

## Kurzzusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden mechanistische Untersuchungen zu durch *N*-heterozyklische Carbene (NHC) katalysierten Umpolungsreaktionen durchgeführt, insbesondere zu der NHC-katalysierten Benzoinkondensation. Dabei gelang erstmalig die Darstellung und Charakterisierung von sogenannten Breslow-Intermediaten in Form von 2,2-Diaminoenolen durch Umsetzung von 1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-4,5-dihydroimidazol-2-yliden beziehungsweise 1,3-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)-4,5-dihydroimidazol-2-yliden mit Aldehyden. Die 2,2-Diaminoenole wurden NMR-spektroskopisch sowie durch röntgendiffraktometrische Analysen charakterisiert. Die Generierung von Breslow-Intermediaten aus einem NHC und einem Aldehyd ist ein reversibler Prozess. Zudem wurde gezeigt, dass diese Breslow-Intermediate in Gegenwart von zusätzlichem Aldehyd als Acylanion-Äquivalente reagieren können und zu gekreuzten Benzoinprodukten führen. Des Weiteren wurde durch Umsetzung von 1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-4,5-dihydroimidazol-2-yliden mit  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Aldehyden erstmalig ein Diaminodienol (ein Homoenolat-Äquivalent) und ein Azoliumenolat dargestellt, welche Intermediate in konjugierten Umpolungsreaktionen darstellen. Weiterhin wurden Versuche zur Epoxidierung von 1,1-Diaminoethenen durchgeführt.

## Abstract

In this work, the mechanism of Umpolung reactions catalyzed by *N*-heterocyclic carbenes (NHC) was investigated, with a focus on the NHC-catalyzed benzoin condensation. The first generation and characterization of so-called Breslow intermediates in the form of 2,2-diamino enols is reported. These compounds were generated by reacting 1,3-bis(2,6-diisopropylphenyl)-4,5-dihydroimidazol-2-ylidene or 1,3-bis(2,4,6-trimethylphenyl)-4,5-dihydroimidazol-2-ylidene with aldehydes. The 2,2-diamino enols were characterized by NMR spectroscopy and X-ray crystallography. The generation of Breslow intermediates from an NHC and an aldehyde is a reversible process. The Breslow intermediates generated can react as acyl anion equivalents in the presence of additional aldehyde, thereby affording mixed benzoin products. Furthermore, the generation of a diamino dienol (a homoenolate equivalent) and an azolium enolate was achieved by reacting 1,3-bis(2,6-diisopropylphenyl)-4,5-dihydroimidazol-2-ylidene with  $\alpha,\beta$ -unsaturated aldehydes. These compounds are intermediates of conjugated Umpolung reactions. Moreover, the epoxidation of 1,1-diaminoethenes was investigated.