INHALTSVERZEICHNIS

A ALLGEMEINER TEIL 1

1 EINLEITUNG UND KENNTNISSTAND 1

1.1 Carbene 1

1.1.1 Allgemeines 1

1.1.2 Elektronenkonfiguration, Reaktivität und Stabilität 1

1.1.3 Entwicklung der Carben-Chemie 3

1.1.4 Vorteilhafte Eigenschaften *N*-heterocyclischer Carbene 4

1.2 N-heterocyclische Carbene und Katalyse 6

1.2.1 Katalyse 6

1.2.2 *N*-heterocyclische Carbene als Katalysatoren 7

1.2.3 NHC-Komplexe als Katalysatoren 8

2 ZIELSETZUNG 10

3 LIGANDEN 12

3.1 Synthesestrategie 12

3.2 Schlüsselverbindungen 12

3.3 Seitenarme 13

3.4 Liganden auf Basis von Pyrazol 17

3.4.1 Synthesen und Diskussion 17

3.4.2 Ergebnisse 20

3.5 Liganden auf Basis von Pyridazin 21

3.5.1 Synthesen, Analytik und Diskussion 21

3.5.2 Strukturdiskussion 28

3.5.3 Ergebnisse 29

3.6 Liganden auf Basis von Phthalazin 29

3.7 Hybridliganden auf Basis von Pyridazin 30

3.7.1 Pyridazin-Pyrazol-Verbindungen 30

3.7.2 Imidazolium-Pyridazin-Pyrazol-Verbindungen 33

3.7.3 Ergebnisse 34

3.8 Sonstige Liganden 35

4 FREIE CARBENE 36

5 NHC-KOMPLEXE 38

5.1 Testreaktionen *38*
5.2 Quecksilberkomplexe *40*
5.2.1 Synthesen, Analytik und Diskussion 40
5.2.2 Strukturdiskussion 42
5.2.3 Weitere Syntheseversuche 44
5.2.4 Ergebnisse 45
5.3 Silberkomplexe *45*
5.3.1 Ag-Komplexe mit Liganden auf Pyrazol-Basis mit THP-Schutzgruppe 45
5.3.2 Ag-Komplexe mit Liganden auf Pyrazol-Basis ohne THP-Schutzgruppe 48
5.3.3 Ag-Komplexe mit Liganden auf Pyridazin-Basis 56
5.3.4 Ergebnisse 57
5.4 Palladiumkomplexe *58*
5.4.1 Pd-Komplexe mit Liganden auf Pyrazol-Basis mit THP-Schutzgruppe 58
5.4.2 Pd-Komplexe mit Liganden auf Pyrazol-Basis ohne THP-Schutzgruppe 59
5.4.3 Pd-Komplexe mit Liganden auf Pyridazin-Basis 63
5.4.4 Pd-Komplexe mit sonstigen NHC-Liganden 76
5.4.5 Ergebnisse 82
5.5 Nickel-, Rhodium- und Rutheniumkomplexe *84*
5.5.1 Nickelkomplexe 84
5.5.2 Rhodiumkomplexe 86
5.5.3 Rutheniumkomplexe 87
5.5.4 Ergebnisse 88
6 WEITERE KOMPLEXE 89
6.1 Komplexe mit Pyridazin-Pyrazol-Liganden *89*
6.2 Komplexe mit NHC-Pyridazin-Pyrazol-Liganden *93*
6.3 Ergebnisse *94*
7 KATALYSE 95
7.1 Mizoroki-Heck Testreaktionen *95*
7.1.1 Hintergrund 95
7.1.2 Durchführung und Resultate 96
7.1.3 Diskussion 96
7.2 Polymerisation von Norbornen *99*
7.2.1 Hintergrund 99
7.2.2 Durchführung, Resultate und Diskussion 100

7.3 Ergebnisse *103*
8 ZUSAMMENFASSUNG 104
8.1 Schlüsselverbindungen, Seitenarme und Liganden *104*
8.2 NHC-Komplexe mit Liganden auf Pyrazol-Basis *106*
8.3 NHC-Komplexe mit Liganden auf Pyridazin-Basis *108*
8.4 Katalyse *111*
9 PERSPEKTIVEN 112
B EXPERIMENTELLER TEIL 115
1 ALLGEMEINES 115
2 ANALYTIK 117
3 DURCHFÜHRUNG DER EXPERIMENTE 120
3.1 Allgemeine Synthesevorschriften *120*
3.1.1 Allgemeine Synthesevorschrift A 120
3.1.2 Allgemeine Synthesevorschrift B 121
3.1.3 Allgemeine Synthesevorschrift C 121
3.1.4 Allgemeine Synthesevorschrift D 122
3.1.5 Allgemeine Synthesevorschrift E 122
3.1.6 Allgemeine Synthesevorschrift F 123
3.1.7 Allgemeine Synthesevorschrift G 123
3.1.8 Allgemeine Synthesevorschrift H 124
3.1.9 Allgemeine Synthesevorschrift I 124
3.1.10 Allgemeine Synthesevorschrift J 125
3.1.11 Allgemeine Synthesevorschrift K 125
3.1.12 Allgemeine Synthesevorschrift L 126
3.1.13 Allgemeine Synthesevorschrift M 126
3.1.14 Allgemeine Synthesevorschrift N 127
3.2 Synthese von substituierten Imidazolen *127*
3.2.1 Synthese von **1a** 127
3.2.2 Synthese von **1c** 127
3.2.3 Synthese von **1d** 128
3.2.4 Synthese von **1e** 129
3.2.5 Synthese von **1f** 129
3.2.6 Synthese von **1g** 130
3.2.7 Synthese von **1h** 130

3.2.8 Synthese von **1i** 131
3.2.9 Synthese von **1j** 132
3.2.10 Synthese von **1k** 132
3.2.11 Synthese von **1l** 133
3.2.12 Synthese von **1p** 133
3.2.13 Synthese von **1q** 134
3.2.14 Synthese von **1t** 135
3.2.15 Synthese von **1u** 136
3.3 Synthese von Pyrazol-Imidazol-Verbindungen 137
3.3.1 Synthese von **2a** 137
3.3.2 Synthese von **2b** 138
3.3.3 Synthese von **2d** 139
3.3.4 Synthese von **2h** 140
3.3.5 Synthese von **2o** 141
3.3.6 Synthese von **2q** 143
3.3.7 Synthese von **3a** 143
3.3.8 Synthese von **3b** 144
3.3.9 Synthese von **3d** 144
3.3.10 Synthese von **3q** 145
3.3.11 Synthese von **3t** 146
3.3.12 Synthese von **4a** 147
3.3.13 Synthese von **4b** 147
3.3.14 Synthese von **4d** 148
3.3.15 Synthese von **4n** 149
3.3.16 Synthese von **4q** 150
3.3.17 Synthese von **4t** 150
3.4 Synthese von Pyridazin-Imidazol-Verbindungen 151
3.4.1 Synthese von **6a** 151
3.4.2 Synthese von **6b** 152
3.4.3 Synthese von **6c** 153
3.4.4 Synthese von **6d** 154
3.4.5 Synthese von **6i** 155
3.4.6 Synthese von **6m** 155
3.4.7 Synthese von **6n** 156

3.4.8 Synthese von **6o** 157
3.4.9 Synthese von **6p** 158
3.4.10 Synthese von **6q** 158
3.4.11 Versuch der Synthese von **6r** 159
3.4.12 Versuch der Synthese von **6s** 161
3.4.13 Synthese von **8** 163
3.4.14 Synthese von **10b** 164
3.4.15 Synthese von **10d** 165
3.4.16 Synthese von **10h** 165
3.4.17 Synthese von **10i** 166
3.4.18 Synthese von **10j** 167
3.4.19 Synthese von **10k** 168
3.4.20 Synthese von **10p** 169
3.4.21 Synthese von **12a** 170
3.4.22 Synthese von **12b** 171
3.4.23 Synthese von **12c** 172
3.4.24 Synthese von **12d** 172
3.4.25 Synthese von **12m** 173
3.4.26 Synthese von **12n** 174
3.4.27 Synthese von **12o** 175
3.4.28 Synthese von **12p** 176
3.4.29 Synthese von **12q** 177
3.4.30 Synthese von **13b/p** 178
3.4.31 Synthese von **14b** 179
3.4.32 Synthese von **14j** 180
3.4.33 Synthese von **14p** 181
3.4.34 Synthese von **15b** 182
3.5 Synthese von Phthalazin-Imidazol-Verbindungen *183*
3.5.1 Synthese von **16d** 183
3.5.2 Synthese von **17d** 184
3.6 Synthese von Pyridazin-Pyrazol-Verbindungen *185*
3.6.1 Synthese von **18$^{Me/Me}$** 185
3.6.2 Synthese von **19$^{H/H}$** 185
3.6.3 Synthese von **19$^{Me/Me}$** 186

3.6.4 Synthese von **19**$^{\mathbf{Ph/Ph}}$ 187
3.6.5 Synthese von **19**$^{\mathbf{Mes/H}}$ und **19**$^{\mathbf{H/Mes}}$ 187
3.6.6 Synthese von **19**$^{\mathbf{Me/Ph}}$ 188
3.7 Synthese von Imidazolium-Pyridazin-Pyrazol-Verbindungen 189
3.7.1 Synthese von **20a**$^{\mathbf{Me/Me}}$ 189
3.7.2 Synthese von **20a**$^{\mathbf{Me/Ph}}$ 190
3.7.3 Synthese von **20a**$^{\mathbf{Ph/Ph}}$ 191
3.7.4 Synthese von **20e**$^{\mathbf{Me/Me}}$ 191
3.7.5 Synthese von **20n**$^{\mathbf{Me/Me}}$ 192
3.7.6 Synthese von **21e**$^{\mathbf{Me/Me}}$ 193
3.7.7 Synthese von **21n**$^{\mathbf{Me/Me}}$ 194
3.8 Synthese sonstiger Liganden 195
3.8.1 Synthese von **22b** 195
3.8.2 Synthese von **23b** 196
3.8.3 Synthese von **24b** 197
3.9 Synthese von Quecksilberkomplexen 198
3.9.1 Synthese von **25a** 198
3.9.2 Synthese von **25b** 199
3.9.3 Synthese von **25c** 200
3.9.4 Synthese von **25m** 201
3.9.5 Synthese von **25n** 201
3.9.6 Synthese von **25o** 202
3.9.7 Synthese von **26b** 203
3.9.8 Synthese von **27b** 204
3.9.9 Synthese von **28e**$^{\mathbf{Me/Me}}$ 205
3.10 Synthese von Silberkomplexen 206
3.10.1 Synthese von **29a** 206
3.10.2 Synthese von **29b** 207
3.10.3 Synthese von **29n** 208
3.10.4 Synthese von **30b** 209
3.10.5 Synthese von **30n** 209
3.10.6 Synthese von **30t** 210
3.10.7 Synthese von **31d** 210
3.10.8 Synthese von **33d** 212

3.10.9 Synthese von **34d** 212
3.10.10 Synthese von **35b** 212
3.11 Synthese von Palladiumkomplexen *214*
3.11.1 Synthese von **36n** 214
3.11.2 Synthese von **37b** 214
3.11.3 Synthese von **37d** 216
3.11.4 Synthese von **37n** 218
3.11.5 Synthese von **38b** 219
3.11.6 Synthese von **39b** 221
3.11.7 Synthese von **40b** 222
3.11.8 Synthese von **41b** 223
3.11.9 Synthese von **42b** 224
3.11.10 Synthese von **43b** 225
3.11.11 Synthese von **44b** 226
3.11.12 Nebenprodukte der Bildung von **43b** und **44b** 227
3.11.13 Synthese von **45b** 227
3.11.14 Synthese von **46a**$^{\mathbf{Me/Ph}}$ 228
3.11.15 Synthese von **46e**$^{\mathbf{Me/Me}}$ 229
3.11.16 Synthese von **46n**$^{\mathbf{Me/Me}}$ 230
3.11.17 Synthese von **48r** 230
3.11.18 Synthese von **49b** 231
3.11.19 Synthese von **51b** 232
3.11.20 Synthese von **52b** 233
3.12 Synthese von Nickelkomplexen *234*
3.12.1 Synthese von **53a** 234
3.13 Synthese von Rhodiumkomplexen *235*
3.13.1 Synthese von **56**$^{\mathbf{Me/Me}}$ 235
3.14 Bimetallische Komplexe *236*
3.14.1 Versuch der Synthese von **57a**$^{\mathbf{Me/Ph}}$ 236
3.14.2 Versuch der Synthese von **58a**$^{\mathbf{Me/Ph}}$ 237
3.15 Katalyse-Testreaktionen *237*
3.15.1 Mizoroki-Heck-Kreuzkupplug 237
3.15.2 Polymerisation von Norbornen 238

C ANHANG 239

1 ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS 239
2 RÖNTGENOGRAPHISCHER ANHANG 241
3 LITERATURVERZEICHNIS 255
4 FORMELÜBERSICHT 271