

**Synthese und Koordination
 σ -Donor-funktionalisierter
Imidazol-2-ylidene
und α -Diketodiimine**

Dissertation

der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität Tübingen

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

2002

vorgelegt von

Isabel Walker

Tag der mündlichen Prüfung: 05.08.2002

Dekan Prof. Dr. H. Probst

1. Berichterstatter Prof. Dr. N. Kuhn

2. Berichterstatter Prof. Dr. Dr. h. c. J. Strähle

*Meinen Kindern
Leonie und Lucas
vereint in tiefer Liebe
und
Jan
in großer Dankbarkeit*

Die vorliegende Arbeit wurde am
Institut für Anorganische Chemie der
Eberhard-Karls-Universität Tübingen
In der Zeit von Februar 1998 bis August 2002
unter der Leitung von Herrn
Prof. Dr. rer. Nat. Norbert Kuhn
durchgeführt.

Meinem Doktorvater,
Herrn Prof. Dr. N. Kuhn
danke ich herzlich für die Überlassung
des vielseitigen Themenbereiches,
für die Bereitstellung der guten Arbeitsbedingungen,
die wertvollen Anregungen und Diskussionen,
sowie seinem steten Interesse an dieser Arbeit.

Ferner gilt mein besonderer Dank

Herrn Dr. K. Eichele, Herrn Dr. R. Fawzi, Frau Dr. C. Maichle-Mößmer, Frau Dr. Ch. Nachtigal, Frau Elke Niquet, Dipl. Chem. M. Richter und Herrn M. Steimann für die Durchführung von Kristallstrukturanalysen,

Frau H. Dorn, Frau A. Ehmman, Herrn Dr. U. Kehrer für die Aufnahme von NMR-Spektren und die stete Hilfsbereitschaft bei der Lösung diffiziler Probleme,

Herrn H. Bartholomä und Herrn Dr. R. Müller für die geduldige Aufnahme zahlreicher Massen-, insbesondere FD-Massenspektren,

Frau B. Saller für die Aufnahme von IR-Spektren,

allen jetzigen und damaligen Kollegen für die Zusammenarbeit im Arbeitskreis, die oft hilfreichen Diskussionen, Anregungen und Auseinandersetzungen,

allen Kollegen der Arbeitskreise von Prof. Dr. U. Nagel, Prof. Dr. H. Mayer und Prof. Dr. E. Lindner für die stete Hilfsbereitschaft und gute Arbeitsatmosphäre, ganz besonders M. Steimann für die bereitwillige Preisgabe seines Wissens u. v. m.,

der Studienstiftung Gerhard Rösch, dem Büro der Frauenbeauftragten der Universität Tübingen, sowie dem Graduiertenkolleg für Interphasen für die finanzielle Unterstützung,

all meinen Freunden, Bekannten und Verwandten, die durch Mithilfe bei der Betreuung meines Sohnes auch zum Gelingen dieser Arbeit beitrugen,

Jan für das Schaffen elektronischer Vorraussetzungen, der Bereitstellung technischer Geräte, seiner Unterstützung und Geduld bei der Bewältigung fachlicher Probleme und noch für ganz viel mehr...

meinen Eltern, insbesondere meiner Mutter, die mir das Studium ermöglicht haben.

1	EINLEITUNG	1
2	ZIELSETZUNG	8
3	ERGEBNISSE UND DISKUSSIONEN	10
3.1	2,3-Dihydro-1,3-di(3-methoxypropyl)-4,5-dimethylimidazol-2-yliden	10
3.1.1	Vorbemerkungen	10
3.1.2	Synthese und Eigenschaften	11
3.1.3	Reaktion mit Schwefelkohlenstoff	13
3.1.4	Reaktionen mit $(C_6H_{15}N_3)M(CO)_3$ (M = Cr, Mo, W); $(C_6H_{15}N_3 = 1,3,5\text{-Trimethyl-1,3,5-triazacyclohexan})$	15
3.1.5	Reaktionen mit $[(COD)RhCl]_2$, $[(COD)_2Rh]BF_4$ und $RhCl_3$ (COD = Cycloocta-1,5-dien)	18
3.1.6	Reaktionen mit Palladiumacetat	22
3.1.7	Reaktionen mit Silberacetat, Silber- und Goldcyanid	26
3.1.8	Reaktionen mit Zinn(II)-Komplexen	29
3.1.9	Reaktion mit BF_3 -Diethyletherat	34
3.2	2,3-Dihydro-1,3-di(3-carboxylatopropyl)-4,5-dimethylimidazol-2-yliden	35
3.2.1	Vorbemerkungen	35
3.2.2	Synthesen der Thioharnstoffe	36
3.2.3	Cyclisierung zum Thioimidazol	38
3.3	N,N'-Dimethoxyalkyl-funktionalisierte 1,3-Dimethyl-1,4-diazabuta-1,3-diene	39
3.3.1	Vorbemerkungen	39
3.3.2	Synthese und Eigenschaften	40
3.3.3	Metallkomplexe	42
3.4	α-Diketodiimine mit sterisch anspruchsvollen Resten in 1,4-Position	43
3.4.1	Vorbemerkungen	43
3.4.2	Synthesen und Eigenschaften	45
3.5	1,3-Di-t.butyl-2-iminoimidazolin	49
3.5.1	Vorbemerkungen	49
3.5.2	Synthese und Eigenschaften	50
4	EXPERIMENTELLER TEIL	53
4.1	Analysemethoden	53
4.1.1	Elementaranalysen	53
4.1.2	Massenspektrometrie	53
4.1.3	NMR-Spektroskopie	53
4.1.4	Bestimmung der Schmelzpunkte	54
4.1.5	Kristallstrukturanalyse	54
4.1.6	IR-Spektren	54

4.2	Arbeitstechnik	54
4.2.1	Lösungsmittel und Ausgangsverbindungen	55
4.3	Versuchsdurchführungen	56
	Thioharnstoff-Synthesen	56
4.3.1	N,N'-Di(3-methoxypropyl)thioharnstoff (20)	56
4.3.2	N,N'-Di(3-carboxylatopropyl)thioharnstoff (49)	57
4.3.3	N,N'-Di(methylcarboxylatopropyl)thioharnstoff (50)	58
4.3.4	N,N'-Di(ethylcarboxylatopropyl)thioharnstoff (52)	59
	Thioimidazol-Synthesen	60
4.3.5	2,3-Dihydro-1,3-di(3-methoxypropyl)-4,5-dimethyl-2-thioimidazolin (22)	60
4.3.6	2,3-Dihydro-1,3-di(3-carboxylatopropyl)-4,5-dimethyl-2-thioimidazolin (53)	61
	Carben-Synthese	62
4.3.7	2,3-Dihydro-1,3-di(3-methoxypropyl)-4,5-dimethyl-imidazol-2-yliden (11)	62
	Synthesen von Imidazol-2-yliden-Addukten	63
4.3.8	2,3-Dihydro-1,3-di(3-methoxypropyl)-4,5-dimethylimidazolium-2-dithiocarboxylat (23)	63
4.3.9	2,3-Dihydro-1,3-di(3-methoxypropyl)-4,5-dimethylimidazoliumchlorid (31)	64
4.3.10	Reaktion von 11 mit tmtachCr(CO) ₃ (24)	65
4.3.11	Reaktion von 11 mit tmtachMo(CO) ₃ (25)	66
4.3.12	Reaktion von 11 mit tmtachW(CO) ₃ (26)	67
4.3.13	Chloro(η ⁴ -Cycloocta-1,5-dien){2,3-Dihydro-1,3-di(3-methoxypropyl)-4,5-dimethyl-imidazol-2-yliden}rhodium (I) (27)	68
4.3.14	Diacetato-di{2,3-Dihydro-1,3-di(3-methoxypropyl)-4,5-dimethylimidazol-2-yliden}palladium (II) (32)	69
4.3.15	[Acetato-tri{2,3-Dihydro-1,3-di(3-methoxypropyl)-4,5-dimethylimidazol-2-yliden}palladium (II)]acetat (35)	70
4.3.16	Syntheseversuch von [Tetra{2,3-Dihydro-1,3-di(3-methoxypropyl)-4,5-dimethylimidazol-2-yliden}palladium (II)]acetat (36)	71
4.3.17	[Di{2,3-Dihydro-1,3-di(3-methoxypropyl)-4,5-dimethylimidazol-2-yliden}silber(I)]diacetatoargentat (37)	72
4.3.18	[Di{2,3-Dihydro-1,3-di(3-methoxypropyl)-4,5-dimethylimidazol-2-yliden}silber(I)]dicyanoargentat (38)	73
4.3.19	[Di{2,3-Dihydro-1,3-di(3-methoxypropyl)-4,5-dimethylimidazol-2-yliden}gold(I)]cyanid (42)	74
4.3.20	Dichloro(2,3-Dihydro-1,2-di(3-methoxypropyl)-4,5-dimethylimidazol-2-yliden)dimethylstannan (43a)	75
4.3.21	Reaktion von 43a mit Silbertetrafluoroborat	76

4.3.22	Dichloro(2,3-Dihydro-1,2-di(3'-methoxypropyl)-4,5-dimethylimidazol-2-yliden)-diphenylstannan (43b)	77
4.3.23	Reaktion von 43b mit Silbertetrafluoroborat	78
4.3.24	Reaktion von 11 mit BF ₃ -Etherat (47)	79
	α-Diimin-Synthesen	80
4.3.25	2,3-Bis(methoxyethylimino)butan (13a)	80
4.3.26	2,3-Bis(methoxypropylimino)butan (13b)	81
4.3.27	2,3-Bis(O,O'-dimethylphenylimino)butan (14c)	82
4.3.28	2,3-Bis(adamantylimino)butan (14b)	83
4.3.29	1,2-Bis(adamantylimino)ethan (69)	84
	Synthesen von α-Diimin-Komplexen	85
4.3.30	[Chloro-(2,3-bis{methoxyethylimino}butan)palladium(II)]chlorid (62)	85
4.3.31	Iodo-(2,3-bis{methoxypropylimino}butan)lithium (58)	85
4.3.32	[Chloro-(2,3-bis{methoxypropylimino}butan)kupfer(II)]chlorid (59)	86
4.3.33	[Chloro-(2,3-bis{methoxypropylimino}butan)nickel(II)]chlorid (60)	86
4.3.34	[2-Difluoro-1,3-methoxypropyl-1,3,2-diazaborolin-ium]tetrafluoroborat (61)	87
	Iminoimidazolinsynthesen	88
4.3.35	1,3-Di-tert. Butyl-2-trimethylsilyliminoimidazolin (15)	88
4.3.36	1,3-Di-tert. Butyl-2-iminoimidazolin (16)	89
4.3.37	Syntheseversuch von 1,3-Di-Adamantyl-2-trimethylsilyliminoimidazolin (70)	90
5	ZUSAMMENFASSUNG	91
6	LITERATURVERZEICHNIS	99
7	ANHANG	108
7.1	Verzeichnis der Abkürzungen	108
7.2	Numerierung der Verbindungen	109
7.3	Kristallstrukturdaten	113
7.3.1	Kristallstrukturdaten der Verbindung C ₁₄ H ₂₆ N ₂ O ₂ S ₂ (23)	113
7.3.2	Kristallstrukturdaten der Verbindung C ₃₀ H ₅₄ N ₄ O ₄ Pd (32)	118
7.3.3	Kristallstrukturdaten der Verbindung C ₁₅ H ₃₀ Cl ₂ N ₂ O ₂ Sn (43a)	124
7.3.4	Kristallstrukturdaten der Verbindung C ₄₈ H ₄₀ Cl ₂ O ₄ Sn ₄ (46)	130
7.3.5	Kristallstrukturdaten der Verbindung C ₁₀ H ₂₀ N ₂ O ₂ (13a)	136
7.3.6	Kristallstrukturdaten der Verbindung C ₂₀ H ₂₄ N ₂ (14c)	139

1 Einleitung

Als Carbene **1** bezeichnet man neutrale Verbindungen mit divalentem Kohlenstoffatom^[1]. Die beiden ungepaarten Elektronen besitzen entweder parallelen (Triplett-Grundzustand) oder antiparallelen (Singulett-Grundzustand) Spin^[2]. Im Singulett(σ^2)-Zustand befinden sich die Elektronen in einem nichtbindenden σ -Orbital des sp^2 -hybridisierten C-Atoms, das hierzu senkrecht orientierte p_π -Orbital ist unbesetzt. Im Triplett($\sigma^1 p_\pi^1$)-Zustand befindet sich in beiden Orbitalen jeweils ein Elektron.

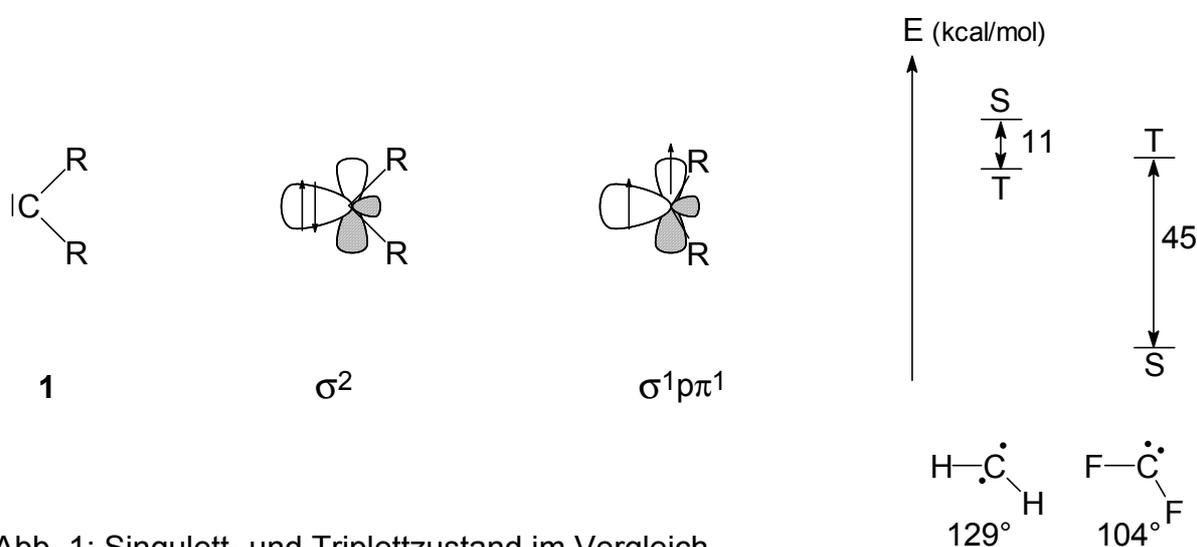


Abb. 1: Singulett- und Triplettzustand im Vergleich

Aufgrund ihres Elektronensextetts am zentralen C-Atom handelt es sich bei Carbenen i. a. um kurzlebige, reaktive Zwischenstufen, deren Reaktivität von der Spinmultiplizität des Grundzustands abhängt^[3]. Singulett-Carbene sind ambiphil, können sowohl nucleophil, wie auch elektrophil reagieren. Triplett-Carbene hingegen zeigen das typische Verhalten eines Diradikals. Nach Pauli und Hund wird der Triplett-Zustand gegenüber dem Singulett-Zustand bei Differenzen der Orbitalenergien (σ/π) $\leq 1,5$ eV energetisch bevorzugt^[4]. Erst Differenzen > 2 eV begünstigen den Singulett-Zustand (starkes Feld, low spin). Elektronenziehende Substituenten vergrößern die Energielücke, indem durch steigenden s-Charakter das σ -Orbital energetisch abgesenkt wird, wohingegen sich die Lage von p_π nicht verändert. Bei + I- Substituenten kehrt sich der Effekt um^[5]. Auch + M-Substituenten vergrößern ΔE , da durch Wechselwirkung mit den freien Elektronenpaaren der Substituenten p_π energetisch angehoben wird, die Lage von σ jedoch unverändert bleibt.

Der Einfluß von -M-Substituenten führt durch Wechselwirkungen zwischen den freien Orbitalen der Substituenten und p_y zur Aufhebung der Entartung von p_x und p_y , woraus sich ein linearer Singulett-Grundzustand^[6] ergibt.

Im Allgemeinen ist die beste Möglichkeit, Singulett-Carbene zu stabilisieren, die Erhaltung der Elektroneutralität des Carbenzentrums. Dies kann entweder durch zwei π -Donor-, σ -Akzeptorsubstituenten, zwei π -Akzeptor-, σ -Donorsubstituenten oder einen π -Donor- und einen π -Akzeptorsubstituenten realisiert werden. Eine andere Möglichkeit stellt die kinetische Hemmung der Zersetzungsreaktion durch voluminöse Substituenten am Basis-C-Atom^[7] dar.

Nach Untersuchungen von Sauers^[8] und Heinemann^[9] resultiert beim Übergang vom Methylen **1a** zum Aminocarben **1b** durch den -I-Effekt der Stickstoffatome eine Stabilisierung von 20 kcal/mol. Diese wird bei einer vollständig planaren Konformation um weitere 70 kcal/mol erhöht, da hier eine Delokalisation der freien Stickstoffelektronenpaare in das unbesetzte p-Orbital des Carbenkohlenstoffatoms möglich wird. Der Ringschluß zum Imidazolidin-2-yliden **1c** erbringt nur weitere 6 kcal/mol, die Bildung von Imidazol-2-yliden **1d** hingegen weitere 26 kcal/mol im Vergleich zum planaren Aminocarben. Dies weist auf eine zum Teil cyclische π -Elektronen-delokalisierung hin. Der dadurch verursachte Energiegewinn ist jedoch bedeutend geringer als der durch die π -Delokalisierung im N-C-N-Bereich hervorgerufene, was im Folgenden durch die entsprechende Strukturformel ausgedrückt wird^{[8]-[10]}.

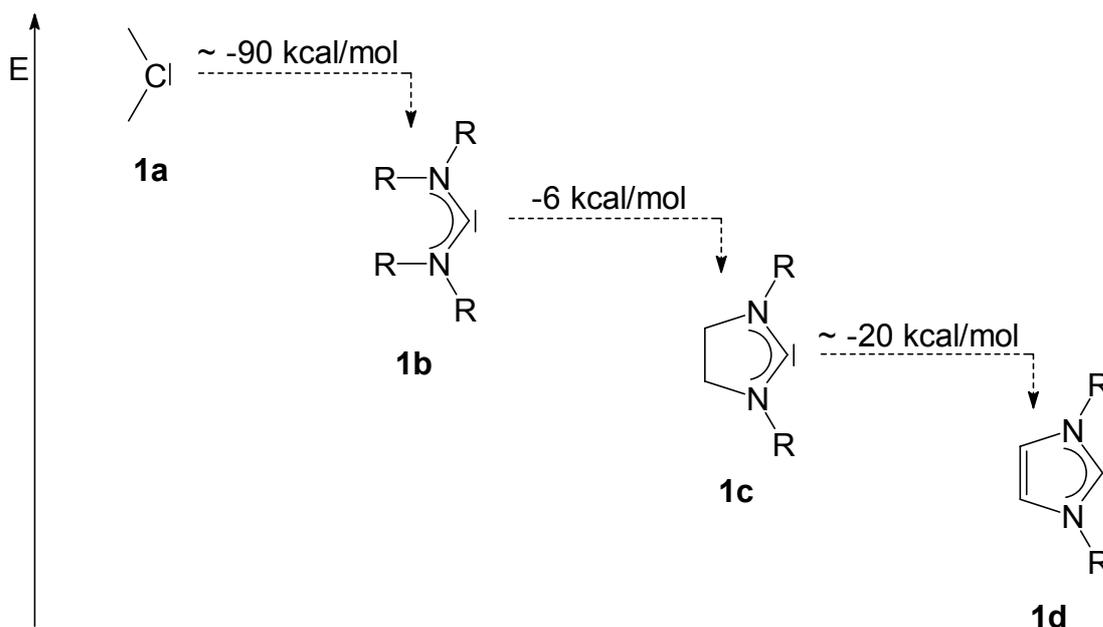
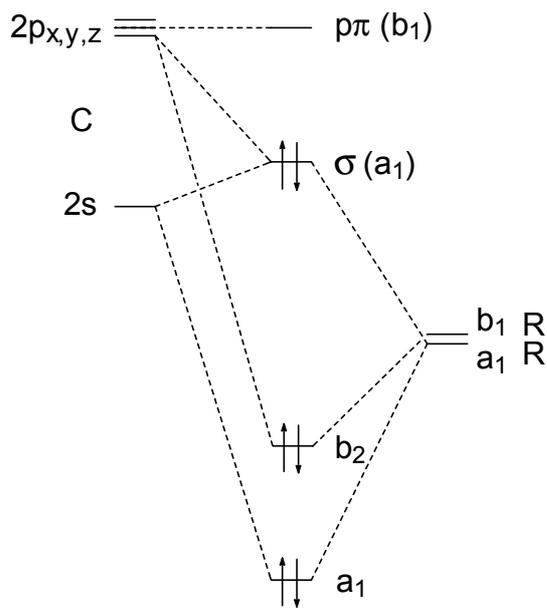
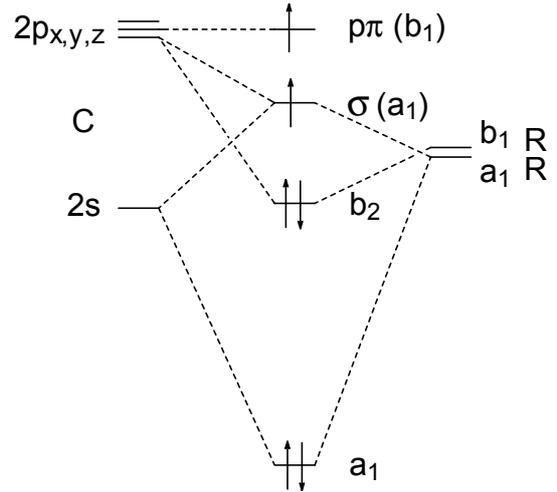


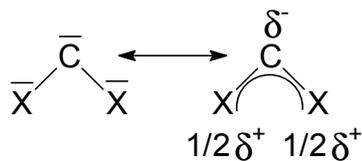
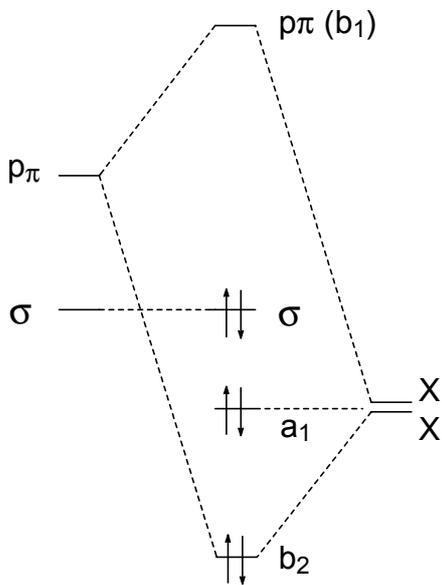
Abb. 2: Energiegewinn beim Übergang Methylen, Diaminocarben, Imidazol-2-yliden



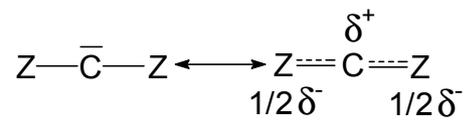
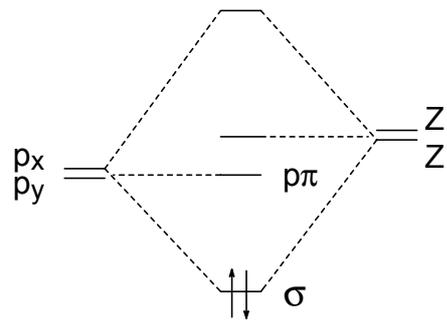
σ -Akzeptor-Substituenten



σ -Donor-Substituenten



π -Donor-Substituenten



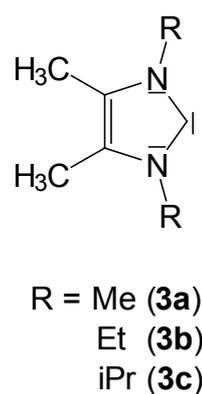
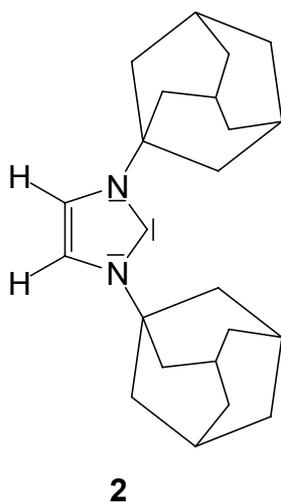
π -Akzeptor-Substituenten

Abb. 3: Einfluß der Substituenten am Carbenzentrum auf die σ - und p_π -Orbitallagen

1991 gelang Arduengo et al. mit 1,3-Diadamantyl-2,3-dihydro-1H-imidazol-2-yliden (**2**) die Synthese des ersten stabilen Carbens durch Deprotonierung des 1,3-Diadamantyl-2,3-dihydro-1H-imidazoliumiodids mit Natriumhydrid in Gegenwart katalytischer Mengen Dimethylsulfoxid. Die Verbindung ist bei 240 °C ohne Zersetzung schmelzbar. Die Stabilisierung erfolgt einerseits kinetisch durch die sterisch sehr anspruchsvollen Adamantylgruppen und andererseits elektronisch durch den push-(+M)-pull(-I)-Effekt der Stickstoffatome und der dadurch verursachten partiellen Delokalisierung der π -Elektronen^[11].

Im Jahre 1992 wurden von Kuhn et al. 1,3-Dialkyl-2,3-dihydro-4,5-dimethylimidazol-2-ylidene (**3a-c**), die ersten in 4,5-Position methylierten, stabilen Imidazol-2-ylidene synthetisiert. Hier scheinen zusätzlich zum bereits erwähnten push-pull-Effekt die Methylgruppen in 4,5-Position eine stabilisierende Wirkung auszuüben. Die Darstellung erfolgt durch Reduktion der entsprechenden 1,3-Dialkyl-2,3-dihydro-4,5-dimethyl-2-thioimidazoline mittels Kalium in siedendem THF. 1,3-Diisopropyl-2,3-dihydro-4,5-dimethyl-imidazol-2-yliden beispielsweise ergibt einen farblosen Feststoff, der sich durch Sublimation einfach reinigen lässt^[12].

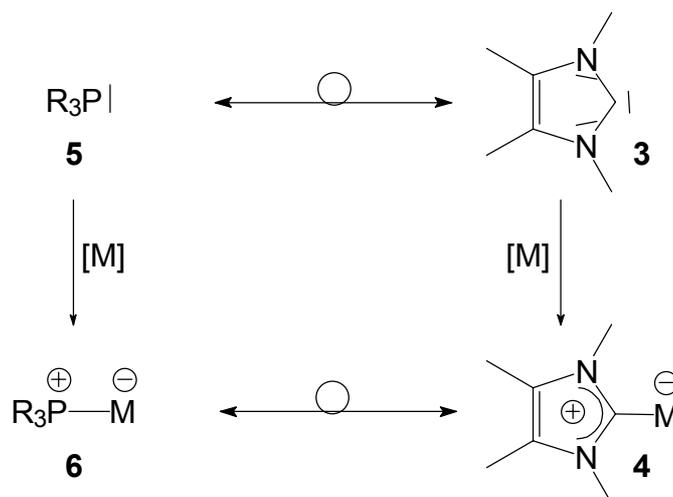
1996 gelang W.A. Herrmann et al. die Synthese einer Vielzahl freier Carbene durch Deprotonierung von Imidazoliumsalzen mit KH oder KNH₂ in flüssigem Ammoniak^[13].



1,3-Dialkyl-2,3-dihydro-imidazol-2-ylidene bilden als starke Nucleophile ein großes Spektrum an Metallkomplexen **4**^[14]. Im Gegensatz zu Carbenkomplexen des Fischer-Typs^[15] [Cr(CO)₅{C(OMe)Ph}], die aufgrund der schwachen σ -Donorbindung des Carbens deutlich auf die π -Rückbindung vom Metall zum Carben angewiesen sind

und daher vorwiegend mit Metallen niedriger Oxidationsstufe realisiert werden, spielt bei Imidazol-2-yliden-Metallkomplexen die π -Rückbindung eine untergeordnete Rolle. Sie ähneln in ihrem Verhalten eher den elektronenreichen Alkylphosphanen und N-Donoren^[16]. Die vom starken σ -Donor auf das Zentralmetall induzierte Elektronendichte ist deutlich höher als beim basischen Triphenylphosphan^[17]. Die Ladungsübertragung bei der Komplexbildung führt durch Delokalisation der positiven Ladung im Imidazolium-System zu einer Stabilisierung des Gesamtkomplexes. Das über die Carbonylstreckschwingungsfrequenz in Imidazol-2-yliden-Metallcarbonylen ermittelte π -Akzeptorvermögen des heterocyclischen Carbens liegt zwischen dem von Nitrilen und Pyridin, $\text{NO} > \text{CO} > \text{RNC} > \text{PF}_3 > \text{P(OR)}_3 > \text{P(Aryl)}_3 > \text{P(Alkyl)}_3 > \text{RCN} > \text{N-heterocyclische Carbene} > \text{py}$ ^[18].

Durch die Schrägbeziehung im Periodensystem verbindet Imidazol-2-ylidene **3** und Phosphane **4** eine Isolobalanaloge Beziehung. Sie zeigen somit, z. B. bei der Bildung von Metallkomplexen, Parallelen ihrer chemischen Eigenschaften.



Schon geraume Zeit finden Untersuchungen über die katalytischen Eigenschaften von Imidazol-2-yliden-Metallkomplexen **4** statt^[14]. Besondere Bedeutung erlangten dort die C-C-Kupplungsreaktionen. Im Vergleich zu den Phosphankomplexen **6** sind die Carbenkomplexe **4** elektronenreicher Katalysmetalle (Rh/Pd) wesentlich stabiler, so daß hohe Ligandüberschüsse hinfällig werden^[19]. Weiterhin hat sich gezeigt, daß Metallkomplexe hemilabil koordinierender Phosphanliganden (**6a**) eine deutlich veränderte Reaktivität verglichen mit einzähnigen Phosphankomplexen aufweisen^[20].

Durch reversible Belegung freier Koordinationsstellen können elektronisch instabile Zwischenstufen stabilisiert und sterisch ungünstigere Anordnungen durch die Rigidität des Chelatliganden favorisiert werden. So führt beispielsweise der Einsatz einzähniger Phosphanliganden **5** bei der Ethylen/CO-Copolymerisation ausschließlich zur Bildung von Methylpropionat, wohingegen die Verwendung von Chelatphosphanen ein streng alternierendes Polymer aus CO und Ethyleneinheiten ergibt^[21].

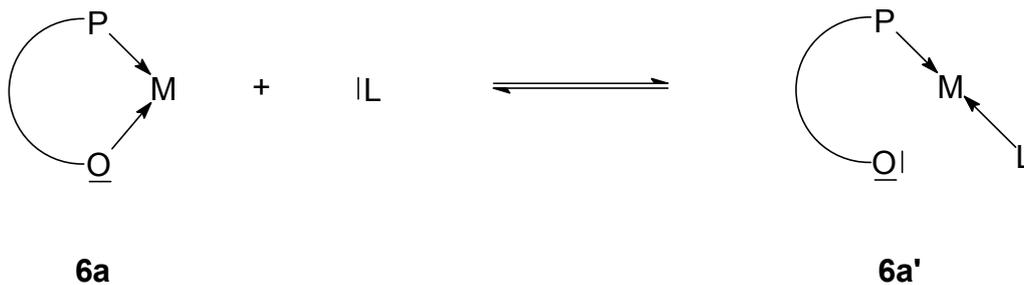
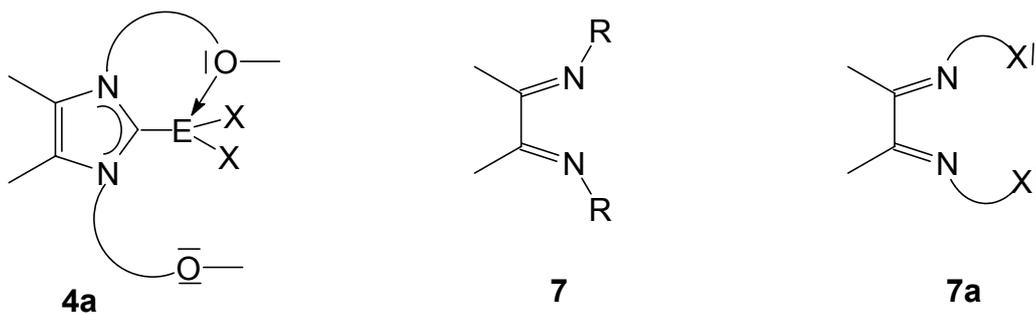


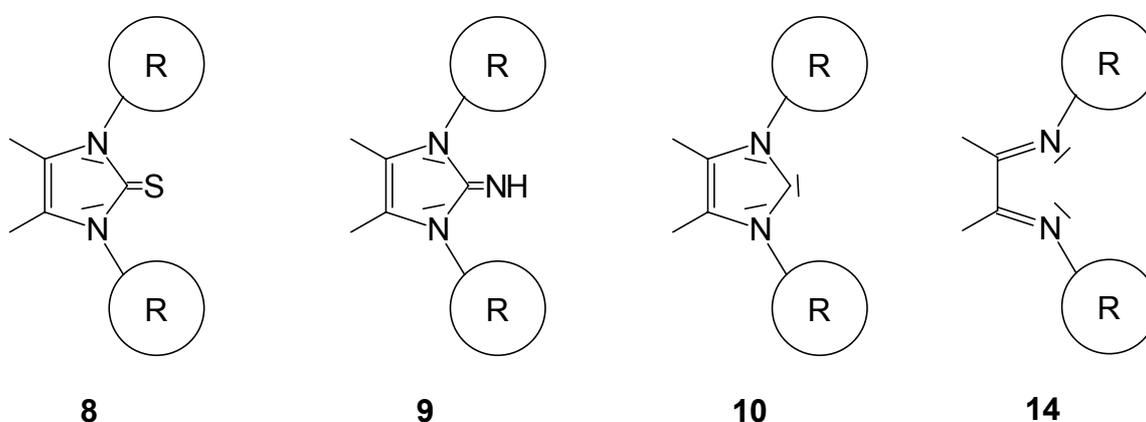
Abb. 4: Freigabe von Koordinationsstellen am Metall bei Annäherung des Substrates.

Übertragen auf den Carben-Liganden **3** können somit durch Funktionalisierung in 1,3-Position^[22], in Einklang mit der außerordentlichen Stabilität der resultierenden Metallkomplexe **4a**, weitere günstige Aspekte in der Metallkatalyse eröffnet werden.

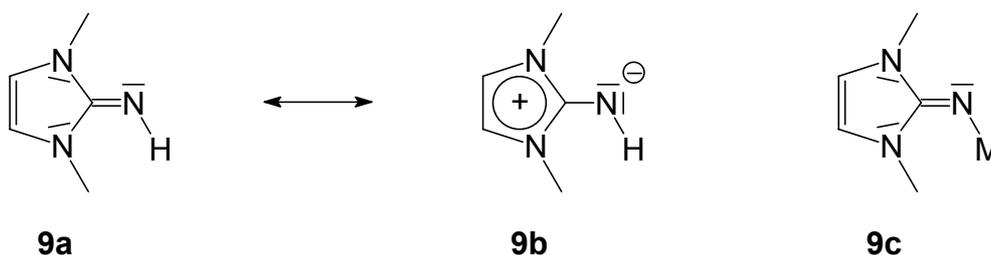


Auch α -Diimine (**7**) werden schon seit langem als Liganden in der Komplexchemie verwendet^[23] und in Form verschiedener Übergangsmetallkomplexe erfolgreich in der metallorganischen Katalyse eingesetzt. In Hinblick auf die oben genannten Vorteile hemilabil koordinierender Liganden und dem stabilisierenden Einfluß der Methylgruppen an den α -Kohlenstoffen kann die Synthese funktionalisierter α -Diimin-, hier 2,3-Dimethyl-1,4-Diazabutadien- oder Diacetyldiimin-Liganden (**7a**) ein weiteres, interessantes Betätigungsfeld in der katalyseorientierten Komplexchemie eröffnen.

α -Diimine werden auch bei der Synthese verschiedener Heterocyclen, wie Imidazol-derivate^[24], 1,3,2-Diazaboroline^[25] und 1,3,2-Diazasila-4-cyclopentene^[26] eingesetzt. Mit Synthese der 1,4-Diazabutadiene **14** könnte somit der Zugang zu bislang unzugänglichen 2-Thioimidazolinen **8**, 2-Iminoimidazolinen **9** und den sowohl thermodynamisch wie auch kinetisch, durch sterische Abschirmung des C²-Atoms, stabilisierten Imidazol-2-ylidenen **10** mit sterisch anspruchsvollen Resten in 1,3-Position geschaffen werden. Allerdings sind Diacetyldiimine im Gegensatz zu ihren stabilen Glyoxalderivaten bereits bei tiefen Temperaturen sehr instabil^[27]. Sie polymerisieren leicht und wurden daher lange Zeit kaum untersucht.



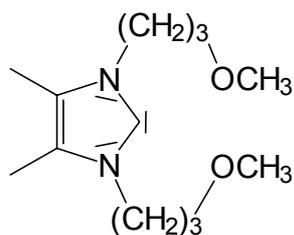
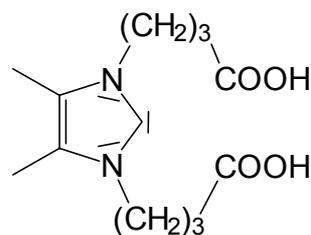
2-Iminoimidazoline weisen wie auch 2-Thioimidazoline durch die Bereitschaft des fünfgliedrigen Imidazolringes zur Übernahme einer positiven Formalladung ylidartige Eigenschaften **9a,b** auf. Durch die hohe Ladungsdichte am exozyklischen Stickstoffatom bilden sie als starke Donorliganden stabile Metallkomplexe **9c**.



Der von Kuhn et al. entwickelte mehrstufigen Aufbau^[28] von 2-Iminoimidazolinen lässt sich auf oben genanntes, sterisch überfrachtetes System jedoch nicht anwenden. Möglicherweise kann die Synthese aber direkt über Cyclisierungsreaktionen der oben genannten Diacetyldiimine **14** bzw. Glyoxaldiimine erfolgen.

2 Zielsetzung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Synthese N-funktionalisierter 2,3-Dihydro-4,5-dimethylimidazol-2-ylidene **11** und **12**, sowie der Untersuchung derer Reaktionsverhalten gegenüber elektrophilen Zentren.

**11****12**

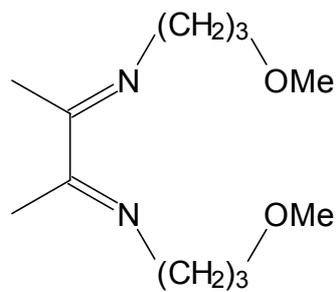
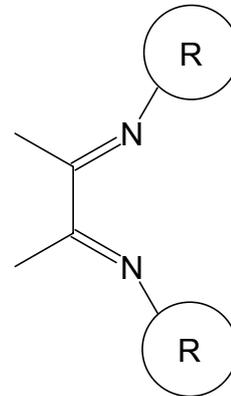
Im Vordergrund des Interesses steht hierbei der Aufbau der methoxyalkyl-funktionalisierten Verbindungen **11** und ihre Eignung als hemilabil koordinierender Ligand in diversen Metallkomplexen.

Die carboxyalkyl-funktionalisierte Spezies **12** interessiert als wasserlösliche Verbindungen vor allem in Bezug auf ihren Einsatz in der homogenen Katalyse.

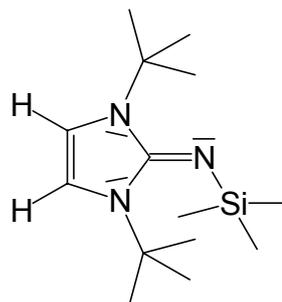
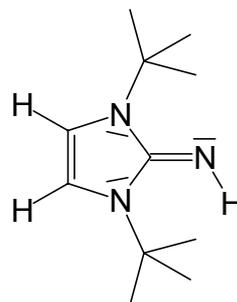
Ein weiterer Schwerpunkt beinhaltet die Synthese von N-Methoxyalkyl-funktionalisierten α -Diketodiiminen **13** und α -Diketodiiminen mit sterisch anspruchsvollen Substituenten R an den Stickstoffatomen **14**.

Bei den methoxyalkylfunktionalisierten Diiminen **13** soll, wie schon bei den methoxyalkylfunktionalisierten Imidazol-2-ylidenen **11**, die Koordinationseigenschaft der mehrzähligen Liganden an unterschiedliche Metallzentren untersucht werden.

Die Verbindung **14** hingegen sollte durch Cyclisierung zu bislang unzugänglichen, in 1,3-Position sterisch überfrachteten 4,5-Dimethylimidazol-2-ylidenen und 2-Imino-4,5-dimethylimidazolinen, ein neues Gebiet in der Heterozyklenchemie eröffnen.

**13****14**

Der letzte Teil der Arbeit umfaßt die Darstellung von 2-(Trimethylsilyl)iminoimidazolin **15** und 2-Iminoimidazolin **16** mit sterisch anspruchsvollen Resten in 1,4-Position.

**15****16**

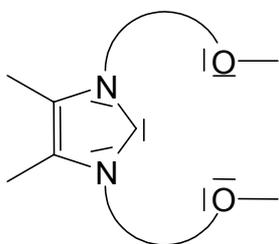
Nach Reduktion des entsprechenden 1,4-Diazabuta-1,3-diens mußte eine geeignete Cyclisierungsreaktion zur Synthese des Heterocyclus **15** gefunden und weiter zum 2-Iminoimidazolin **16** hydrolysiert werden.

3 Ergebnisse und Diskussionen

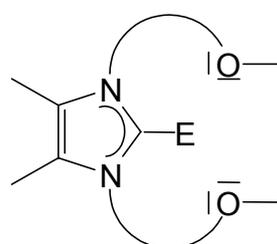
3.1 2,3-Dihydro-1,3-di(3-methoxypropyl)-4,5-dimethylimidazol-2-yliden

3.1.1 Vorbemerkungen

Wie schon seit längerem bekannt zeigen Komplexe, die chelatartig an katalytisch wirksame Zentralmetalle koordiniert sind, im Vergleich zu entsprechenden Komplexen einzähliger Liganden eine wesentliche Veränderung hinsichtlich Aktivität und Selektivität der resultierenden Komplexkatalysatoren^{[19],[29]}.

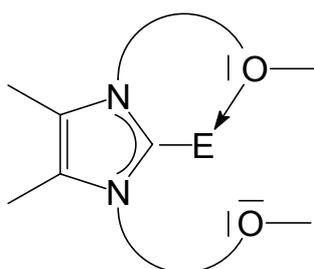


17



18

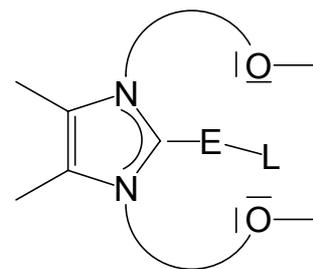
Symmetrische Ether-Carbene des obigen Typs **17** besitzen neben dem stark nucleophilen Carben-Kohlenstoff zwei harte Sauerstoff-Donorfunktionen. Während das Kohlenstoffatom feste Bindungen mit Metallen eingeht, die zur Bildung besonders stabiler Metallkomplexe **18** führen, besteht analog den Etherphosphanen die Möglichkeit einer „lockeren“ Koordination der Sauerstoffatome an das Metall. Dadurch können freie Koordinationsstellen eines Metalls geschützt (**18a**) und bei Annäherung eines Substrats L wieder freigeben werden (**18b**).



18a

+

L



18b

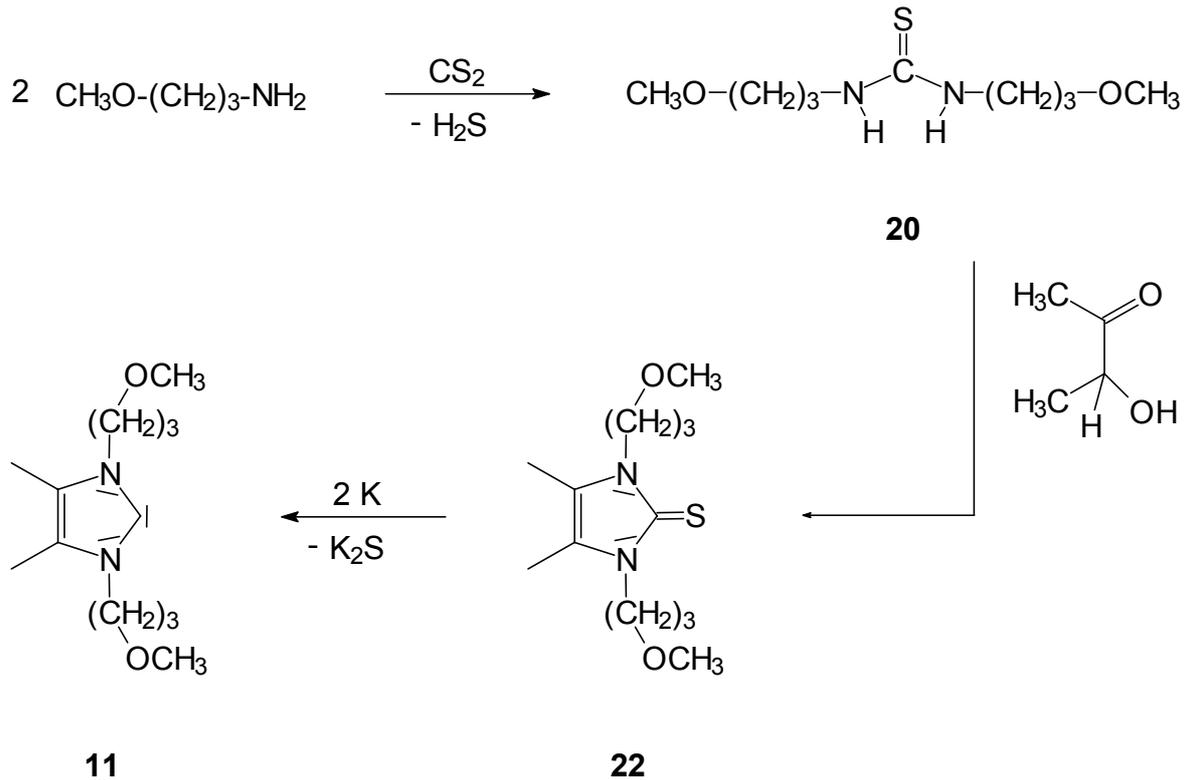
Ein Vorteil gegenüber den Phosphan-Komplexen ist die weitaus höhere Stabilität der Carben-Komplexe hinsichtlich der Abdissoziation des Liganden^[19]. Dafür verantwortlich ist die, verglichen mit der M-P-Bindung, weitaus stabilere M-C-Bindung und die energetisch höhere Lage des „Carben-lone-pairs“ relativ zum „Phosphan-lone-pair“ sowie der damit gekoppelten Instabilität des freien Carbens gegenüber dem Phosphan. Eine weitere Rolle spielt sowohl die Natur der Substituenten am Heterocyclus, wie auch die Lewis-Acidität des Zentralmetalls und der dadurch veränderten Elektronendichte am Carbenfragment und π -Elektronen-Delokalisierung im Imidazolgerüst.

3.1.2 Synthese und Eigenschaften

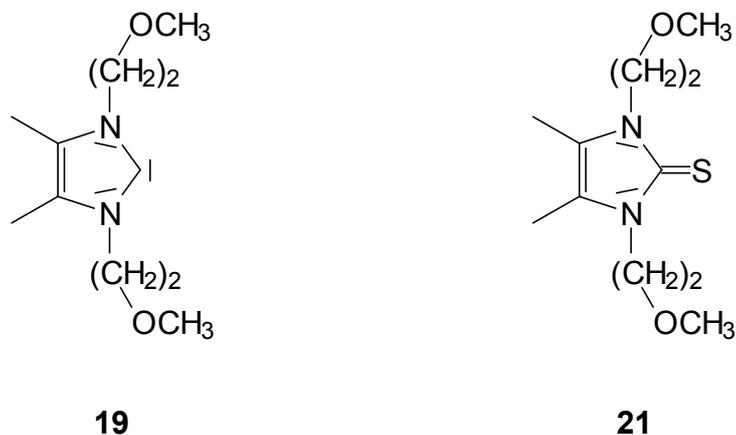
Stabile nucleophile Carbene (Imidazol-2-ylidene) existieren nun seit mehr als zehn Jahren. Die Stabilität dieser Carbene kann kinetisch durch Einführung voluminöser Gruppen in 1,3-Stellung^[11] oder durch Einführung von Methylgruppen in 4,5-Position erreicht werden^[12]. Daneben zeigen auch Chlorosubstituenten in 4,5-Position einen positiven Einfluß auf die Stabilität, der jedoch nicht vollständig geklärt ist^[30]. Durch Einführung von Alkoxyalkylsubstituenten an den Stickstoffatomen wird die Stabilität der in 4,5-Position methylierten Carbene drastisch herabgesetzt. Dem kann jedoch durch Optimierung der Synthese und den Einsatz speziell angefertigter Glasgeräte entgegengewirkt werden.

Analog zur Synthese von 2,3-Dihydro-1,3-di(2-methoxyethyl)-4,5-dimethylimidazol-2-yliden^[32] **19**, werden die Methoxypropylgruppen durch Reaktion von Methoxypropylamin mit Schwefelkohlenstoff unter Bildung des N-alkoxyalkylierten Thioharnstoffs **20** eingeführt^[31]. Die anschließende Kondensation mit 3-Hydroxy-2-butanon ergibt das zyklische Thioimidazolin **22** in guten Ausbeuten; die Reduktion mit Kalium schließlich führt zum gewünschten Carben **11**^[12] (Schema 1).

Sowohl in der Reaktivität der Thione **22** und **21** wie auch der Stabilität der Carbene **11** und **19** zeigen sich allerdings erhebliche Unterschiede. Während sich die Reduktion von **21** zu **19** weder durch einen großen Kaliumüberschuß noch durch lange Reaktionszeiten oder drastische Temperaturerhöhung vollständig erzwingen ließe^[32], verläuft die Reduktion von **22** in der Siedehitze von THF mit gutem Resultat.



Schema 1: 2,3-Dihydro-1,3-dimethoxypropyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden-Synthese



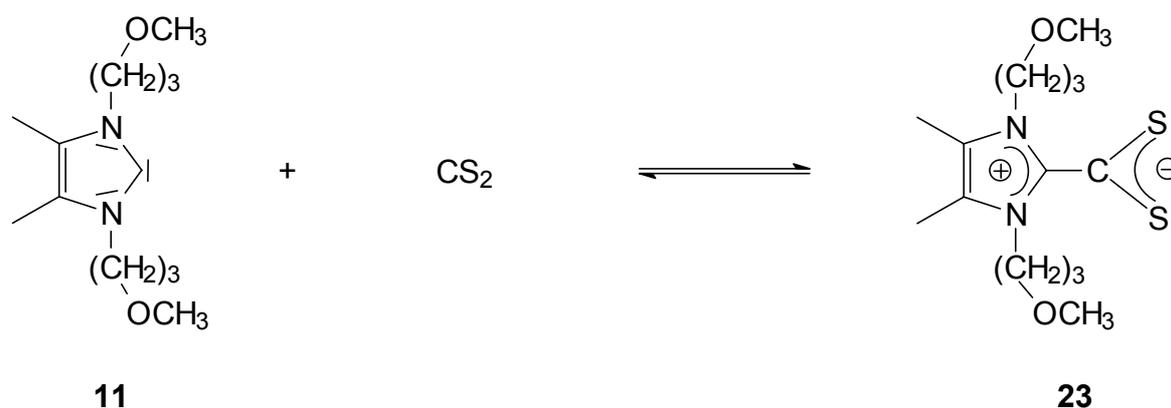
Wie auch **19** ist 2,3-Dihydro-1,3-di(3-methoxypropyl)-4,5-dimethylimidazol-2-yliden **11** in THF selbst bei RT kurze Zeit haltbar, zersetzt sich jedoch in isoliertem Zustand und bei Einbringen in andere Lösemittel langsam; eine Stabilisierung durch den cyclischen Ether ist daher denkbar. Interessant ist auch die Tatsache, daß das in frischem Zustand gelbe Öl selbst nach intensiver Rotfärbung und erhöhter Viskosität die erwarteten Carben-Reaktionen zeigt.

Bereits in frühen Arbeiten wurde eine Stabilisierung durch Dimerisierung an C²-Atom diskutiert; der experimentelle Nachweis konnte jedoch nicht erbracht werden. Die gegenüber den peralkylierten Carbenen^[12] **3** deutlich geringere Stabilität von **11** und **19** findet im NMR-spektroskopischen Befund keine unmittelbare Begründung. Die für die Substanzklasse charakteristische chemische Verschiebung des Carbenkohlenstoffatoms > 200 ppm wird auch hier bei 212,3 ppm im ¹³C-NMR-Spektrum beobachtet. Die weiteren Signallagen entsprechen mit 8,8 (C_{4,5}-CH₃), 32,2 (CH₂), 45,0 (N-CH₂), 58,2 (O-CH₃), 69,8 (O-CH₂) und 122,3 ppm (C^{4,5}) den Erwartungen.

3.1.3 Reaktion mit Schwefelkohlenstoff

2,3-Dihydroimidazol-2-ylidene bilden mit Schwefelkohlenstoff, wie auch mit anderen Heterokumulenen, stabile Betaine^[33]. Die Bildung dieser intensiv rot gefärbten Dithiocarboxylate dient als Nachweisreaktion für Imidazol-2-ylidene und kann, da die cyclischen Thione eine derartige Reaktion nicht zeigen, zur Kontrolle des Verlaufs der Reduktion eingesetzt werden.

Zur Synthese wird in situ erzeugtes Carben in der Mutterlösung bei Kühlung direkt mit Schwefelkohlenstoff versetzt. Der rote Feststoff lässt sich aus THF gut umkristallisieren und ergibt große, rautenförmige Kristalle.



Die NMR-Daten von **23** unterscheiden sich deutlich von denen des Carbens **11** und des Thioimidazols **22**. Charakteristisch ist hier die Verschiebung des C²-Atoms im ¹³C-NMR-Spektrum der drei Verbindungen (Tab. 2). Der + M-Effekt der benachbarten Stickstoffatome sowie der +I-Effekt des CS₂-Fragments können für die Hochfeldverschiebung verantwortlich gemacht werden. Insgesamt beruht die Stabilität des resultierenden Betains auf vermehrter π -Elektronendelokalisation sowohl im Heterocyclus selbst wie auch im Dithiocarboxylatosystem.

Tab. 1, 2: ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Verschiebungen der Verbindungen **22**, **11** und **23**.

	δ 22 (CDCl ₃)	δ 11 (C ₆ D ₆)	δ 23 (C ₆ D ₆)
CH ₂	1,91	1,90	1,96
C ^{4,5} -CH ₃	1,99	1,81	1,30
O-CH ₃	3,21	3,06	2,93
N-CH ₂	3,28	3,19	2,90
O-CH ₂	3,98	3,83	3,98

	δ 22 (CDCl ₃)	δ 11 (C ₆ D ₆)	δ 23 (C ₆ D ₆)
C ^{4,5} -CH ₃	8,84	8,8	7,6
CH ₂	28,51	32,2	30,3
N-CH ₂	42,22	45,0	43,1
O-CH ₃	58,56	58,2	58,4
O-CH ₂	69,57	69,8	69,2
C ^{4,5}	120,73	122,3	122,3
C ²	162,0	212,3	148,5
CS ₂			226,7

Die Einkristallstrukturanalyse zeigt die nahezu orthogonale Orientierung der Fünfring- und Dithiocarboxylat-Ebene. Verglichen mit dem N,N'-Diisopropylderivat **23a**^[33], bei dem eine koplanare Anordnung beider Ebenen beobachtet wird, sind die Bindungslängen im Dithiocarboxylatfragment deutlich verkürzt [S(1)-C(1), S(2)-C(1) 1,670(5) Å], während die zentrale C(1)-C(2)-Bindung mit 1,486(6) Å um einiges länger ist. Parallel dazu findet eine Aufweitung des S(1)-C(1)-S(2)-Winkels [130,1(3)°] und eine Verkleinerung des N(1)-C(2)-N(2)-Winkels [107,5(4)°] statt. Ein exozyklischer C₁=C₂-Doppelbindungsanteil und eine somit erweiterte π -Elektronendelokalisation über das gesamte System scheint dadurch ausgeschlossen.

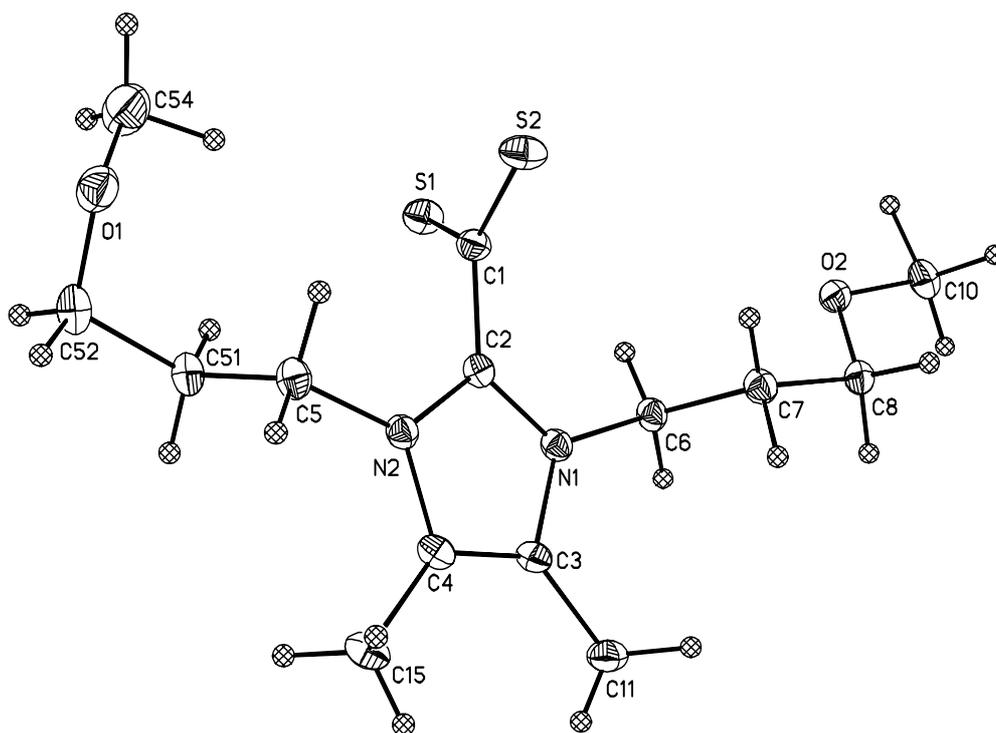
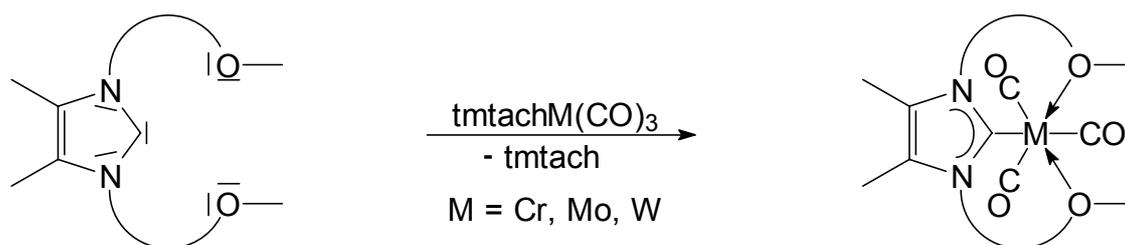


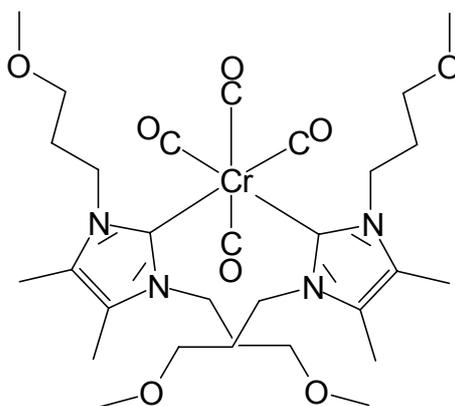
Abb. 5: Molekülstruktur von **23** im Kristall

3.1.4 Reaktionen mit $(C_6H_{15}N_3)M(CO)_3$; ($M = Cr, Mo, W$); ($C_6H_{15}N_3 = 1,3,5$ -Trimethyl-1,3,5-triazacyclohexan)

1,3,5-Trimethyl-1,3,5-triazacyclohexan- $M(CO)_3$ -Komplexe mit Metallen der 6. Nebengruppe^[34] scheinen zur Untersuchung der Koordinationseigenschaften des dreizähligen Carbenliganden besonders geeignet. Die Verdrängung von 1,3,5-Trimethyl-1,3,5-triazacyclohexan (tmtach) durch das stark basische Carben liefert am Metall zwei weitere freie Koordinationsstellen, so daß eine Wechselwirkung mit den Etherfunktionen stattfinden kann.



Entgegen der Erwartung werden in allen drei Fällen auch dann Dicarbenkomplexe gebildet^[35], wenn das Carben im Unterschuß eingesetzt wird. Bei den Mo- und W-Komplexen (**25**, **26**) handelt es sich um gelbe, in THF gut, in Benzol/Toluol schwer lösliche, relativ stabile Verbindungen. Der Chromkomplex **24** stellt einen sehr instabilen roten Feststoff dar, der bei RT allmählich oxidiert wird. Er löst sich gut in THF, mäßig in Benzol und zersetzt sich in Dichlormethan, Chloroform und Acetonitril. Der im FD-Massenspektrum von **24** bei 644,4 m/z beobachtete M⁺-Peak, die vier Carbonylbanden im IR-Spektrum bei 1974, 1854, 1843 und 1818 cm⁻¹ und die beiden ¹³C-NMR-Verschiebungen bei 222,98 und 228,22 ppm identifizieren einen Chromkomplex der Zusammensetzung L₂Cr(CO)₄ mit cisoider Anordnung beider Carbenliganden. Die Koordination der Etherfunktionen kann somit ausgeschlossen werden.



24

Das FAB-Massenspektrum des W-Komplexes **26** zeigt den massenhöchsten Peak bei 776,6 m/z entsprechend obiger Zusammensetzung mit sehr geringer Intensität (< 3%), gefolgt von L₂W(CO)₂ bei 720,3 m/z und weiteren charakteristischen Bruchstücken L₂W, LW(CO)₄, LW(CO)₃ und LW bei 663,3, 534,9, 505,8 und 424,19 m/z. Im FAB-Massenspektrum des Mo-Komplexes **25** werden in Einklang mit der schwächeren Bindungsenergie Mo-CO (vgl. Cr-CO und W-CO) lediglich die Fragmente L₂Mo(CO)₂ und LMo(CO)₂ bei 632,3 und 391,1 m/z, nicht aber der M⁺-Peak bei 688,6 m/z beobachtet. Das Signal des Imidazolium-Kations in allen drei Spektren bei 241,3 m/z verdeutlicht die rasche Zersetzung der Komplexe **24**, **25** und **26** außerhalb der Schutzgasatmosphäre.

Der +M-Effekt der benachbarten Stickstoffatome bedingt einerseits den stark nucleophilen Charakter der Imidazol-2-ylidene und führt andererseits zur Stabilisierung gebildeter Carben-Metallkomplexe durch Delokalisierung der entstandenen positiven Ladung im N-C-N-Fragment. Im Gegensatz zu herkömmlichen Carbenen des Typs $:\text{CR}^1\text{R}^2$ handelt es sich daher bei Carbenen der Imidazolreihe um starke σ -Donor-Liganden, die nur über sehr geringe π -Akzeptoreigenschaften verfügen^[18]. Der hierdurch verursachte Trans-Effekt^[36] führt im ^{13}C -NMR-Spektrum zu einer deutlichen Tieffeldverschiebung der zum Carbenliganden trans-ständigen Carbonylkohlenstoffatome. Den größten Elektronentransfer $\text{C}\rightarrow\text{M}\rightarrow\text{CO}$ beobachtet man bei der Koordination an das elektronegativste Metallzentrum, beim Chromkomplex. Sowohl $\delta(\text{C}^2)$, als auch $\delta(\text{CO})$ erreichen hier Höchstwerte. Die C^2 -Verschiebung durchläuft beim Mo-Komplex ein Minimum einhergehend mit der geringsten Elektronegativität des Zentralmetalls. Die π -Rückbindung $\text{M}\rightarrow\text{CO}$ wird in der Reihe Cr, Mo, W schwächer und somit nehmen die Carbonylverschiebungen $\delta(\text{CO})$ des ^{13}C -NMR Spektrens in gleicher Reihenfolge ab.

Die vier Carbonylbanden im IR-Spektrum bei 1974, 1854, 1843 und 1818 cm^{-1} der Rassen 2A_1 , B_1 und B_2 deuten auf C_{2v} -Symmetrie am Metallzentrum hin und zeigen einmal mehr den geringen π -Akzeptorcharakter ($\text{P}(\text{OR})_3 > \text{Carben} > \text{CH}_3\text{CN}$) des N-heterocyclischen Carbenliganden.

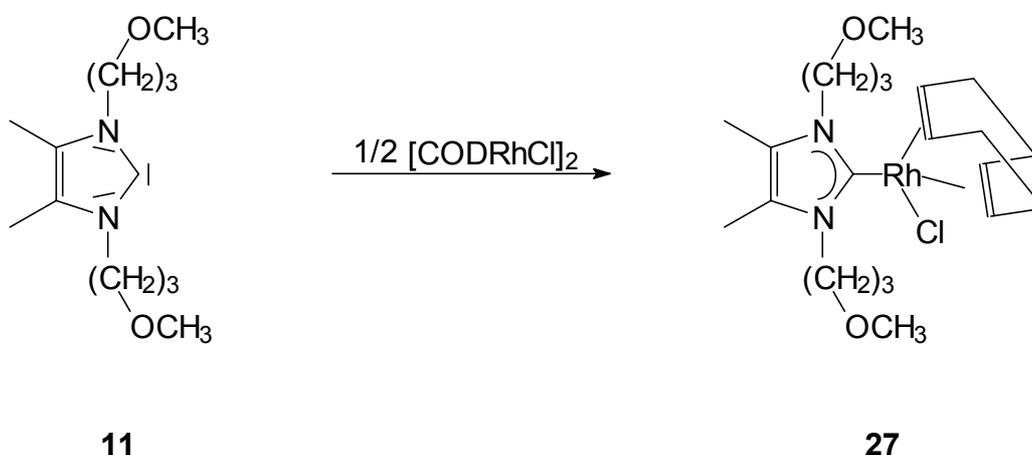
Tab. 3, 4: ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Verschiebungen der Verbindungen **24**, **25** und **26**.

	δ 24 (C_6D_6)	δ 25 (C_6D_6)	δ 26 (C_6D_6)
CH_2	1,67	1,66	1,57
$\text{C}^{4,5}\text{-CH}_3$	1,86	1,83	2,40
O-CH_3	3,04	3,05	3,24
N-CH_2	3,24	3,24	3,68
O-CH_2	4,33	4,33	4,62

	δ 24 (C_6D_6)	δ 25 (C_6D_6)	δ 26 (C_6D_6)
CH_3	9,24	8,73	9,20
CH_2	31,58	31,22	31,45
N-CH_2	46,60	46,82	47,99
O-CH_3	58,55	58,13	58,54
O-CH_2	70,48	69,96	70,34
$\text{C}^{4,5}$	125,57	124,63	124,89
C^2	198,11	163,04	174,43
CO_{cis}	222,98	212,24	206,40
CO_{trans}	228,22	218,76	210,30

3.1.5 Reaktion mit $[(\text{COD})\text{RhCl}]_2$; (COD = Cycloocta-1,5-dien)

$[(\text{COD})\text{RhCl}]_2$ stellt mit dem sterisch anspruchsvollen und leicht substituierbarem COD-Liganden das geeignete Ausgangsreagenz zur Bildung des erwünschten Carben-Adduktes unter gleichzeitiger Koordination der Etherfunktionen dar. Tatsächlich bildet sich bei der Umsetzung ausschließlich das Monocarben-Addukt **27**, welches als gelber, in THF, Toluol, Benzol und Diethylether gut löslicher Feststoff anfällt. Der im Massenspektrum (FD) beobachtete M^+ -Peak bei 486,2 m/z entspricht der Zusammensetzung (Carben)Rh(COD)Cl **27**.

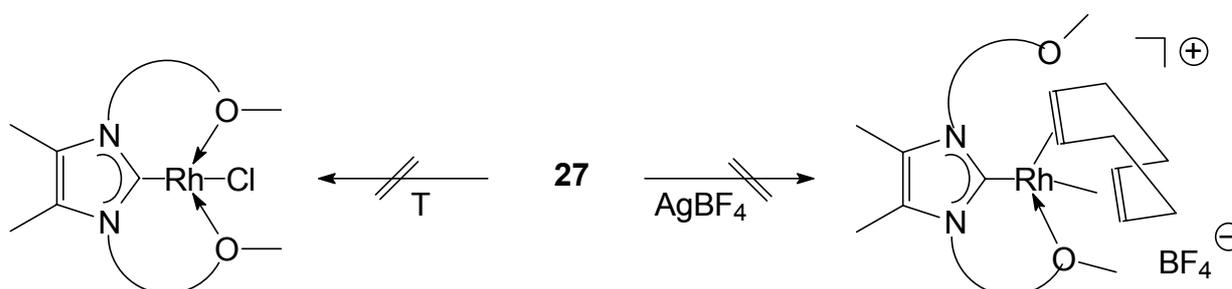


Die Signallagen des Carbenliganden verschieben sich im ^{13}C -NMR-Spektrum in für die Koordination an Metallzentren charakteristischer Weise, mit Ausnahme des C^2 -Signals, zu tiefem Feld. Das C^2 -Signal erscheint als Dublett bei 179,1 ppm. Die quadratisch planare Anordnung um das Metallzentrum ergibt als Folge unterschiedlicher Substituenten in trans-Position vier verschiedene Signale für den COD-Liganden. Das ^1H -NMR-Spektrum gestaltet sich sehr komplex, die O- CH_2 - und N- CH_2 -Verschiebungen treten doppelt auf, damit sind die Ether-Seitenketten chemisch nicht äquivalent.

Eine den Etherphosphan-Metallchlorid-Komplexen vergleichbare Chlorid-Abstraktion unter Koordination zumindest einer der beiden Ether-Einheiten^[37] ist nicht zu beobachten. Die Reaktion von **27** mit Silbertetrafluoroborat ergibt einen selbst in Chloroform und Dichlormethan schwerlöslichen, gelben Feststoff **28**.

Erwartungsgemäß tritt das C²-Signal im ¹³C-NMR-Spektrum bei höherem Feld, 164,6 ppm, auf. Im ¹H-NMR-Spektrum deutet die Vereinfachung des vorher komplexen Spektrums, insbesondere im Bereich der O-CH₂- und N-CH₂-Verschiebungen, auf eine Zunahme der Molekülsymmetrie hin.

Versuche, den COD-Liganden durch thermische Belastung zu entfernen (**27Δ**), erbringen keine Veränderung der spektroskopischen Befunde. Das Molekül scheint außerordentlich stabil zu sein.



Das Verschwinden der COD-Signale, das erstaunlicherweise nach AgBF₄-Zugabe, nicht aber nach thermischer Belastung von **27** erfolgt, wurde daraufhin durch die direkte Umsetzung von **11** mit [Rh(COD)₂]BF₄ und Rhodium(III)chlorid untersucht.

Die Reaktion von **11** mit [Rh(COD)₂]BF₄ ergibt erneut einen gelben, schwerlöslichen Feststoff (**29**) mit den erwarteten Verschiebungen und doppelten Signallagen der Methylen-Gruppen im ¹H-NMR-Spektrum. Die Protonen beider O-CH₂-Gruppen zeigen große Unterschiede bezüglich ihrer Resonanzfrequenzen (dδ=0,95 ppm), die außerdem als Multipletts und nicht wie erwartet als Triplets erscheinen. Die mittleren Methylenprotonen sind gegenüber **27**, **28** und **27Δ** um mehr als 0,3 ppm nach tiefem Feld verschoben. Eine Verwechslung der COD- (4,89; bzw. 4,13 und 4,23 ppm) und OCH₂-Signale, deren Zuordnung anhand des Kopplungsschemas erfolgt ist, kann jedoch nicht völlig ausgeschlossen werden.

Auch die ¹³C-NMR-Signale der Ethylenkohlenstoffatome von COD δ(COD₉) und der mittleren Methylen-signale δ(CH₂) liegen in der selben Region und können nicht explizit zugeordnet werden.

Im FD-Massenspektrum erkennt man deutlich den M^+ -Peak bei 456,1 m/z von $[\text{CarbRhCOD}]^+$ mit erwartetem Isotopenmuster. Weiterhin findet man einen Peak bei 517,3 m/z, entsprechend $[M^+ + \text{BF}_3]$ und bei 241,3 m/z den des Imidazoliumkations.

Die Reaktion mit Rhodium(III)chlorid ergibt einen roten, in Toluol unlöslichen, in Dichlormethan mäßig löslichen Feststoff (**30**). Das FAB-Massenspektrum zeigt den massenhöchsten Peak bei 895,4 m/z, der die Zusammensetzung $\text{Carb}_3\text{RhCl}_2$ ausdrückt. Die darauffolgenden Signale bei 858,3, 821,2, 653,0, 617,8 und 580,9 m/z mit den zugehörigen Isotopenmustern entsprechen den Fragmenten Carb_3RhCl , Carb_3Rh , $\text{Carb}_2\text{RhCl}_2$, Carb_2RhCl und Carb_2Rh . Bei 241,0 m/z deutlich sichtbar ist der Peak des Imidazolium-Kations.

Das C^2 -Signal von **30** erfährt im ^{13}C -NMR-Spektrum mit 164,9 ppm die mit **28** vergleichbare Hochfeldverschiebung gegenüber **27**. Die Ringkohlenstoffatome $C^{4,5}$ und auch die äußeren Methylenkohlenstoffatome sind chemisch nicht äquivalent. Das dennoch recht übersichtliche Spektrum deutet auf eine mer-Anordnung der sechs Liganden im oktaedrischen Metallkomplex **30** hin. Die Carbenliganden sind aus sterischen Gründen vermutlich um die $\text{Rh}-C^2$ -Achse verdreht und parallel zueinander angeordnet. Die Wechselwirkung der Etherfunktionen untereinander sowie mit den Chloroliganden kann somit als Ursache der Nichtäquivalenz oben genannter Kohlenstoffatome angesehen werden.

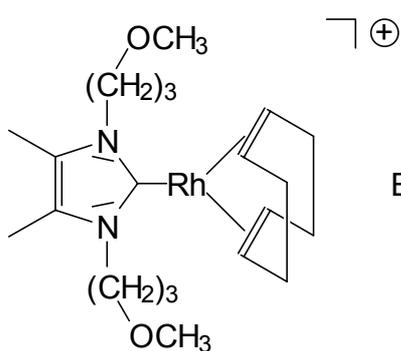
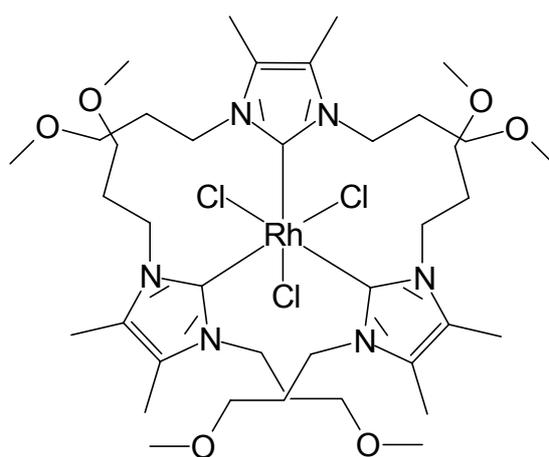
**29****30**

Tabelle 5: ^{13}C -NMR-Verschiebungen der Verbindungen **27**, **28**, **27 Δ** , **29** und **30**.

	δ 27 (CDCl_3)	δ 28 (CD_2Cl_2)	δ 27Δ (CDCl_3)	δ 29 (CDCl_3)	δ 30 (CD_2Cl_2)
$\text{C}^{4,5}\text{-CH}_3$	8,8	8,5	8,9	8,9; 9,0; 9,4	9,3; 10,2
COD_g	28,7		28,8	29,0; 29,6	
CH_2	30,8	29,9	30,9	29,3; 30,5; 31,1	29,2; 30,0; 31,3
COD_g	32,7		32,8	32,0	
N-CH_2	45,7	44,6	45,8	43,1; 44,4; 46,3; 47,2	46,7
O-CH_3	58,4	58,5	58,5	58,6; 58,8	58,8
COD_u	67,9		67,9	68,4; 68,9	
O-CH_2	69,9	68,5	70,1	69,7; 69,9	70,4; 70,7
COD_u	97,4		97,5	87,8; 93,5	
$\text{C}^{4,5}$	124,6	123,5	124,7	123,6; 125,9	124,0; 127,9
C^2	178,6; 179,5	164,6	179,1	164,5	164,9

Tabelle 6: ^1H -NMR-Verschiebungen der Verbindungen **27**, **28**, **27 Δ** , **29** und **30**.

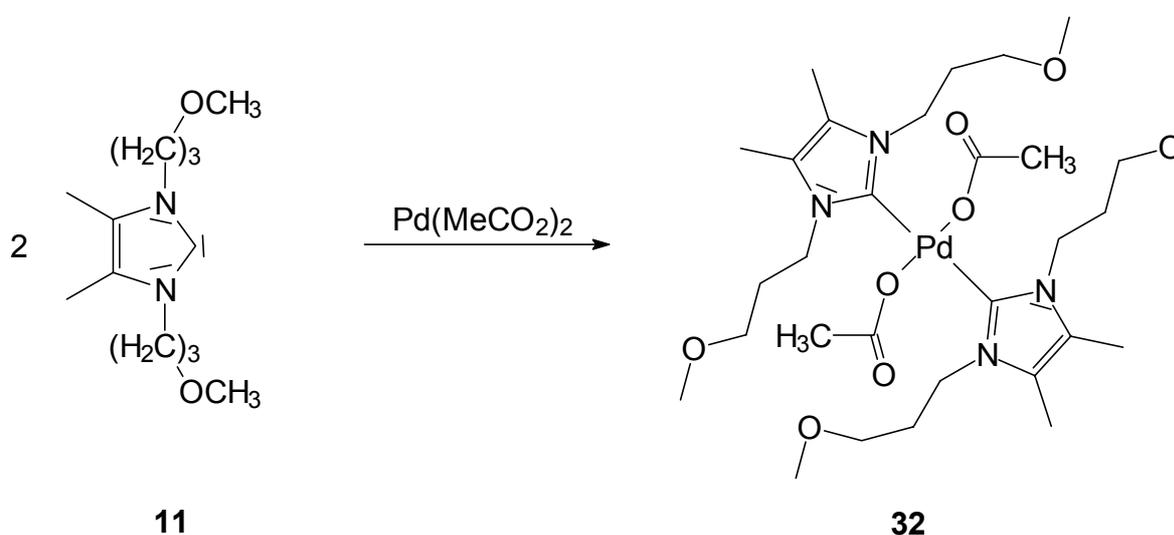
	δ 27 (CDCl_3)	δ 28 (CD_2Cl_2)	δ 27Δ (CDCl_3)	δ 29 (CDCl_3)	δ 30 (CD_2Cl_2)
$\text{C}^{4,5}\text{-CH}_3$	1,99	2,14	1,99	2,01; 2,04	Sehr breite Banden
CH_2	1,84; 1,87	1,98	1,84; 1,87	2,20; 2,16	
N-CH_2	3,49	3,32	3,48	3,50	
O-CH_3	3,44	3,20	3,43	3,36	
O-CH_2	4,27; 4,56	4,09	4,26; 4,56	3,83; 4,79	

Ob die Aufspaltung der CH_2 -Signale im ^1H -NMR von **29** nun eine Folge hemilabiler Koordination der Etherfunktionen am Rhodium-Zentrum oder die Folge der Koordination eines BF_3 -Moleküls an einer der beiden Etherfunktionen darstellt, kann ohne Kristallstrukturanalyse nicht geklärt werden. Die Schwerlöslichkeit in aprotischen und die Hydrolyse in protischen Lösemitteln stehen der Kristallzucht jedoch bislang im Wege.

3.1.6 Reaktionen mit Palladiumacetat

Die Reaktion von **11** mit Palladiumacetat führt in Abhängigkeit von der Stöchiometrie zur Bildung von Substanzgemischen, aus denen sich der Dicarben-Palladiumkomplex **32** durch Umkristallisation in reiner Form isolieren läßt. Das beste Resultat wird erzielt, wenn Carben und Pd(MeCO₂)₂ im exakten Mengenverhältnis 2:1 eingesetzt werden und nach kurzer Zeit aufgearbeitet wird.

Der gelbe, relativ stabile Feststoff ist in polaren organischen Lösemitteln sehr gut löslich, kann aber auch in Benzol ausreichend charakterisiert werden.



Tab. 7, 8: ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Verschiebungen der Verbindungen **11**, **32** und **33**.

	δ 11 (C ₆ D ₆)	δ 32 (C ₆ D ₆)	δ 33 (CD ₃ CN)
CH ₃ COO		1,91	
CH ₂	1,90	2,76	
C ^{4,5} -CH ₃	1,81	1,57	2,14
O-CH ₃	3,06	3,21	3,34
N-CH ₂	3,19	3,62	3,48
O-CH ₂	3,83	5,01	4,31, 4,63

	δ 11 (C ₆ D ₆)	δ 32 (C ₆ D ₆)	δ 33 (CD ₃ CN)
C ^{4,5} -CH ₃	8,8	8,3	8,9; 9,2
CH ₃ COO		23,3	22,0; 26,2
CH ₂	32,2	31,9	30,0; 31,2; 32,0
N-CH ₂	45,0	45,3	45,9; 47,1
O-CH ₃	58,2	58,4	58,8
O-CH ₂	69,8	70,6	70,3
C ^{4,5}	122,3	124,2	126,8; 128,0
C ₂	212,3	169,4	162,2
CH ₃ COO		175,1	175,5; 190,5

In festem Zustand weist **32** als Ergebnis einer Einkristallstrukturanalyse^[38] eine tetragonal planare Koordination der Carben- und Acetatliganden in trans-Anordnung um das Metallzentrum auf. Die C-Pd-O-Winkel betragen 88,7(2) und 91,3(2)° und weichen nur wenig von der Idealgeometrie ab. Der Pd-C-Abstand von 2,047(7) Å sowie die Anordnung der Ringatome des Imidazol-2-yliden-Liganden entspricht der durch Literaturvergleich unterstützten Erwartung^{[19],[39]}. Die Etherfunktionen sind deutlich vom Koordinationszentrum abgewandt orientiert [Pd(1)-O(4) 5,242 Å, Pd(1)-O(54) 6,113 Å]. Die monofunktionelle Koordination der Acetatgruppen bewirkt eine deutliche Symmetrierniedrigung der Carboxylatofunktionen [C(71)-O(1) 1,296(9), C(71)-O(7) 1,208(9) Å]. Der Pd-O-Abstand ist mit 2,026(5) Å gegenüber verbrückender Koordination, beispielsweise im trimeren Pd(MeCO₂)₂, wenig verändert.

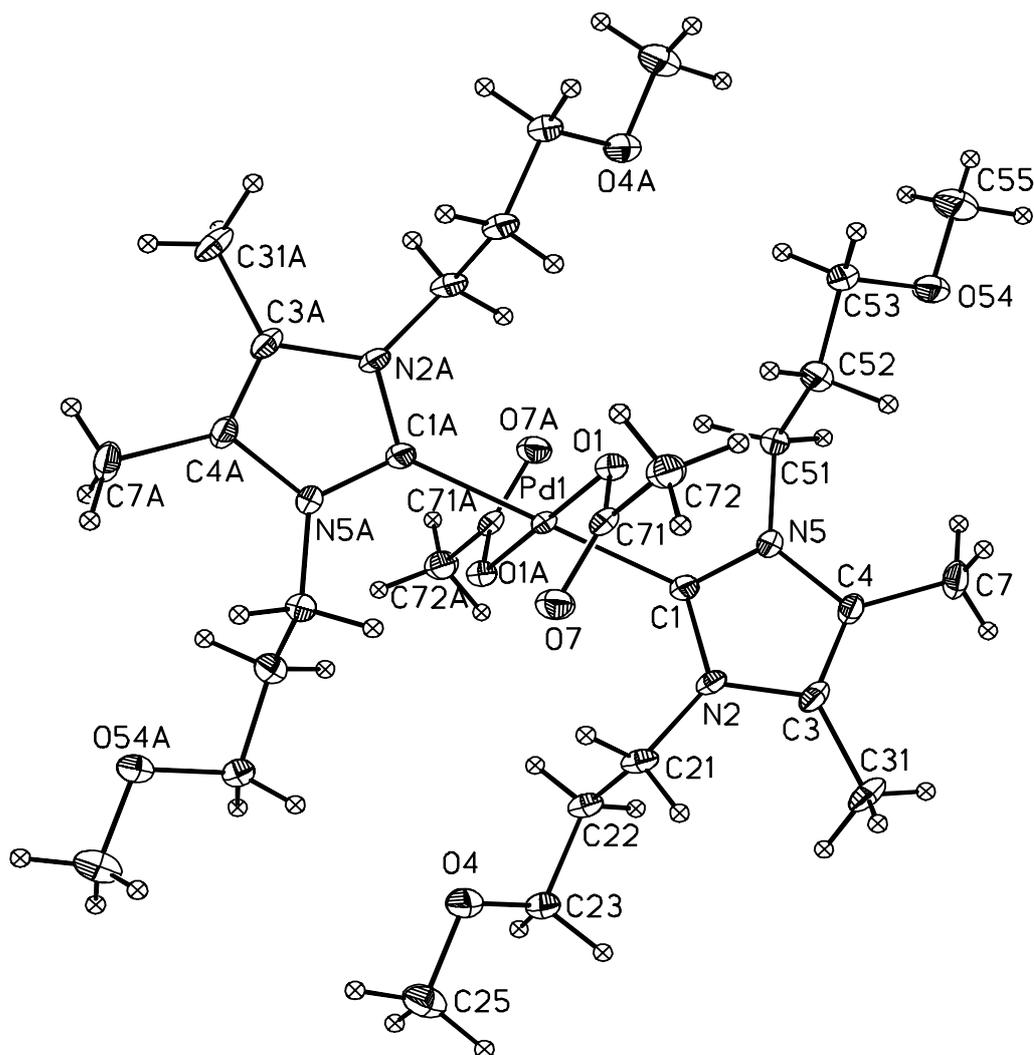


Abb. 6: Molekülstruktur von **32** im Kristall

Die markante Tieffeldverschiebung der Methoxyalkylprotonen deutet, vergleichbar mit den bekannten Etherphosphan-Metallkomplexen, auf eine chelatisierende Wechselwirkung der Ether-Funktionen in Lösung hin^[37]. Die drastische Abschirmung von C² durch Anbindung an ein Metallzentrum äußert sich im ¹³C-NMR-Spektrum in einer Hochfeldverschiebung von 212,3 auf 169,4 ppm und ist für die Koordinationschemie heterocyclischer Carbene typisch.

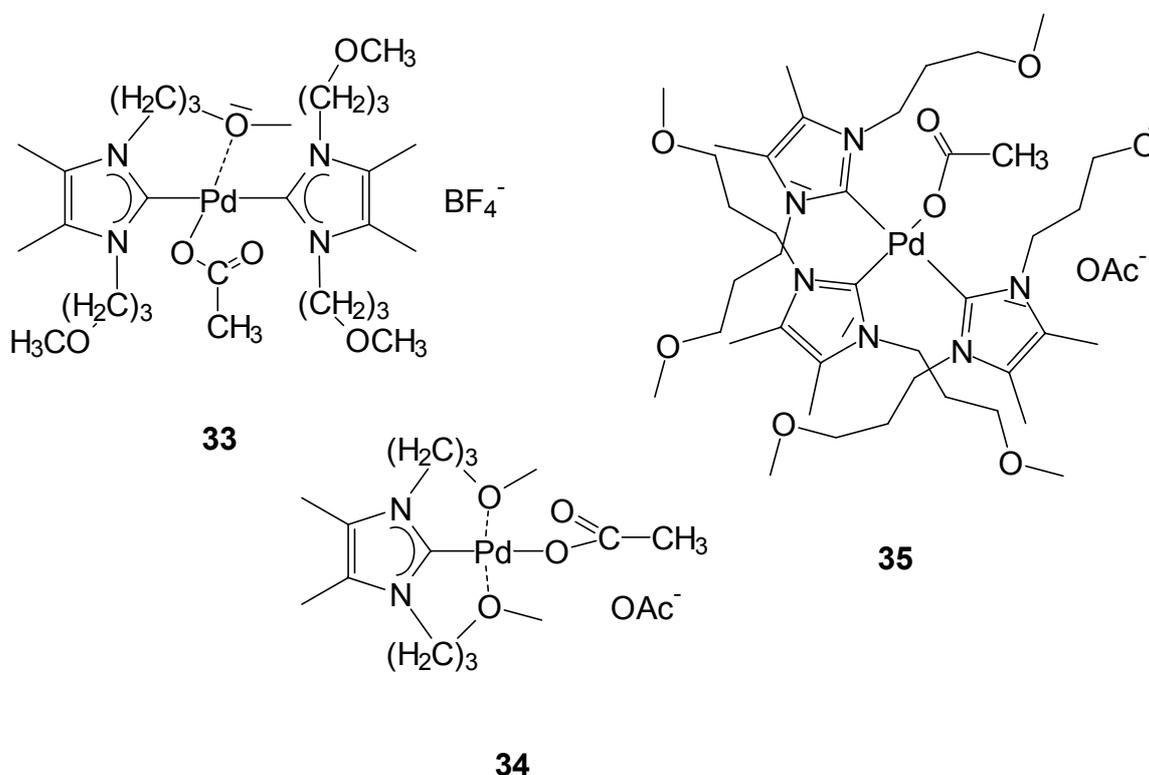
Das Massenspektrum zeigt den Molekülpeak M⁺ und die Fragmente [M⁺-OAc], M⁺/2 und CarbOAc bei 703,4, 647,1, 403,9 und 299,1 m/z.

Die Reaktion von **32** mit AgBF₄ bei 0 °C in Aceton ergibt einen schwerlöslichen, sehr instabilen zitronengelben Feststoff **33**, der sich rasch unter Palladiumabscheidung zersetzt.

In Acetonitril aufgenommen können die NMR-Spektren nur schwerlich mit denen der Ausgangsverbindungen verglichen werden. Man erkennt jedoch auch hier zwei getrennte Multipletts für die Protonen der am Sauerstoff gebundenen Methylengruppen. Die Signale der mittleren Methylenprotonen und der Protonen von CH₃COO und CH₃CN überlagern sich. Im ¹⁹F-NMR-Spektrum erscheint das BF₄⁻-Anion bei -152,1 ppm. Das FD-Massenspektrum zeigt anfänglich ein Signal bei 645,2 m/z, das die Abspaltung eines Acetat-Anions ausdrückt, mit zunehmender Zeit mehr und mehr vom Signal des Imidazolium-Kations bei 241,0 m/z abgelöst wird und schließlich ganz verschwindet. Da sich die Substanz sogar bei tiefer Temperatur langsam zersetzt, kann keine weitere Charakterisierung vorgenommen werden.

Der Versuch, das Monocarbon-Addukt **34** durch einen Überschuss an Palladiumacetat zu erhalten, ergibt eine braune Substanz, die in Lösung rasch Palladium abscheidet. Im FD-Massenspektrum erkennt man ein Gemisch aus Monocarbon-Addukt, Biscarbon-Addukt und Imidazoliumacetat, welches vermutlich bei der Zersetzung von **34** zusammen mit Palladium gebildet wird. Auch die direkte Umsetzung des Imidazoliumchlorids **31** (Synthese siehe 4.3.9.) bzw. -tetrafluoroborats mit Palladiumacetat im Verhältnis 1:1 ergibt ein braunes, sich rasch zersetzendes Produkt.

Bei der Reaktion von Palladiumacetat mit drei Äquivalenten Carben bildet sich **35** als stabiles, gelbes, in THF, Benzol und Toluol gut lösliches Öl. Die Zusammensetzung $\text{Carb}_3\text{PdOAc}$ des Kations wird vom Molekülpeak im FD-Massenspektrum bei 885,2 m/z gestützt. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ist erwartungsgemäß komplex, das $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum gestaltet sich jedoch recht übersichtlich und man erkennt deutlich die beiden Methylsignale der Acetat- und Acetatogruppe bei 23,26 und 27,41 ppm, C^2 und $\text{C}^{4,5}$ liegen mit 169,38, 124,23 und 124,51 ppm im erwarteten Bereich (siehe Tab. 7 und 8). Die durchgeführte Kristallstrukturanalyse ergab abermals die Molekülstruktur der Verbindung **32**, welche sich vermutlich als thermodynamisch stabilere Verbindung aus **35** nebst Imidazoliumsalz gebildet hatte.

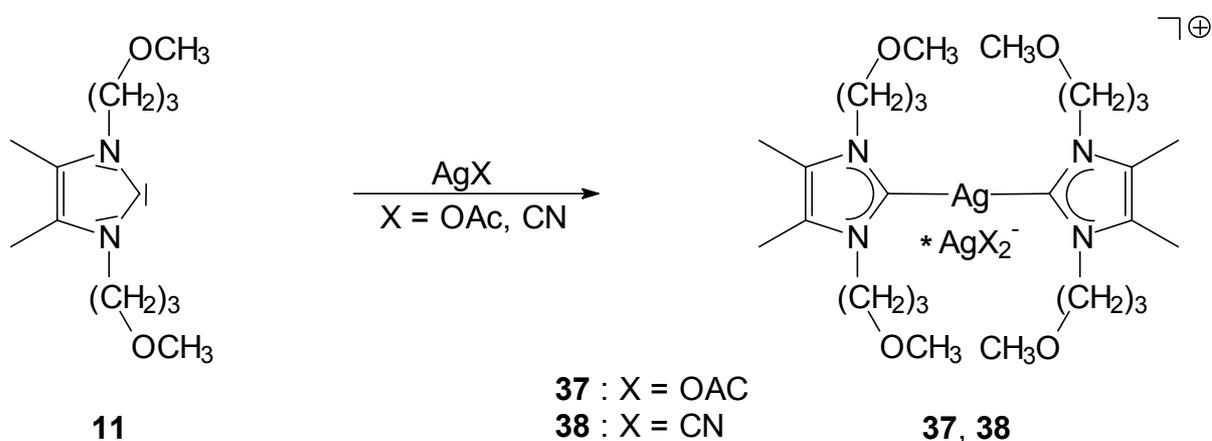


Beim Versuch, das Tetracarben-Addukt **36** zu synthetisieren, erhält man ein schwerlösliches Produkt, dessen FAB-Massenspektrum bei 1067,6 m/z den erwarteten Molekülpeak enthält (< 5%). Die Peaks bei 885,3 (58 %) und 586,2 m/z (38 %) sind dem Molekül $\text{Carb}_3\text{PdOAc}$ und Carb_2Pd zuzuordnen. Einer weiteren Charakterisierung des Produkts stand jedoch seine geringe Löslichkeit im Wege.

3.1.7 Reaktionen mit Silberacetat, Silber- und Goldcyanid

Silber(I)-Verbindungen spielen schon seit längerer Zeit eine wichtige Rolle bei Übergangsmetall-katalysierten Valenzisomerisierungen^[40]. Die hierbei stattfindenden Umlagerungen des σ -Bindungsgerüsts werden meist durch die oxidative Addition einer C-C-Bindung an Silber (I)- oder Rhodium(I)-Zentren eingeleitet.

Reaktionen des Carbens **11** mit Silbersalzen führen erwartungsgemäß zur Bildung der Dicarben-Silber-Komplexe **37** und **38**. Die gezielte Synthese der Monocarben-Silber-Komplexe verläuft nicht erfolgreich.

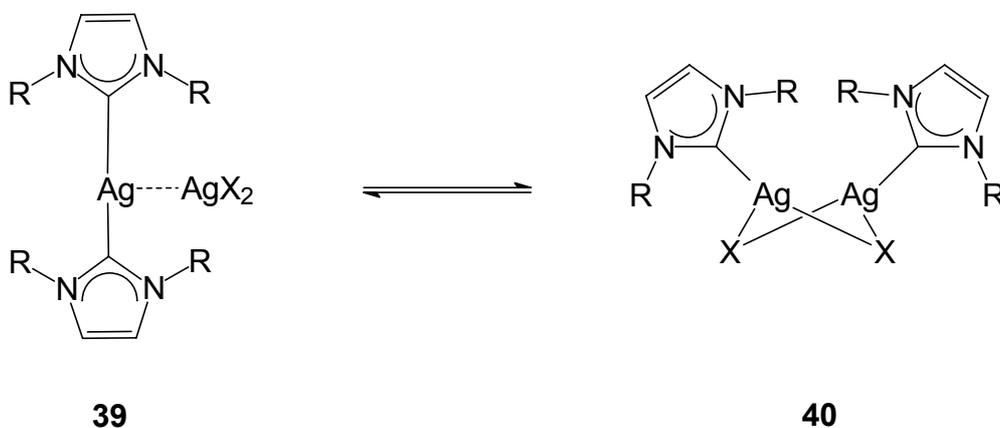


Mit Silberacetat erhält man **37** als ein in polaren aprotischen Lösemitteln, aber auch in Benzol und Toluol gut lösliches, recht stabiles bernsteinfarbenes Öl. Das FAB-Massenspektrum zeigt bei 589,3 m/z den Molekülpeak Carb_2Ag^+ , bei 349,2 m/z und 209,3 m/z die Fragmente $[\text{M}^+ - \text{Carb}]$ und $[\text{Carb} - \text{OCH}_3]$. Das FD-Massenspektrum beinhaltet neben dem Molekülpeak $[\text{M}^+ + \text{AgOAc}]$ bei 755,5 m/z. Das FD-Massenspektrum der 2:1-Umsetzung enthält neben dem Molekülpeak Signale bei 241,2, 347,1, 407,2 und 755,5 m/z, die der Zusammensetzung des Imidazolium-Kations, $\text{Carb} - \text{Ag}^+$, $\text{Carb} - \text{Ag} - \text{OAc}$ und $\text{Carb}_2\text{Ag}_2\text{OAc}$ entsprechen. Denkbar ist die hydrolytische Spaltung einer C-Ag-Bindung unter Bildung von Imidazolium-Salz und CarbAgOAc mit anschließendem nucleophilen Angriff auf ein weiteres CarbAg^+ -Ion. Im ^1H -NMR-Spektrum erscheinen sämtliche Methylen-Signale bei sehr hohem Feld, die Methylprotonen der Acetatgruppe dagegen sind stark entschirmt. Auch die Resonanzfrequenz von C^2 bei 163,69 ppm ist, verglichen mit **32**, im ^{13}C -NMR-Spektrum um mehr als 5 ppm zu höherem Feld verschoben.

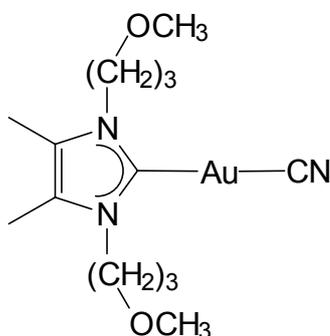
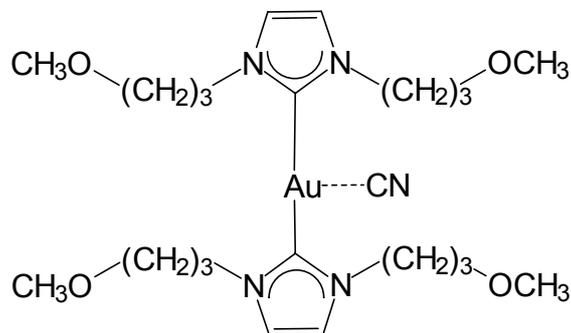
Mit Silbercyanid erhält man **38** als ein hellbraunes, gut lösliches und relativ stabiles Öl. Das FD-Massenspektrum zeigt neben dem Molekülpeak bei 589,2 m/z ein weiteres bei 722,1 m/z, das einem Fragment der Zusammensetzung $[M^+ + AgCN]$ entspricht. Wird bereits nach kurzer Zeit aufarbeitet, zeigt das Massenspektrum (FD) durch unvollständige Reaktion zusätzlich zum Molekülpeak Signale bei 241,3, 614,3, 722,3, 749,1 und 882,0 m/z, die dem Imidazoliumkation, $Carb_2AgCN$, $Carb_2Ag_2CN$, $Carb_2Ag_2(CN)_2$ und $Carb_2Ag_3(CN)_3$ zuzuordnen sind. Durch die schwächere Wechselwirkung des Cyanidions mit dem Metallzentrum werden die meisten Signale, abgesehen von der mittleren Methylengruppe, im 1H -NMR-Spektrum gegenüber **32** deutlich zu tieferem Feld verschoben. Aus dem selben Grund erfährt $\delta(C^2)$ im ^{13}C -NMR-Spektrum eine Tieffeldverschiebung zu 178,48 ppm, das Cyanidkohlenstoffatom findet sich bei einer chemischen Verschiebung von 143,81 ppm.

Interessant ist die Tatsache, daß die beste Ausbeute bei einem Mengenverhältnis Carben:Silbersalz im Verhältnis 1:1 erlangt wird; die doppelte Menge an Carben führt in beiden Fällen zur Bildung von Gemischen. Der Grund dafür könnte die bevorzugte Bildung eines AgX_2 -Anions bzw. die Koordination eines weiteren AgX -Moleküls an die Komplexe **37** und **38**^[41], sein.

D. S. McGuiness und K. J. Cavell^[42] berichteten über Dicarben-Silber-Komplexe mit assoziiertem AgX_2 , deren stöchiometrische Zusammensetzung vom Anion abhängen scheint. Auch I. J. B. Lin^[43] und A. J. Arduengo^[44] fanden Strukturen solcher Biscarben-Komplexe. Lin postulierte hierbei in Lösung ein Gleichgewicht zwischen endständiger (**39**) und verbrückender (**40**) Koordination des AgX_2 -Anions.



Die Reaktion von **11** mit Goldcyanid führt in Abhängigkeit von der Stöchiometrie und Reaktionsdauer sowohl zum Mono-, alsie auch Dicarben-Gold-Komplex, **41** und **42**.

**41****42**

Während man bei einem Überschuß an AuCN und kurzer Reaktionszeit ausschließlich den Monocarben-Komplex als gelbes, gut lösliches, stabiles Öl erhält, ergibt eine längere Reaktionsdauer ab einem Verhältnis der Edukte von 1:1 den Dicarben-Komplex, der ebenso als gelbes, gut lösliches, aber hydrolyseempfindliches Öl anfällt. Das FD-Massenspektrum von **42** zeigt zwei Signale bei 709,4 und 677,4 m/z entsprechend Carb₂AuCN und Carb₂Au sowie die Anwesenheit des Protolyseproduktes bei 241,3 m/z. Im Monocarben-Komplex **41** hingegen ist die Cyanogruppe fest an das Gold-Zentrum koordiniert. Das FD-Massenspektrum zeigt hier als einzigen Peak den Massenpeak bei 463,3 m/z gemäß der Zusammensetzung C₁₃H₂₄N₂O₂AuCN.

Tabelle 9: ¹H-NMR-Verschiebungen der Verbindungen **32**, **37**, **38** und **42**.

	δ 32 (C ₆ D ₆)	δ 37 (C ₆ D ₆)	δ 38 (C ₆ D ₆)	δ 42 (C ₆ D ₆)
CH ₃ CO ₂	1,91	2,40		
CH ₂	2,76	1,86	1,75	1,74
C ^{4,5} -CH ₃	1,57	1,47		1,84
O-CH ₃	3,21	3,00	3,17	3,08
N-CH ₂	3,62	3,05	3,12	3,11; 3,23
O-CH ₂	5,01	3,70	3,88	3,78; 4,03

Das ^{13}C -NMR-Spektrum des Dicarben-Komplexes **42** gestaltet sich einhergehend mit dem Symmetrieverlust durch Koordination von CN^- sehr linienreich. Die CN-Signale sind verglichen mit dem Silber-Komplex **38** zu tieferem Feld verschoben.

Tabelle 10: ^{13}C -NMR-Verschiebungen der Verbindungen **32**, **37**, **38** und **42**.

	δ 32 (C_6D_6)	δ 37 (C_6D_6)	δ 38 (C_6D_6)	δ 42 (C_6D_6)
$\text{C}^{4,5}\text{-CH}_3$	8,29	8,30	8,95	8,85; 8,94
CH_3COO	23,27	23,63		
CH_2	31,93	31,80	31,70	29,24; 31,43; 31,95
N-CH_2	45,26	46,07	46,11	43,88; 45,45; 45,68
O-CH_3	58,37	58,33	58,65	58,49; 58,61
O-CH_2	70,56	68,87	68,65	68,70; 69,14; 69,26
$\text{C}^{4,5}$	124,22	124,64	125,47	125,49; 125,66
C^2	169,38	163,69	178,48	180,13; 182,29
COO/CN	175,09	177,84	143,81	146,12; 149,98; 152,37

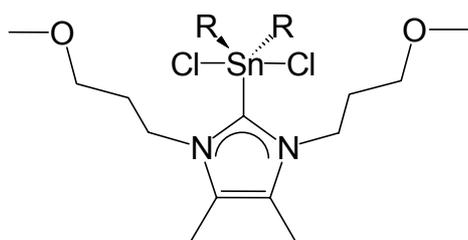
3.1.8 Reaktionen mit R_2SnCl_2 ; R = Methyl, Phenyl

Dialkyldichlorstannane sind durch ihr hartes Sn-Zentrum^[45], dessen Bereitschaft zur Ausbildung höherer Koordinationszahlen^[46] und die mögliche Abspaltung von Cl^- besonders als Reaktionspartner zur Chelat-Koordination des trifunktionellen Carben-Liganden geeignet.

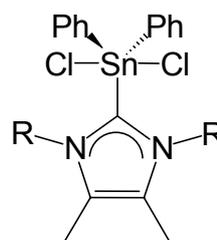
Zinnorganyle erlangten bereits durch die Stabilisierung von PVC-Kunststoffen große technische Bedeutung^[47]. Die Koordinationszahl am Zinnatom variiert dabei von 3-7. Während Tetraorganozinn-Verbindungen^[48] nur wenig zur Koordinationsaufweitung neigen, bilden sich mit Organozinn-Chloriden $\text{R}_x\text{SnCl}_{4-x}$ eine Reihe von neutralen und ionischen Komplexen der Koordinationszahl 5 und 6.

Dimethyl- und Diphenyldichlorstannan bilden bei der Reaktion mit **11** die Komplexe **43a** und **43b**, die farblose, hydrolyseempfindliche, in polaren aprotischen Lösemitteln und im Fall von **43b** auch in Benzol gut lösliche Feststoffe darstellen.

Auffällig sind die im ^{119}Sn -NMR-Spektrum (CD_2Cl_2), verglichen mit **45** ($\text{R} = \text{Et}$, $-310,9$ ppm; $\text{R} = \text{i-Pr}$; $-314,4$ ppm)^[49], um ca. 100 ppm zu tiefem Feld verschobenen Signale von **43a** ($-212,3$ ppm) und **43b** ($-218,4$ ppm), sowie die im ^{13}C -NMR-Spektrum drastisch zu hohem Feld verschobenen C^2 -Signale ($159,17$, $153,62$ und $149,9$ ppm) der in Dichlormethan oder Chloroform vermessenen Verbindungen.



R = Me, Ph (43a,b)

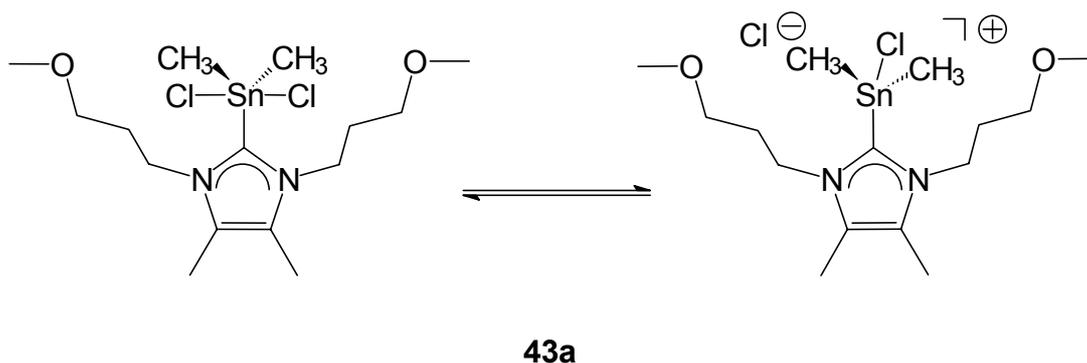


R = Et, i-Pr (45a,b)

Während die in Benzol beobachteten ^1H -NMR-Signale der Verbindung **43b**, $\delta(\text{OCH}_3)$, $\delta(\text{NCH}_2)$ und $\delta(\text{CH}_2)$ sehr stark zu hohem Feld verschoben sind, liegen die in Dichlormethan bzw. Chloroform gemessenen ^1H -NMR-Signale der Verbindung **43a** im erwarteten Bereich. Die Kopplungskonstanten 2J von **43a** ($^{119}\text{Sn-H}$) und ($^{117}\text{Sn-H}$) betragen $40,54$ und $39,09$ Hz. Das ^{13}C -NMR-Spektrum von **43b** (C_6D_6) zeigt für $\delta(\text{CH}_3)$ von $7,62$ ppm eine starke Hochfeldverschiebung, wohingegen $\delta(\text{C}^2)$ als Folge des $-I$ -Effektes der Phenylgruppe mit $163,62$ ppm nach tiefem Feld verschoben wird.

Die im EI-Massenspektrum von **43a** auftretenden Signale bei $444,8$; $424,9$; $394,8$; $337,1$ und $225,1$ m/z können den Fragmenten CarbSnMeCl_2 , $\text{CarbSnMe}_2\text{Cl}$, $[\text{CarbSnMe}_2\text{Cl} - 2 \text{ Me}]$, $[\text{CarbSnMe}_2\text{Cl} - (\text{CH}_2)_3\text{OMe}]$ und $[\text{Carb} - \text{Me}]$ zugeordnet werden; CarbSnMeCl_2 und $\text{CarbSnMe}_2\text{Cl}$ erscheinen in gleicher Intensität. Das FD-Massenspektrum von **43b** (Dichlormethan) zeigt ausschließlich den Molekülpeak bei $549,2$ m/z entsprechend $\text{CarbSnPh}_2\text{Cl}^+$ mit zugehörigem Isotopenmuster.

Die spektroskopischen Befunde deuten in Lösung auf ein Gleichgewicht zwischen ionischer und neutraler Spezies hin, wobei in polaren Lösungsmitteln die ionische und in Benzol die neutrale Form bevorzugt wird. In festem Zustand scheint **43a** in der neutralen Form vorzuliegen (EI-MS). Dies konnte durch die angefertigte Kristallstrukturanalyse bestätigt werden.



Im Kristall bilden die fünf Substituenten eine nur leicht verzerrte trigonal-bipyramidale Anordnung um das Zentralatom^[38]. Wie erwartet besetzen die beiden Cl-Atome als elektronegativste Substituenten die axialen Positionen, der Winkel Cl(1)-Sn(1)-Cl(2) beträgt 177,68(3)°. In der äquatorialen Ebene kommt es durch die sterisch günstigste Anordnung des Carben-Liganden durch Drehung um die Sn¹-C⁵-Achse zu einer Verengung der C⁵-Sn¹ beinhaltenden Bindungswinkel um das Zinn-Zentrum Sn(1) [C(5)-Sn(1)-C(4) 115,39(1), C(5)-Sn(1)-C(1) 115,29(1), C(1)-Sn(1)-C(4) 129,32(1)°]. Der Sn(1)-C(5), wie auch die Sn(1)-Cl(1) und Sn(1)-Cl(2)-Abstände sind mit 2,203(3), 2,5663(8) und 2,5906(6) Å gegenüber **45b** [2,179(3), 2,525 und 2,534 (1) Å] deutlich aufgeweitet. Auch die Bindung C(6)-C(7) ist mit 1,361 Å gegenüber **45** [1,329(6) Å] bedeutend länger. Auffallend ist die Orientierung der Ether-Funktionen in Richtung auf das Koordinationszentrum.

Mit [Sn(1)-O(1) 5,009, Sn(1)-O(2) 4,709 Å] liegen die Sn-O-Abstände jedoch jenseits der Van-der-Waals-Grenze, entsprechend einer monofunktionellen Koordination des Imidazol-2-yliden-Liganden.

43b ergibt bei der Kristallzucht sechseckige, farblose zur Röntgenstrukturanalyse ungeeignete, dünne Plättchen. In Dichlormethan tritt langsam Zersetzung unter Bildung eines farblosen, schwerlöslichen Feststoffes ein. In Benzol und THF ist die Substanz längere Zeit haltbar. Die Hydrolyseprodukte ergeben große würfelförmige Kristalle, deren bi- und tricyclische Treppenstufen aus Sn₂O₂-Einheiten^[50] aufgebaut sind. Bei Sn₄O₄Ph₈Cl₂ (**46**) sind an jedes Zinn-Atom sind zwei Phenylringe gebunden, zusätzlich befindet sich an den beiden Äußeren noch jeweils ein Chlorosubstituent. Die Anordnung der Liganden um das Zentralmetall entspricht einer verzerrten trigonalen Bipyramide. Die Phenylsubstituenten nehmen wie erwartet äquatoriale Positionen ein.

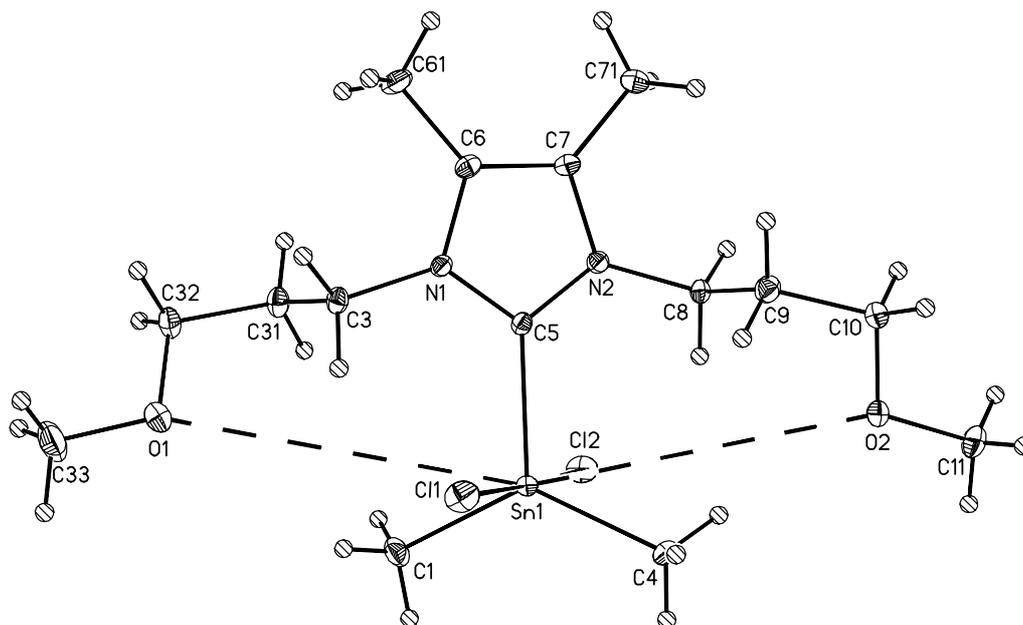


Abb. 7: Ansicht der Molekülstruktur von **43a** im Kristall

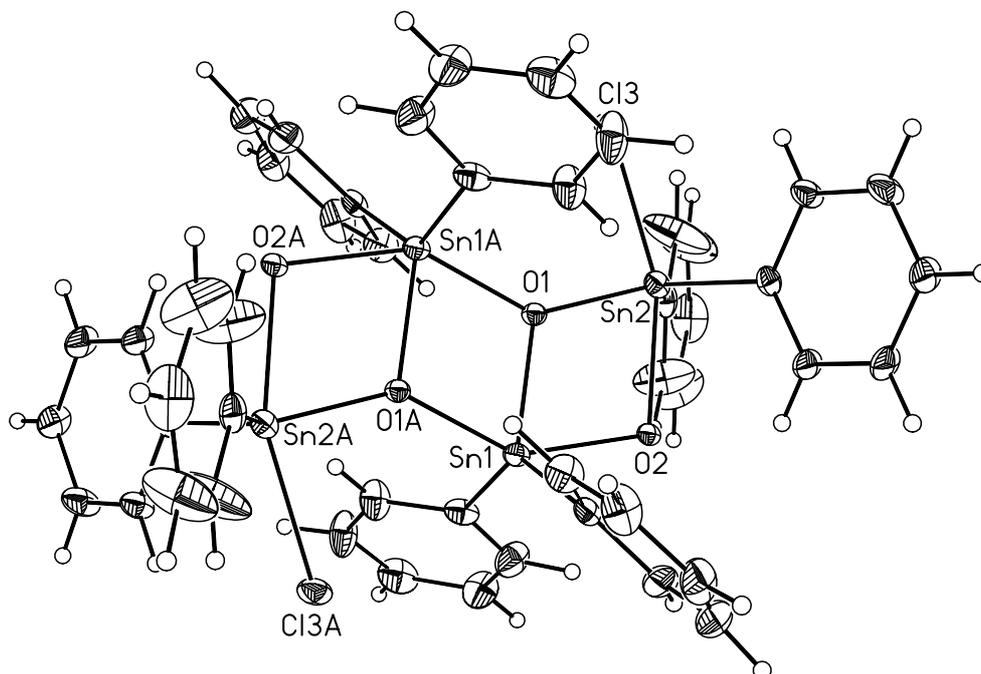
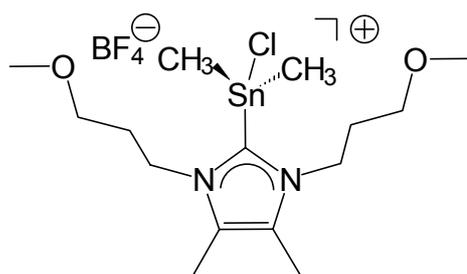
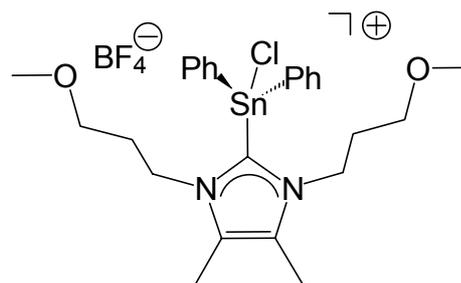


Abb. 8: Molekülstruktur von $\text{Sn}_4\text{O}_4\text{Ph}_8\text{Cl}_2$ im Kristall (**46**)

Nach Reaktion von **43a** und **43b** mit AgBF_4 erhält man die Verbindungen **44a** und **44b** als farblose, in unpolaren Lösemitteln nicht mehr lösliche, instabile Salze. Das ^{19}F -NMR-Spektrum zeigt die BF_4^- -Verschiebung bei $-150,37$ ppm.

**44a****44b**Tabelle 11: $^1\text{H-NMR}$ -Verschiebungen der Verbindungen **43 a, b** und **44 a, b**.

	δ 43a (CDCl_3)	δ 44a (CD_2Cl_2)	δ 43b (C_6D_6)	δ 44b (CD_2Cl_2)
Sn- CH_3	1,24; 1,09; 1,40	1,25; 1,10; 1,40		
CH_2	2,06	2,04	2,03	2,04; (1,75)
$\text{C}^{4,5}$ - CH_3	2,13	2,23; 2,25	1,35	2,22; (2,20)
O- CH_3	3,25	3,29; 3,33	2,97	3,28; (3,10)
N- CH_2	3,37	3,40	2,64	3,38; (2,80)
O- CH_2	4,24	4,15; 4,25	4,25	4,15; (4,07)
Sn-Ph			7,30; 7,43; 9,27	7,13-8,57

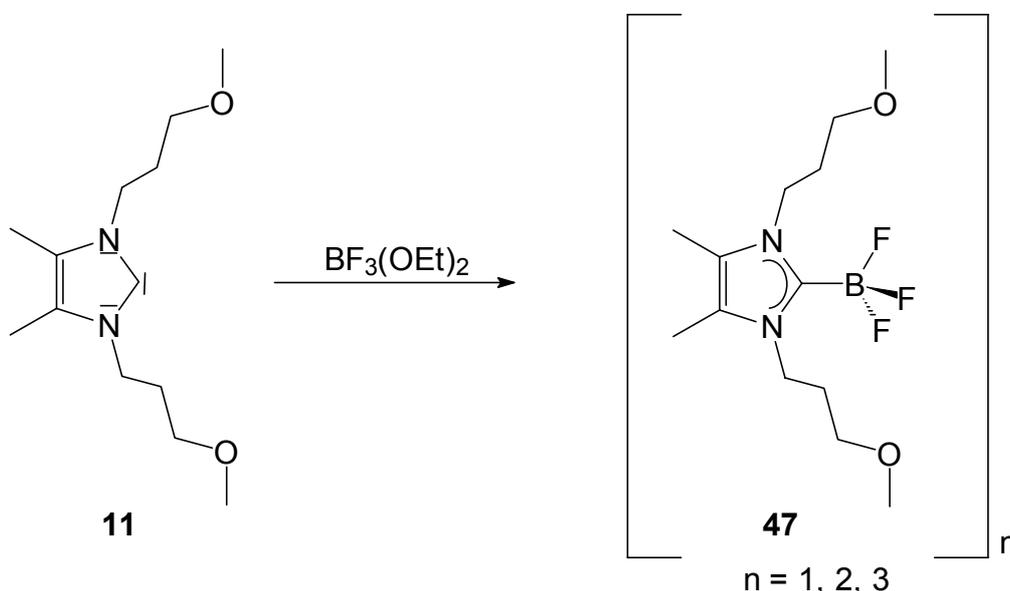
Tabelle 12: $^{13}\text{C-NMR}$ -Verschiebungen der Verbindungen **43 a,b** und **44a,b**.

	δ 43a (CDCl_3)	δ 44a (CD_2Cl_2)	δ 43b (C_6D_6)	δ 44b (CD_2Cl_2)
$\text{C}^{4,5}$ - CH_3	8,42	8,35	7,62	8,31; 8,81
CH_3Sn	<u>11,32</u> ; 6,08; 16,34	8,98		
CH_2	31,05	29,84; 30,58	31,34	29,81; 30,93
N- CH_2	45,04	44,77; 45,93	45,31	44,71; 45,79
O- CH_3	58,52	58,70; 58,92	58,27	58,67
O- CH_2	68,60	68,66; 68,94	68,73	68,62
$\text{C}^{4,5}$	126,14	126,31; 129,33	125,13	127,27-136,91 10 Signale
Ph-Sn			128,83; 129,99; 137,97; 141,87	
C^2	159,17	153,62	163,62	149,9

Im FAB-Massenspektrum von **44a** erkennt man den Molekülpeak ($\text{CarbSnMe}_2\text{Cl}^+$) bei 425,2 m/z und die Fragmente CarbSnMeCl und CarbSnMe bei 409,2 und 375,0 m/z sowie das Imidazolium-Kation bei 241,3 m/z. Zum Zeitpunkt der Aufnahme des FAB-Massenspektrums von **44b** ist bereits vollständige Zersetzung eingetreten und lediglich das Imidazolium-Kation bei 241,3 m/z sichtbar.

3.1.9 Reaktion mit BF_3 -Diethyletherat

Die Reaktion des Carbens **11** mit der Lewis-Säure $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ ergibt zunächst eine gelbliche, zähe Masse, die durch wiederholtes Rühren in Petrolether und anschließendes Entfernen des Lösemittels in einen stabilen, leicht hydrolysierbaren, voluminösen Feststoff verwandelt werden kann (**47**). Er ist in polaren (Dichlormethan, Chloroform und THF) wie unpolaren Lösungsmitteln (Benzol, Toluol, wenig in Petrolether) löslich und bildet beim Versetzen mit Toluol ein gelbliches Gel. Die Kristallzucht in THF ergibt lange farblose Nadeln, die bei Berührung ihre weiche Hülle preisgeben.



Im FD-Massenspektrum erkennt man bei 308,1 m/z den Molekülpeak für $[\text{CarbBF}_3]^+$. Interessant sind zwei weitere Peaks bei 616,2 und 924,4 m/z gemäß 2M^+ und 3M^+ . Ist die Substanz bereits mit Hydrolyseprodukt verunreinigt, erkennt man im Massenspektrum zusätzlich zum Imidazolium-Kation und 2M^+ bei 241,2 und 616,4 m/z ein

Signal bei 549,4 m/z, das einem Addukt des BF₃-Komplexes mit einem Imidazolium-Kation entspricht. Das ¹H- und ¹³C-NMR-Spektrum gestalten sich unauffällig^[49], das ¹⁹F-NMR-Spektrum zeigt drei Signale bei -138,52, -148,56 und -155,49 ppm.

Tab. 13, 14: ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Verschiebungen der Verbindungen **43b** und **47**.

	δ 43b (C ₆ D ₆)	δ 47 (C ₆ D ₆)
CH ₂	2,03	1,88
C ^{4,5} -CH ₃	1,35	1,64
O-CH ₃	2,97	3,15
N-CH ₂	2,64	3,29
O-CH ₂	4,25	4,05

	δ 43b (C ₆ D ₆)	δ 47 (C ₆ D ₆)
C ^{4,5} -CH ₃	7,62	7,58
CH ₂	31,34	30,71
N-CH ₂	45,31	43,33
O-CH ₃	58,27	58,46
O-CH ₂	68,73	70,14
C ^{4,5}	125,13	125,13
C ²	163,62	163,77

Fraglich bleibt, ob die Bildung der Di- und Trimeren über BFB- oder/und HF-Brücken vonstatten geht. Da die NMR-Spektren aber auf keine Symmetrierniedrigung hinweisen, kann von BFB-Verbrückung ausgegangen werden.

3.2 2,3-Dihydro-1,3-di(3-carboxylatopropyl)-4,5-dimethylimidazol-2-yliden

3.2.1 Vorbemerkungen

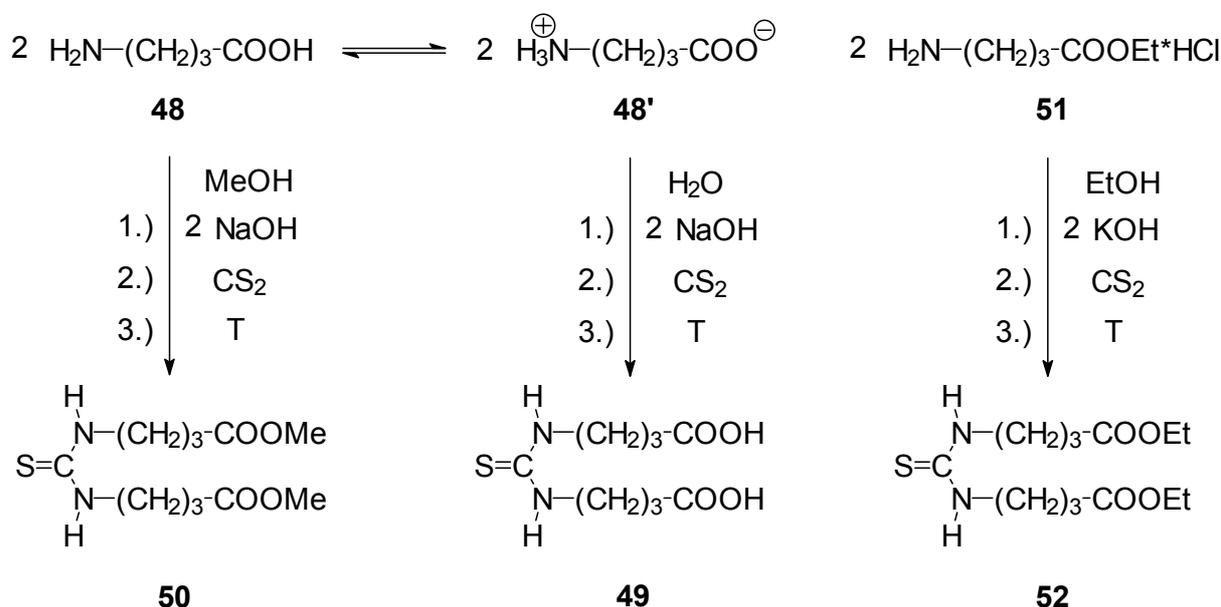
Durch Einführung von Carbonsäurealkylresten in 1,3-Position der 2,3-Dihydro-4,5-dimethyl-imidazol-2-ylidene soll die bereits erwähnte Stabilität der Metall-Carben-Bindung mit der so erlangten Wasserlöslichkeit und der damit erweiterten Einsatzfähigkeit in der wässrigen Zweiphasenkatalyse kombiniert werden^[51]. Weitere Vorteile wasserlöslicher, stabiler Metallkomplexe sind die Umweltverträglichkeit und die Kostenersparnis bei der Arbeit in wässrigem Medium. Eine Schwierigkeit dürfte jedoch die Reduktion des Thioimidazols **53** mit in Schema 1 verwendetem Kalium darstellen. Die vorherige Veresterung der Carbonsäuregruppen oder die Anwendung anderer Reduktionsmethoden scheint daher sinnvoll.

3.2.2 Synthesen der Thioharnstoffe

Wie schon beim vorangegangenen 2,3-Dihydro-1,3-di(2-methoxypropyl)-4,5-dimethylimidazol-2-yliden **11** wird vorab mit der Synthese des Carboxylatopropyl-, des 3-Methylcarboxylatopropyl- und des 3-Ethylcarboxylatopropyl-substituierten Thioharnstoffs, gemäß Schema 1 begonnen. Dazu wird die 4-Aminobuttersäure **48** zunächst mit der äquimolaren Menge Natriumhydroxid versetzt und anschließend die berechnete Menge Schwefelkohlenstoff zugetropft. Nach achtstündigem Rühren in der Siedehitze wird **49** als hellbraune, viskose Flüssigkeit isoliert.

Wird dieselbe Reaktion in Methanol anstelle von Wasser durchgeführt, erhält man neben **49** den Dimethylester **50** als farblose, zähe, gut in Alkohol lösliche Flüssigkeit. Das Verhältnis der Produkte **49** und **50** scheint von der Reaktionsdauer abhängig zu sein, die Bildung des Monoesters wird dabei nicht beobachtet.

Wird die Reaktion schließlich mit 4-Aminobuttersäureethylester-Hydrochlorid **51**, Kaliumhydroxid und Schwefelkohlenstoff in Ethanol unter selben Bedingungen durchgeführt entsteht **52** als zähe farblose Flüssigkeit.



Schema 2: Darstellung carboxylatoalkyl-funktionalisierter Thioharnstoffe

Das FD-Massenspektrum der Umsetzung in Wasser zeigt bei 247,7 m/z das M⁺-Signal [(**49**) – H], zudem findet sich ein Signal bei 329,5 m/z, das der Anlagerung zweier Einheiten NaOH entsprechen könnte.

Die Umsetzung in Methanol ergibt ein Gemisch. Das FD-Massenspektrum zeigt neben dem Diester **50** bei 277,5 m/z, den M⁺-Peak von [**49** + H] bei 249,5 m/z. Die direkte Umsetzung von **51** mit CS₂ und Base ergibt schließlich **52** in guten Ausbeuten, im FD-Massenspektrum erscheint nur der Molekülpeak bei 304,0 m/z.

Tabelle 15: Übersicht der ¹H-NMR-Verschiebungen in ppm

	δ 51 (CDCl ₃)	δ 49 (D ₂ O)	δ 50 (D ₂ O)	δ 52 (CDCl ₃)	δ 53 (D ₂ O)
COOCH ₂ <u>CH</u> ₃	OMe 2,81			1,17	C ^{4,5} -Me 2,18
CH ₂	CH ₂ 1,33	1,76	1,85	1,85; 2,02	1,94
<u>CH</u> ₂ COO	O/N- 2,96	2,33	2,26	2,29; 2,41	2,24
<u>CH</u> ₂ N	CH ₂	2,78; 3,37	3,02; 3,53	3,17; 3,51	4,02
COO- <u>CH</u> ₂₍₃₎			3,35	4,04	
NH	6,62	Nicht	sichtbar	8,19; 8,43	

Tabelle 16: Übersicht der ¹³C-NMR-Verschiebungen in ppm

	δ 51 (CDCl ₃)	δ 49 (D ₂ O)	δ 50 (D ₂ O)	δ 52 (CDCl ₃)	δ 53 (D ₂ O)
COOCH ₂ <u>CH</u> ₃				13,4	C ^{4,5} -Me 7,2
CH ₂ <u>CH</u> ₂ CH ₂	28,5	26,3	24,0	22,0; 23,3	24,1
<u>CH</u> ₂ COO	OCH ₂ 70,14	35,1	35,0	30,7; 31,0	33,4
N <u>CH</u> ₂	41,6	40,1	39,6	38,9; 46,3	43,6
COO <u>CH</u> ₂₍₃₎	OCH ₃ 58,04		49,3	59,8	C ^{4,5} 122,0
<u>C</u> OO		178,2	181,4	172,1; 172,7	181,3
<u>C</u> =S	180,5	182,2	182,5	211,0	163,8

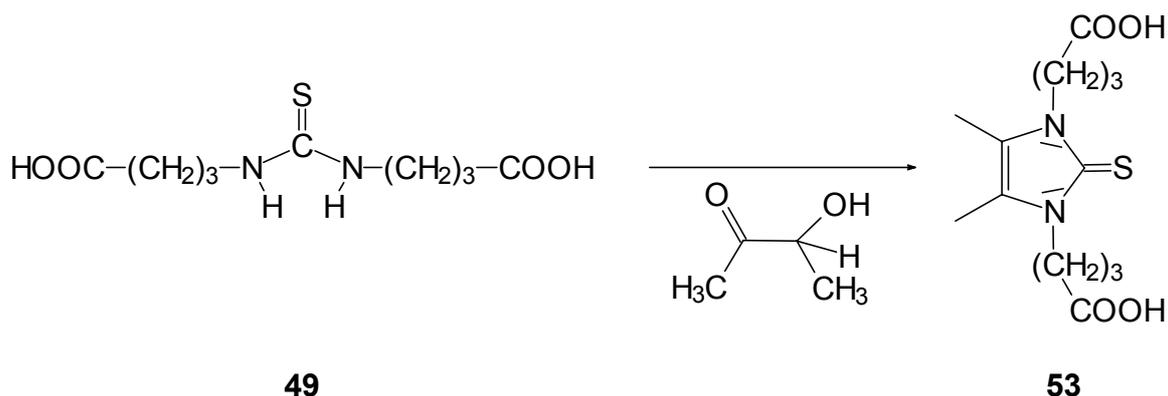
Die drastische Tieffeldverschiebung besonders der NCH₂- und N-H-Signale, wie das doppelte Auftreten aller Methylen- und N(S)-H-Protonen, im ¹H-NMR-Spektrum kann als Zeichen der Ungleichheit beider funktioneller Seitenketten gesehen werden und scheint gleichfalls die Folge einer Keto-Enol- bzw. Enamin-Imin-ähnlichen Tautomerie zu sein. Auch sind die NCH₂- und N(S)-H-Signale stark verbreitert. Die extreme Tieffeldverschiebung von N(S)-H auf mehr als 8 ppm kommt einer alkoholischen O-H-Verschiebung am nächsten. Ein kleines bei 271 m/z sichtbares Signal im Massenspektrum von **52** [M⁺-SH] deutet den Übergang eines Protons zum Schwefel entsprechend oben genannter Tautomerie an.

Der C=S-Shift bei 211,0 ppm im ^{13}C -NMR-Spektrum kann einem stark entschirmten Kohlenstoffatom (Carbeniumion) zugeschrieben werden.

Als Grund der relativ zu **50** und **52** hochfeldverschobenen Signale von **51** im ^1H -NMR-Spektrum kann das Vorliegen der zur Disäure korrespondierende Base angesehen werden.

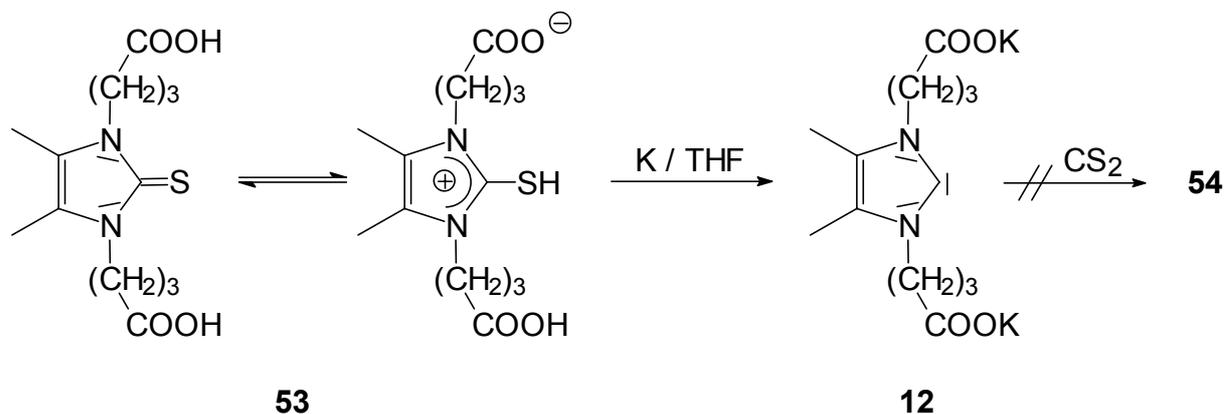
3.2.3 Cyclisierung von **49** zum Thioimidazol

Die Reaktion von **49** mit 3-Hydroxy-2-butanon ergibt **53** als gelbes, unangenehm kohlig riechendes, gut in Wasser lösliches Öl. Das Massenspektrum zeigt den Molekülpeak bei 300,2 m/z sowie die Fragmente $[\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}]$ und $[\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH} - \text{OH}]$ bei 214,8 und 196,8 m/z. Fraglich bleiben zwei weitere Peaks bei 377,3 und 415,0 m/z, deren Massen der Koordination zweier bzw. dreier NaOH-Moleküle am Dianion entsprechen könnten. Charakteristisch sind im ^{13}C -NMR-Spektrum die Verschiebungen der ringständigen $\delta(\text{C}^{4,5})$ und Methyl-Kohlenstoffatome $\delta(\text{C}^{4,5} - \text{CH}_3)$ bei 122,0 und 7,2 ppm. Das Signal von C=S ist durch Cyclisierung nach höherem Feld (163,8 ppm) verschoben. Der push-Effekt der Stickstoffatome und pull-Effekt des Schwefels sind die Ursache für die Verschiebung der N-CH₂- und mittleren CH₂-Signale im ^1H -NMR-Spektrum nach tiefem Feld (Tab. 15).



Die Reduktion von **53** mittels Kalium zu **12** konnte bislang durch Abfangreaktionen, wie z.B. der Dithiocarboxylatbildung **54**, nicht nachgewiesen werden. Hauptproblem ist hierbei die schlechte Löslichkeit von **53** in THF, das bei diesem Reaktionsschritt gewöhnlich als Lösungsmittel verwendet wird. Auch nach mehrstündigem Erhitzen

der Mischung und anschließender Zugabe von Schwefelkohlenstoff tritt die charakteristische Rotfärbung des CS₂-Adduktes nicht auf. Ein weiteres Problem ist die beim Abkühlen rasch beginnende Zersetzung, die durch Dunkelbraunfärbung und starke Viskositätszunahme der Reduktionsmischung angezeigt wird.



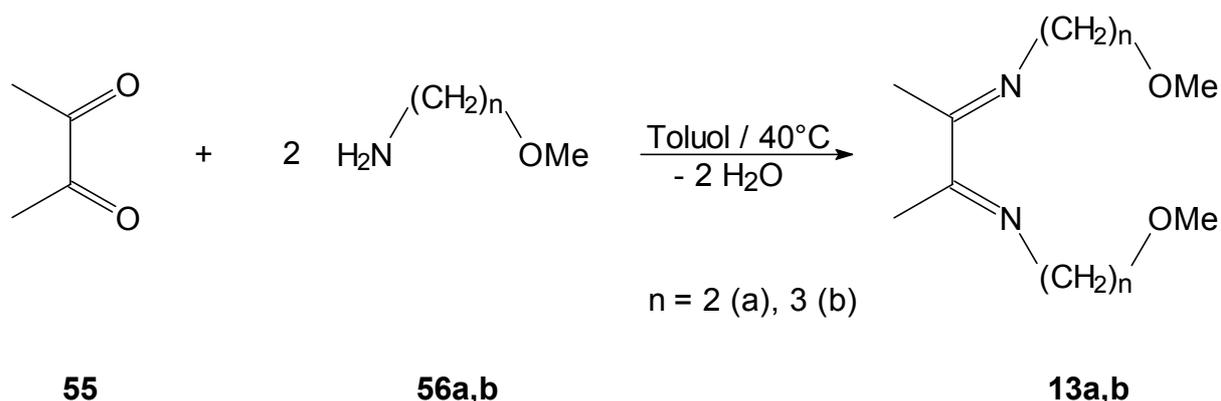
3.3 N,N'-Dimethoxyalkyl-funktionalisierte 2,3-Dimethyl-1,4-diazabuta-1,3-diene

3.3.1 Vorbemerkungen

1,4-Diazadiene **6** werden schon seit langem als Liganden in der Komplexchemie verwendet^[23]. Seit Brookharts^[52] ersten Erkenntnissen der überaus hohen Aktivität kationischer Diimin-Pd-Komplexe bei der Copolymerisation von α -Olefinen mit funktionalisierten Vinyl-Monomeren kam ihnen eine neue Bedeutung zu. Sterisch anspruchsvolle Arylsubstituenten führen zur Bildung hochmolekularer Polymere^[53]. Komplexe N,N-funktionalisierter α -Diketodiimine mit hemilabil koordinierenden Gruppen könnten möglicherweise die β -Eliminierung durch zeitweises Besetzen freier Koordinationsplätze hemmen und so ebenfalls das oben genannte Ergebnis erzielen.

3.3.2 Synthese und Eigenschaften

Die Darstellung der N,N'-Dimethoxyethyl- und N,N'-Dimethoxypropyl-funktionalisierten 2,3-Dimethyl-1,4-diazabuta-1,3-diene **13a** und **13b** erfolgt durch Kondensation des entsprechenden primären Amins **56 a, b** mit Diacetyl **55** in Toluol. Wichtig ist hierbei das Einhalten einer Temperatur von max. 50°C. Erhöht man die Temperatur oder verwendet man statt Toluol Diethylether, tritt beim Abkühlen Polymerisation ein; die im Normalfall honiggelbe Produktlösung wird dann schwarz und viskos. Nach Abtrennen des Lösemittels erhält man **13a** als hellgelben Feststoff, **13b** als gelbes Öl. Beide sind nur begrenzt lagerfähig, lassen sich jedoch durch Vakuumdestillation bei 98° bzw 89°C und 2,8 mbar bequem reinigen. Beide Diimine riechen angenehm vanilleartig.



Tab. 17,18: $^1\text{H-NMR}$ - und $^{13}\text{C-NMR}$ -Verschiebungen der Verbindungen **13a** und **13b**.

	δ 13a (C_6D_6)	δ 13b (C_6D_6)
CH_2		1,87
C-CH_3	2,00	1,93
O-CH_3	3,16	3,11
N-CH_2	3,45	3,32
O-CH_2	3,61	4,33

	δ 13a (C_6D_6)	δ 13b (C_6D_6)
C-CH_3	12,6	12,5
CH_2		31,7
N-CH_2	52,8	49,4
O-CH_3	58,6	58,8
O-CH_2	73,3	71,0
CN	168,7	168,1

Die für Imine typischen $^{13}\text{C}=\text{N}$ -Signale bei 168,7 und 168,1 ppm liegen erwartungsgemäß bei höherem Feld als das $^{13}\text{C}=\text{O}$ -Signal des Diacetyls (198,3 ppm). Das ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung **13b** zeigt eine auffallende Tieffeldverschiebung der OCH_2 -Protonen um mehr als 0,7 ppm, indes die anderen Protonen relativ zu **13a** bei höherem Feld erscheinen. Denkbar sind inner- bzw. intermolekulare Wechselwirkungen, z. B. die Ausbildung von H-Brücken, die sich bei Molekülen mit längerer Seitenkette besser realisieren lassen. Die dadurch verursachte Symmetrierniedrigung wäre gleichsam die Erklärung für das geringere Packungsvermögen der Moleküle und dem dadurch bedingten tieferen Schmelzpunkt der Verbindung **13b**.

Die Massenspektren (EI) zeigen:

13a: M^+ und $[\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{OCH}_3]$ bei 200,0 und 155,0 m/z sowie weitere Bruchstücke.

13b: M^+ und $[\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3]$ bei 229,0 und 169,0 m/z und weitere Bruchstücke.

Die Einkristallstrukturanalyse^[54] von **13a** belegt die Verwandtschaft mit dem gleichfalls zentrosymmetrisch kristallisierenden Cyclohexylderivat^[55] $\text{CyN}=\text{C}(\text{H})-\text{C}(\text{H})=\text{NCy}$ **57**. Im Vergleich hiermit resultiert bei **13a** eine geringfügige Aufweitung der zentralen Bindungen [C(2)-C(2A) 1,5030 (19) Å, C(2)-N(1) 1,2832(14) Å], der Winkel am Imin-Kohlenstoffatom ist im Gegenzug deutlich verengt [N(1)-C(2)-C(2A) 116,00(11)°]. Dies ist vermutlich dem Einfluss der dortigen Methylgruppen zuzuschreiben. Das Molekül liegt in trans-Konfiguration vor. Weitere zentrale Bindungslängen und -winkel sind N(1)-C(3) 1,4606(13) und C(1)-C(2) 1,5034(13) Å, N(1)-C(2)-C(1) 125,18(9) und C(1)-C(2)-C(2A) 118,22(11)°.

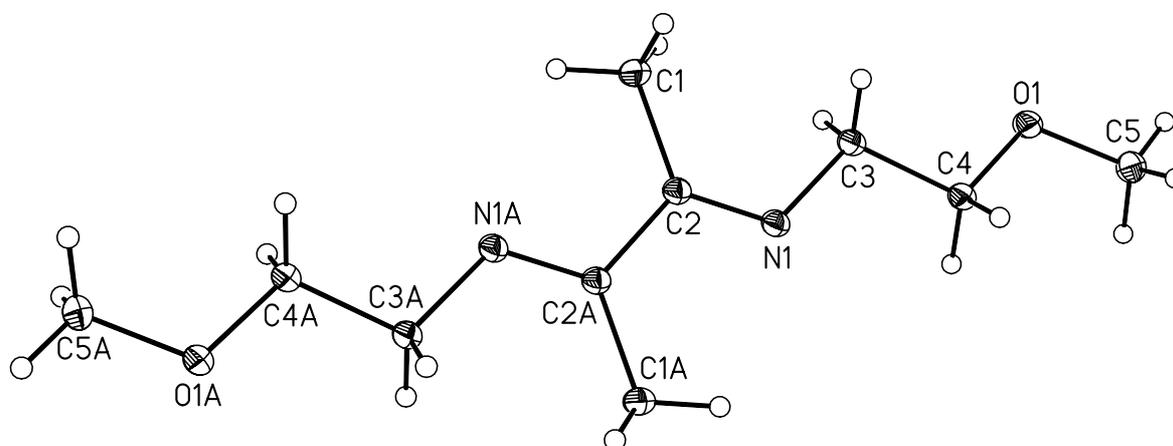


Abb. 9: Molekülstruktur von **13a** im Kristall

Auch 4-Aminobuttersäure **48** ergibt unter denen hier vorgestellten Reaktionsbedingungen mit Diacetyl das entsprechende Diimin **13c**, als braunes Öl mit vanilleartigem Geruch. Das EI-Massenspektrum zeigt deutlich drei Peaks bei 257,8, 255,8 und 127,2 m/z, die $[M^+ + H]$, M^+ und $[M^+/2 - H]$ zugeordnet werden können. Problematisch bei dieser Methode ist die schlechte Löslichkeit des Amins (**48**) in Toluol, die schlechte Ausbeuten bzw. sehr lange Reaktionszeiten mit sich bringt.

3.3.3 Diimin-Metallkomplexe

Die folgenden Reaktionen der N,N-funktionalisierten α -Diimine führen zur Bildung schwerlöslicher Feststoffe. Die Charakterisierung dieser Salze ist somit erschwert.

Die Umsetzungen von **13b** ($C_{12}H_{24}N_2O_2$) mit LiI, $CuCl_2$ und $NiCl_2$, ergeben braune (**58**), grüne (**59**) und gelbe (**60**) schwerlösliche Feststoffe.

Die Reaktion von **13b** mit BF_3 -Etherat ergibt einen braunen, gut löslichen Feststoff (**61**), der mit geringen Mengen unpolarer Lösungsmittel, wie Toluol und Petrolether ein Gel bildet. Die NMR-Spektren sind sehr linienreich, das ^{19}F -Spektrum zeigt zwei Verschiebungen bei $-150,1$ (BF_4^-) und $-145,5$ ($-BF_2$) ppm.

Dibenzonitril-Palladium(II)chlorid ergibt mit **13a** ($C_{10}H_{20}N_2O_2$) einen schwerlöslichen braunen Feststoff (**62**).

Die NMR-Spektren der löslichen Bestandteile zeigen ausschließlich das Vorliegen der Ausgangssubstanzen an.

Die FAB-Massenspektren zeigen folgende Molekülpeaks :

58 : 235,2 m/z ($C_{12}H_{24}N_2O_2Li$)⁺, 100 %.

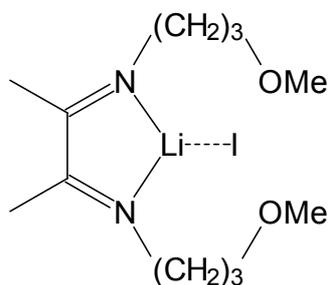
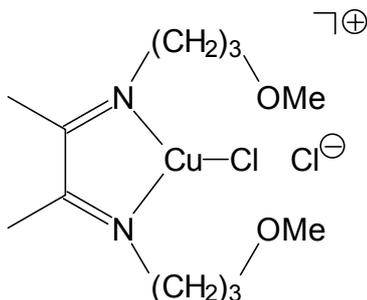
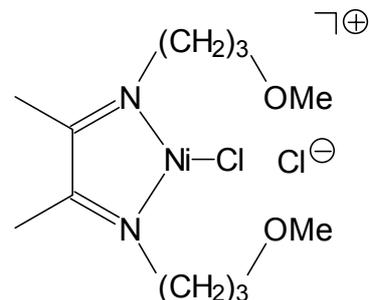
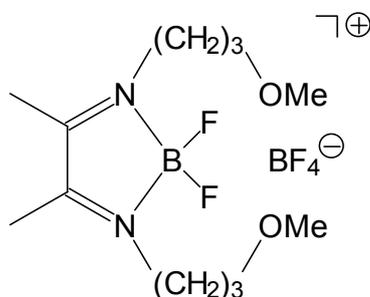
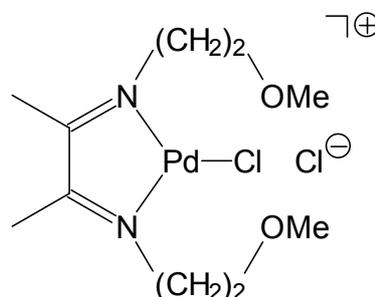
59 : 325,9 m/z ($C_{12}H_{24}N_2O_2CuCl$)⁺, und 291,2 m/z $[M^+ - Cl]$, 100 %.

60 : 321,1 m/z ($C_{12}H_{24}N_2O_2NiCl$)⁺, 100 % und 286,0 m/z $[M^+ - Cl]$.

61 : 277,1 m/z ($C_{12}H_{24}N_2O_2BF_2$)⁺, 100 % und 258,0 m/z $[M^+ - F]$.

62 : 343,0 m/z ($(C_{10}H_{20}N_2O_2PdCl)$)⁺, 306,9 m/z $[M^+ - Cl]$, 100 %.

Mögliche Anordnungen der Verbindungen **58** - **62**:

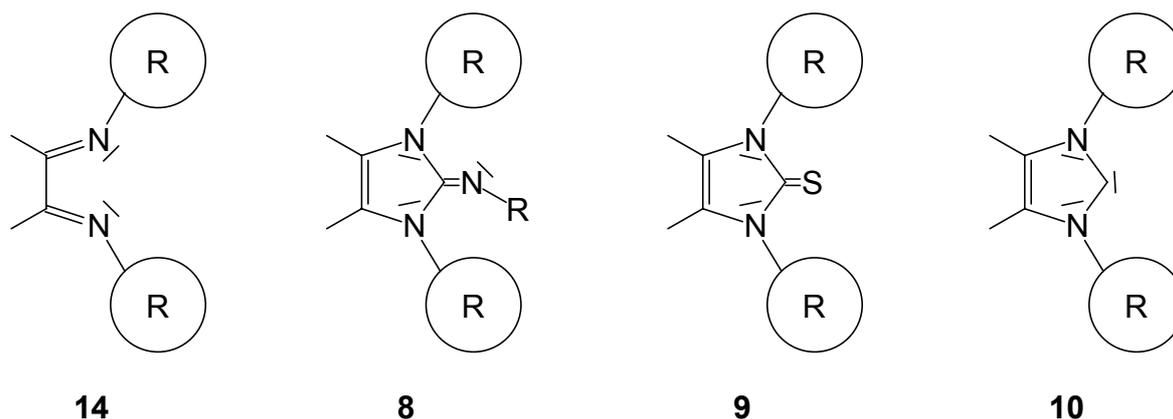
**58****59****60****61****62**

Bei unlängst von Kubas et al.^[56] durchgeführter Komplexierung mit Palladium-Alkyl-Komplexen konnte die Koordination der Etherfunktionen, mit Hilfe von Chloroalkyl-Palladiumkomplexen, an das Metallzentrum beobachtet werden.

3.4 1,4-Diazabuta-1,3-diene mit sterisch anspruchsvollen Resten in 1,4-Position

3.4.1 Vorbemerkungen

Die Synthese von α -Diiminen mit sterisch anspruchsvollen Substituenten (**14**) begründet sich im Bedarf an Ausgangsreagentien zur Darstellung auf herkömmlichen Wegen bislang unzugänglicher Heterocyclen **8** und **9**.



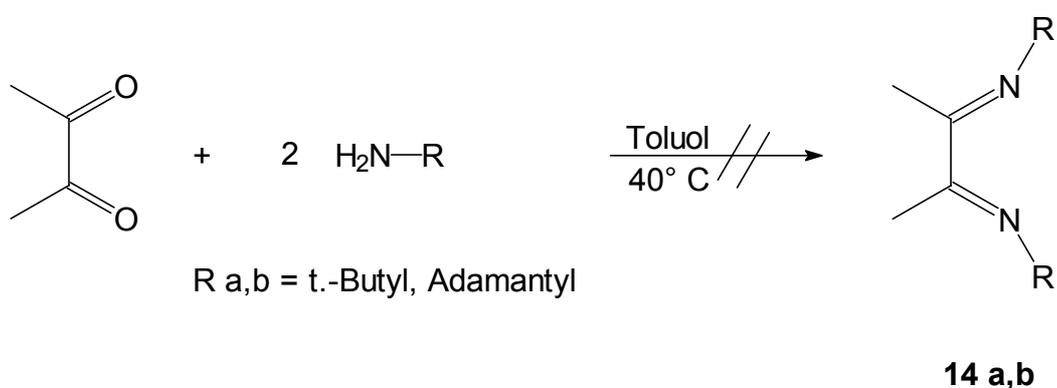
Diacetylbis(alkylimine) **6** (R = Me, Et, iso-Pr.) gelten, im Gegensatz zu den Glyoxalderivaten **63**, schon bei tiefen Temperaturen als sehr instabil^[27]. Sie polymerisieren leicht und stellen, ungleich ihren festen Derivaten **63**, penetrant riechende Flüssigkeiten dar. Photoelektronenspektren ergaben, daß 2,3-Methyl-substitution die ersten Ionisierungsenergien des Diazadiens erniedrigen, wobei besonders die π -Ionisierungen betroffen sind. Dem zufolge ist die π -Rückbindung der Glyoxalderivate in Metallkomplexen stärker und sie sind leichter reduzierbar als ihre Diacetyl-derivate.

Die Darstellung erfolgt durch Kondensation von Diacetyl (Glyoxal) mit primären Aminen in Gegenwart eines Katalysators. Ältere Methoden verwenden Ameisensäure und arbeiten in Alkohol mit dem Resultat sehr schlechter Ausbeuten^[27]. Auch Metallsalze wie z.B. LiBr finden Verwendung, wobei jedoch hohe Temperaturen benötigt werden (siedendes Xylol) und die Komplexbildung des Metalls^[57] erfolgt. Bei einer neueren Methode findet die Kondensation in Gegenwart von NEt_3 und TiCl_4 in Diethylether statt, wobei TiO_2 und HNEt_3Cl als feste Nebenprodukte entstehen^[58]. Das Hauptproblem in allen Fällen ist die Reinigung des sensiblen Produktes, die entweder durch Destillation oder Chromatographie erfolgt und meist schlechte Ausbeuten mit sich bringt.

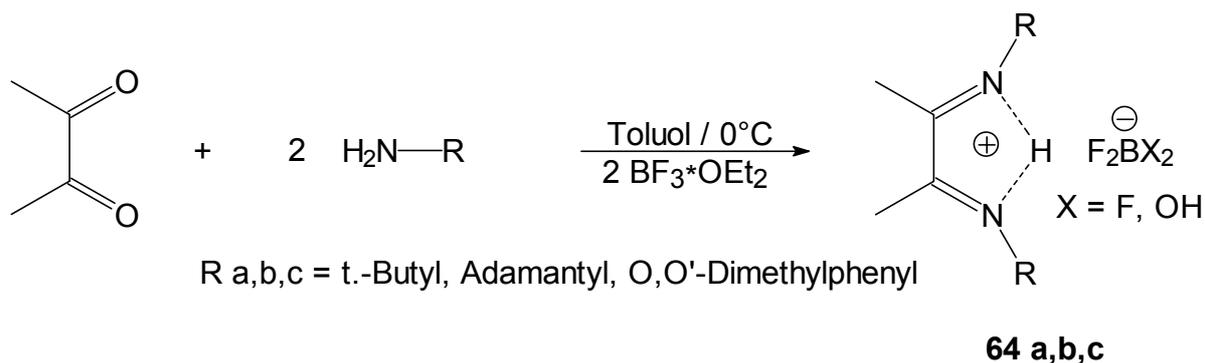
3.4.2 Synthesen und Eigenschaften

2,3-Bis(tert.-butylimino)butan **14a** und 2,3-Bis(adamantylimino)butan **14b** auf herkömmliche Weise zu synthetisieren gelingt nicht. Auch die in 3.3.2. vorgestellte Methode bleibt erfolglos.

Zwar ändert sich mit zunehmender Reaktionszeit die Farbe und auch der Geruch in bekannter Weise, doch nach Entfernen des Lösungsmittels und beim Versuch der Destillation polymerisiert die Substanz und eine dunkelbraune, zähe Masse entsteht.



Bei dem Versuch, die Reaktion mit BF_3 -Etherat bei 0°C in Toluol zu katalysieren, bildet sich nach anfänglicher Rotfärbung der Lösung allmählich ein beige Pulver.



Das EI-Massenspektrum von **64a** zeigt als massenhöchsten Peak den Molekülpeak M^+ ($\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{N}_2$) bei 197,6 m/z. Weitere Fragmente erscheinen bei 166,1 [$\text{M}^+ - 2\text{CH}_3$] und 110,0 m/z [$\text{M}^+ - \text{tBuNCH}_3$]. Das ^{13}C -NMR-Spektrum beinhaltet vier Signale bei 27,7 und 28,7 ppm (CH_3), 53,6 ($\underline{\text{C}}\text{CH}_3$) und 164,9 ppm ($\text{C}=\text{N}$).

Das ^{19}F -NMR-Spektrum zeigt deutlich das BF_4^- -Signal bei -150,1 ppm und die HF_2^- -Verschiebung^[59] bei -146,7 ppm (evtl. BF_3OH^-). Im ^{11}B -NMR-Spektrum erkennt man zwei Verschiebungen, ein Singulett bei -1,04 ppm (BF_4^-) und ein Quartett bei 0,24 ppm (evtl. BF_3OH^-)^[60]. Die ^1H -NMR-Verschiebungen der 18 Methylprotonen erscheinen bei 1,37 und 1,38 ppm, N-H und das HF_2^- -Anion bei 4,01 und 6,26 ppm. Die bei langsamen Abkühlen einer THF-Lösung entstandenen hellbraunen, quaderförmigen „Kristalle“ lassen sich kristallographisch nicht untersuchen. Sie erweisen sich bei Berührung als galertartige Masse. Reaktionen mit KH oder NaOH ergeben keine Veränderungen.

Das FAB-Massenspektrum der Verbindung **64b** zeigt als intensivsten Peak $[\text{M}^+\cdot\text{HF}_2]$ $[\text{C}_{24}\text{H}_{36}\text{N}_2 \cdot \text{HF}_2]$ bei 391,3 m/z und BF_4^- -koordiniertes protoniertes Diimin $[\text{C}_{24}\text{H}_{36}\text{N}_2 \cdot \text{HF}_2\text{BF}_2]$ bei 441,2 m/z.

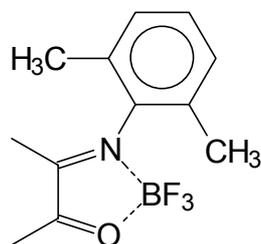
Das ^{13}C -NMR-Spektrum enthält fünf Signale bei 29,7, 30,0, 35,6, 40,6 und 55,1 ppm, C=N ist nicht sichtbar. Das ^1H -NMR-Spektrum ist sehr linienreich, doch erkennt man deutlich das Triplett der HF_2^- -Protonen bei 6,24 ppm mit einer Kopplungskonstanten von 51,52 Hz. Die ^{19}F -NMR- und ^{11}B -NMR-Spektren zeigen jeweils ein Signal bei -150 ppm und -1,1 ppm.

Die Reduktion bzw. Deprotonierung von **64b** mit Kalium und anschließende Reaktion mit Schwefelkohlenstoff ergibt ein in Methanol, THF, Benzol schwerlösliches Produkt. Mit Dichlormethan tritt Zersetzung ein. Im Fragmentierungsschema des Massenspektrums (FAB) erkennt man neben dem M^+ -Signal des erwünschten Thioimidazols **8b** bei 397,2 m/z, Signale bei 363,3, 260,1 und 228,2 m/z die den Fragmenten $[\text{M}^+-\text{S}]$, $[\text{M}^+-\text{Ada}]$, $[\text{M}^+-\text{S-Ada}]$ entsprechen (Ada = Adamantyl).

Eine Kristallstrukturanalyse konnte in Ermangelung geeigneter Einkristalle zum Zeitpunkt der vorliegenden Arbeit nicht angefertigt werden.

2,3-Bis(O,O`-dimethylphenylimino)butan **14c** kann sowohl auf die direkte als auch BF_3 -katalysierte Methode synthetisiert werden und ergibt in beiden Fällen das freie Diimin **14c** als große, gelbe, in Ether, Toluol und Aceton gut lösliche stabile Kristalle. Die Methode nach 3.3.2. führt direkt zum Produkt. BF_3 -Katalyse ergibt nach Abtrennen der schwerlöslichen Nebenprodukte zunächst das HF_2^- -Addukt des protonierten Diimins **64c**, welches dennoch als freies Diimin **14c** auskristallisiert.

Dabei ist ein Verhältnis von Amin und BF_3 zu Diacetyl von mind. 4:1 einzuhalten, da ansonsten das Mono-Kondensationsprodukt * BF_3 **65** gebildet wird.



65

Das Massenspektrum (EI) von **14c** beinhaltet den massenhöchsten Peak $[\text{M}^+ + \text{H}]$ ($\text{C}_{20}\text{H}_{25}\text{N}_2$) bei 293,1 m/z, gefolgt vom intensivsten Peak $[\text{M}^+ - \text{CH}_3]$ bei 277,1 m/z und einem weiteren bei 146,2 m/z, der dem Fragment $\text{M}^+/2$ entspricht.

Im FAB-Massenspektrum der BF_3 -katalysierten Reaktion bildet das HF_2 -Addukt des protonierten Diimins $[\text{C}_{20}\text{H}_{25}\text{N}_2 \times \text{HF}_2]$ den massenhöchsten Peak bei 331,2 m/z.

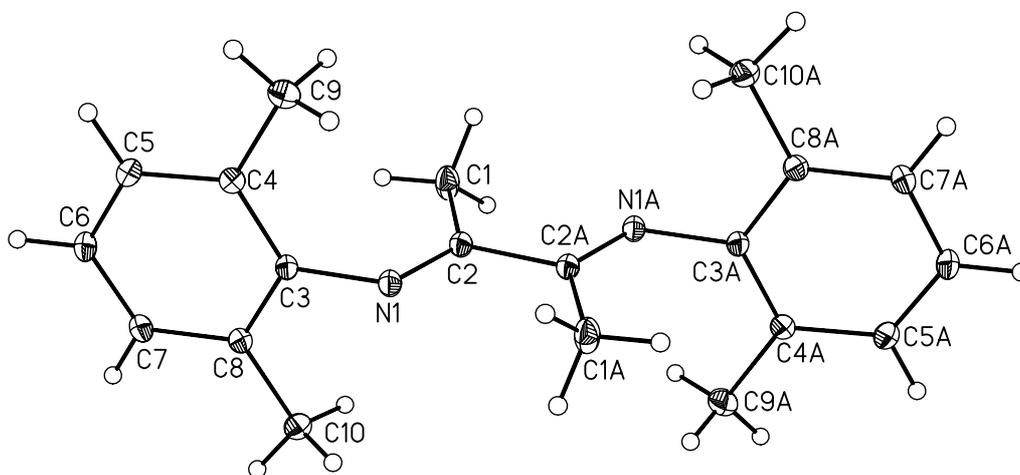


Abb. 10: Molekülstruktur von **14c** im Kristall

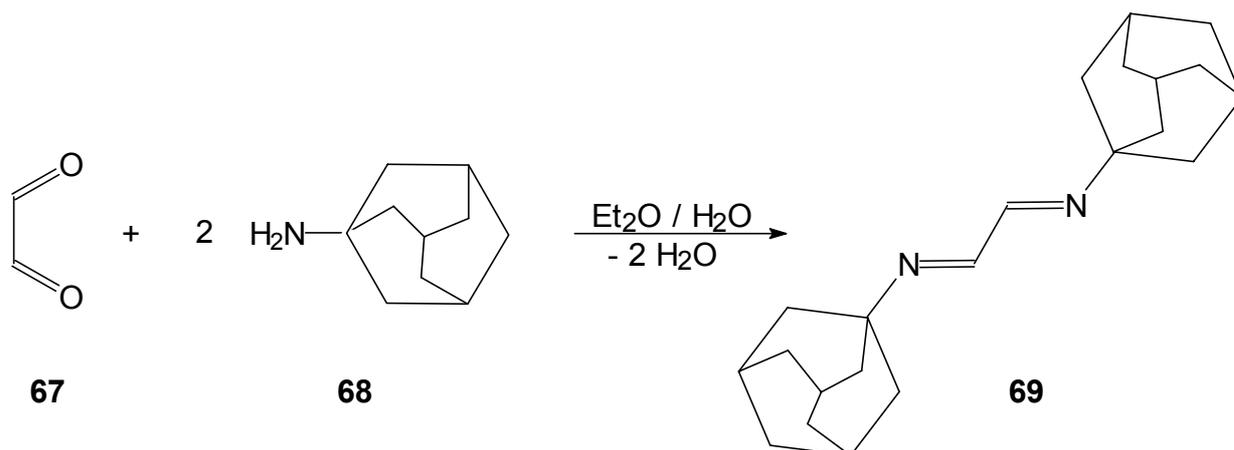
Das ^{13}C -NMR-Spektrum in Aceton zeigt die Methylsignale bei 17,5 und 19,4 ppm, die Phenyl-C-Atome bei 125,5; 126,8; 130,2 und 151,0 ppm und den Iminokohlenstoff bei 170,3 ppm. Die Methylprotonen bilden im ^1H -NMR-Spektrum nur ein Signal bei 2,02 ppm. Die Phenylprotonen erscheinen bei 6,92 (para) und 7,09 (meta) ppm. Das ^{19}F -NMR-Spektrum beinhaltet nur eine Verschiebung bei 151,0 ppm.

Auch wenn beide Male zunächst das protonierte Salz von **14c** gebildet wird, kristallisiert aus aprotischen Lösungsmitteln das freie Diimin aus. Die Kristallstrukturanalyse^[61] bestätigt die erwartete trans-Anordnung der beiden O,O'-Dimethylphenyl-Liganden am 1,4-Diazabuta-1,3-dien-Grundkörper.

Im Vergleich mit **13a** bleiben die zentralen Bindungslängen C(1)-C(2) mit 1,5026(14) und C(2)-C(2A) mit 1,5035(17) Å nahezu unverändert, während die Bindungen um N(1) eine mehr [N(1)-C(3) 1,4219(12)] oder weniger starke [N(1)-C(2) 1,2754(13) Å] Komprimierung erfahren. Dies kann im Wesentlichen als Folge des Übergangs von sp_3 - (**13a**) zu sp_2 -Konfiguration der Kohlenstoffatome im Phenylsubstituenten angesehen werden. Ob auch die Konjugation der Doppelbindungen eine Rolle spielt ist unklar, zumindest sind die Bindungslängen der Ring-Kohlenstoffatome um das C(3)-Atom [C(3)-C(4) 1,4050(13) und C(3)-C(8) 1,4025(14) Å] gegenüber den Anderen [C(4)-C(5) 1,3971(15), C(5)-C(6) 1,3855(17), C(6)-C(7) 1,3871(16), C(7)-C(8) 1,3959(13) Å] deutlich verlängert und das Molekül ist weitaus stabiler als die anderen in dieser Arbeit vorgestellten Diimine. Die Winkel verändern sich, gegenüber **13a**, nur geringfügig. N(1)-C(2)-C(2A) bleibt mit 116,43(10)° beinahe gleich, N(1)-C(2)-C(1) wird mit 126,20(8)° leicht aufgeweitet und C(1)-C(2)-C(2A) 117,37(10)° im Gegenzug leicht verengt.

Im Gegensatz zu den bereits vorgestellten 2,3-Dimethyl-1,4-diazabuta-1,3-dienen ergeben vergleichbare Verbindungen ohne Methylsubstituenten in 2,3-Position relativ stabile, in wässriger oder alkoholischer Lösung leicht darstellbare, gut lösliche Feststoffe **63**.

So wurde z.B. 1,2-Bis(tert.-butylimino)ethan (**66**)^[62] durch Kondensation einer wässrigen Glyoxallösung mit tert.-Butylamin bei 0°C mit guten Ausbeuten dargestellt. Versuche, die entsprechende Adamantylverbindung auf die selbe Weise aus den Ausgangsstoffen **67** und **68** zu synthetisieren, scheiterten an der Unlöslichkeit des Adamantylamins in Wasser. Beim Übergang schließlich zu einem Gemisch aus Diethylether und Wasser im Verhältnis 1:1 und einer Reaktionstemperatur, die der Siedetemperatur des Gemisches entspricht, bilden sich in der Etherphase nach Abkühlen mikroskopisch kleine, farblose Nadeln des 1,2-Bis(adamantylimino)ethans **69**.



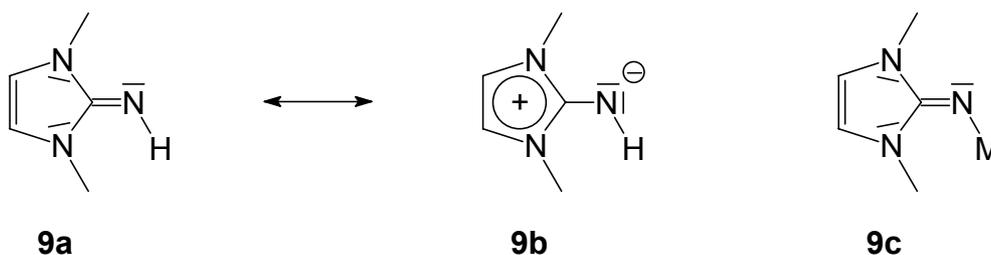
Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt die 24 Methylenprotonen bei 1,69 ppm, die 6 Methinprotonen bei 2,09 ppm und die zwei =N-H-Protonen schließlich bei 7,84 ppm. Die Adamantyl-Kohlenstoffatome erscheinen im ^{13}C -NMR-Spektrum bei 29,9, 36,7, 43,0 und 58,6 ppm, das Imin-Kohlenstoffatom bei 157,8 ppm. Das FD-Massenspektrum in Dichlormethan zeigt den Molekülpeak $[\text{C}_{22}\text{H}_{32}\text{N}_2]^+$ bei 324,3 m/z.

Die Cyclisierung zum 2-Imino-imidazolin **70** mittels Kalium und Trimethylsilyl-isothiocyanat kann, wie auch die Bildung vom entsprechenden Thioimidazol **71**, nicht nachgewiesen werden. Man findet zwar das dem protonierten gesättigten 2-Iminoimidazolin $[\text{C}_{22}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{-CNH}_2]^+$ entsprechende Signal bei 354,9 m/z im FAB-MS, was allein jedoch nicht als Beweis gewertet werden kann.

3.5 1,3-Di-t.butyl-2-iminoimidazolin

3.5.1 Vorbemerkungen

2-Iminoimidazoline^[63] **9** besitzen vergleichbar den Dithiocarboxylaten **23** ylidartige Eigenschaften. Die Verlagerung der Elektronendichte vom Imidazolgerüste hin zum exocyclischen Heteroatom führt durch Bildung eines teilweise delokalisierten 6π -Systems (pseudoaromat. Zustand) im Betain zu vermehrter Stabilität des Moleküls, erhöhter Basizität des Imidostickstoffs und Bildung stabiler Metallkomplexe **9c**^[64].

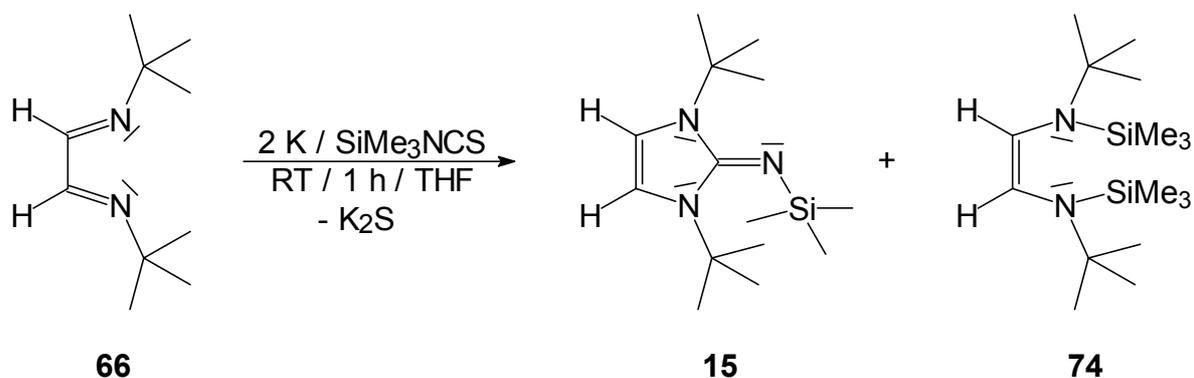


Die von Kuhn und Wiethoff^[28] erarbeitete Synthesestrategie zum Erhalt von 2-Imino-1,3-dimethyl-imidazolin **72** hat seit 1995 ein großes Feld für dessen Folgechemie eröffnet. Die Einführung größerer Substituenten in 1,3-Position bereitet nach wie vor große Schwierigkeiten. So stellte sich, wie in 3.4.2. bereits erwähnt, die Synthese von 1,2-Bis(tert.-butylimino)ethan **66** zwar als relativ einfach heraus, nachfolgende Cyclisierungsreaktionen mit gängigen CN-Überträgern zum 1,3-Di-tert.-butyl-2-iminoimidazolin **16** gelangen jedoch bislang nicht.

In dieser Arbeit wird mit der Darstellung der silylierten Verbindung **15** begonnen, die dann durch Protolyse in das gewünschte Produkt **16** überführt werden soll.

3.5.2 Synthese und Eigenschaften

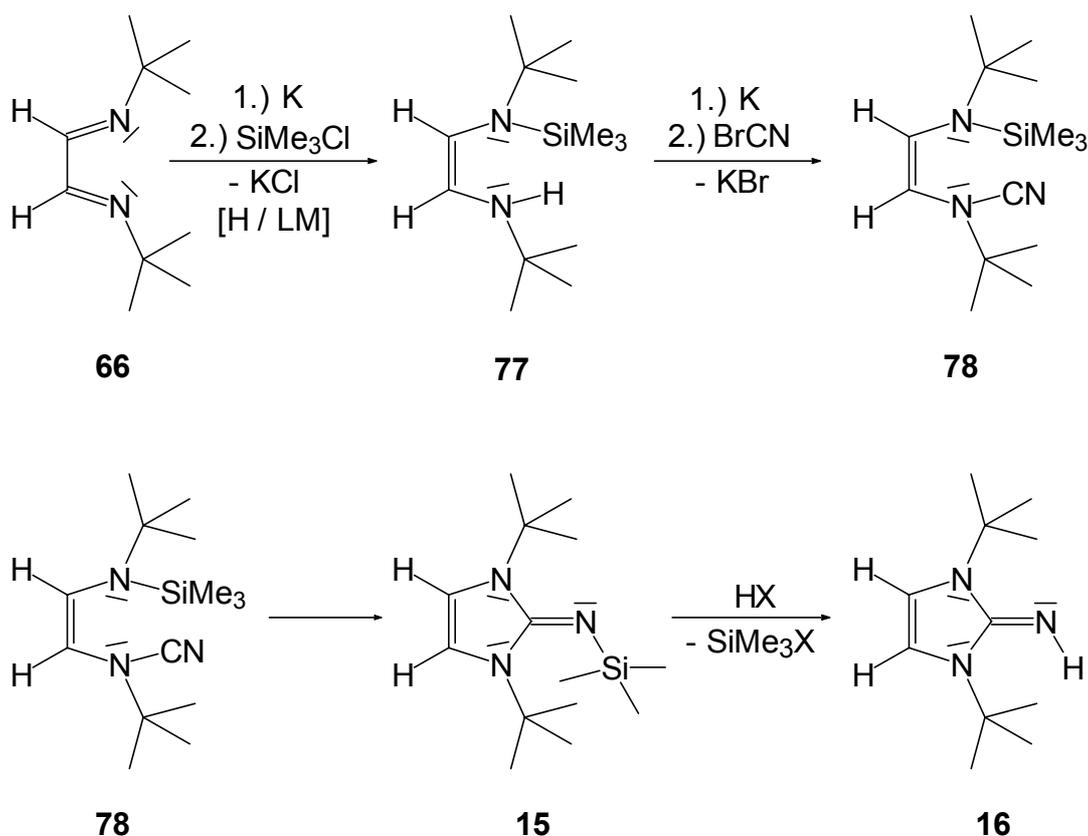
Die Reduktion von 1,2-Bis(tert.-butylimino)ethan **66** mittels Kalium und anschließende Reaktion mit Trimethylsilylisothiocyanat **73** ergibt 1,3-Di-tert.-Butyl-2-trimethylsilyliminoimidazolin **15** als hydrolyseempfindliches, in Benzol, Toluol und THF gut lösliches, gelbes Öl.



Im FD-Massenspektrum erscheint ausschließlich der Molekülpeak bei 267,3 m/z. Die Ausbeute ist gering, es entsteht abhängig von Reaktionsdauer und eingesetzter Menge an Kalium das Nebenprodukt **74** in mehr oder weniger großem Umfang. Die beste Ausbeute wird mit dem stöchiometrischen Verhältnis **66** zu Kalium von 1 zu 2 und der Reaktionszeit von einer Stunde erreicht. Kleinere Mengen Kalium und längere Reaktionsdauer fördern die Bildung von **74**.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **15** zeigt vier Signale bei 0,24 [Si(CH₃)₃], 1,09 und 1,20 [C(CH₃)₃ cis und trans / Si(CH₃)₃] und 5,63 ppm [C^{4,5}-H]. Das $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum enthält Verschiebungen bei 4,6 [Si(CH₃)₃]; 29,7 und 31,0 [C(CH₃)₃ cis und trans / Si(CH₃)₃]; 54,7 (50,8) und 57,8 (60,9) [C(CH₃)₃ cis- und und transständig zu Si(CH₃)₃] sowie 127,1 [C^{4,5}] und 157,5 [C²] ppm.

Verwendet man anstelle von Trimethylsilylisothiocyanat Trimethylsilylchlorid **75** und Bromcyan **76**, erhält man **15** in guten Ausbeuten, gemäß Schema 3.

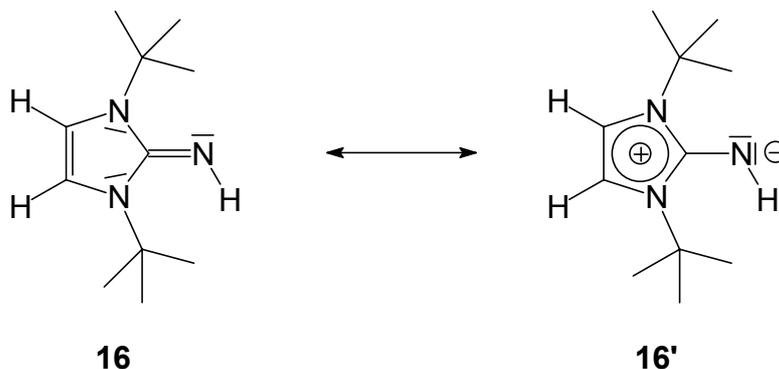


Schema 3: Synthese von 1,3-Di-*t*.Butyl-2-Iminoimidazolin

Dazu wird **66** zunächst mit einem Äquivalent Kalium versetzt, wobei das blutrot gefärbte Radikalanion entsteht. Bei Zugabe von SiMe_3Cl entfärbt sich die Lösung und **77** wird gebildet. Bei erneuter Kaliumzufuhr färbt sich die Lösung abermals rot und entfärbt sich wieder nach Zugabe von Bromcyan. Durch Umlagerung der vorab gebildeten offenkettigen Verbindung **78** erhält man schließlich **15**, welches mit HX bereitwillig zum 2-Iminoimidazolin **16** weiterreagiert.

Das farblose, sehr empfindliche Öl **16** zeigt im FD-Massenspektrum zu 100% Intensität den M^+ - Peak ($\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{N}_3$) bei 195,0 m/z . Im ^1H -NMR-Spektrum erscheinen zwei Verschiebungen bei 1,04 [$\text{C}(\text{CH}_3)_3$] und 7,86 ppm [$\text{C}^{4,5}\text{-H}$]; N-H ist nicht sichtbar. Das ^{13}C -NMR-Spektrum enthält die Verschiebungen 28,9 ppm [$\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$], 57,6 ppm [$\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$], 123,1 ppm [$\text{C}^{4,5}$] und 157,4 ppm [C^2].

Im Vergleich zu 2-Imino-1,3-dimethyl-imidazolin zeigt 2-Imino-1,3-di-t.butyl-imidazolin eine deutliche Tieffeldverschiebung der Signale $\text{C}^{4,5}$ (111,44 ppm), C^2 (155,19 ppm) und $\text{C}^{4,5}\text{-H}$ (5,48 ppm). Dies kann auf einen größeren Anteil der ionischen Grenzstruktur von **16'** zurückgeführt werden, der durch den stärkeren + I-Effekt der tert.-Butylgruppe begünstigt wird.



4 Experimenteller Teil

4.1 Analysemethoden

4.1.1 Elementaranalysen

Die Elementaranalysen wurden mit einem Elementaranalysator der Firma Carlo Erba, Modell 1106 durchgeführt. Hierbei lag die Genauigkeit bei:

Kohlenstoff	$\pm 0,3\%$
Wasserstoff	$\pm 0,3\%$
Stickstoff	$\pm 0,3\%$
Schwefel	$\pm 0,3\%$
Chlor	$\pm 0,5\%$

4.1.2 Massenspektrometrie

EI-Massenspektren wurden mit Hilfe eines Massenspektrometers des Typs Finnigan TQS 70, 70 eV und einer Ionenquellentemperatur von 200 °C aufgenommen. Die FAB-Massenspektren wurden mit einem Massenspektrometer des Typs Finnigan TQS 70, 70 eV in einer Nitrobenzylmatrix bei 30 °C aufgenommen. Bei den Aufnahmen der FD-Spektren wurde ein Massenspektrometer, Typ Finnigan MAT 711A verwendet. Die Ionenquellentemperatur betrug 35 °C, die Faden- aufheizung erfolgte von 0-50 mA mit einer Saugblendenspannung von 8 kV.

4.1.3 NMR-Spektroskopie

Die NMR-Messungen wurden mit einem Bruker DRX 250 NMR-Spektrometer bei Raumtemperatur durchgeführt (^1H : 250.13 MHz, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$: 62.896 MHz, ^{19}F : 235,34 MHz, ^{119}Sn : 93,252 MHz; ^{11}B : 80,253 MHz). Die chemischen Verschiebungen werden in der Skala [ppm] angegeben und beziehen sich auf Tetramethylsilan (^1H , ^{13}C), Trichlorfluormethan (^{19}F), Tetramethylstannan (^{119}Sn) und Bortrifluoridetherat (^{11}B) als internen Standard.

Es wurden folgende Abkürzungen bei der Beschriftung der Spektren gewählt:

s	Singulett
d	Dublett
t	Triplett
q	Quartett
m	Multiplett
br	breit

4.1.4 Bestimmung der Schmelzpunkte

Die Schmelzpunkte wurden mit einem Schmelzpunktgerät der Firma Büchi des Typs Büchi 510 bestimmt. Alle Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

4.1.5 Kristallstrukturanalyse

Die Kristallstrukturanalysen wurden mit einem Siemens P4-Vierkreisdiffraktometer und einem Enraf Nonius CAD4-Vierkreisdiffraktometer unter Verwendung der Programme SHELX86, SHELXL93^[65] und Schakal durchgeführt.

4.1.6 IR-Spektren

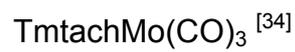
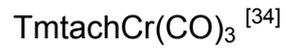
Die Aufnahme der FT-IR-Spektren erfolgte mit einem IR-Spektrometer Bruker IFS 25. Der Meßbereich betrug 4000 bis 225 cm⁻¹. Die Probenvorbereitung erfolgte in Form von KBr-Preßlingen oder Filmen.

4.2 Arbeitstechnik

Die Arbeiten wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in Argonatmosphäre in der sogenannten Schlenk-Technik^[66] durchgeführt.

4.2.1 Lösungsmittel und Ausgangsverbindungen

Die benötigten Lösungsmittel wurden nach herkömmlichen Verfahren gereinigt, absolutiert und über Molsieb aufbewahrt. Chemikalien, die zur Synthese der Ausgangsverbindungen benötigt wurden, sind käuflich erworben und bei Bedarf vor der Verwendung gereinigt^[67] bzw. nach Literaturvorschrift dargestellt worden.



4.3 Versuchsdurchführungen

Thioharnstoff-Synthesen

4.3.1 Synthese von N,N'-Di(3-methoxypropyl)thioharnstoff (20)

Zu einer Lösung von 30,7 ml (0,50 mol) 1-Amino-3-methoxypropan in 50 ml Ethanol werden langsam 15,04 ml (0,25 mol) Schwefelkohlenstoff zugetropft. Die Reaktionsmischung wird anschließend 12 h unter Rückfluß erhitzt und nach dem Abkühlen im Vakuum eingengt. Das Produkt, eine hellbraune, zähe Flüssigkeit, wird durch Flüssig-Flüssig-Extraktion mit Pentan und anschließende Abtrennung des Lösungsmittels in reiner Form erhalten.

Ausbeute : 51,23 g (0,23 mol = 93 % der Theorie), hellbraunes Öl.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3):

$\delta = 1,33$ [m, 4H; -N-CH₂-CH₂-CH₂-O-]

$\delta = 2,81$ [s, 6H; O-CH₃]

$\delta = 2,96$ [m, 8H; -N-CH₂-CH₂-CH₂-O- und -N-CH₂-CH₂-CH₂-O-]

$\delta = 6,62$ [s, br, 2H; -NH]

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3):

$\delta = 28,49$ [-N-CH₂-CH₂-CH₂-O-]

$\delta = 41,60$ [-N-CH₂-CH₂-CH₂-O-]

$\delta = 58,04$ [-O-CH₃]

$\delta = 70,14$ [-N-CH₂-CH₂-CH₂-O-]

$\delta = 180,54$ [C=S]

Massenspektrum (EI, 70 eV), [m/z] :

220 (100 %, [M⁺]); 205 (17 %, [M⁺-CH₃]); 187 (60 %, [M⁺-S,-H]);

173 (10 %, [M⁺-S,-CH₃]) und weitere Bruchstücke.

4.3.2 Synthese von N,N'-Di(3-carboxylatopropyl)thioharnstoff (49)

Zu einer Mischung aus 5,00 g (0,048 mol) 4-Aminobuttersäure, 1,94 g (0,048 mol) Natriumhydroxid und 50 ml Wasser werden langsam 2,923 ml (0,024 mol) Schwefelkohlenstoff zugetropft. Die Reaktionsmischung wird anschließend 8 h unter Rückfluß erhitzt. Die unlöslichen Bestandteile werden nach dem Abkühlen abfiltriert und die hellbraune Lösung im Vakuum eingedunstet. Als Produkt verbleibt eine braunliche, zähe Flüssigkeit.

Ausbeute : 3,8 g (15,3 mmol = 63,13 % der Theorie), hellbraunes Öl.

$^1\text{H-NMR}$ (D_2O):

$\delta = 1,76$ [m, 4H; -N-CH₂-CH₂-CH₂-COO-]

$\delta = 2,33$ [m, 4H; -N-CH₂-CH₂-CH₂-COO-]

$\delta = 2,78$ und $3,37$ [m, 4H; -N-CH₂-CH₂-CH₂-COO-]

Das NH-Signal fällt mit dem H₂O-Signal zusammen.

$^{13}\text{C-NMR}$ (D_2O):

$\delta = 26,3$ [-N-CH₂-CH₂-CH₂-COO-]

$\delta = 35,1$ [-N-CH₂-CH₂-CH₂-COO-]

$\delta = 40,1$ [-N-CH₂-CH₂-CH₂-COO-]

$\delta = 178,2$ [COO]

$\delta = 182,2$ [C=S]

Massenspektrum (FD, 8 KV), [m/z] :

329,5 (30 %, [$\text{M}^+ * 2 \text{NaOH}$]); 247,7 (100 %, [$\text{M}^+ - \text{H}$]);

146,3 (10 %, [$\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$]).

4.3.3 Synthese von N,N'-Di(methylcarboxylatopropyl)thioharnstoff (50)

Zu einer Mischung aus 5,00 g (0,048 mol) 4-Aminobuttersäure, 2,72 g (0,048 mol) Kaliumhydroxid und 50 ml Methanol werden langsam 2,923 ml (0,024 mol) Schwefelkohlenstoff zugetropft. Die Reaktionsmischung wird anschließend 8 h unter Rückfluß erhitzt. Die unlöslichen Bestandteile werden nach dem Abkühlen abfiltriert und die farblose Lösung im Vakuum eingeeengt. Als Produkt verbleibt eine farblose, zähe Flüssigkeit.

Ausbeute : 4,8 g (17,3 mmol = 71,4 % der Theorie), farbloses Öl.

$^1\text{H-NMR}$ (D_2O):

$\delta = 1,85$ [m, 4H; -N-CH₂-CH₂-CH₂-COO-]

$\delta = 2,26$ [m, 4H; -N-CH₂-CH₂-CH₂-COO-]

$\delta = 3,02$ und $3,53$ [m, 4H; -N-CH₂-CH₂-CH₂-COO-]

$\delta = 3,35$ [s, 6H; O-CH₃]

Das NH-Signal fällt mit dem H₂O-Signal zusammen.

$^{13}\text{C-NMR}$ (D_2O):

$\delta = 24,0$ [-N-CH₂-CH₂-CH₂-COO-]

$\delta = 35,0$ [-N-CH₂-CH₂-CH₂-COO-]

$\delta = 39,6$ [-N-CH₂-CH₂-CH₂-COO-]

$\delta = 49,3$ [-O-CH₃]

$\delta = 181,4$ [COO]

$\delta = 182,5$ [C=S]

Massenspektrum; (FD, 8 KV): m/z

277,5 (10 %, [Dimethylester = M⁺]); 249,5 (100 %, [M⁺-2 CH₃]).

4.3.4 Synthese von N,N'-Di(ethylcarboxylatopropyl)thioharnstoff (52)

Zu einer Mischung aus 2,00 g (11,93 mmol) 4-Aminobuttersäureethylester-Hydrochlorid, 0,669 g (11,93 mmol) Kaliumhydroxid und 30 ml Ethanol werden langsam 0,297 ml (5,965 mmol) Schwefelkohlenstoff zugetropft. Die Reaktionsmischung wird anschließend 8 h unter Rückfluß erhitzt. Die unlöslichen Bestandteile werden nach dem Abkühlen abfiltriert, die farblose Lösung im Vakuum eingengt. Das Produkt verbleibt als farblose, zähe Flüssigkeit.

Ausbeute : 1,4 g (4,6 mmol = 77,1 % der Theorie), farbloses Öl.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3):

$\delta = 1,17$ [t, 6H; $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{COO}$]; $^3\text{J} = 7,11$ Hz

$\delta = 1,85$ und $2,02$ [2 m, 4H; $\text{-N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COO-}$]

$\delta = 2,29$ und $2,41$ [2 m, 4H; $\text{-N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COO-}$]

$\delta = 3,17$ und $3,51$ [2 m, 4H; $\text{-N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COO-}$]

$\delta = 4,04$ [q, 4H; $\text{COO-CH}_2\text{-}$]; $^3\text{J} = 7,05$ Hz

$\delta = 8,19$ [br, 2H; NH]

$\delta = 8,43$ [br, 1H; NH]

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3):

$\delta = 13,4$ [$\text{-CH}_3\text{-}$]

$\delta = 22,0$ und $23,3$ [$\text{-N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COO-}$]

$\delta = 30,7$ und $31,0$ [$\text{-N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COO-}$]

$\delta = 38,9$ und $46,3$ [$\text{-N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COO-}$]

$\delta = 59,8$ [$\text{-COO-CH}_2\text{CH}_3$]

$\delta = 172,1$ und $172,7$ [COO]

$\delta = 211,0$ [C=S]

Massenspektrum (FD, 8 KV), [m/z] :

304,0 (100 %, $[\text{M}^+]$).

Thioimidazol-Synthesen

4.3.5 Synthese von 2,3-Dihydro-1,3-di(3-methoxypropyl)-4,5-dimethyl-2-thioimidazolin (22)

13,7 g (70 mmol) N,N'-Di(3-methoxypropyl)thioharnstoff und 6,26 g (70 mmol) 3-Hydroxy-2-butanon werden in 200 ml 1-Hexanol vorgelegt und 12 h unter Rückfluß erhitzt. Nach beendeter Reaktion wird das Reaktionsgemisch auf 0°C abgekühlt. Der farblose Feststoff wird abfiltriert, mit kaltem Hexanol gewaschen und aus einem Gemisch von Ethanol/Diethylether (1:2) umkristallisiert. Nach Abtrennen des LM wird der Feststoff mit kaltem Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 16,02 g (58,8 mmol = 84 % der Theorie), farbloser, kristalliner Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3):

$\delta = 1,91$ [m, 4H; -N-CH₂-CH₂-CH₂-O-]

$\delta = 1,99$ [s, 6H; C^{4,5}-CH₃]

$\delta = 3,21$ [s, 6H; O-CH₃]

$\delta = 3,28$ [t, 4H; -N-CH₂-CH₂-CH₂-O-] ; $^3J = 5,7$ Hz

$\delta = 3,98$ [t, 4H; -N-CH₂-CH₂-CH₂-O-] ; $^3J = 7,2$ Hz

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3):

$\delta = 8,84$ [C^{4,5}-CH₃]

$\delta = 28,51$ [-N-CH₂-CH₂-CH₂-O-]

$\delta = 42,22$ [-N-CH₂-CH₂-CH₂-O-]

$\delta = 58,56$ [-O-CH₃]

$\delta = 69,57$ [-N-CH₂-CH₂-CH₂-O-]

$\delta = 120,73$ [C^{4,5}]

$\delta = 162,00$ [C²]

Massenspektrum (EI, 70 eV), [m/z] :

272 (43 %, [M⁺]); 257 (4 %, [M⁺-CH₃]); 240 (13 %, [M⁺-S]);

239 (100 %, [M⁺-S-H]) und weitere Bruchstücke.

4.3.6 Synthese von 2,3-Dihydro-1,3-di(3-carboxylatopropyl)-4,5-dimethyl-2-thioimidazolin (53)

5,93 g (23,89 mmol) N,N'-Di(butancarbonsäure)thioharnstoff, 3,30 g (23,89 mmol) Kaliumcarbonat und 2,1 g (23,89 mmol) 3-Hydroxy-2-butanon werden in 200 ml 1-Hexanol 8 h unter Rückfluß erhitzt. Nach beendeter Reaktion wird das Reaktionsgemisch auf RT abgekühlt. Der farblose Feststoff wird abfiltriert und die flüchtigen Bestandteile des Filtrats im Hochvakuum entfernt. Ein gelbes, gräßlich stinkendes Öl bleibt zurück.

Ausbeute: 7,24 g (19,2 mmol = 80,5 % der Theorie), gelbes Öl.

$^1\text{H-NMR}$ (D_2O):

$\delta = 1,94$ [t, 4 H; -N-CH₂-CH₂-CH₂-COO-]; $^3\text{J} = 7,38$ Hz

$\delta = 2,18$ [s, 6 H; C^{4,5}-CH₃]

$\delta = 2,24$ [t, 4 H; -N-CH₂-CH₂-CH₂-COO-]; $^3\text{J} = 7,49$ Hz

$\delta = 4,02$ [t, 4 H; -N-CH₂-CH₂-CH₂-COO-]; $^3\text{J} = 7,48$ Hz

$^{13}\text{C-NMR}$ (D_2O):

$\delta = 7,2$ [C^{4,5}-CH₃]

$\delta = 24,1$ [-N-CH₂-CH₂-CH₂-COO-]

$\delta = 33,4$ [-N-CH₂-CH₂-CH₂-COO-]

$\delta = 43,6$ [-N-CH₂-CH₂-CH₂-COO-]

$\delta = 122,0$ [C^{4,5}]

$\delta = 163,8$ [C=S]

$\delta = 181,3$ [COO]

Massenspektrum (FD, 8 KV), [m/z] :

300,2 (4 % [M^+]); 214,8 (66 % [M^+ - CH₂CH₂CH₂COOH]);

196,8 (100 % [M^+ - CH₂CH₂CH₂COOH - OH]).

Carben-Synthese

4.3.7 Synthese von 2,3-Dihydro-1,3-di(3-methoxypropyl)-4,5-dimethylimidazol-2-yliden (11)

1,09 g (4,0 mmol) 2,3-Dihydro-1,3-di(3-methoxypropyl)-4,5-dimethyl-2-thioimidazol **22** werden in 50 ml THF gelöst und bei Raumtemperatur mit 0,47 g (12,0 mmol) Kalium versetzt. Nach 5 h Kochen unter Rückfluß wird das Reaktionsgemisch auf 0 °C abgekühlt und das entstandene Kaliumsulfid abgetrennt. Nach Entfernen des Lösungsmittels tritt eine teilweise Zersetzung ein.

Ausbeute: 0,92 g, hellgelber, wachsartiger Feststoff.

¹H-NMR (C₆D₆):

$\delta = 1,81$ [s, 6H; C^{4,5}-CH₃]

$\delta = 1,90$ [m, 4H; -N-CH₂-CH₂-CH₂-O-]

$\delta = 3,06$ [s, 6H; O-CH₃]

$\delta = 3,19$ [t, 4H; -N-CH₂-CH₂-CH₂-O-]; ³J = 5,9 Hz

$\delta = 3,83$ [t, 4H; -N-CH₂-CH₂-CH₂-O-]; ³J = 7,2 Hz

¹³C-NMR (C₆D₆):

$\delta = 8,8$ [C^{4,5}-CH₃]

$\delta = 32,2$ [-N-CH₂-CH₂-CH₂-O-]

$\delta = 45,0$ [-N-CH₂-CH₂-CH₂-O-]

$\delta = 58,2$ [-O-CH₃]

$\delta = 69,8$ [-N-CH₂-CH₂-CH₂-O-]

$\delta = 122,3$ [C^{4,5}]

$\delta = 212,3$ [C²]

Imidazolyliden-Addukte

4.3.8 Synthese von 2,3-Dihydro-1,3-di(3-methoxypropyl)-4,5-dimethylimidazolium-2-dithiocarboxylat (23)

Eine Lösung von 0,92 g (3,96 mmol) 2,3-Dihydro-1,3-di(3-methoxypropyl)-4,5-dimethylimidazol-2-yliden in 40 ml THF wird bei 0 °C mit 0,24 ml (3,96 mmol) Schwefelkohlenstoff versetzt und langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Es bildet sich ein feiner, roter Niederschlag. Nach weiteren 2 h werden die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und der rote Feststoff aus einem Gemisch von Ethanol / Wasser (1:2) umkristallisiert.

Ausbeute: 1,11 g (88 %), leuchtend rote Kristalle.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6):

$\delta = 1,30$ [s, 6H; $\text{C}^{4,5}\text{-CH}_3$]

$\delta = 1,96$ [m, 4H; $\text{-N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-}$]

$\delta = 2,90$ [t, 4H; $\text{-N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-}$]; $^3\text{J} = 5,8$ Hz

$\delta = 2,93$ [s, 6H; O-CH_3]

$\delta = 3,98$ [t, 4H; $\text{-N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-}$]; $^3\text{J} = 7,25$ Hz

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6):

$\delta = 7,6$ [$\text{C}^{4,5}\text{-CH}_3$]

$\delta = 30,3$ [$\text{-N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-}$]

$\delta = 43,1$ [$\text{-N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-}$]

$\delta = 58,4$ [-O-CH_3]

$\delta = 69,2$ [$\text{-N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-}$]

$\delta = 122,3$ [$\text{C}^{4,5}$]

$\delta = 148,5$ [C^2]

$\delta = 226,7$ [-CS_2]

Massenspektrum (EI, 70 eV), [m/z] :

316 (19 %, [M^+]); 284 (48 %, [$\text{M}^+\text{-S}$]); 253 (37 %, [$\text{M}^+\text{-S-OCH}_3$]);

71 (100 % [$\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$]) und weitere Bruchstücke.

4.3.9 Synthese von 2,3-Dihydro-1,3-di(3-methoxypropyl)-4,5-dimethyl-imidazoliumchlorid (31)

Einer Lösung von 0,47 g (1,72 mmol) 2,3-Dihydro-1,3-di(3-methoxypropyl)-4,5-dimethyl-2-thioimidazol in 20 ml Essigsäure werden bei 100 °C langsam 0,53 ml (5,18 mmol) 30 %ige Wasserstoffperoxidlösung zugetropft. Nach einer Stunde wird das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abgekühlt und weitere 15 h gerührt. Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile erhält man 2,3-Dihydro-1,3-di(3-methoxypropyl)-4,5-dimethyl-imidazoliumbisulfat als braunes Öl, welches ohne weitere Aufarbeitung in 10 ml Methanol gelöst und mit einer wässrigen Lösung von 0,42 g (1,72 mmol) Bariumchlorid versetzt wird. Nach kurzer Zeit wird vom entstandenen Bariumsulfat abfiltriert und die Lösemittel im Vakuum entfernt. Das entstandene braune Öl wird mit Diethylether aufgenommen und über Natriumsulfat getrocknet.

Ausbeute : 0,44 g (92,2 %), hellbraunes Öl

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2):

$\delta = 2,10$ [m, 4H; -N-CH₂-CH₂-CH₂-O-]; $^3\text{J} = 6,59$ Hz

$\delta = 2,18$ [s, 6H; C^{4,5}-CH₃]

$\delta = 3,25$ [s, 6H; O-CH₃]

$\delta = 3,37$ [t, 4H; -N-CH₂-CH₂-CH₂-O-]; $^3\text{J} = 5,66$ Hz

$\delta = 4,22$ [t, 4H; -N-CH₂-CH₂-CH₂-O-]; $^3\text{J} = 7,65$ Hz ;

$\delta = 10,59$ [s, C²-H]

$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2):

$\delta = 8,3$ [C^{4,5}-CH₃]

$\delta = 30,3$ [-N-CH₂-CH₂-CH₂-O-]

$\delta = 44,5$ [-N-CH₂-CH₂-CH₂-O-]

$\delta = 58,7$ [-O-CH₃]

$\delta = 68,8$ [-N-CH₂-CH₂-CH₂-O-]

$\delta = 126,4$ [C^{4,5}]

$\delta = 137,0$ [C²]

Massenspektrum (FD, 35 °C, 8 KV), [m/z] :

241,0 (100 %, [M⁺]), C₁₃H₂₅N₂O₂.

4.3.10 Reaktion von 11 mit tmtachCr(CO)₃ (24) (tmtach = 1,2,3-Trimethyl-1,3,5-triazacyclohexan)

Eine frisch bereitete Lösung von 0,48 g (2,00 mmol) 2,3-Dihydro-1,3-di(3-methoxypropyl)-4,5-dimethyl-2-yliden in 30 ml THF wird bei 0°C langsam einer Lösung von 0,53 g (2,00 mmol) (tmtach)Cr(CO)₃ in 10 ml THF zugetropft. Nach einigen Stunden wird der entstandene gelbe Feststoff abfiltriert, die dunkelrote Lösung auf etwa 10 ml eingeeengt und mit Diethylether versetzt. Der gebildete rote Feststoff wird abfiltriert, mit Ether gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute : 0,58 g (0,90 mmol), 45 % d.Th., roter Feststoff

¹H-NMR (C₆D₆):

δ = 1,67 [s, 6H; C^{4,5}-CH₃]

δ = 1,86 [br, 4H; -N-CH₂-CH₂-CH₂-O-]

δ = 3,04 [s, 6H; O-CH₃]

δ = 3,24 [br, 4H; -N-CH₂-CH₂-CH₂-O-]

δ = 4,33 [m, 4H; -N-CH₂-CH₂-CH₂-O-]

¹³C-NMR (C₆D₆):

δ = 9,24 [C^{4,5}-CH₃]

δ = 31,58 [-N-CH₂-CH₂-CH₂-O-]

δ = 46,60 [-N-CH₂-CH₂-CH₂-O-]

δ = 58,55 [-O-CH₃]

δ = 70,48 [-N-CH₂-CH₂-CH₂-O-]

δ = 125,57 [C^{4,5}]

δ = 198,11 [C²]

δ = 222,98 [-CO, cis]

δ = 228,22 [-CO, trans]

Massenspektrum (FD, 35 °C, 8 KV), [m/z] :

644,4 (12 %, [M⁺], {C₁₃H₂₄N₂O₂}₂Cr(CO)₄⁺); 241,0 (100 %, [C₁₃H₂₅N₂O₂⁺]).

IR-Spektrum, KBr-Breßling : ν [cm⁻¹] :

2927, 2875, 2828 (ν_{CH}), 1974, 1854, 1843, 1818 (ν_{CO}),
1462, 1446, 1354 (δ_{CH}), 1208, 1116, 1028 (ν_{COC} -Valenz).

4.3.11 Reaktion von 11 mit tmtachMo(CO)₃ (25)

Eine frisch bereitete Lösung von 0,20 g (0,85 mmol) 2,3-Dihydro-1,3-di(3-methoxypropyl)-4,5-dimethyl-2-yliden in 30 ml THF wird bei 0°C langsam einer Suspension von 0,26 g (0,85 mmol) (tmtach)Mo(CO)₃ in 10 ml THF zugetropft. Nach einer Stunde wird das Reaktionsgemisch vom braunen Ausgangskomplex durch Filtration abgetrennt. Das Filtrat wird auf etwa 10 ml eingeeengt, mit Petrolether ein gelber Feststoff ausgefällt, der abfiltriert und nochmals mit Petrolether gewaschen wird.

Ausbeute : 0,11 g (0,17 mmol), 41,21 % d. Th., gelber Feststoff

¹H-NMR (C₆D₆):

δ = 1,66 [s, 6H; C^{4,5}-CH₃]
 δ = 1,83 [m, 4H; -N-CH₂-CH₂-CH₂-O-]
 δ = 3,05 [s, 6H; O-CH₃]
 δ = 3,24 [t, 4H; -N-CH₂-CH₂-CH₂-O-]; ³J = 5,8 Hz
 δ = 4,33 [m, 4H; -N-CH₂-CH₂-CH₂-O-]

¹³C-NMR (C₆D₆):

δ = 8,73 [C^{4,5}-CH₃]
 δ = 31,22 [-N-CH₂-CH₂-CH₂-O-]
 δ = 46,82 [-N-CH₂-CH₂-CH₂-O-]
 δ = 58,13 [-O-CH₃]
 δ = 69,96 [-N-CH₂-CH₂-CH₂-O-]
 δ = 124,63 [C^{4,5}]

$$\delta = 163,04 [\text{C}^2]$$

$$\delta = 212,24 [-\text{CO}, \text{cis}]$$

$$\delta = 218,76 [-\text{CO}, \text{trans}]$$

Massenspektrum (FAB, 70 eV), [m/z] :

$$632,3 (12 \%, [\text{M}^+], \{\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2\}_2\text{Mo}(\text{CO})_2^+),$$

$$391,1 (4 \%, [\{\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2\}\text{Mo}(\text{CO})_2^+]), 241,3 (100\%, [\{\text{C}_{13}\text{H}_{25}\text{N}_2\text{O}_2\}^+]).$$

4.3.12 Reaktion von 11 mit tmtachW(CO)₃ (26)

Eine frisch bereitete Lösung von 0,134 g (0,56 mmol) 2,3-Dihydro-1,3-di(3-methoxypropyl)-4,5-dimethyl-2-yliden in 30 ml THF wird bei 0°C langsam einer Lösung von 0,222 g (0,59 mmol) (tmtach)W(CO)₃ in 10 ml THF zugetropft. Nach einer Stunde wird die entstandene gelbe Lösung von ihren flüchtigen Bestandteilen befreit, das gebildete Öl mit Petrolether aufgereinigt. Man erhält ein gelbes Öl.

Ausbeute : 0,16 g (0,22 mmol), 39,8 % d. Th., gelbes Öl

¹H-NMR (C₆D₆):

$$\delta = 1,57 [\text{s}, 6\text{H}; \text{C}^{4,5}\text{-CH}_3]$$

$$\delta = 2,40 [\text{br}, 4\text{H}; \text{-N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-}]$$

$$\delta = 3,24 [\text{s}, 6\text{H}; \text{O-CH}_3]$$

$$\delta = 3,68 [\text{br}, 4\text{H}; \text{-N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-}]$$

$$\delta = 4,62 [\text{m}, 4\text{H}; \text{-N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-}]$$

¹³C-NMR (C₆D₆):

$$\delta = 9,20 [\text{C}^{4,5}\text{-CH}_3]$$

$$\delta = 31,45 [\text{-N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-}]$$

$$\delta = 47,99 [\text{-N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-}]$$

$$\delta = 58,54 [\text{-O-CH}_3]$$

$$\delta = 70,34 [\text{-N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-}]$$

$$\delta = 124,89 [\text{C}^{4,5}]$$

$$\delta = 174,43 [\text{C}^2]$$

$$\delta = 206,40 [-\text{CO}, \text{cis}]$$

$$\delta = 210,30 [-\text{CO}, \text{trans}]$$

Massenspektrum (FAB, 70 eV), [m/z] :

$$776,6 (3 \%, [\text{M}^+, \{\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2\}_2\text{W}(\text{CO})_4^+]); 720,3 (8 \%, [\text{M}^+ - 2 \text{CO}]);$$

$$663,3 (4 \%, [\text{M}^+ - 4 \text{CO}]); 505,8 (22 \%, [\text{C}_{13}\text{H}_{25}\text{N}_2\text{O}_2\text{W}(\text{CO})_3^+];$$

$$241,0 (100 \%, [\{\text{Carb-H}\}^+]) \text{ und weitere Bruchstücke.}$$

4.3.13 Synthese von Chloro(η^4 -Cycloocta-1,5-dien){2,3-Dihydro-1,3-di(3-methoxypropyl)-4,5-dimethylimidazol-2-yliden}rhodium (I) (27)

Eine frische Lösung von 0,107 g (0,44 mmol) 2,3-Dihydro-1,3-di(3-methoxypropyl)-4,5-dimethyl-2-yliden in 20 ml THF wird bei 0°C langsam einer Lösung von 0,11 g (0,44 mmol) [CODRhCl]₂ in THF zugetropft, wobei sich die Lösung braun färbt. Nach vier Stunden rühren wird abfiltriert, das gelbe Filtrat im Vakuum auf ca. 10 ml eingeeengt und mit wenig Pentan versetzt. Man erhält einen gelben Feststoff.

Ausbeute : 0,191 g (0,393 mmol), 88,44 % d,Th., gelber Feststoff.

¹³C-NMR (CDCl₃):

$$\delta = 8,8 [\text{C}^{4,5}\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_3]$$

$$\delta = 28,7 [-\text{N-CH}_2\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CH}_2\text{-O-}]$$

$$\delta = 30,8 [-\text{COD-}]$$

$$\delta = 32,7 [-\text{COD-}]$$

$$\delta = 45,7 [-\text{N-}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-}]$$

$$\delta = 58,4 [-\text{O-}\underline{\text{C}}\text{H}_3]$$

$$\delta = 67,9 [-\text{COD-}]$$

$$\delta = 69,9 [-\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-O-}]$$

$$\delta = 97,4 [-\text{COD-}] \text{ ppm}$$

$$\delta = 124,6 [\text{C}^{4,5}] \text{ ppm}$$

$$\delta = 178,7; 179,5 [\text{C}^2] \text{ ppm}; {}^1\text{J} = 50,32 \text{ Hz}$$

Massenspektrum (FD, 8 KV), [m/z] :

486,2 (100 %, [M⁺]) .

4.3.14 **Synthese von Diacetato-di{2,3-Dihydro-1,3-di(3-methoxypropyl)-4,5-dimethylimidazol-2-yliden}palladium (II) (32)**

Eine frisch bereitete Lösung von 1,070 g (4,45 mmol) 2,3-Dihydro-1,3-di(3-methoxypropyl)-4,5-dimethyl-2-yliden in 30 ml THF wird bei 0°C langsam einer Lösung von 0,5 g (2,23 mmol) Palladiumacetat in 10 ml THF zugetropft. Nach einer Stunde wird das Lösungsmittel bis auf wenige Milliliter im Hochvakuum entfernt, die Lösung auf -10 °C abgekühlt und die entstehenden gelben Kristalle abfiltriert.

Ausbeute : 1,29 g (1,83 mmol), 82,3 % d. Th., hellgelbe Kristalle.

¹H-NMR (C₆D₆):

δ = 1,57 [s, 12H; C^{4,5}-CH₃]

δ = 1,91 [s, 6H; CH₃COO]

δ = 2,76 [m, 8H; -N-CH₂-CH₂-CH₂-O-]

δ = 3,21 [s, 12H; O-CH₃]

δ = 3,62 [t, 8H; -N-CH₂-CH₂-CH₂-O-]; ³J = 7,65 Hz

δ = 5,01 [t, 8H; -N-CH₂-CH₂-CH₂-O-]; ³J = 7,38 Hz

¹³C-NMR (C₆D₆):

δ = 8,29 [C^{4,5}-CH₃]

δ = 23,27 [CH₃-COO]

δ = 31,93 [-N-CH₂-CH₂-CH₂-O-]

δ = 45,25 [-N-CH₂-CH₂-CH₂-O-]

δ = 58,38 [-O-CH₃]

δ = 70,57 [-N-CH₂-CH₂-CH₂-O-]

δ = 124,23 [C^{4,5}]

δ = 169,39 [C²]

δ = 175,09 [COO]

Massenspektrum (FD, 8 KV), [m/z] :

703,4 (15 %, [M⁺]) , 298,9 (100 %, [Imidazoliumacetat]).

4.3.15 Synthese von [Acetato-tri{2,3-Dihydro-1,3-di(3-methoxypropyl)-4,5-dimethylimidazol-2-yliden}palladium (II)]acetat (35)

Eine frisch bereitete Lösung von 0,963 g (4,01 mmol) 2,3-Dihydro-1,3-di(3-methoxypropyl)-4,5-dimethyl-2-yliden in 30 ml THF wird bei 0°C langsam einer Lösung von 0,3 g (1,34 mmol) Palladiumacetat in 10 ml THF zugetropft. Die Lösung hellt sich zunächst auf und wird dann rot. Nach einer Stunde wird das Lösungsmittel auf die Hälfte reduziert und der Biscarbenkomplex durch Zugabe von Toluol ausgefällt. Das Lösungsmittel des Filtrats wird im Vakuum entfernt, zurück bleibt ein gelbes Öl.

Ausbeute : 0,977 g (1,03 mmol), 77,3 % d,Th., gelbes Öl.

¹³C-NMR (C₆D₆):

δ = 8,2 [m, C^{4,5}-CH₃]

δ = 21,3 [CH₃-COO⁻]

δ = 27,2 [CH₃-COO, koord.]

δ = 30,7 [m,-N-CH₂-CH₂-CH₂-O-]

δ = 46,6 [m,-N-CH₂-CH₂-CH₂-O-]

δ = 58,4 [-O-CH₃]

δ = 70,2 [m,-N-CH₂-CH₂-CH₂-O-]

δ = 125,6, 129,2 [C^{4,5}]

δ = 163,5 [C²]

δ = 174,4 [COO]

Massenspektrum (FD, 8 KV), [m/z] :

885,2 (100 %, [M⁺]).

4.3.16 **Darstellungsversuch von [Tetra{2,3-Dihydro-1,3-di(3-methoxypropyl)-4,5-dimethylimidazol-2-yliden}palladium (II)]acetat (36)**

Eine frisch bereitete Lösung von 0,857 g (3,56 mmol) 2,3-Dihydro-1,3-di(3-methoxypropyl)-4,5-dimethyl-2-yliden in 30 ml THF wird bei 0°C langsam einer Lösung von 0,2 g (0,891 mmol) Palladiumacetat in 10 ml THF zugetropft. Die Lösung wird heller. Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum bleibt ein gelber Feststoff zurück, der komplett in Toluol löslich ist.

Ausbeute : 1,0 g (1,03 mmol), 77,3 % d,Th., gelber Feststoff.

^{13}C -NMR (C_6D_6):

$$\delta = 8,7 \text{ [m, C}^{4,5}\text{-CH}_3\text{]}$$

$$\delta = 23,3 \text{ [CH}_3\text{-COO}^-\text{]}$$

$$\delta = 27,4 \text{ [CH}_3\text{-COO, koord.]}$$

$$\delta = 31,9 \text{ [m, -N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-]}$$

$$\delta = 45,0 \text{ [m, -N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-]}$$

$$\delta = 58,4 \text{ [-O-CH}_3\text{]}$$

$$\delta = 70,2 \text{ [m, -N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-]}$$

$$\delta = 124,2; 125,5; 126,7 \text{ [C}^{4,5}\text{]}$$

$$\delta = 169,4 \text{ [C}^2\text{]}$$

$$\delta = 174,7 \text{ [m, COO]}$$

Massenspektrum (FAB, 70 eV), [m/z] :

$$1067,6 \text{ (3 \% , [Carb}_4\text{Pd}^+]);$$

$$885,2 \text{ (58 \% , [Carb}_3\text{PdOAc}^+]);$$

$$586,2 \text{ (40 \% , [Carb}_2\text{PdOAc}_2^+])$$

und weitere Bruchstücke.

4.3.17 **Synthese von [Di{2,3-Dihydro-1,3-di(3-methoxypropyl)-4,5-dimethylimidazol-2-yliden}silber(I)]diacetatoargentat (37)**

Eine frisch bereitete Lösung von 0,882 g (3,67 mmol) 2,3-Dihydro-1,3-di(3-methoxypropyl)-4,5-dimethyl-2-yliden in 30 ml THF wird bei 0°C langsam einer Lösung von 0,613 g (3,67 mmol) Silberacetat in 10 ml THF zugetropft. Die Lösung wird braun. Nach einer Stunde wird vom schwarzen Feststoff abfiltriert und das Filtrat von seinen flüchtigen Bestandteilen befreit. Ein bernsteinfarbenes Öl entsteht.

Ausbeute : 1,02 g (1,73 mmol), 94,7 % (47,22 % d,Th.), bernsteinfarbenes Öl.

¹H-NMR (C₆D₆):

$$\delta = 1,47 \text{ [s, 6H; C}^{4,5}\text{-CH}_3\text{]}$$

$$\delta = 1,86 \text{ [m, 4H; -N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-]}$$

$$\delta = 2,40 \text{ [s, 3H; CH}_3\text{COO]}$$

$$\delta = 3,00 \text{ [s, 6H; O-CH}_3\text{]}$$

$$\delta = 3,05 \text{ [t, 4H; -N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-]; } ^3J = 5,66 \text{ Hz}$$

$$\delta = 3,70 \text{ [t, 4H; -N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-]; } ^3J = 7,07 \text{ Hz}$$

¹³C-NMR (C₆D₆):

$$\delta = 8,30 \text{ [C}^{4,5}\text{-CH}_3\text{]}$$

$$\delta = 23,63 \text{ [CH}_3\text{-COO]}$$

$$\delta = 31,80 \text{ [-N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-]}$$

$$\delta = 46,07 \text{ [-N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-]}$$

$$\delta = 58,33 \text{ [-O-CH}_3\text{]}$$

$$\delta = 68,87 \text{ [-N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-]}$$

$$\delta = 124,64 \text{ [C}^{4,5}\text{]}$$

$$\delta = 163,69 \text{ [C}^2\text{]}$$

$$\delta = 177,84 \text{ [COO]}$$

MS (FAB, 70 eV), [m/z] :

589,3 (45 %, [M^+ ($\{C_{13}H_{24}N_2O_2\}_2Ag)^+$]), 349,2 (90 %, [$\{C_{13}H_{24}N_2O_2\}_2Ag^+$]),
241,3 (38 %, [$C_{13}H_{25}N_2O_2^+$]), 209,2,1 (100 % [$C_{13}H_{24}N_2O_2-OCH_3$]), u. w. Brst.

MS (FD, 8 KV), [m/z] :

755,5 (8-28 %, [$M^+/AgOAc$]), 589,3 (100 %, [M^+ ($\{C_{13}H_{24}N_2O_2\}_2Ag)^+$]),
241,3 (18 %, [$C_{13}H_{25}N_2O_2^+$]).

4.3.18 Synthese von [Di{2,3-Dihydro-1,3-di(3-methoxypropyl)-4,5-dimethylimidazol-2-yliden}silber(I)]dicyanoargentat (38)

Eine farblose Lösung von 0,22 g (0,90 mmol) 2,3-Dihydro-1,3-di(3-methoxypropyl)-4,5-dimethyl-2-yliden in 20 ml THF wird bei 0°C langsam zu 0,123 g (0,90 mmol) Silbercyanid zugetropft, wobei sich die Lösung braun färbt. Nach 8 Stunden wird der unlösliche, schwarze Feststoff abgetrennt, das Filtrat eingeeengt und ein hellbraunes Öl erhalten.

Ausbeute : 0,27 g (0,44 mmol), 48,81 bzw. 97,6 % d,Th., hellbraunes Öl.

1H -NMR (C_6D_6):

$\delta = 1,75$ [m, 10H; -N-CH₂-CH₂-CH₂-O- und C^{4,5}-CH₃]

$\delta = 3,12$ [m, 4H; -N-CH₂-CH₂-CH₂-O-]; $^3J = 5,65$ Hz

$\delta = 3,17$ [s, 6H; O-CH₃]

$\delta = 3,88$ [t, 4H; -N-CH₂-CH₂-CH₂-O-]; $^3J = 7,07$ Hz

^{13}C -NMR (C_6D_6):

$\delta = 8,95$ [C^{4,5}-CH₃]

$\delta = 31,70$ [-N-CH₂-CH₂-CH₂-O-]

$\delta = 46,11$ [-N-CH₂-CH₂-CH₂-O-]

$\delta = 58,65$ [-O-CH₃]

$\delta = 68,65$ [-N-CH₂-CH₂-CH₂-O-]

$\delta = 125,47$ [C^{4,5}]

$\delta = 143,81$ [-CN]

$\delta = 178,48$ [C²]

Massenspektrum (FD, 8 KV), [m/z]:

722,1 (8 - 25 %, [M⁺ / AgCN]), 589,2 (100 %, [M⁺ ({C₁₃H₂₄N₂O₂)₂Ag]⁺]),

241,3 (18 %, [C₁₃H₂₅N₂O₂⁺]).

4.3.19 Synthese von [Di{2,3-Dihydro-1,3-di(3-methoxypropyl)-4,5-dimethylimidazol-2-yliden}gold(I)]cyanid (42)

Eine farblose Lösung von 0,22 g (0,90 mmol) 2,3-Dihydro-1,3-di(3-methoxypropyl)-4,5-dimethyl-2-yliden in 20 ml THF wird bei 0°C langsam zu 0,205 g (0,90 mmol) Goldcyanid zugetropft, wobei sich die Lösung braun färbt. Nach 30 Minuten wird der unlösliche schwarze Feststoff abgetrennt und das Filtrat eingeeengt. Man erhält ein gelbes Öl.

Ausbeute : 0,41 g (8,83 mmol), 96,24 % d. Th., gelbes Öl.

¹H-NMR (C₆D₆):

δ = 1,75; 1,84 [m, 10 H; -N-CH₂-CH₂-CH₂-O- und C^{4,5}-CH₃]

δ = 3,08; 3,11 und 3,23 [m, 10 H; -N-CH₂-CH₂-CH₂-O- und O-CH₃]

δ = 3,78; 4,03 [m, 4H; -N-CH₂-CH₂-CH₂-O-]

¹³C-NMR (C₆D₆):

δ = 8,90 [C^{4,5}-CH₃]

δ = 31,69 [-N-CH₂-CH₂-CH₂-O-]

δ = 45,57 [-N-CH₂-CH₂-CH₂-O-]

δ = 58,55 [-O-CH₃]

δ = 68,92 [-N-CH₂-CH₂-CH₂-O-]

δ = 125,58 [C^{4,5}]

δ = 149,98 [C²]

δ = 182,29 [CN]

Massenspektrum; (FD, 8 KV): m/z

709,4 (27 %, [(C₁₃H₂₄N₂O₂)₂Au⁺ / CN]; 463,3 (100 %, [M⁺ (C₁₃H₂₄N₂O₂)₂Au⁺]).

4.3.20 Synthese von Dichloro(2,3-Dihydro-1,2-di(3'-methoxypropyl)-4,5-dimethylimidazol-2-yliden)dimethylstannan (43a)

Eine frisch bereitete Lösung von 0,96 g (4,00 mmol) 2,3-Dihydro-1,3-di(3-methoxypropyl)-4,5-dimethyl-2-yliden in 30 ml THF wird bei 0°C langsam einer Lösung von 0,88 g (4,00 mmol) Dichlordimethylstannan in 10 ml THF zugetropft. Nach einer Stunde wird das Lösungsmittel auf wenige Milliliter reduziert, die gesättigte Lösung auf -10 °C heruntergekühlt und der farblose Kristallbrei abfiltriert.

Ausbeute : 1,81 g (3,92 mmol), 98,1 % d. Th., farblose Kristalle

¹H-NMR (CDCl₃):

δ = 1,24 [s, 6H; Sn-CH₃]

δ = 2,06 [sext., 4H; -N-CH₂-CH₂-CH₂-O-]; ³J = 3,39 Hz

δ = 2,13 [s, 6H; C^{4,5}-CH₃]

δ = 3,25 [s, 6H; O-CH₃]

δ = 3,37 [t, 4H; -N-CH₂-CH₂-CH₂-O-]; ³J = 5,5 Hz

δ = 4,24 [m, 4H; -N-CH₂-CH₂-CH₂-O-]

¹³C-NMR (CDCl₃):

δ = 8,42 [C^{4,5}-CH₃]

δ = 11,32 [Sn-CH₃]

δ = 31,05 [-N-CH₂-CH₂-CH₂-O-]

δ = 45,04 [-N-CH₂-CH₂-CH₂-O-]

δ = 58,52 [-O-CH₃]

δ = 68,60 [-N-CH₂-CH₂-CH₂-O-]

δ = 126,14 [C^{4,5}]

δ = 159,17 [C²]

¹¹⁹Sn-NMR (CDCl₃):

δ = -212,30 [m]

Massenspektrum (EI, 70 eV), [m/z] :

444,8 (8 %, [M⁺ - CH₃]) , 424,9 (13 %, [M⁺ - Cl]), 394,8 (4 %, [M⁺ - 2 CH₃ - Cl]),
225,1 (100 % [C₁₃H₂₄N₂O₂ - CH₃]), 182,0 (42 %, [C₁₃H₂₄N₂O₂ - C₂H₄OCH₃]).

4.3.21 Reaktion von 43a mit Silbertetrafluoroborat

Eine Lösung von 0,85 g (1,83 mmol) **43a** in 20 ml THF wird bei 0°C langsam 0,71 g (3,67 mmol) Silbertetrafluoroborat zugetropft. Die Lösung trübt sich sofort, Silberchlorid fällt aus. Nach Abtrennen des Silberchlorids wird das Filtrat eingengt.

Ausbeute: 0,73 g (1,44 mmol), 78,3 % d. Th.,
zart violette, sehr hydrolyseempfindliches Öl.

¹H-NMR (CD₂Cl₂):

δ = 1,25 [s, 3H; Sn-CH₃],
δ = 2,04 [m, 4H; -N-CH₂-CH₂-CH₂-O-]
δ = 2,23; 2,25 [s, s; 6H; C^{4,5}-CH₃]
δ = 3,29; 3,33 [s, s; 6H; O-CH₃]
δ = 3,40 [t, 4H; -N-CH₂-CH₂-CH₂-O-]; ³J = 5,18 Hz
δ = 4,15; 4,25 [t, t; 4H; -N-CH₂-CH₂-CH₂-O-]; ³J = 6,91; 7,72 Hz

¹³C-NMR (CD₂Cl₂):

δ = 8,35 [C^{4,5}-CH₃]
δ = 8,98 [Sn-CH₃]
δ = 29,84; 30,58 [-N-CH₂-CH₂-CH₂-O-]
δ = 44,77; 45,93 [-N-CH₂-CH₂-CH₂-O-]
δ = 58,70; 58,92 [-O-CH₃]
δ = 68,66; 68,94 [-N-CH₂-CH₂-CH₂-O-]
δ = 126,31; 129,33 [C^{4,5}]
δ = 153,62 [C²]

¹⁹F-NMR (CDCl₃):

δ = -150,37 [s]

Massenspektrum (EI, 70 eV), [m/z] :

425,2 (30 %, [M⁺ (C₁₃H₂₄N₂O₂)Sn(CH₃)₂Cl⁺]) , 241,3 (100 %, [C₁₃H₂₅N₂O₂⁺]).

4.3.22 Synthese von Dichloro(2,3-Dihydro-1,2-di(3'methoxypropyl)-4,5-dimethylimidazol-2-yliden)diphenylstannan (43b)

Eine frisch bereitete Lösung von 1,05 g (4,37 mmol) 2,3-Dihydro-1,3-di(3-methoxypropyl)-4,5-dimethyl-2-yliden in 30 ml THF wird bei 0°C langsam einer Lösung von 1,50 g (4,37 mmol) Dichlordiphenylstannan in 10 ml THF zugetropft. Nach einer Stunde wird das Lösungsmittel auf wenige Milliliter reduziert, die gesättigte Lösung auf -10 °C heruntergekühlt und der farblose Kristallbrei abfiltriert.

Ausbeute : 2,35 g (4,02 mmol), 92,1 % d,Th., farblose Kristalle

¹H-NMR (C₆D₆):

δ = 1,35 [s, 6H; C^{4,5}-CH₃]

δ = 2,03 [quint., 4H; -N-CH₂-CH₂-CH₂-O-]; ³J = 5,97 Hz

δ = 2,64 [t, 4H; -N-CH₂-CH₂-CH₂-O-]; ³J = 5,34 Hz

δ = 2,97 [s, 6H; O-CH₃]

δ = 4,25 [m, 4H; -N-CH₂-CH₂-CH₂-O-]

δ = 7,30 [m, 2H; Ph-H]

δ = 7,43 [m, 4H; Ph-H]

δ = 9,27 [m, 4H; Ph-H]

¹³C-NMR (C₆D₆):

δ = 7,62 [C^{4,5}-CH₃]

δ = 31,34 [-N-CH₂-CH₂-CH₂-O-]

δ = 45,31 [-N-CH₂-CH₂-CH₂-O-]

δ = 58,27 [-O-CH₃]

δ = 68,73 [-N-CH₂-CH₂-CH₂-O-]

δ = 125,13 [C^{4,5}]

δ = 128,83, 129,99, 137,97, 141,87 [C(Phenyl)]

δ = 163,62 [C²]

^{119}Sn -NMR (CDCl_3):

$$\delta = -218,4$$

Massenspektrum (FD, 8 KV), [m/z] :

$$549,2 (100 \%, [\text{M}^+ (\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2)\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Cl}^+]) , 241,0 (33 \%, [\text{C}_{13}\text{H}_{25}\text{N}_2\text{O}_2^+]).$$

4.3.23 Reaktion von 43b mit Silbertetrafluoroborat

Eine Lösung von 2,33 g (4,00 mmol) **43b** in 20 ml THF wird bei 0°C langsam zu 0,77 g (4,00 mmol) Silbertetrafluoroborat zugetropft. Die Lösung trübt sich sofort, es fällt Silberchlorid aus. Nach Abtrennen des Silberchlorids wird das Filtrat eingengt und ein farbloser, sehr empfindlicher Feststoff erhalten.

Ausbeute : 2,28 g (3,6 mmol), 78,3 % d. Th., farbloser Feststoff

^1H -NMR (CD_2Cl_2):

$$\delta = 2,04 [\text{m}, 4\text{H}; -\text{N}-\text{CH}_2-\underline{\text{CH}}_2-\text{CH}_2-\text{O}-]$$

$$\delta = 2,22 [\text{s}, 6\text{H}; \text{C}^{4,5}-\underline{\text{CH}}_3]$$

$$\delta = 3,28 [\text{s}, 6\text{H}; \text{O}-\underline{\text{CH}}_3]$$

$$\delta = 3,38 [\text{t}, 4\text{H}; -\text{N}-\underline{\text{CH}}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-]; {}^3\text{J} = 5,55 \text{ Hz}$$

$$\delta = 4,15 [\text{t}, 4\text{H}; -\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\underline{\text{CH}}_2-\text{O}-]; {}^3\text{J} = 7,22 \text{ Hz}$$

$$\delta = 7,13 - 8,57 [\text{m}, 10 \text{ H}; \text{Ph}-\text{H}]$$

^{13}C -NMR (CD_2Cl_2):

$$\delta = 8,31; 8,81 [\text{C}^{4,5}-\underline{\text{C}}\text{H}_3]$$

$$\delta = 29,81; 30,93 [-\text{N}-\text{CH}_2-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{CH}_2-\text{O}-]$$

$$\delta = 44,71; 45,79 [-\text{N}-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-]$$

$$\delta = 58,67 [-\text{O}-\underline{\text{C}}\text{H}_3]$$

$$\delta = 68,62 [-\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{O}-]$$

$$\delta = 125,13 [\text{C}^{4,5}]$$

$$\delta = 127,27 - 136,91 [\text{m}, \text{C}(\text{Phenyl})]$$

$$\delta = 149,90 [\text{C}^2]$$

^{19}F -NMR (CDCl_3):

$$\delta = -150,37 \text{ [s]}$$

Massenspektrum (EI, 70 eV), [m/z] :

$$549,2 \text{ (25 \% , } [\text{M}^+ (\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2)\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Cl}^+]) \text{ , } 241,0 \text{ (100 \% , } [\text{C}_{13}\text{H}_{25}\text{N}_2\text{O}_2^+]) \text{ .}$$

4.3.24 Reaktion von 11 mit BF_3 -Etherat (47)

Einer frisch bereitete Lösung von 0,88 g (3,67 mmol) 2,3-Dihydro-1,3-di(3-methoxypropyl)-4,5-dimethyl-2-yliden in 20 ml THF werden bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ langsam 1,38 ml (11,01 mmol) BF_3 -Diethylether-Komplex zugetropft. Die Lösung färbt sich hellbraun. Man läßt das Gemisch langsam $0\text{ }^\circ\text{C}$ erreichen, entfernt das Lösungsmittel und erhält einen farblosen voluminösen Feststoff, der mit Toluol ein Gel ergibt.

Ausbeute : 1,08 g (3,5 mmol), 95,5 % d,Th., farbloser Feststoff.

^1H -NMR (C_6D_6):

$$\delta = 1,64 \text{ [s, 6H; C}^{4,5}\text{-CH}_3\text{]}$$

$$\delta = 1,88 \text{ [m, 4H; -N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-]}$$

$$\delta = 3,15 \text{ [s, 6H; O-CH}_3\text{]}$$

$$\delta = 3,29 \text{ [m, 4H; -N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-]}$$

$$\delta = 4,05 \text{ [t, 4H; -N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-]; } ^3\text{J} = 8,19 \text{ Hz}$$

^{13}C -NMR (C_6D_6):

$$\delta = 7,58 \text{ [C}^{4,5}\text{-CH}_3\text{]}$$

$$\delta = 30,71 \text{ [-N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-]}$$

$$\delta = 43,33 \text{ [-N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-]}$$

$$\delta = 58,46 \text{ [-O-CH}_3\text{]}$$

$$\delta = 70,14 \text{ [-N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-]}$$

$$\delta = 125,13 \text{ [C}^{4,5}\text{]}$$

$$\delta = 163,77 \text{ [C}^2\text{]}$$

^{19}F -NMR (C_6D_6):

$$\delta = -138,52; -148,56; -155,49$$

Massenspektrum (FD, 8 KV), [m/z] :

$$308,1 (100 \%, [\text{M}^+ (\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2)\text{BF}_3^+]).$$

Diimin-Synthesen

4.3.25 Synthese von 2,3-Bis(methoxyethylimino)butan (13a)

Eine Lösung von 14,85 g (172,5 mmol) Diacetyl und 25,93 g (345,0 mmol) 1-Amino-2-methoxyethan wird in 250 ml Toluol 5 h bei 50 °C gerührt. Der nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum verbleibende Rückstand wird zur Reinigung destilliert (2,8 mbar / 98 °C). Man erhält gelbe Kristalle.

Ausbeute : 29,7 g (148,29 mmol), 86 % d. Th., gelbe Kristalle.

^1H -NMR (C_6D_6):

$$\delta = 2,00 [\text{s}, 6\text{H}; \text{C}-\underline{\text{C}}\text{H}_3]$$

$$\delta = 3,16 [\text{s}, 6\text{H}; \text{O}-\underline{\text{C}}\text{H}_3]$$

$$\delta = 3,45 [\text{t}, 4\text{H}; -\text{N}-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{CH}_2-\text{O}-] ; {}^3\text{J} = 6,0 \text{ Hz.}$$

$$\delta = 3,61 [\text{t}, 4\text{H}; -\text{N}-\text{CH}_2-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{O}-] ; {}^3\text{J} = 6,0 \text{ Hz}$$

^{13}C -NMR (C_6D_6):

$$\delta = 12,6 [\text{C}-\underline{\text{C}}\text{H}_3]$$

$$\delta = 52,8 [-\text{N}-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{CH}_2-\text{O}-]$$

$$\delta = 58,6 [-\text{O}-\underline{\text{C}}\text{H}_3]$$

$$\delta = 73,3 [-\text{N}-\text{CH}_2-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{O}-]$$

$$\delta = 168,7 [\text{C}=\text{N}]$$

Massenspektrum (EI, 70 eV), [m/z] :

$$200,0 (100 \%, [\text{M}^+]) , 155,0 (68 \%, [\text{M}^+-\text{CH}_3-\text{OCH}_3]) \text{ und weitere Bruchstücke.}$$

4.3.26 Synthese von 2,3-Bis(methoxypropylimino)butan (13b)

Eine Lösung von 12,62 g (146 mmol) Diacetyl und 26,13 g (293 mmol) 1-Amino-3-methoxypropan wird in 250 ml Toluol 5 h bei 50 °C gerührt. Der nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum verbleibende Rückstand wird zur Reinigung destilliert (2,8 mbar / 89 °C). Man erhält ein gelbes Öl.

Ausbeute : 27,68 g (121 mmol), 83 % d. Th., gelbes Öl.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6):

$\delta = 1,87$ [m, 4H; -N-CH₂-CH₂-CH₂-O-]

$\delta = 1,93$ [s, 6H; C-CH₃]

$\delta = 3,11$ [s, 6H; O-CH₃]

$\delta = 3,32$ [t, 4H; -N-CH₂-CH₂-CH₂-O-], $^3\text{J} = 6,4$ Hz;

$\delta = 4,33$ [t, 4H; -N-CH₂-CH₂-CH₂-O-], $^3\text{J} = 6,4$ Hz;

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6):

$\delta = 12,5$ [C-CH₃]

$\delta = 31,7$ [-N-CH₂-CH₂-CH₂-O-]

$\delta = 49,4$ [-N-CH₂-CH₂-CH₂-O-]

$\delta = 58,8$ [-O-CH₃]

$\delta = 71,0$ [-N-CH₂-CH₂-CH₂-O-]

$\delta = 168,1$ [C=N]

Massenspektrum (EI, 70 eV), [m/z] :

229,0 (12 %, [M^+]), 169,0 (100 %, [M^+ -CH₃OCH₂CH₂])

und weitere Bruchstücke.

4.3.27 Synthese von 2,3-Bis(O,O'-dimethylphenylimino)butan (14c)

Methode 1

Eine Lösung aus 9,81 g (11,4 mmol) Diacetyl und 34,44 g (28,4 mmol) O,O'-Dimethylanilin in 100 ml Diethylether wird 4 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen wird das Lösungsmittel im Vakuum auf wenige Milliliter reduziert. Bei -10 °C scheiden sich nach kurzer Zeit große gelbe Kristalle ab.

Ausbeute : 28,7 g (98,1 mmol), 86,1 % d. Th., gelber Feststoff.

Massenspektrum (EI 70 eV), [m/z] :

293,1 (28 %, [M⁺ + 2 H]); 277,1 (10 %, [M⁺ - CH₃]); 189,1 (20 %), [M⁺ + 2 H - Xyl.]; 146,1 (100 %, [M⁺ /2]); 132,2 (15 %, [Xyl.-N=C]), weitere Bruchstücke.

Methode 2

Einer Lösung von 9,81 g (11,4 mmol) Diacetyl und 55,23 g (45,6 mmol) O,O'-Dimethylanilin in 150 ml Diethylether werden bei 0 °C vorsichtig 5,191 g (45,6 mmol) Bortrifluorid-Etherat zugetropft. Nach allmählichem Erwärmen auf RT bildet sich allmählich ein farbloser Niederschlag, der nach etwa sechs Stunden abgetrennt wird. Das Filtrat wird im Vakuum auf wenige Milliliter eingengt. Aus der verbleibenden gelben Flüssigkeit scheiden sich langsam große gelbe Kristalle ab.

Ausbeute : 24,3 g (82,1 mmol), 72,9 % d. Th., gelber Feststoff.

¹H-NMR (D₂O):

δ = 1,64 [s, 3H; N-CH₃]

δ = 2,31 [s, 6H; C-CH₃]

δ = 4,82 [s, D₂O zusammen mit 3 H; N-CH₃]

δ = 7,13 [s, 6H; Phenyl-H]

¹H-NMR (d₆-Aceton):

δ = 2,02 [s, 18 H; N-CH₃ und C-CH₃]

δ = 6,92 [m, 2H; Phenyl-H]

δ = 7,09 [m, 4H; Phenyl-H]

^{13}C -NMR (C_6D_6):

$$\delta = 17,5 \text{ [N-}\underline{\text{C}}\text{H}_3 \text{ und C-}\underline{\text{C}}\text{H}_3]$$

$$\delta = 118,2 \text{ [Phenyl-}\underline{\text{C}}\text{(p)}]$$

$$\delta = 121,4 \text{ [Phenyl-}\underline{\text{C}}\text{(o)}]$$

$$\delta = 128,6 \text{ [Phenyl-}\underline{\text{C}}\text{(m)}]$$

$$\delta = 143,1 \text{ [Phenyl-}\underline{\text{C}}\text{(-N)}]$$

$$\delta = 174,4 \text{ [C=N]}$$

^{13}C -NMR (d_6 -Aceton):

$$\delta = 17,5 \text{ [N-}\underline{\text{C}}\text{H}_3]$$

$$\delta = 19,4 \text{ [C-}\underline{\text{C}}\text{H}_3]$$

$$\delta = 125,5 \text{ [Phenyl-}\underline{\text{C}}\text{(p)}]$$

$$\delta = 126,8 \text{ [Phenyl-}\underline{\text{C}}\text{(o)}]$$

$$\delta = 130,2 \text{ [Phenyl-}\underline{\text{C}}\text{(m)}]$$

$$\delta = 151,0 \text{ [Phenyl-}\underline{\text{C}}\text{(-N)}]$$

$$\delta = 170,3 \text{ [C=N]}$$

^{19}F -NMR (C_6D_6):

$$\delta = -151$$

Massenspektrum (FAB, 70 eV), [m/z] :

$$331,2 \text{ (50 \% , [M}^+/\text{HF}_2\text{])}; 243,1 \text{ (63 \% , [Amin x 2])};$$

$$122,1 \text{ (100 \% , C}_8\text{H}_9\text{NH}_3^+\text{)] und weitere Bruchstücke.}$$

4.3.28 **Synthese von 2,3-Bisi(adamantylimino)butan (14b)**

Einer Mischung von 0,981 g (1,0 ml = 11,4 mmol) Diacetyl und 3,1 g (22,8 mmol) Adamantylamin in 50 ml Diethylether werden bei - 10 °C vorsichtig 2,6 g (22,8 mmol) Bortrifluorid-Etherat zugetropft. Nach sechs Stunden Rühren bei 0 °C wird der schwerlösliche beige Feststoff abfiltriert und im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute : 4,3 g , beiger Feststoff.

^{19}F -NMR (CD_3CN):

$$\delta = -151$$

^{11}B -NMR (CD_3CN):

$$\delta = -1$$

Massenspektrum (FAB, 70 eV), [m/z] :

441,2 (8 %, [M^+/BF_4]); 391,3 (100 %, [M^+/HF_2]); 303,1 (53 %, [$\text{M}^+/\text{BF}_4 - \text{Ada} - \text{H}$]);
288,0 (58 %, [$\text{M}^+/\text{BF}_4 - \text{Ada} - \text{H} - \text{CH}_3$]) und weitere Bruchstücke.

4.3.29 **Synthese von 1,2-Bis(adamantylimino)ethan (69)**

Ein Gemisch aus 2,0 g (13,22 mmol) Adamantylamin, 0,76 ml 40 %iger wässr. Glyoxallösung (6,61 mmol), 20 ml Diethylether und 10 ml Wasser werden 7 Stunden zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wird die etherische Phase abgetrennt. Es scheiden sich langsam farblose nadelförmige Kristalle ab.

Ausbeute : 1,47 g (4,5 mmol), 67,9 % d. Th., farblose Nadeln.

^1H -NMR (CD_2Cl_2):

$$\delta = 1,69 \text{ [m, 24H; } -\underline{\text{CH}_2}\text{]}$$

$$\delta = 2,09 \text{ [br, 6H; } -\underline{\text{CH}}\text{]}$$

$$\delta = 7,84 \text{ [s, 2H; } -\underline{\text{NH}}\text{]}$$

^{13}C -NMR (CD_2Cl_2):

$$\delta = 29,9 \text{ [} -\underline{\text{C}}\text{H-(Ad)]}$$

$$\delta = 36,7 \text{ [} -\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-(Ad)}\text{]}$$

$$\delta = 43,0 \text{ [} -\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-(Ad)}\text{]}$$

$$\delta = 58,6 \text{ [} -\text{N-}\underline{\text{C}} \text{ (Ad)}\text{]}$$

$$\delta = 157,8 \text{ [C=N]}$$

Massenspektrum (FD, 8 KV), [m/z] :

327,1 (100 %, [M^+]) .

Diimin-Komplexe

4.3.30 Synthese von [Chloro-(2,3-bis{methoxyethylimino}butan)-palladium(II)]chlorid (62)

Eine Lösung von 0,107 g (0,28 mmol) Di(benzonitril)palladium(II)chlorid in 30 ml Toluol wird bei RT mit 0,056 g (0,28 mmol) 2,3-bis(methoxyethyl)iminobutan versetzt und 1 Stunde gerührt. Die anfänglich rote Lösung färbt sich dabei gelb. Der Feststoff wird abfiltriert, mit Toluol und Petrolether mehrmals gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute : 0,092 g (0,24 mmol), 87,2 % d. Th., brauner Feststoff.

Massenspektrum (FAB, 70 eV), [m/z] :

343,0 (40 %, [M⁺]); 306,9 (100 % [M⁺- Cl]) und weitere Bruchstücke.

4.3.31 Synthese von Iodo-(2,3-bis{methoxypropylimino}butan)lithium (58)

Eine Lösung von 1,026 g (4,49 mmol) 2,3-bis(methoxypropyl)iminobutan in 30 ml Toluol wird bei RT mit 0,601 g (4,49 mmol) Lithiumiodid versetzt und 1 h gerührt. Die Reaktionsmischung färbt sich braun. Der Feststoff wird abfiltriert, mit Toluol und Petrolether mehrmals gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute : 1,53 g (4,22 mmol), 94 % d. Th., brauner Feststoff.

Massenspektrum (FAB, 70 eV), [m/z] :

235,2 (100 %, [M⁺]); 203,2 (4 % [M⁺-OCH₃]);

175,0 (10 %, [M⁺-CH₃OCH₂CH₂])

und weitere Bruchstücke.

4.3.32 **Synthese von [Chloro-(2,3-bis{methoxypropylimino}butan)-kupfer(II)]chlorid (59)**

Eine Lösung von 0,974 g (4,26 mmol) 2,3-bis(methoxypropyl)iminobutan in 30 ml Methanol wird bei RT mit 0,727 g (4,26 mmol) Kupfer(II)chlorid versetzt und 1 h gerührt. Die anfänglich gelbe Lösung färbt sich zunächst hellblau, wird aber mit zunehmendem Reaktionsfortschritt immer dunkler. Nach beendeter Reaktion wird abfiltriert, der entstandene grüne Feststoff mehrmals mit Methanol und Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute : 1,51 g (3,8 mmol), 89 % d. Th., grüner, schwer löslicher Feststoff.

Massenspektrum (FAB, 70 eV), [m/z] :

325,9 (27 %, [M⁺]); 291,2 (100 % [M⁺- Cl]) und weitere Bruchstücke.

4.3.33 **Synthese von [Chloro-(2,3-bis{methoxypropylimino}butan)-nickel(II)]chlorid (60)**

Eine Lösung von 1,083 g (4,74 mmol) 2,3-bis(methoxypropyl)iminobutan in 30 ml Methanol wird bei RT mit 0,615 g (4,74 mmol) Nickelchlorid versetzt. Das Reaktionsgemisch wird eine Stunde zum Sieden erhitzt. Die anfänglich gelbe Lösung färbt sich dabei dunkelbraun. Nach beendeter Reaktion wird abfiltriert, der entstandene gelbe Feststoff mehrmals mit Methanol und Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute : 1,61 g (4,5 mmol), 94,8 % d. Th., gelber, schwer löslicher Feststoff.

Massenspektren:

FAB, 70 eV, [m/z] :

549,2 (4 % [Bisdiimin-NiCl⁺]); 513,0 (4 % [Bisdiimin-Ni⁺]);
321,1 (100 %, C₁₂H₂₄N₂O₂NiCl [M⁺]); 286,0 (78 % [M⁺- Cl]);
169,2 (10 % [M⁺- NiCl - CH₃OCH₂CH₂]) und weitere Bruchstücke.

(Ei, 70 eV), [m/z] :

321,1 (62 %, [M⁺]); 284,1 (28 % [M⁺ - Cl]); 227,2 (28 %, [Ligand - H]);
213,1 (18 % [Ligand - CH₃]); 169,2 (100 % [M⁺ - Cl - Cu - CH₃OCH₂CH₂]);
weitere Bruchstücke.

4.3.34 **Synthese von [2-Difluoro-1,3-methoxypropyl-1,3,2-diaza- borolinium]tetrafluoroborat (61)**

Einer Lösung von 1,497 g (6,56 mmol) 2,3-bis(methoxypropyl)iminobutan in 30 ml Toluol werden bei 0 °C langsam 1,206 ml (13,11 mmol) Bortrifluoriddimethyletherat zugetropft. Die anfänglich gelbe Lösung wird dabei immer dunkler. Nach einer Stunde werden die flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum weitgehend entfernt, dem braunen Gel Petrolether zugegeben und weiter am Vakuum getrocknet.

Ausbeute : 2,31 g (6,3 mmol), 96,3 % d. Th., farbloser, in org. LM gut löslicher Feststoff.

¹⁹F-NMR (Aceton-d₆):

δ = -150,1 [BF₄⁻]

δ = -145,5 [-BF₂]

¹¹B-NMR (Aceton-d₆):

δ = - 1,3 [BF₄⁻]

δ = + 4,7 [-BF₂]

Massenspektrum (FAB, 70 eV), [m/z] :

277,1 (100 %, [M⁺]); 258,0 (4 % [M⁺ - F]);

217,0 (8 %, [M⁺ - CH₃OCH₂CH₂ - H])

und weitere Bruchstücke.

Iminoimidazolinsynthesen

4.3.35 Synthese von 1,3-Di(tert.-butyl)-2-trimethylsilyliminoimidazolin (15)

Einer Lösung von 1,19 g (7,09 mmol) N,N'-Di-tert-Butylethylendiimin in 30 ml THF werden 0,55 g (14,2 mmol) Kalium zugesetzt. Die farblose Lösung wird blutrot. Ist alles Kalium verbraucht, wird auf 0 °C abgekühlt und langsam 1 ml Trimethylsilylisothiocyanat zugetropft. Nach Erwärmen auf RT wird eine weitere Stunde gerührt, wobei sich ein farbloser Feststoff bildet. Der Feststoff wird abfiltriert, das rote Filtrat im Hochvakuum auf ca. 10 ml eingengt und mit wenigen ml Pentan versetzt. Ein gelbes Öl scheidet sich vom Rest der Lösung ab. Es wird abgetrennt und mehrmals mit Pentan gewaschen.

Ausbeute: 0,458 g (1,71 mmol = 24,17 % der Theorie), gelbes Öl.

¹H-NMR (C₆D₆):

δ = 0,24 [s, 9H; -Si(CH₃)₃]

δ = 1,09 [s, 9H; C-(CH₃)₃ {cis bzgl. Si(CH₃)₃}]

δ = 1,20 [s, 9H; C-(CH₃)₃ {trans bzgl. Si(CH₃)₃}]

δ = 5,63 [s, 2H; C^{4,5}-H]

¹³C-NMR (C₆D₆):

δ = 4,6 [-Si(CH₃)₃]

δ = 29,7 [-C-(CH₃)₃ {cis bzgl. Si(CH₃)₃}]

δ = 31,0 [-C-(CH₃)₃ {trans bzgl. Si(CH₃)₃}]

δ = 54,7 (50,8) [-C-(CH₃)₃ {cis bzgl. Si(CH₃)₃}]

δ = 57,8 (60,9) [-C-(CH₃)₃ {trans bzgl. Si(CH₃)₃}]

δ = 127,1 [C^{4,5}]

δ = 157,5 [C²]

Massenspektrum (FD, 8 KV): [m/z] :

267,3 (100 %, [M⁺]).

4.3.36 **Synthese von 1,3-Di(tert.-Butyl)-2-iminoimidazolin (16)**

Einer Lösung von 2,0 g (11,88 mmol) N,N'-Di-tert-Butylethylendiimin in 30 ml THF werden 0,50 g (12,79 mmol) Kalium zugesetzt. Die farblose Lösung wird blutrot. Nach ca. 30 min. wird unumgesetztes Kalium entfernt, auf 0 °C abgekühlt und langsam 1,51 ml (11,88 mmol) Trimethylchlorsilan zugetropft. Die Lösung entfärbt sich, Kaliumchlorid fällt aus. Danach werden bei RT weitere 0,5 g Kalium zugegeben, wodurch sich die Lösung erneut rot färbt. 30 min. später wird unumgesetztes Kalium entfernt, auf 0 °C abgekühlt und langsam eine Lösung von 1,26 g (11,88 mmol) Bromcyan in 10 ml THF zugetropft. Der farblose Feststoff wird abfiltriert und das gelbe Filtrat im Hochvakuum von seinen flüchtigen Bestandteilen getrennt. Das verbleibende gelbe Öl ist sehr empfindlich und reagiert unter Aufnahme eines Protons des Lösungsmittels zum gewünschten Produkt.

Ausbeute: 2,12 g (10,85 mmol = 88,62 % der Theorie), farbloses Öl.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6):

$\delta = 1,04$ [s, 18H; C-(CH₃)₃]

$\delta = 7,86$ [s, 2H; C^{4,5}-H]

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6):

$\delta = 28,9$ [-C-(CH₃)₃]

$\delta = 57,6$ [C-(CH₃)₃]

$\delta = 123,1$ [C^{4,5}]

$\delta = 157,4$ [C²]

Massenspektrum (FD, 8 KV), [m/z] :

195,0 (100 %, [M⁺]).

4.3.37 Versuch der Synthese von 1,3-Diadamantyl-2-trimethylsilyliminoimidazolin (70)

Einer Lösung von 0,068 g (0,21 mmol) 1,2-Bis(adamantylimino)ethan in 20 ml THF werden 0,02 g (0,51 mmol) Kalium zugesetzt. Die farblose Lösung wird blutrot. Wird kein Kalium mehr verbraucht, entfernt man das restliche Kalium, kühlt auf 0 °C ab und läßt langsam 0,03 ml (0,21 mmol) Trimethylsilylisothiocyanat zutropfen. Nach Erwärmen auf RT wird eine weitere Stunde gerührt, wobei sich ein farbloser Feststoff bildet. Der Feststoff wird abfiltriert, das Filtrat im Hochvakuum auf ca. 10 ml eingeeengt und mit wenigen ml Pentan versetzt. Der entstehende farblose Feststoff wird abfiltriert und mehrmals mit Pentan und Diethylether gewaschen.

Ausbeute: 0,036 g farbloser Feststoff.

Massenspektrum (FAB; 70 eV), [m/z] :

428,9 (7 %, [M⁺ + 2 H]); 398,8 (8 % [M⁺ - 2 Me + 2 H]);
354,9 (14 % [M⁺ - SiMe₃ + 2 H]); 326,7 (23 %, [Diimin]);
221,0 (58 % [M⁺ - SiMe₃ - Adamantyl + 2 H]);
206,9 (100 % [M⁺ - NSiMe₃ - Adamantyl + 2 H]);
192,1 (93 % [M⁺ - CNSiMe₃ - Adamantyl]) und weitere Bruchstücke.

5 Zusammenfassung

Die Optimierung der Synthese des N-funktionalisierten Imidazol-2-ylidens **11** und die nachfolgende Untersuchung seiner Koordinationseigenschaften an elektrophilen Reaktionszentren bilden den Hauptteil der vorliegenden Arbeit.

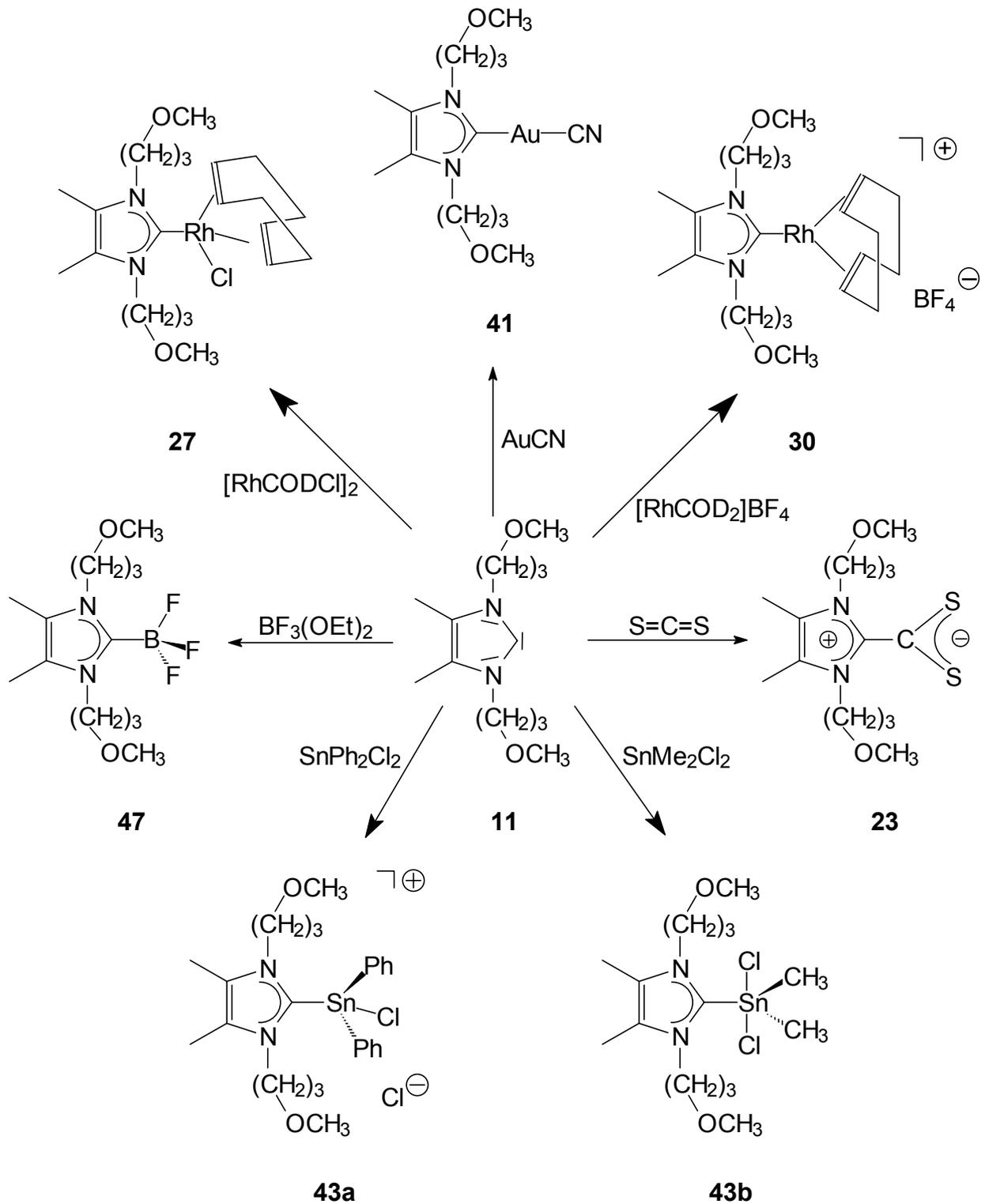
Die nach dem bewährten Aufbauschema durch Reduktion des entsprechenden Thioimidazols mit Kalium (Schema 1) erfolgende Synthese von **11** verläuft im Gegensatz zur Bildung des Methoxyethyl-Derivates **19** quantitativ und erfordert keine weitere Aufarbeitung. Der relative Stabilitätszuwachs beim Übergang vom Methoxyethyl- zum Methoxypropylderivat kann durch die spektroskopischen Befunde nicht geklärt werden. Die begrenzte Lagerfähigkeit von **11** sowie die Stabilisierung durch THF bedingen die Verwendung von ausschließlich frisch bereiteten Carbenlösungen zur Bildung der Lewis Säure-Base-Addukten. Ob sich bei der Umsetzung mit Metallverbindungen die Monocarben- oder Dicarben-Metallkomplexe bevorzugt bilden wird von mehreren Faktoren bestimmt. So erleichtern z.B. weitere σ - und π - Akzeptoren (-Cl, -CN, -CO, -OAc) am Zentralmetall, bedingt durch dortigen Abzug von Elektronendichte, den nucleophilen Angriff eines zweiten (dritten) Carbenmoleküls und somit die Bildung von Dicarben-Metallkomplexen. Sterisch anspruchsvolle Liganden hingegen, sowie σ -Donorliganden (Alkyl, Aryl, COD) begünstigen die Bildung der Monocarben-Metallkomplexe.

Desweiteren scheinen die Oxidationsstufe des Zentralmetalls, Größe und Stabilität des Gegenanions und auch das Lösungsmittel einen Einfluß auf die Geometrie des resultierenden Metallkomplexes auszuüben.

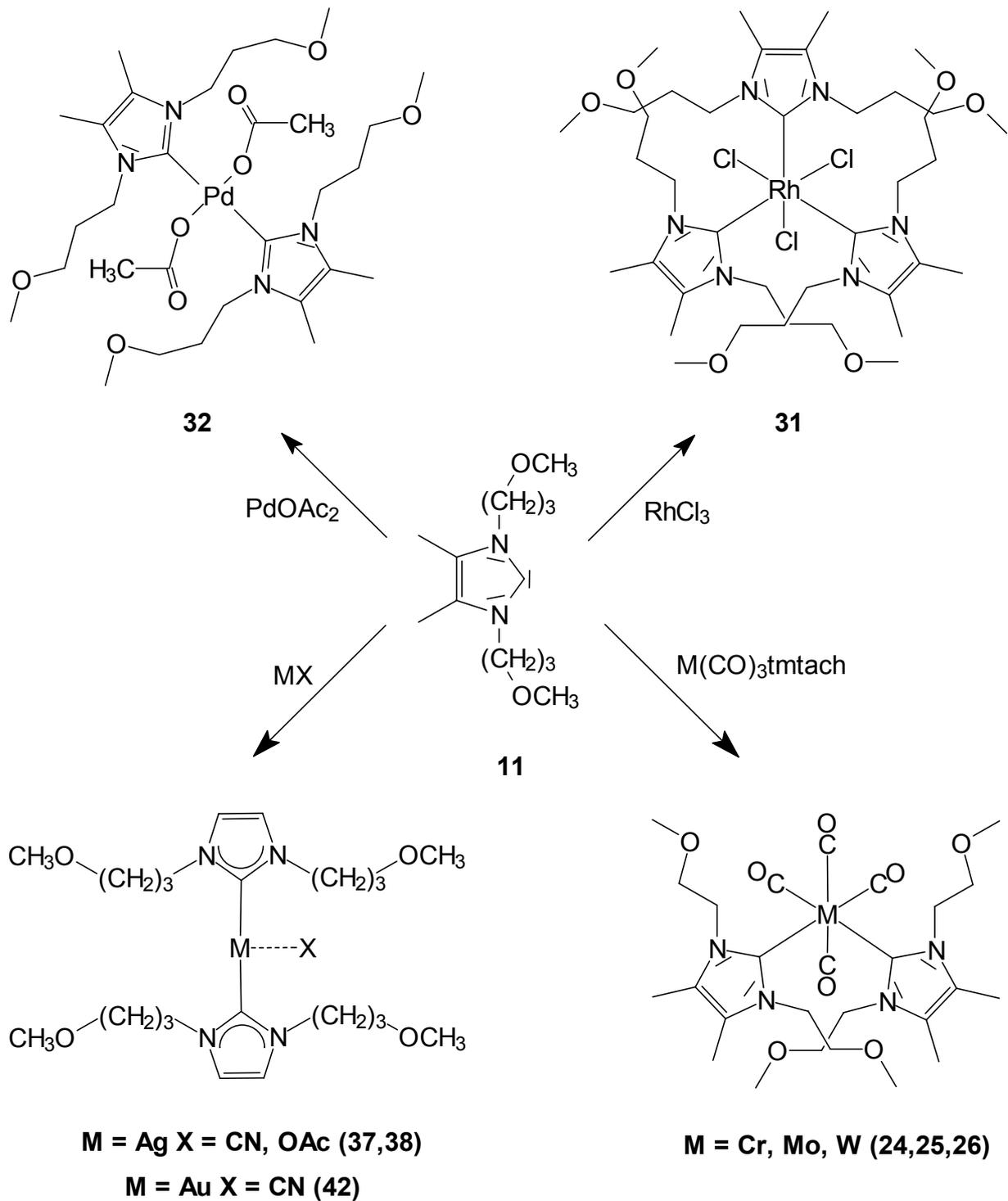
Die Konkurrenz des stark basischen Carbenliganden mit den Etherfunktionen ist wahrscheinlich der Grund dafür, daß in keiner der vorliegenden Verbindungen die Chelatkoordination des „Ether-Carbens“ beobachtet werden kann.

Versuche zur Schaffung freier Koordinationsstellen in **27**, **32**, **43a** und **43b** durch Chlorid- bzw. Acetatabstraktion ergeben in Lösung sehr instabile Verbindungen, deren NMR- und Massenspektren die Signale der gewünschten Produkte enthalten. Der strukturelle Nachweis durch Anfertigung einer Kristallstrukturanalyse konnte jedoch aufgrund der in Lösung rasch eintretenden Zersetzung in keinem der Fälle erbracht werden.

Die nachfolgenden Reaktionsschemata 4 und 5 zeigen die in vorliegender Arbeit synthetisierten Carben-Metallkomplexe im Überblick.



Schema 4: Übersicht der Monocarben-Metallkomplexe

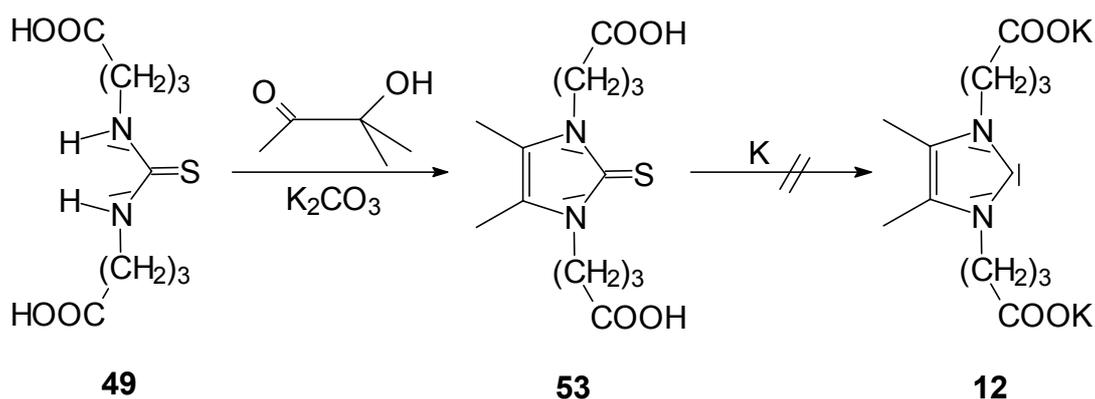
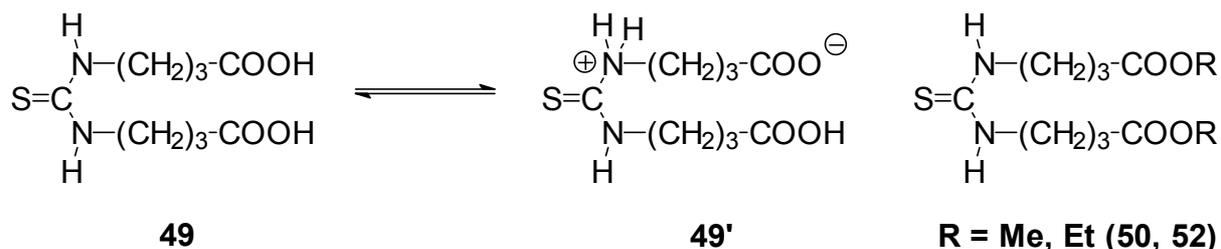


Schema 5: Übersicht der Di- (Tri-) carben-Metallkomplexe

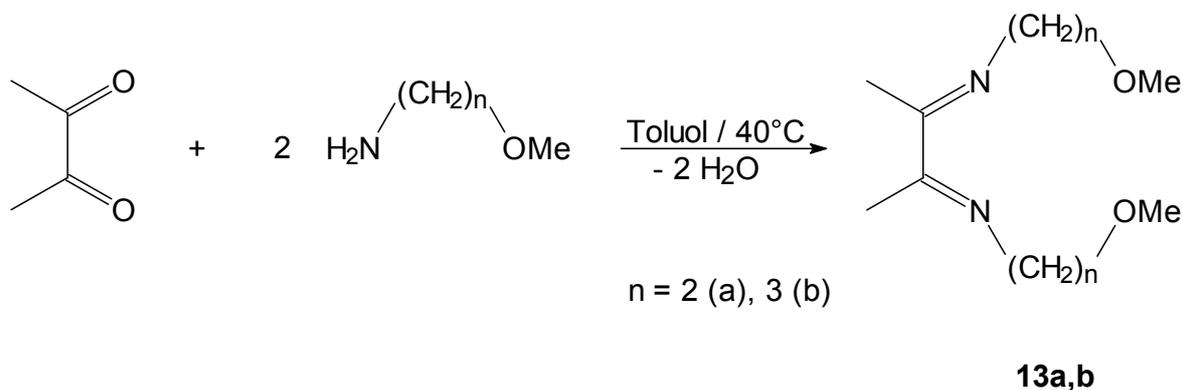
Im Gegensatz zu **11** läßt sich das Carboxylatpropyl-funktionalisierte Carben **12** auf dem in Schema 1 vorgestellten Syntheseweg nicht darstellen.

Zwar sind die Thioharnstoffe **49**, **50** und **52** noch relativ leicht zugänglich und auch die Cyclisierung zum Thioimidazol **53** ist machbar, die Reduktion zum Carben konnte jedoch mit den geeigneten Abfangreaktionen nicht nachgewiesen werden.

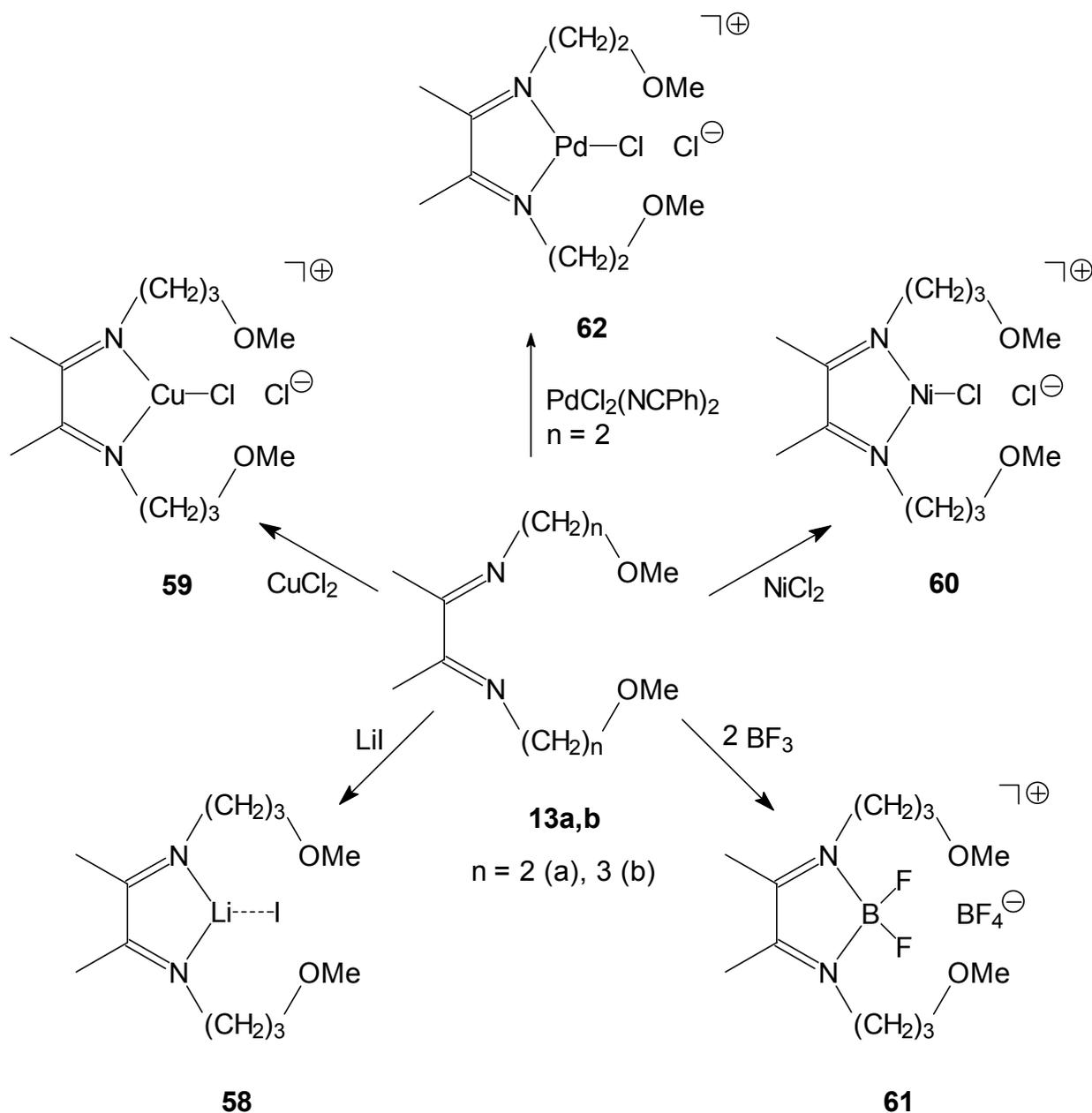
Da die Reduktionsmethode zur Synthese von **12** nicht geeignet ist, kann versucht werden Metallkomplexe von **12** über das entsprechende Imidazoliumsalz zu erhalten, dessen Darstellung Ziel nachfolgender Arbeiten sein kann.



Die Synthese der alkoxyfunktionalisierten α -Diketodiimine (Diacetyldiimine) **13a,b** erfolgt durch Kondensation des jeweiligen primären Amins mit Diacetyl in Toluol.

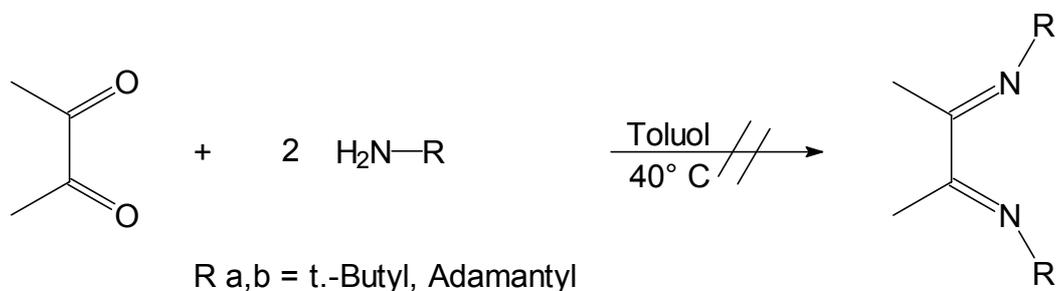
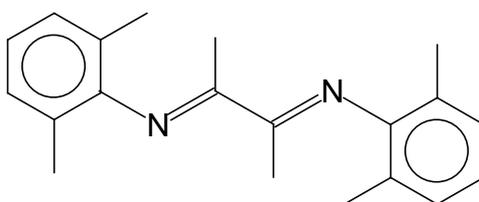
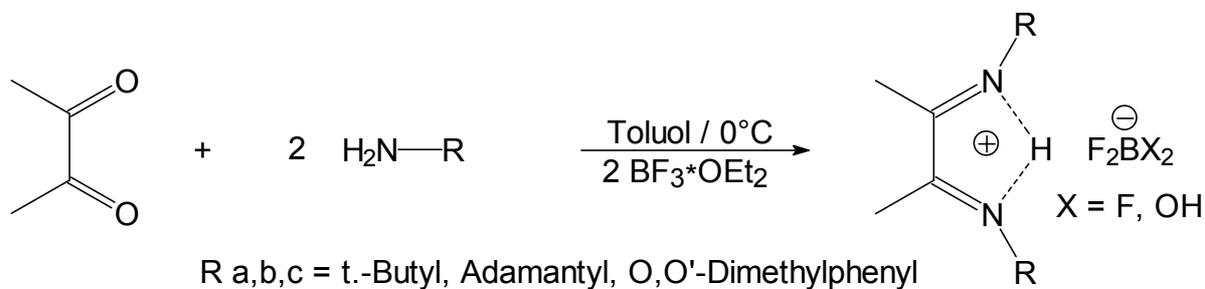
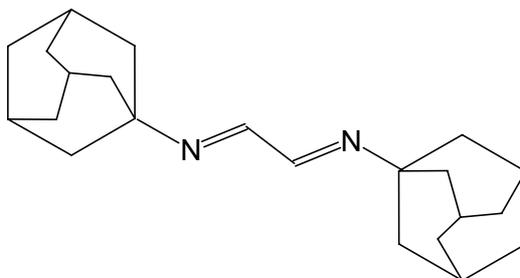


Wie die angefertigte Kristallstrukturanalyse ergab, liegt **13a** in trans-Konfiguration vor. Die Bildung von Metallkomplexen verläuft rasch und es entstehen in den meisten Fällen schwerlösliche, relativ stabile Feststoffe, die in Schema 6 zusammengefasst dargestellt werden. Leider kann als Folge dieser Schwerlöslichkeit eine ausreichende Charakterisierung der Komplexe nicht vorgenommen werden, eine Chelatisierung der Etherfunktionen scheint jedoch in gegebener Zusammensetzung nicht vorzuliegen.



Schema 6: Übersicht der Metallkomplexe alkoxyfunktionalisierter α -Diimine **13 a, b**

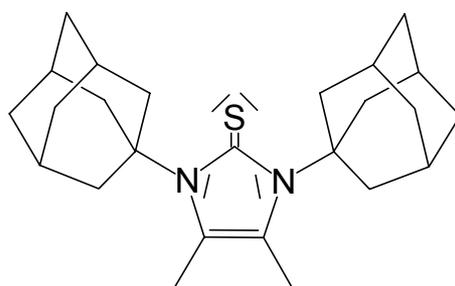
Die Synthese von 2,3-dimethyl-1,4-diazabuta-1,3-dienen ^[14] mit sterisch anspruchsvollen Resten an den Stickstoffatomen gelingt auf die einfache Methode nur im Fall des O,O'-Dimethylphenylderivates **14c** das, wie die Kristallstrukturanalyse bestätigt, die erwartete trans-Konfiguration aufweist.

**14a,b****14c****64 a,b,c****69**

Der Zugang zum tert.-Butyl- und Adamantylderivat hingegen gelingt erst durch Zusatz der starken Lewis-Säure BF_3 . Dabei entstehen die protonierten Diimine **64 a, b, c**, die mit ihren Anionen (BF_4^- , HF_2^-) in engem Kontakt stehen.

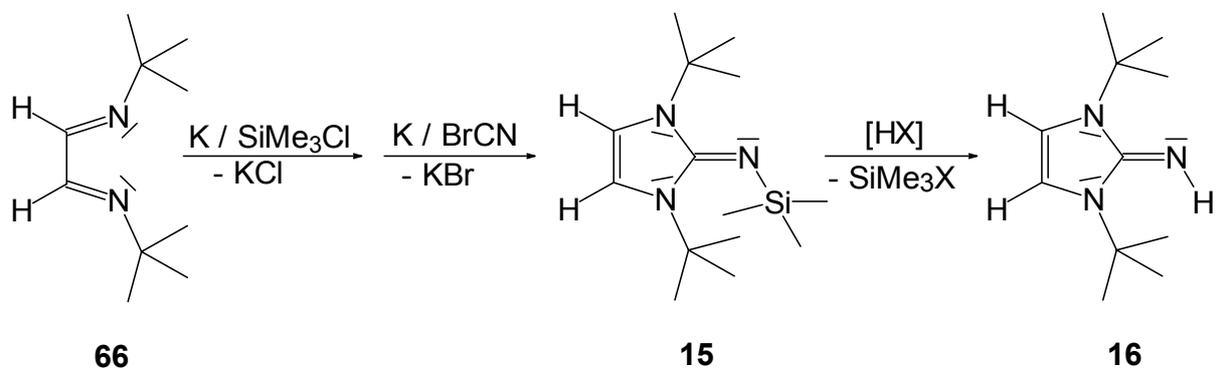
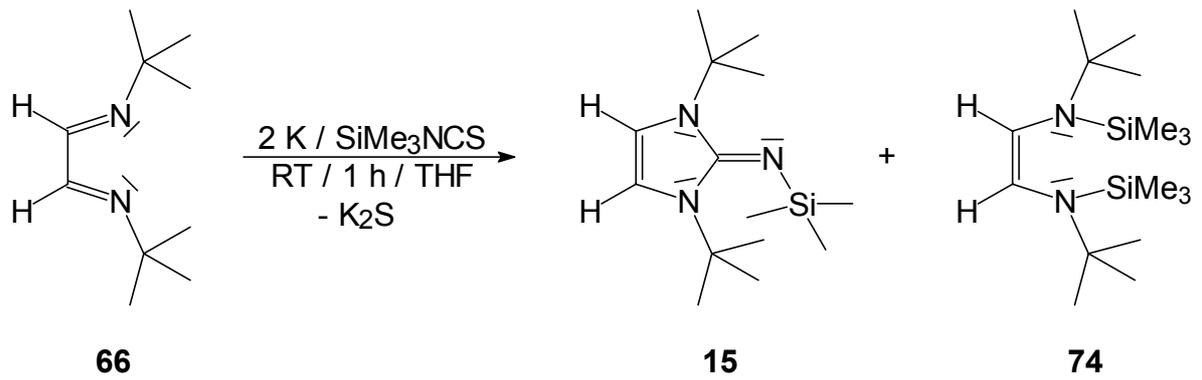
Im Gegensatz zum Diacetylderivat 2,3-Bis{adamantylimino}butan **14b** läßt sich das Glyoxalderivat 1,2-Bis{adamantylimino}ethan **69** problemlos durch direkte Reaktion von Glyoxal und Adamantylamin als stabilen Feststoff erhalten. Die Ausbildung intermolekularer H-Brücken und Tautomerie zwischen Imin- und Enamin- Anordnung bedingen wohl die vermehrte Stabilität der Glyoxaldiimine verglichen mit ihren verwandten Diacetyldiiminen.

Der kristallographische Beweis ob, durch Reduktion von **64b** und nachfolgende Cyclisierung mit Schwefelkohlenstoff, das 2-Thioimidazol **8b** tatsächlich gebildet wurde steht zwar noch aus, der Molekülpeak und das Fragmentierungsschema im Massenspektrum zeigen jedoch deutlich das Vorliegen der Verbindung **8b** an.

**8b**

Versuche 1,3-Di-(tert.-butyl)-2-trimethylsilyliminoimidazolin **15** durch Reduktion von 1,2-Bis(tert.-butylimino)ethan **66** und anschließender Reaktion mit Trimethylsilyl-isothiocyanat zu synthetisieren verlaufen nicht befriedigend. Die Ausbeuten sind schlecht da als Nebenprodukt das zweifach silylierte Ethendiamin **74** in großem Umfang gebildet wird und die Trennung beider Produkte aufgrund der Sensibilität des 2-Trimethylsilyliminoimidazolins **15** weitere Schwierigkeiten mit sich bringt.

Erfolgreicher gestaltet sich dagegen die mehrstufige Reaktion, bei der anstelle von Trimethylsilylisothiocyanat Trimethylsilylchlorid und Bromcyan zur Cyclisierung verwendet wird. Dabei wird ausschließlich das 2-Trimethylsilyliminoimidazolin in guten Ausbeuten erhalten, das problemlos zum 2-Iminoimidazolin **16** weiterreagiert.



6 Literaturverzeichnis

- 1 M. Regitz, *Angewandte Chemie* **1991**, 103, 691; E. Buchner, T. Curtis, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **1885**, 8, 2377; F. O. Rice, A. L. Glasebrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1934**, 56, 2381; W. Sander, G. Bucher, S. Wierlacher, *Chem. Rev.* **1993**, 93, 1583; W. Kirmse, *Carbene, Carbenoide und Carbenanaloge*, Verlag Chemie, Weinheim **1969**; T. L. Gilchrist, C. W. Rees, *Carbene, Nitrene und Dehydroaromaten*, Dr. Alfred Hüthig Verlag, Heidelberg **1969**; C. Wentrup, *Reactive Molecules*, John Wiley & Sons, New York **1973**; M. J. Jones und Jr., R. A. Moss, *Carbenes Volume I*, John Wiley & Sons, New York **1973**; M. J. Jones und Jr., R. A. Moss, *Carbenes Volume II*, John Wiley & Sons, New York **1973**.
- 2 P. S. Skell, R. C. Woodworth, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, 78, 4496; P. S. Skell, A. Y. Garner, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, 78, 3408; P. S. Skell, A. Y. Garner, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, 78, 5430; J. March, *Advanced Organic Chemistry*, 4. ed., John Wiley & Sons **1992**, 195-202.
- 3 G. B. Schuster, *Adv. Phys. Org. Chem.* **1986**, 22, 311.
- 4 R. Gleiter, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 1475.
- 5 J. F. Harrison, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 4112; C. W. Bauschlicher, Jr., H. F. Schäfer, III, P. S. Bagus, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 7106; J. F. Harrison, C. R. Liedtke, J. F. Liebman, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 7162; D. Feller, W. T. Borden, E. R. Davidson, *Chem. Phys. Lett.* **1980**, 71, 22; W. W. Schöllner, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1980**, 124; L. Pauling, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1980**, 688; K. I. Irikura, W. A. Goddard, III, J. L. Beauchamp, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 48.
- 6 R. Hoffmann, G. D. Zeiss, G. W. Van Dine, *J. Am. Chem. Soc.*, **1968**, 90, 1485; N. C. Baird, K. F. Taylor, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 1333.
- 7 H. Tomioka, *Acc. Chem. Res.* **1997**, 30, 315; K. Hirai, K. Komatsu, H. Tomioka, *Chem. Lett.* **1994**, 503; H. Tomioka, T. Watanabe, K. Hirai, K. Furukawa, T. Takui, K. Itoh, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 6376.
- 8 R. R. Sauers, *Tetrahedron Letters* **1996**, 37, 149.
- 9 C. Heinemann, T. Müller, Y. Apeloig, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 2023.

- 10 C. Böhme, G. Frenking, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 2039.
- 11 A. J. Arduengo, III, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 361; A. J. Arduengo, III, H. V. R. Diaz, R. L. Harlow, M. Kline, *ibid.* **1992**, 114, 5530.
- 12 N. Kuhn, T. Kratz, *Synthesis* **1993**, 561.
- 13 W. A. Herrmann, C. Köcher, L. Gooßen, G. R. J. Artus, *Chem. Eur. J.* **1996**, 2, 1627;
- 14 Reviews: M. Regitz, *Angewandte Chemie* **1996**, 108, 791; W. A. Herrmann, C. Köcher *ibid.* **1997**, 109, 2257; D. Bourissou, O. Guerret, F. P. Gabbai, G. Bertrand, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 39-91; T. Weskamp, V. P. W. Böhm, W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* **2000**, 12-22 und dort zitierte Literatur.
HG: W. A. Herrmann, A. Runte, G. Artus, *J. Organom. Chem.* **1995**, 501, C1-C4; H. Schumann, J. Gottfriedsen, M. Glanz, S. Dechert, J. Demtschuk, *J. Organom. Chem.* **2001**, 617-618, 588-600; A. Wacker, H. Pritzkow, W. Siebert, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 789-793; Cameron Jones, *Chem. Comm.* **2001**, 2293-2298; F. E. Hahn, L. Wittenbecher, M. Kühn, T. Lügger, R. Fröhlich, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 617-618, 629-634; A. Schäfer, M. Weidenbruch, W. Saak, S. Pohl, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1995**, 1157-1158; F. Stabenow, W. Saak, M. Weidenbruch, *Chem. Comm.* **1999**, 1131-1132; D. J. Brauer, K. W. Kottsieper, Ch. Liek, O. Stelzer, H. Waffenschmidt, P. Wasserscheid, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 630, 177-184.
ÜM: M. H. Voges, C. Romming, M. Tilset, *Organometallics*, **1999**, 18, 529-533; C. D. Abernethy, J. A. C. Clyburne, A. H. Cowley, R. A. Cowley, R. A. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 2329-2330; H. G. Raubenheimer, Y. Stander, E. K. Marais; C. Thompson, G. J. Kruger, S. Cronje, M. Deetlefs, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 590, 158-168; C. D. Abernethy, A. H. Cowley, R. A. Jones, C. L. B. McDonald, P. Shukla, L. K. Thompson, *Organometallics* **2001**, 20, 3629-3631; C. D. Abernethy, J. A. C. Clyburne, A. H. Cowley, R. A. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 2329-2330; U. Kernbach, M. Ramm, P. Luger, W. P. Fehlhammer, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 333-335; R. Fränkel, U. Kernbac, M. Bakola-Christianopoulou, U. Plaia, M. Suter, W. Ponikwar, H. Nöth, C. Moinet, W. P. Fehlhammer, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 617-618, 530-545; Benno Bildstein, **Mini Review**, *ibid.*, 28-38; Alan H. Cowley, *ibid.* 105-109; J. Förstner, A. Kakoschke, R. Goddard, J. Rust, R. Wartchow, H. Butenschön, *ibid.*, 421-422; A. Fürstner, H. Krause, L. Ackermann, C. W.

- Lehmann, *Chem. Comm.* **2001**, 2240-2241; A. Fürstner, O. R. Thiel, L. Ackerman, H.-J. Schanz, S. P. Nolan, *J. Org. Chem.* **2000**, 65, 2204-2207; L. R. Titcomb, S. Caddick, F. G. N. Cloke, D. J. Wilson, D. McKerrecher, *Chem. Comm.* **2001**, 1388-1389; C. J. Mathews, P. J. Smith, T. Welton, A. J. P. White, D. J. Williams, *Organometallics* **2001**, 20, 3848-3850; L. Xu, W. Chen, J. F. Bickley, A. Steiner, J. Xiao, *J. Organomet. Chem.* **2000**, 598, 409-416; W. A. Herrmann, J. Schwarz, M. G. Gardiner, M. Spiegler, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 575, 80-86; H. M. J. Wang, Ch. Y. L. Chen, I. J. B. Lin, *Organometallics* **1999**, 18, 1216-1223; H. G. Raubenheimer, L. Lindeque, S. Cronje, *J. Organomet. Chem.* **1996**, 511, 177-184; H. J. Schönherr, H. W. Wanzlick, *Chem. Ber.* **1970**, 103, 1037-1046.
- 15 E. O. Fischer, A. Maasböl, *Angew. Chem.* **1964**, 76, 645; E. O. Fischer, *ibid.* 1974, 86, 651 (Nobel-Vortrag).
- 16 K. Öfele, C. G. Kreiter, *Chem. Berichte* **1972**, 105, 529; K. Öfele, M. Herberhold, *Z. Naturforsch.* **1973**, 28b, 306.
- 17 C. Köcher, W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* **1997**, 532, 261.
- 18 M. Elison, Dissertation, Technische Universität München, **1995**; C. Elschenbroich, A. Salzer, *Organometallicchemie*, 3. Aufl., Teubner, Stuttgart, **1990**, 279.
- 19 W. A. Herrmann, M. Elison, J. Fischer, C. Köcher, G. R. J. Artus, *J. Eur. Chem.* **1996**, 2, 772; P. E. Garrou, *Chem. Rev.* **1985**, 85, 171-185; W. A. Herrmann, C. P. Reisinger, M. Spiegler, *J. Organomet. Chem.* **1998**, 557, 93; M. G. Gardinger, W. A. Herrmann, C. P. Reisinger, J. Schwarz, M. Spiegler, *ibid.* **1999**, 572, 139; W. A. Herrmann, V. P. W. Böhm, C. P. Reisinger, *ibid.* **1999**, 576, 23; T. Westkamp, V. P. W. Böhm, W. A. Herrmann *ibid.* **2000**, 600, 12-22 und dort zitierte Literatur.
- M. Albrecht, R. H. Crabtree, J. Mata, E. Peris, *Chem. Comm.* **2002**, 32-33; E. Peris, J. A. Loch, J. Mata, R. H. Crabtree, *ibid.*, **2001**, 201-202; J. C. Garrison, R. S. Simons, W. G. Kofron, C. A. Tessier, W. J. Youngs, *ibid.*, 1780-1781; T.-L. Choi, R. H. Grubbs, *ibid.*, 2648-2649; A. M. Magill, D. S. McGuinness, K. J. Cavell, G. J. P. Britovsek, V. C. Gibson, A. J. P. White, D. J. Williams, A. H. White, B. W. Skelton, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 617-618, 546-560; W. A. Herrmann, V. P. W. Böhm, Ch. W. K. Gsöttmayr, M. Grosche, C.-P. Reisinger, Th. Westkamp, *ibid.*, 616-627; S. Caddick, F. G. N. Cloke, G. K. B. Clentsmith,

- P. B. Hitchcock, D. McKerrecher, L. R. Titcomb, M. R. V. Williams, *ibid.*, 635-639; T. M. Trnka, M. W. Day, R. H. Grubbs, *Organometallics*, **2001**, 20, 3845-3847; D. S. McGuinness, K. J. Cavell, *Organometallics*, **2000**, 18, 1596-1605; L. Xu; W. Chen, J. Xiao, *ibid.*, 19, 1123-1127; J. Huang, E. D. Stevens, S. P. Nolan, *ibid.*, 1194-1197; M. Prinz, M. Grosche, E. Herdtweck, W. A. Herrmann, *ibid.*, 1692-1694; W. Baratta, W. A. Herrmann, P. Rigo, J. Schwarz, J. *Organomet. Chem.* **2000**, 593-594, 489-493; V. P. W. Böhm, C. W. K. Gsöttmayr, T. Weskamp, W. A. Herrmann, *ibid.*, 595, 186-190; L. Jafarpour, E. D. Stevens, S. P. Nolan, *ibid.*, 606, 49-54; J. Schwarz, V. P. W. Böhm, M. G. Gardiner, M. Grosche, W. A. Herrmann, W. Hieringer, G. Raudaschel-Sieber, *Chem. Eur. J.* **2000**, 6, 1773-1780; Th. Weskamp, F. J. Kohl, W. Hieringer, D. Gleich, W. a. Herrmann, *Angew. Chemie* **1999**, 111, 2573-2576; U. Frenzel, Th. Weskamp, F. J. Kohl, W. C. Schattenmann, O. Nuyken, W. Hieringer, D. Gleich, W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem* **1999**, 586, 263-265; J. Huang, E. D. Stevens, S. P. Nolan, J. L. Petersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 2674-2678; Th. Weskamp, W. C. Schattenmann, M. Spiegel, W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 2631;
- Katalyse mit alkoxyfunktionalisierten Rutheniumkomplexen :
- S. Imhof, S. Randl, S. Blechert, *ibid.*, 1692-1693; S. Randl, S. J. Connon, S. Blechert, *ibid.*, 1692-1693.
- 20 A. Bader, E. Lindner, *Coord. Chem. Rev.*, **1991**, 108, 27; E. Lindner, S. Pautz, M. Haustein, *ibid.* **1996**, 155, 145; E. Lindner, J. Wald, K. Eichele, R. Fawzi, *J. Organomet. Chem.* **2000**, 601, 220; B. Cornils, W. A. Herrmann (Hrsg.), *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Complexes*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, **1996**, S. 248-256; Bernhard Demerseman, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 1247-1359.
- 21 W. A. Herrmann, Kontakte (Darmstadt) **1991**, 1, 23-42.
- 22 W. A. Herrmann, L. J. Gooßen, G. R. J. Artus, C. Köcher, *Organometallics*, **1997**, 16, 2472; C. Köcher, Dissertation, Technische Universität München **1997**; L. J. Gooßen, Dissertation, Technische Universität München **1997**, B. Çetinkaya, İ. Özdemir, P. H. Dixneuf, *J. Organomet. Chem.* **1997**, 534, 153; K.-M. Lee, J. C. C. Chen, I. J. B. Lin, *ibid.*, 2001, 617-618, 364-375; A. Caballero, E. Diez-Barra, F. A. Jalon, S. Merino, J. Tejada, *ibid.*, 395-398; H. Glas, E. Herdtweck, M. Spiegler, A.-K. Pleier, W. R. Thiel, *J. Organomet.*

- Chem.* **2001**, 626, 100; E. Valls, J. Suades, R. Mathieu, J. F. Pinella, A. Alvarez-Lerena, *ibid.*, 139-144; J. C.C. Chen, I. J. B. Lin, *Organometallics* **2000**, 19, 5113-5121; J. C. Garrison, R. S. Simons, J. M. Talley, C. Wesdemiotis, C. A. Tessier, W. J. Youngs, *ibid.*, 20, 1276-1278; A. A. D. Tulloch, A. A. Danopoulos, S. Kleinherz, M. E. Light, M. B. Hursthouse, G. Eastham, *ibid.*, 2027-2031; S. Gründemann, A. Kovacevic, M. Albrecht, J. W. Faller, R. H. Crabtree, *Chem. Comm.* **2001**, 2274-2275; P. L. Arnold, A. C. Scarisbrick, A. J. Blake, C. Wilson, *ibid.*, 2340-2341; J. C. C. Chen, I. J. B. Lin, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 839-840; A. A. D Tulloch, A. A. Danopoulos, S. Winston, S. Kleinherz, G. Eastham, *ibid.*, 4499-4506.
- 23 Übersicht : K. Vrieze, G. Van Koten, in G. Wilkinson (Hrsg.), *Comprehensive Coordination Chemistry*, Vol 2, p. 189 ff, Pergamon, Oxford **1987**.
T. Ito, N. Tanaka, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1970**, 32, 155-164; H. t. Dieck, A. Orlopp, *Ang. Chemie* **1975**, 246; H. t. Dieck, M. Svoboda, *Chem. Ber.* **1976**, 109, 1657-1664; L. Stamp, H. t. Dieck, *J. Organom. Chem.* **1984**, 277, 297-309 und dort zitierte Literatur; H. t. Dieck, M. Haarich, *ibid.*, **1985**, 291, 71-87; R. S. Herrick, K. L. Honde, J. S. McDowell, L. P. Kiczek, G. Bonavia, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 589, 29-37; W. Imhof, A. Göbel, R. Beckert, Th. Billert, H. Görls, *ibid.*, 590, 104-114; J. Scholz, G. A. Hadi, K.- H. Thiele, H. Görls, R. Weimann, H. Schumann, J. Sieler, *ibid.*, 626, 243-259; B. A. Jackson, L. M. Heuling, J. K. Barton, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 6218-6224; R. E. Mail, M. A. Garralda, R. Hernandez, L. Ibarlucea, E. Pinilla, M. R. Torres, *Organometallics*, **2000**, 19, 5310-5317; A. Kundu, B. P. Buffin, *ibid.*, **2001**, 20, 3635-3637; J. V. Slageren, F. Harte, D. J. Stufkens, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 847-855; R. Siebenlist, H.-W. Frühauf, K. Vrieze, W. J. J. Smeets, A. L. Spek, *ibid.*, 907-919. Katalyse : M. W. v. L., C. J. Elsevier, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 3926-3929; G. Milano, G. Guera, C. Pellecchia, L. Cavallo, *Organometallics*, **2000**, 19, 1343-1349.
- 24 Oxoimidazol: H.-D. Becker, *J. Org. Chem.* **1970**, Vol. 35, 2099-2102; Thioimidazole: K. N. Mehrotra, G. Singh, *Chem. Comm.* **1980**, 1001-1004; R. Faust, B. Göbelt, *Chem. Comm.* **2000**, 919-920; Imidazoliumsalze und Einsatz in der Olefinmetathese als Ru-Komplexe: L. Javapour, E. D. Stevens, S.P. Nolan, *J. Organomet. Chem.* **2000**, 606, 49-54; Iminoimidazoline: M. Zettlitzer, H. t. Dieck, E. T. K. Haupt, L. Stamp, *Chem. Ber.* **1986**, 119, 1868-1875; J. M.

- Hopkins, M. Bowdridge, K. N. Robertson, T. S. Cameron, H. A. Jenkins, J. A. C. Glyburne, *J. Org. Chem.* **2001**, 66, 5713-5716.
- 25 Übersicht: Lothar Weber, *Coordination Chem., Reviews*, **2001**, 215, 39-77 und dort zitierte Literatur.
- 26 H. T. Dieck, B. Bruder, K.-D. Franz, *Chem. Ber.* **1983**, 116, 136-145, K. Königsberger, H. Luna, K. Prasad, O. Repic, T. J. Blacklock, *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37, 9029-9032.
- 27 H. T. Dieck, K.-D. Franz, W. Majunke, *Z. Naturforschung*, **1975**, 30b, 922-925; P. Krumholz, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, 75, 2163; D. H. Busch, J. C. Bailar, *ibid.* **1956**, 78, 1137; S. Otsuka, T. Yoshida, A. Nakamura, *Inorg. Chem.* **1967**, 6, 20; H. C. Barany, E. A. Brande, M. Pianka, *J. Chem. Soc.* **1949**, 1898; H. Bock, H. T. Dieck, *Ang. Chem.* **1966**, 78, 549; *Int. Ed.* **1966**, 5, 520.
- 28 N. Kuhn, R. Fawzi, M. Steimann, J. Wiethoff, D. Bläser, R. Boese, *Z. Naturforsch.* **1995**, 50b, 1779.
- 29 C. P. Reisinger, Dissertation, Technische Universität München **1997**.
- 30 A. J. Arduengo, III, F. Davidson, H. V. R. Dias, J. R. Goerlich, D. Khasnis, W. J. Marshall, T. K. Prakasha, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 12742.
- 31 W. W. Levis, Jr., E. A. Weipert, *Chem. Abstracts* **1965**, 62, 9022 h.
- 32 Isabel Walker, Diplomarbeit, Universität Tübingen, **1998**.
- 33 Derivate des Imidazols, 38. 37. Teil dieser Serie : N. Kuhn, M. Steimann, S. Weyers, G. Henkel, *Z. Naturforsch.* **1999**, 54b, 434; N. Kuhn, H. Bohnen, G. Henkel, *ibid.*, **1994**, 49b, 1473; N. Kuhn, C. Maichle-Mößmer, M. Steimann, G. Weyers, *ibid.*, **1999**, 54b, 427.
- 34 N. L. Armanasco, M. V. Baker, M. R. North, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* **1997**, 1363-1368; N. L. Armanasco, M. V. Baker, M. R. North, B. W. Skelton, A. H. White, *ibid.*, **1998**, 1145-1149; M. V. Baker, M. R. North, *J. Organomet. Chem.* **1998**, 565, 225-230.
- 35 K. Öfele, W. A. Herrmann, D. Mihalios, M. Elison, E. Herdtweck, W. Scherer, J. Mink, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 459, 177-184; C. G. Kreiter, K. Öfele, G. W. Wieser, *Chem. Ber.* **1949**, 76, 109.
- 36 siehe z. B. Ch. Elschenbroich, A. Salzer, *Organometallchemie*, B. G. Teubner Stuttgart **1990**, S. 279.
- 37 E. Lindner, Th. Schneller, F. Auer, P. Wegner, H. A. Mayer, H. Bertagnolli, T. S. Ertel, W. Hörner, *Chem. Mater.* **1997**, 9, 1524; E. Lindner, B. Keppeler, H.

- A. Mayer, K. Gierling, R. Fawzi, M. Steimann, *J. Organomet. Chem.* **1996**, 526, 175; ; E. Lindner, B. Keppeler, R. Fawzi, M. Steimann, *Chem. Ber.* **1996**, 129, 1103; E. Lindner, B. Keppeler, P. Wegner, *Inorg. Chim. Acta*, **1997**, 258, 97; E. Lindner, Q. Wang, H. A. Mayer, A. Bader, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 458, 229; E. Lindner, Q. Wang, H. A. Mayer, A. Bader, H. Kühbauch, P. Wegner, *Organometallics* **1993**, 12, 3291; E. Lindner, H. Norz, *Z. Naturforsch.* **1989**, 44b, 1493; E. Lindner, H. Norz, *Chem. Ber.* **1990**, 123, 459 und darin zit. Literatur; Bernard Demerseman, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 2347-2359.
- 38 Cécilia Maichle-Mößmer, Elke Niquet, pers. Mitteilung.
- 39 S. Lee, J. F. Hardwig, *J. Org. Chem.* **2001**, 66, 3402; D. S. McGuinness, N. Saendig, B. F. Yates, K. J. Cavell, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 4029.
- 40 Ch. Elschenbroich, A. Salzer, *Organometallics*, B. G. Teubner Stuttgart **1990**, S. 484.
- 41 J.J. Pesek, W. R. Mason, *Inorg. Chem.* **1979**, 18, 924-928.
- 42 D. S. McGuinness, K. J. Cavell, *Organometallics* **2000**, 19, 741-748.
- 43 H. M. J. Wang, I. J. B. Lin, *Organometallics* **1998**, 17, 972-975; C. K. Lee, K. M. Lee, I. J. B. Lin, *Organometallics* **2002**, 21, 10-12; J. Pytkowics, S. Roland, P. Mangeney, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 631, 157-163.
- 44 A. J. Arduengo III, H. V. R. Dias, J. C. Calabrese, F. Davidson, *Organometallics* **1993**, 12, 3405.
- 45 R. G. Pearson, *Chemical Hardness*, Wiley-VCH, Weinheim **1997**.
- 46 N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemie der Elemente*, Verlag Chemie, Weinheim **1988**, 487; M. Veith, O. Recktenwald, *Topics in Current Chemistry Organotin Compounds*, Vol. 104, Springer Verlag, Berlin **1982**, S. 1.
- 47 J. J. Zuckermann, *Organotin Compounds, New Chemistry and Applications Advances in Chemistry* **1976**, 157; P. G. Harrison, *Chemistry of tin*, Blackie & Sons, Glasgow **1989**; A. G. Davies, P. J. Smith, *Neuere Entw. in der zinnorganischen Chemie, Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1980**, 23, 1.
- 48 L. K. Mun, C. Wie, S. J. Blunden, T. C. W. Mak, *J. Organomet. Chem.* **1987**, 322, 163.
- 49 Thomas Kratz, Dissertation, Universität Tübingen, **1995**.
- 50 siehe z. B.: M. J. Cox, E. R. T. Tiekink, *Z. Kristallogr.* **1994**, 209(7), 622.
- 51 İ. Özdemir, B. Yiğit, B. Çetinkaya, D. Ülkü, M. N. Tahir, C. Arıcı, *J. Organomet. Chem.*, **2001**, 633, 27-32.

- 52 L. K. Johnson, C. M. Killian, M. J. Brookhart, *J. Am Chem. Soc.* **1995**, 117, 6414-6415; L. K. Johnson, S. Mecking, M. J. Brookhart, *J. Am Chem. Soc.* **1996**, 118, 267-268; C. M. Killian, D. J. Tempel, L. K. Johnson, M. J. Brookhart, *ibid.* 11664-11665; C. M. Killian, L. K. Johnson, M. J. Brookhart, *Organometallics* **1997**, 16, 2005-2007; A. S. Abu-Surrah; B. Rieger, *Angewandte Chemie* **1996**, 108, 2627-2629; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 2475-2477; **Übersicht** : S. D. Ittel, L. K. Johnson, M. Brookhart, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1169.
- 53 T. Schleis, J. Heinemann, T. P. Spaniol, R. Mulhaupt, J. Okuda, *J. Inorg. Chem. Comm.* **1998**, 1, 431; S. P. Meneghetti, P. J. Lutz, J. Kress, *Organometallics* **1999**, 18, 2734; N. K. Lim, K. J. Yaccato, R. D. Dghaym, B. A. Arndtsen, *ibid.* 3953; P. J. Albirtz, K. Y. Yang, R. Eisenberg, *ibid.* 2747; S. Mecking, L. K. Johnson, L. Wang, M. J. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 888.
- 54 Manfred Steimann, pers. Mitteilung.
- 55 J. Kreijsper, H. van der Poel, L. H. Polm, G. van Koten, K. Vrieze, *Polyhedron* **1983**, 2, 1111.
- 56 F. Xinggao, B. L. Scott, J. G. Watkin, G.-J. Kubas, *Organometallics* **2000**, 19, 4193; F. Xinggao, B. L. Scott, J. G. Watkin, G.-J. Kubas, *ibid.* **2001**, 20, 3351.
- 57 H. T. Dieck, I. W. Renk, *Chem. Ber.* **1971**, 104, 92; N. F. Curtis; D. A. House, *J. Chem. Soc.* **1965**, 5502 und frühere Arbeiten.
- 58 N. de Kimpe, Luc d'Hondt, E. Stanoeva, *Tetrahedron Lett.* **1991**, Vol. 32, No. 31, pp. 3879-3882.
- 59 S. Berger, S. Braun, H.-O. Kalinowski, *NMR-Spektroskopie von Nichtmetallen*, Band 4, ¹⁹F-NMR-Spektroskopie, Georg Thieme Verlag Stuttgart, **1994**.
- 60 H. Nöth, B. Wrackmeyer, *Nuclear Magnetic Resonance Spektroskopie of Boron Compounds*, **1978**, Springer-Verlag, Berlin; F. W. Wehrli, *Nuclear Magnetic Resonance Spektroskopie of Nuclei Other than Protons*, **1974**, Wiley, N. Y.
- 61 Manfred Steimann, pers. Mitteilung.
- 62 J. Wiethoff, Diplomarbeit, Universität Duisburg, **1995**.
- 63 M. R. Grimmett, in A. R. Katritzky, C. W. Rees (Herausg.), *Comprehensive Heterocyclic Chemistry*, Vol. 5, Pergamon Press, Oxford, **1984**.

- 64 N. Kuhn, R. Fawzi, M. Steimann, J. Wiethoff, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, 623, 554; N. Kuhn, R. Fawzi, M. Steimann, J. Wiethoff, *ibid.* 769; N. Kuhn, U. Abram, C. Maichle-Mößmer, J. Wiethoff, *ibid.*, 1121.
- 65 G. M. Sheldrick, *SHELX-93, Program for Crystal Structure Determination* Universität Göttingen, **1993**.
- 66 S. Herzog, J. Dehnert, *Z. Chem.* **1964**, 4, 1.
- 67 Autorenkollektiv, *Organikum*, 16. Auflage, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, **1986**; W. L. F. Amarego, D. R. Perrin, *Purification of Laboratory Chemicals*, 2nd Ed., Pergamon Press, Oxford, **1980**.

7 Anhang

7.1 Verzeichnis der Abkürzungen

Abb.	Abbildung
ber.	Berechnet
Bu / i.-Bu	Butyl / Isobutyl
Carb	2,3-Dihydro-1,3-di(3-methoxypropyl)-4,5-dimethyl-2-yliden
CODg	Cycloocta-1,5-dien, gesättigt (¹ H- und ¹³ C-Verschiebungen)
COD	Cycloocta-1,5-dien
δ	hemische Verschiebung in ppm
Δ / T	erhitzen
EI	Elektronenionisation
Et	Ethyl
Et ₂ O	Diethylether
FAB	Fast Atom Bombardment
FD	Felddesorption
gef.	gefunden
h / d	Stunden / Tage
Hz	Hertz
IR	Infrarot
LM	Lösungsmittel
M	Metall
Me	Methyl
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
Ph	Phenyl
ppm	parts per million
Pr./ i.-Pr.	Propyl / Isopropyl
R T	Raumtemperatur
Tab.	Tabelle
tert.-Butyl	tertiär Butyl
THF	Tetrahydrofuran

tmtach N, N', N''-Trimethyltriazacyclohexan

7.2 Numerierung der Verbindungen

- 1 vom Methylen abgeleitete Carbene
- 1a Methylen
- 1b Diaminocarben
- 1c Imidazolidin-2-yliden
- 1d Imidazol-2-yliden
- 2 1,3-Di(1-adamantyl)imidazol-2-yliden
- 3 1,3-Dialkyl-4,5-dimethylimidazol-2-ylidene
- 4 Imidazol-2-yliden-Metallkomplexe
- 4a Metallkomplexe N,N-funktionalisierter Imidazol-2-yliden-Liganden
- 5 Phosphane
- 5a „Etherphosphane“
- 6 Phosphan-Metallkomplexe
- 6a Metallkomplexe hemilabil koordinierender Etherphosphan-Liganden
- 7 α -Diketodiimine, Diacetyldiimine
- 7a funktionalisierte α -Diketodiimine
- 8 1,3-Dialkyl-4,5-dimethyl-2-thioimidazoline
- 8b 1,3-Diadamantyl-4,5-dimethyl-2-thioimidazoline
- 9 2-Imino-1,3-Dialkyl-4,5-dimethylimidazoline
- 9a,b 2-Iminoimidazolin, 2-Imidoimidazolium-Betain
- 9c 2-Iminoimidazolin-Metallkomplexe
- 10 1,3-Dialkyl-4,5-dimethylimidazol-2-ylidene
- 11 2,3-Dihydro-1,3-di(3-methoxypropyl)-4,5-dimethylimidazol-2-yliden
- 12 2,3-Dihydro-1,3-di(3-carboxylatopropyl)-4,5-dimethylimidazol-2-yliden
- 13 N,N'-Methoxyalkyl-funktionalisierte α -Diketodiimine
- 13a 2,3-Bis(methoxyethyl)iminobutan
- 13b 2,3-Bis(methoxypropyl)iminobutan
- 14 N,N-sterisch anspruchsvoll substituierte α -Diketodiimine
- 14a 2,3-Bis{tert.butylimino}butan
- 14b 2,3-Bis{adamantylimino}butan
- 15 1,3-Di(tertbutyl)-2-(trimethylsilylimino)imidazolin

- 16 1,3-Di(tert.butyl)-2-imino-imidazolin
- 17 symmetrische „Ethercarbene“,
N,N-Methoxyalkyl-funktionalisierte Imidazol-2-ylidene
- 18 Metallkomplexe N,N-Methoxyalkyl-funktionalisierter Imidazol-2-ylidene
- 19 2,3-Dihydro-1,3-di(2-methoxyethyl)-4,5-dimethylimidazol-2-yliden
- 20 N,N'-Di(3-methoxypropyl)thioharnstoff
- 21 2,3-Dihydro-1,3-di(3-methoxyethyl)-4,5-dimethyl-2-thioimidazolin
- 22 2,3-Dihydro-1,3-di(3-methoxypropyl)-4,5-dimethyl-2-thioimidazolin
- 23 2,3-Dihydro-1,3-di(3-methoxypropyl)-4,5-dimethylimidazolium-2-dithio-
carboxylat
- 23a 2,3-Dihydro-1,3-diisopropyl-4,5-dimethylimidazolium-2-dithio-carboxylat
- 24 Di{2,3-Dihydro-1,3-di(3-methoxypropyl)-4,5-dimethylimidazol-2-yliden}-
tetracarbonylchrom(0)
- 25 Di{2,3-Dihydro-1,3-di(3-methoxypropyl)-4,5-dimethylimidazol-2-yliden}
tetracarbonylmolybdän(0)
- 26 Di{2,3-Dihydro-1,3-di(3-methoxypropyl)-4,5-dimethylimidazol-2-yliden}
tetracarbonylwolfram(0)
- 27 Cloro(η^4 -1,5-Cyclooctadien-{2,3-Dihydro-1,3-di(3-methoxypropyl)-4,5-
dimethyl-imidazol-2-yliden}rhodium(I)
- 27 Δ **27** nach thermischer Belastung
- 28 **27** nach Zugabe von AgBF₄
- 29 [1,5-Cyclooctadien-{2,3-Dihydro-1,3-di(3-methoxypropyl)-4,5-dimethyl-
imidazol-2-yliden}rhodium(I)]tetrafluoroborat
- 30 Trichloro-tri{2,3-Dihydro-1,3-di(3-methoxypropyl)-4,5-dimethylimidazol-
2-yliden}rhodium(III)
- 31 [2,3-Dihydro-1,3-di(methoxypropyl)-4,5-dimethylimidazolium]chlorid /
tetrafluoroborat
- 32 Diacetato-di{2,3-Dihydro-1,3-di(3-methoxypropyl)-4,5-dimethyl-imidazol-
2-yliden}palladium(II)
- 33 [Acetato-di{2,3-Dihydro-1,3-di(3-methoxypropyl)-4,5-dimethyl-imidazol-
2-yliden}palladium(II)]tetrafluoroborat
- 34 [Acetato{2,3-Dihydro-1,3-di(3-methoxypropyl)-4,5-dimethyl-imidazol-2-
yliden}palladium(II)]acetat

- 35** [Acetato-tri{2,3-Dihydro-1,3-di(3-methoxypropyl)-4,5-dimethyl-imidazol-2-yliden}palladium(II)]acetat
- 36** [Tetra-{2,3-Dihydro-1,3-di(3-methoxypropyl)-4,5-dimethyl-imidazol-2-yliden}palladium(II)]acetat
- 37** [Di{2,3-Dihydro-1,3-di(3-methoxypropyl)-4,5-dimethyl-imidazol-2-yliden}silber(I)]diacetatoargentat
- 38** [Di{2,3-Dihydro-1,3-di(3-methoxypropyl)-4,5-dimethyl-imidazol-2-yliden}silber(I)]dicyanoargentat
- 39** Komplex mit am Zentralmetall von **38** endständig koordiniertem AgCN_2^-
- 40** Zwei zwischen zwei Carbenliganden verbrückend angeordnete AgCN -Moleküle
- 41** Cyano{2,3-Dihydro-1,3-di(3-methoxypropyl)-4,5-dimethyl-imidazol-2-yliden}gold(I)
- 42** [Di{2,3-Dihydro-1,3-di(3-methoxypropyl)-4,5-dimethyl-imidazol-2-yliden}gold(I)]cyanid
- 43a** Dichloro{2,3-Dihydro-1,3-di(3-methoxypropyl)-4,5-dimethyl-imidazol-2-yliden}dimethylstannan
- 43b** Dichloro{2,3-Dihydro-1,3-di(3-methoxypropyl)-4,5-dimethyl-imidazol-2-yliden}diphenylstannan
- 44a** [Chloro{2,3-Dihydro-1,3-di(3-methoxypropyl)-4,5-dimethyl-imidazol-2-yliden}dimethylzinn(II)]tetrafluoroborat
- 44b** [Chloro{2,3-Dihydro-1,3-di(3-methoxypropyl)-4,5-dimethyl-imidazol-2-yliden}diphenylzinn(II)]tetrafluoroborat
- 45a** Dichloro{2,3-Dihydro-1,3-diethyl-4,5-dimethyl-imidazol-2-yliden}-diphenylstannan
- 45b** Dichloro{2,3-Dihydro-1,3-diisopropyl-4,5-dimethyl-imidazol-2-yliden}-diphenylstannan
- 46** Bis[chloro- μ -hydroxo- μ -oxo-(tetraphenyl)dizinn]
- 47** 2,3-Dihydro-1,3-di(3-methoxypropyl)-4,5-dimethyl-2-trifluorboran-imidazolin
- 48** 4-Aminobuttersäureethylester-Hydrochlorid
- 49** N,N'-Di(3-carboxylatopropyl)thioharnstoff
- 50** N,N'-Di(methylcarboxylatopropyl)thioharnstoff
- 51** 4-Aminobuttersäure

- 52** N,N'-Di(ethylcarboxylatopropyl)thioharnstoff
- 53** 2,3-Dihydro-1,3-di(3-carboxylatopropyl)-4,5-dimethyl-2-thioimidazolin
- 54** 2,3-Dihydro-1,3-di(3-carboxylatopropyl)-4,5-dimethylimidazolium-2-dithiocarboxylat
- 55** Diacetyl
- 56a** Methoxyethylamin
- 56b** Methoxypropylamin
- 57** 1,2-Bis{cyclohexylimino}ethan
- 58** Iodo(2,3-Bis{methoxypropylimino}butan)lithium
- 59** [Chloro(2,3-Bis{methoxypropylimino}butan)kupfer(II)]chlorid
- 60** [Chloro(2,3-Bis{methoxypropylimino}butan)nickel(II)]chlorid
- 61** 2-Difluoro-1,3-methoxypropyl-1,3,2-diazaborolinium-tetrafluoroborat
- 62** [Chloro(2,3-Bis{methoxyethylimino}butan)palladium(II)]chlorid
- 63** 1,2-Bis(alkylimino)ethane
- 64a** [2,3-Bis{tert.-butylimonium}butan]tetrafluoroborat
- 64b** [2,3-Bis{adamantylimonium}butan]tetrafluoroborat
- 64c** [2,3-Bis{o,o'-dimethylphenylimonium}butan]tetrafluoroborat
- 65** 2-{O,O'-dimethylphenylimino}butan-3-on
- 66** 1,2-Bis{tert.-butylimino}ethan
- 67** Glyoxal
- 68** Adamantylamin
- 69** 1,2-Bis{adamantylimino}ethan
- 70** 1,3-Diadamantyl-2-iminoimidazolin
- 71** 1,3-Diadamantyl-2-thioimidazolin
- 72** 1,3-Dimethyl-2-imino-imidazolin
- 73** Trimethylsilylisothiocyanat
- 74** 1,4-{Diaza-di(tert.butyl)-di(trimethylsilyl)}-but-2-en
- 75** Trimethylsilylchlorid
- 76** Bromcyan
- 77** 1,4-{Diaza-di(tert.-butyl)}-1-trimethylsilyl-but-2-en
- 78** 1-Cyano-1,4-{diaza-di(tert.-butyl)}-4-trimethylsilyl-but-2-en

7.3 Kristallstrukturdaten

7.3.1 Kristallstrukturdaten der Verbindung $C_{14}H_{26}N_2O_2S_2$ (23)

Tab. 19: $C_{14}H_{26}N_2O_2S_2$: Daten zur Kristallstrukturanalyse

Summenformel	$C_{14} H_{26} N_2 O_2 S_2$		
Formelgewicht [g/mol^{-1}]	318.49		
Kristallgröße [mm^3]	0.6 x 0.35 x 0.25		
Meßtemperatur [K]	213(2)		
Kristallsystem	monoklin		
Raumgruppe	Cc		
Zelldaten			
a [Å]	9.474(12)	α [°]	90
b [Å]	14.0895(17)	β [°]	108.696(10)
c [Å]	13.4611(15)	γ [°]	90
Zellvolumen [Å ³]	1702(2)		
Z	4		
Dx [g/cm^3]	1.243		
μ (Cu-K α) [mm^{-1}]	2,860		
Meßbereich [°]	5.85 < 2 θ < 65.01° (Cu)		
Indexbereich	-11 ≤ h ≤ 11, 0 ≤ k ≤ 16, -15 ≤ l ≤ 15		
F(000)	688		
Gesamtzahl der Reflexe	2876		
Symmetrieunabhängige Reflexe	2876 [R(int) = 0.0000]		
Absorptionskorrektur	Psi Scan		
Verfeinerung	kleinste Quadrate an F ² , volle Matrix		
Goodness-of-fit	1.173		
Restelektronendichte [$e \cdot \text{Å}^{-3}$] (max / min)	0.222 / -0.200		
R1 [$ I > 2 \sigma(I) $ / alle Daten]	0.0812 / 0.0817		

wR2 [$I > 2 \sigma(I)$ / alle Daten]

0.2264 / 0.2275

Tab. 20: $C_{14}H_{26}N_2O_2S_2$: Atomkoordinaten [$\times 10^4$] und Koeffizienten der äquivalenten isotropen Temperaturfaktoren [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] (ohne H-Atome)

	x	y	z	U(eq)
S(1)	3837(1)	8585(1)	8596(1)	48(1)
S(2)	7200(1)	8764(1)	9322(1)	50(1)
O(2)	4841(4)	11897(2)	7300(3)	44(1)
C(8)	5718(6)	11630(3)	6666(4)	40(1)
C(10)	4579(6)	12894(4)	7257(5)	50(1)
N(1)	5172(4)	8945(3)	6546(3)	34(1)
N(2)	5933(4)	7521(3)	7052(3)	35(1)
C(1)	5520(5)	8576(3)	8446(4)	37(1)
C(2)	5526(5)	8359(3)	7368(3)	33(1)
C(3)	5351(5)	8479(3)	5679(4)	37(1)
C(4)	5819(5)	7588(3)	5994(4)	38(1)
C(5)	6386(5)	6682(3)	7724(4)	40(1)
C(6)	4755(5)	9953(3)	6563(4)	37(1)
C(7)	6124(6)	10586(3)	6840(4)	41(1)
C(51)	5064(6)	6082(3)	7747(5)	45(1)
C(52)	5562(7)	5252(4)	8508(5)	53(1)
O(1)	6426(5)	5519(3)	9532(3)	59(1)
C(54)	5610(15)	5997(6)	10090(9)	84(3)
C(11)	5099(7)	8953(5)	4656(4)	49(1)
C(15)	6197(7)	6785(4)	5410(5)	48(1)

Tab.21: C₁₄H₂₆N₂O₂S₂: Bindungslängen [Å] und -winkel [°].Bindungslängen

S(1)-C(1)	1.670(5)	N(2)-C(5)	1.466(6)
S(2)-C(1)	1.670(5)	C(1)-C(2)	1.486(6)
O(2)-C(8)	1.419(6)	C(3)-C(4)	1.353(7)
O(2)-C(10)	1.425(6)	C(3)-C(11)	1.480(7)
C(8)-C(7)	1.519(6)	C(4)-C(15)	1.485(7)
N(1)-C(2)	1.335(6)	C(5)-C(51)	1.520(7)
N(1)-C(3)	1.395(6)	C(6)-C(7)	1.519(7)
N(1)-C(6)	1.476(5)	C(51)-C(52)	1.526(7)
N(2)-C(2)	1.351(6)	C(52)-O(1)	1.410(8)
N(2)-C(4)	1.396(7)	O(1)-C(54)	1.410(11)

Bindungswinkel

C(8)-O(2)-C(10)	111.4(4)	C(4)-C(3)-N(1)	106.9(4)
O(2)-C(8)-C(7)	109.4(4)	C(4)-C(3)-C(11)	130.4(5)
C(2)-N(1)-C(3)	109.6(4)	N(1)-C(3)-C(11)	122.6(4)
C(2)-N(1)-C(6)	125.4(4)	C(3)-C(4)-N(2)	107.0(4)
C(3)-N(1)-C(6)	124.8(4)	C(3)-C(4)-C(15)	130.6(5)
C(2)-N(2)-C(4)	109.0(4)	N(2)-C(4)-C(15)	122.4(5)
C(2)-N(2)-C(5)	124.5(4)	N(2)-C(5)-C(51)	112.4(4)
C(4)-N(2)-C(5)	126.5(4)	N(1)-C(6)-C(7)	110.9(4)
C(2)-C(1)-S(1)	115.0(3)	C(6)-C(7)-C(8)	112.2(4)
C(2)-C(1)-S(2)	114.9(4)	C(5)-C(51)-C(52)	111.2(4)
S(1)-C(1)-S(2)	130.1(3)	O(1)-C(52)-C(51)	114.2(4)
N(1)-C(2)-N(2)	107.5(4)	C(52)-O(1)-C(54)	113.7(7)
N(1)-C(2)-C(1)	127.1(4)		

Tab. 22: C₁₄H₂₆N₂O₂S₂: Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren [$\text{\AA}^2 \times 10^3$]

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
S(1)	40(1)	60(1)	47(1)	-6(1)	19(1)	0(1)
S(2)	40(1)	71(1)	37(1)	-8(1)	7(1)	1(1)
O(2)	57(2)	35(2)	43(2)	-2(1)	21(2)	-2(1)
C(8)	46(3)	32(2)	43(3)	-1(2)	17(2)	-4(2)
C(10)	49(3)	37(2)	64(3)	-9(2)	19(2)	-3(2)
N(1)	35(2)	30(2)	36(2)	-2(1)	10(2)	2(1)
N(2)	38(2)	30(2)	38(2)	-1(1)	12(2)	1(1)
C(1)	41(3)	35(2)	33(2)	-2(2)	11(2)	1(2)
C(2)	30(2)	30(2)	38(2)	-2(2)	11(2)	1(2)
C(3)	37(2)	39(2)	32(2)	-6(2)	7(2)	0(2)
C(4)	35(2)	39(2)	38(2)	-8(2)	8(2)	0(2)
C(5)	37(2)	32(2)	50(3)	2(2)	11(2)	6(2)
C(6)	41(2)	28(2)	40(2)	1(2)	11(2)	3(2)
C(7)	43(2)	35(2)	44(3)	-2(2)	13(2)	0(2)
C(51)	43(3)	33(2)	57(3)	2(2)	14(2)	-3(2)
C(52)	53(3)	35(2)	73(4)	4(2)	22(3)	-2(2)
O(1)	71(3)	50(2)	60(2)	10(2)	27(2)	9(2)
C(54)	124(9)	63(4)	83(5)	0(4)	57(6)	21(5)
C(11)	59(3)	53(3)	33(3)	-3(2)	12(2)	0(3)
C(15)	48(3)	50(3)	46(3)	-13(2)	13(2)	4(2)

Tab. 23: $C_{14}H_{26}N_2O_2S_2$: H-Atomkoordinaten [$\times 10^4$] und Koeffizienten der isotropen Temperaturfaktoren [$\text{\AA}^2 \times 10^{-3}$]

	x	y	z	U(eq)
H(1)	3000(50)	8300(30)	6500(30)	290(15)
H(2)	7400(60)	9500(40)	10200(50)	400(20)
H(81)	6680(90)	11970(50)	6840(60)	50(17)
H(8)	5160(90)	11730(50)	5880(60)	54(17)
H(10)	4080(17)	12950(10)	7930(12)	120(40)
H(101)	5560(11)	13290(70)	510(70)	70(20)
H(102)	4090(10)	13090(60)	6510(70)	59(19)
H(5)	7040(80)	6330(50)	7420(50)	42(16)
H(50)	7030(90)	6920(60)	8470(60)	60(20)
H(6)	4010(70)	10110(40)	5850(50)	37(13)
H(61)	4230(70)	9990(40)	7070(50)	36(13)
H(7)	6620(70)	10430(40)	6310(50)	33(12)
H(71)	6740(80)	10450(50)	7550(60)	46(16)
H(51)	4610(10)	5860(60)	7080(70)	60(20)
H(510)	4370(70)	6440(40)	8000(50)	30(13)
H(52)	6260(90)	4840(70)	8280(60)	61(19)
H(520)	4620(10)	4950(60)	8440(60)	62(19)
H(541)	6420(14)	6030(80)	10830(10)	90(30)
H(542)	5480(17)	6660(11)	9730(12)	110(40)
H(543)	4560(18)	5790(11)	10020(12)	110(40)
H(110)	4110(11)	9300(70)	4410(70)	60(20)
H(112)	5160(70)	8580(50)	4180(50)	37(15)
H(11)	5710(90)	9520(60)	4700(60)	51(17)
H(15)	5550(10)	6230(60)	5380(60)	51(19)
H(151)	6190(13)	6940(80)	4810(10)	80(30)
H(152)	7350(11)	6660(70)	5750(70)	70(20)

7.3.2 Kristallstrukturdaten der Verbindung $C_{30}H_{54}N_4O_4Pd$ (32)

Tab. 24: $C_{30}H_{54}N_4O_4Pd$: Daten zur Kristallstrukturanalyse

Summenformel	$C_{30}H_{54}N_4O_4Pd$		
Formelgewicht [$g\ mol^{-1}$]	352.59		
Kristallgröße [mm^3]	0.5 x 0.1 x 0.05		
Meßtemperatur [K]	213(2)		
Kristallsystem	triklin		
Raumgruppe	$P\bar{1}$		
Zelldaten			
a [Å]	9.3905(10)	α [°]	71.268(7)
b [Å]	9.5218(7)	β [°]	67.089(8)
c [Å]	11.1953(12)	γ [°]	77.410(7)
Zellvolumen [Å ³]	868.25(15)		
Z	2		
D_x [g/cm^3]	1.349		
$\mu(CuK_{\alpha})$ [mm^{-1}]	4.729		
Meßbereich [°]	5.14 < 2 θ < 64.98		
Indexbereich	-1 ≤ h ≤ 11, -9 ≤ k ≤ 11, -12 ≤ l ≤ 13		
F(000)	372		
Gesamtzahl der Reflexe	3496		
symmetrieunabhängige Reflexe	2941 [R(int) = 0.1156]		
Absorptionskorrektur	keine		
Verfeinerung	kleinste Quadrate an F^2 , volle Matrix		
Goodness-of-fit	2.224		
Restelektronendichte [$e \cdot \text{Å}^{-3}$]	3.577/-3.931		
R1 ($I > 2\sigma(I)$ /alle Dateien)	0,0799/0,0813		
wR2 ($I > 2\sigma(I)$ /alle Dateien)	0,2274/0,2282		

Tab 25: $C_{30}H_{54}N_4O_4Pd$: Atomkoordinaten [$\times 10^4$] und Koeffizienten der äquivalenten isotropen Temperaturfaktoren [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] (ohne H-Atome)

	x	y	z	U(eq)
Pd(1)	5000	5000	5000	31(1)
C(1)	5689(8)	6668(8)	5369(7)	38(2)
N(2)	7151(7)	6958(7)	5060(6)	40(1)
C(3)	7144(9)	8136(9)	5539(8)	43(2)
C(31)	8609(12)	8693(12)	5369(11)	58(2)
C(4)	5645(9)	8552(9)	6187(7)	42(2)
N(5)	4774(7)	7648(7)	6048(6)	38(1)
O(1)	4612(5)	3845(6)	6946(5)	40(1)
C(7)	4928(14)	9738(13)	6941(12)	59(2)
C(21)	8538(8)	6195(9)	4273(8)	42(2)
C(22)	9043(9)	6948(11)	2782(9)	50(2)
C(23)	10727(9)	6484(10)	2064(8)	50(2)
O(4)	10961(7)	4936(8)	2198(7)	59(2)
C(25)	12550(11)	4466(14)	1582(11)	66(2)
O(7)	7009(6)	2683(7)	6441(6)	51(1)
C(51)	3070(8)	7751(9)	6563(7)	42(2)
C(52)	2403(9)	6852(10)	7993(8)	49(2)
C(53)	676(9)	7266(11)	8569(9)	52(2)
O(54)	454(6)	8708(8)	8757(7)	61(2)
C(71)	5742(7)	2931(7)	7243(7)	36(1)
C(72)	5329(10)	2180(10)	8736(8)	51(2)
C(55)	-1138(12)	9260(18)	9200(15)	82(3)

Tab. 26 $C_{30}H_{54}N_4O_4Pd$: Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°]Bindungslängen

Pd(1)-O(1)#1	2.026(5)	N(5)-C(51)	1.467(9)
Pd(1)-O(1)	2.026(5)	O(1)-C(71)	1.296(9)
Pd(1)-C(1)#1	2.047(7)	C(21)-C(22)	1.513(12)
Pd(1)-C(1)	2.047(7)	C(22)-C(23)	1.509(11)
C(1)-N(5)	1.336(9)	C(23)-O(4)	1.410(11)
C(1)-N(2)	1.347(9)	O(4)-C(25)	1.417(11)
N(2)-C(3)	1.388(10)	O(7)-C(71)	1.208(9)
N(2)-C(21)	1.451(10)	C(51)-C(52)	1.504(11)
C(3)-C(4)	1.346(12)	C(52)-C(53)	1.507(11)
C(3)-C(31)	1.503(10)	C(53)-O(54)	1.414(11)
C(4)-N(5)	1.387(9)	O(54)-C(55)	1.416(12)
C(4)-C(7)	1.510(11)	C(71)-C(72)	1.518(11)

Bindungswinkel

O(1)1-Pd(1)-O(1)	180.0	C(4)-C(3)-N(2)	106.5(6)
O(1)1-Pd(1)-C(1)1	88.7(2)	C(4)-C(3)-C(31)	130.6(8)
O(1)-Pd(1)-C(1)1	91.3(2)	N(2)-C(3)-C(31)	122.8(8)
O(1)1-Pd(1)-C(1)	91.3(2)	C(3)-C(4)-N(5)	106.4(6)
O(1)-Pd(1)-C(1)	88.7(2)	C(3)-C(4)-C(7)	130.5(7)
C(1)1-Pd(1)-C(1)	180.0	N(5)-C(4)-C(7)	123.2(7)
N(5)-C(1)-N(2)	105.2(6)	C(1)-N(5)-C(4)	111.2(6)
N(5)-C(1)-Pd(1)	126.8(5)	C(1)-N(5)-C(51)	123.8(6)
N(2)-C(1)-Pd(1)	127.9(5)	C(4)-N(5)-C(51)	125.0(6)
C(1)-N(2)-C(3)	110.7(6)	C(71)-O(1)-Pd(1)	118.1(4)
C(1)-N(2)-C(21)	124.6(6)	N(2)-C(21)-C(22)	113.5(6)
C(3)-N(2)-C(21)	124.6(6)	C(23)-C(22)-C(21)	111.9(7)

O(4)-C(23)-C(22)	110.2(7)	C(51)-C(52)-C(53)	111.1(7)
C(23)-O(4)-C(25)	111.0(7)	O(54)-C(53)-C(52)	107.4(7)
N(5)-C(51)-C(52)	113.5(6)	C(53)-O(54)-C(55)	112.2(8)
O(7)-C(71)-O(1)	124.9(7)	O(1)-C(71)-C(72)	113.1(6)
O(7)-C(71)-C(72)	121.9(7)		

Tab. 27: C₃₀H₅₄N₄O₄Pd: Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren [$\text{\AA}^2 \times 10^3$]

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Pd(1)	24(1)	37(1)	37(1)	-17(1)	- 7(1)	- 9(1)
C(1)	30(3)	53(4)	37(3)	-17(3)	- 9(2)	-10(3)
N(2)	31(3)	51(3)	43(3)	-16(3)	-10(2)	-19(2)
C(3)	48(4)	45(4)	49(4)	-11(3)	-22(3)	-20(3)
C(31)	59(5)	59(5)	75(6)	-15(5)	-32(5)	-30(4)
C(4)	49(4)	46(4)	41(4)	-18(3)	-15(3)	-17(3)
N(5)	36(3)	41(3)	43(3)	-20(3)	-10(2)	-10(2)
O(1)	32(2)	48(3)	40(2)	-16(2)	- 8(2)	-10(2)
C(7)	76(7)	59(5)	58(6)	-33(5)	-18(5)	-21(5)
C(21)	28(3)	44(4)	52(4)	- 7(3)	-12(3)	-13(3)
C(22)	31(4)	66(5)	57(5)	-22(4)	-10(3)	-18(3)
C(23)	36(4)	63(5)	51(4)	-21(4)	- 4(3)	-19(3)
O(4)	41(3)	64(4)	69(4)	-28(3)	- 3(2)	-15(3)
C(25)	47(5)	80(7)	56(6)	-21(5)	- 1(4)	- 7(4)
O(7)	33(3)	71(4)	50(3)	-22(3)	-12(2)	- 5(2)
C(51)	33(3)	55(4)	43(4)	-23(3)	- 8(3)	- 8(3)
C(52)	43(4)	52(5)	48(4)	-21(4)	-5(3)	- 9(3)

C(53)	40(4)	63(5)	57(5)	-29(4)	-2(3)	-20(3)
O(54)	35(3)	68(4)	79(4)	-38(3)	0(3)	-11(3)
C(71)	34(3)	37(3)	44(4)	-15(3)	-14(3)	-13(3)
C(72)	46(4)	59(5)	48(4)	-13(4)	-14(3)	-14(3)
C(55)	42(5)	102(10)	91(9)	-44(8)	-1(5)	- 3(5)

Tab. 28 $C_{30}H_{54}N_4O_4Pd$: Wasserstoffkoordinaten [$\times 10^4$] und Koeffizienten der isotropen Temperaturfaktoren [$\text{\AA}^2 \times 10^3$]

	x	y	z	U(eq)
H(31A)	9270(12)	7750(13)	5980(11)	60(30)
H(31B)	9430(10)	8840(10)	4450(90)	36(19)
H(31C)	8400(10)	9500(12)	5620(90)	40(20)
H(7A)	3830(18)	10320(18)	6920(14)	100(50)
H(7B)	4560(14)	9410(14)	7650(13)	60(40)
H(7C)	5670(12)	10190(12)	6820(90)	50(20)
H(21A)	8345	5183	4419	51
H(21B)	9379	6141	4590	51
H(22A)	8410(14)	6800(14)	2390(12)	70(30)
H(22B)	8880(11)	8020(12)	2670(90)	50(20)
H(23A)	10980(12)	7160(12)	1100(11)	60(30)
H(23B)	11420(12)	6750(12)	2460(10)	60(30)
H(25A)	12840(14)	4850(14)	760(14)	70(30)
H(25B)	12550(15)	3440(17)	1520(13)	80(40)
H(25C)	13230(15)	4720(15)	1980(12)	80(30)
H(51A)	2750(80)	7530(80)	5860(70)	25(16)

H(51B)	2670(10)	8910(10)	6480(80)	40(20)
H(52A)	2850(12)	7160(12)	8550(10)	60(30)
H(52B)	2650(16)	5760(17)	8120(14)	90(40)
H(53A)	180(12)	7170(12)	7990(10)	60(30)
H(53B)	340(13)	6380(13)	9490(12)	70(30)
H(72A)	4704	1390	8979	76
H(72B)	4758	2899	9236	76
H(72C)	6265	1777	8937	76
H(55A)	-1560(11)	9580(11)	8450(10)	50(20)
H(55B)	-1590(13)	8620(13)	9980(11)	60(30)
H(55C)	-1200(20)	10100(20)	9500(20)	140(70)

7.3.3 Kristallstrukturdaten der Verbindung C₁₅H₃₀Cl₂N₂O₂Sn (43a)

Tab. 29: C₁₅H₃₀Cl₂N₂O₂Sn: Daten zur Kristallstrukturanalyse

Summenformel	C ₁₅ H ₃₀ Cl ₂ N ₂ O ₂ Sn		
Formelgewicht [g mol ⁻¹]	460.00		
Kristallgröße [mm ³]	0.35 x 0.30 x 0.1		
Meßtemperatur	213(2) K		
Kristallsystem	monoklin		
Raumgruppe	P2 ₁ /n		
Zelldaten			
a [Å]	11.1481(13)	α [°]	90.0
b [Å]	9.962(2)	β [°]	91.253(8)
c [Å]	17.9914(16)	γ [°]	90.0
Zellvolumen [Å ³]	1997.6(5)		
Z	4		
D _x [g cm ⁻³]	1.530		
μ(MoK _α) [mm ⁻¹]	1.554		
Meßbereich [°]	3.05 < 2θ < 27.95		
Indexbereich	-1 ≤ h ≤ 14, 0 ≤ k ≤ 13, -23 ≤ l ≤ 23		
F(000)	936		
Gesamtzahl der Reflexe	5493		
Symmetrieunabhängige Reflexe	4776 [R(int) = 0.0275]		
Absorptionskorrektur	Psi-Scan		
Verfeinerung	kleinste Quadrate an F ² , volle Matrix		
Goodness-of-fit	0.779		
Restelektronendichte [e • Å ⁻³]	0.732/-0.812		
R1 (I > 2σ(I)/alle Dateien)	0.0297/0.0468		
WR2 (I > 2σ(I)/alle Dateien)	0.0873/0.1024		

Tab 30: $C_{15}H_{30}Cl_2N_2O_2Sn$: Atomkoordinaten [$\times 10^4$] und Koeffizienten der äquivalenten isotropen Temperaturfaktoren [$\text{\AA}^2 \times 10^3$]

	x	y	z	U(eq)
Sn(1)	1254(1)	1474(1)	2047(1)	21(1)
Cl(1)	3337(1)	441(1)	2283(1)	38(1)
Cl(2)	-878(1)	2423(1)	1790(1)	38(1)
N(1)	1014(2)	-1273(2)	1132(1)	22(1)
C(1)	1917(3)	2703(4)	1186(2)	37(1)
O(2)	-1063(2)	274(2)	4157(1)	36(1)
C(3)	1992(2)	-905(3)	634(2)	25(1)
C(4)	1132(3)	1883(4)	3194(2)	34(1)
C(5)	600(2)	-517(3)	1692(2)	21(1)
C(6)	389(3)	-2480(3)	1087(2)	26(1)
N(2)	-284(2)	-1238(2)	1998(1)	23(1)
C(8)	-949(3)	-853(3)	2664(2)	24(1)
C(9)	-383(3)	-1462(3)	3363(2)	31(1)
C(7)	-429(3)	-2461(3)	1637(2)	26(1)
O(1)	3408(2)	736(3)	-333(2)	45(1)
C(31)	1545(3)	-330(4)	-106(2)	30(1)
C(32)	2559(3)	-166(4)	-640(2)	34(1)
C(33)	4393(4)	907(6)	-810(3)	65(1)
C(71)	-1297(4)	-3497(3)	1868(2)	38(1)
C(61)	668(4)	-3564(3)	551(2)	38(1)
C(10)	-1103(3)	-1125(4)	4042(2)	34(1)
C(11)	-1725(4)	673(4)	4780(2)	45(1)

Tab. 31 C₁₅H₃₀Cl₂N₂O₂Sn: Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°]Bindungslängen [Å]

Sn(1)-C(4)	2.111(3)	C(5)-N(2)	1.347(4)
Sn(1)-C(1)	2.119(3)	C(6)-C(7)	1.361(4)
Sn(1)-C(5)	2.203(3)	C(6)-C(61)	1.485(4)
Sn(1)-Cl(1)	2.5663(8)	N(2)-C(7)	1.388(4)
Sn(1)-Cl(2)	2.5906(9)	N(2)-C(8)	1.474(4)
N(1)-C(5)	1.348(3)	C(8)-C(9)	1.520(4)
N(1)-C(6)	1.391(4)	C(9)-C(10)	1.514(5)
N(1)-C(3)	1.473(4)	C(7)-C(71)	1.480(4)
O(2)-C(10)	1.410(4)	O(1)-C(32)	1.409(4)
O(2)-C(11)	1.412(4)	O(1)-C(33)	1.419(5)
C(3)-C(31)	1.523(4)	C(31)-C(32)	1.508(4)

Bindungswinkel [°]

C(4)-Sn(1)-C(1)	129.32(14)	N(1)-C(3)-C(31)	113.2(2)
C(4)-Sn(1)-C(5)	115.39(12)	N(2)-C(5)-N(1)	105.9(2)
C(1)-Sn(1)-C(5)	115.29(13)	N(2)-C(5)-Sn(1)	127.0(2)
C(4)-Sn(1)-Cl(1)	89.59(11)	N(1)-C(5)-Sn(1)	127.1(2)
C(1)-Sn(1)-Cl(1)	91.36(10)	C(7)-C(6)-N(1)	106.7(3)
C(5)-Sn(1)-Cl(1)	88.84(7)	C(7)-C(6)-C(61)	129.4(3)
C(4)-Sn(1)-Cl(2)	91.48(11)	N(1)-C(6)-C(61)	123.7(3)
C(1)-Sn(1)-Cl(2)	89.56(10)	C(5)-N(2)-C(7)	110.8(2)
C(5)-Sn(1)-Cl(2)	88.84(7)	C(5)-N(2)-C(8)	125.4(2)
Cl(1)-Sn(1)-Cl(2)	177.68(3)	C(7)-N(2)-C(8)	123.6(2)
C(5)-N(1)-C(6)	110.3(2)	N(2)-C(8)-C(9)	111.1(2)
C(5)-N(1)-C(3)	125.9(2)	C(10)-C(9)-C(8)	111.2(3)
C(6)-N(1)-C(3)	123.8(2)	C(6)-C(7)-N(2)	106.3(3)
C(10)-O(2)-C(11)	112.3(3)	C(6)-C(7)-C(71)	130.3(3)

N(2)-C(7)-C(71)	123.4(3)	O(1)-C(32)-C(31)	109.0(3)
C(32)-O(1)-C(33)	111.2(3)	O(2)-C(10)-C(9)	108.8(3)
C(32)-C(31)-C(3)	111.3(2)		

Tab. 32: C₁₅H₃₀Cl₂N₂O₂Sn: Koeffizienten der anisotr. Temperaturfaktoren [$\text{\AA}^2 \times 10^3$]

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Sn(1)	23(1)	20(1)	21(1)	-1(1)	1(1)	- 2(1)
Cl(1)	27(1)	43(1)	43(1)	-6(1)	- 7(1)	4(1)
Cl(2)	30(1)	34(1)	51(1)	-2(1)	- 5(1)	7(1)
N(1)	25(1)	21(1)	21(1)	-3(1)	2(1)	2(1)
C(1)	42(2)	34(2)	36(2)	10(1)	10(1)	- 5(2)
O(2)	44(1)	35(1)	30(1)	-5(1)	16(1)	- 8(1)
C(3)	19(1)	32(2)	25(1)	-2(1)	3(1)	4(1)
C(4)	41(2)	35(2)	26(2)	-10(1)	3(1)	- 8(2)
C(5)	18(1)	26(1)	19(1)	-3(1)	0(1)	0(1)
C(6)	29(1)	25(1)	24(1)	-4(1)	-4(1)	2(1)
N(2)	23(1)	22(1)	22(1)	-1(1)	1(1)	0(1)
C(8)	22(1)	27(2)	23(1)	-1(1)	6(1)	0(1)
C(9)	41(2)	27(2)	25(2)	1(1)	1(1)	5(1)
C(7)	27(1)	22(1)	28(1)	-4(1)	-2(1)	- 1(1)
O(1)	40(1)	48(2)	48(2)	-4(1)	14(1)	-12(1)
C(31)	22(1)	45(2)	24(1)	2(1)	1(1)	3(1)
C(32)	28(2)	47(2)	27(2)	4(1)	6(1)	- 3(1)
C(33)	46(2)	93(4)	56(3)	1(3)	18(2)	-24(3)
C(71)	41(2)	33(2)	41(2)	-5(1)	4(2)	-14(1)
C(61)	43(2)	30(2)	42(2)	-16(2)	2(2)	2(1)

C(10)	45(2)	32(2)	25(2)	1(1)	6(1)	- 8(1)
C(11)	51(2)	52(2)	33(2)	-12(2)	18(2)	- 2(2)

Tab. 33 $C_{15}H_{30}Cl_2N_2O_2Sn$: Wasserstoffkoordinaten [$\times 10^4$] und Koeffizienten der isotropen Temperaturfaktoren [$\text{\AA}^2 \times 10^3$]

	x	y	z	U(eq)
H(1A)	2038	3599	1370	56
H(1B)	1348	2719	778	56
H(1C)	2666	2348	1021	56
H(3A)	2474	-1695	540	30
H(3B)	2504	-248	881	30
H(4A)	1752	1404	3461	51
H(4B)	362	1601	3364	51
H(4C)	1227	2829	3278	51
H(8A)	-1774	-1155	2612	28
H(8B)	-956	117	2709	28
H(9A)	-339	-2429	3307	37
H(9B)	428	-1123	3429	37
H(31A)	943	-924	-323	36
H(31B)	1172	535	-23	36
H(321)	2970(3)	-1070(4)	-720(2)	37(1)
H(322)	2190(3)	200(4)	-1120(2)	37(1)
H(33A)	4852	92	-824	97
H(33B)	4893	1624	-627	97
H(33C)	4102	1121	-1302	97
H(71A)	-2096	-3208	1739	57

H(71B)	-1227	-3629	2395	57
H(71C)	-1130	-4325	1618	57
H(61A)	102	-4283	601	57
H(61B)	1464	-3895	651	57
H(61C)	618	-3216	53	57
H(10A)	-1927	-1415	3969	41
H(10B)	-769	-1586	4474	41
H(11A)	-2533	346	4728	68
H(11B)	-1734	1635	4811	68
H(11C)	-1359	309	5224	68

7.3.4 Kristallstrukturdaten der Verbindung $C_{48}H_{40}Cl_2O_4Sn_4$ (46)

Tab. 34: $C_{48}H_{40}Cl_2O_4Sn_4$: Daten zur Kristallstrukturanalyse

Summenformel	$C_{48}H_{40}Cl_2O_4Sn_4$	
Formelgewicht [g/mol]	719.58	
Kristallgröße [mm ³]	0.35 x 0.45 x 0.45	
Meßtemperatur [K]	173(2)	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P2 ₁ /n	
a [Å]	11.044(9)	α [°] 90
b [Å]	18.241(12)	β [°] 91.87(7)
c [Å]	11.904(13)	γ [°] 90
Zellvolumen [Å ³]	2397(4)	
Z	4	
D(x) [g/cm ³]	1.994	
μ (Cu-K α) [mm ⁻¹]	2.551 mm ⁻¹	
Meßbereich [°]	2.04 < 2 θ < 27.51	
Indexbereich	-14 ≤ h ≤ 2, -23 ≤ k ≤ 23, -15 ≤ l ≤ 15	
F(000)	1392	
Gesamtzahl der Reflexe	12572	
Symmetrieunabhängige Reflexe	5509 [R(int) = 0.1641]	
Absorptionskorrektur	keine	
Verfeinerung	kleinste Quadrate an F ² , volle Matrix	
Goodness-of-fit	1.076	
Restelektronendichte [e • Å ⁻³]	2.798 / -2.405	
R1 (I > 2 σ (I)/alle Dateien)	0.0766 / 0.0903	
wR2 (I > 2 σ (I)/alle Dateien)	0.2019 / 0.2192	

Tab. 35: $C_{48}H_{40}Cl_2O_4Sn_4$: Atomkoordinaten [$\times 10^4$] and Koeffizienten der äquivalenten isotropen Temperaturfaktoren [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] (ohne H-Atome)

	x	y	z	U(eq)
Sn(1)	3915(1)	5600(1)	4681(1)	33(1)
Sn(2)	2890(1)	3866(1)	4169(1)	36(1)
Cl(3)	4221(2)	2816(1)	4462(2)	49(1)
O(2)	2304(4)	5027(2)	4048(3)	29(1)
O(1)	4328(4)	4497(2)	4668(4)	30(1)
C(13)	2497(7)	3754(5)	2434(6)	45(2)
C(7)	2972(7)	5931(3)	6112(6)	42(2)
C(19)	1710(7)	3699(4)	5513(6)	36(1)
C(20)	949(8)	4257(5)	5872(8)	53(2)
C(1)	4201(9)	6078(4)	3091(6)	44(2)
C(24)	1710(8)	3028(4)	6080(7)	48(2)
C(12)	1805(9)	6231(5)	6003(9)	59(2)
C(6)	3275(11)	6263(6)	2394(9)	71(3)
C(2)	5342(10)	6211(6)	2744(7)	63(3)
C(21)	211(8)	4147(5)	6776(8)	59(2)
C(22)	211(9)	3488(5)	7333(8)	58(2)
C(4)	4573(12)	6661(6)	963(8)	74(3)
C(8)	3519(10)	5801(5)	7192(7)	57(2)
C(23)	960(10)	2931(4)	7009(8)	61(3)
C(10)	1697(11)	6260(6)	8018(10)	75(3)
C(9)	2846(12)	5974(7)	8141(8)	74(3)
C(11)	1185(10)	6413(6)	6955(10)	73(3)
C(3)	5540(10)	6514(8)	1684(8)	75(3)
C(14)	2070(20)	4303(9)	1765(11)	122(7)
C(5)	3442(10)	6544(7)	1336(8)	71(3)

C(17)	2300(20)	2998(8)	787(10)	130(8)
C(16)	1807(13)	3555(10)	176(9)	97(5)
C(18)	2620(20)	3115(6)	1915(9)	137(9)
C(15)	1720(20)	4238(12)	629(11)	128(7)

Tab. 36: $C_{48}H_{40}Cl_2O_4Sn_4$: Bindungslängen [Å] und –winkel [°]

Bindungslängen:

Sn(1)-O(1)	2.063(4)	C(1)-C(6)	1.339(15)
Sn(1)-O(1)#1	2.073(5)	C(1)-C(2)	1.360(13)
Sn(1)-C(7)	2.113(6)	C(24)-C(23)	1.414(9)
Sn(1)-C(1)	2.117(6)	C(12)-C(11)	1.385(11)
Sn(1)-O(2)	2.178(5)	C(6)-C(5)	1.378(12)
Sn(2)-O(1)	2.034(5)	C(2)-C(3)	1.401(12)
Sn(2)-C(13)	2.107(8)	C(21)-C(22)	1.374(13)
Sn(2)-C(19)	2.118(6)	C(22)-C(23)	1.373(12)
Sn(2)-O(2)	2.217(4)	C(4)-C(5)	1.356(16)
Sn(2)-Cl(3)	2.433(2)	C(4)-C(3)	1.374(17)
O(1)-Sn(1)#1	2.073(5)	C(8)-C(9)	1.409(12)
C(13)-C(18)	1.328(13)	C(10)-C(9)	1.38(2)
C(13)-C(14)	1.356(17)	C(10)-C(11)	1.398(19)
C(7)-C(12)	1.403(13)	C(14)-C(15)	1.40(2)
C(7)-C(8)	1.423(13)	C(17)-C(16)	1.35(2)
C(19)-C(20)	1.395(10)	C(17)-C(18)	1.393(17)
C(19)-C(24)	1.399(9)	C(16)-C(15)	1.36(2)
C(20)-C(21)	1.385(10)		

Bindungswinkel:

O(1)-Sn(1)-O(1)#1	73.4(2)	C(12)-C(7)-Sn(1)	120.8(7)
O(1)-Sn(1)-C(7)	113.5(2)	C(8)-C(7)-Sn(1)	118.4(6)
O(1)#1-Sn(1)-C(7)	101.7(3)	C(20)-C(19)-C(24)	118.7(6)
O(1)-Sn(1)-C(1)	110.8(2)	C(20)-C(19)-Sn(2)	121.2(5)
O(1)#1-Sn(1)-C(1)	101.8(3)	C(24)-C(19)-Sn(2)	120.0(5)
C(7)-Sn(1)-C(1)	134.1(3)	C(21)-C(20)-C(19)	120.6(7)
O(1)-Sn(1)-O(2)	72.95(18)	C(6)-C(1)-C(2)	117.6(7)
O(1)#1-Sn(1)-O(2)	146.34(16)	C(6)-C(1)-Sn(1)	121.6(7)
C(7)-Sn(1)-O(2)	89.8(3)	C(2)-C(1)-Sn(1)	120.8(7)
C(1)-Sn(1)-O(2)	91.8(3)	C(19)-C(24)-C(23)	119.7(7)
O(1)-Sn(2)-C(13)	118.4(2)	C(11)-C(12)-C(7)	119.7(11)
O(1)-Sn(2)-C(19)	110.7(2)	C(1)-C(6)-C(5)	122.6(10)
C(13)-Sn(2)-C(19)	127.9(3)	C(1)-C(2)-C(3)	121.2(10)
O(1)-Sn(2)-O(2)	72.67(19)	C(22)-C(21)-C(20)	120.7(8)
C(13)-Sn(2)-O(2)	88.8(3)	C(23)-C(22)-C(21)	120.2(7)
C(19)-Sn(2)-O(2)	90.0(2)	C(5)-C(4)-C(3)	118.1(8)
O(1)-Sn(2)-Cl(3)	86.67(14)	C(9)-C(8)-C(7)	117.9(10)
C(13)-Sn(2)-Cl(3)	99.7(2)	C(22)-C(23)-C(24)	120.1(7)
C(19)-Sn(2)-Cl(3)	99.3(2)	C(9)-C(10)-C(11)	121.1(8)
O(2)-Sn(2)-Cl(3)	159.25(14)	C(10)-C(9)-C(8)	120.6(11)
Sn(1)-O(2)-Sn(2)	101.7(2)	C(12)-C(11)-C(10)	119.8(11)
Sn(2)-O(1)-Sn(1)	112.6(2)	C(4)-C(3)-C(2)	119.9(9)
Sn(2)-O(1)-Sn(1)#1	140.6(2)	C(13)-C(14)-C(15)	125.8(15)
Sn(1)-O(1)-Sn(1)#1	106.6(2)	C(4)-C(5)-C(6)	120.6(10)
C(18)-C(13)-C(14)	114.5(11)	C(16)-C(17)-C(18)	119.2(13)
C(18)-C(13)-Sn(2)	121.4(8)	C(17)-C(16)-C(15)	120.4(12)
C(14)-C(13)-Sn(2)	124.1(8)	C(13)-C(18)-C(17)	123.8(14)
C(12)-C(7)-C(8)	120.7(7)	C(16)-C(15)-C(14)	116.1(17)

Tab. 37: $C_{48}H_{40}Cl_2O_4Sn_4$: Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren [$\text{\AA}^2 \times 10^3$]

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Sn(1)	39(1)	28(1)	33(1)	3(1)	14(1)	3(1)
Sn(2)	42(1)	34(1)	32(1)	-4(1)	14(1)	-4(1)
Cl(3)	61(1)	32(1)	56(1)	-9(1)	16(1)	4(1)
O(2)	34(2)	25(2)	30(2)	3(1)	16(2)	1(2)
O(1)	32(2)	25(2)	32(2)	-1(2)	2(2)	2(2)
C(13)	37(4)	62(4)	38(3)	-10(3)	13(3)	-12(4)
C(7)	47(4)	29(3)	50(4)	-7(3)	33(4)	-5(3)
C(19)	38(4)	39(3)	32(3)	0(2)	8(3)	-7(3)
C(20)	46(5)	55(4)	60(5)	21(4)	27(4)	11(4)
C(1)	67(5)	37(3)	27(3)	6(2)	10(3)	4(3)
C(24)	63(5)	32(3)	51(4)	2(3)	26(4)	1(3)
C(12)	59(6)	52(4)	66(5)	-10(4)	25(5)	10(4)
C(6)	61(6)	88(7)	65(6)	25(5)	25(5)	16(6)
C(2)	61(6)	91(6)	37(4)	14(4)	13(4)	-15(5)
C(21)	46(5)	66(5)	68(5)	14(4)	34(5)	14(4)
C(22)	54(5)	70(5)	51(4)	20(4)	27(4)	8(4)
C(4)	108(9)	73(6)	43(4)	18(4)	18(6)	1(6)
C(8)	70(6)	65(5)	38(4)	-2(4)	19(4)	1(5)
C(23)	85(7)	40(4)	59(5)	10(3)	38(5)	0(4)
C(10)	73(7)	81(6)	74(7)	-26(5)	40(6)	-16(6)
C(9)	85(8)	97(7)	41(4)	-16(5)	21(5)	-22(7)
C(11)	62(6)	67(5)	92(8)	-22(5)	38(6)	9(5)
C(3)	51(5)	129(9)	46(5)	20(6)	6(4)	-22(7)
C(14)	187(19)	118(11)	61(7)	-12(7)	-9(10)	74(13)
C(5)	68(6)	96(7)	48(5)	28(5)	-2(5)	10(6)
C(17)	250(30)	70(7)	61(7)	-15(5)	-47(11)	-24(11)
C(16)	98(10)	156(13)	38(5)	-25(7)	11(6)	-23(10)

C(18)	310(30)	51(5)	45(5)	-11(4)	-4(10)	-21(10)
C(15)	162(19)	165(16)	58(7)	-20(9)	3(10)	61(16)

Tab. 38: $C_{48}H_{40}Cl_2O_4Sn_4$: H-Atomkoordinaten [$\times 10^4$] und Koeffizienten der isotropen Temperaturfaktoren [$\text{\AA}^2 \times 10^3$]

	x	y	z	U(eq)
H(20)	937	4715	5493	64
H(24)	2211	2638	5842	58
H(12)	1441	6308	5278	70
H(6)	2472	6199	2640	85
H(2)	6016	6097	3229	75
H(21)	-300	4533	7013	71
H(22)	-309	3417	7944	69
H(4)	4694	6840	226	89
H(8)	4314	5604	7270	69
H(23)	975	2481	7410	73
H(10)	1244	6355	8668	90
H(9)	3189	5892	8873	89
H(11)	413	6642	6886	87
H(3)	6341	6617	1464	90
H(14)	2004	4775	2097	147
H(5)	2758	6656	862	85
H(17)	2422	2533	451	156
H(16)	1522	3470	-575	117
H(18)	2941	2714	2336	164
H(15)	1436	4646	200	154

7.3.5 Kristallstrukturdaten der Verbindung C₁₀H₂₀N₂O₂(13a)

Tab. 39: C₁₀H₂₀N₂O₂: Daten zur Kristallstrukturanalyse

Summenformel	C ₁₀ H ₂₀ N ₂ O ₂		
Formelgewicht [g/mol ⁻¹]	100.14		
Kristallgröße [mm ³]	0.2 x 0.3 x 0.3 mm ³		
Meßtemperatur [K]	173(2)		
Kristallsystem	monoklin		
Raumgruppe	P2 ₁ /c		
Zelldaten			
a [Å]	7.151(2)	α [°]	90
b [Å]	13.848(2)	β [°]	101.63(4)
c [Å]	6.005(3)	γ [°]	90
Zellvolumen [Å ³]	582.5(3)		
Z	4		
Dx [g/cm ³]	1.142 Mg/m ³		
μ (Mo-Kα) [mm ⁻¹]	0.080		
Meßbereich [°]	2.91 < 2θ < 37.42		
Indexbereich	-9 ≤ h ≤ 9, -17 ≤ k ≤ 17, -7 ≤ l ≤ 7		
F(000)	220		
Gesamtzahl der Reflexe	7010		
Symmetrieunabhängige Reflexe	1336 [R(int) = 0.0722]		
Absorptionskorrektur	None		
Verfeinerung	kleinste Quadrate an F ² , volle Matrix		
Goodness-of-fit	1.813		
Restelektronendichte [e • Å ⁻³]	0,347 / -0,236		
R1[I > 2 σ(I) / alle Daten]	0.0478 / 0.0529		
wR2[I > 2 σ(I) / alle Daten]	0.1237 / 0.1328		

Tab. 40: $C_{10}H_{20}N_2O_2$: Atomkoordinaten [$\times 10^4$] und Koeffizienten der äquivalenten isotropen Temperaturfaktoren [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] (ohne H-Atome)

	x	y	z	U(eq)
N(1)	1244(1)	339(1)	7889(2)	29(1)
O(1)	3042(1)	1623(1)	3450(2)	36(1)
C(1)	-1231(2)	1270(1)	9309(2)	37(1)
C(2)	52(1)	417(1)	9215(2)	27(1)
C(3)	1370(2)	1124(1)	6300(2)	31(1)
C(4)	3033(2)	920(1)	5158(2)	30(1)
C(5)	4597(2)	1497(1)	2337(2)	40(1)

Tab. 41: $C_{10}H_{20}N_2O_2$: Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$].

Bindungslängen

N(1)-C(2)	1.2832(14)	C(1)-C(2)	1.5034(13)
N(1)-C(3)	1.4606(13)	C(2)-C(2)#1	1.5030(19)
O(1)-C(4)	1.4154(13)	C(3)-C(4)	1.5144(15)
O(1)-C(5)	1.4186(14)		

Bindungswinkel

C(2)-N(1)-C(3)	118.63(9)	C(2)#1-C(2)-C(1)	118.22(11)
C(4)-O(1)-C(5)	112.05(9)	N(1)-C(3)-C(4)	108.33(8)
N(1)-C(2)-C(2)#1	116.60(11)	O(1)-C(4)-C(3)	108.57(9)
N(1)-C(2)-C(1)	125.18(9)		

Tab. 42: $C_{10}H_{20}N_2O_2$: Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren [$\text{\AA}^2 \times 10^3$]

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
N(1)	34(1)	24(1)	31(1)	-1(1)	10(1)	- 2(1)
O(1)	44(1)	30(1)	36(1)	8(1)	17(1)	6(1)
C(1)	43(1)	29(1)	41(1)	5(1)	16(1)	8(1)
C(2)	30(1)	24(1)	29(1)	-2(1)	7(1)	- 1(1)
C(3)	38(1)	24(1)	34(1)	1(1)	13(1)	1(1)
C(4)	35(1)	26(1)	32(1)	4(1)	11(1)	1(1)
C(5)	45(1)	40(1)	39(1)	8(1)	19(1)	4(1)

Tab.43: $C_{10}H_{20}N_2O_2$: H-Atomkoordinaten [$\times 10^4$] und Koeffizienten der isotropen Temperaturfaktoren [$\text{\AA}^2 \times 10^3$]

	x	y	z	U(eq)
H(1A)	-530(40)	1800(30)	10130(60)	94(9)
H(1B)	-1780(40)	1471(19)	7850(50)	65(6)
H(1C)	-2340(40)	1110(20)	9840(50)	86(8)
H(3A)	1560(30)	1729(14)	7050(30)	40(4)
H(3B)	180(30)	1151(13)	5130(30)	38(4)
H(4A)	2920(30)	257(14)	4460(30)	44(4)
H(4B)	4230(30)	936(14)	6240(30)	39(4)
H(5A)	4580(30)	850(19)	1660(40)	60(6)
H(5B)	5780(30)	1591(16)	3400(40)	52(5)
H(5C)	4480(30)	1928(16)	1180(40)	45(4)

7.3.6 Kristallstrukturdaten der Verbindung C₂₀H₂₄N₂ (14c)

Tab. 44: C₂₀H₂₄N₂: Daten zur Strukturanalyse

Summenformel	C ₂₀ H ₂₄ N ₂		
Formelgewicht	292.41		
Kristallgröße [mm ³]	0.25 x 0.50 x 0.25		
Meßtemperatur [K]	293(2)		
Kristallsystem	triklin		
Raumgruppe	P $\bar{1}$		
Zelldaten			
a [Å]	7.6568(14)	α [°]	73.075(11)°
b [Å]	7.8134(12)	β [°]	87.729(12)°
c [Å]	8.1308(11)	γ [°]	69.156(14)°
Zellvolumen [Å ³]	433.79(12)		
Z	1		
Dx [g/cm ³]	1.119		
μ (Mo-K α) [mm ⁻¹]	0.066		
Meßbereich [°]	2.63 < 2 θ < 27.50		
Indexbereich	-9 ≤ h ≤ 8, -9 ≤ k ≤ 9, -10 ≤ l ≤ 10		
F(000)	158		
Gesamtzahl der Reflexe	3869		
Symmetrieunabhängige Reflexe	1963 [R(int) = 0.0227]		
Absorptionskorrektur	Keine		
Verfeinerung	kleinste Quadrate an F ² , volle Matrix		
Goodness-of-fit	1.805		
Restelektronendichte [e • Å ⁻³]	0,285 / - 0,233		
R1 [I > 2 θ (I) / alle Daten]	0.0455 / 0.0501		
wR2 [I > 2 θ (I) / alle Daten]	0.1239 / 0.1325		

Tab. 45: C₂₀H₂₄N₂: AtomKoordinaten [x 10⁴] und Koeffizienten der Äquivalenten isotropen Temperaturfaktoren [Å² x 10³] (ohne H-Atome)

	x	y	z	U(eq)
N(1)	4600(1)	2337(1)	8705(1)	30(1)
C(1)	2452(2)	528(2)	9112(2)	43(1)
C(2)	4241(1)	821(1)	9395(1)	29(1)
C(3)	3256(1)	3981(1)	7552(1)	28(1)
C(4)	3123(2)	4143(2)	5791(1)	34(1)
C(5)	1879(2)	5845(2)	4689(1)	42(1)
C(6)	789(2)	7334(2)	5308(2)	40(1)
C(7)	938(2)	7148(1)	7051(1)	34(1)
C(8)	2175(1)	5480(1)	8198(1)	29(1)
C(9)	4271(2)	2524(2)	5103(2)	47(1)
C(10)	2325(2)	5276(2)	10092(1)	36(1)

Tab. 46: C₂₀H₂₄N₂: Bindungslängen [Å] und Winkel [°]

Bindungslängen:

N(1)-C(2)	1.2754(13)	C(4)-C(5)	1.3971(15)
N(1)-C(3)	1.4219(12)	C(4)-C(9)	1.5058(15)
C(1)-C(2)	1.5026(14)	C(5)-C(6)	1.3855(17)
C(2)-C(2)#1	1.5035(17)	C(6)-C(7)	1.3871(16)
C(3)-C(8)	1.4025(14)	C(7)-C(8)	1.3959(13)
C(3)-C(4)	1.4050(13)	C(8)-C(10)	1.5058(13)

Bindungswinkel:

C(2)-N(1)-C(3)	121.08(8)	C(5)-C(4)-C(9)	120.58(10)
N(1)-C(2)-C(1)	126.20(8)	C(3)-C(4)-C(9)	121.23(10)
N(1)-C(2)-C(2)#1	116.43(10)	C(6)-C(5)-C(4)	121.26(10)
C(1)-C(2)-C(2)#1	117.37(10)	C(5)-C(6)-C(7)	119.73(10)
C(8)-C(3)-C(4)	121.31(9)	C(6)-C(7)-C(8)	121.03(10)
C(8)-C(3)-N(1)	118.22(8)	C(7)-C(8)-C(3)	118.48(9)
C(4)-C(3)-N(1)	120.31(9)	C(7)-C(8)-C(10)	120.93(9)
C(5)-C(4)-C(3)	118.18(10)	C(3)-C(8)-C(10)	120.58(9)

Tab. 47: C₂₀H₂₄N₂: Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren [$\text{\AA}^2 \times 10^3$]

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
N(1)	32(1)	24(1)	32(1)	-4(1)	-6(1)	-8(1)
C(1)	33(1)	31(1)	57(1)	3(1)	-15(1)	-12(1)
C(2)	28(1)	24(1)	30(1)	-5(1)	-5(1)	-7(1)
C(3)	32(1)	22(1)	27(1)	-3(1)	-4(1)	-10(1)
C(4)	45(1)	27(1)	30(1)	-8(1)	-3(1)	-10(1)
C(5)	59(1)	32(1)	28(1)	-4(1)	-9(1)	-12(1)
C(6)	49(1)	25(1)	37(1)	0(1)	-12(1)	-8(1)
C(7)	38(1)	23(1)	38(1)	-7(1)	-2(1)	-7(1)
C(8)	33(1)	26(1)	28(1)	-6(1)	0(1)	-12(1)
C(9)	61(1)	37(1)	40(1)	-18(1)	2(1)	-10(1)
C(10)	43(1)	37(1)	29(1)	-10(1)	3(1)	-15(1)

Tab. 48: C₂₀H₂₄N₂: H-Atomkoordinaten [x 10⁴] und Koeffizienten der isotropen Temperaturfaktoren [$\text{\AA}^2 \times 10^3$]

	x	y	z	U(eq)
H(1A)	2740(30)	-510(40)	8530(30)	71(6)
H(1B)	1550(30)	1650(30)	8410(30)	59(5)
H(1C)	1990(30)	-10(30)	10200(30)	65(6)
H(5A)	1780(30)	5990(30)	3470(30)	60(5)
H(6A)	-60(30)	8480(40)	4530(30)	67(6)
H(7A)	190(30)	8160(30)	7490(20)	44(4)
H(9A)	4360(50)	2970(50)	3910(50)	99(9)
H(9B)	3810(40)	1550(40)	5380(40)	89(8)
H(9C)	5510(40)	1970(40)	5610(30)	68(6)
H(10A)	1870(30)	4330(30)	10720(30)	68(6)
H(10B)	3610(40)	4870(40)	10540(40)	80(7)
H(10C)	1530(40)	6440(40)	10360(40)	83(7)

Meine akademische Ausbildung verdanke ich:

U. Abram – M. Bäcker - E. Bayer - D. Christen - H. Eckstein - G. Gauglitz - W. Göpel -
B. Haas - G. Häfelinger - H.-P. Hagenmaier - M. Hanack - V. Hoffmann - S. Kemmler-
Sack - D. Krug - N. Kuhn - E. Lindner - H. A. Mayer - U. Nagel - P. W. Nakel -
H. Oberhammer - D. Oelkrug - H. Pauschmann - G. Pausewang - H. Pommer -
B. Rieger - A. Rieker – G. Schick - B. Schmeisser - V. Schurig - F. F. Seelig - B. Speiser
- H. Stegmann - J. Strähle - L. Subramanian - W. Voelter - K. P. Zeller - Ch. Ziegler.

Lebenslauf

Persönliche Daten:

Name: Isabel Walker
Geburt: 24.09.65 in Reutlingen
Familienstand: ledig, ein Sohn, geboren am 13.06.91, eine Tochter, geboren am 08.05.02, verschieden am 22.06.02.
Nationalität: Deutsch

Schulbildung:

1972-1976 Kirchefeldschule Kirchentellinsfurt
1976-1986 Kepler-Gymnasium Tübingen
06.06.1986 Allgemeine Hochschulreife

Hochschulausbildung:

07.1987-07.1997 Studium der Chemie an der Eberhard-Karls-Universität Tübingen
08.1997-01.1998 Diplomarbeit über das Thema „Synthese und Eigenschaften von 2,3-Dihydro-1,3-di(2'methoxyethyl)-4,5-dimethyl-imidazol-2-yliden“ unter Anleitung von Prof.Dr.N.Kuhn, Institut für Anorganische Chemie, Universität Tübingen.
30.01.1998 Verleihung des akademischen Grades „Diplom-Chemikerin“ mit der Note gut.
Seit 01.02.1998 Dissertation unter Anleitung von Prof.Dr.N.Kuhn, an o. g. Institut mit dem Thema „Synthese und Koordination σ -Donor funktionalisierter 2,3-Dihydro-4,5-dimethyl-imidazol-2-ylidene und α -Diketodiimine“.

Beschäftigung:

01.02.-31.06.1998 Wissenschaftliche Hilfskraft an der Eberhard-Karls-Universität Tübingen, Institut für Anorganische Chemie.
01.07.-30.09.1998 Wissenschaftliche Angestellte, DFG, (BAT IIa/2), am Institut für Anorganische Chemie.
01.10.98-31.05.02 Promotionsstipendiatin im Rahmen des Graduiertenkollegs Chemie in Interphasen, der Studienstiftung „Gerhard Rösch“, der Frauenbeauftragten an der Eberhard-Karls-Universität Tübingen.
Assistentin im Anorganisch-Chemischen Praktikum für Fortgeschrittene und Tutorin begleitend zur Vorlesung Allgemeine und Anorganische Chemie, Experimentalchemie I.

