

Kurzzusammenfassung

Die Evaluation des Potenzials N-heterocyclischer Carbene (NHC) zur Umpolung von Alkylhalogeniden wird beschrieben. Imidazolin-2-ylidene wurden mit geeigneten Alkylhalogeniden in Gegenwart von Base umgesetzt, was zur Bildung von En-1,1-diaminen führte, deren Struktur und Eigenschaften charakterisiert wurden. Die En-1,1-diamine zeichnen sich durch eine stark polarisierte exocyclische Doppelbindung aus. Damit ist der zuvor im Alkylhalogenid elektrophile α -Kohlenstoff zu einer nukleophilen Donorposition umgepolt. Die Stärke seiner Nukleophilie wird durch Substituenten beeinflusst. Abfangreaktionen mit weiteren Alkylhalogeniden führten zu 2-substituierten Imidazoliumsalzen, die erneut zu En-1,1-diaminen (mit tetrasubstituierter exocyclischer Doppelbindung) deprotoniert werden konnten. Wenn diese keine zu sterisch anspruchsvollen Substituenten trugen, konnten sie erneut alkyliert werden. Aus den resultierenden Salzen wurde basenvermittelt unter Bildung eines Olefins das NHC eliminiert. Die Sequenz von mehrfacher Alkylierung und Deprotonierung mit abschließender Eliminierung wurde zur Entwicklung einer neuen, NHC-vermittelten Olefinsynthese genutzt. Aus Imidazolin-2-ylidenen und allylischen Alkylhalogeniden hergestellte 2-Vinyl-substituierte En-1,1-diamine wurden auf ihre Kapazität als synthetische Äquivalente für Allylanionen in [3+2]-Cycloadditionen überprüft. Der Mechanismus der Reaktion von Epibromhydrin mit einem Imidazolin-2-yliden zu einem 2-Keto-substituierten En-1,1-diamin wurde untersucht.