

10.4 Abstract (English)

In this thesis, mechanistic aspects of umpolung reactions catalyzed by N-heterocyclic carbenes (NHC) were investigated using DFT calculation and NMR spectroscopy. The focus was on imidazolidinylidenes – NHCs based on a saturated heterocycle.

First, the dimerization behavior of these carbenes was studied. It was found that thermodynamically unstable carbenes may be kinetically stabilized to dimerization if at least one nitrogen atom is substituted with a Dipp group (2,6-bis(2-propyl)phenyl).

Then the focus was shifted to intermediates of NHC-catalyzed reactions. So-called Breslow intermediates are very reactive species formed from the addition of aldehydes to NHCs. These enols are usually isolated in their keto-form; however, bulky imidazolidinylidenes will only form the stable enols. This phenomenon was explained, again by kinetic stabilization of through the Dipp group.

So far no structural data for keto tautomers of Breslow intermediates was available. This thesis provides nine crystallographically characterized ketones of three different carbene classes. In addition, the first system that shows an observable equilibrium between enol and ketone was found. The characterization of Breslow intermediates has thus been limited to imidazolidinylidenes; this thesis provides the first sulfur containing derivatives employing thiazolidinylidenes.

Finally, contributions were made to the topic of hydroxycarbenes, species usually detectable under cryogenic conditions. Novel charge-tagged hydroxycarbenes and their tautomerization through hydrogen tunneling are now observable through mass spectrometry at room temperature.

10.5 Kurzzusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden mechanistische Aspekte von Umpolungsreaktionen, welche durch N-heterocyclische Carbene (NHC) katalysiert werden, mittels DFT-Rechnungen und NMR-Spektroskopie untersucht. Dabei lag der Focus auf Imidazolidinylienen – NHCs welche auf einem gesättigten Heterocyclus basieren.

Zunächst wurde das Dimerisierungsverhalten dieser Carbene untersucht. Dabei wurde herausgefunden, dass thermodynamisch instabile Carbene kinetisch gegen Dimerisierung stabilisiert werden können, wenn mindestens ein Stickstoffatom mit einer Dipp-Gruppe (2,6-bis(2-propyl)phenyl) substituiert ist.

Danach wurden Intermediate NHC-katalysierter Reaktionen untersucht. Sogenannte Breslow-Intermediate sind sehr reaktive Spezies, welche durch Addition von Aldehyden an NHCs entstehen. Diese Enole werden in der Regel in ihrer Keto-Form isoliert, mit sterisch anspruchsvollen Gruppen substituierte Imidazolidinyliene sind aber in Lage ausschließlich die Enole zu bilden. Dieses Phänomen konnte ebenfalls auf kinetische Stabilisierung durch die Dipp-Gruppe zurückgeführt werden.

Bis jetzt waren keine strukturellen Daten von Keto-Tautomeren von Breslow-Intermediaten bekannt. Diese Arbeit stellt neun kristallographisch charakterisierte Ketone, abgeleitet von drei verschiedenen Carben-Klassen, zur Verfügung. Darüber hinaus wurde das erste System gefunden, bei dem Enol und Keton in einem zu beobachtenden Gleichgewicht stehen. Stabile Breslow-Intermediate sind waren bislang auf Imidazolidinyliene beschränkt, diese Arbeit nutzt Thiazolidinyliene und stellt so die ersten Schwefel enthaltenden Derivate zur Verfügung.

Abschließend wurden Beiträge zu dem Forschungsfeld der Hydroxycarbene geleistet. Diese Carbene sind ausschließlich unter kryogenen Bedingungen beobachtbar. Neue, permanent geladene Hydroxycarbene und ihre Tautomerisierung durch Wasserstoff-Tunneln sind nun bei Raumtemperatur durch Massenspektrometrie untersuchbar.