

## 11.4 Abstract-Kurzzusammenfassung

### Abstract

In this work, the characterization and isolation of a number of hitherto postulated reaction intermediates in the NHC-catalyzed Umpolung of enals is reported by *in situ* NMR spectroscopy and X-ray crystallography. The addition of  $\alpha,\beta$ -unsaturated aldehydes to 1,3-bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazolidin-2-ylidene generates diamino dienols and azolium enolates. Furthermore, we found the evidence for the first time, for the postulated individual and specific reactivity patterns of these diamino dienols ( $\gamma$ -C-C-bond formation) vs. azolium enolates ( $\beta$ -C-C-bond formation). Additionally we synthesized novel triazolium NHC precursors, bearing bulky Dipp-/Mes-groups close to the carbene center. These new triazolium NHC precursors are able to catalyze the redox esterification (long-standing problem in NHC catalysis) of a wide range  $\alpha$ -substituted enals to saturated esters in good yields.

In der vorliegenden Arbeit wird die Isolierung mehrerer, bislang lediglich postulierter, Intermediate der NHC-katalysierten Umpolung von Enalen und deren Charakterisierung mittels *in situ* NMR-Spektroskopie und Röntgendiffraktometrie beschrieben. Durch Zugabe  $\alpha,\beta$ -ungesättigter Aldehyde zu 1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazolidin-2-yliden werden Diaminodienole und Azoliumenolate erhalten. Darüber hinaus wurde erstmalig die postulierte einzigartige und spezifische Reaktivität dieser Diaminodienole ( $\gamma$ -C-C-Bindungsknüpfung) und Azoliumenolate ( $\beta$ -C-C-Bindungsknüpfung) nachgewiesen. Weiter hin wurden neuartige NHC-Prekursoren synthetisiert, welche sich durch sterisch anspruchsvolle Substituenten nahe dem Carbenkohlenstoffatom auszeichnen. Mit Hilfe derselben konnte erstmals die Redox-veresterung zahlreicher  $\alpha$ -substituierter Enale zu gesättigten Estern (ein lange Zeit ungelöstes Problem) durchgeführt werden.