

Kurzzusammenfassung

Intermediate in NHC-katalysierten Reaktionen

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde die Bildung von *Breslow*-Intermediaten, welche als das zentrale Intermediat in der NHC-katalysierten Umpolungsreaktionen angesehen werden, untersucht. Als kritischer Schritt in der Benzoinkondensation von Aldehyden stellte sich in DFT-Studien der direkte [1,2]-Protonentransfer des primären 1:1-Aldehyd-Carben-Addukts unter aprotischen Bedingungen heraus, da dieser eine hohe Energiebarriere aufweist und nicht praktikabel ist. Aus diesem Grund wurden im Rahmen dieser Arbeit für die Bildung des *Breslow*-Intermediats detaillierte mechanistische Studien durchgeführt. Dafür wurden Konzentrations-Zeit-Profile mittels ^1H -NMR-Spektroskopie aufgenommen. Anschließend wurden diese Daten einer zeitvarianten Normalisierungsanalyse (VTNA) für die Identifizierung autokatalytischer Tendenzen, sowie Bestimmung der Reaktionsordnung in 1,3-*Bis*(2,6-diisopropylphenyl)imidazolidin-2-yliden (SIPr), Anisaldehyd und *Breslow*-Intermediat unterzogen. Anhand dieser Messungen konnte gezeigt werden, dass der Mechanismus stark vom Verhältnis der Reaktanden abhängt. Im Carbenüberschuss wird für den bisher kontrovers diskutierten Protonentransfer, ein fünfgliedriger Übergangszustand eines 1:1-SIPr-Aldehyd-Addukts und eines *Breslow*-Intermediats vorgeschlagen. Im Gegensatz dazu wird in Anwesenheit eines Aldehydüberschusses ein 2:1-Aldehyd-Carben-Addukt in Form eines Halbacetals postuliert. Dieses konnte in computerchemischen Rechnungen als plausibles Zwischenprodukt bestätigt werden. Für den kritischen Protonentransfer wird daher ein sechsgliedriger Übergangszustand des Halbacetals mit Beteiligung eines *Breslow*-Intermediats vorgeschlagen.

Intermediate in Nickel-katalysierten Reaktionen

Im Jahre 1992 wurde von *Crabtree* und *MitarbeiterInnen* ein Modellsystem für [Ni,Fe]-Hydrogenasen im Form eines Nickelkomplexes mit (tss)-Ligandensystem eingeführt. Dieser Nickelkomplex konnte sowohl in der Silanalkoholyse als auch in der Nickel-katalysierten Iminreduktion erfolgreich eingesetzt werden. Als Schlüsselintermediat wurde von *Crabtree et al.* eine Nickelhydrid-Spezies für die Hydridübertragung postuliert. Frühere Versuche, diese Spezies zu nachzuweisen waren jedoch erfolglos. Einen neuen Zugang lieferten die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Natriumhydroxido- und Natriumalkoxidonickelate, welche ausgehend von

Thiosemicarbazon-(tss)-Ligand-basierten Nickelkomplex-Oligomeren und diversen Basen (NaOH, NaOMe, KO^tBu) erhalten wurden. Über eine σ -Bindungsmetathese konnten diese mittels HSi(OEt)₃ erstmalig zu einer Nickelhydrid-Spezies, genauer einem Natriumhydridonickelat, umgesetzt werden. Im Anschluss konnte der gefundene Komplex erfolgreich in der Nickel-katalysierten Iminreduktion eingesetzt und so seine Rolle als aktives Intermediat nachgewiesen werden. Ausgehend von einem Natriummethoxidonickelat konnte zudem erfolgreich ein Kationenaustausch von Natrium und einem Chinidin-Alkaloid-basierten Kation vorgenommen werden. Der so erhaltene chirale Nickelkomplex wurde in der asymmetrischen Iminreduktion getestet, führten jedoch zu keinen Enantiomerenüberschüssen.

Abstract

Intermediates in NHC-catalyzed Reactions

The formation of the *Breslow* intermediate, which is the crucial intermediate in NHC-catalyzed Umpolung reactions, is still under debate. In DFT studies, the direct [1,2]-proton transfer of a 1:1-aldehyde-carbene-adduct under aprotic conditions was identified as the critical step in this formation. However, due to its high energy barrier, this direct formation of the *Breslow* intermediate is not feasible. In this work, detailed mechanistic studies on the formation of the *Breslow* intermediate were conducted. For this concentration-time profiles were monitored by NMR-spectroscopy. Afterwards the data were analyzed via a variable time normalization analysis (VTNA) to uncover autocatalytic tendencies and determine the reaction order in 1,3-bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazolidin-2-ylidene (SIPr), anisaldehyde and *Breslow* intermediate. The analysis pointed out that the reaction mechanism depends highly on the ratio of the reactants. With an excess in carbene an alternative for the critical [1,2]-proton transfer in form of a five-membered transition state of a 1:1-aldehyde-carbene-adduct and a *Breslow* intermediate is proposed. In contrast with an aldehyde excess the formation of a hemiacetal intermediate (2:1-aldehyde-carbene-adduct) seems reasonable and is highly suggested by computational studies. For the critical proton transfer it is proposed that the hemiacetal undergoes a *Breslow*-intermediate-assisted six-membered transition state which leads to the formation of the *Breslow* intermediate.

Intermediates in Nickel-catalyzed Reactions

In 1992 a model system for [Ni,Fe] hydrogenases – a nickel complex with a thiosemicarbazone-(tss)-Ligand system – was introduced by *Crabtree* and *coworkers*. This nickel complex was successfully applied for the silane alcoholysis as well as for the nickel catalyzed imine reduction. As a key intermediate *Crabtree et al.* proposed a nickel hydride species for these transformations. Earlier attempts for its generation remained unsuccessful. In this thesis a new access for this species was provided by the preparation of sodium hydroxido- and sodium alkoxidonickelates from (tss)-ligand based nickel complex oligomers and various bases (NaOH, NaOMe, KO^tBu). These new nickel complexes can undergo a σ -bond metathesis to provide the first nickel hydride species in form of a sodium hydridonickelate. Furthermore, these nickel complexes were applied in a nickel-catalyzed imine reduction and its role as a active intermediate was verified. Additionally, the sodium methoxidonickelate can undergo a smooth cation exchange of sodium to a cinchona alkaloid-based cation. The obtained chiral nickel complex was tested in an asymmetric version of the nickel catalyzed imine reduction but yielded no enantiomeric excess.