

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Allgemeine Einleitung und Carbene.....	1
1.2	Carbenkomplexe	4
1.3	N-heterocyclische Carbene und Derivate	5
1.4	Frustrierte Lewis-Paare.....	7
1.5	Gruppe-13-substituierte Imidazolyle	10
2	Zielsetzung	13
3	Alan-substituierte Imidazolyle	15
3.1	Syntheseversuche <i>via</i> Transmetallierung	15
3.1.1	Synthese eines Silyl-substituierten NHCs.....	15
3.2	Syntheseversuche durch Eliminierung	19
3.3	Synthese durch Dehydrohalogenierung.....	23
3.3.1	Synthese und Charakterisierung von $^{Mes}Im \cdot tBu_2AlBr$	23
3.3.2	Dehydrohalogenierung von $^{Mes}Im \cdot tBu_2AlBr$	25
3.3.3	Quantenchemische Studien zu 5	29
3.3.4	Quantenchemische Studien zu monomeren Alan-substituierten Imidazolyle.....	33
3.3.5	Thermische Isomerisierung von 5	36
3.3.6	Reaktivität von 5 mit kleinen Molekülen	38
3.4	Synthese <i>via</i> Salzmetathese	39
3.4.1	Synthese <i>via</i> Salzmetathese in nicht koordinierenden Lösungsmitteln.....	39
3.4.2	Selektive Darstellung und Charakterisierung von 7	40
3.4.3	Synthese <i>via</i> Salzmetathese in koordinierenden Lösungsmitteln.....	44
3.5	Synthese von Alan-substituierten Imidazolyle mit geschütztem Rückgrat	48
3.5.1	Synthese und Dehydrohalogenierung von $^{Me}BIm \cdot tBu_2AlBr$ (9).....	48
3.5.2	Synthese und Dehydrohalogenierung von $^{TMS}BIm \cdot tBu_2AlBr$ (11).....	53
3.5.3	Synthese und Dehydrohalogenierung von $^{Tr}BIm \cdot tBu_2AlBr$ (12).....	56
3.5.4	Synthese von Alan-substituierten Spiroindolylen	59

3.6	Synthese aus einem NHC mit labilem N-Substituenten.....	69
3.6.1	Synthesestrategie.....	69
3.6.2	Synthese des Carbens BITr.....	70
3.6.3	Reaktion von BITr mit $[t\text{Bu}_2\text{AlBr}]_2$	72
3.6.4	Evaluierung der elektronischen und sterischen Eigenschaften von BITr.....	74
3.7	Synthese C1-methylierter Alan-substituierter Imidazolylen.....	76
3.7.1	Synthese des C1-substituierten Imidazols und Position der ersten Deprotonierung.....	76
3.7.2	Synthese und Dehydrohalogenierung von $^{\text{Mes}}\text{Im}^{\text{Me}}\cdot t\text{Bu}_2\text{AlBr}$	79
3.7.3	Reaktion von 25 mit kleinen Molekülen.....	83
3.8	Reaktionen von Alan-substituierten Imidazolylen und Spiroindolylen mit Übergangsmetall-Komplexen.....	85
3.8.1	Reaktion von 25 mit Übergangsmetall-Komplexen.....	85
3.8.2	Reaktion von 15 mit Übergangsmetall-Komplexen.....	88
3.8.3	Reaktion von Imidazol- und Spiroimidol- $t\text{Bu}_2\text{AlBr}$ -Addukten mit Übergangsmetall-Komplexen.....	89
3.9	Synthese eines amphiphilen Bis(alans).....	91
3.9.1	Synthese und Dehydrohalogenierung von $^{\text{Mes}}\text{Im}\cdot t\text{BuAlBr}_2$	92
3.9.2	Reduktion von 28 mit KC_8	94
4	Zusammenfassung.....	98
5	Experimenteller Teil.....	101
5.1	Arbeitstechnik.....	101
5.2	Reagenzien und Lösungsmittel.....	101
5.3	Analytische und spektroskopische Methoden.....	101
5.4	Synthese der Ausgangsverbindungen.....	104
5.4.1	1-Mesityl-1 <i>H</i> -imidazol ($^{\text{Mes}}\text{Im}$).....	104
5.4.2	Tri- <i>tert</i> -butylalan ($t\text{Bu}_3\text{Al}$).....	105
5.4.3	Di- <i>tert</i> -butylalan ($[t\text{Bu}_2\text{AlH}]_3$).....	105

5.4.4	Di- <i>tert</i> -butylbromoalan ([<i>t</i> Bu ₂ AlBr] ₂).....	106
5.4.5	<i>tert</i> -Butyldibromoalan ([<i>t</i> BuAlBr ₂] ₂)	106
5.4.6	1-Mesityl-2-methyl-imidazol (^{Mes} Im ^{Me})	106
5.4.7	1-(Trimethylsilyl)-1 <i>H</i> -benzo[<i>d</i>]imidazol (^{TMS} BIm)	107
5.4.8	1-Trityl-1 <i>H</i> -benzo[<i>d</i>]imidazol (^{Tr} BIm).....	108
5.4.9	Trityltriflat [Tr][OTf]	108
5.4.10	Spiro[cyclohexan-1,3'-indol] (R)	109
5.5	Dargestellte Verbindungen	110
5.5.1	[^{Mes} Im ^{TMS}][Br] (1).....	110
5.5.2	^{Mes} Im• <i>t</i> Bu ₃ Al (2).....	111
5.5.3	^{Mes} Im• <i>t</i> Bu ₂ AlH (3).....	112
5.5.4	^{Mes} Im• <i>t</i> Bu ₂ AlBr (4).....	113
5.5.5	[^{Mes} Im ^{NHC} Al <i>t</i> Bu ₂][^{Mes} Im ^{aNHC} Al <i>t</i> Bu ₂] (5)	114
5.5.6	[^{Mes} Im ^{NHC} Al <i>t</i> Bu ₂] ₂ (5^{NHC}) und [^{Mes} Im ^{aNHC} Al <i>t</i> Bu ₂] ₂ (5^{aNHC}).....	116
5.5.7	^{Mes} Im ^D (6)	117
5.5.8	7	118
5.5.9	8	119
5.5.10	^{Me} BIm• <i>t</i> Bu ₂ AlBr (9)	121
5.5.11	10	122
5.5.12	^{TMS} BIm• <i>t</i> Bu ₂ AlBr (11)	123
5.5.13	^{Tr} BIm• <i>t</i> Bu ₂ AlBr (12)	124
5.5.14	Spiro(cyclohexan-1,3'-indol)• <i>t</i> Bu ₂ AlBr (13)	125
5.5.15	14	126
5.5.16	15	128
5.5.17	[BITr][OTf] (16).....	130
5.5.18	BITr (17).....	131
5.5.19	IPr• <i>t</i> Bu ₂ AlBr (18).....	132
5.5.20	IPr•Ph ₂ AlCl (19).....	133

5.5.21	$\text{IPr}\cdot(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{AlCl}$ (20)	134
5.5.22	$\text{IPr}\cdot\text{TerAlH}_2$ (21)	135
5.5.23	$[\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{BITr})\text{Cl}]$ (22)	137
5.5.24	$^{\text{Mes}}\text{Im}^{\text{CH}_2\text{D}}$ (23)	138
5.5.25	$^{\text{Mes}}\text{Im}^{\text{Me}}\cdot t\text{Bu}_2\text{AlBr}$ (24)	139
5.5.26	$[\text{MesIm}^{\text{CH}_2}\text{Al}t\text{Bu}_2]_2$ (25)	140
5.5.27	$[\text{MesIm}^{\text{CH}_2}t\text{BuAlCl}]_2$ (26)	142
5.5.28	$^{\text{Mes}}\text{Im}\cdot t\text{BuAlBr}_2$ (27)	143
5.5.29	$[\text{MesImAl}t\text{BuBr}]_2$ (28)	144
5.5.30	$[\text{MesImAl}t\text{BuH}]_2$ (29H₂)	146
6	Kristalldaten	147
7	Abkürzungsverzeichnis	173
8	Lebenslauf	175
9	Publikationsliste	177
10	Literaturverzeichnis	178
11	Danksagung	191