d<sub>3</sub>** eindeutig bestätigt werden. Wie zu erwarten ist, sind für diese Derivate die entsprechenden Schwingungsbanden signifikant zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben und werden als breites Signal bei 1250 cm<sup>-1</sup> detektiert (siehe Abbildung 31).

Tabelle 5: Ausgewählte NMR-Verschiebungen (in ppm) und Al–H-Schwingungsbanden (in cm<sup>-1</sup>) der Verbindungen (Me<sub>2</sub>Im)·AlH<sub>3</sub> **44**, (Me<sub>2</sub>Im<sup>Me</sup>)·AlH<sub>3</sub> **45**, (iPr<sub>2</sub>Im)·AlH<sub>3</sub> **46**, (iPr<sub>2</sub>Im)·AlD<sub>3</sub> **46-d<sub>3</sub>** und (iPr<sub>2</sub>Im<sup>Me</sup>)·AlH<sub>3</sub> **47**.

	Al-H/D <sup>1</sup> H/ <sup>2</sup> D{ <sup>27</sup> Al}-NMR	NCN <sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H}-NMR	<sup>27</sup> Al{ <sup>1</sup> H}-NMR	$\nu_{\text{Al-H/D}}$
(Me <sub>2</sub> Im)·AlH <sub>3</sub> <b>44</b>	4.39	172.2	105.8 <sup>[a]</sup>	1717, 1784
(Me <sub>2</sub> Im <sup>Me</sup> )·AlH <sub>3</sub> <b>45</b>	4.48	168.7	106.4 <sup>[a]</sup> 104.4 <sup>[b]</sup>	1727
(iPr <sub>2</sub> Im)·AlH <sub>3</sub> <b>46</b>	4.53	170.3	106.3 <sup>[a]</sup> 105.3/105.8 <sup>[b]</sup>	1719, 1776
(iPr <sub>2</sub> Im)·AlD <sub>3</sub> <b>46-d<sub>3</sub></b>	4.57	170.3	106.3 <sup>[a]</sup>	1255
(iPr <sub>2</sub> Im <sup>Me</sup> )·AlH <sub>3</sub> <b>47</b>	4.60	170.0	107.8 <sup>[a]</sup> 103.6/103.8 <sup>[b]</sup>	1718, 1771

<sup>[a]</sup> <sup>27</sup>Al{<sup>1</sup>H}-NMR Resonanzen in Lösung, <sup>[b]</sup> <sup>27</sup>Al{<sup>1</sup>H}-NMR Resonanzen im Festkörper.

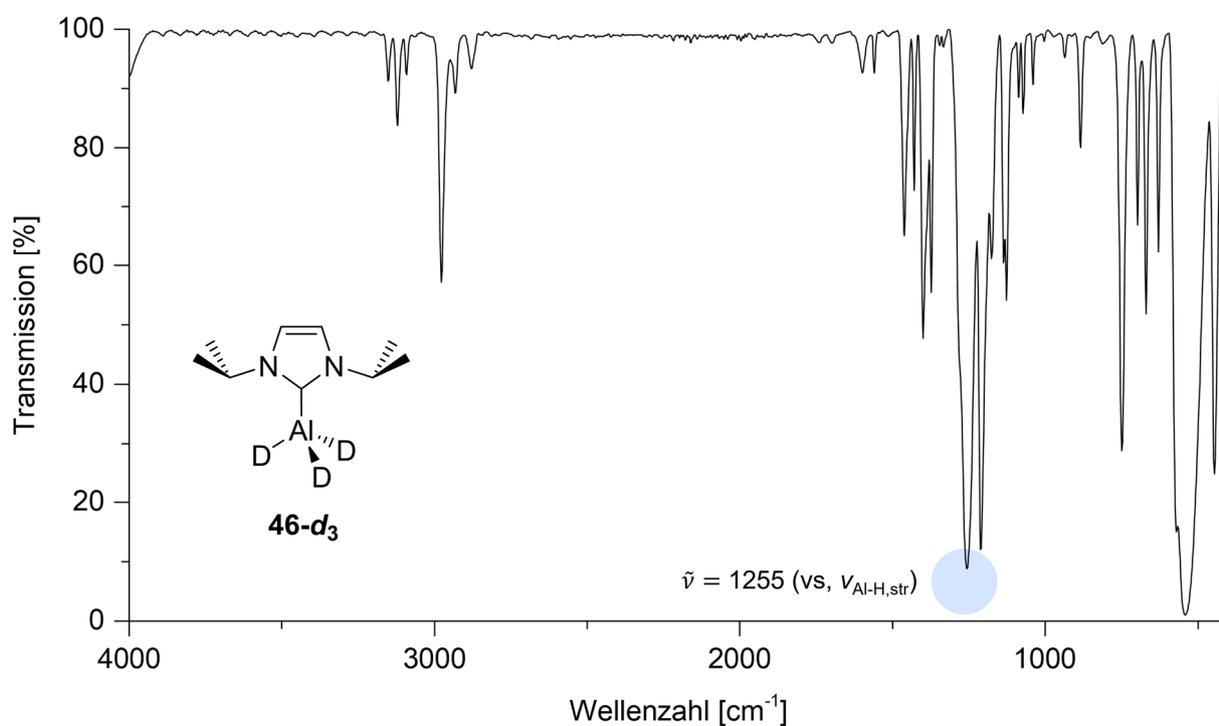
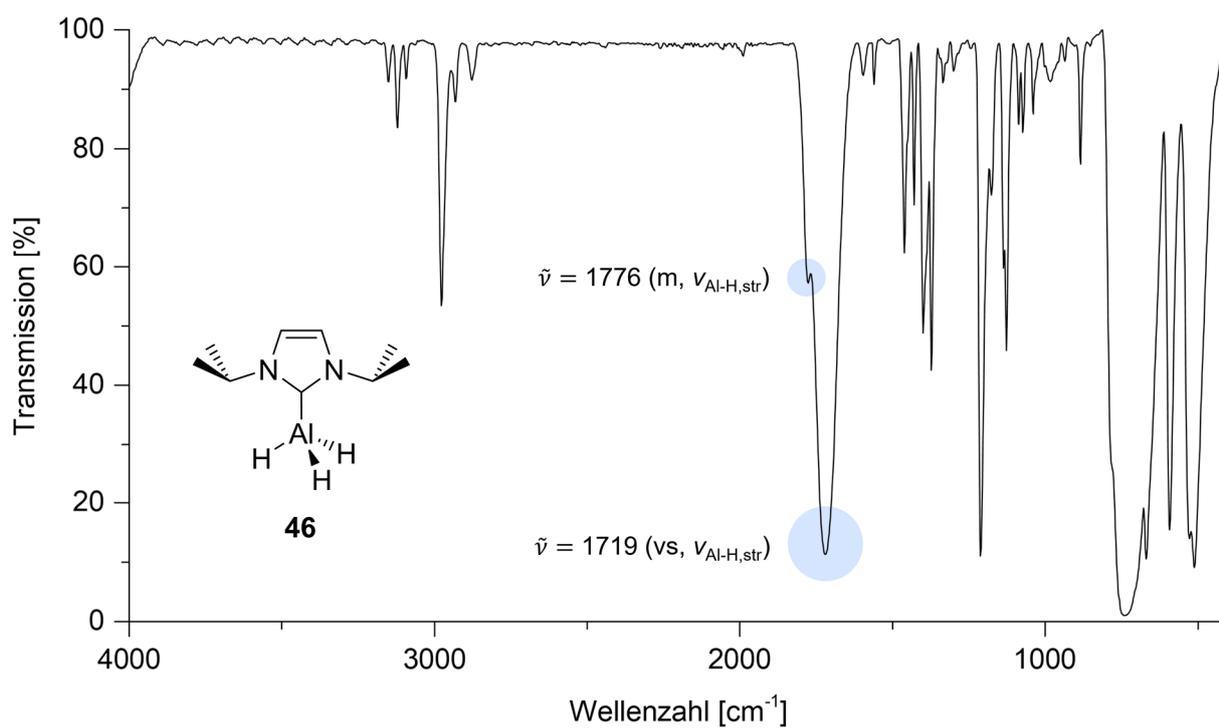


Abbildung 31: Infrarot-Spektren der Verbindungen  $(i\text{Pr}_2\text{Im})\cdot\text{AlH}_3$  **46** und  $(i\text{Pr}_2\text{Im})\cdot\text{AlD}_3$  **46-d<sub>3</sub>**, wobei die entsprechenden Banden der Al-H- beziehungsweise Al-D-Streckschwingung in blau markiert sind.

Ein ähnlich ausgeprägter Isotopeneffekt wurde bereits für die Al–H- und Al–D-Streckschwingung des Amin-Addukts  $(\text{Me}_3\text{N})\cdot\text{AlH}_3$  ( $\nu_{\text{Al-H}} = 1792 \text{ cm}^{-1}$ ) und dessen deuterierten Analogon  $(\text{Me}_3\text{N})\cdot\text{AlD}_3$  ( $\nu_{\text{Al-D}} = 1304 \text{ cm}^{-1}$ ) beobachtet.<sup>[269]</sup> Die Wellenzahlen der Al–H-Streckschwingung aller NHC-Alan-Addukte **44** – **47** sind in Tabelle 5 zusammengefasst. Darüber hinaus wurden die Verbindungen **44** – **47** durch NMR-spektroskopische Untersuchungen charakterisiert und die wichtigsten Resonanzen sind in Tabelle 5 aufgeführt. Die Addukte  $(\text{NHC})\cdot\text{AlH}_3$  ( $\text{NHC} = \text{Me}_2\text{Im}$  **44**,  $\text{Me}_2\text{Im}^{\text{Me}}$  **45**,  $i\text{Pr}_2\text{Im}$  **46**,  $i\text{Pr}_2\text{Im}^{\text{Me}}$  **47**) zeigen in den Protonen-NMR-Spektren für den jeweiligen NHC-Liganden scharfe Signale, während die Aluminium-gebundenen Wasserstoffatome aufgrund der  $^1J_{\text{AlH}}$ -Kopplung zum  $^{27}\text{Al}$ -Atom ( $I = 5/2$ ) und des hohen Quadrupolmoments des Aluminiumkerns ( $q = 14.7 \text{ fm}^2$ ) nur als stark verbreiterte Resonanzen (Bereich  $> 2.5 \text{ ppm}$ ) erscheinen. Allerdings können die Aluminium-gebundenen Wasserstoffatome der Verbindungen **44** – **47** durch  $^1\text{H}\{^{27}\text{Al}\}$ -NMR-spektroskopische Experimente in dem Bereich von 4.39 bis 4.60 ppm detektiert werden. Beispielsweise zeigt das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum für die Methylprotonen der *iso*-Propylreste der Verbindung  $(i\text{Pr}_2\text{Im})\cdot\text{AlH}_3$  **46** ein Dublett bei 0.93 ppm, während die entsprechenden Methinprotonen als Septett bei einer chemischen Verschiebung von 5.25 ppm nachgewiesen werden können. Für die Protonen des Rückgrats von **46** erscheint ein Singulett bei 6.23 ppm, während die Signale der Aluminium-gebundenen Hydride im  $^1\text{H}\{^{27}\text{Al}\}$ -NMR-Spektrum als breites Singulett bei 4.53 ppm detektiert werden. In dem entsprechenden  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum werden die Signale der Verbindung  $(i\text{Pr}_2\text{Im})\cdot\text{AlH}_3$  **46** bei 22.9 ( $i\text{Pr-CH}_3$ ), 51.6 ( $i\text{Pr-CH}$ ) und 117.0 ppm (NCHCHN) detektiert. Die Resonanzen der Carben-Kohlenstoffatome der  $(\text{NHC})\cdot\text{AlH}_3$  Addukte sind generell aufgrund des Quadrupolmoments des  $^{27}\text{Al}$ -Kerns schwer zu beobachten und erscheinen stark verbreitert. Das Signal des Carben-Kohlenstoffatoms des Addukts  $(i\text{Pr}_2\text{Im})\cdot\text{AlH}_3$  **46** wird im Vergleich zum freien  $i\text{Pr}_2\text{Im}$  (211.6 ppm) signifikant hochfeldverschoben bei 170.3 ppm nachgewiesen. Auch die Addukte der anderen Alkyl-substituierten NHCs zeigen in den  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren die Carben-Kohlenstoff-Resonanzen im Bereich zwischen 168.7 und 173.1 ppm. Die Aluminium-Resonanzen tetraedrischer  $\sigma$ -Donor-Alan-Addukte werden in den  $^{27}\text{Al}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren typischerweise in einem Bereich zwischen 100 und 140 ppm beobachtet. So wurde beispielsweise für die Verbindung  $(t\text{Bu}_3\text{P})\cdot\text{AlH}_3$  ein Signal bei einer chemischen Verschiebung von 121.8 ppm<sup>[240]</sup> detektiert, während die Resonanz des Amin-Addukts  $(\text{Me}_3\text{N})\cdot\text{AlH}_3$  bei 139.8 ppm<sup>[250]</sup> erscheint. Die

Verbindungen  $(\text{Me}_2\text{Im})\cdot\text{AlH}_3$  **44**,  $(\text{Me}_2\text{Im}^{\text{Me}})\cdot\text{AlH}_3$  **45**,  $(i\text{Pr}_2\text{Im})\cdot\text{AlH}_3$  **46** und  $(i\text{Pr}_2\text{Im}^{\text{Me}})\cdot\text{AlH}_3$  **47** weisen in Lösung breite Singulets in einem Verschiebungsbereich von 105.8 bis 107.8 ppm auf, der in guter Übereinstimmung mit den bis dato literaturbekannten  $(\text{NHC})\cdot\text{AlH}_3$  Addukten  $(i\text{Pr}_2\text{Im}^{\text{Me}})\cdot\text{AlH}_3$  ( $\delta = 106$  ppm)<sup>[256]</sup> und  $(\text{Mes}_2\text{Im})\cdot\text{AlH}_3$  ( $\delta = 107$  ppm)<sup>[255]</sup> ist.

Zusätzlich zu den NMR-spektroskopischen Untersuchungen in Lösung wurden exemplarisch für einige ausgewählte Addukte NMR-spektroskopische Experimente im Festkörper durchgeführt. Die beobachteten Resonanzen der Verbindungen  $(\text{Me}_2\text{Im}^{\text{Me}})\cdot\text{AlH}_3$  **45**,  $(i\text{Pr}_2\text{Im})\cdot\text{AlH}_3$  **46** und  $(i\text{Pr}_2\text{Im}^{\text{Me}})\cdot\text{AlH}_3$  **47** in den  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und  $^{27}\text{Al}\{^1\text{H}\}$ -Festkörper-NMR-Spektren sind in nahezu perfekter Übereinstimmung mit denen in Lösung. Dieser Befund bestätigt, dass die Addukte **45** – **47** sowohl in Lösung als auch im Festkörper dieselbe Struktur und Zusammensetzung besitzen (das Ergebnis der Einkristallstrukturanalyse von Verbindung  $(i\text{Pr}_2\text{Im})\cdot\text{AlH}_3$  **46** wird später diskutiert und ist in Abbildung 33 gezeigt). Das  $^{27}\text{Al}\{^1\text{H}\}$ -HPDec/MAS-NMR-Spektrum (HP = Hyperpolarisation, MAS = Magic Angle Spinning) der Verbindung  $(i\text{Pr}_2\text{Im})\cdot\text{AlH}_3$  **46** zeigt beispielsweise ein Signal mit einer isotropen chemischen Verschiebung von 105.8 ppm, welches die charakteristische Linienform (MAS quadrupolare Wechselwirkung zweiter Ordnung im Festkörper) eines tetraedrisch koordinierten,  $\text{sp}^3$ -hybridisierten Aluminiumatoms mit einer quadrupolaren Kopplungskonstanten von 9967 kHz und einem quadrupolaren Asymmetrie-Parameter von 0.07 besitzt (siehe Abbildung 32).

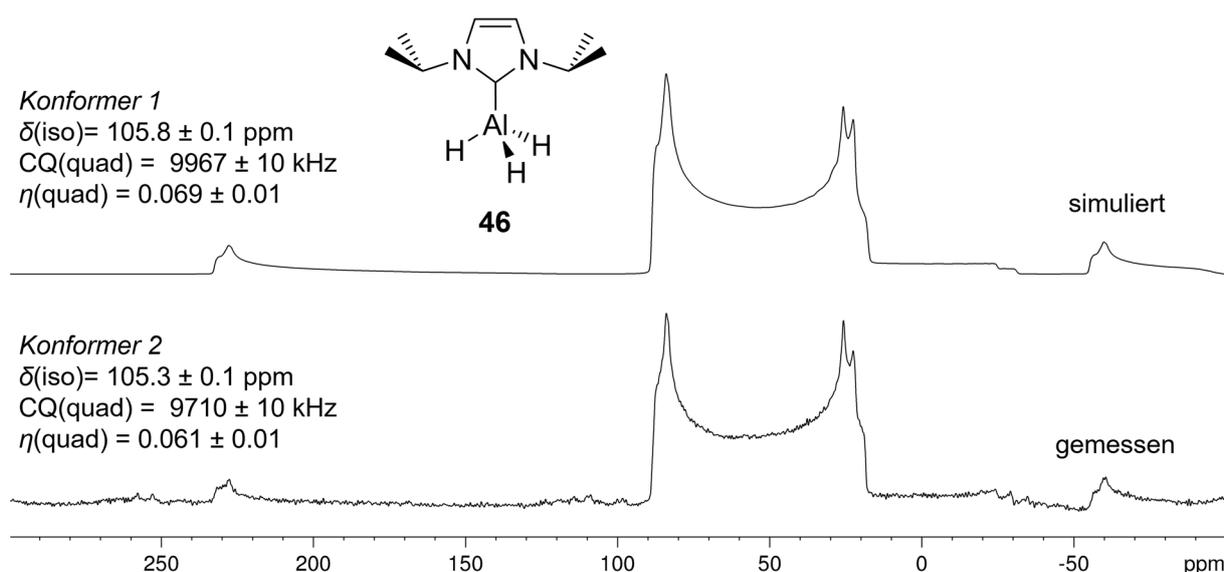


Abbildung 32:  $^{27}\text{Al}\{^1\text{H}\}$ -HPDec/MAS-NMR-Spektrum der Verbindung  $(i\text{Pr}_2\text{Im})\cdot\text{AlH}_3$  **46**.

Bei 105.3 ppm wird die isotrope chemische Verschiebung eines Rotationskonformers mit einer quadrupolaren Kopplungskonstante von 9710 kHz und einem quadrupolaren Asymmetrie-Parameter von 0.07 beobachtet. Das  $^{15}\text{N}$ -VACP/MAS-NMR-Spektrum (VACP = Variable Amplitude Cross Polarisation) zeigt für die beiden Stickstoffatome des NHC-Liganden ein Signal bei -167.3 ppm. Die in den  $^{27}\text{Al}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Verbindungen  $(\text{Me}_2\text{Im}^{\text{Me}})\cdot\text{AlH}_3$  **45** und  $(i\text{Pr}_2\text{Im}^{\text{Me}})\cdot\text{AlH}_3$  **47** im Festkörper detektierten Resonanzen sind ebenfalls mit den beobachteten Signalen in Lösung in perfekter Übereinstimmung und sind in Tabelle 5 aufgeführt. Die Linienformen der Addukte **45** und **47** entsprechen der Linienform der Verbindung **46**.

Die molekulare Struktur der Verbindung  $(i\text{Pr}_2\text{Im})\cdot\text{AlH}_3$  **46** wurde mittels Einkristallstrukturanalyse bestätigt (siehe Abbildung 33). Die in Verbindung **46** an das Aluminiumzentrum gebundenen Wasserstoffatome wurden auf der Elektronendichtekarte lokalisiert und isotrop verfeinert. Das zentrale Aluminiumatom befindet sich in einer tetraedrischen Umgebung und wird von einem *N*-heterocyclischen Carben und drei Wasserstoffatomen koordiniert.

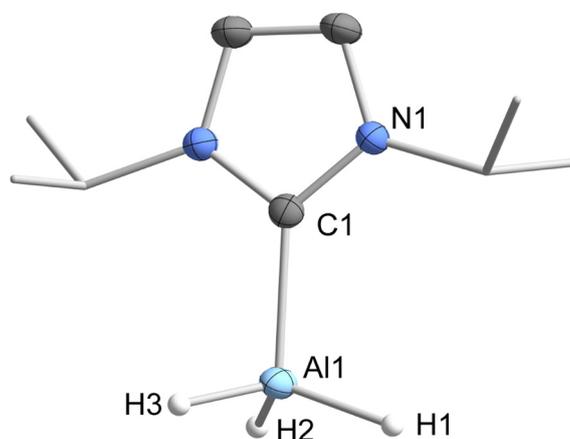
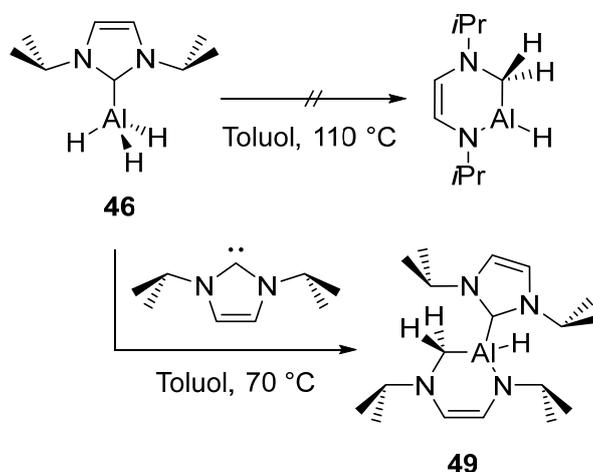


Abbildung 33: Molekülstruktur von  $(i\text{Pr}_2\text{Im})\cdot\text{AlH}_3$  **46** im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit). Mit Ausnahme der frei verfeinerten Aluminium-gebundenen Wasserstoffatome wurden die Wasserstoffatome aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°]: Al1–C1 2.0405(17), Al1–H1 1.54(2), Al1–H2 1.56(2), Al1–H3 1.492(19), Al2–C11 2.0375(17), Al2–H4 1.53(2), Al2–H5 1.52(2), Al2–H6 1.53(2); C1–Al1–H1 108.5(7), C1–Al1–H2 104.1(8), C1–Al1–H3 105.4(8), H1–Al1–H2 112.1(11), H1–Al1–H3 113.5(10), H2–Al1–H3 112.5(11), C11–Al2–H4 104.5(8), C11–Al2–H5 109.2(7), C11–Al2–H6 106.5(8), H4–Al2–H5 112.2(10), H4–Al2–H6 111.4(11), H5–Al2–H6 112.5(11).

Die von dem NHC-Liganden und den Substituenten (Wasserstoffatome) aufgespannten Winkel weichen mit 104.1(8) bis 113.5(19) ° nur marginal von dem idealen Winkel eines Tetraeders ( $\alpha = 109^\circ$ ) ab. Die NHC-Aluminium- sowie die Aluminium-Hydrid-Abstände sind mit 2.0375(17) und 2.0405(17) Å für Al–C<sub>NHC</sub> und 1.492(19) bis 1.56(2) Å für Al–H in Übereinstimmung mit den Bindungslängen der literaturbekannten Verbindung (Dipp<sub>2</sub>Im)·AlH<sub>3</sub> (Al–C<sub>NHC</sub>: 2.0556(13) Å, Al–H: 1.510(17) bis 1.546(17) Å <sup>[258]</sup>).

Experimentelle Untersuchungen zeigten, dass die NHC-stabilisierten Addukte **44** – **47** mindestens bis zum Siedepunkt von Toluol (110 °C) thermisch stabil sind. Hierfür wurden Lösungen des jeweiligen (NHC)·AlH<sub>3</sub> Addukts in Toluol für mehrere Tage auf 110 °C erhitzt und die im Anschluss isolierten Substanzen <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch untersucht. Exemplarisch wurde das Experiment mit einer Lösung von (*i*Pr<sub>2</sub>Im)·AlH<sub>3</sub> **46** in Toluol-*d*<sub>8</sub> wiederholt und ebenfalls für mehrere Tage auf 110 °C erhitzt. In den Protonen-Spektren wurden jeweils ausschließlich die Resonanzen des verwendeten Addukts detektiert und es konnte keine weitere Reaktion beobachtet werden (siehe Schema 53).



Schema 53: Die Reaktivität von (*i*Pr<sub>2</sub>Im)·AlH<sub>3</sub> **46** bei erhöhten Temperaturen und die durch ein zweites Äquivalent *i*Pr<sub>2</sub>Im ausgelöste Ringerweiterungsreaktion von (*i*Pr<sub>2</sub>Im)·AlH<sub>3</sub> **46** zu (*i*Pr<sub>2</sub>Im)·AlH(RER-*i*Pr<sub>2</sub>ImH<sub>2</sub>) **49**.

Wird allerdings bei der Herstellung der NHC-Alan-Addukte ein Überschuss (mehr als ein Äquivalent) an NHC eingesetzt, kommt es bereits bei Raumtemperatur zur Bildung eines unbekanntes Nebenprodukts, wie es beispielsweise in der Umsetzung von *i*Pr<sub>2</sub>Im mit

Lithiumaluminiumhydrid beobachtet werden konnte. Das Protonenspektrum dieser Lösung zeigt neben einem symmetrischen Signalsatz für die  $i\text{Pr}_2\text{Im}$ -Einheit in  $(i\text{Pr}_2\text{Im})\cdot\text{AlH}_3$  **46** einen zweiten weitaus komplexeren Resonanzsatz, der auf die Entstehung einer asymmetrischen Verbindung hinweist. In der stöchiometrischen Umsetzung von isoliertem  $(i\text{Pr}_2\text{Im})\cdot\text{AlH}_3$  **46** mit einem Äquivalent  $i\text{Pr}_2\text{Im}$  in Toluol bei 70 °C wurde anschließend im Verlauf von 16 Stunden ein Farbumschlag von farblos (Farbe von  $(i\text{Pr}_2\text{Im})\cdot\text{AlH}_3$  **46** in Lösung) zu strahlend orange beobachtet. Nach der Aufarbeitung des Rohprodukts wurde ein intensiv gelber Feststoff in 63 %iger Ausbeute erhalten, der äußerst empfindlich gegenüber Luft und Feuchtigkeit ist. Dieser zeigte sich als perfekt löslich in organischen Lösungsmittel wie *n*-Hexan, Toluol, Diethylether und THF, während in chlorierten Lösungsmitteln wie  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und  $\text{CHCl}_3$  augenblicklich Zersetzung eintritt. Das isolierte Produkt wurde anschließend anhand von NMR-spektroskopischen Untersuchungen und hochauflösender Massenspektrometrie in Kombination mit den Ergebnissen der Elementaranalyse als das Ringerweiterungsprodukt  $(i\text{Pr}_2\text{Im})\cdot\text{AlH}(\text{RER}-i\text{Pr}_2\text{ImH}_2)$  **49** identifiziert (siehe Schema 53). Durch das Erhitzen einer Lösung von äquimolaren Mengen an  $(i\text{Pr}_2\text{Im})\cdot\text{AlH}_3$  **46** und  $i\text{Pr}_2\text{Im}$  in  $\text{C}_6\text{D}_6$  für neun Stunden auf 70 °C konnte gezeigt werden, dass die Reaktion zu dem Ringerweiterungsprodukt  $(i\text{Pr}_2\text{Im})\cdot\text{AlH}(\text{RER}-i\text{Pr}_2\text{ImH}_2)$  **49** quantitativ und ohne Bildung von Nebenprodukten verläuft (siehe Abbildung 34). Überraschenderweise wird unmittelbar nach der Addition des NHCs  $i\text{Pr}_2\text{Im}$  zu der Lösung des Addukts  $(i\text{Pr}_2\text{Im})\cdot\text{AlH}_3$  **46** in  $\text{C}_6\text{D}_6$  bei Raumtemperatur nur ein einziger Signalsatz an NHC-Protonen für  $i\text{Pr}_2\text{Im}$  und  $(i\text{Pr}_2\text{Im})\cdot\text{AlH}_3$  **46** detektiert. Dies deutet darauf hin, dass entweder unmittelbar nach Zusammengabe der Reagenzien das Bis-NHC-Addukt  $\text{trans}-(i\text{Pr}_2\text{Im})_2\cdot\text{AlH}_3$  **48** mit zwei intakten NHC-Einheiten am zentralen Aluminiumatom entsteht, oder ein schneller Austausch des NHC-Liganden stattfindet, der auf der NMR-Zeitskala nicht mehr aufgelöst werden kann. Der signifikante Unterschied zwischen den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren des isolierten Addukts **46** und dieser Mischung liegt in der Verschiebung der Resonanz der Methin-Protonen der *iso*-Propylreste des NHCs. Diese lässt sich im Vergleich zu **46** (5.25 ppm) hochfeldverschoben bei 4.86 ppm detektieren und erscheint bei 70 °C stark verbreitert. Gleichermäßen zeigt das  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum nur einen Satz an Signalen für die  $i\text{Pr}_2\text{Im}$ -Einheiten. Hier ist die Resonanz des Carben-Kohlenstoffatoms von ursprünglich 170.3 ppm für  $(i\text{Pr}_2\text{Im})\cdot\text{AlH}_3$  **46** signifikant zu tieferem Feld bei 188.9 ppm verschoben. Das Signal des

Aluminiumkern erscheint im  $^{27}\text{Al}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum nahezu unverändert bei 107.2 ppm (**46**:  $\delta = 106.3$  ppm).

Ausgehend von *trans*-(*iPr*<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>·AlH<sub>3</sub> **48** kann die Bildung des Ringexpansionsprodukts (*iPr*<sub>2</sub>Im)·AlH(RER-*iPr*<sub>2</sub>ImH<sub>2</sub>) **49** während des Reaktionsverlaufs im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum leicht verfolgt werden (siehe Abbildung 34).

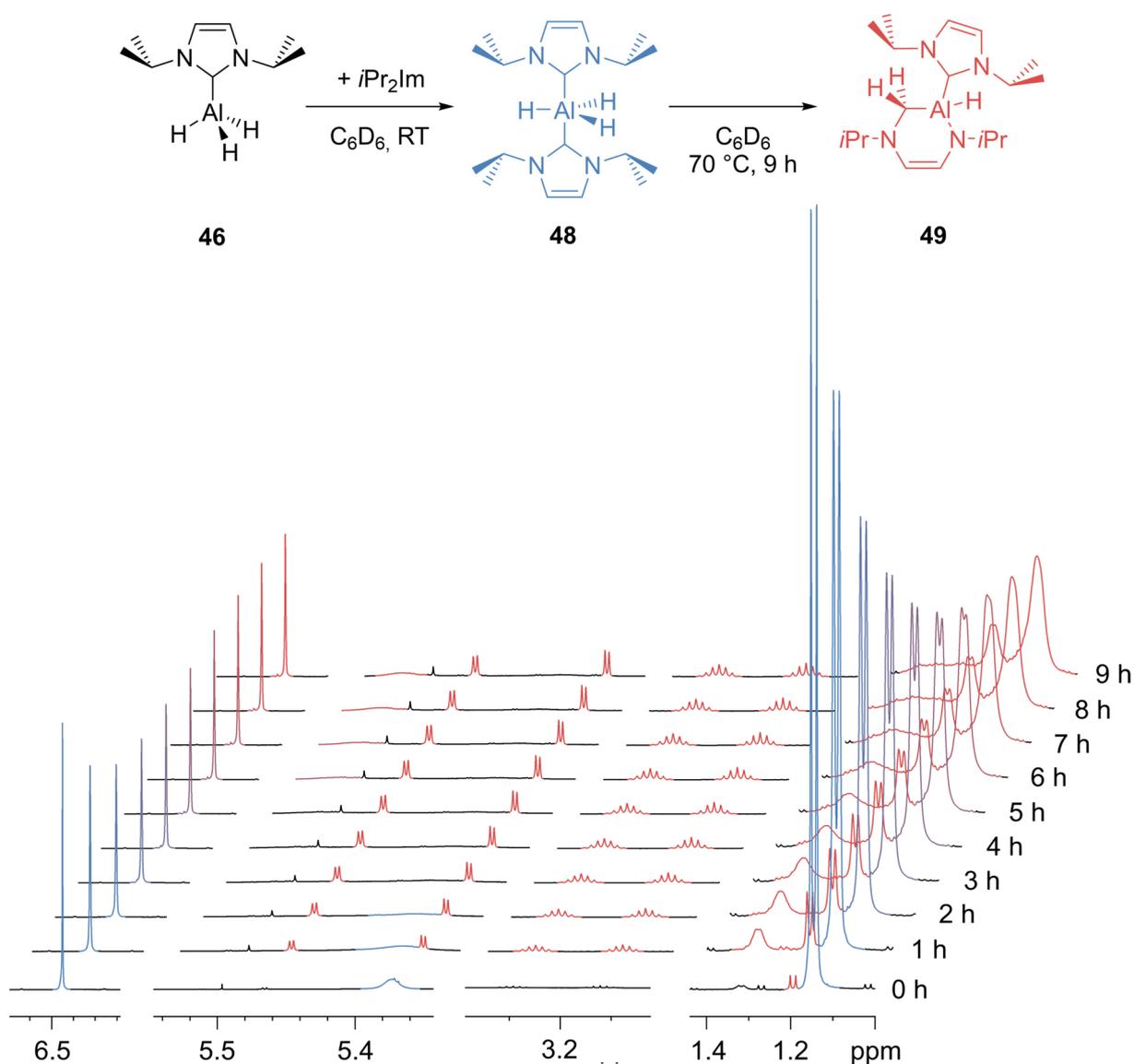


Abbildung 34:  $^1\text{H}$ -NMR-Zeitverlaufsexperiment der Reaktion von (*iPr*<sub>2</sub>Im)·AlH<sub>3</sub> **37** mit einem Äquivalent *iPr*<sub>2</sub>Im zu *trans*-(*iPr*<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>·AlH<sub>3</sub> **48** (blau-gefärbte Signale) und dessen Ringexpansion einer NHC-Einheit unter Bildung von (*iPr*<sub>2</sub>Im)·AlH(RER-*iPr*<sub>2</sub>ImH<sub>2</sub>) **49** (rot-gefärbte Signale) bei 70 °C innerhalb von 9 Stunden.

Im Laufe der Reaktion spaltet die Resonanz der NHC-Rückgrat-Protonen von **48** bei 6.45 ppm in ein Singulett bei 6.38 ppm für die intakte NHC-Einheit am Aluminiumzentrum und zwei weitere Dubletts bei 4.85 und 5.33 ppm für das asymmetrische Rückgrat der ringgeöffneten *iPr*<sub>2</sub>Im-Einheit von **49** auf. Die Resonanz der Methinprotonen bei 4.86 ppm spaltet ebenfalls zu einem Septett bei 5.61 ppm für das intakte NHC und zwei Septetts bei 3.12 und 3.30 ppm für die insertierte NHC-Einheit auf. Die Signale der diastereotopen AlCH<sub>2</sub>N-Protonen von **49** werden bei 70 °C als zwei breite Dubletts bei 1.86 und 2.37 ppm detektiert und erscheinen bei Raumtemperatur als zwei scharfe Dubletts mit einem Dacheffekt und einer geminalen Kopplungskonstante von 12.3 Hz. Das <sup>27</sup>Al{<sup>1</sup>H}-NMR-Signal der Verbindung (*iPr*<sub>2</sub>Im)·AlH(RER-*iPr*<sub>2</sub>ImH<sub>2</sub>) **49** wird als breites Singulett bei 119.9 ppm deutlich tieffeldverschoben im Vergleich zu der Resonanz des Edukts (*iPr*<sub>2</sub>Im)·AlH<sub>3</sub> **46** (106.3 ppm) detektiert. Im Gegensatz dazu weist das <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum eine charakteristisch hochfeldverschobene Resonanz des früheren Carben-Kohlenstoffatoms AlCH<sub>2</sub>N bei 29.7 ppm auf. Jeweils zwei weitere Signale werden für die endocyclischen Methin-Kohlenstoffatome bei 53.1 und 57.6 ppm detektiert, während die Methylgruppen der *iso*-Propylreste der ringerweiterten NHC-Einheit zwei Signale bei 18.9 ppm zeigen. Die Resonanz des Carben-Kohlenstoffatoms der intakten *iPr*<sub>2</sub>Im-Einheit wird nur marginal verschoben bei 169.8 ppm beobachtet ((*iPr*<sub>2</sub>Im)·AlH<sub>3</sub> **46**: 170.3 ppm). Wie in Abbildung 34 zu sehen ist, lässt sich im Verlauf der Reaktion kein weiteres Intermediat in Lösung nachweisen, das Rückschlüsse auf den mechanistischen Ablauf ermöglichen würde. Das IR-Spektrum der isolierten Verbindung (*iPr*<sub>2</sub>Im)·AlH(RER-*iPr*<sub>2</sub>ImH<sub>2</sub>) **49** zeigt nur ein charakteristisches Band für die Al–H-Streckschwingung bei 1747 cm<sup>-1</sup>.

Ausgehend von den zeitabhängigen <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopischen Untersuchungen (Abbildung 34) wurde ein Umsatz-Zeit-Diagramm erstellt, welches in Abbildung 35 gezeigt ist. Hierfür wurde der Umsatz des *in situ* generierten Bis-Carben-Addukts *trans*-(*iPr*<sub>2</sub>Im)·AlH<sub>3</sub> **48** zum Ringerweiterungsprodukt (*iPr*<sub>2</sub>Im)·AlH(RER-*iPr*<sub>2</sub>ImH<sub>2</sub>) **49** durch Integration der entsprechenden Resonanzen bestimmt. Für das Edukt *trans*-(*iPr*<sub>2</sub>Im)·AlH<sub>3</sub> **48** wurde hierbei das Integral der Resonanz des Rückgrats der intakten *iPr*<sub>2</sub>Im-Einheit verwendet, von dem die Integrale der aufgespaltenen Methin-Protonen bei 3.12 und 3.30 ppm des ringerweiterten NHCs in (*iPr*<sub>2</sub>Im)·AlH(RER-*iPr*<sub>2</sub>ImH<sub>2</sub>) **49** abgezogen wurden. Der Anteil des Produkts wurde über die Integration der aufgespaltenen Methin-Protonen bei 3.12 und 3.30 ppm bestimmt.

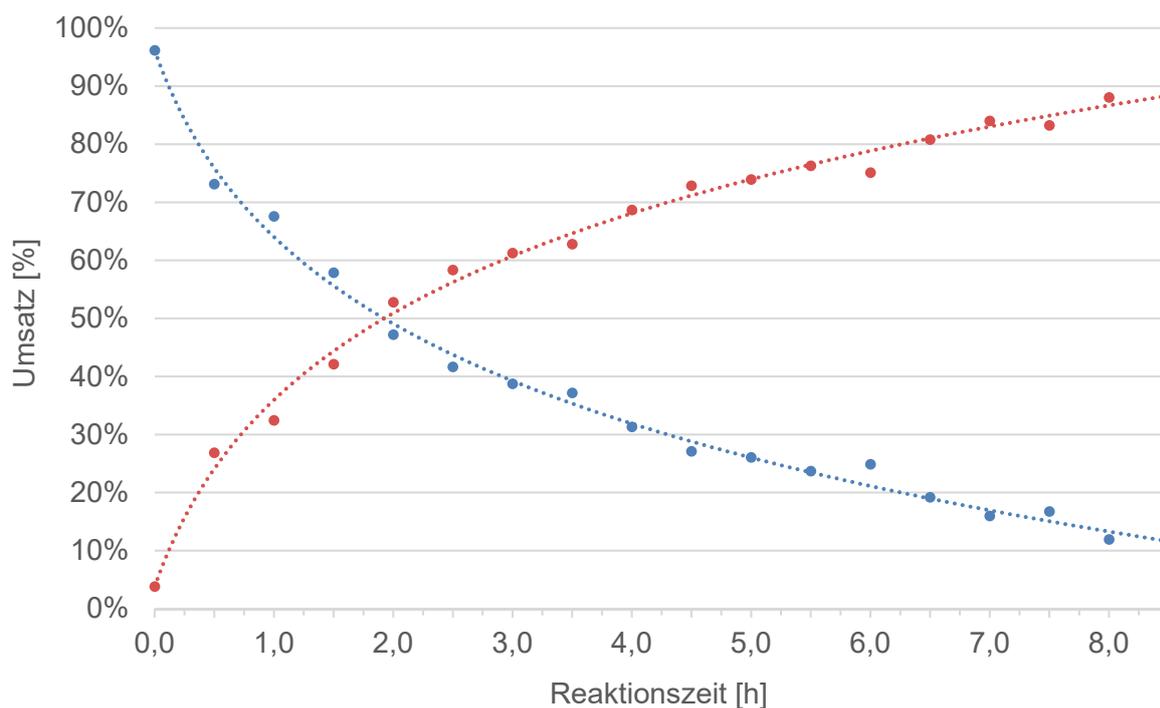


Abbildung 35: Umsatz-Zeit-Diagramm der Ringerweiterungsreaktion von  $\text{trans-(iPr}_2\text{Im)}_2\cdot\text{AlH}_3$  **48** (blaue Punkte) zu  $(\text{iPr}_2\text{Im})\cdot\text{AlH(RER-iPr}_2\text{ImH}_2)$  **49** (rote Punkte) in  $\text{C}_6\text{D}_6$  bei  $70\text{ }^\circ\text{C}$ .

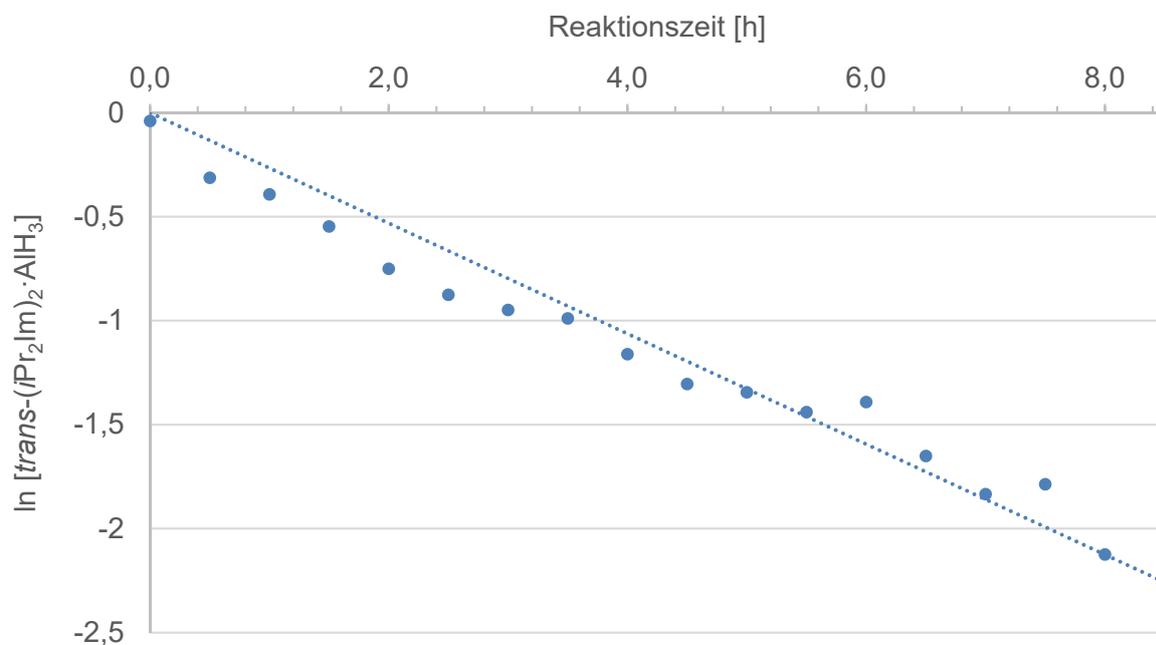
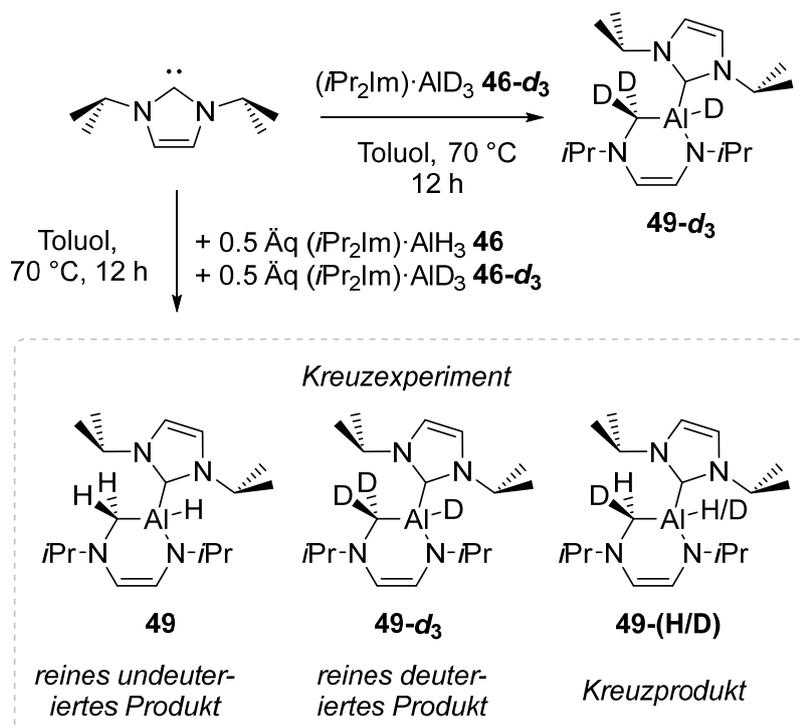


Abbildung 36: Grafische Auftragung von  $\ln[\text{trans-(iPr}_2\text{Im)}_2\cdot\text{AlH}_3$  **48**] gegen die Zeit mit einer linearen Regression ( $\ln[\text{trans-(iPr}_2\text{Im)}_2\cdot\text{AlH}_3$  **48**] =  $-0,2634 \cdot t$ ).

Durch die Auftragung des natürlichen Logarithmus des prozentualen Anteils des Edukts *trans*-(*iPr*<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>·AlH<sub>3</sub> **48** in Abhängigkeit von der Reaktionszeit zeigt sich, dass die Ringexpansionsreaktion einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung folgt (siehe Abbildung 36). Die Beobachtungen in zeitabhängigen NMR-spektroskopischen Untersuchungen, welche zeigen dass unverzüglich nach Zusammengabe von (*iPr*<sub>2</sub>Im)·AlH<sub>3</sub> **46** und *iPr*<sub>2</sub>Im das Bis-NHC-Addukt *trans*-(*iPr*<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>·AlH<sub>3</sub> **48** gebildet wird, lassen in Kombination mit den Ergebnissen der kinetischen Auswertung vermuten, dass die Reaktion von *trans*-(*iPr*<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>·AlH<sub>3</sub> **48** zu (*iPr*<sub>2</sub>Im)·AlH(RER-*iPr*<sub>2</sub>ImH<sub>2</sub>) **49** nach einem monomolekularen Mechanismus über die intramolekulare Insertion der {(*iPr*<sub>2</sub>Im)·AlH}-Einheit in den Ring der zweiten *iPr*<sub>2</sub>Im-Einheit verläuft. Die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion wurde durch die lineare Regression zu  $k = 7.32 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  mit der dazugehörigen Halbwertszeit von  $\tau_{1/2} = 158 \text{ min}$  bei 70 °C bestimmt.

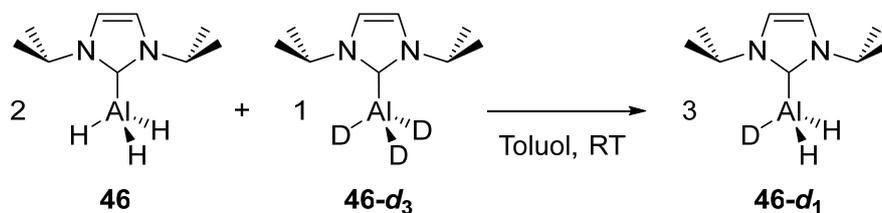
Zusätzlich zu den kinetischen Untersuchungen wurden unter Verwendung von (*iPr*<sub>2</sub>Im)·AlD<sub>3</sub> **46-d<sub>3</sub>** Deuterierungsexperimente durchgeführt. Die Reaktion des deuterierten Addukts (*iPr*<sub>2</sub>Im)·AlD<sub>3</sub> **46-d<sub>3</sub>** mit einem Äquivalent *iPr*<sub>2</sub>Im in Toluol führt bei 70 °C ausschließlich zur Entstehung des am ehemaligen Carben-Kohlenstoffatom zweifach deuterierten Ringerweiterungsprodukts (*iPr*<sub>2</sub>Im)·AlD(RER-*iPr*<sub>2</sub>ImD<sub>2</sub>) **49-d<sub>3</sub>** (siehe Schema 54). Dies demonstriert, dass die in der Reaktion auf das Carben-Kohlenstoffatom übertragenen Wasserstoffatome exklusiv vom Alan-Addukt (*iPr*<sub>2</sub>Im)·AlH<sub>3</sub> **46** beziehungsweise (*iPr*<sub>2</sub>Im)·AlD<sub>3</sub> **46-d<sub>3</sub>** stammen und das Lösungsmittel nicht in den Reaktionsprozess involviert ist. Die Umsetzung von *iPr*<sub>2</sub>Im mit einer 1:1-Mischung aus (*iPr*<sub>2</sub>Im)·AlH<sub>3</sub> **46** und (*iPr*<sub>2</sub>Im)·AlD<sub>3</sub> **46-d<sub>3</sub>** führt in einem H/D-Kreuzexperiment zu der Bildung von (*iPr*<sub>2</sub>Im)·AlH(RER-*iPr*<sub>2</sub>ImH<sub>2</sub>) **49**, (*iPr*<sub>2</sub>Im)·AlD(RER-*iPr*<sub>2</sub>ImD<sub>2</sub>) **49-d<sub>3</sub>** und dem H/D-Kreuzprodukt (*iPr*<sub>2</sub>Im)·AlH/D(RER-*iPr*<sub>2</sub>ImHD) **49-(H/D)**. Die Entstehung des H/D-Kreuzprodukts (*iPr*<sub>2</sub>Im)·AlH/D(RER-*iPr*<sub>2</sub>ImHD) **49-(H/D)** könnte durch einen bimolekularen Reaktionsmechanismus erklärt werden und steht damit im Widerspruch zu den aus dem NMR-Experiment gezogenen Schlussfolgerungen, dass es sich hierbei um eine monomolekulare Reaktion handelt.



Schema 54: Deuterierungsexperimente zu der Ringerweiterungsreaktion des NHC-Alan-Addukts  $(iPr_2Im) \cdot AlH_3$  **46** mit einem weiteren Äquivalent  $iPr_2Im$ .

$(iPr_2Im) \cdot AlH/D(RER-iPr_2ImHD)$  **49-(H/D)** könnte aber auch aufgrund eines H/D-Austauschs zwischen den Addukten  $(iPr_2Im) \cdot AlH_3$  **46** und  $(iPr_2Im) \cdot AlD_3$  **46-d<sub>3</sub>** entstehen. Dieser müsste, um die Entstehung von **49-(H/D)** zu erklären, stattfinden bevor *trans*- $(iPr_2Im)_2 \cdot AlH_3$  **48** überhaupt gebildet wird. Indem  $(iPr_2Im) \cdot AlH_3$  **46** und  $(iPr_2Im) \cdot AlD_3$  **46-d<sub>3</sub>** in einem Verhältnis von 2:1 in  $C_6D_6$  bei Raumtemperatur gelöst wurden, konnte belegt werden, dass diese Vermutung zutrifft und der H/D-Austausch zwischen den Addukten stattfindet (siehe Schema 55).

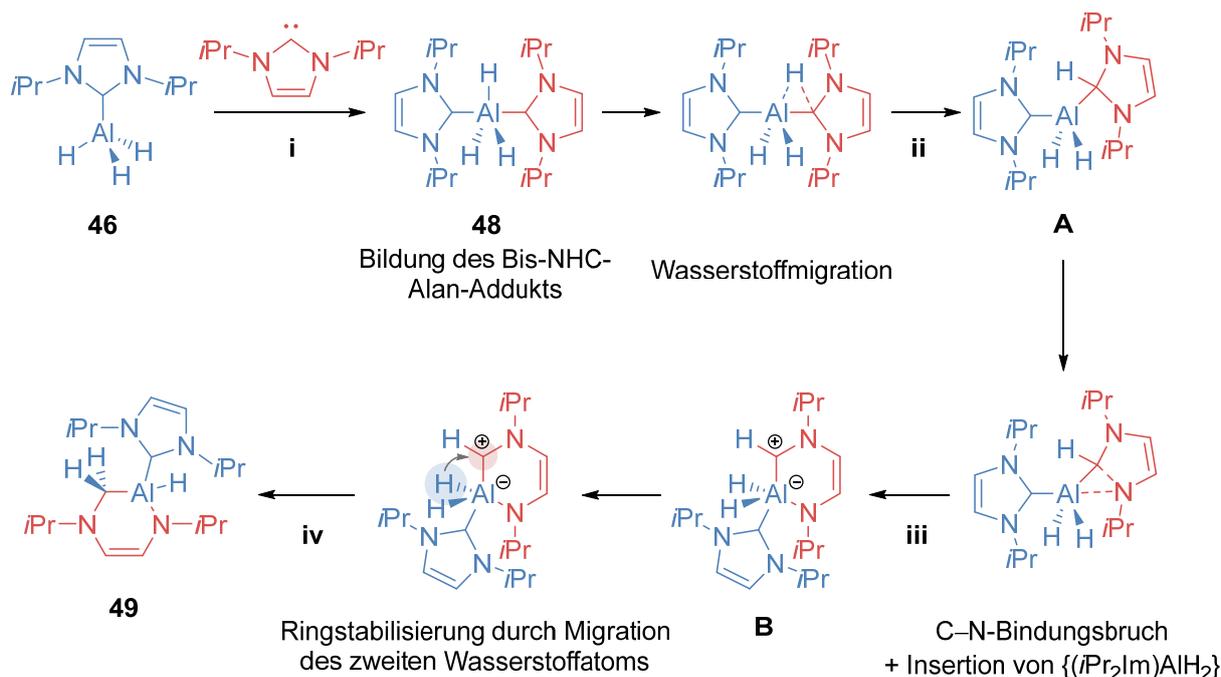
*H/D-Austausch zwischen den Addukten*



Schema 55: Experiment zum H/D-Austausch der (NHC)-Alan-Addukte untereinander durch Umsetzung von zwei Äquivalenten  $(iPr_2Im) \cdot AlH_3$  **46** und einem Äquivalent  $(iPr_2Im) \cdot AlD_3$  **46-d<sub>3</sub>** zu  $(iPr_2Im) \cdot AlH_2D$  **46-d<sub>1</sub>**.

Sofort nach der Zugabe des Lösungsmittels bei Raumtemperatur wird ein neuer Signalsatz detektiert der sich deutlich von denen der Addukte **46** und **46-d<sub>3</sub>** unterscheidet. Die Resonanzen der Aluminium-gebundenen Protonen erscheinen im Vergleich zu  $(iPr_2Im) \cdot AlH_3$  **46** ( $\delta = 4.53$  ppm) leicht verschoben bei 4.52 ppm, während die restlichen Protonen bei 0.98 ppm ( $iPr-CH_3$ , **46**: 0.94 ppm, **46-d<sub>3</sub>**: 0.95 ppm), 5.22 ppm ( $iPr-CH$ , **46**: 5.25 ppm, **46-d<sub>3</sub>**: 5.23 ppm) und 6.39 (NCHCHN, **46**: 6.23 ppm, **46-d<sub>3</sub>**: 6.30 ppm) detektiert werden. Eine ähnliche Tendenz wird für die Resonanzen der Deuteriumatome im  ${}^2D\{{}^{27}Al\}$ -NMR-Spektrum beobachtet. Hier wird die Resonanz des H/D-Austauschprodukts  $(iPr_2Im) \cdot AlH_2D$  **46-d<sub>1</sub>** bei 4.55 ppm detektiert, während die deuterierte Verbindung ein Signal bei 4.57 ppm zeigt. Im  ${}^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektrum erscheint die Resonanz des Carben-Kohlenstoffatoms leicht verschoben bei 169.7 ppm (**46**: 170.3 ppm, **46-d<sub>3</sub>**: 170.3 ppm). Das signifikanteste Indiz, dass ein H/D-Austausch zwischen  $(iPr_2Im) \cdot AlH_3$  **46** und  $(iPr_2Im) \cdot AlD_3$  **46-d<sub>3</sub>** zu  $(iPr_2Im) \cdot AlH_2D$  **46-d<sub>1</sub>** erfolgt ist liefert das IR-Spektrum der isolierten Verbindung im Festkörper. Hier kann das Fehlen der charakteristischen intensiven Al–H/D-Banden von  $(iPr_2Im) \cdot AlH_3$  **46** bei  $1719\text{ cm}^{-1}$  und  $(iPr_2Im) \cdot AlD_3$  **46-d<sub>3</sub>**  $1250\text{ cm}^{-1}$  beobachtet werden.

Aus den Beobachtungen lässt sich schließen, dass die Entstehung des Kreuzprodukts  $(iPr_2Im) \cdot AlH/D(RER-iPr_2ImHD)$  **49-(H/D)** auf den H/D-Austausch der Startmaterialien  $(iPr_2Im) \cdot AlH_3$  **46** und  $(iPr_2Im) \cdot AlD_3$  **46-d<sub>3</sub>** zurückzuführen ist und nicht in einem bimolekularen Reaktionsmechanismus begründet ist. In Anlehnung an den für die Silan-vermittelte Ringerweiterung von *N*-heterocyclischen Carbenen postulierten Mechanismus<sup>[193, 203]</sup> verläuft der Reaktionspfad der Ringerweiterung in der Koordinationssphäre des Aluminiums vermutlich wie in Schema 56 gezeigt: Im ersten Schritt entsteht durch Koordination des zweiten Carbens aus  $(iPr_2Im) \cdot AlH_3$  **46** und  $iPr_2Im$  das Bis-Carben-Addukt  $trans-(iPr_2Im)_2 \cdot AlH_3$  **48** (i). Anschließend wird vermutlich die Al–H-Bindung durch Insertion des NHC gespalten und es entsteht das Intermediat **A** (ii). Der darauffolgende Amid-Transfer vom Carben-Kohlenstoffatom auf das Aluminiumatom führt zu Intermediat **B** (iii), welches anschließend durch einen Hydrid-Shift vom Aluminiumatom auf das ehemalige Carben-Kohlenstoffatom zum Produkt  $(iPr_2Im) \cdot AlH(RER-iPr_2ImH_2)$  **49** reagiert (iv).



Schema 56: Postulierter Mechanismus der Ringerweiterungsreaktion von  $(iPr_2Im) \cdot AlH_3$  **37** mit  $iPr_2Im$  zu  $(iPr_2Im) \cdot AlH(RER-iPr_2ImH_2)$  **49** mittels des Bis-NHC-Addukts  $trans-(iPr_2Im)_2 \cdot AlH_3$  **48**.

Trotz wiederholter Versuche aus verschiedenen Lösungsmitteln unter variierenden Bedingungen zur Strukturanalyse geeignete Einkristalle der Verbindung  $(iPr_2Im) \cdot AlH(RER-iPr_2ImH_2)$  **49** zu erhalten, war dies im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich. Lediglich in einem Fall konnten geeignete Einkristalle der hydrolysierten Form der Verbindung **49** erhalten werden und die Konnektivität am Aluminiumatom bestätigt werden. Das Ergebnis der Kristallstrukturanalyse der Verbindung  $\{[(iPr_2Im) \cdot Al(RER-iPr_2ImH_2)]_2(\mu^2-O)\}$  **50** ist in Abbildung 37 gezeigt.

Das zentrale Aluminiumatom ist von dem ehemaligen Carben-Kohlenstoffatom und dem Stickstoffatom des ringgeöffneten NHCs sowie von einer intakten  $iPr_2Im$ -Einheit und dem verbrückenden Sauerstoffatom tetraedrisch koordiniert. Die NHC-Aluminium-Bindungslänge weicht mit  $2.0709(18)$  Å nur marginal von der entsprechenden Bindungslänge in  $(iPr_2Im) \cdot AlH_3$  **46** mit  $2.0405(17)$  Å ab. Der  $Al-C_{RER-NHC}$ -Atomabstand von  $1.999(2)$  Å und der  $Al-N_{RER-NHC}$ -Abstand von  $1.8514(17)$  Å entsprechen denen der literaturbekannten Daten für Aluminium-Kohlenstoff- ( $1.99$  Å<sup>[270]</sup>) und Aluminium-Stickstoff-Einfachbindungen ( $1.88$  Å<sup>[262]</sup>).

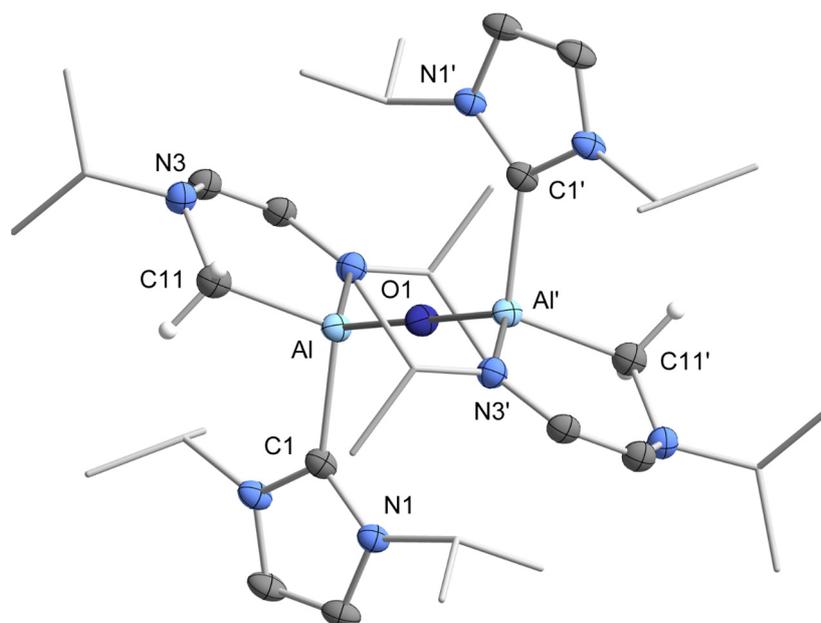


Abbildung 37: Molekülstruktur von  $[(iPr_2Im) \cdot Al(RER-iPr_2ImH_2)]_2(\mu^2-O)_3$  **50** im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit). Mit Ausnahme der frei verfeinerten Aluminiumgebundenen Wasserstoffatome wurden die Wasserstoffatome aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°]: Al–C1 2.0709(18), Al–C11 1.999(2), Al–N4 1.8514(17), Al–O1 1.6996(6); C1–Al1–C11 108.01(8), C1–Al1–O1 108.38(6), C11–Al1–O1 114.48(6), N4–Al1–O1 118.69(6), C1–Al1–N4 104.10(7), C11–Al1–N4 102.29(8).

Trotz zahlreicher Versuche war es ebenfalls nicht möglich Einkristalle der Verbindung  $trans-(iPr_2Im)_2 \cdot AlH_3$  **48** zu erhalten. Stattdessen wurden wiederholt Einkristalle der Verbindung  $[(iPr_2Im)_4 \cdot AlH_2]^+ [(H_3Al^o iPr_2Im) \cdot AlH_3]^-$  **51** aus der der Reaktion von  $(iPr_2Im) \cdot AlH_3$  **46** mit  $iPr_2Im$  isoliert und kristallographisch charakterisiert (siehe Abbildung 38).

Gleichermaßen wurde mehrfach die Verbindung  $[(iPr_2Im)_4 \cdot AlH_2]^+ [(iPr_2Im)_2 Li(AlH_4)_2]^-$  **52** (siehe Abbildung 39) mit einem weiteren Molekül  $(iPr_2Im) \cdot AlH_3$  in der Elementarzelle als Einkristall aus der Reaktion von Lithiumaluminiumhydrid mit zwei Äquivalenten  $iPr_2Im$  in  $Et_2O$  erhalten. Im kationischen Teil  $[(iPr_2Im)_4 \cdot AlH_2]^+$  dieser ionischen Verbindungen ist das Aluminium-Kation von vier *N*-heterocyclischen Carbenen und zwei Wasserstoffatomen umgeben. Zusammen spannen sie einen fast idealen oktaedrischen Koordinationspolyeder um das zentrale Metall-Kation auf. In dem anionischen Teil der Verbindung **51** ist eine  $\{AlH_3\}$ -Einheit in einer Lewis-Säure-Base-Wechselwirkung an die 2-Position des NHCs koordiniert, während eine weitere  $\{AlH_3\}$ -Einheit an das Rückgrat des gleichen NHCs gebunden ist. Das NHC  $iPr_2Im$  bindet also einmal in seinem „normalen“ und einmal in seinem „abnormalen“ Koordinationsmodus und verbrückt somit zwei  $\{AlH_3\}$ -Einheiten miteinander. Die Bindungslängen zwischen den NHCs

und dem Aluminiumatom im Kation sind, wie für höhere Koordinationszahlen erwartet, mit zirka 2.179 Å im Vergleich zu  $(iPr_2Im) \cdot AlH_3$  **46** (Al–C<sub>NHC</sub>: 2.039 Å) leicht aufgeweitet. Dagegen entsprechen die Al–C-Bindungslängen im anionischen Teil der Verbindung **51** (Al–C: 2.048(3) Å und 2.006(3) Å) denen aus dem Addukt **46**. Beispiele für Aluminium-Hydrid-Kationen sind äußerst rar und Stephan *et al.* präsentierten erst kürzlich die eng verwandten Verbindungen  $[(Dipp_2Im) \cdot AlH(\mu^2-H)]_2^{2+} [B(C_6F_5)_4]^-$  und  $[(Bn_2Im)_2AlH]^{2+} [B(C_6F_5)_4]^-$ , welche die ersten Beispiele für NHC-stabilisierte kationische Aluminium-Verbindungen darstellen.<sup>[266]</sup> Die hier gezeigten Verbindungen  $[(iPr_2Im)_4 \cdot AlH_2]^+ [(H_3Al^o iPr_2Im) \cdot AlH_3]^-$  **51** und  $[(iPr_2Im)_4 \cdot AlH_2]^+ [(iPr_2Im)_2 \cdot Li(AlH_4)_2]^-$  **52** stellen die ersten bekannten Beispiele für ein NHC-stabilisiertes Aluminium-Zentrum mit der Koordinationszahl sechs dar.

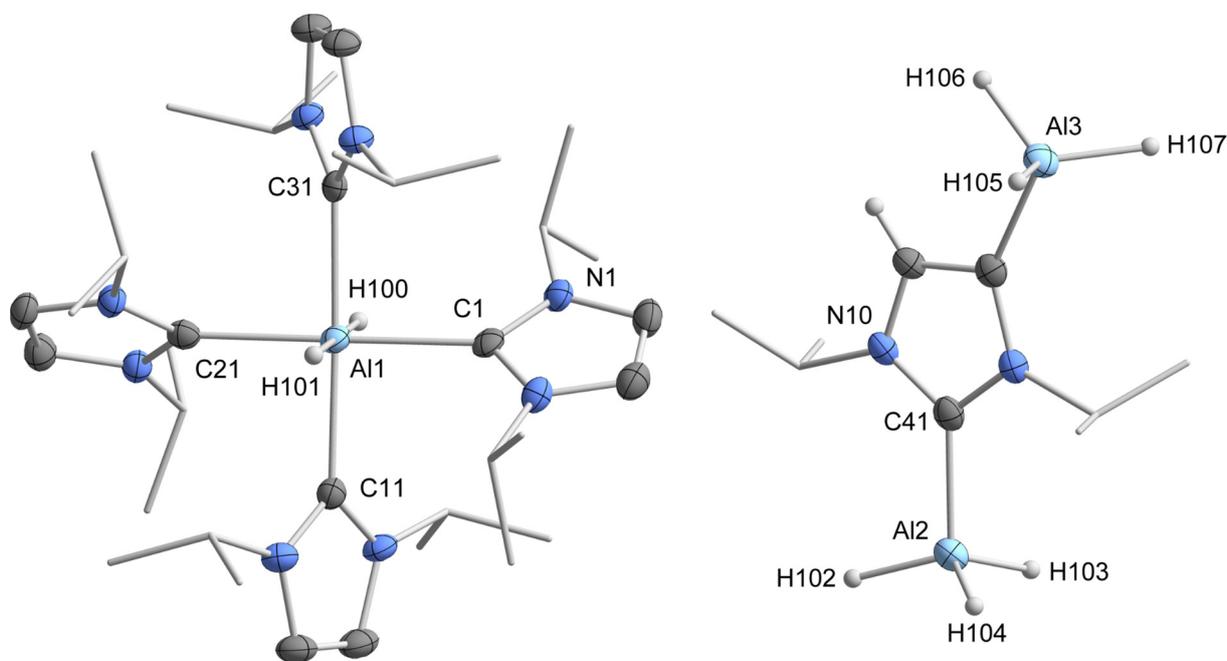


Abbildung 38: Molekülstruktur von  $[(iPr_2Im)_4 \cdot AlH_2]^+ [(H_3Al^o iPr_2Im) \cdot AlH_3]^-$  **51** im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit). Mit Ausnahme der frei verfeinerten Aluminiumgebundenen Wasserstoffatome wurden die Wasserstoffatome aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°]: Kation: Al1–C1 2.181(3), Al1–C11 2.189(3), Al1–C21 2.170(3), Al1–C31 2.176(3), Al1–H101 1.62(2), Al1–H100 1.60(3); C1–Al1–C11 91.43(11), C1–Al1–C21 179.23(12), C1–Al1–C31 89.94(11), C11–Al1–C21 88.88(11), C11–Al1–C31 177.97(12), C21–Al1–C31 89.77(11), C1–Al1–H100 88.7(9), C1–Al1–H101 90.4(9), C11–Al1–H100 91.8(9), C11–Al1–H101 89.4(8), C21–Al1–H100 90.6(9), C21–Al1–H101 90.3(9), C31–Al1–H100 89.7(9), C31–Al1–H101 89.1(8), H100–Al1–H101 178.5(13). Anion: Al2–C41 2.048(3), Al2–H104 1.52(3), Al2–H103 1.55(3), Al2–H102 1.55(3), Al3–C42 2.006(3), Al3–H107 1.58(3), Al3–H106 1.51(3), Al3–H105 1.58(3); C41–Al2–H102 106.2(12), C41–Al2–H103 106.8(10), C41–Al2–H104 107.2(11), H102–Al2–H103 111.1(16) H102–Al2–H104 115.1(17), H103–Al2–H104 110.0(15).

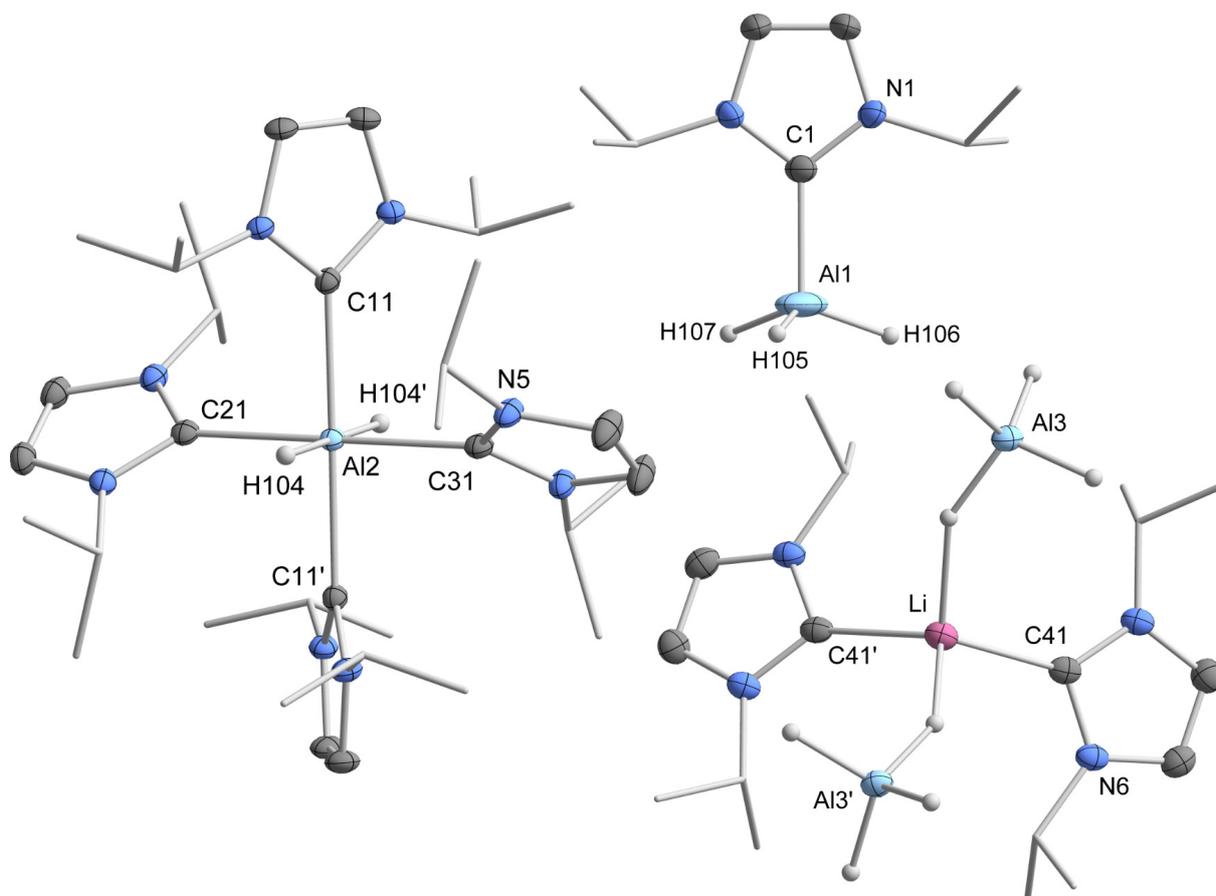
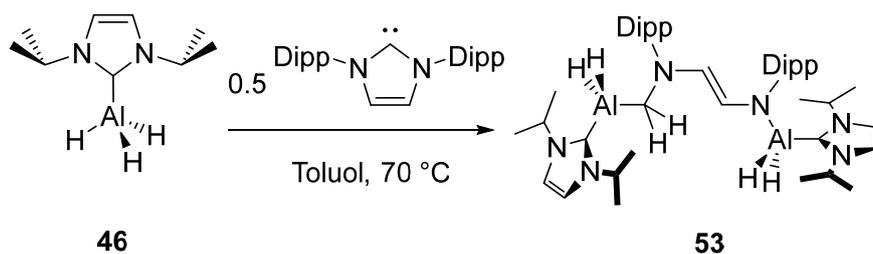


Abbildung 39: Molekülstruktur von  $[(iPr_2Im)_4 \cdot AlH_2]^+ [(iPr_2Im)_2 Li(AlH_4)_2] [(iPr_2Im) \cdot AlH_3]$  **52** im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit). Mit Ausnahme der frei verfeinerten Aluminiumgebundenen Wasserstoffatome wurden die Wasserstoffatome aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°]: neutral  $(iPr_2Im) \cdot AlH_3$ : C1–Al1–2.039(2), Al1–H105 1.51(3), Al1–H106 1.48(4), Al1–H107 1.50(3); C1–Al1–H105 106.7(15); C1–Al1–H106 108.9(17), C1–Al1–H107 107.2(12), H105–Al1–H106 112.3(15), H106–Al1–H107 112.9(16). Kation: Al2 C11 2.1983(12), Al2–C21 2.1949(18), Al2–C31 2.1885(18), Al2–H104 1.584(16); C11–Al2–C11' 179.39(7), C11–Al2–C21 89.70(3), C11–Al2–C31 90.30(3), C11–Al2–H104 89.2(6) C11'–Al2–H104 90.8(6), C21 Al2 H104 90.3(6), C31 Al2 H104 89.7(6). Anion: Li1–C41 2.181(2), Li1–H101 1.977(19); C41–Li1–C41 116.29(16), C41–Li1–H101 105.0(5), C41–Li1–H101 113.2(5).

Sobald die isolierten Einkristalle der Verbindung **51** in Lösungsmitteln wie Benzol, Toluol, Et<sub>2</sub>O oder THF gelöst werden, kann anschließend ausschließlich das Addukt  $(iPr_2Im) \cdot AlH_3$  **46** mit Verunreinigungen an  $(iPr_2Im) \cdot AlH(RER-iPr_2ImH_2)$  **49** isoliert werden. Multinukleare NMR-spektroskopische Untersuchungen der Einkristalle in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> zeigten bei erneutem Lösen die Entstehung von  $(iPr_2Im) \cdot AlH_3$  **46**, *trans*- $(iPr_2Im)_2 \cdot AlH_3$  **48**,  $(iPr_2Im) \cdot AlH(RER-iPr_2ImH_2)$  **49** und des im Rückgrat hydrierten NHCs  $iPr_2ImH_2$ . Demnach scheint der Komplex *trans*- $(iPr_2Im)_2 \cdot AlH_3$  **48** in einem eher komplizierten Gleichgewicht mit den zuvor genannten Spezies in Lösung zu

stehen, von dem die ionische Verbindung  $[(iPr_2Im)_4\cdot AlH_2]^+[(H_3Al^{\alpha}iPr_2Im)\cdot AlH_3]^-$  **51** aus Lösungen bevorzugt kristallisiert.

Die Umsetzung von  $(iPr_2Im)\cdot AlH_3$  **46** mit dem sterisch anspruchsvollerem Carben 1,3-Bis-(2,6-di-*iso*-propylphenyl)-imidazolin-2-yliden folgt einem anderen Reaktionspfad. Statt der Ringexpansion des NHCs wird bei 70 °C die Ringöffnung des Carbens Dipp<sub>2</sub>Im beobachtet (siehe Schema 57).



Schema 57: Ringöffnungsreaktion von  $(iPr_2Im)\cdot AlH_3$  **46** mit Dipp<sub>2</sub>Im in einem Verhältnis von 2 : 1 unter Bildung des Produkts  $(iPr_2Im)\cdot AlH_2(ROR-Dipp_2ImH_2)H_2Al\cdot(iPr_2Im)$  **53**.

Das aus der Reaktion isolierte Produkt  $(iPr_2Im)\cdot AlH_2(ROR-Dipp_2ImH_2)H_2Al\cdot(iPr_2Im)$  **53** wurde mittels NMR-spektroskopischer Untersuchungen und hochauflösender Massenspektrometrie in Kombination mit den Ergebnissen der Einkristallstrukturanalyse identifiziert. Die Verbindung **53** ist ähnlich wie  $(iPr_2Im)\cdot AlH(RER-iPr_2ImH_2)$  **49** äußerst empfindlich gegenüber Feuchtigkeit und Sauerstoff. Die molekulare Struktur von **53** bestätigt die Ringöffnung des sterisch anspruchsvolleren NHCs Dipp<sub>2</sub>Im durch zwei Moleküle  $(iPr_2Im)\cdot AlH_3$  **46** in Kombination mit der Knüpfung einer Al–C- und einer Al–N-Bindung und der Übertragung zweier Wasserstoffatome (jeweils ein Hydrid-Substituent pro Aluminiumatom) auf das ehemalige Carben-Kohlenstoffatom des Dipp<sub>2</sub>Im (siehe Abbildung 40). Beide Aluminiumatome besitzen jeweils eine tetraedrische Umgebung. Hierbei wird das Aluminiumatom Al1 durch eine *iPr*<sub>2</sub>Im-Einheit, zwei Wasserstoffatome und das ehemalige Carben-Kohlenstoffatom C1 koordiniert, während das Atom Al2 von einem *iPr*<sub>2</sub>Im-Liganden, zwei Wasserstoffatomen und dem Stickstoffatom des geöffneten Dipp<sub>2</sub>Im umgeben ist. Die Al–NHC-Bindungslängen weichen nur minimal von denen des Addukts  $(iPr_2Im)\cdot AlH_3$  **46** ab (Al–C<sub>NHC</sub>: 2.0375 (17) und 2.0405 (17) Å). Die Doppelbindung des ungesättigten Rückgrats ist mit einer C2–C3-Bindungslänge von 1.337(5) weiterhin intakt.

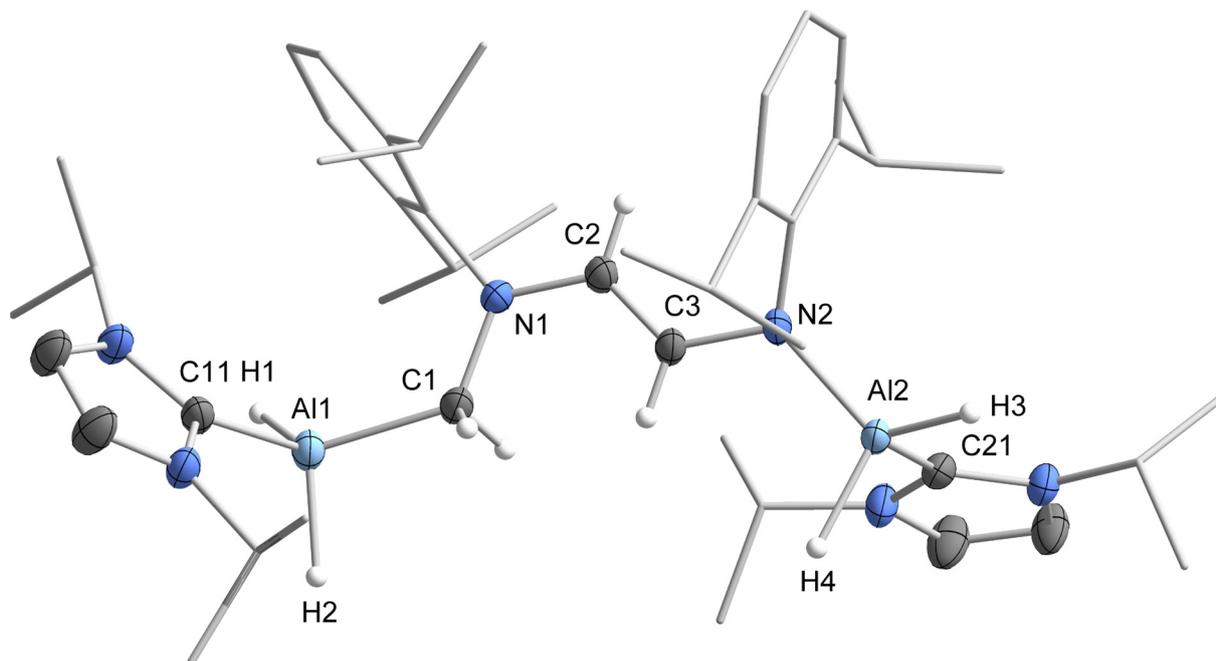


Abbildung 40: Molekülstruktur von  $(iPr_2Im) \cdot AlH_2(ROR-Dipp_2ImH_2)H_2Al \cdot (iPr_2Im)$  **53** im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit). Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden nur ausgewählte Wasserstoffatome und die frei verfeinerten Aluminium-gebundenen Wasserstoffatome abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°]: Al1–C1 1.983(4), Al1–C11 2.051(4), Al1–H1 1.41(4), Al1–H2 1.59(4), C1–N1 1.449(4), N1–C2 1.394(4), C2–C3 1.337(5), N2–C3 1.415(4), N2–Al2 1.839(3), Al2–C21 2.066(4), Al2–H3 1.48(4), Al2–H4 1.60(4); C1–Al1–C11 112.39(17), C1–Al1–H1 120.9(15), C1–Al1–H2 101.5(13), C11–Al1–H1 104.0(15), C11–Al1–H2 101.4(14), H1–Al1–H2 115(2), C21–Al2–N2 114.97(14), C21–Al2–H3 105.7(14), C21–Al2–H4 100.4(14), N2–Al2–H3 111.2(14), N2–Al2–H4 109.7(14), H3–Al2–H4 114.6(19).

Im  $^1H$ -NMR-Spektrum der Verbindung  $(iPr_2Im) \cdot AlH_2(ROR-Dipp_2ImH_2)H_2Al \cdot (iPr_2Im)$  **53**, welches in Abbildung 41 gezeigt ist, wird die charakteristische Resonanz der  $AlCH_2N$ -Protonen aufgrund der freien Rotation als Singulett bei einer chemischen Verschiebung von 2.85 ppm detektiert, während die Signale des Rückgrats des geöffneten Carbens  $Dipp_2Im$  als zwei Dubletts mit einem Dacheffekt bei 5.70 und 6.05 ppm beobachtet werden. Die Resonanzen der zwei  $iPr_2Im$ -Einheit erscheinen jeweils separat voneinander. Die Signale der Protonen der  $\{(iPr_2Im) \cdot Al^1H_2-CH_2\}$ -Einheit erscheinen im Vergleich zu denen der  $\{(iPr_2Im) \cdot Al^2H_2-NDipp\}$ -Einheit mit 5.29 ppm ( $iPr-CH$ ) und 6.15 ppm (Rückgrat) leicht hochfeldverschoben bei 5.03 ppm ( $iPr-CH$ ) und 6.10 ppm (Rückgrat). Die Resonanzen der Aluminium-gebundenen Wasserstoffatome werden im  $^1H\{^{27}Al\}$ -NMR-Spektrum als breite Singuletts bei 4.22 und 4.72 ppm beobachtet.

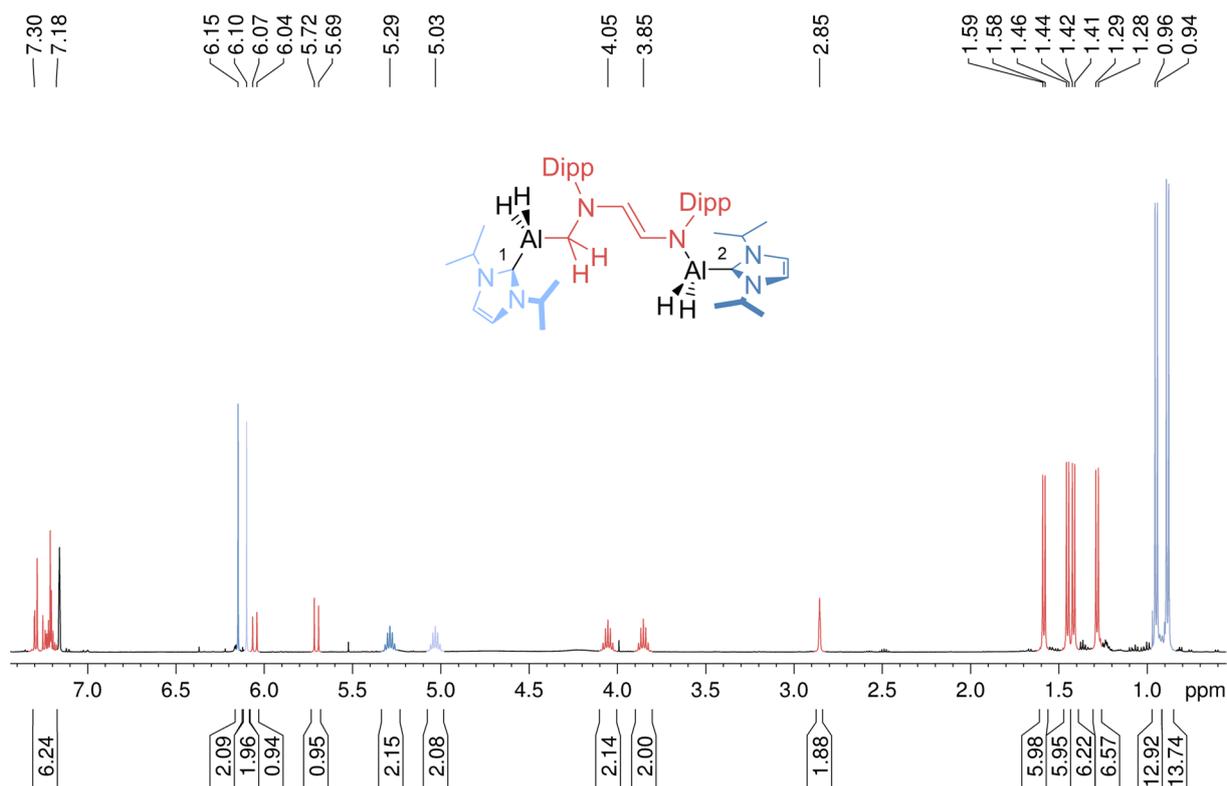


Abbildung 41:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindung  $(i\text{Pr}_2\text{Im})\cdot\text{AlH}_2(\text{ROR-Dipp}_2\text{ImH}_2)\text{H}_2\text{Al}\cdot(i\text{Pr}_2\text{Im})$  **53** in  $\text{C}_6\text{D}_6$ .

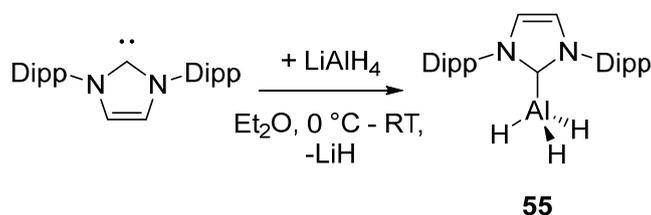
Im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum erscheint die Resonanz des ehemaligen Carben-Kohlenstoffatoms im Vergleich zum freien Carben (Dipp<sub>2</sub>Im:  $\delta = 220.5$  ppm) deutlich hochfeldverschoben und durch den Aluminiumkern stark verbreitert bei 42.3 ppm, während die Signale der Carben-Kohlenstoffatome der intakten  $i\text{Pr}_2\text{Im}$ -Liganden bei 168.6 ppm für  $\{(i\text{Pr}_2\text{Im})\cdot\text{Al}^2\text{H}_2\text{-NDipp}\}$  und bei 171.1 ppm für  $\{(i\text{Pr}_2\text{Im})\cdot\text{Al}^1\text{H}_2\text{-CH}_2\}$  detektiert werden. Im IR-Spektrum der Verbindung wird die charakteristische Al-H-Streckschwingung bei 1687, 1731 und 1787  $\text{cm}^{-1}$  beobachtet. In Lösung kann im  $^{27}\text{Al}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Verbindung **53** keine Resonanz detektiert werden, allerdings erscheint im  $^{27}\text{Al}\{^1\text{H}\}$ -HPDec-Spektrum im Festkörper je ein Signal bei 108.8 ppm (CQ(quad) = 8821 $\pm$ 10 kHz,  $\eta(\text{quad}) = 0.53$ ) und bei 119.5 ppm (CQ(quad) = 10649 $\pm$ 10 kHz,  $\eta(\text{quad}) = 0.43$ ).

In der letzten Zeit wurde über verschiedene Reaktivitäten von sterisch anspruchsvollen  $N$ -heterocyclischen Carbenen gegenüber Gruppe 13 Element-Hydriden berichtet. Bertrand *et al.* beobachteten für die Reaktion von Pinakolboran mit dem im Rückgrat gesättigten Carben Dipp<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Im die Bildung eines dimerisierten Ringöffnungsprodukts pinB(ROR-Dipp<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>Bpin.<sup>[188]</sup> Arbeiten der eigenen Gruppe zeigten eine ähnliche Reaktivität in den

Umsetzungen mit Catecholboran. Während das Addukt des Catecholborans (Dipp<sub>2</sub>Im)·BcatH auch bei höherer Temperatur für mehrere Tage stabil ist, lagert das Addukt (Dipp<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Im)·BcatH schon bei Raumtemperatur unter Ringerweiterung zu (RER-Dipp<sub>2</sub>H<sub>2</sub>ImH<sub>2</sub>)B-cat-Bcat·(Dipp<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Im) um.<sup>[189]</sup> Wird die hier beschriebene Reaktion mit äquimolaren Mengen an (*i*Pr<sub>2</sub>Im)·AlH<sub>3</sub> **46** und Dipp<sub>2</sub>Im durchgeführt, kann anschließend ausschließlich eine Mischung aus (*i*Pr<sub>2</sub>Im)·AlH<sub>2</sub>(ROR-Dipp<sub>2</sub>ImH<sub>2</sub>)H<sub>2</sub>Al·(*i*Pr<sub>2</sub>Im) **53** und dem freien Carben Dipp<sub>2</sub>Im in einem Verhältnis von 1:1 isoliert werden. Es wird weder eine weitere Ringerweiterung, noch eine Ringöffnung des NHCs oder der Austausch der Liganden am Aluminium, *i*Pr<sub>2</sub>Im gegen Dipp<sub>2</sub>Im, beobachtet.

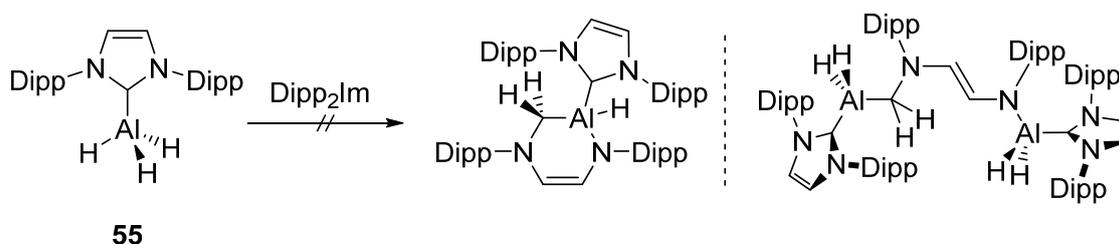
Nachdem in Abhängigkeit vom sterischen Anspruch des verwendet NHCs in den Reaktionen von (*i*Pr<sub>2</sub>Im)·AlH<sub>3</sub> **46** mit dem vergleichsweise kleinen NHC *i*Pr<sub>2</sub>Im eine Ringerweiterungsreaktion beobachtet wird und dagegen durch Einsatz des sterisch anspruchsvolleren Carbens Dipp<sub>2</sub>Im eine Ringöffnung des NHCs stattfindet, sollte zum einen (i) die Stabilität von Alan-Addukten mit sterisch anspruchsvolleren Carbenen untersucht werden und zum anderen (ii) die Stabilität von NHC-Alan-Addukten in denen jeweils zwei der hydridischen Positionen durch Alkyl-Gruppen blockiert sind.

Hierfür wurden zuerst die Addukte (Dipp<sub>2</sub>Im)·AlH<sub>3</sub> **55**, (*i*Pr<sub>2</sub>Im)·Al*i*Bu<sub>2</sub>H **57** und (Dipp<sub>2</sub>Im)·Al*i*Bu<sub>2</sub>H **58** synthetisiert. Die Verbindung (Dipp<sub>2</sub>Im)·AlH<sub>3</sub> **55** wurde nach der Vorschrift von Jones *et al.* und analog zu den Verbindungen (Me<sub>2</sub>Im)·AlH<sub>3</sub> **44**, (Me<sub>2</sub>Im<sup>Me</sup>)·AlH<sub>3</sub> **45**, (*i*Pr<sub>2</sub>Im)·AlH<sub>3</sub> **46** und (*i*Pr<sub>2</sub>Im<sup>Me</sup>)·AlH<sub>3</sub> **47** durch die Umsetzung von Lithiumaluminiumhydrid mit dem freien Carben Dipp<sub>2</sub>Im erhalten (siehe Schema 58).



Schema 58: Darstellung des NHC-stabilisierten Addukts (Dipp<sub>2</sub>Im)·AlH<sub>3</sub> **55** durch Umsetzung von Lithiumaluminiumhydrid mit einem Äquivalent des NHCs.

(Dipp<sub>2</sub>Im)·AlH<sub>3</sub> **58** wurde als ein farbloser Feststoff in 65 % Ausbeute isoliert und mittels NMR-Spektroskopie in Kombination mit den Ergebnissen der Elementaranalyse und IR-Spektroskopie charakterisiert. Die Al–H-Resonanz wird im Aluminium-entkoppelten Protonenspektrum der Verbindung **58** bei 3.67 ppm detektiert und erscheint damit im Vergleich zu der Resonanz von (*i*Pr<sub>2</sub>Im)·AlH<sub>3</sub> **46** ( $\delta = 4.53$  ppm) hochfeldverschoben. Die <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Resonanz des Carben-Kohlenstoffatoms wird von 220.5 ppm (für das freie Dipp<sub>2</sub>Im) hochfeldverschoben bei 178.2 ppm detektiert und erscheint damit bei tieferem Feld als die NCN-Resonanzen der Addukte **44** – **47**. Dies ist in Übereinstimmung mit der vergleichsweise tieffeldverschobenen Resonanz des Carben-Kohlenstoffatoms des freien Dipp<sub>2</sub>Im. (Dipp<sub>2</sub>Im)·AlH<sub>3</sub> **55** zeigt im <sup>27</sup>Al{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum keine Resonanz, während im Festkörper-NMR-Spektrum (<sup>27</sup>Al{<sup>1</sup>H}-HPDec/MAS) der isotrope Shift der Verbindung bei 107.9 ppm beobachtet wird. Das Signal zeigt die typische Linienform eines tetraedrisch koordinierten sp<sup>3</sup>-hybridisierten Aluminiumatoms mit einer quadrupolaren Kopplungskonstante von 11943 kHz und einem quadrupolaren Asymmetrieparameter von 0.1. Das <sup>15</sup>N-VACP/MAS-NMR-Spektrum zeigt bei -180 ppm eine Resonanz für die beiden Stickstoffatome des symmetrischen (Dipp<sub>2</sub>Im)·AlH<sub>3</sub>-Konformers. Die Bande der charakteristischen Al–H-Streckschwingung wird im IR-Spektrum bei 1725, 1741 und 1777 cm<sup>-1</sup> beobachtet.

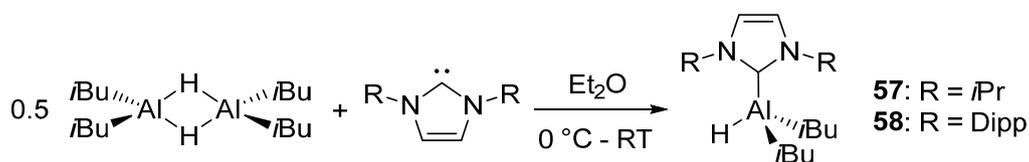


Schema 59: Umsetzung von (Dipp<sub>2</sub>Im)·AlH<sub>3</sub> **55** mit einem zweiten Äquivalent Dipp<sub>2</sub>Im.

Im Gegensatz zu den Beobachtungen für die Umsetzung von (*i*Pr<sub>2</sub>Im)·AlH<sub>3</sub> **46** mit Dipp<sub>2</sub>Im, welche zur Ringöffnung führte, zeigt das sperrigere (Dipp<sub>2</sub>Im)·AlH<sub>3</sub> **55** keine Reaktion gegenüber dem sterisch anspruchsvollen Dipp<sub>2</sub>Im und es wurde weder die Ringerweiterung noch die Ringöffnung des NHCs beobachtet (siehe Schema 59). Nach mehreren Tagen bei 110 °C wurden aus der Reaktionsmischung ausschließlich die Edukte (Dipp<sub>2</sub>Im)·AlH<sub>3</sub> **55** und das freie Carben Dipp<sub>2</sub>Im isoliert.

Die Addukte  $(\text{Mes}_2\text{Im})\cdot\text{AlH}_3$  **54** und  $(\text{Dipp}_2\text{ImH}_2)\cdot\text{AlH}_3$  **56** wurden ebenfalls durch die Reaktion der freien Carbene mit Lithiumaluminiumhydrid dargestellt. Im Rahmen dieser Arbeit wurden sie allerdings aufgrund ihrer vergleichsweise geringen Ausbeuten (**54**: 42 %, **56**: 15 %) nicht weiter auf ihre Reaktivität hin untersucht.

Für eine nähere Untersuchung des Einflusses der Anzahl der Hydrid-Substituenten am Aluminiumzentrum auf die Reaktivität, wurden die NHC-Addukte  $(i\text{Pr}_2\text{Im})\cdot\text{Al}i\text{Bu}_2\text{H}$  **57** und  $(\text{Dipp}_2\text{Im})\cdot\text{Al}i\text{Bu}_2\text{H}$  **58** durch die Umsetzung von Di-*iso*-butylaluminiumhydrid mit dem entsprechenden NHC bei 0 °C in  $\text{Et}_2\text{O}$  dargestellt. Nach dem Entfernen aller flüchtigen Bestandteile *in vacuo*, wurden die Addukte **57** und **58** durch Kristallisation aus *n*-Hexan bei -60 °C in 56 %iger (**57**) und 57 %iger (**58**) Ausbeute isoliert.



Schema 60: Darstellung der NHC-stabilisierten Alan-Addukte  $(i\text{Pr}_2\text{Im})\cdot\text{Al}i\text{Bu}_2\text{H}$  **57** und  $(\text{Dipp}_2\text{Im})\cdot\text{Al}i\text{Bu}_2\text{H}$  **58**.

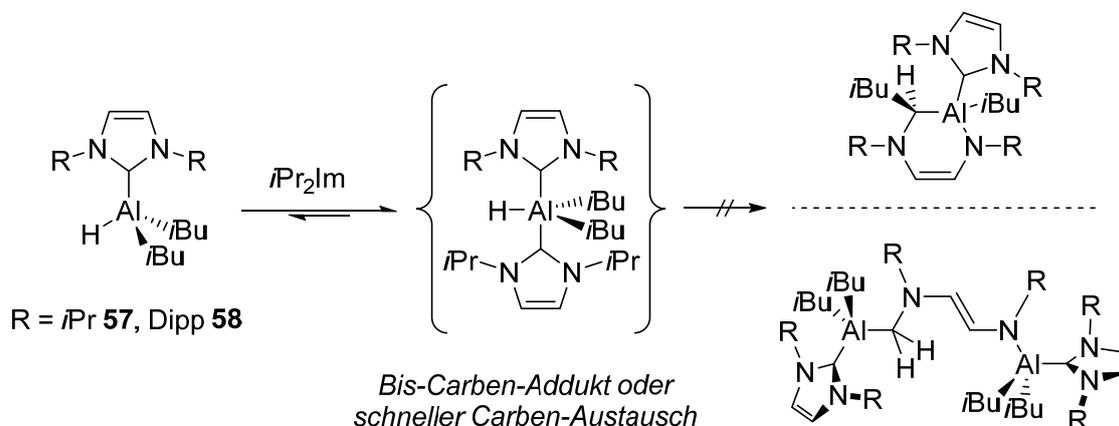
Ausgewählte Daten der NMR-spektroskopischen Untersuchungen sind in Tabelle 6 aufgeführt und stimmen mit denjenigen der NHC-stabilisierten Addukte  $(\text{Me}_2\text{Im})\cdot\text{AlH}_3$  **44**,  $(\text{Me}_2\text{Im}^{\text{Me}})\cdot\text{AlH}_3$  **45**,  $(i\text{Pr}_2\text{Im})\cdot\text{AlH}_3$  **46**,  $(i\text{Pr}_2\text{Im}^{\text{Me}})\cdot\text{AlH}_3$  **47** (siehe Tabelle 5, Seite 111) und  $(\text{Dipp}_2\text{Im})\cdot\text{AlH}_3$  **55** überein. Für  $(i\text{Pr}_2\text{Im})\cdot\text{Al}i\text{Bu}_2\text{H}$  **57** wird im  $^{27}\text{Al}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum in Lösung ein Signal bei 139.4 ppm beobachtet, welches im Vergleich zu dem Addukt  $(i\text{Pr}_2\text{Im})\cdot\text{AlH}_3$  **46** ( $\delta = 106.3$  ppm) deutlich hochfeldverschoben erscheint. Die Resonanz im Festkörper ist mit 138.9 ppm in perfekter Übereinstimmung zu der in Lösung. Ähnlich zu Verbindung  $(\text{Dipp}_2\text{Im})\cdot\text{AlH}_3$  **55** zeigt  $(\text{Dipp}_2\text{Im})\cdot\text{Al}i\text{Bu}_2\text{H}$  **58** keine detektierbare  $^{27}\text{Al}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Resonanz in Lösung, allerdings wird im Festkörper-NMR-Spektrum ein Signal bei 137.0 ppm detektiert und die quadrupolare Kopplungskonstante konnte zu 15860 kHz mit einem Asymmetrieparameter von 0.29 bestimmt werden. Die Al-H-Schwingungsbande wird im IR-Spektrum der Verbindungen bei  $1681\text{ cm}^{-1}$  (**57**) und  $1702\text{ cm}^{-1}$  (**58**) beobachtet.

Tabelle 6: Ausgewählte NMR-Verschiebungen (in ppm) und Al–H-Banden (in  $\text{cm}^{-1}$ ) der Verbindungen  $(\text{Dipp}_2\text{Im})\cdot\text{AlH}_3$  **55**,  $(i\text{Pr}_2\text{Im})\cdot\text{Al}i\text{Bu}_2\text{H}$  **57**, und  $(\text{Dipp}_2\text{Im})\cdot\text{Al}i\text{Bu}_2\text{H}$  **58**.

	Al-H/D $^1\text{H}/^2\text{D}\{^{27}\text{Al}\}$ -NMR	NCN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR	$^{27}\text{Al}\{^1\text{H}\}$ -NMR	$\nu_{\text{Al-H/D}}$
$(\text{Dipp}_2\text{Im})\cdot\text{AlH}_3$ <b>55</b>	3.67	178.2	107.9 [b]	1741, 1725, 1777
$(i\text{Pr}_2\text{Im})\cdot\text{Al}i\text{Bu}_2\text{H}$ <b>57</b>	4.71	173.1	139.4 [a] 138.9 [b]	1681
$(\text{Dipp}_2\text{Im})\cdot\text{Al}i\text{Bu}_2\text{H}$ <b>58</b>	3.97	180.5	137.0 [b]	1702

[a]  $^{27}\text{Al}\{^1\text{H}\}$ -NMR Resonanzen in Lösung, [b]  $^{27}\text{Al}\{^1\text{H}\}$ -NMR Resonanzen im Festkörper.

Unmittelbar nach der Zugabe von  $i\text{Pr}_2\text{Im}$  zu einer Lösung von  $(i\text{Pr}_2\text{Im})\cdot\text{Al}i\text{Bu}_2\text{H}$  **57** in Toluol- $d_8$  wird ähnlich zu der Reaktion von  $(i\text{Pr}_2\text{Im})\cdot\text{AlH}_3$  **46** mit  $i\text{Pr}_2\text{Im}$  zu  $trans$ - $(i\text{Pr}_2\text{Im})_2\cdot\text{AlH}_3$  **48** nur ein Signalsatz für die Protonen der NHCs und der *iso*-Butylreste am Aluminium detektiert. Die Resonanzen der Methinprotonen der NHCs sowie die Signale der *iso*-Butylsubstituenten erscheinen im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum signifikant verbreitert, was entweder auf einen schnellen Austausch des NHCs auf der NMR-Zeitskala hindeutet oder für die Bildung des Bis-NHC-Addukts  $trans$ - $(i\text{Pr}_2\text{Im})_2\cdot\text{Al}i\text{Bu}_2\text{H}$  (siehe Schema 61).



Schema 61: Umsetzungen der Addukte  $(i\text{Pr}_2\text{Im})\cdot\text{Al}i\text{Bu}_2\text{H}$  **57** und  $(\text{Dipp}_2\text{Im})\cdot\text{Al}i\text{Bu}_2\text{H}$  **58** mit einem Äquivalent  $i\text{Pr}_2\text{Im}$ .

Trotz mehrerer Versuche konnte die Resonanz des Carben-Kohlenstoffatoms im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum nicht beobachtet werden und auch das Erhitzen dieser Reaktionsmischungen auf  $110\text{ }^\circ\text{C}$  für mehrere Tage in Toluol- $d_8$  führte nicht zur Entstehung von Folgeprodukten. Ähnliche Beobachtungen wurden für die Reaktion von  $(\text{Dipp}_2\text{Im})\cdot\text{Al}i\text{Bu}_2\text{H}$  **58** mit einem Äquivalent  $i\text{Pr}_2\text{Im}$  gemacht. Dementsprechend zeigen diese beiden Umsetzungen, dass die Blockade von zwei hydridischen Positionen der NHC-Alan-Addukte zu Verbindungen führt, die sich als stabil gegenüber Ringerweiterungs- beziehungsweise Ringöffnungsreaktionen zeigen.

Eine andere Klasse an Carbenen, die cyclischen Alkylaminocarbene, haben in den letzten Jahren eine stetig wachsende Aufmerksamkeit auf sich gezogen.<sup>[271]</sup> Die cAACs leiten sich von den *N*-heterocyclischen Carbene ab, in denen einer der elektronegativen Stickstoffatome des NHCs durch eine  $\sigma$ -donierende Alkyl-Gruppe substituiert wurde.<sup>[272]</sup> Im Vergleich zu den NHCs, besitzen cAACs einen deutlich kleineren HOMO-LUMO-Abstand und sind dadurch gleichzeitig stärkere Elektrophile und Nukleophile.<sup>[160]</sup> Diese Merkmale befähigen die cAACs zur Aktivierung von kleinen Molekülen wie CO,  $\text{H}_2$ ,  $\text{P}_4$  und anderen enthalpisch starken  $\sigma$ -Bindungen wie B–H, B–C, C–H und C–F.<sup>[165, 227-229, 271]</sup>

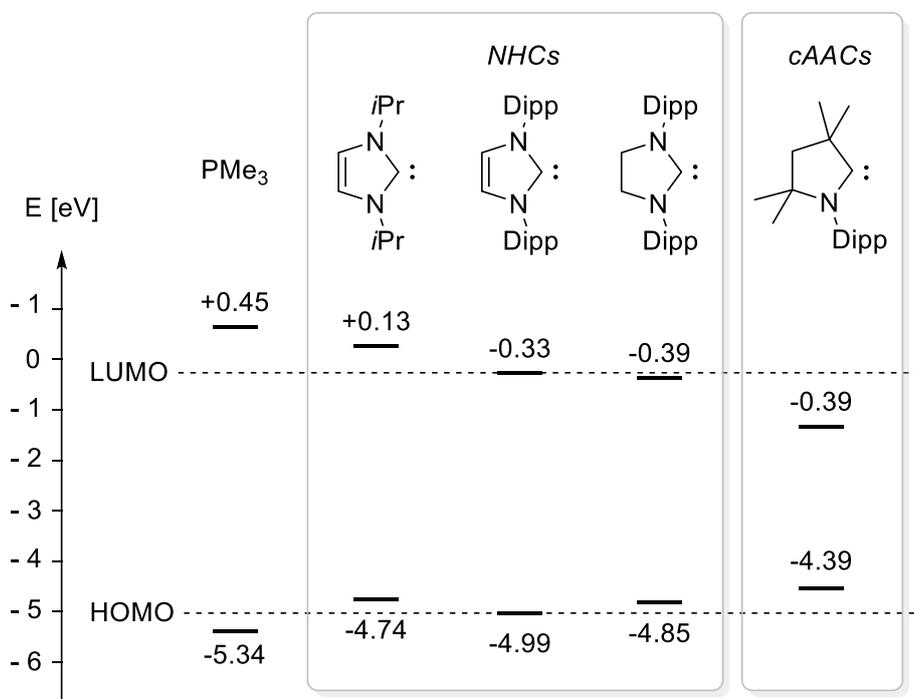
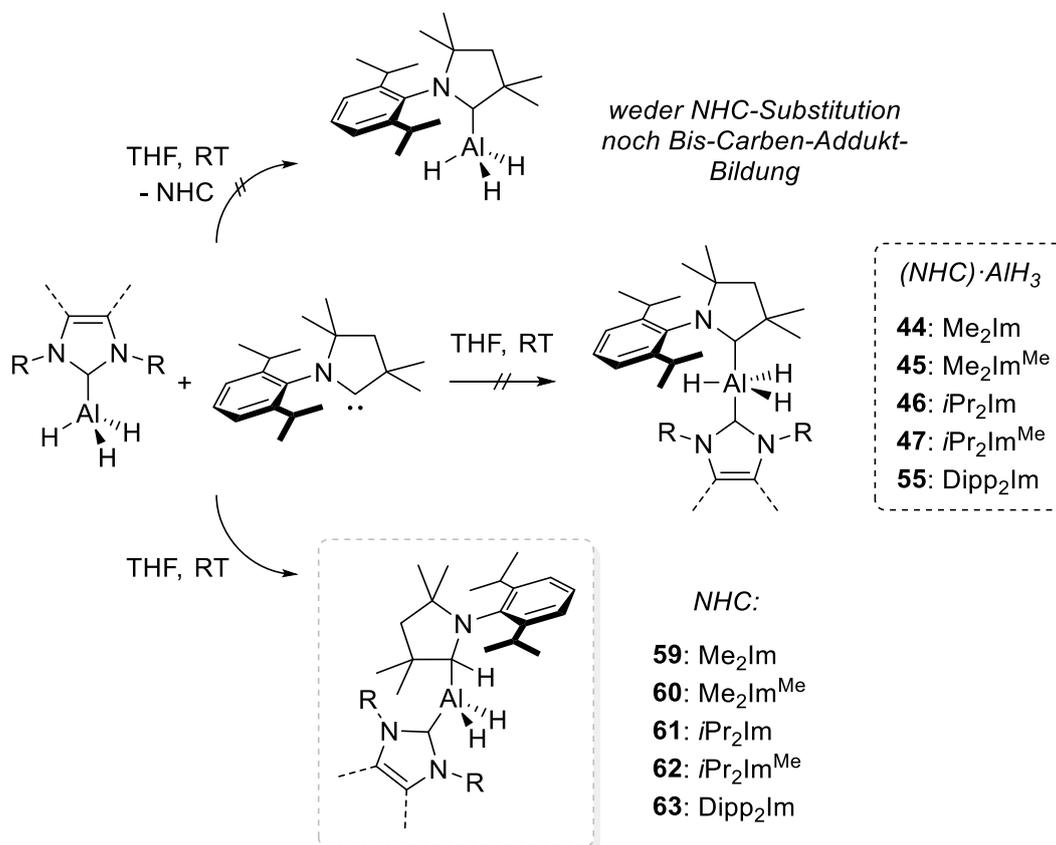


Abbildung 42: Berechnete Energien (TURBOMOLE, DFT, BP86/def2-TZVPP) des HOMOs und des LUMOS (in eV) von Phosphanen ( $\text{PMe}_3$ ), ausgewählten NHCs ( $i\text{Pr}_2\text{Im}$ ,  $\text{Dipp}_2\text{Im}$ ,  $\text{Dipp}_2\text{H}_2\text{Im}$ ) und cAACs ( $\text{cAAC}^{\text{Me}}$ ).<sup>[273]</sup>

Überraschenderweise führt die Reaktion von Lithiumaluminiumhydrid mit  $\text{cAAC}^{\text{Me}}$  nicht zu der Bildung der entsprechenden *Lewis*-Säure-Base-Addukte des Typs  $(\text{cAAC}^{\text{Me}})\cdot\text{AlH}_3$  und es konnten aus den Reaktionslösungen unter verschiedenen Bindungen ( $\text{Et}_2\text{O}$ ,  $0^\circ\text{C}$ ; THF,  $0^\circ\text{C}$  bis  $66^\circ\text{C}$ ; 1,4-Dioxan, RT bis  $120^\circ\text{C}$ ) ausschließlich die Edukte isoliert werden (siehe Schema 62). Eine alternative Synthesestrategie zur Darstellung des  $\text{cAAC}$ -stabilisierten Alan-Addukts ist die Substitution des NHC-Liganden in  $(\text{NHC})\cdot\text{AlH}_3$  (siehe Schema 62). Statt zu dem Austausch des Liganden führt die Reaktion der  $(\text{NHC})\cdot\text{AlH}_3$  Addukte mit  $\text{cAAC}^{\text{Me}}$  jedoch unter Aktivierung der  $\text{Al-H}$ -Bindung zur Bildung von Verbindungen des Typs  $(\text{NHC})\cdot\text{AlH}_2(\text{cAAC}^{\text{Me}}\text{H})$ . Diese Verbindungen stellen formal das Produkt einer oxidativen Addition von  $(\text{NHC})\cdot\text{AlH}_3$  an das cyclische Alkylaminocarben dar, welche unabhängig vom sterischen Anspruch des koordinierten NHCs erfolgt.



Schema 62:  $\text{cAAC}$ -vermittelte Aktivierung der  $\text{Al-H}$ -Bindung in den NHC-Alan-Addukten **44** – **47** und **55**.

Die Reaktion des  $\text{cAAC}^{\text{Me}}$  mit den Alan-Addukten der Alkyl-substituierten und damit vergleichsweise sterisch wenig anspruchsvollen NHCs  $(\text{Me}_2\text{Im})\cdot\text{AlH}_3$  **44**,  $(\text{Me}_2\text{Im}^{\text{Me}})\cdot\text{AlH}_3$  **45**,

(*i*Pr<sub>2</sub>Im)·AlH<sub>3</sub> **46** und (*i*Pr<sub>2</sub>Im<sup>Me</sup>)·AlH<sub>3</sub> **47** führt schon bei Raumtemperatur unmittelbar nach Zusammengabe zur Bildung der Produkte (NHC)·AlH<sub>2</sub>(cAAC<sup>Me</sup>H) (NHC = Me<sub>2</sub>Im **59**, Me<sub>2</sub>Im<sup>Me</sup> **60**, *i*Pr<sub>2</sub>Im **61**, *i*Pr<sub>2</sub>Im<sup>Me</sup> **62**), welche in Form von farblosen Feststoffen in guten Ausbeuten (**59**: 58 %, **60**: 66 %, **61**: 78 %, **62**: 58 %) isoliert wurden. NMR-spektroskopische Untersuchungen der Umsetzung von (*i*Pr<sub>2</sub>Im)·AlH<sub>3</sub> **46** mit cAAC<sup>Me</sup> zeigen, dass die Reaktion schon bei -78 °C unmittelbar nach Zusammengabe quantitativ zu (*i*Pr<sub>2</sub>Im)·AlH<sub>2</sub>(cAAC<sup>Me</sup>H) **61** verläuft. Die Bildung des Bis-Carben-Addukts (*i*Pr<sub>2</sub>Im)(cAAC<sup>Me</sup>)·AlH<sub>3</sub> konnte bei diesen Temperaturen nicht beobachtet werden. In der Reaktion des cAAC<sup>Me</sup> mit dem sterisch anspruchsvollerem Addukt (Dipp<sub>2</sub>Im)·AlH<sub>3</sub> **55** findet ebenfalls die oxidative Addition der Al–H-Bindung an das Carben-Kohlenstoffatom bei Raumtemperatur statt und das Produkt (Dipp<sub>2</sub>Im)·AlH<sub>2</sub>(cAAC<sup>Me</sup>H) **63** wurde als farbloser Feststoff in 49 % Ausbeute erhalten. Die Verbindung (*i*Pr<sub>2</sub>Im)·AlH<sub>2</sub>(cAAC<sup>Me</sup>H) **61** zeigte sich für mehrere Tage bei 105 °C stabil und es wurde keine weiterführende Reaktion beobachtet. Des Weiteren konnte durch die Umsetzung von (*i*Pr<sub>2</sub>Im)·AlH<sub>2</sub>(cAAC<sup>Me</sup>H) **61** mit einem weiteren Äquivalent cAAC<sup>Me</sup> gezeigt werden, dass die beiden verbleibenden Al–H-Bindungen stabil gegenüber einem weiteren Angriff eines cAACs sind und keine weitere Al–H-Aktivierung stattfindet.

Die Verbindungen **59** – **63** wurden anhand der NMR-Spektroskopie, Infrarot-Spektroskopie und der hochauflösenden Massenspektrometrie charakterisiert. Die Ergebnisse der elementaranalytischen Untersuchungen konnten die Zusammensetzung der Verbindung aus je einer NHC-, einer cAAC<sup>Me</sup>H- und einer AlH<sub>2</sub>-Einheit bestätigen. Die wichtigsten Daten der Verbindungen sind in Tabelle 7 zusammengefasst. Die <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektren zeigen aufgrund des entstandenen Chiralitätszentrums am ehemaligen Carben-Kohlenstoffatom des cyclischen Alkylaminocarbens cAAC<sup>Me</sup> separate Resonanzen für jede einzelne Gruppe an Protonen. Beispielsweise werden die Protonen der Methylgruppen des Rückgrats der cAAC<sup>Me</sup>-Substituenten der Verbindung (*i*Pr<sub>2</sub>Im)·AlH<sub>2</sub>(cAAC<sup>Me</sup>H) **61** separat als vier Singulets bei 1.14, 1.31, 1.47 und 1.86 ppm detektiert, während die diastereotopen CH<sub>2</sub>-Protonen eines AB-Spinsystems als zwei Dubletts mit einem Dacheffekt bei 1.95 und 2.04 ppm beobachtet werden. Die Resonanzen der Methylgruppen der *iso*-Propylreste des Dipp-Aromaten des ehemaligen cAACs erscheinen als Dubletts bei 1.18, 1.38, 1.48 und 1.80 ppm und die entsprechenden Methinprotonen als zwei Septetts bei 3.73 und 4.50 ppm. Die Signale der Methin- ( $\delta = 5.03$  ppm) und Rückgratprotonen ( $\delta = 6.16$  ppm) des NHC-Liganden verbleiben

magnetisch äquivalent, was für eine freie Rotation um die Al–C<sub>NHC</sub>-Achse spricht. Die Signale der Aluminium-gebundenen Protonen, die in den Verbindungen **59** – **63** diastereotop vorliegen, werden im <sup>1</sup>H{<sup>27</sup>Al}-NMR-Spektrum als zwei breite Singulets, für (*i*Pr<sub>2</sub>Im)·AlH<sub>2</sub>(cAAC<sup>Me</sup>H) **61** beispielsweise bei 3.90 und 4.33 ppm, beobachtet (siehe Abbildung 43). In den <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektren werden die zuvor bei 313.5 ppm detektierten Signale der Carben-Kohlenstoffatome signifikant hochfeldverschoben und als durch den Aluminiumkern verbeiterte Resonanzen bei 65.8 bis 72.2 ppm beobachtet. Die <sup>27</sup>Al{<sup>1</sup>H}-NMR-Resonanzen der Verbindungen des Typs (NHC)·AlH<sub>2</sub>(cAAC<sup>Me</sup>H) **59** – **63** sind in Lösung generell schwer zu detektieren. Für die Verbindungen (Me<sub>2</sub>Im)·AlH<sub>2</sub>(cAAC<sup>Me</sup>H) **59**, (Me<sub>2</sub>Im<sup>Me</sup>)·AlH<sub>2</sub>(cAAC<sup>Me</sup>H) **60** und (*i*Pr<sub>2</sub>Im)·AlH<sub>2</sub>(cAAC<sup>Me</sup>H) **61** erscheinen die stark verbreiterten Resonanzen in Lösung bei 116.5 ppm (**59**), 117.3 ppm (**60**) und 116.5 ppm (**61**), während die Al–H-Aktivierungsprodukte (*i*Pr<sub>2</sub>Im<sup>Me</sup>)·AlH<sub>2</sub>(cAAC<sup>Me</sup>H) **62** und (Dipp<sub>2</sub>Im)·AlH<sub>2</sub>(cAAC<sup>Me</sup>H) **63** keine detektierbaren Signale in Lösung zeigen.

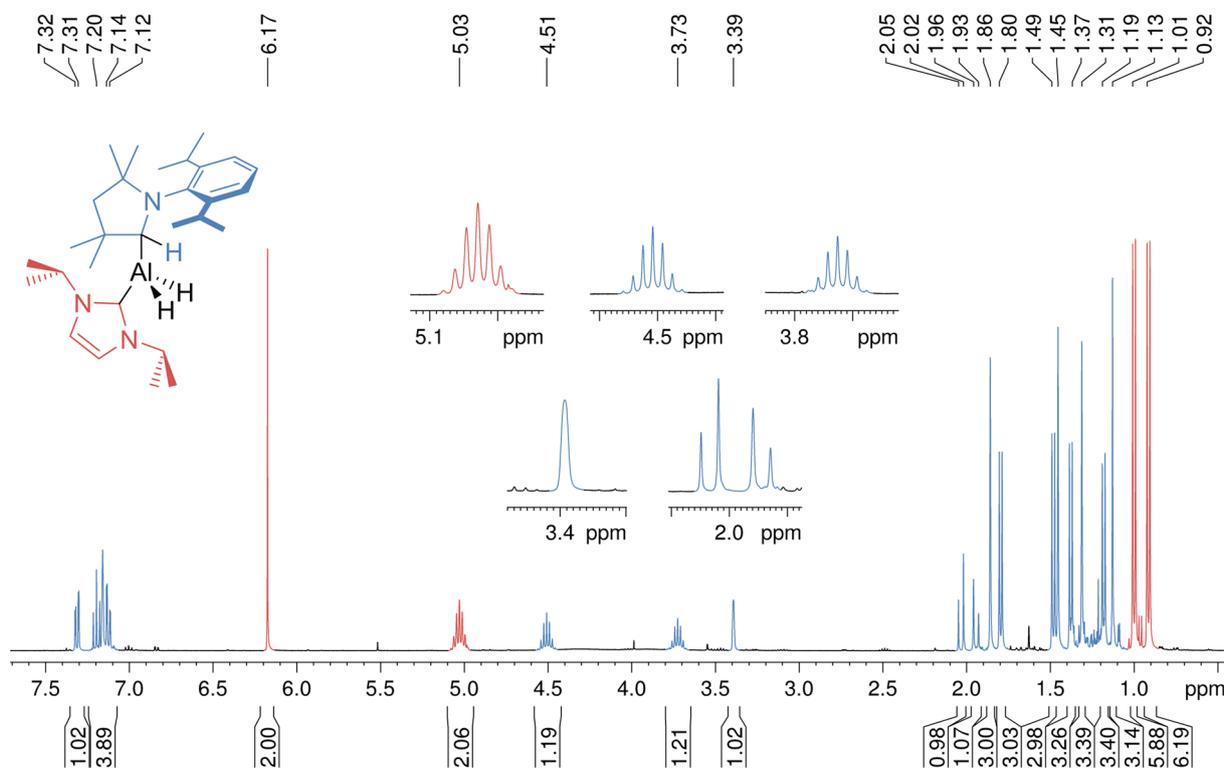


Abbildung 43: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum der Verbindung (*i*Pr<sub>2</sub>Im)·AlH<sub>2</sub>(cAAC<sup>Me</sup>H) **61** in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>.

Tabelle 7: Ausgewählte NMR-Verschiebungen (in ppm) und Al–H-Banden (in  $\text{cm}^{-1}$ ) der Verbindungen  $(\text{Me}_2\text{Im})\cdot\text{AlH}_2(\text{cAAC}^{\text{MeH}})$  **59**,  $(\text{Me}_2\text{Im}^{\text{Me}})\cdot\text{AlH}_2(\text{cAAC}^{\text{MeH}})$  **60**,  $(i\text{Pr}_2\text{Im})\cdot\text{AlH}_2(\text{cAAC}^{\text{MeH}})$  **61**,  $(i\text{Pr}_2\text{Im}^{\text{Me}})\cdot\text{AlH}_2(\text{cAAC}^{\text{MeH}})$  **62**,  $(\text{Dipp}_2\text{Im})\cdot\text{AlH}_2(\text{cAAC}^{\text{MeH}})$  **63**,  $(i\text{Pr}_2\text{Im})\cdot\text{Al}i\text{Bu}_2(\text{cAAC}^{\text{MeH}})$  **64**.

	$\text{AlCH}^1\text{H}\{^{27}\text{Al}\}$ - NMR	$\text{AlH}_2^1\text{H}\{^{27}\text{Al}\}$ - NMR	$\text{CAACAlCH}$ $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR	$\text{NHCNCN}$ $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR	Al–H-Streck- schwingung
<b>59</b>	3.35	4.00, 4.25	66.6	173.6	1688, 1796
<b>60</b>	3.39	4.07, 4.36	66.7	170.9	1749, 1797, 1687
<b>61</b>	3.39	3.90, 4.33	67.3	171.8	1739, 1773
<b>62</b>	3.44	3.89, 4.37	67.3	171.9	1721, 1772
<b>63</b>	3.02	3.02, 3.47	65.8	179.8	1779, 1804
<b>64</b>	3.12	–	72.2	174.4	–

Die chemischen Verschiebungen der Verbindung  $(\text{Me}_2\text{Im})\cdot\text{AlH}_2(\text{cAAC}^{\text{MeH}})$  **59** im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und  $^{27}\text{Al}\{^1\text{H}\}$ -HPDec/MAS-NMR-Spektrum im Festkörper stimmen mit denen in Lösung jedoch perfekt überein und zeigen somit, dass die molekulare Struktur im Festkörper und in Lösung übereinstimmt. Beispielsweise liefert **59** im  $^{27}\text{Al}\{^1\text{H}\}$ -HPDec/MAS-NMR-Spektrum eine isotrope Verschiebung bei 117.5 ppm mit einer quadrupolaren Kopplungskonstante von 11380 kHz und einem quadrupolaren Asymmetrieparameter von 0.48. In dem  $^{15}\text{N}$ -VACP/MAS-NMR-Spektrum wird die Resonanz des NHC-Liganden bei -192.8 ppm beobachtet, während das Signal des Stickstoffatoms des cAAC-Substituenten bei -316.5 ppm erscheint. Die Verbindungen **59** – **63** zeigen die entsprechenden Al–H-Streckschwingungen im Bereich von 1688 bis 1804  $\text{cm}^{-1}$ .

Die molekularen Strukturen von  $(\text{Me}_2\text{Im}^{\text{Me}})\cdot\text{AlH}_2(\text{cAAC}^{\text{MeH}})$  **60**,  $(i\text{Pr}_2\text{Im}^{\text{Me}})\cdot\text{AlH}_2(\text{cAAC}^{\text{MeH}})$  **62** und  $(\text{Dipp}_2\text{Im})\cdot\text{AlH}_2(\text{cAAC}^{\text{MeH}})$  **63** wurden anhand von Einkristallstrukturanalysen bestimmt und sind in Abbildung 44 gezeigt.

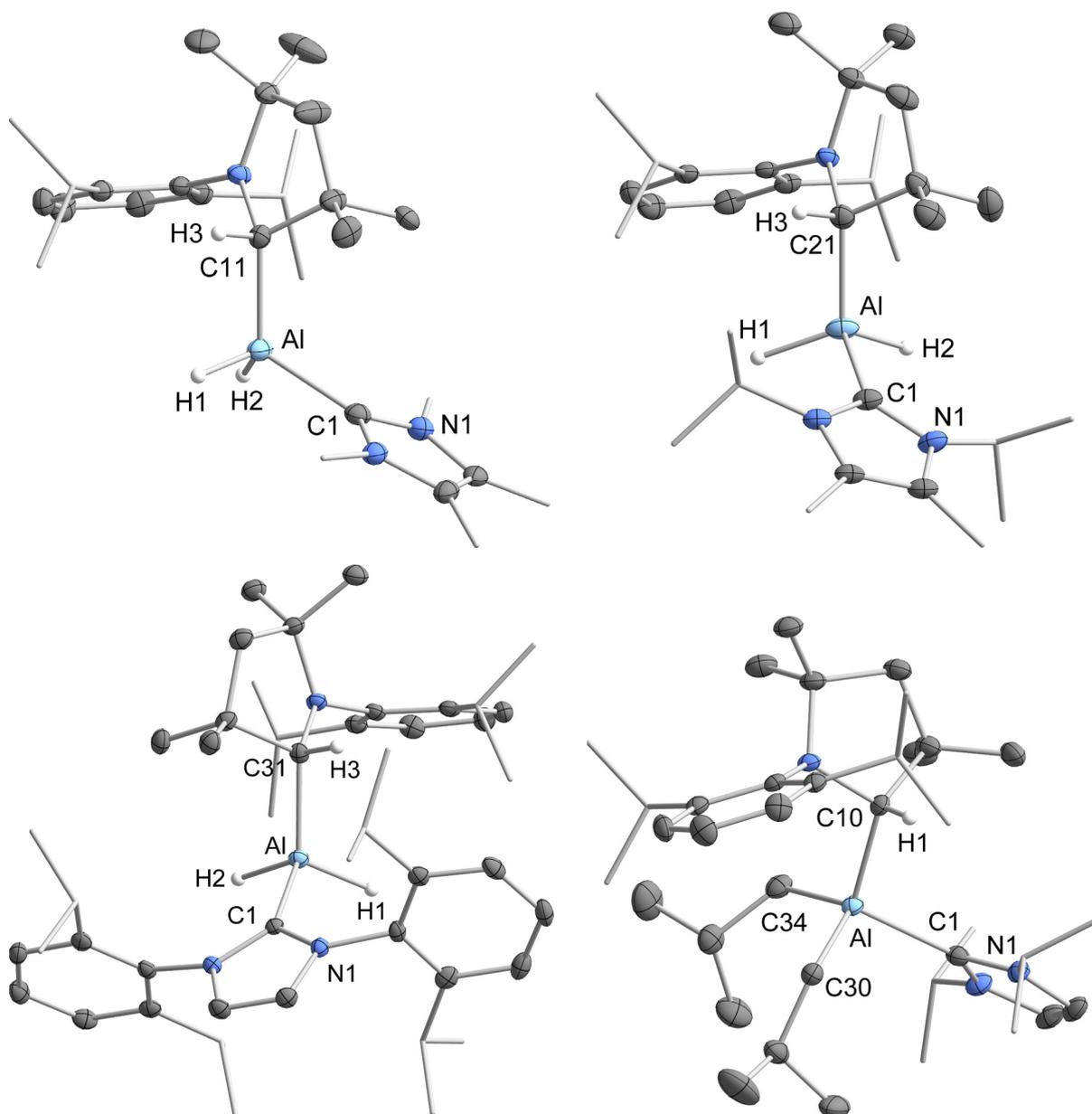
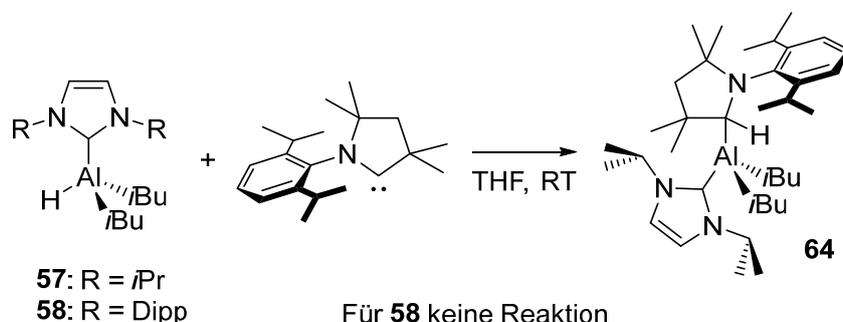


Abbildung 44: Molekülstruktur von  $(\text{NHC})\cdot\text{AlH}_2(\text{cAAC}^{\text{MeH}})$  ( $\text{NHC} = \text{Me}_2\text{Im}^{\text{Me}} \mathbf{60}$ ,  $\text{iPr}_2\text{Im}^{\text{Me}} \mathbf{62}$ ,  $\text{Dipp}_2\text{Im} \mathbf{63}$ ) und  $(\text{iPr}_2\text{Im})\cdot\text{Al}(\text{Bu})_2(\text{cAAC}^{\text{MeH}}) \mathbf{64}$  im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit). Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden nur ausgewählte Wasserstoffatome und die frei verfeinerten Aluminium-gebundenen Wasserstoffatome abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°]: **60** (oben links): Al–C1 2.064(2), Al–C11 2.039(2), Al–C31 2.020(8) Al–H1 1.52(2), Al–H2 1.52(2); C1–Al–C11 104.89(9), C1–Al–C31 114.5(2), C1–Al–H1 104.3(8), C1–Al–H2 104.0(8), C11–Al–H1 120.7(8), C11–Al–H2 107.0(8), C31–Al–H1 93.0(9), C31–Al–H2 125.1(9), H1–Al–H2 114.2(12). **62** (oben rechts): Al–C1 2.0868(19), Al–C21 2.0309(19), Al–H1 1.58(2), Al–H2 1.53(2); C1–Al–C21 107.74(8), C1–Al–H1 102.0(7), C1–Al–H2 103.8(8), C21–Al–H1 112.6(7), C21–Al–H2 114.7(8), H1–Al–H2 114.5(11). **63** (unten links): Al–C1 2.1011(19), Al–C31 2.0226(19), Al–H1 1.50(2), Al–H2 1.52(3); C1–Al–C31 111.44(7), C1–Al–H1 100.1(9), C1–Al–H2 102.2(9), C31–Al–H1 115.1(9), C31–Al–H2 114.1(9), H1–Al–H2 112.2(13), C21–Al2–H3 105.7(14), C21–Al2–H4 100.4(14), N2–Al2–H3 111.2(14), N2–Al2–H4 109.7(14), H3–Al2–H4 114.6(19). **64** (unten rechts): Al–C1 2.1419(18), Al–C10 2.0423(17), Al–C30 2.0056(18), Al–C34 2.0131(18); C1–Al–C10 106.48(7), C1–Al–C30 105.27(7), C1–Al–C34 113.74(7), C10–Al–C30 107.59(7), C10–Al–C34 109.09(7), C30–Al–C34 114.22(8).

$(\text{Me}_2\text{Im}^{\text{Me}})\cdot\text{AlH}_2(\text{cAAC}^{\text{Me}}\text{H})$  **60** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $(i\text{Pr}_2\text{Im}^{\text{Me}})\cdot\text{AlH}_2(\text{cAAC}^{\text{Me}}\text{H})$  **62** in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  und  $(\text{Dipp}_2\text{Im})\cdot\text{AlH}_2(\text{cAAC}^{\text{Me}}\text{H})$  **17** in der orthorhombischen Raumgruppe  $P2_12_12_1$ . Die Moleküle besitzen jeweils ein tetraedrisch koordiniertes Aluminiumatom, welches von einem NHC-Liganden, einem cAAC-Rest und zwei Wasserstoffatomen koordiniert ist. Die Al–C<sub>NHC</sub>-Bindungslängen von **60** (2.064(2) Å) und **62** (2.0868(19) Å) weichen nur geringfügig von der für  $(i\text{Pr}_2\text{Im})\cdot\text{AlH}_3$  **46** beobachteten Bindungslänge von 2.0405(17) Å ab. Die Al–C<sub>cAAC</sub>-Abstände sind mit 2.039(2) Å (**60**), 2.0309(19) Å (**62**) und 2.0226(19) Å (**63**) im gleichen Bereich und erscheinen im Vergleich zu literaturbekannten NHC-stabilisierten Alkylkomplexen des Aluminiums mit 1.9 bis 2.0 Å<sup>[263-264, 270, 274]</sup> marginal aufgeweitet.



Schema 63: Umsetzung von  $(i\text{Pr}_2\text{Im})\cdot\text{Al}i\text{Bu}_2\text{H}$  **57** und  $(\text{Dipp}_2\text{Im})\cdot\text{Al}i\text{Bu}_2\text{H}$  **58** mit  $\text{cAAC}^{\text{Me}}$ .

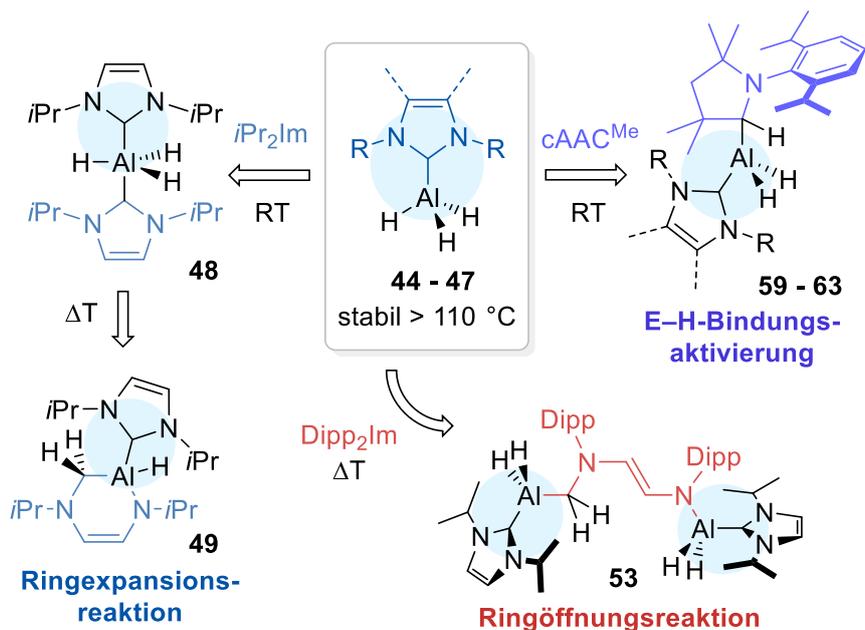
Wie zuvor für die Ringerweiterungsreaktion sollte auch hier der Einfluss der Anzahl der Hydrid-Substituenten am Aluminiumatom untersucht werden. Hierfür wurden die Verbindungen  $(i\text{Pr}_2\text{Im})\cdot\text{Al}i\text{Bu}_2\text{H}$  **57** und  $(\text{Dipp}_2\text{Im})\cdot\text{Al}i\text{Bu}_2\text{H}$  **58** jeweils mit einem Äquivalent  $\text{cAAC}^{\text{Me}}$  umgesetzt (siehe Schema 63). Dabei zeigt sich das Addukt mit dem sterisch anspruchsvollerem Carben  $(\text{Dipp}_2\text{Im})\cdot\text{Al}i\text{Bu}_2\text{H}$  **58** als unreaktiv gegenüber  $\text{cAAC}^{\text{Me}}$ , während die Reaktion von  $(i\text{Pr}_2\text{Im})\cdot\text{Al}i\text{Bu}_2\text{H}$  **57** mit  $\text{cAAC}^{\text{Me}}$  zur Bildung von  $(i\text{Pr}_2\text{Im})\cdot\text{Al}i\text{Bu}_2(\text{cAAC}^{\text{Me}}\text{H})$  **64** führt. **64** wurde als farbloser Feststoff in 41 % Ausbeute isoliert. Das Al–H-Aktivierungsprodukt  $(i\text{Pr}_2\text{Im})\cdot\text{Al}i\text{Bu}_2(\text{cAAC}^{\text{Me}}\text{H})$  **64** wurde mittels NMR-Spektroskopie, elementaranalytischen und IR-spektroskopischen Untersuchungen identifiziert. Die Ergebnisse der NMR-spektroskopischen Untersuchungen stimmen mit den zuvor diskutierten Daten der Al–H-Bindungsaktivierungsprodukte **59** – **63** überein und sind in Tabelle 7 zusammengefasst. Die

$^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren zeigen, wie zuvor beschrieben, die Asymmetrie des erhaltenen Produkts, welche ebenfalls an den Resonanzen der *iso*-Butyl-Substituenten zu erkennen ist. Die Signale der *i*Bu-CH<sub>3</sub>-Gruppen erscheinen jeweils separat als vier Dubletts bei 0.80, 1.06, 1.28 und 1.43 ppm, während die Methinprotonen als zwei Multipletts bei 2.02 und 2.36 ppm beobachtet werden. Die *i*BuCH<sub>2</sub>-Protonen werden als Multipletts bei einer chemischen Verschiebung von -0.45, -0.17, 0.53 und 1.08 ppm detektiert. Ein ähnliches Aufspaltungsmuster wird für die *iso*-Butylreste im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum detektiert. Die molekulare Struktur der Verbindung **64** im Festkörper bestätigt die Konnektivität am Aluminiumatom, welches leicht verzerrt tetraedrisch von dem NHC-Liganden, den cAAC<sup>Me</sup>H-Substituenten und den *iso*-Butylresten umgeben ist (siehe Abbildung 44). Die Al–C<sub>NHC</sub>-Bindungslänge von 2.1419(18) Å ist im Vergleich zu den Bindungslängen in **60**, **62** und **63** leicht aufgeweitet, während die Al–C<sub>CAAC</sub>- und Al–*i*Bu-Bindungslängen (2.0423(17), 2.0056(18) und 2.0131(18) Å) den zuvor berichteten Werten entsprechen.

Im Rahmen dieser Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass die NHC-stabilisierten Alan-Addukte der Form (NHC)·AlH<sub>3</sub> (NHC = Me<sub>2</sub>Im **44**, Me<sub>2</sub>Im<sup>Me</sup> **45**, *i*Pr<sub>2</sub>Im **46**, *i*Pr<sub>2</sub>Im<sup>Me</sup> **47**, Dipp<sub>2</sub>Im **55**) und (*i*Pr<sub>2</sub>Im)·AlD<sub>3</sub> **46-d<sub>3</sub>** ohne Weiteres aus der Reaktion des jeweiligen NHCs mit Lithiumaluminiumhydrid beziehungsweise Lithiumaluminiumdeuterid unter Eliminierung von Lithiumhydrid beziehungsweise Lithiumdeuterid erhalten werden können. Die sekundären Alan-Addukte (*i*Pr<sub>2</sub>Im)·Al*i*Bu<sub>2</sub>H **57** und (Dipp<sub>2</sub>Im)·Al*i*Bu<sub>2</sub>H **58** lassen sich aus der Umsetzung des verwendeten NHCs mit Di-*iso*-butylaluminiumhydrid durch Kristallisation isolieren. Diese Mono-NHC-Addukte zeigten sich auch bei 110 °C in Toluol für mehrere Tage stabil gegenüber Zersetzung oder etwaigen Folgereaktionen. Sobald allerdings ein Überschuss (mehr als ein Äquivalent) des NHCs verwendet wird, wurde in Abhängigkeit vom eingesetzten Carben die Aluminium-vermittelte Ringexpansion oder Ringöffnung des zweiten NHCs beobachtet. Die Reaktion des Addukts (*i*Pr<sub>2</sub>Im)·AlH<sub>3</sub> **46** mit einem Äquivalent *i*Pr<sub>2</sub>Im wurde im Anschluss detaillierter untersucht und es zeigte sich, dass nach der Zusammengabe der Edukte zuerst das Bis-Carben-Addukt *trans*-(*i*Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>·AlH<sub>3</sub> **48** gebildet wird, aus welchem anschließend die Insertionsreaktion zum Ringexpansionsprodukt (*i*Pr<sub>2</sub>Im)·AlH(RER-*i*Pr<sub>2</sub>ImH<sub>2</sub>) **49** stattfindet (siehe Schema 64). Durch NMR-spektroskopische Untersuchungen der Reaktion wurde gezeigt, dass sie einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung gehorcht und im Verlauf der Reaktionssequenz zuerst (i) ein NHC in die Al–H-Bindung des (NHC)·AlH<sub>3</sub> inseriert und (ii)

subsequent der intramolekulare Amido-Transfer vom NHC-Carben-Kohlenstoffatom auf das Lewis-acide Aluminiumatom stattfindet und anschließend (iii) durch Migration eines Wasserstoffatoms vom Aluminiumatom auf das ehemalige Carben-Kohlenstoffatom das Endprodukt **49** geformt wird. Anhand der Reaktion des deuterierten Addukts  $(iPr_2Im) \cdot AlD_3$  **46-d<sub>3</sub>** mit  $iPr_2Im$  zu  $(iPr_2Im) \cdot AlD(RER-iPr_2ImD_2)$  **49-d<sub>3</sub>** wurde demonstriert, dass die Reaktion ohne Beteiligung des Lösungsmittels verläuft und die Annahme eines intramolekularen konzertierten Reaktionsmechanismus unterstützt. Die Umsetzung einer 1:1-Mischung aus  $(iPr_2Im) \cdot AlH_3$  **46** und  $(iPr_2Im) \cdot AlD_3$  **46-d<sub>3</sub>** mit  $iPr_2Im$  führt allerdings neben den deuterierten und nichtdeuterierten Ringexpansionsprodukten zur Bildung des H/D-Kreuzprodukt  $(iPr_2Im) \cdot AlH/D(RER-iPr_2ImHD)$  **49-(H/D)**. Es konnte anschließend gezeigt werden, dass dies im H/D-Austausch zwischen den Edukten  $(iPr_2Im) \cdot AlH_3$  **46** und  $(iPr_2Im) \cdot AlH_3$  **46-d<sub>3</sub>** begründet ist und damit die Bildung von  $(iPr_2Im) \cdot AlH/D(RER-iPr_2ImHD)$  **49-(H/D)** kein Indiz für einen bimolekularen Reaktionsmechanismus ist. Somit kann weiterhin davon ausgegangen werden, dass die Ringexpansionsreaktion in der Koordinationssphäre des Aluminiums einem intramolekularen Mechanismus folgt. Die Reaktion des sterisch anspruchsvolleren NHCs Dipp<sub>2</sub>Im mit  $(iPr_2Im) \cdot AlH_3$  **46** folgt einem anderen Reaktionspfad und man beobachtete die Ringöffnung des Dipp<sub>2</sub>Im durch zwei Äquivalente **46** zu  $(iPr_2Im) \cdot AlH_2(ROR-Dipp_2ImH_2)AlH_2 \cdot (iPr_2Im)$  **53** (siehe Schema 64).

Die sekundären NHC-stabilisierten Addukte  $(iPr_2Im) \cdot Al iBu_2H$  **57** und  $(Dipp_2Im) \cdot Al iBu_2H$  **58** erwiesen sich als stabil gegenüber der Ringerweiterung oder der Ringöffnung eines zweiten Äquivalents eines NHCs. Im Vergleich zu den NHCs besitzen die cyclischen Alkylaminocarbone einen kleineren HOMO-LUMO-Abstand und sind dadurch zugleich stärkere Elektrophile und Nukleophile als die N-heterocyclischen Carbene. Die Reaktion der Addukte  $(NHC) \cdot AlH_3$  mit  $cAAC^{Me}$  führte unter Insertion des Carben-Kohlenstoffatoms in die Al–H-Bindung zum Al–H-Bindungsbruch und liefert Verbindungen der Form  $(NHC) \cdot AlH_2(cAAC^{Me}H)$  (NHC = Me<sub>2</sub>Im **59**, Me<sub>2</sub>Im<sup>Me</sup> **60**,  $iPr_2Im$  **61**,  $iPr_2Im^{Me}$  **62**, Dipp<sub>2</sub>Im **63**) (siehe Schema 64). Diese Produkte einer oxidativen Addition der Al–H-Bindung sind auch bei hohen Temperaturen (110 °C) für mehrere Tage stabil und weder die Ringexpansion noch die Ringöffnung des cAACs wurde beobachtet. Während das sekundäre Addukt  $(iPr_2Im) \cdot Al iBu_2H$  **57** ebenfalls mit  $cAAC^{Me}$  unter Al–H-Bindungsbruch zu  $(iPr_2Im) \cdot Al iBu_2(cAAC^{Me}H)$  **64** reagiert, zeigt sich das sterisch anspruchsvollere  $(Dipp_2Im) \cdot Al iBu_2H$  **58** gegenüber der Al–H-Bindungsaktivierung stabil.



Schema 64: Reaktivität von NHC-stabilisierten Alan-Addukten gegenüber N-heterocyclischen Carbenen mit unterschiedlichem sterischen Anspruch und cyclischen Alkylaminocarbenen.

Zusammenfassend wurde hier gezeigt, dass es sich bei den bedeutenden Abbaumechanismen von Carben-Alan-Addukten in Abhängigkeit von eingesetzten Carben und dessen Sterik um die Ringerweiterung und die Ringöffnung des NHCs beziehungsweise die Insertion des Carbens in die Al–H-Bindung handelt. Für diese Folgereaktionen wird ein Überschuss des NHCs (NHC : Al > 1 : 1) benötigt, während die Lewis-Säure-Base-Addukte (NHC)·AlH<sub>3</sub> stabil gegenüber einer weiterführenden Reaktion sind. Es wurde am Beispiel der Addukte (NHC)·Al*i*Bu<sub>2</sub>H **57** und **58** demonstriert, dass die Ringerweiterungs- und Ringöffnungsreaktion durch die Blockade von zwei der drei hydridischen Positionen am Alan unterdrückt werden kann und sich diese als gänzlich unreaktiv gegenüber einem weiter Äquivalent NHC und dem Ringabbau erweisen. Abschließend wurde gezeigt, dass durch die durch Erhöhung des sterischen Anspruchs in (Dipp<sub>2</sub>Im)·Al*i*Bu<sub>2</sub>H **58** die oxidative Addition der Al–H-Bindung unterdrückt werden kann, während diese in (*i*Pr<sub>2</sub>Im)·Al*i*Bu<sub>2</sub>H **57** noch zu gering ist und die Al–H-Bindungsaktivierung am cAAC<sup>Me</sup> beobachtet wird.

### 2.3.3.2 (NHC)·ALAN VERMITTELTE HYDRODEFLUORIERUNG VON FLUORAROMATEN

Mit einer Bindungsdissoziationsenergie von ca.  $500\pm 50 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  bildet das Element Fluor die stärkste bekannte  $\sigma$ -Kohlenstoff-Bindung zu einem Hauptgruppenelement aus.<sup>[275]</sup> Aufgrund der hohen Elektronegativität des Fluoratoms weisen C–F-Bindungen einige Besonderheiten auf,<sup>[276]</sup> wie beispielsweise einen hohen ionischen Bindungsanteil und eine dadurch vergleichsweise kurze C–F-Bindung, die in Kombination miteinander zu einer geringen Polarisierbarkeit führen. Daraus resultiert eine beachtlich hohe thermodynamische Stabilität und kinetische Inertheit der C–F-Bindung. Zusätzlich zeichnet sich die C–F-Bindung durch ein energetisch besonders niedrig liegendes antibindendes  $\sigma^*_{\text{C-F}}$ -Orbital aus. Da die C–F-Bindung im Vergleich zu der C–H-Bindung nur marginal länger ist, eignet sich die Einführung eines elektronenziehenden Fluorsubstituenten am Kohlenstoffatom hervorragend zur Modifizierung der Elektronendichte-Verteilung in einem Molekül, ohne dabei den sterischen Anspruch beziehungsweise die Geometrie signifikant zu verändern. Durch die gezielte Einführung von Fluorsubstituenten in organische Verbindungen lassen sich weiterhin deren Lipophilie, Acidität und metabolische Stabilität nach Belieben einstellen.<sup>[277-280]</sup>

Aufgrund dieser Eigenschaften steigt mit dem Bedarf an per- und teilfluorierten Verbindungen als Bestandteile von Pharmazeutika, Diagnostika, Polymeren und Hochleistungsmaterialien das Interesse an neuen Synthesestrategien zur Herstellung dieser fluorierten Moleküle stetig an. Der Zugang über die Fluorierung bereits bekannter Verbindung stellt sich allerdings in den meisten Fällen problematisch dar, da es im Fluorstrom oder bei Verwendung von Flusssäure meist zur Zersetzung kommt. Häufig ist ebenfalls die gezielte Einführung von Fluorid- ( $\text{F}^-$ ) beziehungsweise Fluoronium-Synthonen ( $\text{F}^+$ ) schwierig. Da vollfluorierte Verbindungen im industriellen Maßstab oft deutlich leichter zugänglich sind, ist die umgekehrte Herangehensweise gegebenenfalls deutlich effizienter. Durch selektive Hydrodefluorierung der perfluorierten organischen Verbindungen kann das gewünschte Derivat gegebenenfalls gezielt dargestellt werden.<sup>[281-285]</sup> Andererseits sorgen die besonderen Eigenschaften der C–F-Bindung dafür, dass die entsprechenden Moleküle besonders stabil und langlebig und damit von der Natur nur äußerst schwer abbaubar sind. Die Beteiligung der fluorierten

Kohlenwasserstoffe an der Zersetzung der Ozonschicht und dem Treibhauseffekt sind seit längerer Zeit bekannt und machen die Suche nach ökonomisch sinnvollen Abbauprozessen noch bedeutender. [277-279]

Insbesondere die katalytische Hydrodefluorierung von perfluorierten Aromaten und Olefinen ist im Laufe der letzten Jahre ausführlich untersucht worden, wobei neben der mikrobiellen<sup>[286]</sup> und heterogenkatalytischen Hydrodefluorierung<sup>[287-288]</sup> die homogene Übergangsmetallkatalyse eine wichtige Rolle spielt. Dabei wird in Abhängigkeit vom verwendeten Übergangsmetall, der eingesetzten Liganden und des jeweiligen Substrats eine einzigartige Vielfalt an Mechanismen für die C–F-Bindungsaktivierung beobachtet. [127, 279, 281-282, 289-291]

Prinzipiell werden vier unterschiedliche Reaktionstypen für die Hydrodefluorierung diskutiert, deren thermodynamische Triebkraft meist die Ausbildung von äußerst stabilen Bindungen ist. Während für Komplexe von d-elektronenarmen Übergangsmetallen in hohen Oxidationsstufen (beispielsweise für  $Zr^{4+}$  und  $La^{3+}$ ) die Metall-Fluor-Bindungsknüpfung die Triebkraft der Reaktion darstellt (siehe Abbildung 45: i), ist sie für d-elektronenreichere Übergangsmetallkomplexe (beispielsweise  $Rh^+$  und  $Ir^+$ ) häufig die Ausbildung einer starken Metall-Kohlenstoff-Bindung. Ferner trägt in den meisten Fällen die Eliminierung von Hauptgruppenelement-Fluorbindungen (beispielsweise von Si–F, Sn–F, B–F, Al–F) einen signifikanten Beitrag zur Kompensation der benötigten Energie zum C–F-Bindungsbruch bei (siehe Abbildung 45: ii). Im Gegensatz dazu wird für einige Übergangsmetalle in niedrigen Oxidationsstufen (beispielsweise Ni, Pd, Pt, Au) die oxidative Addition der C–F-Bindung beobachtet, in der simultan eine Metall-Fluor- sowie eine Metall-Kohlenstoff-Bindung geknüpft wird und somit die beiden zuvor beschriebenen Reaktionsprofile i) und ii) kombiniert werden (siehe Abbildung 45: iii). Abgesehen davon kann durch eine Metall-vermittelte (beispielsweise Zr, Ni, Zn, Yb, Sm) Ein-Elektronen-Übertragung in das antibindende  $\sigma^*$ -Orbital der C–F-Bindung der formal homolytische Bindungsbruch herbeigeführt werden (siehe Abbildung 45: iv). In Anwesenheit einer geeigneten Element-Wasserstoff-Verbindung wie beispielsweise von Hydrosilanen und Hydrostannanen kommt es unabhängig vom Mechanismus der C–F-Bindungsaktivierung abschließend zur Hydrodefluorierung unter Freisetzung der katalytisch aktiven Spezies. [127, 279-282, 289-291]

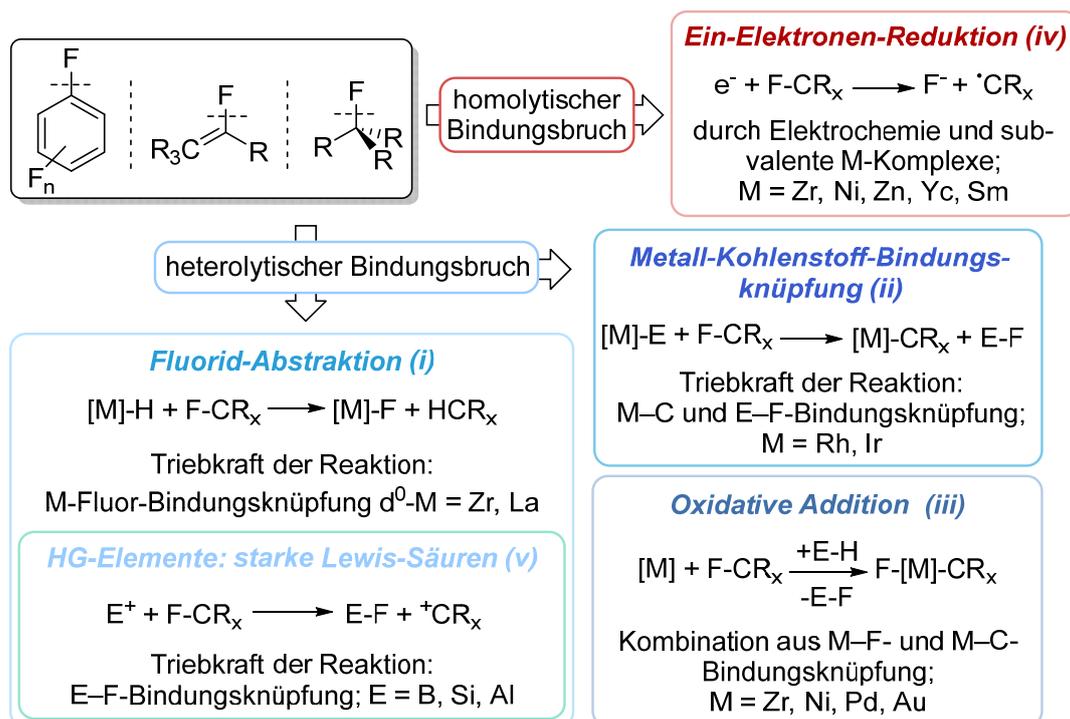
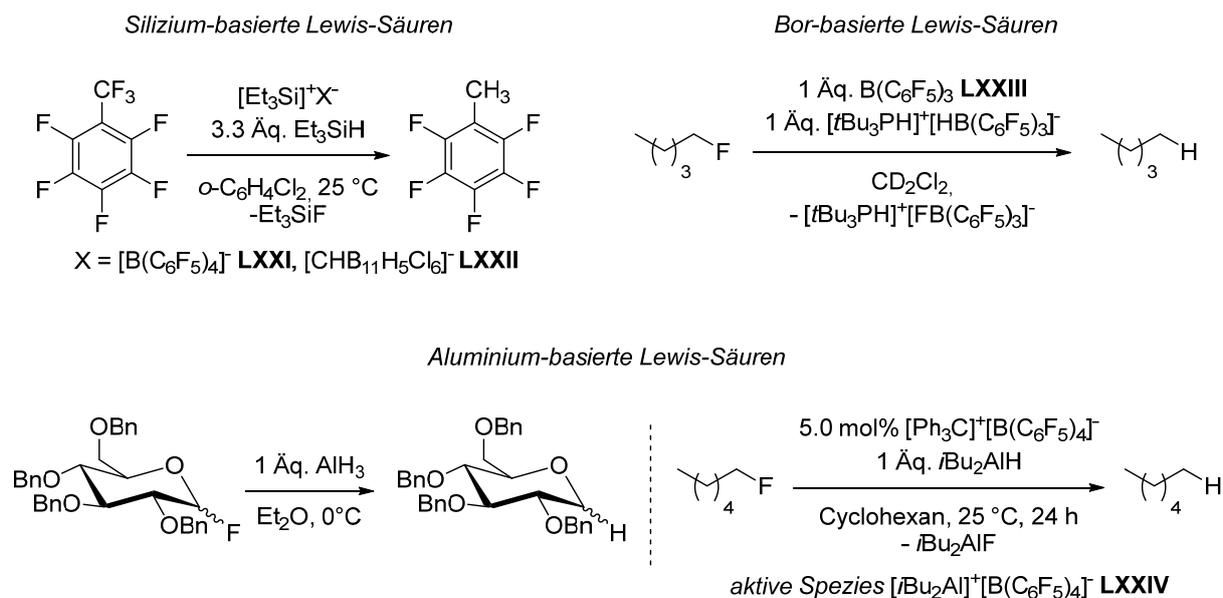


Abbildung 45: Mögliche Reaktionsmechanismen der C-F-Bindungsaktivierung an  $sp^2$ - und  $sp^3$ -hybridisierten Kohlenstoffatomen.

Für eine katalytische Hydrodefluorierung organischer Fluorverbindungen unter Zuhilfenahme von Hauptgruppenelement-Verbindungen sind nur wenige Beispiele bekannt. In den letzten Jahren konnten allerdings durch eine neue Strategie vielversprechende Ergebnisse in der Hauptgruppenelement-vermittelten Hydrodefluorierung erzielt werden. Durch den Einsatz von besonders starken *Lewis*-Säuren, geeigneter *Lewis*-Säure-Base-Addukte oder frustrierter *Lewis*-Paare (FLPs), kann der C-F-Bindungsbruch in Form einer heterolytischen Abstraktion eines Fluoratoms durch eine starke *Lewis*-Säure erfolgen (siehe Abbildung 45: v). Um den C-F-Bindungsbruch energetisch zu kompensieren muss eine thermodynamisch effiziente Hauptgruppenelement-Fluor-Bindung geknüpft werden. Betrachtet man die E-F-Bindungsdissoziationsenergien, bieten sich hierfür nur wenige Elemente an zu denen neben Wasserstoff ( $H-F = 570 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) die Elemente Bor ( $B-F = 732 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), Aluminium ( $Al-F = 675 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), Silizium ( $Si-F = 668\pm 30 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) und Zinn ( $Sn-F = 478\pm 8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) zählen.<sup>[275, 292]</sup> Für diese Art von Reaktion haben sich speziell die Verbindungen der Elemente Bor, Silizium und Aluminium bewährt, da sie die nötige *Lewis*-Acidität sowie eine besonders hohe Fluoridionen-Affinität besitzen.



Schema 65: Beispiele zur Hauptgruppenelement-vermittelte (Element = Silizium<sup>[293-295]</sup>, Bor<sup>[296]</sup> und Aluminium<sup>[297-298]</sup>) Hydrodefluorierung von  $sp^3$ -hybridisierten  $CF_x$ -Gruppen.

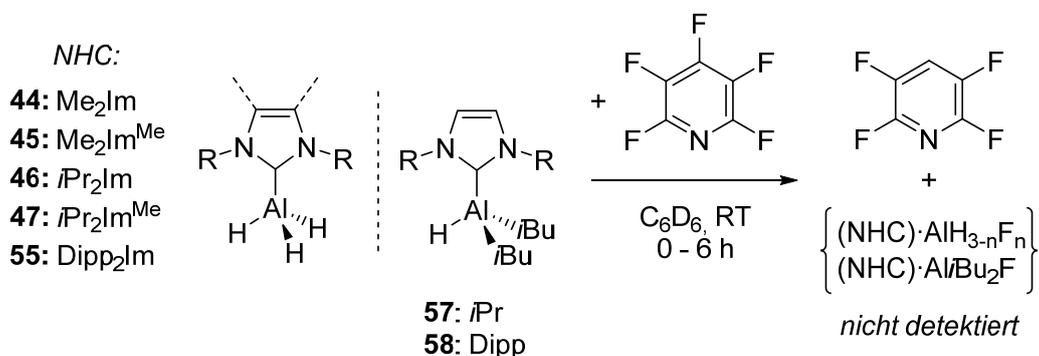
Darüber hinaus lassen sich diese im Gegensatz zu Übergangsmetall-Komplexen mit hoher Selektivität der Hydrodefluorierung gegenüber C–F-Bindungen an  $sp^2$ -hybridisierten Kohlenstoffatomen, komplementär zum gezielten Fluor-Wasserstoff-Austausch an  $sp^3$ -hybridisierten Kohlenstoffatomen einsetzen.<sup>[292]</sup> Beispielsweise wurde das hohe Potenzial der besonders Lewis-aciden Silylium-Kationen in katalytischen Hydrodefluorierungsreaktionen von Benzotrifluorid zu Toluol durch Müller *et al.* unter Verwendung des Hydrid-verbrückten Disilylkations  $[1,8\text{-naphtyl}(\text{SiMe}_2)_2(\mu^2\text{-H})]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$  gezeigt.<sup>[299]</sup> Ozerov *et al.* verdeutlichten anschließend durch den katalytischen Einsatz der Verbindung  $[\text{Et}_3\text{Si}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$  **LXXI**<sup>[293]</sup> (TON  $\leq 45$ ) im Vergleich zu  $[\text{Et}_3\text{Si}]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Cl}_6]^-$  **LXXII**<sup>[294-295]</sup> (TON  $\leq 2700$ ) welchen immensen Einfluss das schwach koordinierende Gegenion auf die katalytische Aktivität der Verbindung hat (siehe Schema 65). In der Bor-basierten Chemie hat sich insbesondere  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  durch seine einzigartigen Eigenschaften als Bor-zentriertes Elektrophil in FLPs als sehr nützlich erwiesen. So war es Stephan *et al.* möglich durch die Umsetzung von  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  **LXXIII** mit äquimolaren Mengen der Hydrid-Quelle  $[\text{tBu}_3\text{PH}]^+[\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$  1-Fluorpentan zu *n*-Pentan zu hydrodefluorieren (siehe Schema 65).<sup>[296]</sup> In Abwesenheit des Borans  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  **LXXIII** lässt sich keine Reaktion beobachten, wodurch belegt werden konnte, dass die Fluoridabstraktion vom Boran ausgeht. Stephan *et al.* zeigten anschließend, dass durch ein modifiziertes Substitutionsmuster am Phosphoratom die erhaltenen Phosphonium-Kationen

$[(R_nPF_{5-n})^+[B(C_6F_5)_4]^-]$  beziehungsweise  $[R_nPF_{4-n}]^{2+}2[B(C_6F_5)_4]^-$  ebenfalls als *Lewis*-Säuren reagieren können und zur Hydrodefluorierung von 1-Fluorpentan fähig sind.<sup>[300-306]</sup> Im Gegensatz dazu werden Aluminium-Verbindungen wie Lithiumaluminiumhydrid und Di-*iso*-butylaluminiumhydrid vorwiegend als zusätzliche Hydrid-Quelle in der Übergangsmetall-katalysierten Hydrodefluorierung eingesetzt. Rosenthal *et al.* verwendeten beispielweise Di-*iso*-butylaluminiumhydrid als Hydrid-Reagenz in dem Zirkonium-vermittelten Fluor-Wasserstoff-Austausch und konnten somit Pentafluorpyridin bei Raumtemperatur zu 2,3,5,6-Tetrafluorpyridin hydrodefluorieren.<sup>[307-308]</sup> Die Gruppe um Nicolaou berichtete allerdings schon 1984, dass Glycosylfluorid durch die Reaktion mit äquimolaren Mengen an  $AlH_3$  bei 0 °C in 90 %iger Ausbeute hydrodefluoriert werden kann (Schema 65).<sup>[297]</sup> Nachdem Rosenthal & Krossing *et al.*<sup>[298]</sup> durch Kombination von  $[Ph_3C]^+[B(C_6F_5)_4]^-$  mit *i*Bu<sub>2</sub>AlH (*in situ* wird  $[iBu_2Al]^+[B(C_6F_5)]^-$  **LXXIV** als aktive Spezies gebildet, siehe Schema 65) 1-Fluorhexan zu *n*-Hexan umwandeln konnten, zeigten Ozerov *et al.*<sup>[309]</sup> für die Reaktion von 4-Fluorbenzotrifluorid hinzu 4-Fluortoluol in Gegenwart katalytischer Mengen  $[iBu_2Al]^+[CHB_{11}H_5Br_6]^-$ , dass der Aluminium-vermittelte Fluor-Wasserstoff-Austausch auch in Anwesenheit von  $sp^2$ -C–F-Bindungen selektiv an  $sp^3$ -C–F-Bindungen, in diesem Fall an der CF<sub>3</sub>-Gruppe, durchgeführt werden kann.

Trotz dieser beachtlichen Fortschritte, ist die gezielte Hydrodefluorierung  $sp^2$ -hybridisierter Kohlenstoffatome unter Verwendung von Hauptgruppenelement-Verbindungen bis dato nicht bekannt. Die zuvor beschriebenen Addukte der Form (NHC)·AlH<sub>3</sub> und (NHC)·Al*i*Bu<sub>2</sub>H erwiesen sich im Vergleich zu anderen äußerst empfindlichen und pyrophoren Alan-Verbindungen als besonders stabil und gut handhabbar. Zusätzlich sind sie im Gegensatz zu anderen Hydrid-Reagenzien wie beispielsweise Lithiumaluminiumhydrid perfekt löslich in gängigen organischen Lösungsmitteln wie Benzol, Toluol und THF und lassen sich im Fall der (NHC)·AlH<sub>3</sub> Addukte, wenn gewünscht, durch die Umsetzung der Imidazoliumsalze mit Lithiumaluminiumhydrid synthetisieren.<sup>[310]</sup> Aufgrund ihrer reduzierten *Lewis*-Acidität und der höheren Elektronendichte am zentralen Aluminiumatom stehen derartigen Verbindungen möglicherweise neue Reaktionspfade offen. Daher sollte im Rahmen dieser Arbeit untersucht werden, ob durch den Einsatz elektronisch abgesättigter Aluminium-Verbindungen die Hydrodefluorierung an  $sp^2$ -hybridisierten Kohlenstoffatomen ermöglicht werden kann.

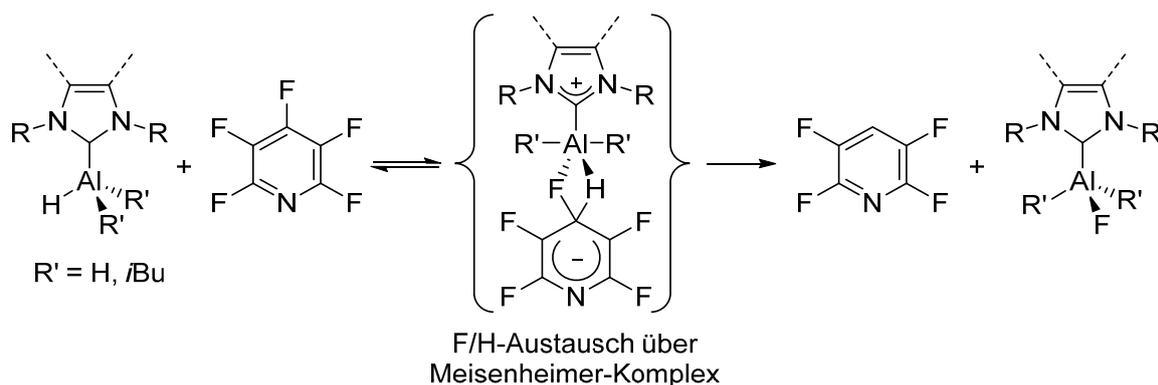
### 2.3.3.2.1 (NHC)·ALAN VERMITTELTE HYDRODEFLUORIERUNG VON PERFLUORPYRIDIN

Zu diesem Zweck wurden die zuvor zu Beginn des Kapitels 2.3.3 beschriebenen NHC-Alan-Addukte (NHC)·AlH<sub>3</sub> (NHC = Me<sub>2</sub>Im **44**, Me<sub>2</sub>Im<sup>Me</sup> **45**, iPr<sub>2</sub>Im **46**, iPr<sub>2</sub>Im<sup>Me</sup> **47**, Dipp<sub>2</sub>Im **55**) und (NHC)·Al*i*Bu<sub>2</sub>H (iPr<sub>2</sub>Im **57**, Dipp<sub>2</sub>Im **58**), die jeweils ein (**57** und **58**) beziehungsweise drei (**44** – **55**) hydridische Wasserstoffatome besitzen, als Reagenzien in der übergangsmetallfreien Hydrodefluorierung von Fluoraromaten eingesetzt. Um deren Potenzial im Fluor-Wasserstoffaustausch an sp<sup>2</sup>-hybridisierten Kohlenstoffatomen eingehend zu untersuchen, wurden zunächst die Verbindungen **44** – **47**, **55**, **57** und **58** in äquimolaren Umsetzungen mit dem vergleichsweise reaktiven Pentafluorpyridin untersucht (siehe Schema 66).



Schema 66: (NHC)·AlH<sub>3</sub> (NHC = Me<sub>2</sub>Im **44**, Me<sub>2</sub>Im<sup>Me</sup> **45**, iPr<sub>2</sub>Im **46**, iPr<sub>2</sub>Im<sup>Me</sup> **47**, Dipp<sub>2</sub>Im **55**) und (NHC)·Al*i*Bu<sub>2</sub>H (NHC = iPr<sub>2</sub>Im **57**, Dipp<sub>2</sub>Im **58**) vermittelte Hydrodefluorierung von Pentafluorpyridin zu 2,3,5,6-Tetrafluorpyridin bei Raumtemperatur.

Der Reaktionsverlauf bei Raumtemperatur wurde unmittelbar nach Zusammengabe der Edukte in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> anhand von <sup>19</sup>F-NMR- spektroskopischen Untersuchungen verfolgt. Wie den <sup>19</sup>F-NMR-Spektren der Umsetzungen zu entnehmen ist, findet der nukleophile Angriff selektiv und unabhängig vom verwendeten Addukt in der 4-Position des Aromaten statt. Dieser Austausch erfolgt vermutlich über einen nukleophilen Angriff unter Bildung eines Meisenheimer-Intermediats<sup>[311]</sup> (siehe Schema 67) und führt zu einer Substitution des Fluoratoms an der elektrophilen Position des Aromaten, der 4-Position.



Schema 67: Postulierter Mechanismus zur nukleophilen aromatischen Substitution in 4-Position an Pentafluorpyridin über das Meisenheimer-Intermediat.<sup>[311]</sup>

Der prozentuale Umsatz des eingesetzten Pentafluorpyridins und die Ausbeute an 2,3,5,6-Tetrafluorpyridin sind in Abbildung 46 visuell gegeneinander aufgetragen. Für die Umsetzungen mit den Addukten  $(\text{Me}_2\text{Im})\cdot\text{AlH}_3$  **44**,  $(\text{Me}_2\text{Im}^{\text{Me}})\cdot\text{AlH}_3$  **45**,  $(i\text{Pr}_2\text{Im}^{\text{Me}})\cdot\text{AlH}_3$  **47**,  $(\text{Dipp}_2\text{Im})\cdot\text{AlH}_3$  **55**, und  $(\text{Dipp}_2\text{Im})\cdot\text{Al}i\text{Bu}_2\text{H}$  **58** kommt es unmittelbar nach Zusammengabe der Reaktanden zum quantitativen Abbau des Substrats Pentafluorpyridin, während die 1,3-Di-*iso*-propylimidazolin-2-yliden substituierten Verbindungen  $(i\text{Pr}_2\text{Im})\cdot\text{AlH}_3$  **46** (99 %) und  $(i\text{Pr}_2\text{Im})\cdot\text{Al}i\text{Bu}_2\text{H}$  **57** (86 %) sechs Stunden Reaktionszeit bei Raumtemperatur benötigen um den vollständigen Umsatz des Pentafluorpyridins zu erreichen. Der Einsatz der Verbindungen  $(\text{Me}_2\text{Im})\cdot\text{AlH}_3$  **44**,  $(\text{Me}_2\text{Im}^{\text{Me}})\cdot\text{AlH}_3$  **45** und  $(\text{Dipp}_2\text{Im})\cdot\text{AlH}_3$  **55** führt zur quantitativen Bildung (93 – 99 %) des in *para*-Position substituierten Produkts 2,3,5,6-Tetrafluorpyridins. Im Gegensatz dazu wird durch Umsetzungen von  $(i\text{Pr}_2\text{Im})\cdot\text{AlH}_3$  **46**,  $(i\text{Pr}_2\text{Im})\cdot\text{Al}i\text{Bu}_2\text{H}$  **57** und  $(i\text{Pr}_2\text{Im}^{\text{Me}})\cdot\text{AlH}_3$  **45** mit Pentafluorpyridin das Hydrodefluorierungsprodukt nur in Ausbeuten von 75 % und 69 % (**46** und **57**) beziehungsweise 45 % (**47**) erhalten. Zusätzlich entsteht eine zweite unbekannte Verbindung in jeweils 17 % (**57**) 18 % (**46**) und 28 % (**47**), welche allerdings im Rahmen dieser Arbeit nicht eindeutig identifiziert werden konnte.

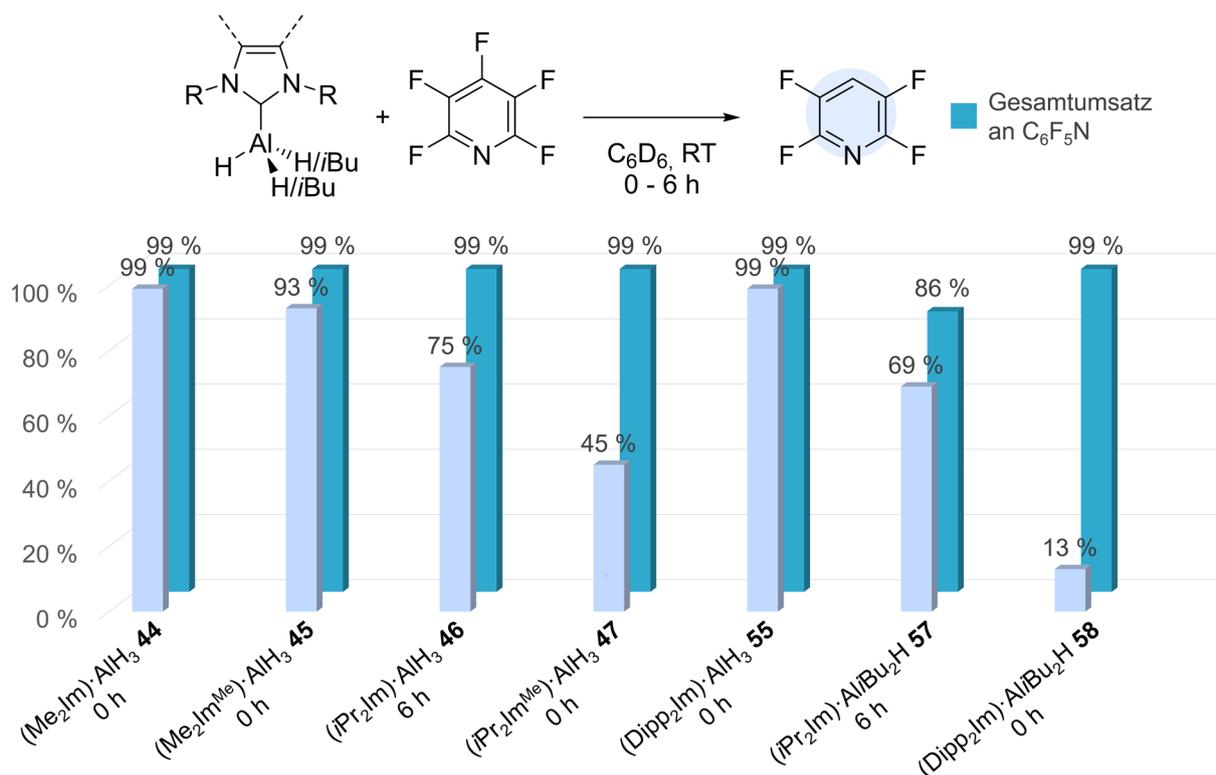
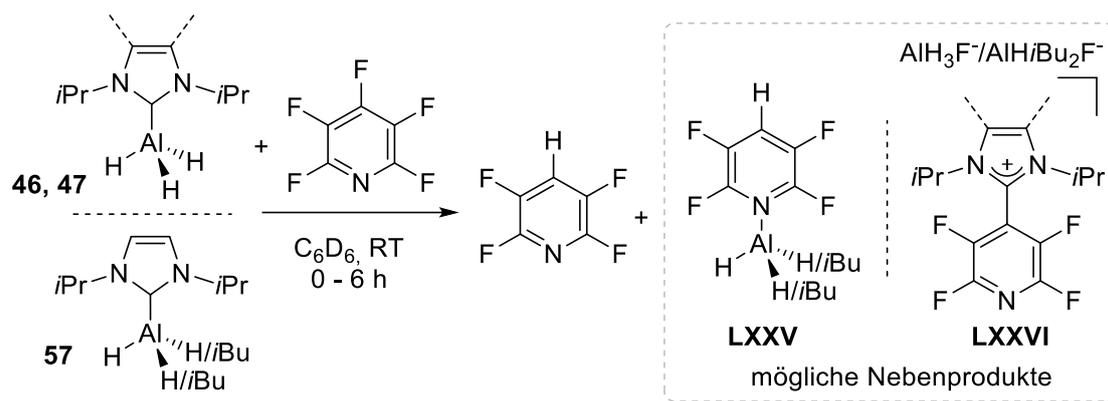


Abbildung 46: Diagramm zum Gesamtumsatz von Pentafluorpyridin und zum prozentualen Anteil des einfachen Hydrodefluorierungsprodukts 2,3,5,6-Tetrafluorpyridin aus der Reaktion der NHC-Alan-Addukte (NHC)·AlH<sub>3</sub> und (NHC)·AlBu<sub>2</sub>H mit Pentafluorpyridin.

Diese Verbindung zeigt im <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum zwei Resonanzen bei -96.3 und -125.3 ppm mit einem Integrationsverhältnis von 1:1 auf. Hierbei könnte es sich möglicherweise um das Produkt einer Substitutionsreaktion handeln, in der das entstandene 2,3,5,6-Tetrafluorpyridin das zuvor an das Aluminiumatom gebundene NHC verdrängt und das Addukt (2,3,5,6-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>HN)·AlH<sub>3</sub> beziehungsweise (2,3,5,6-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>HN)·AlBu<sub>2</sub>H gebildet wird (siehe Schema 68: LXXV). Alternativ könnte ähnlich zu der durch Kuhn *et al.*<sup>[312]</sup> beobachteten Reaktivität von NHCs mit Perfluorpyridin anhand der Dissoziation des Carbens vom Alan-Addukt eine direkte Reaktion des NHCs mit dem Fluoraromaten unter Bildung des Salzes [(NHC)·2,3,5,6-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>HN]<sup>+</sup>[AlH<sub>3</sub>F]<sup>-</sup> beziehungsweise [(NHC)·2,3,5,6-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>HN]<sup>+</sup>[AlBu<sub>2</sub>HF]<sup>-</sup> stattfinden (siehe Schema 68: LXXVI). Experimentelle Untersuchungen zeigten, dass in der Reaktion von *i*Pr<sub>2</sub>Im mit Pentafluorpyridin in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> augenblicklich nach Zusammengabe eine unlösliche Verbindung entsteht, was auf die Bildung des Salzes [(*i*Pr<sub>2</sub>Im)·2,3,5,6-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>HN]<sup>+</sup>[H<sub>2</sub>F]<sup>-</sup> hinweist.



Schema 68: Mögliche Nebenprodukte der Reaktion von (NHC)·AlH<sub>3</sub> (NHC = *iPr*<sub>2</sub>Im **46**, *iPr*<sub>2</sub>Im<sup>Me</sup> **47**) beziehungsweise (*iPr*<sub>2</sub>Im)·Al*iBu*<sub>2</sub>H **57** mit Pentafluorpyridin bei Raumtemperatur in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>.

Die Resonanzen des in den Umsetzungen von **46**, **47** und **57** mit Pentafluorpyridin entstandenen Nebenprodukts wurden in den <sup>19</sup>F-NMR-Spektren der Reaktionslösungen in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> detektiert, wodurch man davon ausgehen kann, dass es sich hier vermutlich nicht um das Salz **LXXVI** handeln kann, sondern vermutlich das Addukt **LXXV** vorliegt. Die Hydrodefluorierung von Pentafluorpyridin mittels (Dipp<sub>2</sub>Im)·Al*iBu*<sub>2</sub>H **58** verläuft mit einer Ausbeute von 15 % an 2,3,5,6-Tetrafluorpyridin und einer Vielzahl an nicht identifizierbaren Nebenprodukten äußerst unspezifisch. Während sich der jeweilige Fluoraromat <sup>19</sup>F-NMR-spektroskopisch eindeutig nachweisen lässt, wird für die entstehenden NHC-Aluminiumfluoride ausschließlich in der Umsetzung von Pentafluorpyridin mit **57** eine entsprechende Resonanz im <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum als durch den Aluminiumkern verbreitertes Singulett bei -170.3 ppm detektiert. Dieses Signal liegt in dem für Aluminiumfluoride charakteristischen Verschiebungsbereich von -155 bis -180 ppm.<sup>[313]</sup> Hierbei bestätigt das Integrationsverhältnis von 1 : 4 (Al–F : 2,3,5,6-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>HN) die Abstraktion eines Fluorid-Ions durch die eingesetzte Aluminium-Verbindung. Im Vergleich zu (*iPr*<sub>2</sub>Im)·Al*iBu*<sub>2</sub>H **57** erscheinen im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum der Reaktionsmischung die Resonanzen des NHCs und der *iso*-Butylreste leicht hochfeldverschoben (siehe Abbildung 47). Die Methinprotonen der *iso*-Propyl-Reste des NHCs weisen hierbei ein Dublett von Septetts bei 5.18 ppm mit einer *J*<sub>HF</sub>-Kopplungskonstante von 3.6 Hz auf, die für die Bildung von (*iPr*<sub>2</sub>Im)·Al*iBu*<sub>2</sub>F spricht. Obwohl in den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Umsetzungen von (NHC)·AlH<sub>3</sub> (NHC = Me<sub>2</sub>Im **44**, Me<sub>2</sub>Im<sup>Me</sup> **45**, *iPr*<sub>2</sub>Im **46**, *iPr*<sub>2</sub>Im<sup>Me</sup> **47**, Dipp<sub>2</sub>Im **55**) beziehungsweise (Dipp<sub>2</sub>Im)·Al*iBu*<sub>2</sub>H **58** mit Pentafluorpyridin

keine definierten Verbindungen detektiert werden konnten, kann von einem ähnlichen Reaktionsverlauf ausgegangen werden.

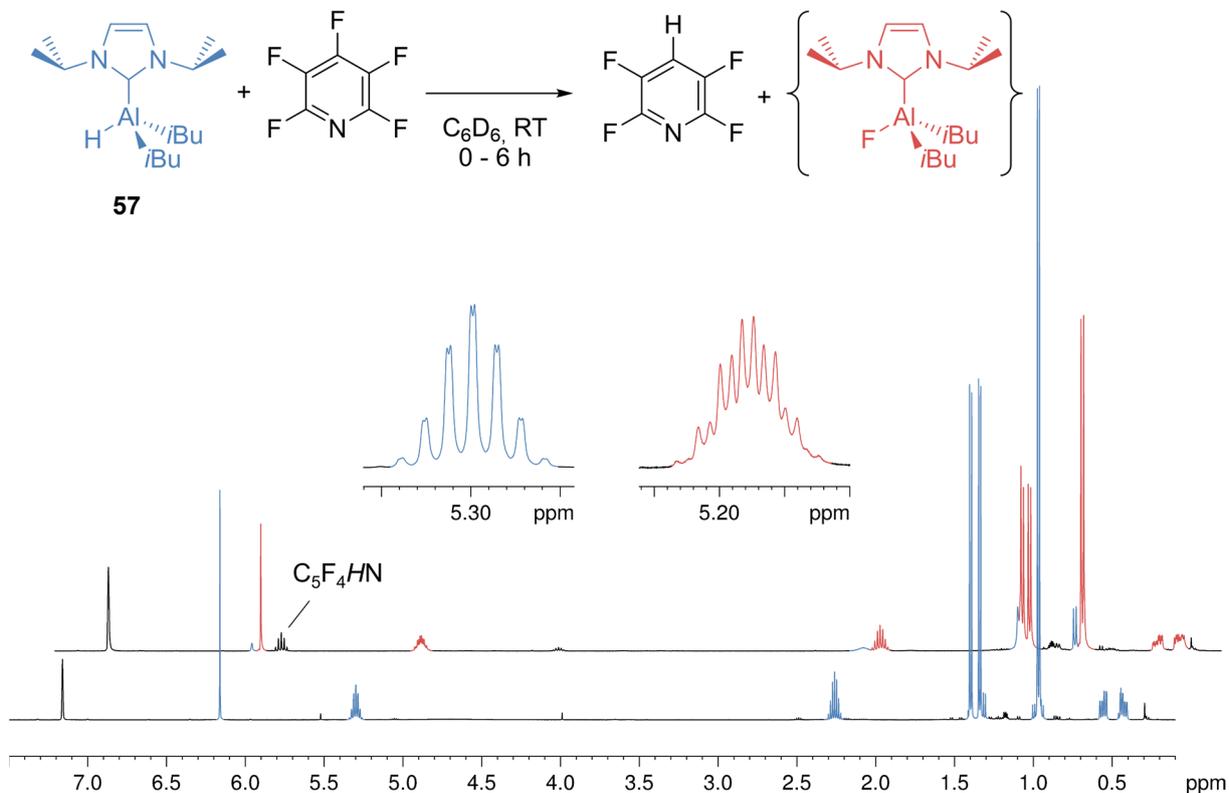
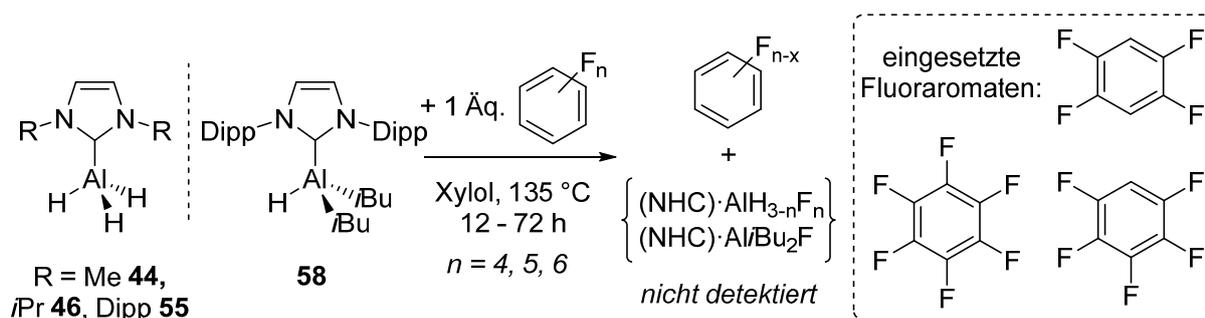


Abbildung 47:  $^1H$ -NMR-Spektrum der Umsetzung von  $(iPr_2Im) \cdot Al(iBu)_2H$  **57** mit Pentafluorpyridin bei Raumtemperatur in  $C_6D_6$  im Vergleich zum  $^1H$ -NMR-Spektrum des Eduktes  $(iPr_2Im) \cdot Al(iBu)_2H$  **57** in  $C_6D_6$ .

### 2.3.3.2.2 (NHC)-ALAN VERMITTELTE HYDRODEFUORIERUNG VON FLUORBENZOLEN

Unabhängig von ihrem Substitutionsgrad sind die C–F-Bindungen von fluorierten Benzolderivaten deutlich schwieriger zu aktivieren als die der fluorierten Pyridine. Aus diesem Grund konzentrieren sich die literaturbekannten Arbeiten zur Hydrodefluorierung von fluorierten Arylen an Hauptgruppenelement-Verbindungen hauptsächlich auf die Funktionalisierung der  $sp^3$ -hybridisierten Gruppen am Aromaten, wie beispielsweise auf die Hydrodefluorierung der  $CF_3$ -Gruppe in 4-Fluorbenzotrifluorid, statt auf den Fluor-Wasserstoff-

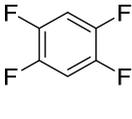
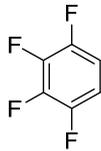
Austausch an den  $sp^2$ -hybridisierten Kohlenstoffatomen im aromatischen Ringsystem. So sind  $C_{sp^2}$ -F-Bindungen mit einer Bindungsdissoziationsenthalpie von beispielsweise  $525.5 \pm 8.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  ( $C_6H_5$ -F) deutlich schwerer zu aktivieren als eine C-F-Bindung an einem  $sp^3$ -hybridisierten Kohlenstoffatom, die eine Bindungsdissoziationsenergie von beispielsweise  $460.2 \pm 8.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  ( $CH_3$ -F) aufweist.<sup>[280]</sup> Um das Potential der NHC-stabilisierten Alane in der Hydrodefluorierung von Fluoraromaten eingehender zu untersuchen, wurden exemplarisch die Addukte  $(Me_2Im) \cdot AlH_3$  **44** (NHC mit dem geringsten sterischen Anspruch),  $(iPr_2Im) \cdot AlH_3$  **46** (NHC mit einem mittleren sterischen Anspruch),  $(Dipp_2Im) \cdot AlH_3$  **55** (NHC mit dem höchsten sterischen Anspruch) und  $(Dipp_2Im) \cdot Al(iBu)_2H$  **58** (Addukt mit nur einem Hydrid-Substituent) mit verschiedenen Fluoraromaten (Hexafluorbenzol, Pentafluorbenzol, 1,2,4,5-Tetrafluorbenzol) umgesetzt (siehe Schema 69).



Schema 69:  $(NHC) \cdot AlH_3$  ( $NHC = Me_2Im$  **44**,  $iPr_2Im$  **46**,  $Dipp_2Im$  **55**) und  $(Dipp_2Im) \cdot Al(iBu)_2H$  **58** vermittelte Hydrodefluorierung von Hexafluorbenzol, Pentafluorbenzol und 1,2,4,5-Tetrafluorbenzol in Xylol bei  $135 \text{ }^\circ C$ .

Um die optimale Reaktionstemperatur für den Fluor-Wasserstoff-Austausch zu ermitteln, wurde zuerst das Addukt  $(iPr_2Im) \cdot AlH_3$  **46** mit Pentafluorbenzol bei  $105 \text{ }^\circ C$  in Toluol zur Reaktion gebracht und anschließend zum Vergleich bei  $135 \text{ }^\circ C$  in Xylol, wobei der Reaktionsverlauf anhand von  $^{19}F$ -NMR-spektroskopischen Untersuchungen verfolgt wurde. Hierbei zeigte sich, dass durch die Erhöhung der Temperatur auf  $135 \text{ }^\circ C$  der Umsatz zu den entsprechenden hydrodefluorierten Benzolderivaten deutlich gesteigert werden kann (siehe Tabelle 8).

Tabelle 8: Temperatur-abhängige Untersuchungen zur Hydrodefluorierung von Hexafluorbenzol und Pentafluorbenzol mit  $(iPr_2Im)\cdot AlH_3$  **46**.

Substrat	$(iPr_2Im)\cdot AlH_3$ : Aromat	Produkt	Lösungsmittel Temperatur	Ausbeute	Reaktions- dauer
	1 : 1	  B                      C	Toluol 105 °C	B 43 % C 10 %	84 h
			Xylol 135 °C	B 99 %	72 h

Interessanterweise wird bei 135 °C nicht nur die Ausbeute an 1,2,4,5-Tetrafluorbenzol von 43 % auf 99 % gesteigert, sondern es wird zusätzlich die Bildung von 1,2,3,4-Tetrafluorbenzol vollständig unterdrückt während sich die Reaktionszeit von 84 Stunden auf 72 Stunden verkürzt. Eine zweite Hydrodefluorierung des 1,2,3,4-Tetrafluorbenzols beziehungsweise des 1,2,4,5-Tetrafluorbenzols konnte in den Umsetzungen nicht beobachtet werden. Überraschenderweise wird hier im Vergleich zu der Reaktion von Pentafluorpyridin mit  $(iPr_2Im)\cdot AlH_3$  **46**,  $(iPr_2Im^{Me})\cdot AlH_3$  **47** und  $(iPr_2Im)\cdot Al(iBu)_2H$  **57** (siehe Kapitel 2.3.3.2.1), die Bildung eines nicht identifizierbaren fluorierten Nebenprodukts nicht beobachtet.

Basierend auf diesen Ergebnissen, wurden die Addukte  $(Me_2Im)\cdot AlH_3$  **44**,  $(iPr_2Im)\cdot AlH_3$  **46**,  $(Dipp_2Im)\cdot AlH_3$  **55** und  $(Dipp_2Im)\cdot Al(iBu)_2H$  **58** mit äquimolaren Mengen der Fluoraromaten Hexafluorbenzol, Pentafluorbenzol und 1,2,4,5-Tetrafluorbenzol in Xylol bei 135 °C umgesetzt und die Reaktionsverläufe *via*  $^{19}F$ -NMR-spektroskopischen Untersuchungen verfolgt. Die gebildeten Produkte und deren Verhältnisse wurden anschließend durch die Integration der  $^{19}F$ -NMR-Resonanzen in Kombination mit GC-MS-Untersuchungen bestimmt und sind zusammen mit den entsprechenden Reaktionszeiten in Abbildung 48 gezeigt. Die vier verwendeten NHC-Alan-Addukte **44**, **46**, **55** und **58** weisen gegenüber Hexafluorbenzol nicht die gewünschte Produktselektivität auf. Zwar wird das eingesetzte Hexafluorbenzol in den Reaktionen mit den Verbindungen des Typs  $(NHC)\cdot AlH_3$  **44**, **46** und **55** vollständig umgesetzt, allerdings erhält man für **44** und **46** ein komplexes Gemisch an einfach (Pentafluorbenzol),

Produktverhältnisse aus den äquimolaren Umsetzungen von (NHC)·AlH<sub>3</sub> und (NHC)·AlBu<sub>2</sub>H mit verschiedenen Fluoraromaten

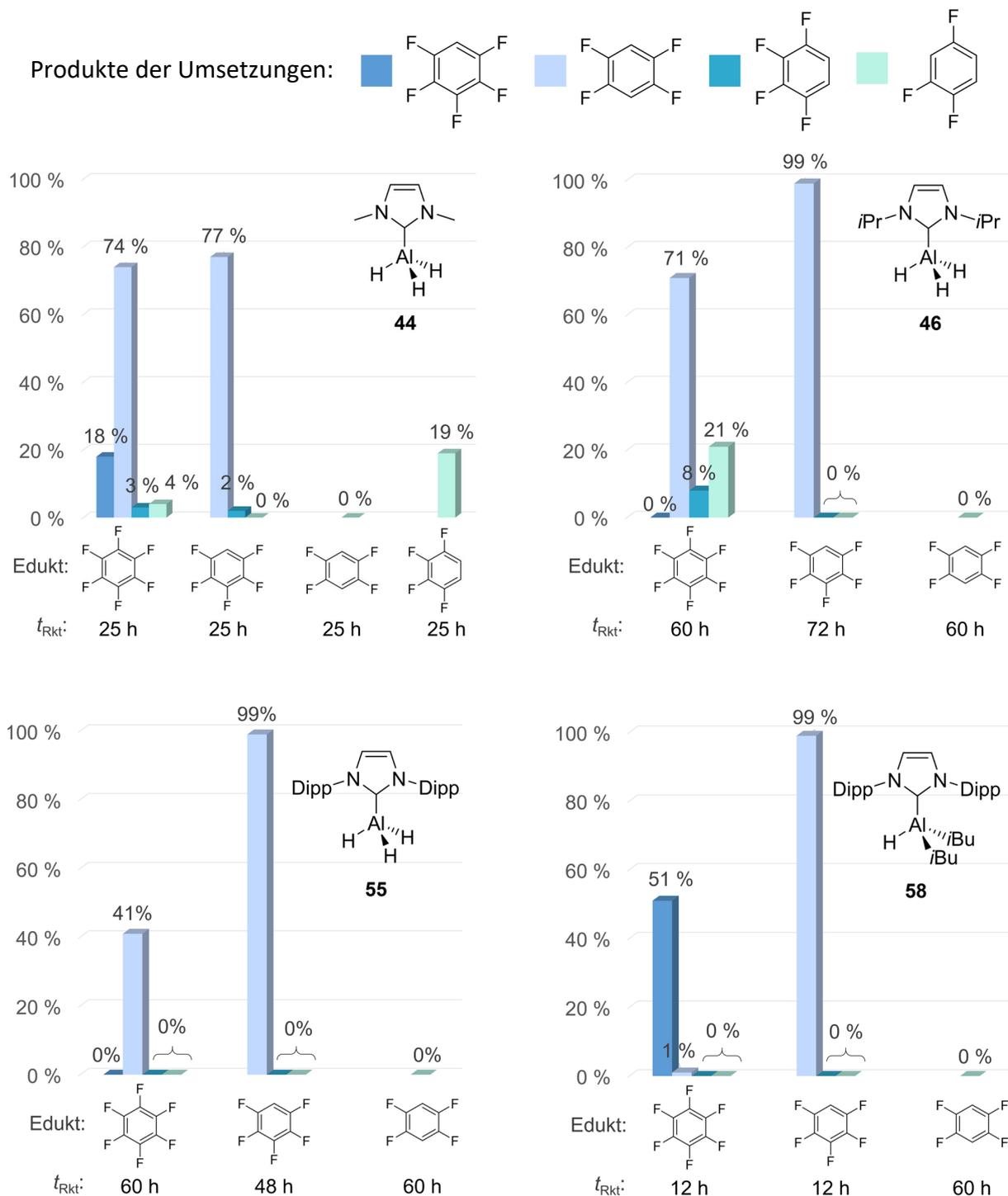
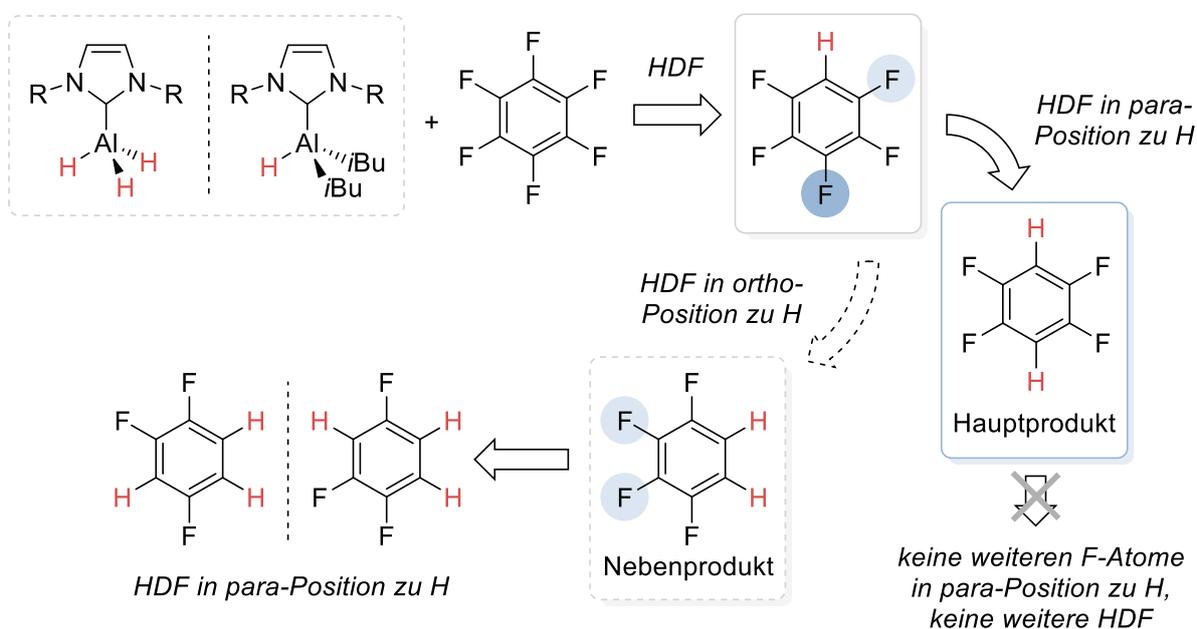


Abbildung 48: Auftragung der Ausbeuten der Hydrodefluorierungsprodukte gegen die eingesetzten Fluoraromaten aus den äquimolaren Umsetzungen von (NHC)·AlH<sub>3</sub> (NHC = Me<sub>2</sub>Im **44**: links oben, iPr<sub>2</sub>Im **46**: rechts oben, Dipp<sub>2</sub>Im **55**: links unten) beziehungsweise (Dipp<sub>2</sub>Im)·AlBu<sub>2</sub>H **58** (rechts unten) mit Hexafluorobenzol, Pentafluorobenzol, 1,2,4,5-Tetrafluorobenzol und 1,2,3,4-Tetrafluorobenzol in Xylol bei 135 °C. Die Reaktionszeiten entsprechen dem Zeitpunkt ab dem keine weiteren Veränderungen im <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum beobachtet werden konnten.

zweifach (1,2,4,5-Tetrafluorbenzol und 1,2,3,4-Tetrafluorbenzol) und dreifach (1,2,4-Trifluorbenzol) hydrodefluorierten Benzolderivaten, während die Umsetzung mit **55** neben 1,2,3,4-Tetrafluorbenzol (41 %) eine Vielzahl an nicht identifizierbaren Fluorspezies liefert. Im Gegensatz dazu wird in den  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren der Umsetzung von Hexafluorbenzol mit (Dipp<sub>2</sub>Im)·Al*i*Bu<sub>2</sub>H **58** neben den beiden Reaktionsprodukten Pentafluorbenzol (51 %) und 1,2,4,5-Tetrafluorbenzol (<1 %) das eingesetzte Edukt Hexafluorbenzol in 48 % detektiert. Wird anstelle von Hexafluorbenzol Pentafluorbenzol für die Hydrodefluorierungsreaktion mit den NHC-stabilisierten Alanen (*i*Pr<sub>2</sub>Im)·AlH<sub>3</sub> **46**, (Dipp<sub>2</sub>Im)·AlH<sub>3</sub> **55** und (Dipp<sub>2</sub>Im)·Al*i*Bu<sub>2</sub>H **58** verwendet, kommt es zur quantitativen Bildung des selektiv in *para*-Position hydrodefluorierten Aromaten 1,2,4,5-Tetrafluorbenzol. In den Umsetzungen von Pentafluorbenzol mit (Me<sub>2</sub>Im)·AlH<sub>3</sub> **44** lässt sich neben dem Hauptprodukt 1,2,4,5-Tetrafluorbenzol (77 %) zusätzlich das Regioisomer 1,2,3,4-Tetrafluorbenzol mit einer Ausbeute von 2 % nachweisen. Von den vier verwendeten NHC-Alan-Addukten weist (Dipp<sub>2</sub>Im)·Al*i*Bu<sub>2</sub>H **58** die höchste Reaktivität und Selektivität in der Hydrodefluorierung von *per*- und teilfluorierten Benzolen auf (siehe Abbildung 48).



Schema 70: Zusammenfassung des Reaktionsverlaufs und der beobachteten Produktselektivität der Hydrodefluorierung der Fluoraromaten Hexafluorbenzol, Pentafluorbenzol, 1,2,4,5-Tetrafluorbenzol und 1,2,3,4-Tetrafluorbenzol.

Vermutlich wird durch die Abwesenheit von zusätzlichen hydridischen Wasserstoffatomen eine mehrfache Hydrodefluorierung effektiv unterbunden. Mit keinem der hier verwendeten NHC-Alan-Addukte war es möglich 1,2,4,5-Tetrafluorbenzol zu hydrodefluorieren, allerdings konnte in den Umsetzungen, in denen Spuren an 1,2,3,4-Tetrafluorbenzol detektiert wurden, die Entstehung des Produkts eines weiteren Fluor-Wasserstoff-Austauschs, 1,2,4-Trifluorbenzol, beobachtet werden (siehe Abbildung 48). Zusammenfassend lässt sich der Reaktionsverlauf und die beobachtete Produktselektivität wie in Schema 70 gezeigt interpretieren. Um einen detaillierteren Einblick in den Mechanismus dieser Reaktionen zu erhalten, wurde  $(\text{Dipp}_2\text{Im})\cdot\text{AlH}_3$  **55** mit Pentafluorbenzol in Mesitylen- $d_{12}$  bei 135 °C umgesetzt und der Reaktionsverlauf über 46 Stunden in Abständen von 20 Minuten anhand von  $^1\text{H}$ - und  $^{19}\text{F}$ -NMR-spektroskopischen Untersuchungen verfolgt (ausgewählte  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren sind in Abbildung 49 gezeigt).

Im Verlauf der Reaktion wird in den  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren in Kombination mit einer kontinuierlichen Abnahme der Resonanzen des Pentafluorbenzols bei -138.8, -154.1 und -162.5 ppm das Entstehen eines neuen Signals bei -139.3 ppm beobachtet, welches dem in *para*-Position hydrodefluorierten 1,2,4,5-Tetrafluorbenzol zugeordnet werden kann. GC-MS-Untersuchungen der Reaktionslösung nach beendeter Umsetzung bestätigten dies. Zusätzlich entsteht bei -176.1 ppm eine stark verbreiterte Resonanz, die in einem Integrationsverhältnis von 1:4 zu dem Integral der Resonanz des 1,2,4,5-Tetrafluorbenzols steht und der gebildeten Aluminium-Fluorid-Spezies zugeordnet werden kann. Die starke Verbreiterung des Signals lässt sich hierbei auf das starke Quadrupolmoment des Aluminiumkerns zurückführen. Wie in Abbildung 49 zu sehen, kann im Verlauf der Reaktion kein eindeutig identifizierbares Intermediat beobachtet werden. In den entsprechenden Protonen-Spektren wird neben der Abnahme des eingesetzten Fluoraromaten Pentafluorbenzol (Abnahme der Intensität des Signals bei  $\delta = 6.38$  ppm) die Entstehung einer neuen Resonanz bei 6.61 ppm beobachtet, die den Protonen von 1,2,4,5-Tetrafluorbenzol zugeordnet werden kann. Abgesehen davon lassen sich mit Ausnahme von  $(\text{Dipp}_2\text{Im})\cdot\text{AlH}_3$  **55** im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Reaktionsmischung zu keinem Zeitpunkt wohldefinierte NHC-Aluminiumverbindungen nachweisen, was auf eine thermische Zersetzung der Folgeprodukte, wie beispielsweise  $(\text{NHC})\cdot\text{AlH}_2\text{F}$ , unter diesen Reaktionsbedingungen hinweist. Auch in den  $^{27}\text{Al}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren wurden aufgrund der hohen quadrupolaren Verbreiterung keine interpretierbaren Resonanzen detektiert.

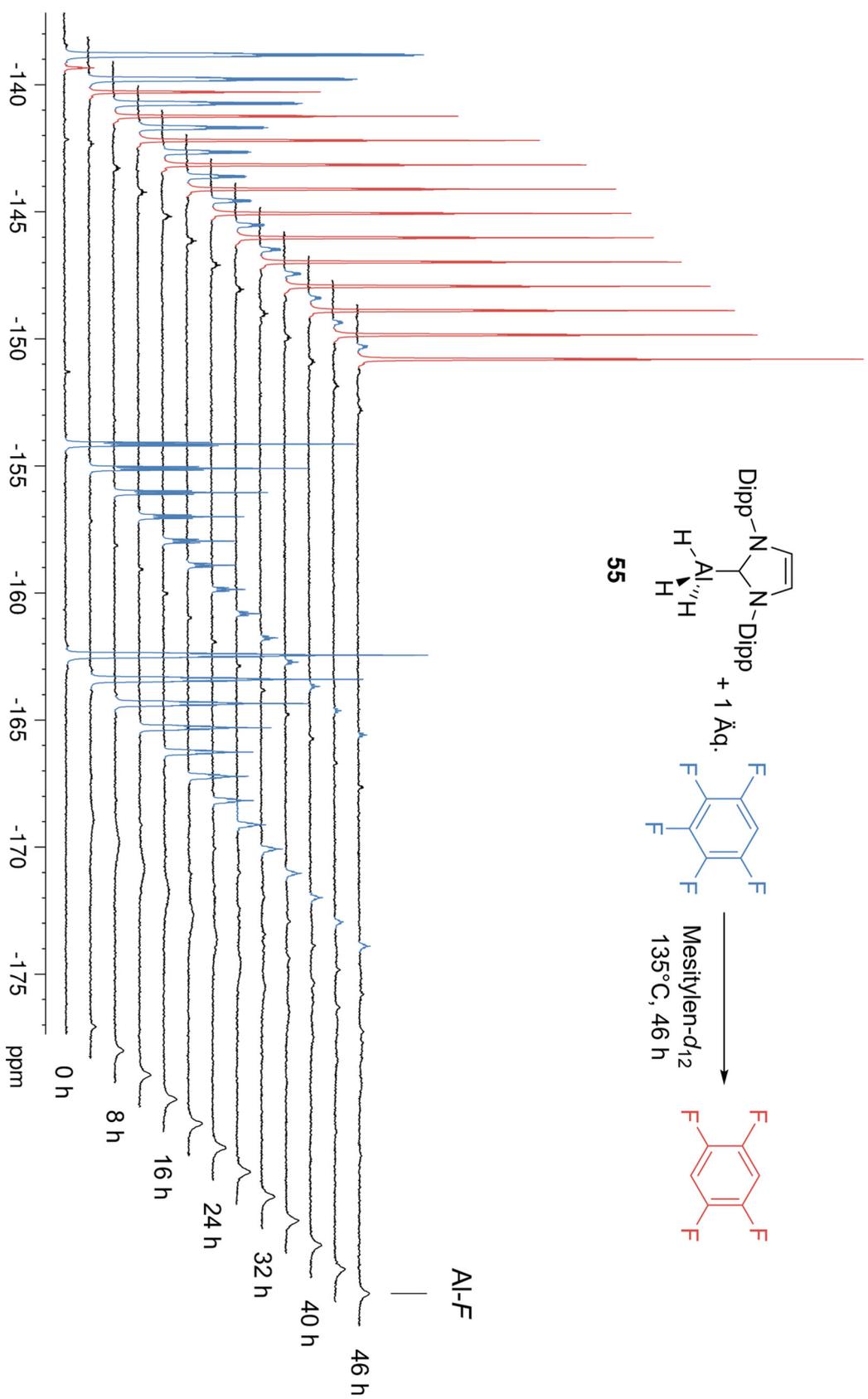


Abbildung 49:  $^{19}\text{F}$ -NMR-Zeitverlaufsexperiment der Hydrodefluorierung von Pentafluorbenzol zu 1,2,4,5-Tetrafluorbenzol mittels (Dipp $_2$ Im) $\cdot$ AlH $_3$  **55** in Mesitylen- $d_{12}$  bei 135 °C. Die Spektren wurden jeweils alle 20 Minuten gemessen, wobei aus Gründen der Übersichtlichkeit die Spektren in Abständen von 4 Stunden abgebildet wurden.

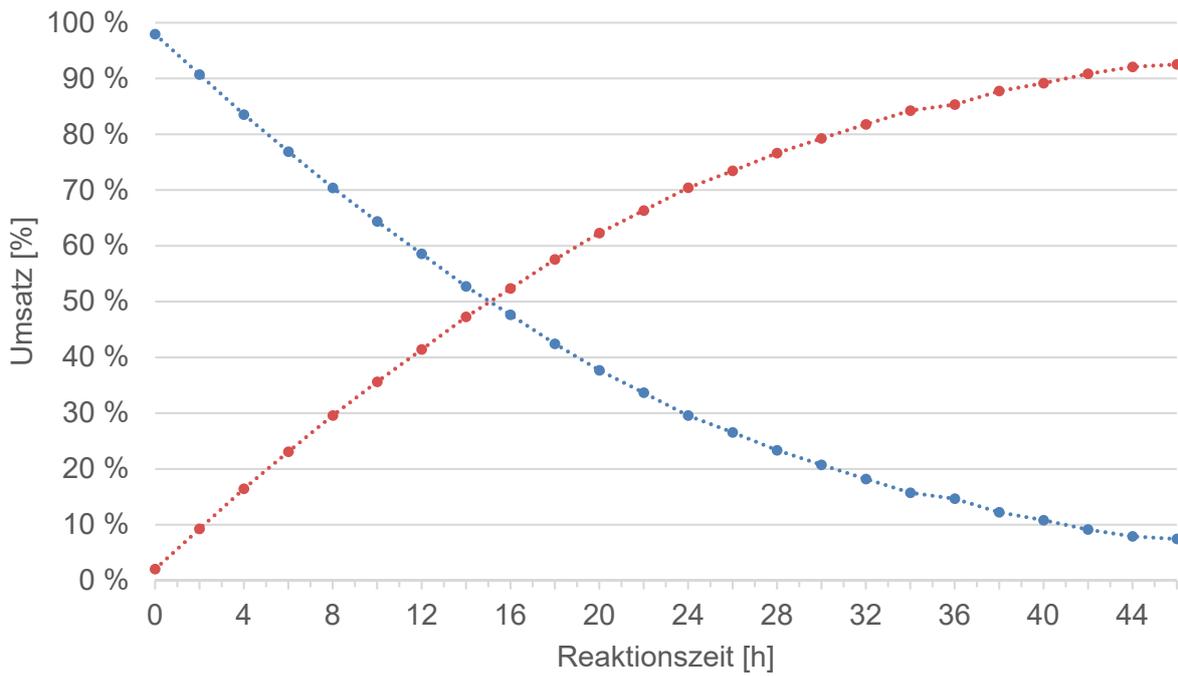


Abbildung 50: Umsatz-Zeit-Diagramm der Hydrodefluorierung von Pentafluorbenzol (blaue Punkte) mittels  $(\text{Dipp}_2\text{Im})\cdot\text{AlH}_3$  **55** zu 1,2,4,5-Tetrafluorbenzol (rote Punkte) in Mesitylen- $d_{12}$  bei 135 °C.

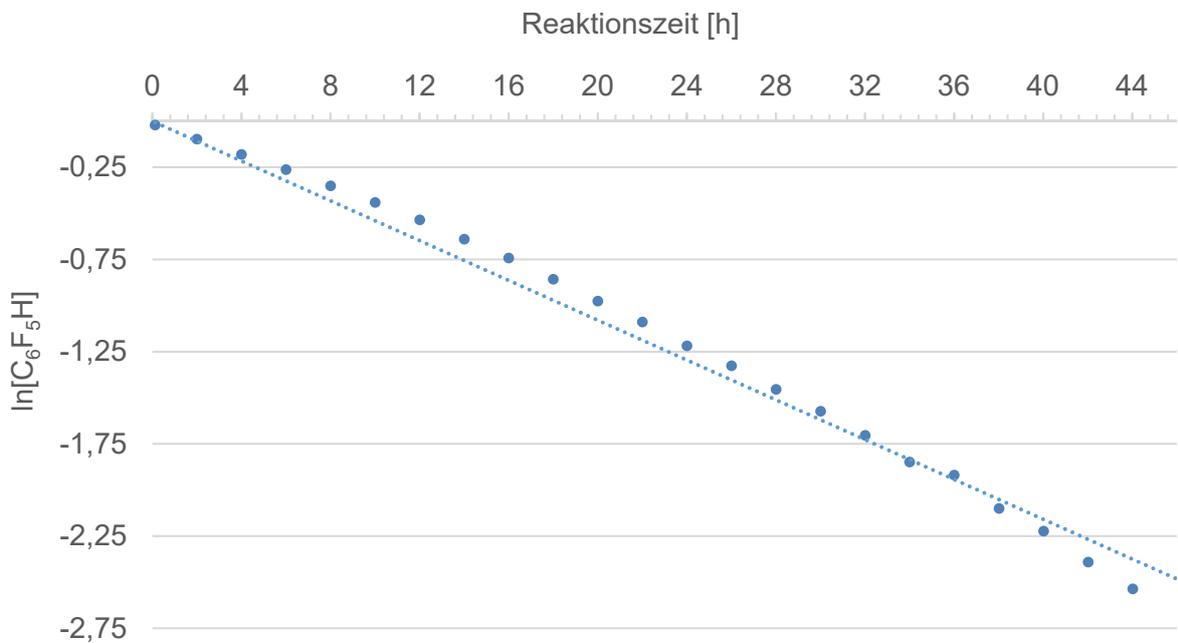
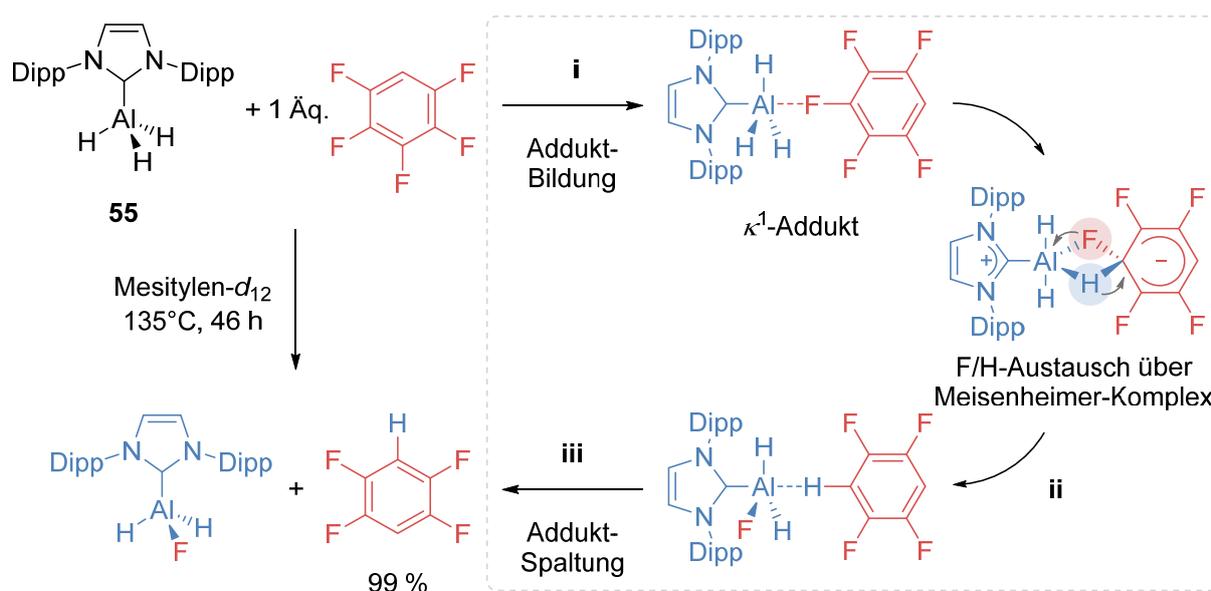


Abbildung 51: Auftragung von  $\ln[\text{C}_6\text{F}_5\text{H}]$  gegen die Zeit mit einer linearen Regression ( $\ln[\text{C}_6\text{F}_5\text{H}] = -0.054 \cdot t$ ).

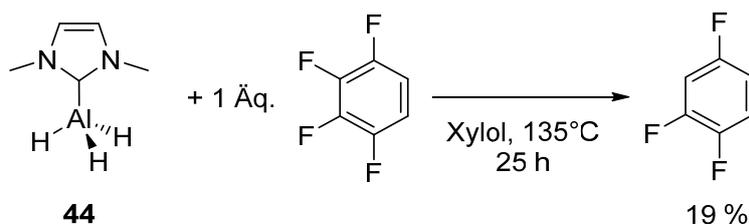
Ein Umsatz-Zeit-Diagramm wurde ausgehend von der zeitabhängigen  $^{19}\text{F}$ -NMR-spektroskopischen Studie erstellt und ist in Abbildung 50 gezeigt. Hierfür wurden die Integrale der Resonanzen des Eduktes Pentafluorbenzol und die Integrale der Resonanzen des organischen Produkts 1,2,4,5-Tetrafluorbenzols gegen die Reaktionszeit aufgetragen. Durch die Auftragung des natürlichen Logarithmus der prozentualen Menge an Pentafluorbenzol in Abhängigkeit von der Zeit zeigt sich, dass der Reaktionsverlauf in Bezug auf den Fluoraromaten einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung gehorcht und eine Ratenkonstante von  $k = 5.4 \cdot 10^{-2} \text{ h}^{-1}$  mit einer Halbwertszeit von 12.8 Stunden besitzt. Vermutlich wird zu Beginn der Reaktion zunächst ein  $\kappa^1$ -Addukt zwischen  $(\text{Dipp}_2\text{Im})\cdot\text{AlH}_3$  **55** und Pentafluorbenzol gebildet (siehe Schema 71: i), aus welchem anschließend der Fluor-Wasserstoff-Austausch unter Eliminierung von 1,2,4,5-Tetrafluorbenzol erfolgt. Hierbei greift ein hydridisches Wasserstoffatom nukleophil das positiv polarisierte *para*-Kohlenstoffatom unter Bildung eines Meisenheimer-ähnlichen Komplexes an, während das negativ polarisierte Fluoratom auf das Aluminiumzentrum übertragen wird (siehe Schema 71: ii). Alternativ wäre es denkbar, dass die Reaktion durch die Dissoziation des NHCs vom Alan bei hohen Temperaturen initiiert wird und das freie NHC als eigentlicher C–F-Bindungsaktivator fungiert, während das freigesetzte  $\text{AlH}_3$ -Molekül als Hydrid-Quelle dient.



Schema 71: Postulierter Mechanismus zur  $(\text{Dipp}_2\text{Im})\cdot\text{AlH}_3$  **55** vermittelten Hydrodefluorierung von Pentafluorbenzol zu 1,2,4,5-Tetrafluorbenzol.

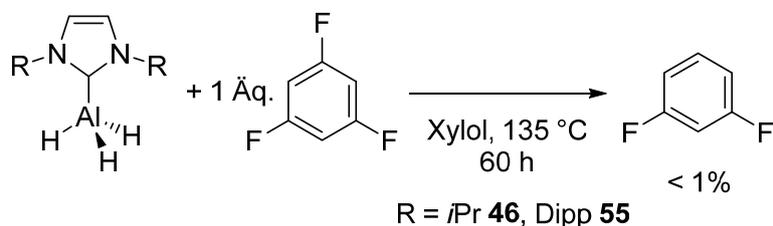
Hinweise auf einen dissoziativen Mechanismus sind den Protonen-Spektren der Verlaufsmessung jedoch nicht zu entnehmen, da ausschließlich die Resonanzen des Addukts  $(\text{Dipp}_2\text{Im})\cdot\text{AlH}_3$  **55** und der beiden Fluoraromaten Pentafluorbenzol und 1,2,4,5-Tetrafluorbenzol detektiert werden können. Der hohen Regioselektivität, mit der die Addukte  $(\text{Me}_2\text{Im})\cdot\text{AlH}_3$  **44**,  $(i\text{Pr}_2\text{Im})\cdot\text{AlH}_3$  **46**,  $(\text{Dipp}_2\text{Im})\cdot\text{AlH}_3$  **55** und  $(\text{Dipp}_2\text{Im})\cdot\text{Al}i\text{Bu}_2\text{H}$  **58** Pentafluorbenzol zu 1,2,4,5-Tetrafluorbenzol hydrodefluorieren, liegt die Tatsache zu Grunde, dass die negative Ladung des im Verlauf der Reaktion gebildeten Meisenheimer-Komplexes am effektivsten durch den -I-Effekt (negativer induktiver Effekt) der *ortho*-ständigen Fluorsubstituenten stabilisiert wird. Somit ist der nukleophile Angriff am Fluoratom in *para*-Position zum Wasserstoffatom in Pentafluorbenzol kinetisch bevorzugt, da hier die negative Ladung des Meisenheimer-Komplexes durch zwei *ortho*-ständige Fluor-Substituenten stabilisiert wird.<sup>[280, 314]</sup>

So wie bereits zuvor diskutiert, werden in äquimolaren Umsetzungen von  $(\text{Me}_2\text{Im})\cdot\text{AlH}_3$  **44** und  $(i\text{Pr}_2\text{Im})\cdot\text{AlH}_3$  **46** mit Hexafluorbenzol neben 1,2,4,5-Tetrafluorbenzol geringe Mengen an 1,2,3,4-Tetrafluorbenzol und 1,2,4-Trifluorbenzol gebildet. Da sich jedoch mit keinem der NHC-Alan-Addukte (**44**, **46**, **55** und **58**) 1,2,3,4-Tetrafluorbenzol weiter hydrodefluorieren lässt, wurde der Einfluss des Substitutionsmusters durch den Einsatz von 1,2,3,4-Tetrafluorbenzol untersucht (siehe Schema 72). Wird  $(\text{Me}_2\text{Im})\cdot\text{AlH}_3$  **44** mit äquimolaren Mengen an 1,2,3,4-Tetrafluorbenzol bei 135 °C zur Reaktion gebracht, lässt sich nach 25 Stunden (danach wird keine weitere Reaktion beobachtet) ein 19 %iger Umsatz zu 1,2,4-Trifluorbenzol <sup>19</sup>F-NMR-spektroskopisch nachweisen, was durch zusätzliche GC-MS-Untersuchungen bestätigt werden konnte (siehe Abbildung 48). Dieses Ergebnis legt die Vermutung nahe, dass für eine (NHC)-Alan-vermittelte Hydrodefluorierung zwei *ortho*-ständige Fluorsubstituenten am Aromaten nötig sind um die entsprechende C–F-Bindung zu aktivieren.



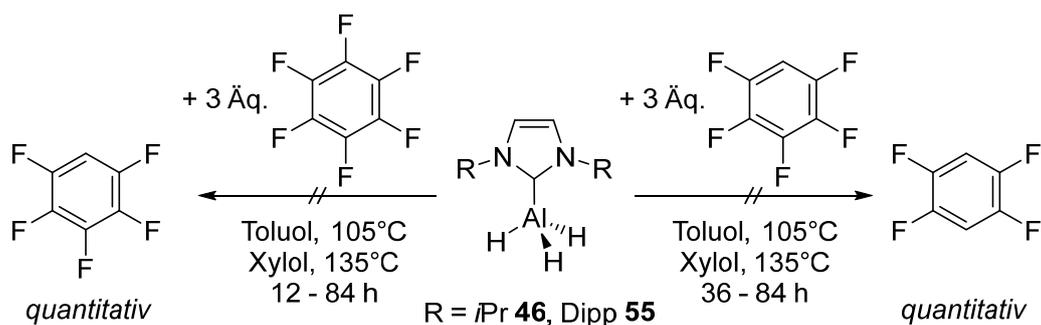
Schema 72: Versuche zur Hydrodefluorierung von 1,2,3,4-Tetrafluorbenzol mittels  $(\text{Me}_2\text{Im})\cdot\text{AlH}_3$  **44** in Xylol bei 135 °C.

In der Tat lassen sich in den Umsetzungen von  $(iPr_2Im)\cdot AlH_3$  **46** und  $(Dipp_2Im)\cdot AlH_3$  **55** mit 1,2,3-Trifluorbenzol nur Spuren ( $< 1\%$ ) an 1,3-Difluorbenzol  $^{19}F$ -NMR-spektroskopisch nachweisen (siehe Schema 73).



Schema 73: Versuche zur Hydrodefluorierung von 1,3,5-Trifluorbenzol mittels  $(iPr_2Im)\cdot AlH_3$  **46** und  $(Dipp_2Im)\cdot AlH_3$  **55** in Xylol bei 135 °C.

Da es in äquimolaren Umsetzungen der Addukte  $(Me_2Im)\cdot AlH_3$  **44**,  $(iPr_2Im)\cdot AlH_3$  **46** und  $(Dipp_2Im)\cdot AlH_3$  **55** mit Hexafluorbenzol zur Übertragung von mindestens zwei Wasserstoffatomen kommt, wurde überprüft, ob durch Variation der Stöchiometrie von  $(NHC)\cdot AlH_3$  zu Hexafluorbenzol eine selektive Mono-Hydrodefluorierung zu Pentafluorbenzol möglich ist. Hierfür wurden  $(iPr_2Im)\cdot AlH_3$  **46** und  $(Dipp_2Im)\cdot AlH_3$  **55** mit je drei Äquivalenten Hexafluorbenzol zur Reaktion gebracht (siehe Schema 74).



Schema 74: Versuche zur  $(NHC)\cdot AlH_3$  ( $NHC = iPr_2Im$  **46**,  $Dipp_2Im$  **55**) vermittelten Hydrodefluorierung von Hexafluorbenzol und Pentafluorbenzol in einem Verhältnis 1:3 ( $(NHC)\cdot AlH_3$  : Fluoraromat) in Toluol bei 105 °C und in Xylol bei 135 °C.

Wie in Abbildung 52 gezeigt, erhält man ausgehend von Hexafluorbenzol unabhängig vom eingesetzten Addukt und den Reaktionsbedingungen Pentafluorbenzol als Hauptprodukt (**46**: 34 % (Toluol) und 37 % (Xylol); **55**: 25 %) neben unterschiedlichen Mengen an 1,2,4,5-

Tetrafluorbenzol, 1,2,3,4-Tetrafluorbenzol und 1,2,4-Trifluorbenzol. Auch wenn die Ausbeuten an Pentafluorbenzol verhältnismäßig niedrig sind, ist dieser Befund insofern bemerkenswert, da in äquimolaren Umsetzungen ausschließlich 1,2,4,5-Tetrafluorbenzol als Hauptprodukt erhalten wird und die Bildung von Pentafluorbenzol nicht beobachtet werden kann (siehe Abbildung 48). In weiteren Experimenten wurden **46** und **55** mit je drei Äquivalenten Pentafluorbenzol umgesetzt. Unabhängig vom verwendeten Addukt und den Reaktionsbedingungen ließen sich jedoch nie alle drei Wasserstoffatome zur Hydrodefluorierung nutzen.

*Produktverhältnisse aus den Umsetzungen von (NHC)·AlH<sub>3</sub> und (NHC)·Al*i*Bu<sub>2</sub>H mit drei Äquivalenten verschiedener Fluoraromaten*

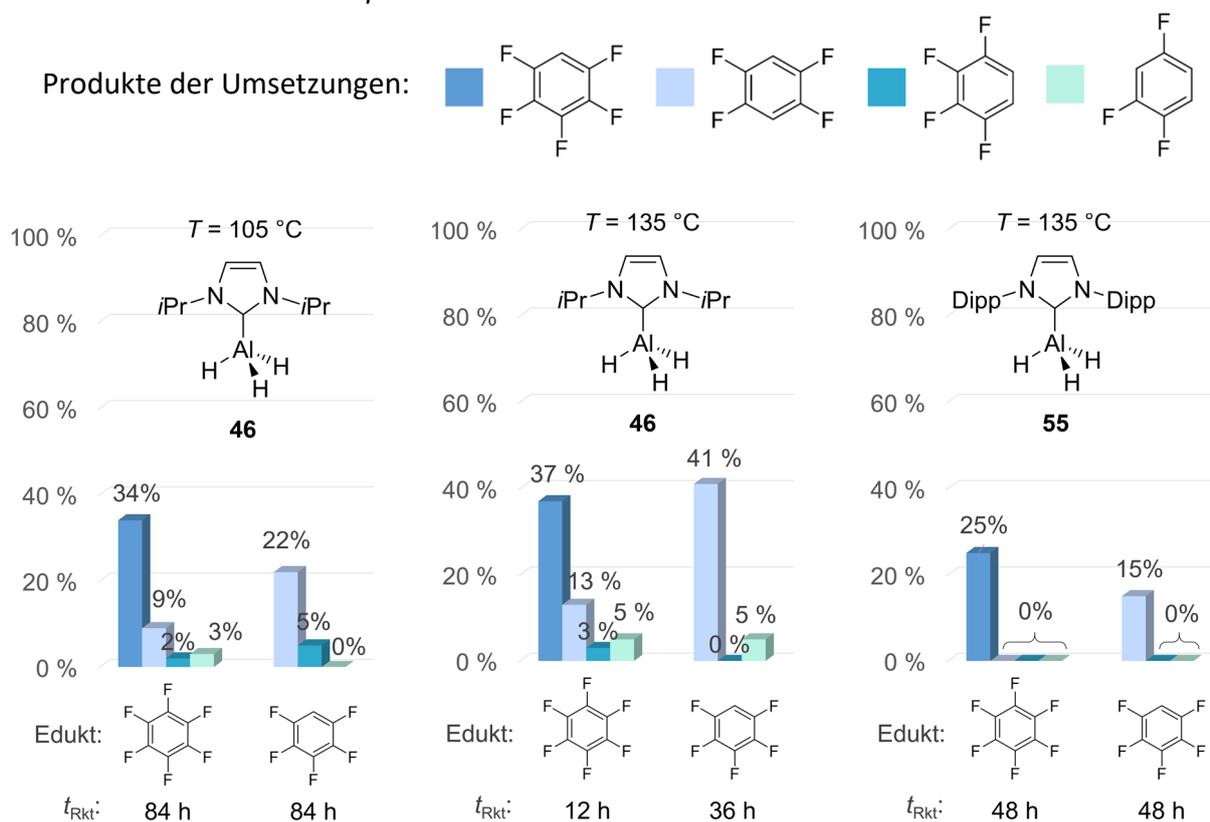


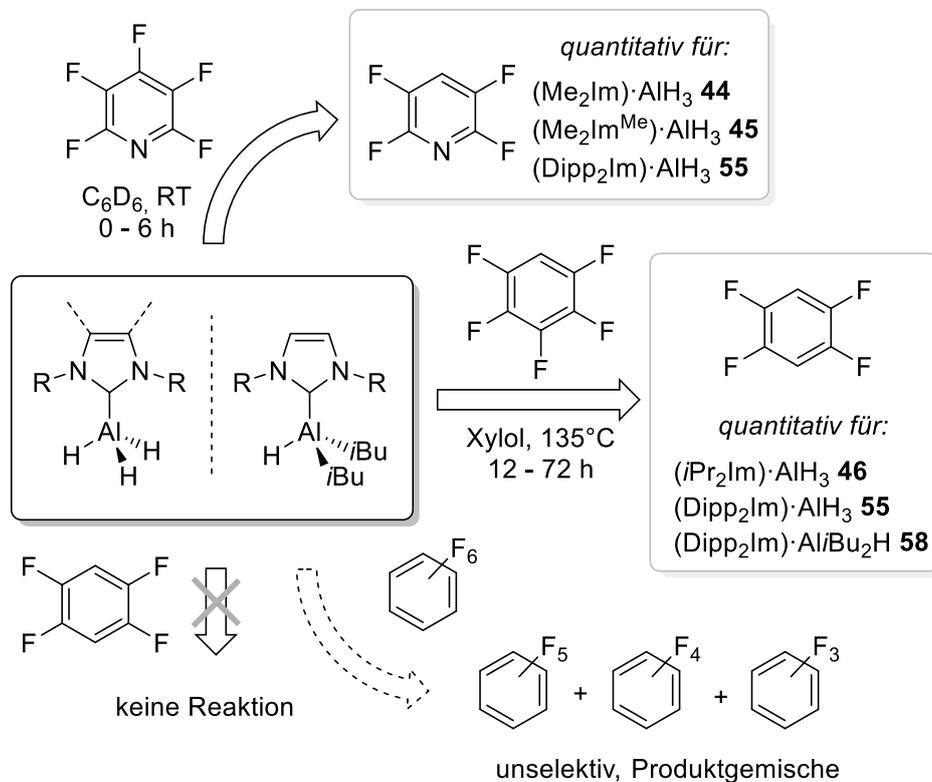
Abbildung 52: Auftragung der Ausbeuten der Hydrodefluorierungsprodukte gegen die entsprechenden eingesetzten Fluoraromaten der Umsetzungen von (NHC)·AlH<sub>3</sub> (NHC = *i*Pr<sub>2</sub>Im **46**: links, Dipp<sub>2</sub>Im **55**: rechts) mit drei Äquivalenten Hexafluorbenzol, Pentafluorbenzol, 1,2,4,5-Tetrafluorbenzol und 1,2,3,4-Tetrafluorbenzol in Xylol bei 135 °C.

Um das Potenzial der NHC-Alan-Addukte in der Hydrodefluorierung von Fluoraromaten abschließend zu belegen, wurde in einer Kontrollreaktion reines Lithiumaluminiumhydrid mit äquimolaren Mengen an Pentafluorpyridin und Hexafluorbenzol in THF bei Raumtemperatur umgesetzt. Unverzüglich nach Zusammengabe der Edukte wurde in beiden Fällen eine stark exotherme Reaktion unter Gasentwicklung beobachtet. NMR-spektroskopische Untersuchungen der beiden Reaktionslösungen belegen die Bildung einer Vielzahl an neuen Komponenten, wobei ausschließlich 1,2,4,5-Tetrafluorbenzol als Produkt der Reaktion mit Hexafluorbenzol eindeutig identifiziert werden konnte. Die Ausbeute an 1,2,4,5-Tetrafluorbenzol wurde durch Integration der  $^{19}\text{F}$ -NMR-Resonanzen zu 14 % bestimmt. Die restlichen Signale entsprechen mit ihren chemischen Verschiebungen keinem der bekannten partiell fluorierten Pyridin- oder Benzolderivate.

Die hier beschriebenen Untersuchungen zur NHC-Alan basierten Hydrodefluorierung von Fluoraromaten zeigen, dass sich die eingesetzten Addukte perfekt als neuartige Hydrid-Reagenzien eignen. Ausgehend von Lithiumaluminiumhydrid beziehungsweise Di-*iso*-butylaluminiumhydrid sind sie durch die Umsetzung mit den entsprechenden freien NHCs vergleichsweise leicht zu synthetisieren, wobei sich die (NHC)·AlH<sub>3</sub> und (NHC)·Al*i*Bu<sub>2</sub>H Addukte durch ihre hohe Stabilität, ihre geringe Sensibilität gegenüber Feuchtigkeit und ihre gute Lagerbarkeit auszeichnen und damit deutlich besser zu handhaben sind als die meisten gängigen pyrophoren Alane. Zusätzlich können sie im Vergleich zu anderen Hydrid-Reagenzien, wie beispielsweise Lithiumaluminiumhydrid, in allen gängigen organischen Lösungsmitteln wie Benzol, Toluol und THF eingesetzt werden und zeigen darüber hinaus eine andere Selektivität. Dies ist vermutlich in der gesteigerten Elektronendichte am Hydrid-Substituenten und dem elektronisch abgesättigten Aluminiumatom begründet, wobei die Selektivität durch die Variation des eingesetzten NHCs noch weitergehend modifiziert werden kann.

In äquimolaren Umsetzungen von (NHC)·AlH<sub>3</sub> (NHC = Me<sub>2</sub>Im **44**, Me<sub>2</sub>Im<sup>Me</sup> **45**, *i*Pr<sub>2</sub>Im **46**, *i*Pr<sub>2</sub>Im<sup>Me</sup> **47**, Dipp<sub>2</sub>Im **55**) beziehungsweise (NHC)·Al*i*Bu<sub>2</sub>H (NHC = *i*Pr<sub>2</sub>Im **57**, Dipp<sub>2</sub>Im **58**) mit Pentafluorpyridin bei Raumtemperatur wird 2,3,5,6-Tetrafluorpyridin in Ausbeuten von 15 % bis 99 % erhalten. In diesen Reaktionen erwiesen sich die Verbindungen (Me<sub>2</sub>Im)·AlH<sub>3</sub> **44**, (Dipp<sub>2</sub>Im)·AlH<sub>3</sub> **55** und (Me<sub>2</sub>Im<sup>Me</sup>)·AlH<sub>3</sub> **45** mit quantitativen Umsetzungen zu 2,3,5,6-

Tetrafluorpyridin unmittelbar nach Zusammengabe der Reaktanden und bei Raumtemperatur als besonders effektiv (siehe Schema 75).



Schema 75: Übersicht der Reaktivität der Addukte  $(\text{NHC})\cdot\text{AlH}_3$  ( $\text{NHC} = \text{Me}_2\text{Im}$  **44**,  $\text{Me}_2\text{Im}^{\text{Me}}$  **45**,  $i\text{Pr}_2\text{Im}$  **46**,  $i\text{Pr}_2\text{Im}^{\text{Me}}$  **47**,  $\text{Dipp}_2\text{Im}$  **55**) und  $(\text{NHC})\cdot\text{Al}(i\text{Bu})_2\text{H}$  ( $\text{NHC} = i\text{Pr}_2\text{Im}$  **57**,  $\text{Dipp}_2\text{Im}$  **58**) in der Hydrodefluorierung von Pentafluorpyridin, Hexafluorbenzol, Pentafluorbenzol und 1,2,4,5-Tetrafluorbenzol.

In den Reaktionen von  $(\text{NHC})\cdot\text{AlH}_3$  ( $\text{NHC} = \text{Me}_2\text{Im}$  **44**,  $i\text{Pr}_2\text{Im}$  **46**,  $\text{Dipp}_2\text{Im}$  **55**) und  $(\text{Dipp}_2\text{Im})\cdot\text{Al}(i\text{Bu})_2\text{H}$  **58** mit den fluorierten Aromaten Hexafluorbenzol und Pentafluorbenzol in Xylol bei  $135^\circ\text{C}$  zeigte sich, dass der Fluorierungsgrad einen entscheidenden Einfluss auf den Wasserstoff-Fluor-Austausch hat. Während die Umsetzung der Addukte mit Hexafluorbenzol 1,2,4,5-Tetrafluorbenzol als Hauptprodukt in moderaten Ausbeuten mit Verunreinigungen an 1,2,3,4-Tetrafluorbenzol und 1,2,4-Trifluorbenzol liefern, wird Pentafluorbenzol selektiv und quantitativ zu 1,2,4,5-Tetrafluorbenzol hydrodefluoriert. Dabei ist  $(\text{Dipp}_2\text{Im})\cdot\text{Al}(i\text{Bu})_2\text{H}$  **58** mit einer Reaktionszeit von 12 Stunden bei  $135^\circ\text{C}$  in Xylol das aktivste Hydrid-Reagenz (siehe Schema 75). Prinzipiell konnte für die Hydrodefluorierung bei  $135^\circ\text{C}$  in Xylol im Vergleich zu der Reaktionsführung bei  $105^\circ\text{C}$  in Toluol eine deutlich höhere Reaktivität und eine

verbesserte Selektivität beobachtet werden. Durch  $^{19}\text{F}$ -NMR-spektroskopische Untersuchungen der Reaktion von  $(\text{Dipp}_2\text{Im})\cdot\text{AlH}_3$  **55** mit Pentafluorbenzol bei  $135\text{ }^\circ\text{C}$  zu 1,2,4,5-Tetrafluorbenzol, konnte gezeigt werden, dass die Hydrodefluorierung mit einer Halbwertszeit von 12.8 Stunden und einer Ratenkonstante von  $5.4\cdot 10^{-2}\text{ h}^{-1}$  einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung (bezogen auf die Konzentration des Pentafluorbenzols) folgt.

## 3. EXPERIMENTELLER TEIL

### 3.1 ALLGEMEINE ANMERKUNGEN

#### 3.1.1 ARBEITSTECHNIK

Alle Arbeitsschritte die hydrolyse- und oxidationsempfindliche Substanzen beinhalteten wurden unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss durchgeführt. Hierzu wurden nach der Schlenktechnik sämtliche Reaktions- und Aufbewahrungsgefäße über Schlauchverbindungen an eine Hochvakuumapparatur angeschlossen, dreimal bis zu einem Druck von  $10^{-2}$  bis  $10^{-3}$  mbar evakuiert und anschließend unter Argonatmosphäre gesetzt. Das verwendete Argon 5.0 wurde ohne weitere Trocknung eingesetzt. Die Aufbewahrung, Einwaage sowie Probenvorbereitung für spektroskopische Untersuchungen von hydrolyse- und oxidationsempfindlicher Substanzen erfolgte in Glovenboxen der Firma MBRAUN (Unilab MB-20-G) beziehungsweise der Firma Innovative Technology (Pure Lab HE-2GB) unter nachgereinigter Argonatmosphäre oder alternativ mittels Schlenktechnik.

#### 3.1.2 LÖSUNGSMITTEL

Alle verwendeten Lösungsmittel wurden nach Standardverfahren gereinigt, getrocknet und mit Argon gesättigt sowie vor ihrer Verwendung frisch destilliert oder in Schlenkgefäßen unter Inertgasatmosphäre aufbewahrt.<sup>[315]</sup> Diethylether ( $\text{Et}_2\text{O}$ ), Tetrahydrofuran (THF), 1,4-Dioxan, Benzol, Toluol und Xylol wurden durch Ketyltrocknung (Refluxieren über Natrium in Anwesenheit von Benzophenon) getrocknet. *n*-Pentan und *n*-Hexan wurden über Lithiumaluminiumhydrid getrocknet. Mesitylen wurde über aktiviertem Molsieb (4 Å) getrocknet. Dichlormethan wurde aus einer SPS-Anlage der Firma Innovative Technology bezogen. Die verwendeten deuterierten Lösungsmittel  $\text{C}_6\text{D}_6$ , THF- $d_8$ , Toluol- $d_8$  und Mesitylen- $d_{12}$  wurden auf analoge Weise getrocknet.  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  wurde über Molsieb (4 Å) getrocknet.

### 3.1.3 STARTMATERIALIEN

Alle Startmaterialien wurden von den Chemikalienanbietern Sigma Aldrich und ABCR beziehungsweise der Chemikalienausgabe der Universität Würzburg bezogen und in der Regel ohne weitere Reinigungsschritte verwendet.

### 3.1.4 SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN

#### *Infrarotspektroskopie:*

Die IR-Spektren wurden an einem Nicolet 380 FT-IR Spektrometer als KBr-Pressling oder alternativ an einem Bruker Alpha FT-IR Spektrometer mit einer ATR-Einheit vermessen. Bei der Angabe der Intensitäten der einzelnen Schwingungsbanden wurden folgende Zuordnungen getroffen: sehr stark (vs), stark (s), mittel (m), schwach (w), sehr schwach (vw). Die Zuordnung der charakteristischen Schwingungen erfolgte mit Hilfe tabellierter Werte. Folgende Abkürzungen wurden verwendet:  $\nu_{ij}$ : Streckschwingung der Atome i und j,  $\gamma$ : Gerüstschwingung,  $\delta$ : Deformationsschwingung, ip: Schwingung in der Ebene (in plane), oop: Schwingung aus der Ebene (out of plane).<sup>[316-320]</sup>

#### *Kernresonanzspektroskopie in Lösung:*

Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen in Lösung wurden an den Geräten Bruker Avance 200 ( $^1\text{H}$ : 200.1 MHz,  $^{13}\text{C}$ : 50.3 MHz,  $^{19}\text{F}$ : 188.1 MHz,  $^{29}\text{Si}$ : 39.8 MHz,  $^{31}\text{P}$ : 80.9 MHz), Bruker Avance III HD 300 ( $^1\text{H}$ : 300.2 MHz,  $^{13}\text{C}$ : 75.5 MHz,  $^{19}\text{F}$ : 282.5 MHz,  $^{27}\text{Al}$ : 78.2 MHz,  $^{29}\text{Si}$ : 39.8 MHz,  $^{31}\text{P}$ : 121.5 MHz), Bruker Avance 400 ( $^1\text{H}$ : 400.4 MHz,  $^{11}\text{B}$ : 128.5 MHz,  $^{13}\text{C}$ : 100.7 MHz,  $^{19}\text{F}$ : 376.8 MHz,  $^{27}\text{Al}$ : 104.3 MHz,  $^{29}\text{Si}$ : 79.5 MHz,  $^{31}\text{P}$ : 162.1 MHz,  $^{119}\text{Sn}$ : 149.3 MHz), Bruker Avance 500 ( $^1\text{H}$ : 500.1 MHz,  $^{13}\text{C}$ : 125.8 MHz,  $^{19}\text{F}$ : 470.6 MHz,  $^{29}\text{Si}$ : 99.4 MHz,  $^{31}\text{P}$ : 202.5 MHz,  $^{119}\text{Sn}$ : 186.4 MHz) durchgeführt. Die chemischen Verschiebungen der einzelnen Resonanzen werden in parts per million (ppm) angegeben und beziehen sich auf das interne Restprotonensignal des jeweiligen deuterierten Lösungsmittels  $\text{C}_6\text{D}_5\text{H}$  ( $^1\text{H}$ :  $\delta = 7.16$  ppm,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ),  $\text{C}_7\text{D}_7\text{H}$  ( $^1\text{H}$ :  $\delta = 2.08, 6.97, 7.01, 7.09$  ppm, Toluol- $d_8$ ),  $\text{C}_9\text{D}_{11}\text{H}$  ( $^1\text{H}$ :  $\delta = 2.31, 6.87$  ppm, Mesitylen- $d_{12}$ ),  $\text{C}_4\text{D}_7\text{HO}$  ( $^1\text{H}$ :  $\delta = 1.72, 3.58$  ppm, THF- $d_8$ ),  $\text{CDHCl}_2$  ( $^1\text{H}$ :  $\delta = 5.32$  ppm,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ),

CHCl<sub>3</sub> (<sup>1</sup>H:  $\delta$  = 7.26 ppm, CDCl<sub>3</sub>), HDO (<sup>1</sup>H:  $\delta$  = 4.79 ppm, D<sub>2</sub>O) beziehungsweise auf die Resonanzen des natürlich auftretenden <sup>13</sup>C-Isotops des deuterierten Lösungsmittels C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> (<sup>13</sup>C:  $\delta$  = 128.06 ppm), Toluol-*d*<sub>8</sub> (<sup>13</sup>C:  $\delta$  = 20.43, 125.13, 127.96, 128.87, 137.48 ppm), THF-*d*<sub>8</sub> (<sup>13</sup>C:  $\delta$  = 25.31, 67.21 ppm), CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (<sup>13</sup>C:  $\delta$  = 53.84 ppm), CDCl<sub>3</sub> (<sup>13</sup>C:  $\delta$  = 77.16 ppm), externes Cl<sub>3</sub>CF (<sup>19</sup>F:  $\delta$  = 0 ppm), externes Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (1.1 molar in D<sub>2</sub>O; <sup>27</sup>Al:  $\delta$  = 0 ppm), externes Tetramethylsilan (<sup>29</sup>Si:  $\delta$  = 0 ppm), externe 85 %ige H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (<sup>31</sup>P:  $\delta$  = 0 ppm) beziehungsweise externes Tetramethylstannan (versetzt mit 5 % C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>; <sup>119</sup>Sn:  $\delta$  = 0 ppm). Die <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-Spektren wurden Protonenbreitband entkoppelt aufgenommen. Die Zuordnung der Protonenresonanzen erfolgte mit Hilfe von <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H-COSY, <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H-NOESY, <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C-COSY und <sup>1</sup>H-<sup>29</sup>Si-COSY Korrelationsexperimenten. Die <sup>13</sup>C-Resonanzen wurden anhand von DEPT-90, DEPT-135 und <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C-COSY Experimenten zugeordnet. Alle Kopplungskonstanten (*J*) werden in Herz (Hz) ohne Berücksichtigung des Vorzeichens angegeben. Für die Angabe der Multiplizitäten wurden folgende Abkürzungen gewählt: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, sept = Septett, m = Multiplett, br = breit. Wenn möglich wurden die entsprechenden Resonanzen durch Indizes den jeweiligen Gruppen im Molekül zugeordnet. NMR-Proben von hydrolyse- und oxidationsempfindlichen Substanzen wurden grundsätzlich unter Inertgasbedingungen abgefüllt. Hierfür wurden entweder J. Young NMR-Röhrchen verwendet oder die NMR-Röhrchen unter Vakuum abgeschmolzen. Sofern es die Multiplizität und Intensitätsverteilung (nach Binomialverteilung) der Signale zuließen, wurde für Spektren höherer Ordnung (z. B. die AA'BB'-Spinsysteme von Aryl-Substituenten) eine Auswertung erster Ordnung vorgenommen. Die Analyse von ABX-Spinsystemen erfolgte mit Hilfe des WIN-DAISY 3.5.2 Software-Pakets der Firma Bruker-Franzen Analytik GmbH.<sup>[321]</sup> Alle anderen Spinsysteme wurden als Multipletts aufgeführt oder deren virtuellen Multiplizitäten mit den zugehörigen Summen der heteronuklearen Kopplungskonstanten im Betrag angegeben. In einigen Fällen erscheinen die Resonanzen der Methinprotonen der *iso*-Propylgruppen aufgrund der magnetischen Inäquivalenz der Methylprotonen als virtuelle Septetts. Diese wurden grundsätzlich als Septetts beschrieben. Einige der <sup>27</sup>Al{<sup>1</sup>H}-Resonanzen der in Kapitel 3.4.3 „Darstellung und Reaktivität NHC-stabilsierter Aluminiumverbindungen“ beschriebenen Verbindungen konnten aufgrund der starken quadrupolaren Verbreiterung in den <sup>27</sup>Al{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektren nicht detektiert werden. In diese Fälle wurden es entsprechend vermerkt. Bei temperaturabhängigen NMR-Experimenten wurde der Probenkopf samt Probe auf die

entsprechende Temperatur gebracht. Erst nach Erreichen der Temperaturkonstanz wurde das Experiment gestartet. Das Verhältnis von Produkt zu Edukt in der Hydrodefluorierung von Fluoraromaten (Kapitel 2.3.3.2) wurde durch quantitative  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektroskopie (Scanzahl: 16, Sweep-Weite: 200 ppm, Repititionszeit = AQ (Aquisitionszeit) = 3 s + D1 (Wartezeit) = 30 s) bestimmt.

#### *Kernresonanzspektroskopie im Festkörper:*

Die MAS-NMR-spektroskopischen Untersuchungen (MAS = magic-angle spinning) im Festkörper wurden an dem Gerät Bruker DSX 400 ( $^{13}\text{C}$ : 100.6 MHz,  $^{15}\text{N}$ : 40.6 MHz,  $^{27}\text{Al}$ : 104.3 MHz) durchgeführt. Die chemischen Verschiebungen der einzelnen Resonanzen werden in parts per million (ppm) angegeben und beziehen sich auf externes Adamantan (Tieffeld-Signal  $\delta = 38.48$  ppm) beziehungsweise auf externes Glycin ( $^{15}\text{N}$ ,  $\delta = -342.0$  ppm). Alle Messungen wurden in "Bottom-Layer"-Rotoren aus  $\text{ZrO}_2$  (4mm) mit jeweils 40 – 50 mg Probensubstanz durchgeführt. Die Analyse der  $^{27}\text{Al}\{^1\text{H}\}$ -Festkörper-NMR-Spektren erfolgte mit Hilfe des SOLA 2.2.4 Software-Pakets der Firma Bruker Biospin.<sup>[322-323]</sup>

#### *Magnetische Messungen*

Das magnetische Moment von paramagnetischen Substanzen in Lösung wurde bei Raumtemperatur anhand der Evans Methode bestimmt.<sup>[59-60]</sup> Hierfür wird in einem J. Young-NMR-Rohr eine genaue Menge einer Substanz in einer definierten Menge deuterierten Lösungsmittel gelöst und ein  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum aufgenommen. Zu Referenzierung wird der Probe eine abgeschmolzene Kapillare mit dem entsprechenden deuterierten Lösungsmittel zugegeben. Die magnetische Suszeptibilität wird aus der paramagnetischen Verschiebung ( $\Delta\nu$ ) des Restprotonensignals des Lösungsmittels zu tieferem Feld im Vergleich zum Referenzsignal des Lösungsmittels in der abgeschmolzenen Kapillare und der Konzentration der Lösung ermittelt. Die Berechnung erfolgt nach Evan *et al.*<sup>[59]</sup>

$$\chi_P = \chi_0 + \frac{3 \cdot \Delta\nu}{2 \cdot \pi \cdot \nu_0 \cdot c} + \frac{\chi_0 \cdot (\rho_0 - \rho_s)}{c}$$

$\chi_P$  : Massensuszeptibilität der Verbindung [ $\text{cm}^3/\text{g}$ ] (cgs-System)

$\chi_0$  : Massensuszeptibilität des Lösungsmittels [ $\text{cm}^3/\text{g}$ ] (cgs-System)

$\Delta\nu$  : Verschiebungsdifferenz von Lösungsmittelsignal zu paramagnetisch verschobenem Signal [Hz]

$\nu_0$  : Messfrequenz [Hz]

$c$  : Konzentration [g/mol]

$\rho_0$  : Dichte des reinen Lösemittels [g/cm<sup>3</sup>]

$\rho_s$  : Dichte der Lösung [g/cm<sup>3</sup>]

Da bei den heutigen Hochfeld-FT-NMR Spektrometern die Probe parallel zum magnetischen Feld rotiert, muss nach Sur *et al.* der Faktor  $\frac{3}{2}\pi$  zu  $\frac{3}{4}\pi$  geändert werden.<sup>[60]</sup>

$$\chi_P = \chi_0 + \frac{3 \cdot \Delta\nu}{4 \cdot \pi \cdot \nu_0 \cdot c} + \frac{\chi_0 \cdot (\rho_0 - \rho_s)}{c}$$

Wie durch Grant *et al.* gezeigt, führt die Vernachlässigung des ersten und des letzten Terms zu einem relativ kleinen Fehler, da es sich dabei um diamagnetische Suszeptibilitäten handelt.<sup>[61]</sup> Somit ergibt sich nach Umwandlung in das SI-System (Multiplikation mit  $4\pi \cdot 10^{-3}$ ) die Gleichung:

$$\chi_{ges}^M = \frac{3 \cdot \Delta\nu}{10^3 \cdot \nu_0 \cdot c}$$

$\chi_{ges}^M$ : molare Suszeptibilität der Verbindung [m<sup>3</sup>/mol] (SI-System)

$\Delta\nu$  : Verschiebungsdifferenz von Lösungsmittelsignal zu paramagnetisch verschobenem Signal [Hz]

$\nu_0$  : Messfrequenz [Hz]

$c$  : Konzentration [mol/l]

Das magnetische Moment der Verbindung in Lösung wird anschließend durch die nachfolgende Formel ermittelt:

$$\mu_{eff} = \sqrt{\frac{\chi_{para}^M \cdot 3 \cdot k \cdot T}{\mu_B^2 \cdot \mu_0 \cdot N_A}}$$

$\mu_{eff}$  : effektives magnetisches Moment [ $\mu_B$ ]

$\chi_{eff}^M$ : molare paramagnetische Suszeptibilität [m<sup>3</sup>/mol] (SI-System)

$k$  :  $1.38066 \cdot 10^{-23}$  JK<sup>-1</sup> (Boltzmann-Konstante, SI-System)

$T$  : Temperatur [K]

$\mu_B$  :  $9.27402 \cdot 10^{-24} \text{ JT}^{-1}$  (Bohr'sches Magneton, SI-System)

$\mu_0$  :  $4 \cdot \pi \cdot 10^{-7} \text{ T}^2\text{m}^3\text{J}^{-1}$  (magnetische Feldkonstante, SI-System)

$N_A$  :  $6.02213 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$  (Avogadrokonstante)

Die Anzahl der ungepaarten Elektronen ergibt sich dadurch zu:

$$\mu_{\text{eff}} = \sqrt{\frac{\chi_{\text{para}}^M \cdot 3 \cdot k \cdot T}{\mu_B^2 \cdot \mu_0 \cdot N_A} + 1} - 1$$

Die Temperatur der Probe wurde mit der Temperatureinheit des Spektrometers bestimmt.

### 3.1.5 ANALYTISCHE METHODEN

#### *Mikroelementaranalyse*

Der prozentuale Gehalt der einzelnen Elemente (C, H, N, S) wurde durch eine Verbrennungsanalyse mit dem Gerät ELEMENTAR Vario Micro Cube der Firma Elementar Analysensysteme GmbH bestimmt. Die Angaben erfolgen in Gewichtsprozent.

#### *GC/MS-Untersuchungen*

Die GC/MS-Untersuchungen wurden an einem HP G1800A GCD (factor FOUR Silica-Kapillarsäule der Firma AGILENT, 30 m,  $\varnothing$  0.25 mm, Trägergas: Helium, Durchflussrate:  $1.0 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ ) beziehungsweise einem Thermo Fisher Scientific Trace 1310 (TG-SQC Silica-Kapillarsäule der Firma Thermo Fisher, 15 m,  $\varnothing$  0.25 mm, Trägergas: Helium, Durchflussrate:  $1.2 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ ) Gaschromatograph durchgeführt. Die Messungen an dem HP G1800A GCD wurden durch zusätzliche GC-Untersuchungen an einem Agilent 6850 Gaschromatograph abgesichert.

Die Quantifizierung des Umsatzes der katalytischen Hydrosilylierung von Benzaldehyd welche in Kapitel 1.3.1.4 „Eisen(II)-vermittelte Hydrosilylierung von Benzaldehyd“ beschrieben ist, wurde mit Hilfe eines internen Standards durchgeführt. Hierfür wurden definierte

Mischungen des Edukts und Produkts gegen eine definierte Menge eines inerten internen Standards, in diesem Fall Dodecan, kalibriert. Um die Abhängigkeit der Messungen von der Konzentration auszugleichen, wurden die Konzentrationen der Substanzen (Edukt, Produkt, interner Standard) so gewählt, wie sie in den entsprechenden Reaktionen vorliegen. Die Mischungen des internen Standards mit Edukt und Produkt in Verhältnissen von Benzaldehyd : Benzylalkohol 3 : 1, 1 : 1 und 1 : 3 wurden je 3 mal gemessen. Der Response-Faktor (RF) des internen Standards wurde gemäß folgender Gleichung bestimmt:

$$RF_{\text{interner Standard}} = \frac{\text{Integral}_{\text{interner Standard}} \cdot \text{Anteil}_{\text{Edukt/Produkt}}}{\text{Anteil}_{\text{interner Standard}} \cdot \text{Integral}_{\text{Edukt/Produkt}}}$$

Mit dem bekannten Response-Faktor kann der Anteil (mol oder g) an Edukt und Produkt durch folgende Gleichung berechnet werden:

$$\text{Anteil}_{\text{Edukt/Produkt}} = \frac{\text{Anteil}_{\text{interner Standard}} \cdot \text{Integral}_{\text{Edukt/Produkt}} \cdot RF_{\text{interner Standard}}}{\text{Integral}_{\text{interner Standard}}}$$

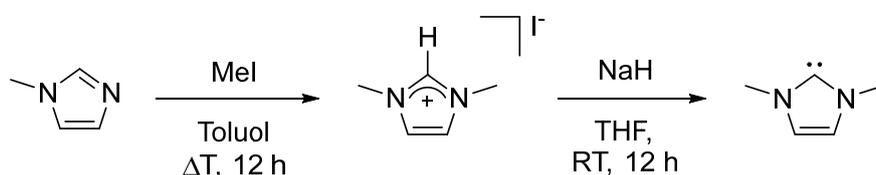
### *Hochauflösende Massen-Spektrometrie*

Die Untersuchungen mittels hochauflösender Massen-Spektrometrie wurden an einem Thermo Scientific Exactive Plus Spektrometer, welches mit einem Orbitrap Mass Analyzer ausgestattet ist, durchgeführt. Die Ionisierung erfolgte durch ein LIFDI 700 der Firma Linden CMS mit einer Spannung von 10 kV am Emitter und einer Beschleunigungsspannung von 5 V.



### 3.2 DARSTELLUNG DER AUSGANGSVERBINDUNGEN

#### Darstellung von 1,3-Dimethylimidazolin-2-yliden<sup>[324-325]</sup>



#### Darstellung von 1,3-Dimethylimidazoliumiodid

Zu einer Lösung von Methylimidazol (41.6 g, 40.4 ml,  $\rho = 1.03 \text{ g}\cdot\text{ml}^{-1}$ , 506 mmol) in 250 ml Toluol wird Methyljodid (71.8 g, 31.4 ml,  $\rho = 2.28 \text{ g}\cdot\text{ml}^{-1}$ , 506 mmol) gegeben und über Nacht unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur bildet sich schlagartig ein farbloser Feststoff. Der Feststoff wird abfiltriert, zweimal mit je 80 ml *n*-Hexan gewaschen und *in vacuo* getrocknet.

*Ausbeute:* 113 g (503 mmol, 99 %) eines farblosen Feststoffes.

<sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz, D<sub>2</sub>O, 298 K):  $\delta = 3.85$  (s, 6 H, CH<sub>3</sub>), 7.38 (s, 2 H, NCHCHN), 8.62 (s, 1 H, NCHN).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (100.6 MHz, D<sub>2</sub>O, 298 K):  $\delta = 36.0$  (CH<sub>3</sub>), 123.5 (NCHCHN), 136.6 (NCHN).

#### Darstellung von 1,3-Dimethylimidazolin-2-yliden

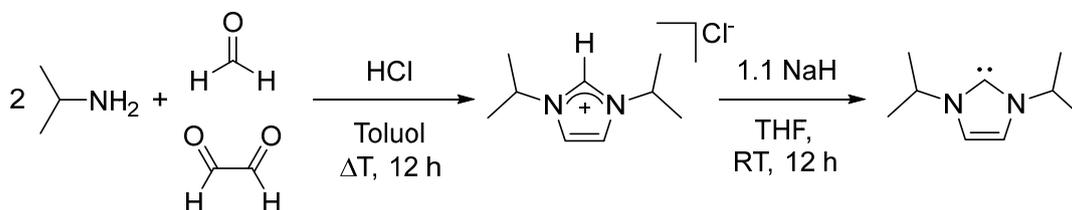
Zu einer Suspension von 1,3-Dimethylimidazoliumiodid (113 g, 503 mmol) in 500 ml THF wird bei 0 °C unter Wasserstoffentwicklung portionsweise eine Mischung aus Natriumhydrid (13.3 g, 553 mmol) und Kalium-*tert*-butanolat (3.11 g, 5 mol%, 27.7 mmol) gegeben, anschließend wird die Reaktionsmischung über Nacht gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum, wird das Produkt aus dem braunen Rückstand bei 80 °C unter vermindertem Druck in ein mit flüssigem Stickstoff gekühltes Schlenkrohr kondensiert.

*Ausbeute:* 34.8 g (362 mmol, 72 %) einer gelblichen Flüssigkeit.

<sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K):  $\delta = 3.43$  (s, 6 H, CH<sub>3</sub>), 6.70 (s, 2 H, NCHCHN).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta = 37.4$  ( $\text{CH}_3$ ), 120.2 (NCHCN), 214.6 (NCN).

### Darstellung von 1,3-Di-*iso*-propylimidazolin-2-yliden<sup>[324-325]</sup>



#### Darstellung von 1,3-Di-*iso*-propylimidazoliumchlorid

Zu einer Suspension von Paraformaldehyd (21.6 g, 710 mmol) in 120 ml Toluol wird bei Raumtemperatur langsam ein Äquivalent *iso*-propylamin (42.6 g, 61.9 ml,  $\rho = 0.688 \text{ g}\cdot\text{ml}^{-1}$ , 720 mmol) getropft, wobei die Temperatur des Reaktionsgemisches mit Hilfe eines Wasserbads unter  $40^\circ\text{C}$  gehalten wird. Nach vollendeter Zugabe wird für 10 min gerührt und danach die Reaktionslösung auf  $0^\circ\text{C}$  abgekühlt. Anschließend wird ein weiteres Äquivalent *iso*-propylamin (42.6 g, 61.9 ml,  $\rho = 0.688 \text{ g}\cdot\text{ml}^{-1}$ , 720 mmol) zugegeben und daraufhin langsam 6 N Salzsäure (127 g, 120 ml,  $\rho = 1.06 \text{ g}\cdot\text{ml}^{-1}$ , 720 mmol) bei  $0^\circ\text{C}$  zu getropft. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wird eine Glyoxal-Lösung (105 g, 82.8 ml,  $\rho = 1.265 \text{ g}\cdot\text{ml}^{-1}$ , 720 mmol, 40 %ig in  $\text{H}_2\text{O}$ ) zu getropft und über Nacht gerührt, wobei eine Farbänderung von hellbeige zu braun beobachtet wird. Alle flüchtigen Bestandteile werden mit Hilfe eines Rotationsverdampfers bei  $60^\circ\text{C}$  entfernt. Der erhaltene dunkelbraune Rückstand wird weitere 6 h bei  $150^\circ\text{C}$  im Ölpumpenvakuum getrocknet. Die spektroskopisch reine Substanz kann zur Darstellung des Carbens verwendet werden.

**Ausbeute:** 113 g (599 mmol, 84 %) eines dunkelbraunen Feststoffes.

Alternativ kann der dunkelrotbraune Rückstand, nachdem er am Rotationsverdampfer getrocknet wurde, aus 600 ml refluxierendem Aceton umkristallisiert werden. Anschließend wird der farblose kristalline Feststoff abfiltriert, zweimal mit je 200 ml Aceton gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das isolierte Produkt sollte ausschließlich unter Schutzgas gehandhabt werden, da es sich als stark hygroskopisch erweist.

**Ausbeute:** 93.7 g (497 mmol, 70 %) eines farblosen kristallinen Feststoffs.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400.1 MHz, D<sub>2</sub>O, 298 K):  $\delta$  = 1.43 (d, 12 H,  $^3J_{\text{HH}}$  = 6.8 Hz, *iPr-CH<sub>3</sub>), 4.52 (sept, 2 H,  $^3J_{\text{HH}}$  = 6.8 Hz, *iPr-CH*), 7.47 (s, 2 H, NCHCHN), 8.76 (s, 1 H, NCHN).*

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (100.6 MHz, D<sub>2</sub>O, 298 K):  $\delta$  = 22.1 (*iPr-CH<sub>3</sub>), 53.0 (*iPr-CH*), 120.5 (NCHCHN), 132.5 (NCHN).*

#### Darstellung von 1,3-Di-*iso*-propylimidazolin-2-yliden

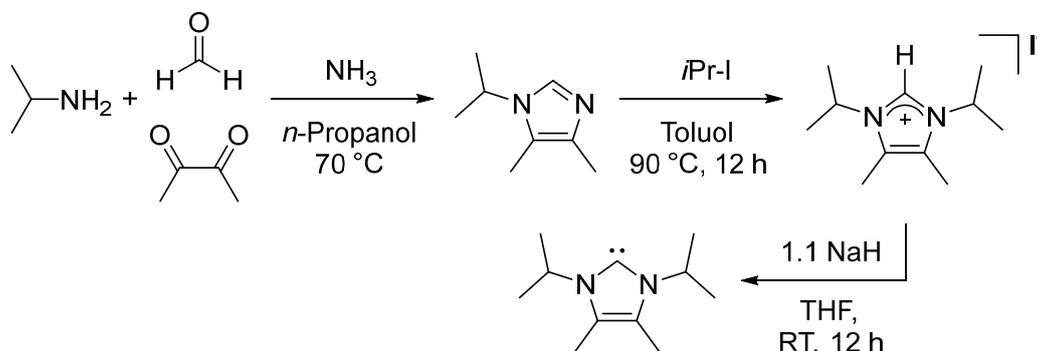
Zu einer Suspension von 1,3-Di-*iso*-propylimidazoliumchlorid (113 g, 599 mmol) in 700 ml THF wird bei Raumtemperatur unter Wasserstoffentwicklung portionsweise eine Mischung aus Natriumhydrid (15.8 g, 659 mmol) und Kalium-*tert*-butanolat (3.70 g, 5 mol%, 33.0 mmol) gegeben und über Nacht gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird das Carben aus dem dunklen Rückstand bei 70 °C unter vermindertem Druck in ein mit flüssigem Stickstoff gekühltes Schlenkrohr destilliert.

*Ausbeute*: 73.0 g (479 mmol, 80 %) einer hellgelben niederviskosen Flüssigkeit.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400.1 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K):  $\delta$  = 1.27 (d, 12 H,  $^3J_{\text{HH}}$  = 6.8 Hz, *iPr-CH<sub>3</sub>), 4.40 (sept, 2 H,  $^3J_{\text{HH}}$  = 6.8 Hz, *iPr-CH*), 6.63 (s, 2 H, NCHCHN).*

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (100.6 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K):  $\delta$  = 24.3 (*iPr-CH<sub>3</sub>), 52.1 (*iPr-CH*), 115.7 (NCHCHN), 211.9 (NCN).*

#### Darstellung von 1,3-Di-*iso*-propyl-4,5-dimethylimidazolin-2-yliden



*Darstellung von 1-Iso-propyl-4,5-dimethylimidazol:*

In Tropftrichter 1 wird eine Mischung aus Formaldehyd (18.8 g, 17.2 ml,  $\rho = 1.09 \text{ g}\cdot\text{ml}^{-1}$ , 250 mmol, 40 %ig in  $\text{H}_2\text{O}$ ), Diacetyl (25.0 g, 26 ml,  $\rho = 0.98 \text{ g}\cdot\text{ml}^{-1}$ , 290 mmol) und 40 ml *n*-Propanol gegeben. In Tropftrichter 2 wird eine Mischung aus Isopropylamin (15.4 g, 22.3 ml,  $\rho = 0.688 \text{ g}\cdot\text{ml}^{-1}$ , 260 mmol), Ammoniak (38.7 g, 42.5 ml,  $\rho = 0.91 \text{ g}\cdot\text{ml}^{-1}$ , 568 mmol, 25 %ig in  $\text{H}_2\text{O}$ ) und 16 ml *n*-Propanol gegeben. Die Lösungen aus beiden Tropftrichtern werden zeitgleich bei 70 °C innerhalb von 30 min in 50 ml *n*-Propanol eingetroppt, weitere 30 min bei 70 °C und 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels bei 70 °C im Vakuum wird fraktionierend destilliert. Zuerst werden bei 120°C Badtemperatur und ca. 1.7 mbar Reste an *n*-Propanol und Wasser destillativ entfernt. Anschließend wird bei 80 °C und  $2.7\cdot 10^{-1}$  mbar das Produkt destilliert. Es sollte eine Microdestille mit abgeknicktem Destillationsaufsatz als Spritzschutz verwendet werden. Die Verwendung einer Vigreux-Kolone ist nicht zu empfehlen.

*Ausbeute:* 13.0 g (94.1 mmol, 37 %) einer farblosen niederviskosen Flüssigkeit.

**$^1\text{H-NMR}$**  (200.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta = 0.88$  (d, 6 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz, *iPr-CH<sub>3</sub>*), 1.75 (s, 3 H,  $\text{NCCH}_3\text{CCH}_3\text{N}$ ), 2.27 (s, 3 H,  $\text{NCCH}_3\text{CCH}_3\text{N}$ ), 3.49 (sept, 1 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz, *iPr-CH*), 7.33 (s, 1 H, NCHN).

*Darstellung von 1,3-Di-iso-propyl-4,5-dimethylimidazoliumiodid:*

Zu einer Lösung von 1-Iso-propyl-4,5-dimethylimidazol (13.0 g, 94.1 mmol) in 300 ml Toluol wird 2-Iodpropan (16.0 g, 9.39 ml,  $1.703 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 94.1 mmol) gegeben und für 12 h auf 90 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird der farblose Feststoff abfiltriert, zweimal mit je 200 ml *n*-Hexan gewaschen und *in vacuo* getrocknet.

*Ausbeute:* 14.1 g (45.7 mmol, 49 %) eines farblosen Feststoffes.

**$^1\text{H-NMR}$**  (200.1 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ , 298 K):  $\delta = 1.50$  (d, 12 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz, *iPr-CH<sub>3</sub>*), 2.27 (s, 6 H,  $\text{NCCH}_3\text{CCH}_3\text{N}$ ), 4.55 (sept, 2 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz, *iPr-CH*), 8.60 (s, 1 H, NCHN).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (50.3 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ , 298 K):  $\delta = 7.6$  ( $\text{NCCH}_3\text{CCH}_3\text{N}$ ), 21.8 (*iPr-CH<sub>3</sub>*), 49.9 (*iPr-CH*), 126.5 (NCHCHN), 128.6 (NCHN).

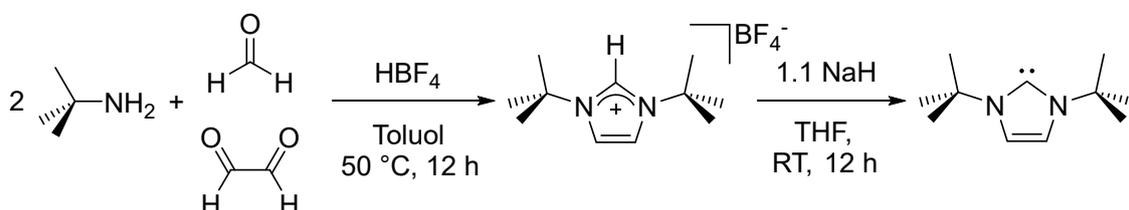
**Darstellung von 1,3-Di-*iso*-propyl-4,5-dimethylimidazolin-2-yliden:**

Zu einer Suspension von 1,3-Di-*iso*-propyl-4,5-dimethylimidazoliumiodid (14.1 g, 45.7 mmol) in 300 ml THF wird portionsweise bei Raumtemperatur eine Mischung aus Natriumhydrid (1.21 g, 50.3 mmol) und Kalium-*tert*-butanolat (283 mg, 5 mol%, 2.52 mmol) gegeben und unter Wasserstoffentwicklung für 12 h gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird das Carben aus dem farblosen Rückstand bei 75 °C in ein mit flüssigem Stickstoff gekühltes Schlenckrohr sublimiert.

**Ausbeute:** 7.81 g (43.3 mmol, 95 %) eines farblosen kristallinen Feststoffes.

**<sup>1</sup>H-NMR** (300.1 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K): δ = 1.51 (d, 12 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.7 Hz, *iPr*-CH<sub>3</sub>), 1.74 (s, 6 H, NCCH<sub>3</sub>CCH<sub>3</sub>N), 3.96 (sept, 2 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.7 Hz, *iPr*-CH).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (75.5 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K): δ = 8.9 (NCCH<sub>3</sub>CCH<sub>3</sub>N), 24.7 (*iPr*-CH<sub>3</sub>), 48.5 (*iPr*-CH), 121.5 (NCCH<sub>3</sub>CCH<sub>3</sub>N), 207.6 (NCN).

**Darstellung von 1,3-Di-*tert*-butylimidazolin-2-yliden<sup>[326]</sup>**

**Darstellung von 1,3-Di-*tert*-butylimidazoliumtetrafluoroborat:**

Zu einer Suspension von Paraformaldehyd (15.0 g, 500 mmol) in 500 ml Toluol wird über einen Zeitraum von 30 min ein Äquivalent *tert*-Butylamin (36.6 g, 52.5 ml, 0.696 g·ml<sup>-1</sup>, 500 mmol) getropft. Währenddessen entsteht eine zweite Phase in Form von Wassertröpfchen am Rand des Kolbens. Es wird 30 min bei Raumtemperatur gerührt und anschließend auf 0 °C abgekühlt. Ein weiteres Äquivalent *tert*-Butylamin (36.6 g, 52.5 ml, ρ = 0.696 g·ml<sup>-1</sup>, 500 mmol) wird innerhalb von 15 min zu getropft. Anschließend wird eine wässrige Tetrafluorborsäure-Lösung (87.8 g, 62.3 ml, ρ = 1.410 g·mol<sup>-1</sup>, 500 mmol, 50 % in H<sub>2</sub>O) innerhalb von 20 min zu getropft. Die Reaktionsmischung wird auf Raumtemperatur erwärmt und innerhalb von

10 min wird eine wässrige Glyoxal-Lösung (72.6 g, 57.4 ml,  $\rho = 1.265 \text{ g}\cdot\text{ml}^{-1}$ , 500 mmol, 40 % in  $\text{H}_2\text{O}$ ) zu getropft, anschließend wird über Nacht bei 50 °C gerührt. Die Reaktionsmischung wird auf Raumtemperatur abgekühlt, der ausgefallene farblose Feststoff wird abfiltriert, zweimal mit je 200 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  gewaschen und *in vacuo* getrocknet.

*Ausbeute:* 116 g (432 mmol, 86 %) eines farblosen Feststoffes.

$^1\text{H-NMR}$  (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta = 1.63$  (s, 18 H, *t*Bu- $\text{CH}_3$ ), 7.45 (s, 2 H, NCHCHN), 8.75 (s, 1 H, NCHN).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta = 29.7$  (*t*Bu- $\text{CH}_3$ ), 60.6 (*t*Bu-C), 120.1 (NCHCHN), 131.8 (NCHN).

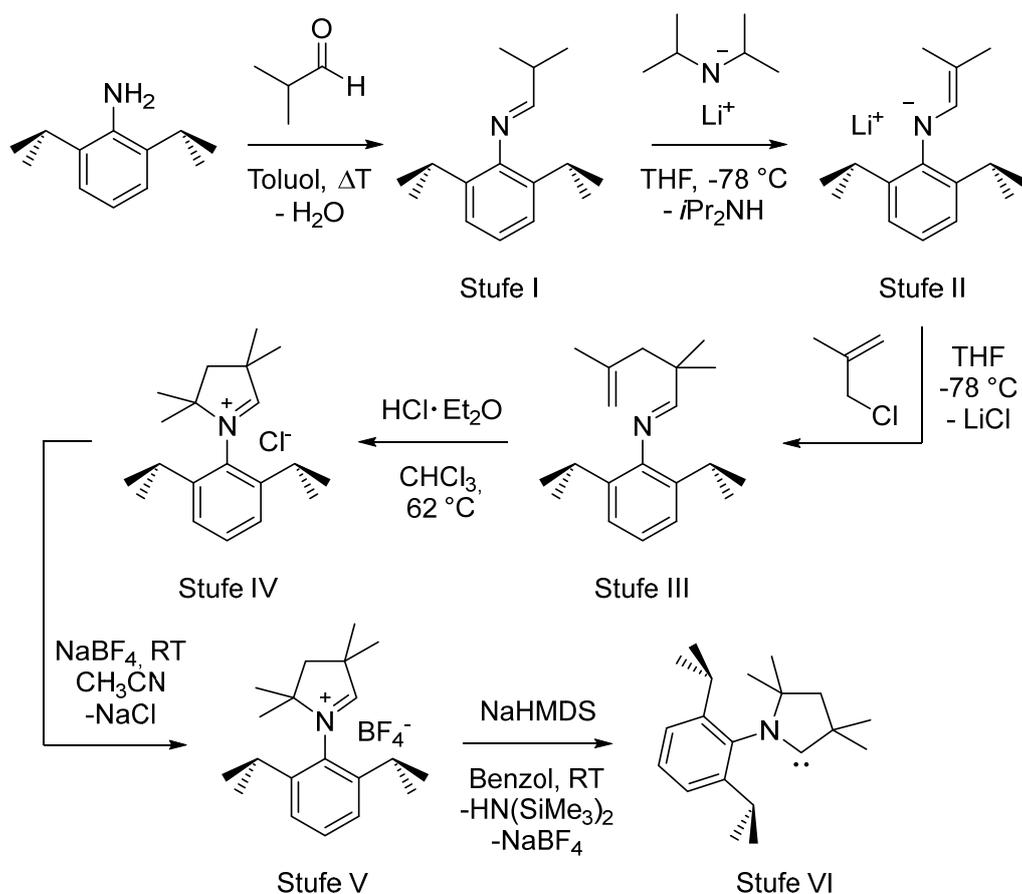
#### *Darstellung von 1,3-Di-tert-butylimidazolin-2-yliden*

Zu einer Suspension von 1,3-Di-*tert*-butylimidazoliumtetrafluoroborat (116 g, 432 mmol) in 600 ml THF wird bei Raumtemperatur portionsweise eine Mischung aus Natriumhydrid (11.4 g, 475 mmol) und Kalium-*tert*-butanolat (2.69 g, 24.0 mmol) gegeben, anschließend wird über Nacht unter Wasserstoffentwicklung gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird das Carben aus dem hellbeigen Rückstand bei 75 °C in ein mit flüssigem Stickstoff gekühltes Schlenkrohr sublimiert.

*Ausbeute:* 71.9 g (393 mmol, 91 %) eines farblosen kristallinen Feststoffes.

$^1\text{H-NMR}$  (400.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 1.50$  (s, 18 H, *t*Bu- $\text{CH}_3$ ), 6.78 (s, 2 H, NCHCHN),

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (100.6 MHz, 298 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 31.7$  (*t*Bu- $\text{CH}_3$ ), 56.0 (*t*Bu-C), 115.3 (NCHCHN), 213.0 (NCN).

Darstellung von 1-(2,6-di-*iso*-propylphenyl)-3,3,5,5-tetramethylpyrrolidin-2-yliden<sup>[327-328]</sup>Darstellung von *N*-(2,6-Di-*iso*-propylphenyl)-2-methylpropan-1-imin (Stufe I)

Zu einer Lösung von *iso*-butylaldehyd (39.5 g, 50 ml,  $\rho = 0.79 \text{ g}\cdot\text{ml}^{-1}$ , 555 mmol) in 380 ml Toluol wird 2,6-Di-*iso*-propylaniline (66.0 g, 70.1 ml,  $\rho = 0.94 \text{ g}\cdot\text{ml}^{-1}$ , 372 mmol) gegeben und unter Rückfluss erhitzt bis mit Hilfe eines Wasserabscheiders 6.70 ml (372 mmol) Wasser abgeschieden wurden. Anschließend wird das Lösungsmittel in Vakuum entfernt und das Rohprodukt kann ohne weitere Reinigungsschritte weiter umgesetzt werden.

Darstellung von Lithiumdi-*iso*-propylamid

Zu einer Lösung von Di-*iso*-propylamin (43.2 g, 60 ml,  $\rho = 0.722 \text{ g}\cdot\text{ml}^{-1}$ , 427 mmol) in 195 ml THF wird langsam über 45 min bei  $-78^\circ C$  eine Lösung von *n*-Butyllithium in *n*-Hexan (2.5 molar, 171 ml, 427 mmol) getropft. Anschließend wird die Reaktionslösung langsam auf Raumtemperatur erwärmt bis keine weitere Gasentwicklung beobachtet wird.

*Darstellung von Lithium-N-(2,6-di-iso-propylphenyl)-2-methyl-2-propen-1-imid (Stufe II)*

Zu einer Lösung von *N*-(2,6-Di-iso-propylphenyl)-2-methylpropan-1-imin (Stufe I) in 100 ml THF wird innerhalb von 10 min bei -78 °C die zuvor frisch hergestellte Lösung von LDA in THF, welche ebenfalls auf -78 °C gekühlt wird, getropft. Es wird langsam über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt und ein Farbumschlag von gelb nach rotorange beobachtet. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt.

*Darstellung von N-(2,6-Di-iso-propylphenyl)-2,2,4-trimethyl-4-penten-1-imin (Stufe III)*

Zu einer Lösung von Lithium-*N*-(2,6-di-iso-propylphenyl)-2-methylpropan-1-imid (Stufe II) in 100 ml Et<sub>2</sub>O wird unter Verwendung eines KPG-Rührers innerhalb von 40 min bei -78°C 3-Chlor-2-methylpropen (40.4 g, 43.7 ml,  $\rho = 0.925 \text{ g}\cdot\text{ml}^{-1}$ , 446 mmol) getropft. Es wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt, wobei bei ca. 0 °C schlagartig ein blassgelber Feststoff ausfällt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der gelbe Rückstand in 100 ml *n*-Pentan suspendiert. Die unlöslichen Salze werden durch Filtration über Celite entfernt und es wird zweimal mit je 40 ml *n*-Pentan nachgewaschen. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum, wird das Produkt bei 120 °C unter vermindertem Druck in ein mit flüssigem Stickstoff gekühltes Schlenkrohr kondensiert.

*Ausbeute:* 79.9 g (280 mmol, 75 %) einer farblosen hochviskosen Flüssigkeit.

<sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K):  $\delta = 1.18$  (d, 12 H,  $^3J_{\text{HH}} = 3.2 \text{ Hz}$ , *iPr-CH*<sub>3</sub>), 1.20 (s, 6 H, CH<sub>3</sub>), 1.68 (m, 3 H, CH<sub>3</sub>), 2.18 (d, 2 H,  $^3J_{\text{HH}} = 0.8 \text{ Hz}$ , CH<sub>2</sub>), 3.08 (sept, 2 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8 \text{ Hz}$ , *iPr-CH*), 4.73 (m, 1 H, =CH), 4.88 (m, 1 H, =CH), 7.10 – 7.15 (m, 3 H, aryl-CH), 7.37 (s, 1 H, N=CH).

*Darstellung von 1-(2,6-di-iso-propylphenyl)-3,3,5,5-tetramethylpyrrolidiniumchlorid (Stufe IV)*

Zu einer Lösung von *N*-(2,6-Di-iso-propylphenyl)-2,2,4-trimethyl-4-penten-1-imin (43.9 g, 154 mmol, Stufe III) in 50 ml CHCl<sub>3</sub> wird eine ätherische HCl Lösung (55.0 ml, 5.5 molar, 303 mmol) gegeben und für 12 h in einem Druckkolben auf 62 °C erhitzt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der farblose Rückstand in 200 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst und die Lösung mit 440 ml Et<sub>2</sub>O versetzt. Das ausgefallene farblose Produkt wird filtriert, mit 20 ml Et<sub>2</sub>O gewaschen und *in vacuo* getrocknet.

*Ausbeute:* 49.1 g (153 mmol, 99 %) eines farblosen Feststoffes.

**$^1\text{H-NMR}$**  (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  = 1.23 (d, 6 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz, *iPr-CH<sub>3</sub>*), 1.33 (d, 6 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz, *iPr-CH<sub>3</sub>*), 1.53 (s, 6 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.75 (s, 6 H,  $\text{CH}_3$ ), 2.40 (s, 2 H,  $\text{CH}_2$ ), 2.64 (sept, 2 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz, *iPr-CH*), 7.31 (d, 2 H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.8$  Hz, aryl- $\text{C}_{\text{meta}}\text{H}$ ), 7.49 (t, 1 H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.8$  Hz, aryl- $\text{C}_{\text{para}}\text{H}$ ), 10.84 (s, 1 H, NCHC).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  = 22.2 (*iPr-CH<sub>3</sub>*), 26.8 (*iPr-CH<sub>3</sub>*), 26.9 ( $\text{CH}_3$ ), 28.5 ( $\text{CH}_3$ ), 30.0 (*iPr-CH*), 48.5 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 49.5 ( $\text{CH}_2$ ), 83.1 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 125.4 (aryl- $\text{C}_{\text{meta}}\text{H}$ ), 129.0 (aryl- $\text{C}_{\text{ipso}}$ ), 131.9 (aryl- $\text{C}_{\text{para}}\text{H}$ ), 144.6 (aryl- $\text{C}_{\text{ortho}}$ ), 194.4 (NCHC).

*Darstellung von 1-(2,6-di-iso-propylphenyl)-3,3,5,5-tetramethylpyrrolidiniumtetrafluoroborat (Stufe V)*

Zu einer Lösung von 1-(2,6-di-iso-propylphenyl)-3,3,5,5-tetramethylpyrrolidiniumchlorid (29.8 g, 92.6 mmol, Stufe IV) in 150 ml Acetonitril (es wird so wenig Acetonitril wie möglich verwendet) wird unter Rühren bei Raumtemperatur Natriumtetrafluoroborat (12.2 g, 111 mmol) gegeben. Nach 12 h wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der farblose Rückstand in 200 ml Dichlormethan suspendiert. Die unlöslichen Salze werden durch Filtration über Celite abgetrennt und es wird mit 100 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  nachgewaschen. Die Lösung wird im Vakuum auf ungefähr 100 ml eingeeengt und unter Rühren mit 300 ml *n*-Hexan versetzt. Das ausgefallen farblose Produkt wird filtriert und *in vacuo* getrocknet.

*Ausbeute:* 29.0 g (77.7 mmol, 84 %) eines farblosen Feststoffes.

**$^1\text{H-NMR}$**  (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  = 1.20 (d, 6 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.6$  Hz, *iPr-CH<sub>3</sub>*), 1.36 (d, 6 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.6$  Hz, *iPr-CH<sub>3</sub>*), 1.55 (s, 6 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.71 (s, 6 H,  $\text{CH}_3$ ), 2.43 (s, 2 H,  $\text{CH}_2$ ), 2.64 (sept, 2 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.6$  Hz, *iPr-CH*), 7.35 (d, 2 H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.6$  Hz, aryl- $\text{C}_{\text{meta}}\text{H}$ ), 7.53 (t, 1 H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.6$  Hz, aryl- $\text{C}_{\text{para}}\text{H}$ ), 9.28 (s, 1 H, NCHC).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  = 22.4 (*iPr-CH<sub>3</sub>*), 26.3 (*iPr-CH<sub>3</sub>*), 26.5 ( $\text{CH}_3$ ), 28.6 ( $\text{CH}_3$ ), 30.1 (*iPr-CH*), 48.4 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 49.6 ( $\text{CH}_2$ ), 83.3 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 125.6 (aryl- $\text{C}_{\text{meta}}\text{H}$ ), 129.0 (aryl- $\text{C}_{\text{ipso}}$ ), 132.2 (aryl- $\text{C}_{\text{para}}\text{H}$ ), 144.6 (aryl- $\text{C}_{\text{ortho}}$ ), 193.1 (NCHC).

### Darstellung von 1-(2,6-di-*iso*-propylphenyl)-3,3,5,5-tetramethylpyrrolidin-2-yliden (Stufe VI)

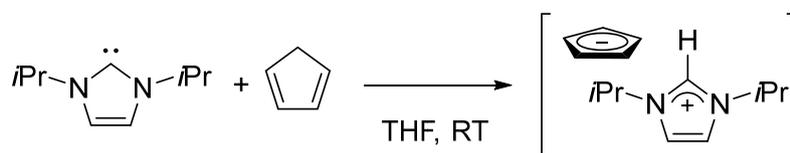
Zu einer Lösung von 1-(2,6-di-*iso*-propylphenyl)-3,3,5,5-tetramethylpyrrolidiniumtetrafluoroborat (9.50 g, 25.4 mmol, Stufe V) in 100 ml Benzol wird unter Rühren bei Raumtemperatur innerhalb von 20 min eine Lösung von Natriumhexamethyldisilylamid (5.04 g, 25.4 mmol) in 50 ml Benzol getropft. Nach beendeter Zugabe wird die Reaktionslösung für 60 min bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand in 100 ml *n*-Hexan aufgenommen. Die unlöslichen Salze (NaBF<sub>4</sub>) werden durch Filtration über Celite entfernt und es wird mit 50 ml *n*-Hexan nachgewaschen. Anschließend wird das Lösungsmittel bei Raumtemperatur *in vacuo* entfernt. Das durch die Deprotonierung entstandene Hexamethylsilylamin wird durch Erhitzen auf 45 °C *in vacuo* entfernt. Das Produkt wird anschließend durch Sublimation aus dem Rückstand bei 75 °C im Vollvakuum isoliert.

**Ausbeute:** 5.65 g (19.8 mmol, 78 %) eines farblosen kristallinen Feststoffes.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400.1 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K): δ = 1.08 (s, 6 H, CH<sub>3</sub>), 1.20 (d, 6 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.0 Hz, *i*Pr-CH<sub>3</sub>), 1.24 (d, 6 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.0 Hz, *i*Pr-CH<sub>3</sub>), 1.44 (s, 6 H, CH<sub>3</sub>), 1.54 (s, 2 H, CH<sub>2</sub>), 3.14 (sept, 2 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.6 Hz, *i*Pr-CH), 7.14 (d, 2 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.6 Hz, aryl-C<sub>meta</sub>H), 7.22 (t, 1 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.6 Hz, aryl-C<sub>para</sub>H).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (100.6 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K): δ = 21.9 (*i*Pr-CH<sub>3</sub>), 26.2 (*i*Pr-CH<sub>3</sub>), 28.2 (CH<sub>3</sub>), 29.2 (CH<sub>3</sub>), 30.1 (*i*Pr-CH), 50.6 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 58.2 (CH<sub>2</sub>), 82.5 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 123.8 (aryl-C<sub>meta</sub>H), 128.1 (aryl-C<sub>ipso</sub>), 138.0 (aryl-C<sub>para</sub>H), 146.2 (aryl-C<sub>ortho</sub>), 313.5 (NCC).

### Darstellung von [*i*Pr<sub>2</sub>ImH<sup>+</sup>][C<sub>5</sub>H<sub>5</sub><sup>-</sup>]



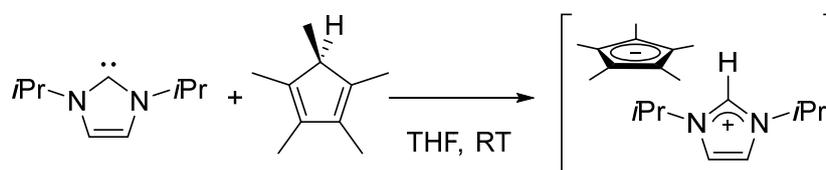
Zu einer Lösung von 1,3-Di-*iso*-propylimidazolin-2-yliden (6.97 ml, 45.8 mmol) in 150 ml THF wird bei Raumtemperatur unter Rühren frisch destilliertes Cyclopentadien (3.03 g, 3.07 ml, ρ = 0.986 g·ml<sup>-1</sup>, 45.8 mmol) getropft und es entsteht eine farblose Suspension. Nach

beendeter Zugabe wird der Feststoff filtriert, zweimal mit je 20 ml *n*-Hexan gewaschen und *in vacuo* getrocknet.

*Ausbeute:* 8.29 g (38.0 mmol, 83 %) eines farblosen Feststoffes.

**Elementaranalyse:** C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub> (218.34 g/mol): gefunden (berechnet): C 78.05 (77.01), H 10.34 (10.16), N 13.03 (12.83).

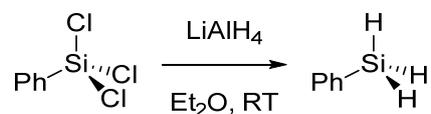
### Darstellung von [iPr<sub>2</sub>ImH<sup>+</sup>][C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub><sup>-</sup>]



Zu einer Lösung von 1,3-Di-*iso*-propylimidazol-2-yliden (950  $\mu$ l, 6.45 mmol) in 60 ml THF wird bei Raumtemperatur unter Rühren Pentamethylcyclopentadien (880 mg, 1.01 ml,  $\rho = 0.87 \text{ g}\cdot\text{ml}^{-1}$ , 6.45 mmol) getropft und es entsteht eine gelbe Suspension. Nach beendeter Zugabe wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt.

*Ausbeute:* 1.41 g (4.88 mmol, 76 %) eines gelben Feststoffes.

### Darstellung von Phenylsilan<sup>[329]</sup>



Zu einer Suspension von Lithiumaluminiumhydrid (10.0 g, 264 mmol) in 250 ml Et<sub>2</sub>O wird langsam innerhalb von 30 min bei Raumtemperatur unter Verwendung eines KPG-Rührers eine Lösung von Trichlorphenylsilan (37.2 g, 28.2 ml,  $\rho = 1.321 \text{ g}\cdot\text{ml}^{-1}$ , 176 mmol) in 50 ml Et<sub>2</sub>O getropft, wobei die Reaktionslösung zu sieden beginnt. Nach vollendeter Zugabe wird die Reaktionsmischung für weitere 2 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur werden überschüssige Lithiumaluminiumhydrid und sämtliche Aluminiumchloride mit 100 ml Wasser und anschließend mit 100 ml halbkonzentrierter

Salzsäure neutralisiert (Achtung: In Abwesenheit von Et<sub>2</sub>O wird durch AlCl<sub>x</sub>H<sub>3-x</sub> die Umlagerung von Phenylsilanen zu SiH<sub>4</sub> katalysiert. Vor der destillativen Reinigung des Produkts müssen sämtliche Aluminiumchloride neutralisiert werden).<sup>[329-331]</sup> Die wässrige Phase wird dreimal mit je 150 ml Et<sub>2</sub>O extrahiert, anschließend werden die vereinigten organischen Phasen dreimal mit je 100 ml 2 M Salzsäure und einmal mit 100 ml H<sub>2</sub>O extrahiert und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird destillativ entfernt, anschließend wird das Produkt bei Normaldruck fraktionierend destilliert (Sdp. 120 °C).

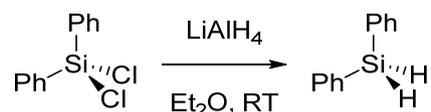
*Ausbeute:* 16.0 g (148 mmol, 84 %) einer farblosen Flüssigkeit.

<sup>1</sup>H-NMR (200.1 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 296 K): δ = 4.24 (s, <sup>1</sup>J<sub>SiH</sub> = 200.0 Hz, 3 H, SiH<sub>3</sub>), 7.02 – 7.13 (m, 3 H, aryl<sub>Si</sub>-CH), 7.35 – 7.42 (m, 2 H, aryl<sub>Si</sub>-CH).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (50.3 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 296 K): δ = 128.2 (aryl<sub>Si</sub>-CH), 128.4 (aryl<sub>Si</sub>-CH), 130.1 (aryl<sub>Si</sub>-CH), 136.1 (aryl<sub>Si</sub>-CH).

<sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}-NMR (39.8 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 296 K): δ = -60.2.

### Darstellung von Diphenylsilan<sup>[329]</sup>



Zu einer Suspension von Lithiumaluminiumhydrid (10.0 g, 264 mmol) in 250 ml Et<sub>2</sub>O wird langsam innerhalb von 60 min bei Raumtemperatur unter Verwendung eines KPG-Rührers eine Lösung von Dichlordiphenylsilan (55.3 ml, 66.6 g, ρ = 1.204 g·ml<sup>-1</sup>, 263 mmol) in 50 ml Et<sub>2</sub>O getropft, wobei die Reaktionslösung zu sieden beginnt. Nach vollendeter Zugabe wird die Reaktionsmischung für weitere 2 Stunde unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur werden überschüssiges Lithiumaluminiumhydrid und sämtliche Aluminiumchloride mit 100 ml Wasser und anschließend mit 100 ml halbkonzentrierter Salzsäure neutralisiert (Achtung: In Abwesenheit von Et<sub>2</sub>O wird durch AlCl<sub>x</sub>H<sub>3-x</sub> die Umlagerung von Phenylsilanen zu SiH<sub>4</sub> katalysiert. Vor der destillativen Reinigung des Produkts müssen sämtliche Aluminiumchloride neutralisiert werden).<sup>[329-331]</sup> Die wässrige

Phase wird dreimal mit je 150 ml Et<sub>2</sub>O extrahiert, anschließend werden die vereinigten organischen Phasen dreimal mit je 100 ml 2 M Salzsäure und einmal mit 100 ml H<sub>2</sub>O extrahiert und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird destillativ entfernt, anschließend wird das Produkt bei 9 mmHg fraktionierend destilliert (Sdp. 97 °C).

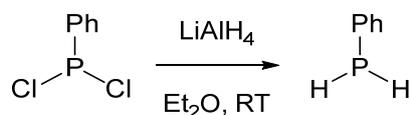
*Ausbeute:* 44.6 g (242 mmol, 92 %) einer farblosen Flüssigkeit.

<sup>1</sup>H-NMR (200.1 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 296 K): δ = 5.07 (s, 2 H, <sup>1</sup>J<sub>SiH</sub> = 198.3 Hz, SiH<sub>2</sub>), 7.02–7.19 (m, 6 H, aryl-CH), 7.43–7.54 (m, 4 H, aryl-CH).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (50.3 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 296 K): δ = 128.5 (aryl<sub>Si</sub>-CH), 130.1 (aryl<sub>Si</sub>-CH), 131.7 (aryl<sub>Si</sub>-CH), 136.1 (aryl<sub>Si</sub>-CH).

<sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}-NMR (39.8 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 296 K): δ = -33.7.

### Darstellung von Phenylphosphan<sup>[332]</sup>



Zu einer Suspension von Lithiumaluminiumhydrid (10.0 g, 264 mmol) in 250 ml Et<sub>2</sub>O wird langsam bei Raumtemperatur unter Verwendung eines KPG-Rührers eine Lösung von Dichlorphenylphosphan (23.6 g, 17.9 ml, ρ = 1.319 g·ml<sup>-1</sup>, 132 mmol) in 50 ml Et<sub>2</sub>O getropft, wobei die Reaktionslösung zu sieden beginnt. Nach vollendeter Zugabe wird die Reaktionsmischung für weitere 2 Stunde unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wird nach Abkühlen auf Raumtemperatur überschüssiges Lithiumaluminiumhydrid durch vorsichtiges Zutropfen von 200 ml einer 2 molaren entgasten Ammoniaklösung neutralisiert. Die wässrige Phase wird dreimal mit je 100 ml Et<sub>2</sub>O extrahiert, anschließend werden die vereinigten organischen Phasen über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird destillativ entfernt, anschließend wird das Produkt bei 14 mmHg fraktionierend destilliert (Sdp. 62 °C).

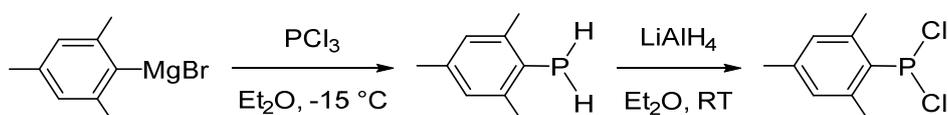
*Ausbeute:* 11.8 (107 mmol, 81 %) einer farblosen Flüssigkeit.

**$^1\text{H-NMR}$**  (200.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 296 K):  $\delta = 3.82$  (d, 2 H,  $^1J_{\text{PH}} = 199.3$  Hz,  $\text{PH}_2$ ), 6.90–7.04 (m, 3 H, aryl<sub>P</sub>-CH), 7.19–7.32 (m, 2 H, aryl<sub>P</sub>-CH).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (50.3 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 296 K):  $\delta = 128.2$  (aryl<sub>P</sub>-CH), 128.6 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 6.0$  Hz, aryl<sub>P</sub>-CH), 128.9 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 7.9$  Hz, aryl<sub>P</sub>-CH), 135.0 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 15.4$  Hz, aryl<sub>P</sub>-C<sub>ipso</sub>).

**$^{31}\text{P-NMR}$**  (39.8 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 296 K):  $\delta = -123.6$  (tt,  $^1J_{\text{PH}} = 199.3$  Hz,  $^3J_{\text{PH}} = 7.3$  Hz).

### Darstellung von Mesitylphosphan<sup>[333]</sup>



Zu einer Lösung von Trichlorphosphan (275 g, 175 ml,  $1.574 \text{ g}\cdot\text{ml}^{-1}$ , 2.00 mol) in 60 ml THF wird langsam bei einer Innentemperatur von  $-15 \text{ }^\circ\text{C}$  unter Verwendung eines KPG-Rührers eine 154 mmolare Lösung von Mesitylmagnesiumbromid in THF (400 mmol MesMgBr in 100 ml THF, hergestellt durch die Umsetzung von Magnesium (9.86 g, 406 mmol), welches zuvor mit 1,2-Dibromethan (400  $\mu\text{l}$ , 872 mg,  $\rho = 2.18 \text{ g}\cdot\text{ml}^{-1}$ , 4.64 mmol) unter Entwicklung von Ethen aktiviert wurde, mit 2-Mesitylbromid (79.6 g, 61.0 ml, 34.05 mg,  $\rho = 1.301 \text{ g}\cdot\text{ml}^{-1}$ , 400 mmol)) zu getropft. Nach vollendeter Zugabe und Erwärmen auf Raumtemperatur wird die Reaktionslösung mit 160 ml 1,4-Dioxan versetzt. Die ausgefallenen Magnesiumsalze werden durch Filtration über Celite abgetrennt und es wird zweimal mit je 60 ml THF nachgewaschen bis die Magnesiumsalze sowie die Celite keine Gelbfärbung mehr aufweisen. Das Lösungsmittel und überschüssiges Trichlorphosphan werden *in vacuo* entfernt. Das erhaltene Rohprodukt kann ohne weitere Reinigung eingesetzt werden.

### Mesityldichlorphosphan

**$^{31}\text{P-NMR}$**  (39.8 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 296 K):  $\delta = 167.7$  (s).

Zu einer Suspension von Lithiumaluminiumhydrid (30.7 g, 809 mmol) in 500 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  wird langsam bei Raumtemperatur unter Verwendung eines KPG-Rührers eine Lösung des Rohprodukts MesPCl<sub>2</sub> in 500 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  getropft. Nach vollendeter Zugabe wird für weitere 15 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird überschüssiges

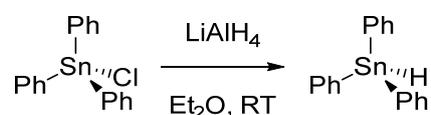
Lithiumaluminiumhydrid durch vorsichtiges Zutropfen von 500 ml einer 2 molaren entgasten Ammoniaklösung neutralisiert. Um eine vollständige Phasentrennung zu erreichen werden weitere 200 ml konzentrierter entgaster Ammoniak zugetropft. Nach Stehenlassen über Nacht, vereinigten sich die Phasen erneut und es wird zur erneuten Phasentrennung sauer aufgearbeitet. Die wässrige Phase wird verworfen und die organische Phase über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird destillativ entfernt, anschließend wird das Produkt bei 1.9 mmHg fraktionierend destilliert (Siedepunkt: 91 °C)

*Ausbeute:* 41.4 g (272 mmol, 68 %) einer farblosen Flüssigkeit.

$^1\text{H-NMR}$  (200.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 296 K):  $\delta = 2.09$  (s, 3 H, aryl<sub>P</sub>-C<sub>para</sub>H<sub>3</sub>), 2.20 (s, 6 H, aryl<sub>P</sub>-C<sub>ortho</sub>H<sub>3</sub>), 3.59 (d, 2 H,  $^1J_{\text{PH}} = 204.3$  Hz, PH<sub>2</sub>), 6.70 (m, 2 H, aryl-C<sub>meta</sub>H).

$^{31}\text{P-NMR}$  (39.8 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 296 K):  $\delta = -155.8$  (tt,  $^1J_{\text{PH}} = 204.3$  Hz).

#### Darstellung von Triphenylstannan<sup>[334]</sup>



Zu einer Suspension von Lithiumaluminiumhydrid (2.67 g, 70.4 mmol) in 50 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  wird langsam bei Raumtemperatur unter Verwendung eines KPG-Rührers eine Suspension von Triphenylchlorstannan (25.0 g, 64.9 mmol) in 350 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  getropft. Nach beendeter Zugabe wird für 2 h unter Rückfluss erhitzt. Anschließend werden nach Abkühlen auf Raumtemperatur überschüssiges Lithiumaluminiumhydrid und sämtliche Aluminiumchloride mit 27 ml Wasser und anschließend mit 27 ml halbkonzentrierter Salzsäure neutralisiert. Die wässrige Phase wird dreimal mit je 100 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  extrahiert, anschließend werden die vereinigten organischen Phasen dreimal mit je 50 ml 2 M Salzsäure und einmal mit 80 ml  $\text{H}_2\text{O}$  extrahiert und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird destillativ entfernt, anschließend wird das Produkt im Vollvakuum fraktionierend destilliert (Sdp. 168 °C).

*Ausbeute:* 13.9 g (39.6 mmol, 61 %) einer farblosen Flüssigkeit.

$^1\text{H-NMR}$  (200.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 296 K):  $\delta = 6.89$  (s, 1 H, Sn-H), 7.10 – 7.52 (m, 15 H, aryl<sub>Sn</sub>-CH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (50.3 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 296 K):  $\delta = 129.0$  (aryl<sub>Sn</sub>-CH), 129.3 (aryl<sub>Sn</sub>-CH), 137.3 (aryl<sub>Sn</sub>-CH), 137.7 (aryl<sub>Sn</sub>-CH).

$^{119}\text{Sn}$ -NMR (149.3 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta = -162.8$  (d,  $^1J_{\text{SnH}} = 1923.7$  Hz).

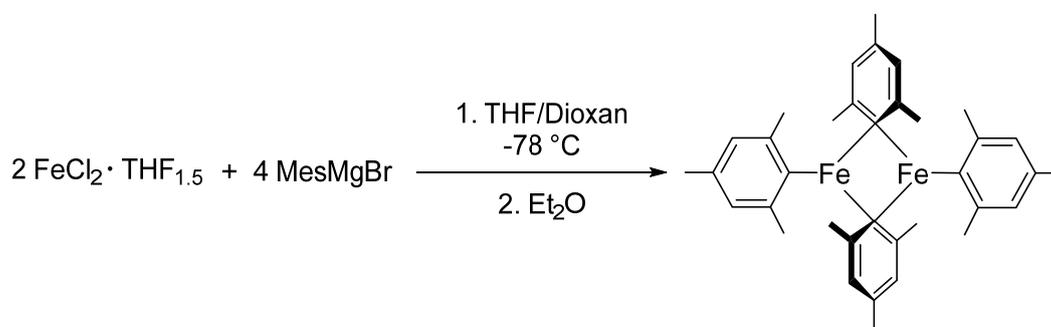
### Darstellung von Eisen(II)-chlorid·THF<sub>1.5</sub>

Eisen(II)-chlorid (4.23 g, 33.4 mmol) wird zur Reinigung in einer Soxhlett-Apparatur (Fest-Flüssig-Extraktionsapparatur) mit 200 ml THF über 5 Tage extrahiert. Ausgefallenes  $\text{FeCl}_2\cdot\text{THF}_{1.5}$  wird abfiltriert, mit 20 ml *n*-Hexan gewaschen und *in vacuo* getrocknet.

*Ausbeute:* 5.98 g (25.5 mmol, 76 %) eines hell beigen Feststoffes.

**Elementaranalyse**  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{FeO}_{1.5}$  (234.91 g/mol): gefunden (berechnet): C: 30.65 (30.68), H: 5.16 (5.15).

### Darstellung von $[\text{Fe}_2\text{Mes}_2]$ <sup>[335-336]</sup>



Zu einer Suspension von  $\text{FeCl}_2\cdot\text{THF}_{1.5}$  (20.0 g, 85.1 mmol) in einem THF/Dioxan-Gemisch (800 ml / 100 ml) wird bei  $-78^\circ\text{C}$  eine frisch hergestellte 1.71 molare Lösung von Mesitylmagnesiumbromid in THF (171 mmol MesMgBr in 100 ml THF, hergestellt aus Magnesium (4.22 g, 174 mmol), welches zuvor mit 1,2-Dibromethan (200  $\mu\text{l}$ , 436 mg,  $\rho = 2.18 \text{ g}\cdot\text{ml}^{-1}$ , 2.32 mmol) unter Entwicklung von Ethen aktiviert wurde, und 2-Mesitylbromid (26.4 ml, 34.05 g,  $\rho = 1.30 \text{ g}\cdot\text{ml}^{-1}$ , 171 mmol)) hinzuge tropft. Die Reaktionslösung wird langsam über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt und es wird ein Farbumschlag von beigebraun nach rotbraun beobachtet. Die ausgefallenen Magnesiumsalze werden durch

Filtration über Celite abgetrennt und es wird zweimal mit je 60 ml THF nachgewaschen bis die Magnesiumsalze als auch die Celite keine Rotfärbung mehr aufweisen. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der dunkelrote Rückstand im Hochvakuum über Nacht getrocknet. Der Feststoff wird erneut in 600 ml Et<sub>2</sub>O gelöst und alle unlösliche Rückstände durch Filtration über Celite abgetrennt, wobei zweimal mit je 60 ml Ether nachgewaschen wird. Die rote Lösung wird auf ungefähr 60 ml eingeeengt, bei -80 °C über Nacht zur Kristallisation gelagert und das Produkt als tiefroter Feststoff durch Filtration isoliert und *in vacuo* getrocknet.

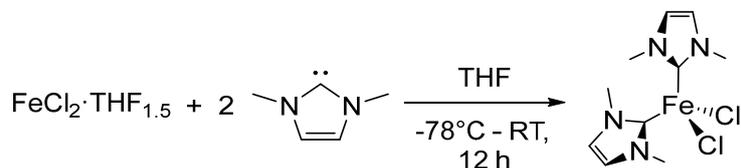
*Ausbeute:* 17.2 g (29.2 mmol, 69 %) eines tiefroten kristallinen Feststoffes.

**Elementaranalyse:** C<sub>36</sub>H<sub>44</sub>Fe (588.44 g/mol): gefunden (berechnet) C 71.91 (73.48), H 7.45 (7.54).

**<sup>1</sup>H-NMR** (200.1 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 296 K):  $\delta$  = -6.81 (s, 6 H, aryl<sub>Fe</sub>-C<sub>ortho</sub>H<sub>3</sub>), 10.30 (s, 6 H, aryl<sub>Fe</sub>-C<sub>ortho</sub>H<sub>3</sub>), 17.80 (s, 3 H, aryl<sub>Fe</sub>-C<sub>para</sub>H<sub>3</sub>), 21.42 (s, 3 H, aryl<sub>Fe</sub>-C<sub>para</sub>H<sub>3</sub>), 23.21 (s, 2 H, aryl<sub>Fe</sub>-C<sub>metha</sub>H), 23.56 (s, 2 H, aryl<sub>Fe</sub>-C<sub>metha</sub>H).

### 3.2.1 DARSTELLUNG NHC-STABILISierter EISEN(II)-CHLORIDOKOMPLEXE

#### Darstellung von $[\text{Fe}(\text{Me}_2\text{Im})_2\text{Cl}_2]$



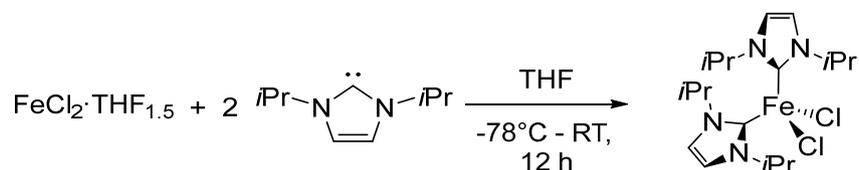
Zu einer Suspension von  $[\text{FeCl}_2 \cdot \text{THF}_{1.5}]$  (3.50 g, 14.9 mmol) in 200 ml THF wird bei  $-78^\circ\text{C}$  1,3-Dimethylimidazolin-2-yliden (3.07 g, 31.3 mmol) gegeben. Die Reaktionsmischung wird langsam über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Nach 12 h wird die beige Reaktionslösung auf 40 ml eingengt und das Produkt durch Zugabe von 80 ml *n*-Hexan ausgefällt. Anschließend wird der Feststoff filtriert, zweimal mit je 20 ml *n*-Hexan gewaschen und *in vacuo* getrocknet.

*Ausbeute:* 3.69 g (11.6 mmol, 78 %) eines beigen Feststoffes.

**Elementaranalyse:**  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{Cl}_2\text{Fe}$  (319.01 g/mol): gefunden (berechnet) C 37.98 (37.65), H 4.92 (5.06), N 16.82 (17.56).

**IR** (ATR [ $\text{cm}^{-1}$ ]):  $\tilde{\nu} = 454$  (vs), 614 (m), 656 (vw), 730 (vs), 753 (vs), 845 (vw), 1024 (vw), 1077 (w), 1126 (vw), 1175 (vw), 1226 (vs), 1322 (w), 1352 (vw), 1398 (s), 1456 (s), 1567 (w), 1686 (vw,  $\nu\text{-C=C, str}$ ), 2867 (vw,  $\nu\text{-C-H, str}$ ), 2947 (w,  $\nu\text{-C-H, str}$ ), 2987 (vw,  $\nu\text{-C-H, str}$ ), 3112 (m), 3146 (vw).

#### Darstellung von $[\text{Fe}(\text{iPr}_2\text{Im})_2\text{Cl}_2]$ 22



Zu einer Suspension von  $[\text{FeCl}_2 \cdot \text{THF}_{1.5}]$  (3.00 g, 12.8 mmol) in 80 ml THF wird bei  $-78^\circ\text{C}$  1,3-Diisopropylimidazolin-2-yliden (3.90 g, 25.7 mmol) gegeben. Die Reaktionsmischung wird langsam über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Nach 12 h wird die beige Reaktionslösung

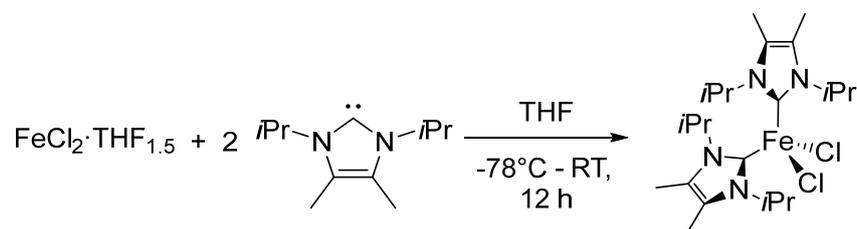
auf 30 ml eingengt und das Produkt durch Zugabe von 60 ml *n*-Hexan ausgefällt. Anschließend wird der Feststoff filtriert, zweimal mit je 30 ml *n*-Hexan gewaschen und *in vacuo* getrocknet.

*Ausbeute:* 4.23 g (9.81 mmol, 77 %) eines beigen Feststoffes.

**Elementaranalyse:** C<sub>18</sub>H<sub>32</sub>N<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>Fe (431.23 g/mol):<sub>2</sub> gefunden (berechnet) C 50.74 (50.14), H 7.71 (7.48), N 12.80 (12.99).

**IR** (ATR [cm<sup>-1</sup>]):  $\tilde{\nu}$  = 418 (vs), 457 (vw), 562 (vs), 651 (w), 674 (vs), 741 (vs), 754 (vs), 799 (vw), 859 (vw), 883 (m), 933 (vw), 992 (w), 1063 (w), 1116 (s), 1133 (s), 1262 (vw), 1296 (w), 1333 (vw), 1368 (vs), 1393 (vs), 1410 (w), 1419 (w), 1465 (m), 1563 (w), 1593 (vw, *v*-C=C,*str*), 1703 (vw), 1950 (vw), 2137 (vw), 2158 (vw), 2183 (vw), 2443 (vw), 2871 (w), 2930 (w, *v*-C-H,*str*), 2977 (s, *v*-C-H,*str*), 3092 (w), 3122 (w), 3159 (w).

#### Darstellung von [Fe(*i*Pr<sub>2</sub>Im<sup>Me</sup>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]<sup>[17]</sup> I



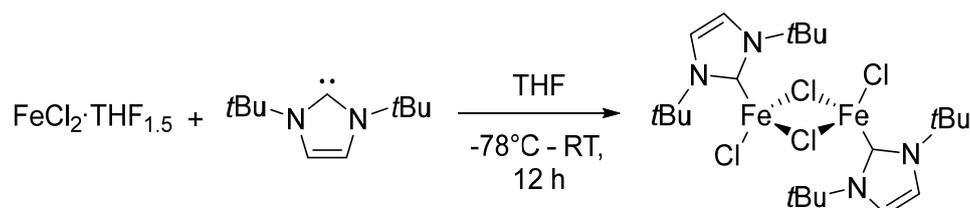
Zu einer Suspension von [FeCl<sub>2</sub>·THF<sub>1.5</sub>] (2.58 g, 11.0 mmol) in 80 ml THF wird bei -78°C eine Lösung von 1,3-Di-*iso*-propyl-4,5-dimethylimidazolin-2-yliden (4.00 g, 22.2 mmol) in 40 ml THF gegeben. Die Reaktionsmischung wird langsam über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Nach 12 h wird die beige Reaktionslösung auf 40 ml eingengt und das Produkt durch Zugabe von 60 ml *n*-Hexan ausgefällt. Anschließend wird der Feststoff filtriert, zweimal mit je 30 ml *n*-Hexan gewaschen und *in vacuo* getrocknet.

*Ausbeute:* 4.56 g (9.36 mmol, 85 %) eines beigen Feststoffes.

**Elementaranalyse:** C<sub>22</sub>H<sub>40</sub>N<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>Fe (487.34 g/mol): gefunden (berechnet) C 54.69 (54.22), H 8.94 (8.27), N 10.75 (11.50).

**IR** (ATR [ $\text{cm}^{-1}$ ]):  $\tilde{\nu}$  = 416 (vs), 545 (vs), 675 (m), 750 (vs), 884 (w), 904 (s), 1020 (w), 1070 (m), 1106 (s), 1135 (vs), 1166 (m), 1215 (vs), 1290 (m), 1354 (vs), 1381 (m), 1400 (w), 1462 (s), 1631 (w,  $\nu\text{-C=C, str}$ ), 2934 (m,  $\nu\text{-C-H, str}$ ), 2989 (m,  $\nu\text{-C-H, str}$ ).

### Darstellung von $[\{\text{Fe}(\text{tBu}_2\text{Im})(\mu^2\text{-Cl})\text{Cl}\}_2]$



Zu einer Suspension von  $[\text{FeCl}_2 \cdot \text{THF}_{1.5}]$  (261 mg, 1.11 mmol) in 10 ml THF wird bei  $-78^\circ\text{C}$  eine Lösung von 1,3-Di-*tert*-butylimidazolin-2-yliden (200 mg, 1.11 mmol) in 10 ml THF gegeben. Die Reaktionsmischung wird langsam über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Nach 12 h wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der beige Rückstand in 15 ml *n*-Hexan suspendiert. Anschließend wird der Feststoff filtriert und *in vacuo* getrocknet.

**Ausbeute:** 265 mg (432  $\mu\text{mol}$ , 78 %) eines beigen Feststoffes.

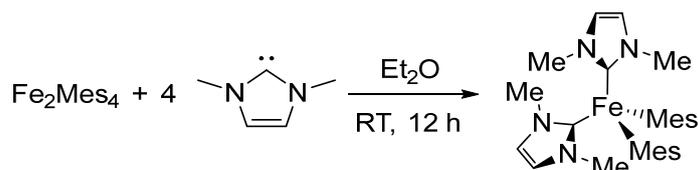
**Elementaranalyse:**  $\text{C}_{22}\text{H}_{40}\text{N}_4\text{Fe}_2\text{Cl}_4$  (614.08 g/mol): gefunden (berechnet) C 43.60 (43.03), H 6.55 (6.57), N 8.82 (9.12).

**IR** (ATR [ $\text{cm}^{-1}$ ]):  $\tilde{\nu}$  = 469 (m), 522 (m), 632 (s), 649 (m), 684 (s), 728 (s), 825 (m), 927 (vw), 1118 (s), 1155 (m), 1210 (vs), 1229 (m), 1373 (vs), 1402 (s), 1465 (m), 1541 (w), 1570 (w,  $\nu\text{-C=C, str}$ ), 2933 (w,  $\nu\text{-C-H, str}$ ), 2975 (s,  $\nu\text{-C-H, str}$ ), 3144 (w).

### 3.3 DARSTELLUNG UND REAKTIVITÄT NHC-STABILISierter EISEN-KOMPLEXE

#### 3.3.1 DARSTELLUNG DER KOMPLEXE DES TYP [Fe(NHC)<sub>2</sub>Mes<sub>2</sub>]

##### Darstellung von [Fe(Me<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>Mes<sub>2</sub>] 1



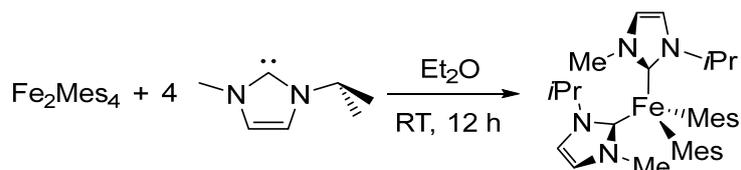
Zu einer Lösung von [Fe<sub>2</sub>Mes<sub>4</sub>] (150 mg, 255 μmol) in 10 ml Toluol wird bei Raumtemperatur 1,3-Dimethylimidazolin-2-yliden (100 mg, 1.04 mmol) gegeben. Ein Farbumschlag von tiefrot zu gelb wird beobachtet und es bildet sich ein beiger Feststoff. Nach 12 h werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Anschließend wird der Rückstand in 10 ml *n*-Hexan suspendiert, filtriert und *in vacuo* getrocknet.

*Ausbeute:* 200 mg (411 μmol, 81 %) eines farblosen Feststoffes.

**Elementaranalyse** C<sub>28</sub>H<sub>38</sub>N<sub>4</sub>Fe (486.49 g/mol): gefunden (berechnet): C 68.61 (69.13), H 7.79 (7.87), N 11.38 (11.52)

**IR** (KBr [cm<sup>-1</sup>]):  $\tilde{\nu}$  = 622 (s), 688 (s), 742 (vs), 837 (s), 1004 (w), 1175 (m), 1220 (m), 1272 (w), 1313 (m), 1339 (m), 1374 (m), 1398 (s), 1458 (vs), 1474 (vs), 1508 (s, *aryl-v<sub>C=C, str</sub>*), 1520 (s), 1573 (s), 1652 (vs, *v<sub>C=C, str</sub>*), 1682 (vs, *v<sub>C=C, str</sub>*), 1716 (w), 2945 (s, *v<sub>C-H, str</sub>*), 3098 (s, *aryl-v<sub>C-H, str</sub>*).

**Magnetisches Moment:**  $\mu_{eff}$  (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 297 K): 5.55 μ<sub>B</sub>.

Darstellung von  $[\text{Fe}(\text{MeiPrIm})_2\text{Mes}_2]$  **2**

Zu einer Lösung von  $[\text{Fe}_2\text{Mes}_4]$  (150 mg, 255  $\mu\text{mol}$ ) in 10 ml Toluol wird bei Raumtemperatur 1-*iso*-Propyl-3-methylimidazolin-2-yliden (130 mg, 1.05 mmol) gegeben. Ein Farbumschlag von tiefrot zu grüngelb wird beobachtet. Nach 12 h werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Anschließend wird der Rückstand in 7 ml *n*-Hexan suspendiert, filtriert und *in vacuo* getrocknet.

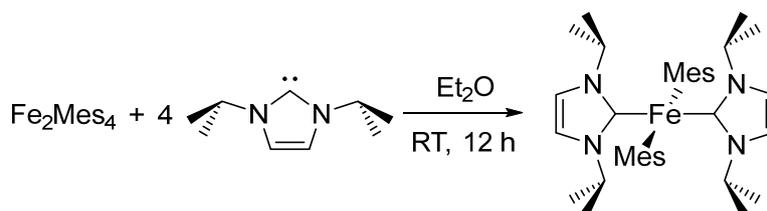
Zur Strukturanalyse geeignete Einkristalle wurden durch Lagern einer gesättigten Lösung von  $[\text{Fe}(\text{MeiPrIm})_2\text{Mes}_2]$  **2** in  $\text{Et}_2\text{O}$  bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  erhalten.

*Ausbeute:* 195 mg (359  $\mu\text{mol}$ , 70 %) eines beigen Feststoffes.

**Elementaranalyse:**  $\text{C}_{32}\text{H}_{46}\text{N}_4\text{Fe}$  (542.59 g/mol): gefunden (berechnet): C 70.60 (70.84), H 8.04 (8.55), N 10.44 (10.33).

**IR** (KBr [ $\text{cm}^{-1}$ ]):  $\tilde{\nu} = 539$  (m), 659 (m), 727 (s), 802 (w), 844 (s), 1026 (w), 1083 (m), 1124 (w), 1208 (vs), 1261 (m), 1312 (m), 1340 (m), 1393 (vs), 1438 (s), 1459 (vs, *aryl- $\nu_{\text{C}=\text{C},\text{str}}$* ), 1508 (s, *aryl- $\nu_{\text{C}=\text{C},\text{str}}$* ), 1521 (s,  $\nu_{\text{C}=\text{C},\text{str}}$ ), 1542 (s,  $\nu_{\text{C}=\text{C},\text{str}}$ ), 1559 (s,  $\nu_{\text{C}=\text{C},\text{str}}$ ), 1607 (m), 1636 (m), 1651 (m), 1682 (s), 1697 (m), 1716 (m), 1734 (w), 2862 (s,  *$\nu_{\text{C-H},\text{str}}$* ), 2938 (vs,  *$\nu_{\text{C-H},\text{str}}$* ), 2964 (vs,  *$\nu_{\text{C-H},\text{str}}$* ), 3128 (m, *aryl- $\nu_{\text{C-H},\text{str}}$* ), 3163 (w).

**Magnetisches Moment:**  $\mu_{\text{eff}}(\text{C}_6\text{D}_6, 298\text{ K}) = 4.79\ \mu_{\text{B}}$ .

Darstellung von *trans*- $[\text{Fe}(\text{iPr}_2\text{Im})_2\text{Mes}_2]$  **3**

Zu einer Lösung von  $[\text{Fe}_2\text{Mes}_4]$  (540 mg, 918  $\mu\text{mol}$ ) in 30 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  wird bei Raumtemperatur 1,3-Di-*iso*-propylimidazolin-2-yliden (560 mg, 3.67 mmol) geben. Ein Farbumschlag von tiefrot zu grüngelb wird beobachtet, während ein gelber Feststoff ausfällt. Nach 2 h wird die Suspension auf ca. 10 ml eingeeengt, der Feststoff filtriert und *in vacuo* getrocknet.

*Ausbeute:* 987 mg (1.64 mmol, 89 %) eines gelben Feststoffes.

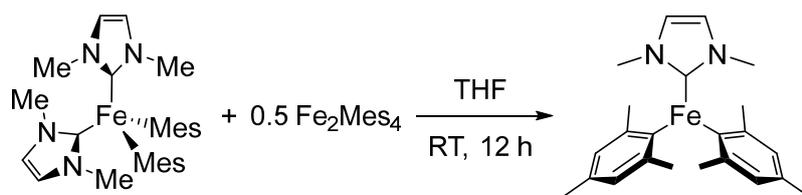
**Elementaranalyse**  $\text{C}_{36}\text{H}_{54}\text{N}_4\text{Fe}$  (598.70 g/mol): gefunden (berechnet): C 72.36 (72.22), H 8.96 (9.09), N 9.32 (9.36).

**IR** (KBr [ $\text{cm}^{-1}$ ]):  $\tilde{\nu} = 690$  (m), 715 (m), 769 (w), 847 (m), 1009 (m), 1129 (m), 1154 (w), 1211 (s), 1270 (s), 1367 (vs), 1393 (vs), 1415 (s), 1462 (s, *aryl- $\nu_{\text{C}=\text{C},\text{str}}$* ), 1526 (s, *aryl- $\nu_{\text{C}=\text{C},\text{str}}$* ), 1555 (s,  *$\nu_{\text{C}=\text{C},\text{str}}$* ), 1608 (w), 1672 (w), 2158 (m), 2931 (s,  *$\nu_{\text{C-H},\text{str}}$* ), 2975 (vs,  *$\nu_{\text{C-H},\text{str}}$* ), 3056 (m), 3131 (m, *aryl- $\nu_{\text{C-H},\text{str}}$* ), 36131 (w).

**Magnetisches Moment:**  $\mu_{\text{eff}}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 296 K) = 4.11  $\mu_{\text{B}}$ .

### 3.3.2 DARSTELLUNG DER KOMPLEXE DES TYP [Fe(NHC)Mes<sub>2</sub>]

Darstellung von  $[\text{Fe}(\text{Me}_2\text{Im})\text{Mes}_2]$  **4**



Zu einer Lösung von  $[\text{Fe}_2\text{Mes}_4]$  (244 mg, 415  $\mu\text{mol}$ ) in 20 ml THF wird bei Raumtemperatur eine Lösung von  $[\text{Fe}(\text{Me}_2\text{Im})_2\text{Mes}_2]$  **2** (400 mg, 822  $\mu\text{mol}$ ) in 20 ml THF gegeben. Ein Farbumschlag von gelb nach tiefbraun wird beobachtet während farbloser Feststoff ausfällt. Nach 12 h werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Anschließend wird der Rückstand in 10 ml *n*-Hexan suspendiert, filtriert und *in vacuo* getrocknet.

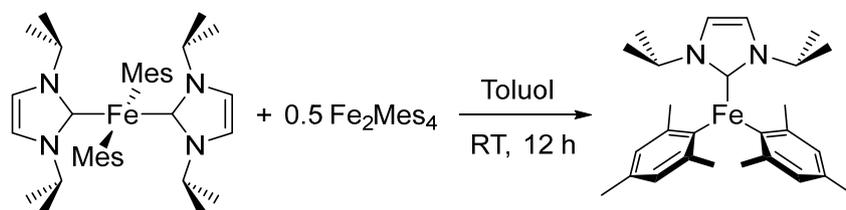
*Ausbeute:* 497 mg (1.27 mmol, 77 %) eines farblosen Feststoffes.

**Elementaranalyse**  $C_{23}H_{30}N_2Fe$  (390.35 g/mol): gefunden (berechnet): C 70.30 (70.77), H 8.49 (7.75), N 7.25 (7.18).

**IR** (KBr [ $cm^{-1}$ ]):  $\tilde{\nu}$  = 542 (w), 536 (s), 578 (m), 640 (m), 670 (m), 686 (m), 707 (m), 742 (s), 759 (s), 845 (s), 1022 (s), 1078 (w), 1175 (w), 1220 (s), 1262 (s), 1310 (s), 1367 (s), 1399 (s), 1452 (vs, *aryl- $\nu_{C=C, str}$* ), 1567 (m), 1588 (s), 1608 (m,  *$\nu_{C=C, str}$* ), 1680 (w,  *$\nu_{C=C, str}$* ), 2727 (w), 2857 (s,  *$\nu_{C-H, str}$* ), 2911 (vs,  *$\nu_{C-H, str}$* ), 2998 (s,  *$\nu_{C-H, str}$* ), 3102 (s, *aryl- $\nu_{C-H, str}$* ), 3149 (s, *aryl- $\nu_{C-H, str}$* ).

**Magnetisches Moment:**  $\mu_{eff}$  (THF- $d_8$ , 296 K) = 7.79  $\mu_B$ .

### Darstellung von $[Fe(iPr_2Im)Mes_2]$ 5



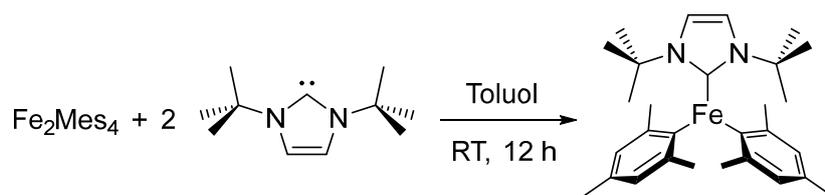
Zu einer Lösung von  $[Fe_2Mes_4]$  (197 mg, 335  $\mu mol$ ) in 20 ml Toluol wird bei Raumtemperatur eine Lösung von *trans*- $[Fe(iPr_2Im)_2Mes_2]$  **3** (400 mg, 668  $\mu mol$ ) in 20 ml Toluol gegeben. Ein Farbumschlag nach tiefbraun wird beobachtet während farbloser Feststoff ausfällt. Nach 12 h werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Anschließend wird der Rückstand in 15 ml *n*-Hexan suspendiert, filtriert und *in vacuo* getrocknet.

**Ausbeute:** 480 mg (1.08 mmol, 81 %) eines farblosen Feststoffes.

**Elementaranalyse**  $C_{27}H_{38}N_2Fe$  (446.46 g/mol): gefunden (berechnet): C 72.13 (72.64), H 8.56 (8.58), N 6.23 (6.27).

**IR** (KBr [ $cm^{-1}$ ]):  $\tilde{\nu}$  = 416 (m), 470 (s), 563 (w), 669 (w), 714 (w), 786 (w), 1019 (w), 1032 (w), 1033 (m), 1186 (w), 1213 (vs), 1286 (w), 1370 (m), 1391 (s), 1413 (w), 1463 (m), 1558 (w,  *$\nu_{C=C, str}$* ), 1661 (w,  *$\nu_{C=C, str}$* ), 2340 (w), 2360 (w), 2873 (w,  *$\nu_{C-H, str}$* ), 2933 (m,  *$\nu_{C-H, str}$* ), 2974 (vs,  *$\nu_{C-H, str}$* ), 3056 (w, *aryl- $\nu_{C-H, str}$* ).

**Magnetisches Moment:**  $\mu_{eff}$  (THF- $d_8$ , 296 K) = 5.39  $\mu_B$ .

**Darstellung von [Fe(*t*Bu<sub>2</sub>Im)Mes<sub>2</sub>] 6**

Zu einer Lösung von [Fe<sub>2</sub>Mes<sub>4</sub>] (300 mg, 510 μmol) in 10 ml Toluol wird bei Raumtemperatur eine Lösung von 1,3-Di-*tert*-butylimidazolin-2-yliden (184 mg, 1.02 mmol) in 5 ml Toluol gegeben. Ein Farbumschlag vom tiefrot zu braun wird beobachtet. Nach 12 h werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Anschließend wird der Rückstand in 7 ml *n*-Hexan suspendiert, filtriert und *in vacuo* getrocknet.

Zur Strukturanalyse geeignete Einkristalle wurden durch Lagern einer gesättigten Lösung von [Fe(*t*Bu<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>Mes<sub>2</sub>] 6 in Toluol bei -30 °C erhalten.

*Ausbeute:* 334 mg (704 μmol, 69 %) eines farblosen Feststoffes.

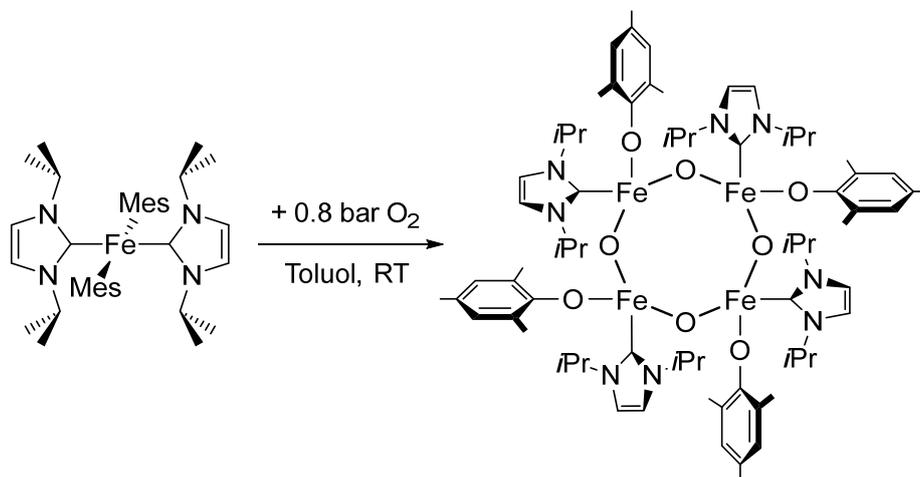
**Elementaranalyse:** C<sub>29</sub>H<sub>42</sub>N<sub>2</sub>Fe (474.51 g/mol): gefunden (berechnet): C 72.74 (73.41), H 8.90 (8.92), N 5.84 (5.90).

**IR** (KBr [cm<sup>-1</sup>]):  $\tilde{\nu}$  = 539 (m), 577 (w), 633 (m), 673 (w), 688 (w), 707 (w), 740 (s), 843 (s), 968 (w), 1014 (w), 1126 (w), 1142 (w), 1206 (vs), 1230 (vs), 1310 (m), 1369 (vs), 1396 (s), 1466 (vs), 1537 (m), 1589 (m, *v*<sub>C=C, str</sub>), 1607 (w), 2914 (vs, *v*<sub>C-H, str</sub>), 2979 (vs, *v*<sub>C-H, str</sub>), 3055 (w), 3117 (w), 3136 (m, aryl-*v*<sub>C-H, str</sub>).

**Magnetisches Moment:**  $\mu_{\text{eff}}$  (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 296 K) = 5.76 μ<sub>B</sub>.

### 3.3.3 REAKTIVITÄT GEGENÜBER WASSERSTOFF-ELEMENT-VERBINDUNGEN

#### Darstellung von $[\{\text{Fe}(i\text{Pr}_2\text{Im})(\text{OMes})(\mu^2\text{-O})\}_4] \mathbf{7}$



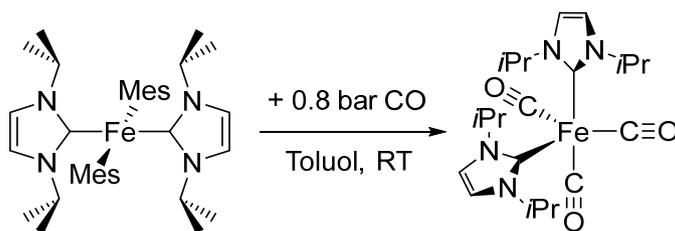
Eine Lösung von *trans*- $[\text{Fe}(i\text{Pr}_2\text{Im})_2\text{Mes}_2] \mathbf{3}$  (150 mg, 251  $\mu\text{mol}$ ) in 10 ml Toluol wird für 12 h mit 0.8 bar elementarem Sauerstoff begast. Ein Farbumschlag von grüngelb zu rot wird beobachtet. Es werden alle flüchtigen Bestandteile in Vakuum entfernt und anschließend wird der Rückstand in 7 ml *n*-Hexan suspendiert, filtriert und *in vacuo* getrocknet.

*Ausbeute*: 89 mg (61.9  $\mu\text{mol}$ , 99 %) eines roten Feststoffes.

**Elementaranalyse:**  $\text{C}_{72}\text{H}_{108}\text{N}_8\text{Fe}_4\text{O}_8$  (1437.08 g/mol): gefunden (berechnet): C 60.87 (60.18), H 7.76 (7.58), N 8.38 (7.80).

**IR** (ATR [ $\text{cm}^{-1}$ ]):  $\tilde{\nu} = 526$  (m), 562 (vw), 667 (w), 730 (m), 798 (vs), 854 (m), 883 (w), 955 (w), 1007 (w), 1109 (w), 1135 (w), 1156 (m), 1206 (s), 1265 (vs), 1310 (vs), 1372 (m), 1396 (s), 1424 (s), 1476 (vs), 1558 (m,  $\nu_{\text{C}=\text{C},\text{str}}$ ), 1604 (m,  $\nu_{\text{C}=\text{C},\text{str}}$ ), 1671 (w), 2935 (s,  $\nu_{\text{C-H},\text{str}}$ ), 2978 (s,  $\nu_{\text{C-H},\text{str}}$ ), 3132 (w, aryl- $\nu_{\text{C-H},\text{str}}$ ).

**Magnetisches Moment:**  $\mu_{\text{eff}}(\text{C}_6\text{D}_6, 296 \text{ K}) = 5.28 \mu_{\text{B}}$ .

Darstellung von  $[\text{Fe}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\text{CO})_3]$  **8**

Eine Lösung von *trans*- $[\text{Fe}(\text{iPr}_2\text{Im})_2\text{Mes}_2]$  **3** (200 mg, 334  $\mu\text{mol}$ ) in 10 ml Toluol wird für 12 h mit 0.8 bar Kohlenstoffmonoxid begast. Ein Farbumschlag von grüngelb zu grün wird beobachtet. Es werden alle flüchtigen Bestandteile in Vakuum entfernt und anschließend wird der Rückstand in 7 ml *n*-Hexan suspendiert, filtriert und *in vacuo* getrocknet.

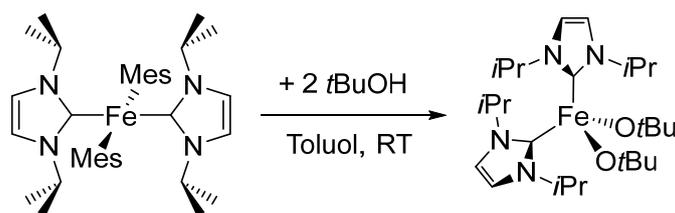
*Ausbeute*: 95 mg (214  $\mu\text{mol}$ , 64 %) eines rotschwarzen kristallinen Feststoffes.

**HRMS-LIFDI** ( $m/z$ ): gefunden (berechnet) für  $\text{C}_{21}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{FeO}_3$   $[\text{M}]^+$  444.1818 (444.1810), 445.1848 (445.1852).

**IR** (ATR  $[\text{cm}^{-1}]$ ):  $\tilde{\nu} = 701$  (m), 1015 (w), 1136 (w), 1187 (w), 1210 (s), 1246 (m), 1278 (m), 1330 (w), 1369 (w), 1391 (m), 1417 (w), 1458 (w), 1507 (w), 1551 (m); 1588 (m,  $\nu_{\text{C}=\text{C},\text{str}}$ ), 1635 (w), 1669 (w), 1772 (w), 1818 (vs,  $\nu_{\text{C}=\text{O},\text{str}}$ ), 1854 (s,  $\nu_{\text{C}=\text{O},\text{str}}$ ), 1923 (w), 1943 (s,  $\nu_{\text{C}=\text{O},\text{str}}$ ), 2936 (w,  $\nu_{\text{C-H},\text{str}}$ ), 2979 (w), 3076 (w).

**$^1\text{H-NMR}$**  (400.1 MHz, 298 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 1.14$  (d, 12 H,  $^i\text{Pr-CH}_3$ ,  $J_{\text{HH}} = 14$  Hz), 5.91 (sept, 2 H,  $^i\text{Pr-CH}$ ), 6.49 (s, 2 H, NCHCHN) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (100.6 MHz, 298 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 22.9$  ( $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 52.0 ( $^i\text{Pr-CH}$ ), 118.3 (NCCN), 193.1 (CO), 224.3 (NCN) ppm.

Darstellung von  $[\text{Fe}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\text{OtBu})_2]$  **9**

Zu einer Lösung von *trans*-[Fe(*i*Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>Mes<sub>2</sub>] **3** (150 mg, 251 μmol) in 10 ml Toluol wird bei Raumtemperatur unter Rühren *tert*-Butanol (37.2 mg, 49 μl, ρ = 0.775 g·ml<sup>-1</sup>, 500 μmol) gegeben. Ein Farbumschlag von grüngelb zu hellgelb wird beobachtet. Nach 12 h werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Anschließend wird der Rückstand in 7 ml *n*-Hexan suspendiert, filtriert und *in vacuo* getrocknet.

*Ausbeute*: 98 mg (193 μmol, 77 %) eines hellgrünen Feststoffes.

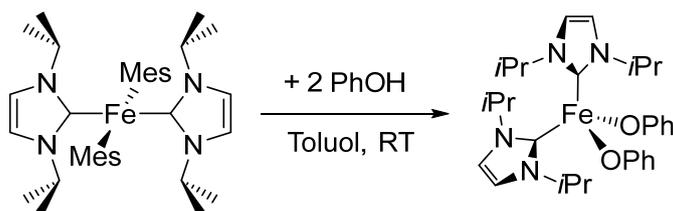
**Elementaranalyse**: C<sub>26</sub>H<sub>50</sub>N<sub>4</sub>FeO<sub>2</sub> (506.56 g/mol): gefunden (berechnet): C 49.07 (49.31), H 8.47 (8.52), N 6.37 (6.76).

**HRMS-LIFDI** (m/z): gefunden (berechnet) für C<sub>26</sub>H<sub>50</sub>N<sub>4</sub>FeO<sub>2</sub> [M]<sup>+</sup> 506.3273 (506.3278), 507.3311 (507.3307).

**IR** (ATR [cm<sup>-1</sup>]):  $\tilde{\nu}$  = 414 (s), 457 (m), 538 (vs), 561 (w), 576 (vw), 666 (s), 711 (vs, aryl- $\delta_{C-H,oop}$ ), 730 (vw), 760 (w), 795 (s), 880 (m, aryl- $\delta_{C-H,oop}$ ), 977 (vs), 1010 (vw), 1099 (w), 1131 (w, aryl- $\delta_{C-H,ip}$ ), 1158 (w), 1204 (vs, NHC- $\gamma_{C-H}$ ), 1260 (m), 1294 (s), 1342 (m), 1368 (m), 1390 (vs), 1415 (w), 1463 (m,  $\nu_{C=C, str}$ ), 1585 (m, aryl- $\nu_{C=C-N, str}$ ), 2952 (vs,  $\nu_{C-H, str}$ ).

**Magnetisches Moment**:  $\mu_{eff}$  (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K) = 4.81  $\mu_B$ .

#### Darstellung von [Fe(*i*Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>(OPh)<sub>2</sub>] **10**



Zu einer Lösung von *trans*-[Fe(*i*Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>Mes<sub>2</sub>] **3** (150 mg, 251 μmol) in 10 ml Toluol wird bei Raumtemperatur unter Rühren Phenol (47 mg, 500 μmol) gegeben. Ein Farbumschlag von grüngelb zu bernsteinfarben wird beobachtet. Nach 12 h werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Anschließend wird der Rückstand in 5 ml *n*-Hexan suspendiert, filtriert und *in vacuo* getrocknet.

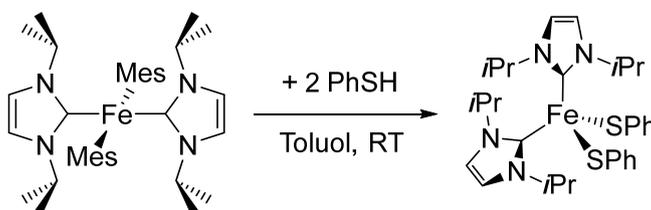
*Ausbeute*: 96 mg (176 μmol, 70 %) eines beigen Feststoffes.

**Elementaranalyse:**  $C_{30}H_{42}N_4FeO_2$  (546.54 g/mol): gefunden (berechnet): C 66.32 (65.93), H 8.44 (7.75), N 9.62 (10.25).

**IR** (ATR [ $cm^{-1}$ ]):  $\tilde{\nu} = 415$  (vs), 522 (s), 562 (s) 577 (s), 672 (m), 694 (vw), 703 (w), 730 (vs), 742 (vw), 760 (w), 836 (s), 870 (w), 881 (w), 931 (w), 1017 (w), 1062 (w), 1103 (w), 1132 (m), 1158 (s), 1211 (s, NHC- $\gamma_{C-H}$ ) 1306 (s), 1370 (m), 1391 (s), 1406 (w), 1479 (s,  $\nu_{C=C, str}$ ), 1585 (s, aryl- $\nu_{C=C}$ ), 2872 (vw), 2931 (vw,  $\nu_{C-H, str}$ ), 2975 (s,  $\nu_{C-H, str}$ ), 3058 (vw, aryl- $\nu_{C-H, str}$ ).

**Magnetisches Moment:**  $\mu_{eff}$  ( $C_6D_6$ , 298 K) = 4.88  $\mu_B$ .

### Darstellung von $[Fe(iPr_2Im)_2(SPh)_2]$ 11



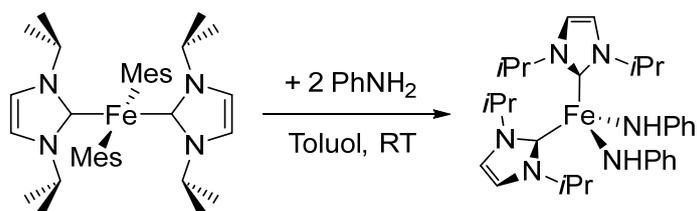
Zu einer Lösung von *trans*- $[Fe(iPr_2Im)_2Mes_2]$  **3** (130 mg, 217  $\mu mol$ ) in 10 ml Toluol wird bei Raumtemperatur unter Rühren Thiophenol (45  $\mu l$ , 48 mg,  $\rho = 1.073 \text{ g}\cdot\text{ml}^{-1}$ , 438  $\mu mol$ ) gegeben. Ein Farbumschlag von grüngelb zu grün wird beobachtet. Nach 12 h werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Anschließend wird der Rückstand in 5 ml *n*-Hexan suspendiert, filtriert und *in vacuo* getrocknet.

**Ausbeute:** 110 mg (190  $\mu mol$ , 88 %) eines hellgrünen Feststoffes.

**Elementaranalyse:**  $C_{30}H_{42}N_4FeS_2$  (578.66 g/mol): gefunden (berechnet): C 62.56 (62.27), H 7.54 (7.32), N 9.52 (9.68).

**IR** (ATR [ $cm^{-1}$ ]):  $\tilde{\nu} = 417$  (m), 672 (w), 696 (s), 742 (vs), 1025 (m), 1081 (s), 1131 (w), 1212 (vs), 1373 (s), 1392 (s), 1410 (m), 1434 (w), 1460 (s), 1473 (s), 1574 (s,  $\nu_{C=C, str}$ ), 2871 (m), 2929 (m,  $\nu_{C-H, str}$ ), 2973 (s,  $\nu_{C-H, str}$ ), 3051 (m, aryl- $\nu_{C-H, str}$ ), 3084 (m, aryl- $\nu_{C-H, str}$ ), 3117 (m, aryl- $\nu_{C-H, str}$ ), 3159 (w, aryl- $\nu_{C-H, str}$ ).

**Magnetisches Moment:**  $\mu_{eff}$  ( $THF-d_8$ , 298 K) = 5.16  $\mu_B$ .

Darstellung von  $[\text{Fe}(i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{NPh})_2]$  **12**

Zu einer Lösung von *trans*- $[\text{Fe}(i\text{Pr}_2\text{Im})_2\text{Mes}_2]$  **3** (150 mg, 251  $\mu\text{mol}$ ) in 10 ml Toluol wird bei Raumtemperatur unter Rühren Anilin (46  $\mu\text{l}$ , 46.5 mg,  $\rho = 1.022 \text{ g}\cdot\text{ml}^{-1}$ , 500  $\mu\text{mol}$ ) gegeben. Ein Farbumschlag von grüngelb zu orange wird beobachtet. Nach 12 h werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Anschließend wird der Rückstand in 5 ml *n*-Hexan suspendiert, filtriert und *in vacuo* getrocknet.

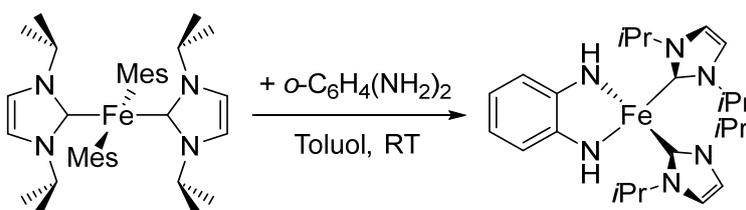
*Ausbeute*: 60 mg (110  $\mu\text{mol}$ , 44 %) eines hellgelben Feststoffes.

**Elementaranalyse**:  $\text{C}_{30}\text{H}_{44}\text{N}_6\text{Fe}$  (546.54 g/mol): gefunden (berechnet): C 65.33 (66.17), H 8.28 (8.14), N 15.20 (15.43).

**HRMS-LIFDI** (m/z): gefunden (berechnet) für  $\text{C}_{30}\text{H}_{44}\text{N}_6\text{Fe}$   $[\text{M}]^+$  544.2965 (544.2971), 545.2999 (545.3005).

**IR** (ATR  $[\text{cm}^{-1}]$ ):  $\tilde{\nu} = 506$  (w), 563 (w), 586 (w), 671 (w), 693 (m), 746 (s), 839 (w), 987 (m), 1132 (w), 1170 (w), 1210 (vs), 1291 (vs), 1351 (m), 1370 (s), 1391 (m), 1462 (s), 1485 (vs), 1562 (m), 1587 (vs,  $\nu_{\text{C}=\text{C},\text{str}}$ ), 1670 (m,  $\nu_{\text{C}=\text{C},\text{str}}$ ), 2874 (w,  $\nu_{\text{C}-\text{H},\text{str}}$ ), 2932 (m,  $\nu_{\text{C}-\text{H},\text{str}}$ ), 2975 (s,  $\nu_{\text{C}-\text{H},\text{str}}$ ), 3009 (w,  $\nu_{\text{aryl}-\text{C}-\text{H},\text{str}}$ ), 3063 (w,  $\nu_{\text{aryl}-\text{C}-\text{H},\text{str}}$ ).

**Magnetisches Moment**:  $\mu_{\text{eff}}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K) = 4.91  $\mu_{\text{B}}$ .

Darstellung von *cis*- $[\text{Fe}(i\text{Pr}_2\text{Im})_2\{\text{o}-\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2\}]$  **13**

Zu einer Lösung von *trans*-[Fe(*i*Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>Mes<sub>2</sub>] **3** (150 mg, 251 μmol) in 10 ml Toluol wird bei Raumtemperatur unter Rühren 1,2-Phenyldiamin (27 mg, 250 μmol) gegeben. Ein Farbumschlag von grüngelb zu tiefrot wird beobachtet. Nach 12 h werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Anschließend wird der Rückstand in 5 ml *n*-Hexan suspendiert, filtriert und *in vacuo* getrocknet.

*Ausbeute*: 60 mg (128 μmol, 51 %) eines roten Feststoffes.

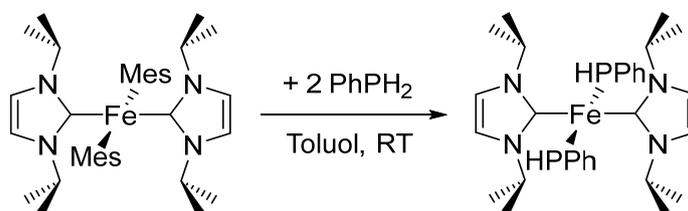
**Elementaranalyse**: C<sub>24</sub>H<sub>38</sub>N<sub>6</sub>Fe (466.46 g/mol): gefunden (berechnet): C 60.75 (61.80), H 7.99 (8.21), N 17.38 (18.02). Die hier präsentierten Ergebnisse der Elementaranalyse stellen die bis dato besten erhaltenen Werte dar. Auch wenn sie außerhalb des verlangten Bereiches liegen, wird aufgrund der Elementaranalyse in Verbindung mit den Ergebnissen der hochauflösenden Massenspektrometrie von einer hohen Reinheit des äußerst hydrolyse- und oxidationsempfindlichen Komplexes ausgegangen.

**HRMS-LIFDI** (m/z): gefunden (berechnet) für C<sub>24</sub>H<sub>38</sub>N<sub>6</sub>Fe [M]<sup>+</sup> 466.2499 (466.2502), 467.2534 (467.2535).

**IR** (ATR [cm<sup>-1</sup>]):  $\tilde{\nu}$  = 717(w), 738 (m), 871 (w), 990 (w), 1019 (m), 1086 (w), 1132 (vw), 1213 (s), 1270 (w), 1319 (s), 1339 (m), 1368 (w), 1389 (m), 1409 (w), 1457 (w), 1484 (w), 1564 (m,  $\nu_{C=C, str}$ ), 1590 (s,  $\nu_{C=C, str}$ ), 1617 (w), 2874 (m,  $\nu_{C-H, str}$ ), 2930 (s,  $\nu_{C-H, str}$ ), 2972 (m,  $\nu_{C-H, str}$ ).

**Magnetisches Moment**:  $\mu_{eff}$  (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 299 K) = 2.84  $\mu_B$ .

#### Darstellung von [Fe(*i*Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>(PhPh)<sub>2</sub>] **14**



Zu einer Lösung von *trans*-[Fe(*i*Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>Mes<sub>2</sub>] **3** (150 mg, 251 μmol) in 10 ml Toluol wird bei Raumtemperatur unter Rühren Phenylphosphan (56 μl, 56 mg, 1.001 g·ml<sup>-1</sup>, 509 μmol) gegeben. Ein Farbumschlag von grüngelb zu tiefrot wird beobachtet. Nach 12 h werden alle

flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Anschließend wird der Rückstand in 5 ml *n*-Hexan suspendiert, filtriert und *in vacuo* getrocknet.

**Ausbeute:** 81 mg (140  $\mu$ mol, 56 %) eines tiefroten Feststoffes.

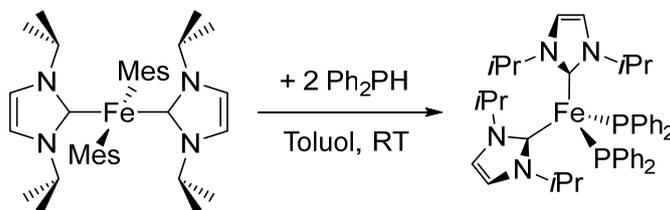
**Elementaranalyse:**  $C_{30}H_{44}N_4FeP_2$  (578.50 g/mol): gefunden (berechnet): C 62.65 (62.29), H 7.79 (7.67), N 9.04 (9.69).

**HRMS-LIFDI** (m/z): gefunden (berechnet) für  $C_{30}H_{44}N_6Fe$   $[M]^+$  578.2392 (578.2385), 579.2427 (579.2419).

**IR** (ATR  $[cm^{-1}]$ ):  $\tilde{\nu} = 733$  (s), 907 (m), 978 (m), 997 (m), 1024 (s), 1048 (s), 1066 (m), 1082 (m), 1126 (s), 1153 (m), 1209 (vs), 1295 (m), 1369 (s), 1391 (s), 1406 (m), 1430 (m), 1467 (m), 1552 (w,  $\nu_{C=C, str}$ ), 1574 (m), 1666 (w), 2250 (w,  $\nu_{P-H, str}$ ), 2870 (m,  $\nu_{C-H, str}$ ), 2932 (s,  $\nu_{C-H, str}$ ), 2973 (s,  $\nu_{C-H, str}$ ), 3049 (s, aryl- $\nu_{C-H, str}$ ), 3110 (m, aryl- $\nu_{C-H, str}$ ).

**Magnetisches Moment:**  $\mu_{eff}$  ( $C_6D_6$ , 298 K) = 2.59  $\mu_B$ .

### Darstellung von $[Fe(iPr_2Im)_2(PPh_2)_2]$ 15



Zu einer Lösung von *trans*- $[Fe(iPr_2Im)_2Mes_2]$  **3** (150 mg, 251  $\mu$ mol) in 10 ml Toluol wird bei Raumtemperatur unter Rühren Diphenylphosphan (87  $\mu$ l, 87 mg, 1.070  $g \cdot ml^{-1}$ , 509  $\mu$ mol) gegeben. Ein Farbumschlag von grüngelb zu tiefbraun wird beobachtet. Nach 12 h werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Anschließend wird der Rückstand in 5 ml *n*-Hexan suspendiert, filtriert und *in vacuo* getrocknet.

**Ausbeute:** 87 mg (119  $\mu$ mol, 47 %) eines tiefbraunen Feststoffes.

**Elementaranalyse:**  $C_{42}H_{52}N_4FeP_2$  (730.70 g/mol): gefunden (berechnet): C 70.36 (69.04), H 8.59 (7.17), N 9.00 (7.67). Die hier präsentierten Ergebnisse der Elementaranalyse stellen

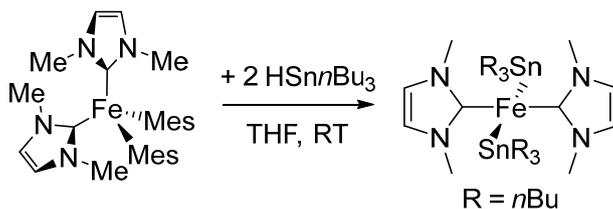
die bis dato besten erhaltenen Werte dar. Auch wenn sie außerhalb des verlangten Bereiches liegen, wird aufgrund der Elementaranalyse in Verbindung mit den Ergebnissen der hochauflösenden Massenspektrometrie von einer hohen Reinheit des äußerst hydrolyse- und oxidationsempfindlichen Komplexes ausgegangen.

**HRMS-LIFDI** ( $m/z$ ): gefunden (berechnet) für  $C_{30}H_{44}N_6Fe [M]^+$  730.3020 (730.3011), 731.3045 (731.3055).

**IR** (ATR [ $cm^{-1}$ ]):  $\tilde{\nu}$  = 557 (m), 696 (s), 719 (m), 731 (m), 847 (w), 1010 (m), 1042 (w), 1126 (m), 1210 (vs), 1270 (m), 1367 (s), 1393 (s), 1463 (s), 1572 (m,  $\nu_{C=C, str}$ ), 1673 (w,  $\nu_{C=C, str}$ ), 2932 (s,  $\nu_{C-H, str}$ ), 2974 (s,  $\nu_{C-H, str}$ ), 3054 (m, aryl- $\nu_{C-H, str}$ ).

**Magnetisches Moment:**  $\mu_{eff}$  ( $C_6D_6$ , 298 K) = 4.91  $\mu_B$ .

#### Darstellung von *trans*-[Fe(Me<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>(Sn*n*Bu<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] **16**



Zu einer Lösung von  $[Fe(Me_2Im)_2Mes_2]$  **1** (150 mg, 308  $\mu mol$ ) in 7 ml THF wird bei Raumtemperatur unter Rühren Tri-*n*-butylstannan (179 mg, 165  $\mu l$ ,  $\rho = 1.082 g \cdot ml^{-1}$ , 620  $\mu mol$ ) gegeben. Nach 12 h wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der schwarzrote Rückstand in 5 ml *n*-Hexan aufgenommen und bei  $-80^\circ C$  über Nacht zur Kristallisation gelagert. Das Produkt wird durch Filtration isoliert und *in vacuo* getrocknet.

Zur Strukturanalyse geeignete Einkristalle wurden durch Lagern einer gesättigten Lösung von *trans*-[Fe(Me<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>(Sn*n*Bu<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] **16** in *n*-Hexan bei  $-30^\circ C$  erhalten.

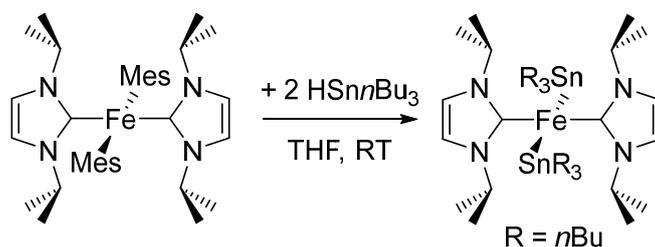
**Ausbeute:** 109 mg (131  $\mu mol$ , 43 %) eines rotschwarzen kristallinen Feststoffes.

**Elementaranalyse:**  $C_{34}H_{70}N_4FeSn$  (828.23 g/mol): gefunden (berechnet): C 49.07 (49.31), H 8.47 (8.52), N 6.37 (6.76).

**IR** (ATR [ $\text{cm}^{-1}$ ]):  $\tilde{\nu} = 460$  (s), 561 (vs), 650 (vs), 680 (vs), 702 (vs), 745 (s), 765 (m), 793 (m), 852 (s), 867 (s), 956 (vs), 1001 (s), 1071 (vs), 1099 (vs), 1131 (w), 1175 (w), 1222 (vs), 1334 (vs), 1371 (vs), 1394 (s), 1446 (vs), 1504 (m,  $\nu_{\text{C}=\text{C},\text{str}}$ ), 1564 (w,  $\nu_{\text{C}=\text{C},\text{str}}$ ), 1608 (vw,  $\nu_{\text{C}=\text{C},\text{str}}$ ), 2803 (s), 2846 (vs,  $\nu_{\text{C-H},\text{str}}$ ), 2909 (vs,  $\nu_{\text{C-H},\text{str}}$ ), 2952 (vs,  $\nu_{\text{C-H},\text{str}}$ ), 3126 (w).

**Magnetisches Moment:**  $\mu_{\text{eff}}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K) = 3.98  $\mu_{\text{B}}$ .

### Darstellung von *trans*-[Fe(*i*Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>(SnnBu<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] **17**



Zu einer Lösung von *trans*-[Fe(*i*Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>Mes<sub>2</sub>] **3** (150 mg, 251  $\mu\text{mol}$ ) in 10 ml THF wird bei Raumtemperatur unter Rühren Tri-*n*-butylstannan (144 mg, 133  $\mu\text{l}$ ,  $\rho = 1.082 \text{ g}\cdot\text{ml}^{-1}$ , 500  $\mu\text{mol}$ ) gegeben. Nach 12 h wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der schwarze Rückstand in 5 ml *n*-Hexan aufgenommen und bei  $-80^\circ\text{C}$  über Nacht zur Kristallisation gelagert. Das Produkt wird durch Filtration isoliert und *in vacuo* getrocknet.

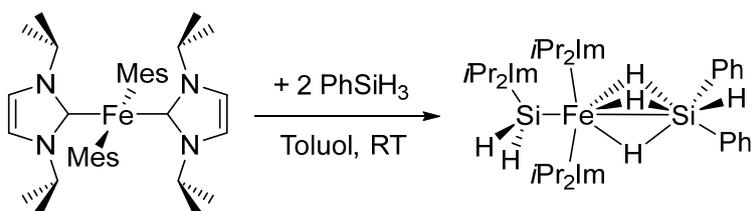
Zur Strukturanalyse geeignete Einkristalle wurden durch Lagern einer gesättigten Lösung von *trans*-[Fe(*i*Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>(SnnBu<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] **17** in *n*-Hexan bei  $-30^\circ\text{C}$  erhalten.

**Ausbeute:** 133 mg (141  $\mu\text{mol}$ , 56 %) eines rotschwarzen kristallinen Feststoffes.

**Elementaranalyse:**  $\text{C}_{42}\text{H}_{86}\text{N}_4\text{FeSn}$  (940.44 g/mol): gefunden (berechnet): C 52.62 (53.64), H 8.93 (9.22), N 5.17 (5.96).

**IR** (ATR [ $\text{cm}^{-1}$ ]):  $\tilde{\nu} = 562$  (s), 646 (w), 678 (vs), 703 (w), 730 (w), 742 (vw), 761 (m), 851 (s), 879 (vw), 959 (m), 989 (vw), 1013 (s), 1055 (s), 1098 (w), 1130 (s), 1159 (vw), 1212 (vs), 1278 (vs), 1323 (w), 1366 (m), 1387 (vw), 1400 (s), 1460 (vs,  $\nu_{\text{C}=\text{C},\text{str}}$ ), 1585 (w,  $\nu_{\text{C}=\text{C},\text{str}}$ ), 2843 (vw), 2913 (vs,  $\nu_{\text{C-H},\text{str}}$ ), 2952 (vw,  $\nu_{\text{C-H},\text{str}}$ ).

**Magnetisches Moment:**  $\mu_{\text{eff}}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K) = 3.93  $\mu_{\text{B}}$ .

Darstellung von  $[\text{Fe}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\mu^2\text{-H})_3(\text{SiPh}_2\text{H})\{(\text{iPr}_2\text{Im})\text{SiH}_2\}]$  **18**

Zu einer Lösung von *trans*- $[\text{Fe}(\text{iPr}_2\text{Im})_2\text{Mes}_2]$  **3** (150 mg, 251  $\mu\text{mol}$ ) in 10 ml Toluol wird bei Raumtemperatur unter Rühren Phenylsilan (54.7 mg, 62  $\mu\text{l}$ ,  $\rho = 0.877 \text{ g}\cdot\text{ml}^{-1}$ , 500  $\mu\text{mol}$ ) gegeben. Nach 12 h wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der orange Rückstand in 5 ml *n*-Hexan suspendiert, filtriert und *in vacuo* getrocknet.

Zur Strukturanalyse geeignete Einkristalle wurden durch Lagern einer gesättigten Lösung von  $[\text{Fe}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\mu^2\text{-H})_3(\text{SiPh}_2\text{H})\{(\text{iPr}_2\text{Im})\text{SiH}_2\}]$  **18** in *n*-Hexan bei  $-30 \text{ }^\circ\text{C}$  erhalten.

*Ausbeute*: 96 mg (96  $\mu\text{mol}$ , 38 %) eines orangen Feststoffes.

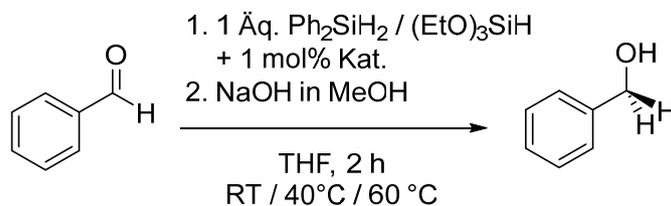
**Elementaranalyse:**  $\text{C}_{39}\text{H}_{64}\text{N}_6\text{FeSi}$  (729.00 g/mol): gefunden (berechnet): C 63.79 (64.26), H 7.64 (8.85), N 6.75 (11.53).

**IR** (ATR [ $\text{cm}^{-1}$ ]):  $\tilde{\nu} = 611$  (vs), 674 (vs), 724 (vs), 799 (vs), 874 (s,  $\delta_{\text{-Si-H}}$ ), 946 (s,  $\delta_{\text{-Si-H}}$ ), 970 (m), 1010 (vs), 1088 (vs,  $\nu_{\text{Si-Ph, str}}$ ), 1208 (vs), 1259 (vs), 1327 (vw), 1363 (s), 1390 (s), 1411 (s), 1426 (m,  $\gamma_{\text{Si-Ph, ring vip}}$ ), 1462 (m,  $\text{aryl-}\nu_{\text{C=C, str}}$ ), 1562 (vw,  $\nu_{\text{C=C, str}}$ ), 1603 (w,  $\nu_{\text{C=C, str}}$ ), 1678 (vw,  $\nu_{\text{C=C, str}}$ ), 1812 (w), 1911 (m,  $\nu_{\text{-Fe-H, str}}$ ), 1940 (m), 1980 (w), 2151 (w,  $\nu_{\text{Si-H, str}}$ ), 2865 (w,  $\nu_{\text{-C-H, str}}$ ), 2923 (m,  $\nu_{\text{-C-H, str}}$ ), 2961 (m,  $\nu_{\text{-C-H, str}}$ ), 3040 (vw,  $\text{aryl-}\nu_{\text{=C-H, ip}}$ ).

**Magnetisches Moment:**  $\mu_{\text{eff}}(\text{C}_6\text{D}_6, 298 \text{ K}) = 2.03 \mu_{\text{B}}$ .

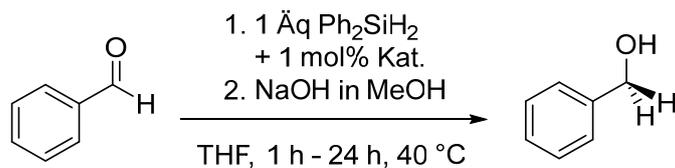
### 3.3.4 EISEN(II)-VERMITTELTE HYDROSILYLIERUNG VON BENZALDEHYD

Zu einer Lösung des Katalysators in 2 ml THF wird bei Raumtemperatur unter Rühren Benzaldehyd (116 mg, 111  $\mu$ l,  $\rho$  = 1.044 g/ml, 1 mmol) sowie 50  $\mu$ l Dodecan als Referenz gegeben. Anschließend wird ein Äquivalent des entsprechenden Silans hinzugegeben und die Reaktionslösung für die angegebene Zeit auf die entsprechende Temperatur erhitzt. Nach beendeter Reaktionszeit wird die Reaktionslösung mit einer 1 M Natriumhydroxidlösung in Methanol (4 ml, 4 mmol) versetzt. Nach 2 h wird die Reaktionslösung mit einer gesättigten NaHCO<sub>3</sub>-Lösung neutralisiert, die organische Phase abgetrennt, über Magnesiumsulfat getrocknet und über Aluminiumoxid filtriert. Das Edukt/Produkt-Verhältnis wurde über gaschromatographische Messungen bestimmt.



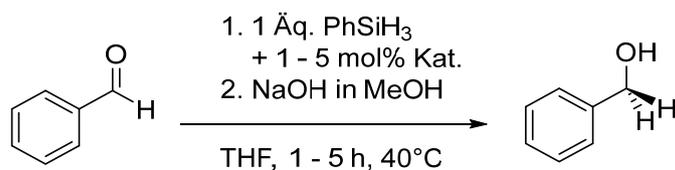
Katalysator	Konzentration	Silan	Bedingungen	Umsatz
[Fe(Me <sub>2</sub> Im) <sub>2</sub> Mes <sub>2</sub> ] <b>1</b>	1 mol%	Ph <sub>2</sub> SiH <sub>2</sub>	60 °C / 2 h	47 %
[Fe(Me <sub>2</sub> Im) <sub>2</sub> Mes <sub>2</sub> ] <b>1</b>	1 mol%	(EtO) <sub>3</sub> SiH	RT / 2 h	30 %
[Fe(Me <sub>2</sub> Im) <sub>2</sub> Mes <sub>2</sub> ] <b>1</b>	1 mol%	(EtO) <sub>3</sub> SiH	60 °C / 2 h	48 %
<i>trans</i> -[Fe( <i>i</i> Pr <sub>2</sub> Im) <sub>2</sub> Mes <sub>2</sub> ] <b>3</b>	1 mol%	Ph <sub>2</sub> SiH <sub>2</sub>	60 °C / 2 h	66 %
<i>trans</i> -[Fe( <i>i</i> Pr <sub>2</sub> Im) <sub>2</sub> Mes <sub>2</sub> ] <b>3</b>	1 mol%	(EtO) <sub>3</sub> SiH	RT °C / 2 h	0 %
<i>trans</i> -[Fe( <i>i</i> Pr <sub>2</sub> Im) <sub>2</sub> Mes <sub>2</sub> ] <b>3</b>	1 mol%	(EtO) <sub>3</sub> SiH	60 °C / 2 h	40 %
[Fe(Me <sub>2</sub> Im)Mes <sub>2</sub> ] <b>4</b>	1 mol%	(EtO) <sub>3</sub> SiH	60 °C / 2 h	48 %
[Fe( <i>i</i> Pr <sub>2</sub> Im)Mes <sub>2</sub> ] <b>5</b>	1 mol%	Ph <sub>2</sub> SiH <sub>2</sub>	RT / 2 h	73 %
[Fe( <i>i</i> Pr <sub>2</sub> Im)Mes <sub>2</sub> ] <b>5</b>	1 mol%	Ph <sub>2</sub> SiH <sub>2</sub>	60 °C / 2 h	49 %
[Fe( <i>i</i> Pr <sub>2</sub> Im)Mes <sub>2</sub> ] <b>5</b>	1 mol%	(EtO) <sub>3</sub> SiH	RT / 2 h	67 %
[Fe( <i>i</i> Pr <sub>2</sub> Im)Mes <sub>2</sub> ] <b>5</b>	1 mol%	(EtO) <sub>3</sub> SiH	60 °C / 2 h	50 %
[Fe( <i>t</i> Bu <sub>2</sub> Im)Mes <sub>2</sub> ] <b>6</b>	1 mol%	Ph <sub>2</sub> SiH <sub>2</sub>	RT / 2 h	82 %

Experimente zum zeitlichen Verlauf der Hydrosilylierung von Benzaldehyd mit Diphenylsilan:



Katalysator	1 h	3 h	5 h	24 h
<i>i</i> Pr <sub>2</sub> Im	4 %	-	-	-
<i>t</i> Bu <sub>2</sub> Im	23 %	25 %	90 %	-
[Fe(Me <sub>2</sub> Im) <sub>2</sub> Mes <sub>2</sub> ] <b>1</b>	0 %	3 %	20 %	98 %
<i>trans</i> -[Fe( <i>i</i> Pr <sub>2</sub> Im) <sub>2</sub> Mes <sub>2</sub> ] <b>3</b>	11 %	27 %	27 %	95 %
[Fe(Me <sub>2</sub> Im)Mes <sub>2</sub> ] <b>4</b>	0 %	0 %	94 %	-
[Fe( <i>i</i> Pr <sub>2</sub> Im)Mes <sub>2</sub> ] <b>5</b>	5 %	9 %	32 %	-
[Fe( <i>t</i> Bu <sub>2</sub> Im)Mes <sub>2</sub> ] <b>6</b>	38 %	38 %	45 %	95 %

Experimente zur Hydrosilylierung mit Phenylsilan



Katalysator	Konzentration	Bedingungen	Umsatz
[Fe(Me <sub>2</sub> Im) <sub>2</sub> Mes <sub>2</sub> ] <b>1</b>	1 mol%	40 °C / 3 h	98 %
<i>trans</i> -[Fe( <i>i</i> Pr <sub>2</sub> Im) <sub>2</sub> Mes <sub>2</sub> ] <b>3</b>	1 mol%	40 °C / 3 h	99 %
[Fe(Me <sub>2</sub> Im)Mes <sub>2</sub> ] <b>4</b>	1 mol%	40 °C / 3 h	95 %
[Fe( <i>i</i> Pr <sub>2</sub> Im)Mes <sub>2</sub> ] <b>5</b>	1 mol%	40 °C / 3 h	99 %
[Fe( <i>t</i> Bu <sub>2</sub> Im)Mes <sub>2</sub> ] <b>6</b>	1 mol%	40 °C / 3 h	95 %
FeCl <sub>2</sub>	1 mol%	40 °C / 3 h	91 %

$[\text{Fe}(i\text{Pr}_2\text{Im})_2\text{Cl}_2]$	1 mol%	40 °C / 3 h	98 %
$i\text{Pr}_2\text{Im}$	1 mol%	40 °C / 1 h - 5 h	0 %
$i\text{Pr}_2\text{Im}$	5 mol%	40 °C / 3 h	51 %
$t\text{Bu}_2\text{Im}$	1 mol%	40 °C / 1 h	23 %
$t\text{Bu}_2\text{Im}$	1 mol%	40 °C / 3 h	25 %
$t\text{Bu}_2\text{Im}$	1 mol%	40 °C / 5 h	91 %
$t\text{Bu}_2\text{Im}$	5 mol%	40 °C / 3 h	98 %
Dipp <sub>2</sub> Im	5 mol%	40 °C / 3 h	95 %
$(i\text{Pr}_2\text{Im})_2\text{SiPh}_2$	5 mol%	40 °C / 3 h	70 %
–	–	40 °C / 3 h	68 %

*Benzaldehyd:*

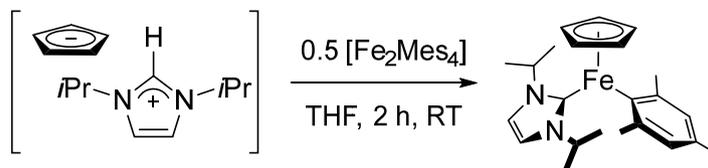
GC/MS ( $t = 7.22$  min):  $m/z$  (%) = 106 (100.0)  $[\text{M}]^+$

*Benzylalkohol:*

GC/MS ( $t = 7.94$  min):  $m/z$  108 (100.0)  $[\text{M}]^+$

### 3.3.5 DARSTELLUNG UND REAKTIVITÄT NHC-STABILISierter EISEN(II)-HALBSANDWICHKOMPLEXE

#### Darstellung von $[\text{Fe}(\text{iPr}_2\text{Im})(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mes}]$ 19



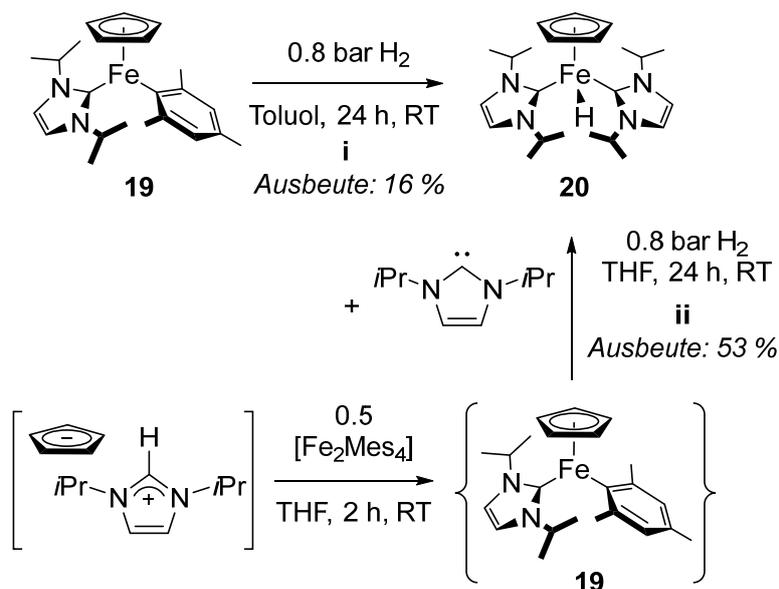
Zu einer Lösung von  $[\text{Fe}_2\text{Mes}_4]$  (500 mg, 850  $\mu\text{mol}$ ) in 20 ml THF wird bei Raumtemperatur unter Rühren eine Suspension von  $[\text{iPr}_2\text{Im}^+][\text{C}_5\text{H}_5^-]$  (370 mg, 1.69 mmol) in 10 ml THF gegeben. Es wird ein Farbumschlag von tiefrot zu rötlich gelb beobachtet. Nach 2 h wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand in 10 ml *n*-Hexan suspendiert und über Nacht bei  $-80^\circ\text{C}$  zur Kristallisation gelagert. Das Produkt wird filtriert und *in vacuo* getrocknet.

*Ausbeute:* 423 mg (1.08 mmol, 64 %) eines tiefbraunen Feststoffes.

**Elementaranalyse:**  $\text{C}_{23}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{Fe}$  (392.37 g/mol): gefunden (berechnet): C 69.89 (70.41), H 8.27 (8.22), N 7.18 (7.14).

**IR** (KBr [ $\text{cm}^{-1}$ ]):  $\tilde{\nu} = 433$  (m), 456 (vw), 483 (vw), 499 (vw), 530 (vw), 544 (w), 571 (m), 630 (w), 685 (vs), 710 (vs), 720 (vs), 732 (vs), 757 (s), 785 (vs), 810 (m), 845 (s), 879 (m), 934 (w), 989 (s), 1006 (vw), 1054 (w), 1080 (vw), 1110 (m), 1131 (s), 1166 (w), 1255 (m), 1288 (vs), 1319 (vw), 1340 (w), 1368 (vs), 1402 (vs), 1416 (s), 1459 (s, *aryl-v-C=C, str*), 1567 (w, *v-C=C, str*), 1666 (vw, *v-C=C, str*), 1947 (vw), 1996 (vw), 2055 (vw), 2167 (vw), 2182 (vw), 2452 (vw), 2868 (w, *v-C-H, str*), 2909 (m, *v-C-H, str*), 2932 (m, *v-C-H, str*), 2975 (s, *v-C-H, str*), 3096 (w, *aryl-v-C-H, ip*), 3118 (w, *aryl-v-C-H, ip*), 3154 (vw, *aryl-v-C-H, ip*).

**Magnetische Moment:**  $\mu_{\text{eff}}(\text{C}_6\text{D}_6) = 4.12 \mu_{\text{B}}$

**Darstellung von  $[\text{Fe}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{H}]$  **20****

**Darstellung von  $[\text{Fe}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{H}]$  **20** ausgehend von  $[\text{Fe}(\text{iPr}_2\text{Im})(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mes}]$  **19** (i)**

Eine Lösung von  $[\text{Fe}(\text{iPr}_2\text{Im})(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mes}]$  **19** (150 mg, 382  $\mu\text{mol}$ ) in 10 ml Toluol wird für 24 h bei Raumtemperatur mit 0.8 bar elementarem Wasserstoff begast. Währenddessen wird ein Farbumschlag von rotgelb zu rotbraun beobachtet. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand in 10 ml *n*-Hexan aufgenommen und über Nacht bei  $-80^\circ\text{C}$  zur Kristallisation gelagert. Das Produkt wird filtriert und *in vacuo* getrocknet.

**Ausbeute:** 26 mg (61  $\mu\text{mol}$ , 16 %) eines rotbraunen Feststoffes.

**Darstellung von  $[\text{Fe}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{H}]$  **20** ausgehend von  $[\text{Fe}_2\text{Mes}_4]$  (ii)**

Zu einer tiefroten Lösung von  $[\text{Fe}_2\text{Mes}_4]$  (1.15 g, 1.95 mmol) in 20 ml THF wird bei Raumtemperatur unter Rühren eine Suspension von  $[\text{iPr}_2\text{ImH}]^+[\text{C}_5\text{H}_5]^-$  (850 mg, 3.90 mmol) in 80 ml THF gegeben. Anschließend wird die bräunlich gelbe Lösung mit einem Äquivalent 1,3-Di-*iso*-propylimidazolin-2-yliden (594 mg, 3.90 mmol) versetzt und für 2 d bei Raumtemperatur mit 0.8 bar elementarem Wasserstoff begast, wobei ein Farbumschlag zu rotbraun beobachtet wird. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand in 20 ml *n*-Hexan aufgenommen und über Nacht bei  $-80^\circ\text{C}$  zur Kristallisation gelagert. Das Produkt wird filtriert und *in vacuo* getrocknet.

Zur Strukturanalyse geeignete Einkristalle wurden durch Lagern einer gesättigten Lösung von  $[\text{Fe}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{H}]$  **20** in *n*-Hexan bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  erhalten.

Ausbeute: 874 mg (2.05 mmol, 53 %) eines rotbraunen Feststoffes

**Elementaranalyse**  $\text{C}_{23}\text{H}_{38}\text{N}_4\text{Fe}$  (426.43 g/mol): gefunden (berechnet): C 63.74 (64.78), H 8.67 (8.98), N 12.62 (13.10).

**HRMS-LIFDI** (m/z): gefunden (berechnet) für  $\text{C}_{23}\text{H}_{38}\text{N}_4\text{Fe} [\text{M}]^+$ : 426.2437 (426.2440), 427.2472 (427.2474).

**IR** (ATR [ $\text{cm}^{-1}$ ]):  $\tilde{\nu} = 419$  (s), 450 (vw), 479 (w), 562 (m), 580 (m), 627 (s), 674 (vs), 697 (vs), 711 (m), 759 (m), 780 (s), 824 (m), 835 (w), 875 (m), 964 (s), 977 (s), 998 (vs), 1032 (vw), 1073 (s), 1087 (m), 1101 (m), 1129 (m), 1159 (m), 1209 (vs), 1237 (vs), 1263 (vs), 1365 (vs), 1386 (vs), 1409 (s), 1460 (m), 1570 (vw,  $\nu\text{-C=C, str}$ ), 1603 (vw,  $\nu\text{-C=C, str}$ ), 1797 (w,  $\nu\text{-Fe-H, str}$ ), 2008 (vw), 2039 (vw), 2866 (w,  $\nu\text{-C-H, str}$ ), 2928 (m,  $\nu\text{-C-H, str}$ ), 2968 (m,  $\nu\text{-C-H, str}$ ), 3059 (vw), 3096 (vw), 3161 (vw).

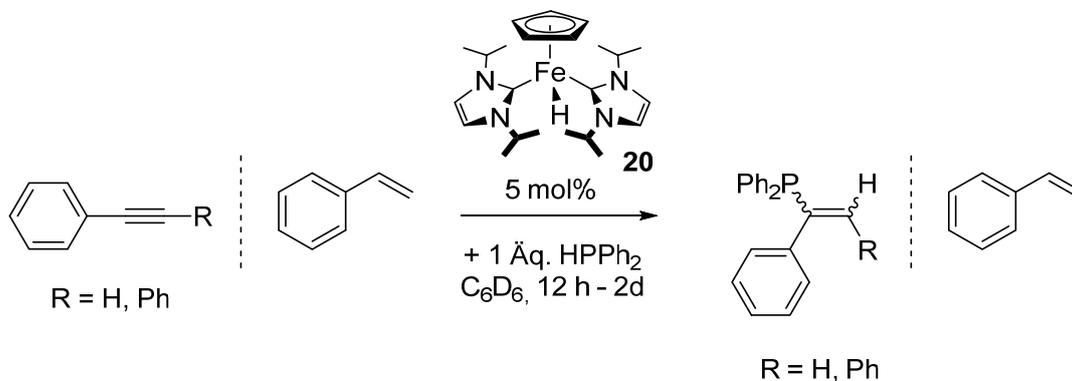
**$^1\text{H-NMR}$**  (199.9 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta = -15.04$  (s, 1 H, Fe-H), 0.94 (d, 12 H, *iPr-CH*<sub>3</sub>,  $^3J_{\text{HH}} = 6.5$  Hz), 1.02 (d, 12 H, *iPr-CH*<sub>3</sub>,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz), 4.40 (s, 5 H, Cp-H), 6.20 (sept, 4 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7$  Hz, *iPr-CH*), 6.52 (s, 4 H, NCHCHN).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (125.8 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta = 23.2$  (*iPr-CH*<sub>3</sub>), 49.8 (*iPr-CH*), 73.3 ( $\text{C}_5\text{H}_5$ ) 115.9 (NCHCHN), 211.4 (NCN).

### 3.3.5.1 KATALYTISCHE HYDROPHOSPHANIERUNG VON OLEFINEN MITTELS $[\text{Fe}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{H}]$ **20**

In einem NMR-Rohr wird eine Mischung aus Diphenylphosphan (53.1 mg, 50  $\mu\text{l}$ ,  $\rho = 1.07$  g/ml, 285  $\mu\text{mol}$ ) bzw. Phenylphosphan (31.4 mg,  $\rho = 31$   $\mu\text{l}$ , 285  $\mu\text{mol}$ ) und einem Äquivalent des jeweiligen Olefins mit 600  $\mu\text{l}$  einer 5 mol%igen Lösung von  $[\text{Fe}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{H}]$  **20** (6.1 mg pro 600  $\mu\text{l}$ , 14.3  $\mu\text{mol}$ ) in  $\text{C}_6\text{D}_6$  versetzt und auf  $60\text{ }^\circ\text{C}$  erhitzt. Der Reaktionsverlauf wurde anhand  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopischen Untersuchungen verfolgt und die Produkte sowie auch

der Umsatz wurden durch  $^{31}\text{P}$ -NMR- spektroskopischen, GC-(FID) und GC/MS- Untersuchungen charakterisiert.



Substrat	Phosphan	Produkt	$^{31}\text{P}$ -NMR- Resonanz [ppm], Ausbeute der Isomere	Dauer Umsatz
 Phenylacetylen 31.3 $\mu\text{l}$ 29.1 mg	HPPH <sub>2</sub>	 E-Isomer Z-Isomer	E-Isomer: -9.9 38 % <sup>[a]</sup> Z-Isomer: -23.0 61 % <sup>[a]</sup>	12 h 99 % <sup>[a]</sup>
 Diphenylacetylen 50.8 mg	HPPH <sub>2</sub>	 E-Isomer Z-Isomer Ph <sub>2</sub> P-PPh <sub>2</sub>	E-Isomer: -9.2 20 % <sup>[b]</sup> Z-Isomer: -6.7 42 % <sup>[b]</sup> P <sub>2</sub> Ph <sub>4</sub> : -14.3 17 % <sup>[b]</sup>	2 d 79 %
 1,4-Diphenylbuta- 1,3-diin 57.6 mg	H <sub>2</sub> PPh		3.1 99 % <sup>[a,b]</sup>	12 h 99 % <sup>[a,b]</sup>
 Styrol 33.8 $\mu\text{l}$ 29.7 mg	HPPH <sub>2</sub>		-16.1 99 % <sup>[a,b]</sup>	12 h 99 % <sup>[a,b]</sup>

[a] Umsatz durch GC (FID) Untersuchungen bestimmt. [b] Umsatz durch Integration der  $^{31}\text{P}$ -NMR-Resonanzen bestimmt.

Unter analogen Reaktionsbedingungen konnte mit 4-Octin und den Alkenen Cyclohexen, *trans*-Stilben, Tetraphenylethen und Tetramethylethen auch nach 4 Tagen keine Reaktion beobachtet werden.

### *2-Phenylvinylidiphenylphosphan*

*E*-Isomer:  $^{31}\text{P-NMR}$  (80.9 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta = -9.9$  (s, P).

Literatur: <sup>[337]</sup>  $\delta = -11.54$  (s, P).

*Z*-Isomer:  $^{31}\text{P-NMR}$  (80.9 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta = -23.0$  (s, P).

Literatur: <sup>[337]</sup>  $\delta = -24.72$  (s, P).

MS (EI):  $m/z$  (%) = 287 (100.0)  $[\text{M-H}]^+$ , 211 (3.2)  $[\text{M-Ph}]^+$ , 108 (27.0)  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{P}]^+$

### *1,2-Diphenylvinylidiphenylphosphan*

*E*-Isomer:  $^{31}\text{P-NMR}$  (80.9 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta = 9.2$  (s, P).

Literatur: <sup>[338]</sup>  $\delta = 8.51$  (s, P).

*Z*-Isomer:  $^{31}\text{P-NMR}$  (80.9 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta = -6.7$  (s, P).

Literatur: <sup>[338]</sup>  $\delta = -7.40$  (s, P).

MS (EI):  $m/z$  (%) = 363 (100.0)  $[\text{M-H}]^+$ , 178 (53.5)  $[\text{C}_{14}\text{H}_{10}]^+$ , 108 (20.8)  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{P}]^+$

### *1,2,5-Triphenylphosphol*

$^{31}\text{P-NMR}$  (80.9 MHz, 298 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 3.1$  (s, P).

Literatur: <sup>[339]</sup>  $\delta = 3.0$  (s, P).

### *Phenylethyldiphenylphosphan*

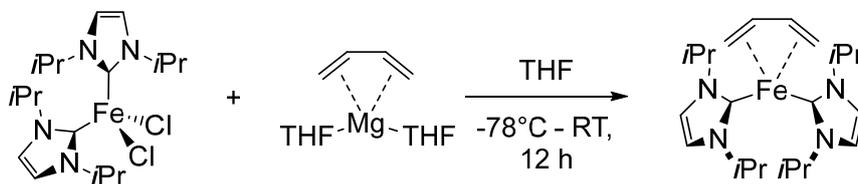
$^{31}\text{P-NMR}$  (80.9 MHz, 298 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -16.1$  (s, P).

Literatur: <sup>[338]</sup>  $\delta = -17.64$  (s, P).

MS (EI):  $m/z$  (%) = 289 (100.0)  $[\text{M-H}]^+$ , 199 (31.0)  $[\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{P}]^+$ , 108 (50.5)  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{P}]^+$

### 3.3.6 DARSTELLUNG NHC-STABILISierter EISEN-BUTADIEN-KOMPLEXE

#### Darstellung von $[\text{Fe}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\eta^4\text{-C}_4\text{H}_6)]$ **24**



Zu einer Suspension von  $[\text{Fe}(\text{iPr}_2\text{Im})_2\text{Cl}_2]$  **22** (2.00 g, 4.64 mmol) in 60 ml THF wird bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  eine Suspension von  $[\text{Mg}(\text{butadien})\cdot\text{THF}_2]$  (1.05 g, 4.72 mmol) in 20 ml THF gegeben und noch einmal mit 20 ml THF nachgespült. Es wird sofort ein Farbumschlag von beige zu einem dunklen Orangebraun beobachtet. Die Reaktionsmischung wird langsam über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Es werden durch Zugabe von 10 ml 1,4-Dioxan die entstandenen Magnesiumsalze ausgefällt und durch Filtration über Celite entfernt. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und der dunkelbraune Rückstand in 60 ml *n*-Hexan aufgenommen. Es werden alle unlöslichen Bestandteile abfiltriert und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt.

Zur Strukturanalyse geeignete Einkristalle wurden durch Lagern einer gesättigten Lösung von  $[\text{Fe}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\eta^5\text{-C}_4\text{H}_6)]$  **24** in *n*-Hexan bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  erhalten.

**Ausbeute:** 1.22 g (2.95 mmol, 64 %) eines schwarzbraunen Feststoffes.

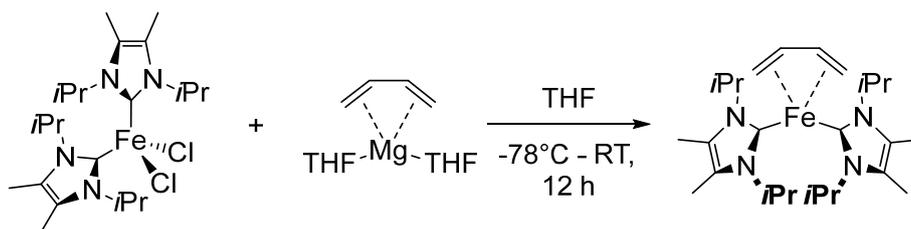
**Elementaranalyse:**  $\text{C}_{22}\text{H}_{38}\text{N}_4\text{Fe}$  (414.42 g/mol): gefunden (berechnet): C 61.23 (63.76), H 8.71 (9.24), N 13.05 (13.52). Die hier präsentierten Ergebnisse der Elementaranalyse stellen die bis dato besten erhaltenen Werte dar. Auch wenn sie außerhalb des verlangten Bereiches liegen, wird aufgrund der Elementaranalyse in Verbindung mit den Ergebnissen der hochauflösenden Massenspektrometrie von einer hohen Reinheit des äußerst hydrolyse- und oxidationsempfindlichen Komplexes ausgegangen.

**HRMS-LIFDI** (*m/z*): gefunden (berechnet) für  $\text{C}_{22}\text{H}_{38}\text{N}_4\text{Fe}$   $[\text{M}+\text{H}]^+$ : 415.2517 (415.2519), 416.2229 (416.2552).

**IR** (ATR [ $\text{cm}^{-1}$ ]):  $\tilde{\nu}$  = 420 (w), 464 (w), 511 (vw), 564 (m), 611 (m), 625 (m), 669 (vs), 703 (vs), 715 (s), 792 (vs), 877 (m), 917 (w), 1003 (vs), 1076 (vs), 1129 (m), 1162 (m), 1210 (vs), 1261 (vs), 1280 (s), 1364 (vs), 1398 (vs), 1412 (s), 1464 (m), 1564 (vw,  $\nu_{\text{C}=\text{C},\text{str}}$ ), 1677 (vw,  $\nu_{\text{C}=\text{C},\text{str}}$ ), 2867 (w,  $\nu_{\text{C-H},\text{str}}$ ), 2927 (m,  $\nu_{\text{C-H},\text{str}}$ ), 2967 (s,  $\nu_{\text{C-H},\text{str}}$ ), 3009 (w), 3087 (vw), 3115 (vw).

**Magnetisches Moment:**  $\mu_{\text{eff}}$  (THF- $d_8$ , 298 K) = 4.04  $\mu_{\text{B}}$ .

### Darstellung von $[\text{Fe}(\text{iPr}_2\text{Im}^{\text{Me}})_2(\eta^4\text{-C}_4\text{H}_6)]$ **25**



Zu einer Suspension von  $[\text{Fe}(\text{iPr}_2\text{Im}^{\text{Me}})_2\text{Cl}_2]$  **I** (500 mg, 1.03 mmol) in 20 ml THF wird bei  $-78^\circ\text{C}$  eine Suspension von  $[\text{Mg}(\text{butadien})\cdot\text{THF}_2]$  (231 mg, 1.04 mmol) in 10 ml THF gegeben. Die Reaktionsmischung wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt und bei ca.  $0^\circ\text{C}$  wird ein Farbumschlag von beige zu einem dunklen Orangebraun beobachtet. Die Reaktionsmischung wird über Nacht gerührt. Es werden durch Zugabe von 10 ml 1,4-Dioxan die entstandenen Magnesiumsalze ausgefällt und durch Filtration über Celite entfernt. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und der dunkelbraune Rückstand in 40 ml *n*-Hexan aufgenommen. Es werden alle unlöslichen Bestandteile abfiltriert und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt.

Zur Strukturanalyse geeignete Einkristalle wurden durch Lagern einer gesättigten Lösung von  $[\text{Fe}(\text{iPr}_2\text{Im}^{\text{Me}})_2(\eta^5\text{-C}_4\text{H}_6)]$  **25** in *n*-Hexan bei  $-30^\circ\text{C}$  erhalten.

**Ausbeute:** 310 mg (659  $\mu\text{mol}$ , 64 %) eines schwarzbraunen Feststoffes.

**Elementaranalyse:**  $\text{C}_{26}\text{H}_{46}\text{N}_4\text{Fe}$  (470.53 g/mol): gefunden (berechnet): C 62.01 (66.37), H 9.43 (9.85), N 10.48 (11.91). Die hier präsentierten Ergebnisse der Elementaranalyse stellen die bis dato besten erhaltenen Werte dar. Auch wenn sie außerhalb des verlangten Bereiches liegen, wird aufgrund der Elementaranalyse in Verbindung mit den Ergebnissen der hochauflösenden

Massenspektrometrie von einer hohen Reinheit des äußerst hydrolyse- und oxidationsempfindlichen Komplexes ausgegangen.

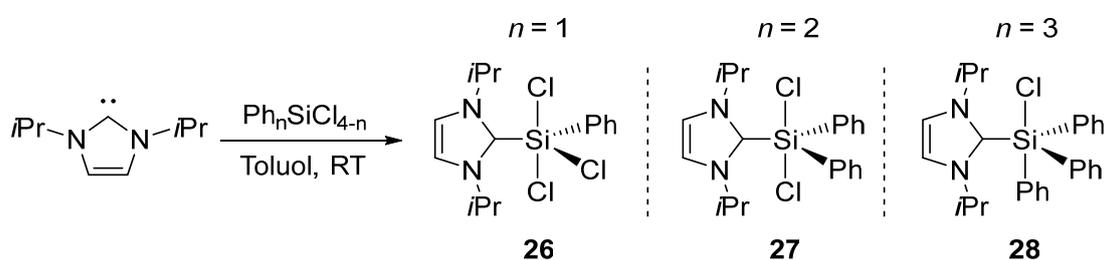
**HRMS-LIFDI** (m/z): gefunden (berechnet) für  $C_{22}H_{40}N_4Fe [M-(H_2C=CH-CH=CH_2)]^+$ : 416.2597 (416.2594), 417.2630 (417.2628).

**IR** (ATR [ $cm^{-1}$ ]):  $\tilde{\nu} = 420$  (w), 443 (m), 467 (s), 524 (s), 546 (s), 607 (s), 664 (vs), 696 (vs), 798 (vs), 872 (s), 903 (m), 959 (s), 1055 (vs), 1165 (s), 1207 (s), 1258 (vs), 1280 (vs), 1340 (vs), 1362 (vs), 1377 (s), 1409 (s), 1435 (m), 1463 (m), 1491 (vw), 1610 (w,  $\nu_{C=C, str}$ ), 2928 (s,  $\nu_{C-H, str}$ ), 2964 (s,  $\nu_{C-H, str}$ ), 3085 (vw), 3123 (w), 3155 (vw).

### 3.4 REAKTIVITÄT *N*-HETEROCYCLISCHER CARBENE GEGENÜBER HAUPTGRUPPENELEMENT-VERBINDUNGEN

#### 3.4.1 REAKTIVITÄT *N*-HETEROCYCLISCHER CARBENE GEGENÜBER CHLORSILANEN

##### 3.4.1.1 DARSTELLUNG NHC-STABILISierter CHLORSILANE



##### Darstellung von $(i\text{Pr}_2\text{Im})\cdot\text{SiPhCl}_3$ **26**

Zu einer Lösung von 1,3-Di-*iso*-propylimidazolin-2-yliden (500  $\mu\text{l}$ , 500 mg, 3.28 mmol) in 20 ml THF wird langsam bei Raumtemperatur unter Rühren Phenyltrichlorsilan (525  $\mu\text{l}$ , 694 mg,  $\rho = 1.321 \text{ g}\cdot\text{ml}^{-1}$ , 3.28 mmol) gegeben und die erhaltene farblose Suspension wird über Nacht gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der farblose Rückstand wird in 10 ml *n*-Hexan suspendiert, filtriert und *in vacuo* getrocknet.

Zur Strukturanalyse geeignete Einkristalle wurden durch Lagern einer gesättigten Lösung von  $(i\text{Pr}_2\text{Im})\cdot\text{SiPhCl}_3$  **26** in  $\text{C}_6\text{D}_6$  bei Raumtemperatur erhalten.

**Ausbeute:** 704 mg (1.94 mmol, 59 %) eines farblosen Feststoffes.

**Elementaranalyse:**  $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{Cl}_3\text{N}_2\text{Si}$  (363.78 g/mol): gefunden (berechnet) C 50.04 (49.53), H 5.94 (5.82), N 7.89 (7.70).

**IR** (ATR [ $\text{cm}^{-1}$ ]):  $\tilde{\nu} = 445$  (m), 468 (vs), 485 (vs), 544 (vs), 577 (vs), 636 (m), 666 (m), 697 (vs), 754 (vs), 857 (vw), 882 (vw), 1000 (vw), 1094 (s), 1135 (s), 1175 (m), 1205 (vs), 1267 (vw), 1311

(vw), 1372 (s), 1392 (w), 1410 (s), 1428 (s), 1461 (w), 1567 (w,  $\nu_{C=C, str}$ ), 2976 (w,  $\nu_{C-H, str}$ ), 3047 (vw, aryl- $\nu_{C-H, ip}$ ), 3108 (vw, aryl- $\nu_{C-H, ip}$ ), 3167 (w).

$^1\text{H-NMR}$  (500.1 MHz, THF- $d_8$ , 296 K):  $\delta$  = 1.46 (d, 12 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.5$  Hz, *iPr-CH*<sub>3</sub>), 5.33 (sept<sub>br</sub>, 2 H, *iPr-CH*), 7.34–7.37 (m, 3 H, aryl<sub>Si</sub>-CH), 7.54 (s, 2 H, NCHCHN), 8.34–8.39 (m, 2 H, aryl<sub>Si</sub>-CH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (125.8 MHz, THF- $d_8$ , 296 K):  $\delta$  = 22.6 (*iPr-CH*<sub>3</sub>), 52.0 (*iPr-CH*), 117.9 (NCHCHN), 127.3 (aryl<sub>Si</sub>-CH), 129.5 (aryl<sub>Si</sub>-CH), 130.1 (aryl<sub>Si</sub>-CH), 133.7 (aryl<sub>Si</sub>-CH), 136.9 (aryl<sub>Si</sub>-C<sub>ipso</sub>), 144.4 (aryl<sub>Si</sub>-CH), 157.1 (NCN).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (99.4 MHz, THF- $d_8$ , 296 K):  $\delta$  = -92.9.

### Darstellung von (*iPr*<sub>2</sub>Im)·SiPh<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 27

Zu einer Lösung von 1,3-Di-*iso*-propylimidazolin-2-yliden (500  $\mu\text{l}$ , 500 mg, 3.28 mmol) in 20 ml THF wird langsam bei Raumtemperatur unter Rühren Diphenyldichlorsilan (690  $\mu\text{l}$ , 832 mg,  $\rho = 1.204$  g·ml<sup>-1</sup>, 3.29 mmol) gegeben und die erhaltene farblose Suspension wird über Nacht gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der blass gelbe Rückstand wird in 10 ml *n*-Hexan suspendiert, filtriert und *in vacuo* getrocknet.

*Ausbeute*: 1.14 g (2.81 mmol, 86 %) eines farblosen Feststoffes.

**Elementaranalyse**: C<sub>21</sub>H<sub>26</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Si (405.44 g/mol): gefunden (berechnet) C 62.00 (62.21), H 6.55 (6.46), N 7.00 (6.91).

**IR** (ATR [cm<sup>-1</sup>]):  $\tilde{\nu}$  = 745 (s), 883 (vw), 907 (vw), 1071 (w), 1090 (m), 1099 (s), 1122 (w,  $\nu_{\text{Si-Ph}, str}$ ), 1135 (m), 1176 (w), 1210 (vs), 1372 (m), 1394 (w), 1411 (m), 1429 (s), 1438 (w), 1457 (w, aryl- $\nu_{C=C, str}$ ), 1471 (w, aryl- $\nu_{C=C, str}$ ), 2936 (w,  $\nu_{C-H, str}$ ), 2981 (m,  $\nu_{C-H, str}$ ), 3051 (w, aryl- $\nu_{C-H, str}$ ), 3075 (w, aryl- $\nu_{C-H, str}$ ), 3108 (w, aryl- $\nu_{C-H, str}$ ), 3135 (w, aryl- $\nu_{C-H, str}$ ), 3170 (w, aryl- $\nu_{C-H, str}$ ).

$^1\text{H-NMR}$  (500.1 MHz, THF- $d_8$ , 296 K):  $\delta$  = 1.39 (d, 12 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.6$  Hz, *iPr-CH*<sub>3</sub>), 5.02 (sept, 2 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.6$  Hz, *iPr-CH*), 7.26 (s<sub>br</sub>, 6 H, aryl<sub>Si</sub>-CH), 7.55 (s, 2 H, NCHCHN), 8.20 (s<sub>br</sub>, 4 H, aryl<sub>Si</sub>-CH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (125.8 MHz, THF- $d_8$ , 296 K):  $\delta$  = 22.9 (*iPr-CH*<sub>3</sub>), 52.1 (*iPr-CH*), 118.3 (NCHCHN), 127.1 (aryl<sub>Si</sub>-CH), 137.8 (aryl<sub>Si</sub>-C<sub>ipso</sub>), 144.4 (aryl<sub>Si</sub>-CH), 157.1 (NCN).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (99.4 MHz, THF- $d_8$ , 296 K):  $\delta = -90.2$ .

### Darstellung von (*i*Pr<sub>2</sub>Im)·SiPh<sub>3</sub>Cl **28**

Zu einer Lösung von Triphenylchlorsilan (967 mg, 3.28 mmol) in 20 ml THF wird langsam bei Raumtemperatur unter Rühren 1,3-Di-*iso*-propylimidazolin-2-yliden (500  $\mu\text{l}$ , 500 mg, 3.28 mmol) gegeben und die erhaltene farblose Suspension wird über Nacht gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der blass gelbe Rückstand wird in 10 ml *n*-Hexan suspendiert, filtriert und *in vacuo* getrocknet.

*Ausbeute*: 1.21 g (2.71 mmol, 83 %) eines blassgelben Feststoffes.

**Elementaranalyse**: C<sub>27</sub>H<sub>31</sub>ClN<sub>2</sub>Si (447.09 g/mol): gefunden (berechnet) C 73.55 (72.53), H 7.32 (6.99), N 6.11 (6.27).

**IR** (ATR [cm<sup>-1</sup>]):  $\tilde{\nu} = 431$  (m), 444 (s), 486 (s), 511 (vs), 671 (s), 695 (vs), 739 (s), 780 (w), 880 (vw), 995 (s), 1011 (vs), 1031 (m), 1099 (vs, *v-Si-Ph, str*), 1154 (w), 1190 (m), 1260 (w), 1282 (w), 1335 (vw), 1374 (w), 1426 (m), 1461 (vw), 1549 (w), 1561 (w, *v-C=C, str*), 2974 (vw, *v-C-H, str*), 3056 (vw, *aryl-v=C-H, ip*), 3153 (vw, *aryl-v=C-H, ip*).

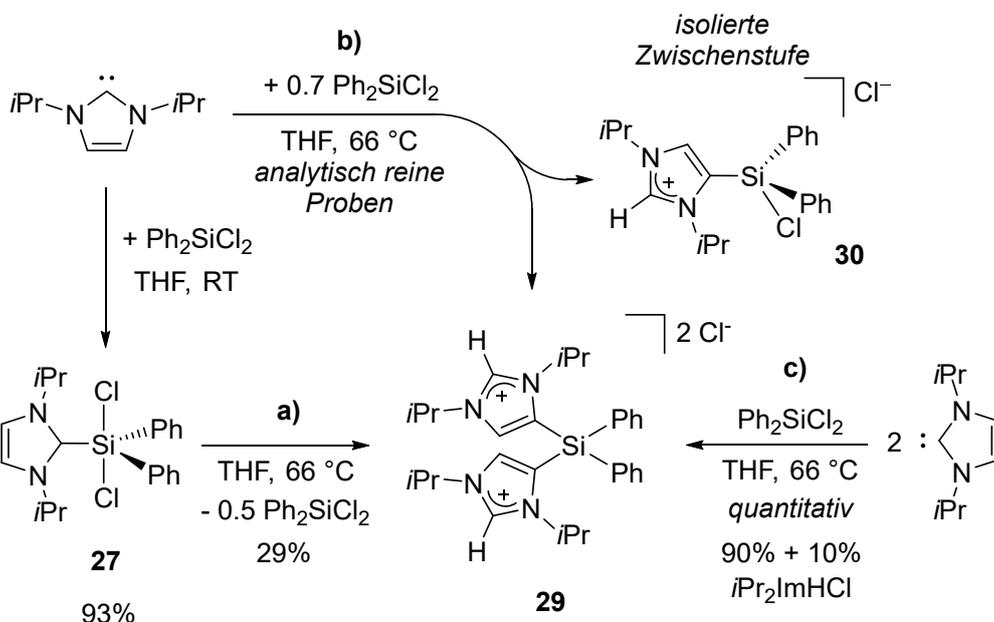
**<sup>1</sup>H-NMR** (500.1 MHz, THF- $d_8$ , 296 K):  $\delta = 1.30$  (d, 12 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7$  Hz, *iPr-CH<sub>3</sub>*), 4.56 (sept, 2 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7$  Hz, *iPr-CH*), 7.10 – 7.16 (m, 9 H, *aryl<sub>Si</sub>-CH*), 7.23 (s, 2 H, *NCHCHN*) 7.61 – 7.63 (s<sub>br</sub>, 4 H, *aryl<sub>Si</sub>-CH*).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (125.8 MHz, THF- $d_8$ , 296 K):  $\delta = 23.4$  (*iPr-CH<sub>3</sub>*), 52.7 (*iPr-CH*), 118.0 (*NCHCHN*), 127.3 (*aryl<sub>Si</sub>-CH*), 128.0 (*aryl<sub>Si</sub>-CH*), 136.0 (*aryl<sub>Si</sub>-CH*), 144.1 (*NCN*).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (99.4 MHz, THF- $d_8$ , 296 K):  $\delta = -30.5$

### 3.4.1.2 UNTERSUCHUNGEN ZUR REAKTIVITÄT NHC-STABILISierter CHLORSILANE

#### Darstellung von $[(^a\text{HiPr}_2\text{Im})_2\text{SiPh}_2]^{2+}2\text{Cl}^-$ **29**



#### Ausgehen von $(i\text{Pr}_2\text{Im})\cdot\text{SiPh}_2\text{Cl}_2$ **27 a)**

Eine Lösung von  $(i\text{Pr}_2\text{Im})\cdot\text{SiPh}_2\text{Cl}_2$  **27** (250 mg, 617  $\mu\text{mol}$ ) in 20 ml THF wird für drei Tage auf 66 °C erhitzt. Dabei wird die Bildung eines farblosen Feststoffs beobachtet. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird der entstandene Feststoff abfiltriert, je zweimal mit 10 ml *n*-Hexan gewaschen und *in vacuo* getrocknet. Die Verunreinigung mit Spuren an  $[i\text{Pr}_2\text{ImH}]^+\text{Cl}^-$  kann aufgrund des identischen Lösungsverhalten gegenüber allen gängigen organische Lösungsmittel nicht abgetrennt werden.

**Ausbeute:** 110 mg eines farblosen Feststoffes, der sich aus ca. 90 % (100 mg, 179  $\mu\text{mol}$ , 29 % bezogen auf  $\text{Ph}_2\text{SiCl}_2$ ; 58 % bezogen auf  $i\text{Pr}_2\text{Im}$ )  $[(^a\text{HiPr}_2\text{Im})_2\text{SiPh}_2]^{2+}2\text{Cl}^-$  und 10 % (10 mg, 53  $\mu\text{mol}$ , 9 % bezogen auf  $i\text{Pr}_2\text{Im}$ )  $[i\text{Pr}_2\text{ImH}]^+\text{Cl}^-$  zusammensetzt.

#### Darstellung analytisch reiner Proben von $[(^a\text{HiPr}_2\text{Im})_2\text{SiPh}_2]^{2+}2\text{Cl}^-$ **29 b)**

$[(^a\text{HiPr}_2\text{Im})_2\text{SiPh}_2]^{2+}2\text{Cl}^-$  **29** kann in Reinform in geringen Ausbeuten erhalten werden, indem zu einer Lösung von 1,3-Di-*iso*-propylimidazol-2-yliden (1.00 ml, 1.00 mg, 6.59 mmol) in

40 ml THF bei Raumtemperatur unter Rühren ein Überschuss Diphenyldichlorsilan (1.97 ml, 2.36 g,  $\rho = 1.204 \text{ g}\cdot\text{ml}^{-1}$ , 9.38 mmol, entspricht einer Ratio von 0.7 (*iPr*<sub>2</sub>Im) : 1 (Ph<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub>)) gegeben wird und das Reaktionsgemisch für 3 Tage auf 66 °C erhitzt wird. Anschließend wird der entstandene farblose Feststoff durch Filtration isoliert, zweimal mit je 5 ml *n*-Hexan gewaschen und *in vacuo* getrocknet.

*Ausbeute:* 598 mg (1.07 mmol, 15 %) eines farblosen Feststoffes.

*Quantitative Darstellung von  $[(^a\text{HiPr}_2\text{Im})_2\text{SiPh}_2]^{2+}2\text{Cl}^-$  **29** zur NHC-Synthese c)*

Zu einer Lösung von 1,3-Di-*iso*-propylimidazolin-2-ylidene (500  $\mu\text{l}$ , 500 mg, 3.28 mmol) in 20 ml THF wird unter Rühren bei Raumtemperatur Diphenyldichlorsilan (345  $\mu\text{l}$ , 415 mg,  $\rho = 1.204 \text{ g}\cdot\text{ml}^{-1}$ , 1.64 mmol, entspricht einer Ratio von 2 (*iPr*<sub>2</sub>Im) : 1 (Ph<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub>)) gegeben und für drei Tage auf 66 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird der farblose Feststoff abfiltriert, zweimal mit je 10 ml THF, zweimal mit je 10 ml *n*-Hexan gewaschen und *in vacuo* getrocknet.

Zur Strukturanalyse geeignete Einkristalle wurden durch Umkristallisation von  $[(^a\text{HiPr}_2\text{Im})_2\text{SiPh}_2]^{2+}2\text{Cl}^-$  **29** aus Dichlormethan erhalten.

*Ausbeute:* 850 mg eines farblosen Feststoffes, der sich aus ca. 90 % (832 mg, 1.48 mmol)  $[(^a\text{HiPr}_2\text{Im})_2\text{SiPh}_2]^{2+}2\text{Cl}^-$  und 10 % (18 mg, 95.4  $\mu\text{mol}$ )  $[\text{iPr}_2\text{ImH}]^+\text{Cl}^-$  zusammensetzt.

**Elementaranalyse:** C<sub>30</sub>H<sub>42</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>4</sub>Si (557.67 g/mol): gefunden (berechnet) C 64.05 (64.61), H 8.10 (7.59), N 9.49 (10.05).

**IR** (ATR [ $\text{cm}^{-1}$ ]):  $\tilde{\nu} = 548$  (s), 658 (w), 702 (vw), 715 (s), 752 (w), 910 (vw), 1113 (m, *v-Si-Ph, str*), 1166 (m), 1190 (vs), 1300 (w), 1375 (w), 1414 (vw), 1432 (s), 1463 (vw, *aryl-v-C=C, str*), 1565 (s, *v-C=C, str*), 2942 (vw, *v-C-H, str*), 2976 (vs, *v-C-H, str*), 3037 (vw, *aryl-v-C-H, ip*).

**<sup>1</sup>H-NMR** (500.1 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 296 K):  $\delta = 1.31$  (d, 12 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7 \text{ Hz}$ , *iPr-CH<sub>3</sub>*), 1.67 (d, 12 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7 \text{ Hz}$ , *iPr-CH<sub>3</sub>*), 4.11 (sept, 2 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7 \text{ Hz}$ , *iPr-CH*), 4.99 (sept, 2 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7 \text{ Hz}$ , *iPr-CH*), 7.56 – 7.70 (m, 10 H, *aryl<sub>Si</sub>-CH*), 7.89 (s, 2 H,  $^4J_{\text{HH}} = 1.4 \text{ Hz}$ , NCHCSiN), 11.25 (s, 2 H,  $^4J_{\text{HH}} = 1.4 \text{ Hz}$  NCHN).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 296 K):  $\delta = 23.3$  (*iPr*- $\text{CH}_3$ ), 23.5 (*iPr*- $\text{CH}_3$ ), 54.3 (*iPr*-CH), 55.9 (*iPr*-CH), 126.7 ( $\text{aryl}_{\text{Si}}\text{-C}_{\text{ipso}}$  oder NCHCSiN), 126.9 ( $\text{aryl}_{\text{Si}}\text{-C}_{\text{ipso}}$  oder NCHCSiN), 129.9 ( $\text{aryl}_{\text{Si}}\text{-CH}$ ), 130.9 (NCHCSiN), 132.9 ( $\text{aryl}_{\text{Si}}\text{-CH}$ ), 136.0 ( $\text{aryl}_{\text{Si}}\text{-CH}$ ), 141.4 (NCHN).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (99.4 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 296 K):  $\delta = -32.9$ .

### Darstellung von $[(^3\text{H}/\text{Pr}_2\text{Im})\text{SiPh}_2\text{Cl}]^+\text{Cl}^-$ **30**

Aus der Umsetzung von 1,3-Di-*iso*-propylimidazolin-2-yliden (1.00 ml, 1.00 mg, 6.59 mmol) mit einem Überschuss Diphenyldichlorsilan (1.97 ml, 2.36 g,  $\rho = 1.204 \text{ g}\cdot\text{ml}^{-1}$ , 9.38 mmol, entspricht einer Ratio von 0.7 (*iPr* $_2\text{Im}$ ) : 1 ( $\text{Ph}_2\text{SiCl}_2$ ) in 40 ml THF wird neben analytisch reinen Proben von  $[(^3\text{H}/\text{Pr}_2\text{Im})_2\text{SiPh}_2]^{2+}2\text{Cl}^-$  **29** als Nebenprodukt  $[(^3\text{H}/\text{Pr}_2\text{Im})\text{SiPh}_2\text{Cl}]^+\text{Cl}^-$  **30** aus der Mutterlauge isoliert. Nach dem  $[(^3\text{H}/\text{Pr}_2\text{Im})_2\text{SiPh}_2]^{2+}2\text{Cl}^-$  **30** abfiltriert wurde, wird das Lösungsmittel der Mutterlauge im Vakuum entfernt. Der farblose Rückstand wird in 20 ml *n*-Hexan suspendiert, filtriert und *in vacuo* getrocknet.

*Ausbeute*: 661 mg (1.63 mmol, 25 %) eines farblosen Feststoffes.

**Elementaranalyse**:  $\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{Si}$  (405.44 g/mol): gefunden (berechnet) C 62.25 (62.21), H 6.56 (6.46), N 7.26 (6.91).

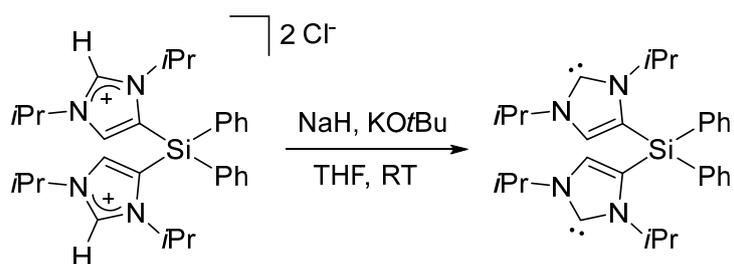
**IR** (ATR [ $\text{cm}^{-1}$ ]):  $\tilde{\nu} = 441$  (s), 487 (vs), 521 (vs), 534 (vs), 565 (vs), 594 (w), 620 (m), 652 (vs), 695 (vs), 707 (vs), 717 (vs), 750 (vs), 797 (m), 869 (vw), 891 (vw), 921 (w), 995 (w), 1017 (w), 1071 (m), 1112 (vs, *v*-*Si-Ph*,*str*), 1138 (s), 1183 (s), 1238 (m), 1264 (vw), 1294 (s), 1334 (vw), 1374 (m), 1428 (s), 1465 (w), 1486 (vw), 1517 (vw), 1561 (s), 1587 (w), 1821 (vw), 2744 (w), 2784 (w), 2864 (m, *v*-*C-H*,*str*), 2977 (w, *v*-*C-H*,*str*), 3030 (vw, *aryl-v*-*C-H*,*ip*), 3156 (vw, *aryl-v*-*C-H*,*ip*).

**$^1\text{H}$ -NMR** (500.1 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 296 K):  $\delta = 1.51$  (d, 6 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8 \text{ Hz}$ , *iPr-CH* $_3$ ), 1.60 (d, 6 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8 \text{ Hz}$ , *iPr-CH* $_3$ ), 4.35 (sept, 1 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8 \text{ Hz}$ , *iPr-CH*), 4.97 (sept, 1 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8 \text{ Hz}$ , *iPr-CH*), 7.00 (s, 1 H,  $^4J_{\text{HH}} = 1.4 \text{ Hz}$ , NCHCSiN), 7.55–7.67 (m, 10 H,  $\text{aryl}_{\text{Si}}\text{-CH}$ ), 11.83 (s, 1 H,  $^4J_{\text{HH}} = 1.4 \text{ Hz}$  NCHN).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 296 K):  $\delta = 23.4$  (*i*Pr- $\text{CH}_3$ ), 23.7 (*i*Pr- $\text{CH}_3$ ), 53.8 (*i*Pr-CH), 55.6 (*i*Pr-CH), 128.8 ( $\text{aryl}_{\text{Si}}\text{-C}_{\text{ipso}}$  oder NCHCSiN), 129.2 ( $\text{aryl}_{\text{Si}}\text{-C}_{\text{ipso}}$  oder NCHCSiN), 129.3 ( $\text{aryl}_{\text{Si}}\text{-CH}$ ), 132.8 ( $\text{aryl}_{\text{Si}}\text{-CH}$ ), 135.1 ( $\text{aryl}_{\text{Si}}\text{-CH}$ ), 142.0 (NCHN).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (99.4 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 296 K):  $\delta = -10.4$ .

### Darstellung von $(^a\text{iPr}_2\text{Im})_2\text{SiPh}_2$ **31**



$[(^a\text{H}i\text{Pr}_2\text{Im})_2\text{SiPh}_2]^{2+}2\text{Cl}^-$  **29** (500 mg ca. 807  $\mu\text{mol}$ , mit ca. 10 %  $[i\text{Pr}_2\text{ImH}]^+\text{Cl}^-$  verunreinigt) wird in 40 ml THF suspendiert und eine Mischung aus Natriumhydrid (47.4 mg, 1.97 mmol) und Kalium-*tert*-butanolat (10 mg, 5 mol%, 89.1  $\mu\text{mol}$ ) wird bei Raumtemperatur unter Rühren hinzugegeben und für drei Tage gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der beige Rückstand in 40 ml Toluol aufgenommen. Die erhaltene Suspension wird auf ca. 70 °C erwärmt und über Celite filtriert um das entstandene Natriumchlorid abzutrennen. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der erhaltene Feststoff in 7 ml *n*-Hexan suspendiert, filtriert und *in vacuo* getrocknet. Das Nebenprodukt 1,3-Di-*iso*-propylimidazolin-2-yliden wird im Vakuum beziehungsweise durch Waschen mit *n*-Hexan entfernt.

Zur Strukturanalyse geeignete Einkristalle wurden durch langsames Entfernen des Lösungsmittels einer gesättigten Lösung von  $(^a\text{iPr}_2\text{Im})_2\text{SiPh}_2$  **31** in Toluol im Vakuum bei Raumtemperatur erhalten.

*Ausbeute*: 295 mg (609  $\mu\text{mol}$ , 76 %) eines farblosen Feststoffes.

**Elementaranalyse**:  $\text{C}_{30}\text{H}_{40}\text{N}_4\text{Si}$  (484.76 g/mol): gefunden (berechnet) C 74.27 (74.33), H 8.05 (8.32), N 11.05 (11.56).

**IR** (ATR [ $\text{cm}^{-1}$ ]):  $\tilde{\nu}$  = 657 (m), 685 (w), 705 (vs), 748 (m), 791 (s), 894 (w), 997 (w), 1055 (w), 1103 (vs,  $\nu_{\text{Si-Ph, str}}$ ), 1182 (w), 1219 (vw), 1257 (w), 1308 (m), 1363 (w), 1377 (vw), 1402 (vw), 1428 (m,  $\text{aryl-}\nu_{\text{C=C, str}}$ ), 1466 (w), 1520 (m,  $\nu_{\text{C=C, str}}$ ), 2930 (vw,  $\nu_{\text{C-H, str}}$ ), 2972 (m,  $\nu_{\text{C-H, str}}$ ).

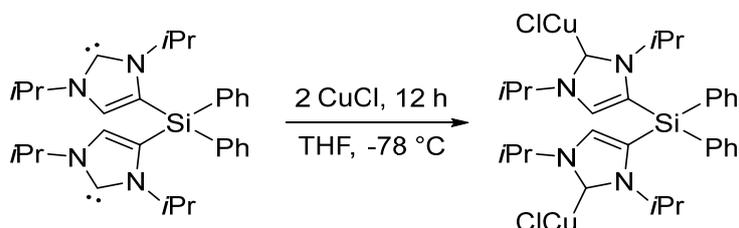
**$^1\text{H-NMR}$**  (500.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 296 K):  $\delta$  = 1.26 (d, 12 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.5$  Hz,  $i\text{Pr-CH}_3$ ), 1.40 (d, 12 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.5$  Hz,  $i\text{Pr-CH}_3$ ), 4.30 (sept, 2 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.5$  Hz,  $i\text{Pr-CH}$ ), 4.31 (sept, 2 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.5$  Hz,  $i\text{Pr-CH}$ ), 7.03 (s, 2 H, NCHCSiN), 7.12 – 7.15 (m, 6 H,  $\text{aryl}_{\text{Si-CH}}$ ), 7.79 – 7.81 (m, 4 H,  $\text{aryl}_{\text{Si-CH}}$ ).

**$^1\text{H-NMR}$**  (500.1 MHz,  $\text{THF-}d_8$ , 296 K):  $\delta$  = 1.07 (d, 12 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.5$  Hz,  $i\text{Pr-CH}_3$ ), 1.41 (d, 12 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.5$  Hz,  $i\text{Pr-CH}_3$ ), 4.03 (sept, 2 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.5$  Hz,  $i\text{Pr-CH}$ ), 4.43 (sept, 2 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.5$  Hz,  $i\text{Pr-CH}$ ), 6.93 (s, 2 H, NCHCSiN), 7.38 – 7.42 (m, 6 H,  $\text{aryl}_{\text{Si-CH}}$ ), 7.63 – 7.68 (m, 4 H,  $\text{aryl}_{\text{Si-CH}}$ ).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (125.8 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 296 K):  $\delta$  = 24.3 ( $i\text{Pr-CH}_3$ ), 25.2 ( $i\text{Pr-CH}_3$ ), 52.6 ( $i\text{Pr-CH}$ ), 53.5 ( $i\text{Pr-CH}$ ), 124.9 (NCHCSiN), 127.7 ( $\text{aryl}_{\text{Si-CH}}$ ), 128.0 (NCHCSiN), 128.4 ( $\text{aryl}_{\text{Si-CH}}$ ), 128.6 ( $\text{aryl}_{\text{Si-CH}}$ ), 130.5 ( $\text{aryl}_{\text{Si-CH}}$ ), 133.8 ( $\text{aryl}_{\text{Si-C}_{\text{ipso}}}$ ), 136.1 ( $\text{aryl}_{\text{Si-CH}}$ ), 217.4 (NCN).

**$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (99.4 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 296 K):  $\delta$  = -34.1.

### Darstellung von $[\{\text{ClCu}(\text{}^a\text{iPr}_2\text{Im})\}_2\text{SiPh}_2]$ **32**



Zu einer Suspension von Kupfer(I)-chlorid (106 mg, 1.18 mmol) in 10 ml THF wird bei  $-78$  °C unter Rühren eine Lösung von  $(\text{}^a\text{iPr}_2\text{Im})_2\text{SiPh}_2$  **31** (300 mg, 619  $\mu\text{mol}$ ) in 10 ml THF gegeben. Die Lösung wird langsam über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt und das Lösungsmittel anschließend im Vakuum entfernt. Um das entstandene Nebenprodukt  $[\text{Cu}(\text{}^a\text{iPr}_2\text{Im})\text{Cl}]$  zu entfernen wird der farblose Rückstand in 10 ml Toluol suspendiert, filtriert, je einmal mit 10 ml Toluol und 10 ml *n*-Hexan gewaschen und *in vacuo* getrocknet.

Zur Strukturanalyse geeignete Einkristalle wurden durch Lagern einer gesättigten Lösung von  $[\{\text{ClCu}(\text{}^a\text{iPr}_2\text{Im})\}_2\text{SiPh}_2]$  **32** in THF bei Raumtemperatur erhalten.

*Ausbeute:* 243 mg (356  $\mu\text{mol}$ , 55 %) eines farblosen Feststoffes.

**Elementaranalyse:**  $\text{C}_{30}\text{H}_{40}\text{N}_4\text{SiCu}_2\text{Cl}_2$  (682.75 g/mol): gefunden (berechnet) C 53.90 (52.78), H 6.07 (5.91), N 7.90 (8.21).

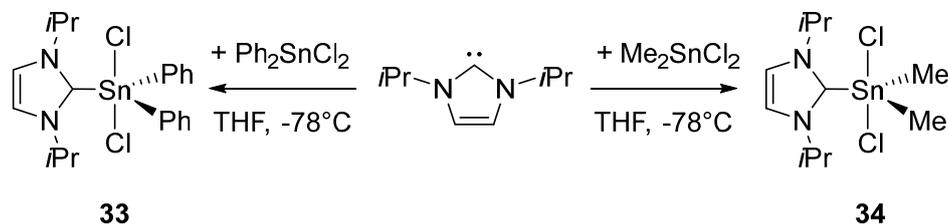
**IR** (ATR [ $\text{cm}^{-1}$ ]):  $\tilde{\nu}$  = 512 (s), 620 (vw), 657 (m), 702 (vs), 796 (m), 893 (m), 998 (w), 1064 (m, aryl- $\delta_{\text{C-H,ip}}$ ), 1109 (vs,  $\nu_{\text{Si-Ph, str}}$ ), 1132 (w), 1154 (w), 1187 (s), 1258 (w), 1299 (m), 1323 (m), 1368 (s), 1384 (w), 1428 (vs), 1463 (w, aryl- $\nu_{\text{C=C, str}}$ ), 1538 (m,  $\nu_{\text{C=C, str}}$ ), 2971 (s,  $\nu_{\text{C-H, str}}$ ).

**$^1\text{H-NMR}$**  (500.1 MHz, THF- $d_8$ , 296 K):  $\delta$  = 1.34 (d, 12 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7$  Hz, *iPr-CH<sub>3</sub>*), 1.53 (d, 12 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz, *iPr-CH<sub>3</sub>*), 4.15 (sept, 2 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7$  Hz, *iPr-CH*), 4.84 (sept, 2 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz, *iPr-CH*), 7.25 (s, 2 H, NCHCSiN), 7.50 – 7.52 (m, 6 H, aryl<sub>Si</sub>-CH), 7.68 – 7.70 (m, 4 H, aryl<sub>Si</sub>-CH).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (125.8 MHz, THF- $d_8$ , 296 K):  $\delta$  = 24.0 (*iPr-CH<sub>3</sub>*), 25.2 (*iPr-CH<sub>3</sub>*), 55.0 (*iPr-CH*), 55.5 (*iPr-CH*), 127.5 (aryl<sub>Si</sub>- $C_{\text{ipso}}$  oder NCHCSiN), 128.9 (NCHCSiN), 129.8 (aryl<sub>Si</sub>-CH), 130.9 (aryl<sub>Si</sub>- $C_{\text{ipso}}$  oder NCHCSiN), 132.2 (aryl<sub>Si</sub>-CH), 136.4 (aryl<sub>Si</sub>-CH), 178.7 (NCN).

**$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (99.4 MHz, THF- $d_8$ , 296 K):  $\delta$  = -33.4.

### 3.4.1.3 DARSTELLUNG UND REAKTIVITÄT NHC-STABILISierter CHLORSTANNANE



#### Darstellung von $(i\text{Pr}_2\text{Im})\cdot\text{SnPh}_2\text{Cl}_2$ **33**

Zu einer Lösung von Diphenyldichlorstannan (300 mg, 873  $\mu\text{mol}$ ) in 20 ml THF wird bei  $-78^\circ\text{C}$  unter Rühren Di-*iso*-propylimidazolin-2-yliden (133 mg, 873  $\mu\text{mol}$ ) gegeben. Die Reaktionslösung wird langsam über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand in 20 ml *n*-Hexan suspendiert, filtriert und *in vacuo* getrocknet.

Zur Strukturanalyse geeignete Einkristalle wurden durch Lagern einer gesättigten Lösung von  $(i\text{Pr}_2\text{Im})\cdot\text{SnPh}_2\text{Cl}_2$  **33** in *n*-Hexan bei Raumtemperatur erhalten.

*Ausbeute*: 302 mg (609  $\mu\text{mol}$ , 70 %) eines farblosen Feststoffes.

**Elementaranalyse**:  $\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{SnCl}_2$  (496.06 g/mol): gefunden (berechnet) C 51.18 (50.85), H 5.34 (5.28), N 5.18 (5.65).

**$^1\text{H-NMR}$**  (400.4 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta$  = 1.32 (d, 12 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7$  Hz, *iPr-CH*<sub>3</sub>), 4.90 (sept, 2 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7$  Hz, *iPr-CH*), 7.31 – 7.40 (m, 6 H, aryl<sub>Sn</sub>-CH), 7.53 (s, 2 H, NCHCHN), 8.48 – 8.53 (m, 4 H, aryl<sub>Sn</sub>-CH).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (100.7 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta$  = 22.6 (*iPr-CH*<sub>3</sub>), 53.3 (*iPr-CH*), 118.6 (NCHCHN), 128.7, 130.0, 137.58 143.0 (aryl-C), 163.7 (NCN).

**$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$  NMR** (149.3 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta$  = -316.7.

**Darstellung von (*i*Pr<sub>2</sub>Im)·SnMe<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> **34****

Zu einer Lösung von Dimethyldichlorstannan (300 mg, 1.37 mmol) in 20 ml THF wird bei -78 °C unter Rühren Di-*iso*-propylimidazolin-2-yliden (209 mg, 1.37 mmol) gegeben. Die Reaktionslösung wird langsam über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand in 20 ml *n*-Hexan suspendiert, filtriert und *in vacuo* getrocknet.

Zur Strukturanalyse geeignete Einkristalle wurden durch Umkristallisation von (*i*Pr<sub>2</sub>Im)·SnMe<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> **34** aus Toluol erhalten.

*Ausbeute:* 339 mg (911 μmol, 67 %) eines farblosen Feststoffes

**Elementaranalyse:** C<sub>11</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>SnCl<sub>2</sub> (371.92 g/mol): gefunden (berechnet) C 33.59 (35.52), H 5.80 (5.96), N 6.87 (7.53).

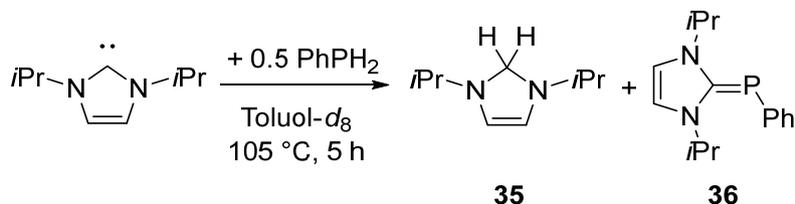
<sup>1</sup>H-NMR (400.4 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K): δ = 1.16 (s, 6 H, Sn-CH<sub>3</sub>), 1.54 (d, 12 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.7 Hz, *i*Pr-CH<sub>3</sub>), 5.13 (sept, 2 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.7 Hz, *i*Pr-CH), 7.60 (s, 2 H, NCHCHN).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (100.7 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K): δ = 11.7 (Sn-CH<sub>3</sub>), 23.0 (*i*Pr-CH<sub>3</sub>), 3.28 (*i*Pr-CH), 119.0 (NCHCHN), 161.5 (NCN).

<sup>119</sup>Sn{<sup>1</sup>H}-NMR (149.3 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K): δ = -227.0.

### 3.4.2 REAKTIVITÄT *N*-HETEROCYCLISCHER CARBENE GEGENÜBER PRIMÄREN PHOSPHANEN

#### Darstellung der Verbindungen *iPr*<sub>2</sub>ImH<sub>2</sub> **35** und *iPr*<sub>2</sub>Im=PPh **36**



Zu einer Lösung von 1,3-Di-*iso*-propylimidazolin-2-yliden (1.00 g, 6.56 mmol) in 10 ml Toluol wird bei Raumtemperatur unter Rühren Phenylphosphan (361 mg, 361  $\mu$ l,  $\rho = 1.001 \text{ g}\cdot\text{ml}^{-1}$ , 3.28 mmol, entspricht einer Stöchiometrie von 2 (*iPr*<sub>2</sub>Im) : 1 (H<sub>2</sub>PPh)) gegeben und für 5 h auf 105 °C erhitzt. Dabei wird ein langsamer Farbumschlag von farblos zu orange beobachtet. Anhand von multinukleare NMR-spektroskopischen Untersuchungen wird beobachtet, dass nach 5 h bei 105 °C ein quantitativer Umsatz von *iPr*<sub>2</sub>Im und H<sub>2</sub>PPh zu *iPr*<sub>2</sub>ImH<sub>2</sub> **35** und *iPr*<sub>2</sub>Im=PPh **36** erreicht ist. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck in ein mit flüssigem Stickstoff gekühltes Schlenkrohr kondensiert. *iPr*<sub>2</sub>ImH<sub>2</sub> **35** wird aus der farblosen Flüssigkeit durch fraktionierende Destillation bei normal Druck als farblose Flüssigkeit mit Spuren an Toluol isoliert. Der orange Rückstand wird in 7 ml *n*-Hexan suspendiert, filtriert und *in vacuo* getrocknet.

*Ausbeute:* 506 mg (1.94 mmol, 60 %) eines orangen Feststoffes.

#### *Zeitverlaufsexperiment*

In einem Young-NMR-Rohr wird zu einer Lösung von 1,3-Di-*iso*-propylimidazolin-2-yliden (20 mg, 112  $\mu$ mol) in 600  $\mu$ l Toluol-*d*<sub>8</sub> bei Raumtemperatur Phenylphosphan (6 mg, 6  $\mu$ l, 1.001  $\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ , 56  $\mu$ mol) gegeben. Anschließend wird die Reaktionslösung für 5 h auf 105 °C erhitzt und der Reaktionsverlauf *via* <sup>1</sup>H- und <sup>31</sup>P-NMR-Spektroskopie verfolgt.

*iPr<sub>2</sub>ImH<sub>2</sub>* **35**

**<sup>1</sup>H-NMR** (500.1 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K):  $\delta$  = 0.96 (d, 12 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.4$  Hz, *iPr-CH<sub>3</sub>*), 2.48 (sept, 2 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.4$  Hz, *iPr-CH*), 3.98 (s, 2 H, NCH<sub>2</sub>N), 5.51 (s, 2 H, NCHCHN).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (125.76 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K):  $\delta$  = 21.4 (*iPr-CH<sub>3</sub>*), 52.7 (*iPr-CH*), 73.9 (NCH<sub>2</sub>N), 118.5 (NCHCHN).

**<sup>1</sup>H-NMR** (500.1 MHz, Toluol-*d*<sub>8</sub>, 298 K):  $\delta$  = 0.95 (d, 12 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.4$  Hz, *iPr-CH<sub>3</sub>*), 2.44 (sept, 2 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.4$  Hz, *iPr-CH*), 3.93 (s, 2 H, NCH<sub>2</sub>N), 5.44 (s, 2 H, NCHCHN).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (125.8 MHz, Toluol-*d*<sub>8</sub>, 298 K):  $\delta$  = 21.0 (*iPr-CH<sub>3</sub>*), 52.7 (*iPr-CH*), 73.9 (NCH<sub>2</sub>N), 118.4 (NCHCHN).

*iPr<sub>2</sub>Im=PPh* **36**

**Elementaranalyse:** C<sub>15</sub>H<sub>21</sub>N<sub>2</sub>P (260.32 g/mol): gefunden (berechnet) C 69.79 (69.21), H 7.79 (8.13), N 9.38 (10.76).

**<sup>1</sup>H-NMR** (500.1 MHz, Toluol-*d*<sub>8</sub>, 298 K):  $\delta$  = 0.91 (d, 12 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7$  Hz, *iPr-CH<sub>3</sub>*), 4.97 (sept, 2 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7$  Hz,  $J_{\text{PH}} = 4$  Hz, *iPr-CH*), 6.26 (s, 2 H, NCHCHN), 6.84 (m, 1 H, aryl<sub>P</sub>-CH), 7.00 (m, 2 H, aryl<sub>P</sub>-CH), 7.50 (m, 2 H, aryl<sub>P</sub>-CH).

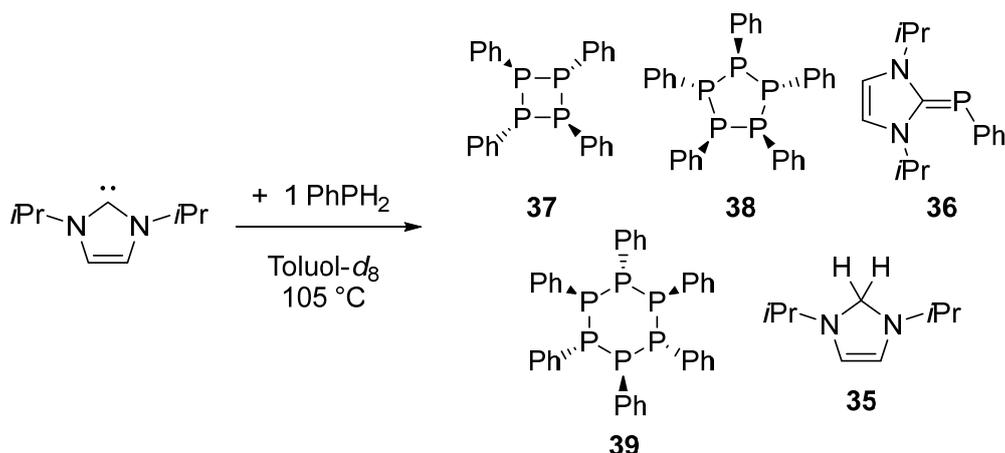
**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (125.8 MHz, Toluol-*d*<sub>8</sub>, 298 K):  $\delta$  = 21.7 (*iPr-CH<sub>3</sub>*), 49.9 (d,  $J_{\text{PC}} = 10$  Hz, *iPr-CH*), 115.3 (d,  $^4J_{\text{CP}} = 3$  Hz, NCHCHN), 122.2 (aryl<sub>P</sub>-CH), 128.1 (aryl<sub>P</sub>-CH), 132.2 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 19$  Hz, aryl<sub>P</sub>-CH), 150.1 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 50$  Hz, aryl<sub>P</sub>-CH), 168.5 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 104$  Hz, NCN).

**<sup>31</sup>P-NMR** (202.5 MHz, Toluol-*d*<sub>8</sub>, 298 K):  $\delta$  = -59.0, Literatur: -61.2<sup>[161]</sup>

**<sup>1</sup>H-NMR** (500.1 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K):  $\delta$  = 0.90 (d, 12 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7$  Hz, *iPr-CH<sub>3</sub>*), 5.00 (sept, 2 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7$  Hz,  $J_{\text{PH}} = 4$  Hz, *iPr-CH*), 6.19 (s, 2 H, NCHCHN), 6.91 (m, 1 H, aryl<sub>P</sub>-CH), 7.07 (m, 2 H, aryl<sub>P</sub>-CH), 7.64 (m, 2 H, aryl<sub>P</sub>-CH).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (125.8 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K):  $\delta$  = 21.8 (*iPr-CH<sub>3</sub>*), 49.9 (d,  $J_{\text{PC}} = 10$  Hz, *iPr-CH*), 115.4 (d,  $J_{\text{CP}} = 3$  Hz, NCHCHN), 122.3 (aryl<sub>P</sub>-CH), 128.1 (aryl<sub>P</sub>-CH), 132.1 (d,  $J_{\text{CP}} = 19$  Hz, aryl<sub>P</sub>-CH), 150.2 (d,  $J_{\text{CP}} = 50$  Hz, aryl<sub>P</sub>-CH), 168.2 (d,  $J_{\text{CP}} = 104$  Hz, NCN).

**<sup>31</sup>P-NMR** (202.5 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K):  $\delta$  = -60.0, Literatur: -61.2<sup>[161]</sup>

Umsetzung von  $\text{H}_2\text{PPh}$  mit  $i\text{Pr}_2\text{Im}$  im Verhältnis 1 : 1 zu  $\text{cyclo-P}_n\text{Ph}_n$  ( $n = 4,5,6$ )

In einem Young-NMR-Rohr wird zu einer Lösung von 1,3-Di-*iso*-propylimidazolin-2-yliden (23 mg, 151  $\mu\text{mol}$ ) in 600  $\mu\text{l}$  Toluol- $d_8$  bei Raumtemperatur Phenylphosphan (16.7 mg, 16.7  $\mu\text{l}$ ,  $\rho = 1.001\text{ g}\cdot\text{ml}^{-1}$ , 151  $\mu\text{mol}$ ) gegeben. Anschließend wird die Reaktionslösung für 2 h auf  $105\text{ }^\circ\text{C}$  erhitzt und der Reaktionsverlauf *via*  $^1\text{H}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie verfolgt. Die Ausbeuten der jeweiligen Verbindungen wurden durch Integration der Resonanzen im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum bestimmt.

*Produkte der Reaktion:*

 **$i\text{Pr}_2\text{ImH}_2$  35**

**$^1\text{H-NMR}$**  (200.1 MHz, Toluol- $d_8$ , 296 K):  $\delta = 0.95$  (d, 12 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.4\text{ Hz}$ ,  $i\text{Pr-CH}_3$ ), 2.44 (sept, 2 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.4\text{ Hz}$ ,  $i\text{Pr-CH}$ ), 3.93 (s, 2 H,  $\text{NCH}_2\text{N}$ ), 5.44 (s, 2 H,  $\text{NCHCHN}$ ).

 **$i\text{Pr}_2\text{Im=PPh}$  36**

*Ausbeute:* 6 %

**$^1\text{H-NMR}$**  (200.1 MHz, Toluol- $d_8$ , 296 K):  $\delta = 0.91$  (d, 12 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7\text{ Hz}$ ,  $i\text{Pr-CH}_3$ ), 4.96 (sept, 2 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7\text{ Hz}$ ,  $J_{\text{PH}} = 4\text{ Hz}$ ,  $i\text{Pr-CH}$ ), 6.24 (s, 2 H,  $\text{NCHCHN}$ ), 6.84 (m, 1 H,  $\text{aryl}_\text{P-CH}$ ), 7.00 (m, 2 H,  $\text{aryl}_\text{P-CH}$ ), 7.50 (m, 2H,  $\text{aryl}_\text{P-CH}$ ).

**$^{31}\text{P-NMR}$**  (80.9 MHz, Toluol- $d_8$ , 296 K):  $\delta = -58.8$ ; Literatur:  $-61.2$ .<sup>[161]</sup>

*cyclo-P<sub>4</sub>Ph<sub>4</sub>* **37**

Ausbeute: 3 %

<sup>31</sup>P-NMR (80.9 MHz, Toluol-*d*<sub>8</sub>, 296 K): δ = -48.2; reference: -48.0.<sup>[340]</sup>

*cyclo-P<sub>5</sub>Ph<sub>5</sub>* **38**

Ausbeute: 77 %

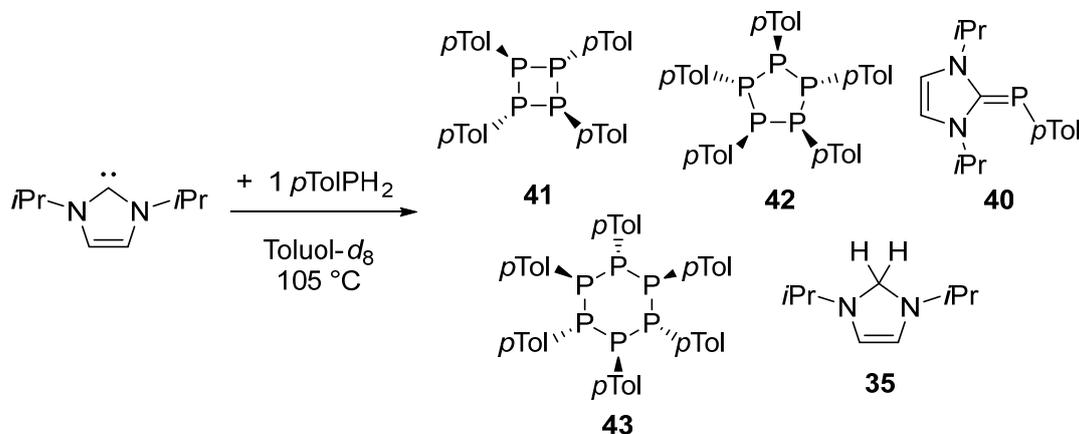
<sup>31</sup>P-NMR (80.9 MHz, Toluol-*d*<sub>8</sub>, 296 K): δ = -3.6 – -2.7; Literatur: -5.0 – -2.9.<sup>[341-346]</sup>

*cyclo-P<sub>6</sub>Ph<sub>6</sub>* **39**

Ausbeute: < 1 %

<sup>31</sup>P-NMR (80.9 MHz, Toluol-*d*<sub>8</sub>, 296 K): δ = -22.0; Literatur: -21.2.<sup>[342]</sup>

Umsetzung von *p*TolPH<sub>2</sub> mit *i*Pr<sub>2</sub>Im im Verhältnis 1 : 1 zu *cyclo-P<sub>n</sub>pTolP<sub>n</sub>* (*n* = 4,5,6)



In einem Young-NMR-Rohr wird zu einer Lösung von 1,3-Di-*iso*-propylimidazolin-2-yliden (25.4 mg, 167 μmol) in 600 μl Toluol-*d*<sub>8</sub> bei Raumtemperatur *para*-Tolylphosphan (20.7 mg, 20.7 μl, 1.00 g·ml<sup>-1</sup>, 151 μmol) gegeben. Anschließend wird die Reaktionslösung für 4 h auf 105 °C erhitzt und der Reaktionsverlauf *via* <sup>1</sup>H- und <sup>31</sup>P-NMR-Spektroskopie verfolgt. Die Ausbeuten der jeweiligen Verbindungen wurden durch Integration der Resonanzen im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum bestimmt.

Produkte der Reaktion:

*iPr<sub>2</sub>ImH<sub>2</sub>* **35**

<sup>1</sup>H-NMR (200.1 MHz, Toluol-*d*<sub>8</sub>, 296 K): δ = 0.95 (d, 12 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.4 Hz, *iPr-CH*<sub>3</sub>), 2.44 (sept, 2 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.4 Hz, *iPr-CH*), 3.93 (s, 2 H, NCH<sub>2</sub>N), 5.44 (s, 2 H, CHCH).

*iPr<sub>2</sub>Im=PpTol* **40**

Ausbeute: 11 %

<sup>1</sup>H-NMR (200.1 MHz, Toluol-*d*<sub>8</sub>, 296 K): δ = 0.91 (d, 12 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.7 Hz, *iPr-CH*<sub>3</sub>), 4.90 (sept, 2 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.7 Hz, <sup>4</sup>J<sub>PH</sub> = 4 Hz, *iPr-CH*), 6.25 (s, 2 H, NCHCHN), 6.84 (m, 1 H, aryl-CH), 7.00 (m, 2 H, aryl-CH), 7.50 (m, 2 H, aryl-CH).

<sup>31</sup>P-NMR (80.9 MHz, Toluol-*d*<sub>8</sub>, 296 K): δ = -57.3.

*cyclo-P<sub>4</sub>pTol<sub>4</sub>* **41**

Ausbeute: 2 %

<sup>31</sup>P-NMR (80.9 MHz, Toluol-*d*<sub>8</sub>, 296 K): δ = -48.1.

*cyclo-P<sub>5</sub>pTol<sub>5</sub>* **42**

Ausbeute: 82 %

<sup>31</sup>P-NMR (80.9 MHz, Toluol-*d*<sub>8</sub>, 296 K): δ = -8.3 – -3.6.

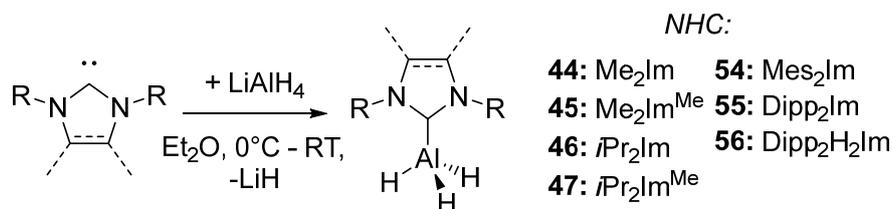
*cyclo-P<sub>6</sub>pTol<sub>6</sub>* **43**

Ausbeute: 2 %

<sup>31</sup>P-NMR (80.9 MHz, Toluol-*d*<sub>8</sub>, 296 K): δ = -22.8.

### 3.4.3 DARSTELLUNG UND REAKTIVITÄT NHC-STABILISierter ALUMINIUMVERBINDUNGEN

#### 3.4.3.1 DARSTELLUNG NHC-STABILISierter ALUMINIUMHYDRIDE



#### Darstellung von (Me<sub>2</sub>Im)·AlH<sub>3</sub> 44

Zu einer Suspension von Lithiumaluminiumhydrid (300 mg, 7.91 mmol) in 60 ml Et<sub>2</sub>O wird bei 0 °C unter Rühren 1,3-Dimethylimidazolin-2-yliden (761 mg, 7.91 mmol) gegeben. Die Reaktionslösung wird langsam über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Das ausgefallene Lithiumhydrid wird durch Filtration über Celite abgetrennt und es wird 2 mal mit je 20 ml Et<sub>2</sub>O nachgewaschen. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der farblose Rückstand in 20 ml *n*-Hexan suspendiert, filtriert und *in vacuo* getrocknet.

*Ausbeute:* 562 mg (4.45 mmol, 56 %) eines farblosen Feststoffes.

**Elementaranalyse:** C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>N<sub>2</sub>Al (126.14 g/mol): gefunden (berechnet) C 46.99 (47.61), H 8.66 (8.79), N 22.01 (22.21).

**IR** (ATR [cm<sup>-1</sup>]):  $\tilde{\nu}$  = 428 (m), 501 (vs), 542 (vs), 1022 (vw), 1083 (w), 1140 (w), 1227 (s), 1333 (vw), 1349 (vw), 1403 (w), 1430 (w), 1462 (w), 1569 (vw), 1602 (vw,  $\nu_{C=C, str}$ ), 1717 (vs,  $\nu_{Al-H, str}$ ), 1784 (m,  $\nu_{Al-H, str}$ ), 2947 (vw,  $\nu_{C-H, str}$ ), 3118 (m), 3153 (vw).

**<sup>1</sup>H{<sup>27</sup>Al}-NMR** (500.1 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K):  $\delta$  = 3.17 (s, 6 H, CH<sub>3</sub>), 4.39 (s<sub>br</sub>, 3 H, Al-H), 5.64 (s, 2 H, NCHCHN).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (125.8 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K):  $\delta$  = 36.5 (CH<sub>3</sub>), 121.6 (NCHCHN), 172.2 (NCN).

**<sup>27</sup>Al{<sup>1</sup>H}-NMR** (104.3 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K):  $\delta$  = 105.8.

#### Darstellung von (Me<sub>2</sub>Im<sup>Me</sup>)·AlH<sub>3</sub> 45

Zu einer Suspension von Lithiumaluminiumhydrid (260 mg, 6.84 mmol) in 20 ml Et<sub>2</sub>O wird bei 0 °C unter Rühren eine Suspension von 1,3,4,5-Tetramethylimidazolin-2-yliden (850 mg, 6.84 mmol) in 20 ml Et<sub>2</sub>O gegeben. Die Reaktionslösung wird langsam über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der farblose Rückstand in 20 ml Toluol suspendiert. Die unlöslichen Bestandteile werden durch Filtration über Celite abgetrennt und es wird 2 mal mit je 10 ml Toluol nachgewaschen. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der farblose Rückstand in 20 ml *n*-Hexan suspendiert, filtriert und *in vacuo* getrocknet.

*Ausbeute:* 651 mg (4.22 mmol, 62 %) eines farblosen Feststoffes.

**Elementaranalyse:** C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>N<sub>2</sub>Al (154.19 g/mol): gefunden (berechnet) C 54.24 (54.53), H 9.68 (9.81), N 18.16 (18.17).

**IR** (ATR [cm<sup>-1</sup>]):  $\tilde{\nu}$  = 501 (vs), 590 (vs), 680 (vs), 748 (vs), 846 (m), 967 (vw), 1035 (vw), 1058 (vw), 1268 (vw), 1229 (w), 1371 (m), 1387 (m,  $\delta_{C-H}$ ), 1405 (m), 1432 (s,  $\delta_{C-H}$ ), 1644 (m,  $\nu_{Al-H, str}$ ), 1727 (vs,  $\nu_{Al-H, str}$ ), 2922 (vw), 2950 (vw) 2983 (vw).

*NMR-spektroskopische Experimente in Lösung:*

**<sup>1</sup>H{<sup>27</sup>Al}-NMR** (500.1 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K):  $\delta$  = 1.21 (s, 6 H, NCCH<sub>3</sub>CCH<sub>3</sub>N), 3.20 (s, 6 H, CH<sub>3</sub>), 4.48 (s<sub>br</sub>, 3 H, Al-H).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (125.8 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K):  $\delta$  = 7.7 (CH<sub>3</sub>), 133.6 (NCCH<sub>3</sub>CCH<sub>3</sub>N), 125.4 (NCCN), 168.7 (NCN).

**<sup>27</sup>Al{<sup>1</sup>H}-NMR** (104.3 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K):  $\delta$  = 106.4.

*NMR-spektroskopische Experimente im Festkörper:*

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-CP/MAS-NMR** (100.6 MHz, 300 K):  $\delta$  = 9.3 (NCCH<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>CN), 10.6 (NCCH<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>CN), 34.9 (CH<sub>3</sub>), 35.9 (CH<sub>3</sub>), 126.7 (NCCN), 166.7 (NCN, FHMW = 420 Hz).

**<sup>15</sup>N{<sup>1</sup>H}-VACP/MAS-NMR** (40.6 MHz, 300 K):  $\delta$  = -193.7, -194.0.

**<sup>27</sup>Al{<sup>1</sup>H}-HPDec/MAS-NMR** (104.3 MHz, 300 K):  $\delta$  = 104.4.

**Darstellung von  $(iPr_2Im) \cdot AlH_3$  46**

Zu einer Suspension von Lithiumaluminiumhydrid (500 mg, 13.2 mmol) in 60 ml Et<sub>2</sub>O wird bei 0 °C unter Rühren 1,3-Di-*iso*-propylimidazolin-2-yliden (2.01 g, 13.2 mmol) gegeben. Die Reaktionslösung wird langsam über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Das ausgefallene Lithiumhydrid wird durch Filtration über Celite abgetrennt und es wird 2 mal mit je 20 ml Et<sub>2</sub>O nachgewaschen. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der farblose Rückstand in 20 ml *n*-Hexan suspendiert und bei -60 °C über Nacht zur Kristallisation gelagert. Das Produkt wird filtriert und *in vacuo* getrocknet.

Zur Strukturanalyse geeignete Einkristalle wurden durch Lagern einer gesättigten Lösung von  $(iPr_2Im) \cdot AlH_3$  46 in *n*-Hexan bei -60 °C erhalten.

*Ausbeute:* 1.74 g (9.55 mmol, 73 %) eines farblosen Feststoffes.

**Elementaranalyse:** C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>N<sub>2</sub>Al (182.25 g/mol): gefunden (berechnet) C 59.52 (59.31), H 10.54 (10.51), N 15.30 (15.37).

**IR** (ATR [cm<sup>-1</sup>]):  $\tilde{\nu}$  = 510 (vs), 592 (vs), 668 (vs), 739 (vs), 883 (w), 981 (vw), 1039 (vw), 1072 (vw), 1086 (vw), 1126 (m), 1211 (vs), 1333 (vw), 1372 (m,  $\delta_{C-H}$ ), 1399 (m,  $\delta_{C-H}$ ), 1429 (w,  $\delta_{C-H}$ ), 1460 (w), 1559 (vw,  $\nu_{C=C, str}$ ), 1719 (vs,  $\nu_{Al-H, str}$ ), 1776 (m,  $\nu_{Al-H, str}$ ), 2877 (vw,  $\nu_{C-H, str}$ ), 2931 (vw,  $\nu_{C-H, str}$ ), 2977 (m,  $\nu_{C-H, str}$ ), 3093 (vw), 3121 (vw), 3151 (vw).

*NMR-spektroskopische Experimente in Lösung:*

**<sup>1</sup>H{<sup>27</sup>Al}-NMR** (500.1 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K):  $\delta$  = 0.94 (d, 12 H,  $^3J_{HH}$  = 6.7 Hz, *iPr-CH*<sub>3</sub>), 4.53 (s<sub>br</sub>, 3 H, Al-H), 5.25 (sept, 2 H,  $^3J_{HH}$  = 6.7 Hz, *iPr-CH*), 6.23 (s, 2 H, NCHCHN).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (125.8 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K):  $\delta$  = 22.9 (*iPr-CH*<sub>3</sub>), 51.6 (*iPr-CH*), 117.0 (NCHCHN), 170.3 (NCN).

**<sup>27</sup>Al{<sup>1</sup>H}-NMR** (104.3 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K):  $\delta$  = 106.3.

*NMR-spektroskopische Experimente im Festkörper:*

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-CP/MAS-NMR** (100.6 MHz, 300 K):  $\delta$  = 23.3 (*iPr-CH*<sub>3</sub>), 24.2 (*iPr-CH*<sub>3</sub>), 25.6 (*iPr-CH*<sub>3</sub>), 26.2 (*iPr-CH*<sub>3</sub>), 52.4 (*iPr-CH*<sub>3</sub>), 52.4 (*iPr-CH*), 118.5 (NCHCHN), 165.7 (NCN, FHMW = 418 Hz).

$^{15}\text{N}\{^1\text{H}\}$ -VACP/MAS-NMR (40.6 MHz, 300 K):  $\delta = -167.3$ .

$^{27}\text{Al}\{^1\text{H}\}$ -HPDec/MAS-NMR (104.3 MHz, 300 K):  $\delta = 105.3/105.8$ .

### Darstellung von $(i\text{Pr}_2\text{Im})\cdot\text{AlD}_3$ 46- $d_3$

Zu einer Suspension von Lithiumaluminiumdeuterid (251 mg, 5.12 mmol) in 40 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  wird bei 0 °C unter Rühren 1,3-Di-*iso*-propylimidazolin-2-yliden (780 mg, 5.12 mmol) gegeben. Die Reaktionslösung wird langsam über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Das ausgefallene Lithiumdeuterid wird durch Filtration über Celite abgetrennt und es wird einmal mit 20 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  nachgewaschen. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der farblose Rückstand in 10 ml *n*-Hexan suspendiert und bei -60 °C über Nacht zur Kristallisation gelagert. Das Produkt wird filtriert und *in vacuo* getrocknet.

*Ausbeute*: 537 g (2.90 mmol, 57 %) eines farblosen Feststoffes.

**Elementaranalyse**:  $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{D}_3\text{N}_2\text{Al}$  (185.26 g/mol): gefunden (berechnet) C 58.31 (59.31), H 10.44 (10.51), N 15.22 (15.37).

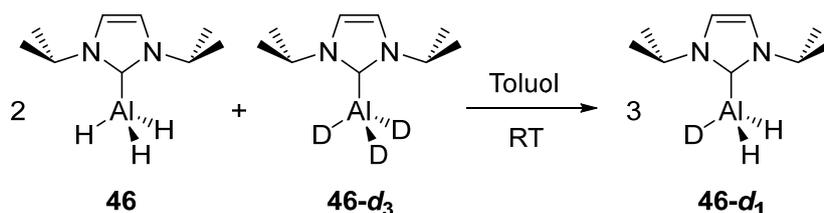
**IR** (ATR [ $\text{cm}^{-1}$ ]):  $\tilde{\nu} = 407$  (m), 445 (s), 541 (vs), 628 (w), 668 (m), 697 (w), 748 (s), 883 (w), 1039 (vw), 1071 (vw), 1086 (vw), 1126 (m), 1135 (m), 1174 (w), 1210 (vs), 1255 (vs,  $\nu_{\text{Al-D, str}}$ ), 1373 (m,  $\delta_{\text{-C-H}}$ ), 1399 (m), 1429 (w), 1461 (w), 1559 (vw,  $\nu_{\text{-C=C, str}}$ ), 1597 (vw,  $\nu_{\text{-C=C, str}}$ ), 2879 (vw), 2931 (vw,  $\nu_{\text{-C-H, str}}$ ), 2977 (m,  $\nu_{\text{-C-H, str}}$ ), 3092 (vw), 3121 (vw), 3152 (vw).

**$^1\text{H}$ -NMR** (500.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta = 0.95$  (d, 12 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz, *iPr-CH<sub>3</sub>*), 5.23 (sept, 2 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz, *iPr-CH*), 6.30 (s, 2 H, NCHCHN).

**$^2\text{D}\{^{27}\text{Al}\}$ -NMR** (76.8 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta = 4.57$  ( $s_{\text{br}}$ , 3 D, Al-D).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (125.8 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta = 22.9$  (*iPr-CH<sub>3</sub>*), 51.6 (*iPr-CH*), 117.1 (NCHCHN), 170.3 (NCN).

**$^{27}\text{Al}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (104.3 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta = 106.3$ .

Darstellung von  $(iPr_2Im)\cdot AlH_2D$  **46-d<sub>1</sub>**

Zu einer Lösung von  $(iPr_2Im)\cdot AlH_3$  **37** (70 mg, 384  $\mu\text{mol}$ ) in 10 ml Toluol wird bei Raumtemperatur unter Rühren eine Lösung von  $(iPr_2Im)\cdot AlD_3$  **46-d<sub>1</sub>** (35 mg, 192  $\mu\text{mol}$ ) in 10 ml Toluol gegeben. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der farblose Rückstand in 10 ml *n*-Hexan suspendiert, filtriert und *in vacuo* getrocknet.

*Ausbeute:* 91 mg (497  $\mu\text{mol}$ , 86 %) eines farblosen Feststoffes.

*Umsetzung im NMR-Maßstab:*

$(iPr_2Im)\cdot AlH_3$  **46** (30 mg, 165  $\mu\text{mol}$ ) und  $(iPr_2Im)\cdot AlD_3$  **46-d<sub>3</sub>** (15 mg, 81  $\mu\text{mol}$ ) werden in 600  $\mu\text{l}$   $C_6D_6$  gelöst und der Reaktionsverlauf wird unverzüglich *via*  $^1\text{H-NMR}$  spektroskopischen Untersuchungen verfolgt.

**IR** (ATR [ $\text{cm}^{-1}$ ]):  $\tilde{\nu} = 425$  (s), 455 (w), 528 (s), 556 (vs), 613 (w), 652 (m), 665 (s), 694 (s), 773 (vs), 798 (vs), 840 (w), 883 (w), 939 (w), 1044 (vw), 1075 (m), 1101 (w), 1131 (s), 1193 (s), 1216 (vs), 1293 (vw), 1345 (w), 1371 (m), 1401 (s), 1436 (s), 1463 (m), 1560 (w), 1643 (vw), 2007 (vw), 2180 (vw), 2874 (vw), 2981 (m), 3090 (m), 3108 (m), 3146 (vw).

**$^1\text{H}\{^{27}\text{Al}\}$ -NMR** (500.1 MHz,  $C_6D_6$ , 298 K):  $\delta = 0.98$  (d, 12 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz, *iPr-CH<sub>3</sub>*), 4.52 (*s<sub>br</sub>*, 2 H, Al-H), 5.22 (sept, 2 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz, *iPr-CH*), 6.39 (s, 2 H, NCHCHN).

**$^2\text{D}\{^{27}\text{Al}\}$ -NMR** (76.8 MHz,  $C_6D_6$ , 298 K):  $\delta = 4.55$  (*s<sub>br</sub>*, 1 D, Al-D).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (125.8 MHz,  $C_6D_6$ , 298 K):  $\delta = 23.0$  (*iPr-CH<sub>3</sub>*), 51.6 (*iPr-CH*), 117.3 (NCHCHN), 169.7 (NCN).

**$^{27}\text{Al}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (104.3 MHz,  $C_6D_6$ , 298 K):  $\delta = 106.4$ .

**Darstellung von  $(iPr_2Im^{Me})\cdot AlH_3$  47**

Zu einer Suspension von Lithiumaluminiumhydrid (117 mg, 3.08 mmol) in 20 ml Et<sub>2</sub>O wird bei 0 °C unter Rühren eine Suspension von 1,3-Di-*iso*-4,5-dimethylimidazolin-2-yliden (500 mg, 2.77 mmol) in 40 ml Et<sub>2</sub>O gegeben. Die Reaktionslösung wird langsam über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der farblose Rückstand in 20 ml Toluol suspendiert. Die unlöslichen Bestandteile werden durch Filtration über Celite abgetrennt und es wird 2 mal mit je 10 ml Toluol nachgewaschen. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der farblose Rückstand in 20 ml *n*-Hexan suspendiert, filtriert und *in vacuo* getrocknet.

*Ausbeute:* 368 mg (1.75 mmol, 63 %) eines farblosen Feststoffes.

**Elementaranalyse:** C<sub>11</sub>H<sub>23</sub>N<sub>2</sub>Al (210.30 g/mol): gefunden (berechnet) C 62.67 (62.82), H 11.08 (11.02), N 13.08 (13.32).

**IR** (ATR [cm<sup>-1</sup>]):  $\tilde{\nu}$  = 520 (vs), 560 (s), 651 (s), 742 (vs), 903 (w), 1023 (vw), 1079 (w), 1165 (vw), 1200 (w), 1219 (m), 1295 (vw), 1333 (w), 1371 (s,  $\delta$ -C-H), 1400 (w,  $\delta$ -C-H), 1456 (w), 1718 (vs,  $\nu_{Al-H, str}$ ), 1771 (m,  $\nu_{Al-H, str}$ ), 2936 (vw,  $\nu$ -C-H, *str*), 2977 (w,  $\nu$ -C-H, *str*).

*NMR-spektroskopische Experimente in Lösung:*

**<sup>1</sup>H{<sup>27</sup>Al}-NMR** (500.1 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K):  $\delta$  = 1.14 (d, 12 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.1 Hz, *iPr-CH<sub>3</sub>*), 1.51 (s, 6 H, NCCH<sub>3</sub>CCH<sub>3</sub>N), 4.60 (s<sub>br</sub>, 3 H, Al-H<sub>3</sub>), 5.43 (sept, 2 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.1 Hz, *iPr-CH*).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (125.8 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K):  $\delta$  = 9.8 (NCCH<sub>3</sub>CCH<sub>3</sub>N), 21.6 (*iPr-CH<sub>3</sub>*), 52.4 (*iPr-CH*), 125.8 (NCCN), 170.0 (NCN).

**<sup>27</sup>Al{<sup>1</sup>H}-NMR** (104.3 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K):  $\delta$  = 107.8.

*NMR-spektroskopische Experimente im Festkörper:*

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-CP/MAS-NMR** (100.6 MHz, 300 K):  $\delta$  = 11.5 (NCCH<sub>3</sub>CCH<sub>3</sub>N) 20.4 (*iPr-CH<sub>3</sub>*), 22.9 (*iPr-CH<sub>3</sub>*), 52.9 (*iPr-CH<sub>3</sub>*), 127.6 (NCCN), 166.4 (NCN, FHMW = 433 Hz).

**<sup>15</sup>N{<sup>1</sup>H}-VACP/MAS-NMR** (40.6 MHz, 300 K):  $\delta$  = -169.7, -171.3, -172.3.

**<sup>27</sup>Al{<sup>1</sup>H}-HPDec/MAS-NMR** (104.3 MHz, 300 K):  $\delta$  = 103.6 / 103.8.

**Darstellung von (Mes<sub>2</sub>Im)·AlH<sub>3</sub> 54**

Zu einer Suspension von Lithiumaluminiumhydrid (84 mg, 2.21 mmol) in 10 ml Et<sub>2</sub>O wird bei 0 °C unter Rühren eine Suspension von 1,3-Dimesitylimidazolin-2-yliden (606 mg, 1.99 mmol) in 20 ml Et<sub>2</sub>O gegeben. Die Reaktionslösung wird langsam über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der farblose Rückstand in 30 ml Toluol suspendiert. Die unlöslichen Bestandteile werden durch Filtration über Celite abgetrennt und es wird 2 mal mit je 10 ml Toluol nachgewaschen. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der farblose Rückstand in 20 ml *n*-Hexan suspendiert, filtriert und *in vacuo* getrocknet.

*Ausbeute:* 272 mg (815 μmol, 42 %) eines farblosen Feststoffes.

**Elementaranalyse:** C<sub>21</sub>H<sub>27</sub>N<sub>2</sub>Al (334.44 g/mol): gefunden (berechnet) C 75.75 (75.42), H 8.07 (8.14), N 8.00 (8.38).

**IR** (ATR [cm<sup>-1</sup>]):  $\tilde{\nu}$  = 454 (m), 492 (m), 513 (s), 548 (s), 570 (s), 594 (w), 644 (s), 736 (vs), 799 (m), 855 (s), 897 (vw), 928 (m,  $\gamma$ -C-C), 962 (vw), 1015 (s), 1085 (m), 1114 (m), 1165 (vw), 1233 (s), 1260 (m), 1294 (vw), 1374 (m,  $\delta$ -C-H), 1403 (m), 1483 (s, aryl- $\nu$ -C=C, str), 1550 (vw), 1608 (w,  $\nu$ -C=C, str), 1739 (s,  $\nu$ Al-H, str), 2733 (vw), 2853 (vw,  $\nu$ -C-H, str), 2914 (w,  $\nu$ -C-H, str), 2963 (w), 3118 (vw, aryl- $\nu$ -C-H, ip), 3156 (vw, aryl- $\nu$ -C-H, ip).

**<sup>1</sup>H{<sup>27</sup>Al}-NMR** (500.1 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K):  $\delta$  = 2.10 (s, 12 H, C<sub>ortho</sub>H<sub>3</sub>), 2.12 (s, 6 H, C<sub>para</sub>H<sub>3</sub>), 6.27 (s<sub>br</sub>, 2 H, NCHCHN), 6.77 (s, 4 H, aryl-C<sub>meta</sub>H).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (125.8 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 296 K):  $\delta$  = 17.7 (C<sub>ortho</sub>H<sub>3</sub>), 21.1 (C<sub>para</sub>H<sub>3</sub>), 121.5 (NCHCHN), 129.3 (aryl-CH), 135.3 (aryl-CH), 138.4 (aryl-CH), 171.4 (NCN).

Die Resonanz des Aluminiumatoms wurde im <sup>27</sup>Al{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum nicht beobachtet.

**Darstellung von (Dipp<sub>2</sub>Im)·AlH<sub>3</sub> 55**

Zu einer Suspension von Lithiumaluminiumhydrid (236 mg, 6.21 mmol) in 20 ml Et<sub>2</sub>O wird bei 0 °C unter Rühren eine Suspension von 1,3-Bis-(2,6-di-*iso*-propylphenyl)-imidazolin-2-yliden (2.30 g, 5.92 mmol) in 40 ml Et<sub>2</sub>O gegeben. Die Reaktionslösung wird langsam über Nacht auf

Raumtemperatur erwärmt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der farblose Rückstand in 40 ml Toluol suspendiert. Die unlöslichen Bestandteile werden durch Filtration über Celite abgetrennt und es wird 2 mal mit je 10 ml Toluol nachgewaschen. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der farblose Rückstand in 20 ml *n*-Hexan suspendiert, filtriert und *in vacuo* getrocknet.

*Ausbeute:* 1.62 g (3.87 mmol, 65 %) eines farblosen Feststoffes.

**Elementaranalyse:** C<sub>27</sub>H<sub>39</sub>N<sub>2</sub>Al (418.60 g/mol): gefunden (berechnet) C 77.68 (77.47), H 9.33 (9.39), N 6.65 (6.69).

**IR** (ATR [cm<sup>-1</sup>]):  $\tilde{\nu}$  = 414 (w), 453 (m), 499 (s), 530 (s), 593 (m), 639 (m), 755 (vs), 800 (s), 808 (m), 857 (vw), 908 (vw), 935 (w), 947 (w), 977 (vw), 1040 (w), 1060 (m), 1110 (m), 1164 (vw), 1182 (vw), 1211 (w), 1254 (w), 1271 (vw), 1297 (vw), 1326 (m,  $\delta$ -C-H), 1362 (m), 1383 (m), 1408 (m,  $\delta$ -C-H), 1465 (s, *aryl-v-C=C, str*), 1555 (vw, *aryl-v-C=C, str*), 1594 (vw, *v-C=C, str*), 1725 (vs, *v-Al-H, str*), 1741 (vs, *v-Al-H, str*), 1777 (m, *v-Al-H, str*), 2867 (w, *v-C-H, str*), 2926 (w, *v-C-H, str*), 2958 (s, *v-C-H, str*), 3123 (vw, *aryl-v-C-H, ip*), 3158 (vw, *aryl-v-C-H, ip*).

*NMR-spektroskopische Experimente in Lösung:*

**<sup>1</sup>H{<sup>27</sup>Al}-NMR** (500.1 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K):  $\delta$  = 1.05 (d, 12 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.0 Hz, *iPr-CH<sub>3</sub>*), 1.44 (d, 12 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz, *iPr-CH<sub>3</sub>*), 2.68 (sept, 4 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.9 Hz, *iPr-CH*), 3.67 (s<sub>br</sub>, 3 H, Al-H<sub>3</sub>), 6.44 (s, 2 H, NCHCHN), 7.11 (d, 4 H, *aryl-C<sub>meta</sub>H*), 7.24 (t, 2 H, *aryl-C<sub>para</sub>H*).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (125.8 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K):  $\delta$  = 23.4 (*iPr-CH<sub>3</sub>*), 25.0 (*iPr-CH<sub>3</sub>*), 29.1 (*iPr-CH*), 123.9 (*aryl-C<sub>meta</sub>H*), 124.2 (NCHCHN), 130.8 (*aryl-C<sub>para</sub>H*), 134.9 (*aryl-C<sub>ipso</sub>*), 145.7 (*aryl-C<sub>ortho</sub>*), 178.2 (NCN).

Die Resonanz des Aluminiumatoms wurde im <sup>27</sup>Al{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum nicht beobachtet.

*NMR-spektroskopische Experimente im Festkörper:*

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-CP/MAS-NMR** (100.6 MHz, 300 K):  $\delta$  = 21.4 (*iPr-CH<sub>3</sub>*), 23.1 (*iPr-CH<sub>3</sub>*), 24.1 (*iPr-CH<sub>3</sub>*), 25.1 (*iPr-CH<sub>3</sub>*), 25.6 (*iPr-CH<sub>3</sub>*), 27.2 (*iPr-CH<sub>3</sub>*), 29.1 (*iPr-CH*), 124.7 (NCCN, *aryl-C*), 127.3 (*aryl-C*), 131.8 (*aryl-C*), 133.5 (*aryl-C*), 134.6 (*aryl-C*), 143.2 (*aryl-C*), 144.7 (*aryl-C*), 173.6 (NCN, FHMW = 388 Hz).

$^{15}\text{N}\{^1\text{H}\}$ -VACP/MAS-NMR (40.6 MHz, 300 K):  $\delta = -180.0$ .

$^{27}\text{Al}\{^1\text{H}\}$ -HPDec/MAS-NMR (104.3 MHz, 300 K):  $\delta = 107.9$ .

### Darstellung von $(\text{Dipp}_2\text{H}_2\text{Im})\cdot\text{AlH}_3$ 56

Zu einer Suspension von Lithiumaluminiumhydrid (22 mg, 569  $\mu\text{mol}$ ) in 20 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  wird bei 0 °C unter Rühren eine Suspension von 1,3-Bis-(2,6-di-*iso*-propylphenyl)-imidazolidin-2-yliden (200 mg, 512  $\mu\text{mol}$ ) in 10 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  gegeben. Die Reaktionslösung wird langsam über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der farblose Rückstand in 10 ml Toluol suspendiert. Die unlöslichen Bestandteile werden durch Filtration über Celite abgetrennt und es wird 2 mal mit je 10 ml Toluol nachgewaschen. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der farblose Rückstand in 10 ml *n*-Hexan suspendiert und bei -60 °C über Nacht zur Kristallisation gelagert. Das Produkt wird filtriert und *in vacuo* getrocknet.

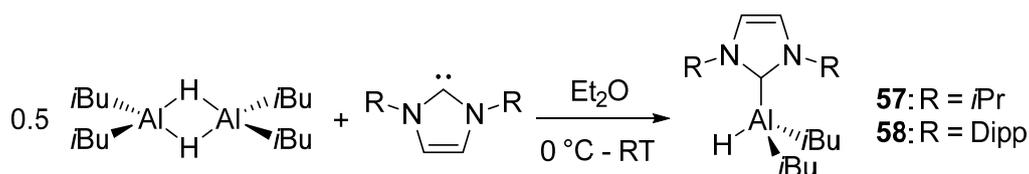
*Ausbeute*: 26 mg (61.8  $\mu\text{mol}$ , 12 %) eines farblosen Feststoffes.

**IR** (ATR [ $\text{cm}^{-1}$ ]):  $\tilde{\nu} = 419$  (w), 446 (w), 486 (m), 532 (m), 548 (m), 579 (vw), 595 (vw), 616 (w), 663 (s), 757 (vs), 800 (vs), 871 (m), 898 (s), 933 (vs), 1039 (vs), 1096 (vs), 1132 (m), 1178 (w), 1194 (w), 1259 (vs), 1321 (s,  $\delta_{\text{-C-H}}$ ), 1359 (m,  $\delta_{\text{-C-H}}$ ), 1380 (m,  $\delta_{\text{-C-H}}$ ), 1436 (vs, aryl- $\nu_{\text{-C=C, str}}$ ), 1458 (vs, aryl- $\nu_{\text{-C=C, str}}$ ), 1579 (vw,  $\nu_{\text{-C=C, str}}$ ), 1790 (w,  $\nu_{\text{Al-H, str}}$ ), 1846 (vw), 1934 (vw), 1959 (vw), 1998 (vw), 2017 (vw), 2097 (w), 2153 (vw), 2169 (vw), 2240 (vw), 2678 (vw), 2786 (vw), 2864 (m), 2958 (vs,  $\nu_{\text{-C-H, str}}$ ), 3049 (vw, aryl- $\nu_{\text{-C-H, ip}}$ ).

**$^1\text{H}$ -NMR** (500.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta = 1.17$  (d, 12 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz, *iPr-CH<sub>3</sub>*), (d, 12 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz, *iPr-CH<sub>3</sub>*), 1.54 (d, 12 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz, *iPr-CH<sub>3</sub>*), 3.14 (sept, 4 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz, *iPr-CH*), 3.36 (s, 4 H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ ), 7.09 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 7.8$  Hz, aryl- $\text{C}_{\text{meta}}\text{H}$ ), 7.21 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.8$  Hz, aryl- $\text{C}_{\text{ortho}}\text{H}$ ).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (125.8 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta = 24.2$  (*iPr-CH<sub>3</sub>*), 25.5 (*iPr-CH<sub>3</sub>*), 29.2 (*iPr-CH<sub>3</sub>*), 53.7 ( $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ ), 124.7 (aryl- $\text{C}_{\text{meta}}\text{H}$ ), 130.1 (aryl- $\text{C}_{\text{para}}\text{H}$ ), 134.9 (aryl- $\text{C}_{\text{ipso}}\text{H}$ ), 146.7 (aryl- $\text{C}_{\text{ortho}}\text{H}$ ), 202.1 (NCN).

Die Resonanz des Aluminiumatoms wurde im  $^{27}\text{Al}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum nicht beobachtet.



### Darstellung von (*i*Pr<sub>2</sub>Im)·Al*i*Bu<sub>2</sub>H **57**

Zu einer Lösung von 1,3-*iso*-propylimidazolin-2-yliden (600 mg, 3.94 mmol) in 30 ml Et<sub>2</sub>O wird bei 0 °C unter Rühren eine 1 molare Lösung von Di-*iso*-butylaluminiumhydrid in THF (4.33 ml, 616 mg Al*i*Bu<sub>2</sub>H, 4.33 mmol) gegeben. Die Reaktionslösung wird langsam über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Alle flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt, das hellrote Öl in 10 ml *n*-Hexan aufgenommen und bei -60 °C über Nacht zur Kristallisation gelagert. Das Produkt wird filtriert und *in vacuo* getrocknet.

*Ausbeute:* 655 mg (2.22 mmol, 56 %) eines farblosen Feststoffes.

**Elementaranalyse:** C<sub>17</sub>H<sub>35</sub>N<sub>2</sub>Al (294.46 g/mol): gefunden (berechnet) C 69.68 (69.34), H 11.94 (11.98), N 9.43 (9.51).

**IR** (ATR [cm<sup>-1</sup>]):  $\tilde{\nu}$  = 422 (s), 497 (vs), 565 (vs), 616 (vs), 639 (vs), 671 (vs), 713 (vs), 740 (vs), 807 (m), 851 (vw), 882 (w), 943 (vw), 1010 (m), 1050 (s), 1119 (m), 1133 (m), 1169 (s), 1209 (vs), 1312 (w), 1357 (m,  $\delta_{C-H}$ ), 1371 (s,  $\delta_{C-H}$ ), 1394 (s,  $\delta_{C-H}$ ), 1425 (w), 1457 (s), 1562 (vw), 1594 (vw,  $\nu_{C=C, str}$ ), 1681 (vs,  $\nu_{Al-H, str}$ ), 2590 (vw), 2770 (vw), 2853 (s,  $\nu_{C-H, str}$ ), 2938 (s,  $\nu_{C-H, str}$ ), 2981 (w,  $\nu_{C-H, str}$ ), 3090 (w), 3120 (vw), 3162 (vw).

*NMR-spektroskopische Experimente im Lösung:*

**<sup>1</sup>H{<sup>27</sup>Al}-NMR** (500.1 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K):  $\delta$  = 0.43 (ddd, 2 H<sub>A</sub>, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 13.6 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.7 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 1.9 Hz, *i*Bu-CH<sub>2</sub>), 0.56 (ddd, 2 H<sub>B</sub>, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 13.6 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.1 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.5 Hz, *i*Bu-CH<sub>2</sub>), 0.97 (d, 12 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz, <sub>NHC*i*Pr</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.34 (d, 6 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.5 Hz, *i*Bu-CH<sub>3</sub>), 1.40 (d, 6 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.5 Hz, *i*Bu-CH<sub>3</sub>), 2.26 (sept, 2 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.5 Hz, *i*Bu-CH), 4.69 (s<sub>br</sub>, 1 H, Al-H), 5.30 (sept, 2 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz, <sub>NHC*i*Pr</sub>-CH), 6.16 (s, 2 H, NCHCHN).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (125.8 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K):  $\delta$  = 23.3 (<sub>NHC*i*Pr</sub>-CH<sub>3</sub>), 23.5 (*i*Bu-CH<sub>2</sub>), 28.6 (*i*Bu-CH), 28.7 (*i*Bu-CH<sub>3</sub>), 28.9 (*i*Bu-CH<sub>3</sub>), 50.9 (<sub>NHC*i*Pr</sub>-CH), 116.7 (<sub>NHC</sub>NCHCHN), 173.1 (<sub>NHC</sub>NCN).

**$^{27}\text{Al}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (104.3 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta = 139.4$ .

*NMR-spektroskopische Experimente im Festkörper:*

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -CP/MAS-NMR** (100.6 MHz, 300 K):  $\delta = 20.8$  ( $_{\text{NHC}}i\text{Pr}-\text{CH}_3$  oder  $i\text{Bu}-\text{CH}_2$ ), 21.7 ( $_{\text{NHC}}i\text{Pr}-\text{CH}_3$  oder  $i\text{Bu}-\text{CH}_2$ ), 24.3 ( $_{\text{NHC}}i\text{Pr}-\text{CH}_3$  oder  $i\text{Bu}-\text{CH}_2$ ), 25.4 ( $_{\text{NHC}}i\text{Pr}-\text{CH}_3$  oder  $i\text{Bu}-\text{CH}_2$ ), 27.2 ( $i\text{Bu}-\text{CH}$  oder  $i\text{Bu}-\text{CH}_3$ ), 28.5 ( $i\text{Bu}-\text{CH}$  oder  $i\text{Bu}-\text{CH}_3$ ), 30.1 ( $i\text{Bu}-\text{CH}_3$ ), 31.7 ( $i\text{Bu}-\text{CH}_3$ ), 50.7 ( $_{\text{NHC}}i\text{Pr}-\text{CH}$ ), 52.5 ( $_{\text{NHC}}i\text{Pr}-\text{CH}$ ), 117.3 ( $_{\text{NHC}}\text{NCHCHN}$ ), 169.8 ( $_{\text{NHC}}\text{NCN}$ , FHMW = 378 Hz).

**$^{27}\text{Al}\{^1\text{H}\}$ -HPDec/MAS-NMR** (104.3 MHz, 300 K):  $\delta = 138.9$ .

### Darstellung von (Dipp<sub>2</sub>Im)·Al*i*Bu<sub>2</sub>H 58

Zu einer Suspension von 1,3-Bis-(2,6-di-*iso*-propylphenyl)-imidazolin-2-yliden (800 mg, 2.06 mmol) in 50 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  wird bei 0 °C unter Rühren eine 1 molare Lösung von Di-*iso*-butylaluminiumhydrid in THF (2.26 ml, 322 mg  $\text{Al}i\text{Bu}_2\text{H}$ , 2.26 mmol) gegeben. Die Reaktionslösung wird langsam über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Alle flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt und der farblose Rückstand in 15 ml *n*-Hexan suspendiert, filtriert und *in vacuo* getrocknet.

*Ausbeute:* 622 mg (1.17 mmol, 57 %) eines farblosen Feststoffes.

**Elementaranalyse:**  $\text{C}_{35}\text{H}_{55}\text{N}_2\text{Al}$  (530.82 g/mol): gefunden (berechnet) C 79.20 (79.20), H 10.78 (10.44), N 5.42 (5.28).

**IR** (ATR [ $\text{cm}^{-1}$ ]):  $\tilde{\nu} = 426$  (m), 454 (m), 522 (w), 571 (s), 601 (m), 634 (s), 666 (vs), 692 (vs), 723 (vs), 753 (vs), 798 (s), 810 (m), 860 (vw), 947 (m), 1011 (m), 1166 (m), 1208 (m), 1256 (w), 1271 (w), 1308 (w), 1326 (m,  $\delta_{\text{-C-H}}$ ), 1353 (m), 1364 (m,  $\delta_{\text{-C-H}}$ ), 1385 (m), 1402 (s,  $\delta_{\text{-C-H}}$ ), 1458 (vs, aryl- $\nu_{\text{-C=C, str}}$ ), 1557 (vw; aryl- $\nu_{\text{-C=C, str}}$ ), 1594 (vw,  $\nu_{\text{-C=C, str}}$ ), 1702 (vs,  $\nu_{\text{Al-H, str}}$ ), 2866 (s,  $\nu_{\text{-C-H, str}}$ ), 2959 (s,  $\nu_{\text{-C-H, str}}$ ), 3075 (vw, aryl- $\nu_{\text{-C-H, ip}}$ ), 3125 (vw, aryl- $\nu_{\text{-C-H, ip}}$ ), 3165 (vw, aryl- $\nu_{\text{-C-H, ip}}$ ).

*NMR-spektroskopische Experimente in Lösung:*

**$^1\text{H}$ -NMR** (500.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta = -0.63$  (dd, 2  $\text{H}_A$ ,  $^2J_{\text{HH}} = 13.4$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 8.1$  Hz,  $i\text{Bu}-\text{CH}_2$ ),  $-0.28$  (ddd, 2  $\text{H}_B$ ,  $^2J_{\text{HH}} = 13.4$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 6.19$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 2.9$  Hz,  $i\text{Bu}-\text{CH}_2$ ), 1.00 (d, 12 H,  $^3J_{\text{HH}}$

= 6.9 Hz,  ${}_{\text{NHC}i\text{Pr-CH}_3}$ , 1.11 (d, 6 H,  ${}^3J_{\text{HH}} = 6.4$  Hz,  $i\text{Bu-CH}_3$ ), 1.16 (d, 6 H,  ${}^3J_{\text{HH}} = 6.4$  Hz,  $i\text{Bu-CH}_3$ ), 1.44 (d, 12 H,  ${}^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz,  ${}_{\text{NHC}i\text{Pr-CH}_3}$ ), 1.84 (sept, 1 H,  ${}^3J_{\text{HH}} = 5.1$  Hz,  $i\text{Bu-CH}$ ), 2.75 (sept, 4 H,  ${}^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz,  ${}_{\text{NHC}i\text{Pr-CH}}$ ), 3.97 ( $s_{\text{br}}$ , 1 H, Al-H), 6.42 (s, 2 H, NCHCHN), 7.13 (d, 4 H,  ${}_{\text{NHCaryl-C}_{\text{metaH}}}$ ), 7.26 (t, 2 H,  ${}_{\text{NHCaryl-C}_{\text{paraH}}}$ ).

${}^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta = 21.7$  ( $i\text{Bu-CH}_2\text{Al}$ ), 23.0 ( ${}_{\text{NHC}i\text{Pr-CH}_3}$ ), 25.7 ( ${}_{\text{NHC}i\text{Pr-CH}_3}$ ), 27.6 ( $i\text{Bu-CH}$ ), 28.2 ( $i\text{Bu-CH}_3$ ), 29.0 ( ${}_{\text{NHC}i\text{Pr-CH}}$ ), 29.2 ( $i\text{Bu-CH}_3$ ), 124.2 ( ${}_{\text{NHCaryl-C}_{\text{metaH}}}$ ), 124.3 ( ${}_{\text{NHCNCHCHN}}$ ), 130.7 ( ${}_{\text{NHCaryl-C}_{\text{paraH}}}$ ), 135.4 ( ${}_{\text{NHCaryl-C}_{\text{ipso}}}$ ), 145.9 ( ${}_{\text{NHCaryl-C}_{\text{ortho}}}$ ), 180.5 ( ${}_{\text{NHCNCN}}$ ).

Die Resonanz des Aluminiumatoms wurde im  ${}^{27}\text{Al}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum nicht beobachtet.

*NMR-spektroskopische Experimente im Festkörper:*

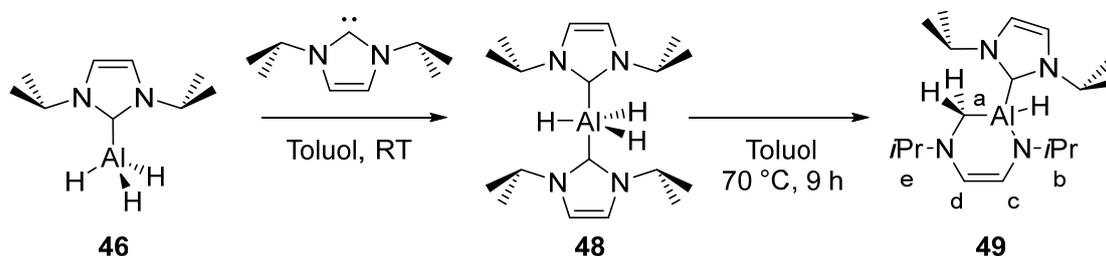
${}^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -CP/MAS-NMR (100.6 MHz, 300 K):  $\delta = 23.6$  ( ${}_{\text{NHC}i\text{Pr-CH}_3}$  oder  $i\text{Bu}$ ), 25.0 ( ${}_{\text{NHC}i\text{Pr-CH}_3}$  oder  $i\text{Bu}$ ), 28.9 ( ${}_{\text{NHC}i\text{Pr-CH}_3}$  oder  $i\text{Bu}$ ), 31.6 ( ${}_{\text{NHC}i\text{Pr-CH}_3}$  oder  $i\text{Bu}$ ), 27.2 ( $i\text{Bu-CH}$  oder  $i\text{Bu-CH}_3$ ), 28.5 ( $i\text{Bu-CH}$  oder  $i\text{Bu-CH}_3$ ), 30.1 ( $i\text{Bu-CH}_3$ ), 31.7 ( $i\text{Bu-CH}_3$ ), 123.4 ( ${}_{\text{NHCaryl-C}_{\text{metaH}}}$  oder  ${}_{\text{NHCNCHCHN}}$ ), 124.3 ( ${}_{\text{NHCaryl-C}_{\text{metaH}}}$  oder  ${}_{\text{NHCNCHCHN}}$ ), 129.8 ( ${}_{\text{NHCaryl-C}_{\text{paraH}}}$ ), 135.1 ( ${}_{\text{NHCaryl-C}_{\text{ipso}}}$ ), 144.6 ( ${}_{\text{NHCaryl-C}}$  oder  ${}_{\text{tho}}$ ), 145.9 ( ${}_{\text{NHCaryl-C}}$  oder  ${}_{\text{tho}}$ ), 177.1 ( ${}_{\text{NHCNCN}}$ , FHMW = 180 Hz).

${}^{27}\text{Al}\{^1\text{H}\}$ -HPDec/MAS-NMR (104.3 MHz, 300 K):  $\delta = 137.0$ .

### 3.4.4 UNTERSUCHUNGEN ZUR REAKTIVITÄT NHC-STABILISierter ALUMINIUMHYDRIDE GEGENÜBER CARBENEN

#### 3.4.4.1 UNTERSUCHUNGEN ZUR REAKTIVITÄT NHC-STABILISierter ALUMINIUMHYDRIDE GEGENÜBER NHCs

Darstellung von  $(iPr_2Im)\cdot AlH(RER-iPr_2ImH_2)$  **49** mittels der intermediären Bildung von *trans*- $(iPr_2Im)_2\cdot AlH_3$  **48**



Zu einer Lösung von  $(iPr_2Im)\cdot AlH_3$  **46** (150 mg, 823  $\mu$ mol) in 10 ml Toluol wird unter Rühren bei Raumtemperatur 1,3-Di-*iso*-propylimidazolin-2-yliden (125 mg, 823  $\mu$ mol) gegeben und für 12 h auf 70 °C erhitzt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der gelbe Rückstand in 10 ml *n*-Hexan aufgenommen und bei -80 °C über Nacht zur Kristallisation gelagert. Das Produkt wird filtriert und *in vacuo* getrocknet.

*Ausbeute:* 173 mg (517  $\mu$ mol, 63 %) eines gelben Feststoffes.

#### *Zeitverlaufsexperiment*

In einem Young-NMR-Rohr wird zu einer Lösung von  $(iPr_2Im)\cdot AlH_3$  **46** (16 mg, 88  $\mu$ mol) in 600  $\mu$ l Toluol- $d_8$  bei Raumtemperatur 1,3-Di-*iso*-propylimidazolin-2-yliden (13.3 mg, 88  $\mu$ mol) gegeben und die Reaktionslösung wird unverzüglich *via*  $^1H$ - und  $^1H\{^{27}Al\}$ -NMR Spektroskopie bei Raumtemperatur untersucht. Es wird direkt nach Zusammengabe die Bildung des Biscarbenaddukts *trans*- $(iPr_2Im)_2\cdot AlH_3$  **48** beobachtet. Anschließend wird die Reaktionslösung auf 70 °C erhitzt und der Reaktionsverlauf *via*  $^1H$ - und  $^1H\{^{27}Al\}$ -NMR-spektroskopischen Untersuchungen verfolgt. Die Reaktion von *trans*- $(iPr_2Im)_2\cdot AlH_3$  **48** zu  $(iPr_2Im)\cdot AlH(RER-iPr_2ImH_2)$  **49** ist nach 9 h bei 70 °C beendet.

*trans*-(*iPr*<sub>2</sub>Im)·AlH<sub>3</sub> **48**

<sup>1</sup>H{<sup>27</sup>Al}-NMR (500.1 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K): δ = 1.11 (d, 12 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.7 Hz, *iPr*-CH<sub>3</sub>), 4.56 (s<sub>br</sub>, 3 H, Al-H), 4.87 (sept, 2 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.7 Hz, *iPr*-CH), 6.42 (s, 2 H, NCHCHN).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (125.8 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K): δ = 23.6 (*iPr*-CH<sub>3</sub>), 51.9 (*iPr*-CH), 116.5 (NCHCHN), 188.9 (NCN).

<sup>27</sup>Al{<sup>1</sup>H}-NMR (78.2 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K): δ = 107.2.

*(iPr*<sub>2</sub>Im)·AlH(*RER*-*iPr*<sub>2</sub>ImH<sub>2</sub>) **49**

**Elementaranalyse:** C<sub>18</sub>H<sub>35</sub>N<sub>4</sub>Al (334.49 g/mol): gefunden (berechnet) C 64.30 (64.64), H 10.33 (10.55), N 16.99 (16.75).

**HRMS-LIFDI** (m/z): gefunden (berechnet) für C<sub>18</sub>H<sub>35</sub>N<sub>4</sub>Al [M-H]<sup>+</sup> 333.2595 (333.2593).

**IR** (ATR [cm<sup>-1</sup>]):  $\tilde{\nu}$  = 422 (m), 442 (w), 489 (vw), 508 (vw), 556 (vs), 587 (s), 638 (vs), 708 (vs), 747 (vs), 821 (s), 867 (w), 883 (w), 997 (s), 1096 (vs), 1167 (vs), 1209 (vs), 1230 (w), 1261 (w), 1296 (w), 1335 (s), 1353 (s), 1373 (vs,  $\delta_{C-H}$ ), 1397 (s,  $\delta_{C-H}$ ), 1456 (m), 1559 (vw), 1619 (m,  $\nu_{C=C, str}$ ), 1747 (s,  $\nu_{Al-H, str}$ ), 1970 (vw), 2745 (w), 2960 (s,  $\nu_{C-H, str}$ ), 3082 (vw), 3113 (vw), 3152 (vw).

*NMR-spektroskopische Experimente in Lösung:*

<sup>1</sup>H{<sup>27</sup>Al}-NMR (500.1 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K): δ = 1.03 (d, 6 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.6 Hz, <sup>NHC</sup>*iPr*-CH<sub>3</sub>), 1.10 (d, 6 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.6 Hz, <sup>NHC</sup>*iPr*-CH<sub>3</sub>), 1.21 (d, 3 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.1 Hz, <sup>RER</sup>*iPr*<sub>e</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.27 (m, 6 H, <sup>RER</sup>*iPr*<sub>b,e</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.47 (d, 3 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.0 Hz, <sup>RER</sup>*iPr*<sub>b</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.91 (d, 1 H, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 12.3 Hz, NC<sub>a</sub>H<sub>2</sub>Al), 2.49 (d, 1 H, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 12.3 Hz, NCH<sub>2</sub>Al), 3.17 (sept, 1 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.6 Hz, <sup>RER</sup>*iPr*<sub>e</sub>-CH), 3.34 (sept, 1 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.4 Hz, <sup>RER</sup>*iPr*<sub>b</sub>-CH), 4.93 (d, 1 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.4 Hz, <sup>RER</sup>NCHC<sub>c</sub>HN), 5.14 (s<sub>br</sub>, 1 H, Al-H), 5.43 (d, 1 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.4 Hz, <sup>RER</sup>NC<sub>d</sub>HCHN), 5.62 (sept<sub>br</sub>, 2 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.3 Hz, <sup>NHC</sup>*iPr*-CH), 6.24 (s, 2 H, NCHCHN).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (125.8 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K): δ = 18.9 (<sup>RER</sup>*iPr*<sub>e</sub>-CH<sub>3</sub>), 18.9 (<sup>RER</sup>*iPr*<sub>e</sub>-CH<sub>3</sub>), 23.5 (<sup>NHC</sup>*iPr*-CH<sub>3</sub>), 23.5 (<sup>NHC</sup>*iPr*-CH<sub>3</sub>), 25.2 (<sup>RER</sup>*iPr*<sub>b</sub>-CH<sub>3</sub>), 25.7 (<sup>RER</sup>*iPr*<sub>b</sub>-CH<sub>3</sub>), 29.7 (NC<sub>a</sub>H<sub>2</sub>Al), 50.6 (<sup>NHC</sup>*iPr*-CH), 53.1 (<sup>RER</sup>*iPr*<sub>b</sub>-CH), 57.6 (<sup>RER</sup>*iPr*<sub>e</sub>-CH), 111.4 (<sup>RER</sup>NC<sub>d</sub>HCHN), 116.8 (<sup>NHC</sup>NCHCHN), 119.5 (<sup>RER</sup>NCHC<sub>c</sub>HN), 169.8 (NCHNCN).

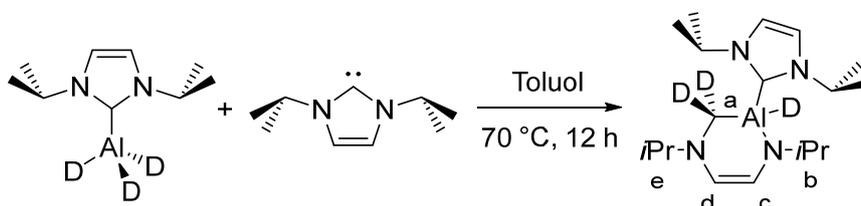
<sup>27</sup>Al{<sup>1</sup>H}-NMR (104.3 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 296 K): δ = 119.9.

*NMR-spektroskopische Experimente im Festkörper:*

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  CP/MAS NMR (100.6 MHz, 300 K):  $\delta = 17.6$  (*i*Pr-CH<sub>3</sub>), 21.8 (*i*Pr-CH<sub>3</sub>), 24.8 (*i*Pr-CH<sub>3</sub>), 50.2 (*i*Pr-CH), 51.7 (*i*Pr-CH), 53.3 (<sub>RER</sub>*i*Pr-CH), 56.6 (<sub>RER</sub>*i*Pr-CH), 113.5 (<sub>RER</sub>NCHCHN), 117.4 (NCHCHN), 122.2 113.5 (<sub>RER</sub>NCHCHN), 167.4 (NCN, FHMW = 340 Hz).

$^{15}\text{N}\{^1\text{H}\}$ -VACP/MAS NMR (40.6 MHz, 300 K):  $\delta = -165.2, -170.2, -300.2, -315.5$ .

$^{27}\text{Al}\{^1\text{H}\}$ -HPDec/MAS NMR (104.3 MHz, 300 K):  $\delta = 117.5$ .

**Deuterierungsexperiment zur Darstellung von (*i*Pr<sub>2</sub>Im)·AlD(RER-*i*Pr<sub>2</sub>ImD<sub>2</sub>) 49-*d*<sub>3</sub>**

Zu einer Lösung von (*i*Pr<sub>2</sub>Im)·AlD<sub>3</sub> **46-*d*<sub>3</sub>** (80 mg, 432  $\mu\text{mol}$ ) in 10 ml Toluol wird unter Rühren bei Raumtemperatur 1,3-Di-*iso*-propylimidazolin-2-yliden (66 mg, 433  $\mu\text{mol}$ ) gegeben und für 12 h auf 70°C erhitzt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der gelbe Rückstand in 10 ml Pentan aufgenommen und bei -80 °C über Nacht zur Kristallisation gelagert. Das Produkt wird filtriert und *in vacuo* getrocknet.

*Ausbeute:* 64 mg (190  $\mu\text{mol}$ , 44 %) eines gelben Feststoffes

**Elementaranalyse:** C<sub>18</sub>H<sub>32</sub>D<sub>3</sub>N<sub>4</sub>Al (337.51 g/mol): gefunden (berechnet) 62.65 (64.64), H 10.34 (10.55), N 16.38 (16.75). Die hier präsentierten Ergebnisse der Elementaranalyse stellen die bis dato besten erhaltenen Werte dar. Auch wenn sie außerhalb des verlangten Bereiches liegen, wird aufgrund der Elementaranalyse in Verbindung mit den Ergebnissen der hochauflösenden Massenspektrometrie und der NMR-spektroskopischen Untersuchungen von einer hohen Reinheit der äußerst hydrolyse- und oxidationsempfindlichen Verbindung ausgegangen.

**HRMS-LIFDI** (m/z): gefunden (berechnet) für C<sub>18</sub>H<sub>32</sub>D<sub>3</sub>N<sub>4</sub>Al [M]<sup>+</sup> 337.2849 (337.2860).

**IR** (ATR [ $\text{cm}^{-1}$ ]):  $\tilde{\nu}$  = 407 (w), 444 (vs), 496 (vs), 519 (vs), 575 (vs), 612 (vs), 627 (m), 668 (vs), 695 (w), 747 (vs), 811 (vs), 842 (w), 883 (w), 939 (s), 997 (s), 1034 (w), 1078 (vs), 1117 (s), 1176 (vs), 1208 (vs), 1268 (vs), 1335 (s), 1353 (m), 1373 (vs), 1397 (vs), 1410 (s), 1458 (m), 1557 (vw), 1617 (m), 2041 (vw), 2125 (vw), 2960 (s), 3083 (w), 3112 (vw), 3152 (vw).

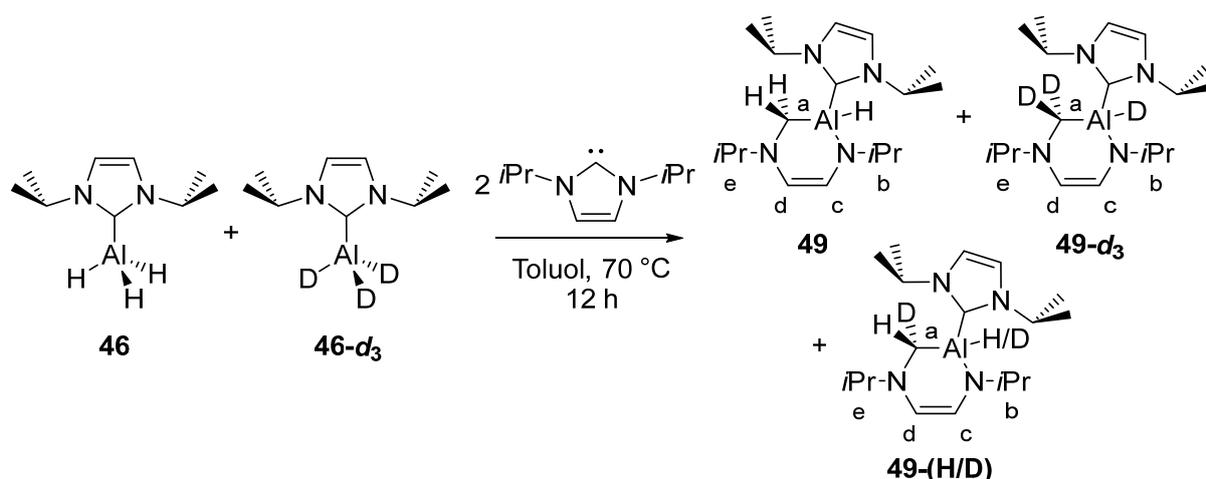
**$^1\text{H}\{^{27}\text{Al}\}$ -NMR** (500.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta$  = 1.03 – 1.47 ( $d_{\text{br}}$ , 24 H,  $_{\text{NHC}}i\text{Pr}-\text{CH}_3$  und  $_{\text{RER}}i\text{Pr}-\text{CH}_3$ ), 3.17 (sept, 1 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.6$  Hz,  $_{\text{RER}}i\text{Pr}_e-\text{CH}$ ), 3.34 (sept, 1 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.4$  Hz,  $_{\text{RER}}i\text{Pr}_b-\text{CH}$ ), 4.93 (d, 1 H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.4$  Hz,  $_{\text{RER}}\text{NCHC}_c\text{HN}$ ), 5.43 (d, 1 H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.4$  Hz,  $_{\text{RER}}\text{NC}_d\text{HCHN}$ ), 5.61 (sept $_{\text{br}}$ , 2 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.3$  Hz,  $_{\text{NHC}}i\text{Pr}-\text{CH}$ ), 6.25 (s, 2 H,  $\text{NCHCHN}$ ).

**$^2\text{D}\{^{27}\text{Al}\}$  NMR** (76.8 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta$  = 1.86 ( $s_{\text{br}}$ , 1 D,  $\text{NC}_a\text{D}_2\text{Al}$ ), 2.41 ( $s_{\text{br}}$ , 1 D,  $\text{NC}_a\text{D}_2\text{Al}$ ), 4.93 ( $s_{\text{br}}$ , 1 D,  $\text{Al}-\text{D}$ ).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (125.8 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta$  = 18.9 ( $_{\text{RER}}i\text{Pr}_e-\text{CH}_3$ ), 23.5 ( $_{\text{NHC}}i\text{Pr}-\text{CH}_3$ ), 25.2 ( $_{\text{RER}}i\text{Pr}_b-\text{CH}_3$ ), 25.7 ( $_{\text{RER}}i\text{Pr}_b-\text{CH}_3$ ), 50.6 ( $_{\text{NHC}}i\text{Pr}-\text{CH}$ ), 53.1 ( $_{\text{RER}}i\text{Pr}_b-\text{CH}$ ), 57.6 ( $_{\text{RER}}i\text{Pr}_e-\text{CH}$ ), 111.5 ( $_{\text{RER}}\text{NC}_d\text{HCHN}$ ), 116.8 ( $_{\text{NHC}}\text{NCHCHN}$ ), 119.5 ( $_{\text{RER}}\text{NCHC}_c\text{HN}$ ), 170.0 ( $_{\text{NCH}}\text{NCN}$ ).

**$^{27}\text{Al}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (104.3 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta$  = 119.9.

**H/D-Kreuzexperiment zur Darstellung der Verbindungen ( $i\text{Pr}_2\text{Im}$ ) $\cdot\text{AlH}(\text{RER}-i\text{Pr}_2\text{ImH}_2)$  **49** ( $i\text{Pr}_2\text{Im}$ ) $\cdot\text{AlD}(\text{RER}-i\text{Pr}_2\text{ImD}_2)$  **49- $d_3$**  und ( $i\text{Pr}_2\text{Im}$ ) $\cdot\text{AlH/D}(\text{RER}-i\text{Pr}_2\text{ImHD})$  **49-(H/D)****



Zu einer Lösung von ( $i\text{Pr}_2\text{Im}$ ) $\cdot\text{AlH}_3$  **46** (40 mg, 219  $\mu\text{mol}$ ) und ( $i\text{Pr}_2\text{Im}$ ) $\cdot\text{AlD}_3$  **46- $d_3$**  (41 mg, 216  $\mu\text{mol}$ ) in 10 ml Toluol wird unter Rühren bei Raumtemperatur 1,3-Di-*iso*-propylimidazolin-

2-yliden (66 mg, 433  $\mu\text{mol}$ ) gegeben und für 12 h auf 70°C erhitzt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der gelbe Rückstand in 10 ml *n*-Pentan aufgenommen und bei -80 °C über Nacht zur Kristallisation gelagert. Das Produkt wird filtriert und *in vacuo* getrocknet.

*Ausbeute:* 70 mg eines gelben Feststoffes.

*(iPr<sub>2</sub>Im)·AlH(RER-iPr<sub>2</sub>ImH<sub>2</sub>) 49*

<sup>1</sup>H{<sup>27</sup>Al}-NMR (500.1 MHz, Toluol-*d*<sub>8</sub>, 234 K):  $\delta$  = 0.99 (d, 6 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.7 Hz, <sub>NHC*i*Pr-CH<sub>3</sub></sub>), 1.06 (d, 6 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.7 Hz, <sub>NHC*i*Pr-CH<sub>3</sub></sub>), 1.23 (d, 3 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.5 Hz, <sub>RE*Ri*Pr-CH<sub>3</sub></sub>), 1.27 (d, 3 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.5 Hz, <sub>RE*Ri*Pr-CH<sub>3</sub></sub>), 1.29 (d, 3 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.5 Hz, <sub>RE*Ri*Pr-CH<sub>3</sub></sub>), 1.49 (d, 3 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.2 Hz, <sub>RE*Ri*Pr-CH<sub>3</sub></sub>), 1.90 (d, 1 H, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 12.2 Hz, <sub>NCH<sub>2</sub>Al</sub>), 2.50 (d, 1 H, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 12.4 Hz, <sub>NCH<sub>2</sub>Al</sub>), 3.19 (sept, 1 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.5 Hz, <sub>RE*Ri*Pr<sub>e</sub>-CH</sub>), 3.33 (sept, 1 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.3 Hz, <sub>RE*Ri*Pr<sub>b</sub>-CH</sub>), 4.92 (d, 1 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.4 Hz, <sub>RE*Ri*NCHC<sub>c</sub>H*N*</sub>), 5.44 (d, 1 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.4 Hz, <sub>RE*Ri*NC<sub>d</sub>HCH*N*</sub>), 5.59 (sept<sub>br</sub>, 2 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.7 Hz, <sub>NHC*i*Pr-CH</sub>), 6.13 (s, 2 H, <sub>NCHCH*N*</sub>).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (125.8 MHz, Toluol-*d*<sub>8</sub>, 234 K):  $\delta$  = 18.6 (<sub>RE*Ri*Pr<sub>e</sub>-CH<sub>3</sub></sub>), 18.6 (<sub>RE*Ri*Pr<sub>e</sub>-CH<sub>3</sub></sub>), 23.2 (<sub>NHC*i*Pr-CH<sub>3</sub></sub>), 23.3 (<sub>NHC*i*Pr-CH<sub>3</sub></sub>), 25.1 (<sub>RE*Ri*Pr<sub>b</sub>-CH<sub>3</sub></sub>), 25.8 (<sub>RE*Ri*Pr<sub>b</sub>-CH<sub>3</sub></sub>), 28.9 (<sub>NC<sub>a</sub>H<sub>2</sub>Al</sub>), 50.4 (<sub>NHC*i*Pr-CH</sub>), 53.2 (<sub>RE*Ri*Pr<sub>b</sub>-CH</sub>), 57.4 (<sub>RE*Ri*Pr<sub>e</sub>-CH</sub>), 111.0 (<sub>RE*Ri*NC<sub>d</sub>HCH*N*</sub>), 116.8 (<sub>NHCNCHCH*N*</sub>), 119.8 (<sub>RE*Ri*NCHC<sub>c</sub>H*N*</sub>), 168.6 (<sub>NCHCN</sub>).

<sup>27</sup>Al{<sup>1</sup>H}-NMR (104.3 MHz, Toluol-*d*<sub>8</sub>, 298 K):  $\delta$  = 119.9.

*(iPr<sub>2</sub>Im)·AlH/D(RER-iPr<sub>2</sub>ImHD) 49-(H/D)*

*Diastereomer A:*

<sup>1</sup>H{<sup>27</sup>Al}-NMR (500.1 MHz, Toluol-*d*<sub>8</sub>, 234 K):  $\delta$  = 0.99 (d, 6 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.7 Hz, <sub>NHC*i*Pr-CH<sub>3</sub></sub>), 1.06 (d, 6 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.7 Hz, <sub>NHC*i*Pr-CH<sub>3</sub></sub>), 1.23 (d, 3 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.5 Hz, <sub>RE*Ri*Pr-CH<sub>3</sub></sub>), 1.27 (d, 3 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.5 Hz, <sub>RE*Ri*Pr-CH<sub>3</sub></sub>), 1.29 (d, 3 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.5 Hz, <sub>RE*Ri*Pr-CH<sub>3</sub></sub>), 1.49 (d, 3 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.2 Hz, <sub>RE*Ri*Pr-CH<sub>3</sub></sub>), 1.88 (s, 1 H, <sub>NCHDA*l*</sub>), 3.19 (sept, 1 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.5 Hz, <sub>RE*Ri*Pr<sub>e</sub>-CH</sub>), 3.33 (sept, 1 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.3 Hz, <sub>RE*Ri*Pr<sub>b</sub>-CH</sub>), 4.92 (d, 1 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.4 Hz, <sub>RE*Ri*NCHC<sub>c</sub>H*N*</sub>), 5.44 (d, 1 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.4 Hz, <sub>RE*Ri*NC<sub>d</sub>HCH*N*</sub>), 5.59 (sept<sub>br</sub>, 2 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.7 Hz, <sub>NHC*i*Pr-CH</sub>), 6.13 (s, 2 H, <sub>NCHCH*N*</sub>).

<sup>2</sup>D{<sup>27</sup>Al}-NMR (76.8 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K):  $\delta$  = 2.43 (s<sub>br</sub>, 1 D, <sub>NC<sub>a</sub>D<sub>2</sub>Al</sub>), 4.93 (s<sub>br</sub>, 1 D, <sub>Al-D</sub>).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (125.8 MHz, Toluol- $d_8$ , 234 K):  $\delta$  = 18.6 ( $_{\text{RER}i\text{Pr}_e\text{-CH}_3}$ ), 18.6 ( $_{\text{RER}i\text{Pr}_e\text{-CH}_3}$ ), 23.2 ( $_{\text{NHC}i\text{Pr-CH}_3}$ ), 23.3 ( $_{\text{NHC}i\text{Pr-CH}_3}$ ), 25.1 ( $_{\text{RER}i\text{Pr}_b\text{-CH}_3}$ ), 25.8 ( $_{\text{RER}i\text{Pr}_b\text{-CH}_3}$ ), 28.4 ( $_{\text{NC}_a\text{HDAI}}$ ), 50.4 ( $_{\text{NHC}i\text{Pr-CH}}$ ), 53.2 ( $_{\text{RER}i\text{Pr}_b\text{-CH}}$ ), 57.4 ( $_{\text{RER}i\text{Pr}_e\text{-CH}}$ ), 111.0 ( $_{\text{RERNC}_d\text{HCHN}}$ ), 116.8 ( $_{\text{NHCNCHCHN}}$ ), 119.8 ( $_{\text{RERNCHC}_c\text{HN}}$ ), 168.6 ( $_{\text{NCHNCN}}$ ).

**$^{27}\text{Al}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (104.3 MHz, Toluol- $d_8$ , 298 K):  $\delta$  = 119.9.

*Diastereomer B:*

**$^1\text{H}\{^{27}\text{Al}\}$ -NMR** (500.1 MHz, Toluol- $d_8$ , 234 K):  $\delta$  = 0.99 (d, 6 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7$  Hz,  $_{\text{NHC}i\text{Pr-CH}_3}$ ), 1.06 (d, 6 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7$  Hz,  $_{\text{NHC}i\text{Pr-CH}_3}$ ), 1.23 (d, 3 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.5$  Hz,  $_{\text{RER}i\text{Pr-CH}_3}$ ), 1.27 (d, 3 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.5$  Hz,  $_{\text{RER}i\text{Pr-CH}_3}$ ), 1.29 (d, 3 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.5$  Hz,  $_{\text{RER}i\text{Pr-CH}_3}$ ), 1.49 (d, 3 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.2$  Hz,  $_{\text{RER}i\text{Pr-CH}_3}$ ), 2.47 (s, 1 H,  $_{\text{NCDHAI}}$ ), 3.19 (sept, 1 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.5$  Hz,  $_{\text{RER}i\text{Pr}_e\text{-CH}}$ ), 3.33 (sept, 1 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.3$  Hz,  $_{\text{RER}i\text{Pr}_b\text{-CH}}$ ), 4.92 (d, 1 H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.4$  Hz,  $_{\text{RERNCHC}_c\text{HN}}$ ), 5.44 (d, 1 H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.4$  Hz,  $_{\text{RERNC}_d\text{HCHN}}$ ), 5.59 (sept<sub>br</sub>, 2 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7$  Hz,  $_{\text{NHC}i\text{Pr-CH}}$ ), 6.13 (s, 2 H,  $_{\text{NCHCHN}}$ ).

**$^2\text{D}\{^{27}\text{Al}\}$ -NMR** (76.8 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta$  = 1.86 (s<sub>br</sub>, 1 D,  $_{\text{NC}_a\text{D}_2\text{Al}}$ ), 4.93 (s<sub>br</sub>, 1 D,  $_{\text{Al-D}}$ ).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (125.8 MHz, Toluol- $d_8$ , 234 K):  $\delta$  = 18.6 ( $_{\text{RER}i\text{Pr}_e\text{-CH}_3}$ ), 18.6 ( $_{\text{RER}i\text{Pr}_e\text{-CH}_3}$ ), 23.2 ( $_{\text{NHC}i\text{Pr-CH}_3}$ ), 23.3 ( $_{\text{NHC}i\text{Pr-CH}_3}$ ), 25.1 ( $_{\text{RER}i\text{Pr}_b\text{-CH}_3}$ ), 25.8 ( $_{\text{RER}i\text{Pr}_b\text{-CH}_3}$ ), 28.4 ( $_{\text{NC}_a\text{HDAI}}$ ), 50.4 ( $_{\text{NHC}i\text{Pr-CH}}$ ), 53.2 ( $_{\text{RER}i\text{Pr}_b\text{-CH}}$ ), 57.4 ( $_{\text{RER}i\text{Pr}_e\text{-CH}}$ ), 111.0 ( $_{\text{RERNC}_d\text{HCHN}}$ ), 116.8 ( $_{\text{NHCNCHCHN}}$ ), 119.8 ( $_{\text{RERNCHC}_c\text{HN}}$ ), 168.6 ( $_{\text{NCHNCN}}$ ).

**$^{27}\text{Al}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (104.3 MHz, Toluol- $d_8$ , 298 K):  $\delta$  = 119.9.

*(iPr<sub>2</sub>Im)·AlD(RER-iPr<sub>2</sub>ImD<sub>2</sub>) 49-d<sub>3</sub>*

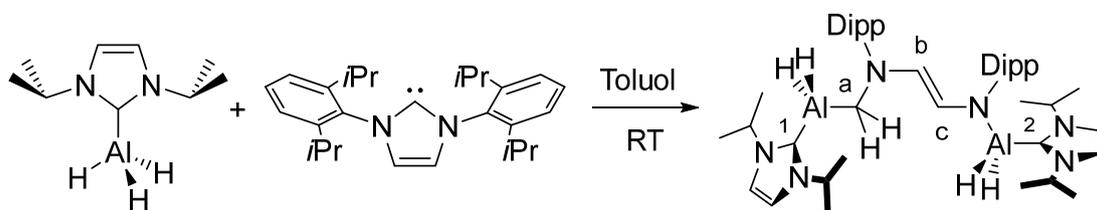
**$^1\text{H}\{^{27}\text{Al}\}$ -NMR** (500.1 MHz, Toluol- $d_8$ , 234 K):  $\delta$  = 0.99 (d, 6 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7$  Hz,  $_{\text{NHC}i\text{Pr-CH}_3}$ ), 1.06 (d, 6 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7$  Hz,  $_{\text{NHC}i\text{Pr-CH}_3}$ ), 1.23 (d, 3 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.5$  Hz,  $_{\text{RER}i\text{Pr-CH}_3}$ ), 1.27 (d, 3 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.5$  Hz,  $_{\text{RER}i\text{Pr-CH}_3}$ ), 1.29 (d, 3 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.5$  Hz,  $_{\text{RER}i\text{Pr-CH}_3}$ ), 1.49 (d, 3 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.2$  Hz,  $_{\text{RER}i\text{Pr-CH}_3}$ ), 3.19 (sept, 1 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.5$  Hz,  $_{\text{RER}i\text{Pr}_e\text{-CH}}$ ), 3.33 (sept, 1 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.3$  Hz,  $_{\text{RER}i\text{Pr}_b\text{-CH}}$ ), 4.92 (d, 1 H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.4$  Hz,  $_{\text{RERNCHC}_c\text{HN}}$ ), 5.44 (d, 1 H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.4$  Hz,  $_{\text{RERNC}_d\text{HCHN}}$ ), 5.59 (sept<sub>br</sub>, 2 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7$  Hz,  $_{\text{NHC}i\text{Pr-CH}}$ ), 6.13 (s, 2 H,  $_{\text{NCHCHN}}$ ).

$^{27}\text{Al}\{^{27}\text{Al}\}$ -NMR (76.8 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta = 1.86$  ( $s_{\text{br}}$ , 1 D,  $\text{NC}_a\text{D}_2\text{Al}$ ), 2.43 ( $s_{\text{br}}$ , 1 D,  $\text{NC}_a\text{D}_2\text{Al}$ ), 4.93 ( $s_{\text{br}}$ , 1 D, Al-D).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, Toluol- $d_8$ , 234 K):  $\delta = 18.6$  ( $_{\text{RER}}i\text{Pr}_e\text{-CH}_3$ ), 18.6 ( $_{\text{RER}}i\text{Pr}_e\text{-CH}_3$ ), 23.2 ( $_{\text{NHC}}i\text{Pr-CH}_3$ ), 23.3 ( $_{\text{NHC}}i\text{Pr-CH}_3$ ), 25.1 ( $_{\text{RER}}i\text{Pr}_b\text{-CH}_3$ ), 25.8 ( $_{\text{RER}}i\text{Pr}_b\text{-CH}_3$ ), 27.4 ( $\text{NC}_a\text{D}_2\text{Al}$ ), 50.4 ( $_{\text{NHC}}i\text{Pr-CH}$ ), 53.2 ( $_{\text{RER}}i\text{Pr}_b\text{-CH}$ ), 57.4 ( $_{\text{RER}}i\text{Pr}_e\text{-CH}$ ), 111.0 ( $_{\text{RER}}\text{NC}_d\text{HCHN}$ ), 116.8 ( $_{\text{NHC}}\text{NCHCHN}$ ), 119.8 ( $_{\text{RER}}\text{NCHC}_c\text{HN}$ ), 168.6 ( $_{\text{NCH}}\text{NCN}$ ).

$^{27}\text{Al}\{^1\text{H}\}$ -NMR (104.3 MHz, Toluol- $d_8$ , 298 K):  $\delta = 119.9$ .

### Darstellung von $(i\text{Pr}_2\text{Im})\cdot\text{AlH}_2(\text{ROR-Dipp}_2\text{ImH}_2)\text{AlH}_2\cdot(i\text{Pr}_2\text{Im})$ 53



Zu einer Lösung von  $(i\text{Pr}_2\text{Im})\cdot\text{AlH}_3$  **46** (100 mg, 549  $\mu\text{mol}$ ) in 10 ml Toluol wird unter Rühren bei Raumtemperatur eine Lösung von 1,3-Bis-(2,6-di-*iso*-propylphenyl)-imidazolin-2-yliden (107 mg, 275  $\mu\text{mol}$ ) in 10 ml Toluol gegeben und für 12 h auf 70 °C erhitzt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der hellgelbe Rückstand in 10 ml *n*-Hexan suspendiert und bei -80 °C über Nacht zur Kristallisation gelagert. Das Produkt wird filtriert und *in vacuo* getrocknet.

Zur Strukturanalyse geeignete Einkristalle wurden durch Lagern einer gesättigten Lösung von  $(i\text{Pr}_2\text{Im})\cdot\text{AlH}_2(\text{ROR-Dipp}_2\text{ImH}_2)\text{AlH}_2\cdot(i\text{Pr}_2\text{Im})$  **53** in *n*-Hexan bei Raumtemperatur erhalten.

*Ausbeute*: 134 mg (178  $\mu\text{mol}$ , 65 %) eines hellgelben Feststoffes.

**Elementaranalyse**:  $\text{C}_{45}\text{H}_{74}\text{N}_6\text{Al}_2$  (753.09 g/mol): gefunden (berechnet) C 70.26 (71.77), H 10.16 (9.90), N 10.94 (11.16). Die hier präsentierten Ergebnisse der Elementaranalyse stellen die bis dato besten erhaltenen Werte dar. Auch wenn sie außerhalb des verlangten Bereiches liegen, wird aufgrund der Elementaranalyse in Verbindung mit den Ergebnissen der hochauflösenden

Massenspektrometrie und der NMR-spektroskopischen Untersuchungen von einer hohen Reinheit der äußerst hydrolyse- und oxidationsempfindlichen Verbindung ausgegangen.

**HRMS-LIFDI** (m/z): gefunden (berechnet) für  $C_{45}H_{74}N_6Al_2 [M]^+$  752.5601 (752.5600)

**IR** (ATR [ $cm^{-1}$ ]):  $\tilde{\nu}$  = 417 (m), 462 (s), 493 (s), 552 (w), 576 (m), 626 (m), 670 (s), 695 (vs), 733 (vs), 825 (w), 882 (w), 902 (w), 931 (m), 1039 (w), 1053 (w), 1121 (vs), 1172 (w), 1210 (vs), 1229 (m), 1247 (m), 1261 (m), 1326 (vw), 1347 (w,  $\delta_{C-H}$ ), 1373 (m), 1397 (m), 1430 (m,  $\delta_{C-H}$ ), 1459 (s, aryl- $\nu_{C=C, str}$ ), 1560 (vw), 1620 (vw), 1687 (m,  $\nu_{Al-H, str}$ ), 1731 (s,  $\nu_{Al-H, str}$ ), 1787 (w,  $\nu_{Al-H, str}$ ), 2862 (w,  $\nu_{C-H, str}$ ), 2957 (m,  $\nu_{C-H, str}$ ), 3091 (vw, aryl- $\nu_{C-H, ip}$ ), 3149 (vw, aryl- $\nu_{C-H, ip}$ ).

*NMR-spektroskopische Experimente in Lösung:*

**$^1H\{^{27}Al\}$ -NMR** (500.1 MHz,  $C_6D_6$ , 298 K):  $\delta$  = 0.88 (d, 12 H,  $^3J_{HH}$  = 6.7 Hz,  $NHC_{1,2}iPr-CH_3$ ), 0.95 (d, 12 H,  $^3J_{HH}$  = 6.7 Hz,  $NHC_{1,2}iPr-CH_3$ ), 1.28 (d, 6 H,  $^3J_{HH}$  = 6.9 Hz,  $RORiPr-CH_3$ ), 1.42 (d, 6 H,  $^3J_{HH}$  = 6.8 Hz,  $RORiPr-CH_3$ ), 1.45 (d, 6 H,  $^3J_{HH}$  = 6.9 Hz,  $RORiPr-CH_3$ ), 1.58 (d, 6 H,  $^3J_{HH}$  = 6.8 Hz,  $RORiPr-CH_3$ ), 2.85 (s, 2 H,  $NC_aH_2Al$ ), 3.85 (sept, 2 H,  $^3J_{HH}$  = 6.9,  $RORiPr-CH$ ), 4.05 (sept, 2 H,  $^3J_{HH}$  = 6.9,  $RORiPr-CH$ ), 4.22 ( $s_{br}$ , 2 H, Al-H), 4.72 ( $s_{br}$ , 2 H, Al-H), 5.03 (sept, 2 H,  $^3J_{HH}$  = 6.7,  $NHC_1iPr-CH$ ), 5.29 (sept, 2 H,  $^3J_{HH}$  = 6.7,  $NHC_2iPr-CH$ ), 5.70 (d, 1 H,  $^3J_{HH}$  = 12.1 Hz,  $RORNC_bHCHN$ ), 6.05 (d, 1 H,  $^3J_{HH}$  = 12.1 Hz,  $RORNCHC_cHN$ ), 6.10 (s, 2 H,  $NHC_1NCHCHN$ ), 6.15 (s, 2 H,  $NHC_2NCHCHN$ ), 7.18 – 7.30 (m, 6 H,  $RORaryl-CH$ ).

**$^{13}C\{^1H\}$ -NMR** (125.8 MHz,  $C_6D_6$ , 298 K):  $\delta$  = 23.2 ( $NHC_{1,2}iPr-CH_3$ ), 23.2 ( $NHC_{1,2}iPr-CH_3$ ), 24.3 ( $RORiPr-CH_3$ ), 25.1 ( $RORiPr-CH_3$ ), 25.8 ( $RORiPr-CH_3$ ), 26.5 ( $RORiPr-CH_3$ ), 28.0 ( $RORiPr-CH$ ), 28.3 ( $RORiPr-CH$ ), 42.3 ( $NC_aH_2Al$ ), 51.2 ( $NHC_1iPr-CH$ ), 51.4 ( $NHC_2iPr-CH$ ), 116.7 ( $NHC_{1,2}NCHCHN$ ), 120.8 ( $RORNCHC_cHN$ ), 124.0 ( $RORaryl-C_{meta}H$ ), 124.0 ( $RORaryl-C_{meta}H$ ), 124.3 ( $RORNC_bHCHN$ ), 124.4 ( $RORaryl-C_{para}H$ ), 125.9 ( $RORaryl-C_{para}H$ ), 146.9 ( $RORaryl-C_{ipso}$ ), 148.0 ( $RORaryl-C_{ipso}$ ), 148.6 ( $RORaryl-C_{ortho}$ ), 149.2 ( $RORaryl-C_{ortho}$ ), 168.6 ( $NHC_2NCN$ ), 171.1 ( $NHC_1NCN$ ).

Die Resonanz des Aluminiumatoms wurde im  $^{27}Al\{^1H\}$ -NMR-Spektrum nicht beobachtet.

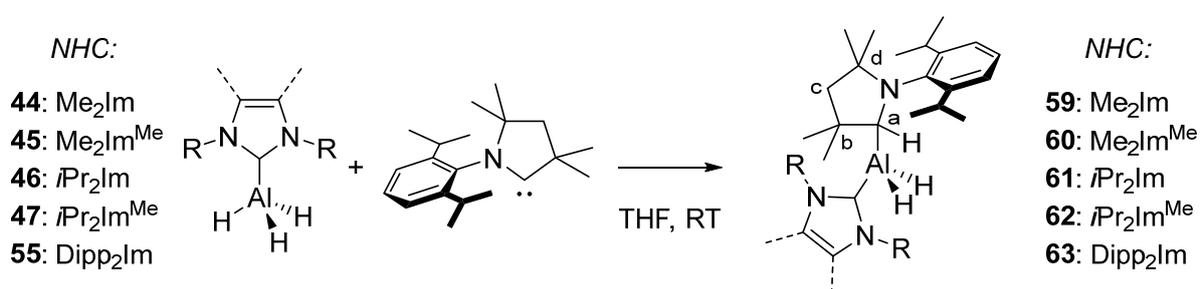
*NMR-spektroskopische Experimente im Festkörper:*

**$^{13}C\{^1H\}$  CP/MAS-NMR** (100.6 MHz, 300 K):  $\delta$  = 23.1 – 29.5 ( $iPr-CH_3$ ), 52.3 ( $iPr-CH$ ), 119.2 ( $NCHCHN$ ), 123.1 – 128.3 (aryl-C), 131.4 – 134.9 (aryl-C), 145.6 – 150.9 (aryl-C), 166.8 (NCN, FHMW = 340 Hz).

$^{15}\text{N}$  VACP/MAS-NMR (40.6 MHz, 300 K):  $\delta = -167.5, -179.7, -328.4$ .

$^{27}\text{Al}$  HPDec/MAS-NMR (104.3 MHz, 300 K):  $\delta = 108.8, 119.5$ .

### 3.4.4.2 UNTERSUCHUNGEN ZUR REAKTIVITÄT NHC-STABILISierter ALUMINIUMHYDRIDE GEGENÜBER CAACS



#### Darstellung von $(\text{Me}_2\text{Im})\cdot\text{AlH}_2(\text{cAAC}^{\text{Me}}\text{H})$ 59

Zu einer Lösung von  $(\text{Me}_2\text{Im})\cdot\text{AlH}_3$  **44** (33 mg, 262  $\mu\text{mol}$ ) in 5 ml THF wird bei Raumtemperatur unter Rühren eine Lösung von  $\text{cAAC}^{\text{Me}}$  (75 mg, 262  $\mu\text{mol}$ ) in 5 ml THF gegeben. Nach 5 min Rühren bei Raumtemperatur wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der farblose Rückstand in 10 ml *n*-Pentan suspendiert, filtriert und *in vacuo* getrocknet.

*Ausbeute*: 62 mg (151  $\mu\text{mol}$ , 58 %) eines farblosen Feststoffes.

**Elementaranalyse**:  $\text{C}_{25}\text{H}_{42}\text{N}_3\text{Al}$  (411.61 g/mol): gefunden (berechnet) C 72.67 (72.95), H 10.21 (10.29), N 10.22 (10.21)

**HRMS-LIFDI** (m/z): gefunden (berechnet) für  $\text{C}_{25}\text{H}_{41}\text{N}_3\text{Al}$   $[\text{M}-\text{H}]^+$ : 410.3098 (410.3110).

**IR** (ATR [ $\text{cm}^{-1}$ ]):  $\tilde{\nu} = 408$  (w), 440 (w), 473 (s), 513 (s), 538 (vw), 558 (m), 572 (m), 632 (m), 662 (vs), 717 (vs), 754 (vs), 785 (vs), 883 (vw), 923 (vw), 945 (vw), 1007 (w), 1044 (w), 1083 (w), 1108 (w), 1146 (w), 1173 (vw), 1204 (m), 1224 (m), 1244 (w), 1302 (vw), 1316 (vw), 1356 (m), 1379 (w,  $\delta_{\text{-C-H}}$ ), 1404 (vw), 1430 (m,  $\delta_{\text{-C-H}}$ ), 1465 (m, aryl-*v*-C=C<sub>str</sub>), 1569 (vw), 1688 (s,  $\nu_{\text{Al-H, str}}$ ),

1796 (m,  $\nu_{Al-H, str}$ ), 2685 (vw), 2863 (w,  $\nu_{C-H, str}$ ), 2917 (w), 2969 (w,  $\nu_{C-H, str}$ ), 2997 (vw), 3048 (vw, aryl- $\nu_{C-H, ip}$ ).

*NMR-spektroskopische Experimente in Lösung:*

**$^1H\{^{27}Al\}$ -NMR** (500.1 MHz,  $C_6D_6$ , 298 K):  $\delta$  = 0.89 (d, 3 H,  $^3J_{HH} = 6.7$  Hz,  $_{cAAC}iPr-CH_3$ ), 1.29 (s, 3 H,  $_{cAAC}C_b(CH_3)_2$ ), 1.31 (d, 3 H,  $^3J_{HH} = 6.7$  Hz,  $_{cAAC}iPr-CH_3$ ), 1.33 (s, 3 H,  $_{cAAC}C_d(CH_3)_2$ ), 1.47 (d, 3 H,  $^3J_{HH} = 6.7$  Hz,  $_{cAAC}iPr-CH_3$ ), 1.47 (s, 3 H,  $_{cAAC}C_d(CH_3)_2$ ), 1.81 (d, 3 H,  $^3J_{HH} = 6.7$  Hz,  $_{cAAC}iPr-CH_3$ ), 1.84 (s, 3 H,  $_{cAAC}C_b(CH_3)_2$ ), 1.96 – 2.05 (m, 2 H,  $_{cAAC}C_cH_2$ ), 3.03 (s, 3 H,  $_{NHC}CH_3$ ), 3.35 (s, 1 H,  $_{cAAC}AlC_aH$ ), 3.64 (sept, 1 H,  $^3J_{HH} = 6.7$  Hz,  $_{cAAC}iPr-CH$ ), 4.00 ( $s_{br}$ , 1 H, Al-H), 4.25 ( $s_{br}$ , 1 H, Al-H), 4.49 (sept, 1 H,  $^3J_{HH} = 6.7$  Hz,  $_{cAAC}iPr-CH$ ), 5.57 (s, 2 H,  $_{NHC}CH_2$ ), 7.05 (dd, 1 H,  $^3J_{HH} = 7.6$  Hz,  $^4J_{HH} = 1.8$  Hz,  $_{cAAC}aryl-C_{meta}H$ ), 7.17 (t, 1 H,  $^3J_{HH} = 7.6$  Hz,  $_{cAAC}aryl-C_{para}H$ ), 7.30 (dd, 1 H,  $^3J_{HH} = 7.6$  Hz,  $^4J_{HH} = 1.8$  Hz,  $_{cAAC}aryl-C_{meta}H$ ).

**$^{13}C\{^1H\}$ -NMR** (125.8 MHz,  $C_6D_6$ , 298 K):  $\delta$  = 24.0 ( $_{cAAC}iPr-CH_3$ ), 26.2 ( $_{cAAC}iPr-CH_3$ ), 26.4 ( $_{cAAC}iPr-CH_3$ ), 26.8 ( $_{cAAC}iPr-CH_3$ ), 27.5 ( $_{cAAC}iPr-CH$ ), 28.2 ( $_{cAAC}C_d(CH_3)_2$ ), 29.1 ( $_{cAAC}iPr-CH$ ), 29.8 ( $_{cAAC}C_b(CH_3)_2$ ), 30.0 ( $_{cAAC}C_b(CH_3)_2$ ), 31.3 ( $_{cAAC}C_d(CH_3)_2$ ), 36.6 ( $_{NHC}CH_3$ ), 41.4 ( $_{cAAC}C_b(CH_3)_2$ ), 61.8 ( $_{cAAC}C_cH_2$ ), 63.7 ( $_{cAAC}C_d(CH_3)_2$ ), 66.6 ( $_{cAAC}AlC_aH$ ), 121.5 ( $_{NHC}NCH_2$ ), 124.2 ( $_{cAAC}aryl-C_{meta}H$ ), 124.9 ( $_{cAAC}aryl-C_{meta}H$ ), 126.0 ( $_{cAAC}aryl-C_{para}H$ ), 143.7 ( $_{cAAC}aryl-C_{ipso}$ ), 153.0 ( $_{cAAC}aryl-C_{ortho}$ ), 153.3 ( $_{cAAC}aryl-C_{ortho}$ ), 173.6 ( $_{NHC}NCN$ ).

**$^{27}Al\{^1H\}$ -NMR** (104.3 MHz,  $C_6D_6$ , 298 K):  $\delta$  = 116.5 (br, FWHM = 2853 Hz).

*NMR-spektroskopische Experimente im Festkörper:*

**$^{13}C\{^1H\}$ -CP/MAS-NMR** (100.6 MHz, 300 K):  $\delta$  = 22.1 ( $_{cAAC}iPr-CH_3$ ), 26.5 ( $_{cAAC}iPr-CH_3$ ), 27.2 ( $_{cAAC}iPr-CH_3$  oder  $_{cAAC}iPr-CH$ ), 27.7 ( $_{cAAC}iPr-CH_3$  oder  $_{cAAC}iPr-CH$ ), 29.1 ( $_{cAAC}C_d(CH_3)_2$  oder  $_{cAAC}iPr-CH$ ), 30.3 ( $_{cAAC}C_d(CH_3)_2$  oder  $_{cAAC}iPr-CH$ ), 31.8 ( $_{cAAC}C_b(CH_3)_2$ ), 33.1 ( $_{cAAC}C_d(CH_3)_2$ ), 36.6 ( $_{NHC}CH_3$ ), 38.6 ( $_{NHC}CH_3$ ), 41.5 ( $_{cAAC}C_b(CH_3)_2$ ), 61.8 ( $_{cAAC}C_cH_2$ ), 63.6 ( $_{cAAC}C_d(CH_3)_2$ ), 67.6 ( $_{cAAC}AlC_aH$ ), 122.3 ( $_{NHC}NCH_2$ ), 123.9 ( $_{cAAC}aryl-C_{meta}H$ ), 126.4 ( $_{cAAC}aryl-C_{para}H$ ), 143.8 ( $_{cAAC}aryl-C_{ipso}$ ), 152.7 ( $_{cAAC}aryl-C_{ortho}$ ), 153.3 ( $_{cAAC}aryl-C_{ortho}H$ ), 170.3 ( $_{NHC}NCN$ , FHMW = 408 Hz).

**$^{15}N\{^1H\}$ -VACP/MAS-NMR** (40.6 MHz, 300 K):  $\delta$  = -192.8, -316.5.

**$^{27}Al\{^1H\}$ -HPDec/MAS-NMR** (104.3 MHz, 300 K):  $\delta$  = 117.5.

**Darstellung von  $(\text{Me}_2\text{Im}^{\text{Me}})\cdot\text{AlH}_2(\text{cAAC}^{\text{Me}}\text{H})$  60**

Zu einer Lösung von  $(\text{Me}_2\text{Im}^{\text{Me}})\cdot\text{AlH}_3$  **45** (81 mg, 525  $\mu\text{mol}$ ) in 5 ml THF wird bei Raumtemperatur unter Rühren eine Lösung von  $\text{cAAC}^{\text{Me}}$  (150 mg, 525  $\mu\text{mol}$ ) in 5 ml THF gegeben. Nach 5 min Rühren bei Raumtemperatur wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der farblose Rückstand in 10 ml *n*-Pentan suspendiert, filtriert und *in vacuo* getrocknet.

Zur Strukturanalyse geeignete Einkristalle wurden durch Lagern einer gesättigten Lösung von  $(\text{Me}_2\text{Im}^{\text{Me}})\cdot\text{AlH}_2(\text{cAAC}^{\text{Me}}\text{H})$  **60** in *n*-Pentan bei  $-80\text{ }^\circ\text{C}$  erhalten.

*Ausbeute:* 152 mg (346  $\mu\text{mol}$ , 66 %) eines farblosen Feststoffes.

**Elementaranalyse:**  $\text{C}_{27}\text{H}_{46}\text{N}_3\text{Al}$  (439.67 g/mol): gefunden (berechnet) C 73.27 (73.76), H 10.79 (10.55), N 9.69 (9.56).

**HRMS-LIFDI** (m/z): gefunden (berechnet) für  $\text{C}_{27}\text{H}_{45}\text{N}_3\text{Al} [\text{M}-\text{H}]^+$  438.3412 (438.3423).

**IR** (ATR [ $\text{cm}^{-1}$ ]):  $\tilde{\nu}$  = 406 (w), 435 (m), 472 (s), 495 (m), 538 (vw), 568 (s), 593 (s), 634 (s), 661 (vs), 683 (s), 716 (vs), 744 (vs), 769 (vs), 796 (vs), 850 (m), 922 (vw), 949 (vw), 1006 (vw), 1044 (w), 1110 (w), 1146 (w), 1173 (vw), 1206 (m), 1245 (w), 1302 (w), 1315 (w), 1356 (m), 1372 (m), 1404 (w), 1431 (s, aryl-*v-C=C, str*), 1652 (vw), 1687 (m,  $\nu_{\text{Al-H, str}}$ ), 1749 (s,  $\nu_{\text{Al-H, str}}$ ), 1797 (s,  $\nu_{\text{Al-H, str}}$ ), 2678 (vw), 2862 (w,  $\nu_{\text{-C-H, str}}$ ), 2915 (m,  $\nu_{\text{-C-H, str}}$ ), 3048 (vw, aryl- $\nu_{\text{=C-H, ip}}$ ).

**$^1\text{H}\{^{27}\text{Al}\}$ -NMR** (500.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta$  = 1.02 (d, 3 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7\text{ Hz}$ ,  $\text{cAAC}i\text{Pr}-\text{CH}_3$ ), 1.14 (s, 6 H,  $\text{NHCCH}_3$ ), 1.29 (s, 3 H,  $\text{cAAC}C_b(\text{CH}_3)_2$ ), 1.35 (d, 3 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7\text{ Hz}$ ,  $\text{cAAC}i\text{Pr}-\text{CH}_3$ ), 1.36 (s, 3 H,  $\text{cAAC}C_d(\text{CH}_3)_2$ ), 1.49 (s, 3 H,  $\text{cAAC}C_d(\text{CH}_3)_2$ ), 1.50 (d, 3 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7\text{ Hz}$ ,  $\text{cAAC}i\text{Pr}-\text{CH}_3$ ), 1.85 (d, 3 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7\text{ Hz}$ ,  $\text{cAAC}i\text{Pr}-\text{CH}_3$ ), 1.88 (s, 3 H,  $\text{cAAC}C_b(\text{CH}_3)_2$ ), 1.98 – 2.08 (m, 2 H,  $\text{cAAC}C_c\text{H}_2$ ), 3.05 (s, 6 H,  $\text{NHCNCCH}_3\text{CCH}_3\text{N}$ ), 3.39 (s, 1 H,  $\text{cAAC}AlC_a\text{H}$ ), 3.70 (sept, 1 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7\text{ Hz}$ ,  $\text{cAAC}i\text{Pr}-\text{CH}$ ), 4.07 (s<sub>br</sub>, 1 H, Al-H), 4.36 (s<sub>br</sub>, 1 H, Al-H), 4.54 (sept, 1 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7\text{ Hz}$ ,  $\text{cAAC}i\text{Pr}-\text{CH}$ ), 7.08 (dd, 1 H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.6\text{ Hz}$ ,  $^4J_{\text{HH}} = 1.8\text{ Hz}$ ,  $\text{cAAC}aryl-\text{C}_{\text{meta}}\text{H}$ ), 7.20 (t, 1 H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.6\text{ Hz}$ ,  $\text{cAAC}aryl-\text{C}_{\text{para}}\text{H}$ ), 7.33 (dd, 1 H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.6\text{ Hz}$ ,  $^4J_{\text{HH}} = 1.8\text{ Hz}$ ,  $\text{cAAC}aryl-\text{C}_{\text{meta}}\text{H}$ ).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (125.8 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta$  = 7.7 ( $\text{NHCCH}_3$ ), 24.3 ( $\text{cAAC}i\text{Pr}-\text{CH}_3$ ), 26.3 ( $\text{cAAC}i\text{Pr}-\text{CH}_3$ ), 26.3 ( $\text{cAAC}i\text{Pr}-\text{CH}_3$ ), 26.9 ( $\text{cAAC}i\text{Pr}-\text{CH}_3$ ), 27.5 ( $\text{cAAC}i\text{Pr}-\text{CH}$ ), 28.2 ( $\text{cAAC}C_d(\text{CH}_3)_2$ ), 29.2 ( $\text{cAAC}i\text{Pr}-\text{CH}$ ), 30.0 ( $\text{cAAC}C_b(\text{CH}_3)_2$ ), 30.2 ( $\text{cAAC}C_b(\text{CH}_3)_2$ ), 31.3 ( $\text{cAAC}C_d(\text{CH}_3)_2$ ), 33.6 ( $\text{NHCNCCH}_3\text{CCH}_3\text{N}$ ), 41.5 ( $\text{cAAC}C_b(\text{CH}_3)_2$ ), 61.9 ( $\text{cAAC}C_c\text{H}_2$ ), 63.7 ( $\text{cAAC}C_d(\text{CH}_3)_2$ ), 66.7 ( $\text{cAAC}AlC_a\text{H}$ ), 124.1 ( $\text{cAAC}aryl-\text{C}_{\text{meta}}\text{H}$ ), 124.9

( ${}_{\text{cAACaryl-C}_{\text{metaH}}}$ ), 125.0 ( ${}_{\text{NHCNCCH}_3\text{CCH}_3\text{N}}$ ), 126.0 ( ${}_{\text{cAACaryl-C}_{\text{metaH}}}$ ), 143.6 ( ${}_{\text{cAACaryl-C}_{\text{ipso}}}$ ), 153.0 ( ${}_{\text{cAACaryl-C}_{\text{ortho}}}$ ), 153.3 ( ${}_{\text{cAACaryl-C}_{\text{ortho}}}$ ), 170.9 ( ${}_{\text{NHCNCN}}$ ).

${}^{27}\text{Al}\{^1\text{H}\}$ -NMR (104.3 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta = 117.3$  (FWHM = 2634 Hz).

### Darstellung von $(i\text{Pr}_2\text{Im})\cdot\text{AlH}_2(\text{cAAC}^{\text{MeH}})$ 61

Zu einer Lösung von  $(i\text{Pr}_2\text{Im})\cdot\text{AlH}_3$  **46** (96 mg, 525  $\mu\text{mol}$ ) in 5 ml THF wird bei Raumtemperatur unter Rühren eine Lösung von  $\text{cAAC}^{\text{Me}}$  (150 mg, 525  $\mu\text{mol}$ ) in 5 ml THF gegeben. Nach 5 min Rühren bei Raumtemperatur wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der farblose Rückstand in 10 ml *n*-Pentan suspendiert, filtriert und *in vacuo* getrocknet.

*Ausbeute*: 190 mg (406  $\mu\text{mol}$ , 78 %) eines farblosen Feststoffes.

**Elementaranalyse**:  $\text{C}_{29}\text{H}_{51}\text{N}_3\text{Al}$  (467.72 g/mol): gefunden (berechnet) C 73.19 (74.47), H 10.77 (10.78), N 8.59 (8.98). Die hier präsentierten Ergebnisse der Elementaranalyse stellen die bis dato besten erhaltenen Werte dar. Auch wenn sie außerhalb des verlangten Bereiches liegen, wird aufgrund der Elementaranalyse in Verbindung mit den Ergebnissen der hochauflösenden Massenspektrometrie und der NMR-spektroskopischen Untersuchungen von einer hohen Reinheit der äußerst hydrolyse- und oxidationsempfindlichen Verbindung ausgegangen.

**HRMS-LIFDI** (m/z): gefunden (berechnet) für  $\text{C}_{29}\text{H}_{49}\text{N}_3\text{Al}$   $[\text{M-H}]^+$  466.3736 (466.3726).

**IR** (ATR [ $\text{cm}^{-1}$ ]):  $\tilde{\nu} = 422$  (m), 433 (w), 469 (s), 497 (s), 535 (vw), 569 (vs), 592 (vs), 640 (vs), 669 (vs), 716 (vs), 776 (vs), 846 (vw), 882 (w), 925 (w), 947 (w), 1008 (m), 1045 (s), 1112 (s), 1135 (w), 1147 (m), 1172 (vw), 1205 (vs), 1247 (m), 1260 (w), 1287 (vw), 1304 (w), 1319 (m), 1357 (s,  $\delta\text{-C-H}$ ), 1372 (s,  $\delta\text{-C-H}$ ), 1395 (s), 1431 (s), 1462 (s, aryl- $\nu\text{-C=C, str}$ ), 1561 (vw,  $\nu\text{-C=C, str}$ ), 1739 (vs,  $\nu_{\text{Al-H, str}}$ ), 1773 (s,  $\nu_{\text{Al-H, str}}$ ), 2696 (w), 2863 (m,  $\nu\text{-C-H, str}$ ), 2936 (s,  $\nu\text{-C-H, str}$ ), 2965 (s) 3049 (vw, aryl- $\nu\text{-C-H, ip}$ ), 3135 (vw, aryl- $\nu\text{-C-H, ip}$ ), 3163 (vw, aryl- $\nu\text{-C-H, ip}$ ).

${}^1\text{H}\{{}^{27}\text{Al}\}$ -NMR (500.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta = 0.91$  (d, 6 H,  ${}^3J_{\text{HH}} = 6.7$  Hz,  $\text{NHCiPr-CH}_3$ ), 1.00 (d, 6 H,  ${}^3J_{\text{HH}} = 6.7$  Hz,  $\text{NHCiPr-CH}_3$ ), 1.14 (s, 3 H,  $\text{cAACc}_d(\text{CH}_3)_2$ ), 1.18 (d, 3 H,  ${}^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz,  $\text{cAACiPr-CH}_3$ ), 1.31 (s, 3 H,  $\text{cAACc}_b(\text{CH}_3)_2$ ), 1.38 (d, 3 H,  ${}^3J_{\text{HH}} = 6.7$  Hz,  $\text{cAACiPr-CH}_3$ ), 1.47 (s, 3 H,  $\text{cAACc}_d(\text{CH}_3)_2$ ), 1.48 (d, 3 H,  ${}^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz,  $\text{cAACiPr-CH}_3$ ), 1.80 (d, 3 H,  ${}^3J_{\text{HH}} = 6.7$  Hz,  $\text{cAACiPr-CH}_3$ ), 1.86 (s, 3 H,  $\text{cAACc}_b(\text{CH}_3)_2$ ),

1.93 – 2.05 (m, 2 H,  ${}_{cAAC}C_cH_2$ ), 3.39 (s, 1 H,  ${}_{cAAC}AlC_aH$ ), 3.73 (sept, 1 H,  ${}^3J_{HH} = 6.7$  Hz,  ${}_{cAAC}iPr-CH$ ), 3.90 ( $S_{br}$ , 1 H,  $Al-H$ ), 4.33 ( $S_{br}$ , 1 H,  $Al-H$ ), 4.50 (sept, 1 H,  ${}^3J_{HH} = 6.8$  Hz,  ${}_{cAAC}iPr-CH$ ), 5.03 (sept, 1 H,  ${}^3J_{HH} = 6.7$  Hz,  ${}_{NHC}iPr-CH$ ), 6.16 (s, 2 H,  $NCHCHN$ ), 7.12 (dd, 1 H,  ${}^3J_{HH} = 7.6$  Hz,  ${}^4J_{HH} = 1.8$  Hz,  ${}_{cAAC}aryl-C_{meta}H$ ), 7.20 (t, 1 H,  ${}^3J_{HH} = 7.6$  Hz,  ${}_{cAAC}aryl-C_{para}H$ ), 7.32 (dd, 1 H,  ${}^3J_{HH} = 7.6$  Hz,  ${}^4J_{HH} = 1.8$  Hz,  ${}_{cAAC}aryl-C_{meta}H$ ).

${}^{13}C\{^1H\}$ -NMR (125.8 MHz,  $C_6D_6$ , 298 K):  $\delta = 23.0$  ( ${}_{NHC}iPr-CH_3$ ), 23.3 ( ${}_{NHC}iPr-CH_3$ ), 25.5 ( ${}_{cAAC}iPr-CH_3$ ), 25.8 ( ${}_{cAAC}iPr-CH_3$ ), 26.1 ( ${}_{cAAC}iPr-CH_3$ ), 27.3 ( ${}_{cAAC}iPr-CH$ ), 27.5 ( ${}_{cAAC}iPr-CH_3$ ), 28.4 ( ${}_{cAAC}C_b(CH_3)_2$ ), 29.3 ( ${}_{cAAC}iPr-CH$ ), 30.2 ( ${}_{cAAC}C_d(CH_3)_2$ ), 30.3 ( ${}_{cAAC}C_b(CH_3)_2$ ), 31.4 ( ${}_{cAAC}C_d(CH_3)_2$ ), 41.4 ( ${}_{cAAC}C_b(CH_3)_2$ ), 51.2 ( ${}_{NHC}iPr-CH$ ), 61.8 ( ${}_{cAAC}C_cH_2$ ), 63.7 ( ${}_{cAAC}C_d(CH_3)_2$ ), 67.3 ( ${}_{cAAC}AlC_aH$ ), 116.9 ( ${}_{NHC}NCHCHN$ ), 124.2 ( ${}_{cAAC}aryl-C_{meta}H$ ), 124.8 ( ${}_{cAAC}aryl-C_{meta}H$ ), 126.2 ( ${}_{cAAC}aryl-C_{para}H$ ), 142.9 ( ${}_{cAAC}aryl-C_{ipso}$ ), 152.8 ( ${}_{cAAC}aryl-C_{ortho}$ ), 153.2 ( ${}_{cAAC}aryl-C_{ortho}$ ), 171.8 ( ${}_{CHN}NCN$ ).

${}^{27}Al\{^1H\}$ -NMR (104.3 MHz,  $C_6D_6$ , 298 K):  $\delta = 115.0$  (FWHM = 3312 Hz).

### Darstellung von $(iPr_2Im^{Me})\cdot AlH_2(cAAC^{Me}H)$ **62**

Zu einer Lösung von  $(iPr_2Im^{Me})\cdot AlH_3$  **47** (75 mg, 350  $\mu$ mol) in 5 ml THF wird bei Raumtemperatur unter Rühren eine Lösung von  $cAAC^{Me}$  (100 mg, 350  $\mu$ mol) in 5 ml THF gegeben. Nach 5 min Rühren bei Raumtemperatur wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der farblose Rückstand in 10 ml *n*-Pentan suspendiert, filtriert und *in vacuo* getrocknet.

Zur Strukturanalyse geeignete Einkristalle wurden durch Lagern einer gesättigten Lösung von  $(iPr_2Im^{Me})\cdot AlH_2(cAAC^{Me}H)$  **62** in *n*-Pentan bei  $-80$  °C erhalten.

*Ausbeute*: 109 mg (230  $\mu$ mol, 66 %) eines farblosen Feststoffes.

**Elementaranalyse**:  $C_{31}H_{55}N_3Al$  (495.78 g/mol): gefunden (berechnet) C 75.23 (75.10), H 10.71 (10.98), N 8.68 (8.48).

**HRMS-LIFDI** (m/z): gefunden (berechnet) für  $C_{31}H_{53}N_3Al$   $[M-2H]^+$  494.4044 (494.4049).

**IR** (ATR [ $cm^{-1}$ ]):  $\tilde{\nu} = 411$  (m), 435 (w), 468 (s), 499 (m), 539 (vw), 567 (s), 579 (m), 604 (s), 639 (s), 650 (s), 679 (vs), 770 (vs), 797 (vs), 847 (vw), 884 (vw), 907 (w), 924 (vw), 949 (vw), 1011 (w), 1047 (m), 1079 (m), 1109 (s), 1134 (w), 1147 (w), 1170 (vw), 1210 (m), 1249 (w), 1304 (w),

1320 (w), 1369 (s,  $\delta$ -C-H), 1434 (s,  $\delta$ -C-H), 1461 (m, aryl- $\nu$ -C=C, *str*), 1625 (w,  $\nu$ -C=C, *str*), 1721 (s,  $\nu$ Al-H, *str*), 1772 (s,  $\nu$ Al-H, *str*), 2679 (w), 2860 (w,  $\nu$ -C-H, *str*), 2923 (m,  $\nu$ -C-H, *str*).

$^1\text{H}\{^{27}\text{Al}\}$ -NMR (500.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta$  = 1.08 (d, 6 H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.1$  Hz,  $\text{NHC}i\text{Pr}-\text{CH}_3$ ), 1.12 (d, 6 H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.1$  Hz,  $\text{NHC}i\text{Pr}-\text{CH}_3$ ), 1.12 (s, 3 H,  $\text{cAAC}C_b(\text{CH}_3)_2$ ), 1.35 (s, 3 H,  $\text{cAAC}C_d(\text{CH}_3)_2$ ), 1.40 (d, 3 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7$  Hz,  $\text{cAAC}i\text{Pr}-\text{CH}_3$ ), 1.44 (d, 3 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7$  Hz,  $\text{cAAC}i\text{Pr}-\text{CH}_3$ ), 1.47 (s, 3 H,  $\text{cAAC}C_d(\text{CH}_3)_2$ ), 1.49 (s, 6 H,  $\text{NHCNCCH}_3\text{CCH}_3\text{N}$ ), 1.51 (d, 3 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7$  Hz,  $\text{cAAC}i\text{Pr}-\text{CH}_3$ ), 1.82 (d, 3 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7$  Hz,  $\text{cAAC}i\text{Pr}-\text{CH}_3$ ), 1.89 (s, 3 H,  $\text{cAAC}C_b(\text{CH}_3)_2$ ), 1.95 – 2.08 (m, 2 H,  $\text{cAAC}C_c\text{H}_2$ ), 3.44 (d, 1 H,  $^3J_{\text{HH}} = 2.3$  Hz,  $\text{cAACAlC}_a\text{H}$ ), 3.80 (sept, 1 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7$  Hz,  $\text{cAAC}i\text{Pr}-\text{CH}$ ), 3.89 (*s*<sub>br</sub>, 1 H, Al-H), 4.37 (*s*<sub>br</sub>, 1 H, Al-H), 4.56 (sept, 1 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7$  Hz,  $\text{cAAC}i\text{Pr}-\text{CH}$ ), 5.48 (sept, 2 H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.1$  Hz,  $\text{NHC}i\text{Pr}-\text{CH}$ ), 7.20 (dd, 1 H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.6$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.7$  Hz,  $\text{cAAC}aryl-\text{C}_{meta}\text{H}$ ), 7.25 (t, 1 H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.6$  Hz,  $\text{cAAC}aryl-\text{C}_{para}\text{H}$ ), 7.35 (dd, 1 H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.6$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.7$  Hz,  $\text{cAAC}aryl-\text{C}_{meta}\text{H}$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta$  = 9.9 ( $\text{NHCNCCH}_3\text{CCH}_3\text{N}$ ), 21.4 ( $\text{NHC}i\text{Pr}-\text{CH}_3$ ), 21.5 ( $\text{NHC}i\text{Pr}-\text{CH}_3$ ), 25.8 ( $\text{cAAC}i\text{Pr}-\text{CH}_3$ ), 25.9 ( $\text{cAAC}i\text{Pr}-\text{CH}_3$ ), 25.9 ( $\text{cAAC}i\text{Pr}-\text{CH}_3$ ), 27.5 ( $\text{cAAC}i\text{Pr}-\text{CH}$ ), 27.6 ( $\text{cAAC}i\text{Pr}-\text{CH}_3$ ), 28.4 ( $\text{cAAC}C_d(\text{CH}_3)_2$ ), 29.5 ( $\text{cAAC}i\text{Pr}-\text{CH}$ ), 30.5 ( $\text{cAAC}C_b(\text{CH}_3)_2$ ), 30.6 ( $\text{cAAC}C_b(\text{CH}_3)_2$ ), 31.4 ( $\text{cAAC}C_d(\text{CH}_3)_2$ ), 41.5 ( $\text{cAAC}C_b(\text{CH}_3)_2$ ), 52.3 ( $\text{NHC}i\text{Pr}-\text{CH}$ ), 61.8 ( $\text{cAAC}C_c\text{H}_2$ ), 63.8 ( $\text{cAAC}C_d(\text{CH}_3)_2$ ), 67.3 ( $\text{cAACAlC}_a\text{H}$ ), 124.1 ( $\text{cAAC}aryl-\text{C}_{meta}\text{H}$ ), 124.8 ( $\text{cAAC}aryl-\text{C}_{meta}\text{H}$ ), 125.9 ( $\text{NHCNCCH}_3\text{CCH}_3\text{N}$ ), 126.2 ( $\text{cAAC}aryl-\text{C}_{para}\text{H}$ ), 142.6 ( $\text{cAAC}aryl-\text{C}_{ipso}$ ), 152.9 ( $\text{cAAC}aryl-\text{C}_{ortho}$ ), 153.1 ( $\text{cAAC}aryl-\text{C}_{ortho}$ ), 171.9 ( $\text{NHCNCN}$ ).

Die Resonanz des Aluminiumatoms wurde im  $^{27}\text{Al}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum nicht beobachtet.

### Darstellung von $(\text{Dipp}_2\text{Im})\cdot\text{AlH}_2(\text{cAAC}^{\text{Me}}\text{H})$ **63**

Zu einer Lösung von  $(\text{Dipp}_2\text{Im})\cdot\text{AlH}_3$  **55** (146 mg, 349  $\mu\text{mol}$ ) in 5 ml THF wird bei Raumtemperatur unter Rühren eine Lösung von  $\text{cAAC}^{\text{Me}}$  (100 mg, 350  $\mu\text{mol}$ ) in 5 ml THF gegeben. Nach 5 min Rühren bei Raumtemperatur wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der farblose Rückstand in 10 ml *n*-Pentan suspendiert, filtriert und *in vacuo* getrocknet.

Zur Strukturanalyse geeignete Einkristalle wurden durch Lagern einer gesättigten Lösung von  $(\text{Dipp}_2\text{Im})\cdot\text{AlH}_2(\text{cAAC}^{\text{Me}}\text{H})$  **63** in Toluol bei  $-30$  °C erhalten.

*Ausbeute*: 122 mg (173  $\mu\text{mol}$ , 49 %) eines farblosen Feststoffes.

**Elementaranalyse:**  $C_{47}H_{70}N_3Al$  (704.08 g/mol): gefunden (berechnet) C 79.75 (80.18), H 10.29 (10.02), N 6.05 (5.97).

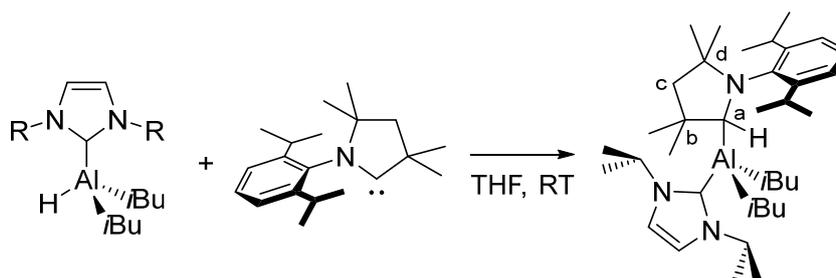
**HRMS-LIFDI** (m/z): gefunden (berechnet) für  $C_{47}H_{70}N_3Al$   $[M]^+$  704.5410 (704.5413).

**IR** (ATR  $[cm^{-1}]$ ):  $\tilde{\nu} = 419$  (vw), 465 (s), 499 (s), 523 (vw), 570 (m), 601 (m), 639 (vs), 693 (vs), 720 (vs), 753 (vs), 778 (vs), 796 (vs), 880 (vw), 935 (m), 1010 (w), 1044 (s), 1058 (m), 1109 (s), 1147 (w), 1204 (s), 1246 (m), 1291 (vw), 1305 (w), 1323 (s,  $\delta_{C-H}$ ), 1359 (s,  $\delta_{C-H}$ ), 1381 (s), 1396 (m), 1462 (vs, aryl- $\nu_{C=C, str}$ ), 1495 (vw, aryl- $\nu_{C=C, str}$ ), 1592 (w,  $\nu_{C=C, str}$ ), 1779 (s,  $\nu_{Al-H, str}$ ) 1804 (s,  $\nu_{Al-H, str}$ ), 2164 (vw), 2695 (vw), 2865 (s,  $\nu_{C-H, str}$ ), 2962 (vs,  $\nu_{C-H, str}$ ), 3045 (vw, aryl- $\nu_{C-H, ip}$ ) 3143 (vw, aryl- $\nu_{C-H, ip}$ ).

**$^1H\{^{27}Al\}$ -NMR** (500.1 MHz,  $C_6D_6$ , 298 K):  $\delta = 0.83$  (d, 3 H,  $^3J_{HH} = 6.8$  Hz,  ${}_{cAAC}iPr-CH_3$ ), 0.92 (d, 12 H,  $^3J_{HH} = 6.8$  Hz,  ${}_{NHC}iPr-CH_3$ ), 1.05 (s, 3 H,  ${}_{cAAC}Cd(CH_3)_2$ ), 1.19 (s, 3 H, ( ${}_{cAAC}iPr-CH_3$ ), 1.30 (d, 6 H,  $^3J_{HH} = 6.8$  Hz,  ${}_{NHC}iPr-CH_3$ ), 1.32 (d, 3 H,  $^3J_{HH} = 6.8$  Hz,  ${}_{cAAC}iPr-CH_3$ ), 1.35 (d, 3 H,  $^3J_{HH} = 6.8$  Hz,  ${}_{cAAC}iPr-CH_3$ ), 1.35 (s, 3 H,  ${}_{cAAC}Cd(CH_3)_2$ ), 1.43 (d, 6 H,  $^3J_{HH} = 6.8$  Hz,  ${}_{NHC}iPr-CH_3$ ), 1.45 (s, 3 H,  ${}_{cAAC}Cd(CH_3)_2$ ), 1.48 (d, 3 H,  $^3J_{HH} = 6.8$  Hz,  ${}_{cAAC}iPr-CH_3$ ), 1.86 – 1.92 (m, 2 H,  ${}_{cAAC}C_cH_2$ ), 2.67 (sept, 2 H,  $^3J_{HH} = 6.8$  Hz,  ${}_{NHC}iPr-CH$ ), 2.79 (sept, 2 H,  $^3J_{HH} = 6.8$  Hz,  ${}_{NHC}iPr-CH$ ), 3.02 (d,  $^3J_{HH} = 3.7$  Hz, 1 H,  ${}_{cAAC}AlC_aH$ ), 3.02 ( $s_{br}$ , 1 H, Al-H), 3.47 ( $s_{br}$ , 1 H, Al-H), 3.47 (sept, 1 H,  $^3J_{HH} = 6.8$  Hz,  ${}_{cAAC}iPr-CH$ ), 4.22 (sept, 1 H,  $^3J_{HH} = 6.8$  Hz,  ${}_{cAAC}iPr-CH$ ), 6.39 (s, 2 H, NCHCHN), 7.00 – 7.22 (m, 9 H,  ${}_{cAAC}aryl-CH$  und  ${}_{NHC}aryl-CH$ ).

**$^{13}C\{^1H\}$ -NMR** (125.8 MHz,  $C_6D_6$ , 298 K):  $\delta = 22.7$  ( ${}_{NHC}iPr-CH_3$ ), 22.8 ( ${}_{NHC}iPr-CH_3$ ), 25.2 ( ${}_{cAAC}iPr-CH_3$ ), 25.7 ( ${}_{cAAC}iPr-CH_3$ ), 26.0 ( ${}_{cAAC}iPr-CH_3$ ), 26.0 ( ${}_{NHC}iPr-CH_3$ ), 26.5 ( ${}_{NHC}iPr-CH_3$ ), 27.0 ( ${}_{cAAC}iPr-CH_3$ ), 27.2 ( ${}_{cAAC}iPr-CH$ ), 28.6 ( ${}_{cAAC}Cd(CH_3)_2$ ), 28.9 ( ${}_{NHC}iPr-CH$ ), 29.1 ( ${}_{cAAC}iPr-CH$ ), 29.1 ( ${}_{NHC}iPr-CH$ ), 30.2 ( ${}_{cAAC}C_b(CH_3)_2$ ), 31.5 ( ${}_{cAAC}Cd(CH_3)_2$ ), 32.1 ( ${}_{cAAC}C_b(CH_3)_2$ ), 40.9 ( ${}_{cAAC}C_b(CH_3)_2$ ), 61.3 ( ${}_{cAAC}C_cH_2$ ), 64.3 ( ${}_{cAAC}Cd(CH_3)_2$ ), 65.8 ( ${}_{cAAC}AlC_aH$ ), 123.7 ( ${}_{cAAC}aryl-C_{meta}H$ ), 124.3 ( ${}_{cAAC}aryl-C_{meta}H$ ), 124.4 ( ${}_{NHC}aryl-C_{meta}H$ ), 124.4 ( ${}_{NHC}aryl-C_{meta}H$ ), 124.9 (NHCNCHCHN), 125.9 ( ${}_{cAAC}aryl-C_{para}H$ ), 130.8 ( ${}_{NHC}aryl-C_{para}H$ ), 135.7 ( ${}_{NHC}aryl-C_{ipso}$ ), 142.7 ( ${}_{cAAC}aryl-C_{ipso}$ ), 145.5 ( ${}_{NHC}aryl-C_{ortho}$ ), 145.9 ( ${}_{NHC}aryl-C_{ortho}$ ), 152.5 ( ${}_{cAAC}aryl-C_{ortho}$ ), 152.6 ( ${}_{cAAC}aryl-C_{ortho}$ ), 179.8 (NHCNCN).

Die Resonanz des Aluminiumatoms wurde im  $^{27}Al\{^1H\}$ -NMR-Spektrum nicht beobachtet.

Darstellung von  $(iPr_2Im) \cdot Al(iBu)_2(cAAC^{Me}H)$  **64**

Zu einer Lösung von  $(iPr_2Im) \cdot Al(iBu)_2H$  **57** (75 mg, 255  $\mu$ mol) in 5 ml THF wird bei Raumtemperatur unter Rühren eine Lösung von  $cAAC^{Me}$  (73 mg, 255  $\mu$ mol) in 5 ml THF gegeben. Nach 5 min Rühren bei Raumtemperatur wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der farblose Rückstand in 10 ml *n*-Pentan suspendiert, filtriert und *in vacuo* getrocknet.

Zur Strukturanalyse geeignete Einkristalle wurden durch Lagern einer gesättigten Lösung von  $(iPr_2Im) \cdot Al(iBu)_2(cAAC^{Me}H)$  **64** in *n*-Pentan bei  $-80$  °C erhalten.

*Ausbeute:* 61 mg (105  $\mu$ mol, 41 %) eines farblosen Feststoffes.

**Elementaranalyse:**  $C_{37}H_{66}N_3Al$  (579.94 g/mol): gefunden (berechnet) C 76.14 (76.63), H 11.35 (11.47), N 6.79 (7.25).

**IR** (ATR [ $cm^{-1}$ ]):  $\tilde{\nu}$  = 429 (vs), 452 (m), 473 (w), 490 (s), 537 (w), 572 (s), 595 (m), 617 (s), 647 (vs), 683 (vs), 765 (vs), 792 (m), 809 (m), 835 (w), 879 (w), 891 (w), 926 (w), 941 (w), 969 (vw), 1001 (m), 1016 (s), 1026 (m), 1064 (s), 1096 (m), 1111 (s), 1127 (m), 1175 (s), 1206 (vs), 1243 (m), 1266 (w), 1288 (w), 1307 (m), 1335 (vw), 1360 (s,  $\delta_{C-H}$ ), 1373 (vs,  $\delta_{C-H}$ ), 1391 (s,  $\delta_{C-H}$ ), 1412 (w), 1430 (s, aryl- $\nu_{C=C, str}$ ), 1456 (vs, aryl- $\nu_{C=C, str}$ ), 1568 (w,  $\nu_{C=C, str}$ ), 1666 (vw), 1993 (vw), 2160 (vw), 2851 (vs,  $\nu_{C-H, str}$ ), 2941 (vs,  $\nu_{C-H, str}$ ), 2992 (m,  $\nu_{C-H, str}$ ), 3012 (vw, aryl- $\nu_{C-H, ip}$ ), 3048 (vw, aryl- $\nu_{C-H, ip}$ ), 3143 (vw, aryl- $\nu_{C-H, ip}$ ), 3174 (vw, aryl- $\nu_{C-H, ip}$ ).

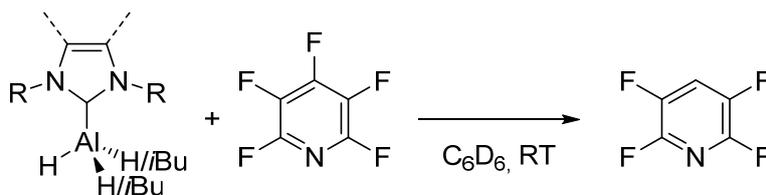
**$^1H\{^{27}Al\}$ -NMR** (500.1 MHz,  $C_6D_6$ , 298 K):  $\delta$  = -0.45 (dd, 1 H,  $^2J_{HH} = 14.5$  Hz,  $^3J_{HH} = 10.1$  Hz, *iBu-CH<sub>2</sub>*), -0.17 (dd, 1 H,  $^2J_{HH} = 14.5$  Hz,  $^3J_{HH} = 4.5$  Hz, *iBu-CH<sub>2</sub>*), 0.53 (dd, 1 H,  $^2J_{HH} = 14.6$  Hz,  $^3J_{HH} = 10.1$  Hz, *iBu-CH<sub>2</sub>*), 0.80 (d, 3 H,  $^3J_{HH} = 6.6$  Hz, *iBu-CH<sub>3</sub>*), 0.99 (s, 3 H,  $cAAC_{Cb}(CH_3)_2$ ), 1.06 (d, 3 H,  $^3J_{HH} = 6.5$  Hz, *iBu-CH<sub>3</sub>*), 1.08 (m, 1 H, *iBu-CH<sub>2</sub>*), 1.09 (d, 3 H,  $^3J_{HH} = 6.5$  Hz,  $NHcIPr-CH_3$ ), 1.15 (s, 3 H,  $cAAC_{Cd}(CH_3)_2$ ), 1.28 (d, 3 H,  $^3J_{HH} = 6.5$  Hz, *iBu-CH<sub>3</sub>*), 1.36 (d, 3 H,  $^3J_{HH} = 6.5$  Hz,  $cAACiPr-CH_3$ ), 1.42 (d, 3 H,  $cAACiPr-CH_3$ ), 1.43 (d, 3 H, *iBu-CH<sub>3</sub>*), 1.45 (d, 3 H,  $cAACiPr-CH_3$ ), 1.52 (s, 3 H,  $cAAC_{Cb}(CH_3)_2$ ),

1.65 (d, 3 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz,  ${}_{\text{cAAC}}i\text{Pr-CH}_3$ ), 1.79 (s, 3 H,  ${}_{\text{cAAC}}\text{C}_d(\text{CH}_3)_2$ ), 1.88 (d, 1 H,  $^2J_{\text{HH}} = 12.1$  Hz  ${}_{\text{cAAC}}\text{C}_c\text{H}_2$ ), 2.02 (m, 1 H,  $i\text{Bu-CH}$ ), 2.16 (d, 1 H,  $^2J_{\text{HH}} = 12.1$  Hz  ${}_{\text{cAAC}}\text{C}_c\text{H}_2$ ), 2.36 (m, 1 H,  $i\text{Bu-CH}$ ), 3.12 (s, 1 H,  ${}_{\text{cAAC}}\text{AlC}_a\text{H}$ ), 3.57 (sept, 1 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.6$  Hz,  ${}_{\text{cAAC}}i\text{Pr-CH}$ ), 4.57 (sept, 1 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz,  ${}_{\text{cAAC}}i\text{Pr-CH}$ ), 5.21 (sept<sub>br</sub>, 2 H,  $\text{NHC}i\text{Pr-CH}$ ), 6.21 (s, 2 H,  $\text{NCHCHN}$ ), 7.16 (dd, 1 H,  ${}_{\text{cAAC}}\text{aryl-C}_{\text{meta}}\text{H}$ ), 7.24 (t, 1 H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.6$  Hz,  ${}_{\text{cAAC}}\text{aryl-C}_{\text{para}}\text{H}$ ), 7.35 (dd, 1 H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.6$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.8$  Hz,  ${}_{\text{cAAC}}\text{aryl-C}_{\text{meta}}\text{H}$ ).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (125.8 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta = 23.0$  ( $i\text{Bu-CH}_2$ ), 23.9 ( $\text{NHC}i\text{Pr-CH}_3$ ), 24.1 ( $\text{NHC}i\text{Pr-CH}_3$ ), 25.7 ( ${}_{\text{cAAC}}i\text{Pr-CH}_3$ ), 25.9 ( ${}_{\text{cAAC}}i\text{Pr-CH}_3$ ), 26.0 ( ${}_{\text{cAAC}}i\text{Pr-CH}_3$ ), 26.5 ( $i\text{Bu-CH}_2$ ), 27.5 ( ${}_{\text{cAAC}}i\text{Pr-CH}$ ), 27.5 ( $i\text{Bu-CH}$ ), 27.6 ( ${}_{\text{cAAC}}i\text{Pr-CH}_3$ ), 27.9 ( $i\text{Bu-CH}$ ), 27.9 ( $i\text{Bu-CH}_3$ ), 28.7 ( ${}_{\text{cAAC}}i\text{Pr-CH}$ ), 29.0 ( $i\text{Bu-CH}_3$ ), 29.4 ( ${}_{\text{cAAC}}\text{C}_d(\text{CH}_3)_2$ ), 30.1 ( $i\text{Bu-CH}_3$ ), 30.7 ( $i\text{Bu-CH}_3$ ), 33.3 ( ${}_{\text{cAAC}}\text{C}_{b,d}(\text{CH}_3)_2$ ), 34.4 ( ${}_{\text{cAAC}}\text{C}_b(\text{CH}_3)_2$ ), 41.9 ( ${}_{\text{cAAC}}\text{C}_b(\text{CH}_3)_2$ ), 50.2 ( $\text{NHC}i\text{Pr-CH}$ ), 61.2 ( ${}_{\text{cAAC}}\text{C}_c\text{H}_2$ ), 64.1 ( ${}_{\text{cAAC}}\text{C}_d(\text{CH}_3)_2$ ), 72.2 ( ${}_{\text{cAAC}}\text{AlC}_a\text{H}$ ), 117.3 ( $\text{NCHCHN}$ ), 124.2 ( ${}_{\text{cAAC}}\text{aryl-C}_{\text{meta}}\text{H}$ ), 125.2 ( ${}_{\text{cAAC}}\text{aryl-C}_{\text{meta}}\text{H}$ ), 125.5 ( ${}_{\text{cAAC}}\text{aryl-C}_{\text{para}}\text{H}$ ), 147.0 ( ${}_{\text{cAAC}}\text{aryl-C}_{\text{ipso}}$ ), 149.9 ( ${}_{\text{cAAC}}\text{aryl-C}_{\text{ortho}}$ ), 152.2 ( ${}_{\text{cAAC}}\text{aryl-C}_{\text{ortho}}$ ), 174.4 ( $\text{CHNNCN}$ ).

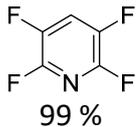
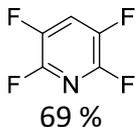
### 3.4.5 (NHC)·ALAN VERMITTELTE HYDRODEFLUORIERUNG VON FLUORAROMATEN

#### 3.4.5.1 (NHC)·ALAN VERMITTELTE HYDRODEFLUORIERUNG VON PERFLUORPYRIDIN



In einem Young-NMR-Rohr wird zu einer Lösung von (NHC)·AlH<sub>3</sub> in 600 µl C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> bei Raumtemperatur Pentafluorpyridin in einer Stöchiometrie von 1:1 gegeben. Der Reaktionsverlauf wird unmittelbar nach Zusammengabe anhand von <sup>19</sup>F-NMR-spektroskopischen Untersuchungen verfolgt und das Reaktionsprodukt mittels der Resonanzen im <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum identifiziert.

(NHC)·Addukt	Pentafluorpyridin	Umsatz	Produkt	Dauer
(Me <sub>2</sub> Im)·AlH <sub>3</sub> <b>44</b> 10 mg (79.3 µmol)	8.7 µl (13.4 mg, 79.3 µmol)	99 %	 99 %	0 h
(Me <sub>2</sub> Im <sup>Me</sup> )·AlH <sub>3</sub> <b>45</b> 10 mg (64.9 µmol)	7.1 µl (11.0 mg, 64.9 µmol)	99 %	 93 %	0 h
(iPr <sub>2</sub> Im)·AlH <sub>3</sub> <b>46</b> 15 mg (82.3 µmol)	9.0 µl (13.9 mg, 82.3 µmol)	99 %	 75 %	6 h
(iPr <sub>2</sub> Im <sup>Me</sup> )·AlH <sub>3</sub> <b>47</b> 15 mg (71.3 µmol)	7.8 µl (12.1 mg, 71.3 µmol)	99 %	 45 %	0 h

(Dipp <sub>2</sub> Im)·AlH <sub>3</sub> <b>55</b> 27 mg (64.5 μmol)	7.1 μl (10.9 mg, 64.5 μmol)	99 %	 99 %	0 h
(iPr <sub>2</sub> Im)·Al <i>i</i> Bu <sub>2</sub> H <b>57</b> 20 mg (67.9 μmol)	7.5 μl (11.5 mg, 67.9 μmol)	86 %	 69 %	6 h
(Dipp <sub>2</sub> Im)·Al <i>i</i> Bu <sub>2</sub> H <b>58</b> 27 mg (50.9 μmol)	5.6 μl (8.6 mg, 50.9 μmol)	99 %	 13 %	0 h

*Pentafluoropyridin:*

<sup>19</sup>F-NMR (376.8 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K): δ = -91.6 (m, 2 F), 140.1 (m, 2 F)

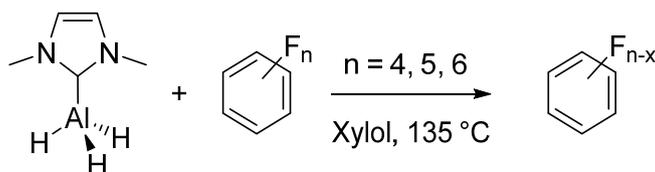
*Produkt der Umsetzung von (iPr<sub>2</sub>Im)·Al*i*Bu<sub>2</sub>H **57** mit Pentafluoropyridin:*

<sup>1</sup>H-NMR (400.4 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K): δ = 0.36 (m, 2 H<sub>A</sub>, *i*Bu-CH<sub>2</sub>), 0.50 (ddd, 1 H<sub>B</sub>, *i*Bu-CH<sub>2</sub>), 0.98 (d, 12 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz, <sub>NHC*i*Pr</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.32 (d, 6 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.49 Hz, *i*Bu-CH<sub>3</sub>), 1.36 (d, 6 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.5 Hz, *i*Bu-CH<sub>3</sub>), 2.26 (sept, 2 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.5 Hz, *i*Bu-CH), 5.18 (sept, 2 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz, J<sub>HF</sub> = 3.6 Hz, <sub>NHC*i*Pr</sub>-CH), 6.19 (s, 2 H, NCHCHN).

### 3.4.5.2 (NHC)·ALAN VERMITTELTE HYDRODEFLUORIERUNG VON FLUORBENZOLEN

#### Hydrodefluorierung von Fluorbenzolen mit (Me<sub>2</sub>Im)·AlH<sub>3</sub> **44**

In einem Young-NMR-Rohr wird zu einer Lösung von (Me<sub>2</sub>Im)·AlH<sub>3</sub> **44** (10 mg, 73.3 μmol) in 600 μl Xylol bei Raumtemperatur der entsprechende Fluoraromat gegeben. Anschließend wird die Reaktionslösung auf 135 °C erhitzt und der Reaktionsverlauf mittels <sup>19</sup>F-NMR-spektroskopischen Untersuchungen verfolgt. Die Reaktionsprodukte wurden anhand der Resonanzen im <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum identifiziert und deren Zuordnung durch GC-MS-Untersuchungen bestätigt. Die Ausbeuten wurden durch Integration der <sup>19</sup>F-NMR-Resonanzen bestimmt.

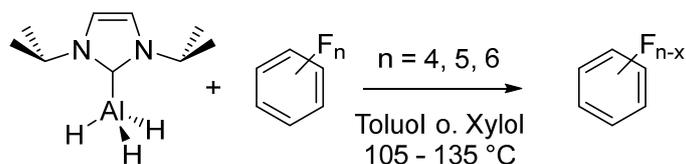


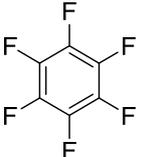
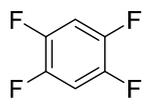
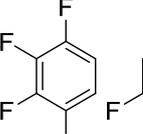
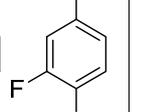
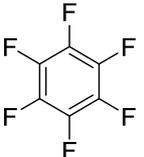
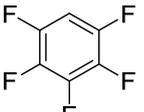
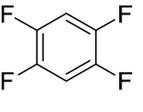
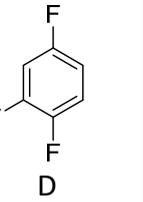
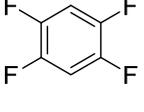
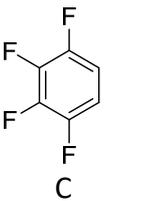
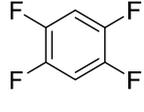
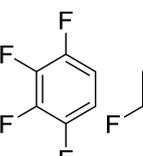
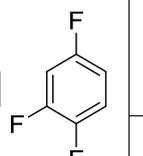
Substrat	Alan : Aromat	Produkt	Lösungsmittel Temperatur	Dauer
 9.2 $\mu$ l (14.8 mg, 79.3 $\mu$ mol)	1 : 1	 18 %  74 %  3 %  4 %	Xylol 135 °C	25 h
 8.8 $\mu$ l (13.3 mg, 79.3 $\mu$ mol)	1 : 1	 77 %  2 %	Xylol 135 °C	25 h
 8.9 $\mu$ l (11.9 mg, 79.3 $\mu$ mol)	1 : 1	-	Xylol 135 °C	25 h
 8.5 $\mu$ l (11.9 mg, 79.3 $\mu$ mol)	1 : 1	 19 %	Xylol 135 °C	25 h

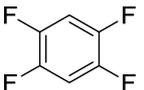
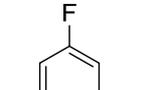
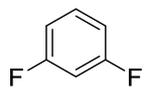
### Hydrodefluorierung von Fluorbenzolen mit (*i*Pr<sub>2</sub>Im)·AlH<sub>3</sub> **46**

In einem Young-NMR-Rohr wird zu einer Lösung von (*i*Pr<sub>2</sub>Im)·AlH<sub>3</sub> **46** (15 mg, 82.4  $\mu$ mol) in 600  $\mu$ l des entsprechenden Lösungsmittel (Toluol oder Xylol) bei Raumtemperatur der entsprechende Fluoraromat gegeben. Anschließend wird die Reaktionslösung erhitzt und der Reaktionsverlauf mittels <sup>19</sup>F-NMR-spektroskopischen Untersuchungen verfolgt. Die Reaktionsprodukte wurden anhand der Resonanzen im <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum identifiziert und

deren Zuordnung durch GC-MS-Untersuchungen bestätigt. Die Ausbeuten wurden durch Integration der  $^{19}\text{F}$ -NMR-Resonanzen bestimmt.

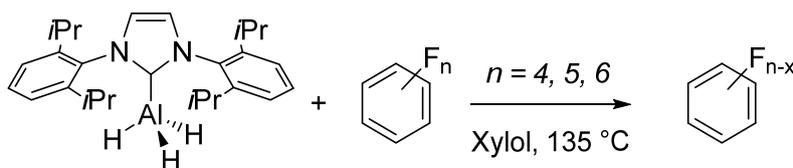


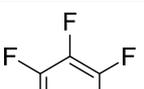
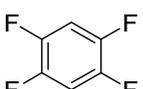
Substrat	Alan : Aromat	Produkt	Lösungsmittel Temperatur	Ausbeute	Dauer
 9.5 $\mu\text{l}$ (15.3 mg, 82.4 $\mu\text{mol}$ )	1 : 1	   B      C      D	Xylol 135 °C	B 71 % C 8 % D 21 %	60 h
 28.5 $\mu\text{l}$ (45.9 mg, 247 $\mu\text{mol}$ )	1 : 3	  A      B	Toluol 105 °C	A 34 % B 9 % C 2 % D 3 %	84 h
		  C      D	Xylol 135 °C	A 37% B 13 % C 3 % D 5 %	12 h
 9.1 $\mu\text{l}$ (13.8 mg, 82.4 $\mu\text{mol}$ )	1 : 1	  B      C	Toluol 105 °C	B 43 % C 10 %	84 h
		Xylol 135 °C	B 99 %	72 h	
 27.4 $\mu\text{l}$ (41.5 mg, 247 $\mu\text{mol}$ )	1 : 3	   B      C      D	Toluol 105 °C	B 22 % C 5 %	84 h
		Xylol 135 °C	B 41% D 5 %	36 h	

 9.3 $\mu\text{l}$ (12.4 mg, 82.4 $\mu\text{mol}$ )	1 : 1	-	Xylol 135 °C	-	60 h
 8.5 $\mu\text{l}$ (10.9 mg, 82.4 $\mu\text{mol}$ )	1 : 1	 < 1 %	Xylol 135 °C		36 h

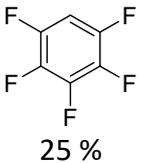
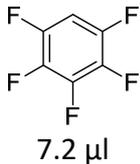
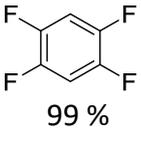
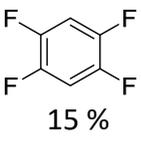
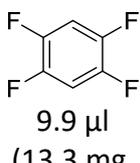
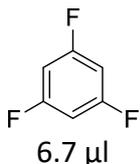
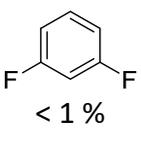
### Hydrodefluorierung von Fluorbenzolen mit (Dipp<sub>2</sub>Im)·AlH<sub>3</sub> 55

In einem Young-NMR-Rohr wird zu einer Lösung von (Dipp<sub>2</sub>Im)·AlH<sub>3</sub> **55** (Stöchiometrie 1 : 1 = 27 mg, 64.5  $\mu\text{mol}$ ; Stöchiometrie 1 : 3 = 10 mg, 23.9  $\mu\text{mol}$ ) in 600  $\mu\text{l}$  Xylol bei Raumtemperatur der entsprechende Fluoraromat gegeben. Anschließend wird die Reaktionslösung auf 135 °C erhitzt und der Reaktionsverlauf mittels <sup>19</sup>F-NMR-spektroskopischen Untersuchungen verfolgt. Die Reaktionsprodukte wurden anhand der Resonanzen im <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum identifiziert und deren Zuordnung durch GC-MS-Untersuchungen bestätigt. Die Ausbeuten wurden durch Integration der <sup>19</sup>F-NMR-Resonanzen bestimmt



Substrat	Stöchiometrie Alan : Aromat	Produkt	Lösungsmittel Temperatur	Dauer
 7.4 $\mu\text{l}$ (12.0 mg, 64.5 $\mu\text{mol}$ )	1 : 1	 41 % C <sub>6</sub> F <sub>6</sub> wird quantitativ umgesetzt	Xylol 135 °C	60 h

## EXPERIMENTELLER TEIL

 8.3 $\mu$ l (13.3 mg, 71.7 $\mu$ mol)	1 : 3	 25 %	Xylol 135 °C	48 h
 7.2 $\mu$ l (10.8 mg, 64.5 $\mu$ mol)	1 : 1	 99 %	Xylol 135 °C	48 h
 8.0 $\mu$ l (12.0 mg, 71.7 $\mu$ mol)	1 : 3	 15 %	Xylol 135 °C	48 h
 9.9 $\mu$ l (13.3 mg, 64.5 $\mu$ mol)	1 : 1	-	Xylol 135 °C	60 h
 6.7 $\mu$ l (8.5 mg, 64.5 $\mu$ mol)	1 : 1	 < 1 %	Xylol 135 °C	12 h

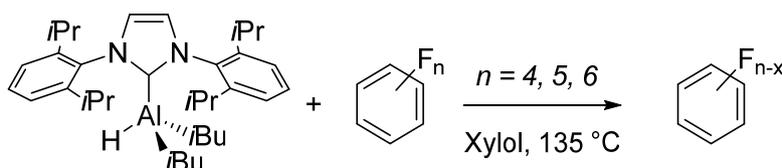
Zeitverlaufsexperiment zur Hydrodefluorierung von  $C_6F_5H$  mit  $(Dipp_2Im) \cdot AlH_3$  **55** zu 1,2,4,5- $C_6F_4H_2$

In einem Young-NMR-Rohr wird zu einer Lösung von  $(Dipp_2Im) \cdot AlH_3$  **55** (27 mg, 64.5  $\mu$ mol) in 600  $\mu$ l Mesitylen- $d_{12}$  bei Raumtemperatur Pentafluorbenzol (7.2  $\mu$ l, 10.8 mg, 64.5  $\mu$ mol)

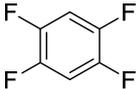
gegeben. Anschließend wird die Reaktionslösung im NMR-Gerät auf 135 °C erhitzt und mittels  $^{19}\text{F}$ -NMR-spektroskopischen Untersuchungen verfolgt.

### Hydrodefluorierung von Fluorbenzolen mit $(\text{Dipp}_2\text{Im})\cdot\text{Al}/\text{Bu}_2\text{H}_3$ **58**

In einem Young-NMR-Rohr wird zu einer Lösung von  $(\text{Dipp}_2\text{Im})\cdot\text{Al}/\text{Bu}_2\text{H}_3$  **58** (45 mg, 84.8  $\mu\text{mol}$ ) in 600  $\mu\text{l}$  Xylol bei Raumtemperatur der entsprechende Fluoraromat gegeben. Anschließend wird die Reaktionslösung auf 135 °C erhitzt und der Reaktionsverlauf mittels  $^{19}\text{F}$ -NMR-spektroskopischen Untersuchungen verfolgt. Die Reaktionsprodukte wurden anhand der Resonanzen im  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum identifiziert und deren Zuordnung durch GC-MS-Untersuchungen bestätigt. Die Ausbeuten wurden durch Integration der  $^{19}\text{F}$ -NMR-Resonanzen bestimmt.



	Stöchiometrie Alan : Aromat	Produkt	Lösungsmittel Temperatur	Dauer
 9.8 $\mu\text{l}$ (15.8 mg, 84.8 $\mu\text{mol}$ )	1 : 1	 51 % <1 %	Xylol 135 °C	12 h
 9.4 $\mu\text{l}$ (14.3 mg, 84.8 $\mu\text{mol}$ )	1 : 1	 99 %	Xylol 135 °C	12 h

 9.5 $\mu$ l (12.7 mg, 84.8 $\mu$ mol)	1 : 1	-	Xylol 135 °C	60 h
 8.8 $\mu$ l (11.2 mg, 84.8 $\mu$ mol)	1 : 1	-	Xylol 135 °C	60 h

### Spektroskopische Daten der Fluoraromaten: <sup>[313]</sup>

#### Hexafluorbenzol:

<sup>19</sup>F-NMR (376.8 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K):  $\delta = -162.9$  (6 F).

GC/MS ( $t = 0.77$  min):  $m/z$  186 [M]<sup>+</sup>

#### Pentafluorbenzol

<sup>19</sup>F-NMR (376.8 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K):  $\delta = -139.1$  (m, 1  $F_{\text{meta}}$ ),  $-154.0$  (m, 1  $F_{\text{ipso}}$ ),  $-162.9$  (m, 1  $F_{\text{ortho}}$ ).

GC/MS ( $t = 0.86$  min):  $m/z$  168 [M]<sup>+</sup>

#### 1,2,4,5-Tetrafluorbenzol

<sup>19</sup>F-NMR (376.8 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K):  $\delta = -139.8$  (m, 4 F).

GC/MS ( $t = 0.94$  min):  $m/z$  150 [M]<sup>+</sup>

#### 1,2,3,4-Tetrafluorbenzol

<sup>19</sup>F-NMR (376.8 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K):  $\delta = -139.8$  (m, 2 F),  $156.8$  (m, 2 F).

GC/MS ( $t = 1.06$  min):  $m/z$  150 [M]<sup>+</sup>

*1,2,4-Trifluorbenzol*

<sup>19</sup>F-NMR (376.8 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K):  $\delta = -115.3$  (m, 1  $F_{\text{para}}$ ),  $-143.1$  (m, 1  $F_{\text{ipso}}$ ),  $-155.9$  (m, 1  $F_{\text{ortho}}$ ).

GC/MS ( $t = 1.00$  min):  $m/z$  132 [M]<sup>+</sup>

*1,3,5-Trifluorbenzol*

<sup>19</sup>F-NMR (376.8 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K):  $\delta = -110.1$  (m, 1  $F_{\text{ortho}}$ ).

GC/MS ( $t = 0.80$  min):  $m/z$  132 [M]<sup>+</sup>

## 4. KRISTALLOGRAPHISCHER TEIL

### 4.1 ALLGEMEINE BEMERKUNGEN

Die im Rahmen dieser Arbeit diskutierten Kristallstrukturanalysen wurden durch röntgenographische Untersuchungen an einem Bruker Smart Apex I Diffraktometer (ausgestattet mit einem CCD-Detektor und einer nicht kommerziell erhältlichen Kühleinheit) beziehungsweise an einem Bruker X8 Apex II Diffraktometer (ausgestattet mit einem CCD-Detektor und einer Oxford Cryosystem-Kühleinheit) erhalten. Als Strahlungsquelle diente eine Röntgenröhre mit einer Drehanode mit Mo-K $\alpha$ -Strahlung (0.71073 Å) ausgestattet mit einem nachgeschalteten Graphit- beziehungsweise Multilayer-Monochromator. Die Einkristalle wurden mit perfluorierten Polyalkylether an einem Glasfaden oder Micro Mount auf dem Goniometerkopf befestigt.

### 4.2 EINKRISTALLSTRUKTURANALYSEN

Die Einkristallstrukturanalysen lassen sich in folgende Punkte unterteilen:

1. Bestimmung der Orientierungsmatrix und der Gitterkonstanten anhand der Orientierungsparameter
  - a) Von 25-30 Reflexen mit  $10^\circ < 2\theta < 25^\circ$
  - b) Von 500 -1500 Reflexen im gesamten Messbereich aus mehreren Aufnahmen bei verschiedenen Drehwinkeln  $\phi$ .
2. Bestimmung der Reflexintensitäten durch Anpassung der Integrationsbedingungen an das gemittelte Reflexprofil und anschließendes Auslesen aller Aufnahmen

3. Datenreduktion: Umrechnung der Reflexintensitäten durch Anwendung einer Lorentz- beziehungsweise Polarisationskorrektur.
4. Strukturlösung erfolgte durch die „intrinsic phasing methode“ (ShelXT) und die anschließende Strukturverfeinerung mit Hilfe des Programmpakets ShelXTL-97.<sup>[347-350]</sup> Lösung der Kristallstruktur mittels direkter Methoden und anschließender Differenz-Fourier-Synthese; Optimierung der Atomparameter nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen  $F_0^2$  für die gesamte Matrix.

Die angegebenen Gütefaktoren  $R_1$  (für die beobachteten Daten) und  $wR_2$  (für alle Daten) lassen sich nach folgenden Gleichungen berechnen:

$$R_1 = \frac{\sum_{hkl} ||F_0| - |F_c||}{\sum_{hkl} |F_0|}$$

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w(F_0^2 - F_c^2)^2}{\sum_{hkl} w(F_0^2)^2}}$$

$$Goof = \sqrt{\frac{\sum w(F_0^2 - F_c^2)^2}{(m - n)}}$$

mit  $m$  = Zahl der Reflexe und  $n$  = Zahl der Parameter

Die Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit des Atomfaktors  $f_0$  wurde durch die Arbeiten von Debye und Waller eingeführt.<sup>[351-352]</sup> Mit dem Debye-Waller-Korrekturfaktor  $B$  ergibt sich für den temperaturabhängigen Atomfaktor  $f$ :

$$f = f_0 \cdot \exp\left(-B \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}\right)$$

$$\text{mit } B = 8\pi^2 \bar{u}^2 = 8\pi^2 U$$

$\bar{u}$  ist die mittlere quadratische Auslenkung des Atoms senkrecht zur Netzebene. Das anisotrope Schwingungsverhalten eines Atoms im Kristall wird mit Hilfe eines Schwingungsellipsoids beschrieben, dessen räumliche Lage durch die sechs Koeffizienten  $U_{ij}$

des Schwingungstensors angegeben wird. Der äquivalente Temperaturfaktor  $U_{eq}$  beziehungsweise  $U_{iso}$  ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Tensors:

$$U_{eq} = \frac{1}{3} \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$$

mit  $a_{ij}$  = Gitterkonstanten und  $a_{ij}^*$  = reziproke Gitterkonstanten

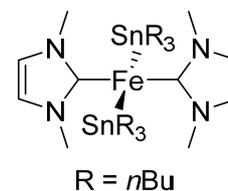
Die  $R_1$ - und  $wR_2$ -Werte beziehen sich jeweils auf beobachtete Reflexe ( $I > 2\sigma(I)$ ) beziehungsweise auf alle Daten. Alle Atome außer Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Sofern nicht anders vermerkt, wurden den Wasserstoffatomen idealisierte Positionen zugewiesen.

## 4.3 KRISTALLOGRAPHISCHE DATEN

### KAPITEL 1.3.1.3: Darstellung und Reaktivität NHC-stabilerter Eisen(II)-Komplexe

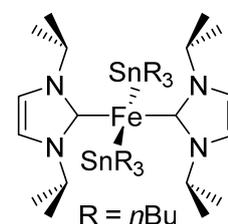
Daten zur Einkristallstrukturanalyse von *trans*-[Fe(Me<sub>2</sub>Im)(SnnBu<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] **16**:

C<sub>34</sub>H<sub>70</sub>FeN<sub>4</sub>Sn<sub>2</sub>,  $M_r = 828.17 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $T = 100(2) \text{ K}$ , Wellenlänge =  $0.71073 \text{ \AA}$ ,  
 monokline Raumgruppe  $P2_1/n$ ,  $a = 9.627(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 15.659(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 13.048(3) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 94.065(5)^\circ$ ,  $\gamma = 90^\circ$ ,  $V = 1962.0(7) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{calcd.}} = 1.402 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ,  $\mu = 1.654 \text{ mm}^{-1}$ ,  $F(000) = 856$ , 24438 Reflexe in  $-11 \leq h \leq 11$ ,  $-19 \leq k \leq 19$ ,  $-15 \leq l \leq 15$  gemessen in dem Bereich von  $2.035 < \vartheta < 26.006^\circ$ , 3807 unabhängige Reflexe, 3162 beobachtete Reflexe in  $[I > 2\sigma(I)]$ , 192 Parameter, 0 restrains, Gütefaktoren  $R$  für alle Daten  $R_1 = 0.0463$ ,  $wR_2 = 0.0872$ , für  $[I > 2\sigma(I)]$   $R_1 = 0.0326$ ,  $wR_2 = 0.0766$ , Restelektronendichte =  $1.034 / -1.508 \text{ e \AA}^{-3}$ ,  $Goof = 1.36$ ,  $CCDC: 1511938$ .

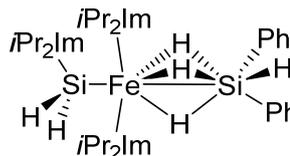


Daten zur Einkristallstrukturanalyse von *trans*-[Fe(*i*Pr<sub>2</sub>Im)(SnnBu<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] **17**:

C<sub>42</sub>H<sub>86</sub>FeN<sub>4</sub>Sn<sub>2</sub>,  $M_r = 940.42 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $T = 168(2) \text{ K}$ , Wellenlänge =  $0.71073 \text{ \AA}$ ,  
 trikline Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $a = 9.5043(14) \text{ \AA}$ ,  $b = 11.2846(16) \text{ \AA}$ ,  $c = 12.7354(19) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 74.138(2)^\circ$ ,  $\beta = 75.604(2)^\circ$ ,  $\gamma = 73.339(2)^\circ$ ,  $V = 1237.1(3) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 1$ ,  $\rho_{\text{calcd.}} = 1.262 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ,  $\mu = 1.320 \text{ mm}^{-1}$ ,  $F(000) = 492$ , 24976 Reflexe in  $-11 \leq h \leq 11$ ,  $-13 \leq k \leq 13$ ,  $-15 \leq l \leq 15$  gemessen in dem Bereich von  $1.691 < \vartheta < 26.208^\circ$ , 4939 unabhängige Reflexe, 4497 beobachtete Reflexe in  $[I > 2\sigma(I)]$ , 230 Parameter, 0 restrains, Gütefaktoren  $R$  für alle Daten  $R_1 = 0.0297$ ,  $wR_2 = 0.0680$ , für  $[I > 2\sigma(I)]$   $R_1 = 0.0253$ ,  $wR_2 = 0.0647$ , Restelektronendichte =  $1.109 / -0.669 \text{ e \AA}^{-3}$ ,  $Goof = 1.086$ ,  $CCDC: 1511937$ .



Daten zur Einkristallstrukturanalyse von  $[\text{Fe}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\mu^2\text{-H})_3(\text{SiPh}_2\text{H})\{\{\text{iPr}_2\text{Im}\}\text{SiH}_2\}]$  **18**:

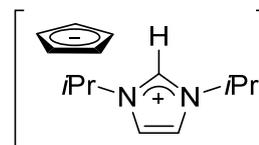


$\text{C}_{39}\text{H}_{64}\text{FeN}_6\text{Si}_2$ ,  $M_r = 728.99 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $T = 100(2) \text{ K}$ , Wellenlänge =  $0.71073 \text{ \AA}$ , monokline Raumgruppe  $P2_1/c$ ,  $a = 14.065(6) \text{ \AA}$ ,  $b = 12.592(6) \text{ \AA}$ ,  $c = 27.040(12) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 90.602(13)^\circ$ ,  $\gamma = 90^\circ$ ,  $V = 4789(4) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{calcd.}} = 1.011 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ,  $\mu = 0.394 \text{ mm}^{-1}$ ,  $F(000) = 1576$ , 45770 Reflexe in  $-15 \leq h \leq 17$ ,  $-15 \leq k \leq 15$ ,  $-33 \leq l \leq 33$  gemessen in dem Bereich von  $1.448 < \vartheta < 26.241^\circ$ , 9590 unabhängige Reflexe, 6558 beobachtete Reflexe in  $[I > 2\sigma(I)]$ , 230 Parameter, 0 restrains, Gütefaktoren  $R$  für alle Daten  $R_1 = 0.0817$ ,  $wR_2 = 0.1243$ , für  $[I > 2\sigma(I)]$   $R_1 = 0.0449$ ,  $wR_2 = 0.1051$ , Restelektronendichte =  $0.599 / -0.367 \text{ e \AA}^{-3}$ ,  $\text{Goof} = 1.002$ ,  $\text{CCDC: } 1511936$ .

### KAPITEL 1.3.2: DARSTELLUNG UND REAKTIVITÄT NHC-STABILISIERTER EISEN(II)-HALBSANDWICHKOMPLEXE

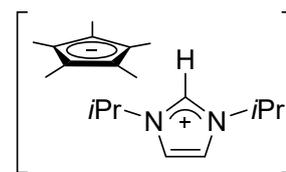
Daten zur Einkristallstrukturanalyse von  $[\text{iPr}_2\text{ImH}]^+[\text{C}_5\text{H}_5]^-$ :

$\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{N}_2$ ,  $M_r = 218.33 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $T = 100(2) \text{ K}$ , Wellenlänge =  $0.71073 \text{ \AA}$ , orthorhombische Raumgruppe  $Pbca$ ,  $a = 14.4758(19) \text{ \AA}$ ,  $b = 11.3292(16) \text{ \AA}$ ,  $c = 16.103(2) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 90^\circ$ ,  $V = 2640.8(6) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 8$ ,  $\rho_{\text{calcd.}} = 1.098 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ,  $\mu = 0.065 \text{ mm}^{-1}$ ,  $F(000) = 960$ , 28626 Reflexe in  $-18 \leq h \leq 18$ ,  $-14 \leq k \leq 14$ ,  $-20 \leq l \leq 20$  gemessen in dem Bereich von  $2.530 < \vartheta < 26.372^\circ$ , 2695 unabhängige Reflexe, 2044 beobachtete Reflexe in  $[I > 2\sigma(I)]$ , 149 Parameter, 0 restrains, Gütefaktoren  $R$  für alle Daten  $R_1 = 0.0600$ ,  $wR_2 = 0.1074$ , für  $[I > 2\sigma(I)]$   $R_1 = 0.0398$ ,  $wR_2 = 0.0965$ , Restelektronendichte =  $0.234 / -0.161 \text{ e \AA}^{-3}$ ,  $\text{Goof} = 1.046$ .



Daten zur Einkristallstrukturanalyse von  $[\text{iPr}_2\text{ImH}]^+[\text{C}_5\text{Me}_5]^-$ :

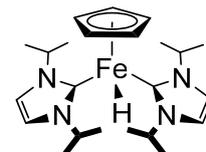
$\text{C}_{19}\text{H}_{32}\text{N}_2$ ,  $M_r = 288.47 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $T = 100(2) \text{ K}$ , Wellenlänge =  $0.71073 \text{ \AA}$ , monokline Raumgruppe  $P2_1/n$ ,  $a = 9.8642(15) \text{ \AA}$ ,  $b = 12.2678(17) \text{ \AA}$ ,  $c = 15.527(2) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 104.619(5)^\circ$ ,  $\gamma = 90^\circ$ ,  $V = 1818.1(5) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{calcd.}} = 1.054 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ,



$\mu = 0.061 \text{ mm}^{-1}$ ,  $F(000) = 640$ , 22596 Reflexe in  $-12 \leq h \leq 12$ ,  $-15 \leq k \leq 15$ ,  $-19 \leq l \leq 19$  gemessen in dem Bereich von  $2.14 < \vartheta < 26.43^\circ$ , 3676 unabhängige Reflexe, 2390 beobachtete Reflexe in  $[I > 2\sigma(I)]$ , 199 Parameter, 0 restrains, Gütefaktoren  $R$  für alle Daten  $R_1 = 0.0942$ ,  $wR_2 = 0.1393$ , für  $[I > 2\sigma(I)]$   $R_1 = 0.0489$ ,  $wR_2 = 0.1165$ , Restelektronendichte =  $0.254 / -0.212 \text{ e \AA}^{-3}$ ,  $Goof = 1.046$ .

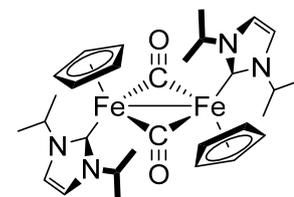
Daten zur Einkristallstrukturanalyse von  $[\text{Fe}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{H}]$  **20**:

$\text{C}_{23}\text{H}_{38}\text{FeN}_4$ ,  $M_r = 426.42 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $T = 100(2) \text{ K}$ , Wellenlänge =  $0.71073 \text{ \AA}$ , orthorhombische Raumgruppe  $Pna2_1$ ,  $a = 15.2389(14) \text{ \AA}$ ,  $b = 16.2781(14) \text{ \AA}$ ,  $c = 9.5157(8) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 90^\circ$ ,  $V = 2360.5(4) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{calcd.}} = 1.200 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ,  $\mu = 0.654 \text{ mm}^{-1}$ ,  $F(000) = 920$ , 49946 Reflexe in  $-18 \leq h \leq 18$ ,  $-20 \leq k \leq 20$ ,  $-11 \leq l \leq 11$  gemessen in dem Bereich von  $1.83 < \vartheta < 26.15^\circ$ , 4697 unabhängige Reflexe, 4185 beobachtete Reflexe in  $[I > 2\sigma(I)]$ , 266 Parameter, 1 restrains, Gütefaktoren  $R$  für alle Daten  $R_1 = 0.0350$ ,  $wR_2 = 0.0695$ , für  $[I > 2\sigma(I)]$   $R_1 = 0.0489$ ,  $wR_2 = 0.0659$ , Restelektronendichte =  $0.406 / -0.143 \text{ e \AA}^{-3}$ ,  $Goof = 1.060$ .



Daten zur Einkristallstrukturanalyse von  $[\{\text{Fe}(\text{iPr}_2\text{Im})(\mu^2\text{-CO})(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\}_2]$  **21**:

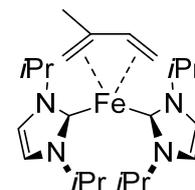
$\text{C}_{60}\text{H}_{72}\text{Fe}_2\text{N}_4\text{O}_2$ ,  $M_r = 992.92 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $T = 100(2) \text{ K}$ , Wellenlänge =  $0.71073 \text{ \AA}$ , trikline Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $a = 9.665(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 10.645(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 13.532(4) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 80.638(10)^\circ$ ,  $\beta = 81.497(9)^\circ$ ,  $\gamma = 74.977(9)^\circ$ ,  $V = 1318.6(7) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 1$ ,  $\rho_{\text{calcd.}} = 1.250 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ,  $\mu = 0.596 \text{ mm}^{-1}$ ,  $F(000) = 528$ , 8651 Reflexe in  $-11 \leq h \leq 11$ ,  $-10 \leq k \leq 13$ ,  $-16 \leq l \leq 16$  gemessen in dem Bereich von  $1.998 < \vartheta < 26.126^\circ$ , 5185 unabhängige Reflexe, 3950 beobachtete Reflexe in  $[I > 2\sigma(I)]$ , 311 Parameter, 0 restrains, Gütefaktoren  $R$  für alle Daten  $R_1 = 0.0647$ ,  $wR_2 = 0.0956$ , für  $[I > 2\sigma(I)]$   $R_1 = 0.0420$ ,  $wR_2 = 0.0871$ , Restelektronendichte =  $0.414 / -0.305 \text{ e \AA}^{-3}$ ,  $Goof = 1.015$ .



### KAPITEL 1.3.3: DARSTELLUNG NHC-STABILISIERTER EISEN-BUTADIEN-KOMPLEXE

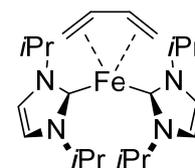
Daten zur Einkristallstrukturanalyse von  $[Fe(iPr_2Im)_2(\eta^4-C_5H_8)]$  **23**:

$C_{23}H_{40}FeN_4$ ,  $M_r = 428.44 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $T = 100(2) \text{ K}$ , Wellenlänge =  $0.71073 \text{ \AA}$ ,  
monokline Raumgruppe  $P2_1/n$ ,  $a = 9.0587(15) \text{ \AA}$ ,  $b = 16.883(3) \text{ \AA}$ ,  $c =$   
 $16.099(3) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 95.918(6)^\circ$ ,  $\gamma = 90^\circ$ ,  $V = 2449.0(7) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{calcd.}} = 1.162 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ,  $\mu =$   
 $0.630 \text{ mm}^{-1}$ ,  $F(000) = 928$ , 26345 Reflexe in  $-11 \leq h \leq 11$ ,  $-20 \leq k \leq 20$ ,  $-19 \leq l \leq 19$  gemessen in  
dem Bereich von  $1.75 < \vartheta < 26.19^\circ$ , 4867 unabhängige Reflexe, 3056 beobachtete Reflexe in  
 $[I > 2\sigma(I)]$ , 262 Parameter, 0 restrains, Gütefaktoren  $R$  für alle Daten  $R_1 = 0.1155$ ,  $wR_2 =$   
 $0.1739$ , für  $[I > 2\sigma(I)]$   $R_1 = 0.0639$ ,  $wR_2 = 0.1505$ , Restelektronendichte =  $1.434 / -0.362 \text{ e}$   
 $\text{\AA}^{-3}$ ,  $Goof = 1.045$ .



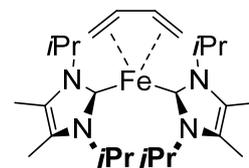
Daten zur Einkristallstrukturanalyse von  $[Fe(iPr_2Im)_2(\eta^4-C_4H_6)]$  **24**:

$C_{22}H_{38}FeN_4 \cdot (B_2O_4C_{12}H_{24})$ ,  $M_r = 668.34 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $T = 100(2) \text{ K}$ , Wellenlänge =  
 $0.71073 \text{ \AA}$ , monokline Raumgruppe  $P2_1/n$ ,  $a = 18.2522(11) \text{ \AA}$ ,  $b = 9.8692(6) \text{ \AA}$ ,  
 $c = 21.6859(13) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 102.472(2)^\circ$ ,  $\gamma = 90^\circ$ ,  $V = 3814.2(4) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{calcd.}} =$   
 $1.164 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ,  $\mu = 0.434 \text{ mm}^{-1}$ ,  $F(000) = 1448$ , 47326 Reflexe in  $-22 \leq h \leq 22$ ,  $-12 \leq k \leq 12$ ,  $-27 \leq$   
 $l \leq 27$  gemessen in dem Bereich von  $1.325 < \vartheta < 26.372^\circ$ , 7802 unabhängige Reflexe, 5719  
beobachtete Reflexe in  $[I > 2\sigma(I)]$ , 422 Parameter, 0 restrains, Gütefaktoren  $R$  für alle  
Daten  $R_1 = 0.0772$ ,  $wR_2 = 0.1291$ , für  $[I > 2\sigma(I)]$   $R_1 = 0.0503$ ,  $wR_2 = 0.1153$ ,  
Restelektronendichte =  $1.218 / -0.670 \text{ e}\ \text{\AA}^{-3}$ ,  $Goof = 1.014$ .



Daten zur Einkristallstrukturanalyse von  $[Fe(iPr_2Im^{Me})_2(\eta^4-C_4H_6)]$  **25**:

$C_{26}H_{46}FeN_4$ ,  $M_r = 470.52 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $T = 100(2) \text{ K}$ , Wellenlänge =  $0.71073 \text{ \AA}$ ,  
trikline Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $a = 8.968(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 9.725(4) \text{ \AA}$ ,  $c = 17.210(6) \text{ \AA}$ ,  $\alpha$   
 $= 99.416(10)^\circ$ ,  $\beta = 91.044(11)^\circ$ ,  $\gamma = 109.969(10)^\circ$ ,  $V = 1387.2(8) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{calcd.}} = 1.126 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ,  
 $\mu = 0.562 \text{ mm}^{-1}$ ,  $F(000) = 512$ , 10703 Reflexe in  $-11 \leq h \leq 9$ ,  $-11 \leq k \leq 11$ ,  $-21 \leq l \leq 21$  gemessen  
in dem Bereich von  $2.266 < \vartheta < 26.069^\circ$ , 5418 unabhängige Reflexe, 4302 beobachtete Reflexe

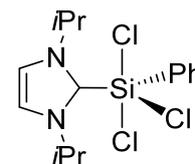


in [ $I > 2\sigma(I)$ ], 329 Parameter, 0 restrains, Gütefaktoren  $R$  für alle Daten  $R_1 = 0.0604$ ,  $wR_2 = 0.1166$ , für [ $I > 2\sigma(I)$ ]  $R_1 = 0.0449$ ,  $wR_2 = 0.1088$ , Restelektronendichte = 1.218 / -0.670 e  $\text{\AA}^{-3}$ ,  $Goof = 1.043$ .

### KAPITEL 2.3.1: REAKTIVITÄT N-HETEROCYCLISCHER CARBENE GEGENÜBER CHLORSILANEN

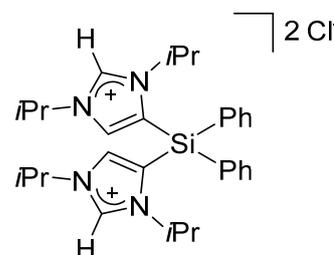
Daten zur Einkristallstrukturanalyse von  $(iPr_2Im) \cdot SiPhCl_3$  **26**:

$C_{15}H_{21}N_2SiCl_3$ ,  $M_r = 363.78 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $T = 100(2) \text{ K}$ , Wellenlänge = 0.71073  $\text{\AA}$ ,  
monokline Raumgruppe  $P2_1/c$ ,  $a = 12.3593(10) \text{ \AA}$ ,  $b = 9.3563(7) \text{ \AA}$ ,  $c = 16.1108(13) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 103.927(2)^\circ$ ,  $\gamma = 90^\circ$ ,  $V = 1808.2(2) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{calcd.}} = 1.336 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ,  
 $\mu = 0.568 \text{ mm}^{-1}$ ,  $F(000) = 2004$ , 22712 Reflexe in  $-15 \leq h \leq 15$ ,  $-11 \leq k \leq 11$ ,  $-19 \leq l \leq 19$  gemessen  
in dem Bereich von  $1.698 < \vartheta < 26.110^\circ$ , 3591 unabhängige Reflexe, 3056 beobachtete Reflexe  
in [ $I > 2\sigma(I)$ ], 194 Parameter, 0 restrains, Gütefaktoren  $R$  für alle Daten  $R_1 = 0.0340$ ,  $wR_2 = 0.0614$ ,  
für [ $I > 2\sigma(I)$ ]  $R_1 = 0.0250$ ,  $wR_2 = 0.0570$ , Restelektronendichte = 0.332 / -0.23 e  $\text{\AA}^{-3}$ ,  
 $Goof = 1.023$ ,  $CCDC: 1032614$ .



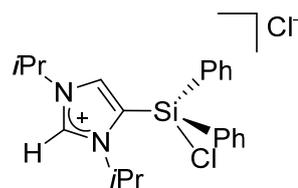
Daten zur Einkristallstrukturanalyse von  $[(^oHiPr_2Im)_2SiPh_2]^{2+}2Cl^-$  **29**:

$C_{30}H_{42}Cl_2N_4Si \cdot C_4H_8O$ ,  $M_r = 629.77$ ,  $T = 100(2) \text{ K}$ , Wellenlänge = 0.71073  $\text{\AA}$ ,  
monokline Raumgruppe  $P2_1/c$ ,  $a = 14.5244(14) \text{ \AA}$ ,  $b = 10.7015(10) \text{ \AA}$ ,  $c = 23.010(2) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 91.086(3)^\circ$ ,  $\gamma = 90^\circ$ ,  
Volumen = 3575.9(6)  $\text{\AA}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{calcd.}} = 1.168 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ,  $\mu = 1.168 \text{ mm}^{-1}$ ,  $F(000) = 1350$ , 41581  
Reflexe in  $-18 \leq h \leq 18$ ,  $-13 \leq k \leq 13$ ,  $-28 \leq l \leq 28$ , gemessen in dem Bereich  $1.402 < \vartheta < 26.488^\circ$ ,  
7398 unabhängige Reflexe, 5013 beobachtete Reflexe in [ $I > 2\sigma(I)$ ], 388 Parameter, 0  
restrains, Gütefaktoren  $R$  für alle Daten  $R_1 = 0.0879$ ,  $wR_2 = 0.1278$ , für [ $I > 2\sigma(I)$ ]  $R_1 = 0.0460$ ,  
 $wR_2 = 0.1017$ , Restelektronendichte = 0.528 / -0.471 e  $\cdot \text{\AA}^{-3}$ ,  $Goof = 1.043$ ,  $CCDC: 1032615$ .



**Daten zur Einkristallstrukturanalyse von  $[(^a\text{HiPr}_2\text{Im})\text{SiPh}_2\text{Cl}]^+\text{Cl}^-$  30:**

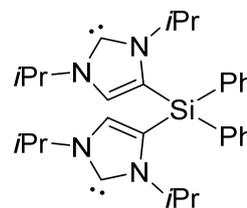
$\text{C}_{24}\text{H}_{29}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{Si}$ ,  $M_r = 444.48$ ,  $T = 100(2)$  K, Wellenlänge =  $0.71073$  Å,  
 monokline Raumgruppe  $P2_1/n$ ,  $a = 10.8690(6)$  Å,  $b = 14.7353(8)$  Å,  $c$



=  $15.2499(9)$  Å,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 96.367(2)^\circ$ ,  $\gamma = 90^\circ$ , Volumen =  
 $2427.3(2)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{calcd.}} = 1.216$  g·cm<sup>-3</sup>,  $\mu = 1.216$  mm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 940$ , 28238 Reflexe in  $-13 \leq h \leq 13$ ,  $-18 \leq k \leq 18$ ,  $-18 \leq l \leq 18$ , gemessen in dem Bereich  $1.928 < \vartheta < 26.108$ , 4812 unabhängige Reflexe, 4002 beobachtete Reflexe in  $[I > 2\sigma(I)]$ , 266 Parameter, 0 restrains, Gütefaktoren  $R$  für alle Daten  $R_1 = 0.0474$ ,  $wR_2 = 0.0992$ , für  $[I > 2\sigma(I)]$   $R_1 = 0.0355$ ,  $wR_2 = 0.0911$ , Restelektronendichte =  $0.487 / -0.288$  e·Å<sup>-3</sup>,  $\text{Goof} = 1.073$ .

**Daten zur Einkristallstrukturanalyse von  $(^a\text{iPr}_2\text{Im})_2\text{SiPh}_2$  31:**

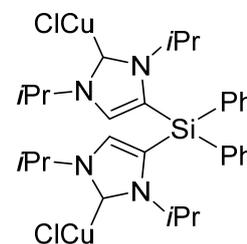
$\text{C}_{30}\text{H}_{40}\text{N}_4\text{Si}$ ,  $M_r = 484.75$ ,  $T = 100(2)$  K, Wellenlänge =  $0.71073$  Å,  
 monokline Raumgruppe  $P2_1/c$ ,  $a = 103.2755(9)$  Å,  $b = 13.3779(7)$  Å,  $c =$



=  $16.0443(9)$  Å,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 102.2650(10)^\circ$ ,  $\gamma = 90^\circ$ , Volumen =  
 $2784.4(3)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{calcd.}} = 1.156$  g·cm<sup>-3</sup>,  $\mu = 1.156$  mm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 1048$ , 26252 Reflexe in  $-16 \leq h \leq 15$ ,  $-16 \leq k \leq 16$ ,  $-19 \leq l \leq 19$ , gemessen in dem Bereich  $1.570 < \vartheta < 26.020$ , 5484 unabhängige Reflexe, 4113 beobachtete Reflexe in  $[I > 2\sigma(I)]$ , 324 Parameter, 0 restrains, Gütefaktoren  $R$  für alle Daten  $R_1 = 0.0614$ ,  $wR_2 = 0.1049$ , für  $[I > 2\sigma(I)]$   $R_1 = 0.0395$ ,  $wR_2 = 0.0930$ , Restelektronendichte =  $0.397 / -0.275$  e·Å<sup>-3</sup>,  $\text{Goof} = 1.017$ ,  $\text{CCDC: } 1032616$ .

**Einkristallstrukturanalyse von  $[\{\text{ClCu}(^a\text{iPr}_2\text{Im})\}_2\text{SiPh}_2]$  32:**

$\text{C}_{30}\text{H}_{40}\text{N}_4\text{SiCu}_2\text{Cl}_2 \cdot 3(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})$ ,  $M_r = 899.04$  g·mol<sup>-1</sup>,  $T = 100(2)$  K, Wellenlänge  
 =  $0.71073$  Å, monokline Raumgruppe  $P2_1/n$ ,  $a = 14.0209(11)$  Å,  $b =$



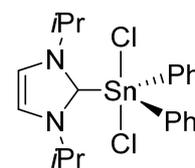
=  $18.5447(14)$  Å,  $c = 17.6365(14)$  Å,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 98.032(3)^\circ$ ,  $\gamma = 90^\circ$ ,  $V =$   
 $4540.7(6)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{calcd.}} = 1.315$  g·cm<sup>-3</sup>,  $\mu = 1.121$  mm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 1896$ , 39929 Reflexe in  $-17 \leq h \leq 17$ ,  $-22 \leq k \leq 20$ ,  $-21 \leq l \leq 21$  gemessen in dem Bereich von  $2.280 < \vartheta < 26.089^\circ$ , 8957 unabhängige Reflexe, 6494 beobachtete Reflexe in  $[I > 2\sigma(I)]$ , 514 Parameter, 0 restrains,

Gütefaktoren  $R$  für alle Daten  $R_1 = 0.0735$ ,  $wR_2 = 0.1141$ , für  $[I > 2\sigma(I)]$   $R_1 = 0.0432$ ,  $wR_2 = 0.0999$ , Restelektronendichte =  $1.061 / -0.627 \text{ e } \text{Å}^{-3}$ ,  $Goof = 1.032$ ,  $CCDC: 1032617$ .

### KAPITEL 2.3.1.4: DARSTELLUNG UND REAKTIVITÄT NHC-STABILISIERTER CHLORSTANNANE

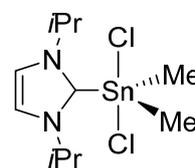
Einkristallstrukturanalyse von  $(iPr_2Im)\cdot SnPh_2Cl_2$  **33**:

$C_{28}H_{34}N_2Sn$ ,  $M_r = 588.16 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $T = 100(2) \text{ K}$ , Wellenlänge =  $0.71073 \text{ Å}$ , orthorhombische Raumgruppe  $P2_12_12_1$ ,  $a = 11.5079(6) \text{ Å}$ ,  $b = 13.7960(7) \text{ Å}$ ,  $c = 17.5383(9) \text{ Å}$ ,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 90^\circ$ ,  $V = 2784.4(2) \text{ Å}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{calcd.}} = 1.403 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ,  $\mu = 1.127 \text{ mm}^{-1}$ ,  $F(000) = 1200$ , 36338 Reflexe in  $-14 \leq h \leq 14$ ,  $-17 \leq k \leq 17$ ,  $-21 \leq l \leq 21$  gemessen in dem Bereich von  $1.878 < \vartheta < 26.073^\circ$ , 5503 unabhängige Reflexe, 5323 beobachtete Reflexe in  $[I > 2\sigma(I)]$ , 304 Parameter, 0 restrains, Gütefaktoren  $R$  für alle Daten  $R_1 = 0.0169$ ,  $wR_2 = 0.0419$ , für  $[I > 2\sigma(I)]$   $R_1 = 0.0159$ ,  $wR_2 = 0.0408$ , Restelektronendichte =  $0.427 / -0.205 \text{ e } \text{Å}^{-3}$ ,  $Goof = 1.048$ ,  $CCDC: 1496678$ .



Einkristallstrukturanalyse von  $(iPr_2Im)\cdot SnMe_2Cl_2$  **34**:

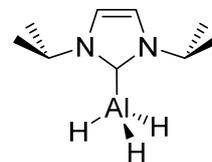
$C_{11}H_{22}N_2Sn$ ,  $M_r = 371.89 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $T = 100(2) \text{ K}$ , Wellenlänge =  $0.71073 \text{ Å}$ , monokline Raumgruppe  $P2_1/c$ ,  $a = 6.5815(13) \text{ Å}$ ,  $b = 15.339(3) \text{ Å}$ ,  $c = 15.895(3) \text{ Å}$ ,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 95.74(3)^\circ$ ,  $\gamma = 90^\circ$ ,  $V = 1596.6(6) \text{ Å}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{calcd.}} = 1.547 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ,  $\mu = 1.915 \text{ mm}^{-1}$ ,  $F(000) = 744$ , 4493 Reflexe in  $-8 \leq h \leq 8$ ,  $-0 \leq k \leq 18$ ,  $-0 \leq l \leq 19$  gemessen in dem Bereich von  $1.849 < \vartheta < 26.019^\circ$ , 5503 unabhängige Reflexe, 5323 beobachtete Reflexe in  $[I > 2\sigma(I)]$ , 125 Parameter, 0 restrains, Gütefaktoren  $R$  für alle Daten  $R_1 = 0.0399$ ,  $wR_2 = 0.0767$ , für  $[I > 2\sigma(I)]$   $R_1 = 0.0348$ ,  $wR_2 = 0.0743$ , Restelektronendichte =  $0.680 / -0.839 \text{ e } \text{Å}^{-3}$ ,  $Goof = 0.839$ ,  $CCDC: 1496679$ .



### KAPITEL 2.3.3: DARSTELLUNG UND REAKTIVITÄT NHC-STABILISIERTER ALUMINIUMVERBINDUNGEN

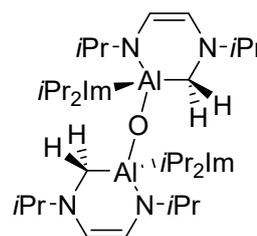
Einkristallstrukturanalyse von  $(iPr_2Im) \cdot AlH_3$  **46**:

$C_9H_{19}AlN_2$ ,  $M_r = 182.24 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $T = 100(2) \text{ K}$ , Wellenlänge =  $0.71073 \text{ \AA}$ , triklin Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $a = 7.9634(7) \text{ \AA}$ ,  $b = 11.1290(9) \text{ \AA}$ ,  $c = 13.3553(11) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 100.860(3)^\circ$ ,  $\beta = 94.982(3)^\circ$ ,  $\gamma = 94.045(3)^\circ$ ,  $V = 1153.44(17) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 1$ ,  $\rho_{\text{calcd.}} = 1.049 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ,  $\mu = 0.133 \text{ mm}^{-1}$ ,  $F(000) = 400$ , 12552 Reflexe in  $-9 \leq h \leq 9$ ,  $-13 \leq k \leq 13$ ,  $-16 \leq l \leq 16$  gemessen in dem Bereich von  $1.561 < \vartheta < 26.204^\circ$ , 4613 unabhängige Reflexe, 3392 beobachtete Reflexe in  $[I > 2\sigma(I)]$ , 249 Parameter, 0 restrains, Gütefaktoren  $R$  für alle Daten  $R_1 = 0.0660$ ,  $wR_2 = 0.1034$ , für  $[I > 2\sigma(I)]$   $R_1 = 0.0414$ ,  $wR_2 = 0.0924$ , Restelektronendichte =  $0.267 / -0.260 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$ ,  $Goof = 1.026$ ,  $CCDC: 1549469$ .



Einkristallstrukturanalyse von  $\{[(iPr_2Im) \cdot Al(RER-iPr_2ImH_2)]_2(\mu^2-O)\}_3$  **50**:

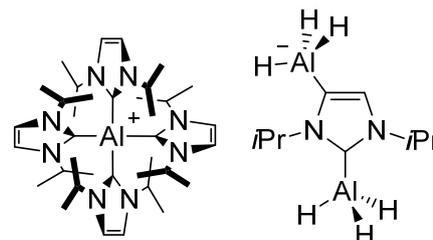
$C_{36}H_{68}Al_2N_8O$ ,  $M_r = 682.94 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $T = 100(2) \text{ K}$ , Wellenlänge =  $0.71073 \text{ \AA}$ , monokline Raumgruppe  $P2_1/n$ ,  $a = 10.3875(14) \text{ \AA}$ ,  $b = 11.4244(16) \text{ \AA}$ ,  $c = 17.173(2) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 95.808(3)^\circ$ ,  $\gamma = 90^\circ$ ,  $V = 2027.4(5) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{calcd.}} = 1.119 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ,  $\mu = 0.109 \text{ mm}^{-1}$ ,  $F(000) = 748$ , 14156 Reflexe in  $-11 \leq h \leq 12$ ,  $-13 \leq k \leq 13$ ,  $-20 \leq l \leq 20$  gemessen in dem Bereich von  $2.144 < \vartheta < 25.570^\circ$ , 3792 unabhängige Reflexe, 2890 beobachtete Reflexe in  $[I > 2\sigma(I)]$ , 222 Parameter, 0 restrains, Gütefaktoren  $R$  für alle Daten  $R_1 = 0.0646$ ,  $wR_2 = 0.1073$ , für  $[I > 2\sigma(I)]$   $R_1 = 0.0440$ ,  $wR_2 = 0.0987$ , Restelektronendichte =  $0.304 / -0.190 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$ ,  $Goof = 1.025$ ,  $CCDC: 1549470$ .



Einkristallstrukturanalyse von  $[(iPr_2Im)_4 \cdot AlH_2]^+$

$[(H_3Al^{\delta+}iPr_2Im) \cdot AlH_3]^-$  **51**:

$C_{36}H_{66}AlN_8 \cdot 2(C_4H_{10}O)$ ,  $M_r = 997.42 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $T = 100(2) \text{ K}$ , Wellenlänge =  $0.71073 \text{ \AA}$ , monokline Raumgruppe  $P2_1/n$ ,  $a = 12.9564(11) \text{ \AA}$ ,  $b = 38.719(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 13.1010(11) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 106.854(3)^\circ$ ,  $\gamma = 90^\circ$ ,  $V =$



6290.0(9) Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{calcd.}} = 1.053 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ,  $\mu = 0.103 \text{ mm}^{-1}$ ,  $F(000) = 2200$ , 60190 Reflexe in  $-16 \leq h \leq 16$ ,  $-48 \leq k \leq 48$ ,  $-16 \leq l \leq 15$  gemessen in dem Bereich von  $1.935 < \vartheta < 26.213^\circ$ , 12620 unabhängige Reflexe, 6971 beobachtete Reflexe in  $[I > 2\sigma(I)]$ , 669 Parameter, 0 restrains, Gütefaktoren  $R$  für alle Daten  $R_1 = 0.1479$ ,  $wR_2 = 0.1450$ , für  $[I > 2\sigma(I)]$   $R_1 = 0.0615$ ,  $wR_2 = 0.1113$ , Restelektronendichte =  $0.588 / -0.388 \text{ e}\cdot\text{Å}^{-3}$ ,  $\text{Goof} = 1.053$ ,  $\text{CCDC: } 1549471$ .

Einkristallstrukturanalyse von  $[(i\text{Pr}_2\text{Im})_4\text{AlH}_2]^+$

$[(i\text{Pr}_2\text{Im})_2\text{Li}(\text{AlH}_4)_2]^- [(i\text{Pr}_2\text{Im})\cdot\text{AlH}_3]$  **52**:

$\text{C}_{63}\text{H}_{125}\text{Al}_4\text{N}_{14}$ ,  $M_r = 1193.62 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $T = 100(2) \text{ K}$ ,

Wellenlänge =  $0.71073 \text{ Å}$ , monokline Raumgruppe

$C2/c$ ,  $a = 15.7224(11) \text{ Å}$ ,  $b = 26.8053(18) \text{ Å}$ ,  $c =$

$19.7113(13) \text{ Å}$ ,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 111.068(2)^\circ$ ,  $\gamma = 90^\circ$ ,  $V =$

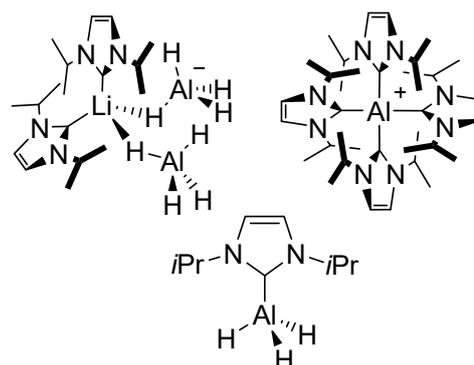
$7751.9(9) \text{ Å}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{calcd.}} = 1.023 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ,  $\mu = 0.103 \text{ mm}^{-1}$ ,  $F(000) = 2624$ , 49310 Reflexe in  $-19$

$\leq h \leq 19$ ,  $-33 \leq k \leq 33$ ,  $-24 \leq l \leq 24$  gemessen in dem Bereich von  $1.519 < \vartheta < 26.106^\circ$ , 7709

unabhängige Reflexe, 6623 beobachtete Reflexe in  $[I > 2\sigma(I)]$ , 249 Parameter, 0 restrains,

Gütefaktoren  $R$  für alle Daten  $R_1 = 0.0463$ ,  $wR_2 = 0.1059$ , für  $[I > 2\sigma(I)]$   $R_1 = 0.0380$ ,  $wR_2 =$

$0.0987$ , Restelektronendichte =  $0.317 / -0.360 \text{ e}\cdot\text{Å}^{-3}$ ,  $\text{Goof} = 1.029$ ,  $\text{CCDC: } 1549472$ .



Einkristallstrukturanalyse von  $(i\text{Pr}_2\text{Im})\cdot\text{AlH}_2(\text{ROR-Dipp}_2\text{ImH}_2)$

$\text{H}_2\text{Al}\cdot(i\text{Pr}_2\text{Im})$  **53**:

$\text{C}_{45}\text{H}_{74}\text{Al}_2\text{N}$ ,  $M_r = 753.06 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $T = 100(2) \text{ K}$ , Wellenlänge =

$0.71073 \text{ Å}$ , monokline Raumgruppe  $C2/c$ ,  $a = 34.1642(19) \text{ Å}$ ,  $b$

$= 11.4547(8) \text{ Å}$ ,  $c = 24.3319(16) \text{ Å}$ ,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 75.604(2)^\circ$ ,  $\gamma = 90^\circ$ ,  $V = 9487.5(11) \text{ Å}^3$ ,  $Z = 8$ ,

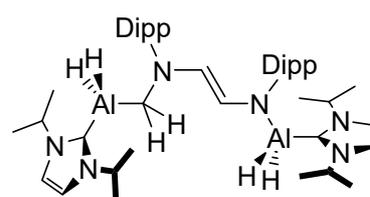
$\rho_{\text{calcd.}} = 1.054 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ,  $\mu = 0.096 \text{ mm}^{-1}$ ,  $F(000) = 3296$ , 218396 Reflexe in  $-27 \leq h \leq 41$ ,  $-14 \leq k \leq$

$14$ ,  $-28 \leq l \leq 28$  gemessen in dem Bereich von  $1.680 < \vartheta < 26.023^\circ$ , 9149 unabhängige Reflexe,

6866 beobachtete Reflexe in  $[I > 2\sigma(I)]$ , 531 Parameter, 0 restrains, Gütefaktoren  $R$  für

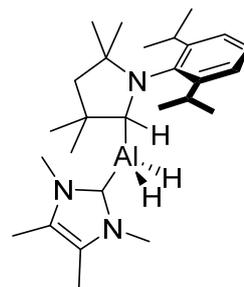
alle Daten  $R_1 = 0.1055$ ,  $wR_2 = 0.1877$ , für  $[I > 2\sigma(I)]$   $R_1 = 0.0819$ ,  $wR_2 = 0.1797$ ,

Restelektronendichte =  $0.388 / -0.313 \text{ e}\cdot\text{Å}^{-3}$ ,  $\text{Goof} = 1.174$ ,  $\text{CCDC: } 1549473$ .



**Einkristallstrukturanalyse von  $(Me_2Im^{Me}) \cdot AlH_2(cAAC^{MeH})$  60:**

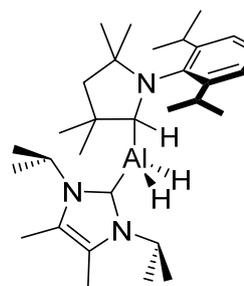
$C_{27}H_{46}AlN_3$ ,  $M_r = 439.65 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $T = 100(2) \text{ K}$ , Wellenlänge =  $0.71073 \text{ \AA}$ ,  
 triklin Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $a = 10.1178(12) \text{ \AA}$ ,  $b = 11.0030(13) \text{ \AA}$ ,  $c =$   
 $12.9613(14) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 83.444(3)^\circ$ ,  $\beta = 74.194(3)^\circ$ ,  $\gamma = 75.598(3)^\circ$ ,  $V =$   
 $1343.1(3) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{calcd.}} = 1.087 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ,  $\mu = 0.093 \text{ mm}^{-1}$ ,  $F(000) = 484$ ,



$218396$  Reflexe in  $-27 \leq h \leq 41$ ,  $-14 \leq k \leq 14$ ,  $-28 \leq l \leq 28$  gemessen in dem Bereich von  $1.635 < \vartheta < 26.071^\circ$ ,  $5313$  unabhängige Reflexe,  $3948$  beobachtete Reflexe in  $[I > 2\sigma(I)]$ ,  $327$  Parameter,  $0$  restraints, Gütefaktoren  $R$  für alle Daten  $R_1 = 0.0773$ ,  $wR_2 = 0.1180$ , für  $[I > 2\sigma(I)]$   $R_1 = 0.0505$ ,  $wR_2 = 0.1077$ , Restelektronendichte =  $0.373 / -0.280 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$ ,  $Goof = 1.029$ ,  $CCDC: 1549474$ .

**Einkristallstrukturanalyse von  $(iPr_2Im^{Me}) \cdot AlH_2(cAAC^{MeH})$  62:**

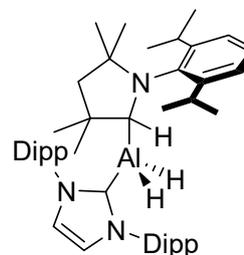
$C_{31}H_{54}AlN_3$ ,  $M_r = 495.75 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $T = 100(2) \text{ K}$ , Wellenlänge =  $0.71073 \text{ \AA}$ ,  
 monokline Raumgruppe  $P2_1/n$ ,  $a = 9.4033(8) \text{ \AA}$ ,  $b = 15.3486(13) \text{ \AA}$ ,  $c =$   
 $21.5302(19) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 94.909(3)^\circ$ ,  $\gamma = 90^\circ$ ,  $V = 3096.0(5) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ ,  
 $\rho_{\text{calcd.}} = 1.064 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ,  $\mu = 0.088 \text{ mm}^{-1}$ ,  $F(000) = 1096$ ,  $32331$  Reflexe in  $-10$



$\leq h \leq 10$ ,  $-17 \leq k \leq 17$ ,  $-24 \leq l \leq 24$  gemessen in dem Bereich von  $1.631 < \vartheta < 23.446^\circ$ ,  $4546$  unabhängige Reflexe,  $3700$  beobachtete Reflexe in  $[I > 2\sigma(I)]$ ,  $362$  Parameter,  $0$  restraints, Gütefaktoren  $R$  für alle Daten  $R_1 = 0.0534$ ,  $wR_2 = 0.0957$ , für  $[I > 2\sigma(I)]$   $R_1 = 0.0388$ ,  $wR_2 = 0.0886$ , Restelektronendichte =  $0.262 / -0.216 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$ ,  $Goof = 1.009$ ,  $CCDC: 1549475$ .

**Einkristallstrukturanalyse von  $(Dipp_2Im) \cdot AlH_2(cAAC^{MeH})$  63:**

$C_{54}H_{78}AlN_3$ ,  $M_r = 796.17 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $T = 100(2) \text{ K}$ , Wellenlänge =  $0.71073 \text{ \AA}$ ,  
 orthorhombisch Raumgruppe  $P2_12_12_1$ ,  $a = 10.5094(8) \text{ \AA}$ ,  $b =$   
 $19.6046(15) \text{ \AA}$ ,  $c = 23.4603(18) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 90^\circ$ ,  $V =$   
 $4833.6(6) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{calcd.}} = 1.094 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ,  $\mu = 0.079 \text{ mm}^{-1}$ ,  $F(000) = 1744$ ,  $63205$  Reflexe in  $-12$

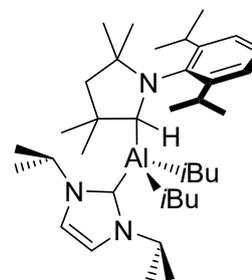


$\leq h \leq 12$ ,  $-24 \leq k \leq 24$ ,  $-28 \leq l \leq 28$  gemessen in dem Bereich von  $1.354 < \vartheta < 26.047^\circ$ ,  $9521$  unabhängige Reflexe,  $8988$  beobachtete Reflexe in  $[I > 2\sigma(I)]$ ,  $548$  Parameter,  $0$  restraints,

Gütefaktoren  $R$  für alle Daten  $R_1 = 0.0341$ ,  $wR_2 = 0.0726$ , für  $[I > 2\sigma(I)]$   $R_1 = 0.0307$ ,  $wR_2 = 0.0708$ , Restelektronendichte =  $0.261 / -0.177 \text{ e } \text{Å}^{-3}$ ,  $Goof = 1.031$ ,  $CCDC: 1549476$ .

**Einkristallstrukturanalyse von  $(iPr_2Im) \cdot Al iBu_2(cAAC^{MeH})$  64:**

$C_{37}H_{66}AlN_3$ ,  $M_r = 579.90 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $T = 100(2) \text{ K}$ , Wellenlänge =  $0.71073 \text{ Å}$ ,  
monokline Raumgruppe  $P2_1/n$ ,  $a = 12.4956(8) \text{ Å}$ ,  $b = 23.8865(15) \text{ Å}$ ,  $c = 12.6649(8) \text{ Å}$ ,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 103.805(2)^\circ$ ,  $\gamma = 90^\circ$ ,  $V = 3671.0(4) \text{ Å}^3$ ,  $Z = 4$ ,  
 $\rho_{\text{calcd.}} = 1.049 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ,  $\mu = 0.082 \text{ mm}^{-1}$ ,  $F(000) = 1288$ , 47337 Reflexe in  $-15$



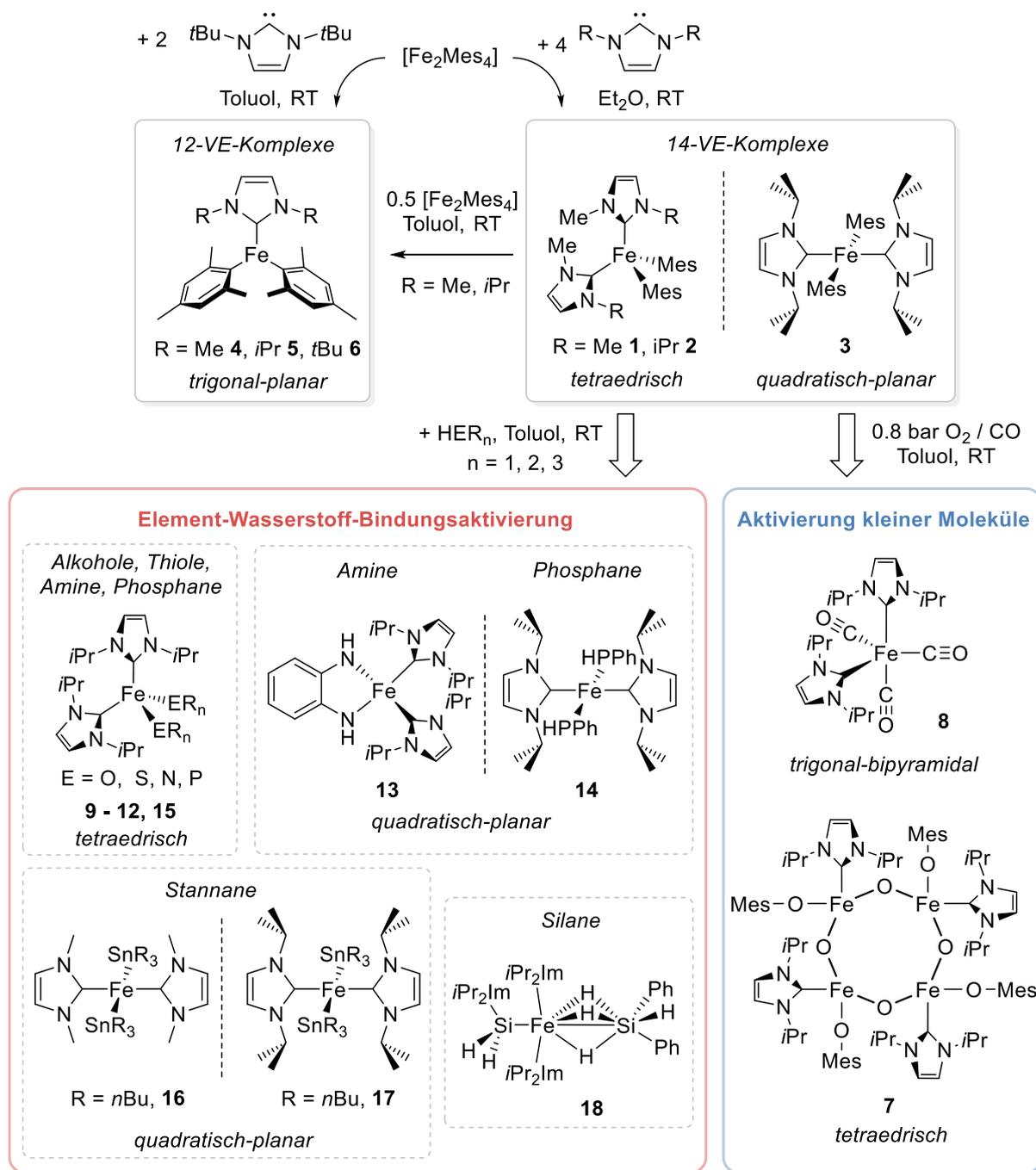
$\leq h \leq 15$ ,  $-29 \leq k \leq 29$ ,  $-15 \leq l \leq 15$  gemessen in dem Bereich von  $1.705 < \vartheta < 26.063^\circ$ , 7254 unabhängige Reflexe, 5218 beobachtete Reflexe in  $[I > 2\sigma(I)]$ , 386 Parameter, 0 restraints, Gütefaktoren  $R$  für alle Daten  $R_1 = 0.0762$ ,  $wR_2 = 0.1070$ , für  $[I > 2\sigma(I)]$   $R_1 = 0.0462$ ,  $wR_2 = 0.0956$ , Restelektronendichte =  $0.291 / -0.275 \text{ e } \text{Å}^{-3}$ ,  $Goof = 1.017$ ,  $CCDC: 1549477$ .

## 5. ZUSAMMENFASSUNG

Die vorliegende Arbeit ist in zwei Teile gegliedert und befasst sich im ersten Abschnitt mit der stöchiometrischen und katalytischen Aktivierung von Element-Element-Bindungen an NHC-stabilisierten Eisen(II)-Komplexen. Im Fokus der Untersuchungen steht hierbei sowohl die Isolierung und Charakterisierung neuartiger NHC-stabilsierter Eisen-Komplexe sowie deren Nutzung als Katalysatoren in der Hydrosilylierung von Carbonylverbindungen und der Hydrophosphanierung von Mehrfachbindungssystemen. Der zweite Teil dieser Arbeit ist der Reaktivität *N*-heterocyclischer Carbene gegenüber Hauptgruppenelement-Verbindungen wie beispielsweise Chlorsilanen, Stannanen, Phosphanen und Alanen gewidmet. Neben der Aufklärung mechanistischer Details der Reaktionen ist die übergangsmetallfreie Hydrodefluorierung von Fluoraromaten zentraler Bestandteil dieser Untersuchungen.

### *Teil I: „Darstellung und Reaktivität neuartiger NHC-stabilsierter Eisen-Komplexe“*

Zunächst wird die Synthese und Charakterisierung von NHC-stabilisierten Eisen-Komplexen des Typs  $[\text{Fe}(\text{NHC})_2\text{Mes}_2]$  und  $[\text{Fe}(\text{NHC})\text{Mes}_2]$  beschrieben. Ausgehend von Tetramesityldieisen  $[\text{Fe}_2\text{Mes}_4]$  lassen sich in Abhängigkeit vom sterischen Anspruch des eingesetzten Carbens und von den Reaktionsbedingungen tetraedrische und quadratisch-planare Bis-Carben-Komplexe  $[\text{Fe}(\text{NHC})_2\text{Mes}_2]$  mit einer 14-VE-Konfiguration sowie trigonal-planare Mono-NHC-Komplexe  $[\text{Fe}(\text{NHC})\text{Mes}_2]$  mit einer 12-VE-Konfiguration darstellen (siehe Schema 76, oben). Die Reaktion von Tetramesityldieisen mit je vier Äquivalenten der sterisch weniger anspruchsvollen NHCs  $\text{Me}_2\text{Im}$ ,  $\text{MeiPrIm}$  und  $i\text{Pr}_2\text{Im}$  führt dabei unter Spaltung des dimeren Eisen-Präkursors zu den tetraedrischen Verbindungen  $[\text{Fe}(\text{Me}_2\text{Im})_2\text{Mes}_2]$  **1** und  $[\text{Fe}(\text{MeiPrIm})_2\text{Mes}_2]$  **2** beziehungsweise zu dem quadratisch planaren Komplex *trans*- $[\text{Fe}(i\text{Pr}_2\text{Im})_2\text{Mes}_2]$  **3**. Im Gegensatz dazu liefert die Umsetzung mit dem sterisch anspruchsvolleren Carben  $t\text{Bu}_2\text{Im}$  unabhängig von der gewählten Stöchiometrie ausschließlich zum trigonal planaren Komplex  $[\text{Fe}(t\text{Bu}_2\text{Im})\text{Mes}_2]$  **6**. Die analogen Mono-NHC-Komplexe der kleineren Alkyl-substituierten Carbene  $[\text{Fe}(\text{Me}_2\text{Im})\text{Mes}_2]$  **4** und  $[\text{Fe}(i\text{Pr}_2\text{Im})\text{Mes}_2]$  **5** können durch Liganden-Austausch-Reaktionen zwischen  $[\text{Fe}(\text{Me}_2\text{Im})_2\text{Mes}_2]$  **1**, *trans*- $[\text{Fe}(i\text{Pr}_2\text{Im})_2\text{Mes}_2]$  **3** und  $[\text{Fe}_2\text{Mes}_4]$  synthetisiert werden (siehe Schema 76, oben).

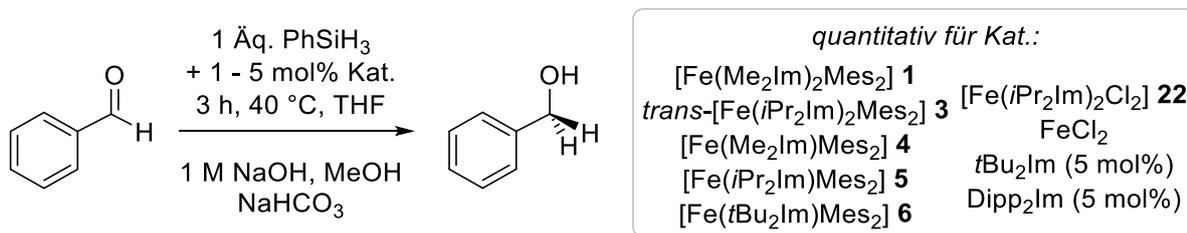


Schema 76: Darstellung der Verbindungen  $[\text{Fe}(\text{Me}_2\text{Im})_2\text{Mes}_2]$  **1**,  $[\text{Fe}(\text{MeiPrIm})_2\text{Mes}]$  **2**,  $\text{trans-}[\text{Fe}(\text{iPr}_2\text{Im})_2\text{Mes}_2]$  **3**,  $[\text{Fe}(\text{Me}_2\text{Im})\text{Mes}_2]$  **4**,  $[\text{Fe}(\text{iPr}_2\text{Im})\text{Mes}_2]$  **5** und  $[\text{Fe}(\text{tBu}_2\text{Im})\text{Mes}_2]$  **6** (oben). Untersuchungen zur Reaktivität der Komplexe **1** und **3** gegenüber kleinen Molekülen und Element-Wasserstoff-Verbindungen (unten).

In einer detaillierten Studie wurde die Reaktivität von  $[\text{Fe}(\text{Me}_2\text{Im})_2\text{Mes}_2]$  **1** und  $\text{trans-}[\text{Fe}(\text{iPr}_2\text{Im})_2\text{Mes}_2]$  **3** gegenüber Element-Wasserstoff-Bindungen eingehend untersucht (siehe Schema 76, unten). Durch Umsetzungen von  $\text{trans-}[\text{Fe}(\text{iPr}_2\text{Im})_2\text{Mes}_2]$  **3** mit  $\text{HER}_n$  (E = O, S, N,

P) lassen sich unter Eliminierung von Mesitylen die Komplexe  $[\text{Fe}(i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{OtBu})_2]$  **9**,  $[\text{Fe}(i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{OPh})_2]$  **10**,  $[\text{Fe}(i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{SPh})_2]$  **11**,  $[\text{Fe}(i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{NHPPh})_2]$  **12**, *cis*- $[\text{Fe}(i\text{Pr}_2\text{Im})_2\{\text{o-C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2\}]$  **13**,  $[\text{Fe}(i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{PPh})_2]$  **14** und  $[\text{Fe}(i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{PPh}_2)_2]$  **15** isolieren. Dabei wird, mit Ausnahme der beiden Verbindungen **13** und **14**, ein Wechsel der quadratisch-planaren Koordination in *trans*- $[\text{Fe}(i\text{Pr}_2\text{Im})_2\text{Mes}_2]$  **3** zu einem tetraedrischen Koordinationspolyeder beobachtet. Im Gegensatz dazu führen die Reaktionen von  $[\text{Fe}(\text{Me}_2\text{Im})_2\text{Mes}_2]$  **1** und *trans*- $[\text{Fe}(i\text{Pr}_2\text{Im})_2\text{Mes}_2]$  **3** mit Tri-*n*-butylstannan ausschließlich zu den quadratisch-planaren Komplexen *trans*- $[\text{Fe}(\text{Me}_2\text{Im})_2(\text{SnnBu}_3)_2]$  **16** und *trans*- $[\text{Fe}(i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{SnnBu}_3)_2]$  **17**.

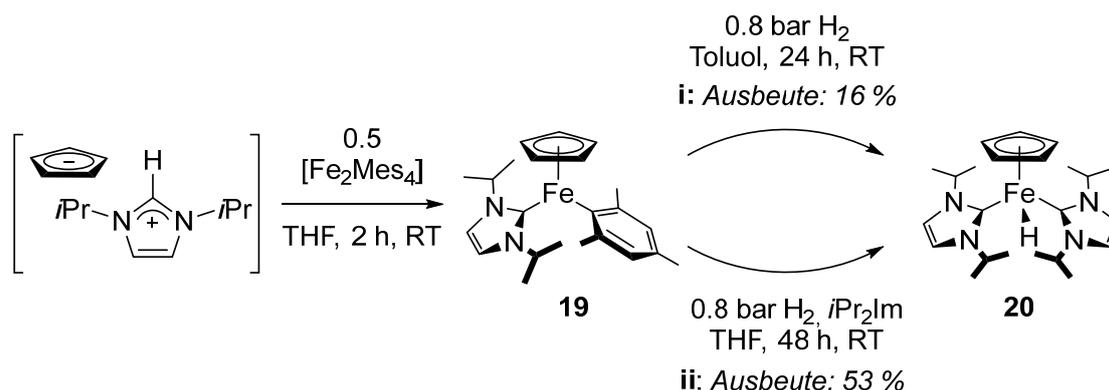
Da die Verbindungen des Typs  $[\text{Fe}(\text{NHC})_2\text{Mes}_2]$  (NHC =  $\text{Me}_2\text{Im}$  **1**, tetraedrisch;  $i\text{Pr}_2\text{Im}$  **3**, quadratisch-planar; 14-VE-Komplexe) und  $[\text{Fe}(\text{NHC})\text{Mes}_2]$  (NHC =  $\text{Me}_2\text{Im}$  **4**,  $i\text{Pr}_2\text{Im}$  **5**,  $t\text{Bu}_2\text{Im}$  **6**; trigonal-planar; 12-VE-Komplexe) eine große Variation bezüglich der Koordinationsmodi und Substitutionsmuster aufweisen, wurden die katalytischen Eigenschaften von **1**, **3**, **4** und **5** in der Hydrosilylierung von Carbonylverbindungen untersucht. Dabei konnte gezeigt werden, dass unabhängig von dem Substitutionsmuster und der Geometrie der Koordinationspolyeder eine quantitative Hydrosilylierung von Benzaldehyd stattfindet, wobei das verwendete Silan einen entscheidenden Einfluss auf die Reaktivität hat und primäre Silane (exemplarisch untersucht für Phenylsilan) die Aktivität des Katalysators erhöhen. Darüber hinaus war es möglich die Hydrosilylierung von Benzaldehyd übergangsmetallfrei und quantitativ unter Verwendung der sterisch anspruchsvollen *N*-heterocyclischen Carbene  $t\text{Bu}_2\text{Im}$  und  $\text{Dipp}_2\text{Im}$  zu katalysieren (Schema 77).



Schema 77: Katalytische Hydrosilylierung von Benzaldehyd.

Ausgehend von Tetramesityldieisen lässt sich ebenfalls der NHC-stabilisierte Eisen(II)-Halbsandwichkomplex  $[\text{Fe}(i\text{Pr}_2\text{Im})(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mes}]$  **19** herstellen, wie es für die Umsetzung von  $[\text{Fe}_2\text{Mes}_4]$  mit zwei Äquivalenten  $[i\text{Pr}_2\text{ImH}]^+[\text{C}_5\text{H}_5]^-$  gezeigt werden konnte (Schema 78).

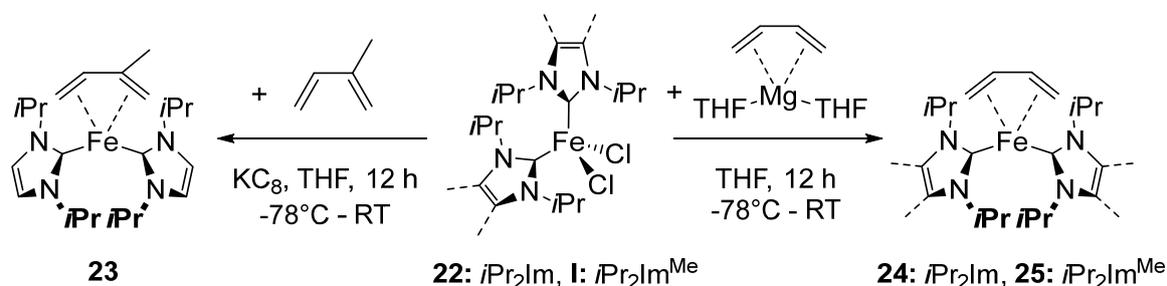
Interessanterweise führen die beiden alternativen Syntheserouten, bei denen NHC und Cyclopentadien schrittweise zugegeben werden ausschließlich zu *trans*-[Fe(*i*Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>Mes<sub>2</sub>] **3** und Ferrocen (abhängig von der Reihenfolge der Zugabe). In weiterführenden Studien wurde [Fe(*i*Pr<sub>2</sub>Im)( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Mes] **19** zur Aktivierung von elementarem Wasserstoff eingesetzt, wobei es unter Eliminierung von Mesitylen und der Migration eines NHC-Liganden zur Bildung von [Fe(*i*Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)H] **20** kommt. Dabei war es möglich den Verlust von mindestens 50 % des eingesetzten Edukts durch die Zugabe eines weiteren Äquivalentes NHC zu kompensieren und die Ausbeute auf 53 % zu steigern. In ersten Untersuchungen wurde gezeigt, dass [Fe(*i*Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)H] **20** zur katalytischen Hydrophosphanierung von Mehrfachbindungssystemen genutzt werden kann. So lassen sich in Abhängigkeit vom verwendeten Phosphan Phenylacetylen, Diphenylacetylen, Diphenyl-1,3-diin sowie Styrol hydrophosphanieren, wobei sich innerhalb von zwölf Stunden quantitative Ausbeuten erzielen lassen.



Schema 78: Darstellung der Komplexe [Fe(*i*Pr<sub>2</sub>Im)( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Mes] **19** und [Fe(*i*Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)H] **20**.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden neben den bereits erwähnten NHC-stabilisierten Eisen(II)-Komplexen auch erste Vertreter NHC-stabilsierter Eisen-Butadien-Verbindungen in der formalen Oxidationsstufe 0 synthetisiert. Durch Reduktion von [Fe(*i*Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] **22** mit Kaliumgraphit in Anwesenheit eines Überschusses an Isopren konnte die Verbindung [Fe(*i*Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>( $\eta^4$ -C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>)] **23** erhalten werden, wobei sich die Polymerisation von Isopren als Nebenreaktion nicht unterdrücken lässt. Aufgrund der aufwendigen Aufarbeitung wurde die Mischung aus Kaliumgraphit und Isopren durch stöchiometrische Mengen Magnesiumbutadien ersetzt. Dadurch lassen sich die beiden Komplexe [Fe(*i*Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>( $\eta^4$ -C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>)]

**24** und  $[\text{Fe}(\text{iPr}_2\text{Im}^{\text{Me}})_2(\eta^4\text{-C}_4\text{H}_6)]$  **25** darstellen, die durch einfaches Entfernen des Lösungsmittels nach dem Abtrennen der Magnesiumsalze isoliert werden können und formal nullwertige Eisenzentren besitzen (siehe Schema 79).

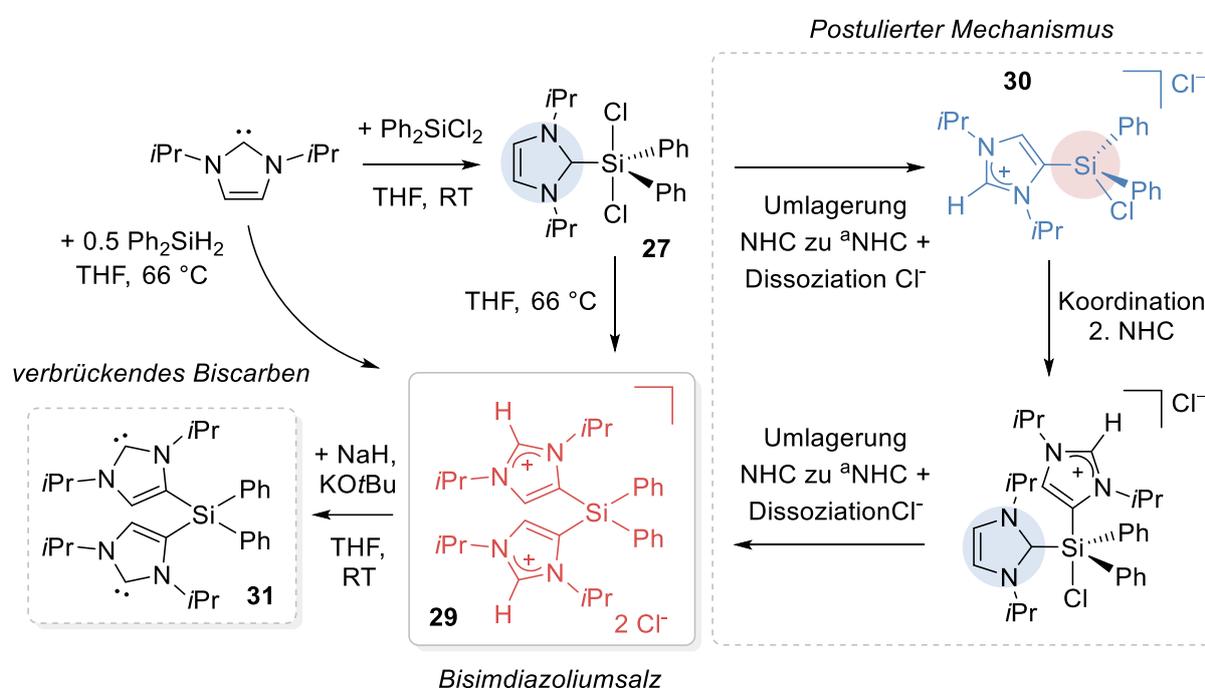


Schema 79: Darstellung der NHC-stabilisierten Eisen-Bitadien-Komplexe  $[\text{Fe}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\eta^4\text{-C}_5\text{H}_8)]$  **23**,  $[\text{Fe}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\eta^4\text{-C}_4\text{H}_6)]$  **24** und  $[\text{Fe}(\text{iPr}_2\text{Im}^{\text{Me}})_2(\eta^4\text{-C}_4\text{H}_6)]$  **25** mit einem formalen Eisen(0)-Zentrum durch Reduktion von  $[\text{Fe}(\text{iPr}_2\text{Im})_2\text{Cl}_2]$  **22** und  $[\text{Fe}(\text{iPr}_2\text{Im}^{\text{Me}})_2\text{Cl}_2]$  **I** mit Kaliumgraphit in Anwesenheit von Isopren beziehungsweise durch Umsetzung mit Magnesiumbitadien.

## Teil II: „Reaktivität *N*-heterocyclischer Carbene gegenüber Hauptgruppenelement-Verbindungen“

Der zweite Teil dieser Arbeit beschäftigt sich mit der Reaktivität *N*-heterocyclischer Carbene gegenüber verschiedenen Hauptgruppenelement-Verbindungen. In Vorarbeiten des Arbeitskreises wurde gezeigt, dass die Umsetzung verschiedener NHCs mit Hydrosilanen bei erhöhter Temperatur zu der Ringerweiterung des Carbens unter Insertion eines  $\{\text{SiPh}_n\text{H}_{3-n}\}$ -Fragments führt. Da die thermodynamische Triebkraft der Reaktion die Bildung zweier C–H-Bindungen unter Spaltung zweier Si–H-Bindungen darstellt, wurde zunächst der Einfluss der Substituenten am Siliziumatom auf den Reaktionsverlauf detaillierter untersucht. Dabei konnte gezeigt werden, dass die Reaktion von 1,3-Di-*iso*-propylimidazolin-2-yliden mit Diphenyldichlorsilan nach einem vollkommen anderen Mechanismus verläuft und es aufgrund der hohen thermodynamischen Stabilität der Si–Cl-Bindung nicht zur Ringerweiterung des NHCs kommt. Stattdessen findet bei erhöhten Temperaturen eine Umlagerung des NHC-Addukts  $(\text{iPr}_2\text{Im})\cdot\text{SiPh}_2\text{Cl}_2$  **27** unter Bildung des Rückgrat-verbrückten Bisimidazoliumsalzes  $[(^a\text{H}\text{iPr}_2\text{Im})_2\text{SiPh}_2]^{2+}2\text{Cl}^-$  **29** statt. Die Umlagerung des NHC-Liganden in  $(\text{iPr}_2\text{Im})\cdot\text{SiPh}_2\text{Cl}_2$  **27** von

einer „normalen“ (NHC) zu einer „abnormalen“ (<sup>a</sup>NHC) Koordination in  $[(^a\text{HiPr}_2\text{Im})_2\text{SiPh}_2]^{2+}2\text{Cl}^-$  **29** lässt sich durch einfache Protonierungs- und Deprotonierungsprozesse erklären. Aufgrund der besseren  $\sigma$ -Donor-Eigenschaften von <sup>a</sup>NHCs im Vergleich zu NHCs kommt es nach der Umlagerung zur Dissoziation eines Chlorosubstituenten unter Bildung der Zwischenstufe  $[(^a\text{HiPr}_2\text{Im})\text{SiPh}_2\text{Cl}]^+\text{Cl}^-$  **30**. Die Regeneration des Lewis-aciden Silizium-Atoms führt dabei zur Koordination eines zweiten NHCs, welches abermals zum <sup>a</sup>NHC umlagert und somit das Bisimidazoliumsalz  $[(^a\text{HiPr}_2\text{Im})_2\text{SiPh}_2]^{2+}2\text{Cl}^-$  **29** erhalten wird. Durch eine an die benötigte Stöchiometrie angepasste Synthesestrategie, kann **29** in quantitativen Ausbeuten isoliert werden (Schema 80).

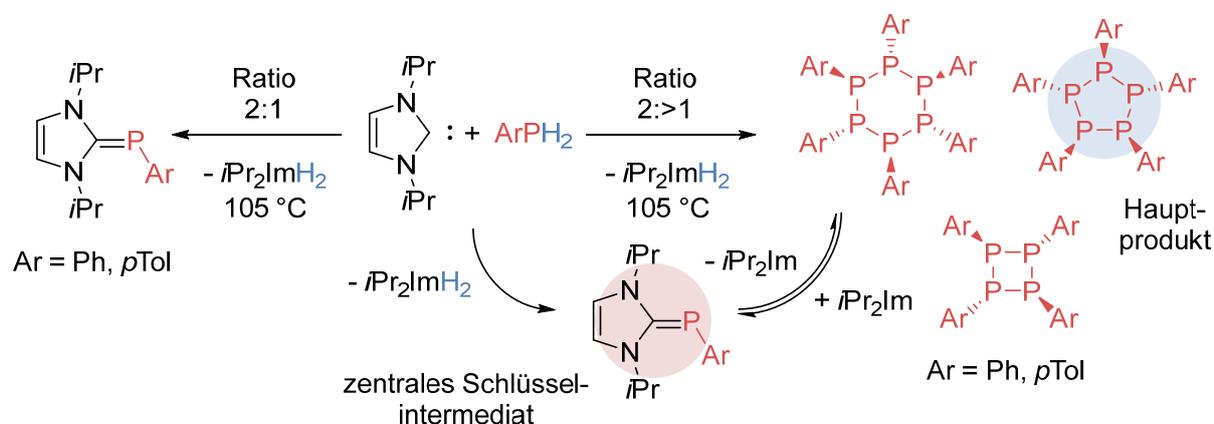


Schema 80: Reaktivität von  $i\text{Pr}_2\text{Im}$  gegenüber Diphenyldichlorsilan unter Bildung des Addukts  $(i\text{Pr}_2\text{Im})\cdot\text{SiPh}_2\text{Cl}_2$  **27**, Umlagerung zum Bisimidazoliumsalz  $[(^a\text{HiPr}_2\text{Im})_2\text{SiPh}_2]^{2+}2\text{Cl}^-$  **29** bei erhöhter Temperatur und anschließende Deprotonierung zum Rückgrat-verbrückten Biscarben  $(^a i\text{Pr}_2\text{Im})_2\text{SiPh}_2$  **31**.

Ausgehend von Verbindung  $[(^a\text{HiPr}_2\text{Im})_2\text{SiPh}_2]^{2+}2\text{Cl}^-$  **29** lässt sich das neuartige Rückgrat-verbrückte *N*-heterocyclische Biscarben  $(^a i\text{Pr}_2\text{Im})_2\text{SiPh}_2$  **31** herstellen, welches aufgrund seines „Bisswinkels“ zur Synthese verbrückter homodinuklearer Komplexe genutzt werden kann, wie es exemplarisch durch die Darstellung von  $[\{\text{ClCu}(^a i\text{Pr}_2\text{Im})\}_2\text{SiPh}_2]$  **32** gezeigt werden konnte.

Da nicht nur die Natur des Substituenten am Siliziumatom, sondern auch das zentrale Hauptgruppenelement selbst einen beträchtlichen Einfluss auf den weiteren Reaktionsverlauf haben sollte, wurden in weiterführenden Studien die entsprechenden NHC-Stannan-Addukte hergestellt und deren Reaktivität bei erhöhten Temperaturen untersucht. Dabei zeigte sich, dass die Zinn-basierten Addukte  $(iPr_2Im) \cdot SnPh_2Cl_2$  **33** und  $(iPr_2Im) \cdot SnMe_2Cl_2$  **34** deutlich stabiler sind als deren Siliziumanaloga. Vermutlich wird aufgrund der höheren Lewis-Acidität der zentralen Zinnatome und der stärkeren Bindung hin zu den koordinierten NHC-Liganden eine Folgereaktion, wie die Umlagerung von  $(iPr_2Im) \cdot SiPh_2Cl_2$  **27** zu  $[(^a iPr_2Im)_2SiPh_2]^{2+} 2Cl^-$  **29**, effektiv unterbunden.

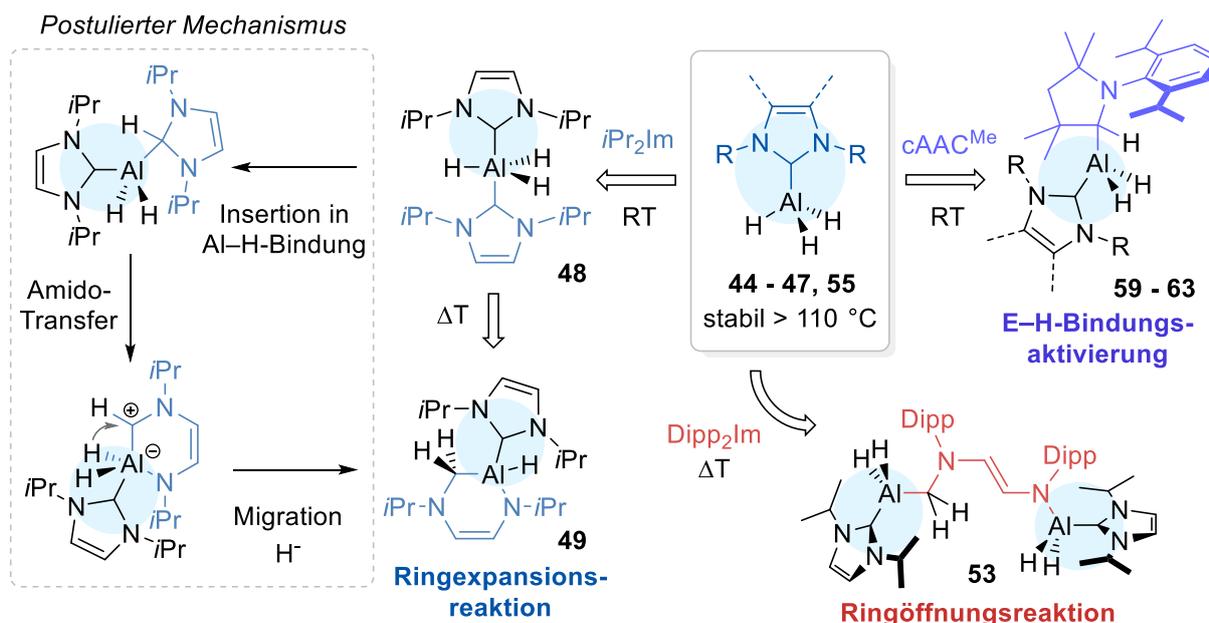
Unabhängig davon scheint die E–H- oder E–E-Bindungsaktivierung der Schlüsselschritt für jede weitere Folgereaktion zwischen Carbenen und Hauptgruppenelement-Verbindungen zu sein. Dabei stellt sich die grundlegende Frage, ob die  $\sigma$ -Donor- und  $\pi$ -Akzeptorfähigkeit des verwendeten Carbens ausreichend ist, um die entsprechende E–H- oder E–E-Bindung zu aktivieren und ob das oxidative Additionsprodukt thermodynamisch stabil ist oder eine Folgereaktion stattfindet. In Untersuchungen zur Reaktivität *N*-heterocyclischer Carbene gegenüber Lewis-basischen Phosphanen konnte gezeigt werden, dass es selbst bei erhöhten Temperaturen weder zur Ringerweiterung noch zur Umlagerung des NHCs kommt, sondern eine dehydrogenative Kupplung der verwendeten Phosphane stattfindet. Dabei führt die Reaktion von  $iPr_2Im$  mit primären Arylphosphanen in Abhängigkeit von der verwendeten Stöchiometrie zu unterschiedlichen Produkten (siehe Schema 81).



Schema 81: Umsetzung von  $iPr_2Im$  mit primären Phosphanen in verschiedenen Stöchiometrien.

Durch die Reaktion von zwei Äquivalenten NHC mit einem Äquivalent Phosphan können die entsprechenden NHC-Phosphiniden-Addukte  $iPr_2Im=PAR$  ( $Ar = Ph$  **36**,  $pTol$  **40**) unter Bildung von  $iPr_2ImH_2$  **35** in quantitativen Ausbeuten hergestellt werden, während substöchiometrische Mengen an NHC (weniger als zwei Äquivalente) die reduktive Dehydrokupplung der Phosphane zu cyclischen Oligophosphanen auslösen. Die NHC-Phosphiniden-Addukte scheinen Schlüsselintermediate in der NHC-vermittelten Oligomerisierung von primären Arylphosphanen zu sein und können in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen als Synthone für {PAR}-Einheiten dienen. Das freigesetzte NHC fungiert als Wasserstoffakzeptor und wird unter Bildung von  $iPr_2ImH_2$  dem Gleichgewicht zwischen dem NHC-Phosphiniden-Addukt und den entsprechenden Oligophosphanen entzogen. Durch Verwendung eines Überschusses an Phosphan kann das zugrundeliegende Gleichgewicht in Richtung der cyclischen Phosphane verschoben werden, wobei die entsprechenden fünfgliedrigen Phosphorcyclen aufgrund ihrer hohen thermodynamischen Stabilität als Hauptprodukte erhalten werden.

In analogen Untersuchungen zur Reaktivität der NHC-Addukte  $(NHC) \cdot AlH_3$  ( $NHC = Me_2Im$  **44**,  $Me_2Im^{Me}$  **45**,  $iPr_2Im$  **46**,  $iPr_2Im$  **46-d<sub>3</sub>**,  $iPr_2Im^{Me}$  **47**,  $Dipp_2Im$  **55**) und  $(NHC) \cdot Al(iBu)_2H$  ( $NHC = iPr_2Im$  **57**,  $Dipp_2Im$  **58**) wurde nachgewiesen, dass diese Verbindungen als Reinsubstanz selbst bei erhöhten Temperaturen stabil gegenüber Zersetzung oder möglichen Folgereaktion sind. Allerdings lässt sich durch Zugabe eines weiteren Äquivalents NHC und in Abhängigkeit von dessen Eigenschaften eine Aluminium-vermittelte Ringexpansion beziehungsweise Ringöffnung des NHCs beobachten. So kommt es direkt nach Zugabe von  $iPr_2Im$  zu  $(iPr_2Im) \cdot AlH_3$  **46** zur Bildung des Bis-NHC-Addukts  $trans-(iPr_2Im)_2 \cdot AlH_3$  **48**, welches unter Insertion einer  $\{(iPr_2Im) \cdot AlH\}$ -Einheit in das NHC-Grundgerüst zum entsprechenden Ringexpansionsprodukt  $(iPr_2Im) \cdot AlH(RER-iPr_2ImH_2)$  **49** weiterreagiert (siehe Schema 82). Durch NMR-spektroskopische Untersuchungen und Deuterierungsexperimente konnte gezeigt werden, dass die Ringexpansion einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung folgt. Dabei insertiert im Laufe der Reaktion ein NHC in die Al–H-Bindung des  $(NHC) \cdot AlH_3$ -Addukts, wobei es anschließend vermutlich zu einem intramolekularen Amido-Transfer vom NHC-Carben-Kohlenstoffatom auf das Lewis-acide Aluminiumatom kommt. Durch Migration eines Wasserstoffatoms vom Aluminiumatom auf das ehemalige Carben-Kohlenstoffatom wird das Endprodukt **49** gebildet.



Schema 82: Reaktivität NHC-stabilsierter Alan-Addukte gegenüber verschiedenen Carbenen.

Die Reaktion von zwei Äquivalenten  $(iPr_2Im) \cdot AlH_3$  **46** mit dem sterisch anspruchsvollen NHC  $Dipp_2Im$  verläuft über einen vollkommen anderen Reaktionspfad unter Bildung des Ringöffnungsproduktes  $(iPr_2Im) \cdot AlH_2(ROR-Dipp_2ImH_2)AlH_2 \cdot (iPr_2Im)$  **53** (siehe Schema 82). Dagegen erwiesen sich das sterisch anspruchsvollere Addukt  $(Dipp_2Im) \cdot AlH_3$  **55** und die sekundären Alan-Addukte  $(iPr_2Im) \cdot Al(iBu)_2H$  **57** und  $(Dipp_2Im) \cdot Al(iBu)_2H$  **58** als inert gegenüber der Ringerweiterung beziehungsweise Ringöffnung des zugesetzten NHCs. Der Einsatz cyclischer Alkylaminocarben, welche im Vergleich zu den NHCs bessere  $\sigma$ -Donoren und  $\pi$ -Akzeptoren sind, führt unter Insertion des Carben Kohlenstoffatoms in die Al-H-Bindung zur Bildung von  $(NHC) \cdot AlH_2(cAAC^{Me}H)$  (NHC =  $Me_2Im$  **59**,  $Me_2Im^{Me}$  **60**,  $iPr_2Im$  **61**,  $iPr_2Im^{Me}$  **62**,  $Dipp_2Im$  **63**) (siehe Schema 82). Die Produkte einer oxidativen Addition **59** – **63** sind auch bei 110 °C für mehrere Tage stabil und weisen keine Anzeichen einer Ringexpansion oder Ringöffnung der  $cAAC^{Me}$ -Einheit auf. Während das sekundäre Addukt  $(iPr_2Im) \cdot Al(iBu)_2H$  **57** mit dem cyclischen Alkylaminocarbon ebenfalls unter Bildung von  $(iPr_2Im) \cdot Al(iBu)_2(cAAC^{Me}H)$  **64** reagiert, ist das sterisch anspruchsvollere  $(Dipp_2Im) \cdot Al(iBu)_2H$  **55** inert gegenüber einer Al-H-Bindungsaktivierung. Durch diese Experimente konnte gezeigt werden, dass der Abbau von Carben-Alan-Addukten unterschiedlichen Mechanismen folgt und es in Abhängigkeit von dem eingesetzten Carben zur Ringerweiterung, Ringöffnung oder Insertion des Carbens in die Al-H-Bindung kommen kann. Diese Abbaureaktionen finden allerdings nur in Anwesenheit eines

Überschusses an Carben statt, da die reinen NHC-Alan-Addukte selbst bei erhöhten Temperaturen für mehrere Tage stabil sind. Die Ringerweiterung und Ringöffnung lässt sich durch Substitution von zwei der drei hydridischen Wasserstoffatome am Alan unterdrücken, während die oxidative Addition durch Erhöhung des sterischen Anspruchs des NHCs verhindert werden kann.

Die NHC-stabilisierten Alan-Addukte (NHC)·AlH<sub>3</sub> (NHC = Me<sub>2</sub>Im **44**, Me<sub>2</sub>Im<sup>Me</sup> **45**, *i*Pr<sub>2</sub>Im **46**, *i*Pr<sub>2</sub>Im<sup>Me</sup> **47**, Dipp<sub>2</sub>Im **55**) und (Dipp<sub>2</sub>Im)·Al*i*Bu<sub>2</sub>H **58** eignen sich hervorragend als neuartige Hydrid-Reagenzien in der Übergangsmetallfreien Hydrodefluorierung von Fluoraromaten und weisen dabei eine hohe Selektivität zur einfachen Hydrodefluorierung auf. So lassen sich Perfluorpyridin und Pentafluorbenzol mit den Addukten selektiv zu den einfach hydrodefluorierten Verbindungen 2,3,5,6-Tetrafluorpyridin (quantitativ für **44**, **45** und **55**) und 1,2,4,5-Tetrafluorbenzol (quantitativ für **46**, **55** und **58**) umsetzen. Im Vergleich zu den üblicherweise verwendeten, meist pyrophoren Alanen zeichnen sich die Addukte insbesondere durch ihre hohe Stabilität, ihre geringe Empfindlichkeit gegenüber Sauerstoff und Luftfeuchtigkeit sowie ihre gute Lagerbarkeit aus.

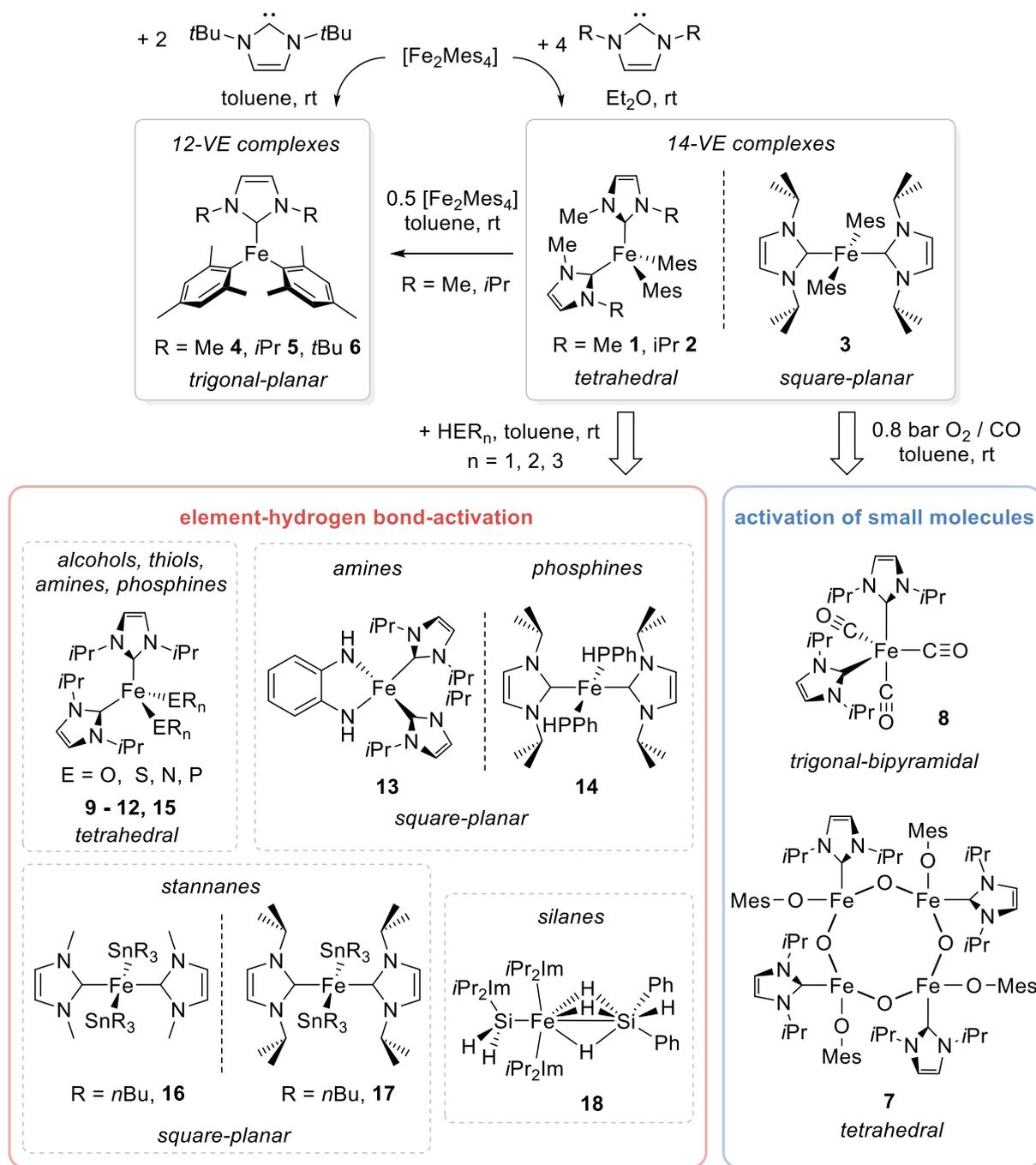
## 6. SUMMARY

The present thesis is divided into two parts, the first of which is concerned with the stoichiometric and catalytic activation of element-element bonds at NHC-stabilized iron(II) complexes. The focus of these investigations is on the isolation and characterization of novel NHC-stabilized iron complexes and on their utilization as catalysts in the hydrosilylation of carbonyl compounds, as well as in the hydrophosphination of unsaturated hydrocarbons. The second part of this thesis addresses the reactivity of *N*-heterocyclic carbenes towards main-group element compounds such as chlorosilanes, stannanes, phosphines and alanes. Besides the elucidation of mechanistic details, the transition-metal-free hydrodefluorination of fluorinated aromatic compounds is a central part of this work.

### *Part I: „Synthesis and reactivity of novel NHC-stabilized iron complexes“*

First, the synthesis and characterization of NHC-stabilized iron complexes of the type  $[\text{Fe}(\text{NHC})_2\text{Mes}_2]$  and  $[\text{Fe}(\text{NHC})\text{Mes}_2]$  is discussed in detail. Depending on the steric demand of the NHCs and the reaction conditions, tetrahedral and square-planar bis-NHC complexes  $[\text{Fe}(\text{NHC})_2\text{Mes}_2]$ , as well as trigonal-planar mono-NHC complexes  $[\text{Fe}(\text{NHC})\text{Mes}_2]$ , were prepared starting from tetramesityldiiron  $[\text{Fe}_2\text{Mes}_4]$  (see Scheme 1, top). Thus, the reaction of tetramesityldiiron with four equivalents of the sterically less demanding and alkyl-substituted carbenes  $\text{Me}_2\text{Im}$ ,  $\text{MeiPrIm}$  and  $i\text{Pr}_2\text{Im}$  led to the formation of the tetrahedral compounds  $[\text{Fe}(\text{Me}_2\text{Im})_2\text{Mes}_2]$  **1** and  $[\text{Fe}(\text{MeiPrIm})_2\text{Mes}_2]$  **2** or to the square-planar compound *trans*- $[\text{Fe}(i\text{Pr}_2\text{Im})_2\text{Mes}_2]$  **3** with cleavage of the dimeric iron precursor. In contrast, the reaction of  $[\text{Fe}_2\text{Mes}_4]$  with the sterically more demanding NHC  $t\text{Bu}_2\text{Im}$  results exclusively in the formation of the trigonal-planar complex  $[\text{Fe}(t\text{Bu}_2\text{Im})\text{Mes}_2]$  **6** independent of the stoichiometry used. However, the analogous mono-NHC complexes of the smaller alkyl-substituted carbenes  $[\text{Fe}(\text{Me}_2\text{Im})\text{Mes}_2]$  **4** and  $[\text{Fe}(i\text{Pr}_2\text{Im})\text{Mes}_2]$  **5** are accessible by a ligand-exchange reaction between  $[\text{Fe}(\text{Me}_2\text{Im})_2\text{Mes}_2]$  **1**, *trans*- $[\text{Fe}(i\text{Pr}_2\text{Im})_2\text{Mes}_2]$  **3** and  $[\text{Fe}_2\text{Mes}_4]$  (see Scheme 1, top).

Subsequently, the reactivity of  $[\text{Fe}(\text{Me}_2\text{Im})_2\text{Mes}_2]$  **1** and *trans*- $[\text{Fe}(i\text{Pr}_2\text{Im})_2\text{Mes}_2]$  **3** towards element-hydrogen bonds was investigated in detail (Scheme 1, bottom)

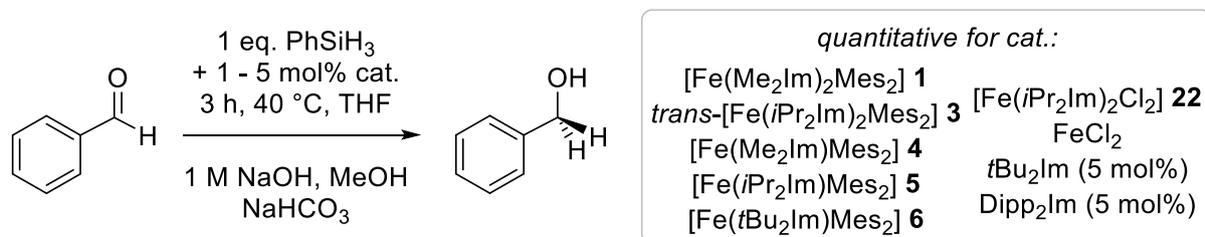


Scheme 1: Synthesis of  $[\text{Fe}(\text{Me}_2\text{Im})_2\text{Mes}_2]$  **1**,  $[\text{Fe}(\text{MeiPrIm})_2\text{Mes}]$  **2**,  $\text{trans-}[\text{Fe}(\text{iPr}_2\text{Im})_2\text{Mes}_2]$  **3**,  $[\text{Fe}(\text{Me}_2\text{Im})\text{Mes}_2]$  **4**,  $[\text{Fe}(\text{iPr}_2\text{Im})\text{Mes}_2]$  **5** and  $[\text{Fe}(\text{tBu}_2\text{Im})\text{Mes}_2]$  **6** (top). Investigations on the reactivity of the complexes **1** and **3** towards small molecules and element-hydrogen compounds (bottom).

Complexes  $[\text{Fe}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\text{OtBu})_2]$  **9**,  $[\text{Fe}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\text{OPh})_2]$  **10**,  $[\text{Fe}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\text{SPh})_2]$  **11**,  $[\text{Fe}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\text{NHPh})_2]$  **12**,  $\text{cis-}[\text{Fe}(\text{iPr}_2\text{Im})_2\{o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2\}]$  **13**,  $[\text{Fe}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\text{PPh})_2]$  **14** and  $[\text{Fe}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\text{PPh}_2)_2]$  **15** can be obtained by reacting  $\text{trans-}[\text{Fe}(\text{iPr}_2\text{Im})_2\text{Mes}_2]$  **3** with  $\text{HER}_n$  (E = O, S, N, P) with elimination of mesitylene. Thereby, a change from the square-planar coordination

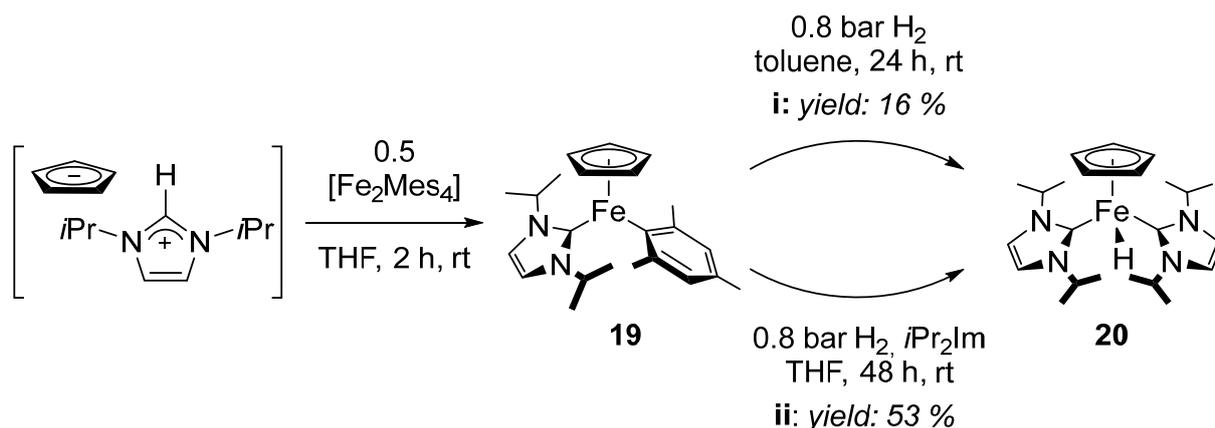
of *trans*-[Fe(*i*Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>Mes<sub>2</sub>] **3** to a tetrahedral coordination mode has been ascertained in all cases, with the exception of compounds **13** and **14**. Conversely, the reaction of [Fe(Me<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>Mes<sub>2</sub>] **1** and *trans*-[Fe(*i*Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>Mes<sub>2</sub>] **3** with tri-*n*-butylstannane exclusively affords the square-planar complexes *trans*-[Fe(Me<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>(SnnBu<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] **16** and *trans*-[Fe(*i*Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>(SnnBu<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] **17**.

Since the compounds of the type [Fe(NHC)<sub>2</sub>Mes<sub>2</sub>] (NHC = Me<sub>2</sub>Im **1**, tetrahedral; *i*Pr<sub>2</sub>Im **3**, square-planar; 14-VE complexes) and [Fe(NHC)Mes<sub>2</sub>] (NHC = Me<sub>2</sub>Im **4**, *i*Pr<sub>2</sub>Im **5**, *t*Bu<sub>2</sub>Im **6**; trigonal-planar; 12-VE complexes) exhibit a broad variation of coordination modes and substitution patterns, the catalytic activity of **1**, **3**, **4** and **5** in the hydrosilylation of carbonyl compounds was investigated. Independent of the substitution pattern and of the geometry at the central metal atom, quantitative hydrosilylation of the carbonyl compound could be achieved, whereas the applied silane has a crucial influence on the reactivity. Thus, primary silanes increase the activity of the catalyst, as has been demonstrated for phenylsilane. Furthermore, the transition-metal-free hydrosilylation of benzaldehyde was observed using the sterically demanding *N*-heterocyclic carbenes *t*Bu<sub>2</sub>Im and Dipp<sub>2</sub>Im as organocatalysts (see Scheme 2).



Scheme 2: Catalytic hydrosilylation of benzaldehyde.

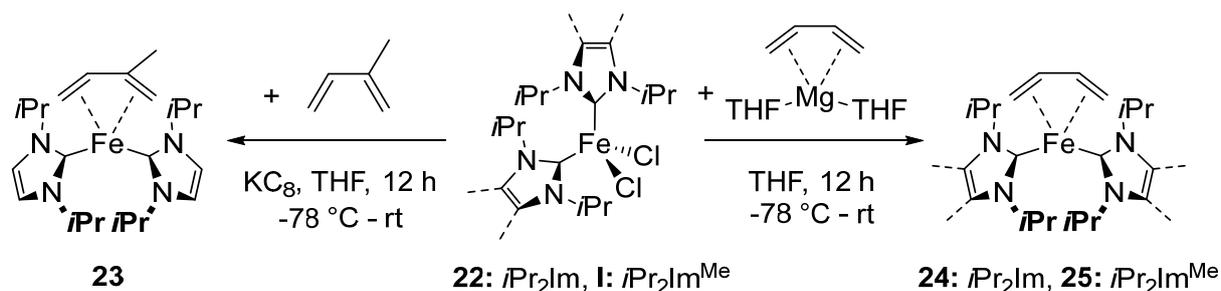
Starting from tetramesityldiiron, NHC-stabilized iron(II) half-sandwich complexes such as [Fe(*i*Pr<sub>2</sub>Im)( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Mes] **19** are accessible, as demonstrated by the reaction of [Fe<sub>2</sub>Mes<sub>4</sub>] with two equivalents of [*i*Pr<sub>2</sub>ImH]<sup>+</sup>[C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>]<sup>-</sup> (see Scheme 3). Intriguingly, the alternative synthetic approaches in which the NHC and cyclopentadiene are added successively afford exclusively *trans*-[Fe(*i*Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>Mes<sub>2</sub>] **3** and ferrocene, depending on the order of addition.



Scheme 3: Synthesis of  $[\text{Fe}(\text{iPr}_2\text{Im})(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mes}]$  **19** and  $[\text{Fe}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{H}]$  **20**.

Subsequently,  $[\text{Fe}(\text{iPr}_2\text{Im})(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mes}]$  **19** was used for the activation of elemental hydrogen to generate  $[\text{Fe}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{H}]$  **20** with elimination of mesitylene and migration of one NHC ligand. The loss of 50 % of the starting material was compensated by addition of one additional equivalent NHC and the yield was thus increased to 53 %. Initial studies of the reactivity of  $[\text{Fe}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{H}]$  **20** demonstrated that the latter can further be utilized in the catalytic hydrophosphination of unsaturated hydrocarbons. Depending on the phosphine, phenylacetylene, diphenylacetylene, diphenyl-1,3-diene and styrene can be quantitatively hydrophosphinated within twelve hours.

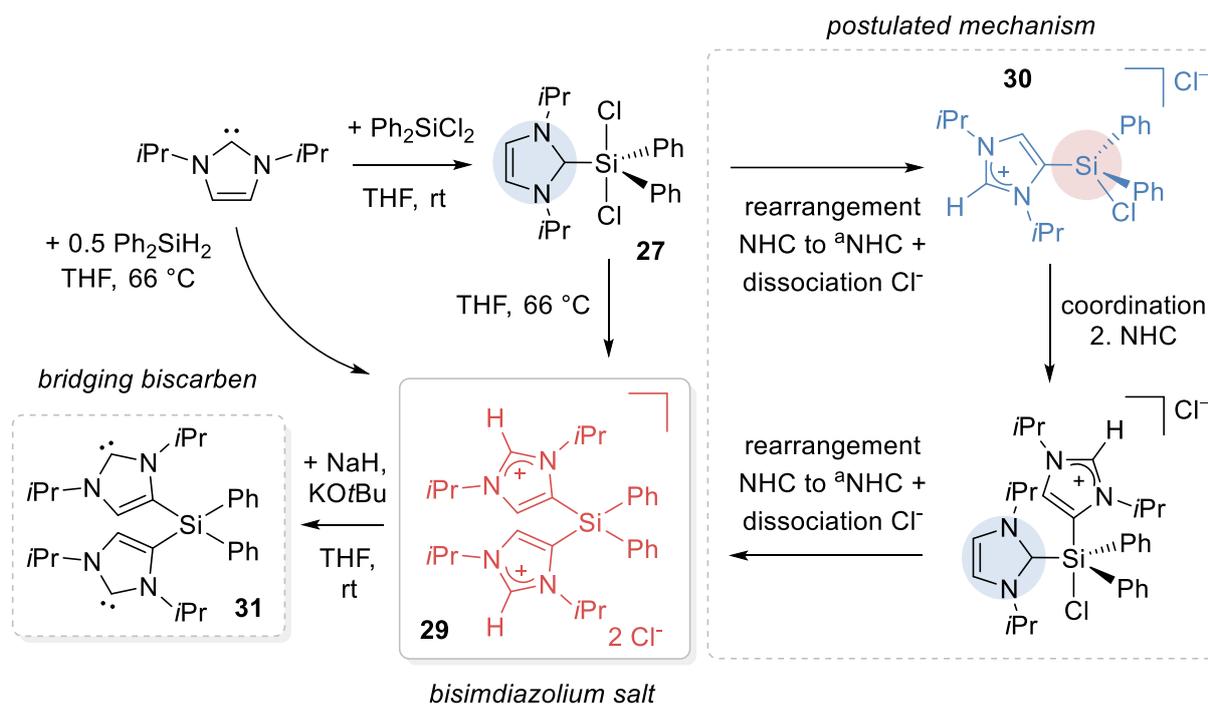
Within this thesis, the first examples of formally zerovalent NHC-stabilized iron butadiene complexes have been synthesized. The reduction of  $[\text{Fe}(\text{iPr}_2\text{Im})_2\text{Cl}_2]$  **22** with potassium graphite in the presence of an excess of isoprene leads to the formation of  $[\text{Fe}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\eta^4\text{-C}_5\text{H}_8)]$  **23** with concomitant polymerization of isobutene, which could not be inhibited. Due to the elaborate purification process, the mixture of potassium graphite and isoprene has been substituted by stoichiometric amounts of magnesium butadiene. Thus, complexes  $[\text{Fe}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\eta^4\text{-C}_4\text{H}_6)]$  **24** and  $[\text{Fe}(\text{iPr}_2\text{Im}^{\text{Me}})_2(\eta^4\text{-C}_4\text{H}_6)]$  **25** with iron centers in the formal oxidation state of zero could be obtained, which can be easily isolated by evaporation of the solvent after filtration of the magnesium salts (see Scheme 4).



Scheme 4: Synthesis of the NHC-stabilized iron butadiene complexes  $[\text{Fe}(i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\eta^4\text{-C}_5\text{H}_8)]$  **23**,  $[\text{Fe}(i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\eta^4\text{-C}_4\text{H}_6)]$  **24** and  $[\text{Fe}(i\text{Pr}_2\text{Im}^{\text{Me}})_2(\eta^4\text{-C}_4\text{H}_6)]$  **25** with formal iron(0) centers by reduction of  $[\text{Fe}(i\text{Pr}_2\text{Im})_2\text{Cl}_2]$  **22** and  $[\text{Fe}(i\text{Pr}_2\text{Im}^{\text{Me}})_2\text{Cl}_2]$  **I** with potassium graphite in the presence of isoprene, or by reaction with magnesium butadiene.

#### Part II: „Reactivity of *N*-heterocyclic carbenes towards main-group element compounds“

The second part of this thesis is concerned with the reactivity of *N*-heterocyclic carbenes towards different main-group element compounds. Preliminary studies from the Radius research group have shown that the reaction of various hydrosilanes with NHCs at elevated temperatures results in the ring expansion of the carbenes with insertion of a  $\{\text{SiPh}_n\text{H}_{3-n}\}$ -moiety into the former carbene cycle. Since the formation of two C–H bonds and the cleavage of two Si–H bonds is the thermodynamic driving force for this reaction, the influence of the substituents at the silicon atom on the reaction pathway was initially investigated. Thereby, it was demonstrated that the reaction of 1,3-di-*iso*-propylimidazolin-2-ylidene with diphenyldichlorosilane follows an entirely different reaction mechanism. Due to the high thermodynamic stability of the Si–Cl bond, the ring expansion of the NHC does not occur. Instead, a rearrangement of the NHC adduct  $(i\text{Pr}_2\text{Im})\cdot\text{SiPh}_2\text{Cl}_2$  **27** to the novel backbone-tethered bisimidazolium salt  $[(^a\text{H}i\text{Pr}_2\text{Im})_2\text{SiPh}_2]^{2+}2\text{Cl}^-$  **29** takes place. The rearrangement of the NHC ligand in  $(i\text{Pr}_2\text{Im})\cdot\text{SiPh}_2\text{Cl}_2$  **27** from a "normal" to an "abnormal" coordination mode in  $[(^a\text{H}i\text{Pr}_2\text{Im})_2\text{SiPh}_2]^{2+}2\text{Cl}^-$  **29** is presumably caused by simple protonation and deprotonation steps. Because of the better  $\sigma$ -donor properties of the  $^a\text{NHC}$  in comparison to the NHC, dissociation of one chloro substituent takes place with formation of the intermediate  $[(^a\text{H}i\text{Pr}_2\text{Im})\text{SiPh}_2\text{Cl}]^+\text{Cl}^-$  **30**. The regeneration of the Lewis acidic silicon center leads to the coordination of a second NHC, which again rearranges to an  $^a\text{NHC}$  and results in the formation of the bisimidazolium salt  $[(^a\text{H}i\text{Pr}_2\text{Im})_2\text{SiPh}_2]^{2+}2\text{Cl}^-$  **29** (see Scheme 5).



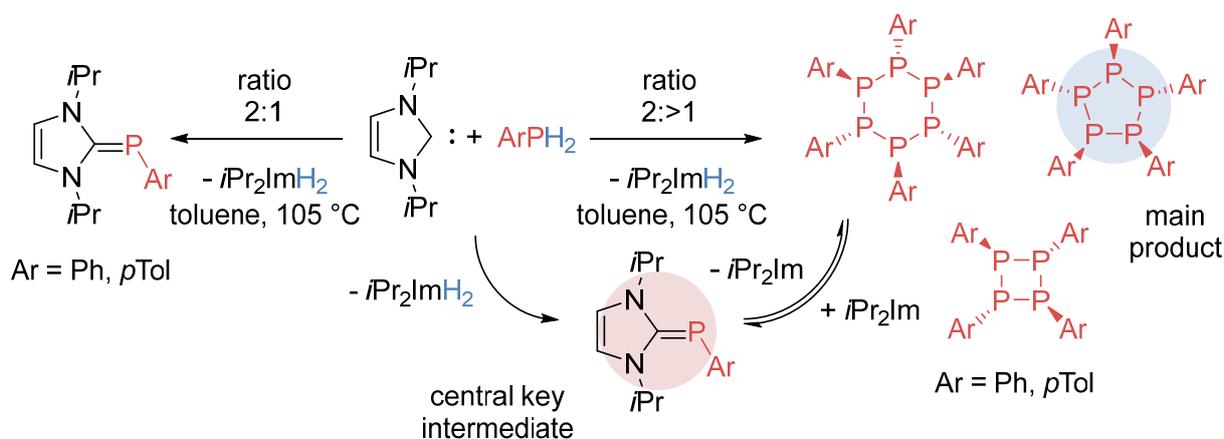
Scheme 5 Reactivity of  $iPr_2Im$  towards diphenyldichlorsilane with formation of the adduct  $(iPr_2Im) \cdot SiPh_2Cl_2$  **27**, rearrangement to the bisimidazolium salt  $[(^aHiPr_2Im)_2SiPh_2]^{2+}2Cl^-$  **29** at elevated temperatures and subsequent deprotonation to generate the backbone-tethered biscarbene  $(^a iPr_2Im)_2SiPh_2$  **31**.

Starting from compound  $[(^aHiPr_2Im)_2SiPh_2]^{2+}2Cl^-$  **29**, the novel backbone-tethered *N*-heterocyclic carbene  $(^a iPr_2Im)_2SiPh_2$  **31** was synthesized, which can further be utilized for the synthesis of homodinuclear complexes due to its bite angle, as demonstrated by the isolation of  $\{[ClCu(^a iPr_2Im)]_2SiPh_2\}$  **32**.

In addition to the properties of the silicon-bound substituents, the main-group element itself should have a major influence on the reaction pathway. Thus, NHC-stabilized stannane adducts were synthesized and investigated regarding their reactivity at elevated temperatures. The tin-based adducts  $(iPr_2Im) \cdot SnPh_2Cl_2$  **33** and  $(iPr_2Im) \cdot SnMe_2Cl_2$  **34** are much more stable than their silicon analogues. Presumably due to the higher *Lewis* acidity of the central tin atom and the stronger bond to the coordinated NHC ligand, a consecutive reaction similar to the rearrangement of  $(iPr_2Im) \cdot SiPh_2Cl_2$  **27** to  $[(^a iPr_2Im)_2SiPh_2]^{2+}2Cl^-$  **29** is prevented.

Independently, the E–H and E–E activation step seems to be crucial for any further reaction between a carbene and a main-group element compound. Thus, the following fundamental questions arise: are the  $\sigma$ -donor and  $\pi$ -acceptor capabilities of the applied carbene sufficient

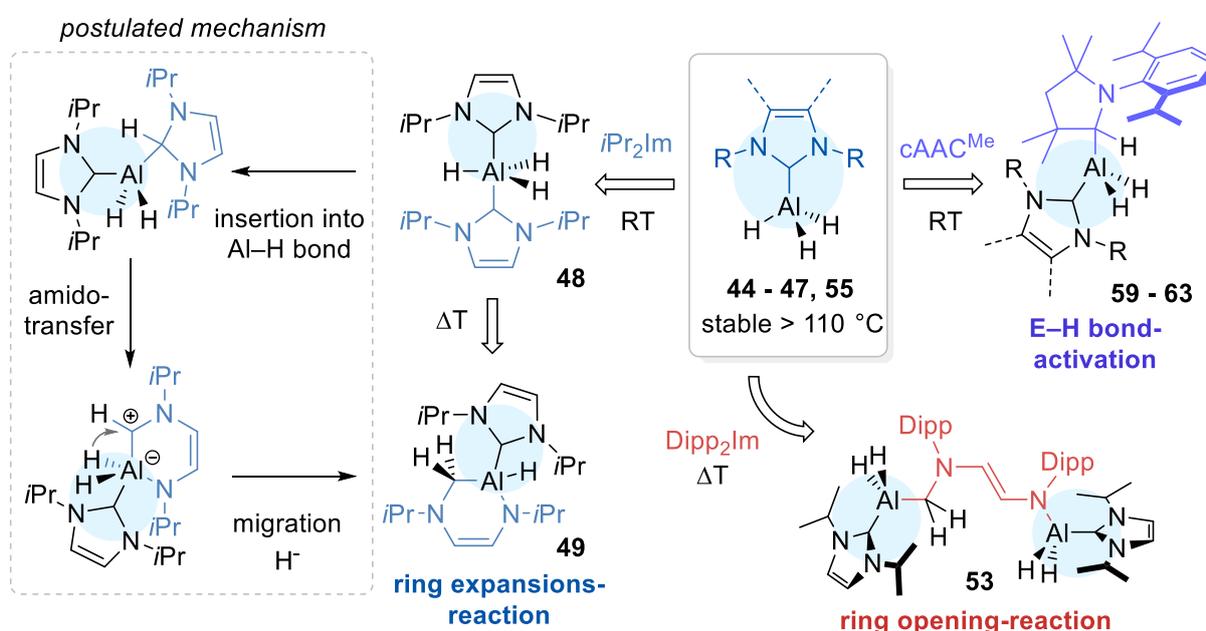
to activate the E–H or E–E bond of the substrate, and is the product of the oxidative addition thermodynamically stable or do consecutive reactions occur? Experiments performed to investigate the reactivity of *N*-heterocyclic carbenes towards *Lewis* basic phosphines indicated that no ring expansion or rearrangement of the NHC occurs at elevated temperatures, but that a dehydrogenative coupling of the phosphines does take place. Thereby, reactions of  $i\text{Pr}_2\text{Im}$  with primary phosphines provide different products depending on the stoichiometry used (see Scheme 6).



Scheme 6: Reaction of  $i\text{Pr}_2\text{Im}$  with primary phosphines in different stoichiometries.

The NHC-phosphinidene adducts  $i\text{Pr}_2\text{Im}=\text{PAR}$  (Ar = Ph **36**, *p*Tol **40**) are accessible in quantitative yields by reacting two equivalents of the NHC with one equivalent of the phosphine, with concomitant elimination of  $i\text{Pr}_2\text{ImH}_2$  **35**. Substoichiometric amounts of the NHC (less than two equivalents) result in the reductive dehydrocoupling of the phosphines, yielding cyclic oligophosphines. The NHC-phosphinidene adducts seem to be key intermediates in the NHC-mediated oligomerisation of primary aryl phosphines and can act as synthons for {PAR} moieties depending on the reaction conditions. The liberated NHC acts as hydrogen acceptor and is extracted from the equilibrium between the NHC-phosphinidene adduct and the corresponding oligophosphine in the form of  $i\text{Pr}_2\text{ImH}_2$ . If an excess of the phosphine is applied, the equilibrium is shifted towards the cyclic phosphines and the corresponding five-membered phosphorus-containing heterocycles are obtained as main products due to their high thermodynamic stability.

In systematic studies on the reactivity of the NHC-alane adducts (NHC)·AlH<sub>3</sub> (NHC = Me<sub>2</sub>Im **44**, Me<sub>2</sub>Im<sup>Me</sup> **45**, *i*Pr<sub>2</sub>Im **46**, *i*Pr<sub>2</sub>Im **46-d<sub>3</sub>**, *i*Pr<sub>2</sub>Im<sup>Me</sup> **47**, Dipp<sub>2</sub>Im **55**) and (NHC)·Al*i*Bu<sub>2</sub>H (NHC = *i*Pr<sub>2</sub>Im **57**, Dipp<sub>2</sub>Im **58**), it was shown that these compounds are inert towards decomposition or consecutive reactions at higher temperatures in their pure form. Thus, upon addition of an additional equivalent of NHC, and depending on its steric and electronic properties, an aluminium-mediated ring expansion or ring opening of the NHC occurs, respectively. Immediately after addition of *i*Pr<sub>2</sub>Im to (*i*Pr<sub>2</sub>Im)·AlH<sub>3</sub> **46**, the formation of the bis-NHC adduct *trans*-(*i*Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>·AlH<sub>3</sub> **48** was observed, which subsequently converted to the ring expansion product (*i*Pr<sub>2</sub>Im)·AlH(RER-*i*Pr<sub>2</sub>ImH<sub>2</sub>) **49** (see Scheme 7). NMR spectroscopic studies and deuterium isotope labeling indicated that the ring expansion reaction follows a concerted intramolecular reaction mechanism with a first order rate-law. Subsequently, one NHC inserts into the Al–H bond of the (NHC)·AlH<sub>3</sub> adduct, followed by an intramolecular amido-transfer from the NHC-carbene carbon atom to the *Lewis* acidic aluminium atom. The final product **49** is formed with migration of one hydrogen atom from the aluminium atom to the former carbene carbon atom.



Scheme 7: Reactivity of NHC-stabilized alane adducts towards different carbenes.

The reaction of two equivalents of  $(iPr_2Im)\cdot AlH_3$  **46** with the more sterically demanding NHC  $Dipp_2Im$  follows an entirely different reaction pathway and leads to the formation of  $(iPr_2Im)\cdot AlH_2(ROR-Dipp_2ImH_2)AlH_2\cdot(iPr_2Im)$  **53** (see Scheme 7). In contrast, the more demanding sterically adduct  $(Dipp_2Im)\cdot AlH_3$  **55** and the secondary alane adducts  $(iPr_2Im)\cdot AlBu_2H$  **57** and  $(Dipp_2Im)\cdot AlBu_2H$  **58** appear to be inert towards ring expansion and ring opening of the added NHC. The application of cyclic (alkyl)(amino)carbenes (cAACs), which are better  $\sigma$ -donors and  $\pi$ -acceptors, leads to the formation of  $(NHC)\cdot AlH_2(cAAC^{Me}H)$  (NHC =  $Me_2Im$  **59**,  $Me_2Im^{Me}$  **60**,  $iPr_2Im$  **61**,  $iPr_2Im^{Me}$  **62**,  $Dipp_2Im$  **63**) with insertion of the carbene carbon atom into the Al–H bond (see Scheme 7). The oxidative addition products **59** – **63** are stable for several days at 110 °C and do not show signs of ring expansion or ring opening of the  $cAAC^{Me}$ -moiety. While the secondary adduct  $(iPr_2Im)\cdot AlBu_2H$  **57** likewise reacts with the cyclic (alkyl)(amino)carbene with formation of  $(iPr_2Im)\cdot AlBu_2(cAAC^{Me}H)$  **64**, the more sterically demanding  $(Dipp_2Im)\cdot AlBu_2H$  **55** appears to be inert towards Al–H bond activation. These experiments demonstrate that the degradation of carbene alane adducts follows different mechanisms, and ring expansion, ring opening or insertion of the carbene into the Al–H bond occurs, depending on the applied carbene. Certainly, these degradation reactions only proceed if an excess of the carbene is used. The ring expansion and ring opening can be suppressed by substituting two of the three hydridic hydrogen atoms at the alane, while the oxidative addition can be prevented by increasing the steric demand of the NHC.

The NHC-stabilized alane adducts  $(NHC)\cdot AlH_3$  (NHC =  $Me_2Im$  **44**,  $Me_2Im^{Me}$  **45**,  $iPr_2Im$  **46**,  $iPr_2Im^{Me}$  **47**,  $Dipp_2Im$  **55**) and  $(Dipp_2Im)\cdot AlBu_2H$  **58** are well-suited to acting as novel hydride reagents in the transition-metal-free hydrodefluorination of fluorinated aromatic compounds, and exhibit high selectivity towards the single hydrodefluorination product. Accordingly, perfluoropyridine and pentafluorobenzene can be converted selectively into 2,3,5,6-tetrafluoropyridine (quantitative for **44**, **45** and **55**) and 1,2,4,5-tetrafluorobenzene, respectively, by single hydrodefluorination (quantitative for **46**, **55** and **58**). In contrast to the commonly applied pyrophoric alanes, these adducts are characterized by their good thermodynamic stability, lower sensitivity towards oxygen and moisture, and can therefore be stored easily.



## 7. ANHANG

### 7.1 LISTE DER NUMMERIERTEN VERBINDUNGEN

Teil I: „Darstellung und Reaktivität neuartiger NHC-stabilsierter Eisen-Komplexe“

#### KAPITEL 1.3.1: DARSTELLUNG UND REAKTIVITÄT NHC-STABILISierter EISEN(II)-KOMPLEXE

- |  |   |
|--|---|
| <b>1</b> [Fe(Me <sub>2</sub> Im) <sub>2</sub> Mes <sub>2</sub> ]                         | <b>11</b> [Fe( <i>i</i> Pr <sub>2</sub> Im) <sub>2</sub> (SPh) <sub>2</sub> ]   |
| <b>2</b> [Fe(Me <i>i</i> PrIm) <sub>2</sub> Mes <sub>2</sub> ]                           | <b>12</b> [Fe( <i>i</i> Pr <sub>2</sub> Im) <sub>2</sub> (NHPPh) <sub>2</sub> ]   |
| <b>3</b> <i>trans</i> -[Fe( <i>i</i> Pr <sub>2</sub> Im) <sub>2</sub> Mes <sub>2</sub> ] | <b>13</b> <i>cis</i> -[Fe( <i>i</i> Pr <sub>2</sub> Im) <sub>2</sub> { <i>o</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> }]                 |
| <b>4</b> [Fe(Me <sub>2</sub> Im)Mes <sub>2</sub> ]                                       | <b>14</b> [Fe( <i>i</i> Pr <sub>2</sub> Im) <sub>2</sub> (PPh) <sub>2</sub> ]   |
| <b>5</b> [Fe( <i>i</i> Pr <sub>2</sub> Im)Mes <sub>2</sub> ]                             | <b>15</b> [Fe( <i>i</i> Pr <sub>2</sub> Im) <sub>2</sub> (PPh <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ]   |
| <b>6</b> [Fe( <i>t</i> Bu <sub>2</sub> Im)Mes <sub>2</sub> ]                             | <b>16</b> <i>trans</i> -[Fe(Me <sub>2</sub> Im) <sub>2</sub> (SnnBu <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]   |
| <b>7</b> [{Fe( <i>i</i> Pr <sub>2</sub> Im)(OMes)(μ <sup>2</sup> -O)} <sub>4</sub> ]     | <b>17</b> <i>trans</i> -{Fe( <i>i</i> Pr <sub>2</sub> Im) <sub>2</sub> (SnnBu <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> }   |
| <b>8</b> [Fe( <i>i</i> Pr <sub>2</sub> Im) <sub>2</sub> (CO) <sub>3</sub> ]              | <b>18</b> [Fe( <i>i</i> Pr <sub>2</sub> Im) <sub>2</sub> (μ <sup>2</sup> -H) <sub>3</sub> (SiPh <sub>2</sub> H){( <i>i</i> Pr <sub>2</sub> Im)SiH <sub>2</sub> }] |
| <b>9</b> [Fe( <i>i</i> Pr <sub>2</sub> Im) <sub>2</sub> (OtBu) <sub>2</sub> ]            |   |
| <b>10</b> [Fe( <i>i</i> Pr <sub>2</sub> Im) <sub>2</sub> (OPh) <sub>2</sub> ]            |   |

#### KAPITEL 1.3.2: DARSTELLUNG UND REAKTIVITÄT NHC-STABILISierter EISEN(II)-HALBSANDWICHKOMPLEXE

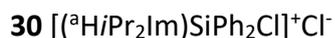
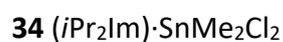
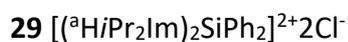
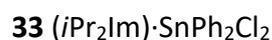
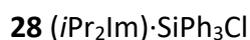
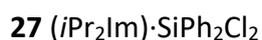
- |   |   |
|---|---|
| <b>19</b> [Fe( <i>i</i> Pr <sub>2</sub> Im)(η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> )Mes]             | <b>21</b> [{Fe( <i>i</i> Pr <sub>2</sub> Im)(μ <sup>2</sup> -CO)(η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> } |
| <b>20</b> [Fe( <i>i</i> Pr <sub>2</sub> Im) <sub>2</sub> (η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> )H] |   |

KAPITEL 1.3.3: DARSTELLUNG NHC-STABILISierter EISEN-BUTADIEN-KOMPLEXE

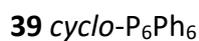
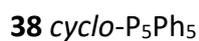
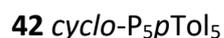
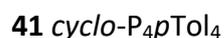


*Teil II: „Reaktivität N-heterocyclischer Carbene gegenüber Hauptgruppenelement-Verbindungen“*

KAPITEL 2.3.1: REAKTIVITÄT N-HETEROCYCLISCHER CARBENE GEGENÜBER CHLORSILANEN



KAPITEL 2.3.2: REAKTIVITÄT N-HETEROCYCLISCHER CARBENE GEGENÜBER PRIMÄREN PHOSPHANEN



KAPITEL 2.3.3: DARSTELLUNG UND REAKTIVITÄT NHC-STABILISierter ALUMINIUMVERBINDUNGEN

- |  |   |
|--|---|
| <b>44</b> (Me <sub>2</sub> Im)·AlH <sub>3</sub>  | <b>53</b> ( <i>i</i> Pr <sub>2</sub> Im)·AlH <sub>2</sub> (ROR-Dipp <sub>2</sub> ImH <sub>2</sub> )AlH <sub>2</sub> ·( <i>i</i> Pr <sub>2</sub> Im) |
| <b>45</b> (Me <sub>2</sub> Im <sup>Me</sup> )·AlH <sub>3</sub>   | <b>54</b> (Me <sub>5</sub> Im)·AlH <sub>3</sub>   |
| <b>46</b> ( <i>i</i> Pr <sub>2</sub> Im)·AlH <sub>3</sub>  | <b>55</b> (Dipp <sub>2</sub> Im)·AlH <sub>3</sub>   |
| <b>46-d<sub>3</sub></b> ( <i>i</i> Pr <sub>2</sub> Im)·AlD <sub>3</sub>  | <b>56</b> (Dipp <sub>2</sub> H <sub>2</sub> Im)·AlH <sub>3</sub>  |
| <b>46-d<sub>1</sub></b> ( <i>i</i> Pr <sub>2</sub> Im)·AlH <sub>2</sub> D  | <b>57</b> ( <i>i</i> Pr <sub>2</sub> Im)·Al <i>i</i> Bu <sub>2</sub> H  |
| <b>47</b> ( <i>i</i> Pr <sub>2</sub> Im <sup>Me</sup> )·AlH <sub>3</sub>   | <b>58</b> (Dipp <sub>2</sub> Im)·Al <i>i</i> Bu <sub>2</sub> H  |
| <b>48</b> <i>trans</i> -( <i>i</i> Pr <sub>2</sub> Im) <sub>2</sub> ·AlH <sub>3</sub>  | <b>59</b> (Me <sub>2</sub> Im)·AlH <sub>2</sub> (cAAC <sup>MeH</sup> )  |
| <b>49</b> ( <i>i</i> Pr <sub>2</sub> Im)·AlH(RER- <i>i</i> Pr <sub>2</sub> ImH <sub>2</sub> )  | <b>60</b> (Me <sub>2</sub> Im <sup>Me</sup> )·AlH <sub>2</sub> (cAAC <sup>MeH</sup> )   |
| <b>49-d<sub>3</sub></b> ( <i>i</i> Pr <sub>2</sub> Im)·AlD(RER- <i>i</i> Pr <sub>2</sub> ImD <sub>2</sub> )  | <b>61</b> ( <i>i</i> Pr <sub>2</sub> Im)·AlH <sub>2</sub> (cAAC <sup>MeH</sup> )  |
| <b>49-(H/D)</b> ( <i>i</i> Pr <sub>2</sub> Im)·AlH/D(RER- <i>i</i> Pr <sub>2</sub> ImHD)   | <b>62</b> ( <i>i</i> Pr <sub>2</sub> Im <sup>Me</sup> )·AlH <sub>2</sub> (cAAC <sup>MeH</sup> )   |
| <b>50</b> [{( <i>i</i> Pr <sub>2</sub> Im)·Al(RER- <i>i</i> Pr <sub>2</sub> ImH <sub>2</sub> )} <sub>2</sub> (μ <sup>2</sup> -O)]  | <b>63</b> (Dipp <sub>2</sub> Im)·AlH <sub>2</sub> (cAAC <sup>MeH</sup> )  |
| <b>51</b> [( <i>i</i> Pr <sub>2</sub> Im) <sub>4</sub> ·AlH <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> [(H <sub>3</sub> Al <sup>3</sup> <i>i</i> Pr <sub>2</sub> Im)·AlH <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>                          | <b>64</b> ( <i>i</i> Pr <sub>2</sub> Im)·Al <i>i</i> Bu <sub>2</sub> (cAAC <sup>MeH</sup> )   |
| <b>52</b> [( <i>i</i> Pr <sub>2</sub> Im) <sub>4</sub> ·AlH <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> [( <i>i</i> Pr <sub>2</sub> Im) <sub>2</sub> ·Li(AlH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>-</sup><br>[AlH <sub>3</sub> ] |   |

## 7.2 ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

### VERBINDUNGEN UND SUBSTITUENTEN

Me	Methyl	-CH <sub>3</sub>
Et	Ethyl	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
<i>i</i> Pr	<i>iso</i> -Propyl	-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
<i>n</i> Bu	<i>n</i> -Butyl	-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>
<i>i</i> Bu	<i>iso</i> -butyl	-CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
<i>t</i> Bu	<i>tert</i> -Butyl	-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
Cy	Cyclohexyl	-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>
Ph	Phenyl	-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
Bn	Benzyl	-CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
Tol	Tolyl	-C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>
<i>p</i> Tol	<i>para</i> -Tolyl	-C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>
Xyl	Xylyl	-C <sub>8</sub> H <sub>9</sub>
Mes	Mesityl	-C <sub>9</sub> H <sub>11</sub>
Dipp	2,6-Di- <i>iso</i> -propylphenyl	-C <sub>12</sub> H <sub>17</sub>
cat	Catechol	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>
pin	Pinakolat	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>
Et <sub>2</sub> O	Diethylether	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O
THF	Tetrahydrofuran	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Dichlormethan	
R, R', R <sup>1</sup> , R <sup>2</sup>	organischer Rest	
Ar	organischer Arylrest	
M	Übergangsmetall	
E	Hauptgruppenelement	

**CARBEN-LIGANDEN**

NHC	<i>N</i> -heterocyclisches Carben
<sup>a</sup> NHC	abnormal koordiniertes <i>N</i> -heterocyclisches Carben
cAAC	cyclisches Alkylaminocarben
R <sub>2</sub> Im	1,3-Dialkylimidazolin-2-yliden
R <sub>2</sub> Im <sup>Me</sup>	1,3-Dialkyl-4,5-dimethylimidazolin-2-yliden
Me <sub>2</sub> Im	1,3-Dimethylimidazolin-2-yliden
Me <i>i</i> PrIm	1- <i>iso</i> -Propyl-3-methylimidazolin-2-yliden
<i>i</i> Pr <sub>2</sub> Im	1,3-Di- <i>iso</i> -propylimidazolin-2-yliden
<i>t</i> Bu <sub>2</sub> Im	1,3-Di- <i>tert</i> -butylimidazolin-2-yliden
Me <sub>2</sub> Im <sup>Me</sup>	1,3,4,5-Tetramethylimidazolin-2-yliden
Et <sub>2</sub> Im <sup>Me</sup>	1,3-diethyl-4,5-dimethylimidazolin-2-yliden
<i>i</i> Pr <sub>2</sub> Im <sup>Me</sup>	1,3-Di- <i>iso</i> -propyl-4,5-dimethylimidazolin-2-yliden
Dipp <sub>2</sub> Im	1,3-Bis-(2,6-di- <i>iso</i> -propylphenyl)-imidazolin-2-yliden
Mes <sub>2</sub> Im	1,3-Dimesitylimidazolin-2-yliden
Dipp <sub>2</sub> H <sub>2</sub> Im	1,3-Bis-(2,6-di- <i>iso</i> -propylphenyl)-imidazolidin-2-yliden
cAAC <sup>Me</sup>	1-(2,6-Di- <i>iso</i> -propylphenyl)-3,3,5,5-tetramethylpyrrolidin-2-yliden
cAAC <sup>Et,Me</sup>	1-(2,6-Di- <i>iso</i> -propylphenyl)-3,3,-diethyl-5,5-dimethylpyrrolidin-2-yliden

**SONSTIGE LIGANDEN**

PMe <sub>3</sub>	Trimethylphosphan	
H <sub>2</sub> PPh	Phenylphosphan	
H <sub>2</sub> P <i>p</i> Tol	para-Tolylpphosphan	
Ph <sub>2</sub> PH	Diphenylphosphan	
Cp	Cyclopentadienyl	
dvtms	Divinyltetramethylsiloxan	{Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (CHCH <sub>2</sub> )} <sub>2</sub> O
HMPA	Hexamethylphosphorsäuretriamid	P(O)(NMe <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>

**ANALYTIK**

NMR	Nuclear Magnetic Resonance
IR	Infrarot
ATR	abgeschwächte Totalreflexion
GC	Gaschromatographie
MS	Massenspektrometrie
HRMS	High Resolution Massspectrometry
MAS	Magic Angle Spinning
HP	Hyperpolarisation
VACP	Variable Amplitude Cross Polarisation
$\delta$	chemische Verschiebung
s	Singulett
d	Dublett
t	Triplett
sept	Septett
m	Multiplett
br	breit
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl
$\nu$	Streckschwingung
ip	Schwingung in der Ebene ("in plane")
oop	Schwingung aus der Ebene ("out of plane")
$\mu_{\text{eff}}$	magnetisches Moment in Lösung

**SONSTIGES**

RER	Ringerweiterungsreaktion
ROR	Ringöffnungsreaktion
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular orbital
FLP	frustrierte <i>Lewis</i> -Paare

S	Spin-Quantenzahl
RT	Raumtemperatur
Goof	Goodness of Fit



## 8. PUBLIKATIONEN

Teile dieser Arbeit wurden bereits in folgenden Fachjournals veröffentlicht:

KAPITEL 1.3.1: DARSTELLUNG UND REAKTIVITÄT NHC-STABILISierter EISEN(II)-KOMPLEXE:

„*Synthesis and Reactivity of NHC-Stabilized Iron(II)–Mesityl Complexes*”

H. Schneider, D. Schmidt, A. Eichhöfer, M. Radius, F. Weigend, U. Radius, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, 2600-2616.

KAPITEL 2.3.1: REAKTIVITÄT *N*-HETEROCYCLISCHER CARBENE GEGENÜBER CHLORSILANEN

„*A Facile Route to Backbone-Tethered N-Heterocyclic Carbene (NHC) Ligands via NHC to <sup>o</sup>NHC Rearrangement in NHC Silicon Halide Adducts*”

H. Schneider, D. Schmidt, U. Radius, *Chem. Eur. J.* **2015**, 21, 2793-2797.

KAPITEL 2.3.1.4: REAKTIVITÄT *N*-HETEROCYCLISCHER CARBENE GEGENÜBER CHLORSTANNANEN

„*To Rearrange or not to Rearrange: Reactivity of NHCs towards Chloro- and Hydrostannanes R<sub>2</sub>SnCl<sub>2</sub> (R = Me, Ph) and Ph<sub>3</sub>SnH*”

H. Schneider, M. J. Krahuß, U. Radius, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2016**, 642, 1282-1286.

KAPITEL 2.3.2: REAKTIVITÄT *N*-HETEROCYCLISCHER CARBENE GEGENÜBER PRIMÄREN PHOSPHANEN

„*The reductive P-P coupling of primary and secondary phosphines mediated by N-heterocyclic carbenes*”

H. Schneider, D. Schmidt, U. Radius, *Chem. Commun.* **2015**, 51, 10138-10141.

## KAPITEL 2.3.3: DARSTELLUNG UND REAKTIVITÄT NHC-STABILISierter ALUMINIUMVERBINDUNGEN

*„Reactivity of NHC Alane Adducts towards N-Heterocyclic Carbenes and Cyclic (Alkyl)(amino)carbenes: Ring Expansion, Ring Opening, and Al-H Bond Activation”*

H. Schneider, A. Hock, R. Bertermann, U. Radius, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 12387-12398.

## WEITERE PUBLIKATIONEN IN FACHJOURNALEN:

*„B–B bond activation and NHC ring-expansion reaction of diboron(4) compounds, and accurate molecular structures of B<sub>2</sub>(NMe<sub>2</sub>)<sub>4</sub>, B<sub>2</sub>eg<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>neop<sub>2</sub> and B<sub>2</sub>pin<sub>2</sub>”*

M. Eck, S. Würtemberger-Pietsch, A. Eichhorn, J. H. J. Berthel, R. Bertermann, U. S. D. Paul, H. Schneider, A. Friedrich, C. Kleeberg, U. Radius, T. B. Marder, *DaltonTrans.* **2017**, *46*, 3661-3680

*„Electronic Structure and Excited-State Dynamics of an Arduengo-Type Carbene and its Imidazolone Oxidation Product”*

H.-C. Schmitt, M. Flock, E. Welz, B. Engels, H. Schneider, U. Radius, I. Fischer, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 3084-3090.

*„Iron(II), Cobalt(II), Nickel(II), and Zinc(II) Silylene Complexes: Reaction of the Silylene [iPrNC(NiPr<sub>2</sub>)NiPr]<sub>2</sub>Si with FeBr<sub>2</sub>, CoBr<sub>2</sub>, NiBr<sub>2</sub>·MeOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OMe, ZnCl<sub>2</sub>, and ZnBr<sub>2</sub>”*

J. A. Baus, F. M. Mück, H. Schneider, R. Tacke, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 296-303.

*„Synthesis and Thermal Properties of Novel NHC-Stabilized Cobalt Carbonyl Nitrosyl Complexes”*

F. Hering, J. H. J. Berthel, K. Lubitz, U. S. D. Paul, H. Schneider, M. Härterich, U. Radius, *Organometallics* **2016**, *35*, 2806-2821.

*„Adduct Formation, B–H Activation and Ring Expansion at Room Temperature from Reactions of HBcat with NHCs”*

S. Würtemberger-Pietsch, H. Schneider, T. B. Marder, U. Radius, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 13032-13036.

*„Cryptochirality in 2,2'-Coupled BODIPY DYEmers“*

T. Bruhn, G. Pescitelli, F. Witterauf, J. Ahrens, M. Funk, B. Wolfram, H. Schneider, U. Radius, M. Bröring, *Eur. J. Org. Chem.* **2016**, 4236-4243.

*„Monomeric Chiral and Achiral Basket-Handle Porphyrins: Synthesis, Structural Features, and Arrested Tautomerism“*

A. C. Gehrold, T. Bruhn, H. Schneider, U. Radius, G. Bringmann, *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 12359-12378.

*„Chiral and Achiral Basket-Handle Porphyrins: Short Synthesis and Stereostructures of These Versatile Building Blocks“*

A. C. Gehrold, T. Bruhn, H. Schneider, U. Radius, G. Bringmann, *Org. Lett.* **2015**, *17*, 210-213.

NEBEN DIESEN PUBLIKATIONEN WURDEN AUSZÜGE DER VORLIEGENDEN ARBEIT IN FORM VON POSTERN AUF FACHTAGUNGEN PRÄSENTIERT

Poster: *„Reaktivität N-heterocyclischer Carbene gegenüber Hauptgruppen-Element-Verbindungen der 14. und 15. Gruppe“* ChemSyStM, Chemie-Symposium der Studierenden Mainfrankens, Würzburg, Deutschland, Dezember 2016.

Poster: *„Reaktivität N-heterocyclischer Carbene gegenüber Hauptgruppen-Element-Verbindungen der 14. und 15. Gruppe“* 18. Vortragstagung der Wöhler-Vereinigung, Freie Universität Berlin, Berlin, Deutschland, September 2016.

Poster: *„Reaktivität N-heterocyclischer Carbene gegenüber Phosphanen“* ChemSyStM, Chemie-Symposium der Studierenden Mainfrankens, Würzburg, Deutschland, Dezember 2014.

Poster: *„Reaktivität N-heterocyclischer Carbene gegenüber Phosphanen“* 17. Vortragstagung der Wöhler-Vereinigung, Universität des Saarlands, Saarbrücken, Deutschland, September 2014.

Vortrag: „*Darstellung und Reaktivität neuartiger NHC-stabilisierter Eisen-(II)-Komplexe*“  
Wissenschaftliches Kolloquium für Anorganische Chemie 2013, Hirschegg Deutschland,  
August, 2013.

Poster: „*Darstellung, Charakterisierung und Reaktivität neuartiger NHC-stabilisierter Eisen-(II)-Komplexe*“ ChemSyStM, Chemie-Symposium der Studierenden Mainfrankens, Würzburg,  
Deutschland, Dezember 2012.

## 9. DANKSAGUNG

Zu allererst möchte ich natürlich besonders meinem Doktorvater Prof. Dr. Udo Radius für die Möglichkeit danken, diese Arbeit unter seiner Betreuung angefertigt haben zu können. Vielen Dank Udo für die stetige Unterstützung, die vielen Freiheiten bei der Bearbeitung der verschiedenen Themengebiete und für das in mich gesetzte Vertrauen! Vor Allem möchte ich Dir aber dafür danken, dass Du stets eine offene Tür und ein offenes Ohr für die verschiedensten Fragen hattest und deine immerwährende Diskussions- und Hilfsbereitschaft. Neben all dem Wissen, welches ich bei dir lernen durfte, möchte ich mich auch ganz besonders für die freundschaftliche Zeit in den letzte sieben Jahren bedanken!

Lieber AK Radius, vielen vielen Dank für diese wunderbare Zeit! Egal ob den „Alten“ oder den „Jungen“, ich bin Euch für diese besonders schöne Arbeitsatmosphäre und vor allem für das ganze außen rum unfassbar dankbar und hätte mich nirgendwo anders so wohlfühlen können. Flo, Max, Ertler, Thomas, Peter und David vielen Dank, dass ihr uns damals so herzlich aufgenommen habt und mir immer mit Rat und Tat zur Seite gestanden habt! Toni, Sabrina, Ulli und Rumpel, euch gilt ein besonderer Dank für die besondere Zeit in den letzten 6-7!?! Jahren im dritten Stock und auch sonst überall (schon verrückt oder??). Vielen Dank für Alles, es war der Wahnsinn! Katha, Goldlöckchen, Laura, Mirjam und Andi ihr seid super! Danke das ihr die „letzte“ Zeit im AK zu einer so schönen gemacht habt und für eure riesige Unterstützung! Ein ganz besonderer Dank gilt dem besten Laborkollegen und der besten Laborkollegin der Welt Flötzi und Katha und den besten Labornachbarn Rumpel, Matti, Kuntze und Ertler! Danke das ihr mich ertragen habt und für die wilde musikalische Untermahlung! Die verloren AK Radius Mitglieder Michel, Shorty, Matti und Marius dürfen natürlich nicht vergessen werden (und stehen in der Wichtigkeitsliste mit ganz oben). Danke das ihr immer da wart und stets für jedes Bier bereit seid (und hier natürlich auch Juli), ihr seid die Besten! Steffen und Michi auch wenn wir uns nur kurz kennengelernt haben, viel Spaß und Glück für die nächsten Jahre. Liebe Stockkollegen auch euch noch ein herzliches Dankeschön für die gute Laune im dritten Stock: Landmann (sehr gut das du noch umgezogen bist), Taddel, Raphael (der König der Köche), Arke, Drisch und Jimbo, vielen Dank. Danke euch Allen für eure Unterstützung & Hilfeleistung und den ganzen Spaß. Wegen euch bin ich jeden Tag wieder

gerne zur Arbeit gekommen und vor allem für Eure Freundschaft, den Zusammenhalt und die unvergesslichen Abende!

Für das gewissenhafte Korrekturlesen dieser Arbeit gilt mein besonderer Dank Michel, Matti, Juli, Taddel, Laura, Kuntze, Katha, Mirjam, Andi und David vielen Dank für eure Mühe!

Vielen Dank an meine Bacheloranten und Praktikanten Michael Hofmann, Lisa Gutjahr, Carl Schiller, William Shamburger, Andreas Stoy und Andreas Hock für die zahlreichen Ergebnisse und euren Spaß an der Arbeit!

Bei Dr. Krzysztof Radacki möchte ich mich für die Einführung in die wunderbare Welt der Kristallographie bedanken. Bei Dr. Rüdiger Berthermann und Luise Schäfer möchte ich mich ebenfalls für das Messen unzähliger NMR-Proben, die ständige Diskussionsbereitschaft und Experimentierfreudigkeit sowie die Hilfestellung rund um die NMR-Spektroskopie bedanken. Dr. Stephan Wagner möchte ich für die Unterstützung in Fragen der Massenspektroskopie danken, sowie Christoph Mahler, durch dessen hochauflösende Massen Fragestellungen von vor vier Jahren gelöst werden konnten. Frau Liselotte Michels und Sabine Timmroth möchte ich für das Messen unzähliger Elementaranalysen danken. Danke, dass sie nicht aufgegeben haben! Vielen Dank Cornelia Walter, dass man mit egal welcher Frage zu dir kommen kann und Du einem immer mit einem Lächeln weiterhilfst! Vielen Dank Frau Gertrud Wunderling, für die Geduld und Hilfe mit dem Küchenchaos und natürlich Alfred Scherzer für die stetige Hilfe. Vielen Dank ebenfalls an die Glasbläser Berthold Fertig und Jonathan Landeck für das Erschaffen wunderschöner Glasgeräte sowie den 4x4-Jungs und dem Werkstattteam Alois Ruf, Manfred Reinhart und Wolfgang Obert, ohne euch hätte nichts funktioniert! Justin, danke für die tolle Zeit im AC2. Es hat mir wahnsinnig Spaß gemacht und ich habe unfassbar viel von dir gelernt! Und natürlich kommt das beste Erdbeereis von dir!

Amelie, Katha, Sabs, Simi und Susi, ich bin so froh, dass wir uns kennengelernt haben und auch ein bisschen, dass noch ein Großteil von uns hier ist... Vielen Dank für alles, ich freu mich auf die Zeit, wenn bei uns allen der Stress endlich vorbei ist! Toni und Michel, ich find es ziemlich mies, dass ich jetzt hier fast alleine sitze. Zum Glück ist mir der Shorty geblieben... Danke für „durch Dick und Dünn“ in der Bib und in allem anderen. Wenn das hier für uns drei vorbei ist fahren wir nochmal schön mit der alten Liebe nach Veitshöchheim ja?

Von ganzem Herzen möchte ich meiner Familie danken! Ihr habt mir nicht nur das Anfertigen dieser Arbeit ermöglicht, sondern habt auf allen meinen Wegen bedingungslos hinter mir gestanden und mich unterstützt. Vielen Dank das ihr immer für mich da seid und egal in welcher Situation mit eurer klugen und liebevollen Art eine unverzichtbare Stütze seid. Ich bin so froh euch zu haben!

Liebster David, ich kann dir nicht genug für deine Geduld und Unterstützung danken. Vielen Dank, dass du auch bei der hundertsten Diskussion zum gleichen Thema nochmal alles mit mir durchkaust und in jeder schlechten Sache das Positive findest und mich immer wieder motivierst und aufheiterst. Danke für deine Ruhe und Ausgeglichenheit, das hat in den letzten Monaten unfassbar zu meiner Beruhigung beigetragen! Danke für deine Fürsorge und Ablenkungen, ohne dich hätte ich das sicherlich nicht geschafft! Ja wirklich sehr gut mit dieser Parkbank und ich freue mich so & bin gespannt...

## 10. LITERATUR

- [1] T. Malthus, *An Essay on the Principle of Population*, J. Johnson, London, England, **1798**.
- [2] J. Albrecht, *100 Jahre Haber-Bosch-Verfahren: Brot und Kriege aus der Luft*, <http://www.faz.net>, Frankfurt, Deutschland, **14.10.2008**.
- [3] R. Alsfasser, C. Janiak, T. M. Klapötke, H.-J. Meyer, E. Riedel, *Moderne Anorganische Chemie*, de Gruyter, Berlin, Deutschland, **2007**.
- [4] G. Ertl, *Nobelvortrag: Reactions on the surface: From Atoms to Complexity*, Les Prix Nobel, Elsevier, Amsterdam, Holland **2007**.
- [5] G. Ertl, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3578-3590; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3524-3535.
- [6] A. F. Holleman, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter & Co., Berlin, Deutschland, **2007**.
- [7] A. Fürstner, *ACS Cent. Sc.* **2016**, *2*, 778-789.
- [8] *European Medicines Agency, Guideline on the Specification Limits for Residues of Metal Catalysts or Metal Reagents*, EMEA/CHMP/SWP/4446/2000, London, England, **21.02.2008**.
- [9] C. Bolm, J. Legros, J. Le Paih, L. Zani, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 6217-6254.
- [10] I. Bauer, H.-J. Knölker, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 3170-3387.
- [11] F. Gärtner, B. Sundararaju, A.-E. Surkus, A. Boddien, B. Loges, H. Junge, P. H. Dixneuf, M. Beller, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 10147-10150; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9962-9965.
- [12] Y. Lee, N. P. Mankad, J. C. Peters, *Nature Chemistry* **2010**, *2*, 558-565.
- [13] M. Okamura, M. Kondo, R. Kuga, Y. Kurashige, T. Yanai, S. Hayami, V. K. K. Praneeth, M. Yoshida, K. Yoneda, S. Kawata, S. Masaoka, *Nature* **2016**, *530*, 465-468.
- [14] J. Hartwig, *Organotransition Metal Chemistry. From Bonding to Catalysis*, University Science Books, Mill Valley, USA, **2010**.
- [15] A. Behr, P. Neubert, *Applied Homogeneous Catalysis*, Wiley-VCHs, Weinheim, Deutschland, **2012**.
- [16] C. Elschenbroich, *Organometallchemie*, B. G. Teubner, Wiesbaden, Deutschland, **2008**.

- [17] J. Louie, R. H. Grubbs, *Chem. Commun.* **2000**, 1479-1480.
- [18] G. Hilt, P. Bolze, I. Kieltisch, *Chem. Commun.* **2005**, 1996-1998.
- [19] R. B. Bedford, M. Betham, D. W. Bruce, A. A. Danopoulos, R. M. Frost, M. Hird, *J. Org. Chem.* **2005**, *71*, 1104-1110.
- [20] T. Hatakeyama, M. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 9844-9845.
- [21] M. J. Ingleson, R. A. Layfield, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 3579-3589.
- [22] D. Bezier, J.-B. Sortais, C. Darcel, *Adv. Synth. Catal.* **2013**, *355*, 19-33.
- [23] C. Margarita, P. G. Andersson, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 1346-1356.
- [24] N. Saino, D. Kogure, S. Okamoto, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 3065-3067.
- [25] N. Saino, D. Kogure, K. Kase, S. Okamoto, *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 3129-3136.
- [26] R. A. Layfield, J. J. W. McDouall, M. Scheer, C. Schwarzmaier, F. Tuna, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 10623-10625.
- [27] B. M. Day, T. Pugh, D. Hendriks, C. F. Guerra, D. J. Evans, F. M. Bickelhaupt, R. A. Layfield, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 13338-13341.
- [28] T. Pugh, R. A. Layfield, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 4251-4254.
- [29] K. Pal, O. B. Hemming, B. M. Day, T. Pugh, D. J. Evans, R. A. Layfield, *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 1722-1725; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 1690-1693.
- [30] A. A. Danopoulos, P. Braunstein, N. Stylianides, M. Wesolek, *Organometallics* **2011**, *30*, 6514-6517.
- [31] L. Xiang, J. Xiao, L. Deng, *Organometallics* **2011**, *30*, 2018-2025.
- [32] Y. Liu, L. Wang, L. Deng, *Organometallics* **2015**, *34*, 4401-4407.
- [33] T. Hashimoto, S. Urban, R. Hoshino, Y. Ohki, K. Tatsumi, F. Glorius, *Organometallics* **2012**, *31*, 4474-4479.
- [34] Z. Mo, Q. Zhang, L. Deng, *Organometallics* **2012**, *31*, 6518-6521.
- [35] Q. Zhang, L. Xiang, L. Deng, *Organometallics* **2012**, *31*, 4537-4543.
- [36] X. Wang, Z. Mo, J. Xiao, L. Deng, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 59-65.
- [37] Y. Liu, L. Luo, J. Xiao, L. Wang, Y. Song, J. Qu, Y. Luo, L. Deng, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 4752-4760.
- [38] R. A. Musgrave, R. S. P. Turbervill, M. Irwin, R. Herchel, J. M. Goicoechea, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 4335-4344.
- [39] I. Klawitter, S. Meyer, S. Demeshko, F. Meyer, *Z. Naturforsch.* **2013**, *68*, 458-466.

- [40] S. Meyer, I. Klawitter, S. Demeshko, E. Bill, F. Meyer, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 935-939; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 901-905.
- [41] I. Klawitter, M. R. Anneser, S. Dechert, S. Meyer, S. Demeshko, S. Haslinger, A. Poethig, F. E. Kuehn, F. Meyer, *Organometallics* **2015**, *34*, 2819-2825.
- [42] C. Kupper, A. Schober, S. Demeshko, M. Bergner, F. Meyer, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 3096-3098.
- [43] S. Meyer, O. Krahe, C. Kupper, I. Klawitter, S. Demeshko, E. Bill, F. Neese, F. Meyer, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 9770-9776.
- [44] T. Schaub, U. Radius, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 5024-5030.
- [45] T. Schaub, M. Backes, O. Plietzsch, U. Radius, *Dalton Trans.* **2009**, 7071-7079.
- [46] T. Zell, T. Schaub, K. Radacki, U. Radius, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 1852-1854.
- [47] T. Zell, M. Feierabend, B. Halfter, U. Radius, *J. Organomet. Chem.* **2011**, *696*, 1380-1387.
- [48] P. Fischer, T. Linder, U. Radius, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2012**, *638*, 1491-1496.
- [49] D. Schmidt, T. Zell, T. Schaub, U. Radius, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 10816-10827.
- [50] S. Dürr, D. Ertler, U. Radius, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 3904-3909.
- [51] S. Dürr, B. Zarzycki, D. Ertler, I. Ivanović-Burmazović, U. Radius, *Organometallics* **2012**, *31*, 1730-1742.
- [52] H. Schneider, *Darstellung und Reaktivität neuartiger NHC-stabilsierter Eisen(II)-Komplexe*, Diplomarbeit, Julius-Maximilians-Universität Würzburg **2012**.
- [53] H. Schneider, D. Schmidt, A. Eichhöfer, M. Radius, F. Weigend, U. Radius, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, 2600-2616.
- [54] M. W. Bouwkamp, E. Lobkovsky, P. J. Chirik, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 9660-9661.
- [55] S. Meyer, C. M. Orben, S. Demeshko, S. Dechert, F. Meyer, *Organometallics* **2011**, *30*, 6692-6702.
- [56] S. Zlatogorsky, C. A. Muryn, F. Tuna, D. J. Evans, M. J. Ingleson, *Organometallics* **2011**, *30*, 4974-4982.
- [57] A. A. Danopoulos, K. Y. Monakhov, P. Braunstein, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 450-455.
- [58] J. Huheey, E. Keiter, R. Keiter, *Anorganische Chemie, Prinzipien von Struktur und Reaktivität*, De Gruyter, Berlin, Deutschland, **2014**.
- [59] D. F. Evans, *J. Chem. Soc.* **1959**, 2003-2005.

- [60] S. K. Sur, *J. Mag. Res.* **1989**, *82*, 169-173.
- [61] D. H. Grant, *J. Chem. Educ.* **1995**, *72*, 39.
- [62] E. J. Hawrelak, W. H. Bernskoetter, E. Lobkovsky, G. T. Yee, E. Bill, P. J. Chirik, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 3103-3111.
- [63] W. W. Brennessel, J. E. Ellis, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 604-606; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 598-600.
- [64] D. Bezier, G. T. Venkanna, J.-B. Sortais, C. Darcel, *ChemCatChem* **2011**, *3*, 1747-1750.
- [65] E. Buitrago, L. Zani, H. Adolfsson, *Appl. Organomet. Chem.* **2011**, *25*, 748-752.
- [66] D. Bezier, F. Jiang, T. Roisnel, J.-B. Sortais, C. Darcel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, *2012*, 1333-1337.
- [67] E. Buitrago, F. Tinnis, H. Adolfsson, *Adv. Synth. Catal.* **2012**, *354*, 217-222.
- [68] L. C. M. Castro, J.-B. Sortais, C. Darcel, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 151-153.
- [69] C. Grohmann, T. Hashimoto, R. Fröhlich, Y. Ohki, K. Tatsumi, F. Glorius, *Organometallics* **2012**, *31*, 8047-8050.
- [70] V. César, L. C. Misal Castro, T. Dombrey, J.-B. Sortais, C. Darcel, S. Labat, K. Miqueu, J.-M. Sotiropoulos, R. Brousses, N. Lugan, G. Lavigne, *Organometallics* **2013**, *32*, 4643-4655.
- [71] S. Demir, Y. Gokce, N. Kaloglu, J. B. Sortais, C. Darcel, I. Ozdemir, *Appl. Organomet. Chem.* **2013**, *27*, 459-464.
- [72] H. Li, L. C. Misal Castro, J. Zheng, T. Roisnel, V. Dorcet, J.-B. Sortais, C. Darcel, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 8203-8207; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 8045-8049.
- [73] R. Lopes, J. M. S. Cardoso, L. Postigo, B. Royo, *Catal. Lett.* **2013**, *143*, 1061-1066.
- [74] A. Volkov, E. Buitrago, H. Adolfsson, *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, 2066-2070.
- [75] D. Kumar, A. P. Prakasham, L. P. Bheeter, J.-B. Sortais, M. Gangwar, T. Roisnel, A. C. Kalita, C. Darcel, P. Ghosh, *J. Organomet. Chem.* **2014**, *762*, 81-87.
- [76] C. Johnson, M. Albrecht, *Organometallics* **2017**, *36*, 2902-2913.
- [77] S. Demir, Y. Gokce, N. Kaloglu, J.-B. Sortais, C. Darcel, I. Ozdemir, *Appl. Organomet. Chem.* **2013**, *27*, 459-464.
- [78] H. Zhang, Z. Ouyang, Y. Liu, Q. Zhang, L. Wang, L. Deng, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 8572-8576; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 8432-8436.
- [79] G. Gu, H. Luo, H. Sun, *Organometallics* **2014**, *33*, 1710-1714.

- [80] H. Tobita, A. Matsuda, H. Hashimoto, K. Ueno, H. Ogino, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 223-226; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 221-224.
- [81] H. Kobayashi, K. Ueno, H. Ogino, *Chem. Lett.* **1999**, *28*, 239-340.
- [82] C. Zybilla, D. L. Wilkinson, C. Leis, G. Müller, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 206-207.
- [83] R. H. Morris, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 2282-2291.
- [84] M. Zhang, A. Zhang, *Appl. Organomet. Chem.* **2010**, *24*, 751-757.
- [85] K. Junge, K. Schroder, M. Beller, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 4849-4859.
- [86] B. A. F. Le Bailly, S. P. Thomas, *RSC Adv.* **2011**, *1*, 1435-1445.
- [87] K. Riener, S. Haslinger, A. Raba, M. P. Högerl, M. Cokoja, W. A. Herrmann, F. E. Kühn, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 5215-5272.
- [88] R. Lopes, B. Royo, *Isr. J. Chem.* **2017**, DOI: 10.1002/ijch.201700055.
- [89] M. Iglesias, F. J. Fernández-Alvarez, L. A. Oro, *ChemCatChem* **2014**, *6*, 2486-2489.
- [90] K. Riener, M. P. Högerl, P. Gigler, F. E. Kühn, *ACS Catal.* **2012**, *2*, 613-621.
- [91] V. V. K. M. Kandepi, J. M. S. Cardoso, E. Peris, B. Royo, *Organometallics* **2010**, *29*, 2777-2782.
- [92] S. Warratz, L. Postigo, B. Royo, *Organometallics* **2013**, *32*, 893-897.
- [93] Q. Zhao, D. P. Curran, M. Malacria, L. Fensterbank, J.-P. Goddard, E. Lacôte, *Synlett* **2012**, *2012*, 433-437.
- [94] Y. Ohki, T. Hatanaka, K. Tatsumi, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 17174-17186.
- [95] S. Elangovan, S. Quintero-Duque, V. Dorcet, T. Roisnel, L. Norel, C. Darcel, J.-B. Sortais, *Organometallics* **2015**, *34*, 4521-4528.
- [96] J. M. S. Cardoso, R. Lopes, B. Royo, *J. Organomet. Chem.* **2015**, *775*, 173-177.
- [97] M. Cotrait, J. P. Bideau, B. Gallois, J. Ruiz, D. Astruc, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1992**, *129*, 6.
- [98] L.-B. Han, M. Tanaka, *Chem. Commun.* **1999**, 395-402.
- [99] D. Mimeau, A.-C. Gaumont, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 7016-7022.
- [100] M. Kamitani, M. Itazaki, C. Tamiya, H. Nakazawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 11932-11935.
- [101] L. Routaboul, F. Toulgoat, J. Gatignol, J.-F. Lohier, B. Norah, O. Delacroix, C. Alayrac, M. Taillefer, A.-C. Gaumont, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 8760-8764.
- [102] M. Espinal-Viguri, M. F. Mahon, S. N. G. Tyler, R. L. Webster, *Tetrahedron* **2017**, *73*, 64-69.

- [103] M. Espinal-Viguri, A. K. King, J. P. Lowe, M. F. Mahon, R. L. Webster, *ACS Catal.* **2016**, *6*, 7892-7897.
- [104] M. Itazaki, S. Katsube, M. Kamitani, H. Nakazawa, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 3163-3166.
- [105] K. J. Gallagher, M. Espinal-Viguri, M. F. Mahon, R. L. Webster, *Adv. Synth. Catal.* **2016**, *358*, 2460-2468.
- [106] M. Liu, C. Sun, F. Hang, N. Sun, D. Chen, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 4813-4821.
- [107] A. K. King, K. J. Gallagher, M. F. Mahon, R. L. Webster, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 9039-9043.
- [108] H. R. Sharpe, A. M. Geer, W. Lewis, A. J. Blake, D. L. Kays, *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 4923-4926; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 4845-4848.
- [109] V. Koshti, S. Gaikwad, S. H. Chikkali, *Coord. Chem. Rev.* **2014**, *265*, 52-73.
- [110] B. A. Trofimov, L. Brandsma, S. N. Arbuzova, S. F. Malysheva, N. K. Gusarova, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 7647-7650.
- [111] T. Bunlaksananusorn, P. Knochel, *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 5817-5819.
- [112] A. Perrier, V. Comte, C. Moïse, P. Richard, P. Le Gendre, *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, 1562-1568.
- [113] M. Sunjuk, M. Al-Noaimi, G. A. Sheikha, E. Lindner, B. El-Eswed, K. Sweidan, *Polyhedron* **2009**, *28*, 1393-1398.
- [114] V. P. Ananikov, I. P. Beletskaya, *Chem. Asian J.* **2011**, *6*, 1423-1430.
- [115] M. O. Shulyupin, M. A. Kazankova, I. P. Beletskaya, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 761-763.
- [116] F. Jerome, F. Monnier, H. Lawicka, S. Derien, P. H. Dixneuf, *Chem. Commun.* **2003**, 696-697.
- [117] F. Alonso, I. P. Beletskaya, M. Yus, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 3079-3160.
- [118] A. D. Sadow, A. Togni, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 17012-17024.
- [119] D. S. Glueck, *Dalton Trans.* **2008**, 5276-5286.
- [120] D. S. Glueck, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 7108-7117.
- [121] Y.-R. Chen, W.-L. Duan, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 5824-5826.
- [122] Y. Huang, R. J. Chew, Y. Li, S. A. Pullarkat, P.-H. Leung, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 5862-5865.
- [123] A. Leyva-Pérez, J. A. Vidal-Moya, J. R. Cabrero-Antonino, S. S. Al-Deyab, S. I. Al-Resayes, A. Corma, *J. Organomet. Chem.* **2011**, *696*, 362-367.

- [124] R. Lhermet, E. Moser, E. Jeanneau, H. Olivier-Bourbigou, P.-A. R. Breuil, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 7433-7437.
- [125] X.-R. Li, X.-Y. Yang, Y. Li, S. A. Pullarkat, P.-H. Leung, *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 1311-1316.
- [126] H. Liu, N. Fridman, M. Tamm, M. S. Eisen, *Organometallics* **2017**, DOI: 10.1021/acs.organomet.1027b00502.
- [127] R. L. Webster, *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 4483-4498.
- [128] H. H. Karsch, H.-F. Klein, H. Schmidbaur, *Chem. Ber.* **1977**, *110*, 2200-2212.
- [129] H.-F. Klein, S. Camadanli, R. Beck, D. Leukel, U. Flörke, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 997-999; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 975-977.
- [130] S. D. Ittel, C. A. Tolman, A. D. English, J. P. Jesson, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 7577-7585.
- [131] C. A. Tolman, S. D. Ittel, A. D. English, J. P. Jesson, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 1742-1751.
- [132] M. V. Baker, L. D. Field, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 7433-7434.
- [133] G. Ung, J. Rittle, M. Soleilhavoup, G. Bertrand, J. C. Peters, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 8567-8571; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 8427-8431.
- [134] G. Ung, J. C. Peters, *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 542-545; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 532-535.
- [135] T. Hashimoto, R. Hoshino, T. Hatanaka, Y. Ohki, K. Tatsumi, *Organometallics* **2014**, *33*, 921-929.
- [136] M. Bhunia, P. K. Hota, G. Vijaykumar, D. Adhikari, S. K. Mandal, *Organometallics* **2016**, *35*, 2930-2937.
- [137] M. Bhunia, S. R. Sahoo, G. Vijaykumar, D. Adhikari, S. K. Mandal, *Organometallics* **2016**, *35*, 3775-3780.
- [138] T. K. Sen, S. C. Sau, A. Mukherjee, P. K. Hota, S. K. Mandal, B. Maity, D. Koley, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 14253-14260.
- [139] B. Blom, G. Tan, S. Enthaler, S. Inoue, J. D. Epping, M. Driess, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 18108-18120.
- [140] M. Würtemberger, *Untersuchungen zur Synthese und Reaktivität NHC-substituierter Ruthenium- und Eisen-Komplexe*, Dissertation, Julius-Maximilians-Universität Würzburg **2012**.

- [141] D. Enders, O. Niemeier, A. Henseler, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 5606-5655.
- [142] N. Marion, S. Díez-González, S. P. Nolan, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 3046-3058; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2988-3000.
- [143] A. T. Biju, N. Kuhl, F. Glorius, *Acc. Chem. Res.* **2011**, *44*, 1182-1195.
- [144] V. Nair, R. S. Menon, A. T. Biju, C. R. Sinu, R. R. Paul, A. Jose, V. Sreekumar, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 5336-5346.
- [145] A. Berkessel, S. Elfert, V. R. Yatham, J.-M. Neudörfl, N. E. Schlörer, J. H. Teles, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 12537-12541; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 12370-12374.
- [146] X. Bugaut, F. Glorius, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 3511-3522.
- [147] A. Grossmann, D. Enders, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 320-332; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 314-325.
- [148] M. Fevre, J. Pinaud, Y. Gnanou, J. Vignolle, D. Taton, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 2142-2172.
- [149] P. Chauhan, D. Enders, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 1509-1511; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 1485-1487.
- [150] M. H. Wang, D. T. Cohen, C. B. Schwamb, R. K. Mishra, K. A. Scheidt, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 5891-5894.
- [151] J. Kim, S. H. Hong, *Chem. Sci.* **2017**, *8*, 2401-2406.
- [152] R. S. Ghadwal, H. W. Roesky, S. Merkel, J. Henn, D. Stalke, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 5793-5796; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5683-5686.
- [153] A. C. Filippou, O. Chernov, G. Schnakenburg, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 5797-5800; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5687-5690.
- [154] A. C. Filippou, O. Chernov, B. Blom, K. W. Stumpf, G. Schnakenburg, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 2866-2872.
- [155] K. C. Mondal, H. W. Roesky, M. C. Schwarzer, G. Frenking, I. Tkach, H. Wolf, D. Kratzert, R. Herbst-Irmer, B. Niepötter, D. Stalke, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 1845-1850; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 1801-1805.
- [156] K. C. Mondal, P. P. Samuel, M. Tretiakov, A. P. Singh, H. W. Roesky, A. C. Stückl, B. Niepötter, E. Carl, H. Wolf, R. Herbst-Irmer, D. Stalke, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 4736-4743.

- [157] K. C. Mondal, H. W. Roesky, M. C. Schwarzer, G. Frenking, B. Niepötter, H. Wolf, R. Herbst-Irmer, D. Stalke, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 3036-3040; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 2963-2967.
- [158] N. Takagi, T. Shimizu, G. Frenking, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 3448-3456.
- [159] Y. Xiong, S. Yao, S. Inoue, J. D. Epping, M. Driess, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 7287-7291; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 7147-7150.
- [160] G. D. Frey, V. Lavallo, B. Donnadiu, W. W. Schoeller, G. Bertrand, *Science* **2007**, *316*, 439-441.
- [161] O. Back, M. Henry-Ellinger, C. D. Martin, D. Martin, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 3011-3015; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 2939-2943.
- [162] U. S. D. Paul, C. Sieck, M. Haehnel, K. Hammond, T. B. Marder, U. Radius, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 11005-11014.
- [163] U. S. D. Paul, U. Radius, *Organometallics* **2017**, *36*, 1398-1407.
- [164] R. Kinjo, B. Donnadiu, M. A. Celik, G. Frenking, G. Bertrand, *Science* **2011**, *333*, 610-613.
- [165] M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 256-266.
- [166] Y. Wang, B. Quillian, P. Wei, C. S. Wannere, Y. Xie, R. B. King, H. F. Schaefer, P. v. R. Schleyer, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12412-12413.
- [167] Y. Wang, Y. Xie, P. Wei, R. B. King, H. F. Schaefer, P. von R. Schleyer, G. H. Robinson, *Science* **2008**, *321*, 1069-1071.
- [168] Y. Wang, Y. Xie, P. Wei, R. B. King, I. I. I. H. F. Schaefer, P. v. R. Schleyer, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 14970-14971.
- [169] Y. Wang, G. H. Robinson, *Chem. Commun.* **2009**, 5201-5213.
- [170] M. Y. Abraham, Y. Wang, Y. Xie, P. Wei, H. F. Schaefer, P. v. R. Schleyer, G. H. Robinson, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 432-435.
- [171] Y. Wang, G. H. Robinson, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 12326-12337.
- [172] Y. Wang, G. H. Robinson, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 337-345.
- [173] A. Sidiropoulos, C. Jones, A. Stasch, S. Klein, G. Frenking, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 9881-9884; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9701-9704.
- [174] C. Jones, A. Sidiropoulos, N. Holzmann, G. Frenking, A. Stasch, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 9855-9857.

- [175] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, K. Hammond, J. Mies, K. Radacki, A. Vargas, *Science* **2012**, *336*, 1420-1422.
- [176] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, *Organometallics* **2014**, *33*, 6271-6277.
- [177] M. Arrowsmith, H. Braunschweig, T. E. Stennett, *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 100-120; *Angew. Chem Int. Ed.* **2017**, *129*, 100-120.
- [178] O. Back, G. Kuchenbeiser, B. Donnadieu, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 5638-5641; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5530-5533.
- [179] R. Kinjo, B. Donnadieu, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 6066-6069; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 5930-5933.
- [180] J. Böhnke, H. Braunschweig, W. C. Ewing, C. Hörl, T. Kramer, I. Krummenacher, J. Mies, A. Vargas, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 9228-9231; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 9082-9085.
- [181] K. C. Mondal, P. P. Samuel, H. W. Roesky, R. R. Aysin, L. A. Leites, S. Neudeck, J. Lübben, B. Dittrich, N. Holzmann, M. Hermann, G. Frenking, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 8919-8922.
- [182] K. Chandra Mondal, S. Roy, B. Dittrich, B. Maity, S. Dutta, D. Koley, S. K. Vasa, R. Linser, S. Dechert, H. W. Roesky, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 5230-5234.
- [183] K. C. Mondal, S. Roy, B. Dittrich, D. M. Andrada, G. Frenking, H. W. Roesky, *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 3210-3213; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *128*, 3158-3161.
- [184] V. Jancik, L. W. Pineda, J. Pinkas, H. W. Roesky, D. Neculai, A. M. Neculai, R. Herbst-Irmer, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2194-2197; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2142-2145.
- [185] L. W. Pineda, V. Jancik, H. W. Roesky, D. Neculai, A. M. Neculai, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 1443-1445; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1419-1421.
- [186] A. Jana, I. Objartel, H. W. Roesky, D. Stalke, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 798-800.
- [187] S. Inoue, C. Eisenhut, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 18315-18318.
- [188] G. D. Frey, J. D. Masuda, B. Donnadieu, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 9634-9637; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 9444-9447.
- [189] S. Würtemberger-Pietsch, H. Schneider, T. B. Marder, U. Radius, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 13032-13036.
- [190] H. Schneider, D. Schmidt, U. Radius, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 10138-10141.

- [191] S. Pietsch, U. Paul, I. A. Cade, M. J. Ingleson, U. Radius, T. B. Marder, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 9018-9021.
- [192] M. Eck, S. Wurtemberger-Pietsch, A. Eichhorn, J. H. J. Berthel, R. Bertermann, U. S. D. Paul, H. Schneider, A. Friedrich, C. Kleeberg, U. Radius, T. B. Marder, *Dalton Trans.* **2017**.
- [193] D. Schmidt, J. H. J. Berthel, S. Pietsch, U. Radius, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 9011-9015; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 8881-8885.
- [194] M. Arrowsmith, M. S. Hill, G. Kociok-Köhn, D. J. MacDougall, M. F. Mahon, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 2140-2142; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 2098-2100.
- [195] M. Arrowsmith, M. S. Hill, G. Kociok-Köhn, *Organometallics* **2015**, *34*, 653-662.
- [196] S. M. I. Al-Rafia, R. McDonald, M. J. Ferguson, E. Rivard, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 13810-13820.
- [197] D. Franz, S. Inoue, *Chem. Asian J.* **2014**, *9*, 2083-2087.
- [198] T. Wang, D. W. Stephan, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 3036-3039.
- [199] K. J. Iversen, D. J. D. Wilson, J. L. Dutton, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 12820-12823.
- [200] M.-D. Su, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 5080-5087.
- [201] M. R. Momeni, E. Rivard, A. Brown, *Organometallics* **2013**, *32*, 6201-6208.
- [202] K. J. Iversen, D. J. D. Wilson, J. L. Dutton, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 3318-3325.
- [203] K. J. Iversen, D. J. D. Wilson, J. L. Dutton, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 11035-11038.
- [204] K. J. Iversen, D. J. D. Wilson, J. L. Dutton, *Organometallics* **2013**, *32*, 6209-6217.
- [205] K. J. Iversen, J. L. Dutton, D. J. D. Wilson, *Chem. Asian J.* **2017**, *12*, 1499-1508.
- [206] R. Fang, L. Yang, Q. Wang, *Organometallics* **2014**, *33*, 53-60.
- [207] N. Kuhn, T. Kratz, D. Bläser, R. Boese, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 245-250.
- [208] R. S. Ghadwal, S. S. Sen, H. W. Roesky, G. Tavcar, S. Merkel, D. Stalke, *Organometallics* **2009**, *28*, 6374-6377.
- [209] T. Bottcher, B. S. Bassil, L. Zhechkov, T. Heine, G.-V. Roschenthaler, *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 77-83.
- [210] H. Schneider, D. Schmidt, U. Radius, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 2793-2797.
- [211] N. C. Norman, *Periodicity and the s- and p-Block Elements* Oxford University Press, Oxford, England, **1997**.

- [212] D. Schmidt, *N-Heterocyclische Carbene und NHC-stabilisierte Nickelkomplexe in der Aktivierung von Element-Element- und Element-Wasserstoff-Bindungen*, Dissertation, Julius-Maximilians-Universität Würzburg **2013**.
- [213] R. H. Crabtree, *Coord. Chem. Rev.* **2013**, *257*, 755-766.
- [214] P. L. Arnold, S. T. Liddle, *Chem. Commun.* **2005**, 5638-5640.
- [215] G. G. Dubinina, H. Furutachi, D. A. Vicic, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 8600-8601.
- [216] H. Cui, Y. Shao, X. Li, L. Kong, C. Cui, *Organometallics* **2009**, *28*, 5191-5195.
- [217] R. S. Ghadwal, H. W. Roesky, M. Granitzka, D. Stalke, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 10018-10020.
- [218] D. Mendoza-Espinosa, B. Donnadieu, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 7264-7265.
- [219] Y. Wang, Y. Xie, M. Y. Abraham, P. Wei, H. F. Schaefer, P. v. R. Schleyer, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 14370-14372.
- [220] A. P. Singh, R. S. Ghadwal, H. W. Roesky, J. J. Holstein, B. Dittrich, J.-P. Demers, V. Chevelkov, A. Lange, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 7574-7576.
- [221] A. P. Singh, P. P. Samuel, K. C. Mondal, H. W. Roesky, N. S. Sidhu, B. Dittrich, *Organometallics* **2013**, *32*, 354-357.
- [222] M. Vogt, C. Wu, A. G. Oliver, C. J. Meyer, W. F. Schneider, B. L. Ashfeld, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 11527-11529.
- [223] R. S. Ghadwal, S. O. Reichmann, E. Carl, R. Herbst-Irmer, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 13704-13710.
- [224] S. Diez-Gonzalez, E. C. Escudero-Adan, J. Benet-Buchholz, E. D. Stevens, A. M. Z. Slawin, S. P. Nolan, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 7595-7606.
- [225] A. J. Arduengo, J. C. Calabrese, A. H. Cowley, H. V. R. Dias, J. R. Goerlich, W. J. Marshall, B. Riegel, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 2151-2158.
- [226] A. J. Arduengo, H. V. R. Dias, J. C. Calabrese, *Chem. Lett.* **1997**, *26*, 143-144.
- [227] Z. R. Turner, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 11461-11468.
- [228] U. S. Paul, U. Radius, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 3993-4009.
- [229] A. F. Eichhorn, S. Fuchs, M. Flock, T. B. Marder, U. Radius, *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 10343-10347; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 10209-10213.
- [230] C. P. Sindlinger, L. Wesemann, *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 2739-2746.

- [231] J. M. Davidson, T. Wartik, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 5506-5506.
- [232] E. C. Ashby, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 1882-1883.
- [233] E. M. Marlett, W. S. Park, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 2968-2969.
- [234] J. L. Atwood, F. R. Bennett, F. M. Elms, C. Jones, C. L. Raston, K. D. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8183-8185.
- [235] J. L. Atwood, K. D. Robinson, C. Jones, C. L. Raston, *Chem. Commun.* **1991**, 1697-1699.
- [236] J. L. Atwood, F. R. Bennett, C. Jones, G. A. Koutsantonis, C. L. Raston, K. D. Robinson, *Chem. Commun.* **1992**, 541-543.
- [237] J. L. Atwood, S. G. Bott, C. Jones, C. L. Raston, *Chem. Commun.* **1992**, 1349-1351.
- [238] F. R. Bennett, F. M. Elms, M. G. Gardiner, G. A. Koutsantonis, C. L. Raston, N. K. Roberts, *Organometallics* **1992**, *11*, 1457-1459.
- [239] J. S. Cha, H. C. Brown, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 3974-3979.
- [240] F. M. Elms, M. G. Gardiner, G. A. Koutsantonis, C. L. Raston, J. L. Atwood, K. D. Robinson, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *449*, 45-52.
- [241] I. B. Gorrell, P. B. Hitchcock, J. D. Smith, *Chem. Commun.* **1993**, 189-190.
- [242] J. L. Atwood, G. A. Koutsantonis, F.-C. Lee, C. L. Raston, *Chem. Commun.* **1994**, 91-92.
- [243] C. L. Raston, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *475*, 15-24.
- [244] M. M. Andrianarison, M. C. Ellerby, I. B. Gorrell, P. B. Hitchcock, J. D. Smith, D. R. Stanley, *Dalton Trans.* **1996**, 211-217.
- [245] C. Jones, F. C. Lee, G. A. Koutsantonis, M. G. Gardiner, C. L. Raston, *Dalton Trans.* **1996**, 829-833.
- [246] P. C. Andrews, C. L. Raston, B. W. Skelton, A. H. White, *Chem. Commun.* **1997**, 245-246.
- [247] M. G. Gardiner, C. L. Raston, *Coord. Chem. Rev.* **1997**, *166*, 1-34.
- [248] S. G. Alexander, M. L. Cole, M. Hilder, J. C. Morris, J. B. Patrick, *Dalton Trans.* **2008**, 6361-6363.
- [249] S. G. Alexander, M. L. Cole, C. M. Forsyth, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 9201-9214.
- [250] T. D. Humphries, P. Sirsch, A. Decken, G. Sean McGrady, *J. Mol. Struct.* **2009**, *923*, 13-18.
- [251] D. Lacina, J. Reilly, J. Johnson, J. Wegrzyn, J. Graetz, *J. Alloys Compd.* **2011**, *509*, Supplement 2, S654-S657.

- [252] B. M. Wong, D. Lacina, I. M. B. Nielsen, J. Graetz, M. D. Allendorf, *J. Phys. Chem* **2011**, *115*, 7778-7786.
- [253] M. Bodensteiner, A. Y. Timoshkin, E. V. Peresyphkina, U. Vogel, M. Scheer, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 957-963.
- [254] T. D. Humphries, K. T. Munroe, A. Decken, G. S. McGrady, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 6953-6964.
- [255] A. J. Arduengo, H. V. R. Dias, J. C. Calabrese, F. Davidson, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9724-9725.
- [256] M. D. Francis, D. E. Hibbs, M. B. Hursthouse, C. Jones, N. A. Smithies, *Dalton Trans.* **1998**, 3249-3254.
- [257] R. J. Baker, M. L. Cole, C. Jones, M. F. Mahon, *Dalton Trans.* **2002**, 1992-1996.
- [258] R. J. Baker, A. J. Davies, C. Jones, M. Kloth, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *656*, 203-210.
- [259] S. J. Bonyhady, D. Collis, G. Frenking, N. Holzmann, C. Jones, A. Stasch, *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 865-869.
- [260] S. J. Bonyhady, N. Holzmann, G. Frenking, A. Stasch, C. Jones, *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 8647-8651; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 8527-8531,.
- [261] S. J. Urwin, D. M. Rogers, G. S. Nichol, M. J. Cowley, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 13695-13699.
- [262] M. D. Anker, A. L. Colebatch, K. J. Iversen, D. J. D. Wilson, J. L. Dutton, L. Garcia, M. S. Hill, D. J. Liptrot, M. F. Mahon, *Organometallics* **2017**, *36*, 1173-1178.
- [263] A.-L. Schmitt, G. Schnee, R. Welter, S. Dagonne, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 2480-2482.
- [264] G. Schnee, O. Nieto Faza, D. Specklin, B. Jacques, L. Karmazin, R. Welter, C. Silva López, S. Dagonne, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 17959-17972.
- [265] B. Li, S. Kundu, A. C. Stueckl, H. Zhu, H. Keil, R. Herbst-Irmer, D. Stalke, B. Schwederski, W. Kaim, D. M. Andrada, G. Frenking, H. W. Roesky, *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 407-411; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 397-400.
- [266] L. L. Cao, E. Daley, T. C. Johnstone, D. W. Stephan, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 5305-5307.
- [267] H. Schneider, M. J. Krahfuß, U. Radius, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2016**, *642*, 1282-1286.
- [268] M. Boronat, P. Viruela, A. Corma, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 16514-16521.
- [269] G. W. Fraser, N. N. Greenwood, B. P. Straughan, *J. Chem. Soc.* **1963**, 3742-3749.

- [270] M. Wu, M. A. M. Gill, L. Yunpeng, L. Falivene, L. Yongxin, R. Ganguly, L. Cavallo, F. Garcia, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 15166-15174.
- [271] M. Melaimi, R. Jazzar, M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 10180-10203; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 10046-10068.
- [272] V. Lavallo, Y. Canac, C. Präsang, B. Donnadieu, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 7402-7405; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5705-5709.
- [273] U. S. D. Paul, U. Radius, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, *2017*, 3362-3375.
- [274] X.-W. Li, J. Su, G. H. Robinson, *Chem. Commun.* **1996**, 2683-2684.
- [275] Y.-R. Luo, *Comprehensive Handbook of Chemical Bond Energies*, CRC Press, Boca Raton, Deutschland, **2007**.
- [276] D. O'Hagan, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 308-319.
- [277] W. K. Hagmann, *J. Med. Chem.* **2008**, *51*, 4359-4369.
- [278] S. Purser, P. R. Moore, S. Swallow, V. Gouverneur, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 320-330.
- [279] M. F. Kuehnel, D. Lentz, T. Braun, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 3412-3433; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 3328-3348.
- [280] O. Eisenstein, J. Milani, R. N. Perutz, *Chem. Rev.* **2017**.
- [281] J. L. Kiplinger, T. G. Richmond, C. E. Osterberg, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 373-431.
- [282] J. Burdeniuc, B. Jedicka, R. H. Crabtree, *Chem. Ber.* **1997**, *130*, 145-154.
- [283] H. Amii, K. Uneyama, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 2119-2183.
- [284] M. Klahn, U. Rosenthal, *Organometallics* **2012**, *31*, 1235-1244.
- [285] A. Nova, R. Mas-Ballesté, A. Lledós, *Organometallics* **2012**, *31*, 1245-1256.
- [286] R. Natarajan, R. Azerad, B. Badet, E. Copin, *J. Fluorine Chem.* **2005**, *126*, 424-435.
- [287] M. Hudlicky, *J. Fluorine Chem.* **1989**, *44*, 345-359.
- [288] F. J. Urbano, J. M. Marinas, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2001**, *173*, 329-345.
- [289] T. Braun, F. Wehmeier, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 613-625.
- [290] M. K. Whittlesey, E. Peris, *ACS Catal.* **2014**, *4*, 3152-3159.
- [291] T. Ahrens, J. Kohlmann, M. Ahrens, T. Braun, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 931-972.
- [292] T. Stahl, H. F. T. Klare, M. Oestreich, *ACS Catal.* **2013**, *3*, 1578-1587.
- [293] V. J. Scott, R. Çelenligil-Çetin, O. V. Ozerov, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2852-2853.
- [294] C. Douvris, O. V. Ozerov, *Science* **2008**, *321*, 1188-1190.

- [295] C. Douvris, C. M. Nagaraja, C.-H. Chen, B. M. Foxman, O. V. Ozerov, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 4946-4953.
- [296] C. B. Caputo, D. W. Stephan, *Organometallics* **2012**, *31*, 27-30.
- [297] K. C. Nicolaou, R. E. Dolle, A. Chucholowski, J. L. Randall, *Chem. Commun.* **1984**, 1153-1154.
- [298] M. Klahn, C. Fischer, A. Spannenberg, U. Rosenthal, I. Krossing, *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 8900-8903.
- [299] R. Panisch, M. Bolte, T. Müller, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9676-9682.
- [300] C. B. Caputo, L. J. Hounjet, R. Dobrovetsky, D. W. Stephan, *Science* **2013**, *341*, 1374-1377.
- [301] M. H. Holthausen, M. Mehta, D. W. Stephan, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 6656-6659; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 6538-6541.
- [302] J. M. Bayne, M. H. Holthausen, D. W. Stephan, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 5949-5957.
- [303] J. H. W. LaFortune, T. C. Johnstone, M. Perez, D. Winkelhaus, V. Podgorny, D. W. Stephan, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 18156-18162.
- [304] S. Postle, V. Podgorny, D. W. Stephan, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 14651-14657.
- [305] J. Zhu, M. Perez, C. B. Caputo, D. W. Stephan, *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 1439-1443; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 1417-1421.
- [306] K. M. Szkop, D. W. Stephan, *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 3921-3928.
- [307] P. Arndt, A. Spannenberg, W. Baumann, V. V. Burlakov, U. Rosenthal, S. Becke, T. Weiss, *Organometallics* **2004**, *23*, 4792-4795.
- [308] U. Jäger-Fiedler, M. Klahn, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, V. V. Burlakov, U. Rosenthal, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2007**, *261*, 184-189.
- [309] W. Gu, M. R. Haneline, C. Douvris, O. V. Ozerov, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 11203-11212.
- [310] H. Schneider, A. Hock, R. Bertermann, U. Radius, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 12387-12398.
- [311] J. Weaver, S. Senaweera, *Tetrahedron* **2014**, *70*, 7413-7428.
- [312] N. Kuhn, J. Fahl, R. Boese, G. Henkel, *Z. Naturforsch.* **1998**, *53*, 881.
- [313] S. Berger, S. Braun, H.-O. Kalinowski, *NMR-Spektroskopie von Nichtmetallen, Band 4: <sup>19</sup>F-NMR-Spektroskopie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, Deutschland, New York, USA, **1994**.

- [314] P. Kirsch, *Modern Fluoroorganic Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, Deutschland, **2004**.
- [315] C. L. L. Chai, W. L. F. Armaregon, *Purification of Laboratory Chemicals*, 6. Aufl., Butterworth Heinemann, Oxford, England, **2009**.
- [316] J. Weidlein, U. Müller, K. Dehnicke, *Schwingungsfrequenzen I, Hauptgruppenelemente*, Thieme, Stuttgart, Deutschland, **1981**.
- [317] J. Weidlein, U. Müller, K. Dehnicke, *Schwingungsspektroskopie: Eine Einführung*, 2. Aufl., Georg Thieme Verlag, Stuttgart, Deutschland, **1988**.
- [318] Z. Rappoport, *CRC Handbook of Tables for Organic Compound Identification*, 3. Aufl., Boca Raton, Florida, USA, **2000**.
- [319] G. Sokrates, *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies, Tables and Charts*, 3. Aufl., Wiley-VCH, New York, USA, **2001**.
- [320] E. Pretsch, P. Bühlmann, C. Affolter, M. Badertscher, *Spektroskopische Daten zur Strukturaufklärung organischer Verbindungen*, 5. Aufl., Springer Verlag, Berlin/Heidelberg, Deutschland, **2010**.
- [321] *WIN-Daisy*, v. 3.5.2, Bruker-Franzen GmbH, Bremen, Deutschland, **2016**.
- [322] J. Rohonczy, *SOLA - Solid Lineshape Analysis* v. 2.2.4, Bruker Biospin, Rheinstetten, Deutschland, **2013**.
- [323] U. Weber, A. Germanus, H. Thiele, *Fresenius' J. Anal. Chem.* **1997**, 359, 46-49.
- [324] T. Schaub, M. Backes, U. Radius, *Organometallics* **2006**, 25, 4196-4206.
- [325] U. Radius, T. Schaub, A. Brucks, M. P. Coules, M. T. Olse, T. B. Rauchfuss, *Inorg. Synth.* **2011**, 35, 78-83.
- [326] R. Dorta, E. D. Stevens, N. M. Scott, C. Costabile, L. Cavallo, C. D. Hoff, S. P. Nolan, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 2485-2495.
- [327] R. Jazzar, R. D. Dewhurst, J.-B. Bourg, B. Donnadieu, Y. Canac, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 2957-2960; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 2899-2902.
- [328] P. Bissinger, H. Braunschweig, A. Damme, I. Krummenacher, A. K. Phukan, K. Radacki, S. Sugawara, *Angew. Chem.* **2014**, 126, 7488-7491; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 7360-7363.
- [329] J. P. Banovetz, H. Suzuki, R. M. Waymouth, *Organometallics* **1993**, 12, 4700-4703.
- [330] J. L. Speier, R. E. Zimmerman, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, 77, 6395-6396.
- [331] H. Gilman, D. Miles, *J. Org. Chem.* **1958**, 23, 326-328.

- [332] A. Finch, P. J. Gardner, K. K. S. Gupta, *Journal of the Chemical Society B: Physical Organic* **1966**, 1162-1164.
- [333] J. D. Masuda, K. C. Jantunen, O. V. Ozerov, K. J. T. Noonan, D. P. Gates, B. L. Scott, J. L. Kiplinger, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 2408-2409.
- [334] J. Pichler, A. Torvisco, P. Bottke, M. Wilkening, F. Uhlig, *Canadian Journal of Chemistry* **2014**, *92*, 565-573.
- [335] H. Müller, W. Seidel, H. Görls, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *445*, 133-136.
- [336] A. Klose, E. Solari, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli, N. Re, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9123-9135.
- [337] M. A. Kazankova, I. V. Efimova, A. N. Kochetkov, V. V. Afanas'ev, I. P. Beletskaya, *Russ. J. Organomet. Chem.* **2002**, *38*, 1465-1474.
- [338] H. Hu, C. Cui, *Organometallics* **2012**, *31*, 1208-1211.
- [339] F. Mathey, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 429-453.
- [340] T. L. Breen, D. W. Stephan, *Organometallics* **1997**, *16*, 365-369.
- [341] H. Goldwhite, J. Kaminski, G. Millhauser, J. Ortiz, M. Vargas, L. Vertal, M. F. Lappert, S. J. Smith, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *310*, 21-25.
- [342] R. Köster, G. Seidel, R. Boese, B. Wrackmeyer, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 1955-1966.
- [343] N. Burford, C. A. Dyker, A. Decken, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 2416-2419; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 2364-2367.
- [344] M. Scherer, D. Stein, F. Breher, J. Geier, H. Schönberg, H. Grützmacher, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631*, 2770-2774.
- [345] I. Kalinina, F. Mathey, *Organometallics* **2006**, *25*, 5031-5034.
- [346] J. D. Masuda, A. J. Hoskin, T. W. Graham, C. Beddie, M. C. Fermin, N. Etkin, D. W. Stephan, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 8696-8707.
- [347] C. B. Hubschle, G. M. Sheldrick, B. Dittrich, *J. Appl. Crystallogr.* **2011**, *44*, 1281-1284.
- [348] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **2015**, *A71*, 5.
- [349] G. M. Sheldrick, ShelXTL-97, Program for Solution of Crystal Structures, Universität Göttingen, Göttingen, Deutschland, **1997**.
- [350] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **2008**, *A64*, 112-122.
- [351] P. Debye, *Ann. Phys.* **1914**, *43*, 49-95.
- [352] I. Waller, *Ann. Phys.* **1927**, *83*, 153-183.