

Organische Hybrid-Verbindungen auf Basis elektronenreicher Olefine

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der
Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

von der Fakultät für Chemie und Chemische Biologie
der Technischen Universität Dortmund

vorgelegt von
M.Sc. Patrick Wolf Antoni
geb. am 27.04.1993 in Heppenheim (Bergstr.)

Dortmund, 2023

Eingereicht bei der Fakultät für Chemie und Chemische Biologie am: 13.10.2023

Gutachter der schriftlichen Arbeit:

1. Gutachter: JProf. Dr. Max Martin Hansmann
2. Gutachter: Prof. Dr. Carsten Strohmann

Prüfer des öffentlichen Promotionskolloquiums:

1. Prüfer: JProf. Dr. Max Martin Hansmann
2. Prüfer: Prof. Dr. Carsten Strohmann

Vorsitzende der Prüfungskommission: Prof. Dr. S. Brakmann

Tag des öffentlichen Promotionskolloquiums: 08.12.2023

Gewidmet meinem Vater Dr. Thomas Eugen Antoni.

Wissenschaftliche Veröffentlichungen

Teile der vorliegenden Arbeit wurden bereits als Artikel veröffentlicht, Abbildungen und Inhalte wurden in der vorliegenden Arbeit adaptiert oder übernommen.

- [1] P. W. Antoni, M. M. Hansmann, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 14823–14835.
- [2] P. W. Antoni, T. Bruckhoff, M. M. Hansmann, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 9701–9711.
- [3] M. M. Hansmann, P. W. Antoni, H. Pesch, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 5782–5787;
Angew. Chem. **2020**, *132*, 5831–5836.
- [4] P. W. Antoni, C. Golz, J. J. Holstein, D. A. Pantazis, M. M. Hansmann, *Nat. Chem.* **2021**, *13*, 587–593.
- [5] P. W. Antoni, J. Reitz, M. M. Hansmann, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 12878–12885.
- [6] Y. Kutin, J. Reitz, P. W. Antoni, A. Savitsky, D. A. Pantazis, M. Kasanmascheff, M. M. Hansmann, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 21410–21415.
- [7] P. W. Antoni, C. Golz, M. M. Hansmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202203064;
Angew. Chem. **2022**, *134*, e202203064.
- [8] J. Reitz, P. W. Antoni, J. J. Holstein, M. M. Hansmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, *62*, e202301486; *Angew. Chem.* **2023**, *135*, e202301486.
- [9] A. Eitzinger, J. Reitz, P. W. Antoni, H. Mayr, A. R. Ofial, M. M. Hansmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, *62*, e202309790; *Angew. Chem.* **2023**, *135*, e202309790.

Inhaltsverzeichnis

Wissenschaftliche Veröffentlichungen.....	I
Inhaltsverzeichnis.....	II
1.1 Abstract	IV
1.2 Zusammenfassung	VI
2 Kenntnisstand.....	1
2.1 Chemie der Pyryliumsalze	1
2.1.1 Synthese von Pyryliumsalzen	1
2.1.2 Reaktivität von Pyryliumderivaten	3
2.1.3 Photochemie von Pyryliumsalzen	4
2.2 Organische Redoxsysteme	9
2.2.1 Grundlagen und Klassifizierung	9
2.2.2 Organische (Super-)Elektronendonoren	13
2.2.3 Anwendung starker, organischer Elektronendonoren.....	17
2.4 <i>N</i> -heterocyclische Carbene und <i>N</i> -heterocyclische Olefine	24
2.4.1 Überblick über <i>N</i> -heterocyclische Carbene (NHCs).....	24
2.4.2 Überblick über <i>N</i> -heterocyclische Olefine	31
3. Pyrylene.....	37
3.1 Konzept.....	37
3.2 Synthese und Struktur.....	39
3.3 Cyclovoltammetrie und Isolation der Oxidationsstufen.....	43
3.3.2 Isolation der Radikal-Kationen der Pyrylene	48
3.3.3 Isolation der Pyrylen-Dikationen	53
3.3.4 Modifikation der Absorptionseigenschaften.....	54
3.4 Anwendung der Pyrylene.....	55
4. Pyridinium-Carben-Hybride.....	60
4.1 Konzept.....	60
4.2 Synthese der Pyridiniumsalze.....	61
4.3 <i>N</i> -Aryl-Pyridinium-Carben-Hybride.....	62
4.4 <i>N</i> -Alkyl-Pyridinium-Carben-Hybride	75
4.5 Geometrisch fixierte Pyridinium-Carben-Hybride	81
4.6 Verknüpfte Pyridinium-Carben-Hybride.....	87
4.7 Stabilität der Radikal-Kationen und Anwendungen der Pyridinium-Carben-Hybride ..	92
5. Bipyridin- und Phenanthrolin-Carben-Hybride	96
5.1 Konzept.....	96

5.2	Bipyridin-NHC-Hybridverbindungen.....	97
5.3	Phenanthrolin-NHC-Hybridverbindungen.....	115
5.4	Anwendung der Vierelektronen-Donoren	129
6.	Mesoionische <i>N</i> -heterocyclische Olefine	134
6.1	Konzept – Starke Kohlenstoff-basierte Donoren.....	134
6.2	Synthese und Charakterisierung.....	135
6.3	Reaktivität.....	142
7.	Stabile Diazoalkene und deren Reaktivität.....	149
7.1	Konzept.....	149
7.1	Synthese und Struktur stabiler Diazoalkene.....	151
7.1.1	Synthese und Struktur eines <i>a</i> NHO basierten Diazoalkens.....	151
7.1.2	Synthese und Struktur eines <i>m</i> NHO basierten Diazoalkens	164
7.2	Reaktivität stabiler Diazoalkene	166
7.2.1	Photochemische Bildung von Triplett-Vinylidenen.....	167
7.2.2	Intermolekulare Reaktionen von Diazoalkenen	172
8	Experimental Section	183
8.1	Experimental Methods	184
8.2	Analytical Methods.....	184
8.3	Computational Methods.....	185
8.4	Synthesis of Pyrylenes	186
8.5	Synthesis of Pyridinium-Carbene-Hybrids	199
8.5	Synthesis of Bipyridinium/phenanthroline-Carbene-Hybrids	228
8.6	Synthesis and reactivity of <i>m</i> NHOs.....	247
8.7	Synthesis and reactivity of isolable diazoalkenes	260
	Literaturverzeichnis	282
	Abkürzungsverzeichnis.....	295
	Vollständige Publikationsliste	297
	Danksagung.....	299
	Eidesstattliche Versicherung	302

1.1 Abstract

This PhD thesis consists of five chapters, each presenting one research topic. In the first chapter (chapter 3) a novel organic redox system is presented which is built upon the concept of an organic hybrid system, resulting from the combination of a pyrylium salt and a stable *N*-heterocyclic carbene. The resulting “pyrylenes”, featuring an electron rich double bond, are accessible in one synthetic step *via* an addition-deprotonation strategy (Figure A1; top). The hybrid molecules feature three stable, isolable oxidation states which could be characterized by various techniques including NMR, EPR, X-ray, CV, MS etc. By introducing the carbene as a stabilizing unit the first solid-state structure of a monomeric pyranyl radical was obtained. The modular combination of different NHCs and pyrylium salts allows to vary both the ground state redox potential as well as the excitation energy. This approach will allow future design of tailor-made organic photoredox catalysts. To provide a first proof of concept, the pyrylenes were used as strongly reducing organic photoredox catalysts, reversing the typical reactivity (oxidants) of classical pyrylium-catalyzed reactions. This could be shown in the reductive dehalogenation of bromo-aryls or the detosylation of *N*-tosylindole. It is hypothesized that this transformation is enabled by a novel two photon mechanism, which involves both an excitation of the neutral electron donor, as well as the radical cation that is formed upon electron transfer.

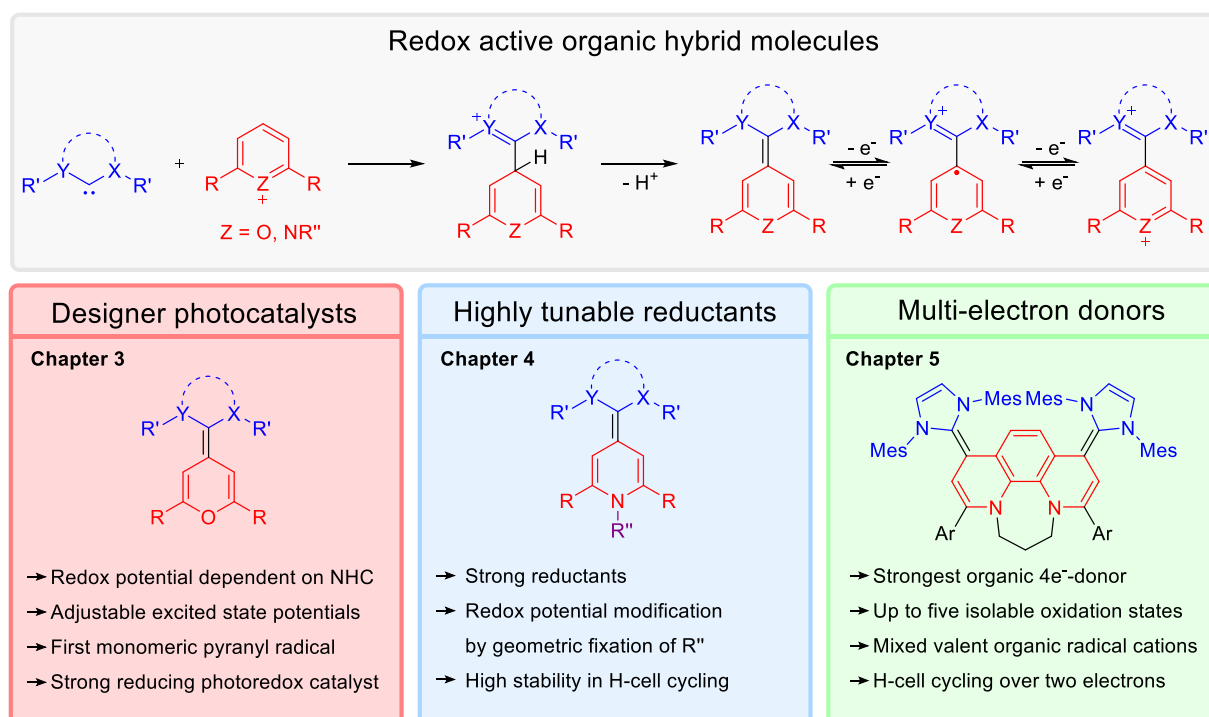


Figure A1. Summary of chapters 3–5: Novel organic redox-systems and their application.

In chapter 4, the pyrylium building block was exchanged by a pyridinium heterocycle. The resulting hybrid compounds are very strong organic reducing agents with redox potentials of up to approximately $E \sim -1.5$ V vs. $\text{Fc}^{0/+}$, that also possess three stable redox states. It was shown that the redox potential can be varied not only by the electronic influence of the pyridinium substituents, but also by a geometric fixation of the *N*-substituents. Utilizing this approach, a strong potential compression and extreme potential expansion were demonstrated. NHC-*N*-methyl-pyridinium-hybrid compounds efficiently stabilize the radical cation by the NHC-subunit. In H-cell cycling studies, they exhibit a capacity loss of less than 5 % over 100 cycles at extremely

low potentials. This paves the way for subsequent applications as anolyte materials in redox flow batteries. In chapter 5, it was shown that electronically strongly coupled four-electron donors based on NHC-bipyridine- and NHC-phenanthroline-hybrid compounds are accessible in one synthetic step. These hybrids represent the strongest organic four-electron reducing agents described to date. Depending on the substitution pattern, they possess four to five isolable oxidation states, which could be fully characterized. In addition to in-depth investigation of the electronic structures of all oxidation states, H-cell studies have been performed. In this case, even two-electron storage at redox potentials of $E \sim -1.5$ V (vs. $\text{Fc}^{0/+}$) is possible without significant capacity loss over 150 cycles.

Chapter 6 is focussing on a new way to affect C–C bond polarization (Figure A2). A formal methylenide expansion of a MIC or aNHC leads to the formation of mesoionic *N*-heterocyclic olefins (mNHOs), a new class of strong carbon nucleophiles. Their isolation and characterization are described. Detailed insights into their structures in the solid-state and solution-state are given, and their reactivity as exceptional nucleophiles, strong bases, and strong σ -donors experimentally elucidated. In chapter 7, the synthesis of the first room-temperature stable diazoalkenes is presented. The synthesis relies on the reaction of mNHOs with N_2O . The reactivity of this fundamental organic functional group was examined in detail.

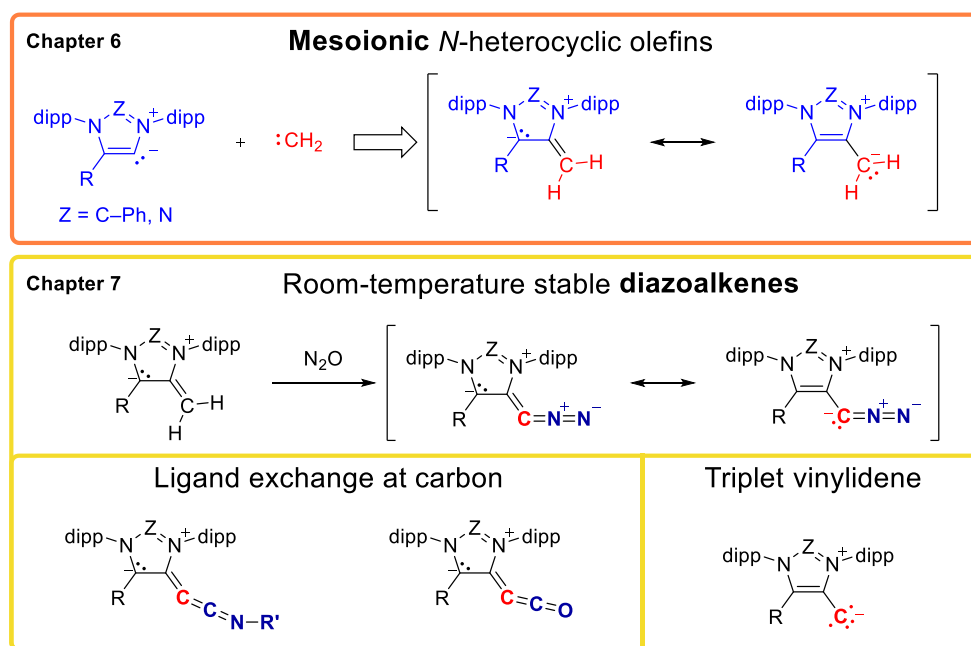


Figure A2. Summary of chapters 6 and 7: From C–C-bond-polarization to stable diazoalkenes.

It was shown that upon irradiation N_2 is released and a short-lived triplet vinylidene is formed. In cooperation with the KASANMASCHEFF group low temperature EPR spectroscopy was used to investigate its electronic structure. The thermal reactivity of diazoalkenes ranges from the formation of C- or N-coordinated Lewis acid adducts to [3+2] cycloaddition reactions and formal ligand exchange at a vinylidene carbon center. The latter reactivity is particularly intriguing, since the reaction of diazoalkenes not only leads to vinylidene ketene imines ($=\text{C}=\text{C}=\text{NR}$), but even a reaction with carbon monoxide is possible, resulting in the formation of a vinylidene ketene ($=\text{C}=\text{C}=\text{O}$).

1.2 Zusammenfassung

Diese Doktorarbeit besteht aus fünf Kapiteln, die jeweils ein Forschungsthema vorstellen. In Kapitel 3 wird ein neuartiges, organisches Redoxsystem basierend auf dem Konzept organischer Hybridverbindungen vorgestellt. Aus der Kombination *N*-heterocyclischer Carbene (NHCs) mit Piryliumsalzen resultieren über eine Additions-Deprotonierungssequenz die über eine elektronenreiche Doppelbindung verknüpften Pirylyene (Abbildung Z1; oben). Diese Hybridmoleküle weisen drei stabile, isolierbare Oxidationszustände auf, die mit verschiedenen Techniken wie NMR, EPR, Röntgeneinkristallstrukturanalyse, CV, MS usw. charakterisiert wurden. Durch die Einführung des Carbens als stabilisierende Einheit konnte die erste Festkörperstruktur eines monomeren Pirylyl-Radikals erhalten werden. Die modulare Kombination verschiedener NHCs und Piryliumsalze ermöglicht es, sowohl das Grundzustandsredoxpotential als auch die Anregungsenergie zu variieren. Dieser Ansatz wird es ermöglichen, maßgeschneiderte organische Photoredoxkatalysatoren zu entwerfen. Als ersten Nachweis des Konzepts wurden die Pirylyene, in Umkehrung der Polarität klassischer Pirylium-katalysierter Reaktionen, als stark reduzierende, organische Photoredoxkatalysatoren verwendet. Dies konnte in der reduktiven Dehalogenierung von Brombenzolderivaten und der Detosylierung von Tosylindol gezeigt werden. Ein neuartiger Zwei-Photonen-Mechanismus wird zur Erklärung dieser Reaktivität postuliert. Er enthält sowohl eine Anregung des neutralen Elektronendonors als auch des intermediär gebildeten Radikal-Kations.

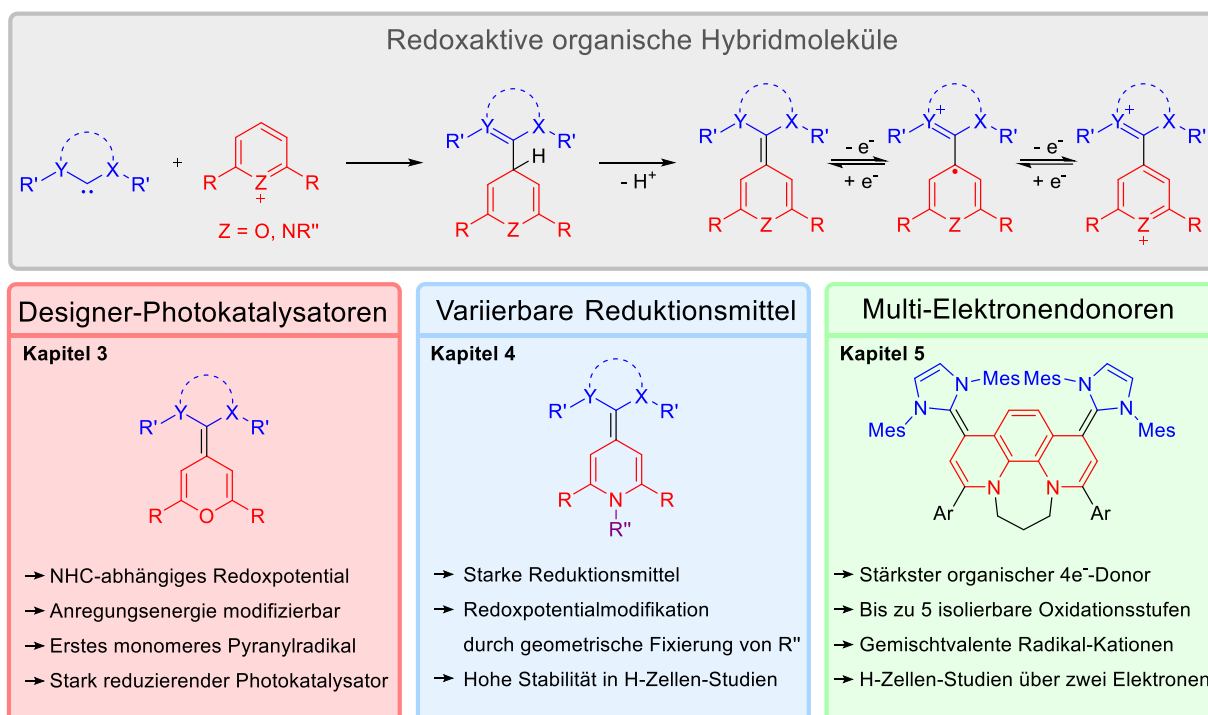


Abbildung Z1. Zusammenfassung der Kapitel 3–5. Redoxaktive organische Hybridverbindungen und deren Anwendungen.

In Kapitel 4 wurde der Piryliumbaustein durch einen Pyridinium-Heterocyclus ausgetauscht. Die resultierenden Hybridverbindungen sind sehr starke organische Reduktionsmittel mit Redoxpotentialen von bis zu ca. $E \sim -1,5 \text{ V vs. Fc}^{0/+}$, die ebenfalls über drei stabile Redoxzustände verfügen. Es wurde gezeigt, dass das Redoxpotential nicht nur durch den elektronischen Einfluss der Pyridinium-Substituenten, sondern auch durch eine geometrische Fixierung der

N-Substituenten variiert werden kann. Dieser Ansatz wurde genutzt, um eine starke Potentialkompression und extreme Potentialexpansion zu demonstrieren. Ein eindrucksvolles Beispiel der effizienten Stabilisierung der Radikal-Kationen durch NHC-Untereinheiten sind NHC-*N*-Methylpyridinium-hybridverbindungen. In H-Zellen-Studien zeigen sie einen Kapazitätsverlust von weniger als 5 % über 100 Cyclen bei extrem niedrigen Potentialen. Dies ebnet den Weg für nachfolgende Anwendungen als Anolyt-Materialien in Redox-Flow-Batterien. In Kapitel 5 wurde gezeigt, dass elektronisch stark gekoppelte Vierelektronen-Donoren auf Basis von NHC-Bipyridin- und NHC-Phenanthrolin-Hybridverbindungen in einem synthetischen Schritt zugänglich sind. Diese Hybride stellen die stärksten organischen Vierelektronen-Reduktionsmittel dar, die bisher beschrieben wurden. Abhängig vom Substitutionsmuster besitzen sie vier bis fünf isolierbare Oxidationszustände, die vollständig charakterisiert wurden. Neben einer eingehenden Untersuchung der elektronischen Struktur aller Oxidationszustände wurden H-Zellen-Studien durchgeführt. In diesem Fall ist sogar eine Zweielektronen-Speicherung bei Redoxpotentialen von $E \sim -1,5$ V (vs. $\text{Fc}^{0/+}$) ohne signifikanten Kapazitätsverlust über 150 Cyclen möglich.

Kapitel 6 konzentriert sich auf einen neuen Weg, die C–C-Bindungspolarisation zu beeinflussen (Abbildung Z2). Die formale Methylenexpansion eines MIC oder aNHC führt zur Bildung von mesoionischen *N*-heterocyclischen Olefinen (mNHOs), einer neuen Klasse starker Kohlenstoff-Nukleophile. Ihre Isolation und Charakterisierung werden beschrieben. Zudem werden detaillierte Einblicke in ihre Struktur im Festkörper und in Lösung gegeben und ihre Reaktivität als außergewöhnliche Nukleophile, starke Basen und starke σ -Donoren experimentell aufgeklärt. In Kapitel 7 wird die Synthese der ersten bei Raumtemperatur stabilen Diazoalkene vorgestellt. Die Synthese beruht auf der Reaktion von mNHOs mit N_2O . Die Reaktivität dieser grundlegenden organischen funktionellen Gruppe wurde im Detail untersucht. Es wurde sowohl die Verwendung als Vorläuferverbindung für Triplett-Vinylidene, als auch einzigartige Beispiele eines formalen Ligandenaustauschs an einem Kohlenstoffatom unter Bildung von Vinyliden-Ketenen oder Vinyliden-Keteniminen demonstriert.

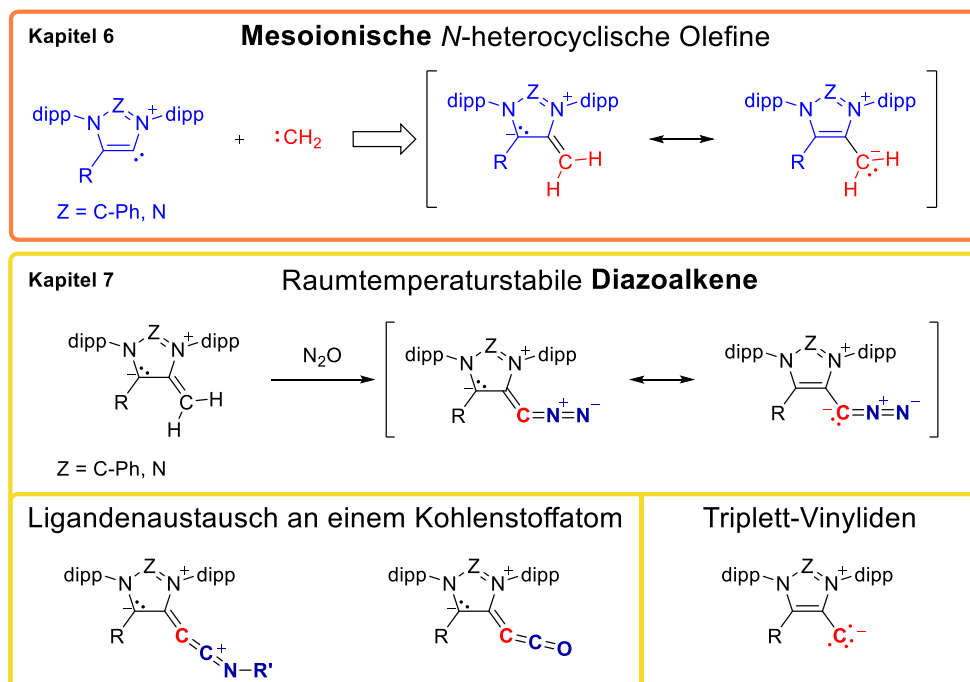


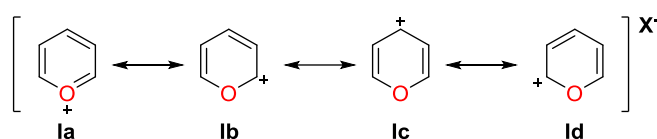
Abbildung Z2. Zusammenfassung der Kapitel 6 und 7. Stark polarisierte C–C-Bindungen und die Isolation stabiler Diazoalkene.

2 Kenntnisstand

2.1 Chemie der Pyryliumsalze

2.1.1 Synthese von Pyryliumsalzen

Als Pyryliumsalze (**I**) werden kationische, sechsgliedrige Heteroaromaten bezeichnet, in deren Ringsystem ein sp^2 -hybridisiertes Sauerstoffatom eingebettet ist. Die kationische Ladung des Sauerstoffatoms (**Ia**) wird hierbei über die 2,6- (**Ib, Id**) und 4-Positionen (**Ic**) des Ringsystems delokalisiert (Schema 1). Aus den Resonanzstrukturen **Ib-d**, der vergleichsweise geringen Resonanzstabilisierungsenergie des Heteroaromaten und der hohen Elektronegativität des Sauerstoffatoms resultiert eine ungewöhnlich starke Aktivierung dieser Positionen gegenüber einem nukleophilen Angriff.^[1]



Schema 1. Resonanzstrukturen des Pyrylium-Ringsystems.

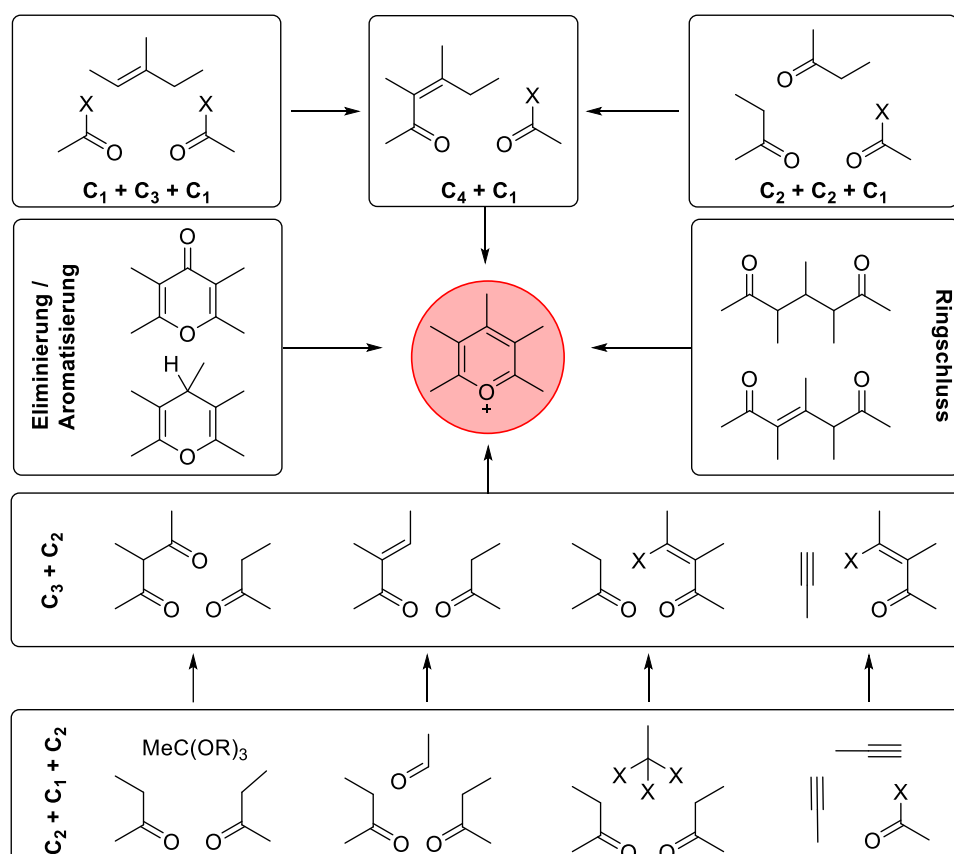
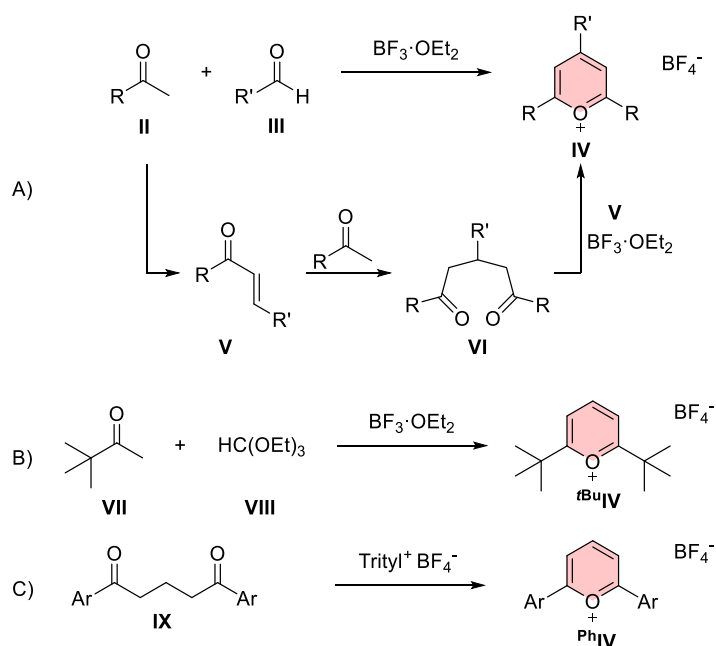


Abbildung 1. Übersicht über synthetische Zugänge zu Pyryliumsalzen (veranschaulicht an Permethylypyrylium), geordnet nach den zugrunde liegenden Synthesebausteinen. Adaptiert nach BALABAN.^[2]

Die Chemie von Pyryliumsalzen wurde bereits umfassend in Büchern und Übersichtsartikeln zusammengefasst,^[1,2,3,4-7] daher soll im Folgenden lediglich ein kurzer Überblick über konzeptionell unterschiedliche Zugänge, sowie eine Übersicht über mögliche Anwendungen von

Pyryliumsalzen gegeben werden. Zur Synthese von Pyryliumsalzen kann eine Vielzahl unterschiedlicher Strategien gewählt werden (Abbildung 1).

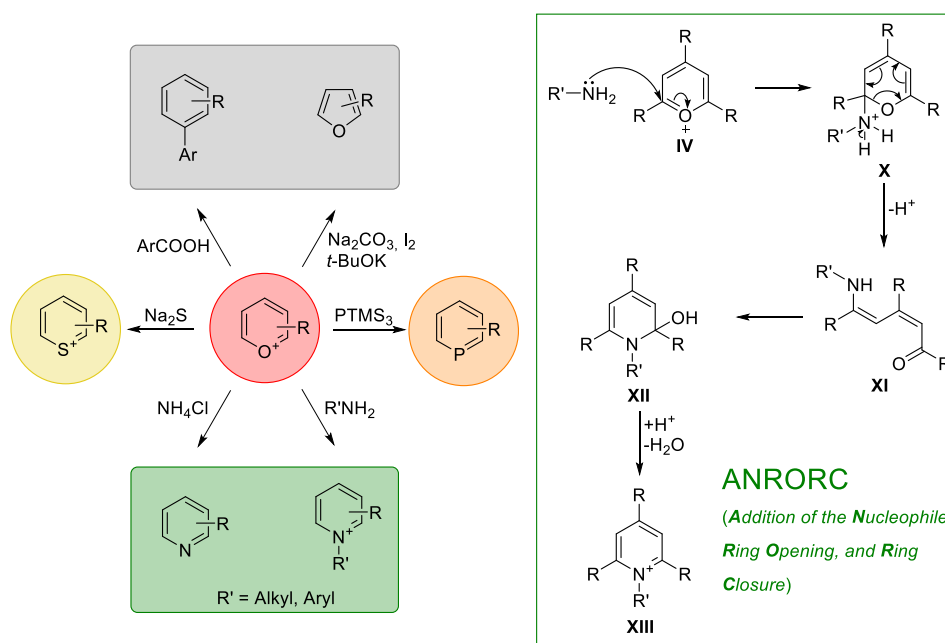
Die möglichen Zugänge zu Pyryliumsalzen unterscheiden sich sowohl in der Größe der jeweiligen Bausteine, als auch in der Polarisierung der entsprechenden Fragmente bzw. der zugrunde liegenden Synthese.^[4] Im einfachsten Fall von 2,6-symmetrisch substituierten Pyryliumheterocyclen ist es möglich, von kommerziell erhältlichen C1- bzw. C2-Bausteinen auszugehen. Dieser Zugang wird meist zur Darstellung von 2,4,6-Triarylpyryliumsalzen (Schema 2 A, **IV**) genutzt, indem ein Methylketon (**II**) mit einem Aldehyd (**III**) in Gegenwart einer Brønsted- oder Lewis-Säure, z. B. $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ kondensiert wird (Schema 2 A).^[8,9] Ein Äquivalent des intermediär durch Aldol-Kondensation gebildeten Chalkons (**V**) fungiert hierbei als Hydridakzeptor.^[10] Falls ein komplexeres und weniger symmetrisches Substitutionsmuster angestrebt wird, kann dies u. a. durch Ringschluss eines hochsubstituierten Pentan-1,5-dions erhalten werden.^[11] Alternativ ist es durch Postmodifikation eines bereits substituierten Pyryliumsalzes zugänglich.^[12,13] So sind auch die im Rahmen der vorliegenden Arbeit verwendeten 2,6-disubstituierten Pyryliumsalze (***t*BuIV**, **PhIV**) entweder durch Kondensation von Methylketonen (**VII**) mit Orthoestern (**VIII**, Schema 2 B) oder durch Hydridabstraktion aus Pentandionen (**IX**, Schema 2 C) in einer Stufe zugänglich.



Scheme 2. Exemplarische Synthesen von 2,4,6-trisubstituierten Pyryliumsalzen (A) und 2,6-disubstituierten Derivaten (B, C). R, R' = Aryl, Alkyl; Ar = Ph, *p*-OMe-C₆H₄.

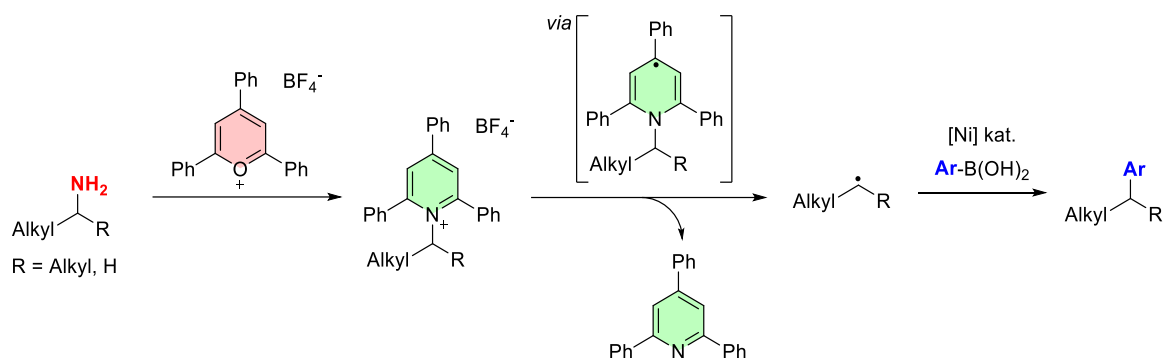
2.1.2 Reaktivität von Pyryliumderivaten

Die beschriebene Vielfalt an konzeptionell unterschiedlichen Zugängen zu Pyryliumsalzen erlaubt es, die elektronischen und sterischen Eigenschaften des Pyryliumgerüsts für eine große Bandbreite physikalischer Anwendungsgebiete, wie z. B. als Laserfarbstoffe, Quantenschalter,^[14] oder nicht-lineare optische Materialien^[15] anzupassen. Von besonderem synthetischen Interesse ist vor allem die Verwendung als heterocyclischer Synthesebaustein. Dieser kann durch die Möglichkeit eines nukleophilen Angriffs auf die α -Position des elektronenarmen Heteroaromaten leicht in diverse andere Heterocyclus überführt werden. Es sind in je einer Stufe z. B. Pyridine,^[16] Pyridiniumsalze (auch KATRITZKY-Salze genannt),^[16,17] Thiopyryliumsalze,^[12] Phosphinine^[18] oder 2,4-substituierte Furane,^[9,19] sowie hochsubstituierte Aromaten^[20] zugänglich (Schema 3). Die Reaktionen folgen hierbei einem ANRORC (*Addition of the Nucleophile, Ring Opening, and Ring Closure*)-Mechanismus.^[21] Auf den Angriff eines Nucleophils auf die C2-Position folgt eine Öffnung des Ringsystems, wobei **XI** entweder als thermodynamische Senke vorliegt oder direkt unter Wasserabspaltung und Inkorporation des Nucleophils zu dem neugebildeten Heterocyclus **XIII** cyclisiert (Schema 3, rechts). Die Triebkraft der Reaktion ist hierbei meist die Bildung eines stärker resonanzstabilisierten (Hetero-)Aromaten.



Schema 3. Links: Übersicht über Heterocyclensynthesen ausgehend von Pyryliumsalzen.^[12,19,20,22] Rechts: ANRORC-Mechanismus am Beispiel einer Pyridiniumsynthese ausgehend von einem Pyryliumsalz.^[23]

Die einfache Umsetzung von Pyryliumsalzen zu Anilinen bildet die Grundlage für eine in der aktuellen Literatur viel diskutierte Methodik zur Transformation primärer Amine in eine große Bandbreite anderer funktioneller Gruppen. Im Jahr 2017 berichteten WATSON *et al.* erstmals die Nickel-katalysierte Kreuzkupplung eines aus einem KATRITZKY-Salz generierten Alkylradikals mit einer Boronsäure (Schema 4).^[24] Das KATRITZKY-Salz wurde hierfür aus 2,4,6-Triphenylpyryliumtetrafluorborat (TPT) und einem primären oder sekundären Alkylamin dargestellt. Diese Methodik ermöglicht somit erstmals die Kreuzkupplung einer Alkylgruppe aus einem nicht-aktivierten Alkylamin. Der Schlüsselschritt der Transformation ist die Bildung eines Alkylradikals durch Reduktion des *in situ* gebildeten Pyridiniumsalzes.



Schema 4. Desaminierende Kreuzkupplung eines Alkylamins mit einer Boronsäure. Schlüsselschritt ist die Aktivierung des Amins durch Kondensation mit **TPT**.^[24]

Daraufhin wurden von GLORIUS,^[25] GRYKO,^[26] LAUTENS^[27] und LIU^[28] analoge C-C-Kupplungsreaktionen durch reduktive Photoredoxkatalyse beschrieben. Ferner konnten AGGARWAL *et al.* zeigen, dass sowohl desaminierende C-C-Kupplungsreaktionen^[29] als auch radikalische Borylierungen^[30] ausgehend von Anilinen ohne die Verwendung eines Katalysators möglich sind. Ausschlaggebend ist hierbei die Bildung eines photochemisch aktiven Elektronen-Donor-Akzeptor-Komplexes, der unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht das entsprechende Radikal freisetzt. CORNELLA *et al.* konnten zudem Aniline durch Kondensation mit Pyryliumsalzen aktivieren, um in einem weiteren Schritt daraus die entsprechenden Arylboronsäureester zu erhalten.^[31] Der gleichen Gruppe gelang es ebenfalls, durch die Umsetzung von unsubstituierten Pyryliumsalzen mit Anilinen letztere für nukleophile aromatische Substitutionen zu aktivieren^[32] oder unter milden Bedingungen bei Abspaltung des Pyridins den Aromaten zu chlorieren.^[33]

2.1.3 Photochemie von Pyryliumsalzen

Neben der Verwendung von Pyryliumsalzen als Edukte zur Synthese anderer Heterocyclen werden insbesondere 2,4,6-Triarylpyryliumsalze als Photoredoxkatalysatoren eingesetzt.^[5,34] Sie weisen zwei Absorptionsbanden (**TPT** in CH₂Cl₂: 417 nm und 369 nm) auf.^[35,36] Diese können den Anregungen zweier unterschiedlicher chromophorer Systeme zugeordnet werden. So wird die Absorption bei niedrigerer Energie einer Anregung des 2,6-Diarylpyrylium- π -Systems zugeschrieben (X-Chromophor), während die kurzwelligere Absorption in einer Anregung des 4-Arylpyrylium- π -Systems resultiert (Y-Chromophor).^[5,35] Im Fall des **TPT** wird zudem sowohl durch starke Interaktionen mit der Solvenshülle eine um ca. 70 nm bathochrom verschobene Fluoreszenz, sowie eine Phosphoreszenz mit ähnlicher Quantenausbeute beobachtet.^[37] Pyryliumsalze mit substituierten Arylresten, insbesondere elektronenreiche Derivate zeigen hingegen nur ein geringfügiges *inter system crossing* (ISC) in angeregte Triplett-Zustände. Durch die photochemische Anregung wird das eher niedrig liegende Grundzustandsoxidationspotential des **TPT** deutlich angehoben. Insbesondere im Fall des **TPT** ist hierbei zwischen der Anregung in S₁ (ca. 2.5 V vs. SCE) und T₁ (ca. 2.0 V vs. SCE) zu unterscheiden.^[6,38] Beide Potentiale liegen im Bereich der stärksten bis jetzt bekannten oxidativen Photoredoxkatalysatoren (vgl. FUKUZUMI-Katalysator^[39] 2.18 V vs. SCE oder Dicyanoanthracen^[40] 1.99 V vs. SCE). Zudem kann ein Elektronentransfer aus beiden angeregten Zuständen stattfinden, was die relativ kurzen Lebenszeiten des S₁ Zustandes ($\tau \sim 5$ ns) kompensiert. Im Allgemeinen ist die Effizienz von geladenen Photoredoxkatalysatoren höher, da keine COULOMB-Anziehung das Substrat nach erfolgten Photoelektronentransfers (PET) in der Nähe des Katalysators hält und somit ein Elektronenrücktransfer (*back electron transfer*, BET) weniger wahrscheinlich ist. Ein weiterer

Vorteil von Pyryliumsalzen als Photoredoxkatalysatoren ist, dass diese im Gegensatz zu den meisten anderen organischen Photoredoxkatalysatoren aufgrund einer signifikanten kinetischen Barriere nicht zur Bildung von Singulett-Sauerstoff $^1\text{O}_2$ unter Bestrahlung führen. Obwohl $^3\text{TPT}^{*+}$ mit $^3\text{O}_2$ reagiert, ist die Reaktion mit organischen Substraten in der Regel deutlich schneller, was oft eine Reaktionsführung unter nicht-inerten Bedingungen erlaubt.^[41] Weiterhin ermöglicht der einfache synthetische Zugang zu substituierten Pyryliumsalzen in zwei Stufen, dass auch z. B. das deutlich elektronenreichere 2,4,6-Tris-*p*-Methoxyphenyl-Pyryliumsalz (**pOMe-TPT**) breite Anwendung als Photoredoxkatalysator gefunden hat.^[42,43,44] Dieses zeigt in einigen Transformationen durch ein erniedrigtes Potential im angeregten Zustand weniger unerwünschte Nebenreaktionen und somit höhere Selektivitäten als **TPT**.

Die meisten durch Pyryliumsalze katalysierten Photoredoxreaktionen verlaufen mittels eines reduktiven Quenchings des angeregten Zustands des Pyryliumsalzes durch das Substrat. Folglich wird zunächst der Photoredoxkatalysator angeregt. Daraufhin überträgt das Substrat ein Elektron auf das Pyryliumsalz und das gebildete neutrale Pyranylradikal gibt dieses Elektron wieder an das Substrat oder ein weiteres Reagenz ab (Abbildung 2).^[7] Die *turnover number* dieses Zyklus wird vornehmlich durch die Stabilität der intermediär gebildeten Pyranylradikale bestimmt. Diese dimerisieren reversibel in 2- oder 4-Position, wobei im Fall von 2,4,6-Triarylpyryliumsalzen die Dimere bei Raumtemperatur im Gleichgewicht mit den Monomeren stehen.^[45,46] Es handelt sich also um einen *off-cycle resting state* des Katalysators. Die Bildung des Dimers ist hingegen irreversibel, wenn einer der drei Substituenten kein Aryl- oder sterisch anspruchsvoller Alkylrest (z. B. 2,4,6-Tris-*tert*-butylpyrylium) ist.^[45,47] Eine weitere Limitierung besteht in der Anfälligkeit von Pyryliumsalzen gegenüber dem Angriff starker Nukleophile.^[48] Besonders problematisch sind hierbei primäre Amine, welche unerwünschterweise mit dem Katalysator zu dem entsprechenden Pyridiniumsalz reagieren können. Dies kann allerdings durch Verwendung sterisch anspruchsvoller Gruppen (Mesityl-Substituenten) weitgehend unterdrückt werden.^[49]

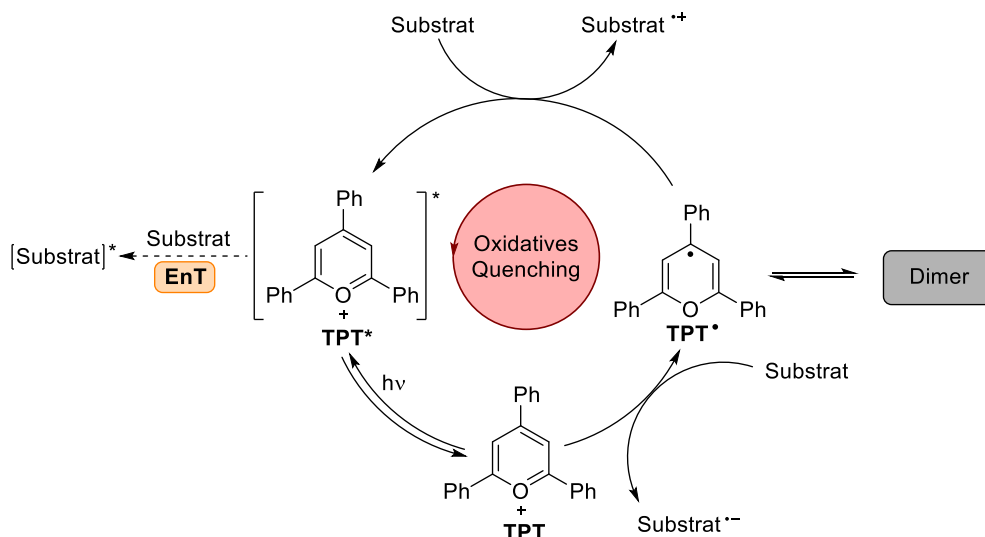


Abbildung 2. Allgemeine Übersicht über den grundlegenden Mechanismus der Pyrylium-katalysierten oxidativen Photoredoxkatalyse oder Reaktion durch Energietransfer (EnT).^[7]

TPT und dessen Derivate (z. B. **XIV**) wurden in diversen Reaktionen eingesetzt, um unter klassischen Bedingungen schwer zu oxidierende Positionen zu funktionalisieren oder oxidativ C–C-Bindungen zu knüpfen (Abbildung 3).^[5] So setzen STECKHAN *et al.* **TPT** bzw. **pOMe-TPT (XIV)** als Photoredoxkatalysator für elektronentransferkatalysierte Diels-Alder-Reaktionen von Cyclohexadienen sowie gekreuzte Diels-Alder-Reaktionen von Cyclohexadien mit Styrolen^[38] oder Indolen^[50] ein. Weitere mechanistische Studien, sowohl durch Isotopenmarkierung,^[51] wie auch *in silico*^[52] unterstützen den postulierten Mechanismus, nach welchem zunächst das elektronenreiche Alken zu dem entsprechenden Radikal-Kation oxidiert wird, um anschließend als elektronenarmes Dienophil zu reagieren. Das Elektron wird nach der Cycloaddition wieder vom Katalysator auf das Substrat zurückübertragen. Diese Reaktionsführung stellt also die Möglichkeit einer Redox-Umpolung des Dienophils dar. Dieses Konzept konnte auf weitere elektronenreiche Alkene in Hetero-Diels-Alder-Reaktionen angewendet werden, sodass *N*-Vinyl-Carbazole,^[53] *N*-Vinyl-Pyrrolidine oder *p*-Methoxystyrole auch mit Imin-basierten Dienen,^{[54][55]} sowie Styrole mit Thiobenzophenonen^[56] in guten Ausbeuten umgesetzt werden konnten. Im Jahr 2018 konnten NICEWICZ *et al.* zudem zeigen, dass es durch Verwendung eines Pyryliumsalzes mit einem chiralen, BINOL-basierten Phosphat-gegenionen möglich ist, unter ähnlichen Bedingungen Diels-Alder-Reaktionen mit Enantiomerenverhältnissen von ca. 75:25 bei Diastereomerenverhältnissen von >10:1 durchzuführen.^[57] Im Fall der gekreuzten Diels-Alder-Reaktion konnten neben den erwarteten Produkten darüber hinaus durch [2+2]-Cycloaddition entstandene Cyclobutane nachgewiesen werden. Außerdem zeigten NICEWICZ *et al.*, dass es unter Bestrahlung mit blauem Licht ($\lambda = 450$ nm) möglich ist, **XIV** zur Oxidation von Styrolen zu nutzen, welche dann in einer Radikal-Kation-vermittelten [2+2]-Cycloaddition mit guter *trans*-Selektivität zu den entsprechenden Cyclobutanen dimerisieren.^[43] Es ist zu beachten, dass **TPT** auch die [2+2]-Cycloreversion von Cyclobutanen katalysiert, welche hier jedoch durch Zugabe eines Elektronenrelays (Anthracen oder Naphthalin) und der Verwendung von **XIV** unterdrückt werden kann. MIRANDA *et al.* nutzen (Thia)-Pyryliumsalze zur oxidativen Ringöffnung von Oxetanen,^[58] wobei entweder Aldehyde und Alkene gebildet werden, oder das intermediär entstehende Radikal-Kation der schrittweisen Cycloreversion nukleophil abgefangen wird.^[59] WANG *et al.* konnten zudem die Pyrylium-katalysierte [2+2+2]-Cycloaddition von Arylalkinen mit Nitrilen zur metallfreien Darstellung von trisubstituierten Pyridinen nutzen.^[60]

Ein weiteres Anwendungsgebiet von Pyryliumsalzen sind die 2015 von NICEWICZ *et al.* beschriebenen photokatalytischen Newman-Kwart-Umlagerungen von *O*-Aryl-Carbamothioaten (klassische Durchführung ca. 200–300 °C), welche nach Hydrolyse des Produkts einen einfachen Zugang zu hochsubstituierten Thiophenolen bieten.^[44] Mechanistische Untersuchungen legen nahe, dass zunächst ein Elektron durch ein angeregtes Pyryliumsalz aufgenommen wird und das entstehende Radikal-Kation zunächst auf dem Thiocarbamat lokalisiert ist. Dieses lagert dann in einer *ipso*-S_EAr um und erhält entweder ein Elektron von einem Pyranyl-Radikal oder einem weiteren Substratmolekül (Ketten-Propagation).^[61]

Weiterhin kann das hohe Oxidationspotential von Pyryliumsalzen zur Erzeugung hoch reaktiver Trifluormethyl-Radikale genutzt werden. Diese können im weiteren Reaktionsverlauf z. B. durch Vinylcyclopropane abgefangen werden, um Trifluormethyl-Allylsysteme aufzubauen.^[62]

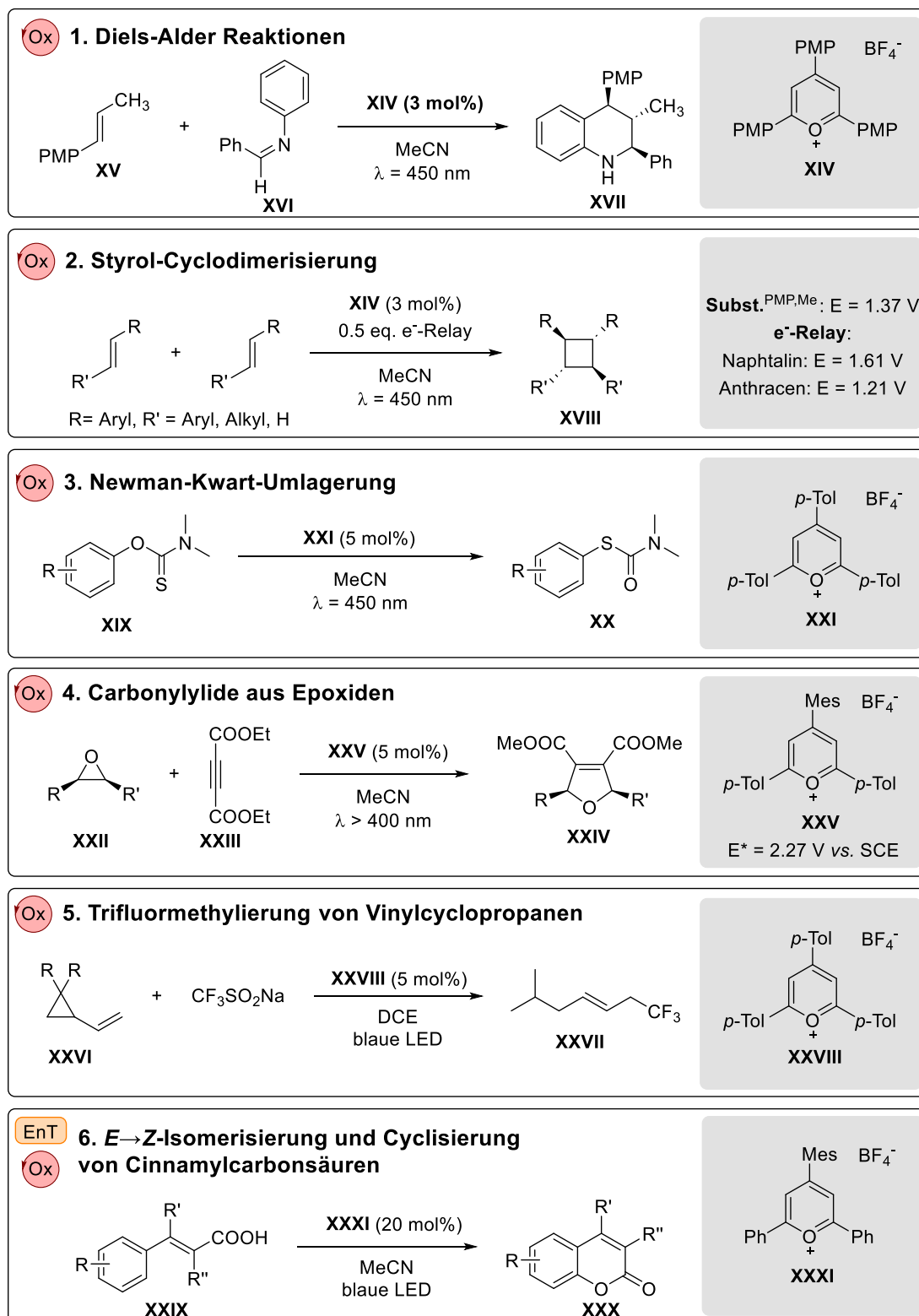


Abbildung 3. Auswahl an Pyrylium-katalysierten Photoredoxreaktionen. Alle Reaktionen sind in der Gesamtreaktionsbilanz neutral und verlaufen durch einen auf oxidativem Quenching des Photoredoxkatalysators basierenden Katalysezyklus. PMP: *p*-Methoxyphenyl.

Eine interessante Herangehensweise wurde von BEELER *et al.* gewählt, die durch Weiterentwicklung des klassischen TPTs einen effizienten Photoredox-Katalysator (XXV) zur Generierung von Carbonyl-Yliden aus Epoxiden (XXII) entwickelt haben.^[49] Die Gruppe hat sich beim Design des Photoredoxkatalysators an den Entwicklungsstufen von Acridin-basierten

Photoredoxkatalysatoren orientiert und in 4-Position des Pyryliumsalzes eine Mesityl-Gruppe installiert. Diese hat durch ihren sterischen Anspruch eine deutlich höhere Stabilität des Systems gegenüber nukleophilen Angriffen zur Folge, während das Oxidationspotential, sowie die photochemische Anregung des X-Chromophors nahezu nicht beeinflusst werden. Sie konnten somit auch elektronenarme Epoxide öffnen, welche z. B. unter Verwendung von Acridinium-Katalysatoren oder Dicyanoanthracen unreaktiv sind.

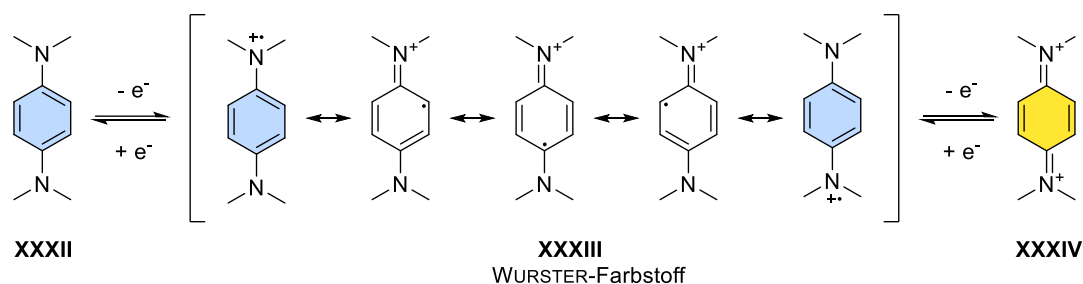
Ein mechanistisch verschiedener Reaktionsweg wurde 2022 von CHEN *et al.* mit Substrat **XXIX** und Pyryliumsalzen als Photokatalysator vorgestellt. Das Pyryliumsalz (**XXXI**) wird zunächst als Energie-Transfer-Katalysator aus dem angeregten Zustand eingesetzt. Hierbei wird eine *E*→*Z*-Isomerisierung einer Cinnamyl-Carbonsäure ausgelöst. In einem zweiten Schritt wird das *Z*-Isomer in einem oxidativ gequenchten Photoredoxzyclus zu einem Coumarin-Derivat (**XXX**) umgesetzt.^[63]

Im Gegensatz zu den in ihrer Reaktivität oft ähnlichen Acridinium-Systemen^[64] sind für Pyrylium-Photoredoxkatalysatoren noch keine Beispiele für reduktive Photoredoxkatalyse bekannt.

2.2 Organische Redoxsysteme

2.2.1 Grundlagen und Klassifizierung

Der Transfer von Elektronen im Rahmen von Redoxreaktionen, Oxidationen und Reduktionen, stellt einen Grundpfeiler der Beschreibung chemischer Reaktionen dar. Während für Übergangsmetalle das Konzept der veränderlichen Oxidationszustände bereits zu Beginn des 19. Jahrhunderts als etabliert angesehen werden kann, dauerte es deutlich länger,^[65] bis vom Transfer von Sauerstoff unabhängige Redoxreaktionen in der organischen Chemie Beachtung fanden. Eines der ersten Beispiele sind die erstmals 1879 beschriebenen WURSTER-Salze (Schema 5, **XXXII**).^[66] Für diese konnte WEITZ 1925 zeigen,^[67] dass die farbgebende Komponente das entsprechende Radikal-Kation (**XXXIII**) ist. Dieses intensiv blau gefärbte Radikal-Kation kann leicht durch Oxidation von *N,N,N',N'*-Tetramethyl-1,4-phenylendiamin gebildet werden und zeigt aufgrund der Resonanzstabilisierung des Radikals über den elektronenreichen Aromaten eine vergleichsweise hohe Stabilität. Diese Systeme finden heutzutage noch Verwendung als Redoxindikator in der Chemie^[68] und Biochemie (KOVACS-Reagenz zum Nachweis der Cytochrom-C-Oxidase).^[69]



Schema 5. Oxidation des WURSTER-Blau mit Resonanzstrukturen des Radikal-Kations.

Die Entdeckung von Elektronentransferreaktionen rein organischer Substrate bildete die Grundlage für die rasante Entwicklung einer Vielzahl weiterer redoxaktiver organischer Moleküle. Diese können nach einer von HÜNIG entwickelten Klassifikation basierend auf ihrer Struktur grob in vier Klassen unterteilt werden (Abbildung 4):^[70] (A) Offenkettige Systeme, die weder in den redoxaktiven Endgruppen noch in der verbindenden Gruppe über ein cyclisches π -System verfügen; (B) WURSTER-Typ-Systeme, die über ein cyclisches π -System verbunden sind, welches in der reduzierten Form aromatisch ist, bei welchen jedoch die Endgruppen nicht Teil des Cyclus sind; (C) WEITZ-Typ-Systeme, bei welchen die Endgruppen Teil eines cyclischen, in der oxidierten Form (im Fall des inversen WEITZ-Typs reduzierten Form) aromatischen π -Systems sind. Weiterhin wird die Mischform des Semi-WEITZ-Typs beschrieben, bei welchem nur eine Endgruppe Teil eines in der oxidierten Form aromatischen π -Systems ist. Im Folgenden soll genauer auf einige Vertreter dieser Klassen eingegangen werden.

Zu den ersten beschriebenen, offenkettigen organischen Redoxsystemen gehören Hydrazinderivate (**XXXV**).^[71] Deren Radikal-Kationen sind vor allem durch Delokalisierung der Spindichte auf alle vier Arylsubstituenten deutlich stabilisiert, was sich eindrücklich in der signifikant geringeren Stabilität der entsprechenden Tetraalkyl-Derivate zeigt. Strukturell verwandt hierzu ist Azobenzol (**XXXVI**), welches bis zu zweimal in Einelektronen-Reduktionen zu dem entsprechenden Radikal-Anion und Dianion reduziert werden kann.^{[72],[73]} Die zweite Reduktion ist hierbei meist von einem Protonentransfer gefolgt, welcher in der Bildung des respektiven Hydrazins resultiert. In den letzten Jahren stehen vor allem

Tetrakis(dimethylamino)ethylen (**TDAE**, **XXXVII**) als organisches Reduktionsmittel, Tetracyanoethylen (**TCNE**, **XXXVIII**) als organisches Oxidationsmittel und 2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyloxyl (**TEMPO**, **XXXIX**) im Zentrum aktueller Forschungsarbeiten. Letzteres findet in vielen Bereichen der Chemie und chemischen Biologie Einsatz als persistentes (sogar luftstabiles) Radikal oder wird als *spin trap* eingesetzt wird.

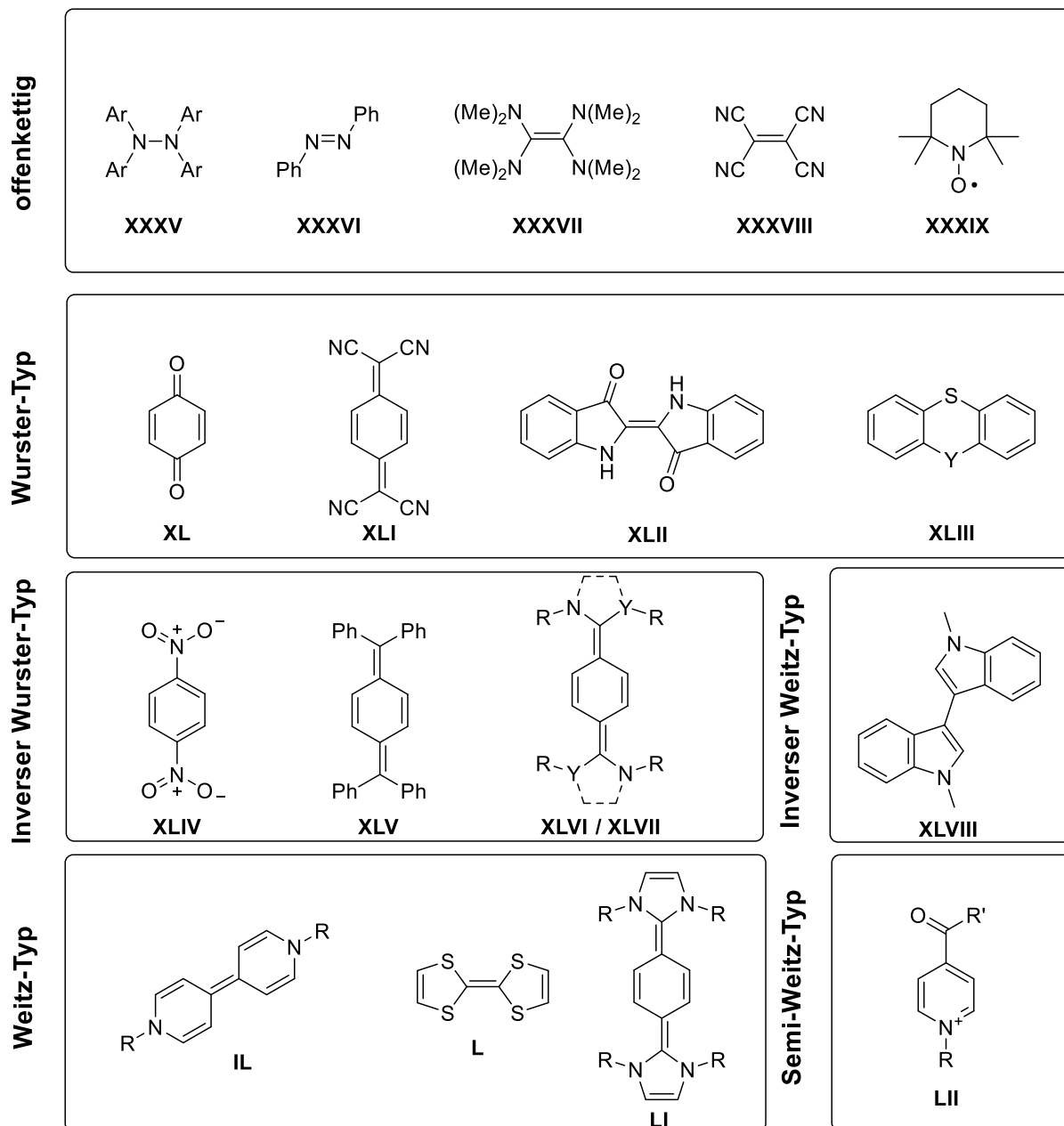


Abbildung 4. Übersicht über bekannte organische Redoxsysteme und deren Klassifizierung nach HÜNIG *et al.*^[70]

Die Systeme des WURSTER-Typs weisen eine ähnlich lange Geschichte auf. Begründet wird diese Gruppe durch den namensgebenden WURSTER-Farbstoff (**XXXII**). Ferner wurde die Einelektron-Reduktion des Benzochinons (**XL**) zum „Semichinon“-Radikal-Anion bereits 1938 durch MICHAELIS *et al.* beschrieben.^[74] Zudem ist ein prominenter Vertreter Indigo,^[75] welches durch Zweielektron-Reduktion in die entsprechende Leuko-Form (**XLII**) überführt werden kann, deren Wasserlöslichkeit die Grundlage des allgemein bekannten Indigo-Färbeprozesses bildet. Ein weiterer Vertreter ist TCNQ (**XLI**), welches sowohl als stöchiometrisches

Oxidationsmittel,^[76] als auch in der Herstellung von organischen Halbleitern Anwendung findet.^[77]

Die Gruppe der inversen WURSTER-Systeme wird erhalten, wenn die Aminogruppen des WURSTER-Farbstoffs durch elektronenakzeptierende Endgruppen ersetzt werden (**XLIV**). Alternativ können elektronenreiche Endgruppen an chinoide Systeme angebracht werden, sodass sich das elektrochemische Reaktionsverhalten umkehrt. Eine Oxidation der Neutralverbindung wird bevorzugt, welche zur Bildung des entsprechenden Radikal-Kations oder Dikations führt. Zu der Gruppe der inversen WURSTER-Systeme wird daher der THIELE-Kohlenwasserstoff (Abbildung 5, **LIV**) gezählt. Dieser stellte kurz nach der Beschreibung des ersten organischen Radikals (**LIII**) im Jahr 1900 das früheste Beispiel eines organischen Diradikals dar.^[78] Neben der chinoiden Resonanzstruktur (**LIV**) ist hier auch eine Resonanzstruktur (**LV**) formulierbar,^[79] die ein CLAR-Sextett im zentralen aromatischen System und zwei ungepaarte Elektronen aufweist. Dies legte zudem die Grundlage zur ersten Beschreibung des strukturverwandten Non-KEKULÉ-Diradikals **LVI** durch SCHLENK,^[80] bei welchem die *meta*-Verknüpfung beider Radikal-Zentren keine *closed shell* Schreibweise zulässt.^[81]

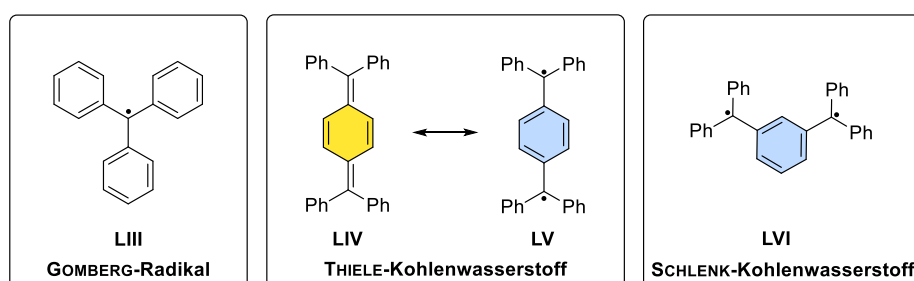
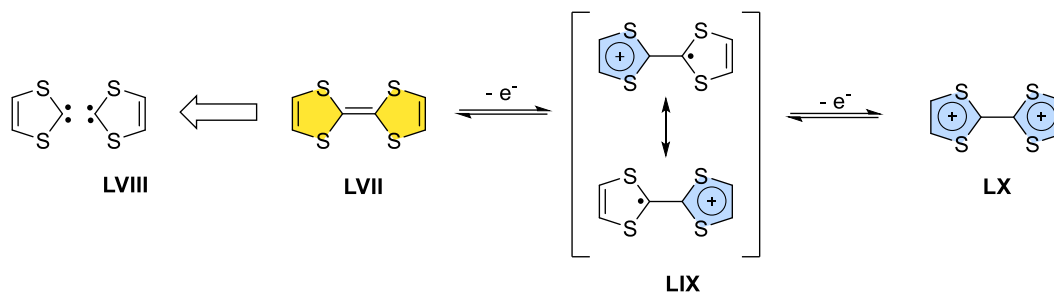


Abbildung 5. Von dem GOMBERG-Radikal (links) abgeleitete organischen KEKULÉ- (mitte) und Non-KEKULÉ-Diradikale (rechts).

Die Gruppe der WEITZ-Systeme wurde begründet durch die Beschreibung der Reduktion des *N,N'*-Dimethyl-4,4'-bipyridinium-Dikations zu dem intensiv violett gefärbten Radikal-Kation (Viologen) und der entsprechenden nicht aromatischen (chinoiden) Neutralverbindung **II** (Abbildung 4).^[82] Diese Redoxaktivität ermöglicht auch die Verwendung des Dikations als Herbizid (Paraquat), das auf diese Weise in die Elektronentransferkette des Photosystems I eingreift.^[83] Im Rahmen dieser Dissertation sei insbesondere auf die Beschreibung von Tetrahetero-Fulvalenen als formale Dimere (**LVII**)^[84,85] heteroatomstabilisierter Carbene (**LVIII**) hingewiesen (Schema 6). Diese sind aufgrund ihrer elektronenreichen Doppelbindungen prädestiniert für den Einsatz als starke organische Reduktionsmittel ($E_{1/2}^1 = -0.08$ V vs. $\text{Fc}^{0/+}$ in MeCN).^[86-89] Dabei kommt zum Tragen, dass die Oxidation zu **LIX** durch einen signifikanten Energiegewinn wegen der Bildung eines Aromaten im Thiafulvalen-System begünstigt ist. Dieser Energiegewinn wird in der zweiten Einelektronen-Oxidation zu **LX** aufgrund von COULOMB-Repulsion der beiden benachbarten Ladungen teilweise kompensiert, wodurch das zweite Oxidationspotential ($E_{1/2}^2 = 0.31$ V vs. $\text{Fc}^{0/+}$ in MeCN) deutlich höher liegt.



Scheme 6. Oxidationsstufen des TTF, welches als Dimer des Carbens LVIII formuliert werden kann. Das Radikal-Kation LIX wird durch die in der Mitte gezeigten Resonanzstrukturen stabilisiert. Aromatische Systeme sind blau hervorgehoben.

Eine Brücke zwischen WURSTER- und WEITZ-Typ-Systemen wurde während der Entstehung der vorliegenden Dissertation durch die Arbeiten von GHADWAL,^{[90], [91]} JANA,^[92–94] ALDRIDGE^[95] und SU^[96] zu Carben-basierten Analoga des THIELE-Kohlenwasserstoffs bzw. Substrukturen desselben geschaffen (Abbildung 6). Diese können in Abhängigkeit von den verwendeten Carbenen beiden Gruppen zugeordnet werden. Während für LXI–LXV das Produkt der Zweielektronen-Oxidation isoliert wurde (die NHC-Derivate zeigen im Cyclovoltammogramm zwei Einelektronen-Redoxprozesse, jedoch wurde das Radikal-Kation nicht präparativ dargestellt), ist es im Fall der im zentralen aromatischen System heteroatomsubstituierten Derivate LXVI und LXVII ebenso möglich, das radikalische Produkt der Einelektronen-Oxidation bzw. -Reduktion zu isolieren.

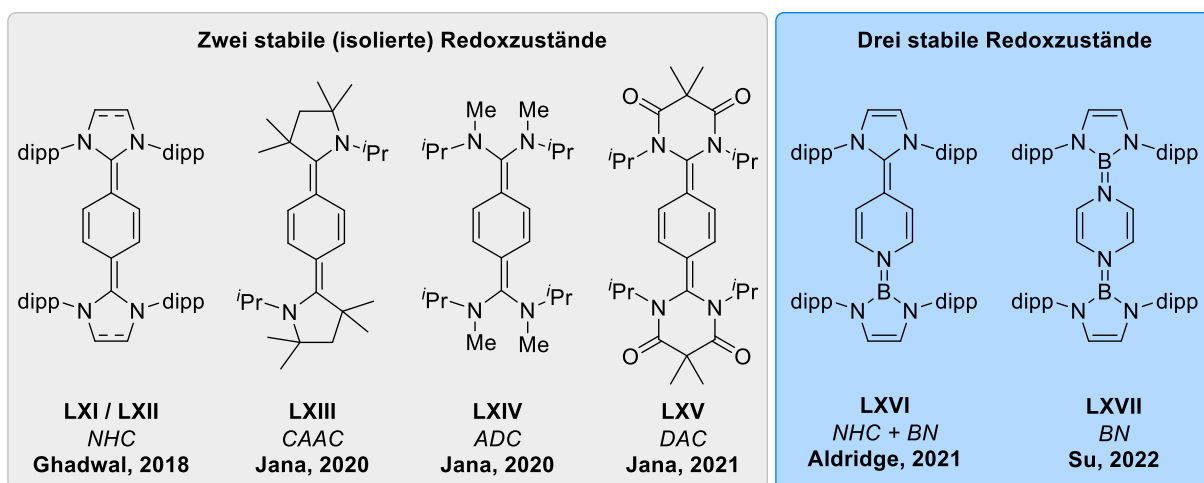


Abbildung 6. Übersicht über Carben-basierte Analoga des THIELE-Kohlenwasserstoffs.^[90–96]

Neben symmetrischen WEITZ-Typ-Systemen wurde auch der sogenannte Semi-WEITZ-Typ für Zweielektronen-Redoxsysteme beschrieben. Bei diesen weist nur eine der redoxaktiven Untereinheiten ein cyclisches π -System auf, während die zweite z. B. ein acyclischer Ester ist (vergleiche LII). Moleküle dieser Verbindungsklasse haben kürzlich als höchst stabile Anolyte für Redox-Flow-Batterien erneut Beachtung in der Literatur gefunden (siehe Kapitel 2.2.3).^[97–99]

Während die in Abbildung 4 zusammengefassten Redoxsysteme nur ein bzw. zwei Elektronen aufnehmen oder abgeben können, wurden einige Systeme entwickelt, die in der Lage sind, drei bis sechs Elektronen zu übertragen (siehe Abbildung 7, LXVIII–LXX).^[100–103] Die meisten dieser Systeme basieren in ihren redoxaktiven Zentren auf Zweielektronen-Donoren, die häufig durch geschicktes Ausnutzen molekularer Symmetrieelemente über ein verbindendes Strukturelement verknüpft werden.

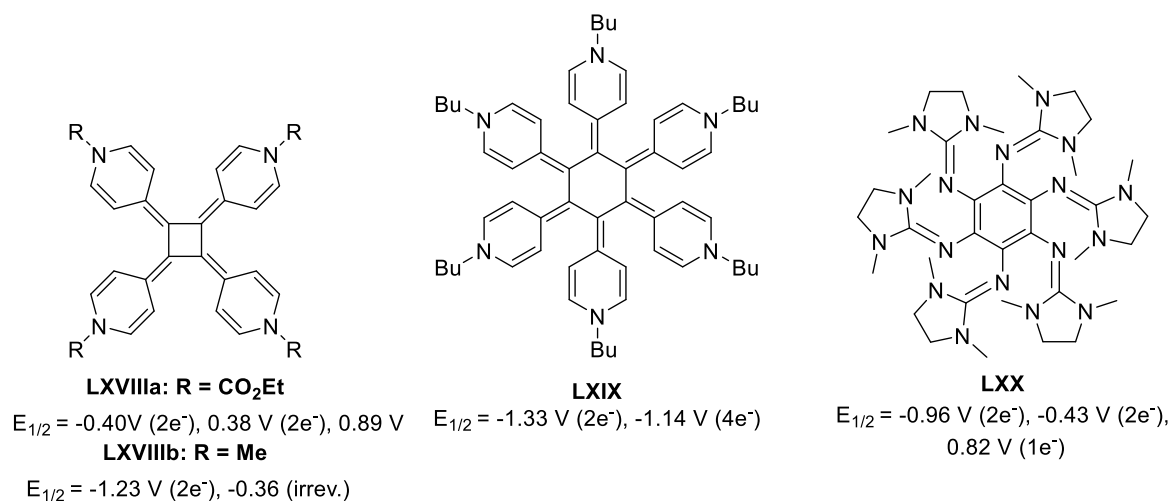


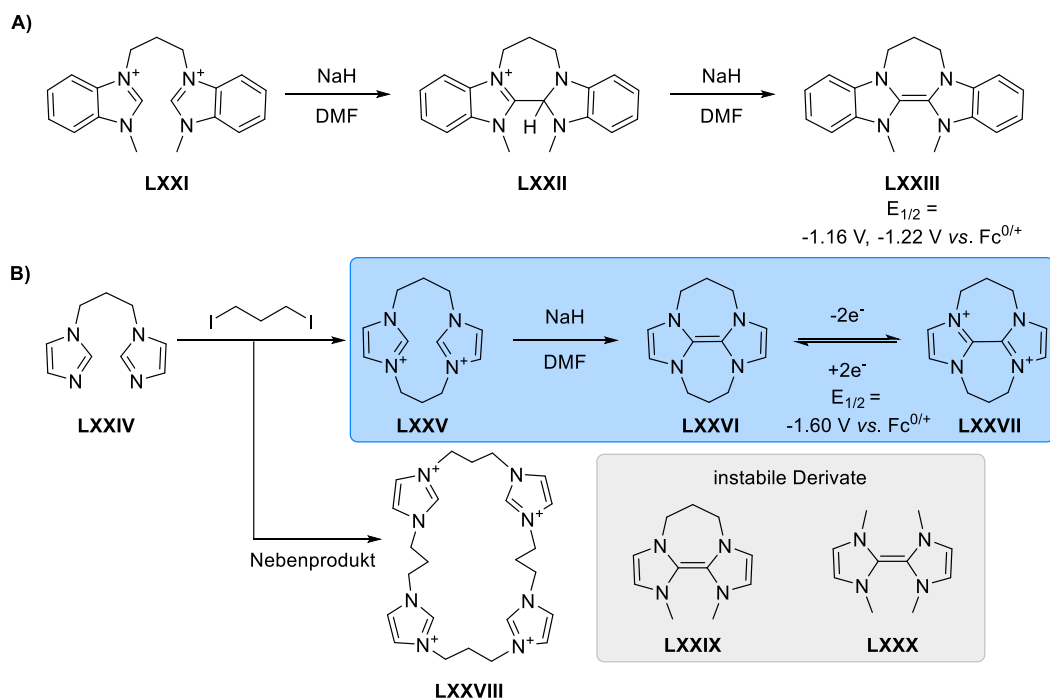
Abbildung 7. Übersicht über Radialen-basierte Multi-Elektronendonoren und Hexaguanidino-Benzol **LXX**.^[100-103]

Zu beachten ist hierbei, dass in dem Großteil keine Übertragung von einzelnen Elektronen stattfindet, sondern eher der simultane Transfer von zwei (oder mehr) Elektronen bei einem Potential beobachtet wird. In einigen Fällen kann dieses Reaktionsverhalten auf den symmetriebedingt entarteten Charakter der beteiligten Energieniveaus zurückgeführt werden. Der Grund hierfür ist meist die fehlende elektronische Kommunikation zwischen den Redoxzentren über die verbindende Brücke. In anderen Fällen wird jedoch von einer Potentialinversion ausgegangen. In diesem Fall ist die Übertragung eines weiteren Elektrons energetisch günstiger (würde folglich bei einem hypothetisch niedrigeren Potential erfolgen) als die Übertragung des vorangegangenen Elektrons. Es findet dementsprechend, abhängig davon, ob es sich um eine vollständige Potentialinversion oder eine stark ausgeprägte Potentialkompression handelt, entweder diffusionskontrolliert eine intermolekulare Komproportionierung statt oder es werden immer simultan zwei oder mehrere Elektronen übertragen.^[104]

2.2.2 Organische (Super-)Elektronendonoren

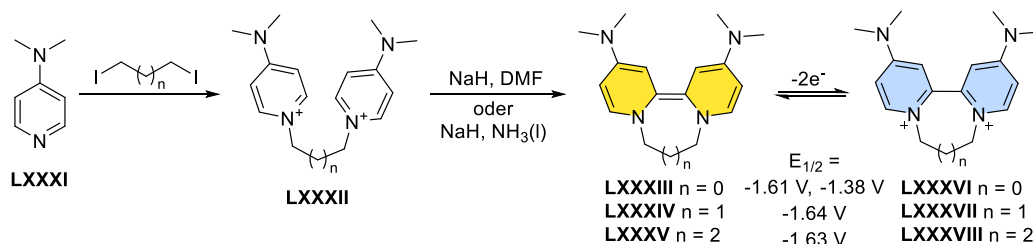
Während bereits im Jahr 1950 die Reduktion von fluorierten Alkenen mit **TDAE** und knapp 40 Jahre später die Reduktion von Aryldiazoniumsalzen mit **TTF** beschrieben wurde,^[86] blieb die Reduktion von halogenierten Aromaten zunächst auf metallbasierte Reagenzien beschränkt. Vor diesem Hintergrund schlugen MURPHY *et al.* vor, alle organischen Reduktionsmittel, die Iodbenzol reduzieren können, als Super-Elektronendonoren zu bezeichnen. So wurden auch ersten Beispiele für Super-Elektronendonoren von dieser Gruppe dargestellt bzw. die Reaktivität bereits bekannter Verbindungen (**LXXIII**)^{[105], [106]} gegenüber Aryliodiden untersucht.^[107] Konzeptionell orientierten sie sich daran, dass die Übertragung einen möglichst großen Energiegewinn durch die Ausbildung eines aromatischen Systems mit sich bringt.^[108] Aus dem vergleichsweise niedrigen Redoxpotential von **TTF** im Vergleich zu **TDAE** wurde ferner geschlussfolgert, dass es aufgrund der besseren Stabilisierung der gebildeten Kationen durch benachbarte Stickstoffatome vorteilhaft ist, Stickstoff-heterocyclen als Grundlage des Reduktionsmittels zu wählen.^{[109], [110]} Die Wahl fiel hierbei zunächst auf Imidazoliumsalze, welche durch Deprotonierung in die entsprechenden *N*-heterocyclischen Carbene (NHCs) überführt werden können und nach Dimerisierung sehr elektronenreiche Olefine ergeben (Schema 7). Die erste Anwendung fand dieses Konzept in der Darstellung des Propyl-verknüpften Benzimidazol-Dimers **LXXIII**.^[107] Dieses Dimer konnte erstmals zur Reduktion eines Aryliodids eingesetzt werden. Anschließend versuchte die Gruppe um MURPHY Imidazol-basierte Redoxsysteme (**LXXIX** / **LXXX**) aufzubauen,

von welchen in Abwesenheit der Benzanellierung ein noch negativeres Redoxpotential erwartet wurde.^[111] Das einfachste auf diesem Strukturmotiv basierende System **LXXX** weist eine ungewöhnlich hohe Basizität auf, die sogar die Handhabung in Glasgefäßen nahezu unmöglich macht, da Protonen aus der Glasoberfläche zu einer katalytischen Zersetzung des Dimers führen. Zudem ist unter den Reaktionsbedingungen von einer Proton-katalysierten Dissoziation des Dimers in die entsprechenden Monomere in Analogie zum WANZLICK-Gleichgewicht auszugehen.^[111,112] Dieses Problem kann unterbunden werden, indem statt der Methyl-gruppen als Substituenten aller vier Stickstoffatome auf die Verwendung von einer bzw. zwei Propyl-Brücken zurückgegriffen wird. Beide Systeme weisen stark negative Redoxpotentiale auf und können als Super-Elektronendonoren klassifiziert werden. Die Verwendung zweier Propylgruppen in **LXXVI** resultiert in einer deutlichen Steigerung der Stabilität des Systems. Eine Herausforderung ist hierbei jedoch die präparative Darstellung von **LXXV**, da bei Einbringung der zweiten verbrückenden Propylgruppe das unerwünschte Imidazolium-Tetramer **LXXVIII** als Nebenprodukt anfällt. Gleichzeitig ist als methodischer Vorteil hervorzuheben, dass **LXXV** ein luftstabiler Feststoff ist, aus dem der aktive Super-Elektronendonor **LXXVI** durch einfache Zugabe einer Base zur Reaktionslösung *in situ* gebildet werden kann. Systematische Studien zur Auswirkung unterschiedlicher *N*-Substituenten, vor allem unterschiedlich langer verknüpfender Alkyl-Ketten und dem Einfluss der Bildung von Heterodimeren aus Imidazolium- und Benzimidazolium-Einheiten, wurden von AMES und THUMMEL durchgeführt.^[105,106,113] Sie schlossen, dass das Redoxpotential insbesondere von der Möglichkeit abhängt, das bei der Oxidation der neutralen Verbindung gebildete Radikal über das gesamte π -System des Dimers zu delokalisieren. Dies ist ebenso wie die charakteristische Absorption im UV-Vis-Bereich maßgeblich durch den Diederwinkel der beiden Einheiten des Dimers zueinander determiniert. So wird die Absorption mit steigender Kettenlänge hypsochrom in den Bereich des UV-Lichts verschoben, gleichzeitig erfolgt die Reduktion bei negativeren Potentialen. Im Falle eines Tetramethylen-Linkers wird diese dann sogar aufgrund der niedrigen Radikalstabilität irreversibel.^[114]



Schema 7. Übersicht über die Darstellung Tetraazafulvalen-basierter organischer Super-Elektronendonoren nach MURPHY *et al.* Das Redoxpotential von **LXXIII** wurden in MeCN bestimmt, von **LXXVI** in DMF.

Das Problem der Nebenreaktion ließ sich für Imidazoliumsalze nicht lösen. Daraufhin gelang es MURPHY *et al.* jedoch, die Gruppe der Super-Elektronendonoren weiterzuentwickeln, indem sie auf 2,2'-Bipyridiniumsalze (Diquat) zurückgriffen.^[115] Zur Darstellung dieser starken Reduktionsmittel wird DMAP (LXXXI) zunächst mit 1,n-Diiodalkanen zu LXXXII umgesetzt und durch Zugabe einer Base in die Neutralverbindungen LXXXII-LXXXV überführt (Schema 8).^[115,116] LXXXIV weist einen Zweielektronen-Redoxprozess bei -1.69 V (vs. $\text{Fc}^{0/+}$ in DMF) auf. Analoge Beobachtungen wurden auch für das Butylen-verknüpfte System LXXXV gemacht. Nur das Ethylen-verbrückte Diquat-Derivat LXXXIII weist zwei Einelektronen-Redoxereignisse auf,^[116] die sich auf eine, durch die Planarisierung des Systems verstärkte Interaktion der beiden kationischen Zentren des Dikations zurückführen lassen.



Schema 8. Synthese eines Bipyridin-basierten organischen Super-Elektronendonors und Redoxpotentiale in Abhängigkeit der Länge der verbrückenden Alkylkette (Angaben der Redoxpotentiale in V vs. $\text{Fc}^{0/+}$ in DMF).^[116]

Die Systeme konnten weiterhin durch Verwendung von zwei stärker donierenden Guanidinogruppen (LXXXIX) bzw. Iminophosphoranen (XC_{a/b}) anstelle der Dimethylaminogruppe des DMAP weiter optimiert werden (Abbildung 8).^[117] Dies mündete in der Darstellung des bis heute stärksten organischen Zweielektronendonors XCI mit $E = -2.10$ V vs. $\text{Fc}^{0/+}$ durch das Einbringen von zwei weiteren Iminophosphoranen in *ortho*-Position.^[118] Nachteil dieser Methodik ist die aufwändige Synthese des hochsubstituierten Bipyridiniumgerüsts.

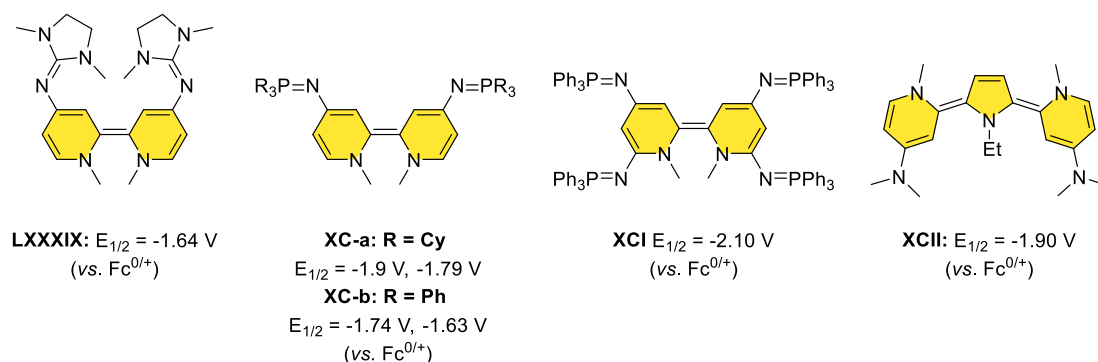
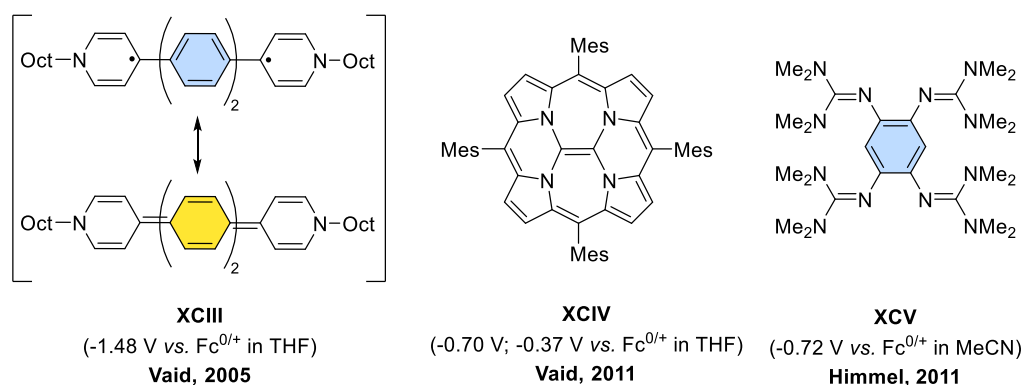


Abbildung 8. Einfluss von elektronenreichen Substituenten auf die Redoxpotentiale Bipyridin-basierter organischer Super-Elektronendonoren (LXXXIX–XCI).^[115,117,118] Vergleichend hierzu das Pyrrol-verbrückte System XCII,^[119] dessen oxidierte Form durch die Ausbildung von drei aromatischen Systemen (CLAR-Sextetten) stabilisiert wird. Alle Redoxpotentiale wurden in DMF bestimmt.

Ein weiterer von MURPHY *et al.* genutzter Zugang zu extrem starken Zwei-Elektronendonoren besteht in der Einbringung einer *N*-Methyl-Pyrrol-Brücke, welche durch die zusätzliche Aromatisierungsenergie des verbrückenden Heterocyclus ein Redoxpotential von -1.90 V (vs. $\text{Fc}^{0/+}$) in DMF aufweist.^[119]

Neben den bahnbrechenden Entwicklungen von MURPHY *et al.* und DYKER *et al.* soll insbesondere auf Arbeiten von VAID (XCIII^[120] und XCIV^[121]) und HIMMEL (XCV^[122]) hingewiesen werden

(Schema 9). Ersterer etablierte zunächst Biphenylen-verbrückte 4,4-Bipyridine, die neben einem deutlich negativen Redoxpotential auch aufgrund ihrer elektronischen Struktur von Interesse sind. In Analogie zu den THIELE- bzw. SCHLENK-Kohlenwasserstoffen stellt sich nach Reduktion des Bipyridiniumsalzes auch hier die Frage, ob der Grundzustand der Neutralverbindung besser durch ein Diradikal oder durch ein chinoides System beschrieben wird. Die von den Autoren präsentierten analytischen Daten weisen auf ein chinoides System mit einem energetisch nahen und daher thermisch populierbaren Triplett-Zustand hin. Diese Einschätzung ist aufgrund möglicher Verunreinigungen mit dem entsprechenden Radikal-Kation mit angemessener Vorsicht zu betrachten. Dies macht auch ein Problem deutlich, das sowohl MURPHY *et al.* beobachteten, als auch in der vorliegenden Arbeit diskutiert wird. Die einwandfreie Charakterisierung der äußerst empfindlichen Neutralverbindungen ist selbst mit modernen Techniken nicht trivial. Diese können nur unter rigorosem Ausschluss von Protonenquellen und möglichen Oxidationsmitteln (sowohl in Form von Sauerstoff als auch Edukten, wie z. B. Pyridiniumsalzen), welche zur Bildung von nur sehr schwer entfernbaren paramagnetischen Nebenprodukten führen, durchgeführt werden. Aus demselben Grund wurden mehrere Neutralverbindungen von MURPHY *et al.* nur mittels CV-Daten beschrieben, jedoch nicht isoliert und NMR-spektroskopisch charakterisiert.^[119]



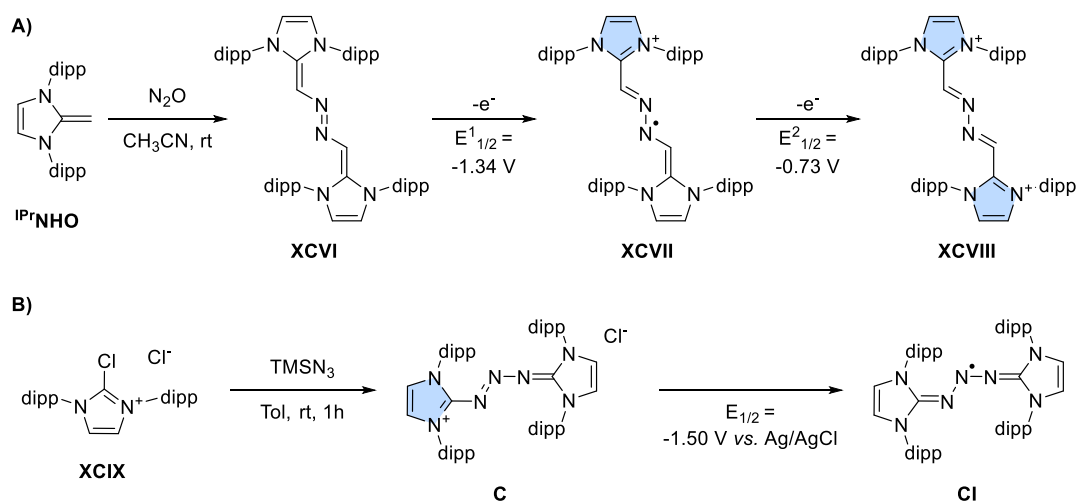
Schema 9. Starke organische Elektronendonoren nach HIMMEL *et al.* und VAID *et al.*^[120–122]

Weiterhin stellte VAID ein organisches Redoxsystem vor, das auf der Einbettung eines C=C-Fragments in ein Porphyringerüst basiert (XCIV). Dieses zeichnet sich durch 18 π -Elektronen-Aromatizität in der dikationischen Oxidationsstufe aus, welches jedoch nur Redoxpotentiale von -0.7 V und -0.37 V (vs. $\text{Fc}^{0/+}$ in THF) aufweist.^[121]

HIMMEL *et al.* konnten zudem zeigen, dass sogar Benzole mit ausreichend stark donierenden Substituenten, wie z. B. 1,2,4,5-Tetraguanidinobenzol als Elektronendonoren eingesetzt werden können. In diesem Fall führt die Oxidation in den dikationischen Zustand zur Dearomatisierung des zentralen Phenylrings, wodurch das Redoxpotential mit -0.72 V (vs. $\text{Fc}^{0/+}$ in MeCN) nicht ausreichend negativ liegt, um Aryliodide zu reduzieren.^[122]

Ein weiterer interessanter Zugang zu organischen Redoxsystemen wurde im Laufe der Entstehung dieser Dissertation von SEVERIN *et al.* vorgestellt (Schema 10A). Hierfür wurden Imidazolium-basierte *N*-heterocyclische Olefine (NHOs) mit Distickstoffmonoxid (Lachgas, N_2O) umgesetzt.^[123] Die resultierenden Aza-verbrückten NHO-Dimere (XCVI) weisen zwei Einelektronen-Redoxereignisse auf, wobei die Oxidation der Neutralverbindung zum Radikal-Kation (XCVII) mit einem Potential von -1.34 V (vs. $\text{Fc}^{0/+}$, DMF) erfolgt, während die zweite Oxidation bei -0.73 V vs. $\text{Fc}^{0/+}$ stattfindet. Strukturell verwandt hierzu sind zudem die NHC-basierten Systeme von LEE *et al.*, bei welchen zwei Carbeneinheiten durch drei Stickstoffatome verbrückt werden (C, Schema 10B).^[124] Diese werden durch Reaktion des Chlorimidazoliumsalzes

XCIX mit TMSN_3 erhalten und können bei einem Potential von ca. -1.50 V (vs. $\text{Ag}^{0/+}$, MeCN) zu den entsprechenden Radikalen reduziert werden. Die offenschalige Spezies **CI** ist durch die Delokalisierung der Spindichte über beide Imidazoliumeinheiten sowie das zentrale Triazen-Fragment ungewöhnlich stabil.



Scheme 10. A) Synthese eines organischen Super-Elektronendonors ausgehend von einem *N*-heterocyclischen Olefin durch Reaktion mit N_2O , sowie dessen Oxidationsstufen (Angabe der Redoxpotentiale vs. $\text{Fc}^{0/+}$ in MeCN).^[123] B) Synthese eines durch zwei NHC-Einheiten stabilisierten Triazen-Redoxsystems.^[124]

2.2.3 Anwendung starker, organischer Elektronendonoren

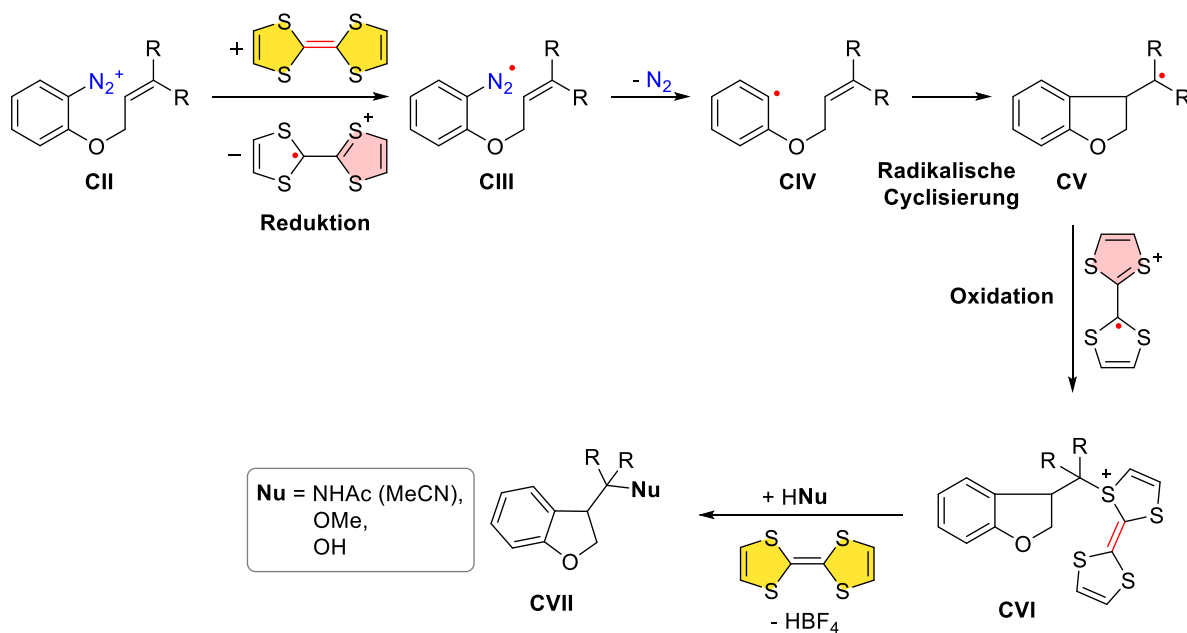
Im Folgenden wird ein Überblick über die Verwendung organischer Elektronendonoren als Reduktionsmittel in der Synthese und als Anolyt-Materialien in Redox-Flow-Batterien gegeben.

Organische Reduktionsmittel

Die Verwendung organischer Reduktionsmittel bringt im Vergleich zu metallbasierten Reagenzien eine Reihe an Vorteilen mit sich. So können die Redoxpotentiale des Reduktionsmittels durch geeignete Wahl der Substituenten über einen weiten Bereich genau auf das Potential des Substrats abgestimmt werden, um so gezielt Radikale oder organische Anionen zu generieren.^[125] Die auf diese Weise dargestellten „nackten“ Anionen unterscheiden sich in ihrer Struktur deutlich von in der klassischen Synthese eingesetzten Magnesium- oder Lithiumorganyle, welche durch eine starke Koordination an das Metallatom stabilisiert sind.^[126,127] Dies wiederum eröffnet eine Vielzahl neuer Reaktionswege bzw. ermöglicht die Inversion der Selektivität einiger Reaktionen. Gleichzeitig erhöht die bessere Löslichkeit der Reduktionsmittel in organischen Lösungsmitteln die Reaktionsgeschwindigkeit, während die oxidierte Form des Elektronendonors meist ausfällt, was weitere Triebkraft für die Reaktion liefert und gleichzeitig eine leichte Abtrennung durch Filtration zulässt. In vielen Fällen kann die abgetrennte oxidierte Form des Elektronendonors erneut reduziert werden, wodurch ein vollständiges Recycling des Reagenzes ermöglicht wird.^[125] Da die Reduktionskraft im Fall organischer Super-Elektronendonoren aus dem Grundzustand des Reagenzes stammt, werden auch photolabile Substrate toleriert, die unter reduktiver Photoredoxkatalyse zu Nebenreaktionen neigen. Es ist dennoch in Fällen, in welchen extreme Reduktionspotentiale benötigt werden, z. B. zur Reduktion von Arylchloriden, möglich, nicht nur das Grundzustandsreduktionspotential zu nutzen, sondern den ohnehin schon starken

Elektronendonoren photochemisch anzuregen, was ein weiteres Anwendungsgebiet eröffnet.^[128] Als Vorteil im Vergleich zu elektrochemischen Reduktionen erweist sich die einfachere Kontrolle aller Reaktionsparameter sowie ein deutlich niedriger apparativer Aufwand, um reproduzierbare Reaktionsbedingungen zu schaffen (*electrode fouling*, Konzentration der reduzierten Spezies, mögliche Reaktionstemperaturen). In den letzten Jahren ist zudem insbesondere durch die Gruppe um LAMBERT *et al.* die Verwendung organischer Moleküle in einer Kopplung aus Photo- und Elektrochemie popularisiert worden.^[129]

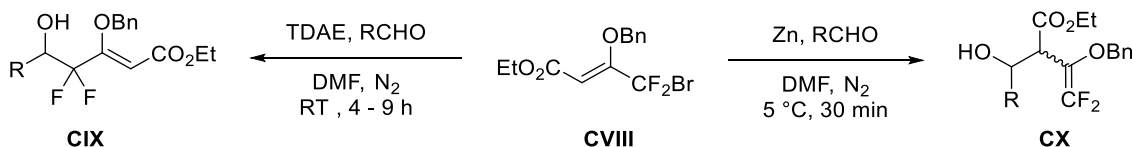
Wie bereits zuvor erwähnt, wurde in den 1990er Jahren von MURPHY *et al.* die Anwendung von **TTF** und dessen Derivaten als Reduktionsmittel untersucht.^[86,87,89,130] Während hier die Reduktion von Arylhalogeniden fehlschlägt, können Aryldiazoniumverbindungen leicht zu den entsprechenden neutralen Radikalen (**CIII**) reduziert werden.^[131] Nach der durch die Reduktion induzierten Dissoziation von N_2 reagiert das gebildete Arylradikal (**CIV**) meist in einer intramolekularen Radikalcyclisierung mit einer Alkeneinheit (siehe Schema 11). Das so gebildete Intermediat **CV** wird dann allerdings nicht in einem zweiten Reduktionsschritt zu dem entsprechenden Anion reduziert, sondern reagiert viel eher in einer sog. *radical polar crossover* Reaktion mit einem Äquivalent **TTF**^{•+} zu dem *closed shell* Addukt **CVI**.^[132] Dieses wiederum reagiert unter Dissoziation der **TTF**-Einheit in einer S_N1 -Reaktion mit einem externen oder internen Nukleophil zu **CVII**.



Schema 11. *Radical polar crossover*-Reaktion eines Diazoniumsalzes nach Reduktion mit **TTF** und Mechanismus der nachfolgenden Abfangreaktion mit einem Nukleophil.^[132]

Parallel wurde die Verwendung von **TDAE**, dessen Reduktionspotential nahe dem von elementarem Zink liegt, im Bereich der reduktiven Trifluormethylierung und Reduktion von Benzylchloriden^[133] weiterentwickelt. Dies ist insbesondere im Kontext der medizinischen Chemie von Interesse, da viele fluorierte Wirkstoffe deutlich höhere biologische Aktivitäten zeigen als ihre Proton-substituierten Derivate. Es ist hier aufgrund möglicher Nebenwirkungen durch Metallrückstände im herzustellenden Wirkstoff von besonderer Wichtigkeit, in den letzten Stufen metallfrei zu arbeiten. Erste Beispiele für nukleophile Di- und Trifluormethylierungen wurden 1997 von MEDEBIELE und DOLBIER *et al.* beschrieben^[134] und durch ZHOU und PENG weiterentwickelt.^[135] Diese konnten am Beispiel von **CVII** auch eindrucksvoll den Unterschied zwischen Zink und **TDAE** als Reduktionsmittel demonstrieren (Schema 12). Während Zink das

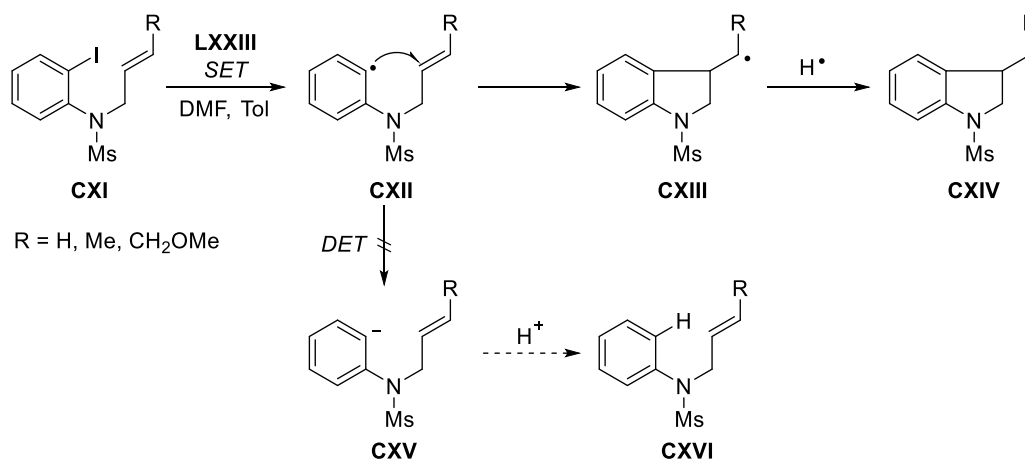
kinetische Produkt der Reaktion mit einem Aldehyd liefert (**CX**), führt die Reaktion mit **TDAE** in guter Ausbeute zu dem γ -substituierten und thermodynamisch günstigeren Produkt **CIX**.



Schema 12. Vergleich der Reaktivität des Substrates **CVIII** mit metallischem Zink oder **TDAE**.^[135,136]

Eine umfassende Übersicht über Reaktionen dieses Typs wurde von VANELLE *et al.* zusammengestellt.^[125] Diese Gruppe konnte ferner die Überlegenheit von organischen Reduktionsmitteln in Kombination mit sensiblen Substraten am Beispiel von Bromomethyl-substituierten Chinonen zeigen.^[137] Diese reagieren mit zwei Äquivalenten **TDAE** zu den entsprechenden Anionen, die dann mit (hetero-)aromatischen Aldehyden, α -Ketoestern^[138] oder Sulfonaldiminen^[139] zur Reaktion gebracht werden können.

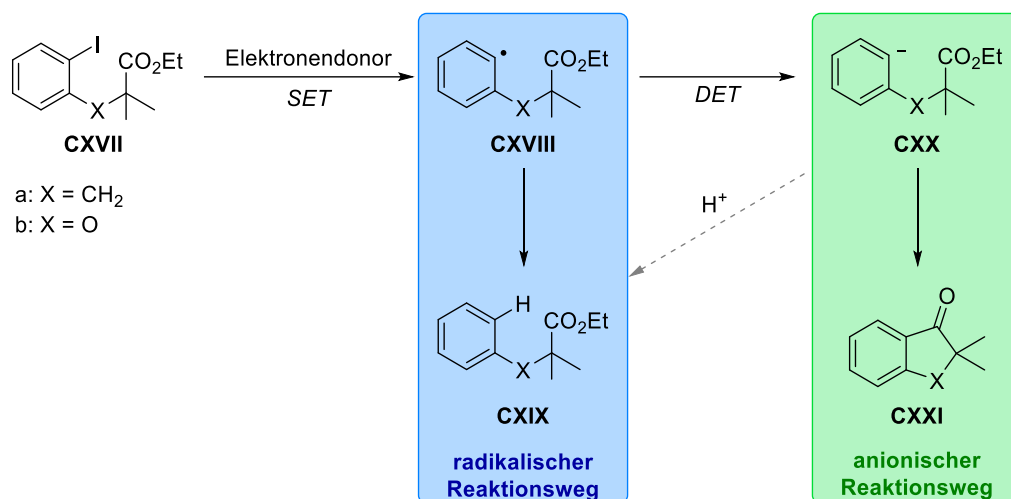
Während die oben beschriebene Methodik zur Erzeugung von Arylradikalen auf die Verwendung von leicht zu reduzierenden Diazoniumsalzen beschränkt ist, kann unter Einsatz von Super-Elektronendonoren das Spektrum umsetzbarer Substrate deutlich erweitert werden. Es ist zu beachten, dass das mittels Cyclovoltammetrie bestimmte Reduktionspotential der Reinsubstanz nicht zwangsläufig eine Aussage darüber zulässt, ob ein Substrat umgesetzt werden kann oder nicht. Dies liegt vor allem in der Vernachlässigung von π -Interaktionen zwischen Substrat und Donor als auch des thermodynamischen Einflusses der niedrigen Löslichkeit der Iodidsalze der Elektronendonoren (kontinuierliche Entfernung aus dem Gleichgewicht) begründet. So genügt das Potential von **LXXIII** (-1.22 V vs. $\text{Fc}^{0/+}$) formal nicht, um Aryliodide (ca. -2.2 V vs. $\text{Fc}^{0/+}$) zu reduzieren. MURPHY *et al.* nutzten dieses System jedoch als erstes Beispiel für die Reduktion eines Aryliodids zu dem entsprechenden Arylradikal mit einem stöchiometrischen organischen Reduktionsmittel.^[107] Das resultierende Radikal wurde durch intramolekulare Cyclisierung mit einem Alken oder Alkin abgefangen, wodurch substituierte Indoline (Schema 13) bzw. Indole in guten Ausbeuten (64–88 %) gebildet wurden.



Schema 13. Reduktion und nachfolgende Cyclisierung von Aryliodiden unter Verwendung von Super-Elektronendonoren, in Abhängigkeit davon, ob ein (*single electron transfer, SET*) oder zwei (*double electron transfer, DET*) Elektronen übertragen werden.

Bei Verwendung des Substrats **CXI** ist auch die Übertragung eines zweiten Elektrons von dem Elektronendonator auf das intermediär gebildete Radikal **CXII** (oder das Radikal nach der Cyclisierung **CXIII**) vorstellbar.^[140] Um einen besseren Einblick in den Mechanismus der Reaktion

zu erhalten, entwarfen MURPHY *et al.* das System **CXVII**.^[141] In diesem Fall sollte ein intermediär gebildetes Carbanion auf die Ester-Funktionalität addieren, während ein radikalisches Intermediat eher durch Abstraktion eines H[•] abreagieren würde. Um diese Prämisse experimentell zu untermauern, wurden von den Autoren zwei Vergleichsreaktionen unter typischen Bedingungen zur Bildung von Arylanionen bzw. Arylradikalen durchgeführt (Schema 14). Im Vergleich hierzu resultiert die Reaktion des Iodoesters mit **LXXIII** ausschließlich in der Bildung von **CXIX**, was den eindeutigen Beweis dafür liefert, dass intermediär keine weitere Reduktion des Radikals zum Anion **CXX** stattfindet.



Elektronendonator	Ausbeute CXIX	Ausbeute CXXI
TTMSS + AIBN	70 %	n.d.
Bu ₃ Sn-SiMe ₃ + CsF	14 %	68 %
LXXIII	67 % ^a	n.d. ^a
LXXVII	70 % ^a	16 % ^a
	51 % ^b	21 % ^b
LXXXIV	n.d.	83 % ^b

Schema 14. Mögliche Reaktionswege des Substrates **CXVII** unter Übertragung eines Elektrons (SET, blau hervorgehoben) oder einer Zweielektronen-Reduktion zum Anion **CXX** (DET, grün hervorgehoben). ^a: X = CH₂; ^b: X = O. TTMSS: Tris(trimethylsilyl)silan; AIBN: Azobis(isobutyronitril).

Das Ergebnis ändert sich drastisch, wenn eine *in situ* dargestellte Lösung des Imidazol-basierten Donors **LXXVII** eingesetzt wird.^[141] Die Verwendung des stärkeren Donors führt mit einer Verteilung von 70 % zu 16 % zu einer deutlichen Beteiligung des anionischen Reaktionswegs (Schema 14). Dies stellt den ersten Beweis der Reduktion eines Arylradikals zu dem entsprechenden Anion unter Verwendung eines organischen Elektronendonors dar. Es wurde zudem ein zweites Indikatorsystem (b, X=O) untersucht, das durch schnelle Cyclisierung des Anions akkuratere Ergebnisse verspricht. Hier zeigt sich für **LXXVII** mit einer Produktverteilung von **CXIX** = 51 % zu **CXX** = 21 % ebenfalls ein ähnliches Bild. Die höhere Donorstärke erlaubt es, auch Reaktionen durchzuführen, die typischerweise auf Alkalimetallen beruhen wie z. B. die Entschützung von Tosyl-Indol oder die selektive Reduktion eines Bis- zum Mono-Sulfon.^[142] MURPHY *et al.* übertrugen dieses Konzept auch auf den Pyridin-basierten Donor **LXXXIV**, welcher unter identischen Bedingungen 83 % des über einen Zweielektronentransfer gebildeten Cyclisierungsproduktes **CXXI** lieferte.^[115] Durch Deuterierung der *ortho*-Pyridin-Positionen konnte erstens weiter belegt werden, dass die Reaktion über ein intermediär gebildetes Anion verläuft und zweitens, dass die *ortho*-Pyridin-Protonen an dessen Quenching beteiligt sind.^[143] Es konnte weiterhin gezeigt werden, dass **LXXXIV** zur Spaltung von Benzyl- bzw. Alkyltriflaten,^[144] der

Reduktion von WEINREB-Amiden^[145] oder der reduktiven Spaltung von Acyloin-Derivaten^[146] eingesetzt werden kann. Eine weitere Erhöhung der Donorstärke z. B. durch Verwendung von **XCI** hat auch zur Folge, dass Bis-alkylsubstituierte Tosylamine mit guten Ausbeuten entschützt werden können.^[118] Ferner ist **XCI** zur Reduktion von Arylchloriden oder (Bis-)Malonitrilen^[147] in der Lage, ohne dass eine photochemische Anregung notwendig ist.^[118]

Anolytmaterialien für Redox-Flow-Batterien (RFB)

Neben der Anwendung organischer Elektronendonoren als stöchiometrisches Reduktionsmittel haben organische Verbindungen mit stark negativen Redoxpotentialen in den letzten Jahren Interesse in der Batterieforschung geweckt.^[148] Im Kontext dieser Arbeit ist vor allem die Anwendung in nicht-wässrigen Redox-Flow-Batterien von Bedeutung.^[149] Diese Technologie basiert darauf, dass Reservoirs zweier in Lösung befindlicher redoxaktiver Verbindungen (Katholyt und Anolyt) über eine für Ionen permeable Membran zu einer galvanischen Zelle verknüpft werden (Abbildung 9). Die Elektrolytlösungen werden hierbei in Tanks gelagert und durch Pumpen im System zirkuliert. Auf beiden Seiten der durch die Membran getrennten Halbzellen befindet sich eine meist aus Graphit gefertigte Elektrode, an welcher die chemische Reaktion zur Übertragung von Energie aus bzw. in das System stattfindet.^[150-152]

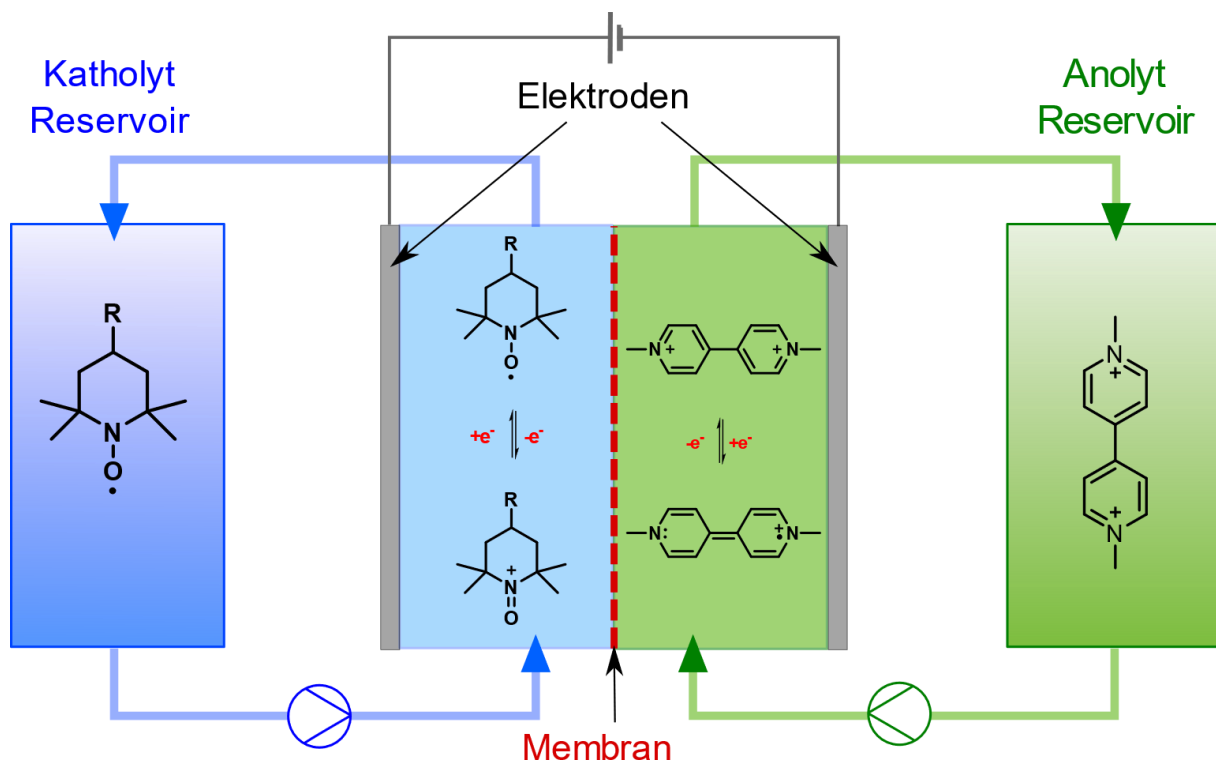


Abbildung 9. Schematischer Aufbau einer TEMPO-Viologen-Redox-Flow-Batterie.

Aufgrund des kontinuierlichen Energieverbrauchs der Pumpen während des Betriebs ist eine Anwendung in sehr kleinen Systemen wie z. B. für batteriebetriebene Geräte wenig sinnvoll. Eine Implementation auf Netzebene ist durch die Unabhängigkeit von Leistung und Speicherkapazität, wobei letztere proportional zum Volumen der Elektrolytlösung eines Systems ist und damit leicht skaliert werden kann, aktuell in der industriellen Erprobung. Diese Systeme sind aufgrund ihrer Charakteristika vor allem Hoffnungsträger zur flächendeckenden Energiespeicherung in Kombination mit erneuerbaren Energieträgern wie Photovoltaik oder Windkraft.^[151,153] Systeme, deren elektrochemisch aktive Komponente Vanadium-Redoxsysteme in wässriger Lösung sind,

werden bereits kommerziell in unterschiedlichen Systemgrößen angeboten. Nachdem die erste Generation die Wirtschaftlichkeit des Konzeptes unter Beweis gestellt hat,^[152,154] wird aktuell in der Entwicklung der Fokus auf höhere Energiedichten, größere Potentialdifferenzen zwischen Anolyten und Katholyten (hieraus resultiert eine höhere Zellspannung) sowie eine lange Lebensdauer der Elektrolytlösungen gelegt. Die Verwendung organischer Redoxsysteme hat insbesondere den Vorteil, dass keine giftigen und äußerst umweltschädlichen Übergangsmetallverbindungen verwendet werden müssen. In wässriger Lösung wurden unterschiedlichste Beispiele für organische RFBs oder RFBs mit zumindest einer organischen Halbzelle, z. B. basierend auf Viologen^[155] bzw. Chinon-Derivaten^[156] und TEMPO-Derivaten^[157] beschrieben. Der Nachteil wässriger RFBs liegt im geringen nutzbaren Potentialfenster von ca. 1.24 V, während die meisten organischen Lösungsmittel ein deutlich größeres zugängliches Potentialfenster (ca. 6 V für MeCN) aufweisen. Einen wichtigen Beitrag zur Weiterentwicklung organischer Elektrolyte lieferten systematische Arbeiten von SANFORD, SIGMAN, MINTEER und SEVOV *et al.* zu strukturellen Faktoren, die die Stabilität und Redoxpotentiale organischer Elektronenspeicher bestimmen.^[98,99,158,159]

In ersten Arbeiten wurde zunächst noch angenommen, dass extremere Redoxpotentiale mit einer verminderten Stabilität der Redoxsysteme einhergehen.^[98] Dies wurde damit begründet, dass die nach einem Elektronentransfer gebildeten offenschaligen Spezies energetisch ungünstiger und damit anfälliger für Zersetzungsreaktionen werden. Allerdings konnte an den Beispielen **CXXV**^[98] und **CXXVI**^[97] eindrucksvoll gezeigt werden, dass durch eine Kombination aus geschickter Wahl des Redoxsystems und computergestützter Optimierung des Substitutionsmusters ein iteratives Design stabiler Anolyte mit negativem Potential möglich ist (Abbildung 10).

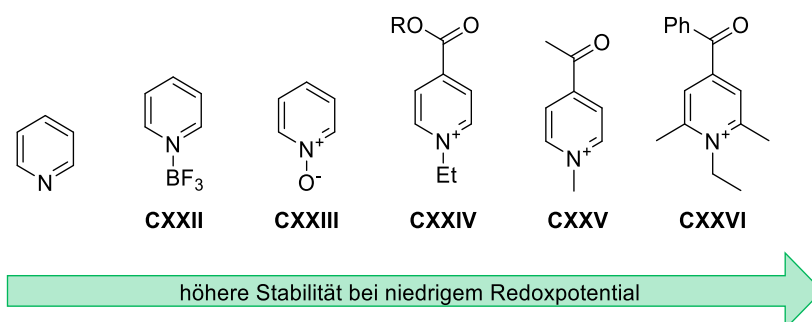


Abbildung 10. Iteratives Design von Pyridin-basierten Anolyten mit hohen Stabilitäten in organischen RFB.

Diese basierten zunächst auf Analoga des Semi-WEITZ-Systems **LII**, in späteren Generationen wurden dann zunächst WEITZ-Typ-Bipyridine,^[160] Pyridin-benzothiazolium-Hybride **CXXVIII**^[161] und Bipyrimidine **CXXXIII**^[162] verwendet (Abbildung 11). Letztere zeichnen sich neben einem deutlich negativeren Redoxpotential in Kombination mit einer deutlich erhöhten Stabilität vor allem auch durch die Möglichkeit, über mehr als ein Elektron zu schalten, aus. Diese Eigenschaft macht sie zu besonders attraktiven Kandidaten für weitere Entwicklungen, da das *multi electron cycling* als ein konzeptionell einfacherer Weg angesehen werden kann, die spezifischen Kapazitäten organischer RFBs deutlich zu erhöhen – einem Parameter, welcher insbesondere für organische Systeme noch weit von kommerziellen Anforderungen entfernt liegt.

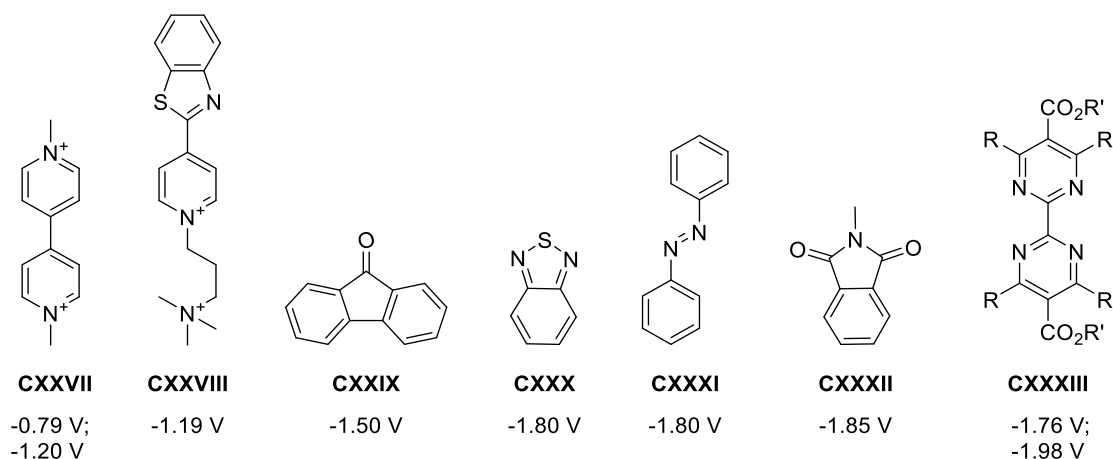


Abbildung 11. Übersicht über verschiedene Analyte und deren Redoxpotentiale gegen $\text{Fc}^{0/+}$ in MeCN.^[160,161,163]

Ein aktueller Trend im Gebiet organischer RFBs liegt auch in der „Neuentdeckung“ lange bekannter organischer Radikale (z. B. BLATTER-Radikal) als äußerst stabile elektrochemisch aktive Komponente in symmetrischen oRFBs.^[164] Ebenso wurden 2,1,3-Benzothiadiazole als Analyte mit einem äußerst negativen Redoxpotential (-1.8 V vs. $\text{Fc}^{0/+}$) untersucht^[165] und durch strukturelles Design weiter in Bezug auf ihre Stabilität optimiert.^[166] Zudem untersuchten SANFORD *et al.* und VAID *et al.* auch den oben bereits erwähnten Donor **LXXXIV**, welcher sich insbesondere durch sein Redoxpotential auszeichnet. Allerdings führen Reaktionen in 2-Position des Bipyridin-Gerüsts zur Öffnung des Bipyridins, weswegen relativ kurze Lebensdauern der RFBs berichtet wurden. Auch das Triazen **C** wurde inzwischen intensiv auf seine Anwendbarkeit als Analyt untersucht.^[167] Nach Optimierung der verwendeten NHC-Bausteine konnte das vergleichsweise negative Potential des Analyten genutzt und gleichzeitig sehr niedrige Kapazitätsverluste über 100 Cyclen nachgewiesen werden. Dieses Vorgehen entspricht auch dem in dieser Arbeit vorgestellten Design organischer Hybridverbindungen.

2.4 N-heterocyclische Carbene und N-heterocyclische Olefine

2.4.1 Überblick über N-heterocyclische Carbene (NHCs)

Carbene zeichnen sich durch eine in der organischen Chemie äußerst ungewöhnliche Bindungssituation aus. Ihr zentrales Strukturelement ist ein divalentes Kohlenstoffatom, welches zudem über ein Elektronensextett verfügt. Die Gruppe der Carbene wird weiterhin in zwei Untergruppen aufgeteilt. Erstens Verbindungen, bei welchen zwei ungepaarte Elektronen in zwei verschiedenen Orbitalen lokalisiert sind (Triplett-Carbene).^[168] Und zweitens Carbene, bei welchen beide Elektronen in einem Orbital gepaart vorliegen und gleichzeitig ein π -Orbital unbesetzt ist (Singulett-Carbene).^[169,170] Triplett-Carbene können bei Abschirmung des reaktiven Zentrums durch sterisch anspruchsvolle Substituenten über einige Tage bis hin zu Wochen persistent sein.^[171] Durch elektronische Stabilisierung des Singulett-Zustands hingegen ist es auch möglich, langfristig stabile Verbindungen^[172] ohne hohen sterischen Anspruch der abschirmenden Substituenten^[173] bzw. mit nur einem Substituenten^[174] darzustellen. Diese Stabilisierung erfolgt am effektivsten, indem einer oder beide Bindungspartner π -Elektronendichte in das vakante p_π -Orbital donieren, während sie den Elektronenüberschuss im σ -Gerüst durch ihren -I-Effekt mindern (Abbildung 12, Mitte). Im Fall der NHCs erfolgt dies durch ein oder mehrere in ein Ringsystem eingebettete Stickstoffatome.

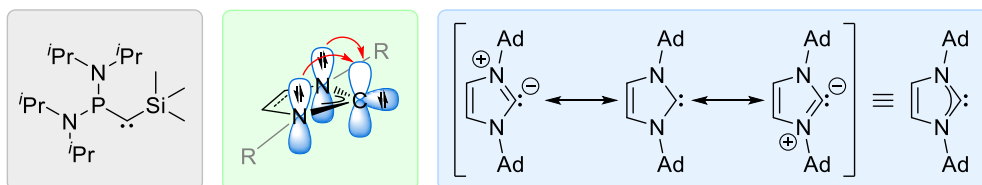


Abbildung 12. Erstes isoliertes Singulett-Carben (grau hinterlegt),^[175] elektronische Stabilisierung von Imidazol-NHCs (grün hinterlegt)^[169] und Grenzstrukturen des ersten kristallinen Imidazol-NHCs (blau).^[176]

Nach diversen gescheiterten Versuchen, monomere Carbene zu isolieren, die vornehmlich in der Darstellung dimerer Spezies endeten, welche in Lösung zu den monomeren Singulett-Carbenen reagieren (WANZLICK-Gleichgewicht),^[177] wurde zunächst davon ausgegangen, dass eine Isolation eines freien, monomeren Carbens nicht möglich sei.^[178] Jedoch konnten BERTRAND *et al.* 1988 ein erstes monomeres, heteroatomstabilisiertes Carben nachweisen (Abbildung 12, links).^[175] Die Kristallisation des ersten, stabilen NHCs erfolgte 1991 durch ARDUENGO *et al.* (Abbildung 12, rechts).^[176] Beide Entwicklungen legten die Grundlage für eine rasche Ausweitung des Konzeptes der Heteroatomstabilisierung auf eine Vielzahl unterschiedlicher Heterocyclen und Substitutionsmuster. Die Folgechemie der NHCs ist dabei vor allem durch ihre Nukleophilie, welche z. B. in der Organokatalyse^[179] Anwendung findet und ihrer starken σ -Donor-Eigenschaften (klassischerweise nur schwache π -Akzeptoren) geprägt.^[180,181] Besonders hervorzuheben ist in diesem Kontext neben dem leicht variierbaren sterischen Anspruch vor allem auch die Modulierbarkeit der Donor/Akzeptor-Eigenschaften durch Variation der zugrunde liegenden Heterocyclen und deren Substituenten (siehe Abbildung 14).^[181]

Zur experimentellen Bestimmung der Gesamt-Donoreigenschaften eines Liganden wird im Rahmen der vorliegenden Arbeit vor allem der *Tolman electronic parameter* (TEP) herangezogen.^[182] Dieser basiert konzeptionell darauf, dass die C–O-Bindung in einem Metallkomplex durch $d-\pi^*$ -Rückbindung, und die damit verbundene Population des antibindenden CO- π^* -Orbitals, geschwächt wird. Die Frequenz der C–O-Streckschwingung ist daher in erster Näherung direkt davon abhängig, wie elektronenreich das Zentralatom ist. Eine

Unterscheidung in σ -Hinbindung und π -Rückbindung ist folglich mit dieser Methode nicht direkt möglich. Weiterhin sollte bei einer eingehenden Diskussion der Donorstärke eines Liganden nicht vernachlässigt werden, dass unterschiedlicher sterischer Anspruch der betrachteten Liganden,^[183] ebenso wie weitere strukturelle Faktoren (z. B. sekundäre Orbitalinteraktionen des Liganden mit den M-CO-Bindungen) starken Einfluss auf den TEP haben. CREMER *et al.* zeigten eine problematische Kopplung der symmetrischen A_1 -Steckschwingung der CO-Liganden z. B. mit der M-C-Schwingung. Diese Kopplung führt zu einer schwer vorhersagbaren, aber signifikanten Verschiebung der erhaltenen TEP-Werte.^[184] Es sollen daher nur isostrukturelle Komplexe mit signifikant abweichender Donorstärke diskutiert werden. Experimentell wurden TEP-Werte zunächst durch infrarotspektroskopische Analyse der entsprechenden LNi(CO)_3 Komplexe in Dichlormethanlösung bestimmt. Aufgrund der hohen Toxizität des für die Darstellung dieser Verbindungen notwendigen Ni(CO)_4 wird heute meist auf analoge Rhodiumkomplexe ($\text{LRh(CO)}_2\text{Cl}$) oder Iridiumkomplexe ($\text{LIr(CO)}_2\text{Cl}$) zurückgegriffen,^[185,186] wobei sich der TEP der Rhodiumkomplexe nach Gleichung **I** berechnen lässt.^[186,187]

$$(I) \quad TEP = 0.8001 \nu_{av} + 420 \text{ cm}^{-1}$$

TEP: Tolman electronic parameter; ν_{av} : gemittelte CO-Streckschwingungen des LRhCl(CO)_2 .^[186,187]

Um einen tieferen Einblick in die Bindungssituation eines Liganden zu erhalten, kann zudem die π -Rückbindungsstärke bestimmt werden. In der aktuellen Literatur werden zu diesem Zweck vor allem zwei Skalen diskutiert. Erstens zeigten BERTRAND *et al.* eine Korrelation zwischen ^{31}P -NMR Verschiebung der Carben-Phosphinidin-Addukte^[188] und zweitens entwickelten GANTER *et al.* nahezu zeitgleich eine auf ^{77}Se -NMR-Spektroskopie der NHC=Se -Addukte basierende Skala.^[189,190] Letztere zeichnet sich vor allem durch die leichte Zugänglichkeit der NHC=Se -Addukte aus, da die Darstellung der Addukte durch direkte Reaktion des freien Carbens mit elementarem Selen erfolgen kann. Im Allgemeinen kann jedoch von einer sehr guten Übereinstimmung beider Skalen ausgegangen werden, sodass ein Vergleich über beide Skalen hinweg möglich ist.^[191] Die Analyse der ^{77}Se -Verschiebungen ist weniger anfällig gegenüber sterischen Effekten als die TEP-Skala. Jedoch müssen auch hier sterische Einflüsse berücksichtigt werden^[192] und in Extremfällen, wie z. B. bei Adamantyl-Substituenten in direkter Nachbarschaft des Carbenzentrums kann von einer signifikanten ($\text{C}_{\text{sp}^3\text{-H}}$)-Se-Interaktion ausgegangen werden.^[193] Die theoretische Grundlage der Analyse der ^{77}Se -Verschiebungen liefert die Beschreibung der Selen-Addukte durch die mesomeren Grenzstrukturen **CXXXIVa** und **CXXXIVb** (Abbildung 13). Eine stärkere Gewichtung von **CXXXIVa** führt zu der Allokation einer erhöhten Ladungsdichte an dem Heteroatom und somit einer stärkeren Abschirmung des Kerns.^[190]

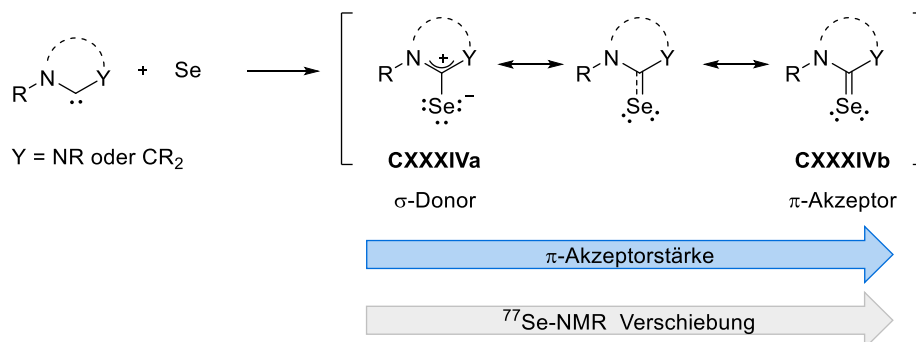


Abbildung 13. Reaktion zu Carben-Selen-Addukten und Korrelation mit deren ^{77}Se -Verschiebung.^[190]

Die Analyse der TEP-Werte (Abbildung 14) in Kombination mit den ^{77}Se - bzw. ^{31}P -Verschiebungen der entsprechenden Carbenaddukte zeigt eindrücklich, in welchem Rahmen die Donorstärke variiert werden kann.^[181,194,195] So sind Imidazol-basierte NHCs, bei welchen eine zusätzliche Stabilisierung des unbesetzten p_π -Orbitals des Carbens durch die Aromatizität des Ringsystems erfolgt,

starke σ -Donoren und gleichzeitig sehr schlechte π -Akzeptoren. Die Donorstärke kann hierbei weiter durch *N*-Alkylsubstituenten gegenüber NHCs mit *N*-Arylsubstituenten erhöht werden. Imidazolin-Carbene sind etwas schwächere Donoren, welche weiterhin kaum π -akzeptierenden Bindungscharakter aufweisen. Dieses Bild ändert sich drastisch, wenn eines der Stickstoffatome aus dem Ringsystem durch ein sp^3 -Kohlenstoffatom ersetzt wird, wie es bei cyclischen Alkyl-Amino-Carbenen (**CAAC**) der Fall ist. Diese nehmen elektronisch eine Sonderstellung ein, da sie gleichzeitig stärkere σ -Donoren, aber auch vergleichsweise starke π -Akzeptoren sind. Der π -akzeptierende Charakter der Carben-Metall-Bindung kann (bei gleichzeitigem Verlust an σ -Donorstärke) dadurch erhöht werden, dass Elektronendichte aus den Stickstoffatomen des Ringsystems entzogen wird. Dies geschieht bei Diamidocarbenen (**DAC**) durch das Einbringen von zwei Amid-Gruppen in einen nicht-aromatischen Fünf- bzw. Sechsring.^[196]

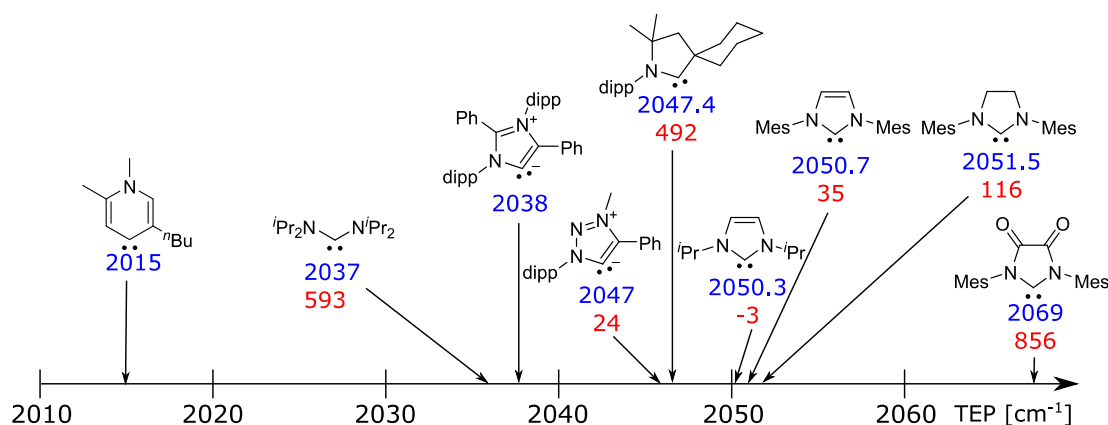


Abbildung 14. Übersicht über TEP-Werte (blau) und, sofern bekannt ^{77}Se -NMR-Verschiebungen (rot) verschiedener NHCs. Vergleiche: PPh_3 (TEP = 2068.9 cm^{-1}); PCy_3 (TEP = 2058.1 cm^{-1}).^[181,182]

Es ist zu beachten, dass der Singulett-Triplett-Abstand (*S/T-gap*) der **DACs** bereits insofern verringert wird, dass diese bei Raumtemperatur nur noch eine Halbwertszeit von mehreren Stunden in Lösung aufweisen. Die unzureichende Stabilisierung des energetisch ungünstigen Carbenkohlenstoffs resultiert in einer thermischen Aktivierung der C-H-Bindung der, zur Unterdrückung der Dimerisierung notwendigen *N*-Mesityl- CH_3 -Gruppen, ebenso wie in der Reaktion mit diversen Lösungsmitteln wie Toluol (zu **CXXXVI**) oder THF (zu **CXXXVII**) bereits bei Raumtemperatur (Abbildung 15).^[197,198] Der Unterschied in der Reaktivität der **DACs** im Vergleich zu klassischen NHCs, wie z. B. **sIMes** zeigt sich auch in ihrer Reaktivität gegenüber terminalen Alkinen oder Acetonitril. So findet mit **sIMes** jeweils eine formale Insertion des Carbens in die schwachen C-H-Bindungen der Substrate durch eine sequenzielle Deprotonierung und Addition des reaktiven Anions auf das Imidazolinium-Kation statt.^[199] **DAC-6** hingegen reagiert in einer [2+1]-Cycloaddition unter Bildung des entsprechenden Azirins bzw. Cyclopropens, wobei die Bildung des Azirins ein thermisch reversibler Prozess ist.^[200] Im Rahmen der vorliegenden Arbeit ist ferner von Interesse, dass **DAC-6** auch mit Isonitrilen zu Ketiminen und mit CO in einer bei 30 °C reversiblen Reaktion zu Ketenen reagiert.^[201]

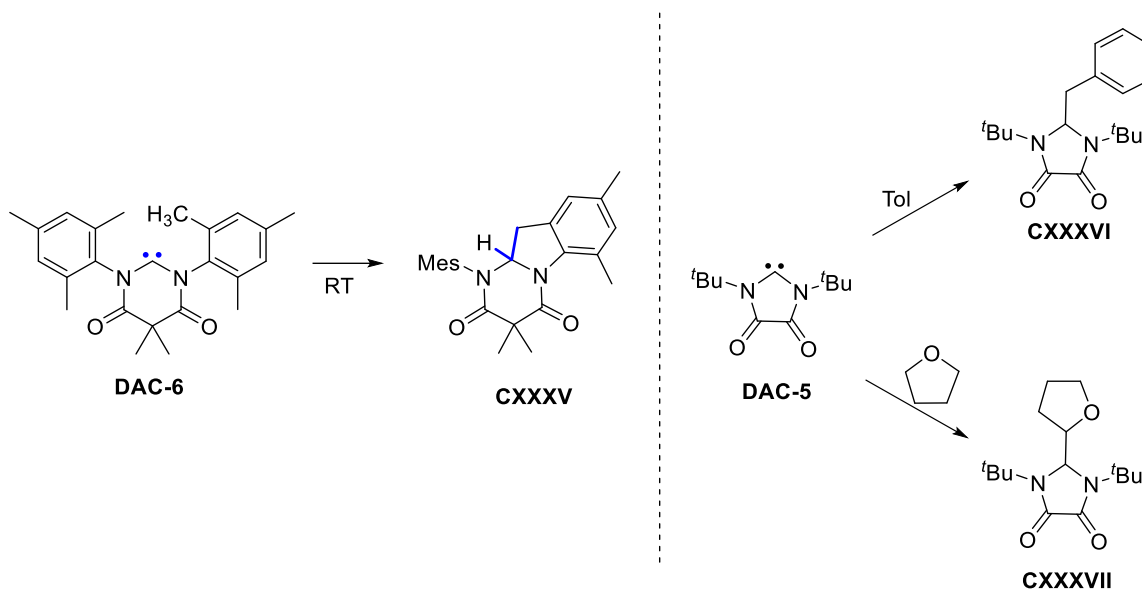
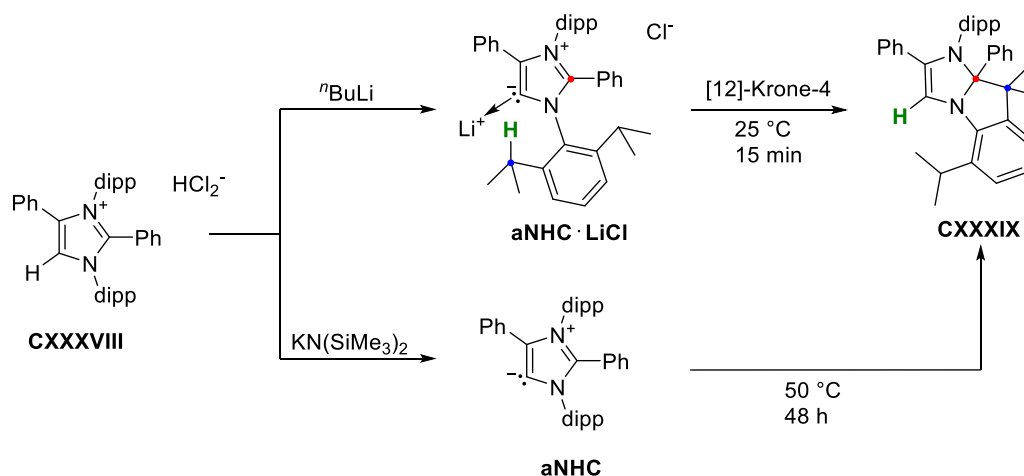


Abbildung 15. Thermische C-H-Aktivierung der Mesyl-Gruppe des **DAC-6** und thermische Aktivierung von Toluol und THF durch **DAC-5**.^[197]

Das andere Ende der Skala bilden sogenannte mesoionische Carbene (MIC).^[202] Bei diesen Systemen ist es nicht möglich, eine partialladungsfreie Grenzstruktur zu formulieren. Hier kann eine negative Ladung auf dem Carbenkohlenstoff lokalisiert werden, während die positive Ladung über die anderen Atome des Heterocyclus delokalisiert ist. Eine spezielle Untergruppe der MICs bilden abnormale Imidazolium-Carbene (**aNHC**).^[203] Diese werden erhalten, wenn C2-substituierte Imidazoliumsalze mit starken Basen umgesetzt werden.^[204] Werden hierzu Lithium-Basen ($n\text{BuLi}$ /LDA) eingesetzt, wird das entsprechende Lithium-Addukt (**aNHC·LiCl**) des Carbens erhalten, während die Deprotonierung mit KHMDS zu dem freien Carben **aNHC** führt.^[204–206] Die hohe Ansammlung an Ladungsdichte auf dem hieraus resultierenden Carbenkohlenstoffatom hat neben außergewöhnlich starken σ -Donoreigenschaften^[207] auch eine hohe Basizität zur Folge. Diese wiederum bedingt die eingeschränkte thermische Stabilität der **aNHCs**. Im Gegensatz zu **DACs** erfolgt jedoch keine C-H-Bindungsaktivierung, sondern vielmehr eine Deprotonierung der Isopropylgruppen der *N*-dipp-Substituenten, wobei das entstehende reaktive $\text{R-C}(\text{CH}_3)_2$ -Fragment (blau markiert) im Folgenden auf die elektrophile C2-Position (rot markiert) des Heterocyclus addiert (Schema 15).



Schema 15. Darstellung und thermische Umlagerung durch Deprotonierung einer dipp-Gruppe des **aNHC**.

Radikalstabilisierung durch NHCs

Neben der Diskussion der elektronischen Struktur *N*-heterocyclischer Carbene ist im Rahmen dieser Arbeit insbesondere ihre Fähigkeit, offenschalige Spezies effizient zu stabilisieren, von besonderem Interesse. Wie in Abbildung 16. gezeigt, wurden Carbene nicht nur eingesetzt, um als redoxaktive Liganden radikalische Metallkomplexe bzw. Metalloradikale zu stabilisieren,^[208] sondern auch Kohlenstoff-, Bor-^[209] oder Silizium-basierte^[210] Radikale.^[211] Ein Beispiel für die Stabilisierung Kohlenstoff-basierter Radikale ist das bereits oben angesprochene Radikal-Kation des **TTF** (**TTF^{•+}**).^[84,85] GHADWAL *et al.*^[91,212] und MANDAL *et al.*^[213] konnten darüber hinaus auch zeigen, dass die Reduktion eines 2-Phenylimidazoliumsalses bzw. 2-Phenylimidazoliniumsalses zu einem, unter Inertgasatmosphäre erstaunlich stabilen, neutralen Radikal führt, das mittels eines weiteren Äquivalents KC_8 weiter zu einem stabilen Anion reduziert werden kann.^[214] Ferner gelang die Isolation des bis-NHC-stabilisierten Triazenylnradikals **CI**,^[124] des NHC-Stickoxidadduktes **CXLII**,^[215] luftstabiler CAAC-stabilisierter Carboxy-Radikale (**CXLIII**)^[216] und einer Reihe Carben-basierter organischer Diradikale (**CXLV**).^[217] Die Radikal-Anionen mehrerer BRESLOW-Intermediate (**CXLIV**) konnten nicht nur isoliert werden, sondern wurden auch als starke Reduktionsmittel eingesetzt.^[218]

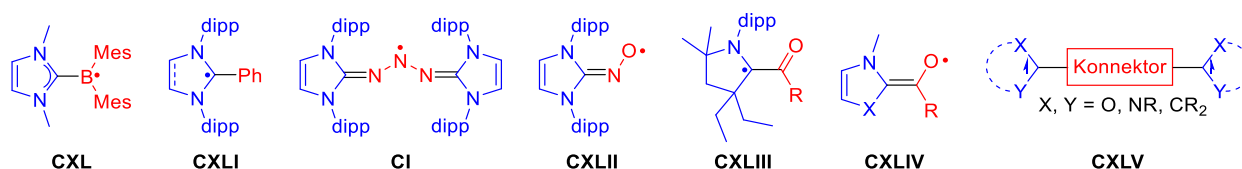


Abbildung 16. Übersicht über NHC-stabilisierte Hauptgruppenradikale.

Die hier gezeigte Bandbreite an NHC-stabilisierten Radikalen legt die Frage nahe, welche Eigenschaften NHCs und insbesondere CAACs zu derart privilegierten Substituenten stabiler Radikale machen. Neben generellen Untersuchungen zu Substitutionsmustern und (nicht-)kovalenten Effekten, die sich positiv auf die Stabilität organischer Radikale auswirken,^[219] wurde von MUNZ *et al.* die Stabilität verschiedener Carben-stabilisierter Radikale genauer analysiert.^[220] Zur Beschreibung der Stabilität nutzten die Autoren auf hohem quantenchemischen Niveau bestimmte Radikal-stabilisierungsenergien (RSE, ΔH eines isodesmischen Wasserstoffatomtransfers) und die Interaktion des SOMOs mit Donor- bzw. Akzeptororbitalen des Carbens, um eine Separation der Capto-Dativen-Stabilisierungsenergie in ihre einzelnen Komponenten zu erzielen. Auf diese Weise konnten sie intuitiv nachvollziehbar zeigen, dass Kupfer-, Magnesium- oder Bor-Radikale primär durch Capto-Interaktionen stabilisiert werden. Hier nimmt die RSE folglich mit der π -Akzeptorstärke des Carbens zu. Interessanterweise genügt diese Beschreibung für Kohlenstoffradikale nicht. Hier ist eine weitere π -Donor-Komponente des Carbens zu berücksichtigen, die sich typischerweise aus einer Interaktion mit dem HOMO-1 des Carbens ableiten lässt. Dieses Zusammenspiel aus Capto-Dativen-Interaktionen führt in erster Näherung auch dazu, dass Carbene mit geringem HOMO-LUMO-Abstand Kohlenstoff-basierte Radikale effektiver stabilisieren und Carbene eine Vielzahl anderer Heterocyclen in ihren stabilisierenden Eigenschaften übertreffen. Strukturell interessant ist an dieser Stelle ebenfalls, dass die berechneten Löwdin-Spindichten eines Carben-stabilisierten CH_2 -Radikals auf dem Carben-Kohlenstoff nahezu null sind, während der Großteil der Spindichte in schwachen π -Akzeptorsystemen auf dem exocyclischen Methylidenfragment lokalisiert ist. Diese Beobachtung stimmt gut mit in dieser Arbeit vorgestellten, NHC-stabilisierten Radikalen überein

(siehe unten). Als weiterer stabilisierender Faktor wird hier zudem die bereits durch COOTE *et al.* beschriebene Verteilung der Spin-Dichte über ein ausgedehntes π -System angeführt.^[221]

2.4.2 Überblick über *N*-heterocyclische Olefine

Wird ein Carben formal um ein Alkylden-Fragment (Abbildung 17, links) erweitert, erhält man die entsprechenden *N*-heterocyclischen Olefine (**NHO**). Diese können konzeptionell auch als Desoxy-BRESLOW-Intermediate verstanden werden (Abbildung 17, rechts). Die Chemie der NHOs wurde in mehreren Übersichtsartikeln zusammengefasst, daher soll an dieser Stelle nur ein kurzer Überblick über ihre grundlegenden Eigenschaften gegeben werden.^[222–224]

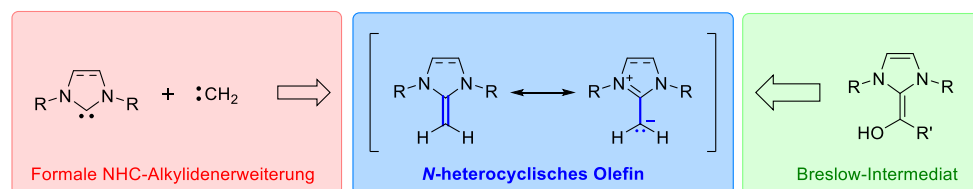


Abbildung 17. Konzeptionelle Beschreibung von NHOs, sowie Polarisierung des Olefins (Ylen) durch die Schreibweise als Ylid mit Ansammlung negativer Ladung auf dem exocyclischen Methylidenfragment.

Die erste Beschreibung *N*-heterocyclischer Olefine geht bereits auf einen Bericht von SCHÄFER *et al.* aus 1967 zurück, der **CXLVI** isolierte (Abbildung 18).^[225] Die meisten frühen Berichte über diese Klasse polarisierter Olefine nutzten jedoch noch starke Akzeptorsubstituenten an dem exocyclischen Fragment, was die Reaktivität der NHOs durch eine stärkere Delokalisierung der Ladungsdichte deutlich verringert (z. B. **CXLVII**).^[226] Eine Ausnahme hiervon bildet der von KASKA *et al.* isolierte Imidazolin-basierte NHO **CLI**, der NMR-spektroskopisch untersucht wurde und dessen Koordinationschemie an Pt(II) ein erstes Beispiel eines NHO-Übergangsmetallkomplexes darstellt.^[227] HEUSCHMANN *et al.* nutzen Alkyl-substituierte NHOs (**CXLVIII**) in inversen Diels-Alder Reaktionen und diskutierten die ungewöhnliche Polarisierung der Imidazolin-NHOs erstmals eingehend.^[228] Ebenso wurden von QUASt *et al.* vergleichsweise instabile Tetrazol-basierte NHOs (**CXLIX**) und deren photochemische^[229] und thermische^[230] Umlagerungsreaktionen beschrieben. Im Rahmen dieser Arbeit ist auch das von OLLIS *et al.* 1976 beschriebene mesoionische *N*-heterocyclische Olefin **CL** von Interesse. Diese wird jedoch ebenfalls durch starke Akzeptor-Substituenten stabilisiert.^[231]

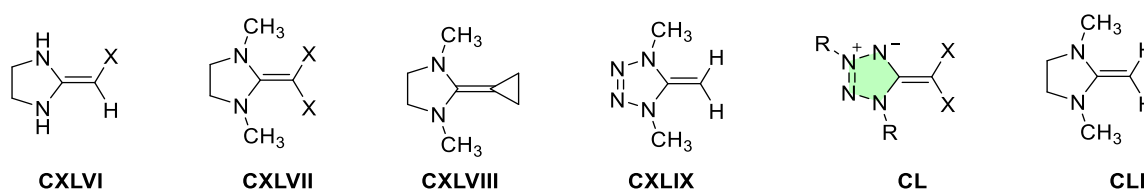
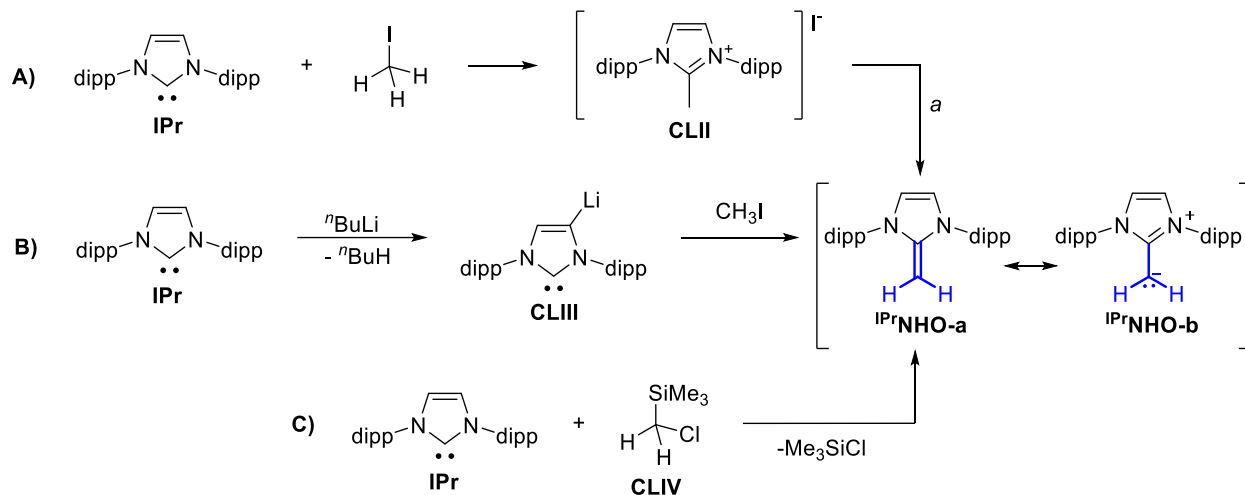


Abbildung 18. Übersicht über erste Literaturbeispiele isolierter (η)NHOs. X = NO₂, CN, CO₂R.

Breiteres Interesse an NHOs entstand jedoch erst nach der Isolation der ersten Imidazol-basierten NHCs und Berichten von KUHN *et al.* zur Deprotonierung eines Pentamethyl-Imidazoliumsalzes zu einem sehr elektronenreichen, ylidischen Olefin.^[232] Dieselbe Gruppe zeigte zudem, dass NHOs *end on* (η^1) mit der exocyclischen CH₂-Gruppe an frühe Übergangsmetalle koordinieren können.^[233] Moderne Methoden zur Darstellung von NHOs nutzen einen der folgenden drei Wege: Ein NHC wird mit einem Äquivalent Methyljodid umgesetzt (Schema 16A). Das hieraus resultierende Salz kann entweder isoliert und in einer zweiten Stufe deprotoniert werden oder reagiert direkt unter den gewählten Reaktionsbedingungen mit einem zweiten Äquivalent Carben zu dem entsprechenden NHO.^[234] In der zweistufigen Vorgehensweise werden typischerweise entweder KH,^[235,236] *n*BuLi^[237] oder *t*BuLi^[232] als Base eingesetzt. Zweitens kann ein Imidazol-basierter NHC im Rückgrat (C4) durch Zugabe eines Äquivalents *n*BuLi deprotoniert werden.^[238]

Wird **CXLVII** mit einem Äquivalent MeI umgesetzt, reagiert dieses direkt zu **IPrNHO** (Schema 16B). Der dritte Weg (Schema 16C) nutzt (TMS)CH₂Cl als direkte CH₂-Quelle, die durch Umsetzung mit **IPr** in einer Stufe **IPrNHO** ergibt.^[239] Die Reaktion verläuft vermutlich über das Intermediat [IPr-CH₂-SiMe₃]Cl. Es ist allerdings zu beachten, dass die Methoden B und C auf Imidazolyl-NHOs beschränkt sind.



Schema 16. Übersicht über unterschiedliche Zugänge zu klassischen NHOs. *a*: Als Base kann entweder ein zweites Äquivalent **IPr** reagieren oder es wird ein Äquivalent KH oder *n*-BuLi eingesetzt. **CLII** kann auch isoliert und in einem zweiten Schritt deprotoniert werden.

Die Doppelbindung der NHOs lässt sich als eine, je nach Heterocyclus unterschiedlich gewichtete Resonanz der Grenzstrukturen **NHO-a** und **NHO-b** verstehen. Der Anteil von **NHO-b** bedingt die Lokalisierung negativer Ladung auf der exocyclischen Alkylden-Gruppe, während insbesondere bei Imidazolium-NHOs die positive Ladung im Ringsystem durch einen signifikanten Gewinn an Aromatizität stabilisiert wird. Die Effizienz der Ladungsstabilisierung hat maßgeblichen Einfluss auf mehrere physikalisch-chemische Parameter wie z. B. die Basizität^[240] oder Protonenaffinität.^[241] So sind Imidazolium- oder Triazolium-NHOs um ein bis zwei pK_a Einheiten basischer als ihre NHC-Analoga, da hier der Energiegewinn aus der Aromatizitätssteigerung deutlicher zum Tragen kommt.^[242] Dies hat auch zur Folge, dass der Trend im Fall von gesättigten Heterocyclen umgekehrt ist und Imidazolin-NHOs weniger basisch sind als die entsprechenden Carbene.^[242] Es ist ferner zu bemerken, dass im Fall der gesättigten NHOs auch nur eine geringfügige Änderung des pK_a-Werts durch den Wechsel von fünf zu sechs Ringgliedern festzustellen ist, während die Aufweitung des NCN-Winkels in einer deutliche Steigerung der Basizität (**5-satNHC**: 22.7, **6-satNHC**: 27.60; **5-satNHO**: 17.00, **6-satNHO**: 19.00, siehe Abbildung 19) der NHCs resultiert.^[242]

pK_aH	19.00	27.60	17.00	22.70	19.95	19.40
N	18.68	--	18.11	--	17.80	21.72

Abbildung 19. Übersicht über die Basizität und die Nucleophilie ausgewählter NHOs.^[242]

Interessanterweise repräsentieren NHOs eines der Struktur motive, in welchem die Lewis-Basizität (thermodynamische Messgröße) nicht mit der Nucleophilie (kinetische Messgröße)

korreliert und beide Parameter partiell unabhängig voneinander optimiert werden können.^[241] So sind alle geläufigen NHOs stärkere Nukleophile als z. B. PPh₃, DMAP oder DBU. Gleichzeitig sind Benzimidazol-basierte NHOs deutlich potentere Nukleophile (N=19.84) als isostrukturelle Systeme ohne Benzanellierung (N=17.80), während sich ihre Basizität gegenläufig verhält.^[242] Neben einer Modifikation des Rückgrats können die Nukleophilie bzw. Basizität auch durch die Substituenten des exocyclischen Kohlenstoffs unabhängig voneinander moduliert werden. Eine Erhöhung des sterischen Anspruchs führt einerseits zu einer verminderten Nukleophilie, andererseits hat sie eine Rotation des CR₂-Fragmentes zur Folge. Diese Rotation wiederum bedingt eine weitere Schwächung der C=C-Doppelbindung bei gleichzeitiger Ladungsverschiebung auf das exocyclische Kohlenstoffatom.^[241] Dieses reagiert eher wie ein schwach resonanzstabilisiertes Carbanion und weist eine deutlich erhöhte Basizität auf. Diese strukturelle Trennung zwischen zwei, in den meisten Fällen eng miteinander verknüpften Parametern begründet das Interesse an NHOs insbesondere in der Polymersynthese.^[223] Hier werden sie als höchst aktive Katalysatoren eingesetzt, wobei strukturverwandte Systeme den Wechsel zwischen unterschiedlichen Polymerisationsmechanismen erlauben und somit deren mechanistisches Verständnis und eine weitgehende Optimierung ermöglichen.^[243,244] Auch die Kombination aus NHOs mit verschiedenen Magnesium- oder Aluminium-basierten Lewis-Säuren hat Anwendung in der Synthese von aliphatischen Polycarbonaten^[245] oder der Polymerisation von Lactonen^[246] gefunden.^[247,248] Ein weiteres Anwendungsgebiet der NHOs als starke Nukleophile ist die Organokatalyse (Übersicht siehe Abbildung 20).^[224] So binden sie reversibel CO₂, wobei ΔG_{Addukt} stark von dem Rückgrat des eingesetzten NHOs, sowie den elektronischen Einflüssen von dessen Substituenten abhängt. Im Allgemeinen ist die Bindungsenthalpie etwas geringer als im Fall von NHC-CO₂-Addukten, jedoch hat der sterische Anspruch der Substituenten durch den größeren Abstand vom reaktiven Zentrum deutlich weniger Einfluss als im Fall der NHCs.^[240] Die hohe Reversibilität der CO₂-Bindungsbildung durch NHOs hat zur Folge, dass die Addukte weniger dazu tendieren, thermodynamische Senken zu sein, die Sackgassen in einem Katalysezyclus darstellen. Dies ermöglicht den Einsatz von NHOs zur katalytischen Funktionalisierung von CO₂ (Abbildung 20 A). So übertreffen NHOs die Aktivität von NHCs in der carboxylativen Cyclisierung von Propargylalkoholen.^[249] Ferner katalysieren sie die Ringöffnung von Epoxiden^[250] oder Aziridinen^[251] mit CO₂ zu den entsprechenden cyclischen Carbonaten bzw. als einzelne Diastereomere gebildeten 5-Oxazolidinonen. Zudem ermöglichen sie die Verwendung von CO₂ in Kombination mit 9-BBN als CO-Äquivalent in der Carbonylierung von Aminen zu Amiden.^[251] Weiterhin wurden sie zur (chiralen) Hydrosilylierung von Carbonylverbindungen und der dehydrogenativen Silylierung von Alkoholen eingesetzt (Abbildung 20 B).^[252] In letzterem Fall wird davon ausgegangen, dass sie als Base den Alkohol deprotonieren und somit dessen Nukleophilie gegenüber einem Angriff auf das Silan erhöhen. Untersuchungen an NHO-Boran-Komplexen zeigten, dass NHOs als Katalysatoren für die Hydroborierung von Ketonen eingesetzt werden können (Abbildung 20 C).^[253] Ferner wurden NHOs als potente Katalysatoren in Fest-/Flüssig-Phasentransfer-Alkylierungen eingesetzt.^[254] Auch hier reagiert der NHO als kinetisch aktive Base, die in ihrer Effizienz NHCs oder klassische Phasentransferkatalysatoren bei weitem übertreffen. Weiterhin wurden NHOs sowohl als Nukleophile in der Ringöffnungspolymerisation von Epoxiden eingesetzt, als auch in Kombination mit schwachen, sterisch stark gehinderten Lewis-Säuren wie MeAl(4-Me-2,6-^tBu₂-C₆H₂O)₂ zur Polymerisation von Methacrylaten eingesetzt. Hierbei ist insbesondere die hohe Effizienz der Initiation hervorzuheben, die sowohl eine exzellente Kontrolle der Reaktion (geringe Dispersion) bei hoher molare Masse des gebildeten Polymers erlaubt, wobei auch die Bildung von Copolymeren problemlos möglich ist.^[255] Ein weiterer experimenteller Anhaltspunkt für die hohe Nukleophilie der NHOs ist die Aktivierung

von C-F-Bindungen elektronenarmer Aromaten, welche nach nachfolgender Deprotonierung des Intermediates zu einem Perfluoraryl-substituierten NHO führt.^[256]

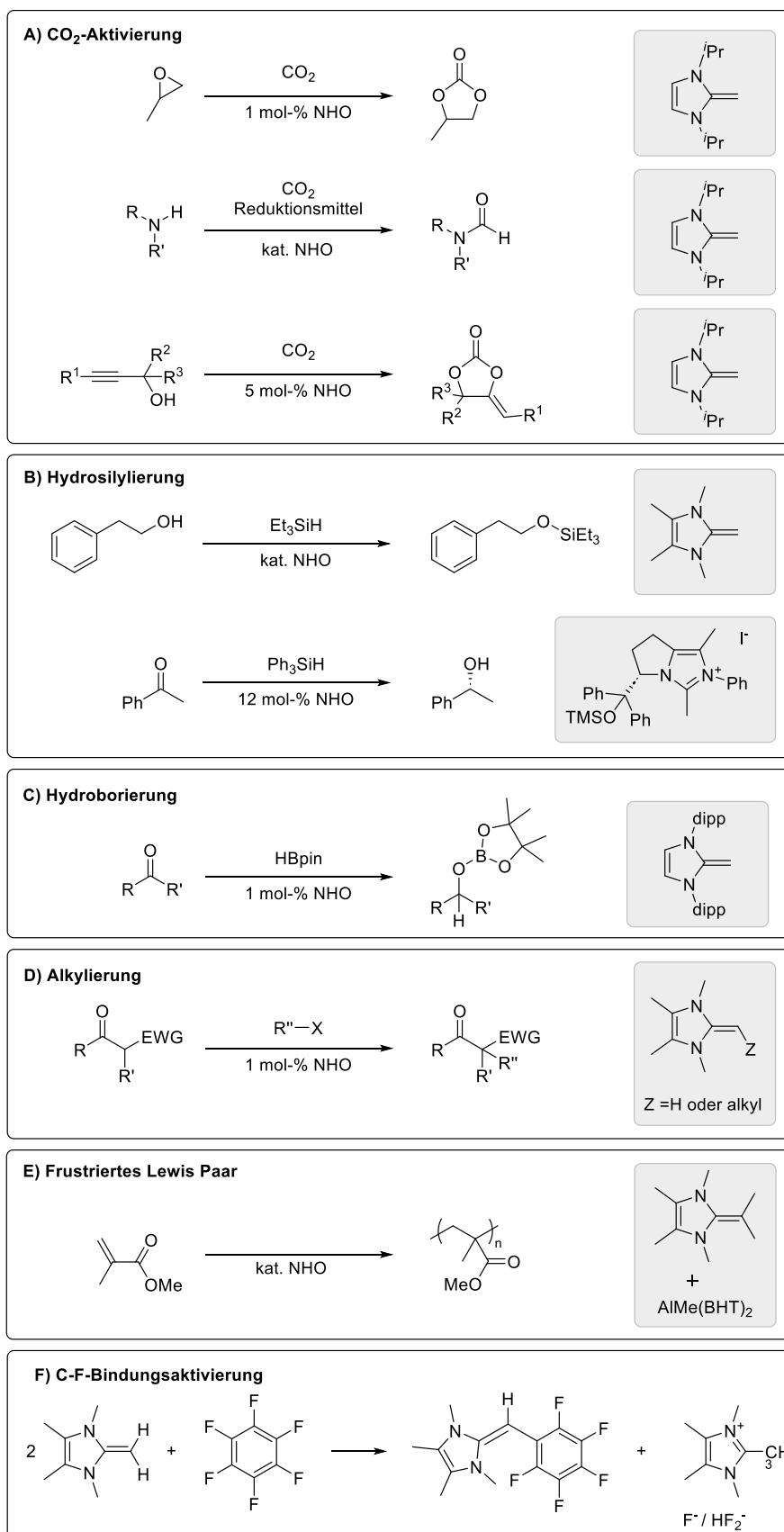


Abbildung 20. Übersicht über katalytische Anwendungen von NHOs und deren Reaktionen mit organischen Substraten.

Basierend auf der oben beschriebenen elektronischen Bindungspolarisation reagieren NHOs in der Koordinationschemie als starke, quasi ausschließliche σ -Donoren, da kein Orbital zur Ausbildung einer π -Rückbindung zur Verfügung steht.^[239,257] Diese Bindungssituation spiegelt sich auch in sehr niedrigen TEP-Werten wider, welche in Bezug auf Donierung von Elektronendichte Carbene noch deutlich übertreffen. Eine MO-Analyse deutet auf ein Rh-zentriertes HOMO des Komplexes hin, während es im freien NHO die C=C- π -Bindung das HOMO darstellt.^[239] Wichtig ist allerdings, dass die NHO-Metallbindungen schwächer sind als NHC-Metallbindungen. So verdrängt z. B. ein klassischer NHC einen analogen NHO-Liganden aus der Koordinationssphäre des entsprechenden Rhodium(I)komplexes (Abbildung 21). Dies lässt sich dadurch begründen, dass die NHC-Rh-Bindung thermodynamisch durch ihre höhere Bindungsordnung begünstigt ist, welche in dem Anteil an $d_{\text{Rh}}-p_{\pi}$ -Rückbindung der Rh-NHC-Bindung begründet liegt. Es ist hierbei auch hervorzuheben, dass der TEP kein adäquates Maß für die Bindungsstärke eines Liganden an das Zentralatom eines Komplexes darstellt.^[258]

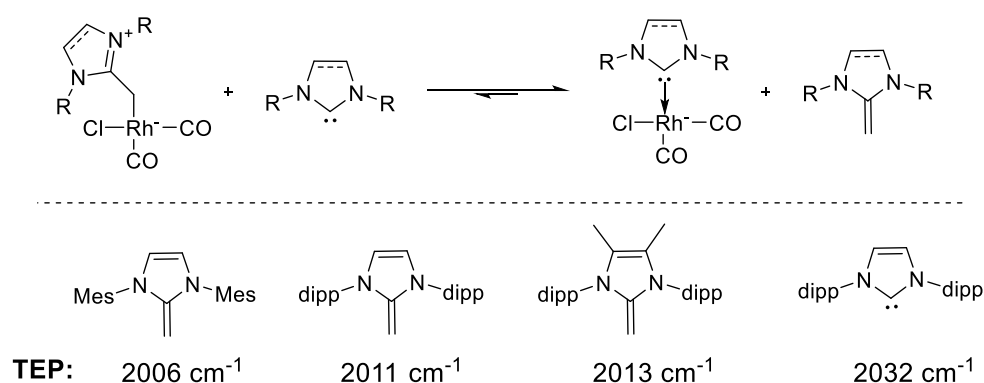


Abbildung 21. Reaktion von NHO-[Rh]-Komplexen mit NHCs, sowie Übersicht über TEP-Werte unterschiedlicher NHOs.^[239]

In der Hauptgruppenchemie zeigen sich weitere Unterschiede zwischen NHOs und NHCs. So wurde bereits in frühen Studien zur Koordination an GaX_3 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) berichtet, dass NHOs bedingt durch ihre starken Donoreigenschaften und ein deutlich niedrigeres *buried volume* zur Bildung der vergleichsweise seltenen ionischen Addukte $[\text{NHO}_2\text{GaX}_2][\text{GaX}_4]$ neigen, während NHCs die erwarteten 1:1 Addukte bilden.^[259] Ferner wurden NHOs zur Stabilisierung der höchst elektronenarmen dikationischen Boreniumverbindung $[\text{Cp}^*\text{B-NHO}]^{2+}$ eingesetzt.^[260] Hier führt die abgewinkelte Koordinationsgeometrie der NHOs zu einer Repulsion des Cp^* -Ligandens, wodurch dessen Donorfähigkeit deutlich reduziert wird und die resultierende Verbindung deutlich Lewis-azider ist. Zudem konnten RIVARD *et al.* NHOs sowohl zur Darstellung an $\text{W}(\text{CO})_5$ koordinierter Zinn(II)- und Germanium(II)-Hydride einsetzen,^[234] als auch durch erneute Deprotonierung der exocyclischen CH_2 -Gruppe des NHOs ein erstes Beispiel eines stabiles freies Divinyl-Germylen isolieren.^[261] Die Chemie der, aus der Deprotonierung der NHOs resultierenden *N*-heterocyclischen Vinylfragmente (NHV) wurde insbesondere durch GHADWAL *et al.* weiterentwickelt und zur Stabilisierung diverser weiterer, niedervalenter Hauptgruppenelementverbindungen eingesetzt.^[262]

3. Pyrylene

Die in diesem Kapitel vorgestellten Resultate sind bereits Teil der folgenden Publikation:

P. W. Antoni, M. M. Hansmann *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 14823–14835.

Die Isolation einiger Verbindungen wurde durch Truc Lam Pham im Rahmen eines Praktikums (Masterstudiengang Chemie) und JProf. M. M. Hansmann, der ebenfalls die in diesem Kapitel gezeigten DFT-berechnungen durchführte, unterstützt. Dr. C. Golz hat die Messungen und Strukturverfeinerung der vorgestellten Kristallstrukturen durchgeführt. Die gezeigte CASSCF-Rechnung wurde durch Prof. D. Munz durchgeführt.

3.1 Konzept

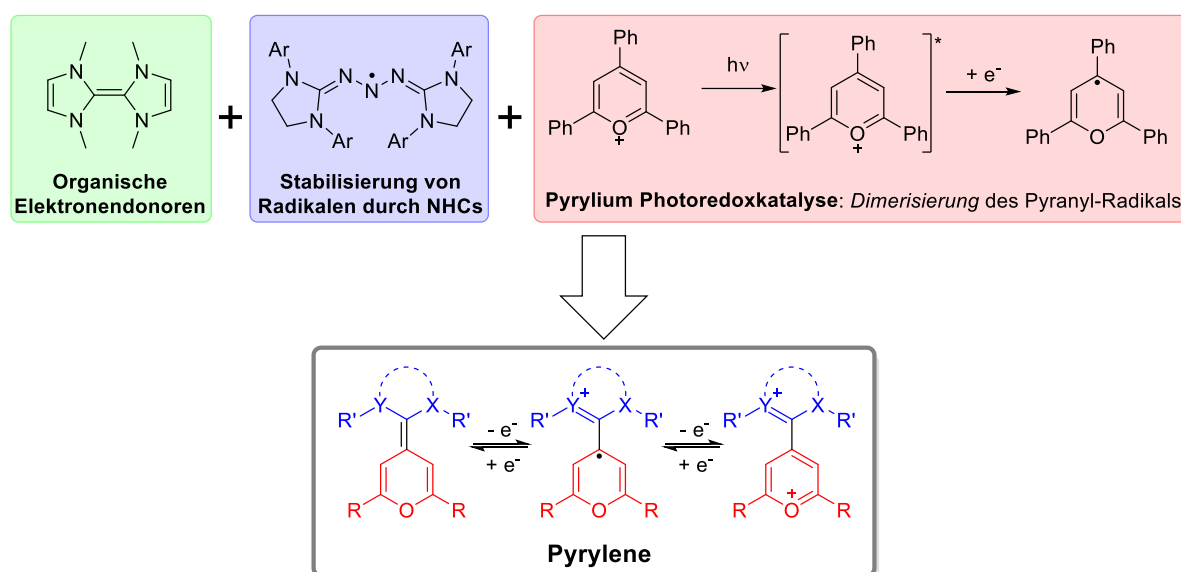


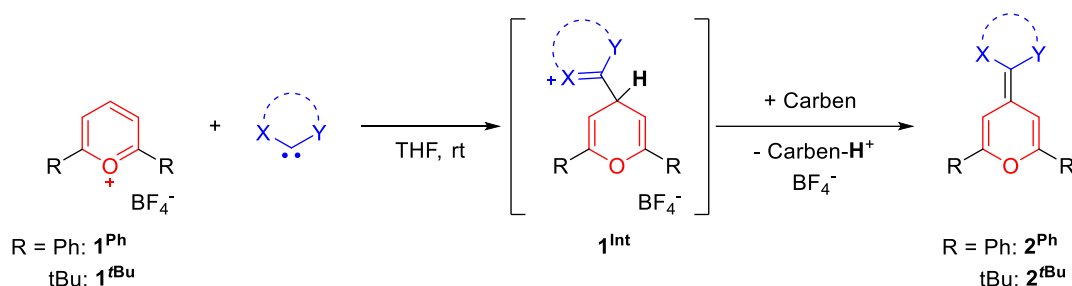
Abbildung 22. Konzept der Pyrylium-Carben-Hybride (**Pyrylene**).

Die in der vorliegenden Arbeit vorgestellten organischen Hybridmoleküle bestehen aus mindestens zwei funktionalen Untereinheiten, die durch einen Konnektor verknüpft sind. Die Verknüpfung erfolgt dabei in der Weise, dass die Eigenschaften der Hybridverbindung aus physikalisch-chemischen Messgrößen der Edukte vorhergesagt werden können. Dies erlaubt es, maßgeschneiderte Verbindungen für die gewünschte Anwendung durch ein einfaches „Baukastenverfahren“ darzustellen. Es ist dabei weiterhin wünschenswert, wenn der Konnektor eine weitere nutzbare Eigenschaft zur Hybridverbindung beisteuern kann, sodass diese deutlich mehr ist als die Summe ihrer Bausteine. Das erste Ziel zur praktischen Erprobung dieses abstrakten Konzeptes war die Darstellung neuartiger, Pyrylium-basierter Photoredoxkatalysatoren. Diese Klasse stark oxidativer Photoredoxkatalysatoren ist in ihrer Anwendung deutlich durch die Instabilität des kationischen Heterocyclus gegen über nukleophilen Angriffen und der im Katalysezyklus intermediär gebildeten Pyrylradikale limitiert. Um insbesondere die Radikalstabilität des Systems zu erhöhen, wurde die Kombination des Pyryliumheterocyclus mit einem NHC als zweitem Baustein angestrebt, um einen sehr langlebigen und gleichzeitig äußerst aktiven Photoredoxkatalysator darzustellen (Abbildung 22). Die Verknüpfung kann in diesem Fall durch eine einfache Additions-Deprotonierungsstrategie erfolgen. Hierbei wird als Verbindungselement ein sehr elektronenreiches Olefin gebildet,

welches wiederum als redoxaktiver Baustein und starker Elektronendonator der Hybridverbindung weitere interessante Eigenschaften verleiht. So führt die Mono-Oxidation zur Bildung eines durch den NHC stabilisierten, Pyranyl-Radikal-Kations. Dieses erlaubt strukturelle Einblicke in die Chemie der Pyranylradikale, die bis dato nur als transiente Intermediate mittels EPR- und UV-Vis-Spektroskopie nachgewiesen werden konnten, jedoch nicht als Monomere im Festkörper charakterisiert wurden. Das durch zweifache Oxidation gebildete Dikation sollte aufgrund der hohen positiven Ladung sowohl eine starke Lewis-Säure sein als auch als Photoredoxkatalysator den Zugang zu ungewöhnlich hohen Oxidationspotentialen ermöglichen. Im Rahmen der Photoredoxkatalyse liegt ein weiterer Vorteil der Hybridverbindungen darin, dass das durch Elektronenübertragung gebildete Radikal-Kation keine Neutralverbindung ist, wodurch die Wahrscheinlichkeit eines *back electron transfers* des Substrats auf den Katalysator durch die COULOMB-Repulsion der beiden kationischen Spezies deutlich verringert wird.

3.2 Synthese und Struktur

Der synthetische Zugang zu Pyrylenen (**Pyrylium-Carben-Hybriden**) ist konzeptionell äußerst einfach. Hierfür wird ein Äquivalent eines 2,6-disubstituierten Pyryliumsalzes (**1**) in THF-Lösung mit zwei Äquivalenten eines Carbens umgesetzt. Das erste Äquivalent des Carbens addiert auf die 4-Position des elektronenarmen Heterocyclus unter Bildung des Intermediats **1^{Int}**, während das zweite Äquivalent als Base reagiert und **1^{Int}** in das Hybridmolekül **2** überführt (Schema 17). Als einziges Nebenprodukt fällt das protonierte Carben als unlösliches Salz an, von welchem das Produkt durch Extraktion mit Pentan oder Et₂O abgetrennt werden kann. Beispielhaft ergibt dieses Vorgehen bei der Umsetzung von 2,6-Di-*tert*-butyl-Pyryliumtetrafluoroborat mit **IMes**, **sIMes** oder **^{Et}CAAC** die entsprechenden Pyrylene (**2**) in guten Ausbeuten von 72 %–82 % als orange bis tiefrote Feststoffe (Abbildung 23). Das zurückbleibende protonierte Carben wurde im Falle der Reaktionen mit **sIMes** und **^{Et}CAAC** isoliert und mittels NMR-Spektroskopie charakterisiert. Diese wurden in ausreichender Reinheit erhalten, um erneut zu den entsprechenden Carbenen deprotoniert und somit vollständig recycelt werden zu können.



Schema 17. Synthese der Pyrylene **2** durch eine Additions-Deprotonierungsstrategie.

Aufgrund der thermischen Instabilität des **DAC** wurde bei der Synthese des DAC-Pyrylens **2d^{tBu}** das freie Carben *in situ* bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ in THF dargestellt und die erhaltene Lösung ohne weitere Aufreinigung mit dem entsprechenden Pyryliumsalz umgesetzt. In diesem Fall war es nicht möglich, das erhaltene Gemisch mittels einfacher Extraktion mit unpolaren Lösungsmitteln und durch Waschen mit unpolaren Lösungsmitteln aufzureinigen. Erfreulicherweise erwies sich die Zielverbindung **2d^{tBu}** jedoch als luftstabil, sowie auch kurzzeitig inert gegenüber Silicagel, sodass die Isolation nach säulenchromatographischer Auftrennung mit guter Ausbeute (68 %) gelang.

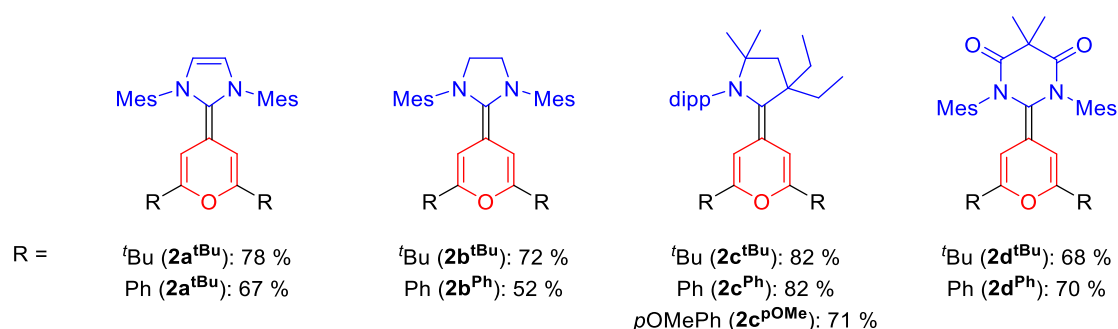


Abbildung 23. Übersicht über die Hybridmoleküle, welche im Rahmen dieser Arbeit dargestellt werden konnten.

Die vorgestellte Methodik ist nicht auf 2,6-Dialkylpyryliumsalze beschränkt. So wurde ebenfalls die analoge Reihe der 2,6-Diphenylpyrylene in guten Ausbeuten (52 %–82 %) dargestellt. Hier erwies sich nur die Aufreinigung der **sIMes**-Hybridverbindung (**2b^{Ph}**) als problematisch, da mehrere Versuche fehlschlagen, das nach Extraktion mit Et₂O erhaltene Rohprodukt mit Pentan

oder HMDSO weiter aufzureinigen. Da die Verbindung luftempfindlich ist, war eine klassische Säulenchromatographie wenig vielversprechend. Es gelang jedoch durch fraktionierte Filtration über gründlich im Hochvakuum bei 250 °C getrocknetem Silicagel unter Stickstoffatmosphäre, die entstandenen Nebenprodukte abzutrennen und eine analytisch reine Probe mit akzeptabler Ausbeute (52 %) zu erhalten. Um den Effekt der 2,6-Substituenten auf die elektronische Struktur der Hybridverbindungen genauer zu bestimmen, wurde zudem durch Umsetzung von 2,6-Bis(4-methoxyphenyl)pyryliumtetrafluoroborat mit ^tBuCAAC die Hybridverbindung **2c^{OMe}** dargestellt.

Einen ersten Hinweis auf die ungewöhnliche elektronische Struktur der Pyrylene ergibt sich bereits aus der Hochfeldverschiebung der Pyranylprotonen (Abbildung 24, blau hervorgehoben), die mit 4.20 ppm (**2d^{tBu}**) bis 5.58 ppm (**2d^{Ph}**) deutlich auf ein dearomatisiertes System hinweisen. Zudem zeigen die sehr elektronenreichen Derivate (**2a** und **2b**) bei Raumtemperatur deutlich verbreiterte ¹H- und ¹³C-NMR-Signale (Abbildung 24). Eine mögliche Erklärung hierfür wäre eine Verringerung der Bindungsordnung der Doppelbindung, wodurch bereits bei Raumtemperatur, spätestens aber bei 60 °C eine Rotation um die partielle Einfachbindung auf der Zeitskala einer NMR-Messung möglich ist.

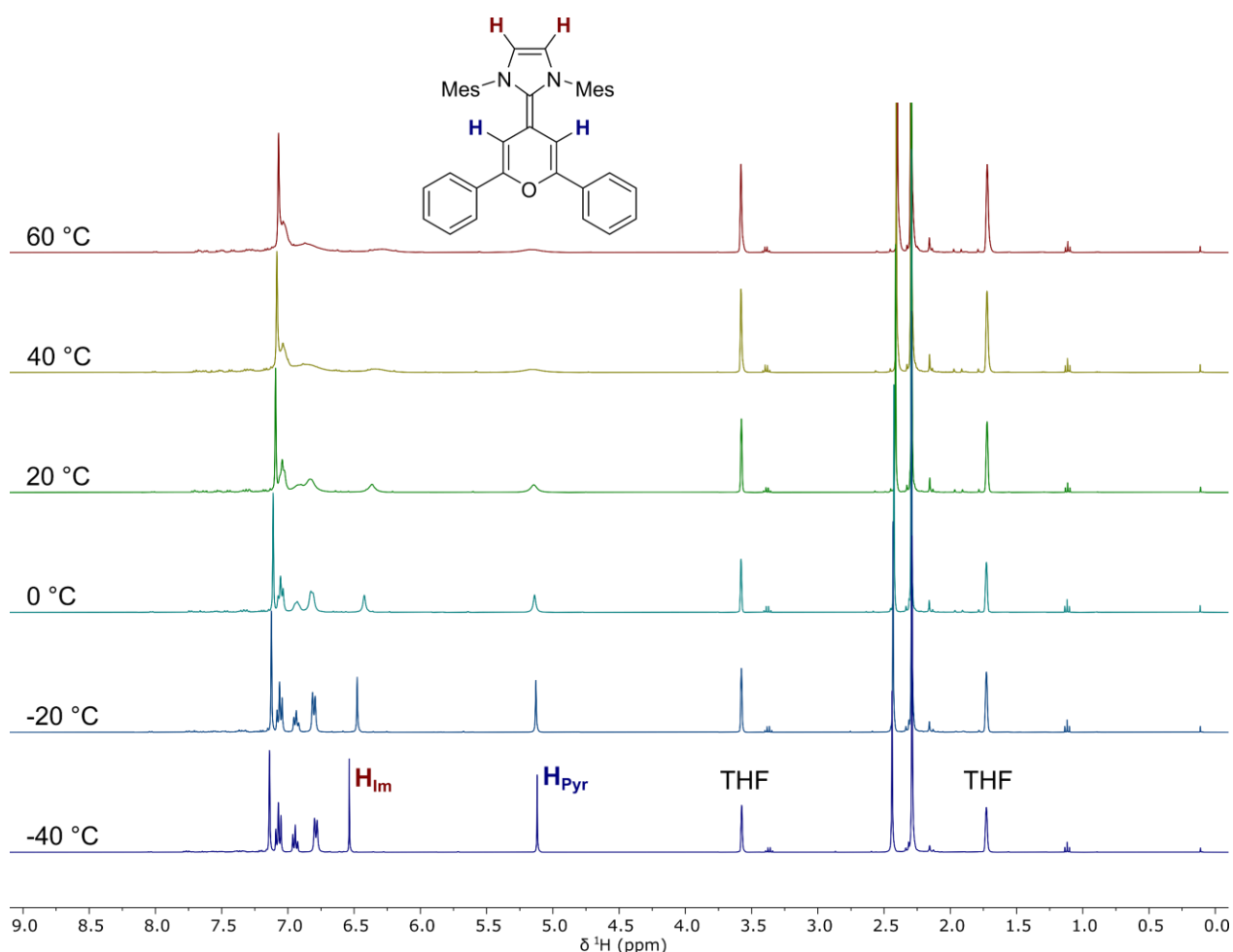
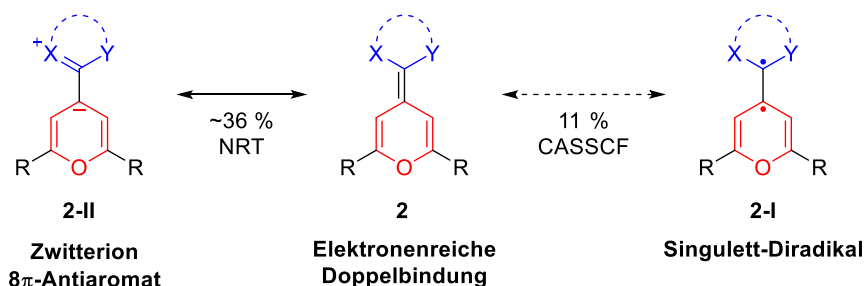


Abbildung 24. Übersicht über temperaturabhängige ¹H-NMR-Spektren (400 MHz, d₈-THF) von **2a^{Ph}**.

Hierbei sind insbesondere zwei weitere Resonanzstrukturen von Interesse (Schema 18). Einerseits kann der Doppelbindung ein gewisser Diradikalcharakter (**2-I**) zugeschrieben werden. Dies ist jedoch nach CASSCF(10,10)/NEVPT2-Rechnungen, die nur einen Diradikalanteil von ca. 11 % vorhersagen, eher als unwahrscheinlich einzustufen. Andererseits kann eine zwitterionische Schreibweise (**2-II**) gewählt werden. Bei dieser Ladungstrennung wird, in

Analogie zu *N*-heterocyclischen Olefinen (NHOs), in diesem Fall neben der energetisch günstigen Ausbildung des aromatischen Imidazoliumsystems ein antiaromatisches 8π -Elektronensystem formuliert, welches energetisch als äußerst ungünstig anzusehen ist. Dennoch sagen *Natural-Resonance-Theory*-Berechnungen (NRT) an einer vereinfachten Modelverbindung (Substituenten des NHCs durch Methylgruppen ersetzt) einen Anteil von 36 % der ladungstrennten Resonanzstruktur an der Gesamtbeschreibung der elektronischen Struktur vorher.



Schema 18. Resonanzstrukturen von **2**, sowie deren quantenchemisch ermittelter Anteil an der elektronischen Struktur von **2**.

Neben der Rotation um die C=C-Doppelbindung kann auch eine Pyramidalisierung der Stickstoffatome der *N*-Heterocyclen und damit einhergehender Dynamik des Schwingens der *N*-Arylsubstituenten als Mechanismus zur Verbreiterung der Signale angenommen werden. Um diese Hypothese zu überprüfen und einen genaueren Einblick in die strukturellen Parameter der Pyrylene zu erhalten, wurden die Molekülstrukturen der vollständigen Reihe der 2,6-Di-*tert*-butylpyrylium-Hybride, sowie zwei weitere Beispiele mit 2,6-Diphenylsubstituenten mittels Röntgeneinkristallstrukturanalyse untersucht. Im Fall der elektronenreichen Derivate **2a^{tBu}**, **2b^{tBu}** und **2b^{Ph}** ist eine deutliche Pyramidalisierung der Substituenten der Stickstoffatome erkennbar, die von einer Drehung der Mesitylsubstituenten aus der Ebene [**2a^{tBu}**: $\angle C_{Ar}-N1-C1-C2$ 31.3° ; **2b^{tBu}**: $\angle C_{Ar}-N1-C1-C2$ 42.1° , **2b^{Ph}**: $\angle N1-C1-C2-C3$ 31.5°] begleitet wird (Abbildung 25). Die Carbeneinheit weist nur eine geringfügige Verkippung gegen die Ebene des Pyrans auf, wobei der maximal beobachtete Winkel bei 28° liegt. Zudem ist eine deutliche Bindungslängenalternanz in der Pyraneinheit festzustellen, was als weiteres Indiz für eine Dearomatisierung interpretiert werden kann. Die Länge der neugeknüpften Doppelbindungen ist mit 1.359 \AA – 1.378 \AA in derselben Größenordnung wie die zentralen C–C-Bindungen ähnlicher, elektronenreicher Olefine (z.B. **TDAE**: 1.341 \AA – 1.362 \AA ,^[263] **TTF**: 1.334 – 1.350 \AA ^[264] oder NHC-Dimeren: **(Ime)₂**: 1.349 \AA).^[265] Es können weiterhin keine signifikanten Unterschiede zwischen der C–C-Bindungslänge elektronenreicher Pyrylene und den elektronenärmeren Derivaten **2c^{tBu}** und **2d^{tBu}** (Abbildung 25) festgestellt werden. Eine quantitative Einschätzung der Beteiligung ladungstrennter bzw. diradikalischer Resonanzstrukturen im Vergleich zu einer klassischen Doppelbindung für unterschiedliche NHCs ist folglich nicht möglich. Die in Abbildung 25 unten gezeigten, weniger elektronenreichen Derivate weisen jedoch im Vergleich zu den oben diskutierten Derivaten keine Rotation der Carbeneinheit gegen die Ebene des Pyrans oder eine Pyramidalisierung der Stickstoffe auf, was in Übereinstimmung mit der weniger starken Polarisierung der Doppelbindung steht.

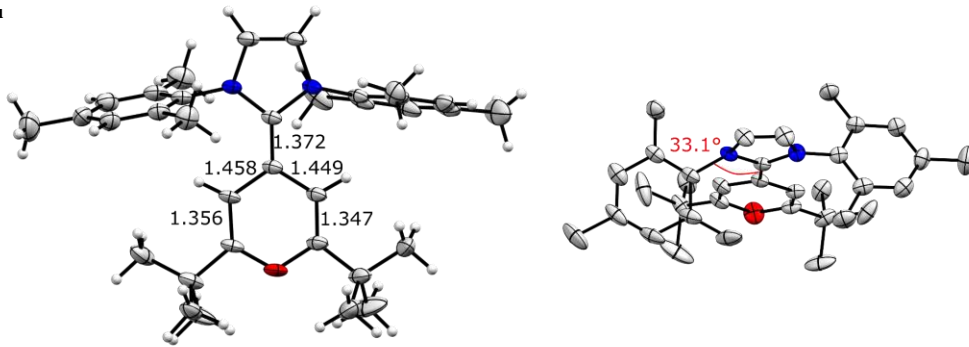
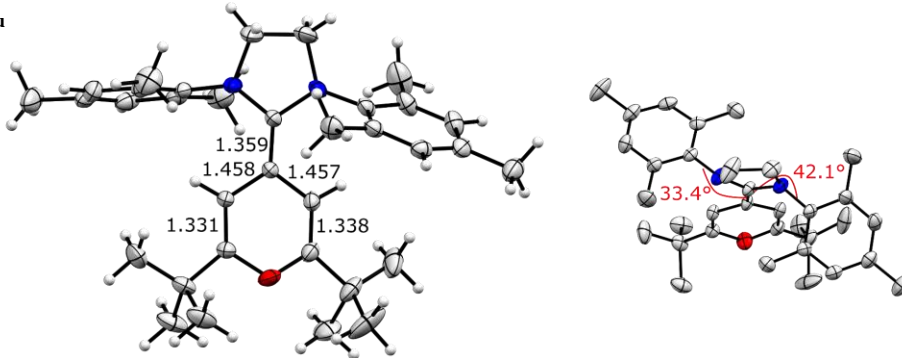
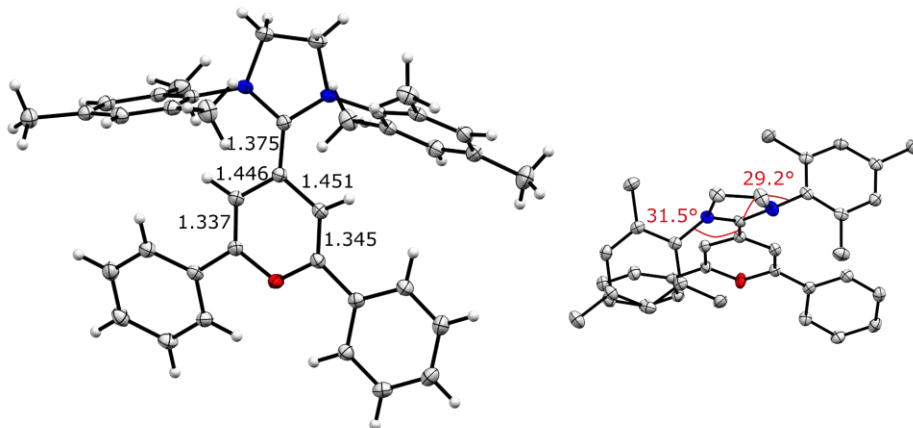
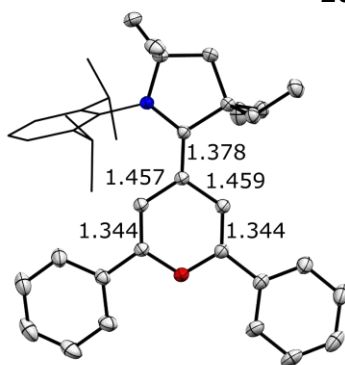
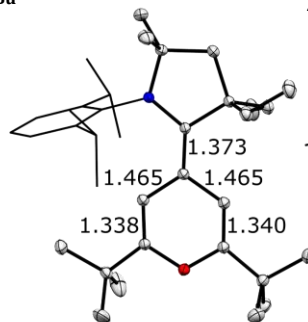
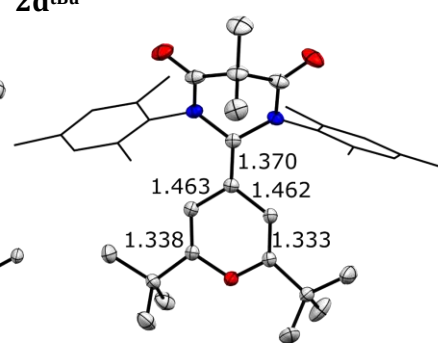
2a^{tBu}**2b^{tBu}****2b^{Ph}****2c^{Ph}****2c^{tBu}****2d^{tBu}**

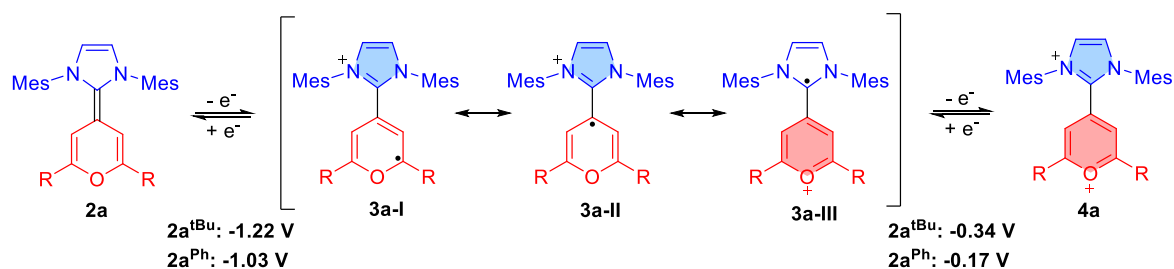
Abbildung 25. Molekülstrukturen der Pyrylene im Festkörper mit Angabe charakteristischer Bindungslängen

in [Å]. Zur besseren Übersichtlichkeit wurde auf die Angabe der Standardabweichung der Bindungslängen verzichtet. Links: **2a^{tBu}** (CCDC: 1876365), **2b^{tBu}** (CCDC: 1876367) und **2b^{Ph}** (CCDC: 1876366). Unten: **2c^{Ph}** (CCDC: 1876368), **2c^{tBu}** (CCDC: 1876369) und **2d^{tBu}** (CCDC: 1876370). Thermische Ellipsoide wurden auf 50 % Wahrscheinlichkeitsniveau dargestellt. Rechts: Festkörperstrukturen der Pyrylene **2a^{tBu}**, **2b^{tBu}** und **2b^{Ph}** wurden mit Angabe charakteristischer Torsionswinkel (rot) in [°] der *N*-Arylsubstituenten der NHCs

abgebildet. Zur besseren Übersichtlichkeit wurden teilweise die Wasserstoffatome ausgeblendet. Die dipp- bzw. Mes-Substituenten der Carbene von **2c^{Ph}**, **2c^{tBu}** und **2d^{tBu}** sind als Wireframe dargestellt. Im Fall von **2d^{tBu}** wurde ein kokristallisiertes Molekül CHCl₃ ausgeblendet.

3.3 Cyclovoltammetrie und Isolation der Oxidationsstufen

Ausgehend von der neutralen Oxidationsstufe der Pyrlylene sind zwei Einelektronen-Oxidationen, zum Radikal-Kation und Dikation, denkbar (Schema 19). Das Produkt des ersten Oxidationsschritts lässt sich hierbei durch eine Reihe mesomerer Grenzstrukturen beschreiben, welche eine Lokalisation des Radikals sowohl auf dem Pyranheterocyclus, wie auch auf der NHC-Einheit zulassen. Dies sollte deutlich zur Stabilität der monomeren Radikale beitragen. Im zweiten Oxidationsschritt wird auch die zweite Untereinheit oxidiert, sodass die Aromatizität des Pirylium-Chromophors wiederhergestellt wird.



Schema 19. Resonanzstrukturen der Oxidationsstufen der **IMes**-Pirylium-Hybride. Formal Hückel-aromatische Systeme sind in den Grenzstrukturen farblich hervorgehoben (ausgefüllt). Angabe der Redoxpotentiale gegen $Fc^{0/+}$ in THF.

Um die jeweiligen Redoxpotentiale zu bestimmen, wurden Cyclovoltammogramme (CV) in THF-Lösung mit nBu_4NPF_6 (0.1 M) als Leitsalz aufgenommen. Die erhaltenen Spektren wurden gegen $Fc^{0/+}$ bzw. $AcFc^{0/+}$ referenziert. In allen Fällen können zwei quasi-reversible Oxidationen beobachtet werden, die mit Ausnahme des Pyrlylens **2d^{Ph}** deutlich separiert sind (Abbildung 26). Im Fall des elektronenreichen Derivats **2a^{tBu}** liegt das Reduktionspotential in derselben Größenordnung wie metallisches Zink oder **TDAE** ($E = -1.18/-1.10$ V vs. Fc/Fc^+ in CH_3CN).^[125,126,266] Das vergleichsweise negative Reduktionspotential kann sowohl durch die ungünstige Polarisierung der Doppelbindung, wie auch durch die Ausbildung jeweils eines aromatischen Systems in beiden Oxidationen erklärt werden. Es zeigt sich, dass das Potential beider Redoxereignisse bei einem Wechsel von *tert*-Butyl- zu Phenyl-Substituenten in 2,6-Position des Pirylium-Heterocyclus um 100–200 mV in positive Richtung verschoben wird. Zudem ist ein deutlicher Einfluss des Carbens auf die erste Oxidation mit einer Potentialdifferenz von knapp 1.19 V [E_{1^0} (**2a^{tBu}**) = -1.22 V bis E_{1^0} (**2d^{tBu}**) = -0.03 V] erkennbar, während die Position des zweiten Redoxereignisses deutlich weniger von der Wahl des Carbens beeinflusst wird [$\Delta E = 0.55$ V; E_{2^0} (**2a^{tBu}**) = -0.34 V bis E_{2^0} (**2d^{tBu}**) = $+0.21$ V]. Dies unterstützt die Hypothese, dass zunächst die NHC-Einheit oxidiert wird, bevor eine Oxidation des Pyrans stattfindet. Um ein Design der Systeme zu ermöglichen, wurde ausgehend hiervon nach einer möglichst einfachen Korrelation der Redoxpotentiale, zu einer für die jeweiligen Carbene spezifischen Messgröße, gesucht. Interessanterweise kann keine lineare Korrelation zu den, über den TEP-Wert ermittelten, Gesamtdonoreigenschaften der Carbene gefunden werden. Läge ein derartiger Zusammenhang zu Grunde, wäre zu erwarten, dass die Addukte des **E^tCAAC** deutlich stärkere Reduktionsmittel wären als die analogen **IMes**-Hybride. Hierbei ist jedoch zu beachten, dass das **E^tCAAC** zwar ein stärkerer Gesamtdonor, jedoch gleichzeitig auch ein stärkerer π -Akzeptor ist. Dies wiederum führt zu der Hypothese, dass die Lage der Pyrlylen-Redoxpotentiale von den σ -Donoreigenschaften nahezu unabhängig ist, und nur der Einfluss des Carbens auf die

Elektronendichte des π -Systems relevant ist. In der Tat besteht eine exzellente Korrelation der Redoxpotentiale der Pyrylene mit der ^{77}Se -NMR-Verschiebung der NHC=Se Addukte (Abbildung 27) bei gleichbleibendem Substitutionsmuster des Pyrans.

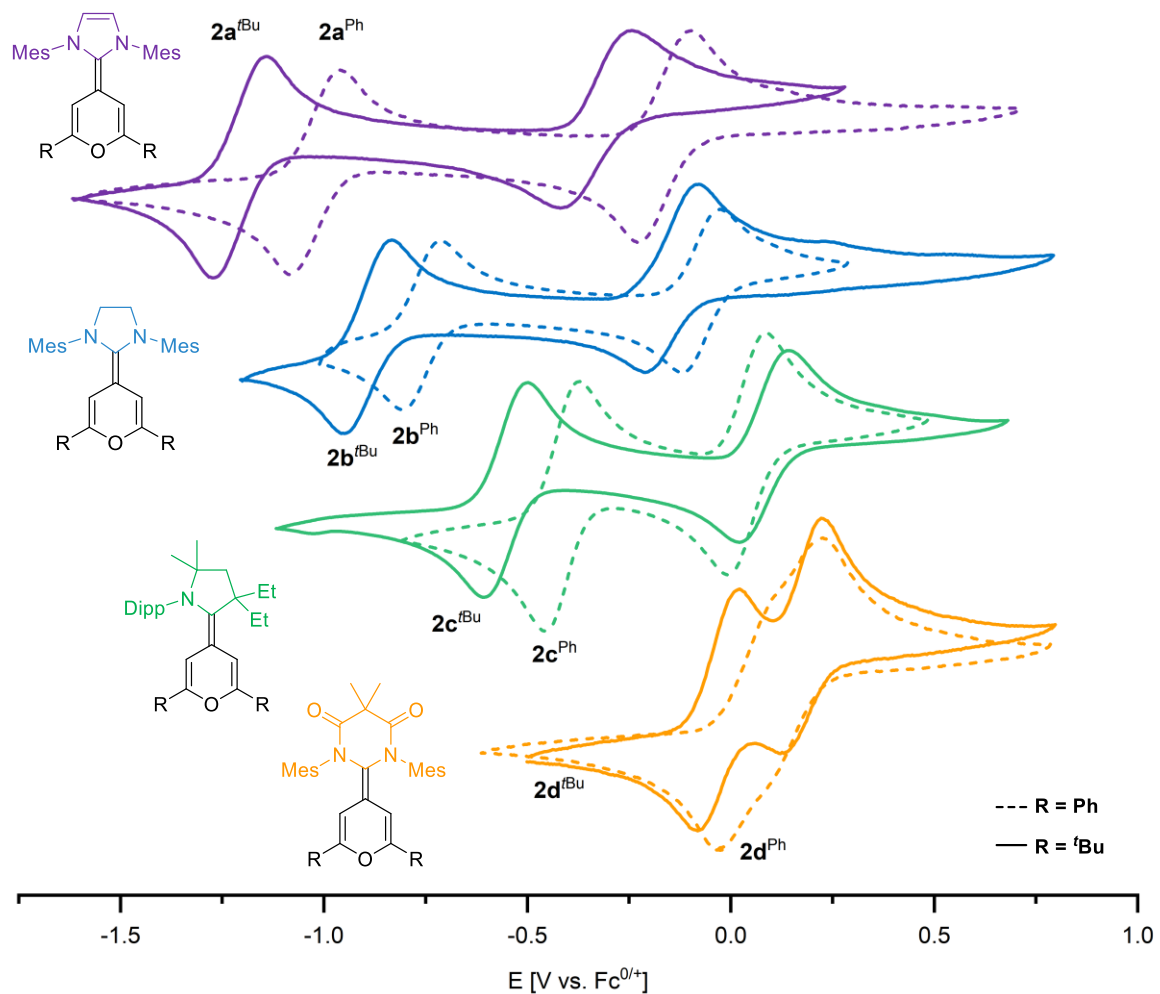


Abbildung 26. Vergleich der Cyclovoltammogramme der Pyrylene (THF, 0.1M $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$, 100 mV/s).

Diese Beziehung zwischen der ^{77}Se -NMR-Verschiebung und dem ersten Redoxpotential der Pyrylene erlaubt ein rationales Design starker Reduktionsmittel, bei welchen das Redoxpotential durch die geschickte Wahl eines Carbens mit entsprechenden π -Akzeptoreigenschaften exakt auf die jeweils gewünschte Anwendung eingestellt werden kann. Zudem ist die Verwendung der Hybridverbindungen als Grundlage einer elektrochemischen Skala der π -Akzeptoreigenschaften von Carbenen, von welchen keine Se-Addukte existieren oder diese nicht direkt zugänglich sind, denkbar. Dieses Vorgehen würde auch das in bestimmten Fällen auftretende Problem einer Se-H-Interaktion (siehe 2.4.1) umgehen, sofern die Bildung des Pyrylens experimentell möglich ist.

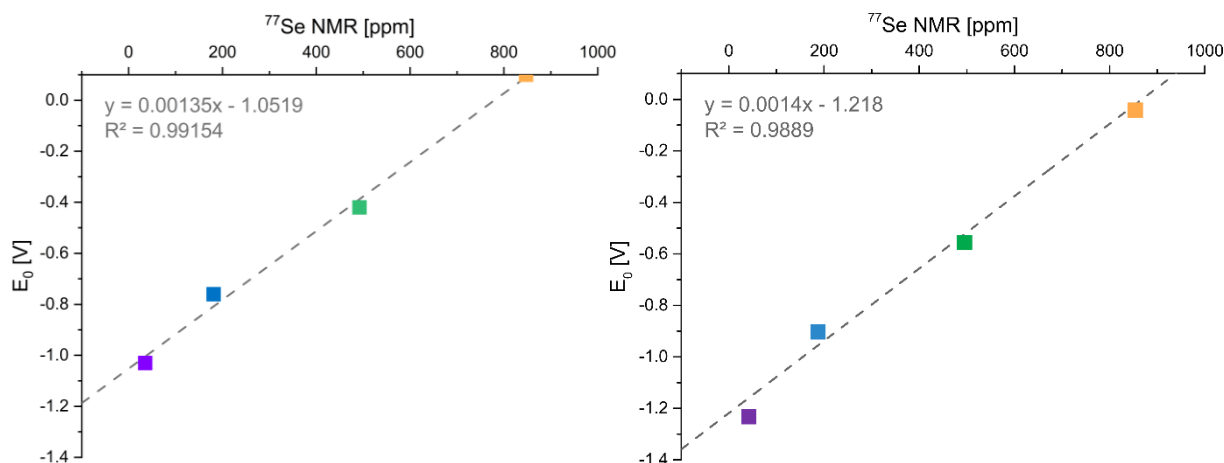


Abbildung 27. Korrelation der ^{77}Se -Verschiebung der Se=NHC-Addukte mit den Potentialen der ersten Redoxereignisse der Pyrylene (links: 2,6-Diphenylpyrylium-basierte Pyrylene: $2\mathbf{a}^{\text{Ph}}$: violett, $2\mathbf{b}^{\text{Ph}}$: blau, $2\mathbf{c}^{\text{Ph}}$: grün, $2\mathbf{d}^{\text{Ph}}$: gelb; rechts: 2,6-Di-*tert*-Butylpyrylium-basierte Pyrylene: $2\mathbf{a}^{\text{TBu}}$: violett, $2\mathbf{b}^{\text{TBu}}$: blau, $2\mathbf{c}^{\text{TBu}}$: grün, $2\mathbf{d}^{\text{Ph}}$: gelb).

Um weitere Informationen über die einzelnen Oxidationsstufen zu erhalten, wurden zusätzlich zu den CV-Messungen auch Spektroelektrochemiestudien durchgeführt. Dafür wurde in einer 1 mm Quarzglasküvette alle 10 Sekunden ein UV-Vis-Spektrum einer CH_2Cl_2 Lösung der Pyrylene (Leitsalz: 0.1 M $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$) aufgenommen. Gleichzeitig wurde mittels eines Dreielektroden-Aufbaus (siehe Abbildung 28) mit Platinnetz und Platin-Gegenelektrode ein langsamer Potentialgradient (2.5 mV/s), beginnend mit der neutralen Oxidationsstufe, angelegt. Die Potentiale wurden gegen eine Ag/AgNO₃ (MeCN) Referenz-Elektrode bestimmt.

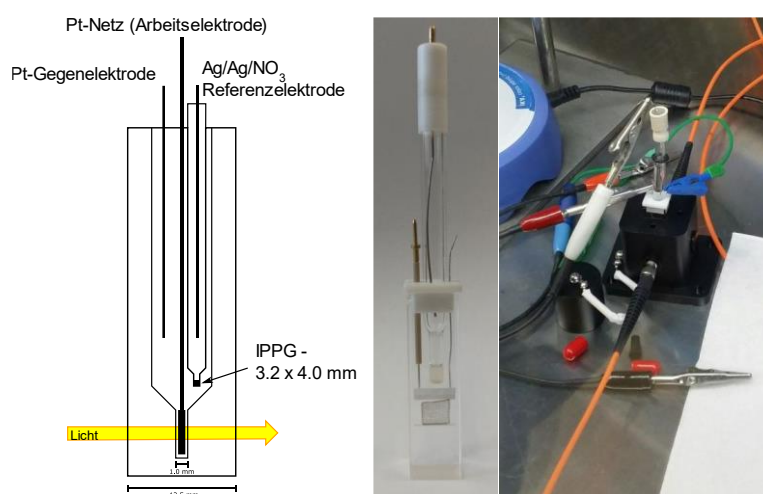


Abbildung 28. Versuchsaufbau für die Spektroelektrochemie. Schematische Darstellung der UV-Vis-Zelle von der Seite, die die Übertragung des Lichtstrahls zeigt (links); Fotografie der UV-Vis-Zelle, Frontansicht (Mitte) und angeschlossene Zelle in der Glovebox (rechts).

Zusammenfassend lässt sich für alle Systeme feststellen, dass der Übergang zwischen den einzelnen Oxidationsstufen durch isosbestische Punkte verläuft (Abbildung 29). Dies liefert ein weiteres Indiz dafür, dass ein auf der Zeitskala der Messung stabiles Radikal als Intermediat gebildet wird, welches selektiv weiter oxidiert werden kann, ohne signifikante Nebenprodukte zu bilden. Im Fall der *tert*-Butyl-substituierten Pyrylene werden für alle Absorptionen der Neutralverbindungen an der Grenze zum UV-Spektralbereich $\lambda_{\text{max}}=290\text{-}390\text{ nm}$ bestimmt, während die Radikale eine Absorptionsbande bei deutlich längeren Wellenlängen zeigen. Mit Ausnahme des $4\mathbf{d}^{\text{TBu}}$ zeigen die Dikationen dieser Serie nur eine Absorption bei $\sim 330\text{ nm}$,

wohingegen das DAC-Derivat **4d^{tBu}** auch bei ca. 495 nm absorbiert. Diese Absorptionen können basierend auf TD-DFT Berechnungen (B3LYP/def2-TZVPP//B3LYP/def2-TZVP) als $\pi-\pi^*$ -Übergänge der Pyran-Carbeneinheit bzw. Anregungen des Y-Chromophors interpretiert werden (Abbildung 30). Ein zweiter, dem X-Chromophor zuordenbarer Übergang kann aufgrund des kleinen X- π -Systems (bedingt durch das Substitutionsmuster) nicht nachgewiesen werden.

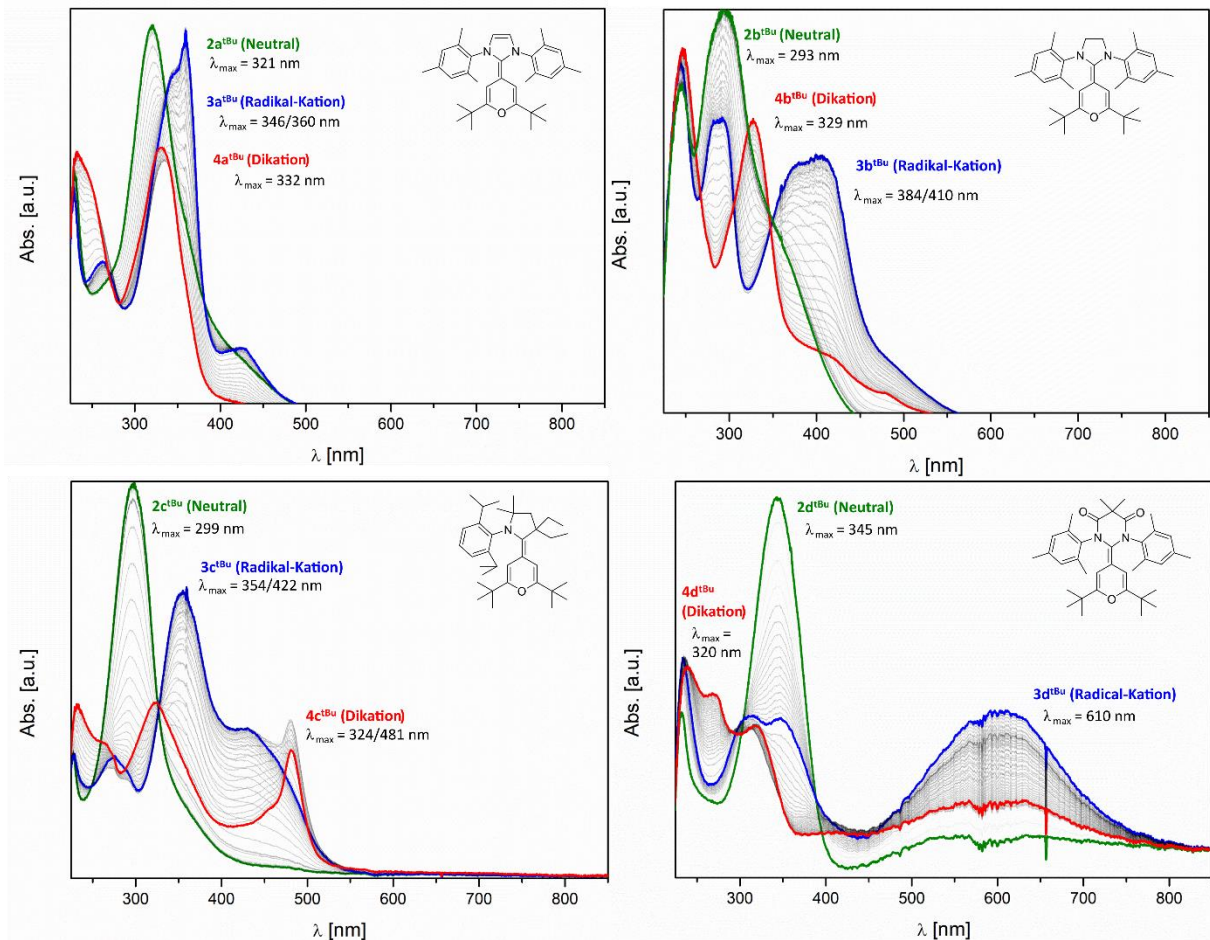


Abbildung 29. Übersicht über die spektroelektrochemischen Messungen der Pyrylene **2a^{tBu}–2d^{tBu}** in CH₂Cl₂.

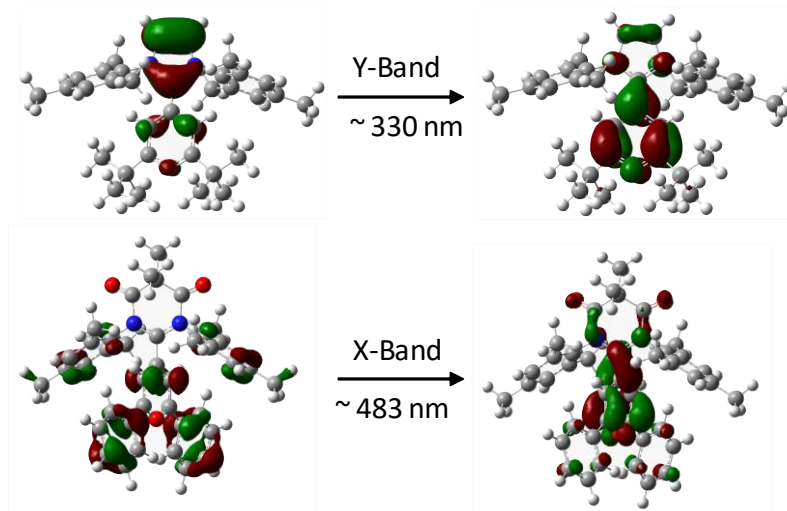


Abbildung 30. HOMO-LUMO Übergänge (B3LYP/def2-TZVPP//B3LYP/def2-TZVPP) der Pyrylene **3a^{tBu}** (oben) mit Anregung des Y-Chromophors und **3a^{Ph}** (unten) mit Anregung des X-Chromophors.

Das Bild ändert sich bei Betrachtung der Spektroelektrochemiedaten von **2a^{Ph}-2d^{Ph}** (Abbildung 31). Diese zeigen in der neutralen Oxidationsstufe einen intensiven *Charge-Transfer*-Übergang (CT-Übergang) von der Carben-Pyran-Einheit auf die 2,6-Arylsubstituenten und einen, vom Carben nahezu unabhängigen Übergang bei ca. 480 nm–495 nm in der dikationischen Oxidationsstufe. Dieser korrespondiert zu einem CT-Übergang von den Aryl-Substituenten auf den zentralen Pyrylium-Heterocyclus. Dieses Absorptionsverhalten kann direkt mit 2,4,6-Triphenylpyrylium verglichen werden, welches zwei Übergänge bei 355 nm (Y-Chromophor) und 401 nm (X-Chromophor) aufweist. Bemerkenswerterweise zeigen auch die entsprechenden Radikale eine ähnliche, jedoch teilweise zu größeren Wellenlängen verschobene Bandenstruktur. So zeigt z. B. **4d^{Ph}** einen intensiven Übergang des X-Chromophors bei 494 nm, der ebenfalls mit akzeptabler Übereinstimmung in TD-DFT-Berechnungen wiedergegeben wird (B3LYP/def2-TZVP: 483 nm) und eindeutig einem HOMO-LUMO-Übergang zugeordnet werden kann, der mit einem Ladungstransfer von den beiden Arylsubstituenten der Pyraneinheit auf das π -System des Pyrylens einhergeht. Der entsprechende Übergang im analogen Radikal-Kation **3d^{Ph}** kann hingegen, um ca. 200 nm bathochrom verschoben, bei 667 nm nachgewiesen werden.

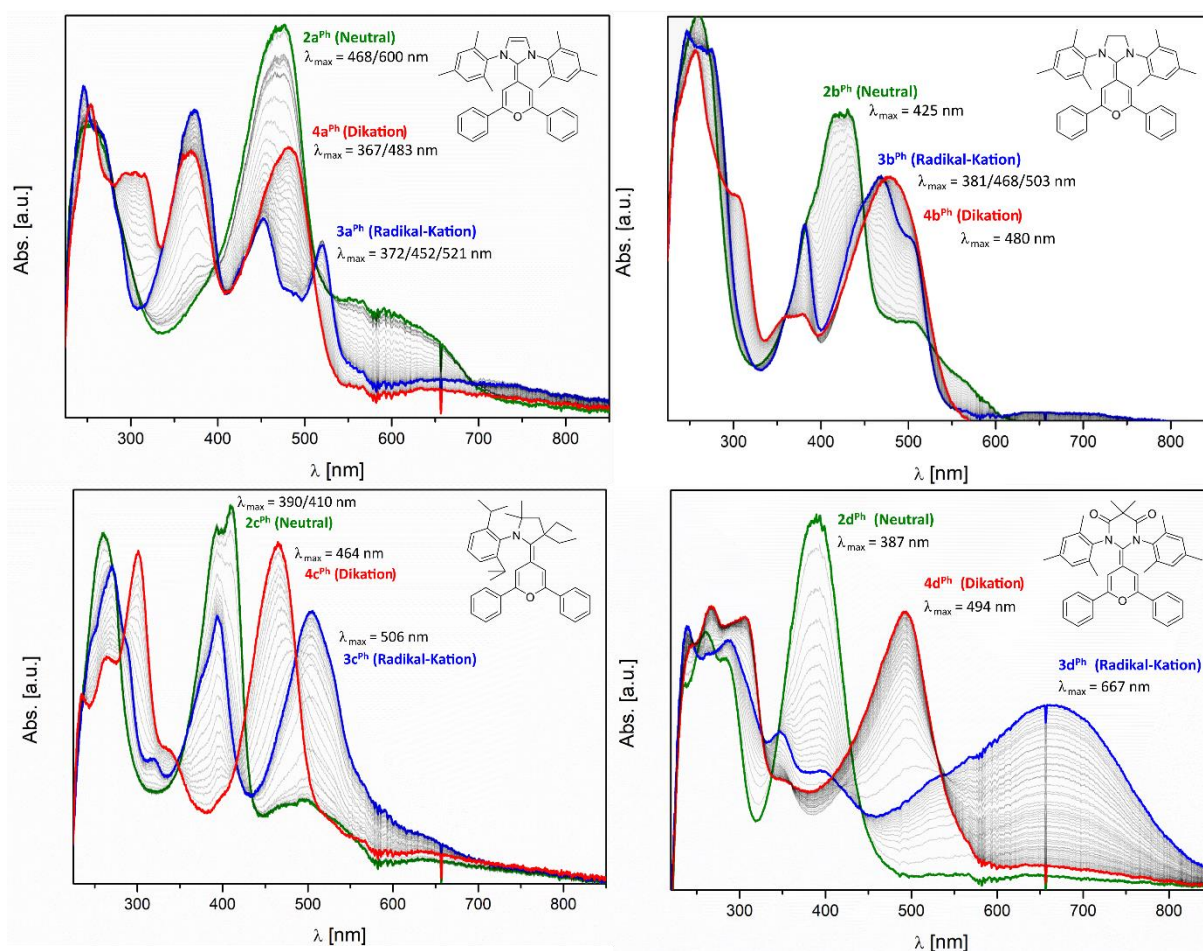


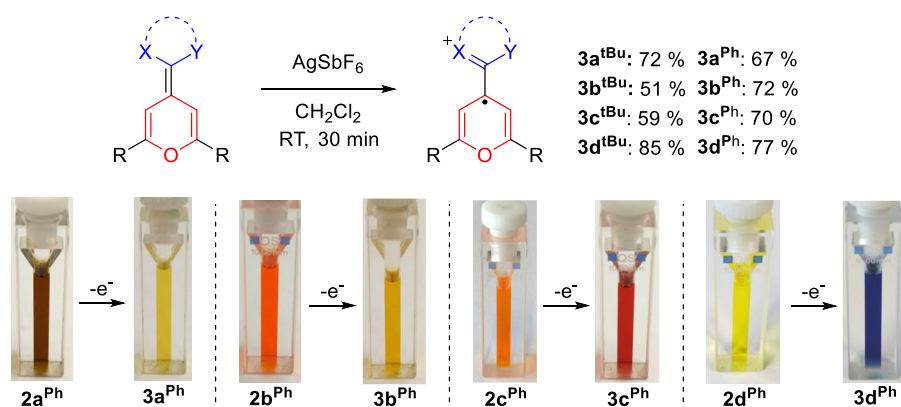
Abbildung 31. Übersicht über die spektroelektrochemischen Messungen der Pyrylene **2a^{tBu}-2d^{tBu}** in CH_2Cl_2 .

Von großem Interesse für spätere Anwendungen in der Photoredoxkatalyse ist, dass es bei **2(a-c)^{Ph}** jeweils mindestens eine signifikante Überlappung im Absorptionsspektrum zweier benachbarter Oxidationsstufen gibt. So kann z. B. sowohl **2c^{Ph}**, wie auch **3c^{Ph}** bei ca. 390 nm angeregt werden. Dies ermöglicht es konzeptionell, unter Verwendung monochromatischen Lichts bei einer Wellenlänge sowohl die Neutralverbindung, als auch das Radikal-Kation in ihre angeregten Zustände zu versetzen und somit die photokatalytische Leistung von zwei(!)

unterschiedlichen Oxidationszuständen desselben Moleküls zu nutzen. Die Verwendung von monochromatischem Licht gegenüber einer Breitbandbestrahlung hat hierbei den Vorteil, dass eine direkte Anregung eines Substrates unwahrscheinlicher wird und somit die Selektivität der Transformation gesteigert werden kann und prinzipiell eine breitere Substratauswahl möglich ist. Auf die spezifische Anwendung dieses Konzepts wird in Abschnitt 3.4 genauer eingegangen.

3.3.2 Isolation der Radikal-Kationen der Pyrylene

Nachdem sowohl CV-Studien, wie auch die spektroelektrochemischen Messungen auf stabile Radikal-Kationen der Pyrylene hingewiesen haben, wurden diese durch stöchiometrische Oxidation dargestellt und isoliert (Schema 20). Als Oxidationsmittel wurde hierbei typischerweise ein Äquivalent AgSbF_6 in CH_2Cl_2 bzw. THF verwendet, wobei das anfallende metallische Silber durch Filtration über Celite abgetrennt und das Produkt durch Ausfällen bzw. Waschen mit Et_2O aufgereinigt werden konnte.



Schema 20. Oxidation der Pyrylene zu den entsprechenden Radikal-Kationen (oben). Exemplarische Photographien von Lösungen der Verbindungen vor und nach der Oxidation zur Verdeutlichung der Farbänderung (unten).

Die erhaltenen Radikal-Kationen konnten in akzeptablen bis guten Ausbeuten (51 %–85 %) als unter Schutzgasatmosphäre über mehrere Monate stabile, intensiv gefärbte Feststoffe isoliert werden, die mittels EPR- und UV-Vis-Spektroskopie analysiert wurden. Es ist weiterhin erwähnenswert, dass die Radikale selbst über Minuten bis Stunden an Luft stabil sind. Im Fall von **2a** konnte mittels UV-Vis- und EPR-Spektroskopie nachgewiesen werden, dass an Luft eine Oxidation zu **3a** stattfindet. Da die EPR-spektroskopischen Untersuchungen (Abbildung 32) deutliche Hyperfein-Kopplungen zu den Stickstoffatomen aus dem Carben-Heterocyclus, sowie zu den beiden *meta*-Wasserstoffen des Pyranyl-Kerns zeigen, kann davon ausgegangen werden, dass das ungepaarte Elektron über das gesamte Molekül delokalisiert ist. Im Vergleich der EPR-Spektren von **3a^{tBu}** und **3a^{Ph}** zeigt sich auch durch die Beteiligung weiterer vergleichsweise kleiner Kopplungen zu Wasserstoffen, dass hier auch von einer Delokalisierung der Spin-Dichte auf die 2,6-Phenyl-Substituenten ausgegangen werden kann. Es ist zudem anzumerken, dass sowohl bei EPR-Messungen von amorphen Feststoffproben als auch in Lösung nach mehreren Stunden Lagerung bei Raumtemperatur noch intensive Signale beobachtet werden konnten. Es wird daher sowohl in Lösung als auch im Festkörper nicht von einer Dimerisierung zu einer diamagnetischen Spezies ausgegangen.

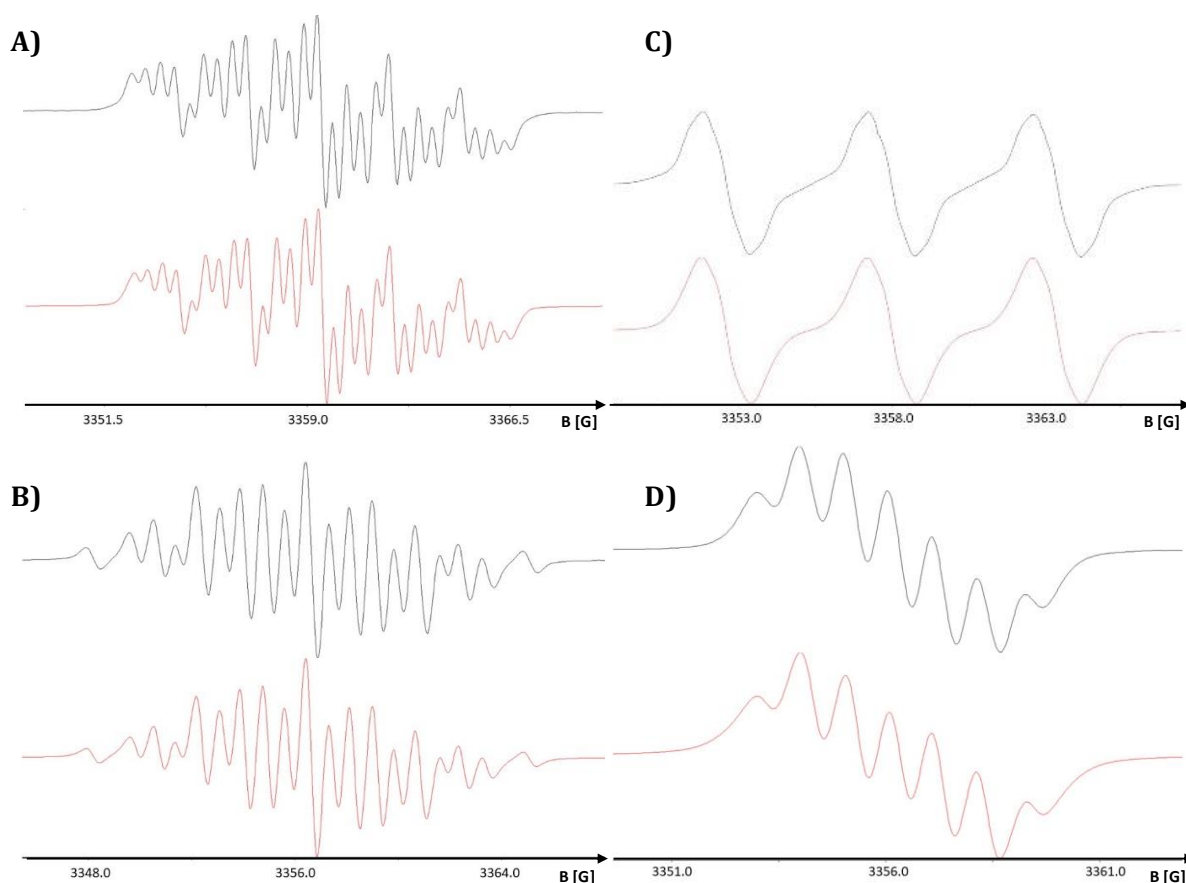


Abbildung 32. Übersicht über X-Band-EPR-Spektren der 2,6-Di-*tert*-butylpyrylium-basierten Pyrylene in THF (schwarz) und deren Simulationen (rot). A: **3a^{tBu}**, 2xN: 2.63G; 2xH: 1.06G; 2xH: 0.50G; B: **3b^{tBu}**, 2xN: 1.66 G; 4xH: 2.56 G, 2xH 0.13 G; C: **3c^{tBu}**, 1xN: 5.42 G; 2xH: 0.61 G; D: **3d^{tBu}**, 2xN: 1.00 G; 2xH: 1.11 G.

Zusätzlich zur Messung der EPR-Spektren wurden alle Radikal-Kationen auch *in silico* analysiert. Strukturoptimierungen zeigen in allen Fällen nur eine geringfügige Torsion der Carben-Ebene gegen das Pyran-Gerüst. Es fällt jedoch auf, dass hier keine Abwinkelung der beiden Heterocyclen gegeneinander festgestellt werden kann und auch die *N*-Arylsubstituenten von **3a/b** nicht mehr aus der Ebene herausgedreht sind und die zugehörigen Stickstoffatome nicht signifikant pyramidalisiert vorliegen. All dies spricht dafür, dass die Radikal-Kationen nicht mehr der energetisch sehr ungünstigen elektronischen Situation der Neutralverbindungen ausweichen müssen, welche bei Polarisierung der Doppelbindung mit anti-aromatischem Charakter im Pyran-Heterocyclus einhergehen würde. Basierend auf diesen Strukturen wurden DFT-Berechnungen (B3LYP-gd3bj/def2-TZVP) der Hyperfeinkopplungskonstanten durchgeführt. Diese stehen in sehr guter Übereinstimmung mit den simulierten Parametern der EPR-Messungen. Ferner unterstützt eine Analyse der lokalisierten Mulliken Spin-Dichte und der einfach besetzten molekularen Orbitale (SOMO), dass das Radikal über beide Heterocyclen delokalisiert ist (Abbildung 33). Das Maß an Delokalisierung auf die Carbeneinheit ist auch hier erneut von den π -Akzeptoreigenschaften des Carbens abhängig. So steigt der Anteil an Spin-Dichte auf dem Carben in der Reihe **IMes** (27 %) \sim **sIMes** (26 %) < **EtCAAC** (35 %) < **DAC** (42%), während die Substituenten des Pyran-Heterocyclus nahezu keinen Einfluss ausüben (**3a^{tBu}**: 72 %; **3a^{Ph}** 73 % Summe der Spin-Dichte auf dem Pyran). Innerhalb der Reihe der Carbene ist im Fall des **IMes** nahezu keine Spin-Dichte auf dem zentralen Carbenkohlenstoff lokalisiert, sondern viel eher eine vollständige Verteilung über den restlichen Heterocyclus zu finden. Dies ist in guter Übereinstimmung mit den Vorhersagen von MUNZ *et al.* zu Carben-stabilisierten Allylradikalen.^[220] Im Fall des **EtCAAC** hingegen liegen ca. 23 % der Spin-Dichte auf den

Stickstoffatomen und knapp die Hälfte dessen auf dem Carbenkohlenstoff (12 %). Währenddessen führt der Wechsel zu einem DAC-System zu einer weiteren Delokalisierung auf die beiden Amid-Sauerstoffatome (jeweils ca. 10 %) und einem weiteren Anstieg der Spindichte auf dem zentralen Kohlenstoff auf ca. 22 %.

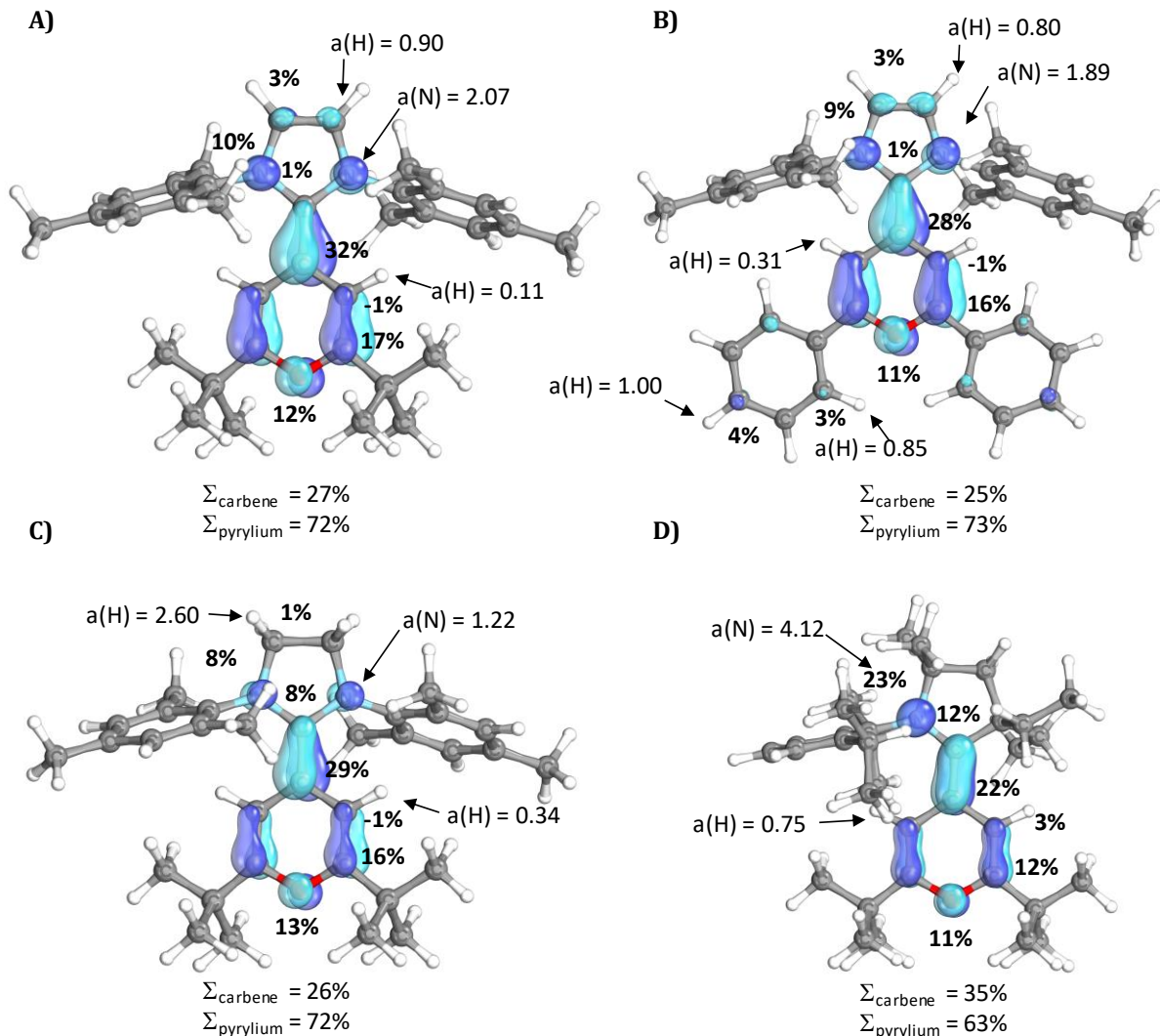


Abbildung 33: SOMOs, Mulliken-Spindichten [%] und berechnete Hyperfeinkopplungskonstanten (b3lyp-gd3bj/def2-TZVPP//b3lyp-gd3bj/def2-TZVPP) von A: $3a^{tBu}$; B: $3a^{Ph}$; C: $3b^{tBu}$; D: $3c^{tBu}$.

Um eine experimentelle Aussage über die Struktur bzw. potenzielle Aggregation der Radikal-Kationen machen zu können, wurde $3c^{tBu}$ kristallisiert und einer Röntgeneinkristallstrukturanalyse unterzogen (Abbildung 34). Bemerkenswerterweise kann auch hierbei das im Festkörper monomere Radikal-Kation nachgewiesen werden. Es können keine nahen Kontakte zwischen zwei Molekülen (z. B. über deren π -Flächen) beobachtet werden, die auf eine Stabilisierung des Radikals durch Austausch mit einem zweiten Molekül (*pancake-bond*) hindeuten würden. Diese Messung stellt den ersten strukturellen Beweis eines auch im Festkörper monomeren Pyranylradikals dar. Dies ist insbesondere vor dem Hintergrund einer Anwendung der Pyrylene in der Photoredoxkatalyse von herausragender Bedeutung. Die als organische Photoredoxkatalysatoren eingesetzten 2,4,6-Triarylpyranyl-Radikale dimerisieren bei Raumtemperatur, was einen signifikanten Anteil der katalytisch aktiven Spezies in einen inaktiven *resting state* überführt (unter Annahme einer reversiblen Dimerisierung).

Parameter	2c^{tbu}	3c^{tbu}
N1–C1	1.4035(8) Å	1.339(2) Å
C1–C2	1.3400(9) Å	1.433(2) Å
C2–3	1.4651(9) Å	1.435(2) Å
C3–C4	1.3384(9) Å	1.355(2) Å
C2–C5	1.4651(9) Å	1.432(2) Å
C5–C6	1.3400(9) Å	1.356(3) Å
C4–O1	1.3829(8) Å	1.364(2) Å
C6–O1	1.3814(8) Å	1.369(2) Å
N1–C1–C2–C3	4.53°	11.2°

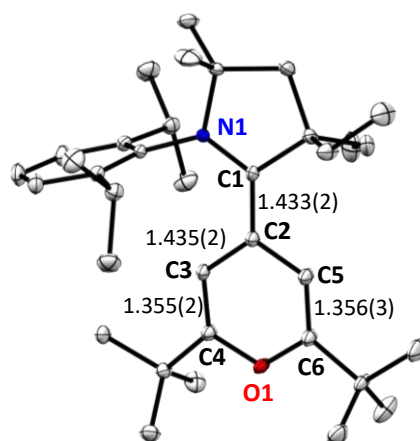
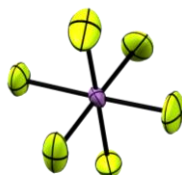
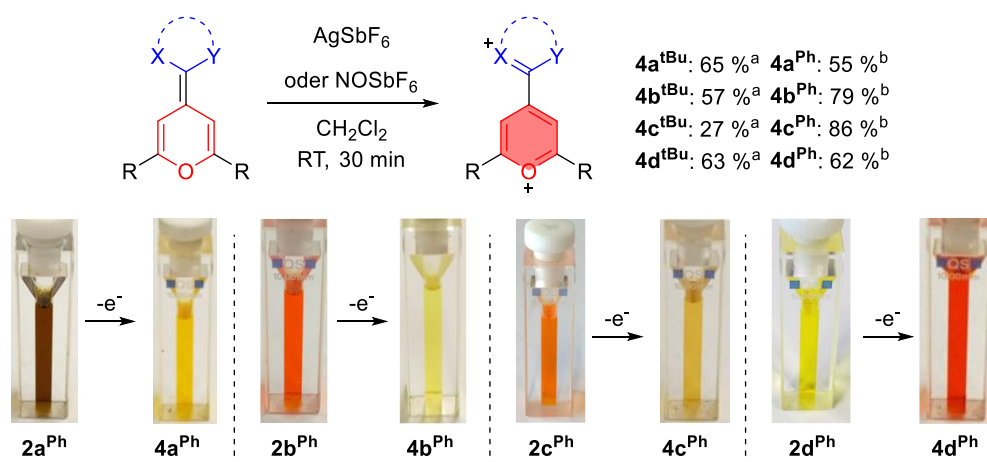


Abbildung 34. Links: Molekülstruktur des ersten isolierten monomeren Pyranylradikals (**3c^{tbu}**, CCDC: 1876372) im Festkörper. Thermische Ellipsoide wurden auf 50 % Wahrscheinlichkeitsniveau dargestellt. Wasserstoffe wurden zur besseren Übersichtlichkeit ausgeblendet, ebenso wie die Fehlordnung des Gegenions. Angabe der Bindungslängen in der Grafik in [Å]. Rechts: Vergleichende Übersicht ausgewählter Bindungsparameter in **2c^{tbu}** und **3c^{tbu}**.

Die Strukturparameter von **3c^{tbu}** untermauern die vollständige Delokalisierung des ungepaarten Elektrons über das gesamte π -System bei nur partieller Oxidation des Pyrans zu einem aromatischen Pyrylium-Kation. So ist im Pyran zudem eine deutliche Bindungslängenalternanz sichtbar, die jedoch weniger ausgeprägt ist als in **2c^{tbu}**. Dies deutet daraufhin, dass eine Resonanzstruktur mit einem vollständig oxidierten Pyrylium-Heterocyclus (analog zu **3a-III**) hier eine untergeordnete Rolle spielt, jedoch nicht vollständig vernachlässigt werden kann. Ebenso nimmt die Torsion des Carbens gegen das Pyran leicht zu, ist jedoch noch nicht signifikant, während auch die C1–C2-Bindung etwas an Doppelbindungscharakter verliert (1.3400(9) in **2c^{tbu}** vs. 1.433(2) in **3c^{tbu}**).

3.3.3 Isolation der Pyrylen-Dikationen

Analog zur Darstellung der Radikal-Kationen können die Dikationen durch Oxidation mit zwei Äquivalenten AgSbF_6 dargestellt werden (Schema 21). Es erwies sich jedoch für **4a-d^{Ph}** als vorteilhaft, NOSbF_6 zu nutzen. Dieses Vorgehen erwies sich insbesondere als geeignet, da das Redoxpotential der zweiten Oxidation der **DAC**-Addukte nahe am Oxidationspotential von Ag/Ag^+ liegt, was zu einer unvollständigen Oxidation und damit zu einer problematischen Abtrennung von **3d** von **4d** führt. Es stellte sich schon bei sehr geringen Restmengen an **3** (~1 %) heraus, dass die NMR-Signale der Produkte extrem verbreitert werden und eine Aufreinigung nahezu unmöglich ist. Wird diesen Proben eine geringe Menge NOSbF_6 zugesetzt, werden erneut scharfe Signale erhalten. Um dieses Problem präparativ zu lösen, wurde ein geringfügiger Überschuss des Oxidationsmittels genutzt und das Produkt nach Waschen mit Et_2O aus MeCN bzw. CH_2Cl_2 gefällt oder kristallisiert.



Schema 21. Oxidation der Pyrylene zu den entsprechenden Dikationen (oben), exemplarische Photographien von Lösungen der Verbindungen vor und nach der Oxidation zur Verdeutlichung der Farbänderung (unten). Reaktionsbedingungen: a): Oxidation mit 2.05 Äq. AgSbF_6 in CH_2Cl_2 ; b): Zur Oxidation wurden 2.05 Äq. NOSbF_6 in MeCN zu einer Lösung des Pyrylens in CH_2Cl_2 zugegeben.

NMR-spektroskopisch zeigt sich darüber hinaus auch eine eindeutige Tieffeld-Verschiebung sowohl der Imidazolium-Protonen (6.21 ppm **2a^{tBu}** nach 7.03 ppm **4a^{tBu}**), wie auch der vorherigen Pyryan-Alken-Protonen (4.21 ppm **2a^{tBu}**) hin zu Pyryliumprotonen (8.26 ppm **4a^{tBu}**). Dies ist ein Hinweis darauf, dass beide Untereinheiten Ringstrom aufweisen und als vollständig aromatisch anzusehen sind. Nach vollständiger Oxidation zeigen ebenfalls alle Dikationen neben einer intensiven UV-Vis-Absorption auch eine deutliche Fluoreszenz zwischen 458 nm (**4d^{Ph}**) und 565 nm (**4b^{Ph}**) (vgl. 2,4,6-Triphenylpyryliumtetrafluoroborat: 472 nm). Diese Fluoreszenzeigenschaften deuten darauf hin, dass ein photoinduzierter Elektronentransfer (PET) von einem Substrat auf das Dikation möglich sein sollte. Kristallographische Untersuchungen der Dikationen **4c^{tBu}** und **4d^{Ph}** (Abbildung 35) zeigen eine ausgeprägte Rotation der Carbeneinheit gegen den Pyrylium-Heterocyclus (**4c^{tBu}**: N1-C1-C2-C3 96.1°; **4d^{Ph}**: N1-C1-C2-C3 69.3°). Ferner ist die Alternanz der Bindungslängen im nun aromatischen Pyryliumgerüst nahezu vollständig aufgehoben. Die Bindungslänge der Carben-Pyrylium-Bindung ist zudem deutlich hin zu einer Einfachbindung verlängert (Vergleiche: **2c^{tBu}**: 1.3400(9) Å; **3c^{tBu}**: 1.433(2) Å; **4c^{tBu}**: 1.4848(18) Å).

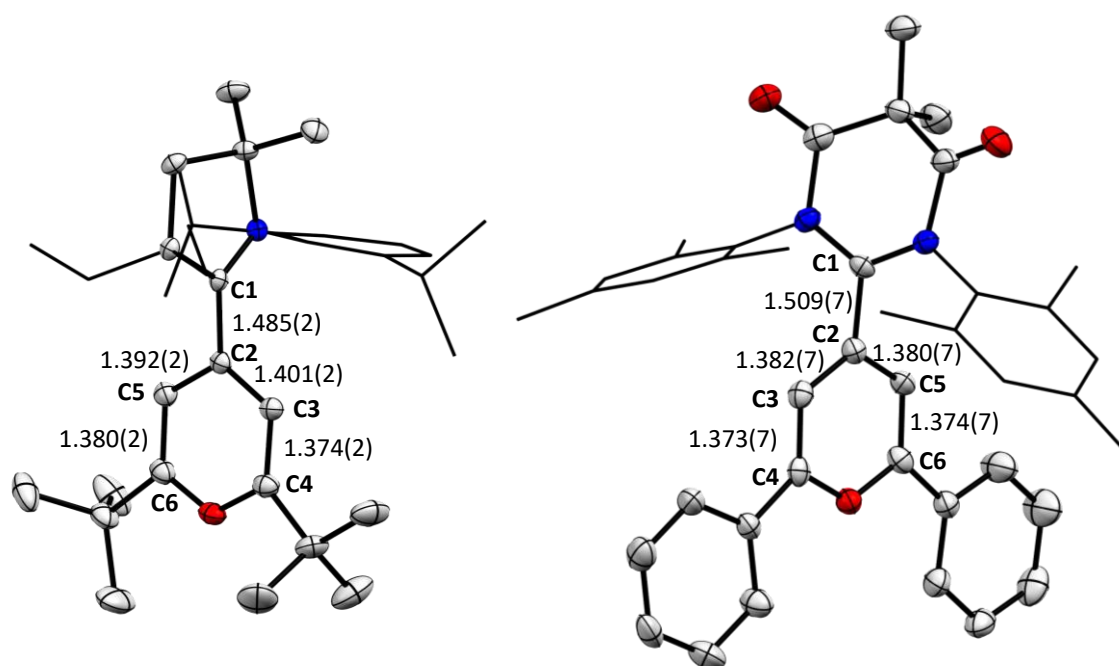


Abbildung 35. Links: Molekülstruktur im Festkörper von **4c^{tBu}** (CCDC: 1876373) Wasserstoffatome, zwei SbF_6^- -Gegenionen und ein kokristallisiertes Molekül MeCN wurden zur besseren Übersichtlichkeit ausgeblendet. Die Substituenten des Carbens wurden zur besseren Übersichtlichkeit als Wireframe dargestellt. Molekülstruktur im Festkörper von **4d^{Ph}** (CCDC: 1876374), Wasserstoffatome, zwei SbF_6^- -Gegenionen und ein kokristallisiertes Molekül CH_2Cl_2 wurden zur besseren Übersichtlichkeit ausgeblendet. Die Substituenten des Carbens wurden zur besseren Übersichtlichkeit als Wireframe dargestellt. Die thermischen Ellipsoide wurden auf 50 % Wahrscheinlichkeitsniveau dargestellt. Angabe der Bindungslängen in der Grafik in [Å].

3.3.4 Modifikation der Absorptionseigenschaften

Nachdem offensichtlich wurde, dass man durch die Wahl des Carbens das Grundzustands-Redoxpotential modifizieren kann und ein Wechsel von 2,6-Alkyl- zu 2,6-Aryl-Substituenten die Anregung eines weiteren chromophoren Systems ermöglicht, stellt sich die Frage, ob die Anregungswellenlänge durch eine Modifikation der Substituenten des Pyryliumsalzes verändert werden kann, ohne signifikante Veränderungen der Redoxpotentiale zu verursachen.

Hierzu wurde **2c^{pOMe}** nach dem beschriebenen Baukastenverfahren hergestellt, isoliert und mittels Cyclovoltammetrie untersucht (Abbildung 36, links). Die Erhöhung der Elektronendichte im π -System führt nur zu einer geringfügigen Absenkung der Redoxpotentiale um ca. 100 mV ($E_1^0 = -0.53$ V bzw. $E_2^0 = -0.11$ V). In einem nächsten Schritt wurden die Oxidationsreaktionen zu den entsprechenden Mono- (**3c^{pOMe}**) und Dikationen (**4c^{pOMe}**) durchgeführt und alle drei isolierten Oxidationsstufen mittels UV-Vis-Spektroskopie analysiert (Abbildung 36, rechts). Während wie erwartet in der Neutralverbindung nur eine geringfügige Änderung der Lage der Absorptionsmaxima zu beobachten ist, kann bereits nach einer Einelektronen-Oxidation eine leicht bathochrome Verschiebung des Spektrums festgestellt werden. Diese Verschiebung ist noch deutlicher nach Oxidation zu **4c^{pOMe}** zu erkennen und kann leicht durch eine Vergrößerung des π -Systems bei gleichzeitiger Erhöhung der Elektronendichte erklärt werden. Zusammenfassend kann also festgestellt werden, dass die Carbeneinheit zur Modulation der Redoxpotentiale genutzt werden kann und die Substituenten am Pyryliumheterocyclus Einfluss auf die UV-Vis-Absorptionen insbesondere der dikationischen Oxidationsstufe haben.

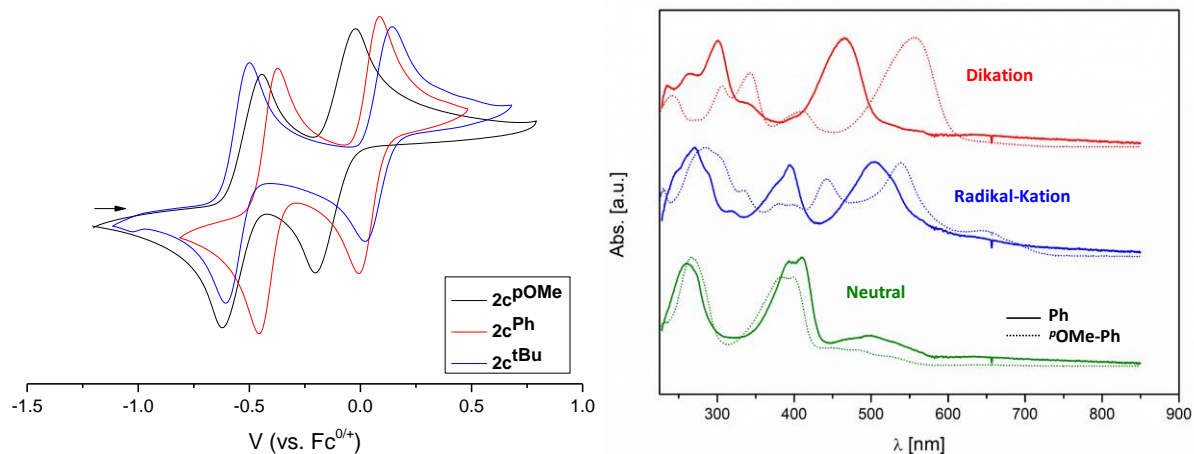


Abbildung 36. Vergleich der CV-Daten unterschiedlicher Substitutionsmuster der Pyryliumheterocyclen des EtCAAC-Pyrylens (links). Vergleich der normalisierten UV-Vis-Spektren der Oxidationsstufen von **2c^{Ph}** und **2c^{pOMe}** (rechts).

3.4 Anwendung der Pyrylene

Um sowohl die hohe Reversibilität der Redoxprozesse, wie auch die starke Farbigkeit der unterschiedlichen Oxidationsstufen der Pyrylene zu nutzen, wurde zunächst eine Anwendung als zweifarbiges, elektrochromes Material erprobt. Dieses hat gegenüber klassischen Photoschaltern den Vorteil, dass nicht nur zwei Zustände (an/aus) angesteuert werden können, sondern drei unterschiedliche Farben bzw. Zustände bei entsprechenden Spannungen zugänglich sind. Hierfür wurde eine Spektroelektrochemie-Zelle mit dem apparativ geringst möglichen Volumen einer Lösung von **2c^{Ph}** befüllt. Es wurde darauf geachtet, dass das Volumen der Lösung oberhalb des Platinnetzes so gering wie möglich ist, um Diffusion aus dem Überstand, der nicht den Potentialcyclen unterworfen ist, so gering wie möglich zu halten. Dann wurde ein Cyclovoltammogramm aufgenommen, um die Redoxpotentiale der Verbindung unter den gegebenen Bedingungen gegen $\text{Ag}^{0/+}$ zu bestimmen. Daraufhin wurden für jeweils 300 Sekunden Potentialstufen von zunächst +0,2 V/−0,8 V (jeweils gegen $\text{Ag}^{0/+}$ Referenz; **2c^{Ph}** gegen **3c^{Ph}**) dann von +0,2 V/+0,9 V (jeweils gegen $\text{Ag}^{0/+}$ Referenz; **3c^{Ph}** gegen **4c^{Ph}**) angelegt, während kontinuierlich UV-Vis-Spektren aufgenommen wurden. Die Auswertung der, für die einzelnen Oxidationsstufen charakteristischen Verbindungen zeigt eindeutig (Abbildung 37), dass mehrfaches Schalten ohne Verlust an Farbtintensität möglich ist und wie erwartet alle drei Oxidationszustände selektiv angesteuert werden können. Die etwas geringere maximale Absorption im zweiten Schritt, wenn zwischen **3c^{Ph}** und **4c^{Ph}** geschaltet wird, kann durch Diffusion der Neutralverbindung aus dem Lösungsüberstand in das Messfenster erklärt werden.

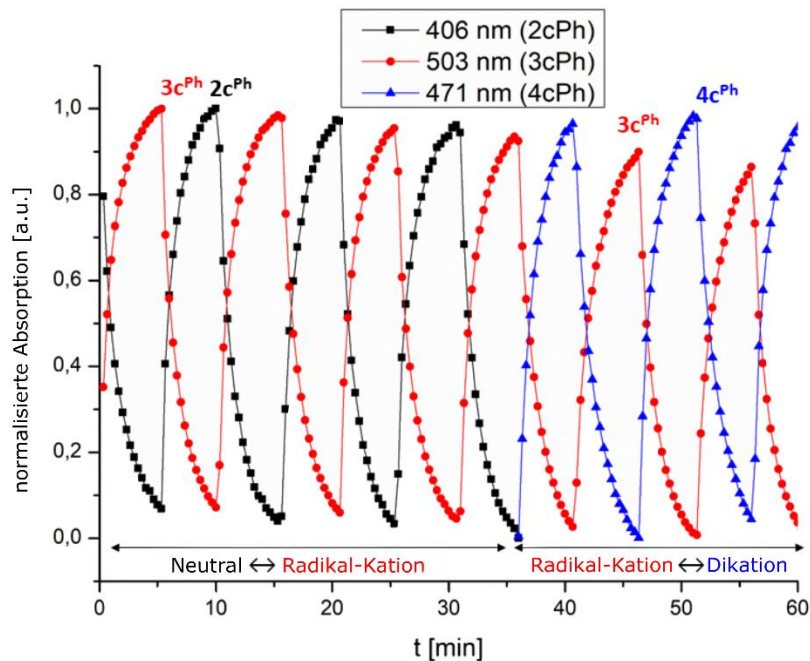
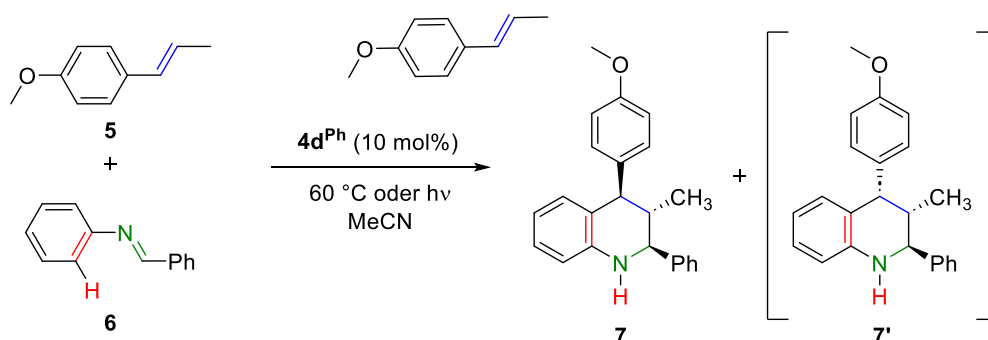


Abbildung 37. Mittels UV-Vis-Spektroskopie verfolgtes, elektrochemisches Schalten zwischen $2\mathbf{c}^{\text{Ph}}$ (schwarz) und $3\mathbf{c}^{\text{Ph}}$ (rot) (+0.2 V/-0.8 V gegen $\text{Ag}^{0/+}$) bzw. $3\mathbf{c}^{\text{Ph}}$ und $4\mathbf{c}^{\text{Ph}}$ (blau) (+0.2 V/+0.9 V gegen $\text{Ag}^{0/+}$) in THF.

Im Folgenden wurde die Anwendbarkeit der Pyrylene als Photoredoxkatalysatoren untersucht. Als erster Ansatzpunkt wurde die Analogie zu TPP herangezogen, indem die dikationische Oxidationsstufe als starkes Oxidationsmittel im angeregten Zustand betrachtet wurde. Eine erste Abschätzung des E_{Red}^* kann aus der Summe des Grundzustands-Redoxpotentials (in eV), welches sich experimentell mittels Cyclovoltammetrie bestimmen lässt, und der durch die Anregung zugeführten Energie erhalten werden (Gleichung II). Letztere kann spektroskopisch aus dem Schnittpunkt der normalisierten Absorptions- und Fluoreszenz-Spektren erhalten werden.

$$(II) \quad E_{\text{Red}}^* = E_{\text{Red}}[3/4] + \Delta E_{\text{Anregung}}[3/4^*]$$

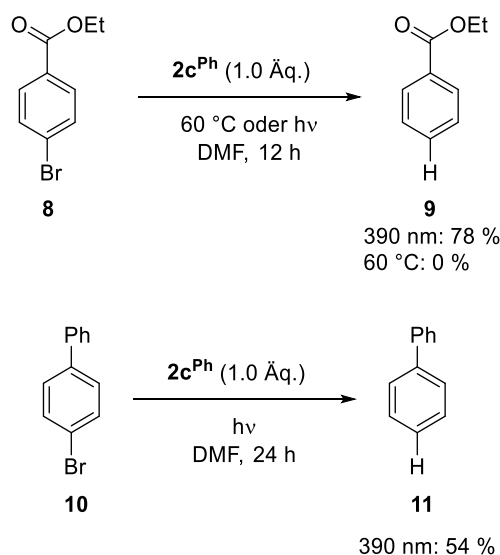
Legt man zu Grunde, dass die Dikationen schon deutlich positivere Redoxpotentiale ($E_2 = +0.33$ V ($4\mathbf{a}^{\text{Ph}}$) bis +0.6 V ($4\mathbf{d}^{\text{Ph}}$) vs. SCE) aufweisen, als TPP (-0.32 V vs. SCE), ist leicht abzuschätzen, dass alle Dikationen Potentiale im angeregten Zustand von $E_{\text{Red}}^* > 2.5$ V aufweisen [~ 2.8 eV ($4\mathbf{a}^{\text{Ph}}$), ~ 2.9 eV ($4\mathbf{b}^{\text{Ph}}$), ~ 3.09 ($4\mathbf{c}^{\text{Ph}}$), ~ 2.5 eV ($4\mathbf{d}^{\text{Ph}}$)]. Um die Anwendbarkeit der von uns entwickelten Systeme zu prüfen, wurde eine Hetero-Diels-Alder-Reaktion (Schema 22), welche für TPP bereits literaturbekannt ist, als Modellreaktion ausgewählt.^[50]



Schema 22. Versuchte oxidative Photo-Redoxkatalyse unter Verwendung von $4\mathbf{d}^{\text{Ph}}$ als Photoredox-Katalysator in einer photochemisch initiierten Diels-Alder-Reaktion.

Der Photokatalysator dient in diesem Kontext zur Oxidation eines elektronenreichen Alkens (in dem untersuchten Fall *trans*-Anethol **5**), das in einer schrittweisen, durch den Elektronentransfer initiierten Diels-Alder-Reaktion, mit *N*-Benzylidenanilin (**6**) zu **7** reagiert. Hierfür wurden zunächst 10 mol% **4d^{Ph}** in MeCN unter Bestrahlung mit schmalbandigen LEDs (390 nm) eingesetzt. Dies führt, basierend auf ¹H-NMR-Spektroskopie mit internem Standard, zu einer 5:1 Mischung aus **7** und **7'** in 60 % Ausbeute (12 % isoliert nach Säulenchromatographie mit guter Übereinstimmung zu den Spektren des Reaktionsgemisches). Allerdings kann ein sehr ähnliches Resultat erzielt werden, wenn die Kontrollreaktion bei 60 °C im Dunkeln durchgeführt wird. Es ist also davon auszugehen, dass **4d^{Ph}** in diesem Fall nicht nach photochemischer Anregung, sondern als starke Lewis-Säure (man beachte die dikationische Natur der Verbindung) reagiert, was mit **TPP** nicht möglich ist. Dies verdeutlicht die hohe Reaktivität der oxidierten Pyrylene und eröffnet für zukünftige Studien die Möglichkeit, **4** auch als Lewis-Säure in weiteren Transformationen zu untersuchen, worauf im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht weiter eingegangen werden soll.

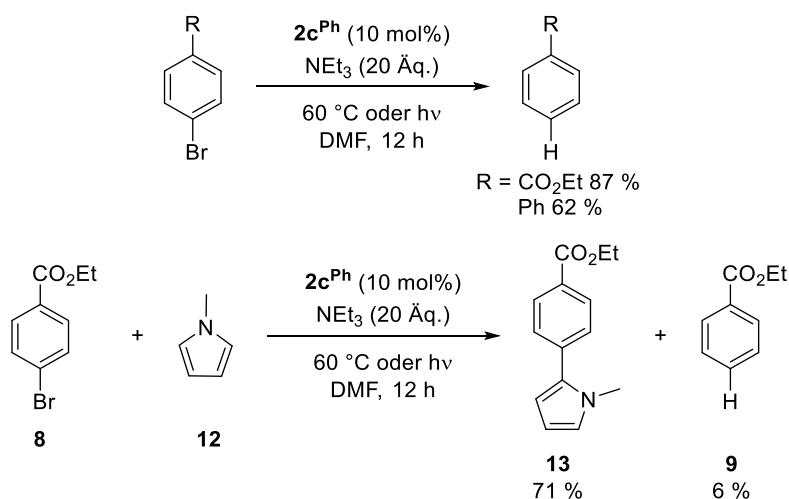
Stattdessen soll der Fokus darauf gelegt werden, an den Pyrylenen gegenüber **TPP** konzeptionell neue, für Pyryliumsalze vollständig unbeschriebene Reaktionsmuster, zu untersuchen. Hierfür soll Reduktionspotential der neutralen Pyrylene, welche ebenfalls stark farbig sind und sich somit potentiell auch photochemisch anregen lassen, untersucht werden. Wendet man Gleichung (II) auf **2c^{Ph}** an, erhält man mit $E_{0x}^* = -2.4$ eV ein sehr starkes Reduktionsmittel im angeregten Zustand. Wie bereits in Kapitel 2.2.3 erwähnt, ist eine der klassischen Reaktionen, für die organische Super-Elektronendonoren eingesetzt werden können, die Dehalogenierung von Arylhalogeniden. Typischerweise werden hierfür Aryliodide eingesetzt. Da diese im Vergleich zu Arylbromiden leicht zu reduzieren sind und teilweise zu Hintergrundreaktionen neigen, wurde direkt die Reaktivität von **2c^{Ph}** gegenüber Arylbromiden unter Bestrahlung mit blauem Licht (390 nm) untersucht (Schema 23).



Schema 23. Photochemische oder thermische Dehalogenierung substituierter Bromoareyle unter Verwendung stöchiometrischer Mengen von **2c^{Ph}**.

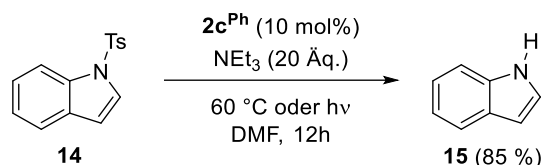
Es zeigte sich, dass **2c^{Ph}** unter Bestrahlung in DMF sowohl vergleichsweise leicht zu reduzierende Substrate, wie z. B. **8**, binnen 12 Stunden mit guten Ausbeuten zu **9** umsetzen kann, als auch mit etwas erhöhter Reaktionszeit das Nicht-Akzeptor-substituierte Derivat **10** zu **11** reduzieren kann

(Analyse der Reaktionen erfolgte mittels GC/MS mit Kalibration gegen internen Standard). Eine thermische Hintergrundreaktion wurde hierbei weder bei Raumtemperatur noch bei 60 °C beobachtet. Als Einschränkung der Reaktivität seien Chloroaromaten genannt, deren Umsetzung mit **2c^{Ph}** auch nach 24 Stunden Bestrahlung nicht gelang. Basierend auf dem 2014 von KÖNIG *et al.* vorgestellten Konzept der doppelten Anregung,^[267] bei welchem zunächst ein Molekül **PDI** angeregt wird, ein Elektron aufnimmt, das Radikal-Anion erneut angeregt werden kann und dieses als starkes Reduktionsmittel reagiert, stellte sich die Frage, ob ein ähnlicher Zwei-Photonen-Mechanismus^[268] im Fall der Pyrylene auch zum Schluss eines katalytischen Cyclus führen kann. Der konzeptionelle Unterschied wäre, dass nicht eine anionische Spezies ein zweites Mal angeregt wird, sondern **2c^{Ph}** zunächst nach Anregung ein Elektron abgibt und nun das Radikal-Kation **3c^{Ph}** erneut angeregt werden kann, um zu einem ausreichenden Potential zu gelangen, sodass es ein Elektron von einem Opferreagenz erhalten kann. Dies sollte insbesondere, da auch **3c^{Ph}** bei ca. 390 nm absorbiert ($\lambda_{\text{abs}} = 394 \text{ nm}$, $\epsilon = 18\,601 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), gut mit der Verwendung von **2c^{Ph}** und den zuvor verwendeten schmalbandigen Kessil-Lampen vereinbar sein.



Schema 24. Oben: Photokatalytische Dehalogenierung von Bromoaromaten mit 10 mol% **2c^{Ph}** unter Verwendung von 20 Äq. NEt₃. Unten: C-C-Kupplungsreaktion eines photokatalytisch generierten Arylradikals mit *N*-Methyl-Pyrrol unter Bildung von **13**.

Zur Erprobung des Konzepts, wurden die bereits zuvor stöchiometrisch durchgeführten Transformationen von **8** zu **9** bzw. von **10** zu **11** nun katalytisch mit 20 Äq. NEt₃ als terminalem Elektronendonator in DMF unter Bestrahlung mit 390 nm durchgeführt (Schema 24). Erfreulicherweise konnte nicht nur **9** mit einer Ausbeute von 87 % sondern auch **11** mit guter Ausbeute (62 %) erhalten werden. Um eine bessere Abschätzung der Reaktivität zu erhalten, wurde daraufhin versucht das intermediär gebildete Aryl-Radikal mit einem elektronenreichen Heterocyclus (*N*-Methyl-Pyrrol) abzufangen bzw. hier eine C-C-Kupplung durchzuführen. Wenn hierfür das Pyrrol im deutlichen Überschuss (20 Äq.) eingesetzt wurde, gelang es, das Produkt der reduktiven Dehalogenierung (**9**) nahezu vollständig zu unterdrücken (ca. 6 %) und das gewünschte Kupplungsprodukt **13** in guten Ausbeuten (71 %) zu isolieren, während in der thermischen Kontrollreaktion (60 °C, 12 h) keine Reaktion festgestellt werden konnte.



Schema 25. Photokatalytische Detosylierung von Tosylindol (**14**).

Als weitere, sehr anspruchsvolle Reaktion wurde die reduktive Detosylierung von Tosyl-Indol gewählt (Schema 25). Diese benötigt ein Reduktionspotential von ca. -2 V vs. SCE, welches präparativ typischerweise durch den Einsatz von hochreaktiven Alkalimetallen erreicht wird. MURPHY *et al.* konnten organische Super-Elektronendonoren bei sehr harschen Bedingungen ($110\text{ }^\circ\text{C}$) einsetzen. Bei Verwendung von $2\mathbf{c}^{\text{Ph}}$ unter Bestrahlung mit 390 nm und Verwendung von 20 Äq. NEt_3 gelingt dieselbe Transformation bereits bei Raumtemperatur mit einer exzellenten Ausbeute von 85 % des isolierten, freien Indols. Dies kann in weiteren Arbeiten als offensichtlicher Ansatzpunkt genutzt werden, um Transformationen, die starke Reduktionsmittel benötigen, photochemisch durchzuführen. Von Interesse ist es, die in einer Stufe zugängliche Bandbreite unterschiedlicher organischen Hybridverbindungen voll auszunutzen und maßgeschneiderte Photoredoxkatalysatoren für spezifische Transformationen zu entwickeln. Es würde sich zudem anbieten, Substrate zu nutzen, die abhängig vom Redoxpotential des Katalysators unterschiedliche Transformationen eingehen. Dies ist analog zu Arbeiten von MURPHY *et al.* mit Super-Elektronendonoren (z. B. **CXVII**) denkbar. Ferner konnten KÖNIG *et al.* zeigen, dass reduktive Photoredoxkatalyse mit PDI-Farbstoffen in Abhängigkeit von der eingesetzten Wellenlänge zu unterschiedlichen Produkten führt.^[269]

4. Pyridinium-Carben-Hybride

Die in diesem Kapitel vorgestellten Resultate sind bereits Teil der folgenden Publikation:

P.W. Antoni, T. Bruckhoff, M. M. Hansmann *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *24*, 9701–9711.

Die Isolation einiger Verbindungen wurde durch Tim Bruckhoff im Rahmen eines Praktikums (Masterstudiengang Chemie) unterstützt. Dr. C. Golz hat die Messungen der Strukturen angeleitet und Strukturverfeinerung der vorgestellten Kristallstrukturen durchgeführt.

4.1 Konzept

Ausgehend von den im vorherigen Kapitel vorgestellten Arbeiten wurde im nächsten Schritt die Modularität des Konzepts der Hybridverbindungen evaluiert. Nachdem am Beispiel der Pyrylene eindrucksvoll gezeigt werden konnte, dass eine ganze Reihe elektronisch sehr verschiedener Carbene toleriert werden, galt es im nächsten Schritt einen Wechsel des Heterocyclus durchzuführen. Hierfür bot sich die Verwendung von Pyridiniumsalzen an, welche eine ähnliche Reaktivität wie Pyryliumsalze aufweisen, aber zur Bildung von deutlich elektronenreicheren Olefinen führen sollten (Abbildung 38). Neben der daraus direkt ableitbaren Verwendung als Super-Elektronendonoren oder als Anolytmaterialien in einer organischen Batterie eröffnen Pyridiniumsalze durch die Modifizierbarkeit des *N*-Substituenten und die Vielzahl an leicht zugänglichen Substitutionsmustern ein breites Feld an Variationsmöglichkeiten. Dies sollte einen deutlich tieferen Einblick in die Struktur-Reaktivitätsbeziehung sehr elektronenreicher Hybridverbindungen bzw. auch deren Redoxchemie erlauben. Nicht zuletzt sollte die Modifizierbarkeit der Systeme einen ersten konzeptionellen Zugang zu Hybrid-Verbindungen erlauben, die als organische Vierelektronen-Donoren eingesetzt werden können.

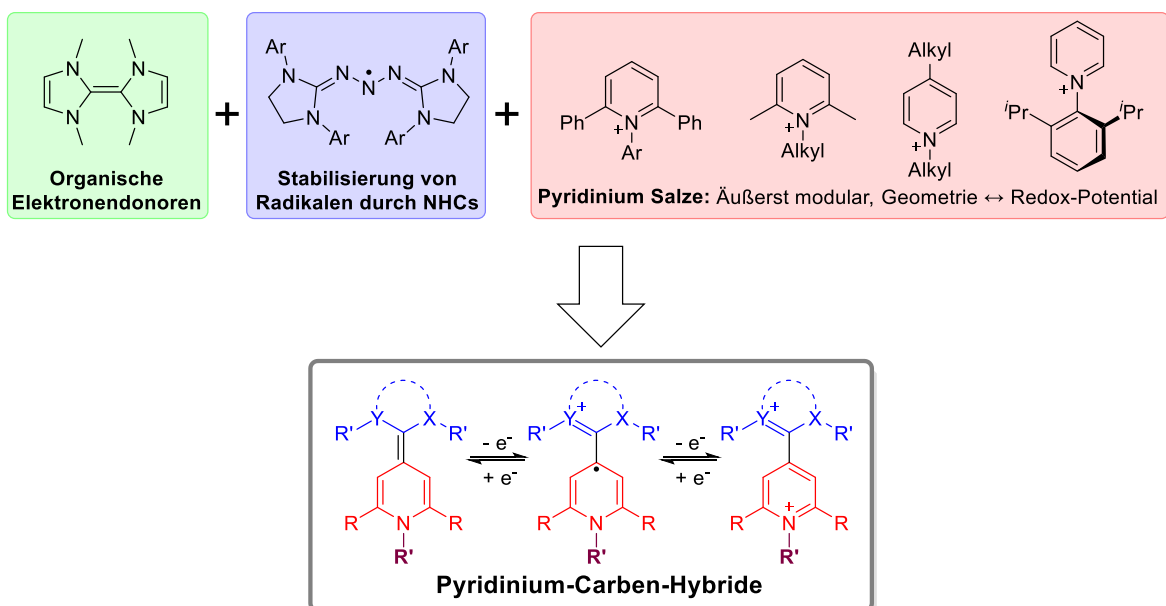
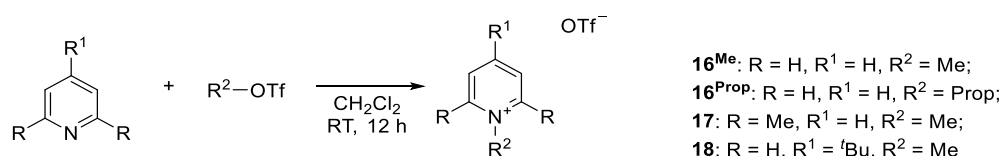


Abbildung 38. Entwicklungskonzept der Pyridinium-Carben-Hybridverbindungen, die sich durch ihre niedrigen Redoxpotentiale, ihren modularen Aufbau und die Möglichkeit, durch geometrische Einschränkung einen Einfluss auf das Redoxpotential zu nehmen, auszeichnen.

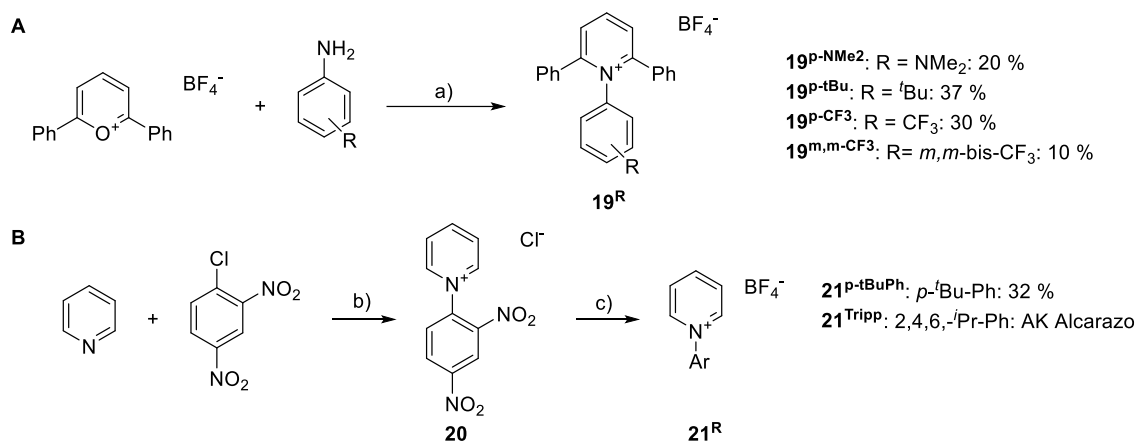
4.2 Synthese der Pyridiniumsalze

Zur Darstellung der notwendigen Pyridinium-Bausteine wurden zwei konzeptionell verschiedene Syntheserouten zu unterschiedlich substituierten Pyridiniumsalzen gewählt. Zur Darstellung der *N*-Alkyl-Derivate wurde die direkte Alkylierung von kommerziell erhältlichen Pyridinen mit Methyltriflat bzw. aus *n*-Propanol dargestelltem *n*-Propyltriflat gewählt (Schema 26). Die Verwendung der Triflate gegenüber den entsprechenden Alkyljodiden brachte sowohl den Vorteil deutlich niedriger Reaktionszeiten mit sich, als auch eine signifikant erhöhte Löslichkeit der Salze in THF, welche im nächsten Syntheseschritt von zentraler Bedeutung für einen sauberen Reaktionsverlauf ist. Die Aufreinigung der Produkte erfolgte durch Ausfällen und Waschen des erhaltenen Niederschlags mit Et₂O, was die Salze **16–18** in guten Ausbeuten lieferte.



Schema 26. Synthese von *N*-Alkylpyridiniumtriflaten. Es wurde kommerziell erhältliches Methyltriflat verwendet, während Propyltriflat zuvor durch Reaktion von *n*-PrOH mit Pyridin und Tf₂O dargestellt wurde.

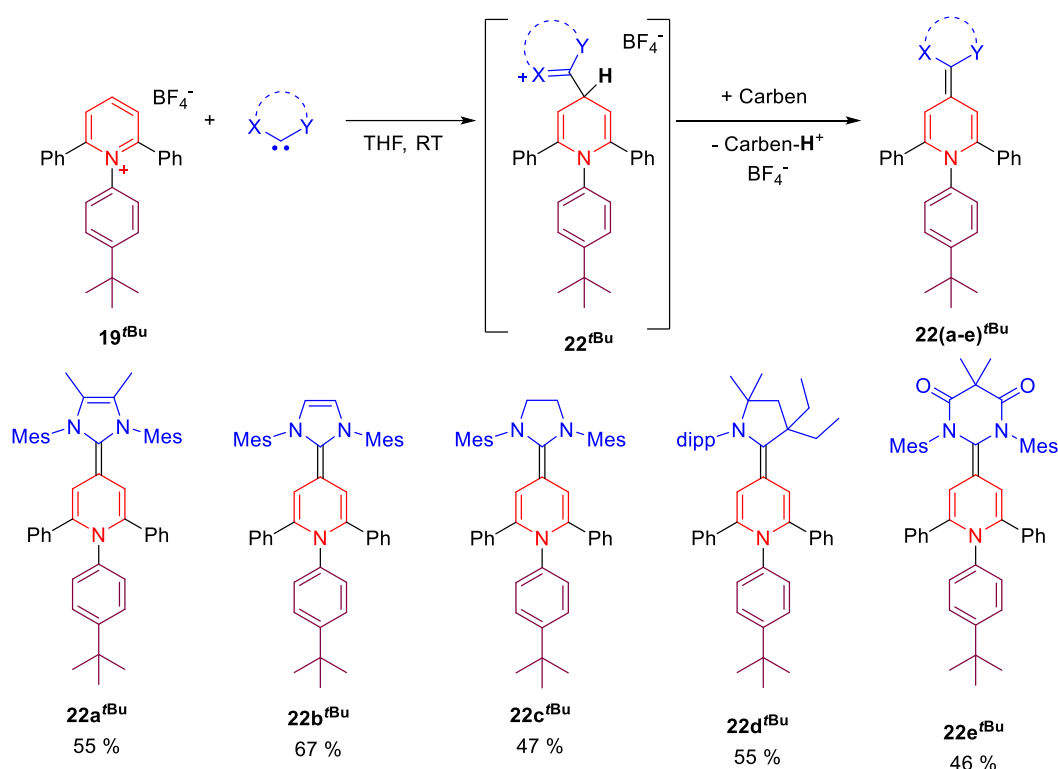
Die Darstellung von *N*-Aryl-Derivaten mit Phenyl-Substituenten in 2- und 6-Position erfolgte ausgehend von dem entsprechenden Pyryliumsalz durch eine ANRORC-Reaktion mit einem Anilin (Schema 27). Die Aufreinigung des späteren Modellsubstrates **19^{tBu}** erfolgte durch mehrfaches Lösen in CH₂Cl₂ und Ausfällen durch Zugabe der Lösung in einen großen Überschuss Et₂O unter starkem Rühren. Dieses Vorgehen scheiterte sowohl für elektronenreichere als auch elektronenärmere Substrate, sodass hier sowohl jeweils eine Optimierung der Reaktionszeiten mit einer anschließenden säulenchromatographischen Abtrennung der diversen Intermediate und Nebenprodukte von den gewünschten Salzen notwendig war, woraus moderate Ausbeuten der Substrate **19^{NMe2}**, **19^{p-CF3}** und **19^{m,m-bis-CF3}** resultierten. Um 2,6-unsubstituierte *N*-Aryl-Pyridinium-Salze zu erhalten, wurde auf die Zincke-Reaktion zurückgegriffen. Durch diese sind durch Umsetzung des Zincke-Salzes **20** mit einem primären Anilin die gewünschten Pyridiniumsalze in zwei Stufen zugänglich. Das 2,4,6-triisopropylphenyl-Derivat **21^{Tripp}** wurde freundlicherweise von der Arbeitsgruppe Alcarazo bereitgestellt.



Schema 27. A: Synthese von 1,2,6-Triarylpyridiniumtetrafluoroboraten durch eine ANRORC-Reaktion; B: Synthese von *N*-Arylpyridiniumtetrafluoroboraten durch Zincke-Reaktion; a) AcOH 60 °C, 4 h; b) Aceton, Reflux 12 h; c) EtOH, Mikrowelle für 1 h, 130 °C.

4.3 N-Aryl-Pyridinium-Carben-Hybride

Die Synthese der Hybridverbindungen wurde zunächst an **19^{tBu}** als Modellsubstrat erprobt. Dazu wurde eine Lösung aus zwei Äquivalenten **IMes** in THF zu einer Suspension von **19^{tBu}** in THF bei Raumtemperatur zugegeben. Bereits unmittelbar nach der Zugabe färbte sich die Reaktionslösung intensiv orange. Nach einer Reaktionszeit von 12 Stunden wurde das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt und das Produkt durch Extraktion mit Et₂O als orangefarbener Feststoff in akzeptabler Ausbeute (67 %) isoliert. Diese Reaktionsführung wurde in Analogie zu den Porylenen auch hier auf verschiedene Carbene mit unterschiedlichen π -Akzeptor Eigenschaften ausgeweitet (Schema 28). Die Reaktion mit dem **DAC** erfolgte ebenfalls durch *in situ* Synthese des Carbens vor Zugabe zur Lösung des Pyridiniumsalzes und anschließender säulenchromatographischer Aufreinigung des Reaktionsgemisches. Hierbei zeigte sich ebenfalls, dass die auf Imidazolium-Carbenen basierenden Hybridverbindungen äußerst oxidationsempfindlich sind, während ^{Et}CAAC-Pyridinium-Hybride deutlich unempfindlicher gegenüber Luftsauerstoff sind und **DAC**-Pyridinium-Hybride nahezu unbegrenzt luftstabil und inert gegenüber Silicagel sind.



Schema 28. Syntheschema der Pyridinium-Carben-Hybridverbindungen **22^{tBu}** mit Übersicht über die eingesetzten Carbene.

NMR-spektroskopisch lässt sich nun die Dearomatisierung des zentralen Pyridinium-Heterocyclus mit der Hochfeld-Verschiebung der *meta*-Protonen auf 5.00 ppm – 6.55 ppm belegen.

Eine weitere strukturelle Besonderheit der Pyridinium-basierten Systeme, neben der Bindungslängenalternanz, die in allen bisher beschriebenen Hybridverbindungen zu finden ist, lässt sich in den Festkörperstrukturen der Pyridinium-NHC-Hybridverbindungen beobachten (Abbildung 39). Die hier vorgestellten Hybridverbindungen sind im Gegensatz zu zuvor untersuchten Dihydropyridin-Olefinen nicht Donor-Akzeptor-, sondern Donor-Donor-

substituiert. Dies hat zur Folge, dass, wenn alle π -Orbitale des Carbenbausteins und des zentralen, dearomatisierten Kerns in einer Ebene lägen, ein 8π -Elektronen-Antiaromat gebildet werden würde. Um dieser elektronisch ungünstigen Situation auszuweichen, ist in der Festkörperstruktur von **22a^{tBu}** eine deutliche Pyramidalisierung am Stickstoffatom zu beobachten, begleitet von einer Drehung des *N*-Aryl-Fragments in eine Ebene mit dem freien Elektronenpaar des Stickstoffs hinein. Dieses tritt folglich eher in Konjugation mit dem *N*-Aryl-Substituenten auf und weicht so der Konjugation mit der elektronenreichen π -Ebene des Pyridinsystems aus. Letzteres kann so einen Teil seiner Elektronendichte auf die vollständig coplanaren Phenylsubstituenten in 2- und 6-Position verschieben.

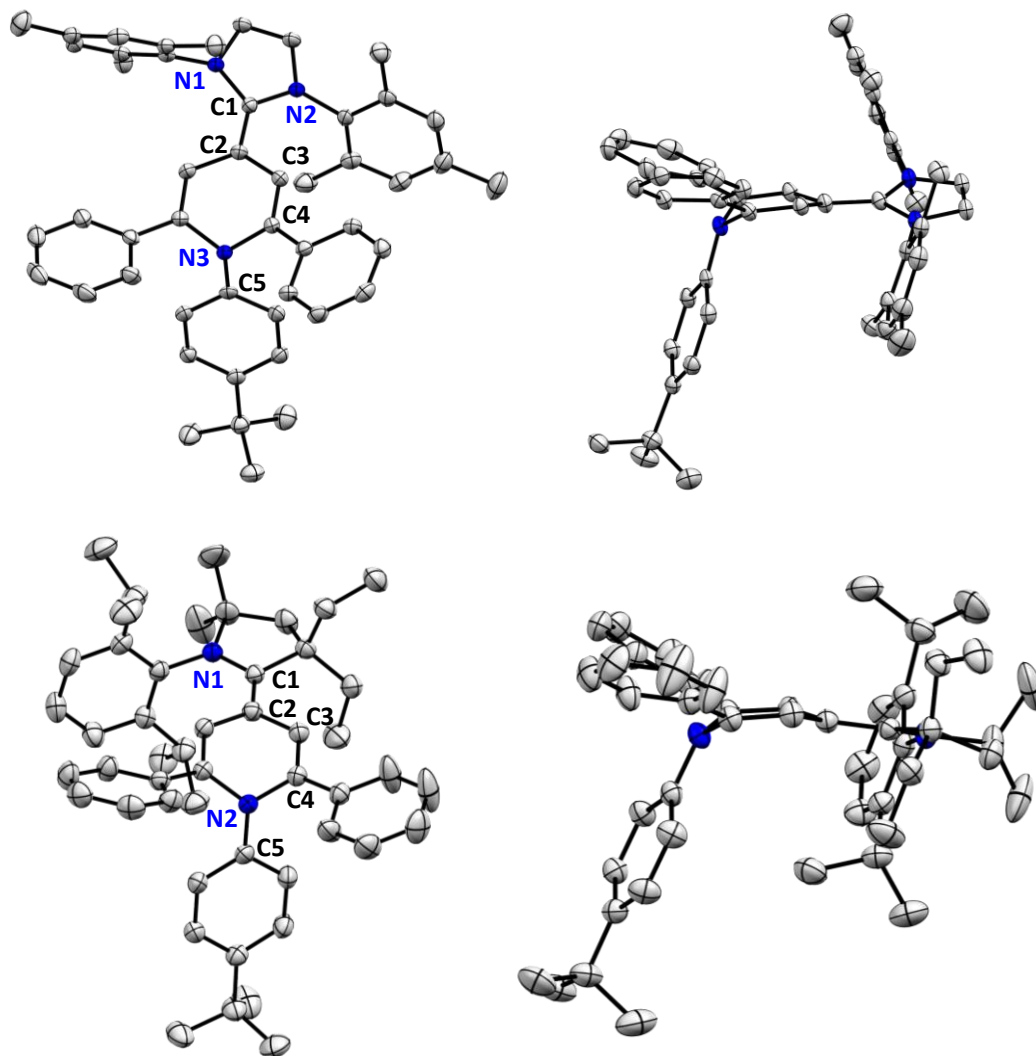


Abbildung 39. Molekülstruktur von **22b^{tBu}** (oben, CCDC: 1922494) und **22d^{tBu}** (unten, CCDC: 1922499) im Festkörper. Wasserstoffatome und im Fall von **22b^{tBu}** ein kokristallisiertes und fehlgeordnetes Molekül Et₂O wurden zur besseren Übersichtlichkeit ausgeblendet. Die thermischen Ellipsoide wurden auf 50 % Wahrscheinlichkeitsniveau dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen in [Å] und -winkel in [°]: **22b^{tBu}**: N1–C1 1.383(2); N2–C1 1.377(3); C1–C2 1.408(3); C2–C3 1.441(3); C3–C4 1.352(3); C4–N3 1.447(3); N3–C5 1.418(3); N1–C1–C2–C3 151.5; **22d^{tBu}**: N1–C1 1.380(2); C1–C2 1.377(2); C2–C3 1.459(2); C3–C4 1.345(2); C4–N2 1.437(2); N2–C5 1.420(2); N1–C1–C2–C3 179.4(1).

Betrachtet man vergleichend die Struktur des CAAC-Adduktes **22d^{tBu}**, kann das Abkippen des *N*-Aryl-Fragments immer noch beobachtet werden, obwohl die π -Akzeptor Fähigkeit des Carbens deutlich erhöht wurde. Im Gegensatz zur Festkörperstruktur von **22a^{tBu}** ist hier die Carben-Ebene jedoch nicht mehr zur Dihydropyridin-Ebene verdreht. Es kann demnach von einem stärkeren C–

C-Doppelbindungscharakter [**22b**^{tBu}: 1.408(3) Å vs. **22d**^{tBu}: 1.3774(16) Å] der C1–C2-Bindung ausgegangen werden.

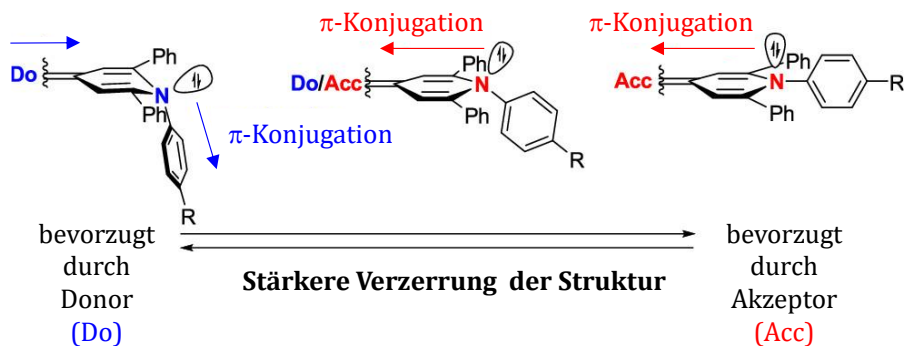


Abbildung 40. Zusammenhang zwischen π -Akzeptorfähigkeit des Carbens und der geometrischen Ausrichtung des *N*-Arylfragments.

Beim Vergleich dieser beiden Strukturen mit einem noch stärkeren Akzeptor-Carben, wie z. B. dem DAC-Pyridinium-Hybriden **22e**^{tBu} (Abbildung 41), stellt man fest, dass der Stickstoff nicht mehr pyramidalisiert vorliegt und der *N*-Aryl-Substituent orthogonal zur Dihydropyridin-Ringebene gedreht liegt. Hier kann also von einem push-pull-System ausgegangen werden, bei welchem das Carben als Elektronenakzeptor fungiert und das *N*-Aryl-Fragment Elektronendichte in die zentrale π -Ebene doniert, wodurch eine Interaktion des freien Elektronenpaares des Stickstoffatoms mit dem π -System der Heterocyclen vorteilhaft ist (Abbildung 40). Die Änderung im Grad der Pyramidalisierung und damit verbunden der Hybridisierung der Stickstoffatome kann auch in Lösung anhand der ¹⁵N-NMR-Verschiebungen festgemacht werden. So wurden mittels ¹H,¹⁵N-HMBC-Spektren die ¹⁵N-Verschiebungen der vorgestellten Reihe an Hybrid-Verbindungen aufgenommen. Diese spiegeln eindeutig eine Tieffeld-Verschiebung mit steigender Pyramidalisierung wider: $\delta(^{15}\text{N})$ [ppm] = -291 (**22b**^{tBu}), -287 (**22c**^{tBu}), -280 (**22d**^{tBu}), -258 (**22e**^{tBu}).

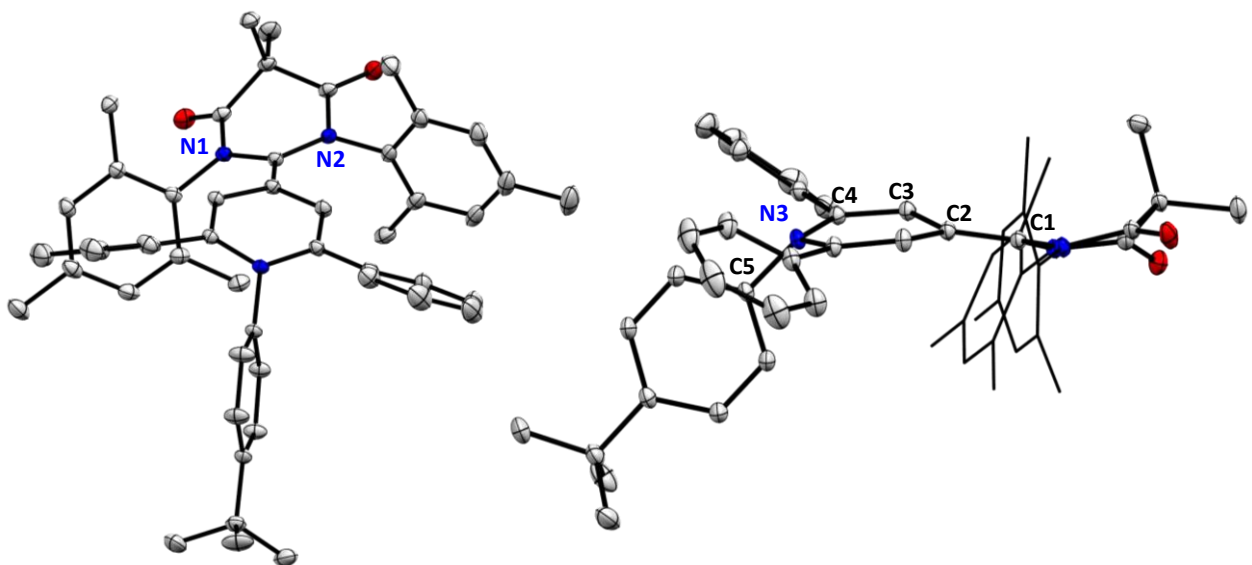
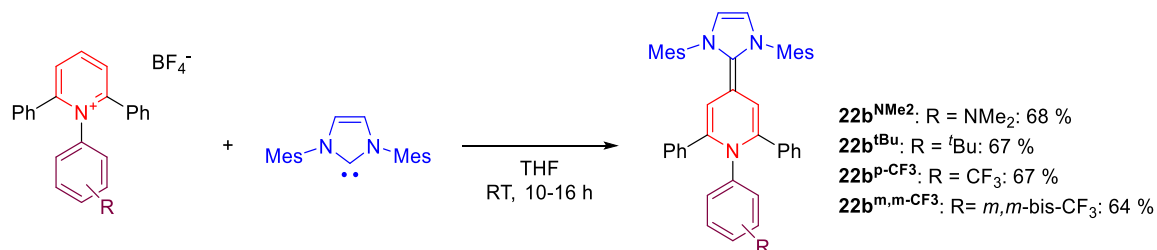


Abbildung 41. Festkörperstruktur von **22e**^{tBu} (CCDC: 1922500). Wasserstoffatome und ein kokristallisiertes Molekül Et₂O wurden zur besseren Übersichtlichkeit ausgeblendet. Die thermischen Ellipsoide wurden auf 50 % Wahrscheinlichkeitsniveau dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen in [Å] und -winkel in [°]: N 1–C1

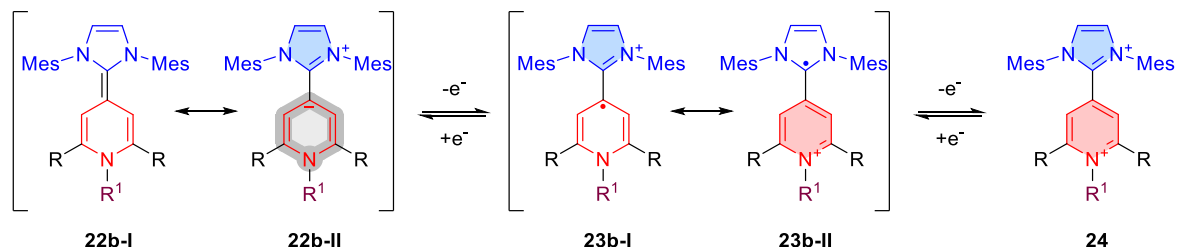
1.432(1); N2-C1 1.433(1); C1-C2 1.375(1); C2-C3 1.456(1); C3-C4 1.353(1); C4-N3 1.411(1); N3-C5 1.454(1);
N1-C1-C2-C3 162.5.

Nachdem der Einfluss des Carbens auf die Struktur der Pyridinium-Carben-Hybride eingehend untersucht wurde, sollte jetzt die zusätzliche Variationsmöglichkeit des *N*-Aryl-Substituenten evaluiert werden (Schema 29). Es wurde eine kleine Bibliothek an Hybridverbindungen mit unterschiedlich stark elektronenakzeptierenden *N*-Aryl-Gruppen hergestellt. Dadurch konnte gezeigt werden, dass sowohl elektronenreiche *p*-dimethylaminosubstituierte Aromaten mit guten Ausbeuten (68 %) die gewünschten Hybridverbindungen (**22b**^{NMe₂}) ergeben, wie auch sehr elektronenarme *m,m*-bis-Trifluormethylaryle (**22b**^{*m,m*-bis-CF₃}; 64 %).



Schema 29. Synthese von Pyridinium-Carben-Hybridverbindungen mit unterschiedlich stark elektronendonierenden *N*-Aryl-Gruppen.

Mit der so synthetisierten Auswahl an Verbindungen stellt sich die Frage nach den elektrochemischen Eigenschaften und wie diese durch die Wahl der Substituenten beeinflusst werden. Es wurde davon ausgegangen, dass erneut drei wohldefinierte Oxidationsstufen zugänglich sein sollten (siehe Schema 30).



Schema 30. Oxidationsstufen der Pyridinium-NHC-Hybridverbindungen **22b** mit einer Übersicht über relevante Lewis-Strukturen. Aromatische Strukturen sind durch farbliche Füllung der Heterocyclen hervorgehoben. Das antiaromatische 8 π -Ringsystem in **22b-II** ist ebenfalls durch graue Hinterlegung hervorgehoben.

Es stellte sich zunächst die Frage, ob das erste Oxidationsereignis, in Analogie zu den zuvor untersuchten Pyrylenen, primär von der elektronischen Situation des Carben-Heterocyclus beeinflusst wird. Bereits aus den Festkörperstrukturen kann ein enges Zusammenspiel zwischen Carben und *N*-Aryl-Fragment abgeleitet werden. Folglich ist es in diesem Fall nicht möglich, eine direkte lineare Korrelation zu den π -Akzeptor Eigenschaften des Carbens zu finden. Der allgemeine, qualitative Trend, dass die Redoxpotentiale in der Reihe **22a**^{*t*Bu}<**22b**^{*t*Bu}<**2a**^{Ph}<**22c**^{*t*Bu}<**22d**^{*t*Bu}<**22e**^{*t*Bu} zunehmen, kann aber auch hier bestätigt werden (Abbildung 42). Hier ist auch die Differenz der Redoxpotentiale beider Redoxereignisse interessant, da auch das zweite Redoxereignis deutlich durch das Carben beeinflusst wird. Es zeigt sich, dass diese für alle **22x**^{*t*Bu}-Systeme $\Delta E = (270 \pm 20)$ mV beträgt, mit Ausnahme der ^{Et}CAAC-Hybridverbindung **22d**^{*t*Bu} welche, vermutlich bedingt durch die ungewöhnliche elektronische Struktur des ^{Et}CAAC, ein $\Delta E = 390$ mV aufweist.

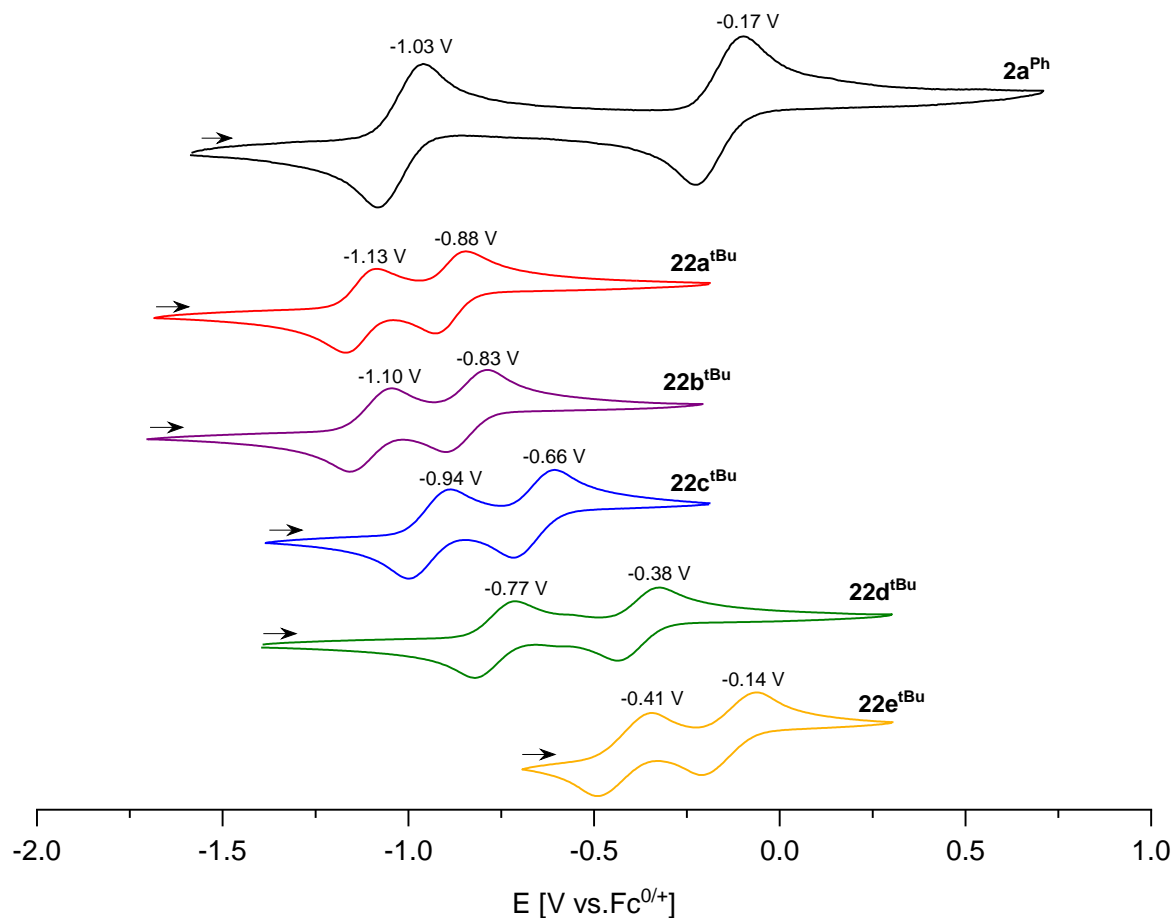


Abbildung 42. Vergleich der Cyclovoltammogramme der Pyridinium-Carben-Hybride mit unterschiedlichen Carbenen und dem Pyrylen $2\mathbf{a}^{\text{Ph}}$ in THF (0.1 M $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$). Die Scanrichtung wird durch einen Pfeil angegeben. Redoxpotentiale: $2\mathbf{a}^{\text{Ph}}$ (schwarz): $E_1 = -1.03$ V, $E_2 = -0.17$ V; $22\mathbf{a}^{\text{tBu}}$ (rot): $E_1 = -1.13$ V, $E_2 = -0.88$ V; $22\mathbf{b}^{\text{tBu}}$ (violett): $E_1 = -1.10$ V, $E_2 = -0.83$ V; $22\mathbf{c}^{\text{tBu}}$ (blau): $E_1 = -0.94$ V, $E_2 = -0.66$ V; $22\mathbf{d}^{\text{tBu}}$ (grün): $E_1 = -0.77$ V, $E_2 = -0.38$ V; $22\mathbf{e}^{\text{tBu}}$ (gelb): $E_1 = -0.41$ V, $E_2 = -0.14$ V.

Eine interessante Weiterführung dieses Gedankengangs ist, ob neben der Wahl des Carbens auch die Wahl der *N*-Aryl-Substituenten dazu genutzt werden kann, den Abstand zwischen beiden Redoxereignissen zu beeinflussen und so die Potentiale bis zu einer Potential-Inversion zu komprimieren (Abbildung 43). Wie in der Übersicht in Abbildung 43 gezeigt, weisen auch diese Hybrid-Verbindungen zwei vollständig quasi-reversible Redoxprozesse auf. Die Lage der zweiten Einelektronen-Oxidation ist, wie der Vergleich $22\mathbf{b}^{\text{NMe}_2}$ – $22\mathbf{b}^{\text{m,m-CF}_3}$ zeigt, unabhängig von der Wahl des Substituenten. In der ersten Einelektronen-Oxidation zeigen elektronenreiche *N*-Aryl-Fragmente, wie $22\mathbf{b}^{\text{NMe}_2}$ aufgrund des ausgebildeten *push push*-Systems ein sehr niedriges Oxidationspotential von $E_1 = -1.18$ V. Gleichzeitig weist $22\mathbf{b}^{\text{m,m-CF}_3}$ ein erstes Oxidationspotenzial von $E_1 = -0.85$ V auf, während das zweite Oxidationspotenzial nur leicht in positive Richtung verschoben ist. Es gelingt dadurch die Differenz der beiden Redoxpotentiale von $\Delta E_{12}(22\mathbf{b}^{\text{NMe}_2}) = 330$ mV zu $\Delta E_{12}(22\mathbf{b}^{\text{m,m-CF}_3}) = 110$ mV zu komprimieren. Eine vollständige Potentialinversion konnte mit den hier gewählten Substraten allerdings nicht gezeigt werden.

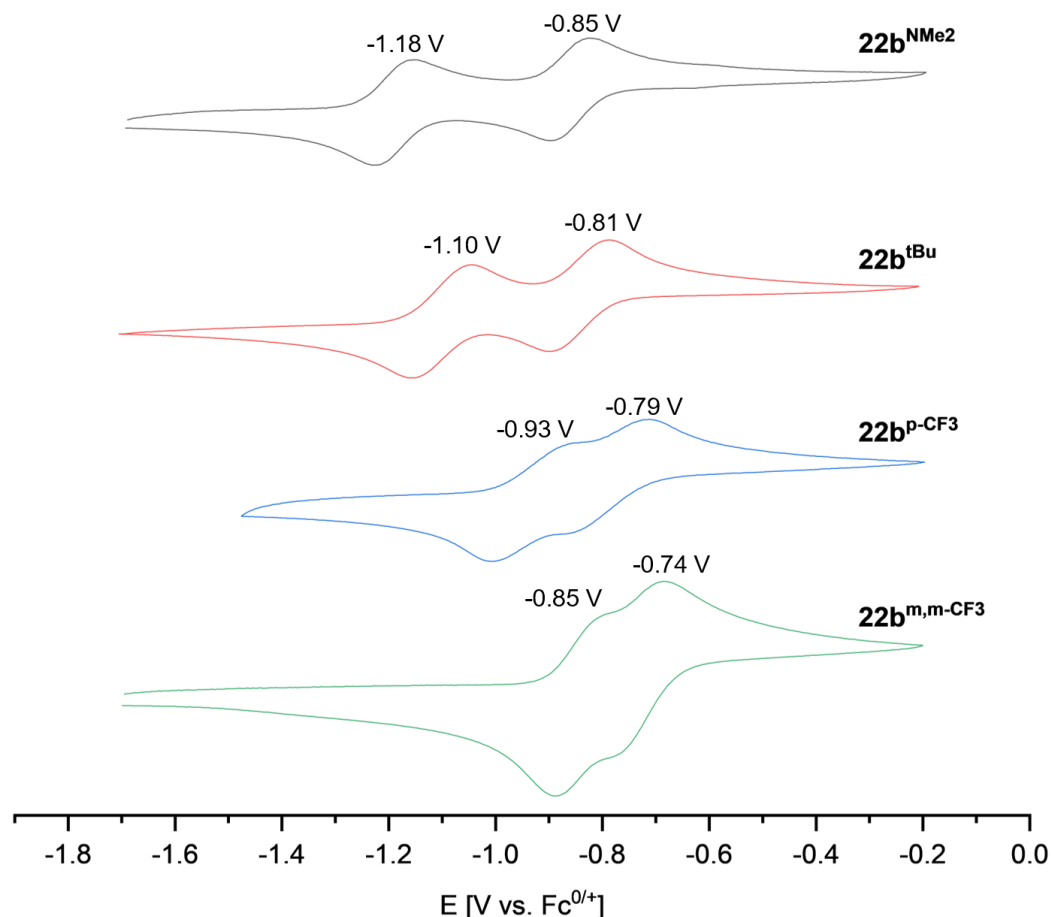
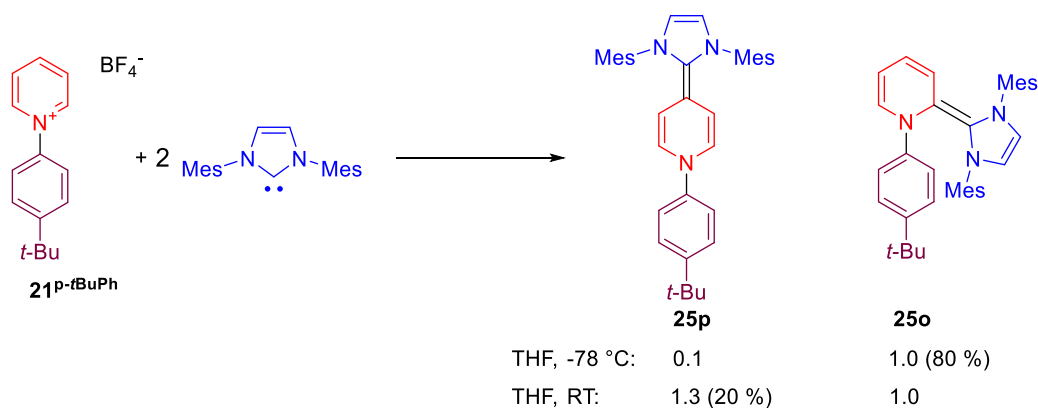


Abbildung 43. Übersicht über die Cyclovoltammogramme in THF (0.1 M $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$) von **22b** mit unterschiedlichen *N*-Aryl-Substituenten.

In den anschließenden Experimenten wurde der Einfluss der 2,6-Phenylgruppen auf das Reaktionsergebnis untersucht. Es wurde festgestellt, dass bei Raumtemperatur keine saubere Reaktion von **21**^{*p-tBuPh*} mit **IMes** zu *einem* Addukt stattfindet und stattdessen eine Mischung des 4- und 2-Addukts entsteht (Schema 31).



Schema 31. Reaktion des 2,6-unsubstituierten *N*-Aryl-Pyridiniumsalzes **21**^{*p-tBuPh*} zu einem Gemisch aus **25p** und **25o**. Die Verhältnisse zwischen **25p** und **25o** wurden mittels Integration der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren bestimmt, isolierte Ausbeuten in Klammern.

So ist bei Durchführung der Reaktion bei Raumtemperatur in THF die Entstehung einer (ca. 1:1.3 basierend auf NMR-Integration) des 4- und 2-Adduktes zu beobachten (Abbildung 44). Wenn die Reaktionstemperatur allerdings auf -78 °C gesenkt wird, kann das 2-Isomer in guter Selektivität

(1:10) und hoher Ausbeute (82 %) erhalten werden. Um die Darstellung des 4-Isomers zu optimieren, wurde versucht, die Reaktionstemperatur zu erhöhen, und es wurde eine langsame bzw. inverse Zugabe der Reaktionskomponenten vorgenommen. Diese Vorgehensweise führte zur unselektiven Bildung weiterer Nebenprodukte bzw. zu keiner signifikanten Veränderung des Mischungsverhältnisses. Es war somit nicht möglich, durch diese Methode selektiv das gewünschte Isomer darzustellen. Durch eine geschickte Wahl der Kristallisationsbedingungen gelang es schließlich, **25p** ohne Verunreinigungen aus Pentan bei $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ sauber zu kristallisieren.

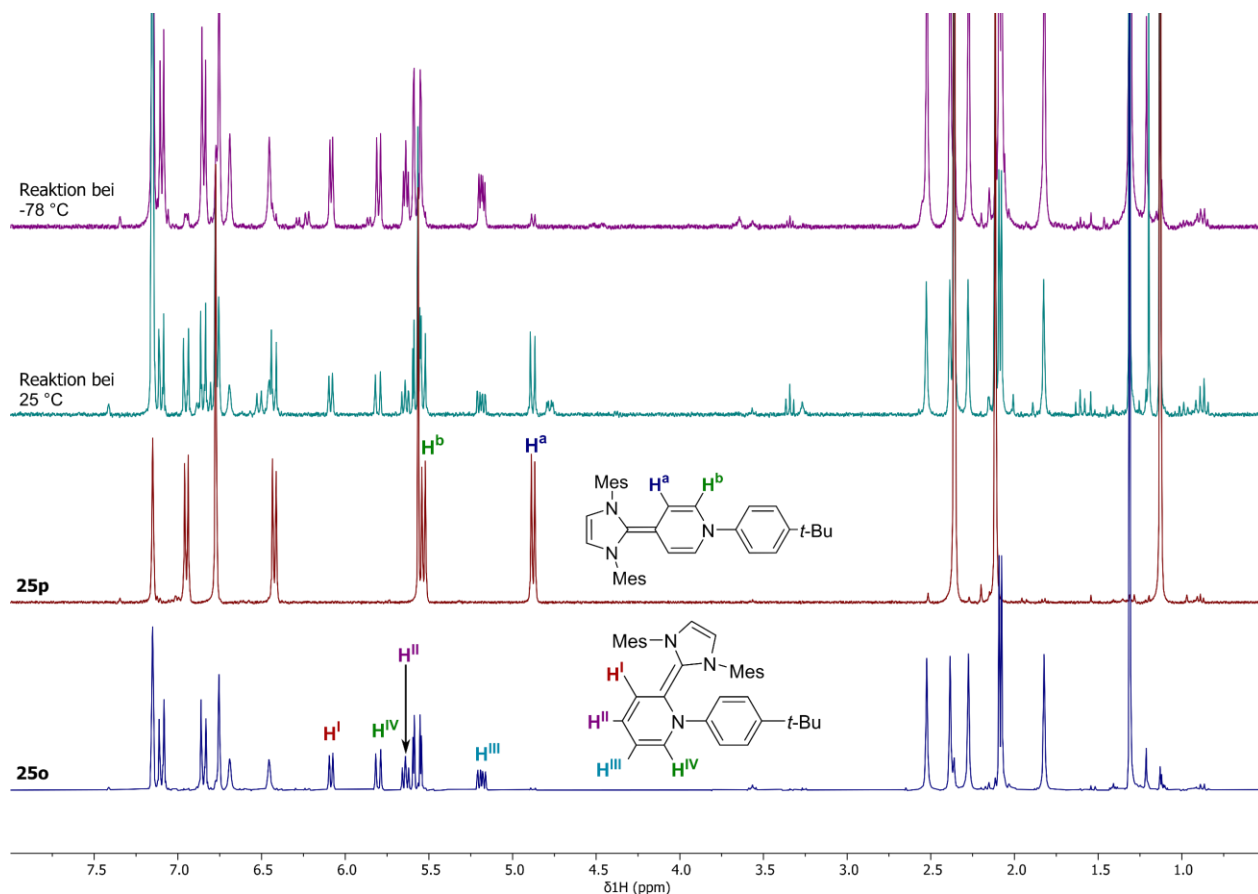


Abbildung 44. ^1H -NMR-Spektren (400 MHz, C_6D_6 , 298 K) der Reaktion von **21^{p-tBuPh}** mit **IMes**.

Die computerchemische Analyse mittels DFT unter Verwendung der Kombination aus M06-2x/cc-pVDZ ergab einen Energieunterschied von etwa $\Delta G = 11\text{ kcal/mol}$ zwischen den beiden Produkten **25p** und **25o**. Dabei wurde festgestellt, dass das 4-Isomer (**25p**) das thermodynamisch begünstigte Produkt ist. Es ist zu beachten, dass die Verwendung der gängigen Grimme Dispersionskorrektur mit Becke-Johnson-Damping (gd3bj) im Rahmen von b3lyp/cc-pVDZ+gd3bj zu einer signifikanten Überschätzung der Dispersionskräfte und äußerst kontrahierten Geometrien führt.

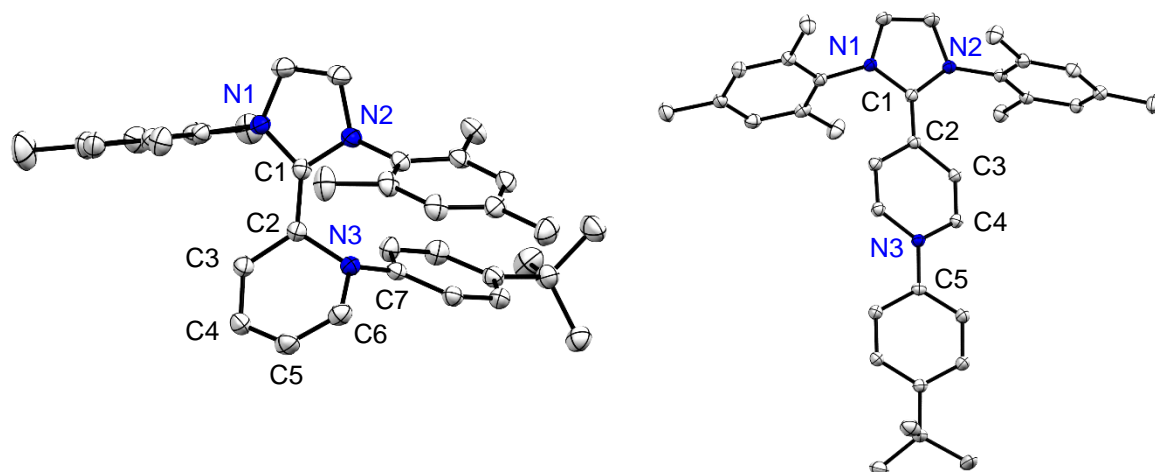


Abbildung 45. Molekülstrukturen von **25o** (links, CCDC: 1922507) und **25p** (rechts) im Festkörper. Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersichtlichkeit ausgeblendet. Die thermischen Ellipsoide wurden auf 50 % Wahrscheinlichkeitsniveau dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen in [Å] und -winkel in [°]: **25o**: C1–C2: 1.3872(13), C2–C3: 1.4322(13), C3–C4: 1.3615(15), C4–C5: 1.4477(16), C5–C6: 1.3385(16), C6–N3–C2–C7: 150.10(18); **25p**: C1–C2: 1.3777(13), C2–C3: 1.4551(13), C3–C4: 1.3463(13), C4–N3: 1.4100(12), N2–C1–C2–C3: 13.911(2), C4–N3–C4'–C5: 176.7777(3).

Beide Isomere wurden mittels Einkristallröntgendiffraktometrie untersucht (Abbildung 45). Die Molekülstrukturen im Festkörper bestätigen die bereits mittels NMR zugeordneten Konnektivitäten eindeutig. Es ist in beiden Fällen eine starke Bindungslängenalternanz in den dearomatisierten Pyridinfragmenten festzustellen. Ein relevanter Unterschied beider Strukturen ist die Pyramidalisierung der Pyridin-Stickstoffatome. So ist in **25o** die *N*-Arylgruppe deutlich aus der Ebene des Heterocyclus herausgebogen und so gedreht, dass eine starke Interaktion des freien Elektronenpaares des Stickstoffs mit dem Arylfragment möglich ist. In **25p** hingegen liegt das gesamte Molekül nahezu unverzerrt vor. Im Unterschied zu den 2,6-disubstituierten Pyridinium-NHC-Hybriden besteht keine Notwendigkeit des *N*-Arylfragments, sterischem Druck auszuweichen, sodass es leicht verdreht in Konjugation mit dem freien Elektronenpaar von N3 tritt, aber nicht abgewinkelt vorliegt.

Die cyclovoltammographische Analyse von **25p** zeigt zwei quasi-reversible Redoxprozesse (Abbildung 46, rechts). Die erste Oxidation erfolgt im Vergleich zu **22b^{tBu}** bei einem deutlich niedrigeren Potential von -1.40 V (**22b^{tBu}**: -0.88 V). Dieser Unterschied kann neben der leichteren Oxidation durch eine höhere Elektronendichte im π -System, bedingt durch das Fehlen der Phenylsubstituenten, vornehmlich auch durch die im Fall von **22b^{tBu}** deutlich höhere Reorganisationsenergie erklärt werden. Bei dem Übergang von **22b^{tBu}** zu **23b^{tBu}** ist es nötig, dass der *N*-Aryl-Rest sich in die π -Ebene dreht, um eine möglichst weitgehende Delokalisierung des Radikals in **23b^{tBu}** zu ermöglichen, während die Phenylsubstituenten leicht aus der Ebene herausrotieren müssen, um die sterische Repulsion zu verringern. Im Fall von **25p** muss diese Reorganisation nicht erfolgen. Das erklärt auch, warum der Redoxprozess von **25p** zum entsprechenden Dikation nahezu bei einem identischen Potential wie **22b^{tBu}** zu **24b^{tBu}** erfolgt. Hier ist in beiden Fällen nur eine geringfügige strukturelle Änderung nötig.

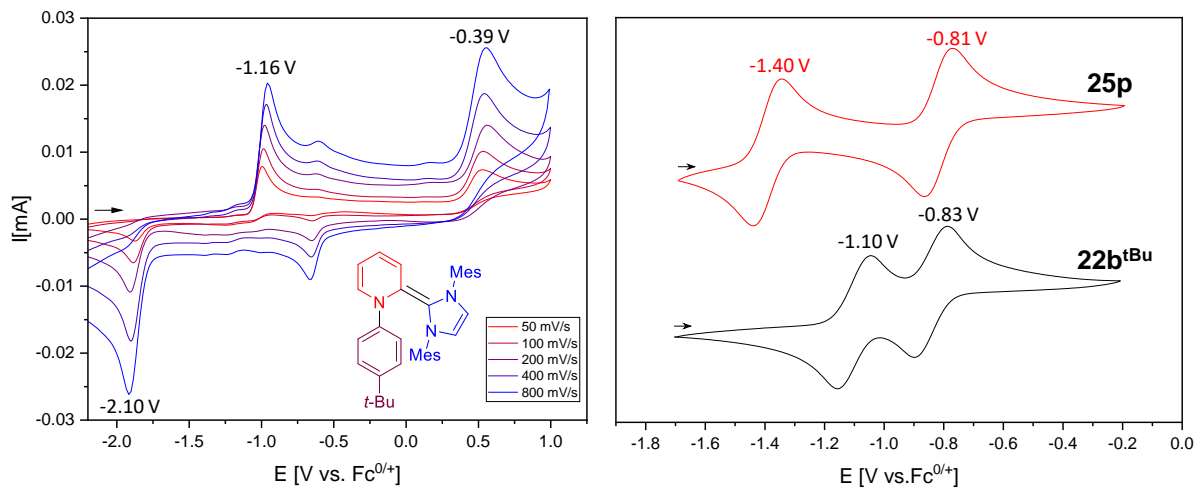


Abbildung 46.: Scangeschwindigkeitsabhängige CV-Messung von **25o** in CH_2Cl_2 ($n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ als Leitsalz) mit Redoxpotentialen der irreversiblen Redoxereignisse gegen $\text{Fc}^{0/+}$ (links). Vergleich der Cyclovoltammogramme der strukturell verwandten Hybridmoleküle **22btBu** und **25p** (CH_2Cl_2 , $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ als Leitsalz) (rechts).

Im Fall von **25o** zeigt das Cyclovoltammogramm hingegen eine irreversible Oxidation bei -1.16 V (gegen $\text{Fc}^{0/+}$ in CH_2Cl_2 , Abbildung 46, links). Da im Vorwärtsscan noch ein zweites irreversibles Oxidationsereignis (0.39 V gegen $\text{Fc}^{0/+}$ in CH_2Cl_2) zu erkennen ist, ist davon auszugehen, dass in der ersten Oxidation ein Radikal-Kation gebildet wird, welches dann auf der Zeitskala der CV-Messung, wahrscheinlich in 4-Position, dimerisiert. Dieses Dimer kann dann in einem zweiten Schritt erneut irreversibel reduziert werden (-2.10 V gegen $\text{Fc}^{0/+}$ in CH_2Cl_2).

Basierend auf den Cyclovoltammogrammen von **22atBu**-**22etBu** wurden Spektroelektrochemie-Studien durchgeführt (Abbildung 47). Im Allgemeinen weisen alle Neutralverbindungen Absorptionsbanden im Bereich von $\lambda = 400\text{--}500\text{ nm}$ auf, während die Absorptionsbanden der Radikale bathochrom verschoben ist. Im Fall von **22btBu** zeigt das Radikal-Kation zudem eine Doppelbanden-Struktur. **22etBu** hingegen ist tiefblau gefärbt und zeigt eine sehr breite, intensive Bande bei $\lambda = 623\text{ nm}$, die auf einen CT-Übergang von der Pyridiniumeinheit auf das stark π -akzeptierende DAC zurückgeführt werden kann. Alle Dikationen zeigen lediglich eine intensive Absorption im UV-Bereich.

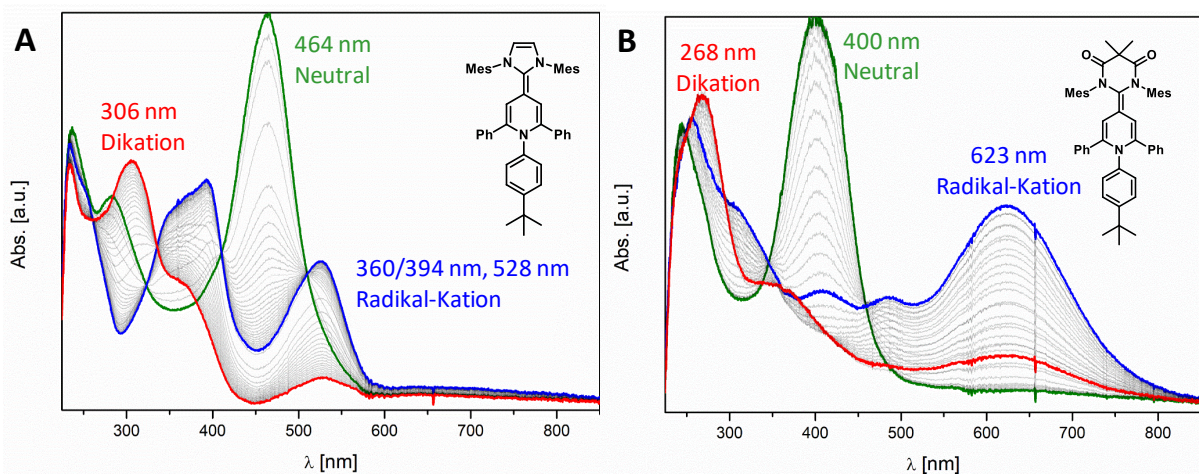
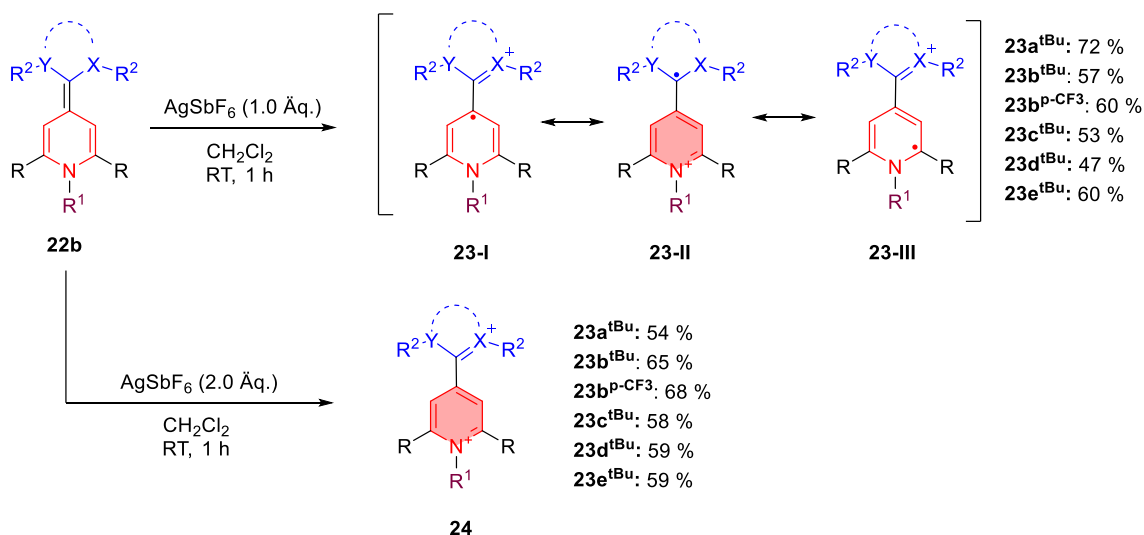


Abbildung 47. A: Spektroelektrochemie von **22btBu** in CH_2Cl_2 ($n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ als Leitsalz). Zur Potentialregulation wurde das Potential an zwei Stufen gehalten (-0.7 V , 600s; 0.2 V , 600s jeweils gegen $\text{Ag}^{0/+}$). **B:** Spektroelektrochemie von **22etBu** in CH_2Cl_2 ($n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ als Leitsalz).

Anschließend wurden die Neutralverbindungen **22a^{tBu}**–**22e^{tBu}** mit jeweils einem und zwei Äquivalenten AgSbF_6 umgesetzt, um die entsprechenden Radikal- und Dikationen zu erhalten. Sowohl die Radikal-Kationen **23**, wie auch die Dikationen **24** waren in akzeptablen bis guten Ausbeuten präparativ zugänglich (Schema 32). UV-Vis-spektroskopische Analysen zeigen gute Übereinstimmungen der isolierten Verbindungen mit den Resultaten aus den Spektroelektrochemie-Studien. In den kommenden Abschnitten soll insbesondere die elektronische Struktur der Radikal-Kationen diskutiert werden.



Schema 32. Synthese der Radikal-Kationen **23** und Dikationen **24**.

Bereits die Lewis-Resonanzstrukturen deuten für die Radikale **23a^{tBu}**–**23d^{tBu}** auf eine Delokalisierung des Radikals sowohl über den Pyridin- als auch den Carben-Heterocyclus hin. EPR-Spektroskopie (Abbildung 48) liefert für die gesamte Reihe an Radikal-Kationen (**23**), mit Ausnahme von **23e^{tBu}** Spektren mit guter Auflösung der Hyperfeinkopplungskonstanten. Diese zeichnen sich in allen Fällen durch große Stickstoff-Hyperfeinkopplungen auf allen in den Systemen enthaltenen Stickstoffatomen aus. Zudem kann eine große Kopplung zu den *ortho*-Protonen des Pyridingerüsts, wie auch zu den Protonen im Rückgrat der Carbene simuliert werden.

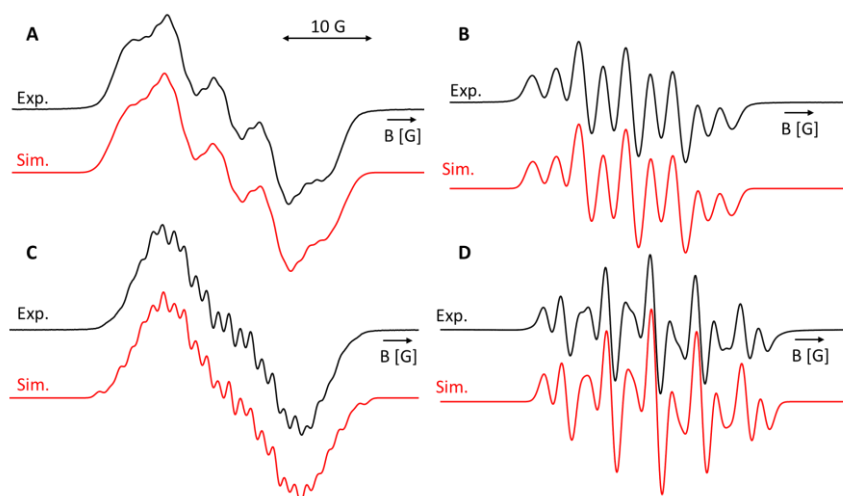


Abbildung 48. EPR-Spektren in THF und simulierte Hyperfeinkopplungskonstanten [in MHz]: **23a^{tBu}** (A): $2 \times \text{N } 6.8, 1 \times \text{N } 15.1, 6 \times \text{H } 3.3, 2 \times \text{H } 1.3$; **23b^{tBu}** (B): $2 \times \text{N } 6.7, 1 \times \text{N } 14.7, 2 \times \text{H } 2.5, 2 \times \text{H } 0.6$; **23c^{tBu}** (C): $2 \times \text{N } 5.5, 1 \times \text{N } 15.5, 4 \times \text{H } 7.2, 2 \times \text{H } 3.2$; **23d^{tBu}** (D): $1 \times \text{N } 14.1, 1 \times \text{N } 13.3, 1 \times \text{H } 5.1, 1 \times \text{H } 5.2$.

Eine Hyperfeinkopplung zu den Protonen des *N*-Aryl-Substituenten oder sogar zu den Fluor-Atomen der *p*-CF₃-Gruppe von **23b**^{pCF₃} lässt sich nicht nachweisen, was eindeutig dafür spricht, dass keine Delokalisation des Radikals auf diesen Rest stattfindet (Abbildung 49).

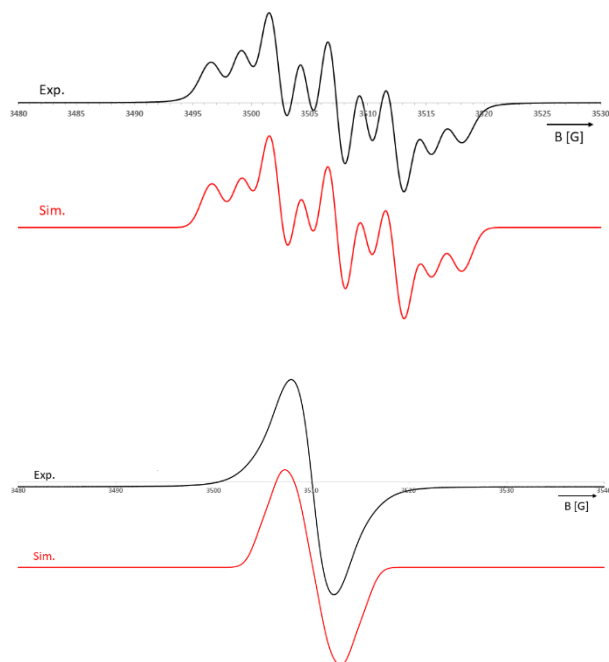


Abbildung 49. EPR-Spektrum von **23b**^{pCF₃} in THF (links) und simulierte Hyperfeinkopplungskonstanten: 2xN: 6.7 MHz; 1xN: 13.8 MHz; 2xH: 2.6 MHz; 2xH: 1.4 MHz. EPR-Spektrum von **23e**^{tBu} in THF (rechts) und simulierte Hyperfeinkopplungskonstanten (ausgehend von DFT-Rechnung, siehe unten): 1xN: 2.1 MHz; 1xN: 5.2 MHz; 2xH: 5.6 MHz.

Um ein besseres Bild von der Lokalisation der Spindichte und insbesondere einen guten Ansatzpunkt für eine Simulation des EPR-Spektrums von **22e**^{tBu} zu bekommen, welches nur ein breites Signal, ohne für einen direkten Fit geeignete Kopplungskonstanten, aufweist, wurde ein Funktional- und Basissatz-Screening durchgeführt (Tabelle 1), um eine geeignete DFT-Methode zur Beschreibung der Radikal-Kationen zu finden. Als Benchmark-System wurde die Hybridverbindung **22b**^{tBu} ausgewählt, da sie präparativ leicht in hoher Reinheit zugänglich ist und ein EPR-Spektrum mit mehreren, in sehr guter Übereinstimmung mit den experimentellen Daten simulierbaren H-Hyperfeinkopplungen aufweist.

Tabelle 1. Übersicht über Funktional-Basissatzkombinationen, die zum Screening einer optimalen Methode zur Berechnung der Hyperfeinkopplungskonstanten ausgewählt wurden.

Methode	N1 [MHz]	H1 [MHz]	H2 [MHz]	N2 [MHz]
Experimentell (exp.)	6.7	0.6	2.5	14.7
B3LYP-D3BJ/cc- pVDZ	8.3	2.1	2.8	15.1
B3LYP-D3BJ/cc- pVTZ	3.7	2.1	2.5	6.4

B3LYP-D3BJ/def2-TZVPP	5.5	2.1	2.5	9.8
B3LYP-D3BJ/EPR-II	5.9	2.2	2.8	10.6
M06-2X/cc-pVDZ	8.0	1.6	3.8	14.6
M06-2X/def2-TZVP	8.0	1.9	3.8	14.2
PBE0/EPR-II	6.5	2.3	2.6	11.6
BP86-D3BJ/cc-pVDZ	5.9	2.3	3.5	11.0

Sowohl die Visualisierung der SOMOs als auch die Mulliken-Spindichte-Verteilung weisen auch für die Pyridinium-Carben-Hybride auf eine Delokalisierung des ungepaarten Elektrons über das Pyridin und das Carben, hin (Abbildung 50). Der Grad der Lokalisierung auf der Carben-Einheit kann in Beziehung zu den π -Akzeptor-Eigenschaften des Carbens gesetzt werden. So steigt sie von 27 % im Fall des **IMes**-Addukts (**23a^{tBu}**) auf 55 % für das **DAC**-Addukt **23e^{tBu}**.

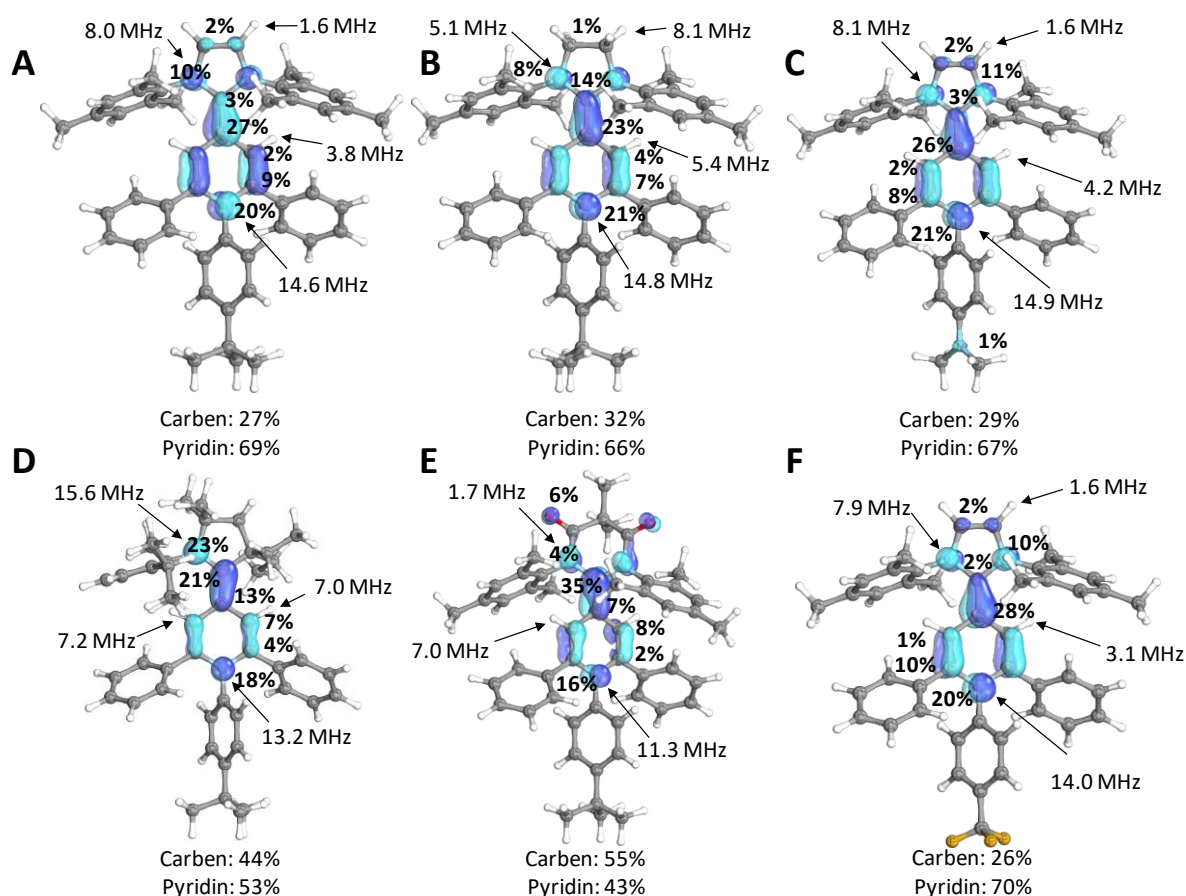


Abbildung 50. Übersicht über Visualisierungen der SOMOs (B3LYP/def2-TZVP), Mulliken-Spin-Dichten (M06-2X/cc-pVDZ//B3LYP/def2-SVP) und berechneten Hyperfeinkopplungskonstanten (M06-2x/cc-pVDZ//B3LYP/def2-SVP) der Radikal-Kationen **23b^{tBu}**–**23e^{tBu}**.

Neben den *in silico* optimierten Strukturen gelang es, zwei der Radikal-Kationen zu kristallisieren und Einkristall-Röntgenstrukturanalysen durchzuführen (siehe Abbildung 51). Zunächst ist festzustellen, dass es keinen signifikanten strukturellen Unterschied zwischen **23b^{tBu}** und **23b^{CF3}** gibt. In beiden Fällen ist zu beobachten, dass die *N*-Aryl-Reste in der Ebene der Pyridinium-Heterocyclen liegen und leicht gegen diese verdreht sind, um maximale Konjugation zwischen den drei Arylsubstituenten und der zentralen Einheit zu ermöglichen. Es ist bemerkenswert, dass die Bindungslängenalternanz des Pyridinium-Heterocyclen deutlich niedriger ist als in der analogen Neutralverbindung, was als Hinweis auf einen deutlichen Gewinn an Aromatizität durch die erste Oxidation gewertet werden kann.

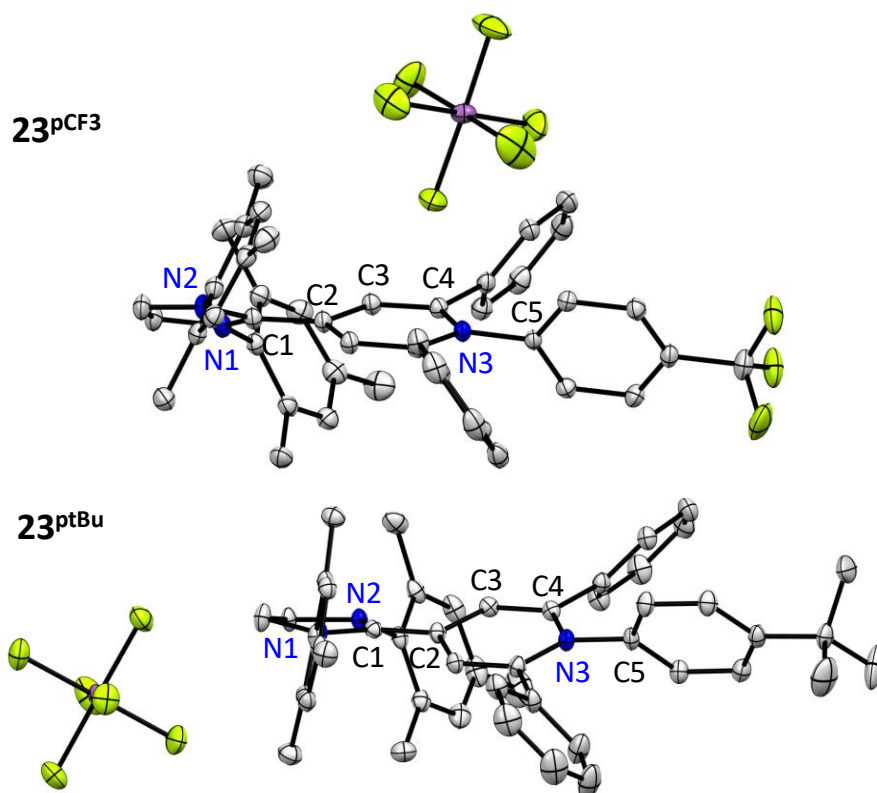
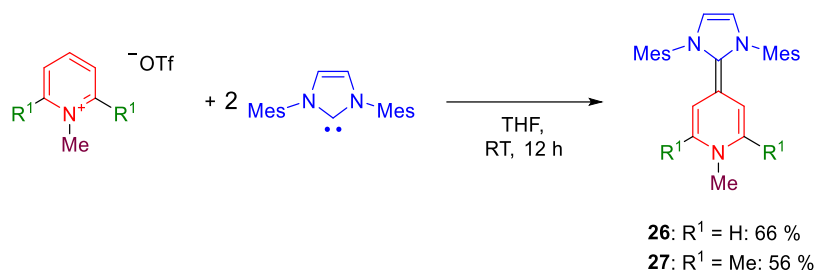


Abbildung 51. Molekülstrukturen von **23^{pCF3}** (oben, CCDC: 1922501) und **23^{ptBu}** (unten, CCDC: 1922504) im Festkörper. Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersichtlichkeit ausgeblendet. Die thermischen Ellipsoide wurden auf 50 % Wahrscheinlichkeitsniveau dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen in [Å] und -winkel in [°]: **23^{pCF3}**: N1–C1 1.365(2); N2–C1 1.363(2); C1–C2 1.428(1); C2–C3 1.425(2); C3–C4 1.364(2); C4–N3 1.397(1); N3–C5 1.436(1); N1–C1–C2–C3 –151.5. **23^{ptBu}**: N1–C1 1.354(2); N2–C1 1.345(2); C1–C2 1.431(3); C2–C3 1.416(3); C3–C4 1.363(3); C4–N3 1.403(2); N3–C5 1.440(2); N1–C1–C2–C3 158.2.

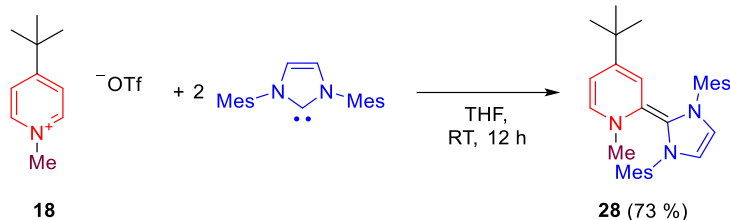
4.4 *N*-Alkyl-Pyridinium-Carben-Hybride

Basierend auf den vorherigen Ergebnissen zu 1,2,6-Triarylpyridinium-Carben-Hybriden wurden im nächsten Schritt die analogen *N*-Alkylpyridinium-Hybridverbindungen synthetisiert. Dies gelang erfreulicherweise nicht nur mit *N*-Methyl-2,6-lutidinumtriflat, sondern auch mit vollständig unsubstituiertem *N*-Methylpyridiniumtriflat (Schema 33). Im Gegensatz zur analogen *N*-Aryl-Verbindung wurde bei Raumtemperatur selektiv nur das 4-Positions-Addukt isoliert. Es konnte selbst bei einer Reaktionsführung bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ keine Bildung des 2-Isomers nachgewiesen werden.



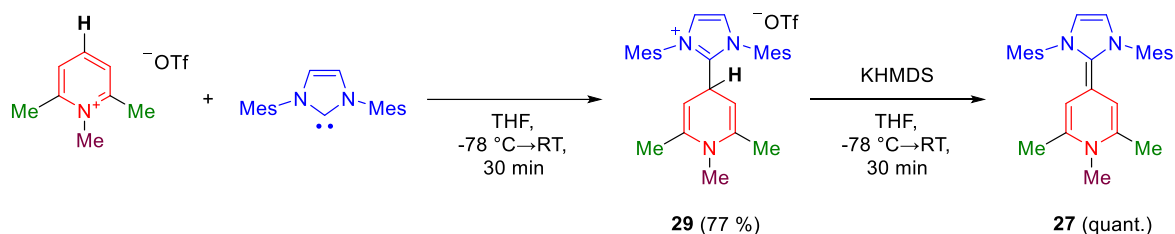
Schema 33. Synthese von *N*-Alkylpyridinium-Carben-Hybridverbindungen.

In Weiterführung der Arbeiten zu **25o** wurde zudem versucht, ein *N*-Alkyl-Derivat herzustellen, bei welchem die 4-Position blockiert wurde, sodass nur das entsprechende 2-Isomer gebildet werden kann. Dies gelang durch die Reaktion von **18** mit **IMes** (Schema 34), welche selektiv zur Bildung der Hybridverbindung **28** führte, die nach Aufreinigung in guter Ausbeute (73 %) isoliert werden konnte.



Schema 34. Selektive Synthese einer 2-IMes-Pyridinium-Hybridverbindung (**28**) durch Blockieren der 4-Position des Pyridinium-Salzes.

Um einen Nachweis für den postulierten Additions-Deprotonierungsmechanismus zu erbringen, wurde das Intermediat **29** isoliert (Schema 35). Dies eröffnet gleichzeitig einen Weg, die Menge an benötigtem Carben zu halbieren, da nur das eine Äquivalent benötigt wird, das tatsächlich auf den Heterocyclus addiert und somit das zweite Äquivalent durch eine kommerzielle Base ersetzt werden kann. Der Versuch, diese Strategie auf die Synthese von **22b^{tBu}** anzuwenden, schlug fehl. In diesem Fall wurde nur ein Gemisch isoliert, welches, basierend auf einer Analyse der EPR-Spektren des Reaktionsgemischs, höchstwahrscheinlich das Radikal-Kation **23b^{tBu}** neben unidentifizierten Nebenprodukten enthält. **29** hingegen konnte in guten Ausbeuten durch die Reaktion von **17** mit einem Äquivalent **IMes** in THF als farbloser Feststoff erhalten (Schema 35) und mittels NMR-Spektroskopie eindeutig als das gewünschte Additionsprodukt identifiziert werden. Das auf diese Weise isolierte Intermediat **29** wurde mit einem Äquivalent KHMDS umgesetzt, woraufhin sich die zunächst farblose Lösung instantan orange-rot färbte und die bereits bekannte Hybrid-Verbindung **27** nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck und Extraktion mit Et_2O quantitativ erhalten werden konnte.



Schema 35. Schrittweise Synthese von **27**, mit Isolation des Intermediates **29**.

Röntgeneinkristallstrukturanalysen der beiden Neutralverbindungen **26** und **27** zeigt eine Pyramidalisierung der Pyridin-Stickstoffatome und ein Abkippen der *N*-Methylgruppe aus der Ebene. Die Bindungslängen der Dihydropyridineinheiten zeigen eindeutige Bindungslängenalternanz und die *N*-Mesityl-Gruppen der Carben-Untereinheit sind leicht zu der Ebene des Heterocyclus verkippt (Abbildung 52).

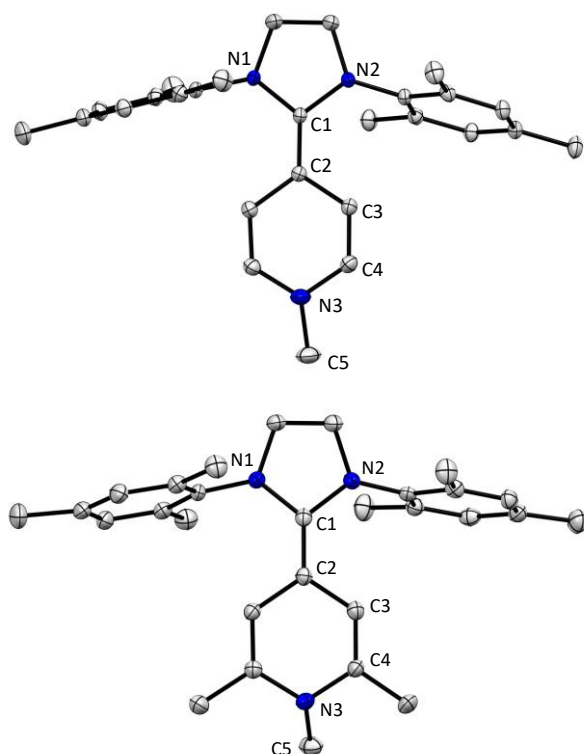


Abbildung 52. Molekülstrukturen von **26** (links, CCDC: 1922496) und **27** (rechts, CCDC: 1922495) im Festkörper. Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersichtlichkeit ausgeblendet. Die thermischen Ellipsoide wurden auf 50 % Wahrscheinlichkeitsniveau dargestellt. Im Fall von **27** sind zwei unabhängige Moleküle in der Einheitszelle enthalten. Die Bindungsparameter beider Moleküle werden angegeben. Ausgewählte Bindungslängen in [Å] und -winkel in [°]: **26**: N1–C1 1.412(1)/1.409(1); N2–C1 1.409(1)/1.405(1); C1–C2 1.372(1)/1.380(1); C2–C3 1.463(1); C3–C4 1.343(1); C4–N3 1.396(1); N3–C5 1.449(1); N1–C1–C2–C3 171.4; **27**: N1–C1 1.401(4)/1.409(4); N2–C1 1.409(4)/1.404(4); C1–C2 1.375(4)/1.372(4); C2–C3 1.463(4)/1.462(4); C3–C4 1.347(4)/1.339(4); C4–N3 1.426(4)/1.421(4); N3–C5 1.470(4)/1.464(4); N1–C1–C2–C3 171.0/172.0.

Cyclovoltammogramme der elektronenreichen Hybridverbindungen **26** und **27** enthalten zwei quasi-reversible Redoxereignisse (Abbildung 53). Sogar das vollständig unsubstituierte Derivat **27** zeigt selbst bei niedrigen Scan-Geschwindigkeiten keine Anzeichen einer Zersetzung des Radikal-Kations. Auch die bei **25o** noch beobachtete Dimerisierung ist durch das Blockieren der 4-Position in **28** vollständig unterbunden worden. Die Potentiale beider Redoxereignisse liegen deutlich unter denen der Aryl-Verbindungen und mit einem ersten Oxidationspotential von

$E_1(\mathbf{26}) = -1.58 \text{ V}$ (vs. $\text{Fc}^{0/+}$) bzw. $E_1(\mathbf{27}) = -1.63 \text{ V}$ im Bereich der stärksten organischen Elektronendonoren. Spektroelektrochemische Untersuchungen von **27** (Abbildung 54) zeigen bei der Oxidation zum Radikal-Kation eine bathochrome Verschiebung der intensiven Bande im Vergleich zur Neutralverbindung (**27**: 334 nm zu **31**: 377 nm) und die Bildung einer zweiten Bande bei 387 nm. Das Dikation **33** weist erneut keine Absorption im sichtbaren Spektrum auf ($\lambda_{\text{max}} = 286 \text{ nm}$).

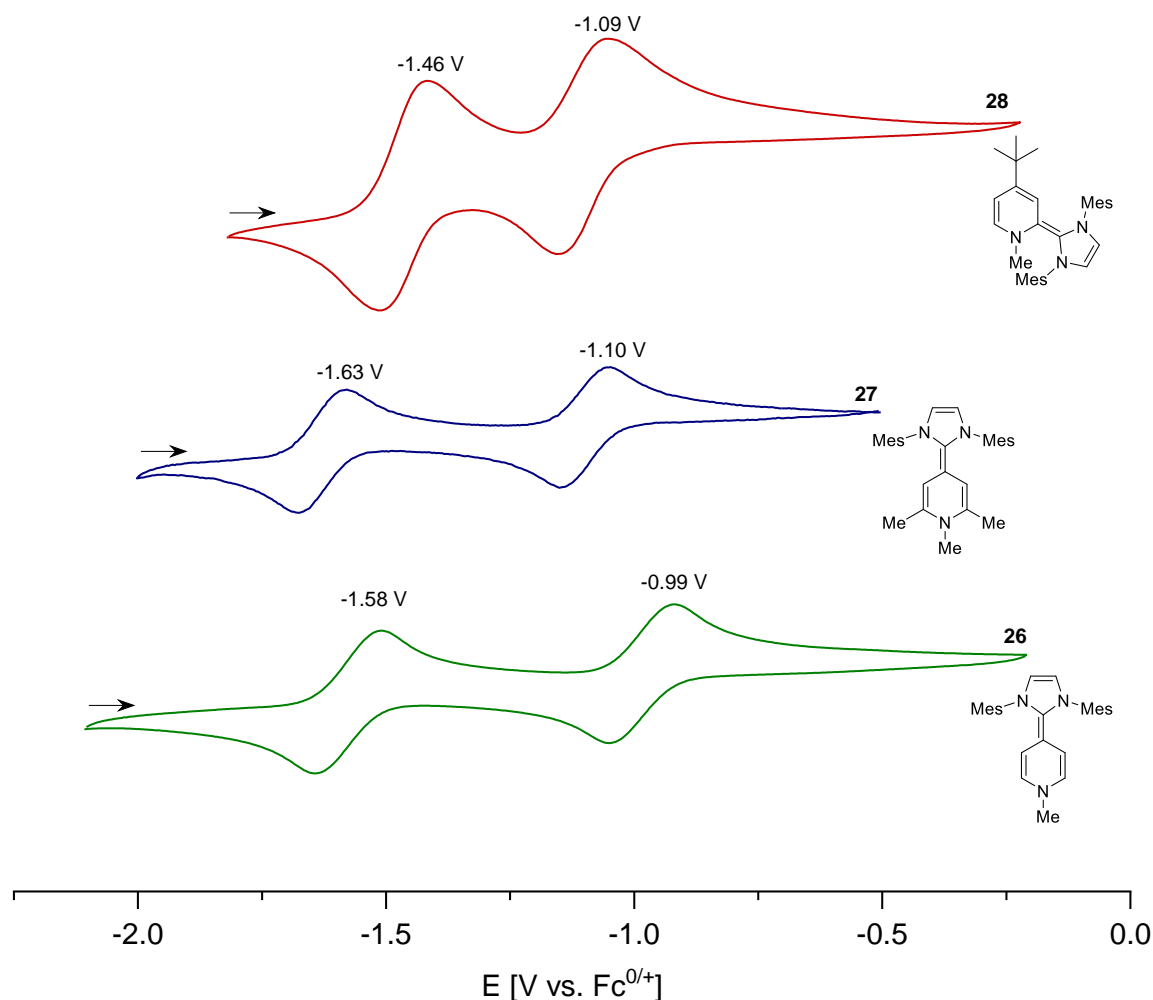


Abbildung 53. Übersicht über die Cyclovoltammogramme von **26** (grün), **27** (blau) und **28** (rot) in CH_2Cl_2 ($n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$ als Leitsalz) mit Redoxpotentialen gegen $\text{Fc}^{0/+}$.

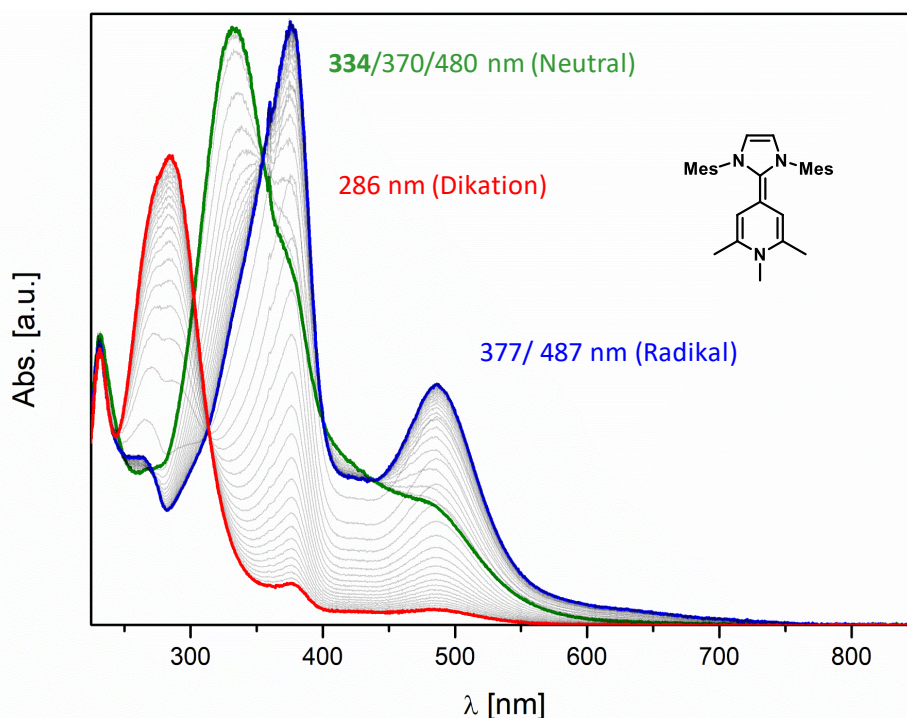
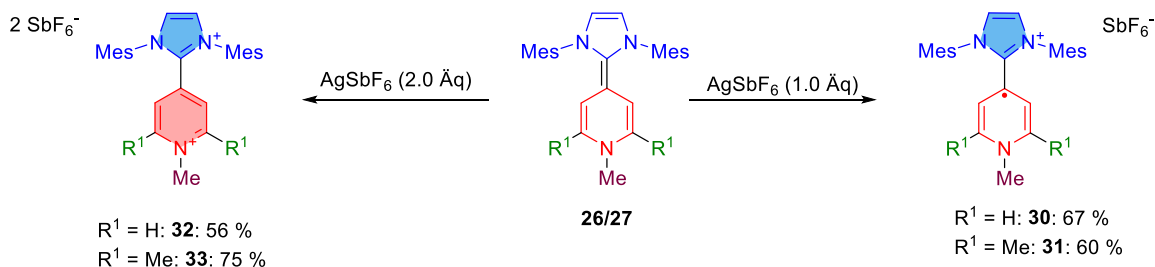


Abbildung 54. Spektroelektrochemie von **27** in CH_2Cl_2 ($n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$ als Leitsalz).

Zur präparativen Isolation der Radikal-Kationen und Dikationen wurden **26** und **27** jeweils mit einem und zwei Äquivalenten AgSbF_6 umgesetzt. Die Reaktionen verliefen ebenfalls sauber, sodass sowohl die Radikal-Kationen (**30**: 67 % und **31**: 60 %) als auch die Dikationen (**32**: 56 % und **33**: 75 %) in guter Ausbeute isoliert werden konnten (Schema 36).



Schema 36. Synthese der Radikal-Kationen **30** und **31** und der Dikationen **32** & **33** durch Oxidation der Neutralverbindungen mit AgSbF_6 .

EPR-spektroskopische Untersuchungen der Radikal-Kationen zeigen in beiden Fällen große Hyperfeinkopplungskonstanten für alle drei Stickstoffatome der Hybrid-Verbindungen sowie ebenfalls große Hyperfeinkopplungen für die drei Wasserstoffatome der *N*-Methylgruppen, während die Größe in der Reihe der Substituentenposition *ortho*-Pyridin > *meta*-Pyridin > Imidazolium abnimmt. Dies ist auch in guter Übereinstimmung mit DFT-Berechnungen der HFC (zuvor optimierte Methodik M06-2X/cc-pVDZ) und der Spindichte-Verteilung (B3LYP/def2-SVP, Abbildung 55). Es zeigt sich, dass das SOMO mit einer sehr ähnlichen Verteilung wie bei **23b**^{tBu} auf dem Carben bzw. Pyridin lokalisiert ist, was den geringen Einfluss der Substituenten des Pyridinium-Heterocyclus auf die elektronische Struktur des Radikal-Kations weiter unterstreicht.

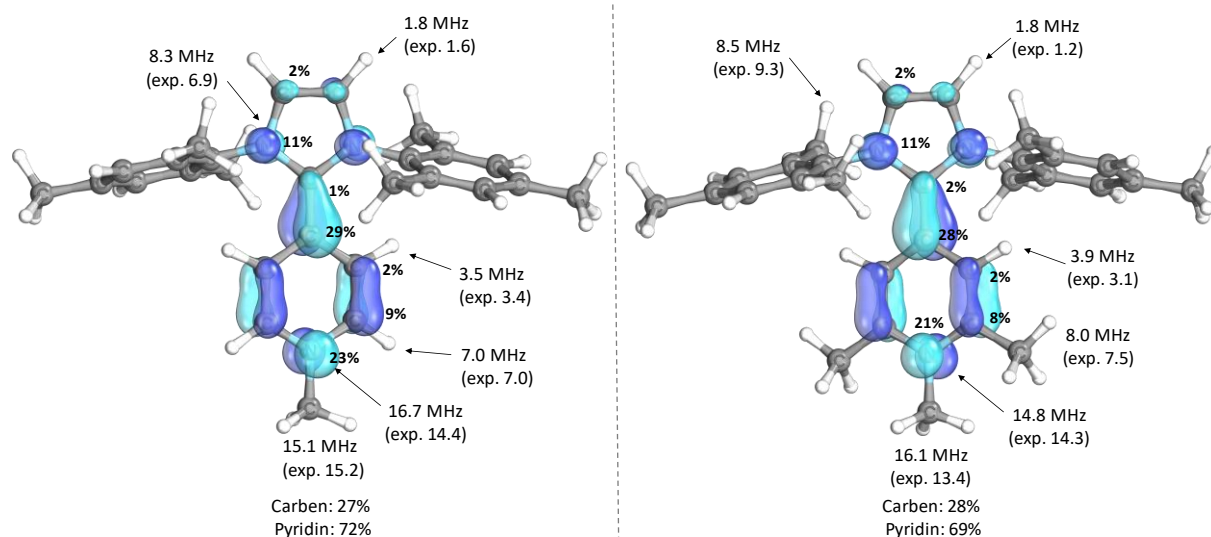


Abbildung 55. Mittels DFT berechnete SOMOs (B3LYP/def2-SVP), Spindichte-Verteilungen (B3LYP/def2-SVP) und HFC der Radikal-Kationen **30** (rechts) und **31** (links). Aus experimentellen Daten bestimmte HFC sind in Klammern angegeben.

Es gelang, **30** und **31** aus einer Mischung aus CH_2Cl_2 und Et_2O bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ zu kristallisieren und eine Röntgeneinkristallstrukturanalyse durchzuführen (Abbildung 56). Eine Dimerisierung oder ähnliche Anlagerung von zwei Radikalen im Festkörper ist nicht zu beobachten. Im Vergleich zur Neutralverbindung **26** ist die Bindungslängenalternanz im Pyridin-Heterocyclus deutlich weniger ausgeprägt und die *N*-Methylgruppe liegt nun in einer Ebene mit dem Pyridin-Heterocyclus.

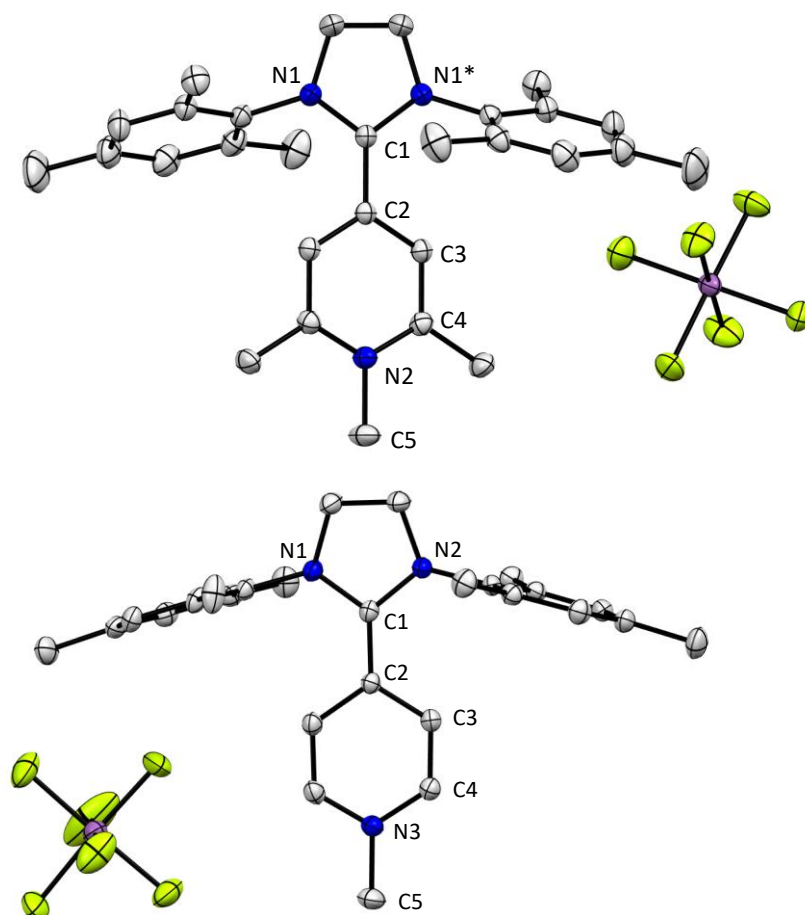
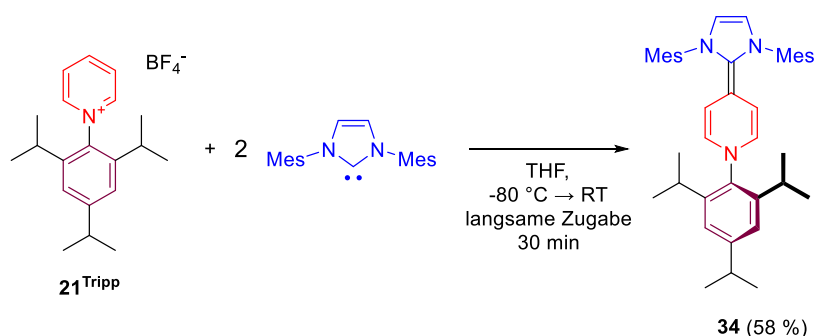


Abbildung 56. Molekülstrukturen von **31** (oben, CCDC: 1922505) und **30** (unten, CCDC: 1922502) im Festkörper. Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersichtlichkeit ausgeblendet. Die thermischen Ellipsoide wurden auf 50 % Wahrscheinlichkeitsniveau dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen in [Å] und -winkel in [°]: **31**: N1–C1 1.346(2); N1*–C1 1.346(2); C1–C2 1.462(2); C2–C3 1.388(2); C3–C4 1.389(2); C4–N2 1.361(2); N2–C5 1.480(2); N1–C1–C2–C3 139.6; **30**: N1–C1 1.374(2); N2–C1 1.372(2); C1–C2 1.424(2); C2–C3 1.434(2); C3–C4 1.357(2); C4–N3 1.371(2); N3–C5 1.461(2); N1–C1–C2–C3 157.2.

4.5 Geometrisch fixierte Pyridinium-Carben-Hybride

Der Vergleich zwischen **22b^{tBu}** und **25p** zeigt, dass eine signifikante Potentialexpansion und Verschiebung des ersten Redoxereignisses zu negativen Potentialen erzielt werden kann, wenn die Reorganisationsenergie im Oxidationsprozess minimiert wird. Folglich stellt sich die Frage, ob es möglich ist, Hybridverbindungen zu designen, die diesen Effekt durch eine geometrische Fixierung ausnutzen.



Schema 37. Reaktion des Pyridiniumsalzes **21^{Tripp}** mit zwei Äquivalenten **IMes** zu **34**.

Als Einstiegspunkt wurde das Pyridiniumsalz **21^{Tripp}** gewählt und mit **IMes** umgesetzt (Schema 37). In Analogie zur Darstellung der Triarylpyridinium-Hybridverbindungen wurde zunächst eine Lösung des Carbens bei Raumtemperatur mit dem Pyridiniumsalz **21^{Tripp}** umgesetzt. Dies führte jedoch, basierend auf NMR-spektroskopischen Daten nur zu einer äußerst unselektiven Reaktion. Das Prozedere konnte optimiert werden, indem eine Lösung von **21^{Tripp}** in THF zu einer bereits auf -80 °C vorgekühlten Lösung des Carbens über 30 Minuten zugetropft wurde. Direkt nach Zugabe der ersten Tropfen konnte eine intensive Rotfärbung der Reaktionslösung beobachtet werden. Nach beendeter Zugabe wurde das Gemisch langsam über Nacht aufgetaut, das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt, der erhaltene höchst luftempfindliche Feststoff mit Pentan extrahiert. Auf diese Weise wurde ein tieferer Feststoff erhalten. Erstaunlicherweise wies dieser zunächst keine NMR-Signale auf. Nach einigen vergeblichen Versuchen NMR-Signale durch Abkühlen oder Erhitzen der Probe zu erhalten, wurde der Probe in C_6D_6 und $\text{d}_8\text{-THF}$ metallisches Natrium zugegeben ($<25\text{ mg}$) und die Oberfläche des Metalls für ca. 10 Minuten im Ultraschallbad aktiviert. Durch dieses Vorgehen wurde eine sehr feine Natrium-Dispersion im NMR-Röhrchen erzeugt, die in der Lage ist, geringfügige Kontamination mit einem möglichen Radikal-Kation zu reduzieren. Dessen Auftreten kann durch eine geringfügige Reduktion des Startmaterials durch **34** im Reaktionsverlauf erklärt werden. Nach Behandlung der Probe auf diese Weise gelang es, gut aufgelöste, bei Raumtemperatur scharfe NMR-Spektren aufzunehmen (Abbildung 57).

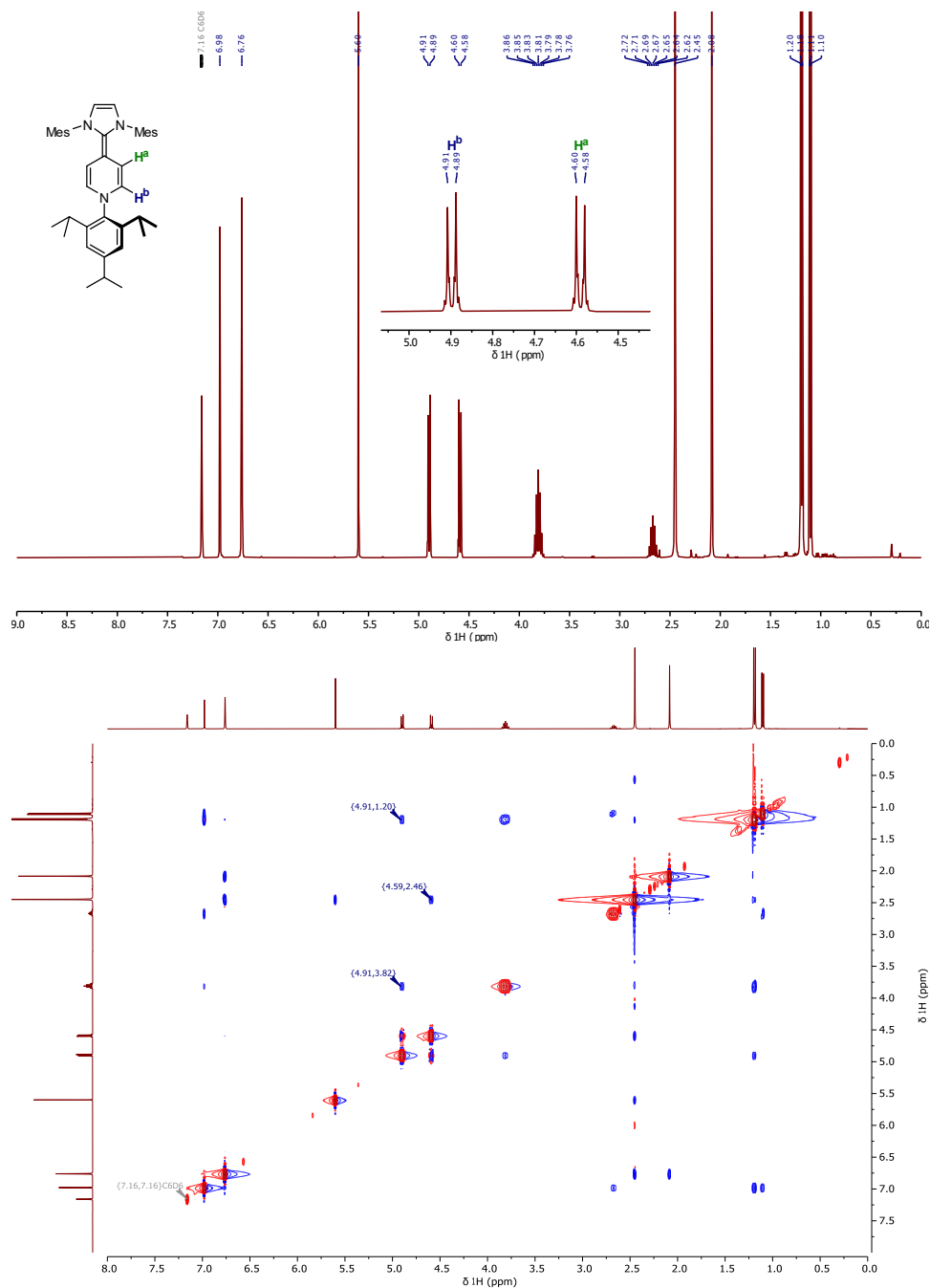


Abbildung 57. Übersicht über das ^1H -NMR Spektrum (oben) und das zugehörige ^1H , ^1H -NOESY-Spektrum in C_6D_6 bei 298 K von **35** nach Zugabe einer geringfügigen Menge Natrium und Aktivierung im Ultraschallbad.

Hier ist die sehr starke Hochfeldverschiebung der Dihydropyridin-*ortho*- und *meta*-Protonen (H^a : $\delta^1\text{H} = 4.59$ ppm und H^b : $\delta^1\text{H} = 4.90$ ppm) im Vergleich zu dem entsprechenden Pyridiniumsalz hervorzuheben, welche bereits einen ersten Schluss auf einen sehr elektronenreichen Pyridinheterocyclus mit partiell antiaromatischem Charakter zulassen. Dies gilt insbesondere im direkten Vergleich mit dem strukturell ähnlichen **25p**, bei welchem der *N*-Aryl-Rest nicht orthogonal zur Pyridin-Ebene fixiert ist und bei welchem nur eine Verschiebung auf H^a : $\delta^1\text{H} = 4.90$ ppm und H^b : $\delta^1\text{H} = 5.54$ ppm festzustellen ist. Zudem wurden Kristalle von **34** einer Röntgeneinkristallstrukturanalyse unterzogen (Abbildung 58). Diese zeigt, dass im Festkörper der Imidazol-Heterocyclus nahezu coplanar zur Pyridineinheit vorliegt, während der *N*-Aryl-Rest wie erwartet orthogonal dazu liegt. Der *N*-Aryl-Rest ist auch in der Ebene des Pyridins leicht verkippt, wobei die Ursache dieser Verzerrung unklar ist. Der Pyridinheterocyclus zeigt eine eindeutige

Bindungslängenalternanz, sodass von einer vollständigen Dearomatisierung des Systems ausgegangen werden kann.

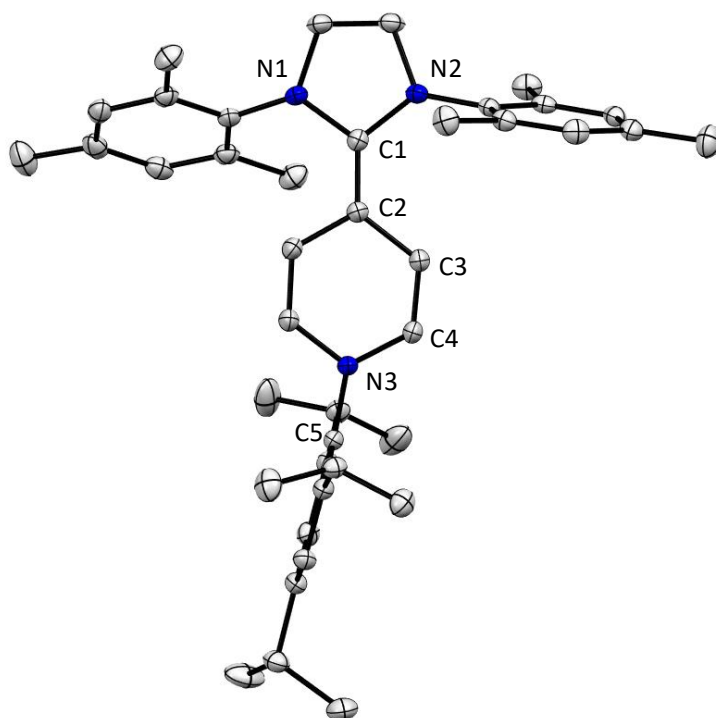
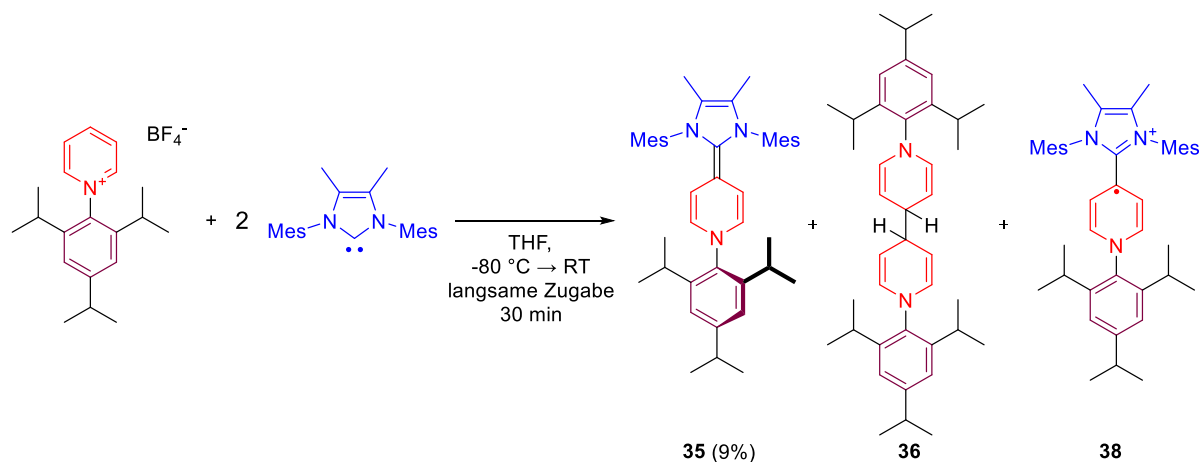


Abbildung 58. Molekülstruktur von **34** im Festkörper. Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersichtlichkeit ausgeblendet. Die thermischen Ellipsoide wurden auf 50 % Wahrscheinlichkeitsniveau dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen in [Å] und -winkel in [°]: N1–C1 1.415(1); N2–C1 1.408(1); C1–C2 1.364(1); C2–C3 1.465(1); C3–C4 1.342(1); C4–N3 1.399(1); N3–C5 1.435(1); N1–C1–C2–C3 166.4; C3–C4–N3–C5 158.0; C4–N3–C5–C_{Ar} 116.1.

Um die Grenzen im Bezug auf die erreichbaren Reduktionspotentiale der, mittels der vorgestellten Prozedur darstellbaren Hybrid-Verbindungen abzuschätzen, wurde das Carben (**IMes**) durch das noch elektronenreichere ^{Me}**IMes** ersetzt. Dies zog weitere präparative Probleme nach sich. Nun gelang es selbst bei sehr langsamer Zugabe einer Lösung des Salzes **21**^{Tripp} zu einer Lösung des Carbens bei tiefen Temperaturen nicht, Nebenreaktionen zu unterdrücken (Schema 38).



Schema 38. Reaktion von **21**^{Tripp} mit **IMes** zu einem Gemisch aus der Zielverbindung **35**, dem Reduktionsprodukt **36** und dem Radikal-Kation **38**.

Eine NMR-spektroskopische Analyse des Reaktionsgemischs schlug auch in diesem Fall aufgrund der Bildung eines paramagnetischen Nebenprodukts und der damit einhergehenden Signalverbreiterung fehl. Es wurde daher versucht, das Rohprodukt der Reaktion verschiedenen Kristallisationsbedingungen zu unterziehen, um in Anlehnung an die Trennung der Isomere **25o** und **25p** ein Verfahren zu finden, das die Isolation des gewünschten Produkts (**35**) ermöglicht. Dieses Vorgehen resultierte zumindest in einer Identifikation des Nebenprodukts **36** (farblose, monokline Blöcke, Festkörperstruktur siehe Abbildung 59) und erbrachte die Bestätigung, dass die Zielverbindung **35** (rote, dünne Platten) dargestellt wurde (siehe Abbildung 60 und Diskussion der Festkörperstruktur unten). Die Suche nach Bedingungen, die die selektive Kristallisation von **35** aus diesem Substanzgemisch ermöglicht, stellte sich leider als erfolglos heraus. Eine analytisch reine Probe wurde durch viermalige Umkristallisation des Gemischs aus Pentan (hier erfolgte zumindest eine Anreicherung von **35** gegenüber **36** im erhaltenen Feststoff) und manuelles Aussortieren der farblosen Kristalle nach jedem Kristallisationsschritt gewonnen. Nach diesem Vorgehen konnte **35** zumindest mit 9 % Ausbeute analytisch rein erhalten werden.

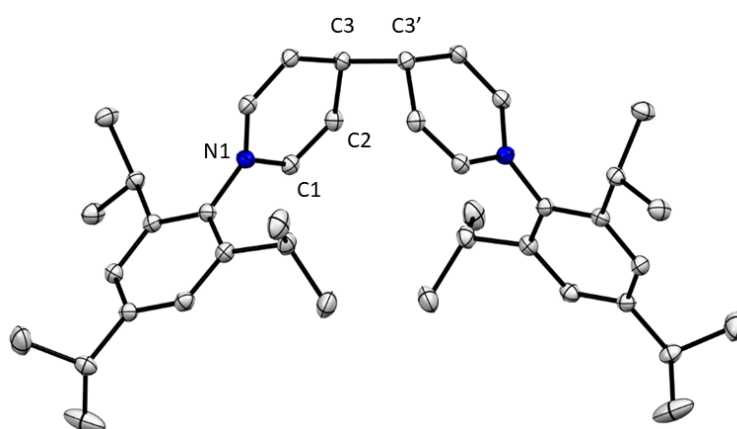


Abbildung 59. Festkörperstruktur des durch Reduktion des Startmaterials erhaltenen Dimers **36** (CCDC: 1922506). Die thermischen Ellipsoide wurden auf 50 % Wahrscheinlichkeitsniveau dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen in [Å] und -winkel in [°]: N1–C1 1.391(1); C1–C2 1.336(1); C2–C3 1.508(1); C3–C3' 1.570(2).

Die Festkörperstruktur von **35** (Abbildung 60) zeigt eindeutig die Fixierung des *N*-Aryl-Restes orthogonal zur Pyridin-Ebene, wodurch keine Änderung der Hybridisierung des Stickstoffatoms oder Delokalisation überschüssiger Elektronendichte in den *N*-Aryl-Substituenten stattfinden kann. Interessanterweise ist bei **35** weder eine Pyramidalisierung der Carben-Stickstoffe noch eine Rotation des Imidazol-Heterocyclus gegen die Ebene des Pyridins festzustellen. Zudem kann in diesem Fall keine Abwinkelung des Tripp-Substituenten zu einer Seite der dearomatisierten Pyridin-Ebene festgestellt werden.

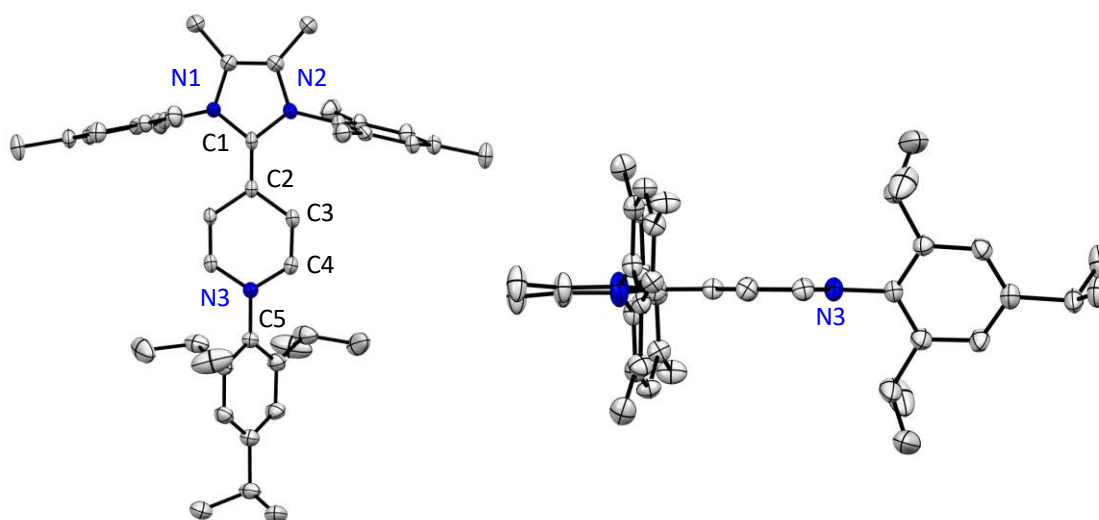


Abbildung 60. Molekülstruktur von **35** (CCDC: 1922493) im Festkörper. Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersichtlichkeit ausgeblendet. Die thermischen Ellipsoide wurden auf 50% Wahrscheinlichkeitsniveau dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen in [Å] und -winkel in [°]: N1-C1 1.418(4); N2-C1 1.413(4); C1-C2 1.371(4); C2-C3 1.476(4); C3-C4 1.340(4); C4-N3 1.391(4); N3-C5 1.432(3); N1-C1-C2-C3 176.8; C3-C4-N3-C5 177.8; C4-N3-C5-C_{Ar} 113.7.

Nachdem die Festkörperstrukturen der geometrisch fixierten Hybridverbindungen **34** und **35** eindeutig geklärt waren, stellte sich die Frage nach der Auswirkung der Geometrieänderung auf die Redoxpotentiale. Ferner war von Interesse, ob eine elektrochemische Begründung für die beobachteten Nebenreaktion zu **36** und **38** gefunden werden kann. Folglich wurden CV-Messungen sowohl von den Hybridverbindungen **34** und **35** als auch von einer Auswahl an Pyridiniumsalze angefertigt. Diese Messungen zeigen deutlich, dass die geometrische Fixierung den gewünschten Effekt erzielt und eine deutliche Expansion der Potentiale der beiden Redoxereignisse zu beobachten ist (**34**: $E_1 = -1.47$ V, $E_2 = -0.78$ V, $\Delta E_{1,2} = 680$ mV in THF vs. $\text{Fc}^{0/+}$; **35**: $E_1 = -1.58$ V, $E_2 = -0.68$ V, $\Delta E_{1,2} = 720$ mV in THF vs. $\text{Fc}^{0/+}$). Der Effekt der Expansion ist im Fall des noch elektronenreicheren Systems **35** ausgeprägter als im etwas weniger elektronenreichen Derivat **34**. Die Fixierung erlaubt es sogar, durch eine rein geometrische Änderung des Moleküls das Redoxpotential einer *N*-Aryl-Pyridinium-Hybridverbindung bis in die Größenordnung der *N*-Alkyl-Verbindungen abzusenken, ohne die Oxidation zum Dikation deutlich zu beeinflussen. Dies wird besonders deutlich, wenn man **35** mit dem strukturverwandten System **22a^{tBu}** vergleicht (Abbildung 61). So wird die zweite Oxidation beider Systeme bei einem ähnlichen Potential beobachtet, da die Reorganisation des *N*-Aryl-Substituenten von **22a^{tBu}** bereits abgeschlossen ist und die beiden Phenylsubstituenten in *ortho*-Position des Pyridiniumheterocyclus nur einen vernachlässigbaren Einfluss auf die Lage von E_2 haben. Im Gegensatz hierzu liegt die erste Oxidation von **35** um ca. 450 mV negativer als die erste Oxidation von **22a^{tBu}**, dessen Radikal-Kation strukturell deutlich von der entsprechenden Neutralverbindung verschieden ist, weswegen Energie aufgewendet werden muss, um den *N*-Arylsubstituenten in die Ebene des Pyridinium-Heterocyclus zu bewegen.

Vergleicht man weiterhin das Redoxpotential der ersten Oxidation von **35** mit der irreversiblen Reduktion von **21^{Tripp}** ($E_1 = -1.56$ V, in THF vs. $\text{Fc}^{0/+}$, irreversibel), stellt man fest, dass das Reduktionspotential der Zielverbindung genügt, das Edukt zu reduzieren. Dies ist weder bei der Kombination aus **17** mit **IMes** noch im Fall der Kombination aus **IMes** mit **21^{Tripp}** der Fall. Es muss berücksichtigt werden, dass **27** zwar ebenfalls ein relativ starkes Reduktionsmittel ist, aber die Reduktion des elektronenreicheren **17** schwieriger ist als die Reduktion von **21^{Tripp}**, weswegen

hier keine (bzw. eine vernachlässigbare) Nebenreaktion stattfindet. Die Möglichkeit, **36** durch Reduktion darzustellen konnte des Weiteren durch den Vergleich der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren einer, durch Kristallisation an **36** angereicherten Probe mit dem Produkt der Reduktion von **21**^{TriPP} mit einem Überschuss metallischen Zinks in THF abgesichert werden.

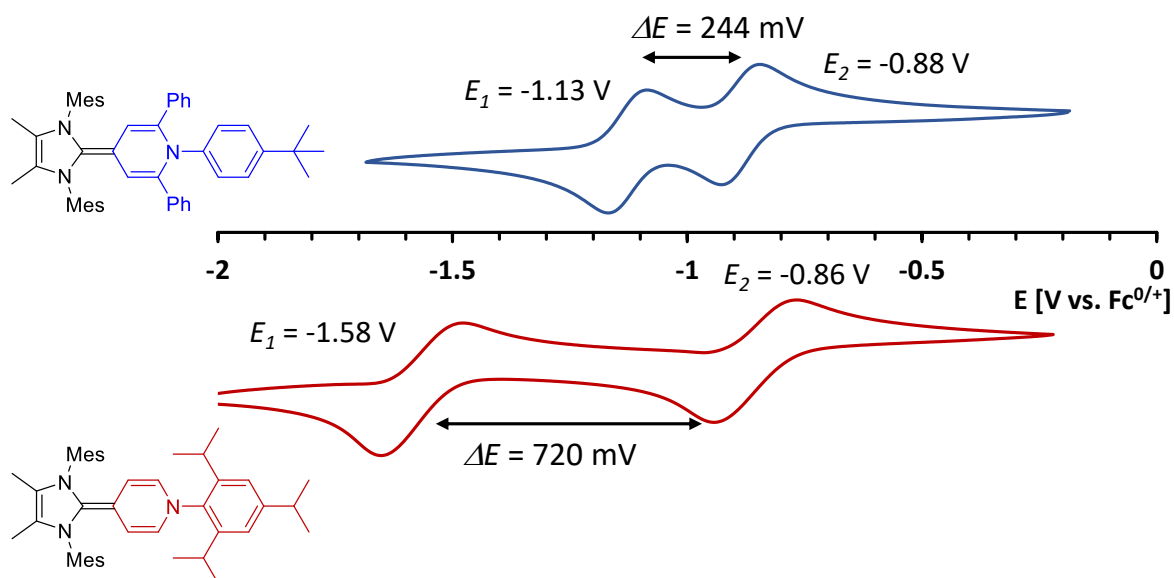
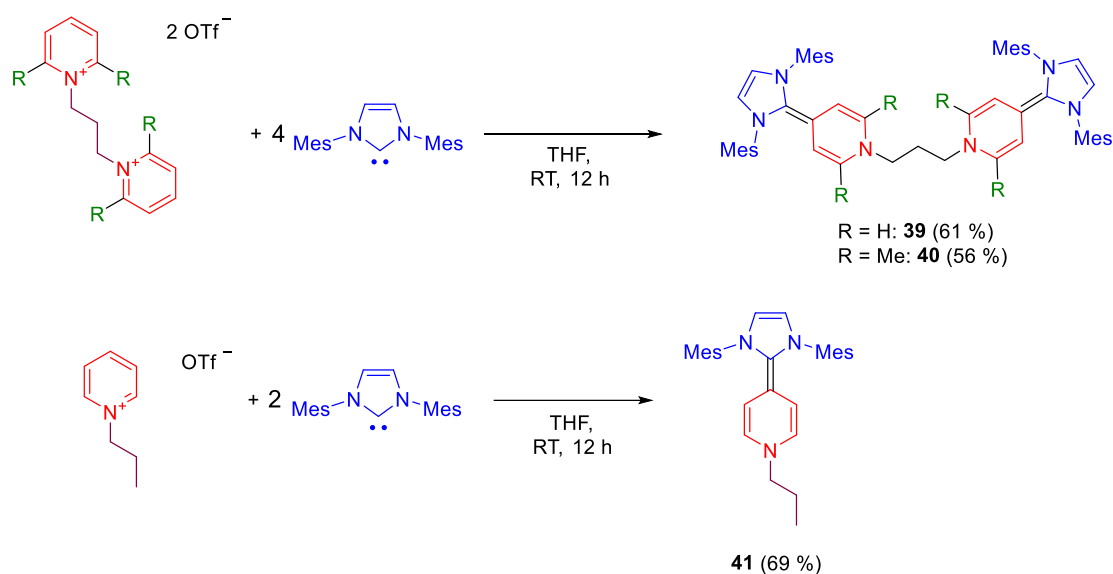


Abbildung 61. Vergleich der CV-Spektren von **22a^{tBu}** und **35**. Beide Messungen wurden in THF mit 0.1 M $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ als Leitsalz durchgeführt.

4.6 Verknüpfte Pyridinium-Carben-Hybride

Der modulare Zugang zu den vorgestellten Hybridverbindungen erlaubt es, neben den oben beschriebenen Zweielektronen-Donoren, auch *N*-alkyl-verbrückte Vierelektronen-Donoren herzustellen. Dazu wurden zwei Pyridine mit *n*-Propyl-1,3-bistriflat zu den entsprechenden Dikationen verknüpft. Diese wurden mit vier Äquivalenten **IMes** umgesetzt, um die Vierelektronen-Donoren **39** und **40** in guten Ausbeuten zu erhalten. Als Referenzsystem wurde zudem noch die strukturverwandte *N*-Propyl-Pyridinium-Hybridverbindung **41** dargestellt (Schema 39).



Schema 39. Synthese der Vierelektronen-Donoren **39** und **40**, sowie des *N*-Propyl-Referenzsystems **41**.

Eine NMR-spektroskopische Analyse der erhaltenen Produkte zeigt nach Behandlung der Proben mit geringen Mengen Natrium eindeutig die Bildung der erwarteten Produkte. Es gelang zudem, eine Röntgeneinkristallstrukturanalyse der Neutralverbindung **40** durchzuführen (Abbildung 62).

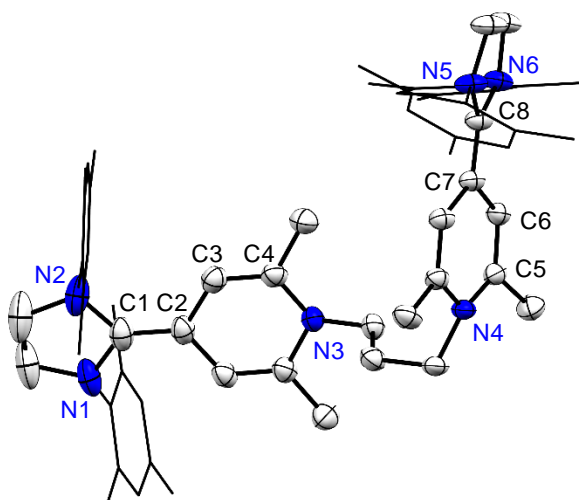


Abbildung 62. Molekülstruktur von **40** (CCDC: 1922498) im Festkörper. Ein Molekül Et₂O wurde zur besseren Übersichtlichkeit ausgeblendet. Die *N*-Mesityl-Substituenten wurden als Wireframe dargestellt. Thermische Ellipsoide wurden auf 50 % Wahrscheinlichkeitsniveau abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen in [Å] und -winkel in [°]: N1–C1 1.416(2); N2–C1 1.416(2); C1–C2 1.366(2); C2–C3 1.452(2); C3–C4 1.340(2); C4–N3 1.413(2); N4–C5 1.413(2); C5–C6 1.341(2); C6–C7 1.451(2); C7–C8 1.361(2); C8–N5 1.403(2); C8–N6 1.413(2); N1–C2–C2–C3 171.6; C6–C7–C8–N6 168.3.

Die Festkörperstruktur von **40** bestätigt die Bildung eines dearomatisierten Dihydropyridin-Kerns und pyramidalisierten *N*-Alkylsubstituenten. Eine Interaktion zwischen den beiden Untereinheiten lässt sich nicht beobachten.

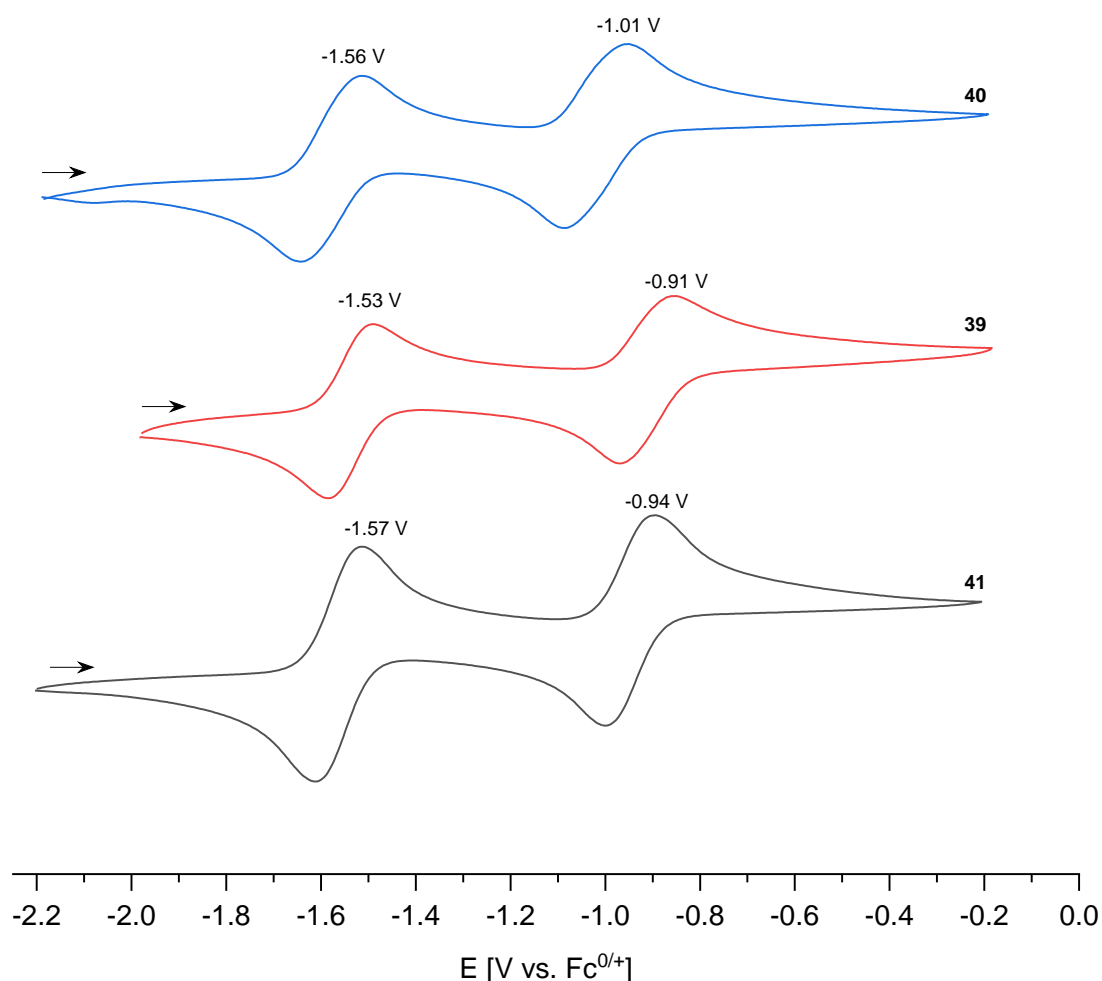


Abbildung 63. Übersicht über die Cyclovoltammogramme von **39–41** in THF (0.1 M $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$).

Nun wurden CV-Messungen durchgeführt (Abbildung 63), um die Redoxpotentiale der neuartigen Elektronen-Donoren zu bestimmen und einen ersten Hinweis auf die Stabilität der Diradikal-Dikationen (**42/43**) zu bekommen. Diese ist von besonderem Interesse, da es in der Literatur Hinweise auf intramolekulare Reaktionen verknüpfter Bis-Pyridyl-Alkyl-Diradikale gibt und diese nur durch Delokalisation der Spindichte auf Akzeptorgruppen (z. B. $-\text{CO}_2\text{Me}$) in *para*-Position der Pyridine stabilisiert werden konnten.^[270] Im CV lassen sich zwei quasi-reversible Redoxprozesse mit einem außergewöhnlich niedrigen Redoxpotential (**40**: $E_1 = -1.56\text{ V}$, $E_2 = -1.01\text{ V}$; **39**: $E_1 = -1.53\text{ V}$, $E_2 = -0.91\text{ V}$ in THF vs. $\text{Fc}^{0/+}$) feststellen. Im direkten Vergleich zu dem von Himmel *et al.*^[103] charakterisierten Hexaguanidinbenzol **LXX** ($E_1 = -0.96\text{ V}$ ($2e^-$), $E_2 = -0.43\text{ V}$ vs. $\text{Fc}^{0/+}$) können **40** und **39** als die stärksten, bis zu diesem Zeitpunkt bekannten organischen Vierelektronen-Donoren eingeordnet werden. Um einen möglichst direkten Vergleich zu einer monomeren Verbindung ohne potentielle Interaktion zu erhalten, wurde auch **41** analysiert. Die Redoxpotentiale und Signalformen der Oxidationsereignisse unterscheiden sich nicht signifikant, was als weiterer Hinweis darauf angesehen werden kann, dass **39** und **40** monomer und ohne starke Interaktion zwischen den Redoxzentren der jeweiligen Untereinheiten in Lösung vorliegen.

Auch eine Untersuchung der Molekülstruktur des Diradikal-Dikations **42** im Festkörper (Abbildung 64) liefert keine Hinweise für eine Interaktion zwischen den beiden separierten Zweielektronen-Redoxzentren, die durch eine vollständig ausgebreitete Alkylkette um ca. 5 Å voneinander getrennt sind.

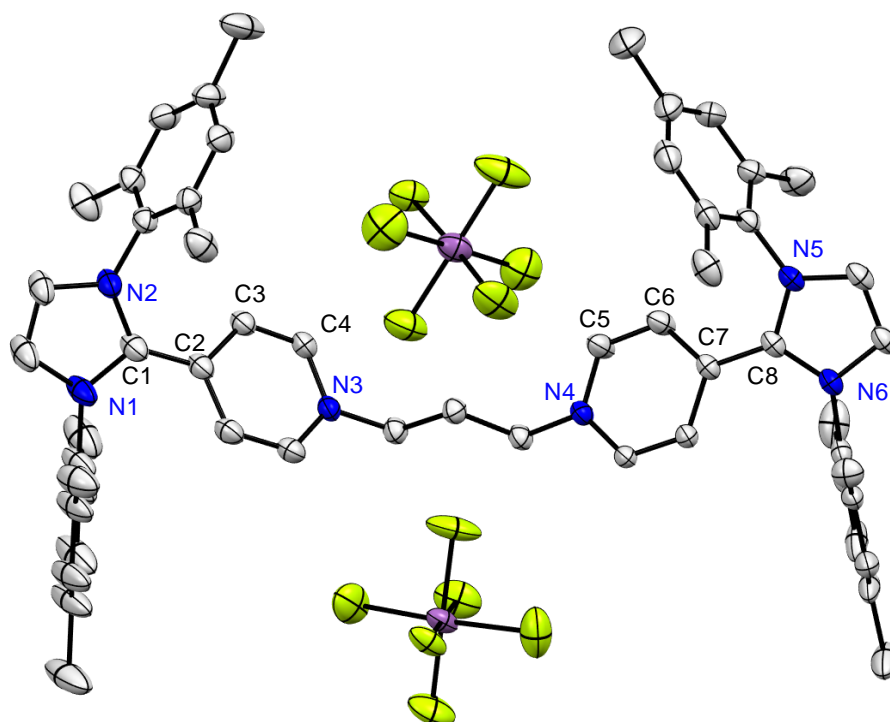


Abbildung 64. Festkörperstruktur des Diradikal-Dikations **42** (CCDC: 1922503). Zur besseren Übersichtlichkeit wurden Wasserstoffe ausgeblendet. Die thermischen Ellipsoide wurden auf 50 % Wahrscheinlichkeitsniveau dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen in [Å] und -winkel in [°]: N1–C1 1.365(4); N2–C1 1.367(4); C1–C2 1.423(4); C2–C3 1.433(4); C3–C4 1.358(4); C4–N3 1.370(4); N4–C5 1.374(4); C5–C6 1.358(4); C6–C7 1.428(4); C7–C8 1.426(4); C8–N5 1.369(4); C8–N6 1.369(4); N1–C2–C2–C3 155.4; C6–C7–C8–N6 152.1.

Um zu untersuchen, ob es in Lösung zur Aggregation kommt, wurden sowohl von **42** und **43** (Abbildung 65) als auch von dem Vergleichssystem **44** (Abbildung 66) EPR-Spektren aufgenommen. Alle Spektren zeigen ein starkes Dublett-Signal. Weder für **42** noch für **43** sind ein Halbfeldsignal oder Satelliten des zentralen Signals zu beobachten, sodass nicht von der Population eines Triplett-Zustands ausgegangen werden kann. Es ist anzunehmen, dass die beiden separierten Radikalzentren in Lösung nicht miteinander interagieren. Ein Unterschied zwischen den Systemen liegt in den Hyperfeinkopplungskonstanten der Pyridinstickstoffatome. So weist **44** mit 15.1 MHz die größte Kopplungskonstante auf, die sich wie erwartet gut mit einer Kopplung von 14.1 MHz für **30** deckt. Für **43** werden nur noch 11.6 MHz für die gleiche Kopplung bestimmt und im Fall von **42** sogar nur 7.7 MHz. Nun gilt es auch zu berücksichtigen, dass im Spektrum von **42** keine und für **43** nur minimale Hyperfeinkopplungen auf dem Signal aufgelöst wurden. Es gelang nicht durch eine Anpassung der Konzentration oder des Lösungsmittels eine höhere Auflösung zu erzielen. Auch Abkühlen einer Probe von **42** in THF auf -50 °C führte nicht zu einem besser aufgelösten Spektrum.

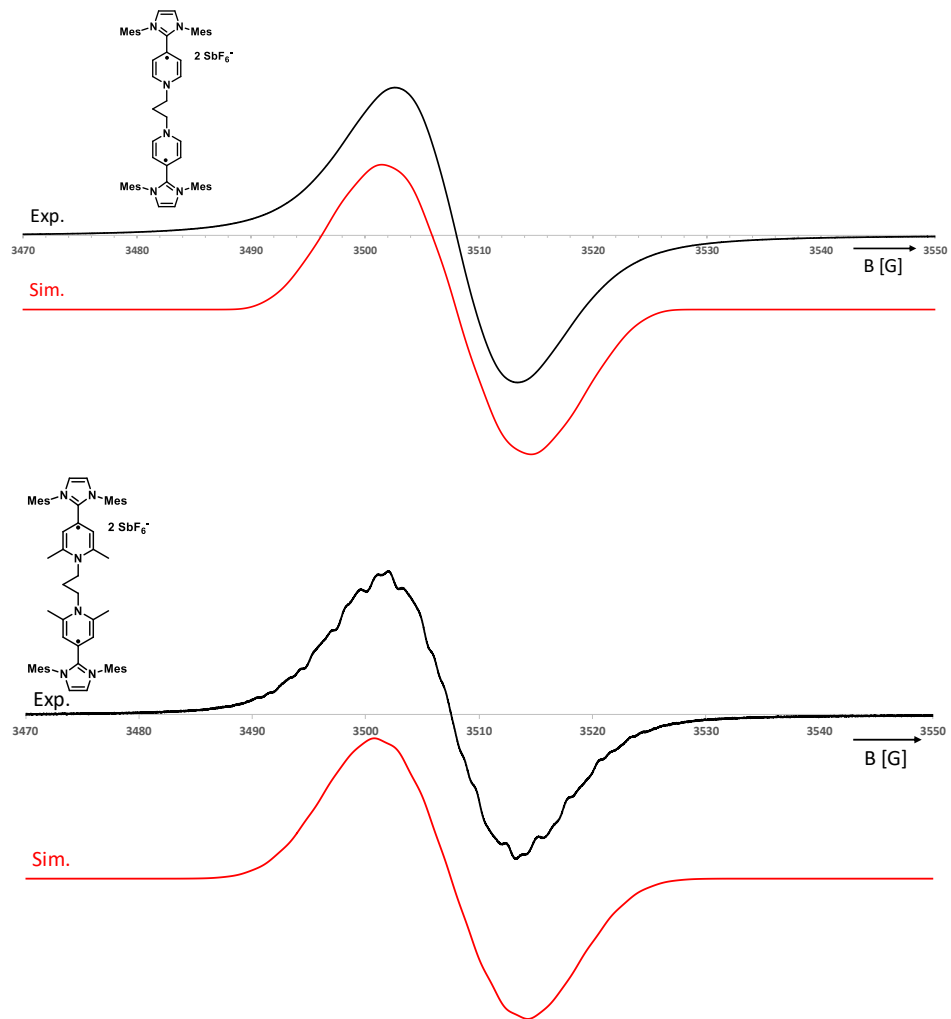


Abbildung 65. X-Band-EPR-Spektren von **42** und **43** (THF, 25 °C, schwarz: experimentell, rot: simuliert). Hyperfeinkopplungen: **42**: 2xN: 4.5 MHz; 1xN: 7.7MHz; 2xH: 16.2 MHz; 2xH: 3.6 MHz; 2xH: 8.9 MHz; **43**: 2xN: 6.40 MHz; 1xN: 11.6 MHz; 2xN: 6.80 MHz; 6xN: 5.8 MHz; 2xH: 0.29 MHz.

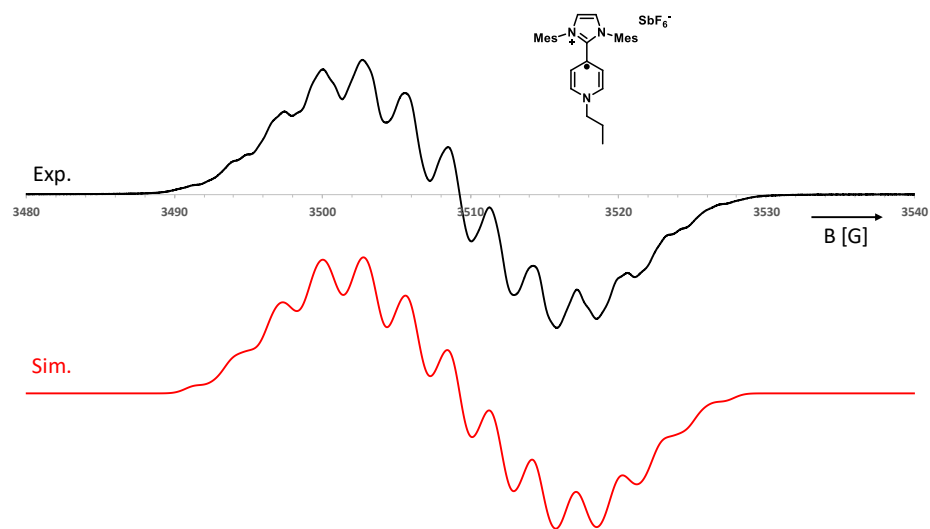


Abbildung 66. X-Band-EPR-Spektrum von **44** (THF, 25 °C, schwarz: experimentell, rot: simuliert). Hyperfeinkopplungen: 2xN: 8.5 MHz; 1xN: 15.1 MHz; 2xH: 6.6 MHz; 2xH: 3.4 MHz; 2xH: 6.7 MHz.

Es wurden zusätzlich zu den EPR-Studien UV-Vis-Spektren von **42** und **44** bei Raumtemperatur und unter Kühlung auf bis zu -90 °C aufgenommen (Abbildung 67). Diese zeigen im direkten Vergleich zwischen der monomeren Verbindung **44** und der dimeren Verbindung **42** keine signifikante Änderung im Absorptionsverhalten. Dies kann als ein Indiz gegen die Bildung eines Aggregats oder die Interaktion der beiden Radikal- bzw. Redox-Zentren angesehen werden.

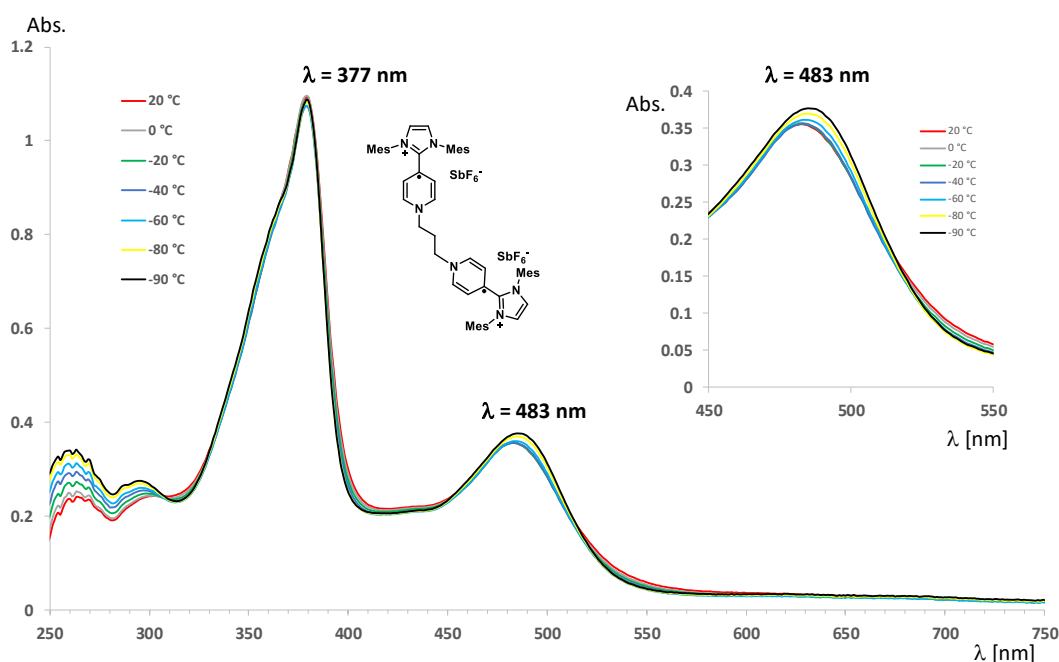
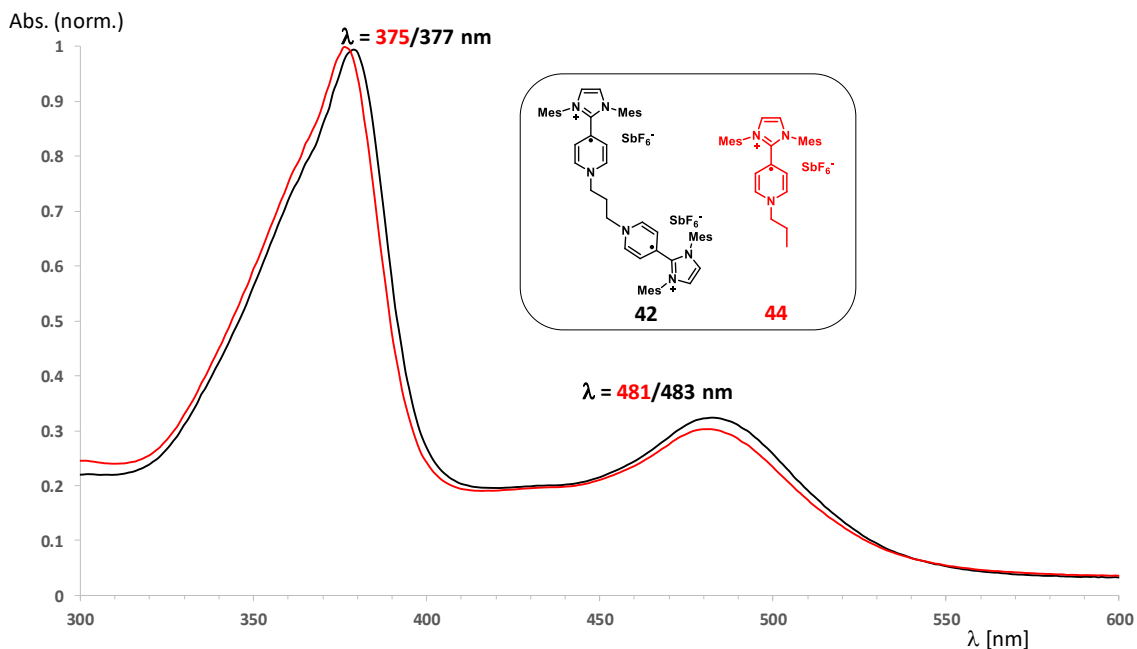


Abbildung 67. Vergleich der UV-Vis-Messungen des *N*-alkylverbrückten Diradikal-Dikations **42** (schwarz) mit dem analogen, monomeren System **44** (rot) in THF bei Raumtemperatur (oben). Temperaturabhängige UV-Vis-Messung von **42** in THF (unten).

4.7 Stabilität der Radikal-Kationen und Anwendungen der Pyridinium-Carben-Hybride

Bevor die Verwendung der Pyridinium-Carben-Hybride als Anolyt für Redox-Flow-Batterien erprobt wurde, galt es zunächst die Stabilität der Radikal-Kationen und der Neutralverbindungen zu evaluieren. Für Letztere konnte sowohl im Festkörper als auch in Lösung keine Zersetzung bei Lagerung über mehrere Wochen festgestellt werden, solange auf rigorosen Luftausschluss geachtet wurde. In einem nächsten Schritt wurde die Stabilität eines Radikal-Kations bei erhöhten Temperaturen bestimmt (Abbildung 68). Dies zeigt in Lösung eine beachtliche Halbwertszeit von mehr als 15 Stunden bei 50 °C in THF.

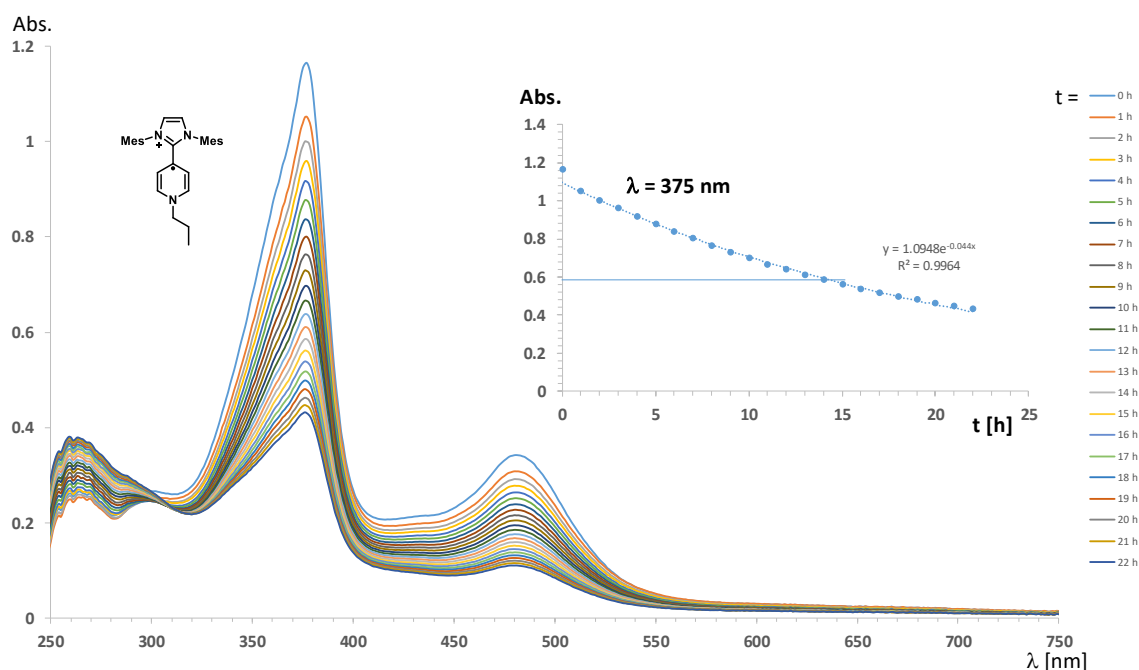
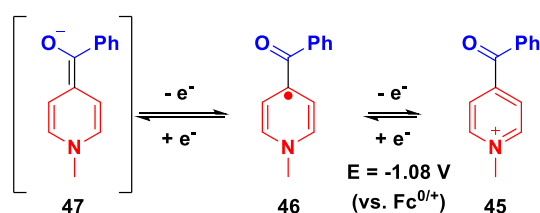


Abbildung 68. Stabilitätsbestimmung von **44** mittels UV-Vis-Spektroskopie (THF, 37 ± 5 $\mu\text{mol/l}$, 50 °C).

Zur Bestimmung der Stabilität an Luft wurde eine mittels eines Teflon-Verschlusses abdichtbare UV-Vis-Küvette zunächst unter Stickstoffatmosphäre vorbereitet, dann für ca. eine Minute an Luft geöffnet und wieder verschlossen. Nach gründlichem Einbringen der Luft in die Lösung durch kräftiges Schütteln wurde die Küvette wieder verschlossen und wiederholten Messungen der UV-Vis-Spektren unterworfen. Es zeigte sich eine erstaunlich hohe Stabilität sowohl von **44** als auch von **22b^{tBu}** gegenüber Luft-Sauerstoff mit Halbwertszeiten von $t_{1/2}(\mathbf{44}) = 20$ min (25 °C, THF) und $t_{1/2}(\mathbf{22b}^{\text{tBu}}) = 5\text{--}6$ h (25 °C, THF).

In Anlehnung an die Arbeiten von SANFORD und SEVOV *et al.* zu Pyridin-basierten Redoxsystemen (Schema 40) wurde erwogen, die Nutzbarkeit der von uns entwickelten Systeme als Anolyten zu untersuchen.^[97,98,159] Im besten Fall wäre ein Cycling über zwei Elektronen möglich, wobei die Nutzung des zweiten Elektrons als herausfordernd anzusehen ist. Da kein vollständiger Redox-Flow-Aufbau zur Verfügung stand, wurde als Testsystem eine H-Zelle genutzt. Hier sind zwei Reservoirs mit Lösungen des Katholyten und des Anolyten durch eine sehr feinporige Glasfritte (P5) voneinander getrennt. In beide Reservoirs werden Elektroden aus retikuliertem Glaskohlenstoff (RVC) eingetaucht. Eine der so erhaltenen Halbzellen verfügt zudem über eine Ag/AgNO₃-Referenzelektrode. Nun wird eine Halbzelle mit einer Lösung der Neutralverbindung und des Elektrolyten (hier 0,5 M ⁿBu₄NPF₆) befüllt, während in die zweite Halbzelle eine Lösung

der oxidierten Verbindung mit Leitsalz eingebracht wird. Im Folgenden wird auf der Seite der Neutralverbindung unter galvanostatischen Bedingungen oxidiert, während auf der anderen Seite die oxidierte Verbindung reduziert wird. Wenn kein drastischer Verlust an Kapazität festgestellt werden konnte, wurden 100 Lade-Entlade-Cyclen aufgenommen und der Kapazitätsverlust sowie die Lade-Entlade-Profile analysiert. Erfreulicherweise konnte sogar für das einfachste System **26** \rightleftharpoons **30** nur ein Kapazitätsverlust von weniger als 5 % über 100 Cyclen festgestellt werden (Abbildung 69 und Abbildung 70). Das strukturell optimierte System **45** von SANFORD *et al.* hingegen zeigt bereits nach 75 Cyclen einen Verlust von ca. 20 %. Dies weist eindeutig auf die elektronische und kinetische Stabilisierung des Radikal-Kations durch die Carbeneinheit hin. Es ist anzumerken, dass der Übergang **46** zu dem Anion **47** aufgrund der niedrigen Stabilität des Anions nicht genutzt werden kann, weshalb das in dieser Arbeit entwickelte System in der neutralen Oxidationsstufe mit -1.58 V gegen $\text{Fc}^{0/+}$ ein deutlich stärkeres Reduktionsmittel ist (-1.08 V vs. $\text{Fc}^{0/+}$ für **45** \rightleftharpoons **46**).



Schema 40. Vergleichssystem von Sanford *et al.*, das nach 75 Cyclen einen Kapazitätsverlust von 20 % zeigt.^[159]

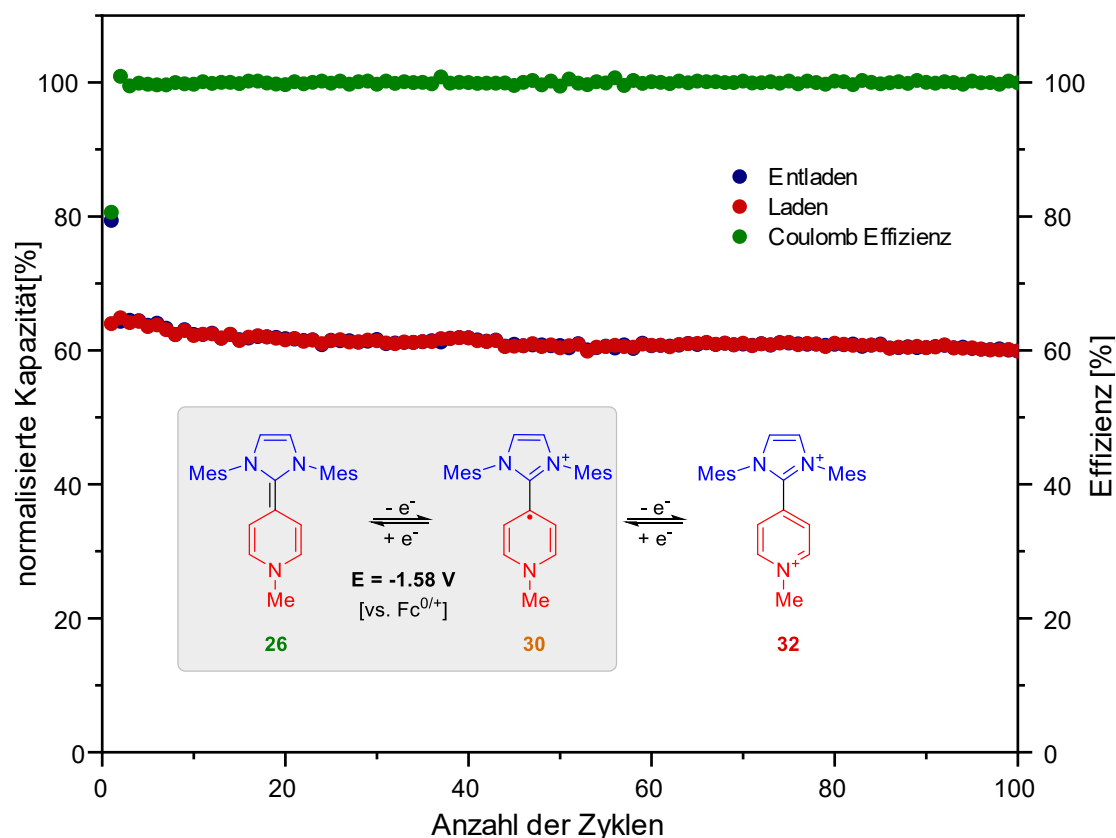


Abbildung 69. H-Zellen-Cycling über ein Elektron (**26** \rightleftharpoons **30**), 5 mM in DMF mit 0.5 M $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$. Auftragung Kapazität (rot: laden; blau: entladen) und Effizienz (grün) gegen die Cycluszahl.

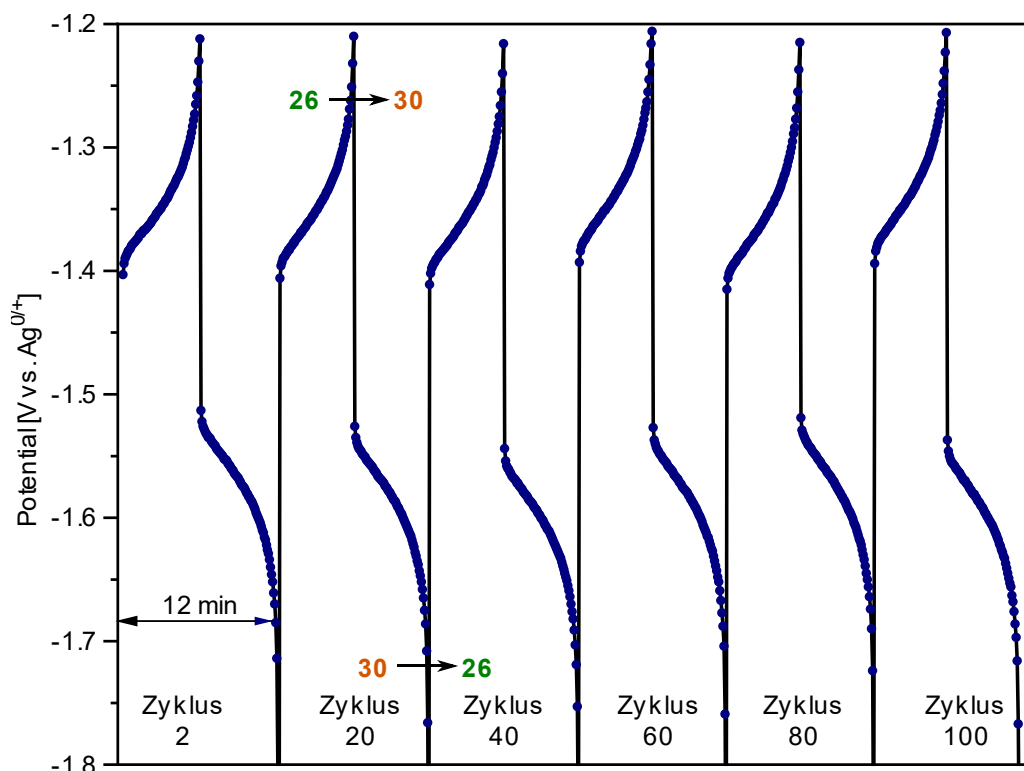
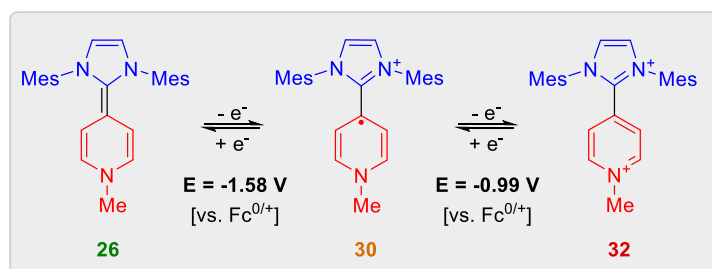


Abbildung 70. H-Zell-Cycling über ein Elektron ($26 \rightleftharpoons 30$), 5 mM in DMF mit 0.5 M $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$. Lade- und Entladecharakteristika (Auftragung des Potentials gegen die Zeit)

Um die Stabilität in einer Zwei-Elektronen-Anwendung zu prüfen (Abbildung 71 und Schema 41), wurde die H-Zelle auf beiden Seiten mit Lösungen des Radikal-Kations beladen. Im ersten Cyclus wurde eine Seite zur Neutralverbindung reduziert, während die zweite Seite zum Dikation oxidiert wurde. Es wurden dementsprechend Abschaltpotentiale von $E = 0\text{ V}$ und $E = -1.9\text{ V}$ unter galvanostatischen (5 mA) Lade- und Entladebedingungen gewählt. Die Ladeprofile weisen in Übereinstimmung mit den CV-Daten zwei Stufen bei $E_1 = -1.6\text{ V}$ und $E_2 = -1.0\text{ V}$ auf, die den beiden separierten Einelektronenübergängen zugeordnet werden können. Bereits nach 25 Cyclen zeigte sich ein Verlust von $\sim 40\%$ der Kapazität. Dies weist darauf hin, dass die dikationische Oxidationsstufe unter den hier gewählten Bedingungen nicht hinreichend stabil ist. Mögliche Zersetzungswege könnten die hohe Lewis-Azidität des Dikations oder die Übertragung der *N*-Methylgruppe auf das Lösungsmittel beinhalten. Eine weitere Optimierung des Zweielektronen-Schaltens ist für eine Anwendung dringend notwendig, während die Redoxsysteme als organische Einelektronen-Anolyten mit äußerst negativem Potenzial bereits im Vergleich zum derzeitigen Literaturstand kompetitiv sind.^[166]



Schema 41. Reaktionsschema des Zweielektronen-H-Zellen-Cyclings ($26 \rightleftharpoons 30 \rightleftharpoons 32$).

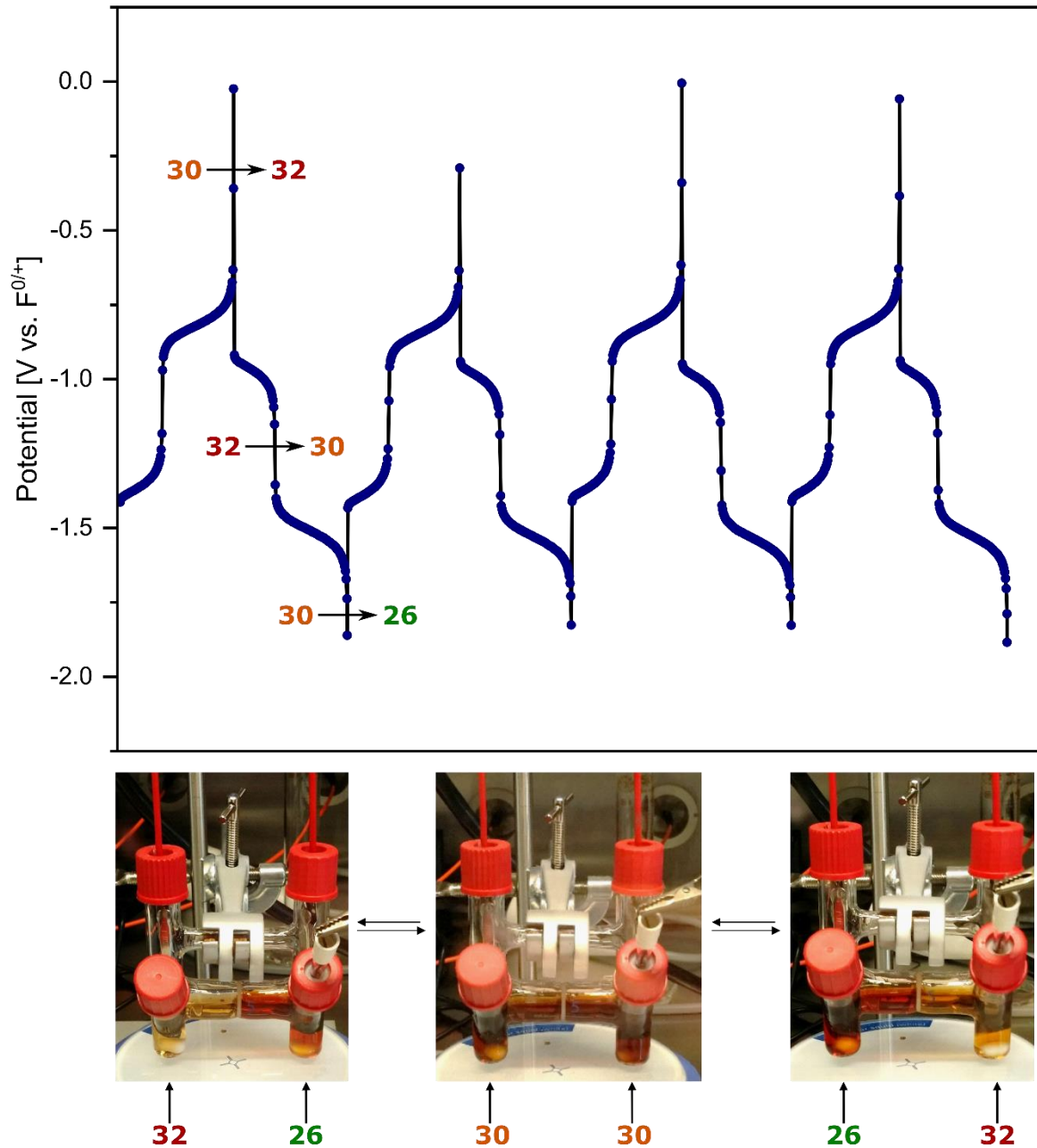


Abbildung 71. Zweielektronen-H-Zellen-Cyclings ($26 \rightleftharpoons 30 \rightleftharpoons 32$), 5 mM in DMF mit 0.5 M $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$. Lade- und Entladecharakteristika durch Auftragung des Potentials gegen die Zeit, es sind Cycle 4–7 (Dauer jeweils ca. 24 min) gezeigt (oben). Photographische Aufnahmen der H-Zelle zu verschiedenen Zeitpunkten im Lade- bzw. Entlade-Vorgang (unten).

5. Bipyridin- und Phenanthrolin-Carben-Hybride

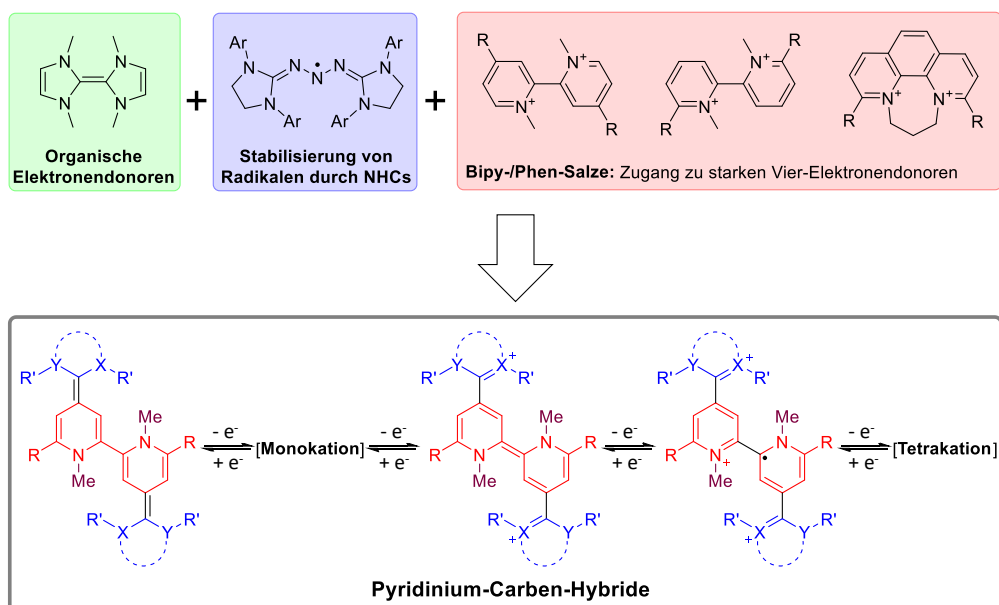
Die in diesem Kapitel vorgestellten Resultate sind bereits Teil der folgenden Publikation:

P. W. Antoni, C. Golz, M. M. Hansmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202203064 und *Angew. Chem.* **2022**, *134*, e202203064.

Die Isolation einiger Verbindungen wurde insbesondere durch Maxim Golfmann und Isabelle Rüter im Rahmen eines Praktikums (Masterstudiengang Chemie) unterstützt. Die Messungen der Kristallstrukturen der in diesem Kapitel vorgestellten Verbindungen erfolgten durch P. W. Antoni, wobei Dr. C. Golz die Strukturverfeinerung der vorgestellten Röntgeneinkristallstrukturanalysen durchführte bzw. anleitete.

5.1 Konzept

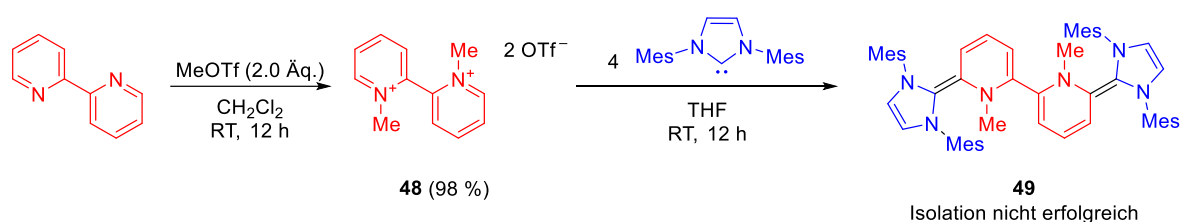
Im vorherigen Kapitel wurde ein Zugang zu schwach interagierenden Vierelektronen-Donoren vorgestellt. Es stellt sich die Frage, ob es durch die Auswahl eines anderen Heterocyclus möglich ist, stark elektronisch gekoppelte Vierelektronen-Donoren mit äußerst negativen Redoxpotentialen aufzubauen (Schema 42). Die Wahl fiel zunächst auf Bipyridine und Phenanthroline. Beide Systeme sollten nach zweifacher Alkylierung und Addition von zwei Äquivalenten eines Carbens mit anschließender Deprotonierung den Zugang zu den gewünschten Hybridverbindungen ermöglichen. In beiden Fällen sollten bis zu fünf unterschiedliche Redoxzustände zugänglich sein, wobei die Separation der einzelnen Redoxereignisse unter anderem von der geometrischen Verzerrung des Systems sowie der Stärke der Kopplung der einzelnen Redoxzentren abhänge. Neben der äußerst elektronenreichen Neutralverbindung sind die offenschaligen, ungeradzahigen Oxidationszustände als stark resonanzstabilisierte, organische Radikale mit einem potenziellen gemischtvalenten Charakter von besonderem Interesse, ebenso wie die elektronische Struktur der zweifach oxidierten Phenanthrolin-Hybridverbindung.



Schema 42. Konzeptioneller Zugang zu Phenanthrolin (Phen)- und Bipyridin (bipy)-Carben-Hybriden.

5.2 Bipyridin-NHC-Hybridverbindungen

Um ein grundlegendes Verständnis für die Reaktion von alkylierten Bipyridinen mit Carbenen zu erhalten, wurde zunächst unsubstituiertes 2,2'-Bipyridin mit zwei Äquivalenten Methyltriflat umgesetzt (Schema 43). Das resultierende Dikation wurde als Lösung in THF langsam zu einer Lösung von vier Äquivalenten **IMes** in THF getropft. Hierbei ist ein sofortiger Farbumschlag der farblosen Lösung nach tiefblau zu beobachten. Auch nach 12 Stunden Reaktionszeit und Aufreinigung durch Extraktion mit Pentan konnte zunächst kein aussagekräftiges NMR-Spektrum erhalten werden. Nach Zugabe von KHMDS konnten zwar ^1H -NMR-Signale erkannt und zugeordnet werden, es stellte sich als unmöglich heraus, die Verbindung weiter aufzureinigen. Diverse Versuche mit unterschiedlichen Lösungsmittelkombinationen zum Waschen oder zur präparativen Kristallisation der extrem luftempfindlichen Verbindung aus verschiedenen Lösungsmittelgemischen schlugen fehl.



Schema 43. Synthesestrategie zu **49** ausgehend von 2,2'-bipy.

Eine Addition des Carbens auf beide *ortho*-Positionen des Bipyridins konnte durch die Aufnahme einer Festkörperstruktur eindeutig verifiziert werden (Abbildung 72). Da dieser Zugang aufgrund der schwierigen Aufreinigung nicht weiterverfolgt wurde, wird an dieser Stelle auf eine Diskussion der Strukturparameter verzichtet.

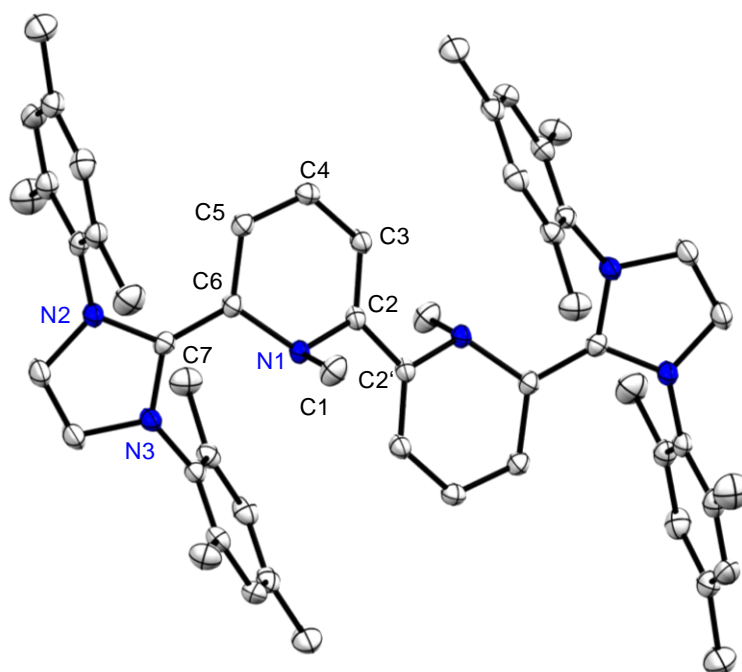
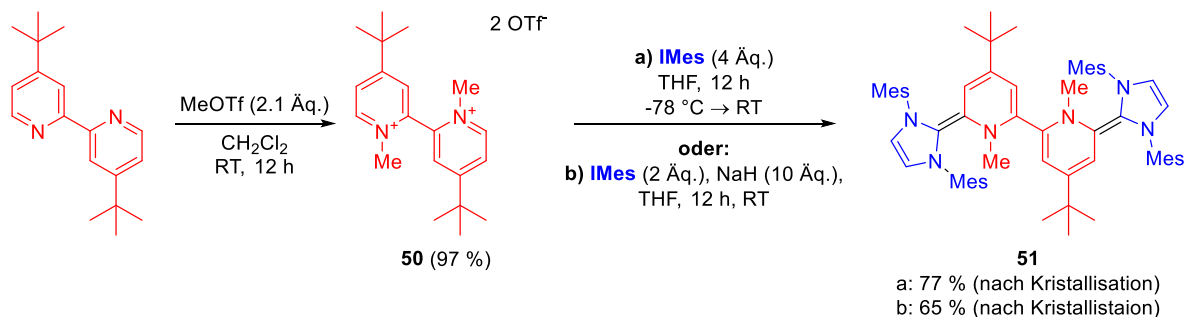


Abbildung 72. Molekülstruktur von **49** im Festkörper. Zur besseren Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome ausgeblendet. Thermische Ellipsoide wurden auf 50 % Wahrscheinlichkeitsniveau abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen in [Å]: C2–C2' 1.453(2); C2–C3 1.3574(17); C3–C4 1.4366(17); C4–C5 1.3562(17); C5–C6 1.4357(17); C6–C7 1.3758(17); C1–N1 1.4716(16).

In einem nächsten Schritt wurden unerwünschte Nebenreaktionen durch Blockieren der *ortho*- bzw. *para*-Positionen der Pyridine unterdrückt. Dies sollte sowohl die Tendenz zu Folgereaktionen vermindern, als auch die Möglichkeit der Bildung gemischter Addukte ausschließen. Der Zugang zu *para*-substituierten Hybridsystemen ist denkbar einfach, da kommerziell erhältliches 4,4'-Di-*tert*-Butyl-2,2'-bipyridin problemlos mit MeOTf zweifach alkyliert werden kann. Das resultierende Dikation **50** wurde mit vier Äquivalenten **IMes** umgesetzt, und in diesem Fall konnte, durch analoges Vorgehen zu den vorherigen Versuchen, die Zielverbindung **51** dargestellt und isoliert werden (Schema 44).



Schema 44. Synthese des Vierelektronen-Donors **51**.

Einen Hinweis darauf, dass mechanistisch zunächst zwei Äquivalente des Carbens addieren und das doppelte Addukt im Anschluss deprotoniert wird, liefert der Versuch, die gleiche Reaktion mit zwei Äquivalenten Carben und einer leicht abtrennbaren Base durchzuführen. Da das Edukt bereits mit KHMDS reagiert, ist für eine Eintopfreaktion die Verwendung einer anderen Base notwendig. Als Alternative bietet sich Natriumhydrid an, welches in Kombination mit zwei Äquivalenten **IMes** ebenfalls eine saubere Reaktion zu **51** in guten Ausbeuten (65 %) ermöglicht, jedoch mit deutlich längeren Reaktionszeiten (24 h). Da die Eintopfreaktion sogar mit einer vergleichsweise milden und kommerziell erhältlichen Base möglich ist, wurde auf die Isolation des Intermediats verzichtet. In diesem Fall war es nach Kristallisation bei -40 °C aus seiner gesättigten Pentan-Et₂O-Lösung (ca. 10:1) auch möglich, analytisch reine Substanz und gut aufgelöste NMR-Spektren zu erhalten (siehe Abbildung 73). Interessant ist vor allem die starke Hochfeldverschiebung der Pyridin- und Imidazol-Protonen weit in die Region typischer Olefine ($\delta^1\text{H}_{\text{Py-CH}}$: 5.37 ppm und 5.70 ppm; $\delta^1\text{H}_{\text{Im-CH}}$: 5.58 ppm und 5.66 ppm), die eindeutig zeigt, dass es sich sowohl bei dem zentralen Bipyridin-Gerüst als auch bei den Carben-Heterocyclen nicht um aromatische Systeme handelt.

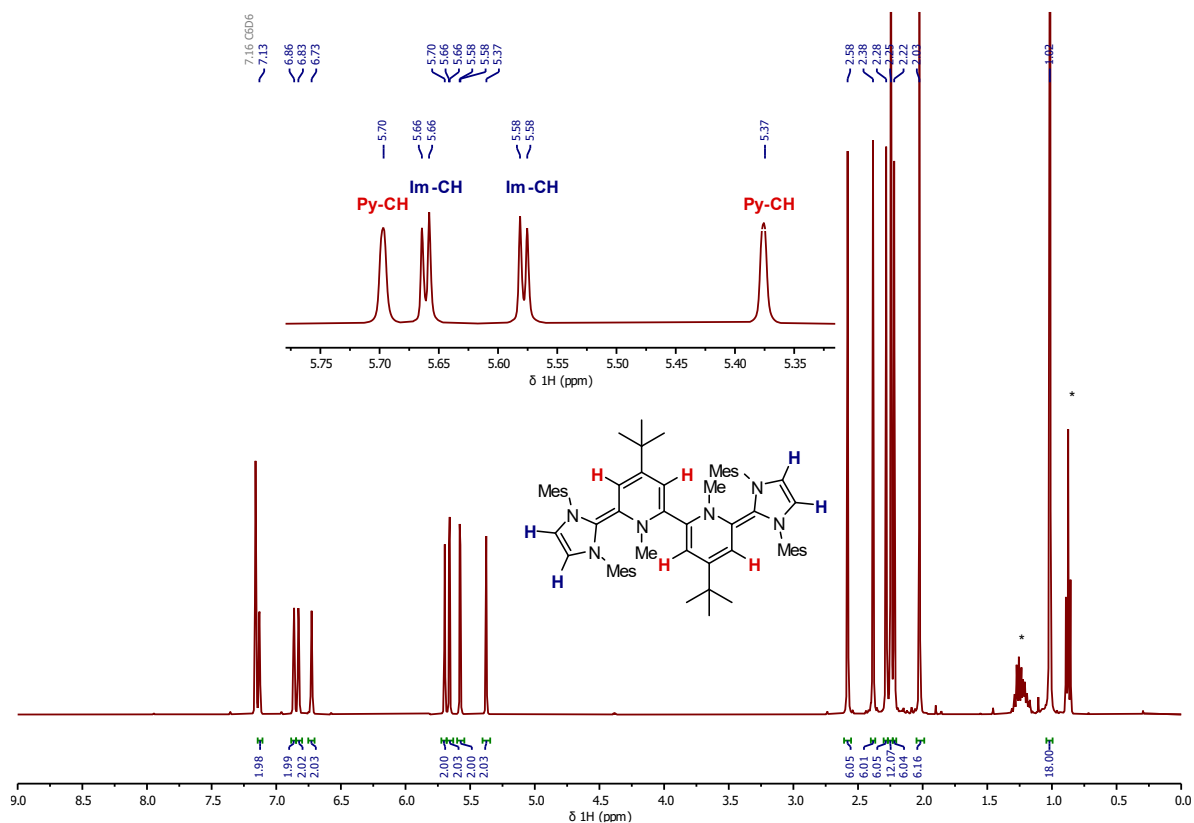


Abbildung 73. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (600 MHz) von **51** in C_6D_6 bei 298 K. Verbleibendes Pentan ist mit einem * markiert.

Mehrere Versuche, die erhaltenen Kristalle bei 100 K einer Röntgeneinkristallstrukturanalyse zu unterziehen, scheiterten an der hohen Mosaizität der Probe. Dieses Problem wurde auf ein Brechen des Kristalls durch thermischen Stress bzw. das Auftreten eines Phasenübergangs beim Abkühlen zurückgeführt. Die Aufnahme eines qualitativ hochwertigen Datensatzes (Abbildung 74) gelang erst durch langsames Abkühlen eines Einkristalls von 300 K mit 100 K/h auf 100 K unter kontinuierlicher Kontrolle des Diffraktionsbildes. Die aus der vollständigen Messung resultierende Struktur der Hybridverbindung **51** weist einige interessante Strukturparameter auf. So ist die zentrale Bipyridineinheit deutlich dearomatisiert (in Übereinstimmung mit der in Schema 44 gezeigten Lewisstruktur), während die Stickstoffatome stark pyramidalisiert sind und ihre Methylsubstituenten deutlich aus der Ebene des Heterocyclus heraus abgewinkelt vorliegen. In der neutralen Oxidationsstufe ist der *syn*-Konformer der beiden Methylgruppen bei *s-trans*-Orientierung der beiden Pyridinuntereinheiten zueinander energetisch bevorzugt. Das hat bei gleichzeitigem Herausbiegen der NHCs aus der Bipyridin-Ebene ein schalenartiges Verbiegen des Moleküls zur Folge. Die NHC-bipy-Bindungslängen sind dabei etwas länger (C7–C6 1.369(2) Å bzw. C7'–C6' 1.374(2) Å) als eine typische C=C-Doppelbindung, während die C2–C2'-Bindungslänge mit 1.463(2) Å gut mit einer typischen C–C-Einfachbindung (1.47 Å) übereinstimmt.

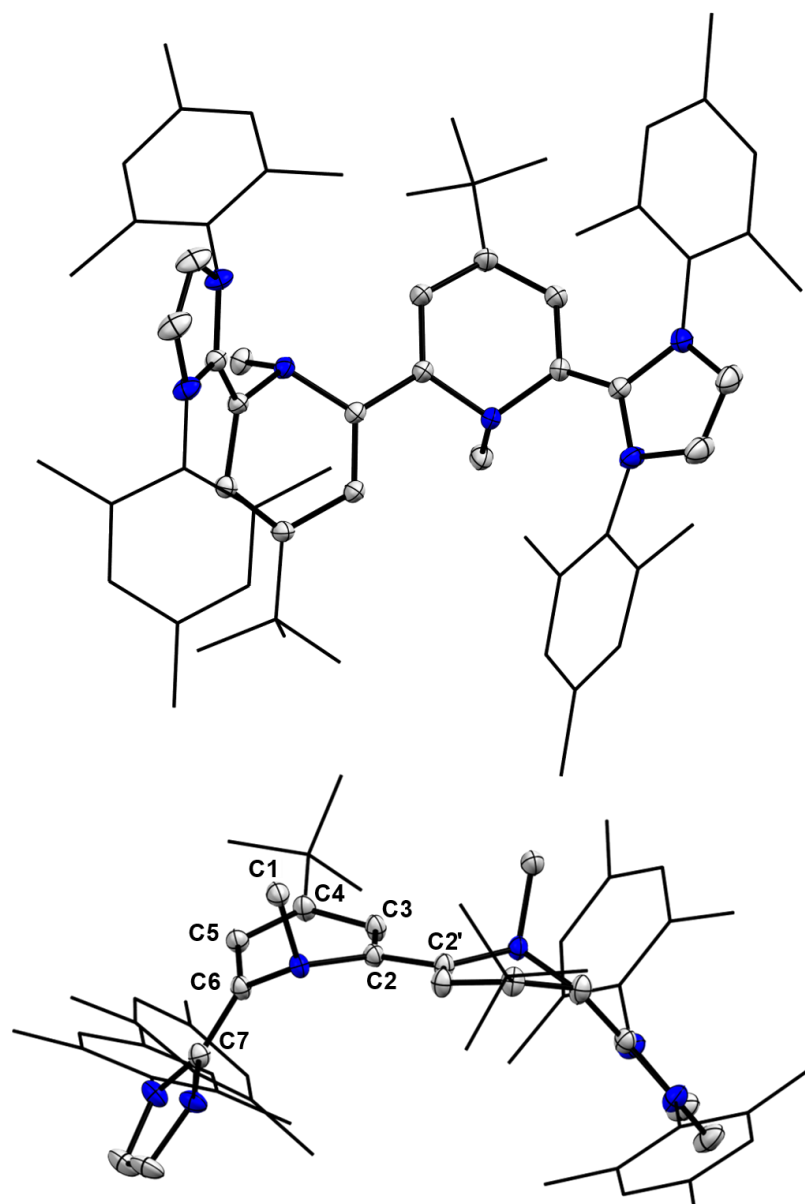
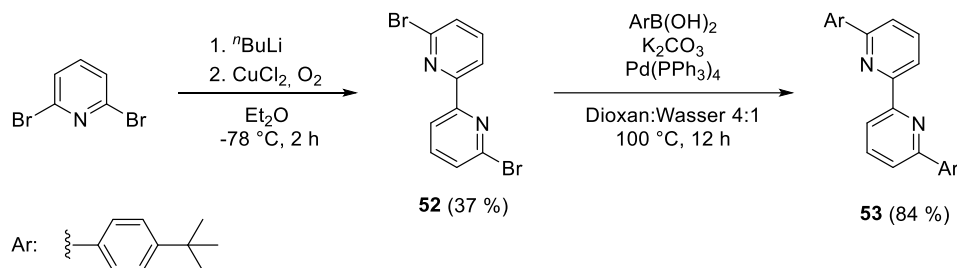


Abbildung 74. Festkörperstruktur von **51** (CCDC: 2121638). Zwei fehlgeordnete Moleküle Et₂O und Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersichtlichkeit ausgeblendet. Die Mes- und ^tBu-Substituenten wurden als Wireframe dargestellt. Die thermischen Ellipsoide sind auf 50 % Wahrscheinlichkeitsniveau dargestellt. Charakteristische Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: N1–C2 1.451(2); C2–C3 1.365(2); C3–C4 1.456(2); C4–C5 1.362(2); C5–C6 1.449(2); C6–N1 1.450(2); C2–C2' 1.463(2); C7–C6 1.369(2).

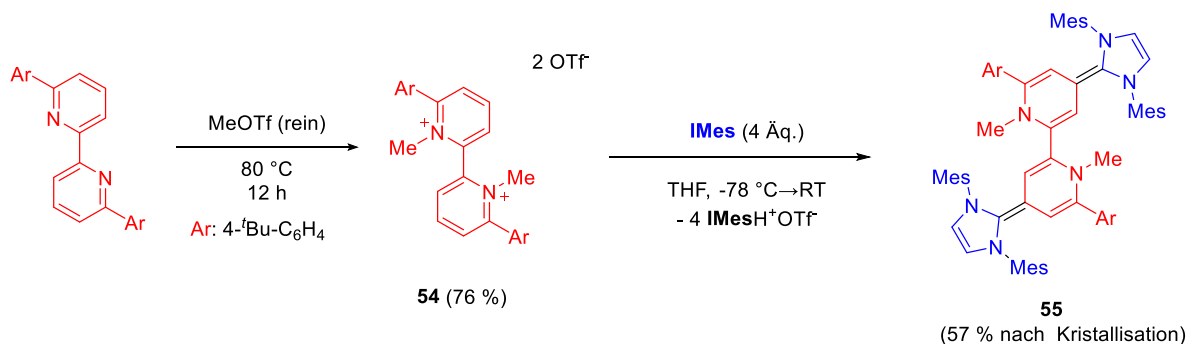
Um zu zeigen, dass die vorgestellte Methodik nicht nur auf die Reaktivität in der 6,6'-Position des 2,2'-Bipyridiniums begrenzt ist, wurden verschiedene Zugänge zu *ortho*-substituierten Bipyridiniumsalzen evaluiert. Erste Ergebnisse mit Methylsubstituenten deuteten bereits auf die Möglichkeit hin, diese in Konkurrenzreaktion zu dem entsprechenden NHO zu deprotonieren. Es wurde daher Abstand von Methylsubstituenten genommen. In diesem Fall erwiesen sich *tert*-Butyl-Gruppen ebenfalls als untauglich, da zwar die Synthese des Bipyridins durch eine doppelte Ziegler-Reaktion mit ^tBuLi und Oxidation mit MnO₂ problemlos gelang, jedoch eine *N*-Alkylierung aufgrund des hohen sterischen Anspruchs der Substituenten nicht möglich war. Es wurde deswegen nach einem selektiven und schnellen Zugang zu *ortho*-Aryl-Bipyridinen gesucht. Als besonders effizient erwies sich eine Sequenz aus einer Kupfer-katalysierten oxidativen Homokupplungsreaktion des *in situ* aus 2,6-Dibrompyridin hergestellten 2-Bromo-6-Lithium-Pyridins unter Sauerstoffatmosphäre zu 6,6'-Dibromobipyridin,^[271,272] und anschließender

Suzuki-Kreuzkupplung (Schema 45). Anzumerken ist, dass bereits einige Arbeitsgruppen explosive Reaktionsverläufe bei der Verwendung von n BuLi unter Sauerstoffatmosphäre berichtet haben.^[273,274] Im Rahmen dieser Arbeiten zur Synthese von **53** konnte weder unerwartetes exothermes Verhalten noch eine explosive Zersetzung des Reaktionsgemischs beobachtet werden.



Schema 45. Synthese des 6,6'-Diaryl-2,2'-bipyridins **53**.^[271,272]

Nach erfolgreicher Synthese des gewünschten Bipyridins stellte die *N*-Alkylierung unerwarteterweise das nächste präparative Problem dar. So wurde zunächst nach dem bereits etablierten Protokoll vorgegangen und **53** in CH_2Cl_2 mit MeOTf zur Reaktion gebracht. Dies resultierte allerdings ausschließlich in Mono-Alkylierung. Dieser Reaktionsverlauf konnte auch bei erhöhten Temperaturen in DCE, MeCN, DMF, *ortho*-Dichlorbenzol oder Nitromethan beobachtet werden. Die Verwendung von Meerweinsalz ($\text{Me}_3\text{O}^+\text{BF}_4^-$) führte ebenfalls nicht zum gewünschten Ergebnis (ca. 10 % Doppelalkylierung nach 48 Stunden Reaktionszeit bei 70 °C in DCE). Es zeigte sich zudem, dass über längere Zeit erhöhte Temperaturen offensichtlich zu einer Zersetzung der Alkylierungsreagenzien und Protonierung des Substrates führen. Als eine weitere Möglichkeit wurde die Reaktion mit zwei Äquivalenten MeI und zwei Äquivalenten AgSbF_6 untersucht. Diese Variante führte allerdings zu keiner Produktbildung (wahrscheinlich zurückzuführen auf die Bildung des (bipy)AgSbF₆-Komplexes). Die Darstellung der Zielverbindung gelang erst nach Reaktion von **53** in reinem, frisch destilliertem MeOTf bei 70 °C über 12 Stunden, da dieses als Reinstoff sowohl über das notwendige Alkylierungspotential, wie auch als Lösungsmittel über ein ausreichendes Dipolmoment verfügt, um das Monokation in Lösung zu bringen (Schema 46). Die Aufreinigung des Produkts gelang durch Ausfällen aus der Reaktionslösung durch Zugabe von Et_2O . Es ist ausdrücklich darauf hinzuweisen, dass die Reaktion durch die Verwendung größerer Mengen eines stark kanzerogenen Alkylierungsreagenzes bei erhöhten Temperaturen mit äußerster Vorsicht durchzuführen ist.



Schema 46. Synthese des Vierelektronen-Donors **55**.

Mit dem Dikation **54** in Händen konnte die Addition des Carbens versucht werden (Schema 46). Es stellte sich allerdings rasch heraus, dass durch die schlechte Löslichkeit des Dikations eine modifizierte Vorgehensweise vonnöten war. So führte die Reaktion in THF unabhängig von der

Reihenfolge der Zugabe oder Temperatur immer zu undefinierten Gemischen, aus welchen es nicht möglich war, **55** als Reinstoff zu isolieren. Es wurde nach einem Lösungsmittel gesucht, das über ein ausreichendes Dipolmoment verfügt, um **55** zu lösen, das weitgehend inert gegenüber einem nukleophilen Angriff durch die eingesetzten Carbene ist und das weiterhin das Reduktionspotential der Zielverbindung ohne Zersetzung toleriert. Es wäre ebenfalls wünschenswert, wenn es möglich ist, dass das Lösungsmittel unter reduziertem Druck bei Raumtemperatur entfernt werden kann, um die Neutralverbindung isolieren zu können. Nach einer Reihe nicht erfolgreicher bzw. nicht zufriedenstellender Versuche (z. B. Sulfolan oder Trifluormethylbenzol) wurde Pyridin als optimaler Kompromiss aller gewünschten Eigenschaften identifiziert. So war es durch Zugabe einer Pyridin-Lösung des Dikations **54** zu einer Pyridin-Lösung des Carbens bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ und anschließendem Aufwärmen auf Raumtemperatur möglich, die Zielverbindung **55** in 57 % Ausbeute darzustellen. NMR-spektroskopisch wies die kristalline Probe zunächst stark verbreiterte Signale auf, die durch Abkühlen nur unwesentlich schärfer wurden. Das Hinzufügen einer Spatelspitze KHMDS zu der Probe ermöglichte die Aufnahme aussagekräftiger NMR-Spektren. In diesem Fall kann eine Hochfeldverschiebung der verbleibenden Protonen des Pyridin-Gerüsts auf 5.57 ppm bzw. 5.50 ppm, begleitet von einer Verschiebung der Imidazol-Protonen auf ~ 6.2 ppm, beobachtet werden. Auch kristallographisch (Abbildung 75) kann die Dearomatisierung des Bipyridins durch eine deutliche Bindungslängenalternanz [N1–C2 1.451(2) Å, C2–C3 1.354(2) Å, C3–C4 1.445(2) Å, C4–C5 1.443(2) Å, C5–C6 1.346(2) Å, C6–N1 1.436(2) Å, C2–C2' 1.460(4) Å, C4–C7 1.384(2) Å] bestätigt werden. Im Gegensatz zu **51** liegt hier keine schalenförmige Verzerrung des Moleküls vor. Es kann allerdings eine deutliche Pyramidalisierung sowohl der Bipyridin- als auch der Imidazol-Stickstoffe beobachtet werden. Zusätzlich ist eine deutliche Rotation der Imidazol-Einheit gegen das Bipyridin-Gerüst festzustellen, die bei **51** deutlich weniger stark ausgeprägt ist.

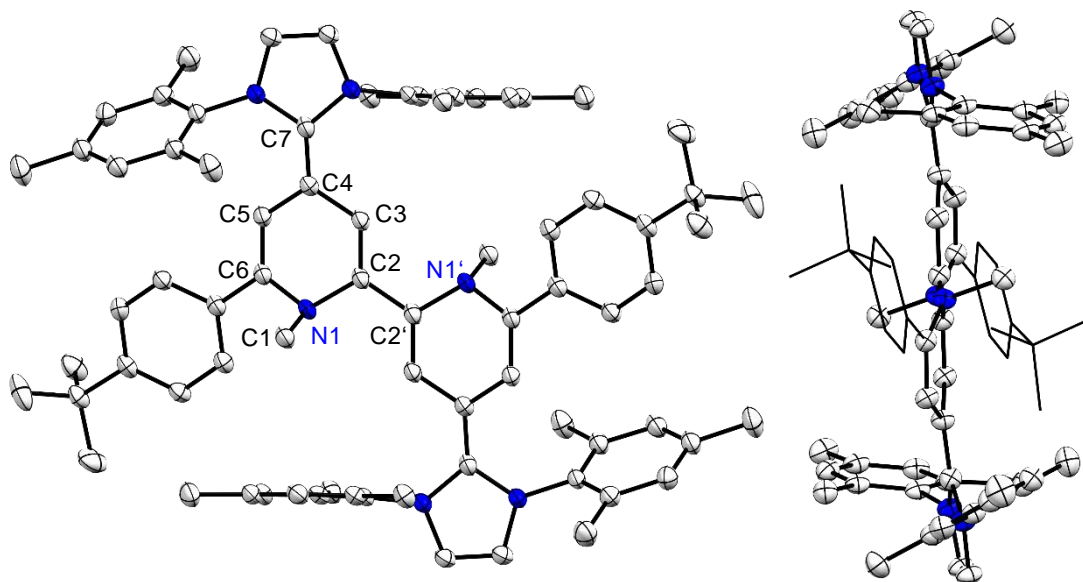


Abbildung 75. Festkörperstruktur von **55** (CCDC: 2121637). Zur besseren Übersichtlichkeit wurden Wasserstoffe und drei Moleküle THF ausgeblendet. In der Seitenansicht (rechts) wurden zudem die Aryl-Substituenten des Bipyridins als Wireframe dargestellt. Die thermischen Ellipsoide sind auf 50 % Wahrscheinlichkeitsniveau dargestellt. Charakteristische Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: N1–C2 1.451(2); C2–C3 1.354(2); C3–C4 1.445(2); C4–C5 1.443(2); C5–C6 1.346(2); C6–N1 1.436(2); C2–C2' 1.460(4); C4–C7 1.384(2).

Nachdem die Konnektivitäten der Hybridverbindungen **51** und **55** eindeutig abgesichert waren, wurde die Elektrochemie beider Verbindungen untersucht. Cyclovoltammetrische

Untersuchungen zeigten für **51** drei quasi-reversible Redoxereignisse. Die erste Welle beschreibt ein Zweielektronen-Redoxereignis von **51** zu **51**⁺² bei $E_{1/2} -1.54$ V, gefolgt von zwei Einelektronen-Redoxprozessen bei -0.68 V bzw. -0.52 V, die zur Bildung des Tri- bzw. Tetrakations führen. Ein ähnliches Bild zeigt sich ähnlich im Fall von **55** [-1.44 V, -0.63 V, -0.47 V vs. $\text{Fc}^{0/+}$], wobei hier die erste Welle deutlich verbreitert erscheint und genauso erste Anzeichen einer Schulter zeigt. Um eine bessere Einschätzung der Stabilität der Redoxstufen und dem Einfluss des Lösungsmittels auf die Potentialseparation zu bekommen, wurden CV-Messungen ebenfalls in CH_2Cl_2 und DMF sowie unterschiedlichen Scangeschwindigkeiten durchgeführt (Abbildung 76). Es konnten keine Anzeichen einer weniger reversiblen Reaktion selbst bei niedrigen Scangeschwindigkeiten beobachtet werden. Während im Fall von **51** nur ein marginaler Lösungsmiteinfluss festgestellt wurde, zeigte sich in CH_2Cl_2 eine Aufspaltung des ersten Redoxereignisses von **55** nach **55**¹⁺ bzw. **55**²⁺. An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass **55** in CH_2Cl_2 Lösung bei Raumtemperatur nur sehr eingeschränkt stabil ist. Die Lösung verfärbt sich bereits binnen fünf Minuten deutlich braun und eine NMR-spektroskopische Analyse einer Probe, die ca. eine Stunde CD_2Cl_2 ausgesetzt wurde, zeigte eine vollständige, unselektive Zersetzung.

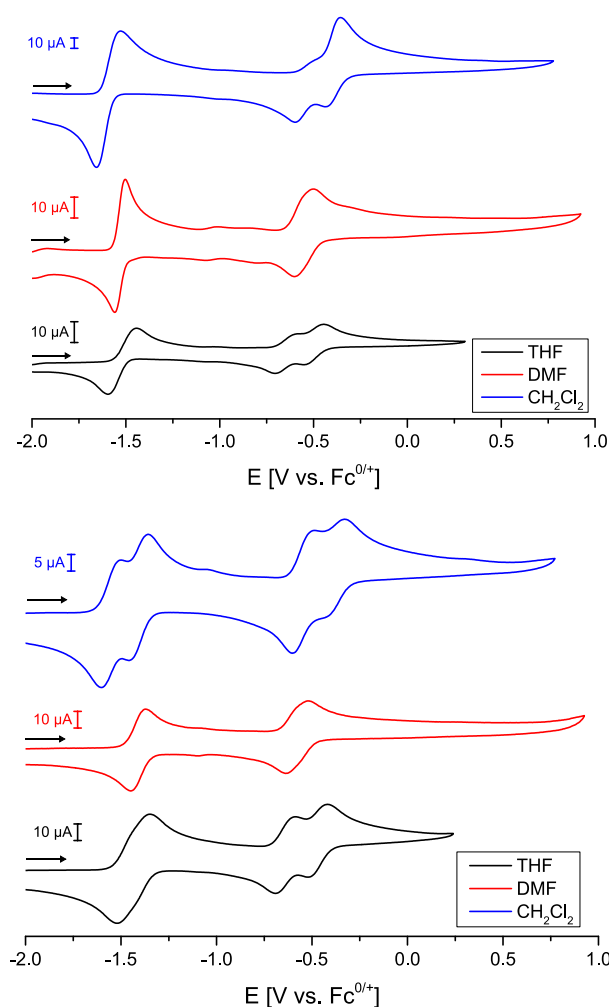


Abbildung 76. Vergleich der Cyclovoltammogramme der Bipyridinium-Carben-Hybride (**51** links, **55** rechts) in unterschiedlichen Lösungsmitteln (0.1 M $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$). Die Scanrichtung wird durch einen Pfeil angegeben.

Um ein besser aufgelöstes Bild der elektrochemischen Prozesse in THF zu erhalten, wurden neben den CV-Messungen auch Square-Wave-Voltammetrie-Messungen (SWV) durchgeführt. Die SWV-Messungen zeigen im Fall von **51** erneut drei Signale, wobei das erste bei -1.54 V leicht verbreitert

erscheint (Abbildung 77). Es kann keine Auftrennung des ersten Redoxereignisses in zwei Einelektronenübergänge beobachtet werden. Eine Verbesserung der Auflösung durch Variation der Messparameter war hier nicht möglich.

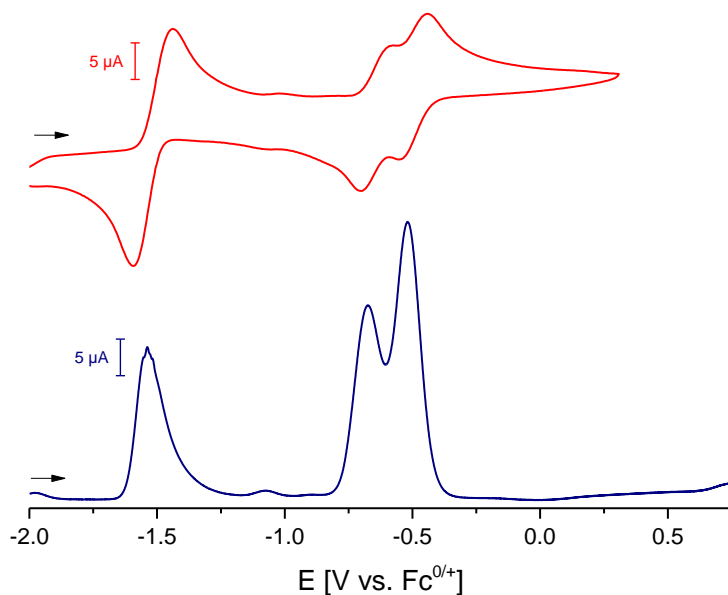


Abbildung 77. Oben: CV-Diagramm von **51** ($0.5 \pm 0.1 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$) in THF ($0.1 \text{ M } ^n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$) bei Raumtemperatur; Scanrate $200 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ (iR-Kompensation = 1800 Ohm) intern gegen Ferrocen referenziert (Pfeile zeigen die Scanrichtung an). Unten: Square-Wave-Voltammetrie von **51** ($1.6 \pm 0.1 \text{ mg mL}^{-1}$) in THF ($0.1 \text{ M } ^n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$) bei Raumtemperatur; Experimentelle Parameter: iR-Kompensation = 2100 Ohm , Schrittgröße: 1 mV , Frequenz: 15 Hz , Pulsgröße: 25 mV . Intern gegen Ferrocen referenziert (Pfeile zeigen die Scanrichtung an).

Für **55** wurden die Parameter der Messung variiert und für eine maximale Auflösung einzelner Redoxprozesse optimiert (Abbildung 78). Es gelang eine Separation der im CV vormaligen breiten Welle in THF in zwei minimal getrennte Signale ($\delta E = 73 \text{ mV}$) zu erzielen. Die SWV-Ergebnisse zeigen, dass auch in THF zwar eine sehr weitgehende Potentialkompression der Redoxprozesse $55 \rightleftharpoons 55^+ \rightleftharpoons 55^{2+}$ vorliegt, im Gegensatz zu der Oxidation von **51** jedoch keine Potentialinversion.

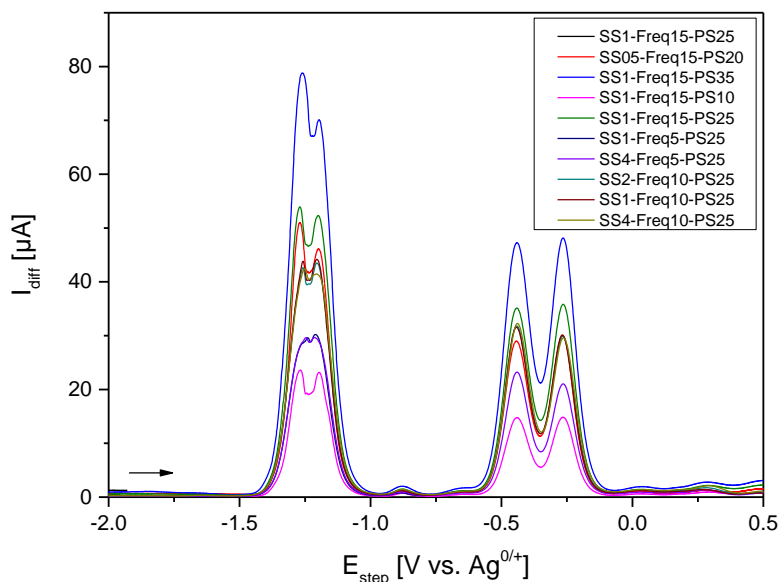


Abbildung 78. Im Fall von **55** wurden die experimentellen Parameter für die Square-Wave-Voltammetrie in THF-Lösung optimiert, um eine maximale Signalauflösung für die ersten beiden Redoxereignisse zu erhalten. Für die Optimierung wurde keine interne Referenz verwendet. Square-Wave-Voltammetrie von **55** ($1.3 \pm 0.1 \text{ mg mL}^{-1}$) in THF ($0.1 \text{ M } ^n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$) bei Raumtemperatur; SS: Schrittgröße [mV]; Freq: Frequenz [Hz]; PS: Pulsgröße [mV].

Zusammenfassend lässt sich aus den elektrochemischen Charakterisierungsdaten erstens ableiten, dass die Existenz von mehr als zwei Redoxereignissen eine deutlich stärkere elektronische Kopplung der Redoxzentren als beim *n*-Propyl-verbrückten Pyridindimer **42** belegt. Zweitens wird auch in beiden Systemen der von HIMMEL *et al.* aufgestellte Rekord des stärksten, bekannten organischen Vierelektronen-Donors deutlich überboten. Drittens kann davon ausgegangen werden, dass die starke strukturelle Verzerrung von **51** zu einer deutlichen Potentialkompression/-inversion führt, wodurch die Oxidation nicht zu **51**⁺, sondern **51**²⁺ führt. Dies ist für das deutlich weniger geometrisch verzerrte **55** nicht der Fall, weswegen hier zumindest in einem Gleichgewicht **55**⁺ gebildet wird.

Zur Untermauerung dieser analytischen Daten wurde versucht, die höheren Oxidationsstufen sowohl mittels Spektroelektrochemie zu untersuchen und präparativ durch Oxidation mittels AgSbF₆ darzustellen und zu isolieren. Im Fall von **51** konnten alle drei weiteren Oxidationsstufen problemlos (isolierte Ausbeuten: **51**²⁺: 61 %, **51**³⁺: 62 %, **51**⁴⁺: 69 %) als luftempfindliche, stark gefärbte Feststoffe isoliert werden. Die UV-Vis-Spektren (Abbildung 79) der isolierten Reinstoffe stimmen gut mit den mittels Spektroelektrochemie *in situ* generierten Verbindungen überein.

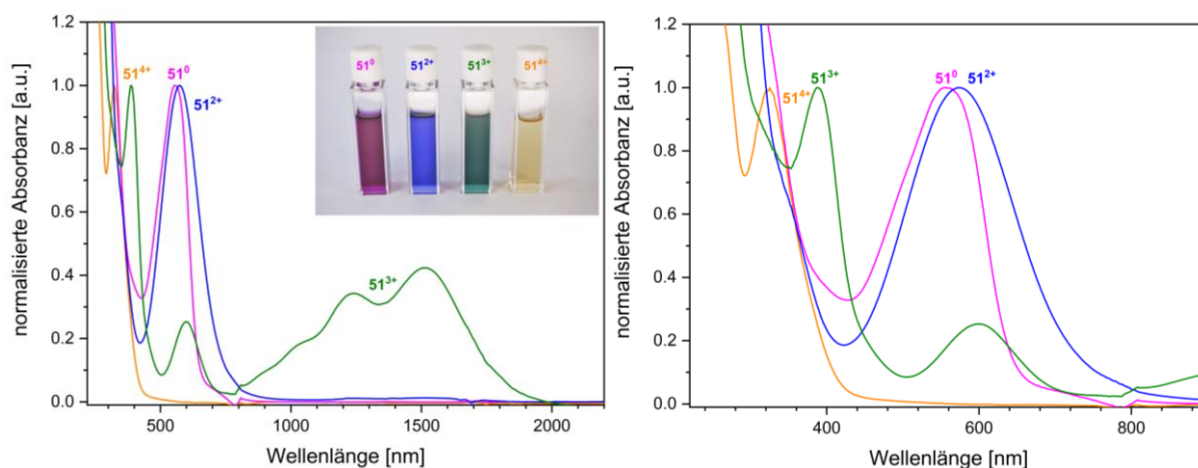


Abbildung 79. Überlagerung der normierten UV/Vis-NIR-Spektren der vier isolierten Oxidationsstufen für **51** in THF (0.5 mg/mL) und Photographie ihres optischen Erscheinungsbilds. Charakteristische Absorptionsmaxima: **51** ($\lambda=553$ nm; $\epsilon=28\,712$ cm⁻¹M⁻¹), **51**²⁺ ($\lambda=574$ nm; $\epsilon=18\,620$ cm⁻¹M⁻¹) **51**³⁺ ($\lambda=602$ nm; $\epsilon=5547$ cm⁻¹M⁻¹).

Wie erwartet weisen **51** ($\lambda=553$ nm; $\epsilon=28\,712$ cm⁻¹M⁻¹), **51**²⁺ ($\lambda=574$ nm; $\epsilon=18\,620$ cm⁻¹M⁻¹) und das Trikation **51**³⁺ ($\lambda=602$ nm; $\epsilon=5547$ cm⁻¹M⁻¹) intensive Absorptionsmaxima im sichtbaren Bereich auf. Das Trikation zeigt zudem zwei intensive NIR-Banden ($\lambda=1233$ nm und 1513 nm; $\epsilon\approx 7000$ – 9000 cm⁻¹M⁻¹), welche im Zusammenhang mit der Diskussion der elektronischen Struktur von **51**³⁺ genauer erläutert werden. **51**⁴⁺ hingegen zeigt, wie für das vollständig aromatische System erwartet, vor allem Absorptionen im UV-Bereich. Die Änderung der elektronischen Struktur bei Oxidation kann auch NMR-spektroskopisch verfolgt werden, wie die Überlagerung der Spektren von **51**, **51**²⁺ und **51**⁴⁺ deutlich zeigt (Abbildung 80).

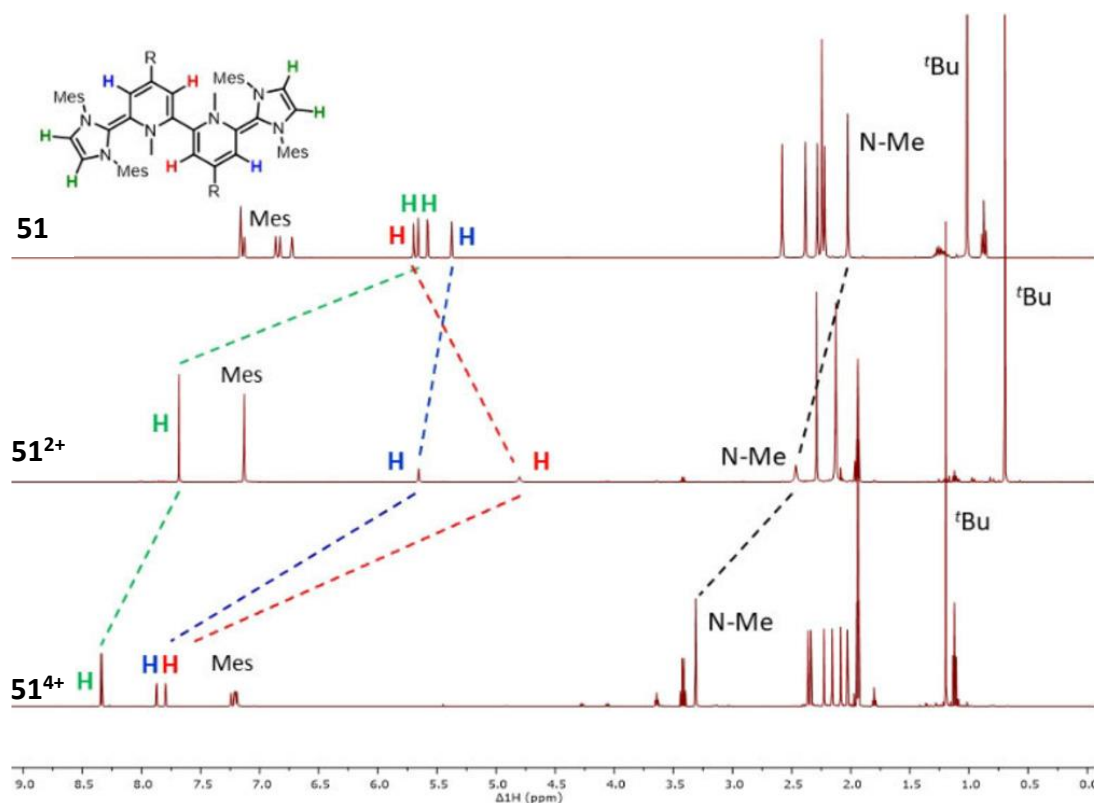
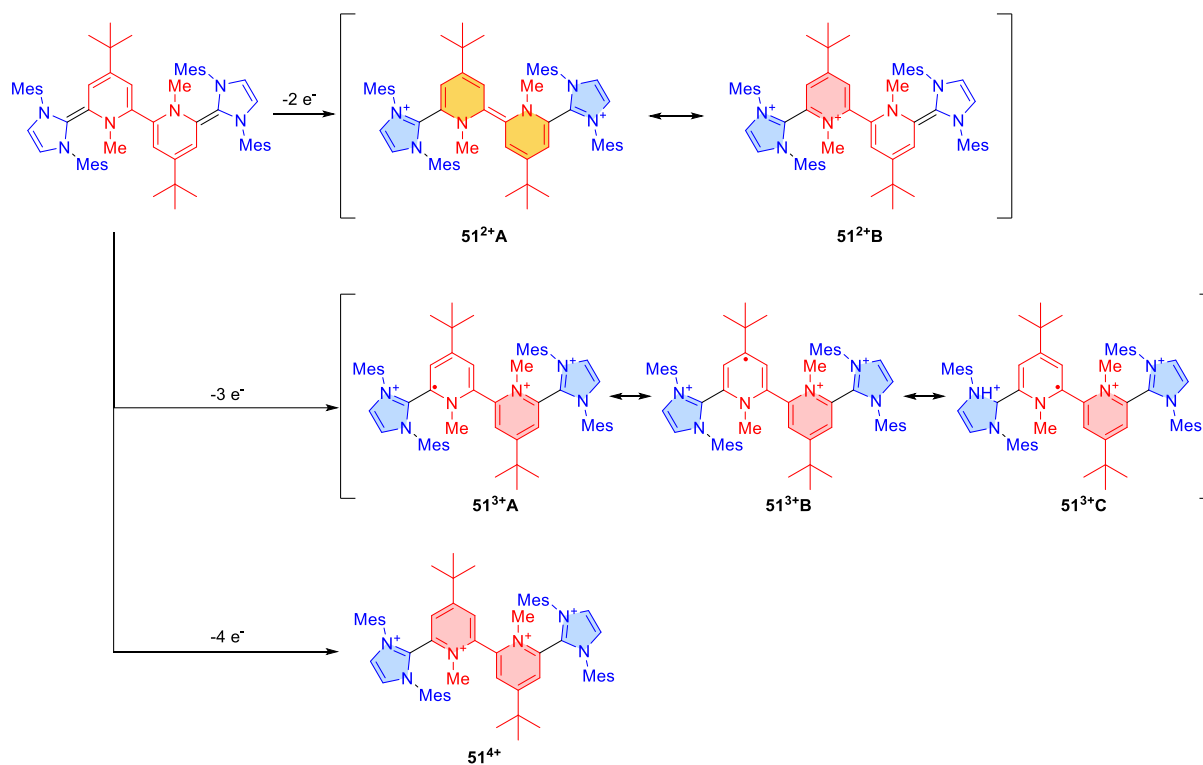


Abbildung 80. Vergleich der ^1H -NMR-Spektren der diamagnetischen Oxidationsstufen von **51**.

Wie bereits diskutiert, befinden sich die ^1H -NMR-Signale sowohl der Pyridin- als auch der Imidazol-Protonen im olefinischen Bereich. Zweifache Oxidation zu **51**²⁺ führt zu einer Tieffeldverschiebung der Imidazol-Protonen auf $\delta(^1\text{H}) = 7.68$ ppm, während die Pyridin-Protonen stark verbreiterte Signale im Olefin-Bereich bleiben. Dies unterstützt die Formulierung des Dikations als System mit dearomatisiertem Bispyridinylen-Kern und zwei aromatischen Imidazolium-Substituenten (Schema 47, **51**²⁺**A**). Eine alternative Lewisstruktur (**51**²⁺**B**), bei welcher jeweils ein Pyridin und ein Imidazol reduziert und eines oxidiert vorliegt, ist somit unwahrscheinlich. Diese Reaktivität liefert ein erstes Beispiel für den äußerst ungewöhnlichen Fall, dass ein chinoides Bipyridinsystem durch Oxidation dargestellt wird. Diese sehr elektronenreichen Heterocyclen stellen üblicherweise (wie im Kenntnisstand dargestellt) bereits das Grundgerüst starker (Super-)Elektronen-Donoren dar, sind hier jedoch bereits das Produkt der zweifachen Oxidation, was die außergewöhnliche Struktur der Neutralverbindung weiter unterstreicht. Im Gegensatz zu den *E/Z*-Mischungen nicht N–N-verknüpfter Bispyridinylen-Heterocyclen,^[118] kann im Fall von **51**²⁺ auch nur ein N–C–C–N-Isomer nachgewiesen werden. Dies lässt sich höchstwahrscheinlich auf den hohen sterischen Anspruch der Imidazol-Substituenten zurückführen, die durch ihre sterische Repulsion das anti-Isomer deutlich bevorzugen. Die Oxidation zu **51**⁴⁺ verläuft dann wie erwartet unter Aromatisierung der beiden verbleibenden Pyridin-Ringsysteme. Dies zeigt sich unter anderem daran, dass die Verschiebungen aller Pyridinium- und Imidazolium-Protonen im Bereich elektronenarmer Heteroaromaten ($\delta^1\text{H} > 7.5$ ppm) liegen.



Schema 47. Oxidationsstufen von **51** mit relevanten Resonanzstrukturen. Aromatische Systeme wurden blau (Imidazolium) bzw. rot (Pyridinium) und das chinoide System in **51²⁺A** gelb hervorgehoben.

Die Oxidation von **51** mit drei Äquivalenten AgSbF_6 führt zu dem paramagnetischen Tri-kation **51³⁺**. Die Simulation der X-Band-EPR-Daten (Abbildung 81) ist in guter Übereinstimmung mit den durch DFT berechneten Hyperfeinkopplungskonstanten.

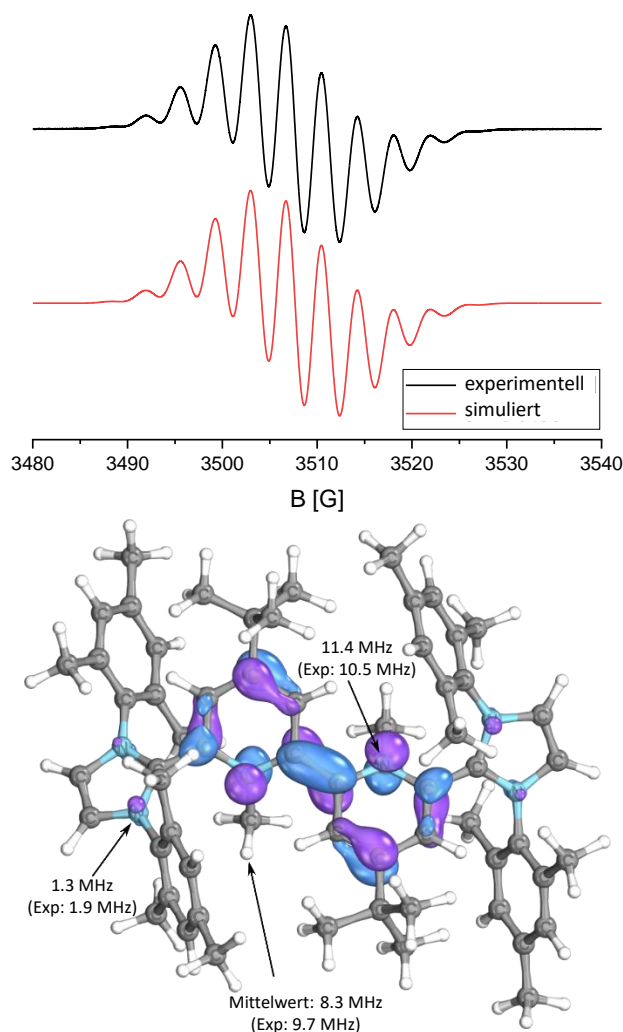


Abbildung 81. Links: X-Band-EPR-Spektrum von 51^{3+} in THF. Simulierte HFCs: $2 \times N$: 10.52 MHz (calc. 11.4 MHz); $4 \times N$: 1.91 MHz (calc. 1.3 MHz); $6 \times H$: 9.8 MHz (calc. 8.3 MHz); $g=2.0030$; LW 0.167; rechts: SOMO von 51^{3+} (b3lyp-gd3bj def2TZVP) mit einem Iso-Wert von 50% und berechneten hfc (M06-2X/cc-pVDZ//b3lyp-gd3bj/def2-SVP).

In diesem Fall ist die Frage nach der Lokalisation des Radikals auf dem π -System des Moleküls von besonderem Interesse, da 51^{3+} als neues Beispiel einer gemischtvalenten organischen Verbindung betrachtet werden kann. Diese Beschreibung stimmt mit der bereits zuvor angesprochenen intensiven Bande im NIR-Bereich überein, die als *intervalence charge transfer* (IV-CT) Übergang interpretiert werden kann. Nach der Robin-Day-Klassifikation kommen insbesondere Klasse II (zwei schwach interagierende Redox-Systeme) oder Klasse III (ein stark gekoppeltes vollständig delokalisiertes System) in Betracht. Die EPR-Daten, die eine symmetrische Elektronenverteilung nahelegen in Kombination mit der Verteilung des SOMO (b3lyp-gd3bj/def2TZVP) über das gesamte Molekül, legen bereits die Einordnung als Klasse III-System nahe. Dies kann weiter durch die Analyse der Festkörperstruktur unterstützt werden. Es gelang von 51^{2+} und von 51^{3+} geeignete Kristalle für eine Röntgeneinkristallstrukturanalyse zu erhalten. Der direkte Vergleich dieser Strukturen mit der Festkörperstruktur von 51 zeigt einige interessante Auffälligkeiten (Abbildung 82). So nimmt die Pyramidalisierung der *N*-Methylgruppen mit zunehmender Aromatizität der Pyridinium-Systeme deutlich ab ($51 > 51^{2+} > 51^{3+}$: Summe der Winkel an Stickstoff: 320° (51) vs. 350° (51^{2+}) und 359° (51^{3+})). Weiterhin kann, in guter Übereinstimmung mit der Lewisstruktur 51^{2+A} , eine deutliche Verkürzung der C2–C2'-Bindung in 51^{2+} [$1.460(4)$ Å (51) vs. $1.373(2)$ Å (51^{2+})] beobachtet werden. In 51^{2+} werden

außerdem Bindungslängenalternanzen in den Pyridin-Systemen beobachtet, deren Position im Vergleich zu **51** in Übereinstimmung mit der Lewisstruktur von **51²⁺A** verschoben sind [1.460(4) Å (**51**) vs. 1.373(2) Å (**51²⁺**)]. In **51³⁺** werden keine signifikanten Bindungslängenalternanzen festgestellt, was als weiterer Hinweis auf ein Klasse III-System gewertet werden kann. Es ist darauf hinzuweisen, dass ein ähnliches Resultat auch bei Mittelung der Superposition zweier alternierender Strukturen im Festkörper erhalten werden würde.

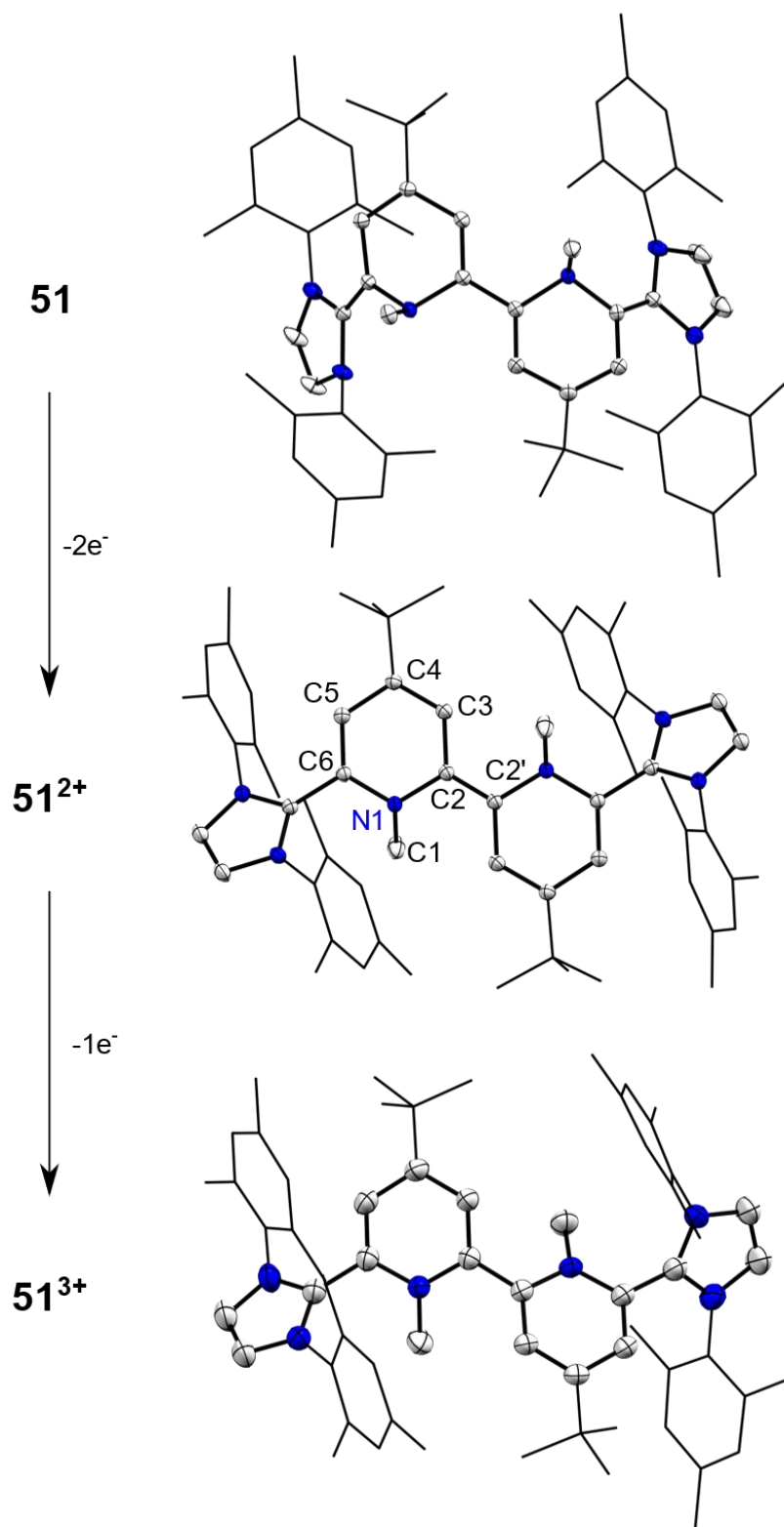


Abbildung 82. Vergleich der Molekülstrukturen der Oxidationsstufen von **51** im Festkörper: Neutralverbindung **51** (oben, CCDC: 2121638), Dikation **51**²⁺ (mitte, CCDC: 2121636) und Radikal-Trikation **51**³⁺ (unten, CCDC: 2121635). Wasserstoffatome, Lösungsmittelmoleküle (Et₂O) und Gegenionen (SbF₆⁻) wurden zur besseren Übersichtlichkeit ausgeblendet. Thermische Ellipsoide wurden mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel in [Å]: **51**²⁺: N1–C2 1.437(2); C2–C3 1.449(2); C3–C4 1.358(2); C4–C5 1.447(2); C5–C6 1.354(2); C6–N1 1.395(1); C2–C2' 1.373(2). **51**³⁺: N1–C2 1.381(4)/1.393(4); C2–C3 1.398(5)/1.397(4); C3–C4 1.374(5)/1.378(4); C4–C5 1.413(5)/1.402(5); C5–C6 1.352(5)/1.363(5); C2–C2' 1.442(4).

Die Synthese der Oxidationsstufen des NHC-Addukts in 4-Position der Pyridineinheit 55^{2+} , 55^{3+} und 55^{4+} gelang analog. Dabei werden vier stark gefärbte, luftempfindliche Feststoffe erhalten. Auch diese wurden mittels UV-Vis-Spektroskopie analysiert (Abbildung 83). Es zeigt sich ebenfalls eine bathochrome Verschiebung der intensiven Absorption von 55 zu 55^{2+} . Darüber hinaus weist 55^{3+} eine intensive NIR-Bande eines IV-CT-Übergangs auf. NMR-spektroskopisch wurden ähnliche Trends für die Reihe der diamagnetischen Verbindungen beobachtet, wie sie bereits für 51 und dessen Oxidationsstufen beschrieben wurden. Ebenso konnte 55^{3+} EPR-spektroskopisch untersucht werden, wobei keine Auflösung der Hyperfeinkopplungen gelang und nur eine breite Welle als Signal aufgenommen werden konnte.

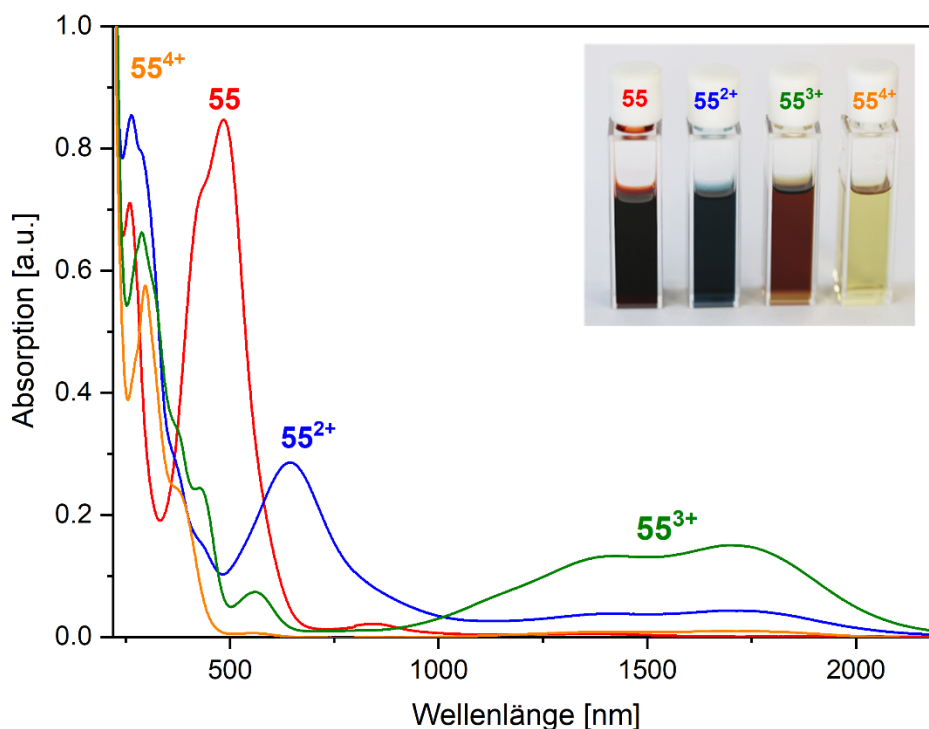


Abbildung 83. UV-Vis-Spektren der Oxidationsstufen von 55 in THF. Inset. Fotografie der Lösungen in 1 cm Quarz Küvetten.

Im Fall von 55 ist im Hinblick auf die SVW-Daten insbesondere die Betrachtung der Mono-Oxidation im Vergleich zu 51 von besonderem Interesse. So führt die Umsetzung von 51 mit einem Äquivalent AgSbF_6 in CD_3CN) binnen weniger Sekunden zur Fällung von metallischem Ag^0 , welches abfiltriert wurde. Aufgrund der Tatsache, dass 51 nur sehr schlecht in CD_3CN löslich ist, konnten keine ^1H -NMR-Signale der Verbindung in CD_3CN detektiert werden (Abbildung 84 oben). Eine Verwendung von d_8 -THF war aufgrund der schlechten Löslichkeit von 51^{2+} in THF nicht möglich. Das aus dem Filtrat der Reaktion in CD_3CN erhaltene ^1H -NMR-Spektrum zeigt eindeutig die Bildung von 51^{2+} . Nach Entfernen des Lösungsmittels konnte eine Ausbeute von 45 % bestimmt werden, was innerhalb des experimentellen Fehlers in guter Übereinstimmung mit einer Disproportionierung des hypothetischen Monokations in jeweils gleiche Teile 51 und 51^{2+} steht. Die Detektion eines EPR-Signals war nicht erfolgreich und deckt sich mit der Annahme einer Disproportionierung von 51^+ zu 51 und 51^{2+} .

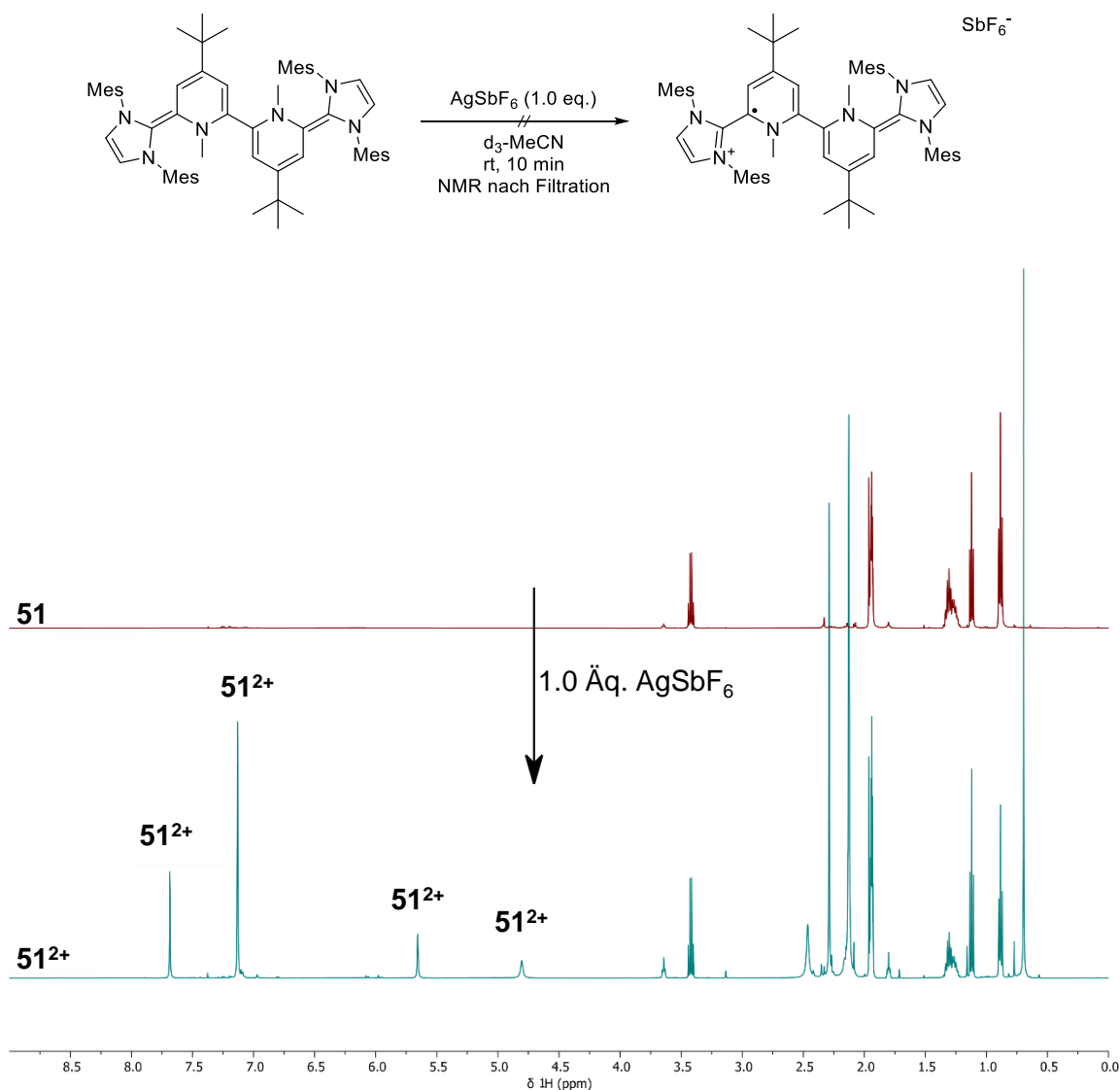


Abbildung 84. $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Analyse der Oxidation von **51** in $d_3\text{-MeCN}$ mit 1.0 Äq. AgSbF_6 .

Diese Ergebnisse decken sich mit den erhaltenen elektrochemischen Messdaten, welche nahelegen, dass **51⁺** nicht einmal im Gleichgewicht nachgewiesen werden kann. Da im Fall von **55⁺** die SWV-Messung einen deutlichen Hinweis darauf gab, dass es möglich sein sollte, zumindest im Gleichgewicht mit **55** und **55²⁺** einen Anteil **55⁺** nachzuweisen, wurden zunächst weitere spektroelektrochemische Messungen mit einer langsamen Scan-Geschwindigkeit im Bereich des ersten Redoxereignisses durchgeführt (Abbildung 85). Hier zeigt sich bereits die Bildung einer breiten Bande am Rande des apparativ zugänglichen Messbereichs (~ 900 nm). Dieses Signal ist weder durch die spektroskopischen Fingerabdrücke von **55**, noch durch **55²⁺** erklärbar und verliert an Intensität, wenn weiter zu positiveren Potentialen gescannt wird.

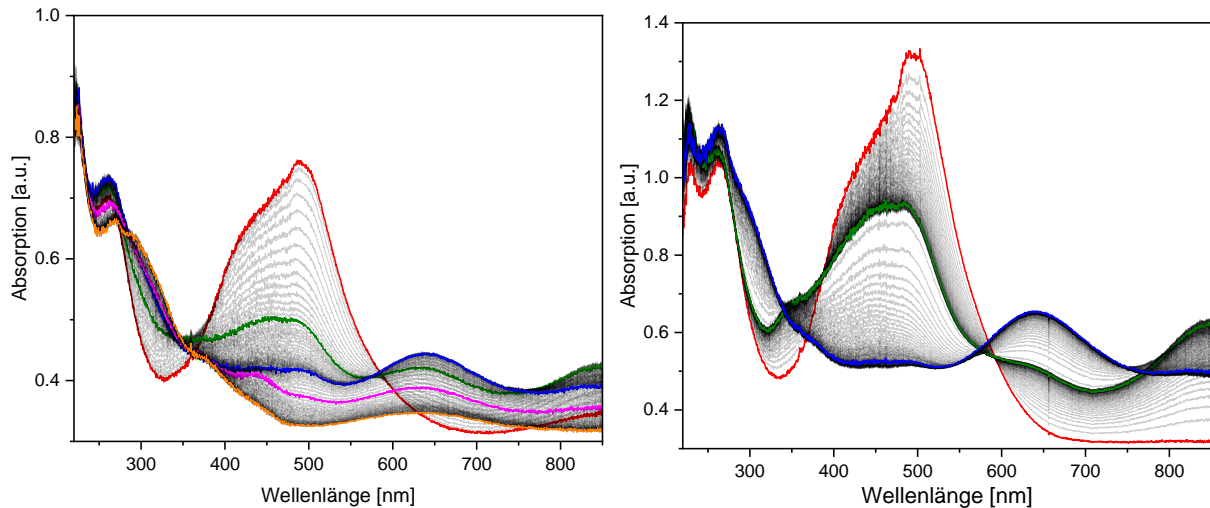


Abbildung 85. Spektroelektrochemie von **55**. Links: Ein UV-Vis-Spektrum wurde alle 10 Sekunden aufgenommen, während das Potential von negativen Potentialen (-2.0 V) zu positiven Potentialen ($+1.0\text{ V}$) mit einer Geschwindigkeit von $2\text{--}2.5\text{ mV/s}$ gescannt wurde. Rechts: Ein UV-Vis-Spektrum wurde alle 10 Sekunden aufgenommen, während mittels controlled potential coulometry drei Potentialstufen eingestellt wurden: Startpotential (vs. $\text{Ag}^{0/+}$): -2.0 V (20 s), erste Stufe: -1.25 V (800 s), zweite Stufe -0.7 V (800 s).

Bestärkt durch diesen Hinweis wurde **55** mit einem Äquivalent AgSbF_6 in THF umgesetzt. Dies führt zu einer instantanen Farbänderung von tiefrot zu olivgrün. Nach Filtration der Lösung konnten keine $^1\text{H-NMR}$ -Signale detektiert werden, während das EPR-Spektrum (Abbildung 86, links) ein breites Signal aufwies. UV-Vis-Spektroskopie zeigte die Bildung eines neuen intensiven NIR-Signals bei 1367 nm (Abbildung 86, rechts), was als IV-CT-Bande der gemischtvalenten Verbindung 55^+ interpretiert werden kann. Diverse Versuche, das Monokation aus unterschiedlichen Lösungsmittelgemischen bei verschiedenen Temperaturen zu kristallisieren, waren nicht erfolgreich. Hier konnten nur **55** und 55^{2+} nachgewiesen werden, was deutlich dafür spricht, dass 55^+ im Gleichgewicht mit seinen Disproportionierungsprodukten steht.

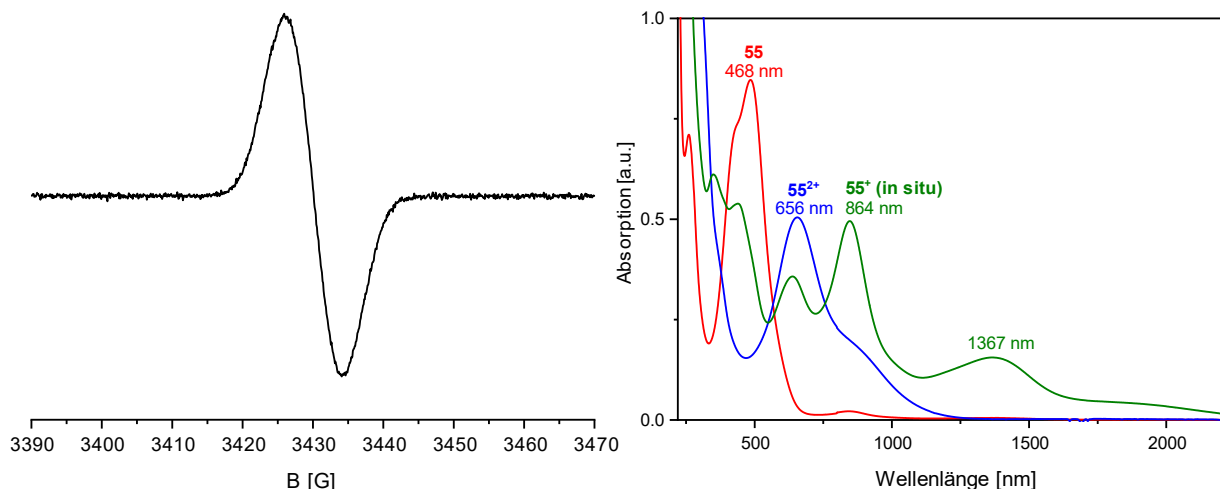
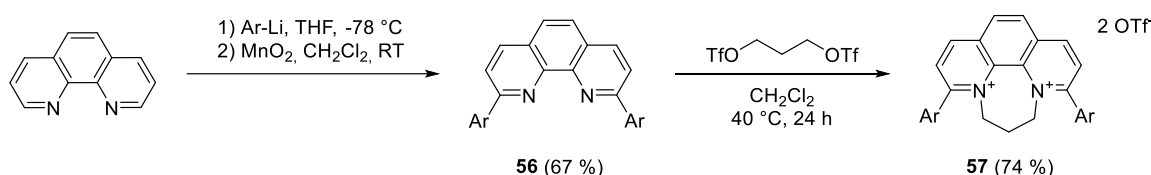


Abbildung 86. Links: X-Band-EPR-Spektrum von 55^+ in THF ($\sim 1\text{ mg/mL}$). Die Probe wurde durch Reaktion von 1 Äq. AgSbF_6 mit **55** in THF und Filtration über ein kurzes Celite-Pad zur Entfernung von präzipitiertem Ag_0 hergestellt. $g = 2.0031$; LW 2.003; hfc konnten nicht aufgelöst werden. Rechts: Vergleich der UV-Vis-Spektren von **55**, 55^{2+} und *in situ* hergestelltem 55^+ in THF (0.5 mg/mL).

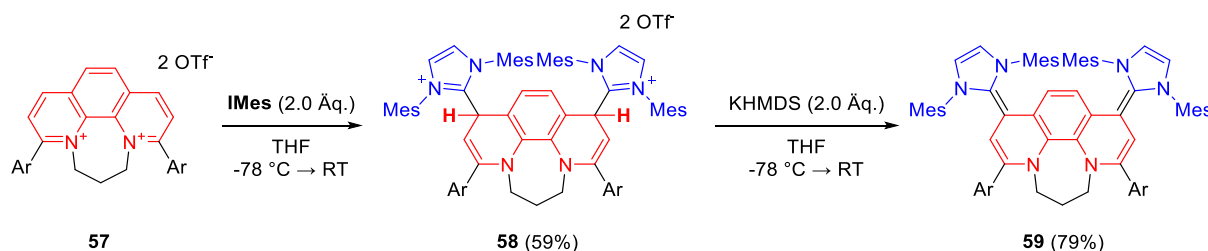
5.3 Phenanthrolin-NHC-Hybridverbindungen

Basierend auf den interessanten Eigenschaften der Bipyridin-NHC-Hybridsysteme und dem Einfluss der elektronischen Kommunikation innerhalb des zentralen Bausteins stellte sich die Frage, welchen Einfluss ein strukturell nicht deformierbarer, konjugiert aromatischer Baustein haben würde. Ausgehend von den Erfahrungen mit unterschiedlich substituierten Bipyridinen wurde ein 2,9-Diaryl-1,10-Phenanthrolin als vielversprechender Ausgangspunkt ausgewählt. Dieser ist synthetisch direkt aus 1,10-Phenanthrolin durch Reaktion mit einer Organolithiumverbindung und Oxidation mit Braunstein zugänglich (Schema 48). Während eine doppelte Methylierung hier nicht möglich ist, kann ein bisalkyliertes Dikation durch Einbringen eines Propylfragments mittels des *n*-Propylbistriflats erhalten werden.



Schema 48. Synthese von **57** in zwei Stufen aus 1,10-Phenanthrolin.

Wird dieses Dikation mit vier Äquivalenten Carben zur Reaktion gebracht, wird ein tiefrotes, höchst luftempfindliches Produkt erhalten. Es gelang nicht, auch nach diversen Versuchen, das erhaltene Rohprodukt zu waschen oder umzukristallisieren, um aussagekräftige NMR-Spektren zu erhalten. Die Ursache hierfür ist höchstwahrscheinlich das Vorliegen geringfügiger radikalischer Verunreinigungen, die durch Reduktion von **57** während der Reaktion entstehen. Die Zugabe von KHMDS oder metallischem Natrium zu diesen NMR-Proben hat nicht zu einer signifikanten Verbesserung der Signalqualität geführt. Um dieses Problem zu umgehen, wurde ein zweistufiges Vorgehen entwickelt (Schema 49). In der ersten Stufe erfolgt die Addition von zwei Äquivalenten **IMes** in THF an die 4- und 7-Positionen des Dikations **57** unter Bildung von **58**. Dieses kann als farbloser, geringfügig luftempfindlicher und stark hygroskopischer Feststoff isoliert und aufgereinigt werden. In einer zweiten Stufe erfolgte die Deprotonierung von **58** zu **59** unter Verwendung von KHMDS als starker Base in sehr guter Ausbeute (79 %).



Schema 49. Synthese von **59** durch schrittweise Addition von zwei Äquivalenten **IMes** auf **58** und nachfolgender Deprotonierung mit KHMDS.

Die nach diesem Vorgehen erhaltenen NMR-Daten zeigen immer noch eine generelle Verbreiterung der Signale. Diese konnte durch Zugabe einer geringen Menge (<1 mg) KHMDS zur NMR-Probe in C_6D_6 oder d_8 -THF behoben werden (Abbildung 87). Auf Grundlage vorheriger Ergebnisse ist davon auszugehen, dass entweder bereits gebildetes **59** im Verlauf der Reaktion noch vorhandenes **58** reduziert oder dass freie Protonen auf der Glasoberfläche entweder zu

Wasserstoff reduziert werden oder durch reversible Protonierung/Deprotonierung der stark basischen Verbindung **59** zu der hier beobachteten Signalverbreiterung führen.

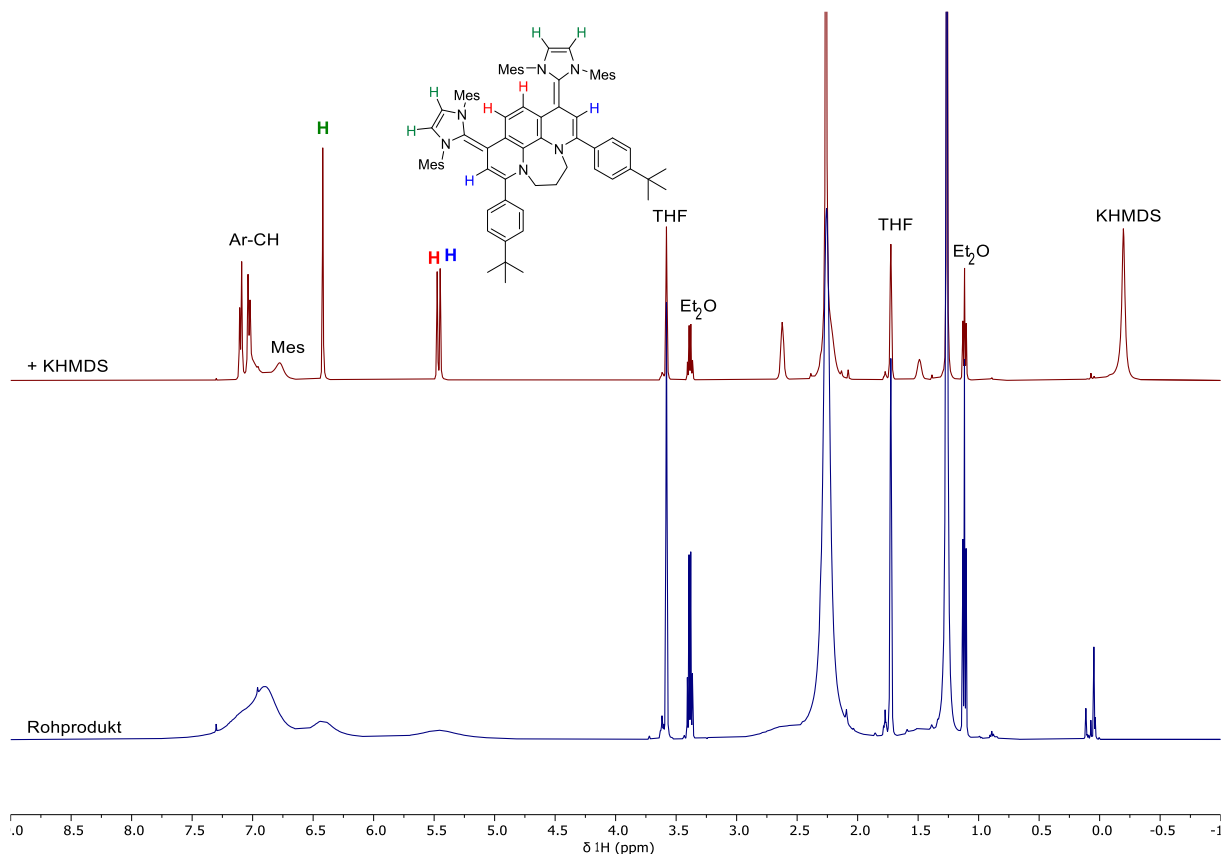


Abbildung 87. Vergleich der ^1H -NMR-Spektren in d_8 -THF von **59**, als Rohprodukt, wie es nach der Synthese erhalten wurde (unten) und nach Zugabe von <1 mg KHMDS (oben, mit Zuordnung relevanter Signale).

Die ^1H -NMR-Verschiebungen der Protonen des zentralen Phenanthrolins weisen eindeutig auf das Vorliegen isolierter Doppelbindungen und eine vollständige Dearomatisierung des vormals aromatischen Heterocyclus hin [^1H -NMR; δ : 5.47 ppm (rot hervorgehoben) und 5.45 ppm (blau hervorgehoben)]. Auch die ^{13}C -NMR-Resonanzen des NHC-Fragments und der Phenanthrolin-Kohlenstoffe unterstützen das Bild isolierter Doppelbindungen in einem extrem elektronenreichen Heterocyclus. Besonders hervorzuheben ist das ehemalige Carben-Kohlenstoffatom [$\delta(^{13}\text{C})$: 142.9 ppm] und das daran gebundene quartäre Kohlenstoffatom [$\delta(^{13}\text{C})$: 83.9 ppm], welche in guter Übereinstimmung zu den zuvor beschriebenen Hybridverbindungen sind. Zudem zeigt **59** ein stark temperaturabhängiges dynamisches Verhalten. So weist z. B. die Propyl-Brücke bei Raumtemperatur zwar zwei eindeutig identifizierbare ^1H -NMR-Signale auf, die Auflösung der $^3J(^1\text{H},^1\text{H})$ -Kopplung gelingt jedoch erst bei erhöhten Temperaturen. Beim Erwärmen der Probe werden die Signale der Mesityl-Substituenten des NHCs und Aryl-Substituenten des Phenanthrolins deutlich schärfer (Abbildung 88). Auch im ^{13}C -NMR-Spektrum kann eine deutliche Verringerung der Halbwertsbreite der Propyl- und Mesityl-Signale bei 60 °C beobachtet werden. Hingegen wird beim Abkühlen der Probe zunächst bei ca. 0 °C ein Koaleszieren der Protonensignale aus dem Rückgrat des Phenanthrolins beobachtet. Wird die Probe dann weiter bis auf -60 °C gekühlt, kann eine Verbesserung der Ar-CH-Signale, eine Aufspaltung der aromatischen und aliphatischen Mes-CH-Signale und eine Verbreiterung der Propyl-Signale festgestellt werden. Diese Beobachtungen weisen darauf hin, dass **59** mehreren stark dynamischen Prozessen unterliegt, die aufgrund ihrer unterschiedlichen

Aktivierungsbarrieren bei unterschiedlichen Temperaturen eingefroren bzw. in ein thermisches Gleichgewicht gebracht werden können.

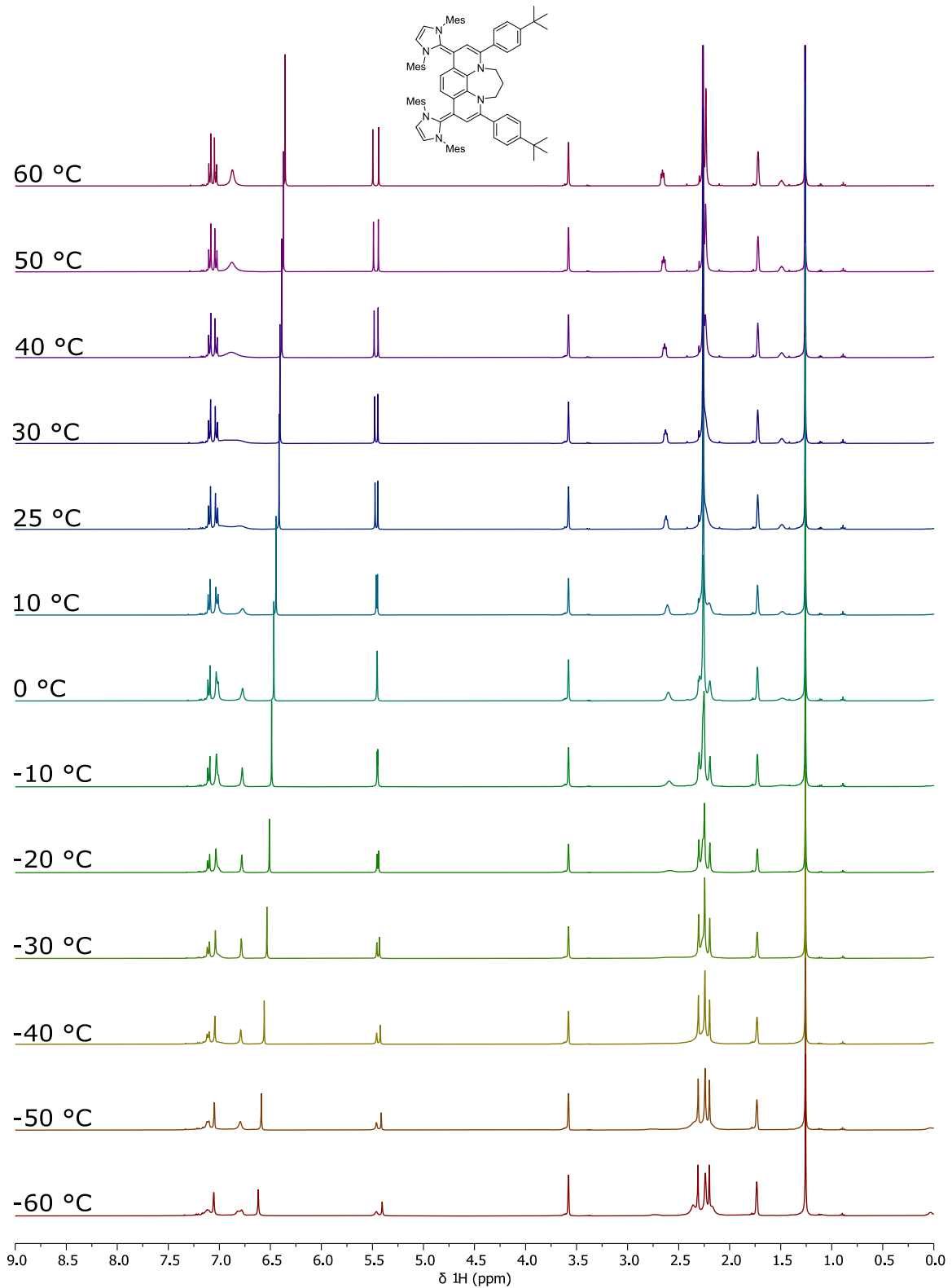


Abbildung 88. ^1H -NMR-Spektren (400 MHz, d_8 -THF) bei -60 °C bis 60 °C in 10 °C Schritten. Der Probe wurde vor der Messung eine geringfügige Menge KHMDS zugesetzt, um interpretierbare ^1H -Signale zu erhalten.

Um ein besseres Verständnis für mögliche Ursachen der in Lösung beobachteten Dynamiken und ungewöhnlichen elektronischen Situation zu erhalten, wurde eine Festkörperstruktur von **59** aufgenommen (Abbildung 89). Diese zeigt eine deutlich verzerrte Struktur und gibt mehrere Anhaltspunkte, wie das System versucht, der durch die Kopplung zweier höchst elektronenreicher π -Systeme verursachten, ungünstigen elektronischen Situation auszuweichen. Die *N*-Propyl-Kette liegt als *syn*-Konformer vor, was durch stark pyramidalisierte Stickstoff-Atome des Phenanthrolins bedingt ist. Weiterhin kann eine deutliche Bindungslängenalternanz mit einem planaren C6-Fragment in der Mitte des Phenanthrolins beobachtet werden. Dies steht in Kongruenz mit einer Lewis-Struktur, bei der ein Clar-Sextett erhalten bleibt und die beiden stickstoffhaltigen Sechsringe nicht aromatisch sind (Abbildung 88). Im Übrigen weist die Struktur deutlich aus der Ringebene verdrehte **IMes**-Einheiten und in diesen eine signifikante Pyramidalisierung der Stickstoffatome auf. Resümierend kann dies als Begründung für das starke dynamische Verhalten, das NMR-spektroskopisch nachgewiesen wurde, herangezogen werden.

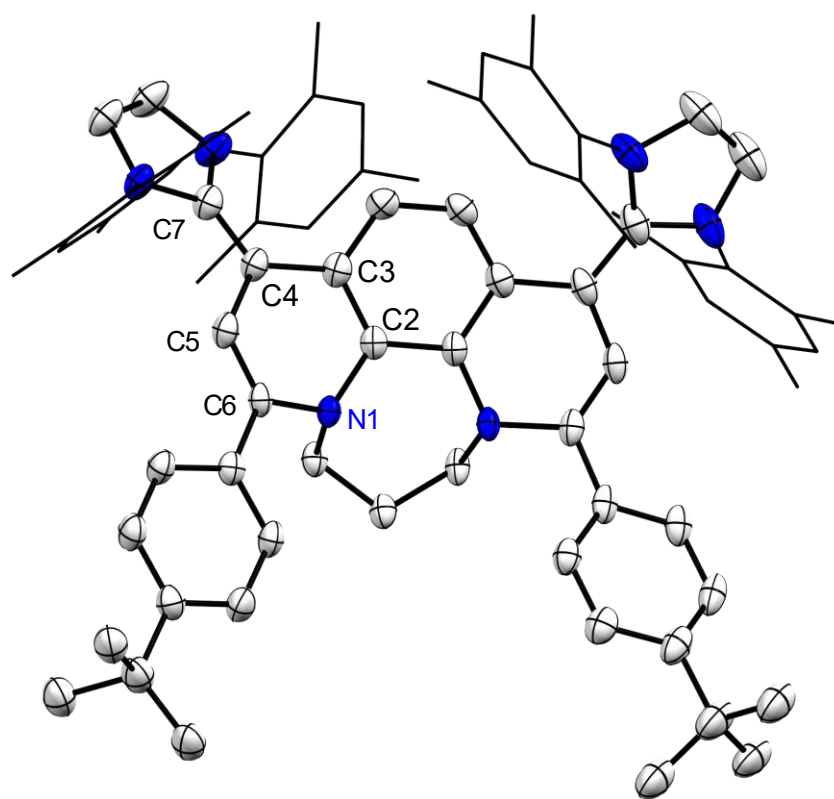


Abbildung 89. Festkörperstruktur von **59** (CCDC: 2121639). Die thermischen Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt und Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersichtlichkeit ausgeblendet. Ferner wurden die *N*-Mes-Substituenten als Wireframe dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel in [Å] und [°]: N1–C2 1.438(4); C2–C3 1.406(4); C3–C4 1.468; C4–C5 1.442(4); C5–C6 1.341(4); C6–N1 1.439(4); C4–C7 1.381(4).

Interessanterweise zeigen sowohl CV-Messungen als auch SWV-Messungen vier deutlich separierte Redoxereignisse. Die erste Oxidation findet dabei bei einem für organische Redoxsysteme ungewöhnlich niedrigen Potential von -1.49 V statt. In diesem Fall kann erstmals eine deutliche Trennung des Übergangs von **59** zu **59⁺** und **59²⁺** (-1.31 V) von 180 mV beobachtet werden. Die Oxidation zum Triktion **59³⁺** findet bei -0.58 V und zum Tetraktion **59⁴⁺** bei -0.11 V statt. Alle Redoxereignisse waren auch bei langsamen Scangeschwindigkeiten vollständig reversibel (Abbildung 90). Im Fall von **59** kann kein signifikanter Unterschied der

Potentialeseparation in CH_2Cl_2 oder DMF festgestellt werden. Es sei an dieser Stelle zudem darauf hingewiesen, dass 1,10-Phenanthroliniumsalze klassischerweise irreversible Einelektron-Reduktionen zeigen.^[275] In Übereinstimmung damit, dass durch das Einbringen des Phenanthrolinbausteins gleichzeitig die Rigidität der Hybridverbindung erhöht wird und die elektronische Kommunikation zwischen den Redoxzentren steigt, kann eine positive Verschiebung der Potentiale zur Bildung des Radikal-Kations ($\mathbf{59}^+$) und des Tetrakations $\mathbf{59}^{4+}$ beobachtet werden.

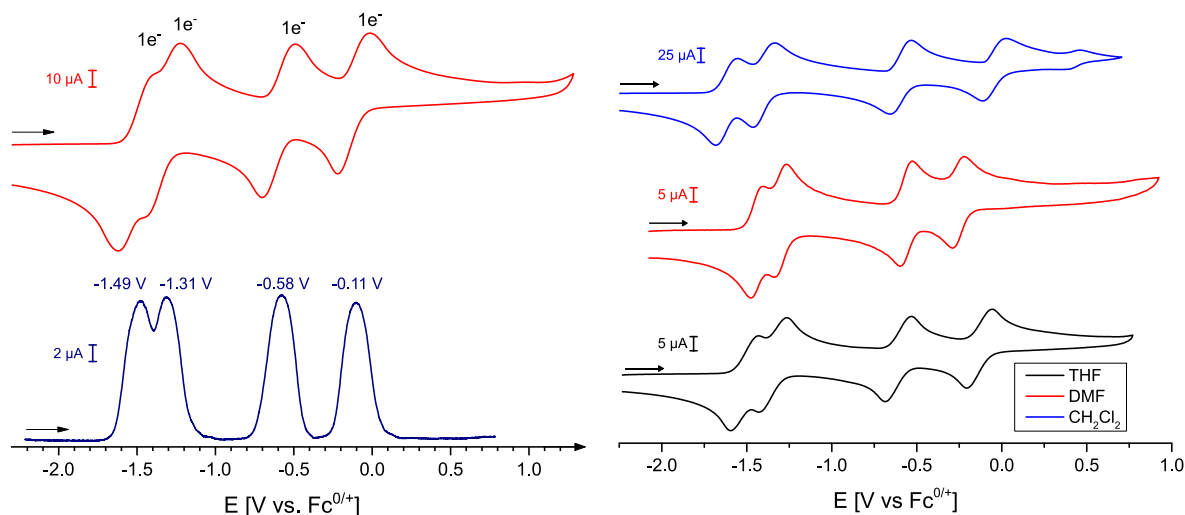
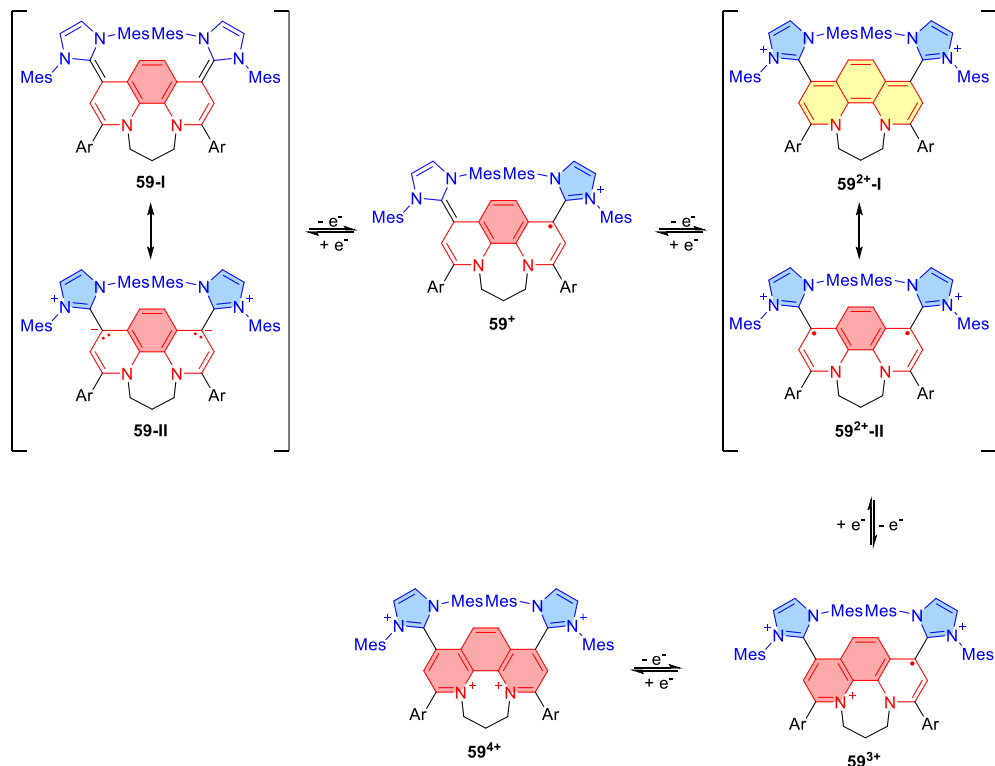


Abbildung 90. Cyclovoltammogramme von **59** (0.8 ± 0.1 mg/mL) in THF (0.1 M ${}^n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$); Scangeschwindigkeit: 200 mV/s (iR Kompensation = 2000Ω); referenziert gegen Fc/Fc^+ (links oben). Square-wave-Voltammogramm (links unten) in THF (0.1 M ${}^n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$); iR Kompensation = 2170Ω , Schrittweite: 1 mV, Frequenz: 15 Hz, Pulsgröße: 25 mV. Rechts: Vergleich der Cyclovoltammogramme von **59** in CH_2Cl_2 (oben), DMF (mitte) und THF (unten) (0.1 M ${}^n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$) bei 25 °C; Scangeschwindigkeit 200 mV/s intern gegen $\text{Fc}^{0/+}$ referenziert (Pfeile zeigen die Scanrichtung an).

Nachdem die elektrochemische Charakterisierung im Gegensatz zu **51** und **55** eindeutig zeigt, dass es im Fall von **59** alle Redoxereignisse als Einelektronprozesse stattfinden (Schema 50), wurden spektroelektrochemische Studien durchgeführt (Abbildung 91 links). Diese untermauern die Hypothese, dass auch die Isolation des Radikal-Kations möglich sein sollte, weiter. So können sogar bei Anwendung eines langsamen CVs zur Kontrolle des Potentials eindeutig die Spektren, die zu $\mathbf{59}^+$ und $\mathbf{59}^{2+}$ korrespondieren, identifiziert werden. Außerdem sind diese auch durch isosbestische Punkte von den jeweils nächsten Oxidationsstufen getrennt, sodass von einer sauberen Transformation ohne signifikante Nebenreaktion ausgegangen werden kann. Der verwendete experimentelle Aufbau erlaubt nur die Messung bis 900 nm, daher können aus der spektroelektrochemischen Analyse keine Aussagen über IV-CT-Banden einzelner Oxidationsstufen getroffen werden. Das Dikation zeigt allerdings bereits (Abbildung 91 links, grün) einen signifikanten Anstieg der Absorption ab ca. 700 nm, der im Rahmen der Diskussion der elektronischen Struktur genauer erläutert wird.



Schema 50. Strukturen der Oxidationsstufen von **59**. Relevante Resonanzstrukturen von **59** und **59²⁺** sind hervorgehoben. Aromatische Ringsysteme sind durch farbliche Hinterlegung in blau (Imidazolium) bzw. rot (Pyridinium) und das chinoide System in **59^{2+-I}** durch farbliche Markierung in gelb gekennzeichnet.

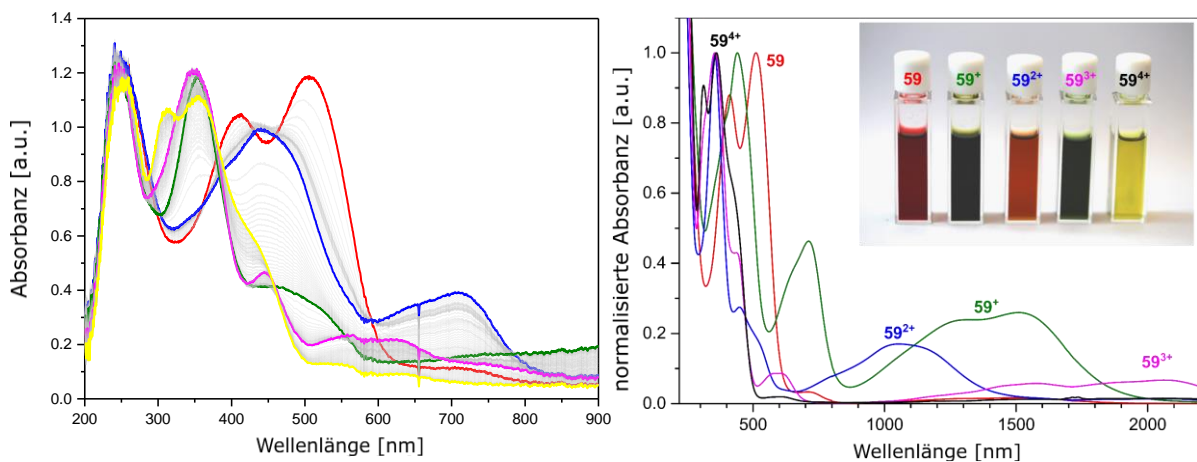


Abbildung 91. Links: Spektroelektrochemie von **59**. Farbcodierung: **59** (rot), **59⁺** (blau), **59²⁺** (grün), **59³⁺** (magenta), **59⁴⁺** (gelb). Ein UV-Vis-Spektrum wurde alle 10 Sekunden aufgenommen, während das Potential von negativen Potentialen (-2.0 V) zu positiven Potentialen (+1.0 V) mit einer Geschwindigkeit von 2–2.5 mV/s gescannt wurde. Rechts: Normalisierte Überlagerung der UV-Vis-Spektren der Oxidationsstufen von **59** in THF in 1 cm Quarz-Küvetten mit Photographie der Lösungen der Oxidationstufen.

Nachfolgend wurde die stöchiometrische Oxidation und Isolation der Oxidationsstufen angestrebt. Hierfür wurde zunächst AgSbF_6 in entsprechender Stöchiometrie eingesetzt. Mit diesem Vorgehen gelangen die Darstellungen des Monokations (**59⁺**, 59 % nach Kristallisation) und des Triokations (**59³⁺**, 38 % nach Kristallisation) als tiefgrüne Feststoffe und des Tetrakations (**59⁴⁺**, 57 %) als hellorangefarbener Feststoff. Während die Reaktionen nahezu quantitativ verliefen, konnten in den UV-Vis-Spektren der Rohprodukte noch Spuren einer benachbarten Oxidationsstufe detektiert werden. Diese Verunreinigungen konnten durch teilweise mehrfaches Umkristallisieren abgetrennt werden. Dabei fiel jedoch auf, dass sich **59⁴⁺** als nur sehr bedingt in

THF stabil erwies und unter Bildung eines gelartigen Feststoffs (Poly-THF) und des Trikatons **59**³⁺ (identifiziert mittels UV-Vis-Spektroskopie) reagierte. Im Weiteren werden die Eigenschaften der einzelnen Oxidationsstufen eingehend diskutiert.

Das diamagnetische Tetrakation **59**⁴⁺ zeigt in Analogie zu den zuvor isolierten Tetrakationen auch eine deutliche Tieffeld-Verschiebung der ¹H-NMR-Resonanzen aller Heterocyclen, was auf die Rearomatisierung der beiden Imidazolium-Heterocyclen und des Phenanthrolium-Dikations hinweist. Die Vergrößerung des zentralen π -Systems bedingt in diesem Fall, dass nicht nur eine Absorption im UV-Bereich, sondern auch deutliche Banden bei 316 nm und 359 nm detektiert werden konnten. Die Reaktion mit THF kann durch die äußerst hohe Lewis-Acidität des Systems erklärt werden. An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass es bereits für nicht weiter substituierte Phenanthrolium-Dikationen *in silico* Studien zur Verwendung als starke Lewis-Säuren gibt.^[276] Diese Eigenschaft wird durch das Anbringen der beiden sehr elektronenarmen Imidazolium-Heterocyclen noch deutlich verstärkt.

Ähnlich wie bei **51**³⁺ und **55**³⁺ zeigen sowohl **59**³⁺ als auch das als Reinstoff zugängliche Monokation **59**⁺ deutliche NIR-Absorptionen [**59**³⁺: 1573 nm ($\epsilon = 2230 \text{ cm}^{-1}\text{M}^{-1}$), 2071 nm ($\epsilon = 2590 \text{ cm}^{-1}\text{M}^{-1}$); **59**⁺: 1285 nm ($\epsilon = 3976 \text{ cm}^{-1}\text{M}^{-1}$), 1520 nm ($\epsilon = 4385 \text{ cm}^{-1}\text{M}^{-1}$)]. Diese können ebenfalls als gemischtvalente organische Verbindungen klassifiziert werden. Des Weiteren konnten von den Radikal-Kationen die entsprechenden EPR-Spektren aufgenommen werden, aber es gelang nicht, die Hyperfeinkopplungen aufzulösen. Das Erhalten von Einkristallen einer der paramagnetischen Oxidationsstufen für eine Röntgenstrukturanalyse stellte zunächst ein signifikantes Problem dar. Eine Vielzahl an Versuchen, die Hexafluoroantimonatsalze aus verschiedenen Lösungsmittelgemischen zu kristallisieren, führte nur zu stark verwachsenen Nadeln, aus denen keine Strukturlösung erhalten werden konnte. Daher wurden die entsprechenden Tetrafluoroborat- und Triflat-Salze des Trikatons hergestellt. Diese unterscheiden sich UV-Vis- und EPR-spektroskopisch nicht von dem zuvor analysierten SbF₆-Salz. Der Wechsel des Gegenions ermöglichte es, bei -40 °C aus CH₂Cl₂ durch langsame Diffusion von Et₂O in die Lösung analysierbare Einkristalle zu erhalten und daraus eine gut aufgelöste Festkörperstruktur von **59**³⁺(OTf)₃ zu bestimmen (Abbildung 92). Diese weist im Vergleich zu **59** eine signifikante Strukturänderung auf. Die Imidazolium-Heterocyclen sind deutlich aus der Phenanthrolin-Ebene herausgedreht (N-C-C 55° und 63°), die Propylkette liegt in diesem Fall in einer *anti*-Konformation vor und die Bindungslängen alternieren im Phenanthrolin deutlich weniger als in **59**.

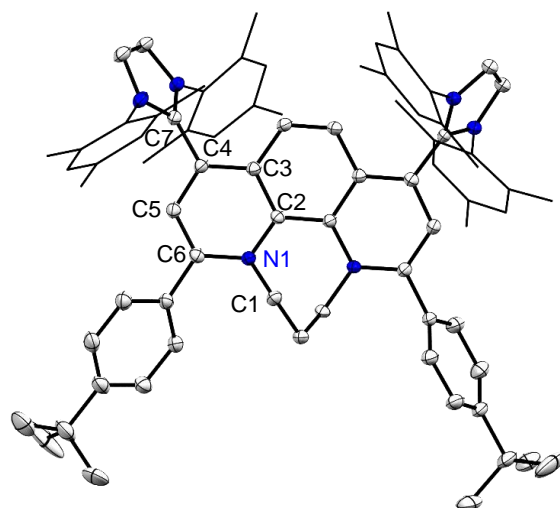


Abbildung 92. Molekülstruktur des Radikal-Trikations $59^{3+}(\text{OTf})_3$ (CCDC: 2121640). Thermische Ellipsoide wurden auf 50 % Wahrscheinlichkeitsniveau dargestellt. Wasserstoffatome, drei Triflat-Gegenionen und Lösungsmittelmoleküle (zwei CH_2Cl_2 und Et_2O) wurden zur besseren Übersichtlichkeit ausgeblendet. Die Mes-Gruppen der **IMes**-Substituenten wurden als Wireframe dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel in [Å] und [°]: C1–N1 1.490(2); C2–C3 1.434(2); C3–C4 1.402(2); C4–C5 1.407(2); C5–C6 1.371(2); C4–C7 1.472(2).

Zum Erhalt eines tieferen Einblicks in die elektronische Struktur der Oxidationsstufen und eines besseren Verständnisses für die den UV-Vis-Spektren zugrundeliegenden Übergänge wurden (TD-)DFT-Rechnungen aller Oxidationsstufen durchgeführt. Hierbei wurden jeweils die *syn*- und *anti*-Konformere berücksichtigt und verglichen. Um im Rahmen der methodischen Limitierungen von TD-DFT ein möglichst gutes Bild auch von CT-Absorptionen zu erhalten, wurde neben dem Hybrid-Funktional b3lyp auch auf dessen *range separated* Verwandten CAM-b3lyp zurückgegriffen. Der Einfluss des dielektrischen Feldes des Lösungsmittels wurde mittels CPCM-Korrektur berücksichtigt. Zunächst zeigen Strukturoptimierungen und Frequenz-Rechnungen (b3lyp-gd3bj/def2svp), dass nur im Fall der Neutralverbindung (59) der *syn*-Konformer leicht energetisch bevorzugt ist ($\Delta G = 0.9$ kcal/mol), während mit steigender Oxidationsstufe der *anti*-Konformer energetisch weiter bevorzugt wird (59^+ : -1.5 kcal/mol; 59^{2+} : -3.5 kcal/mol; 59^{3+} : -8.9 kcal/mol; 59^{4+} : -10.6 kcal/mol).

Diese Beobachtungen decken sich auch mit ersten vorläufigen TD-DFT-Studien, bei welchen eine deutlich bessere Übereinstimmung der berechneten UV-Vis-Spektren mit den experimentellen Spektren erzielt werden konnte, wenn für die höheren Oxidationsstufen der *anti*-Konformer angenommen wurde (Abbildung 93, Abbildung 94). Die Übereinstimmung der Resultate für die Radikal-Kationen 59^+ und 59^{3+} bei Verwendung von CAM-B3LYP und entsprechender Lösungsmittelkorrektur ist beeindruckend. Die Analyse der zu den NIR-Übergängen korrespondierenden Molekülorbitale sollte dennoch mit einiger Vorsicht aufgrund des möglichen Multireferenzcharakters der Verbindungen interpretiert werden. Es lässt sich zumindest vergleichend zwischen 59^+ und 59^{3+} feststellen, dass das SOMO von 59^+ über das gesamte Molekül delokalisiert ist, während das SOMO von 59^{3+} stark auf dem Phenanthrolin-Heterocyclus (vergleiche 51^{3+}) lokalisiert ist. Dementsprechend führt die Anregung von 59^{3+} auch zu einer Umverteilung der Orbitalkoeffizienten im Phenanthrolingerüst, während bei 59^+ ein Ladungstransfer auch in die NHC-Phenanthrolin-(Doppel)bindung stattfindet.

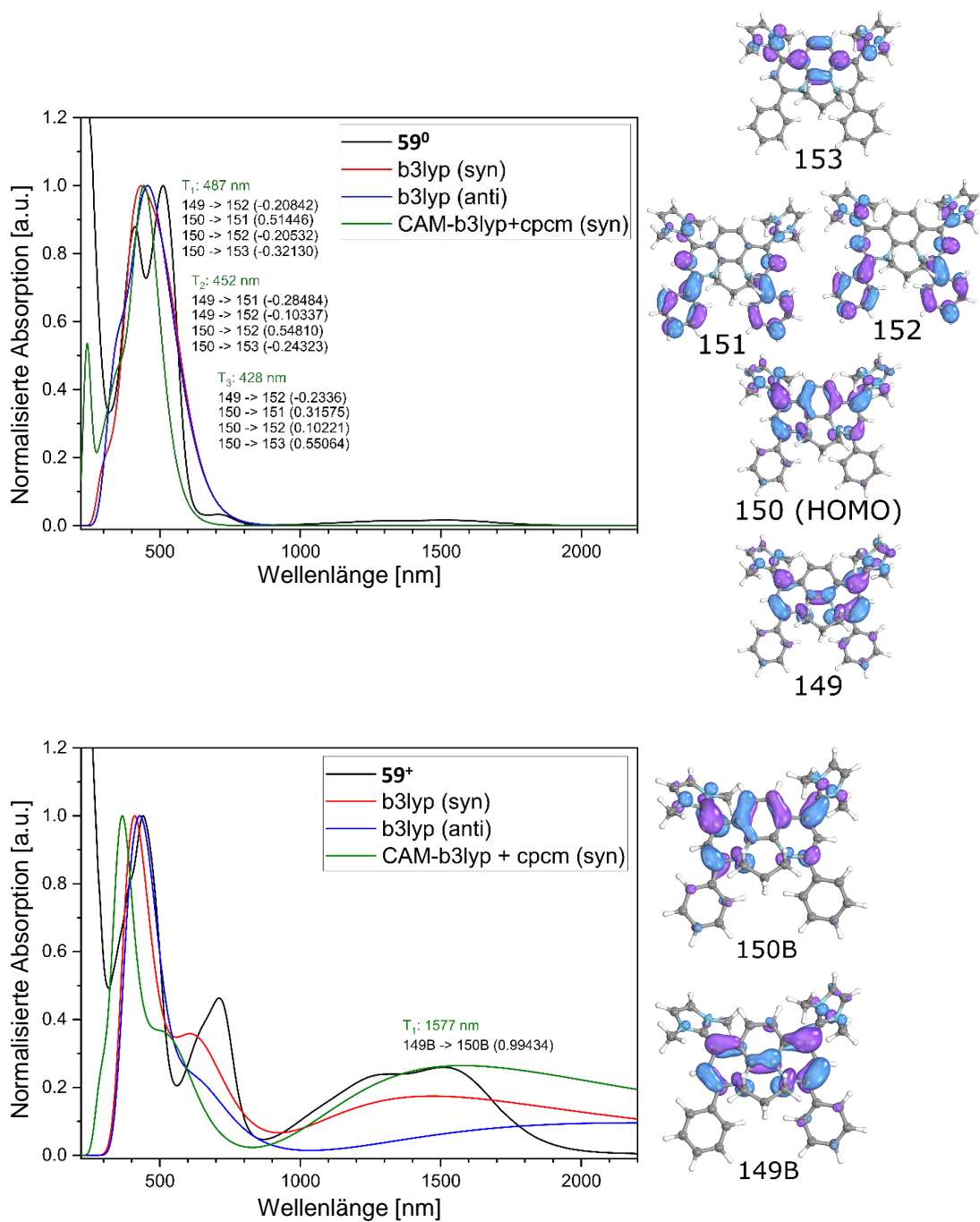


Abbildung 93. Jeweils links: Vergleich der experimentellen UV-Vis-NIR-Spektren der Oxidationsstufen von **59** mit den berechneten Spektren (rot: b3lyp/def2TZVP, syn; blau b3lyp/def2TZVP, anti; grün: CAM-b3lyp/def2TZVP+cpcm(THF)). Die wichtigsten Übergänge sind mit jeweiliger Wellenlänge und beteiligten Orbitalen hervorgehoben. Jeweils rechts: Abbildungen der Molekülorbitale (CAM-b3lyp/def2TZVP+cpcm(THF)) mit einem Iso-Wert von 0.55.

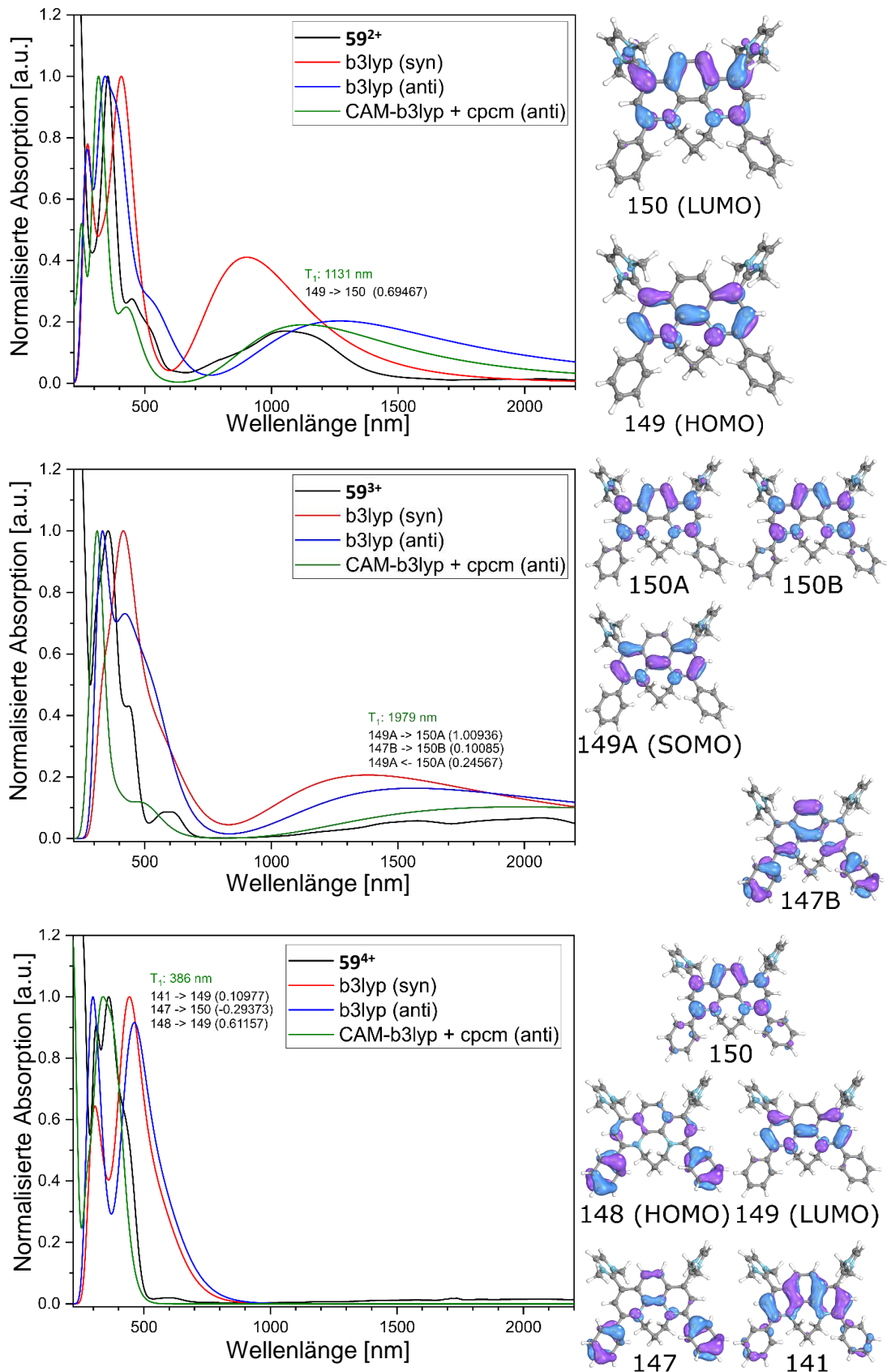


Abbildung 94. Jeweils links: Vergleich der experimentellen UV-Vis-NIR-Spektren der Oxidationsstufen von **59** mit den berechneten Spektren (rot: b3lyp/def2TZVP, syn; blau b3lyp/def2TZVP, anti; grün: CAM-b3lyp/def2TZVP+cpcm(THF)). Die wichtigsten Übergänge sind mit jeweiliger Wellenlänge und beteiligten Orbitalen hervorgehoben. Jeweils rechts: Abbildungen der Molekülorbitale (CAM-b3lyp/def2TZVP+cpcm(THF)) mit einem Iso-Wert von 0.55.

Einen besonderen Fall stellt das Dikation 59^{2+} dar. Die Oxidation von **59** mit zwei Äquivalenten AgSbF_6 führt zunächst zu einem Farbumschlag von dunkelrot nach tiefgrün und erneut nach orangerot. Nach dem bereits etablierten Vorgehen wurde anschließend angestrebt, entstandenes metallisches Silber durch Filtration über Celite abzutrennen. Es konnte beobachtet werden, dass bei Erhöhung der Konzentration unter vermindertem Druck erneut ein schwarzgrauer Niederschlag auftritt, der auf die Bildung von Ag^0 -Partikeln zurückgeführt wurde. Zur bestmöglichen Entfernung des metallischen Silbers wurde unter reduziertem Druck das Lösungsmittel vollständig entfernt, die Probe erneut in THF gelöst und filtriert. Dieser Prozess wurde dreimal wiederholt, bis keine Anzeichen der Bildung von metallischem Silber mehr beobachtet werden konnten. NMR-spektroskopisch zeigt die Probe jetzt im gesamten Spektralbereich eine deutliche Verbreiterung aller Signale. Um Rückschlüsse auf mögliche Ursachen, wie z. B. einen deutlichen Beitrag eines offenschaligen Zustandes oder signifikante Dynamiken, zu erhalten, wurden temperaturabhängig ^1H -NMR-Spektren aufgenommen. Diese zeigen über den gesamten Bereich von $-70\text{ }^\circ\text{C}$ bis $+40\text{ }^\circ\text{C}$ in CD_2Cl_2 verbreiterte Signale. Weitere Analysen der UV-Vis-Spektren zeigten gleichzeitig eine geringfügige Absorption im NIR-Bereich, die 59^+ oder 59^{3+} zugeordnet werden können. Nachdem dieses Resultat in zwei weiteren Ansätzen unabhängig reproduziert werden konnte, ist davon auszugehen, dass die Reaktion von **59** zu 59^{2+} unvollständig verläuft und eine Kontamination mit einer paramagnetischen Oxidationsstufe vorliegt. Da ein Wechsel zu NOSbF_6 zu einer deutlich weniger selektiven Reaktion führte, wurde die Reaktion mit zwei Äquivalenten AgSbF_6 erneut wiederholt. Die Aufreinigung wurde nun um eine präparative Kristallisation erweitert. Es zeigte sich, dass aus einer THF: Et_2O 5:1 Mischung bevorzugt 59^{2+} als polykristalliner Stapel aus orangenen Plättchen kristallisiert, während 59^+ tiefgrüne nadelartige Blöcke bildet. Die gewünschte Verbindung wurde mechanisch abgetrennt, mit Et_2O gewaschen und erneut aus dem Lösungsmittelgemisch bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ kristallisiert. Das so in schlechter Ausbeute (18 %) gewonnene Dikation zeigt bei Raumtemperatur immer noch eine deutliche Verbreiterung der Signale, insbesondere der Phenanthrolin-Einheit. Beim Abkühlen auf $-60\text{ }^\circ\text{C}$ werden diese tatsächlich deutlich schärfer und können eindeutig zugeordnet werden [$\delta(^1\text{H})$: 5.28 ppm (mittlerer Ring) und 4.03 ppm (äußere Ringe), d_8 -THF] (Abbildung 95). Dies hebt die ungewöhnliche elektronische Struktur von 59^{2+} erneut hervor. So kann das formal antiaromatische 16-Elektronen- π -System durch ein nicht aromatisches, chinoides System mit zwei aromatischen Imidazolium-Substituenten beschrieben werden. An dieser Stelle sei darauf verwiesen, dass normalerweise strukturverwandte chinoiden Systeme die Grundlage organischer (Super-)Elektronendonoren bilden (siehe Kapitel 2.2.2), es sich bereits um ein zweifach oxidiertes System handelt. Alternativ kann das Phenanthrolingerüst mit einem zentralen Clar-Sextett und zwei ungepaarten Elektronen (KEKULÉ-Diradikal) beschrieben werden. Die temperaturabhängigen NMR-Messungen deuten auf eine Beschreibung durch einen Singulett-Grundzustand hin (59^{2+}-I), dem jedoch ein offenschaliger Zustand energetisch sehr nahe liegt (59^{2+}-II). Diese Auswertung ist auch im Einklang mit der, bis an die Grenze des NIR verschobenen UV-Vis-Absorptionsbande [$\lambda = 1041\text{ nm}$ ($\epsilon = 5325\text{ cm}^{-1}\text{ M}^{-1}$)]. Des Weiteren wurden *broken symmetry*-DFT-Berechnungen durchgeführt, die für das vereinfachte System (Methylsubstituenten) auch einen niedrig liegenden *open shell*-Grundzustand mit einem kleinen S/T-Abstand (1-2 kcal/mol) vorhersagen. Die verwendete Methodik tendiert grundsätzlich dazu, *open shell*-Zustände energetisch übermäßig zu stabilisieren.

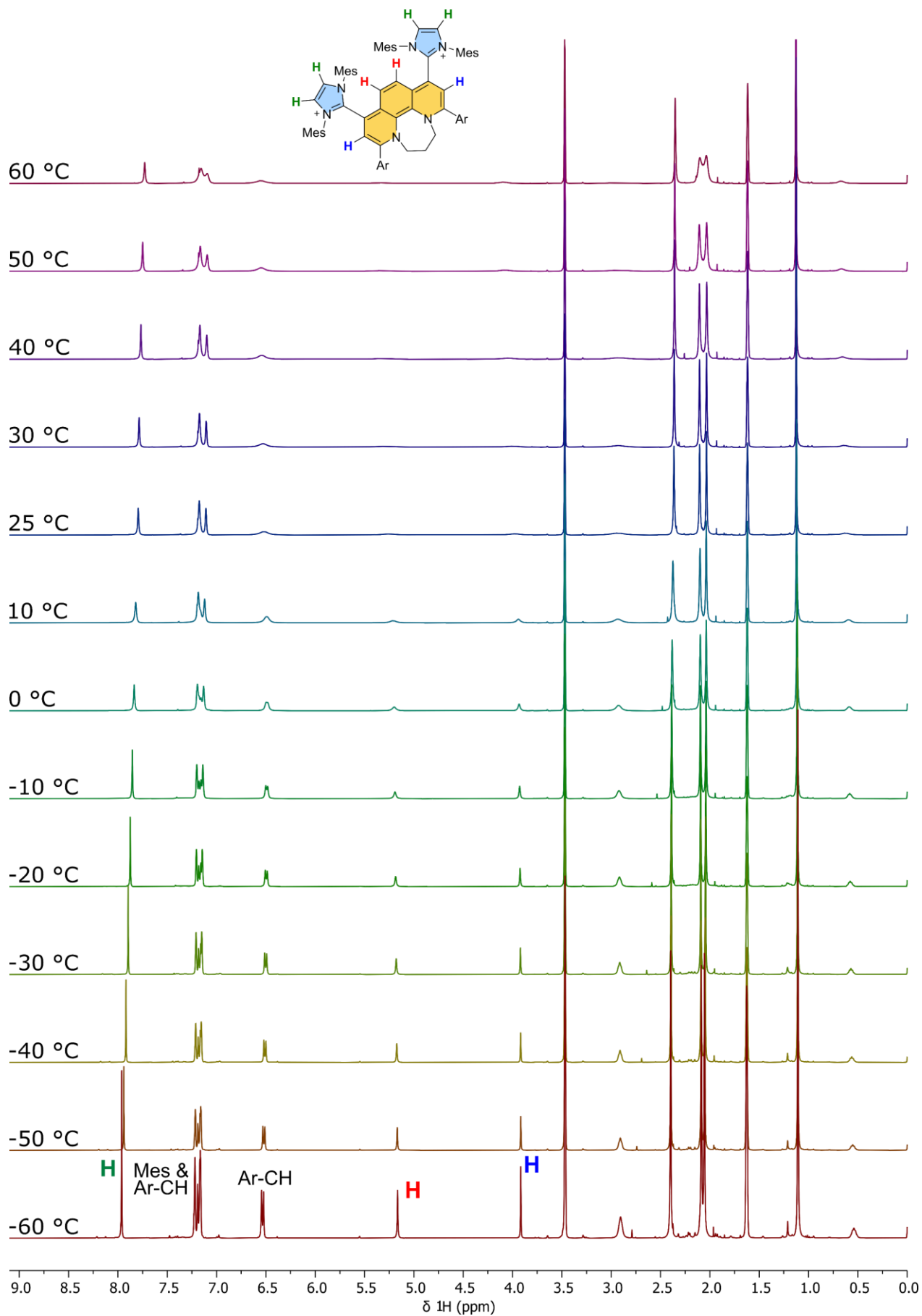


Abbildung 95. Temperaturabhängige $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von 59^{2+} (400 MHz, $d_8\text{-THF}$).

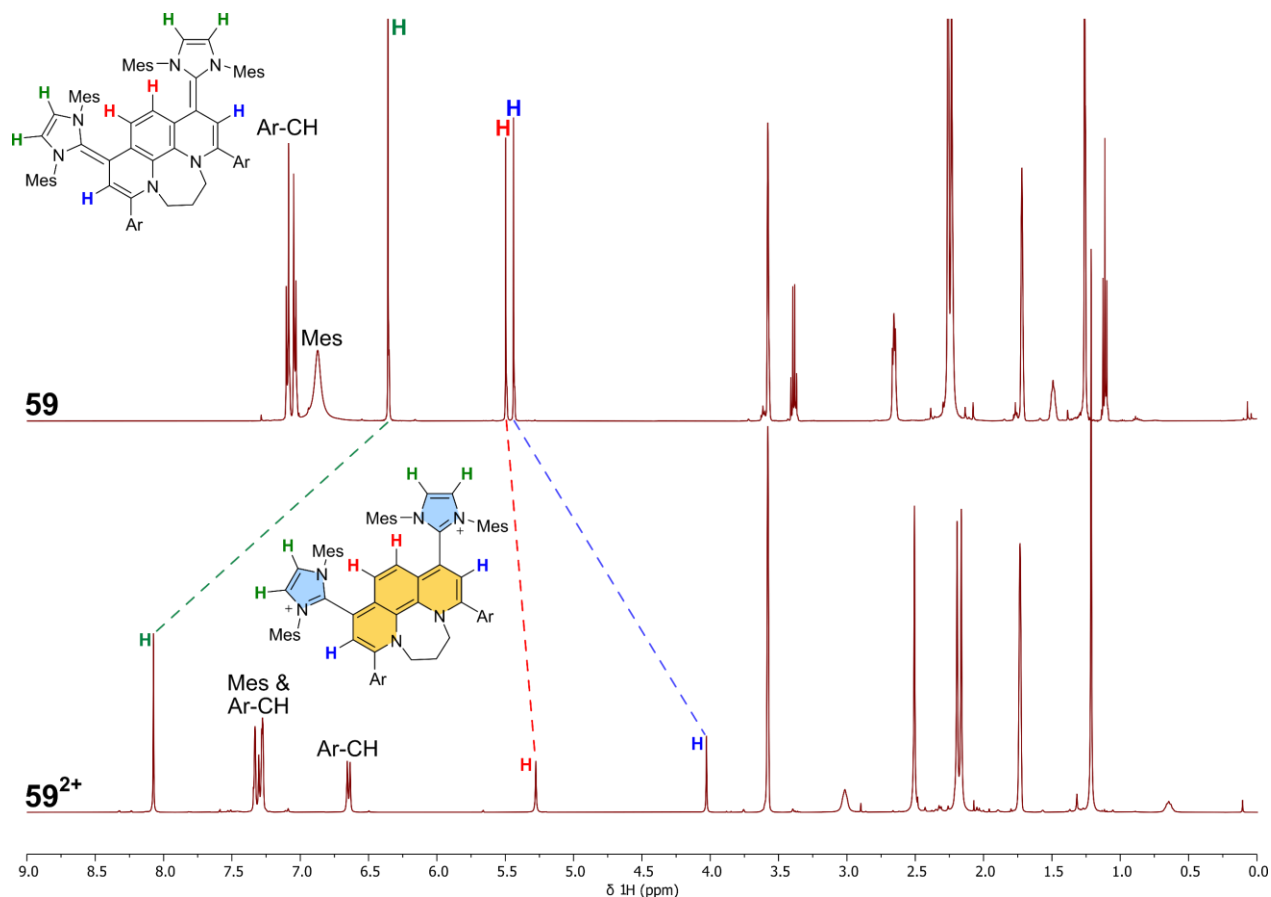
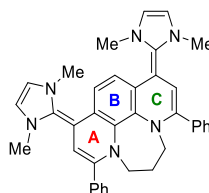


Abbildung 96. Vergleich der Spektren von **59** und **59²⁺** bei 225 K (400 MHz, *d*₈-THF).

Auch im direkten Vergleich zwischen **59** und **59²⁺** zeigt sich, dass die Protonen des Imidazolium-Heterocyclus stark tieffeldverschoben sind, was als Anzeichen für deren Aromatizität angesehen werden kann (Abbildung 96). Um den Einfluss der Oxidationsstufe auf die Aromatizität des zentralen Phenanthrolinbausteins zu evaluieren, wurden NICS-Berechnungen herangezogen (Tabelle 2).

Tabelle 2. Berechnete NICS(1) und NICS(1)_{zz}-Werte in Klammern für die drei Cyclen **A**, **B** und **C** als Funktion der Oxidationszustände; (U)B3LYP/6-31G(d) Theorieniveau; im Fall von **2cS₂⁺** wurde der geschlossene Schalenzustand berücksichtigt. Die Werte sind jeweils Durchschnittswerte der NICS(1)/NICS(1)_{zz}-Werte der konkaven und konvexen Stellen des Kerns.



	A	B	C
59_s	+1.1 (+9.8)	-6.0 (-10.1)	+3.7 (+16.8)
59_s⁺	+6.9 (27.0)	-4.7 (-5.4)	+7.0 (+27.4)
59_s²⁺	13.4 (+46.2)	-2.0 (+2.9)	+13.4 (47.2)
59_s³⁺	+1.5 (+10.7)	-5.2 (-6.7)	+1.5 (+10.8)
59_s⁴⁺	-6.8 (-13.7)	-10.7 (-22.8)	-7.0 (-13.7)

Diese zeigen für 59^{2+} für die beiden äußeren C_6 -Fragmente die positivsten (am wenigsten aromatischen) Werte, während mit steigender Oxidationsstufe die sich aufbauende COULOMB-Repulsion durch einen Zugewinn an Aromatizität kompensiert wird.

5.4 Anwendung der Vierelektronen-Donoren

Erste Untersuchungen von SANFORD und VAID zur Anwendung organischer Super-Elektronendonoren als Anolyt in Redox-Flow-Batterien zeigten,^[277] dass ein entscheidender Faktor die Stabilität der aktiven Moleküle unter den Bedingungen des Cyclings ist. Für die Anwendung von Multi-Elektronendonoren ist eine zu große Separation der Potentiale der Redoxereignisse problematisch. Diese hat zur Folge, dass die Leistung der Batterie stark ladezustandsabhängig ist. Im Gegensatz zu den zuvor vorgestellten Zweielektronen-Donoren auf Basis der Pyridin-Hybridverbindungen (**26**) sind im Fall von **51**, **55** und **59** zumindest die Potentiale zur Übertragung der ersten beiden Elektronen stark komprimiert. Es stellte sich nun die Frage, ob die Vierelektronen-Donoren eine höhere Stabilität im Cycling über mehrere Elektronen aufweisen als **26**, das bei der Messung über zwei Elektronen bereits nach 25 Cyclen signifikante Zersetzung in einer symmetrischen H-Zelle zeigt. Als erste Annäherung an eine Evaluierung der Stabilität wurden CVs mit 100 Cyclen aufgenommen (Abbildung 97). Für **51** und **55** kann kein Abfall der Stromstärke über das gesamte CV beobachtet werden. Es ist also davon auszugehen, dass die Systeme zumindest in der Grenzflächenreaktion auf der Oberfläche der Kohlenstoffelektrode über einen längeren Zeitraum stabil sind. Im Fall von **59** zeigen die ersten drei Redoxereignisse (**59**–**59**³⁺) nur eine marginale Abnahme der Stromstärke, allerdings weist **59**⁴⁺ eindeutige Anzeichen einer Zersetzungsreaktion auf.

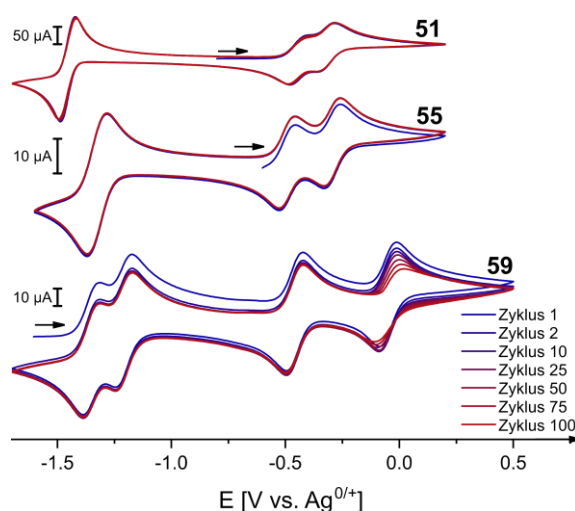


Abbildung 97. Stabilität der Redoxsysteme **51**, **55** und **59**, bestimmt durch repetitives Aufnehmen von CVs in Acetonitril (200 mV s^{-1} ; **51**²⁺ $3.5 \pm 0.2 \text{ mM}$; **55**²⁺ $1.3 \pm 0.2 \text{ mM}$ and **59** $1.8 \pm 0.2 \text{ mM}$);

Die initiale Hypothese zur Erklärung dieser Zersetzung war die Reaktion des äußerst Lewis-aciden Tetraktsions **59**⁴⁺ entweder mit dem Lösungsmittel oder dem PF₆⁻-Anion des Elektrolyten. Um diesen Prozess experimentell zu untersuchen, wurden Langzeitstabilitätsexperimente aller diamagnetischen Oxidationsstufen von **51** und **59** in deuterierten Lösungsmitteln und im Fall von **59**⁴⁺ auch in Gegenwart des Elektrolytsalzes durchgeführt (Abbildung 98 und Abbildung 99). Die Stabilität der paramagnetischen Oxidationsstufen wurde mittels UV-Vis-Spektroskopie verfolgt.

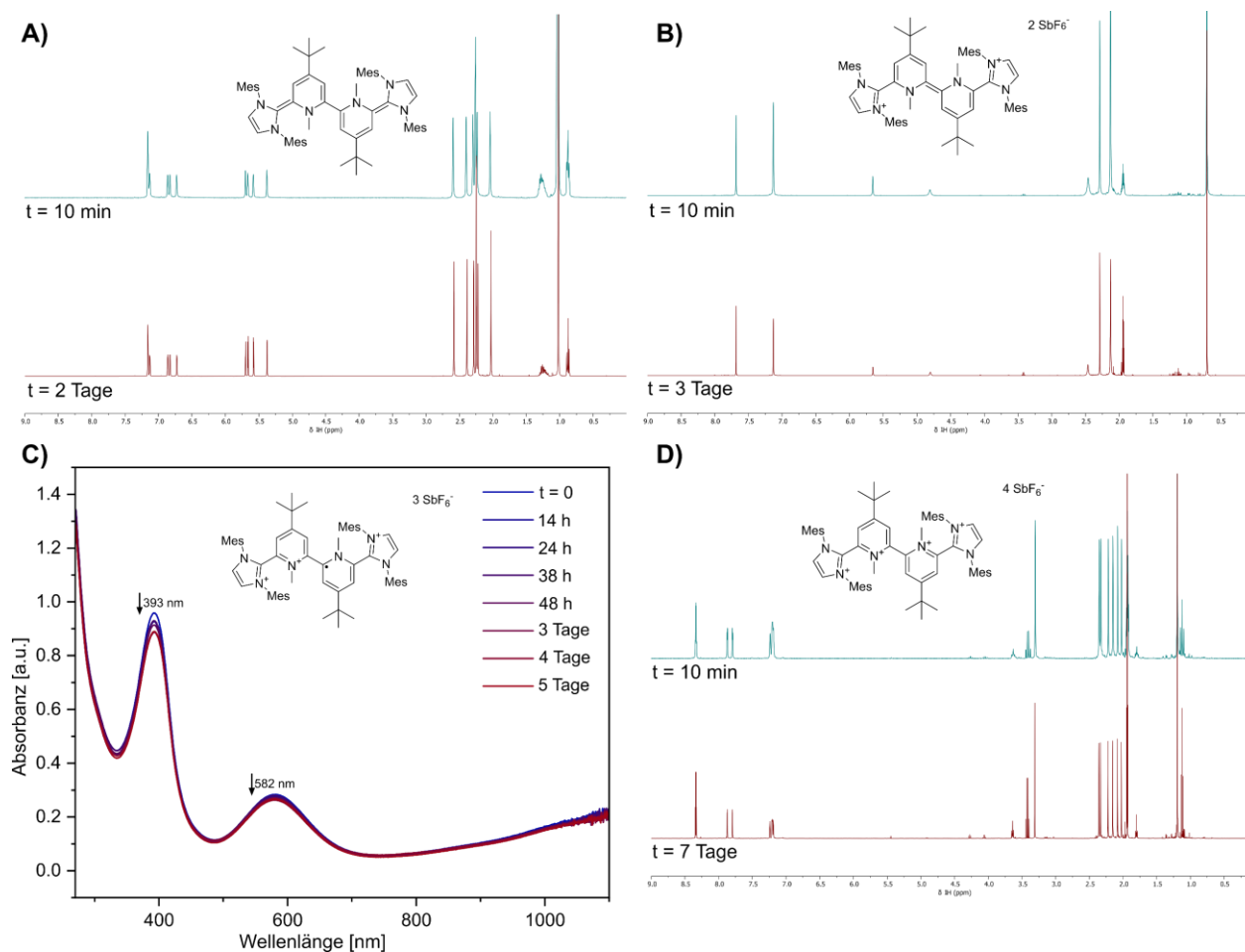


Abbildung 98. A: Vergleich der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **51** nach 10 min (oben, 400 MHz, C_6D_6) und von derselben Probe nach zwei Tagen in Lösung bei Raumtemperatur unter N_2 -Atmosphäre (unten, 400 MHz, C_6D_6). B: Vergleich der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **51** $^{2+}$ nach 10 min (oben, 300 MHz, CD_3CN) und von derselben Probe nach drei Tagen in Lösung bei Raumtemperatur unter N_2 -Atmosphäre (unten, 500 MHz, CD_3CN). C: Vergleich der UV-Vis-Spektren von **51** $^{3+}$ (1 mg/mL, MeCN). Die Vorratslösung wurde in einem Braunglassschraubdeckelgefäß unter N_2 -Atmosphäre bei 25 °C gelagert. D: Vergleich der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **51** $^{4+}$ nach 10 min (oben, 300 MHz, CD_3CN) und von derselben Probe nach sieben Tagen in Lösung bei Raumtemperatur unter N_2 -Atmosphäre (unten, 500 MHz, CD_3CN).

Die diamagnetischen Oxidationsstufen von **51** zeigen auch nach mehreren Tagen keine Anzeichen von Zersetzung. Lediglich die Konzentration des Radikal-Trikations **51** $^{3+}$ nimmt binnen fünf Tagen um $<10\%$ ab. Im Fall des Phenanthrolin-basierten Systems **59** wurde die Stabilität der neutralen Oxidationsstufe **59** und des Tetrakations in MeCN sogar über einen Zeitraum von sieben Monaten verfolgt. NMR-spektroskopisch konnten keine Anzeichen einer Zersetzung festgestellt werden. Im Gegensatz zu der ursprünglichen Hypothese, dass eine Aktivierung des Hexafluorosphats ausschlaggebend für die Zersetzung des Tetrakations unter elektrochemischen Bedingungen ist, kann auch in Gegenwart von TBAPF keine Veränderung des NMR-Spektrums einer Mischung der Substanzen in CD_3CN über mehrere Tage festgestellt werden. Dies führt zu dem Schluss, dass es sich um eine Reaktion auf der Oberfläche der Elektrode und damit einhergehendes *electrode fouling* handeln muss. Damit lässt sich im Übrigen vereinbaren, dass die ursprünglichen CV-Signalintensitäten erneut erhalten werden können, nachdem die Elektrodenoberfläche durch Polieren gereinigt wurde.

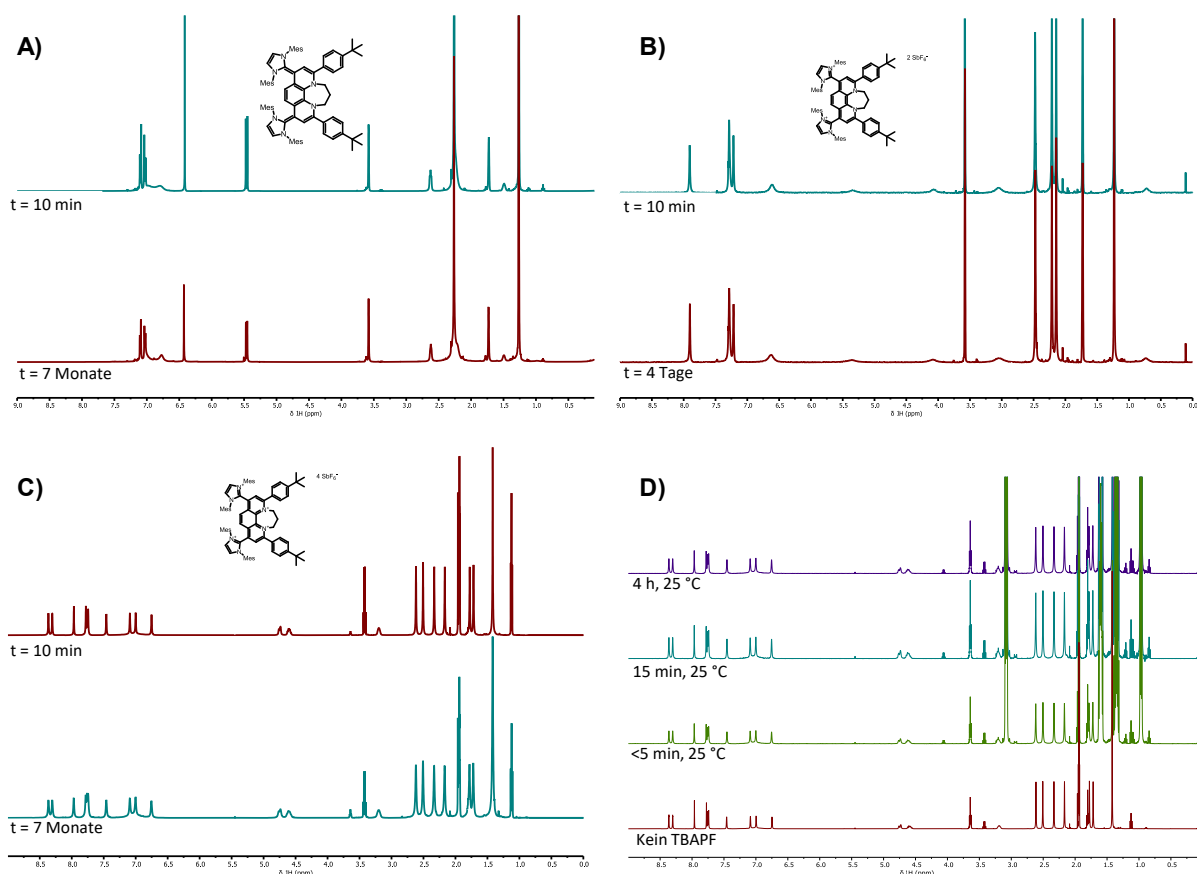


Abbildung 99. $^1\text{H-NMR}$ -Studien zur Stabilität der Oxidationsstufen von **59**. A) $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (500 MHz, C_6D_6) von **59** nach 10 Minuten (blau) und 7 Monaten (rot). B) $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (500 MHz, CD_3CN) von **59²⁺** nach 10 Minuten (blau) und 4 Tagen (rot). C) $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (500 MHz, CD_3CN) von **59⁴⁺** nach 10 Minuten (blau) und 7 Monaten (rot). D) $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (500 MHz, CD_3CN) von **59⁴⁺** ohne TBAPF, und mit TBAPF nach 5 Minuten, 15 Minuten und 4 Stunden (von unten nach oben).

Die Stabilitäten der paramagnetischen Verbindungen **59⁺** und **59³⁺** wurden ebenfalls analysiert (Abbildung 100). Faszinierenderweise kann hier zwar eine geringfügige Zersetzung des Monokations **59⁺** beobachtet werden, das Tri-kation **59³⁺** zeigt jedoch auch über vier Tage hinweg keine signifikanten Anzeichen einer Zersetzung.

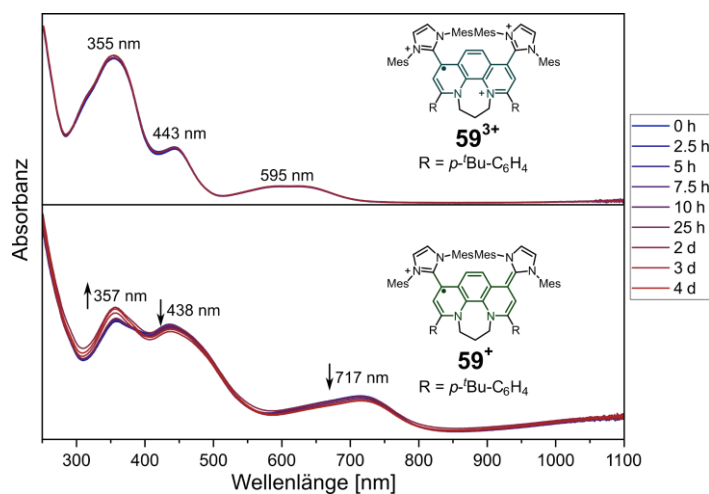


Abbildung 100. Stabilitätsbestimmung von Lösungen der paramagnetischen Oxidationsstufen **59⁺** und **59³⁺** in THF bei 25 °C mittels wiederholter UV-VIS-Spektroskopie.

Nachdem die Stabilität der Oxidationsstufen von **51** und **59** vielversprechend erscheint, wurden Löslichkeitsstudien der Oxidationsstufen durchgeführt (Tabelle 3). Da bereits bei der Messung der CVs von **51** festgestellt wurde, dass die Löslichkeit der Neutralverbindung in MeCN sehr niedrig ist, wurde zur Messung der CVs auf das Dikation (**51**²⁺) zurückgegriffen.

Tabelle 3. Abschätzung der Löslichkeiten. 40 mg Substanz wurden in 2 mL MeCN gelöst, die Mischung wurde 5 min gerührt und durch einen PTFE-Vorsatzfilter filtriert. 1 mL des Filtrats wurde in ein tariertes Schaubdeckelgefäß überführt, das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt und die Masse des Schaubdeckelgefäßes erneut bestimmt. Zur Validierung der Resultate wurde der Vorgang wiederholt.

Verbindung	Löslichkeit in MeCN [m]	Löslichkeit in MeCN [c]
51	Nicht nachweisbar	-/-
51 ²⁺	>19.9 mg	>15 mM
51 ³⁺	>19.9 mg	>12 mM
51 ⁴⁺	>19.9 mg	>11 mM
59	3.2 mg	2.9 mM
59 ⁺	>19.9 mg	>15 mM
59 ²⁺	>18.8 mg	>12 mM

Während die Löslichkeit der höheren Oxidationsstufen von **51** in MeCN sehr gut ist, konnte für die Neutralverbindung keine Löslichkeit in MeCN nachgewiesen werden. Sie ist akzeptabel in DMF (0.8 mg/mL, 0.9 mM) und sehr gut in THF (> 19.9 mg/mL, > 22 mM) löslich. Da neben organischen Carbonaten vor allem MeCN als Lösungsmittel für Redox-Flow-Anwendungen in Frage kommt, wurden die weiteren Experimente aufgrund der besseren Löslichkeit mit **59** durchgeführt.

Weil die Reaktion von **59**⁴⁺ auf der Oberfläche der Elektrode für ein Cycling über vier Elektronen problematisch ist, wurde nur die Stabilität der Verbindung unter Nutzung des Zwei-Elektronenübergangs von **59** nach **59**²⁺ in einer H-Zelle untersucht. Hierfür wurde analog zur Untersuchung von **26** eine symmetrische H-Zelle verwendet, in der eine Seite mit einer Lösung von **59** und die andere Seite mit **59**²⁺ beladen wurde. Im Folgenden wurden unter galvanostatischen Bedingungen (Laderate: 2°C) mit Spannungsgrenzen als Abbruchbedingungen die beiden Halbzellen gegeneinander geschaltet (Abbildung 101).

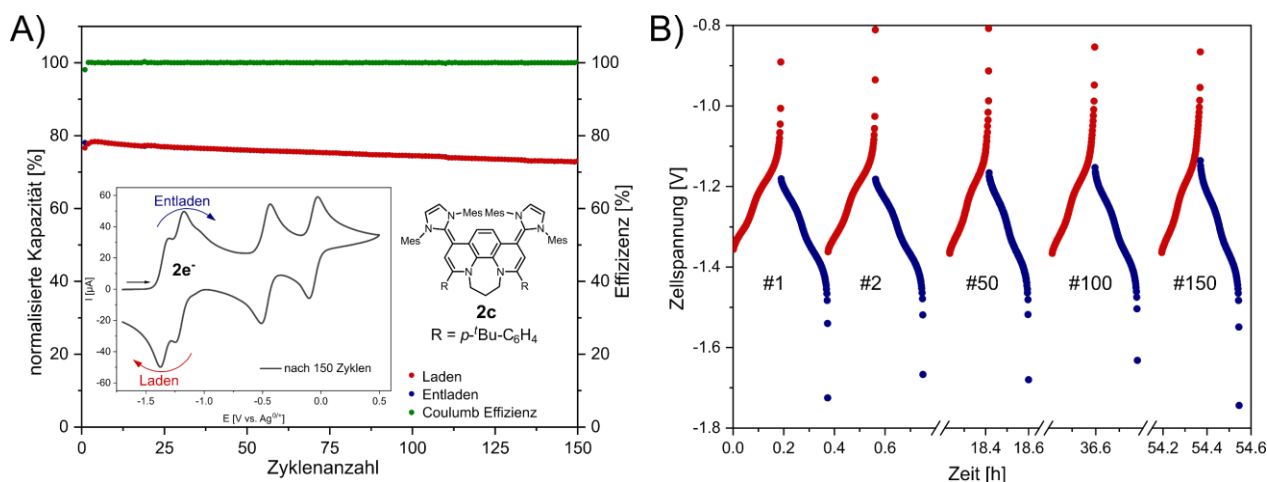


Abbildung 101. Zweielektronen-Cycling (2C) von **59** gegen **59**²⁺ in einer symmetrischen H-Zelle.

Der erste Ladecyclus wurde mit einer hohen Kapazität von ca. 80 % der theoretischen Kapazität durchgeführt. Nach 150 Cyclen wurde ein Kapazitätsverlust von nur ca. 5 % ermittelt. Auch die Lade- und Entladeprofile zeigen eindeutig zwei Plateaus für die schrittweisen Übertragungen beider Elektronen in guter Übereinstimmung mit dem CV von **59**. Es kann auch nach 150 Cyclen kein Anzeichen einer weiteren elektrochemisch aktiven Verbindung detektiert werden. Dies gilt ebenfalls für ein CV, das nach 150 Cyclen aufgenommen wurde. Neben der Lade-/Entladecharakteristik mit konstanter Laderate wurde ebenfalls die Stabilität mit unterschiedlichen Laderaten untersucht. Es zeigte sich, dass mit 1 C ca. 85 % der theoretischen Kapazität erzielt werden können und mit 5 C noch knapp 65 % erreicht werden. Die ursprüngliche Kapazität wird beim Zurückwechseln auf 1 C wieder erreicht (Abbildung 102). Über 50 Cyclen kann auch unter diesen Bedingungen nur eine minimale Zersetzung festgestellt werden. Zwar ist die Abnahme der Kapazität mit steigender Laderate vergleichsweise gering, sie lässt sich durch eine Optimierung des Lösungsmittels/Elektrolyt-Systems gut weiter verbessern.

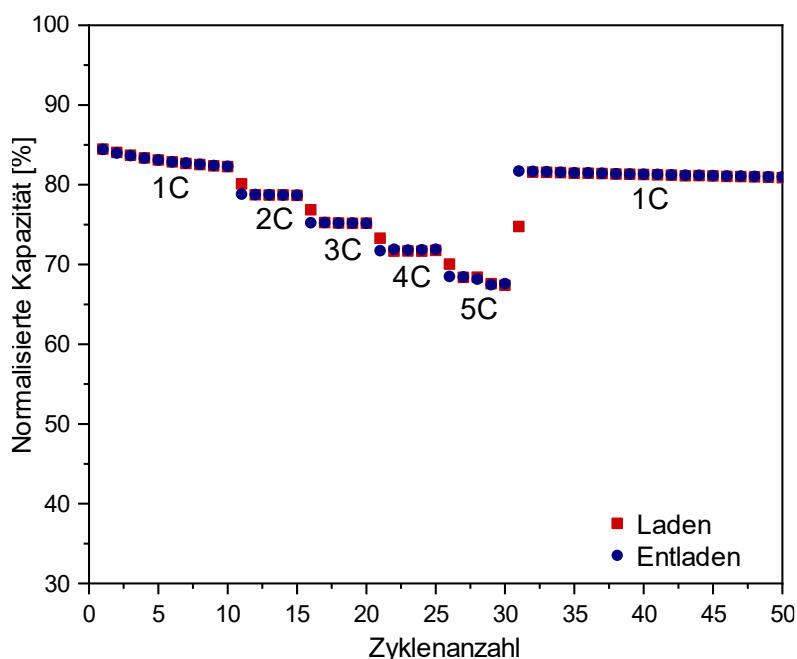


Abbildung 102. Laderaten-abhängige Kapazität einer symmetrischen H-Zelle (**59/59²⁺**).

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass **59** ein vielversprechender Kandidat als Anolyt für Redox-Flow-Batterien ist mit einer hohen Stabilität und einem Potential, das sogar noch negativer liegt als die zweite typischerweise problematische Reduktion von Viologen. Die hier vorgestellten Systeme sind vornehmlich durch ihre moderate Löslichkeit limitiert. Der modulare Aufbau der Hybridverbindungen sollte in zukünftigen Arbeiten zu einer unkomplizierten Lösung dieses Problems beitragen.

6. Mesoionische N-heterocyclische Olefine

Die in diesem Kapitel vorgestellten Resultate sind bereits Teil der folgenden Publikation:

M. M. Hansmann*, P. W. Antoni, H. Pesch, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 5782–5787 und *Angew. Chem.* **2020**, *132*, 5831–5836.

Die Messungen der Röntgeneinkristallstrukturen der in diesem Kapitel vorgestellten Verbindungen erfolgten durch P. W. Antoni und Dr. C. Golz. Dr. C. Golz hat die Strukturverfeinerung der vorgestellten Röntgeneinkristallstrukturen durchgeführt.

6.1 Konzept – Starke Kohlenstoff-basierte Donoren

Während die vorangegangenen Arbeiten darauf fokussierten, die Modularität organischer Hybridverbindungen zum Design starker Elektronendonoren zu nutzen, kann dieses Konzept auch auf starke organische Nucleophile bzw. Donor-Liganden angewendet werden. Einen einfachen Ansatzpunkt hierfür liefern N-heterocyclische Olefine (NHOs). Diese methylen-erweiterten NHCs können als organische Hybridverbindungen aufgefasst werden, bei welchen der an das NHC gebundene Heterocyclus formal durch ein =CH₂-Fragment ersetzt wird (Abbildung 103). Wird der NHC-Baustein durch einen schwächeren π-Akzeptor ersetzt, sollte das exocyclische =CH₂-Fragment deutlich stärker negativ polarisiert werden. Um die negative Polarisierung der Methylen-Gruppe weiter zu verstärken, wurde in dieser Arbeit die Verwendung von mesoionischen Heterocyclen untersucht, welche per definitionem eine positive Ladung auf dem Heterocyclus stabilisieren und über eine stark anionisch polarisierte (nach IUPAC-Definition sauerstoff- oder stickstoffbasierte)^[278] exocyclische funktionelle Gruppe verfügen. Diese zusätzliche Ansammlung negativer Ladung auf dem Methylen-fragment sollte zur Bildung eines deutlich stärkeren σ-Elektronendonors und damit einhergehend eines stärkeren Nucleophils und einer drastisch erhöhten Basizität führen. Die modulare Ausweitung des konzeptionellen Zugangs zu NHOs im Allgemeinen ist von großem Interesse für Anwendungen von Organokatalyse über Polymerchemie bis hin zu Koordinationschemie oder dem Katalysatordesign.

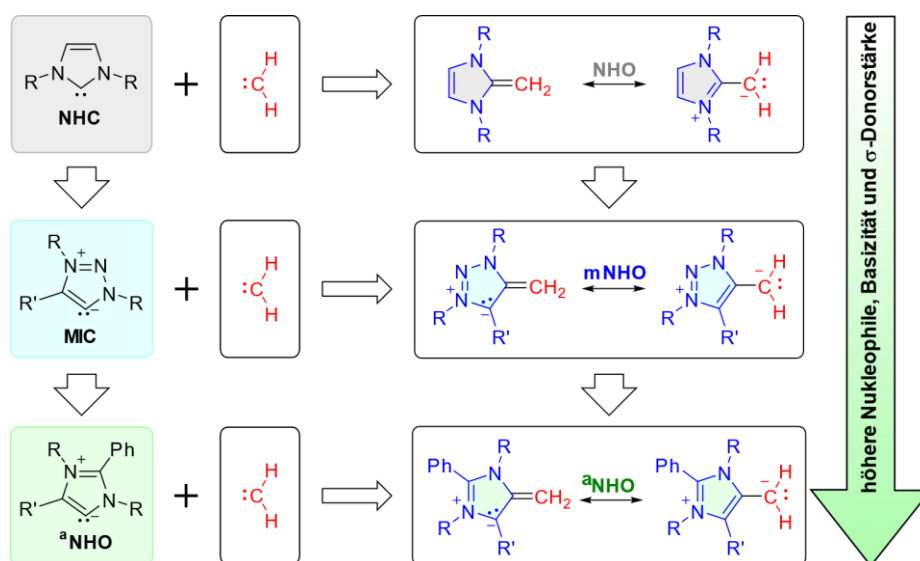
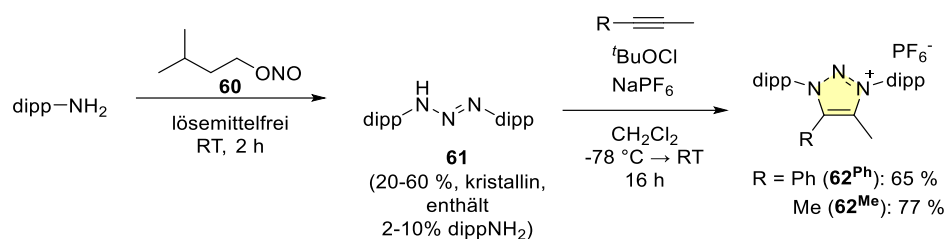


Abbildung 103. Konzeptioneller Zugang zur neuen Substanzklasse der mesoionischen N-heterocyclischen Olefine (mNHO) durch Austausch des NHCs in normalen NHOs.

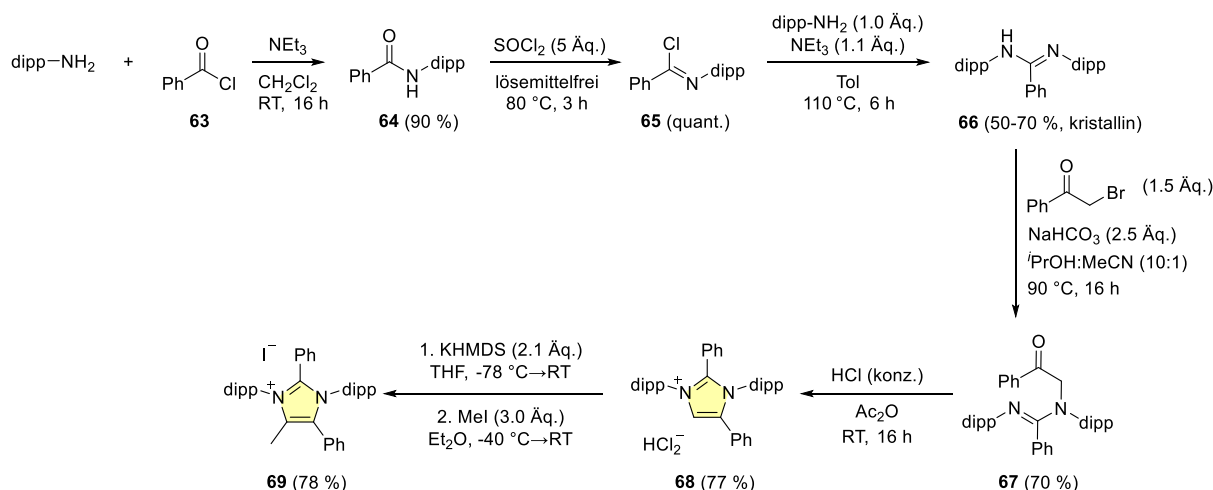
6.2 Synthese und Charakterisierung

Die Synthese von 1,2,3-Triazolium basierten mesoionischen Olefinen basiert auf der Deprotonierung methylierter Triazoliumsalze. Ein vergleichsweise einfacher synthetischer Zugang zu diesen 1,3-diarylierten 1,2,3-Triazolium Vorläuferverbindungen **62^{Ph/Me}** besteht in der thermischen [3+2]-Cycloaddition^[279] eines 1,3-Diaza-Azoniallen-Kations^[280] mit einem Alkin (Schema 51). Der hoch Reaktive 1,3-Dipol wird *in situ* durch Oxidation eines Triazens (**61**) mit ^tBuOCl in Gegenwart von NaPF₆ dargestellt.^[281] Die dipp-Substituenten von **61** wurden gewählt, da **61** eines der wenigen Substitutionsmuster repräsentiert, deren Triazene als kristalliner Feststoff in einer Stufe aus *iso*-Amylnitrit und dem entsprechenden Anilin (dipp-NH₂) zugänglich sind. Die Ausbeuten dieser Synthese schwanken wegen der variierenden Effizienz der Kristallisation stark (20–60 % basierend auf eingesetztem *iso*-Amylnitrit) und das kristalline Produkt weist Kontaminationen mit 2–10 % dippNH₂ auf. Eine weitere Aufreinigung ist für die Folgereaktion zu **62** nicht notwendig.^[281,282]



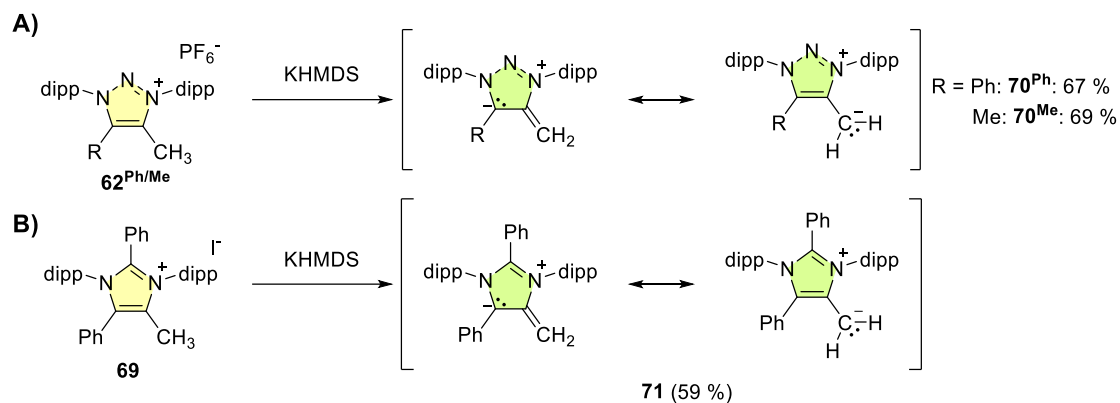
Schema 51. Synthese der 4-Methyl-Triazoliumsalze als Vorläufer für mNHOs.

Neben den **MIC** basierten mNHOs wurde auch die Synthese eines, von einem **aNHC** abgeleiteten aNHOs angestrebt. Die Synthesesequenz folgte in diesem Fall zunächst einem leicht adaptierten, bereits literaturbekanntem Protokoll,^[204,206,283] nach welchem das Imidazoliumsalz **68** in fünf Stufen dargestellt wurde (**63–68**, Schema 52). Dieses wurde in einer weiteren Reaktion zu dem entsprechenden **aNHC** deprotoniert und durch Zugabe von CH₃I methyliert, wobei der aNHO-Vorläufer **69** in guter Ausbeute erhalten werden konnte.



Schema 52. Synthese eines 4-Methylimidazoliumsalzes zur Darstellung eines aNHOs.

Die Deprotonierung sowohl der Triazoliumsalze **62^{Ph/Me}**, wie auch des Imidazoliumsalzes **69** erfolgt bei -78 °C in THF mit 1.05 Äquivalenten KHMDS nahezu instantan unter Bildung der stark gefärbten mNHOs (**70^{Ph}** violett, **70^{Me}** orange) oder des tiefgrünen aNHO **71** in guter Ausbeute (Schema 53).



Schema 53. Synthese von mNHOs aus 4-Methyl-1,2,3-triazolium (A) und eines aNHO aus einem 4-Methylimidazoliumsalz (B).

Während der 5-Phenyl-Triazol-NHO tiefviolett (**70^{Ph}** λ_{\max} =535 nm, Abbildung 104) gefärbt ist, führt eine Verkleinerung des π -Systems zu einem intensiv orange gefärbten Reaktionsprodukt und einer deutlichen hypsochromen Verschiebung der Absorption auf λ_{\max} = 468 nm (**70^{Me}**). Der aNHO **71** hingegen wird als tiefgrüner Feststoff isoliert. Anzumerken ist, dass klassische NHOs meist farblose bis blassgelbe Pulver sind.^[232,239]

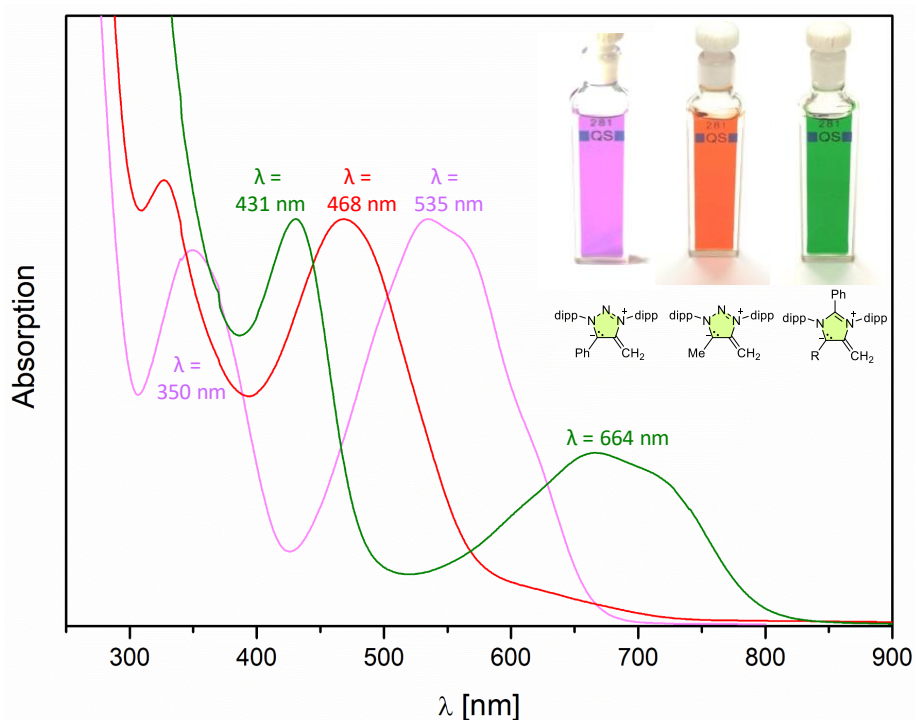


Abbildung 104. UV-Vis-Spektrum der mNHOs **70^{Ph/Me}** und des aNHOs **71**, sowie eine Fotografie der Küvetten.

Dieser Unterschied im Absorptionsverhalten lässt sich quantenchemisch durch TD-DFT-Rechnungen [b3lyp/def2-TZVPP//b3lyp/def2-TZVP] und eine Betrachtung der an den Übergängen beteiligten Molekülorbitale erklären (Abbildung 105). So kann im Fall von **70^{Ph}** der, bei 535 nm angeregte Übergang (*in silico* λ = 527 nm) einem HOMO-LUMO-Übergang zugeschrieben werden. Bei diesem findet ein Ladungstransfer von dem negativ polarisierten =CH₂-Fragment auf den kationischen Heterocyclus und dessen 5-Substituenten statt. Dieses Ergebnis lässt einen ersten Rückschluss darauf zu, dass für eine Reihe ähnlicher Triazol mNHOs die elektronische Struktur durch Variation des 5-Substituenten moduliert werden kann.

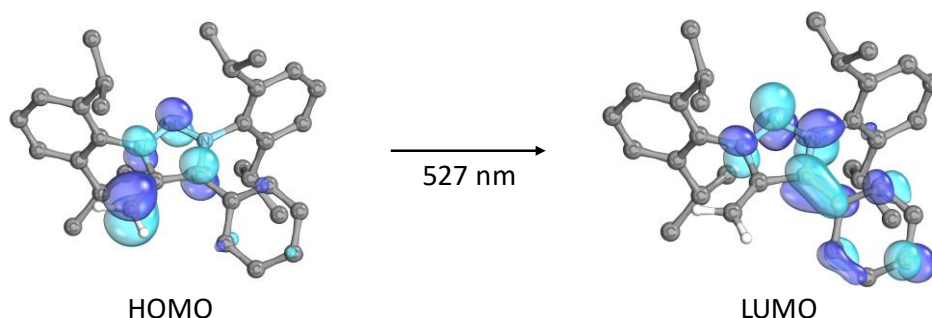


Abbildung 105. Visualisierung des HOMO-LUMO Übergangs von **70^{Ph}** (TD-DFT; B3LYP/def2-TZVPP).

¹H-NMR-Spektren von **70^{Ph}** weisen zwei Signale bei $\delta(^1\text{H}) = 3.03$ ppm und 2.19 ppm auf, die der exocyclischen CH₂-Gruppe zugeordnet werden können. Sie sind im Vergleich zu typischen Olefinen deutlich tieffeldverschoben, fallen aber in den Bereich klassischer NHOs (2.4 – 3.2 ppm, siehe Abbildung 106). Auch das ¹³C-NMR-Signal der CH₂-Gruppe ist deutlich hochfeldverschoben [$\delta(^{13}\text{C}) = 44.3$ ppm], was als Hinweis auf den extrem elektronenreichen Charakter des exocyclischen Methylidenfragmentes im Vergleich zu klassischen Olefinen gewertet werden kann. Ähnliche Beobachtungen werden für den aNHO **71** gemacht, der in d₈-THF ¹H-NMR-Signale bei $\delta(^1\text{H}) = 3.21$ ppm und 2.04 ppm und ein ¹³C-NMR-Signal bei $\delta(^{13}\text{C}) = 46.6$ ppm für die CH₂-Gruppe aufweist.

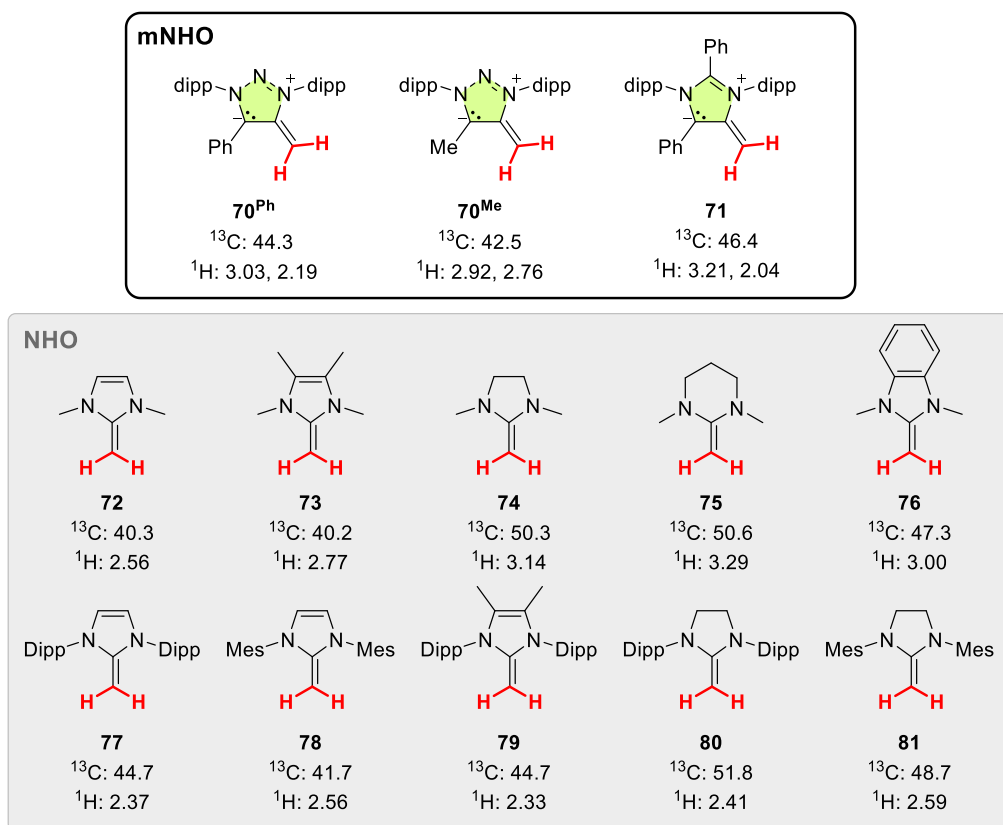


Abbildung 106. Vergleich der Verschiebungen ¹H- und ¹³C-Signale (in ppm) der mNHOs mit einer Auswahl anderer NHOs (**72**,^[236] **73**,^[232,233] **74**,^[243] **75**,^[243] **76**,^[284] **77**,^[284] **78**,^[239] **79**,^[239] **80**,^[257] **81**).^[285]

Neben der ungewöhnlichen Verschiebung der ¹H/¹³C-NMR-Signale zeigen die Signale der CH₂-Gruppen eine deutliche Signalverbreiterung bei Raumtemperatur. Temperaturabhängige ¹H-NMR-Messungen zeigen deutlich, dass die Signale bei ca. –30 °C schärfer werden, beim Heizen auf +60 °C hingegen stark verbreitert vorliegen (siehe Abbildung 107).

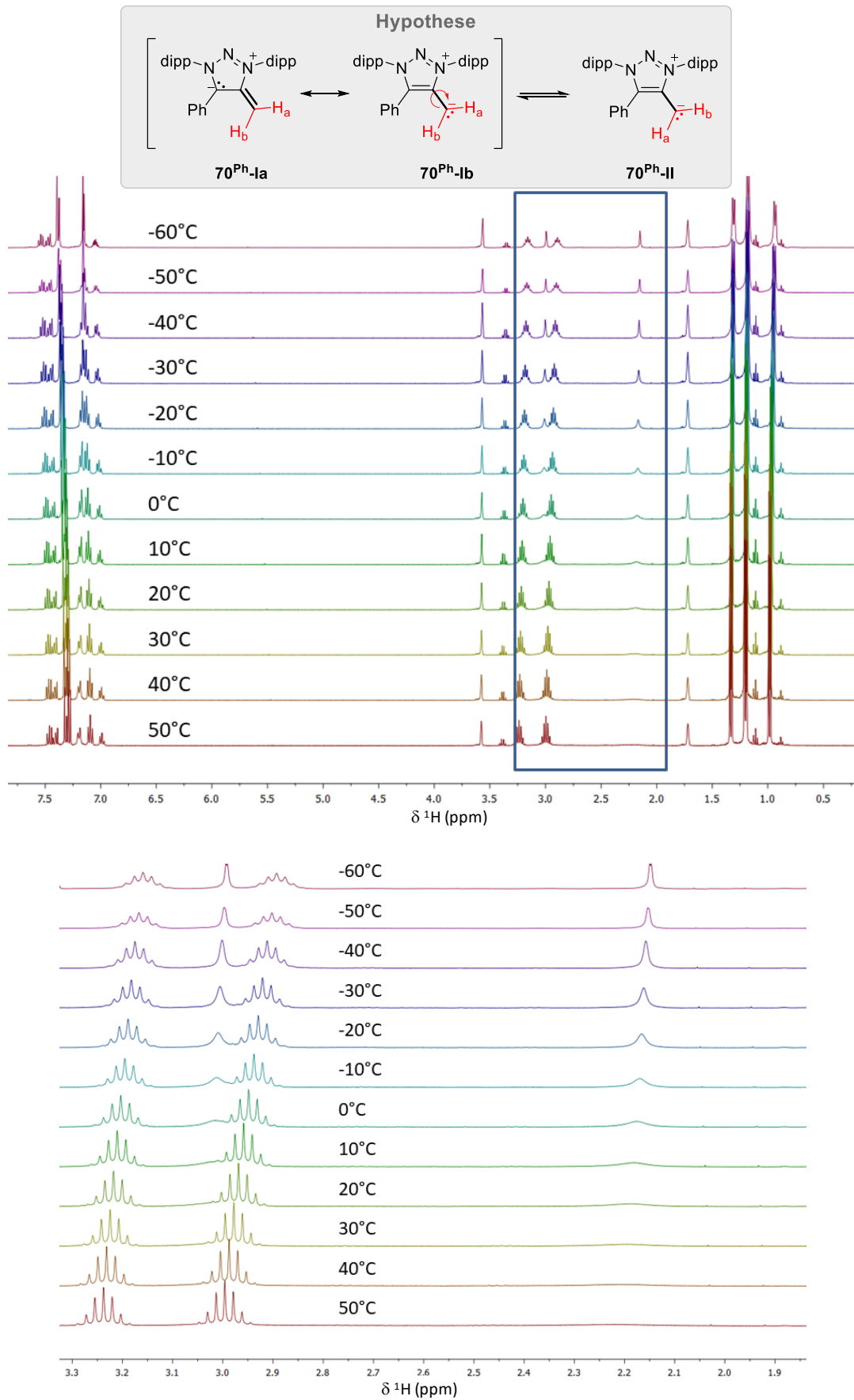


Abbildung 107: Temperaturabhängige ^1H -NMR-Spektren (400 MHz, d_8 -THF) von **70^{Ph}**.

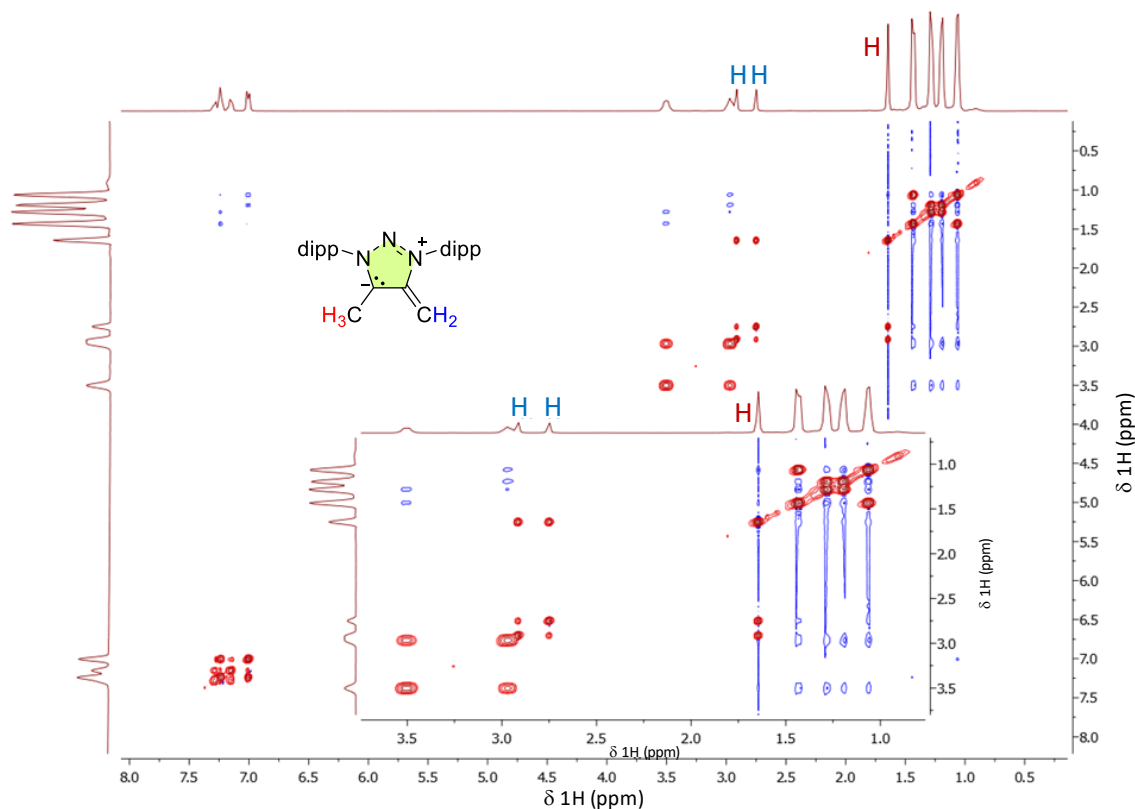


Abbildung 108. $^1\text{H},^1\text{H}$ -EXSY-NMR-Spektrum (400/400 MHz, d_8 -THF, 298 K) von 70^{Me} .

EXSY-Spektren (Abbildung 108) zeigen bei Raumtemperatur zudem einen Austausch der beiden Protonen der CH_2 -Gruppe untereinander. Im Fall von 70^{Me} kann zusätzlich zu dem Austausch der Methylen-Protonen der Austausch dieser mit der benachbarten Methylgruppe nachgewiesen werden. Als Hypothese wurde aus diesem Verhalten eine Rotation um die partielle Einfachbindung des $=\text{CH}_2$ abgeleitet. Die Ladungstrennung des mNHOs würde folglich die Rotationsbarriere soweit erniedrigen, dass sie bereits bei Raumtemperatur überwunden werden könnte. Es fiel schnell auf, dass Proben, die eine geringfügige Menge KHMDS enthielten, keine Signalverbreiterung und temperaturunabhängig scharfe ^1H -NMR-Signale aufwiesen. Diese Beobachtung bildete den Ausgangspunkt für eine detaillierte Untersuchung des zugrundeliegenden Austauschmechanismus. Um die Beteiligung des Kalium-Kations an dem Rotationsprozess auszuschließen, wurde einer Probe, die auch in geringen Menge KHMDS enthielt (gut aufgelöste Signale) [2.2.2]-Kryptand zugesetzt. Dies führte nicht zu einer Veränderung der Signalbreite. Ferner wurde zur Deprotonierung LiHMDS eingesetzt. Auch hierbei wurden zunächst verbreiterte Signale beobachtet. Nach Zugabe eines Überschusses LiHMDS wurden scharfe Signale beobachtet. Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass kein Hinweis auf die Bildung eines Li-Aggregats (z. B. keine ^6Li - oder ^7Li -Kopplung im ^{13}C -NMR-Spektrum erkennbar, keine Verschiebung oder Verbreiterung der ^1H - oder ^{13}C -NMR-Signale) gefunden werden konnte. Zudem wurde die Deprotonierung frei von Kationen mit VERKADE-Superbase durchgeführt. Es musste ein deutlicher Überschuss Base eingesetzt werden, um eine vollständige Deprotonierung zu erzielen, dann wurden auch scharfe ^1H -NMR-Signale beobachtet. Die Zugabe von KBPh_4 zu einer Probe mit breiten Signalen führte nicht zu scharfen Signalen. Um auszuschließen, dass es sich um einen Effekt handelt, der spezifisch auf das HMDS-Anion beschränkt ist, wurde eine Deprotonierungsreaktion mit einem leichten Überschuss (1.1 Äq.) KO^tBu durchgeführt. Dieses Experiment resultierte ebenfalls in einer NMR-Probe mit scharfen Signalen. Zusammenfassend

konnte also gezeigt werden, dass es sich nicht um einen Einfluss des Kations handelt, sondern viel mehr ein Überschuss einer starken Base zu scharfen ^1H -NMR-Signalen führt. Interessanterweise konnte bei Zugabe eines geringen Überschusses an Base festgestellt werden, dass eine Probe mit ursprünglich scharfen ^1H -NMR-Signalen nach drei Stunden bereits eine signifikante Verbreiterung aufweist und nach 24 Stunden sehr stark verbreiterte Signale zeigt (Abbildung 109).

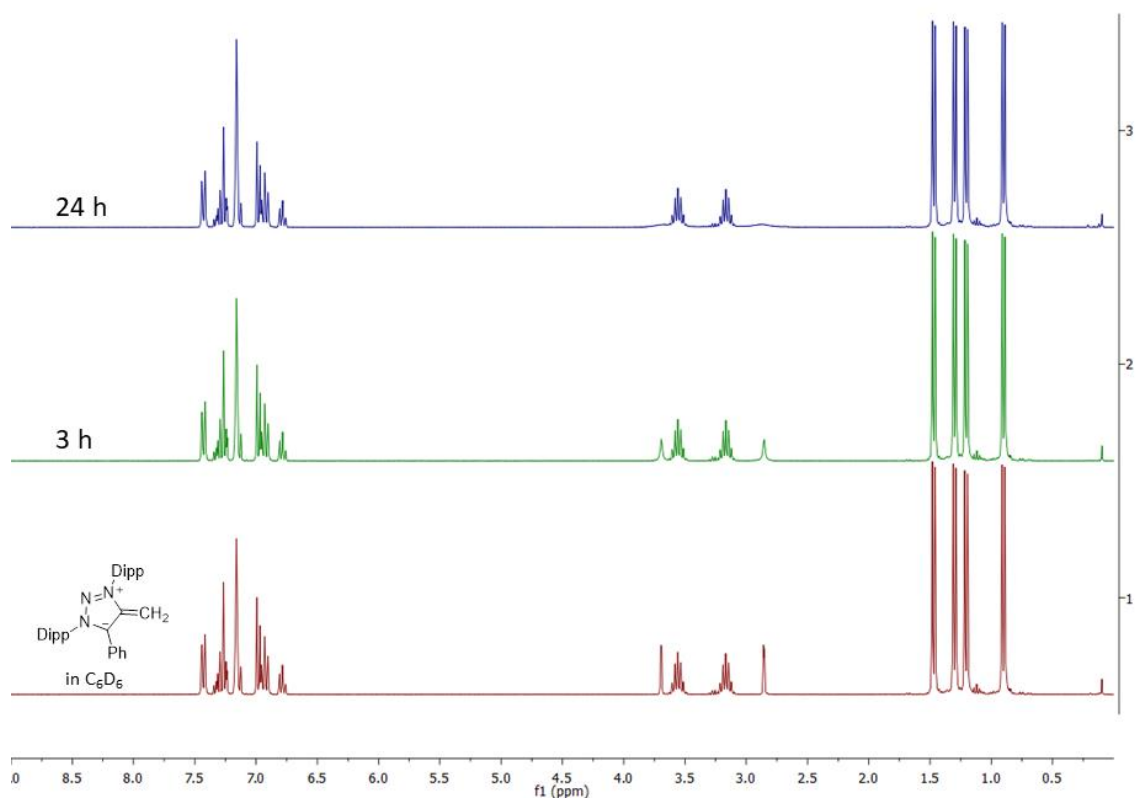


Abbildung 109. Ursprünglich scharfes ^1H -NMR-Spektrum von 70^{Ph} in C_6D_6 (unten), das nach 24 h bei Raumtemperatur deutliche Signalverbreiterung zeigt (oben).

Die Kombination aus diesen experimentellen Resultaten legt nahe, dass die ursprüngliche Hypothese einer niedrigen Rotationsbarriere verworfen werden muss. Es ist nun mehr auszugehen, dass es sich um einen protonenkatalysierten Rotationsprozess handelt. Bereits eine geringe Konzentration an Protonen (z. B. von der Glaswand) genügt, um die sehr basischen mNHOs reversibel zu protonieren. Nach der Protonierung liegt die exocyclische Bindung als frei drehbare Einfachbindung vor. Wenn das Proton wieder (z. B. an ein weiteres Molekül mNHO) abgegeben wird, wird nach der Rotation erneut das Methylidenfragment erhalten. Als Protonenquelle kann in diesem Fall auch die Glasoberfläche des NMR-Röhrchens fungieren. Wird dann allerdings eine kleine Menge Base zugegeben, wird der protonkatalysierte Austausch unterdrückt.

Dies ist auch in Übereinstimmung mit einer Studie von SCHMIDT *et al.* zu den Rotationsbarrieren von polarisierten C-C-Doppelbindungen, die auf den hier vorgestellten Arbeiten aufbaut.^[286] Die Autoren zeigten, dass bereits deutlich stärker polarisierte Sydnonmethide mit akzeptorsubstituierten, exocyclischen Methylidenfragmenten Koaleszenz-Temperaturen der

Rotation bei ca. 80 °C aufweisen. Es ist davon auszugehen, dass im Fall der mNHOs bei Raumtemperatur keine Rotation um die polarisierte C–C-Bindung stattfindet.

Zu Untersuchung der elektronischen Struktur der mNHOs wurden Einkristallröntgenstrukturanalysen von allen drei hergestellten mNHOs angefertigt. Im Fall von **70^{Me}** ist aufgrund einer stöchiometrischen Verteilung der Position der CH₂- bzw. CH₃-Gruppe im Kristall nur eine gemittelte Bindungslänge bestimmbar. Bei **70^{Ph}** und **71** konnten C1–C2-Bindungslängen von 1.361(1) Å bzw. 1.363(2) Å bestimmt werden. Damit ist diese Bindung deutlich kürzer als die C1–C2-Bindung des Startmaterials (**62^{Ph}**, 1.478(5) Å, Daten nicht gezeigt) und länger als in klassischen NHOs (siehe Abbildung 110, unten). Die einzige Verbindung dieser Klasse mit einer vergleichbar langen C–C-Bindung ist das im Rückgrat lithiierte Derivat **86**.^[287] Es kann basierend auf den Festkörperstrukturen davon ausgegangen werden, dass im Fall der noch stärker ladungstrennten mNHOs ein deutlich reduzierter Doppelbindungscharakter der ylidischen =CH₂-Bindung vorliegt

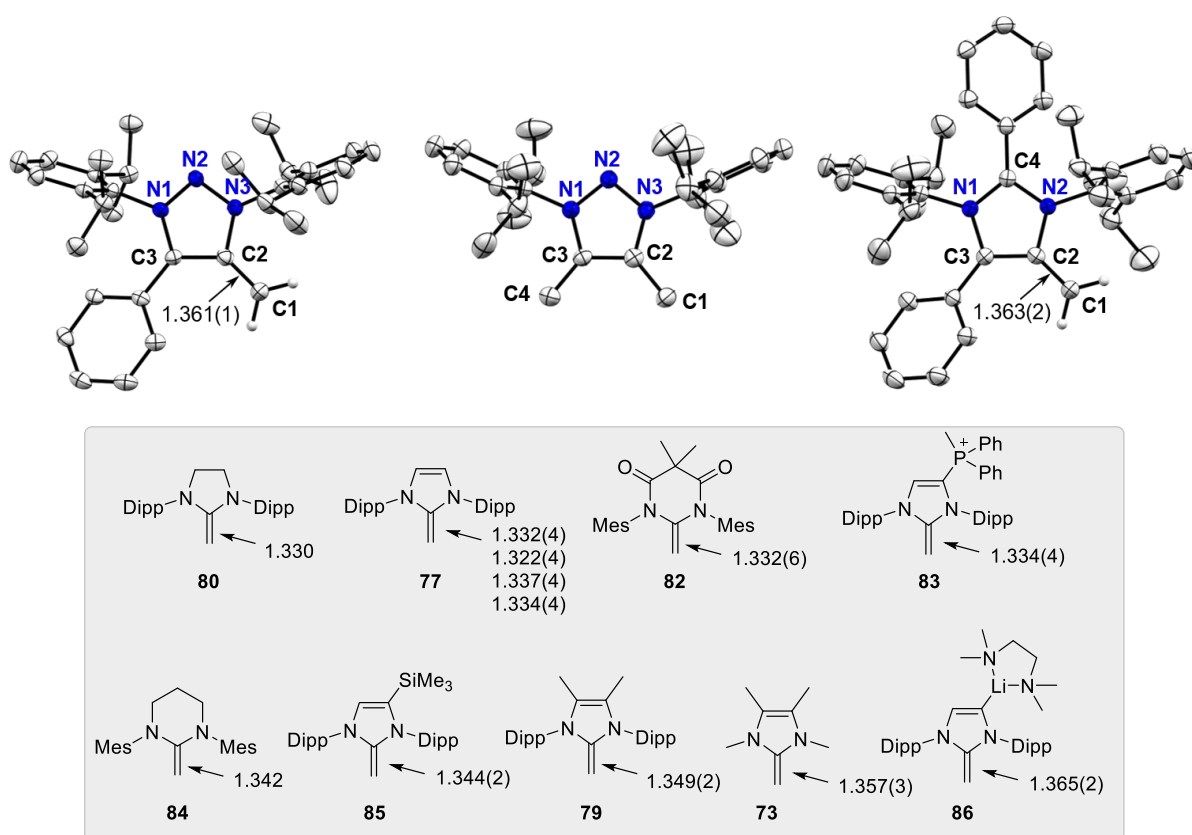


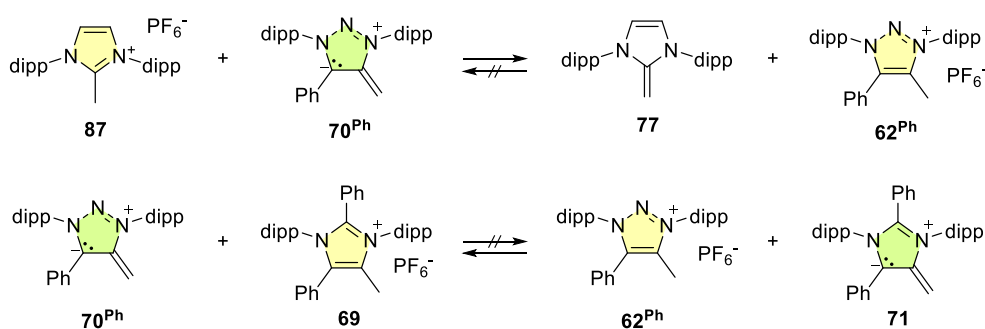
Abbildung 110. Übersicht über die Festkörperstrukturen von **70^{Ph}**, **70^{Me}** und **71** und Übersicht über die Bindungsparameter klassischer NHOs (**80**,^[285] **77**,^[234] **82**,^[288] **83**,^[289] **84**,^[248] **85**,^[239] **79**,^[239] **73**,^[232] **86**).^[287] Die thermischen Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt und nicht frei verfeinerte Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersichtlichkeit ausgeblendet. Ausgewählte Bindungslängen in [Å]: **70^{Ph}** (CCDC: 1965562): C1–C2 1.361(1), C2–C3: 1.435(1), C3–N1: 1.356(1), N1–N2: 1.324(1), N2–N3: 1.369(1), N3–C2: 1.399(1); **70^{Me}** (CCDC: 1965564): C1–C2 1.420(1), C2–C3 1.424(1), C3–C4 1.428(1), C3–N1 1.367(1), N1–N2 1.352(1), N2–N3 1.353(1), N3–C2 1.372(1); **71** (CCDC: 1965561): C1–C2 1.363(2), C2–C3 1.432(2), C3–N1 1.403(1), N1–C4 1.341(1), C4–N2 1.371(1), N2–C2 1.423(1).

Diese experimentellen Resultate wurden zudem durch quantenchemische Rechnungen an vereinfachten (m)NHO-Systemen untermauert. Diese zeigen, dass die Deprotonierung der Methylengruppe in 2-Position eines Pentamethylimidazolium Salzes deutlich thermodynamisch bevorzugt ist (21.8 kcal/mol; b3lyp/def2TZVPP). NRT-Rechnungen (NBO 6.0) zeigen in

Übereinstimmung mit der Mesoion-Klassifizierung, dass **70^s** und **71^s** nicht anhand einer einzelnen Lewis-Struktur ohne Ladungstrennung beschrieben werden kann. Bei Betrachtung der exocyclischen Doppelbindung überwiegt im Fall von **73** der C=CH₂-Doppelbindungscharakter deutlich (64 %) und 32 % werden einer Beteiligung von Resonanzstrukturen mit C-CH₂-Anteil zugeschrieben. Die mNHOs **70^s** und **71^s** zeigen eine deutlich stärkere Gewichtung der ylidischen Schreibweise des exocyclischen Fragmentes mit 57 % C=CH₂ und 43 % C-CH₂⁻.

6.3 Reaktivität

Um einen Einblick in die Reaktivität der mNHOs zu erhalten, wurden die Protonenaffinitäten (blyp/def2-TZVP) berechnet. Alle Systeme sind gemäß der Berechnung eindeutig vergleichbar mit klassischen NHOs (**77**, PA: 282.4), wobei der 5-methylsubstituierte mNHO **70^{Me}** (PA: 284.7) geringfügig basischer ist als das Phenyl-Derivat **70^{Ph}** (PA: 284.2). Die beiden Triazol-basierten mNHOs werden ihrerseits deutlich von dem aNHO **71** mit einer PA von 293.3 übertroffen. Experimentell lässt sich dieser thermodynamische Trend durch Deprotonierungsexperimente in d₈-THF belegen (Schema 54). So deprotoniert der mNHO **70^{Ph}** das Imidazoliumsalz **87** quantitativ unter Bildung des NHOs **77** und des Salzes **62^{Ph}**. **70^{Ph}** ist hingegen nicht in der Lage, das Imidazoliumsalz **69**(PF₆⁻) zu deprotonieren. Die Rückreaktion von **62^{Ph}** mit **71** unter Bildung des mNHO **70^{Ph}** ist quantitativ.



Schema 54. Deprotonierungs-Reaktionen zur Einschätzung der Basizität der mNHOs.

Die extreme Basizität des aNHO **71** zeigt sich, wenn eine Lösung der isolierten Verbindung über mehrere Tage bei Raumtemperatur bzw. mehrere Stunden bei erhöhter Temperatur (60 °C) gelagert wird. Es können bereits nach ca. zwei Stunden erste Anzeichen der Bildung eines Umlagerungsproduktes NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden (Abbildung 111).

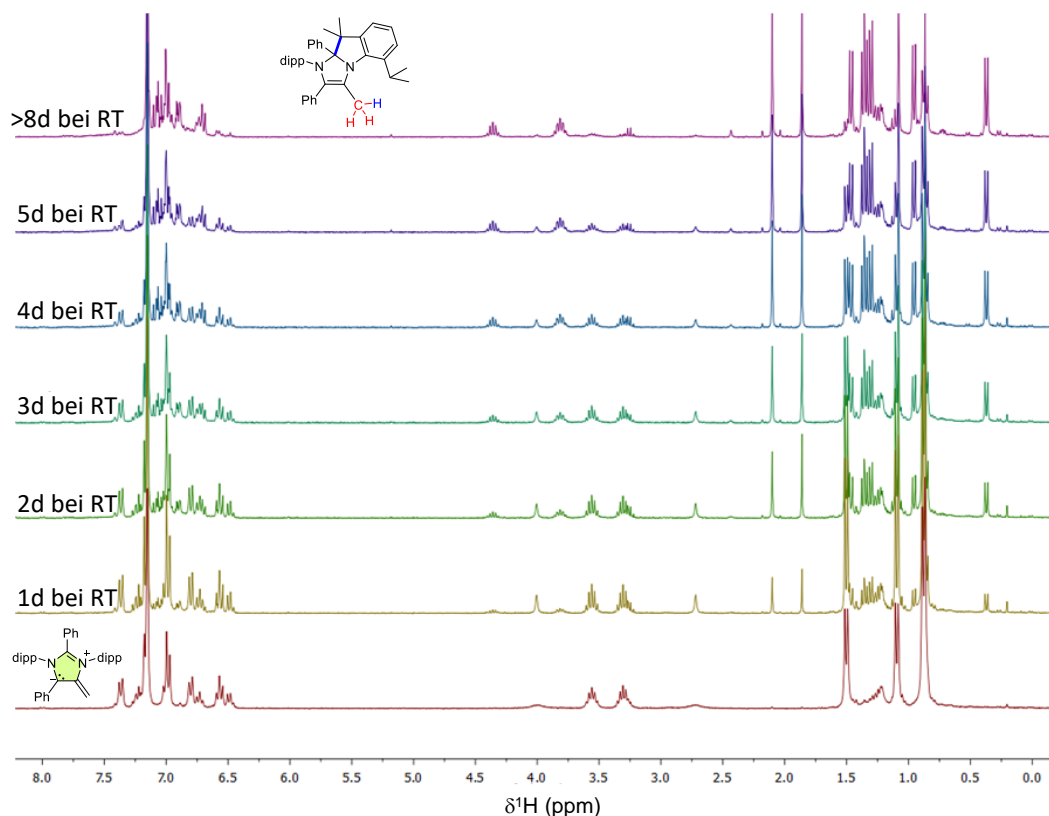


Abbildung 111. ^1H -NMR-spektroskopische Analyse der Reaktion von **71** zu **88** in C_6D_6 bei Raumtemperatur.

Es gelang, eine Festkörperstruktur des Umlagerungsproduktes **88** zu erhalten (Abbildung 112). Mechanistisch wird **88** durch die Deprotonierung (**89**) einer *iso*-Propylgruppe eines der Dipp-Substituenten durch die extrem basische CH_2 -Gruppe des NHO **71**, Rotation des Substituenten (**90**) und Addition auf die 2-Position des nun elektrophilen Imidazoliumgerüsts gebildet (Schema 55).

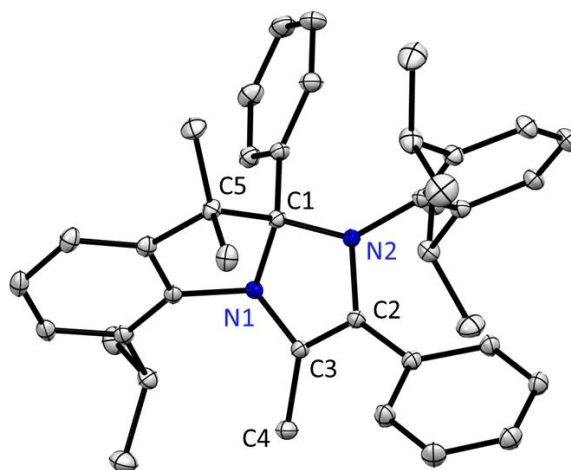
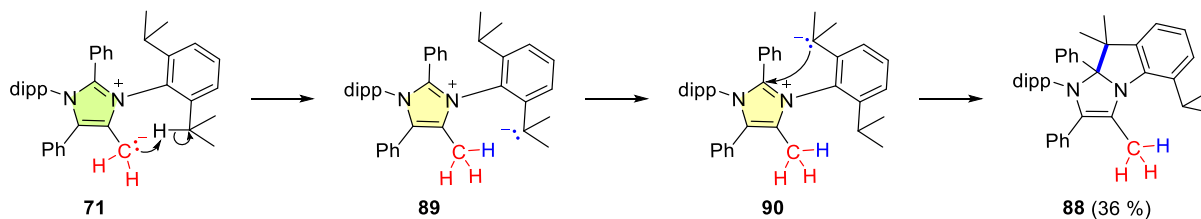
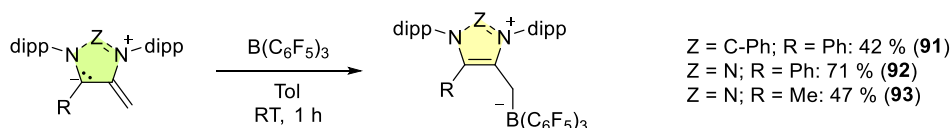


Abbildung 112. Molekülstrukturen von **88** (CCDC: 1965563) im Festkörper. Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersichtlichkeit ausgeblendet. Die thermischen Ellipsoide wurden auf 50 % Wahrscheinlichkeitsniveau dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen in [Å]: C1–N1 1.513(1), C1–N2 1.482(1), C1–C5 1.608(1), N2–C2 1.437(1), C2–C3 1.341(1), C3–N1 1.442(1), C3–C4 1.489(1).



Schema 55. Mechanistischer Vorschlag zu Bildung von **88** aus **71**.

Im Anschluss wurde die Reaktion der mNHOs gegenüber Lewis-Säuren untersucht und mit der borbasierten Lewis-Säure $B(C_6F_5)_3$ begonnen (Schema 56). Sowohl die beiden triazolbasierten mNHOs **70^{Ph}** und **70^{Me}** als auch der aNHO **71** reagieren wie erwartet unter Bildung der zwitterionischen Addukte **91–93**. Die Reaktionen verlaufen nahezu quantitativ (die moderaten Ausbeuten sind durch Verluste in der Kristallisation der Rohprodukte bedingt). Es konnten NMR-spektroskopisch keine Anzeichen für die Übertragung einer der Arylgruppen des Borans auf die mNHOs oder ähnliche Neben- bzw. Folgereaktionen beobachtet werden.



Schema 56. Reaktion der mNHOs/aNHO mit $B(C_6F_5)_3$.

Zur Absicherung der Konnektivität wurden Röntgeneinkristallstrukturen von zwei Vertretern (**91** und **93**) aufgenommen. Diese zeigen eindeutig die Koordination des Borans an die exocyclische CH_2 -Gruppe. In Übereinstimmung mit der Ausbildung einer C–B-Einfachbindung ist auch die C1–C2-Bindung der $B(C_6F_5)_3$ -Addukte mit 1.496(2) Å (**93**) bzw. 1.482(4) Å (**91**) deutlich länger als die $C=CH_2$ -Bindung der mNHOs. Durch den höheren Raumanspruch des C3-Substituenten ist die CH_2 -Gruppe im Fall von **91** weniger stark gegen die Ringebene des Heterocyclus verdreht als es in **93** der Fall ist.

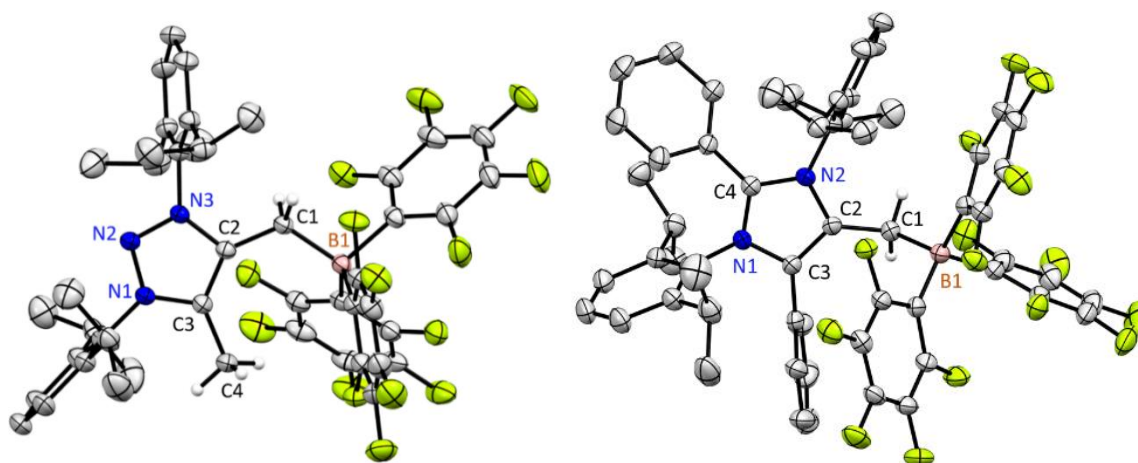
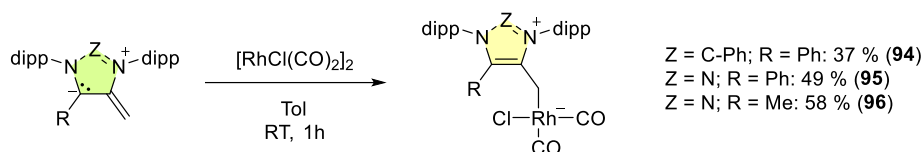


Abbildung 113. Molekülstrukturen der $B(C_6F_5)_3$ -Addukte **93** (links, CCDC: 1965567) und **91** (rechts, CCDC: 1965568) im Festkörper. Thermische Ellipsoide wurden auf 50 % Wahrscheinlichkeitsniveau dargestellt. Wasserstoffatome außer der C1 bzw. C4 CH_2/CH_3 -Gruppen und ein Molekül Toluol (**91**) wurden zur besseren Übersicht ausgeblendet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°]: **93**: B1–C1 1.660(2), C1–C2 1.496(2), C2–C3 1.384(2), C3–N1 1.366(2), N1–N2 1.327(1), N2–N3 1.328(1), N3–C2 1.374(2), C3–C4 1.490(2); **91**: C1–B1 1.661(5), C1–C2 1.482(4), C2–C3 1.368(4), C3–N1 1.393(4), N1–C4 1.349(4), C4–N2 1.356(4), N2–C2 1.400(4).

Um eine Aussage über die Gesamtdonoreigenschaften der mNHOs bzw. des aNHOs treffen zu können, wurden die entsprechenden $[\text{LRhCl}(\text{CO})_2]$ -Komplexe zur Bestimmung der TEP-Werte dargestellt (Schema 57).



Schema 57. Synthese der $[(\text{mNHO})\text{RhCl}(\text{CO})_2]$ -Komplexe zur Bestimmung der TEP-Werte der mNHOs.

Die Rhodiumkomplexe waren in mäßigen Ausbeuten durch die Reaktion der mNHOs mit dem dimeren Rhodiumvorläufer $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$ in Toluol als blassgelbe Feststoffe Ausbeuten zugänglich. Die vollständige Reihe isostruktureller Verbindungen **94** – **96** konnte mittels Röntgeneinkristallstrukturanalyse untersucht werden (Abbildung 114). Die Festkörperstrukturen zeigen, dass in allen drei Fällen die C1–C2-Bindung nahezu coplanar zur Cl–Rh–CO_{cis}-Achse liegt, was eine Vergleichbarkeit der Strukturen nahelegt. Alle drei Derivate weisen eine deutlich längere C1–C2-Bindung auf, die sogar länger ist als in **91** und **93**. Die Rh–C1-Bindungslängen [**95**: 2.151(2) Å; **96**: 2.137(2) Å; **94**: 2.158(4) Å] sind in ähnlichen Größenordnungen wie die bereits durch RIVARD *et al.* beschriebenen Komplexe klassischer NHOs (IPr–CH₂–[Rh]: 2.138(7) Å / IMes–CH₂–[Rh]: 2.176(3) Å).^[239] Die Rh–CO_{trans}-Bindungen (**95**: 1.882(2) Å; **96**: 1.871(2) Å; **94**: 1.892(2) Å) sind geringfügig kürzer als in den bereits beschriebenen Komplexen (IPr–CH₂–[Rh]–CO: 1.916(9) Å / IMes–CH₂–[Rh]–CO: 1.894(3) Å),^[239] was als Indiz für ein vergleichsweise elektronenreiches Metallzentrum interpretiert werden kann.

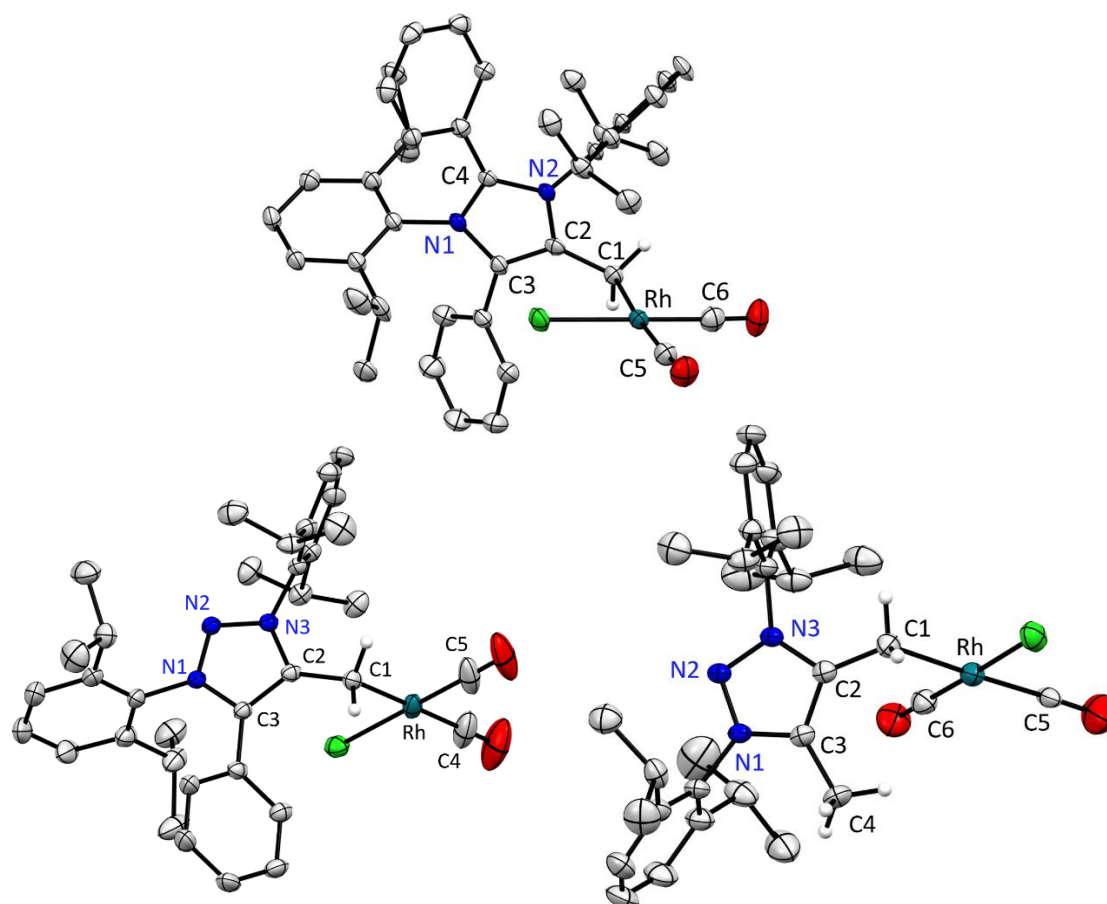


Abbildung 114. Molekülstrukturen von **94** (oben, CCDC: 1965568), **95** (unten links, CCDC: 1965565) und **96** (unten rechts, CCDC: 1965569) im Festkörper. Thermische Ellipsoide wurden auf 50 % Wahrscheinlichkeitsniveau dargestellt. Zur besseren Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffe (außer an C1 bzw. C4) ausgeblendet. Ausgewählte Bindungslängen in [Å] und Bindungswinkel [°]: **94**: C1–Rh 2.158(4), C5–Rh 1.892(2), C6–Rh 1.816(5), Rh–Cl 2.388(1), C1–C2 1.461(5), C2–C3: 1.375(5), C3–N1: 1.406(5), N1–C4 1.350(4), C4–N2 1.353(4), N2–C2: 1.394(5); **95**: C1–Rh 2.151(2), C4–Rh 1.882(2), C5–Rh 1.826(2), Rh–Cl 2.362(1), C1–C2 1.457(3), C2–C3 1.393(2), C3–N1 1.368(2), N1–N2 1.324(2), N2–N3 1.336(2), N3–C2 1.367(2); **96**: C1–Rh 2.137(2), C5–Rh 1.871(2), C6–Rh 1.795(2), Rh–Cl 2.3572(6), C1–C2 1.458(3), C2–C3 1.384(3), C3–N1 1.351(2), N1–N2 1.331(2), N2–N3 1.337(2), N3–C2 1.364(2), C3–C4 1.485(3).

Zur Bestimmung der TEP wurden sowohl ATR-IR-Spektren als auch IR-Spektren der Komplexe in CH_2Cl_2 -Lösung (1 mg/mL, Abbildung 115) bestimmt. Wie bereits zuvor gezeigt, sind NHOs stärkere Donoren als NHCs, insbesondere aufgrund ihrer zu vernachlässigenden π -Rückbindung mit dem Metallzentrum.^[236,239] Interessanterweise folgen die mNHOs/aNHO auch dem Trend der Gesamtdonoreigenschaften der Carbene, von denen sie abgeleitet wurden. So wurde für **IPr** ein TEP von 2051 cm^{-1} ,^[181] für das NHO **77** ein TEP von 2031 cm^{-1} , für das MIC ein TEP von 2046 cm^{-1} ,^[181] für das mNHO **70^{Ph}** ein TEP von 2030 cm^{-1} und für das aNHC ein TEP von 2039 cm^{-1} bestimmt,^[181] während für das aNHO (**71**) ein TEP von 2023 cm^{-1} gemessen wurde. Es kann vereinfacht angenommen werden, dass die CH_2 -Gruppe die Gesamtdonoreigenschaften innerhalb der Carbentrends um $\Delta\tilde{\nu}(\text{TEP}) = 20\text{ cm}^{-1}$ verstärkt (siehe Tabelle 4), ansonsten die Donorstärke des gebundenen Carbenbausteins an das Metallzentrum weitergibt. Die mNHOs sind folglich stärkere Donoren als klassische NHOs und werden nur von dem aNHO **71** übertroffen. Dieser stellt damit einen außergewöhnlich starken Donor dar, in dessen Größenordnung einige wenige π -donierende Carbodiphosphorane und Carbodicarbene liegen.^[194,290]

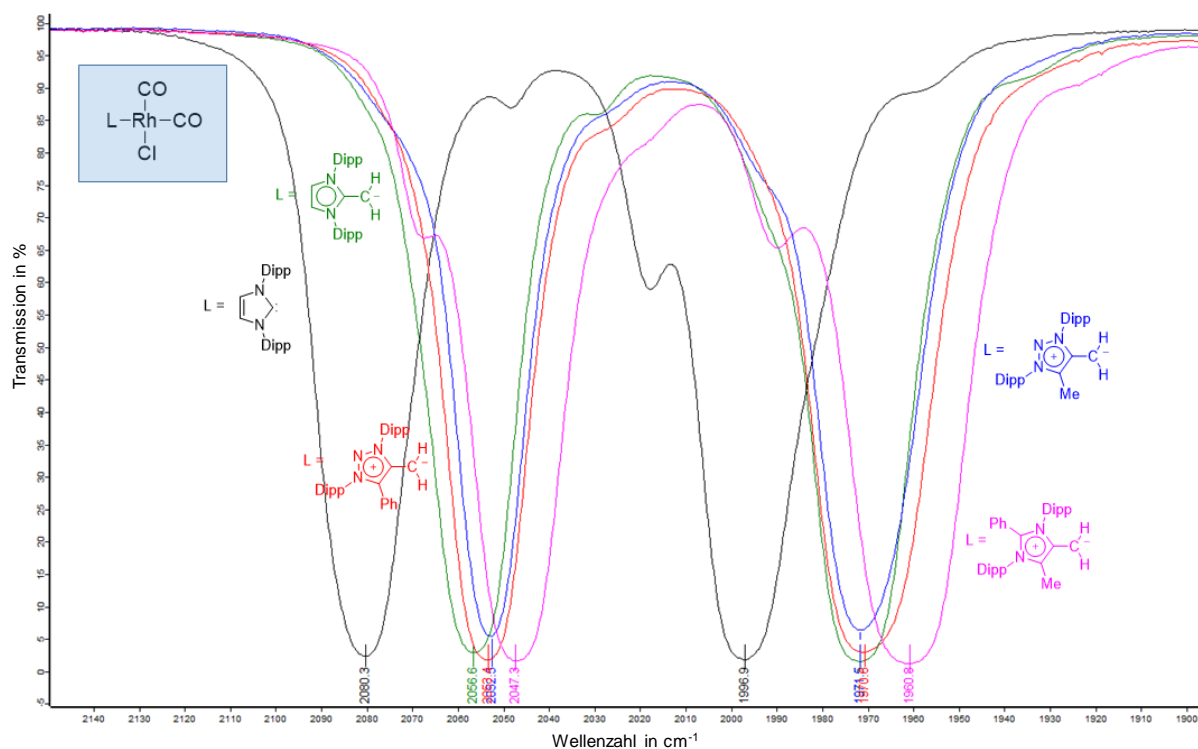


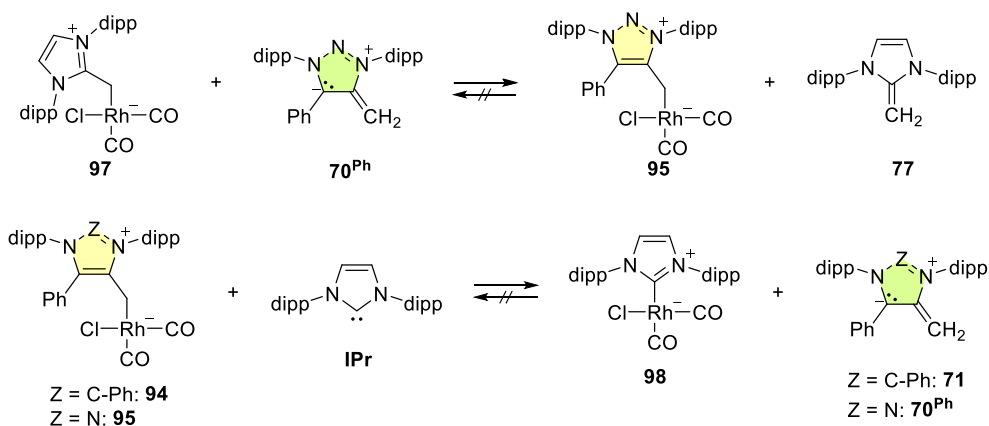
Abbildung 115. IR-Spektren der [LRhCl(CO)₂]-Komplexe in CH₂Cl₂-Lösung (Ausschnitt CO-Region).

Tabelle 4. Vergleich der Carbonylstreckschwingungen der [LRhCl(CO)₂]-Komplexe in CH₂Cl₂ und als Feststoff (ATR). Die TEP wurden nach der Formel $TEP = 0.8001 \tilde{\nu}_{av} + 420 \text{ cm}^{-1}$ berechnet.^[181,185]

ATR					
$\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}]$	2071.2	2045.1	2046.1	2046.1	2040.3
$\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}]$	1986.3	1966.1	1968.9	1962.2	1955.5
$\tilde{\nu}_{av}$	2028.8	2005.6	2007.5	2004.2	1997.9
TEP	2043.2	2024.7	2026.2	2023.5	2018.5
CH₂Cl₂-Lösung					
$\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}]$	2080.3	2056.6	2053.4	2052.5	2047.3
$\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}]$	1996.9	1971.5	1971.6	1971.5	1960.8
$\tilde{\nu}_{av}$	2038.6	2014.1	2012.5	2012.0	2004.1
TEP	2051.1	2031.4	2030.2	2029.8	2023.4
$\Delta\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}]$	9.8	8.5	5.0	7.8	6.2

Da der TEP zwar ein Maß darstellt, wie elektronenreich das Metallzentrum in Abhängigkeit des gebundenen Liganden ist, nicht aber die Stärke der M-L-Bindungen widerspiegelt, wurden Liganden-Konkurrenzexperimente durchgeführt (Schema 58). Es wurde ein Äquivalent des klassischen NHOs **77** mit dem Rh-Komplex **95** bzw. in der Rückreaktion ein Äquivalent von **97** mit einem Äquivalent des mNHOs **70^{Ph}** umgesetzt. Es zeigt sich, dass der mNHO nicht nur ein stärkerer Donor als der klassische NHO **77** ist, sondern diesen auch aus dessen Metallkomplexen verdrängt. Werden allerdings Rh-Komplexe der mNHOs (exemplarisch mit **95** durchgeführt) oder

auch des aNHOs (**94**) mit **IPr** umgesetzt, zeigt sich die instantane Bildung von **98**. Dies lässt den Schluss zu, dass die mesoionischen NHOs zwar stärkere σ -Bindungen ausbilden als die abgeleitet von NHOs, die NHC-Rh-Bindungen aufgrund ihres partiellen Doppelbindungscharakters und ihrer (schwachen) π -Rückbindung tatsächlich energetisch bevorzugt sind.



Schema 58. Liganden-Konkurrenzexperimente zur Abschätzung der M-L-Bindungsstärke in $[\text{LRhCl}(\text{CO})_2]$ -Komplexen.

Zusammenfassend wurde erstmals eine neue Klasse mesoionischer Verbindungen dargestellt, die als starke Basen, Nucleophile und außergewöhnlich starke Elektronendonoren eingesetzt werden können. Im Zeitraum der vorliegenden Dissertation wurde das hier vorgestellte Konzept bereits mehrfach in der Fachliteratur aufgegriffen und in einer Vielzahl unterschiedlicher Kontexte erfolgreich zum Einsatz gebracht.

7. Stabile Diazoalkene und deren Reaktivität

Die in diesem Kapitel vorgestellten Resultate sind bereits Teil der folgenden Publikationen:

P. W. Antoni, C. Golz, J. J. Holstein, D. A. Pantazis, M. M. Hansmann, *Nat. Chem.* **2021**, *13*, 587–593.

P. W. Antoni, J. Reitz, M. M. Hansmann, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 12878–12885.

Y. Kutin, J. Reitz, P. W. Antoni, A. Savitsky, D. A. Pantazis, M. Kasanmascheff, M. M. Hansmann, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 21410–21415.

Die Messungen der Kristallstrukturen der in diesem Kapitel vorgestellten Verbindungen erfolgten durch P. W. Antoni, Dr. C. Golz und Dr. J. J. Holstein. Dr. C. Golz, Dr. J. J. Holstein und Prof. C. Sindlinger haben die Strukturverfeinerung der vorgestellten Kristallstrukturen durchgeführt.

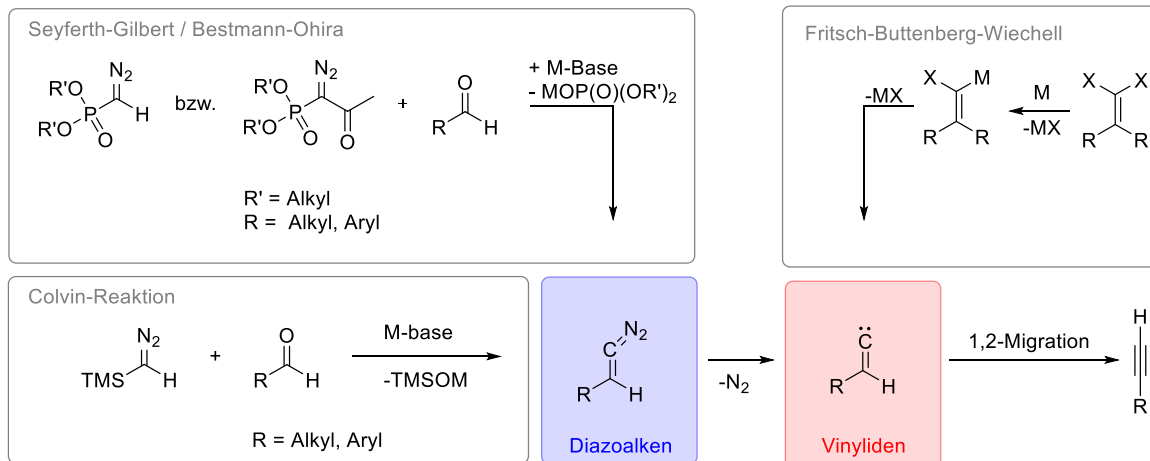
Die Untersuchung der Reaktivität der Triazol-basierten Diazoalkene wurde in enger Kooperation mit M. Sc. Justus Reitz durchgeführt. EPR-Messungen wurden von Dr. Yury Kutin aus dem Arbeitskreis von Prof. Dr. Müge Kasanmascheff durchgeführt. Daher werden diese Resultate im Kontext der vorliegenden Arbeit nur eingeschränkt diskutiert.

7.1 Konzept

Die Aktivierung kleiner Moleküle stellt eine attraktive Herausforderung für diverse Teilbereiche der Chemie dar. Die äußerst nukleophilen mNHOs können hier einen wichtigen Beitrag leisten, indem sie die Aktivierung reaktionsträger Elektrophile ermöglichen. Dabei ist zu beachten, dass die ungewöhnlich starke Polarisierung des Olefins außerdem die Stabilisierung höchst reaktiver Produkte ermöglichen kann und somit einen Zugang zu interessanten, zuvor nicht zugänglichen funktionellen Gruppen ermöglicht.

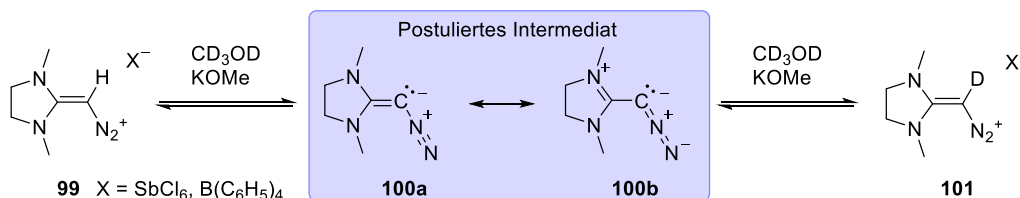
Als erstes Beispiel wurde in dieser Arbeit die Aktivierung von Distickstoffmonoxid (N_2O , Lachgas) untersucht. Typischerweise erfolgt bei dessen Aktivierung mit Übergangsmetallen der Transfer eines Sauerstoffatoms, wobei molekularer Stickstoff als Abgangsgruppe die Reaktion thermodynamisch begünstigt, oder die Übertragung des gesamten N_2O -Moleküls auf das Reagenz.^[291] Im Fall von NHO **77** war bereits bekannt, dass unter Bildung einer verbrückten Verbindung (**XCVI**) ein N_2 -Fragment transferiert werden kann.^[123] Eine Aktivierung von Distickstoffmonoxid, bei der beide Stickstoffatome transferiert werden, ist z. B. aus dem WISLICENUS-Prozess (Darstellung von Natriumazid aus Natriumamid und N_2O)^[292] oder aus der Reaktion mit MeLi unter Bildung von Diazomethan bekannt.^[293] Gelingt eine derartige Reaktion mit einem mNHO, würde dies gleichzeitig den Zugang zu zwei zuvor vollständig unbekanntem Verbindungsklassen, Diazoalkenen und Vinylidenen eröffnen. Es könnten erstmalig stabile Diazoalkene dargestellt werden. Diese sind im Gegensatz zu ihren wohl bekannten, gesättigten Analoga, den Diazoalkanen, typischerweise nicht isolierbar. Das einzige spektroskopisch charakterisierte Beispiel ist $F_2C=C=N_2$, das in Matrix-Isolationsstudien durch Reaktion von Stickstoff mit Difluorvinyliden^[294] dargestellt und nachgewiesen werden konnte.^[295,296] Die Difluorsubstitution ist notwendig, um das Reaktionsprodukt kinetisch zu stabilisieren und die 1,2-Migration zu unterdrücken. Diazoalkene werden auch in einer Vielzahl wichtiger organischer Namensreaktionen als kurzlebige Intermediate postuliert (Schema 59), die schnell unter Verlust von Stickstoff zerfallen und das entstehende Singulett-Vinyliden abreagiert. Bekannte Beispiele

hierfür sind die Seyferth-Gilbert-Homologisierung,^[297] die Bestmann-Ohira-Reaktion^[298] oder die Colvin-Reaktion.^[299] Bei letzterer konnte durch Tieftemperatur-NMR-Studien und DFT-Studien gezeigt werden, dass der erste Reaktionsschritt (Peterson-Olefinierung) geschwindigkeitsbestimmend ist und alle weiteren Reaktionsschritte, wie die Bildung des Vinylidens oder die 1,2-Migration, sehr schnell verlaufen.^[300]



Schema 59. Übersicht über Reaktionen, die zur intermediären Bildung von Diazoalkenen oder Vinylidenen führen.

Einen interessanten Hinweis auf stabile Diazoalkene lieferte 1985 K. BOTT,^[301,302] der die Reaktion von resonanzstabilisierten Vinyl Diazonium-Kationen untersuchte (Schema 60). Er konnte zeigen, dass in einer d_4 -MeOD-Lösung bei Zugabe einer Base ein H/D-Austausch stattfindet. Da keine Freisetzung von Stickstoff festgestellt werden konnte, ging er davon aus, dass das gebildete Diazoalken ausreichend resonanzstabilisiert ist, dass kein direkter Verlust von N_2 stattfindet. Es existieren gleichwohl keine Charakterisierungsdaten des intermediär gebildeten Diazoalkens.



Schema 60. Von BOTT *et al.* beschriebener H/D-Austausch an einer Vinyl Diazonium-Verbindung unter basischen Bedingungen.^[301]

Weitere Versuche, Diazoalkene durch die Deprotonierung von Vinyl Diazoniumsalzen herzustellen, waren nicht erfolgreich.^[303] Auch bei der Dimerisierung von 1,1-Dihaloalkenen durch Metallierung bzw. Deprotonierung von Haloalkenen werden Vinylidene oder zumindest deren Carbenoidanaloga als reaktive Zwischenstufen angenommen.

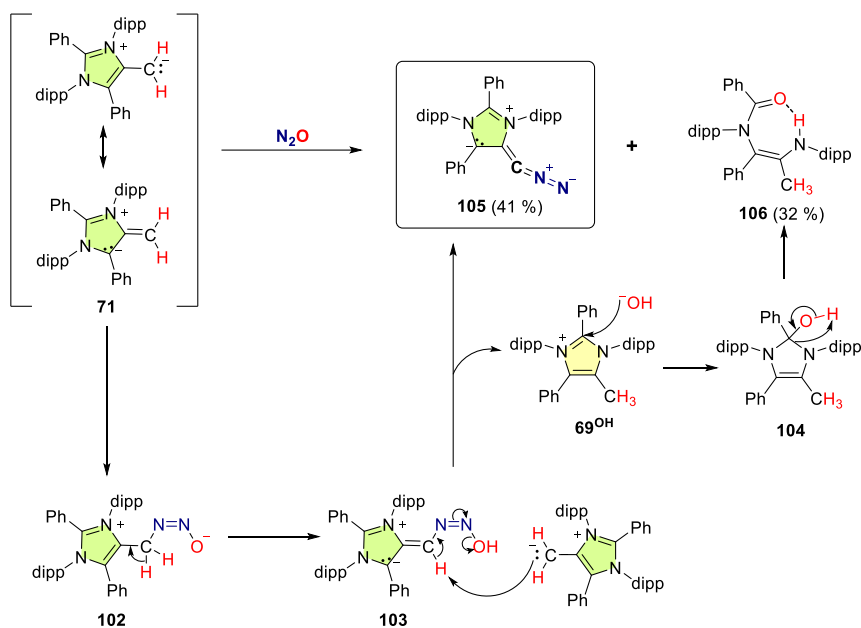
Dementsprechend würde der Zugang zu isolierbaren Diazoalkenen einen einfachen, metallfreien Zugang zur Chemie von Vinylidenen ermöglichen. Zudem ist die gesamte Folgechemie der Diazoalkene im Hinblick auf die Reaktivität des CN_2 -Fragmentes bislang vollständig unbekannt.

7.1 Synthese und Struktur stabiler Diazoalkene

7.1.1 Synthese und Struktur eines α NHO basierten Diazoalkens

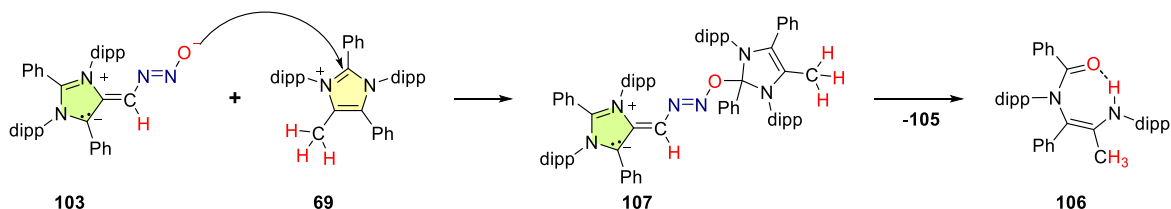
Da N_2O ein sehr schlechtes Nukleophil ist, für dessen Aktivierung klassischerweise z. B. Lithiumamide eingesetzt werden, wurden erste Reaktivitätsstudien mit dem am meisten nukleophilen α NHO **71** durchgeführt. Wird eine THF-Lösung bei -78°C mit einer Atmosphäre N_2O versetzt und in einem geschlossenen Druckschlenkrohr langsam auf Raumtemperatur erwärmt, kann zunächst eine Farbänderung von tiefgrün (α NHO **71**) über braun nach violett beobachtet werden. NMR-Analysen zeigen die Bildung eines 1:1-Gemischs aus dem Amid **106** und einer Verbindung mit intaktem Imidazol-Kern und einem ungewöhnlich verschobenen quartären Kohlenstoffatom [$\delta(^{13}\text{C}) = 31.1 \text{ ppm}$], die zudem eine sehr intensive IR-Bande bei 1944 cm^{-1} aufweist. Das Amid **106** konnte durch mehrfaches Waschen des Produktgemischs mit Pentan leicht abgetrennt werden. Aus dem aufgereinigten Produkt gelang es, für eine Röntgenstrukturanalyse taugliche Kristalle zu erhalten. Diese bestätigt eindeutig die Struktur des ersten raumtemperaturstabilen Diazoalkens **105** (Diskussion der Bindungsparameter siehe Abbildung 116).

Es ist anzunehmen, dass die Reaktion zur Bildung des Diazoalkens **105** dabei in drei Schritten (Schema **61**) verläuft. Zunächst greift der α NHO **71** nukleophil das äußere Stickstoffatom des Distickstoffmonoxids nukleophil an, wobei ein Alkandiazotat **102** gebildet wird. Es erfolgt ein intramolekularer Protonentransfer, der zur Bildung von **103** führt. Dieses Intermediat kann auf zwei Wegen weiter reagieren. Eine Möglichkeit besteht in einer C-H-Deprotonierung durch ein weiteres Äquivalent des stark basischen **71**, unter Abspaltung eines Hydroxidions und Bildung des Diazoalkens **105**. Das in organischen Lösungsmitteln schlecht stabilisierte und daher ebenfalls sehr nukleophile Hydroxidion könnte an die C2-Position des im vorherigen Schritt gebildeten Imidazoliumsalzes **69** addieren. Eine Ringöffnung des nicht-aromatischen Intermediats **104** führt in einem letzten Schritt zur Bildung des stöchiometrischen Nebenprodukts **106**. Zur Untermauerung dieses mechanistischen Vorschlags wurde **71** mit einem Überschuss Wasser zur Reaktion gebracht, was ebenfalls in der Bildung des Amids **106** in guten Ausbeuten resultierte.



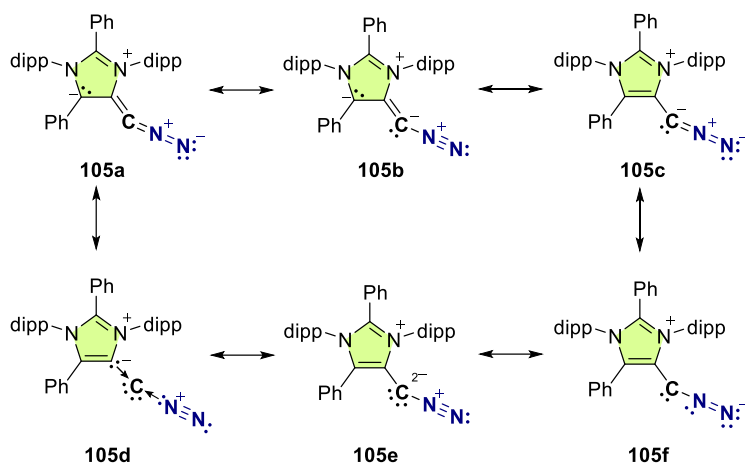
Schema 61. Mechanistischer Vorschlag zur Reaktion des aNHO **71** mit N_2O unter Bildung des ersten isolierbaren Diazoalkens **105** und des Amids **106**.

Es ist allerdings ebenso denkbar, dass bereits das Diazo-Hydroxid **103** auf ein, zuvor durch Deprotonierung von **69** gebildetes Imidazoliumsalz addiert, um Addukt **107** zu bilden (Schema 62). Dieses fragmentiert unter simultaner Bildung des Diazoalkens **105** und des Amids **106**. Eine Differenzierung der beiden vorgeschlagenen Reaktionsmechanismen ohne die Isolation der Schlüsselintermediate ist kaum möglich. In dem Fall der Triazol-abgeleiteten Diazoalkene (siehe unten) ist ein bimolekularer Aktivierungsmechanismus analog Schema 62 nicht möglich.



Schema 62. Alternativer mechanistischer Vorschlag zur Bildung des Amids **106**.

Die Bindungssituation der Diazoalkene lässt sich durch eine Vielzahl verschiedener mesomerer Resonanzstrukturen veranschaulichen (Schema 63). Diese reichen von Diazozwitterionen (**105a**, **105c**) über Diazoniumzwitterionen (**105b**, **105e**), ein zwitterionisches Carben (**105f**) bis hin zu einem Carbon (**105d**).



Schema 63. Übersicht über die mesomeren Resonanzstrukturen des Diazoalkens **105**.

Um eine möglichst akkurate Beschreibung des CN_2 -Fragments zu ermöglichen, wurde auf eine Reihe unterschiedlicher spektroskopischer Techniken zurückgegriffen. Es ist an dieser Stelle hervorzuheben, dass bis zur Veröffentlichung dieser Arbeiten kein Beispiel eines raumtemperaturstabilen Diazoalkens und dementsprechend keine Einkristallröntgenstrukturanalyse bekannt war. Es gelang durch Abkühlen einer gesättigten 1:3 Et_2O :Pentan-Mischung auf $-40\text{ }^\circ\text{C}$ Einkristalle zu erhalten, die allerdings aufgrund von signifikanter Verzwilligung nur mäßige Qualität aufwiesen. Eine Strukturlösung und Verfeinerung eines solchen Datensatzes war möglich, die zwar vergleichsweise große ADPs aufweist, aber abgesehen davon akzeptable Charakteristika ($d_{\text{min}} = 0.84\text{ \AA}$, $R_{\text{int}} = 6.89\%$, $R_1 = 7.14\%$) zeigen, die längstens ausreichen, um eine ausführliche Diskussion der Strukturparameter der neuen Verbindungsklasse durchzuführen.

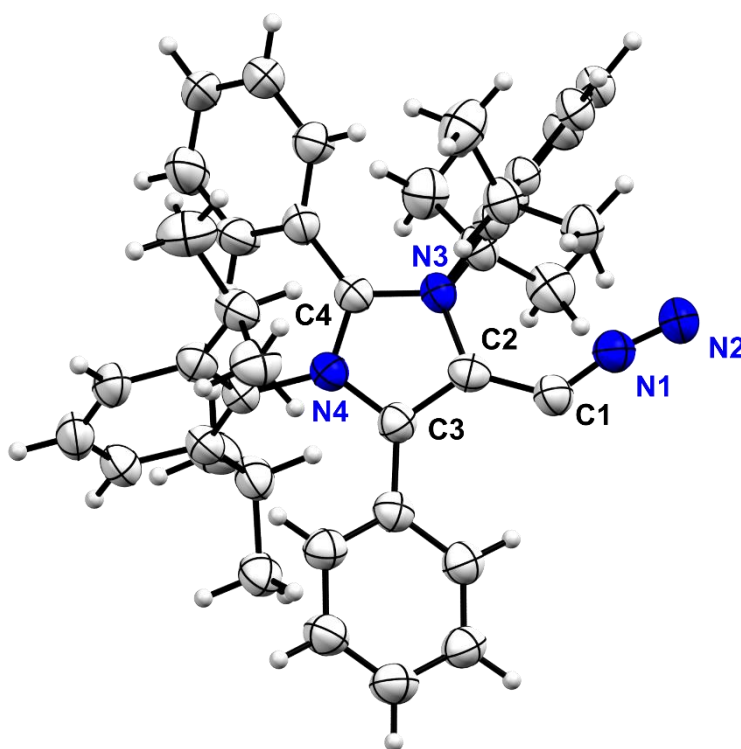


Abbildung 116. Molekülstruktur von **105** (CCDC: 2013705) im Festkörper. Thermische Ellipsoide wurden auf 50 % Wahrscheinlichkeitsniveau dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen in [\AA] und Bindungswinkel in

[°]: N1–N2 1.184(7); N1–C1 1.257(7); C1–C2 1.391(8); C2–C3 1.413(7); C3–N4 1.388(7); N4–C4 1.334(6); C4–N3 1.351(6); N3–C2 1.409(7); <C2–C1–N1 124.3(5); <C1–N1–N2 169.2(5).

Es fällt unmittelbar auf, dass das Diazoalken-Fragment in einer gebogenen Konformation [C2–C1–N1: 124.3(5)°] vorliegt, nicht wie oft in Lehrbüchern gezeichnet, linear. Zudem weist die Verbindung im Vergleich zu allen in der CCD hinterlegten Strukturen mit C–C-Fragment die längste N–N-Bindung auf [N1–N2: 1.184(7) Å, Median der hinterlegten Strukturen 1.119 Å, Abbildung 117 oben]. Auch in einer zweidimensionalen Auftragung der C–N- und N–N-Bindungslängen (Abbildung 117 unten) nimmt **105** eine außergewöhnliche Position mit einer vergleichsweise kurzen C–N-Bindung [C1–N1: 1.257(7) Å] und der langen N1–N2-Bindung ein. Diese Auftragung lässt leicht eine Gruppierung der Strukturen nach Bindungssituation in dem betrachteten Fragment zu. So sind im oberen linken Quadranten Diazoniumverbindungen mit einer C–N-Einfachbindung und einer N–N-Dreifachbindung zu finden. Im unteren linken Quadranten sammeln sich Diazoalkane, die gleichzeitig kurze C–N-, wie auch N–N-Bindungslängen aufweisen, in Übereinstimmung mit einer Formulierung mit zwei Doppelbindungen ($R_2CC=N^+=N^-$). Es existieren sehr wenige Festkörperstrukturen, die der hier beschriebenen Struktur ähnlich sind und im unteren rechten Quadranten zu finden sind. Die strukturell ähnlichsten Vertreter sind nahezu ausschließlich metallierte Diazoalkane, bei denen der elektropositive Substituent zur Ansammlung signifikanter Ladungsdichte auf dem CN_2 -Fragment führt (siehe Abbildung 117, rechts). Als Vergleich sei an dieser Stelle noch auf die Bindungsdaten des Diazomethans aus Mikrowellenspektren hingewiesen, welches eine C–N-Bindungslänge von 1.32 Å und eine N–N-Bindungslänge von 1.12 Å aufweist.^[304] Des Weiteren ist in **105** die C1–C2-Bindung [1.391(8) Å] im Vergleich zu **71** (1.363(2) Å) leicht verlängert, liegt aber weiterhin zwischen einem klassischen Alken (1.34 Å) und einer sp^2 – sp^2 -Einfachbindung (1.47 Å).

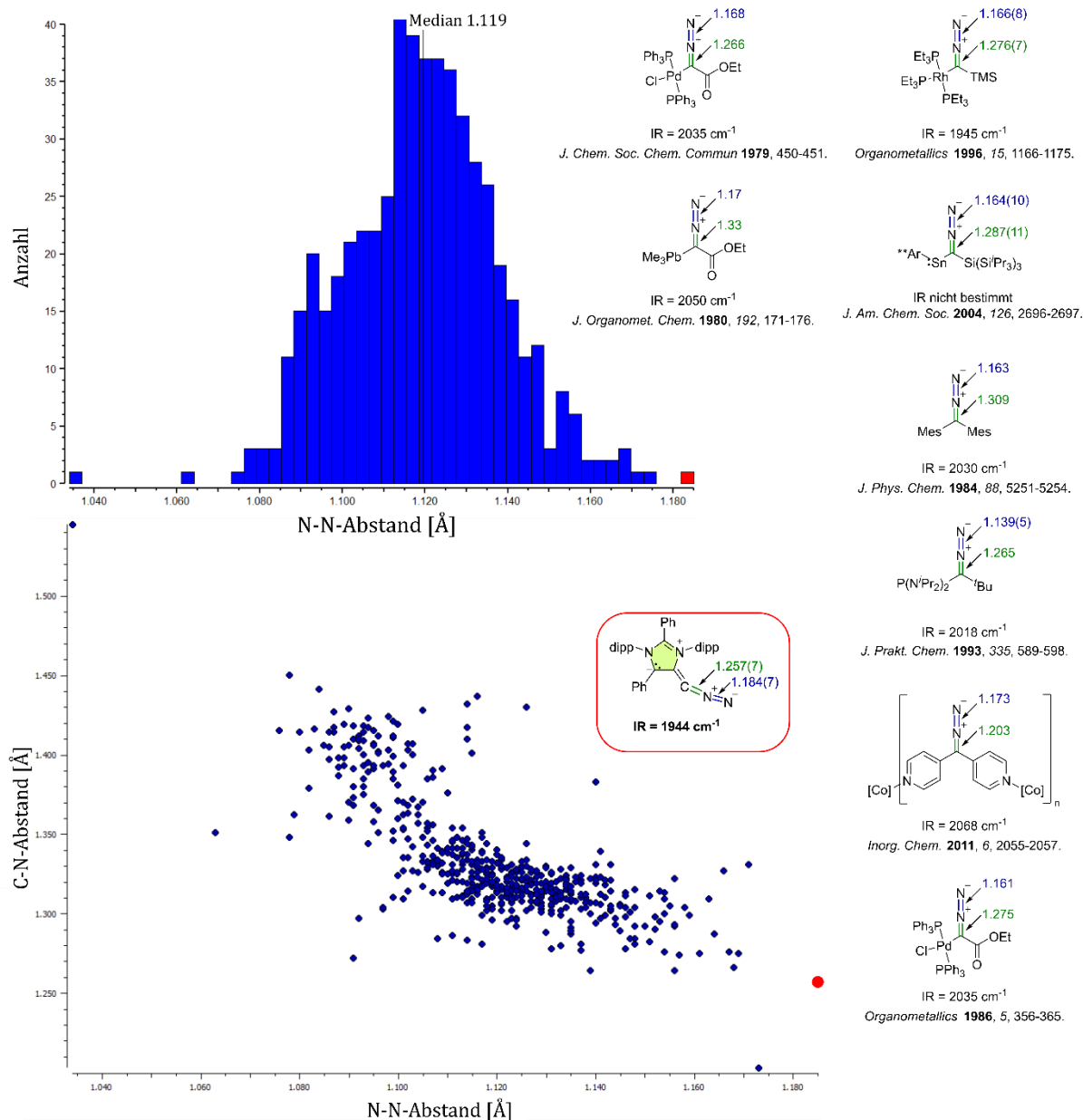


Abbildung 117. Vergleich der N-N-Bindungsängen zwischen allen Strukturen mit C-N-N-Fragmenten, die in der CCD hinterlegt sind (oben). Auftragung der C-N-Bindungslänge gegen die N-N-Bindungslänge in allen Fragmenten mit C-N-N-Konnektivität in der CCD (unten). Zudem sind am nächsten vergleichbare Strukturen mit den entsprechenden Bindungsängen in [Å] und IR-Streckschwingungen des C-N-N-Fragments abgebildet.^[305]

Das IR-Spektrum von **105** weist eine äußerst ungewöhnliche CNN-Streckschwingung auf, die mit $\tilde{\nu}_{\text{asym}}(\text{CNN}) = 1944 \text{ cm}^{-1}$ (1951 cm⁻¹ in THF Lösung) in einem seltenen Bereich liegt (Abbildung 118). Klassische organische Diazoverbindungen zeigen intensive Banden zwischen 2017 cm⁻¹ und 2180 cm⁻¹, während Diazonium Salze zu noch höheren Wellenzahlen von $\tilde{\nu}_{\text{asym}}(\text{CNN}) = 2137 \text{ cm}^{-1} - 2306 \text{ cm}^{-1}$ verschoben sind.^[306] Tatsächlich sind die einzigen Diazoverbindungen mit $\tilde{\nu}_{\text{asym}}(\text{CNN}) < 2000 \text{ cm}^{-1}$ Organometallverbindungen wie (Me₃Pb)₂CN₂ oder (MeHg)₂CN₂.^[307] Diese Verbindungen weisen ähnlich wie das von uns isolierte Diazoalken eine hohe Elektronendichte auf dem CN₂-Fragment auf, die zu einer Verminderung der N-N-Bindungsstärke, bei gleichzeitiger Erhöhung der C-N-Bindungsstärke führt. Im Gegensatz zu der Erklärung der Abnahme der Wellenzahlen der Steckschwingungen in der Reihe $\tilde{\nu}_{\text{asym}}(\text{M}_2\text{CNN})$: M

= Si>Ge>Sn>Pb ist es im Fall der Diazoolefine nicht möglich, über eine Zunahme der effektiven Masse der Bindungspartner zu argumentieren.

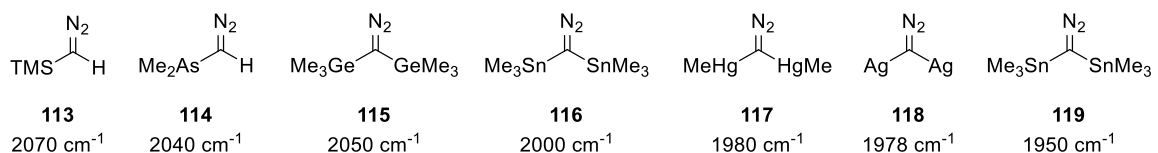
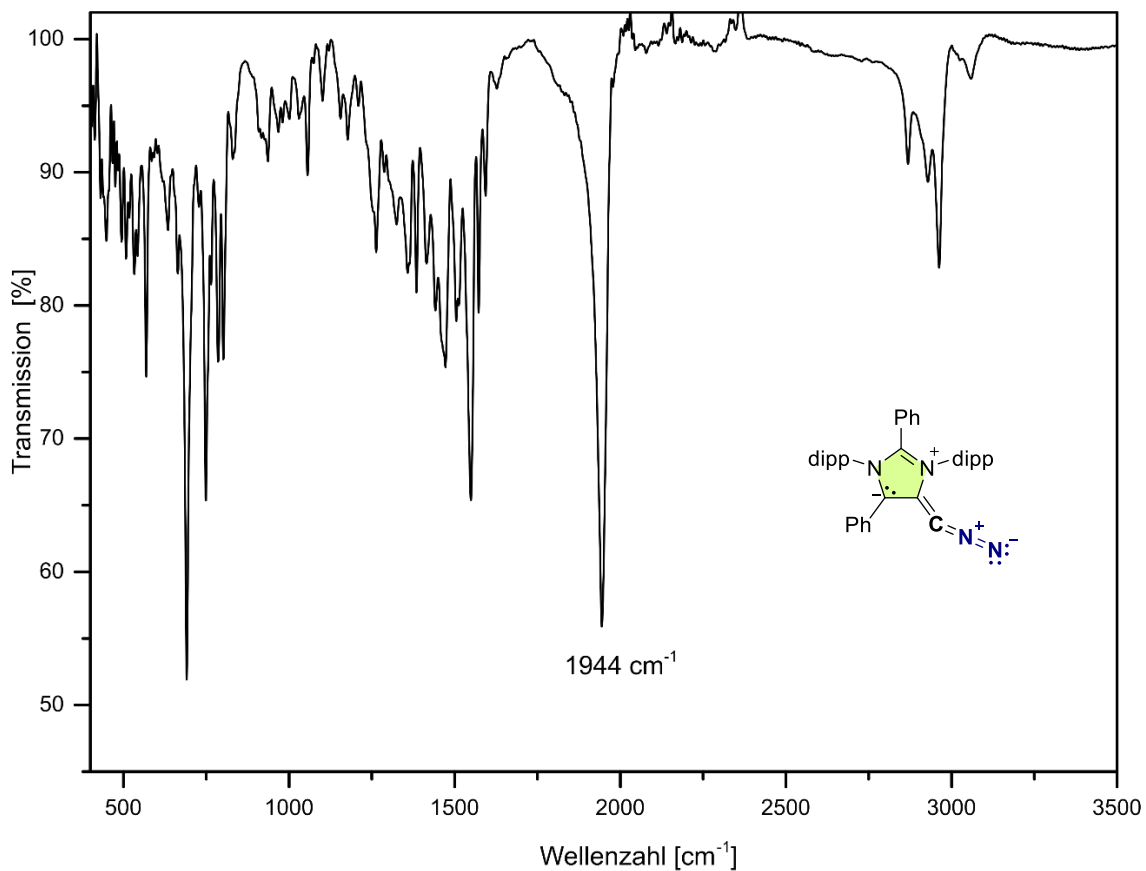
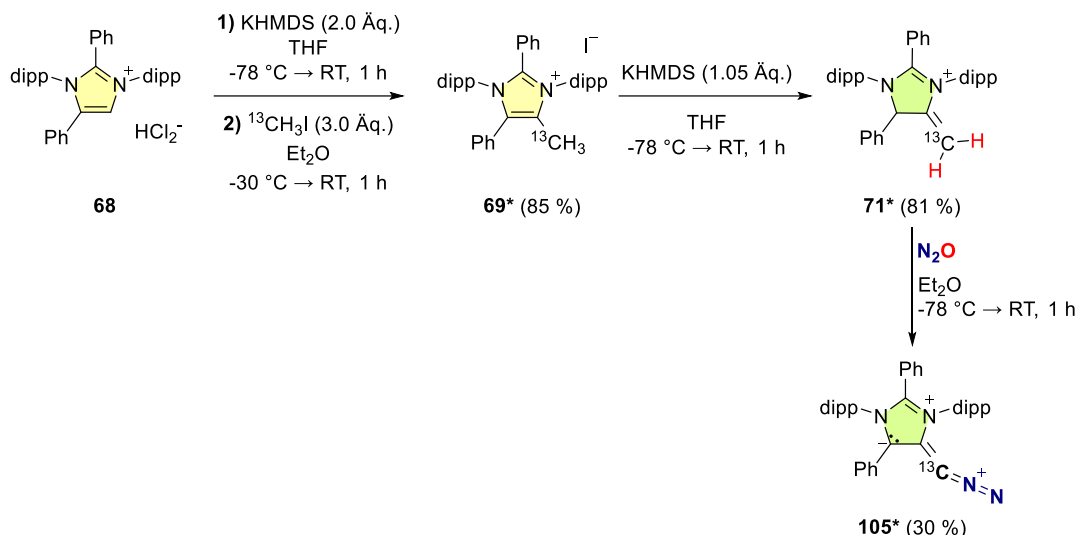


Abbildung 118. ATR-IR-Spektrum des amorphen Feststoffs von **105** (oben). Vergleich mit asymmetrischen Streckschwingungen elektronenreicher Diazoalkane (unten).^[307]

Auch NMR-spektroskopische Untersuchungen von **105** zeigen einzigartige Eigenschaften. So weist das ¹³C-NMR Spektrum ein relativ breites, intensitätsschwaches Signal bei $\delta(^{13}\text{C}) = 31.1$ ppm auf. Basierend auf der Auswertung der 2D-NMR-Daten wurde es dem CNN-Fragment zugeordnet. Um diese Zuordnung weiter abzusichern, wurde über drei Stufen ausgehend von **68** die am exocyclischen Kohlenstoffatom ¹³C-markierte Verbindung **105*** dargestellt (Schema 64).



Schema 64. Synthese des ^{13}C -markierten Diazoalkens **105***.

Wie in Abbildung 119 gezeigt, weist die markierte Verbindung ein sehr intensives Singulett bei $\delta(^{13}\text{C}) = 31.1\text{ ppm}$ auf, das die Zuordnung eindeutig belegt. Die Hochfeldverschiebung dieses Signals ist am ehesten vergleichbar mit Diazomethan [$\delta(^{13}\text{C}) = 23.1\text{ ppm}$].^[306]

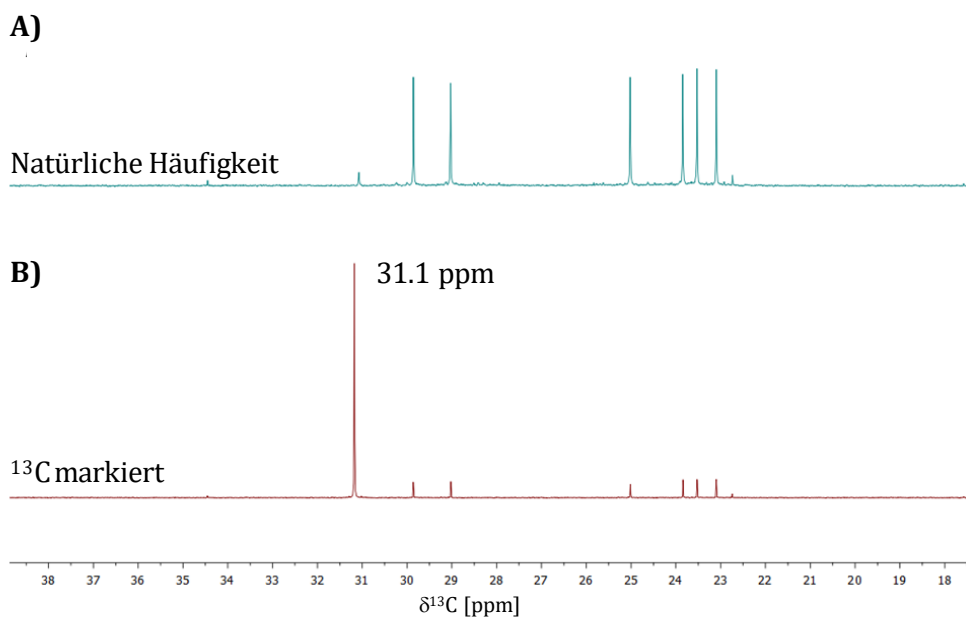


Abbildung 119. Vergleich der Alkylregion des ^{13}C -NMR-Spektrums von **105** und **105***.

Die ^{13}C -Isotopenmarkierung ermöglicht zusätzlich eine Analyse der $^1J(^{13}\text{C}-^{13}\text{C})$ -Kopplungskonstante, welche mit 66 Hz auf eine $\text{sp}^2\text{-sp}^2$ -Bindung hinweist (siehe Abbildung 120). Hervorzuheben ist der Vergleich zu dem *en route* dargestellten ^{13}C -markierten **71***, welches eine Kopplungskonstante $^1J(^{13}\text{C}-^{13}\text{C}) = 81\text{ Hz}$ aufweist, analog zu der C1-C2-Bindungslänge der Festkörperstrukturen auf eine Bindung mit höherem s-Orbitalcharakter im aNHO im Vergleich zum Diazoalken hinweist.

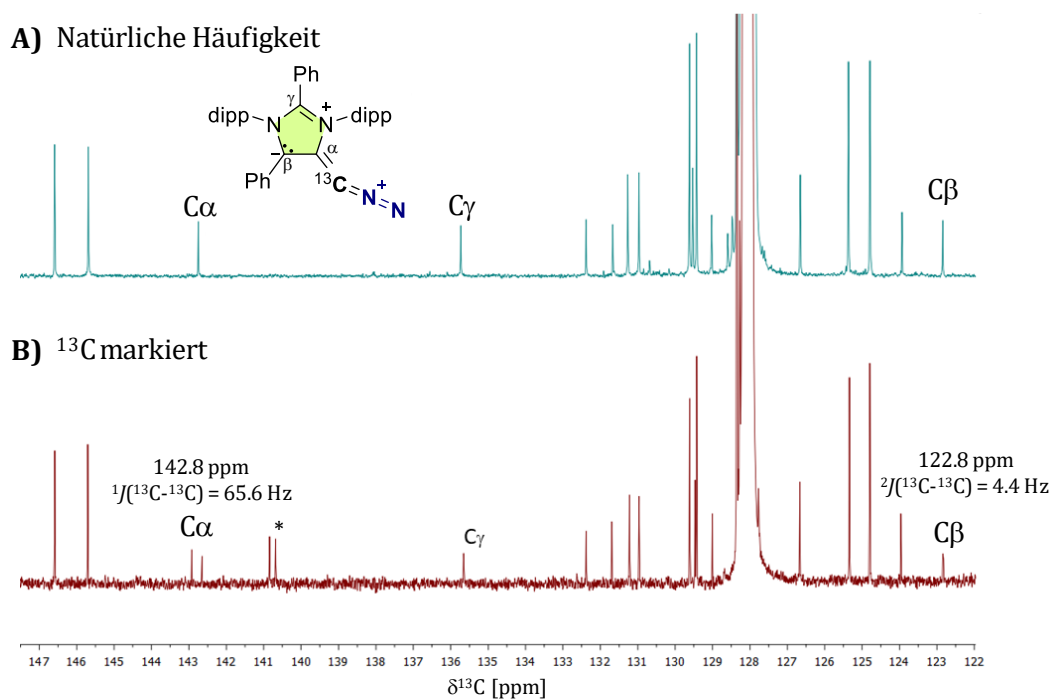


Abbildung 120. Vergleich der aromatischen Region des ^{13}C -NMR-Spektrums von **105** (oben) und **105*** (unten). Geringfügige Verunreinigung durch ein ^{13}C -markiertes Nebenprodukt sind durch ein * gekennzeichnet.

Neben der Zuordnung der Kohlenstoffatome erleichterte die ^{13}C -Markierung auch die Auswertung zusätzlich aufgenommener ^{15}N - und ^{14}N -NMR-Spektren (Abbildung 121). Die ^{15}N - und ^{14}N -NMR-Messungen wurden dankenswerterweise von Prof. Dr. Wolf Hiller durchgeführt. Diese erlauben ein tieferes Verständnis der Bindungssituation der Stickstoffatome des CN_2 -Fragments. Neben einem N_2 -Signal (resultierend aus einer Sättigung des Lösungsmittels mit Stickstoff aus der Gloveboxatmosphäre) konnten wie erwartet vier intensive NMR-Signale (zwei unterschiedliche Imidazolium-Stickstoffatome und das CN_2 -Fragment) detektiert werden. Die Zuordnung der Signale gelang durch die Aufnahme eines ^{15}N -NMR-Spektrums der ^{13}C -markierten Substanz, die eine Bestimmung der $^nJ(^{13}\text{C}, ^{15}\text{N})$ -Kopplungskonstanten erlaubt und einem Abgleich mit DFT-Berechnung der Verschiebungen (GIAO: b3lyp/6-311+G(2d,p)). Beachtlicher Weise liegt das Signal des inneren Stickstoffs (N1) in einem gewöhnlichen Bereich $\delta(^{15}\text{N}) = 256.7$ ppm [$^1J(^{13}\text{C}, ^{15}\text{N}) = 14.7$ Hz], im Vergleich zu einer Reihe klassischer Diazoverbindungen [siehe Abbildung 122, $\delta(^{15}\text{N}) = 230 - 310$ ppm]. Währenddessen ist N2 mit $\delta(^{15}\text{N}) = 282.4$ ppm [$^2J(^{13}\text{C}, ^{15}\text{N}) = 5.7$ Hz] deutlich weniger stark verschoben, als man es für herkömmliche Diazoverbindungen erwarten würde [$\delta(^{15}\text{N}) = 320$ ppm – 445 ppm]. Hieraus resultiert auch eine geringe Verschiebungsdifferenz von $\Delta\delta(^{15}\text{N}) = 25.7$ ppm. Diese Ergebnisse sind am ehesten mit der von LORBERTH *et al.* beschriebenen Verbindung $(\text{Me}_3\text{Pb})_2\text{CN}_2$ vergleichbar,^[307] bei welcher die Autoren die ungewöhnlichen Messwerte mit einer Ladungsdelokalisierung über das gesamte π -MO des CN_2 -Fragments und damit einem Ausgleich der Ladungsdichte und Hybridisierung erklärten.

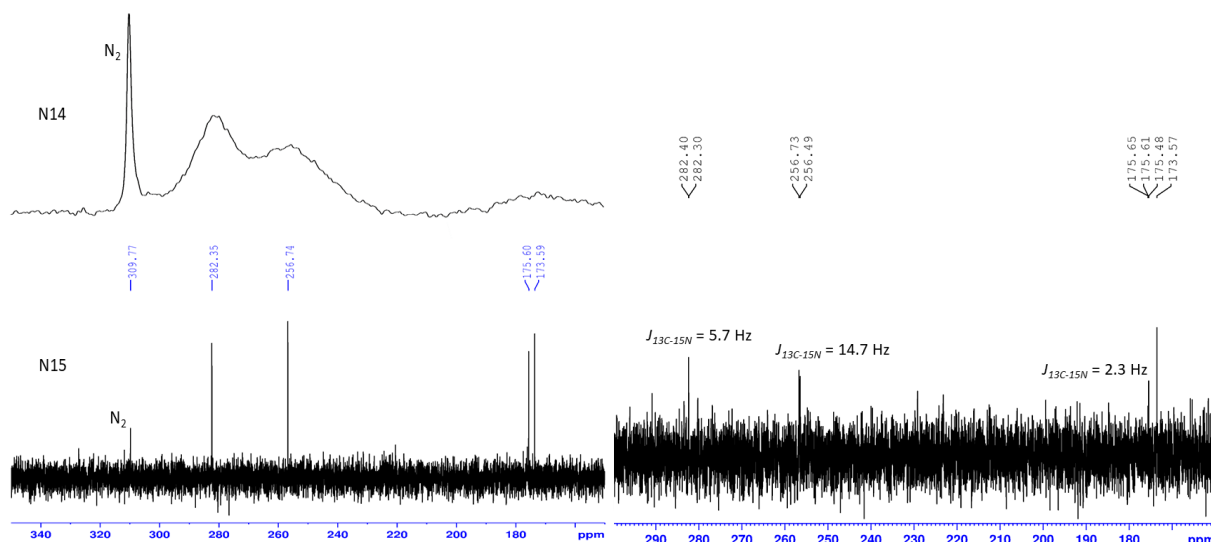


Abbildung 121. ^{14}N -NMR-Spektrum (oben; 28.9 MHz) und ^{15}N -NMR-Spektrum (unten; 60.8 MHz) von **105** bei Raumtemperatur in d_8 -THF (referenziert gegen liq. NH_3 , links). Das Signal bei 309.8 ppm (vs. NH_3) oder -70.7 ppm (vs. CH_3NO_2) wurde gelöstem Stickstoff zugeordnet (Literaturwert: ^{14}N δ = -72.0 in THF vs. CH_3NO_2)^[308] aus der Probenvorbereitung in einer Stickstoff-Glovebox. B: ^{15}N -NMR-Spektrum (60.8 MHz, 298 K) der ^{13}C markierten Verbindung **105*** in d_8 -THF [referenziert gegen NH_3 (l)].

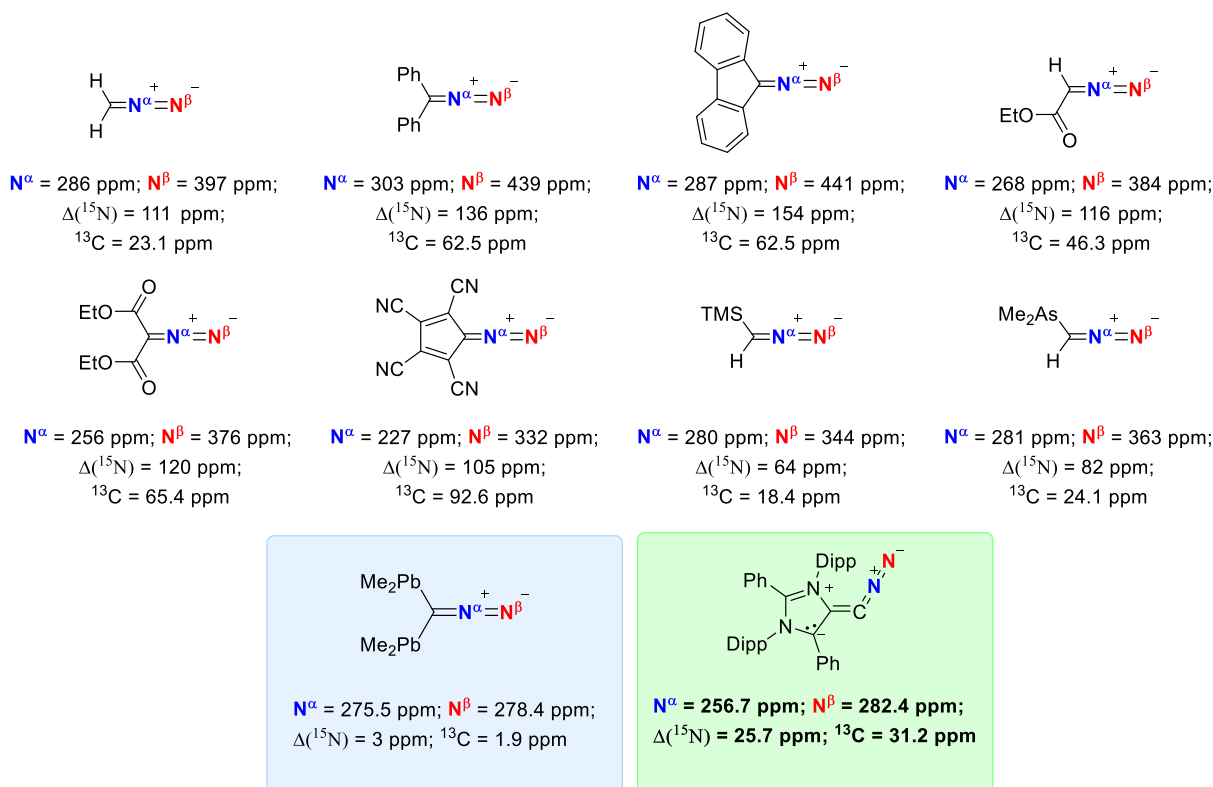


Abbildung 122. Vergleich zwischen ^{15}N - und ^{13}C -NMR-Verschiebungen verschiedener literaturbekannter Diazoverbindungen und **105**.^[309]

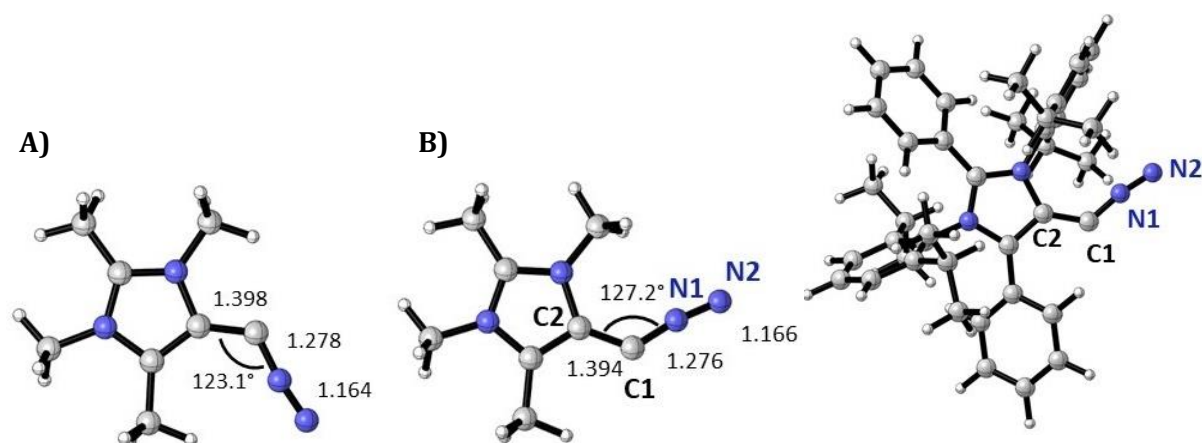
Um die erhaltenen experimentellen Daten weiter einordnen zu können, wurden diverse quantenchemische Rechnungen durchgeführt, wobei im Rahmen dieser Arbeit lediglich auf die Resultate der durchgeführten DFT-Rechnungen eingegangen wird. Weitergehende CASSCF und

DLPNO-CCSD(T) wurden von Herrn Dr. D. A. Pantazis (MPI Mühlheim) durchgeführt und interpretiert.

Als Grundlage für die *in silico* Analyse wurde zunächst eine Geometrieoptimierung benötigt, die die erhaltene Festkörperstruktur möglichst gut widerspiegelt, und die es ermöglicht, Frequenzrechnungen durchzuführen, deren Resultate mit den experimentellen Spektren gut übereinstimmen. Es wurden sowohl einige Rechnungen auf dem vollen System durchgeführt als auch auf einem deutlich vereinfachten Modellsystem (*N*-Dipp und *C*-Phenyl- durch Methylgruppen ersetzt). Im Fall des vereinfachten Systems wurden zudem zwei Isomere berechnet, deren reine Existenz bereits als ein Hinweis auf einen (partiellen) Doppelbindungscharakter des C=C=N₂-Fragmentes angesehen werden kann. Beide Isomere sind in diesem Fall nur um $\Delta G = 2$ kcal verschieden, was auch erklären kann, warum keine spektroskopischen Hinweise auf das Vorliegen verschiedener *E/Z*-Isomere gefunden werden konnten. Dass das CN₂-Fragment in der Festkörperstruktur von **105** in Richtung des sterisch recht anspruchsvollen *N*-dipp-Substituenten verdreht ist, lässt sich dadurch erklären, dass unter dem π -System des *N*-dipp-Fragments eine aus der Ebene des Heterocyclus zugängliche, aber nach außen abgeschirmte Tasche vorliegt, während eine Drehung in die andere Richtung durch den in der Ebene befindlichen *C*-Ph-Substituenten blockiert wird. Die aus den Geometrieoptimierungen resultierenden Strukturparameter sind in Tabelle 5 und Tabelle 6 zusammengefasst. Es wurde der Effekt einer Auswahl unterschiedlicher Funktionale, Dispersionskorrektur und einiger Basissätze evaluiert.

Tabelle 5. Übersicht über eine Auswahl der Ergebnisse der Geometrieoptimierung von **105**.

Methoden	C1-C2	C1-N1	N1-N2
Experimentell (105)	1.391(8)	1.257(7)	1.184(7)
b3lyp/def2-TZVPP	1.384	1.268	1.148
b3lyp-gd3bj/ def2-TZVPP	1.384	1.271	1.147
Bp86/def2-TZVPP	1.386	1.276	1.164

Tabelle 6. Übersicht über die Resultate der Geometrieoptimierung der vereinfachten Systeme **105^{v1}**/**105^{v2}**.

Methode	C1-C2	C1-N1	N1-N2	C2-C1-N1
Experimentell (105)	1.391(8)	1.257(7)	1.184(7)	124.3(5)
b3lyp/def2-TZVPP	A: 1.397	1.271	1.148	122
	B: 1.393	1.268	1.150	127
b3lyp-gd3bj/ def2-TZVPP	A: 1.396	1.271	1.147	122
	A: 1.396	1.272	1.147	122
b3lyp/cc-pVTZ	B: 1.392	1.270	1.150	126
	B: 1.394	1.274	1.157	125
TPSSH/def2-TZVP	B: 1.395	1.277	1.170	127
B3PW91/cc-PVTZ	A: 1.395	1.270	1.146	122
	B: 1.390	1.267	1.149	127
bp86/6-31G(d)	B: 1.397	1.282	1.178	127
bp86/def2-TZVPP	A: 1.398	1.278	1.164	123
	B: 1.394	1.276	1.166	127

Es zeigte sich, dass die Vorhersage der IR-Streckschwingung äußerst stark von der N–N-Bindungslänge des CN₂-Fragments abhängt. Eine längere N–N-Bindung korrelierte deutlich mit einer reduzierten Wellenzahl. Dementsprechend führen Geometrien mit einer eher kurzen N–N-Bindung, wie z. B. die Strukturen die mittels b3lyp/def2-TZVPP erhalten wurden, zu hohen Wellenzahlen verglichen mit den experimentellen Resultaten. Auch die Anwendung tabellierter Korrekturfaktoren (0.963 für b3lyp/def2-TZVPP) kompensierte die Abweichung nicht ausreichend. Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass auch Frequenzrechnungen, die die erhaltene Festkörperstruktur als Eingabe nutzen, deutlich von den experimentell erhaltenen IR-Daten abweichen. Hier wird die Streckschwingung aufgrund der sehr langen N–N-Bindung deutlich unterschätzt. Da dies nicht spezifisch für eine Funktional-Basissatz-Kombination ist (IR-Streckschwingung nach Anwendung der entsprechenden Skalierungsfaktoren: b3lyp/def2-TZVPP: 1861 cm⁻¹; b3lyp/cc-pVTZ: 1874 cm⁻¹; b3lyp/6-31G*: 1966 cm⁻¹; M06-2X/cc-pVTZ: 1857 cm⁻¹; b3pw91/cc-pVTZ: 1881 cm⁻¹), kann zumindest in Frage gestellt werden, ob die mittlere angegebene Bindungslänge der Festkörperstruktur (1.184(7) Å) zutreffend ist. Es ist zu beachten, dass der experimentelle Fehler vergleichsweise groß ist und auch Bindungslängen, die in der Berechnung der IR-Spektren deutlich bessere Resultate liefern (1.16 Å – 1.17 Å), in der 3σ-Umgebung der experimentell ermittelten Parameter liegen. Erstaunlicherweise konnte eine gute Übereinstimmung mit dem relativ günstigen GGA Funktional bp86 erzielt werden, weswegen dieses weiterhin zur Optimierung der Geometrien im Rahmen dieses Projektes genutzt wurde.

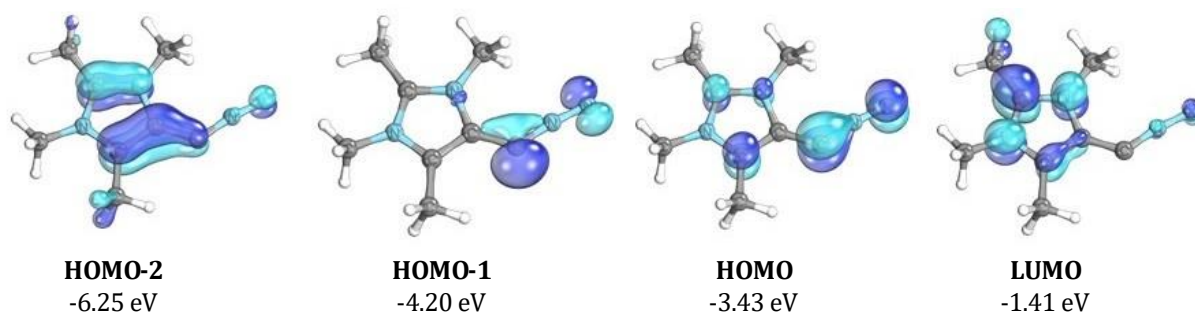


Abbildung 123. Darstellung der Molekülorbitale von **105^v** (Optimierung: bp86/def2-TZVPP; Visualisierung: b3lyp/def2-TZVP,

Eine Analyse der mittels DFT generierten Molekülorbitale belegt (Abbildung 123), dass es sich bei dem HOMO um ein π -Typ-Orbital handelt, das maßgeblich auf der CN-Bindung, mit invertierter Phase auf dem äußeren Stickstoffatom des CN₂-Fragments und zu geringen Teilen auf dem Heterocyclus lokalisiert ist. Bei dem LUMO handelt es sich um ein π^* -Orbital des Heterocyclus. Von besonderem Interesse ist das HOMO-1. Dieses kann als freies Elektronenpaar am Kohlenstoff der CN₂-Einheit verstanden werden, das in der Ebene des Heterocyclus liegt. Der Raum, den es um das Kohlenstoffatom einnimmt, bildet die Grundlage für die Abwinkelung des Diazoalken-Strukturmotivs. Währenddessen liefert das HOMO-2 mit einem ausgeprägten π -Orbital, das das CN-Kohlenstoffatom mit dem Heterocyclus verbindet, einen weiteren Hinweis darauf, dass es sich bei der hier beschriebenen Verbindungsklasse tatsächlich um ein Diazoalken handelt. Diese Parameter spiegeln sich auch in WIBERG-Bindungs-Indices und natürlichen Ladungen wider. So sammelt sich eine signifikante Ladungsdichte (*natural charges*) an C1 (–0.26e) und N2 (–0.20e). Gleichzeitig weisen alle drei Bindungen des Diazoalkens WIBERG-Bindungs-Indices auf, die zwischen einer Einfach- und Doppelbindung liegen (C–C: 1.4, C–N: 1.5, N–N: 2.1). Zudem zeigt eine NBO-Analyse ein mit 1.56e besetztes C(sp²)-Orbital an C1 und zwei π -Bindungen mit einer Besetzung von 1.6e (C1=C2) bzw. 1.8e (C1=N1), die von einem hohen Anteil an Drei-Zentren-Vier-Elektronen- π -Interaktionen begleitet werden.

An dieser Stelle ist zudem ein Verweis zu Arbeiten von FRENKING *et al.* von Interesse,^[310] die bereits vorhersagten, dass Diazoalkene stabil sein könnten, diese jedoch in Analogie zu Carbonen als divalente Kohlenstoff(0)-Verbindung $[(L)->C<-N_2]$ interpretierten. Die sehr lange N–N-Bindung (das Modell würde eine N–N-Dreifachbindung vorhersagen) in Kombination mit einer kurzen C–N-Bindung, extrem niedrigen Wellenzahlen der CNN-Streckschwingung und deutlich hochfeldverschobenen ^{15}N -NMR-Daten sprechen gegen diese Beschreibung. **105** kann eher als Addukt eines CN_2 -Fragments an einen aNHC $[(aNHC)->C=N=N]$ angesehen werden, was sich auch in einer ehe niedrigen Dissoziationsenthalpie in $^1aNHC+^3CN_2$ ^[311] von $\Delta G = 74.3$ kcal/mol widerspiegelt. Dennoch wird die von FRENKING *et al.* vorgeschlagene Interpretation von Bedeutung sein, um die Reaktivität der Diazoalkene mit Ambiphilen zu erklären (siehe unten). Auch TD-DFT Berechnungen, deren Resultate mit den experimentellen UV-Vis-Spektren übereinstimmen (Abbildung 124), weisen auf einen L– CN_2 -Charakter hin. So werden zwei intensive Banden bei 522 nm (experimentell: 529 nm) und 396 nm (experimentell 411 nm) vorhergesagt. Der erste Übergang resultiert hierbei aus einem reinen HOMO-LUMO-Übergang, während der zweite Übergang aus mehreren kleineren Beteiligungen zusammengesetzt ist, die alle einen Transfer von Elektronendichte von dem CN_2 -Fragment auf den Imidazoliumheterocyclus gemeinsam haben.

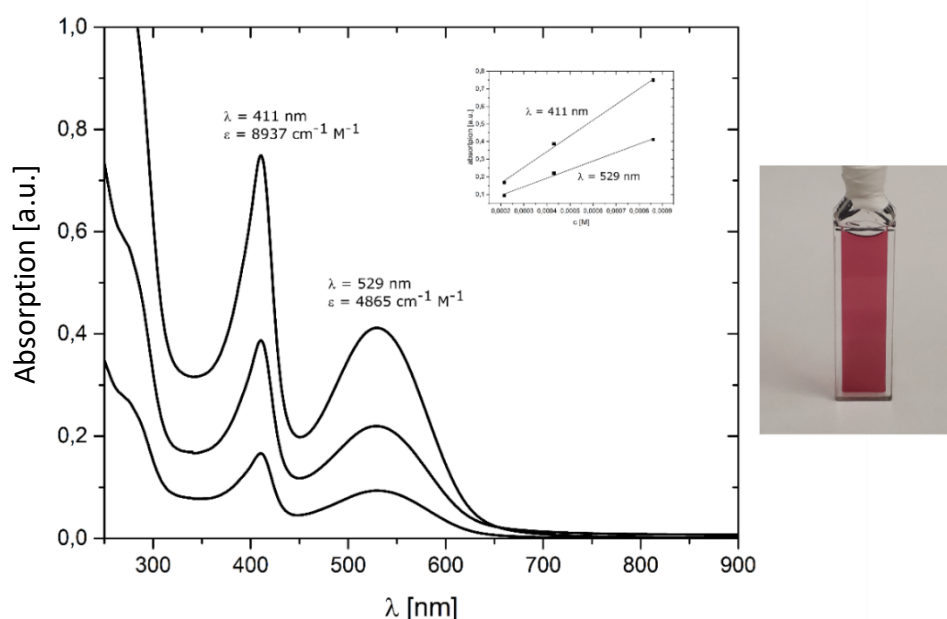
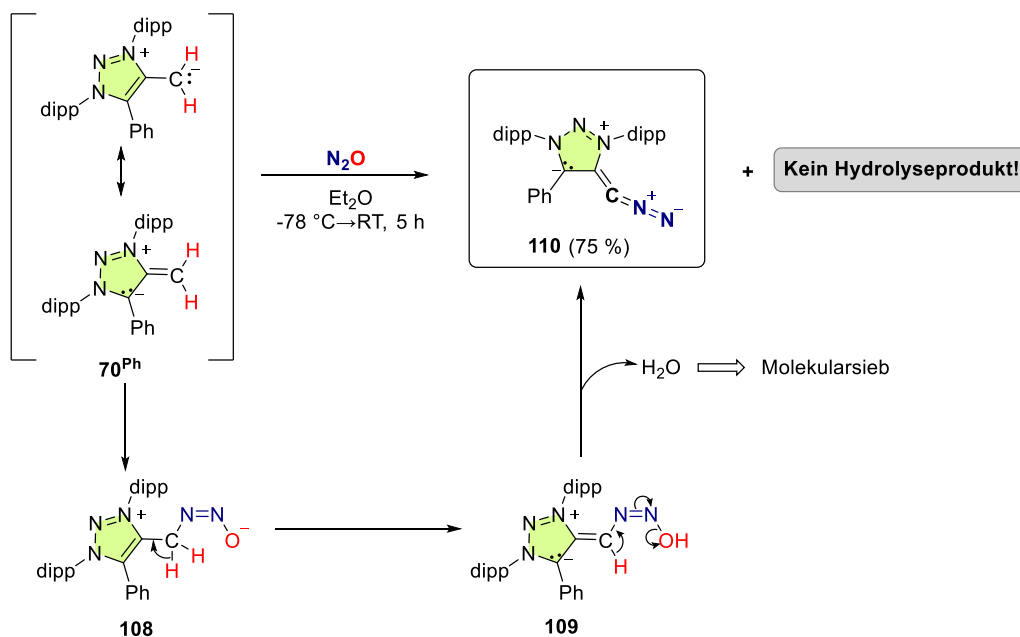


Abbildung 124. UV-Vis-Spektrum von **105** in THF und Küvette mit entsprechender Lösung.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass auch die quantenchemische Analyse mittels KOHN-SHAM-DFT eindeutige Hinweise darauf liefert, dass es sich bei der hier erstmalig beschriebenen Verbindungsklasse um ein Diazoalken handelt, auch wenn die C=C-Doppelbindung stark polarisiert ist und die Verbindung gleichermaßen als aNHC→ CN_2 -Addukt verstanden werden kann.

7.1.2 Synthese und Struktur eines mNHO basierten Diazoalkens

Nachdem es gelang, erstmalig ein raumtemperaturstabilen Diazoalken zu isolieren, drängte sich die Frage auf, ob diese Aktivierung von N_2O auch mit anderen NHOs möglich ist. Dementsprechend wurde die Reaktivität der triazolbasierten mNHOs mit N_2O untersucht. Hierfür wurde zunächst die Lösung des mNHO **70^{Me}** bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ mit einer Atmosphäre N_2O auf Raumtemperatur aufgewärmt. Die Farbe der Lösung wechselte von intensiv orange zu dunkelbraun bis schwarz und trotz diversen Versuchen, ein Produkt zu isolieren, konnte NMR-spektroskopisch nur eine vollständig unselektive Zersetzung festgestellt werden. Wird hingegen eine dunkel-violette Lösung von **70^{Ph}** unter einer Atmosphäre N_2O langsam von $-78\text{ }^\circ\text{C}$ auf Raumtemperatur aufgewärmt, kann ein Farbwechsel von dunkelviolett nach orange/braun festgestellt werden. Wird die Reaktion in Pentan durchgeführt, kann der Lösungsüberstand abgenommen werden und das Diazoalken **110** als orangegelber Feststoff in guter Ausbeute (bis zu 65 %) isoliert werden (Schema 65). Die Verwendung des triazolbasierten mNHOs erlaubt es, zudem eine deutliche Limitierung der Synthese von **105** zu adressieren. Während bei der Synthese von **105** die Ausbeute durch die stöchiometrische Bildung des Hydrolyseproduktes **106** auf 50 % limitiert ist und aus der Zugabe eines Trocknungsmittels (Molekularsieb, Na_2SO_4) keine Verbesserung der Ausbeute resultierte, können diese Schwierigkeiten in der Synthese von **110** wie folgt umgegangen werden. Hier ist der nukleophile Angriff auf das mittlere Stickstoffatom (N_2) des Triazoliumsalses im Vergleich zu einem Angriff auf die elektrophile C5-Position eines Imidazoliumsalses ungünstig. Dies wiederum ermöglicht es, durch kurze Reaktionszeiten das Maß an Hydrolyse des Produktes (das Diazoalken **110** ist sowohl wasser- als auch luftempfindlich) zu reduzieren. Zudem weist der mNHO **70^{Ph}** eine deutlich bessere Löslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln auf als das Reaktionsprodukt **110**, sodass es unter den Reaktionsbedingungen (in Pentan oder Et_2O) ausfällt und auch dadurch weniger empfindlich gegenüber in Lösung befindlichem Wasser ist. Daneben konnte gezeigt werden, dass im Fall der Triazolsysteme die Hydrolyse ausreichend langsam ist, sodass eine weitere Verbesserung der Ausbeute durch Zugabe von 4 Å-Molekularsieb erzielt werden kann (bis zu 75 %).



Schema 65. Synthese von **110** und mechanistischer Vorschlag zur Reaktion von **70^{Ph}** mit N_2O .

Das ATR-IR-Spektrum von **110** zeigt eine intensive Bande bei $\tilde{\nu} = 1955 \text{ cm}^{-1}$, die wie die analoge Bande von **105** nicht im klassischen Bereich der CN_2 -Streckschwingung organischer Diazo-Verbindungen liegt, aber um 11 cm^{-1} zu längeren Wellenzahlen verschoben ist. Dies lässt sich auf eine geringfügig schwächere Polarisierung der olefinischen Doppelbindung durch den Triazol mNHO im Vergleich zu dem stärker polarisierten aNHO **71** zurückführen, wodurch Resonanzstrukturen mit Diazoniumanteil deutlich weniger begünstigt sind. Das ^{13}C -NMR-Signal der CN_2 -Einheit von **110** ist ebenfalls hochfeldverschoben ($\delta^{13}\text{C} = 33.7 \text{ ppm}$ vs. **105** $\delta^{13}\text{C} = 31.1 \text{ ppm}$). Es konnten auch in diesem Fall alle fünf Stickstoffatome in ^{15}N -NMR-Studien nachgewiesen und durch den Vergleich mit einer ^{13}C -markierten Probe und quantenchemischen Rechnungen zugewiesen werden. Die beiden Signale des Diazoalkens (N1: 255.0 ppm und N2: 288.7 ppm) liegen sehr nahe an den NMR-Verschiebungen, die für **105** (N1: 256.7 ppm und N2: 282.4 ppm) bestimmt wurden.

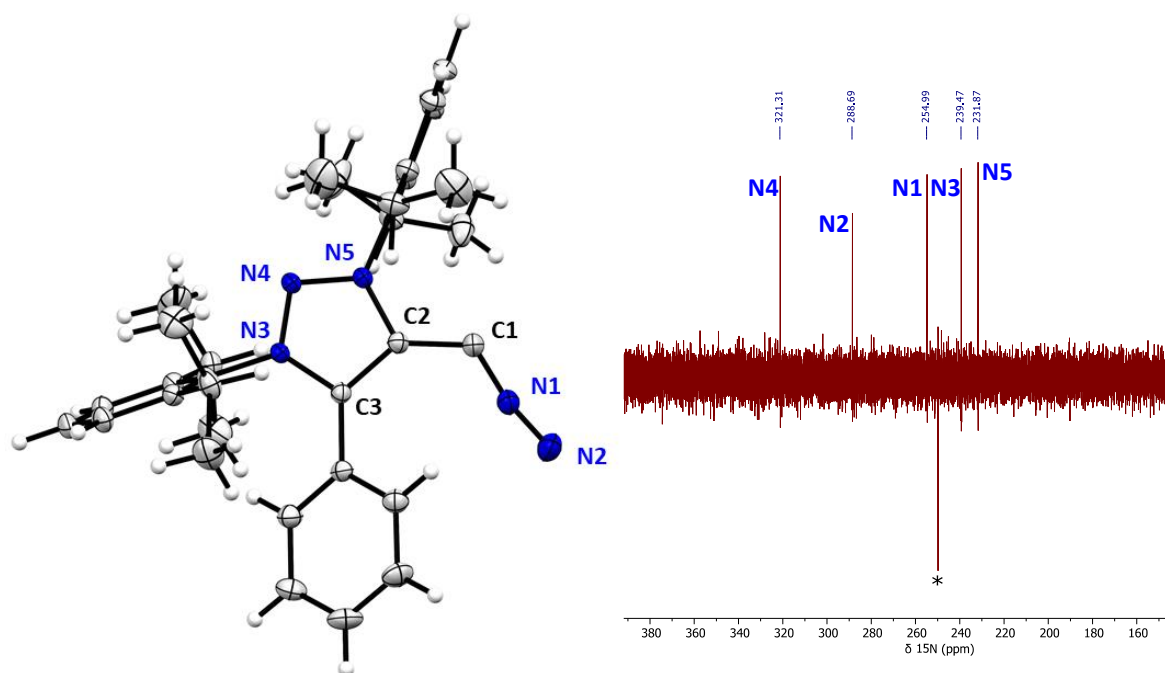


Abbildung 125. Molekülstruktur von **110** (CCDC: 2094184) im Festkörper. Thermische Ellipsoide wurden auf 50 % Wahrscheinlichkeitsniveau dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen in [Å] und Bindungswinkel [°]: C1–C2 1.401(2), C1–N1 1.274(2), N1–N2 1.157(2), C2–C1–N1 121.6(1), C1–N1–N2 169.1(1), C3–C2–C1–N1 –17.1(3); Rechts: ^{15}N -NMR-Spektrum (60 MHz, d_8 -THF, referenziert gegen $\text{NH}_3(l)$) von **110**, ein elektronisches Artefakt der Anregungsfrequenz ist mit * markiert.

Nach einer Vielzahl erfolgloser Versuche gelang es schließlich doch erfolgreich, reproduzierbar aus 4–8 mM Lösungen des Diazoalkens in Toluol für eine Röntgeneinkristallstrukturanalyse taugliche Einkristalle zu erhalten. In diesem Fall konnte eine gut aufgelöste Struktur ohne signifikante Anteile eines Zwillings oder Fehlordnung aufgenommen werden (Abbildung 125). Die C1–C2-Bindungslänge liegt mit $1.401(2) \text{ Å}$ zwischen einer Einfach- und Doppelbindung (Benzol C–C: 1.398 Å). In diesem Fall zeigt das CN_2 -Fragment nicht wie bei **105** unter den *N*-dipp-Rest, sondern ist in Richtung der *C*-Ph-Gruppe abgewinkelt (C2–C1–N1 : $121.6(1)^\circ$). NMR-spektroskopisch konnte nur ein einziges Isomer nachgewiesen werden, was darauf hindeutet, dass beide *E/Z*-Isomere bei Raumtemperatur einer, auf der NMR-Zeitskala schnellen thermischen Isomerisierung unterworfen sind. Unterdies liegt das CN_2 -Fragment in der Ebene des Heterocyclus, was als Hinweis auf einen Doppelbindungscharakter (bzw. Mehrzentrenbindung) interpretiert werden kann. Die N1–N2-Bindungslänge ist in **110** ($1.157(2) \text{ Å}$) deutlich kürzer als

in **105**, aber noch länger als in klassischen Diazoverbindungen, was auf einen signifikanten C=N=N-Doppelbindungscharakter (kein Diazonium) hindeutet.

7.2 Reaktivität stabiler Diazoalkene

Zur Abschätzung der Stabilität von **105** und **110** wurden beide Diazoalkene zunächst in Lösung für mehrere Tage im Dunkeln bei Raumtemperatur gelagert, dann für 12 h auf 60 °C erwärmt. Im Fall von **105** konnten beim Erwärmen geringfügige Spuren unselektiver Zersetzung nachgewiesen werden, während eine Zersetzung von **110** unter diesen Bedingungen nicht nachweisbar ist. Um eine Einschätzung der Explosionsgefahr beider Verbindungen zu erhalten, wurden STA-Messungen unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt. **105** zeigt zwei Signale (Onset 27.87 °C, 17.57 J/g; 152.94 °C; 103.33 J/g) ohne scharfe Stufe in der TGA-Messung. Es ist von einer langsamen, nicht explosiven Zersetzung bei vergleichsweise hohen Temperaturen im Festkörper auszugehen. **110** hingegen zeigt ein scharfes Signal, gleichzeitig in der TGA, wie auch DSC-Spur mit einer Peak-Temperatur von ca. 178 °C (Abbildung 126). Der prozentuale Gewichtsverlust beträgt ca. 6.6 %. Es ist somit bei beiden Verbindungen zumindest bei Raumtemperatur und leicht erhöhten Reaktionstemperaturen nicht von einer explosiven Zersetzung auszugehen. Diese könnte jedoch sehr wohl bei schnellem Erhitzen des Feststoffes oder unter photochemischen Bedingungen eintreten, weswegen diese Verbindungen weiterhin mit ausgesprochener Vorsicht behandelt wurden.

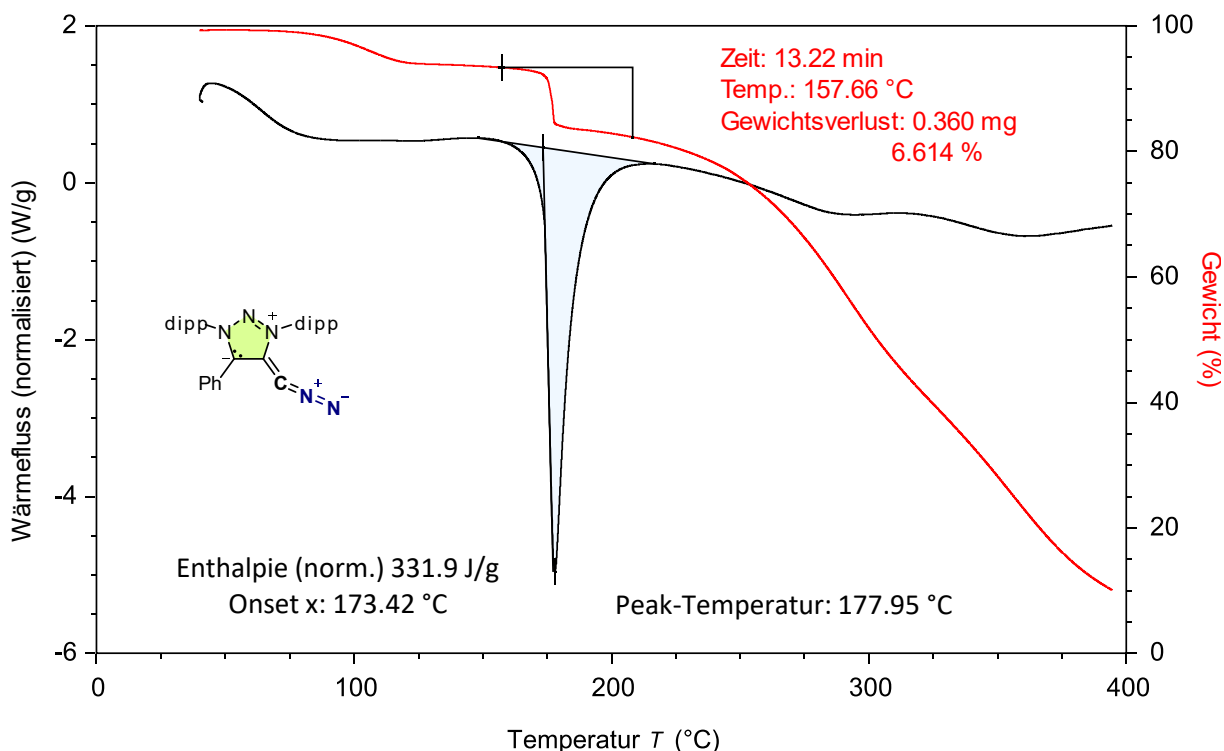
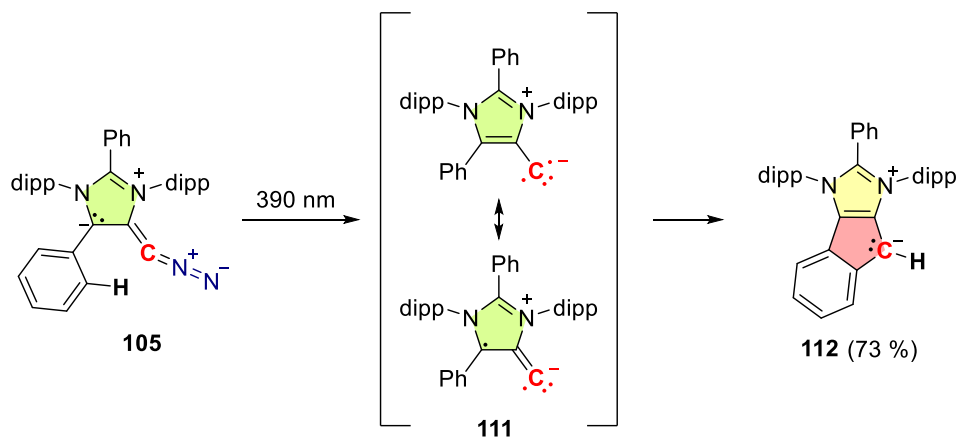


Abbildung 126. STA-Messung von **110**.

7.2.1 Photochemische Bildung von Triplett-Vinylidenen

Diazoalkene sind dazu prädestiniert, als Vorläuferverbindungen für Vinylidene eingesetzt zu werden. Wie bereits zu Beginn dieses Kapitels diskutiert, sind die Methoden zur Darstellung detektierbarer Vinylidene bis heute äußerst limitiert. Theoretische Arbeiten von *SU et al.* deuten für eine recht große Bandbreite an NHOs und einigen anderen Heterocyclen an, dass die hieraus resultierenden Vinylidene im Gegensatz zu herkömmlichen Vinylidenen in einem Triplett-Grundzustand vorliegen.^[312] Da DFT-Berechnungen von Systemen mit potenziell stark ausgeprägtem Multireferenzcharakter nicht zielführend sind, wurden durch D. A. Pantazis CASSCF (10, 8) und Multireferenzstörungstheoretische (NEVPT2) Berechnungen der energetischen Lage der Zustände des Vinylidens **111** durchgeführt. Diese zeigen eindeutig, dass **111** einen Triplett-Grundzustand hat, der nächsthöhere Zustand ein *open-shell* Singulett-Zustand (15.2 kcal/mol) ist, auf den ein *closed-shell* Singulett-Zustand (21.1 kcal/mol) folgt. Dies ist ein drastischer Unterschied zu klassischen Vinylidenen, bei welchen davon ausgegangen wird, dass sie in einem höchst reaktiven Singulett-Grundzustand gebildet werden.^[295,313] Ursprünglich wurde davon ausgegangen, dass sich hieraus ein allgemeingültiges Prinzip ableiten ließe, nach welchem all solche Diazoverbindungen stabil sind, die bei Dissoziation von N₂ zu einem Triplett-Vinyliden reagieren würden. Neuste Arbeiten unserer Arbeitsgruppe legen deutlich nahe, dass diese Aussage zwar u. U. noch Bestand hat, der Umkehrschluss jedoch nicht zwangsläufig gilt.^[314]

Einen experimentellen Hinweis auf die photochemische Bildung des Triplett-Vinylidens **111** liefert die Bildung des C–H-Insertionsproduktes **112** bei Bestrahlung von **105** (390 nm, Kessil-LED, Schema 66).



Schema 66. N₂-Dissoziation aus **105** unter Bestrahlung mit Licht (390 nm).

NMR-spektroskopische Analysen der Reaktion der ¹³C-markierten Verbindung **105*** zeigen eindeutig, dass die Reaktion nach ca. 20 min Bestrahlung mit einer Kessil-LED-Lampe (390 nm) eine saubere Verbindung mit nahezu quantitativem Umsatz ergibt, während nach ca. 10 min ein 1:1-Gemisch vorliegt. Neben der Sammlung der vollständigen Charakterisierungsdaten gelang es auch, die Identität des Bestrahlungsprodukts durch Röntgeneinkristallstrukturanalyse zu verifizieren (Abbildung 127). Die Struktur des Reaktionsprodukts ist insofern interessant, dass es sich nun um ein anneliertes System aus einem aromatischen Imidazolium-Heterocyclen an ein aromatisches Cyclopentadienylfragment handelt, wobei letzteres als Spezialfall eines annelierten NHO angesehen werden kann. Diese besondere Konnektivität bedingt auch die sehr intensive, dunkel violette Farbe des Produkts. Eine Abschätzung der Reaktionsenthalpien mittels DFT-Berechnungen (bp86/def2-TZVPP) zeigt, dass die intermediäre Bildung des Vinylidens zunächst

ein endergoner Prozess ($\Delta G = 24.2$ kcal/mol) ist, während die Reaktion zu **112** deutlich exergon ist ($\Delta G = -65.2$ kcal/mol).

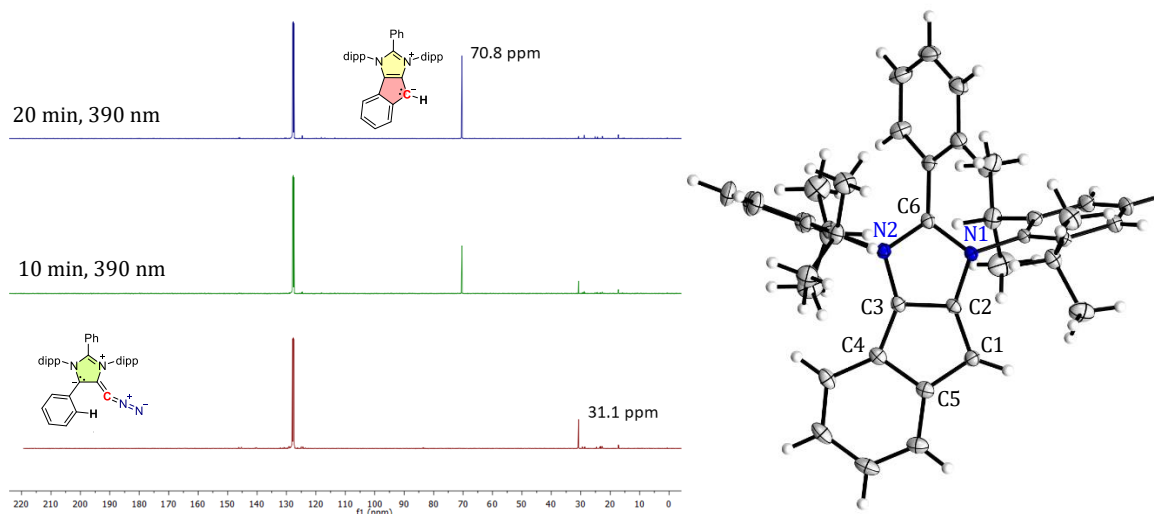


Abbildung 127. ^{13}C -NMR Spektren der photochemischen Umsetzung von **105*** zu **112*** (links). Molekülstruktur von **112** im Festkörper (rechts, CCDC: 2013707). Thermische Ellipsoide wurden auf 50% Wahrscheinlichkeitsniveau dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen in [Å] und Bindungswinkel [°]: C1–C2 1.3947(14), C2–C3 1.4041(14), C3–C4 1.4108(14), C4–C5 1.4594(15), C2–N1 1.4006(13), N1–C6 1.3678(13), C6–N2 1.3510(13), C3–N2 1.3898(13).

Eine analoge Reaktion kann bei der Bestrahlung von **110** beobachtet werden. Hier gelang es in einer Kooperation mit der Arbeitsgruppe KASANMASCHEFF, insbesondere Dr. Y. Kutin, das intermediär gebildete Vinyliden EPR-spektroskopisch nachzuweisen.

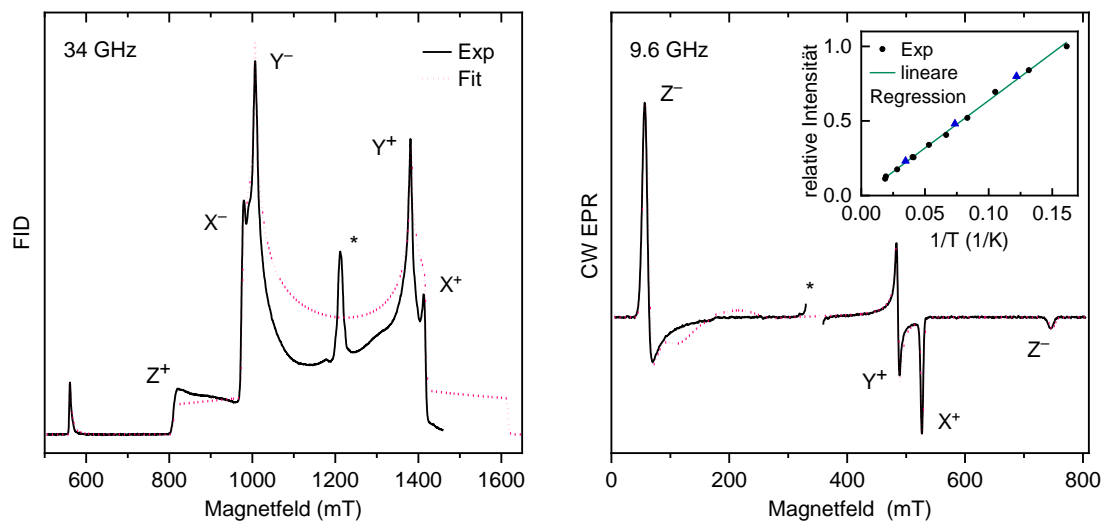


Abbildung 128. FID-detektiertes Q-Band EPR-Spektrum (links, schwarze Linie) bei 6 K nach Photolyse von **110** (eine Stunde bei 10 K) in gefrorenem Toluol (20 mM). Das Spektrum wird am besten durch eine Simulation einer Spezies mit $S = 1$ beschrieben (links, magenta). Die kanonischen Orientierungen des Nullfeldtensors sind mit X, Y und Z markiert. Die Intensität des Halbfeld-Signals bei 560 mT wurde um 86 % reduziert, um die unterschiedlichen Übergangswahrscheinlichkeiten zu berücksichtigen. Das mit einem Stern markierte Signal resultiert aus Photolyse Nebenprodukten (Radikale und Radikalpaare), wie sie auch in der Darstellung von Triplet-Carbenen beobachtet werden.^[315] CW-X-Band-EPR-Spektrum (rechts, schwarze Linie) bei 7 K nach Photolyse von **110** in gefrorenem Toluol (6 mM, Photolyse: eine Stunde, 7 K) mit Überlagerung durch die Simulation der Messdaten (rechts, magenta). Das Radikalsignal ist zur besseren Übersichtlichkeit ausgeblendet. Auftragung der CW-EPR-Intensität gegen die inverse Temperatur (rechts, Insert, schwarze Kreise) bei Erwärmen von 6–50 K und Abkühlen von 50–8 K (blaue Dreiecke). Die Messdaten wurden von Dr. Y. Kutin aufgenommen, simuliert und interpretiert.

Der Nachweis einer Triplet-Spezies wurde nach Bestrahlung einer gefrorenen Lösung von **110** in Toluol (20 mM) in einem Q-Band-Spektrometer erreicht (Abbildung 128). Es konnten unter Annahme eines isotropen g-Faktors Nullfeldaufspaltungsparameter von $D = +0.377 \text{ cm}^{-1}$ und $|E|/D = 0.028$ bestimmt werden. Der D-Wert liegt in einem, für divalente Carbene typischen Bereich ($D = 0.346 - 0.409 \text{ cm}^{-1}$) und kann folglich nicht zur genaueren Bestimmung der elektronischen Struktur des Vinylidens herangezogen werden. Nun wurden zusätzlich Davies ENDOR-Spektren einer ^{13}C -markierten Probe aufgenommen, die es erlauben nach Subtraktion der ^1H - und ^{14}N -Beiträge die Beiträge des ^{13}C -Hyperfeinkopplungstensors aufzulösen (Abbildung 129).

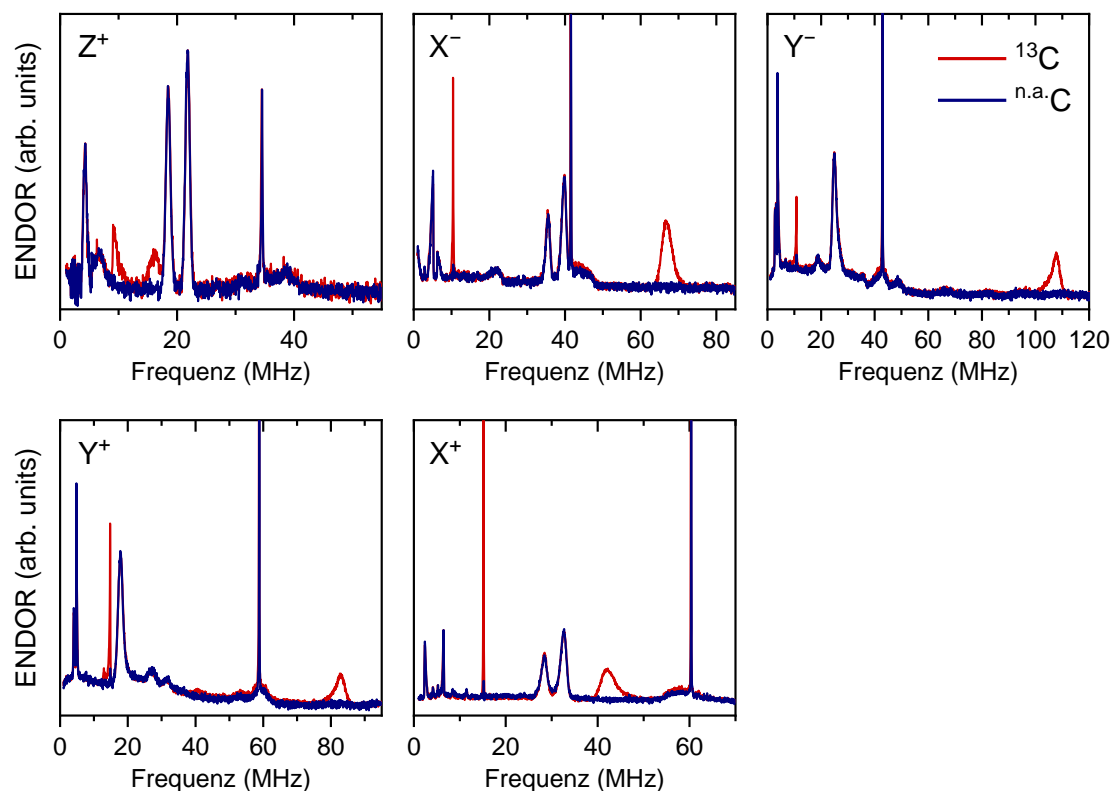


Abbildung 129. Davies ENDOR-Spektren von **111** (natürliche Häufigkeit ^{13}C , blau) und **111*** (^{13}C markiert), aufgenommen an den kanonischen Feldpositionen. Die Messdaten wurden von Dr. Y. Kutin aufgenommen, simuliert und interpretiert.

Vergleicht man die durch Fermi-Kontakt-Wechselwirkung ausgelösten isotropen Beiträge des Hyperfeinkopplungs-Tensors des hier beschriebenen Vinylidens ($a_{\text{iso}} = 50 \text{ MHz}$) mit klassischen Carbenen stellt man fest, dass der hier bestimmte Wert deutlich kleiner ist (Methylen: 250 MHz ,^[316] Diphenylcarben: 173 MHz ,^[317] Flourenyliden: 263 MHz).^[318] Die Werte lassen sich eher zu Matrixisolationsstudien der Tripletverbindungen ^{13}CCO (44 MHz)^[319] oder H^{13}CCCH (78.5 MHz) zuordnen,^[320] die aber deutlich größere D-Werte ($0.6 - 0.7 \text{ cm}^{-1}$) aufweisen. Quantenchemische Rechnungen legen nahe, dass diese Messwerte auf einen $^3\text{A}_2$ Zustand des Vinylidens zurückgeführt werden können (Abbildung 130). Bei dieser Beschreibung des Systems sind zwei gepaarte Elektronen in einem $\sigma(\text{sp})$ -Orbital lokalisiert, während jeweils eines der ungepaarten Elektronen in den beiden p-Orbitalen lokalisiert sind. Das ungepaarte Elektron in der C=C-Bindung kann über das π -System des Heterocyclus delokalisiert werden. Dies hat zur Folge, dass der monovalente Kohlenstoff eine reduzierte Spindichte aufweist (totale Spindichte von $1.45 e$). Die niedrigen a_{iso} -Werte des Triplet-Vinylidens kommen durch zwei Faktoren zu Stande: Erstens ist die Spindichte über den Heterocyclus delokalisiert. Zweitens sind die beiden

ungepaarten Elektronen in p-Orbitalen lokalisiert. Dies ist insbesondere im Vergleich zu herkömmlichen, divalenten Triplett-Verbindungen von Bedeutung, bei welchen ein Elektron in einem Orbital mit deutlichem s-Charakter lokalisiert ist, der wiederum die Fermi-Kontakt-Wechselwirkung vermittelt.

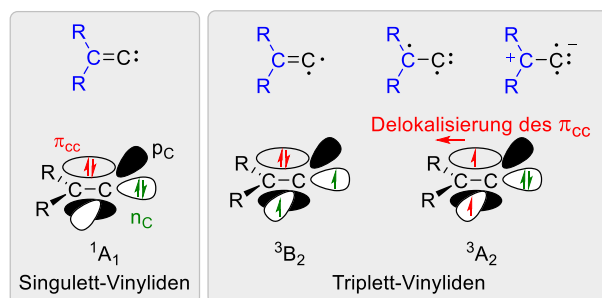
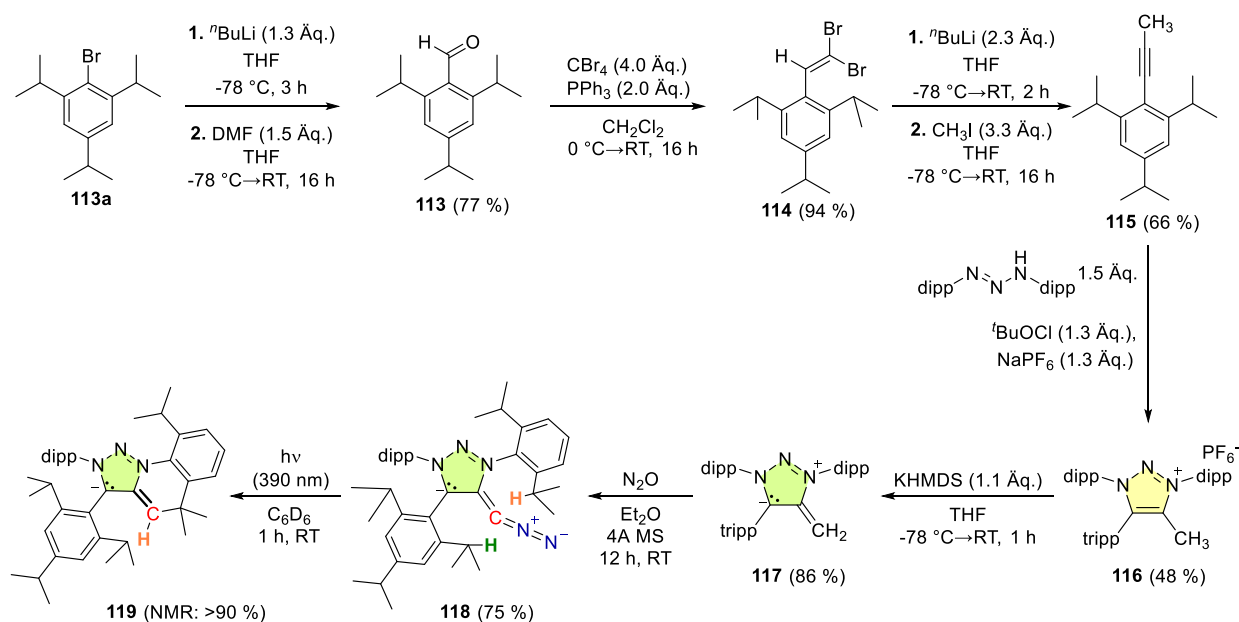


Abbildung 130. Mögliche Resonanzstrukturen eines Vinylidens mit vereinfachter Darstellung der Molekülorbitale (unter Vernachlässigung eines Multi-Referenzcharakters).

Darüberhinaus wurde angestrebt, das Vinyliden-Zentrum sterisch abzuschirmen. Hierzu wurde der C2-Phenylrest durch einen sterisch anspruchsvolleren Tripp-Rest (2,4,6-tri-*iso*-propylphenyl) ersetzt. Dieser hat den Vorteil, dass keine Insertion in eine *ortho*-sp²-C–H-Bindung des Aromaten erfolgen kann und dieser orthogonal zur Ebene des Triazolium-Heterocyclus steht. Zur Synthese des Systems wurde in drei Stufen das Alkin **115** dargestellt, welches dann wie bereits oben beschrieben in einer [3+2]-Cycloadditionsreaktion zu **116** umgesetzt wurde. Dieses Triazoliumsalz wurde im Folgenden zum mNHO **117** deprotoniert. Dieser konnte mit N₂O zur Reaktion gebracht werden. Es zeigte sich hierbei, dass durch eine Erhöhung des sterischen Anspruchs an C2-Position die Reaktion deutlich langsamer wurde (zurückzuführen auf eine verminderte Nucleophilie des mNHO) und die Reaktion über 12 Stunden bei Raumtemperatur benötigte. Um diese Reaktionszeit ohne signifikante Hydrolyse der Diazoverbindung zu gewährleisten, wurde 4 Å Molekularsieb zugesetzt, wodurch **118** in guter Ausbeute isoliert werden konnte.



Schema 67. Synthese des Diazoalkens **118** und photochemische Umsetzung zu **119**.

Die Bestrahlung von **118** mit blauem Licht ($\lambda = 390 \text{ nm}$) ergab ein neues C–H-Insertionsprodukt (Schema 67). Basierend auf 2D-NMR-Daten ist davon auszugehen, dass in diesem Fall keine Insertion in den C2-Tripp-Rest, sondern in die Methylen–C–H-Bindung des *N*-dipp-Restes stattfindet. Qualitativ hochwertige Einkristalle von **119** zu erhalten, gelang nicht, sodass nur ein Fast-Scan aufgenommen wurde, dessen Lösung die beschriebene Konnektivität unterstützt (Abbildung 131). Auch dieses isolierte Produkt ist interessant, da es sich abermals um ein mesoionisches Olefin handelt, dessen Substituent (die *N*-dipp-Gruppe) die Rotation des Olefins einschränkt und es geometrisch fixiert.

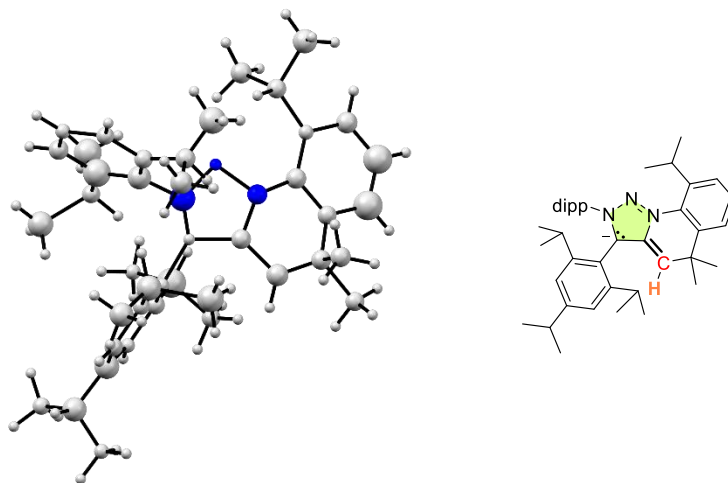
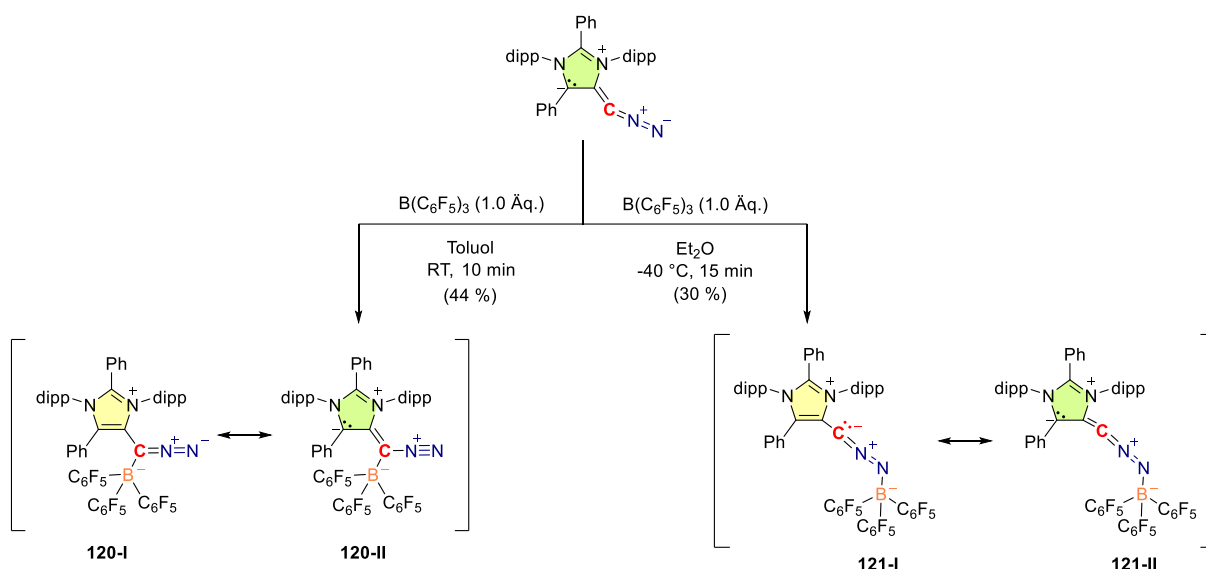


Abbildung 131. Molekülstruktur von **119** im Festkörper. Aufgrund der niedrigen Kristallqualität wurde nur ein Fast-Scan angefertigt, um die Konnektivität zu bestimmen und auf eine anisotrope Verfeinerung der Struktur verzichtet. Es werden daher keine Bindungslängen oder Bindungswinkel diskutiert.

7.2.2 Intermolekulare Reaktionen von Diazoalkenen

Die quantenchemische Analyse der natürlichen Ladungen von **105** lassen vermuten, dass die Kohlenstoff- oder Stickstoffatome des CN₂-Fragmentes als Nukleophil reagieren können. Daher wurde die Reaktion von **105** mit B(C₆F₅)₃, einer starken, sterisch anspruchsvollen Lewis-Säure, untersucht (Schema 68). Eine Umsetzung von **105** mit einem Äquivalent B(C₆F₅)₃ in Toluol zeigte ein sauberes Reaktionsprodukt mit einem Singulett im ¹¹B-NMR-Spektrum bei δ¹¹B = -13.0 ppm. ¹³C-NMR-spektroskopisch konnte das Signal des CN₂-Fragmentes nicht identifiziert werden. Im ATR-IR-Spektrum des Reaktionsproduktes tritt eine intensive Bande bei 2045 cm⁻¹ auf, die der Streckschwingung eines Diazonium-Fragments zugeordnet werden kann. Bei einer Optimierung der Reaktionsbedingungen zeigte sich, dass eine Durchführung der Reaktion in einem koordinierenden Lösungsmittel (Et₂O, THF) zu einem anderen Produkt führt. Dieses kann ebenfalls in guter Ausbeute isoliert werden, wenn die Reaktion bei tiefen Temperaturen (-40 °C) durchgeführt wird. In diesem Fall wird im ¹¹B-NMR ein Singulett bei δ(¹¹B) = -7.3 ppm detektiert und eine etwas intensitätsschwächere, breite IR-Bande bei 2020 cm⁻¹ beobachtet. Im ¹³C-NMR-Spektrum ist jedoch erneut aufgrund der Signalverbreiterung kein Signal des CN₂-Fragmentes nachweisbar. Eine thermische Umwandlung beider Reaktionsprodukte ineinander durch Erwärmen auf 60 °C für 12 Stunden war erfolglos. An diesem Punkt liegt die Schlussfolgerung nahe, dass **105** sowohl an Kohlenstoff als auch als Stickstoff koordinieren kann. Um diese Hypothese spektroskopisch zu untermauern, wurden die Reaktionen erneut mit ¹³C-markiertem **105*** durchgeführt. In diesem Fall weist das ¹³C-NMR-Spektrum von **120** eindeutig ein intensives Quartett bei δ(¹³C) = 42 ppm mit einer deutlichen ¹¹B-¹³C-Kopplung (¹J_{C,B} = 57 Hz) auf (Abbildung 132A). Im ¹¹B-NMR-Spektrum spaltet das vormalige Singulett nun in ein Dublett mit der gleichen Kopplungskonstante auf. Im Gegensatz hierzu zeigt **121** nach ¹³C-Markierung zwar ein sehr intensives Singulett bei δ(¹³C) = 44.3 ppm, es kann jedoch keine ¹¹B-¹³C-Kopplung nachgewiesen werden (Abbildung 132B). Es lässt sich folgern, dass es sich bei **120** um das B(C₆F₅)₃-Kohlenstoff-Addukt handelt, während **121** N-koordiniert vorliegt. Zur zweifelsfreien Absicherung der Konnektivität wurden von beiden Verbindungen Einkristallröntgenstrukturanalysen durchgeführt (Abbildung 132C/D). Die C1-C2-Bindung in **120** (1.460 Å) ist deutlich länger als in **105** (1.391(8) Å), gleichzeitig ist die N1-N2-Bindung (1.137(2) Å) geringfügig kürzer als in **105**. In Kombination mit der um nur ca. 100 cm⁻¹ verschobenen IR-Bande kann also davon ausgegangen werden, dass eine Beschreibung als Diazoverbindung (**120-I**) deutlich passender ist als eine Beschreibung durch die Vinyl-Diazonium-Grenzstruktur **120-II**. Das zweite isolierte Isomer kann ebenfalls durch mindestens zwei Resonanzstrukturen (**121-I** und **121-II**) repräsentiert werden. Die Festkörperstruktur zeigt ein leicht gewinkeltes C1-N1-N2-Fragment (170.97(5)°), dessen C1-C2-Bindung (1.4265(6) Å) zwischen den Bindungslängen in **105** und **121** liegt. Die N1-N2-Bindung ist nun jedoch durch die Interaktion mit dem elektronenziehenden B(C₆F₅)₃-Fragment deutlich kürzer (1.2085(6) Å). DFT-Berechnungen (b3lyp-gd3bj/cc-pVDZ) legen nahe, dass **120** das thermodynamische Produkt (ΔG = 10 kcal/mol) ist, deren Umwandlung kinetisch gehemmt ist. Es sei darauf hingewiesen, dass weiterführende Experimente zeigten, dass die Reaktionstemperatur vor allem einen Einfluss auf die Ausbeute der Reaktionen hat, nicht aber darauf, welches der beiden Isomere isoliert wird. In allen durchgeführten Experimenten konnte in keinem Fall ein Gemisch aus beiden Produkten detektiert werden. Daraus lässt sich ableiten, dass eine Präkoordination des Bor-Zentrums und damit einhergehende Pyramidalisierung einen Angriff des stärker sterisch abgeschirmten Kohlenstoffatoms unwahrscheinlicher macht, weshalb unter diesen Bedingungen das kinetische Produkt gebildet wird.



Schema 68. Lösungsmittel- und temperaturabhängige Reaktion von **105** mit $\text{B(C}_6\text{F}_5)_3$ zu **120** bzw. **121**.

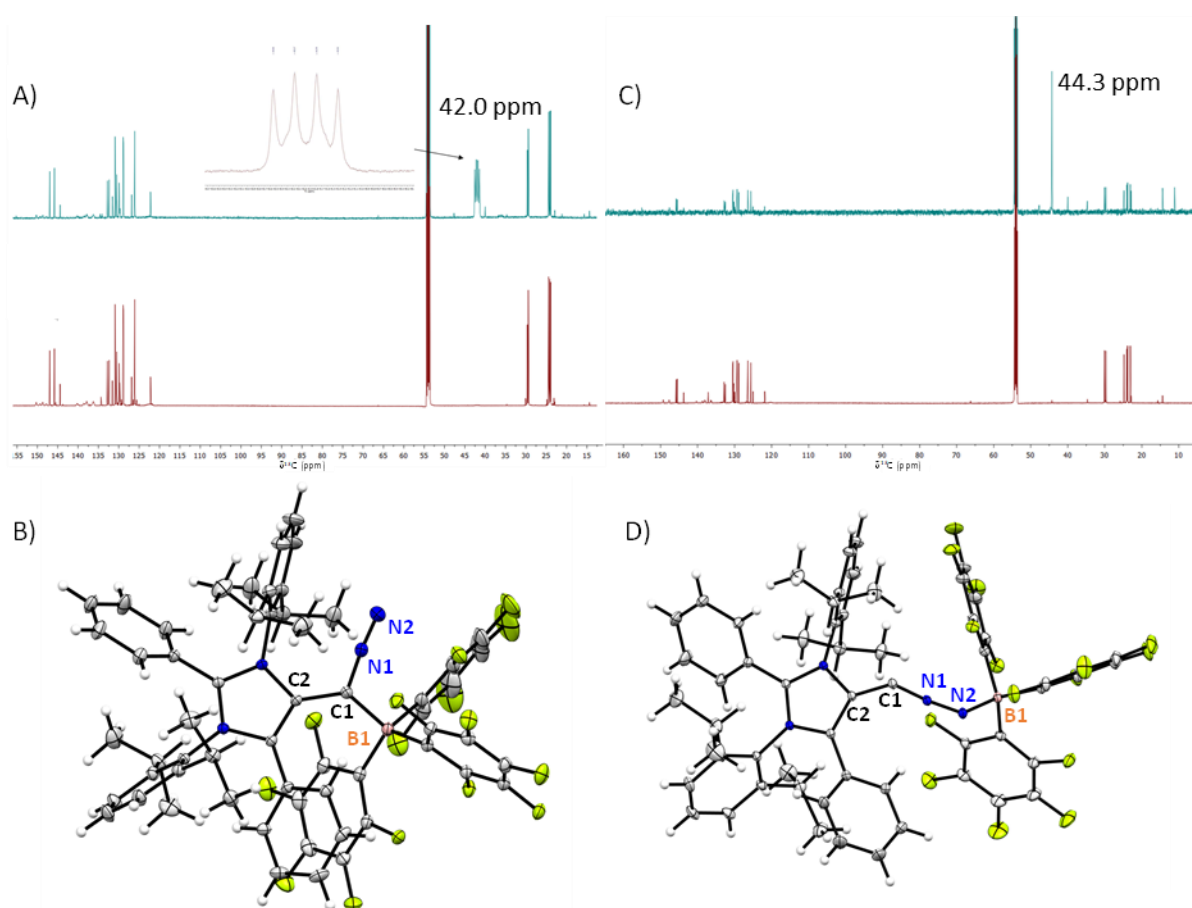
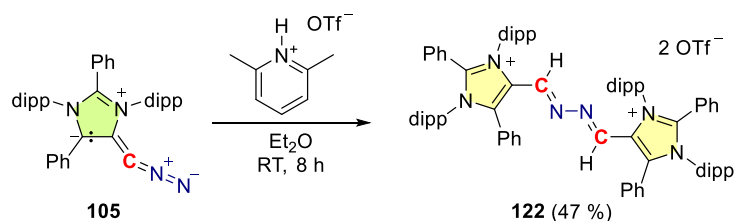


Abbildung 132. Links: Reaktion von **105** (CCDC: 2013708) mit $\text{B(C}_6\text{F}_5)_3$ in Toluol zu **120** (CCDC: 2013709). A) $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (150 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) von **120***. B) Festkörperstruktur von **120**. Thermische Ellipsoide wurden auf 50 % Wahrscheinlichkeitsniveau dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°]: N1-N2 1.1373(17); N1-C1 1.3123(16); C1-C2 1.4604(15); C1-B 1.6730(18); $\angle\text{C2-C1-N1}$ 114.46(10); $\angle\text{C1-N1-N2}$ 174.89(13). C) $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (150 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) von **121***. D) Festkörperstruktur von **121**. Thermische Ellipsoide wurden auf 50 % Wahrscheinlichkeitsniveau dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°]: N1-N2 1.2085(6); N1-C1 1.2137(7); C1-C2 1.4265(6); N2-B 1.5833(7); $\angle\text{C2-C1-N1}$ 132.80(5); $\angle\text{C1-N1-N2}$ 170.97(5).

Ausgehend von der Reaktivität der Diazoalkene gegenüber $B(C_6F_5)_3$ stellt sich die Frage, ob durch Zugabe einer Brønstedt-Säure eine C1-protonierte Diazonium-Verbindung erhalten werden kann. Erste Versuche wurden mit 2,6-Lutidiniumtriflat als schwacher Säure, die eine milde Protonierung von **105** ermöglicht, durchgeführt (Schema 69). Dies führt in einer sauberen Reaktion zu der dimeren Verbindung **122**. Basierend auf der Nukleophilie von **105** können zwei Mechanismen zur Bildung von **122** diskutiert werden. Eine Möglichkeit ist, dass zunächst ein Molekül **105** an der N_2 -Einheit protoniert wird und ein nukleophiler Angriff eines zweiten Äquivalents **105** an dem elektrophilen C1-Kohlenstoff stattfindet. Aus dem gebildeten Addukt wird Stickstoff freigesetzt und es erfolgt eine zweite Protonierung zu **122**. Alternativ kann zunächst ein Molekül **105** an C1 protoniert werden, woraufhin das Diazoniumfragment von einem zweiten Molekül **105** mit dessen C1-Kohlenstoffatom nukleophil angegriffen wird. Das resultierende Intermediat wird durch ein zweites Äquivalent Säure protoniert und **122** gebildet. In diesem ist C1 tieffeldverschoben [$\delta(^{13}C) = 151.2$ ppm], die C1–C2-Bindung ist im Festkörper (Abbildung 133) etwas kürzer als in **120** (1.4519(16) Å), ebenso wie die C1–N1-Bindung (1.2800(17) Å). Im Zusammenspiel mit der coplanaren Ausrichtung der beiden Imidazoliumeinheiten weist dies auf eine vollständige Delokalisierung der beiden positiven Ladungen über das π -System hin. Um auszuschließen, dass die Dimerisierung durch das im Reaktionsverlauf freigesetzte Lutidin vermittelt wird, wurde die Reaktion auch mit BROOKHARTS- $\{H(OEt)_2\}[BAR^F_4]\}$ und KROSSING-Säure $\{H(OEt)_2\}[OC(CF_3)_3]_4\}$ wiederholt. Es konnte auf Basis der Analyse der NMR- und IR-Spektren kein weiteres Produkt identifiziert werden.



Schema 69. Reaktion von **105** mit einem Äquivalent einer schwachen Säure (LutH⁺OTf⁻) zu **122**.

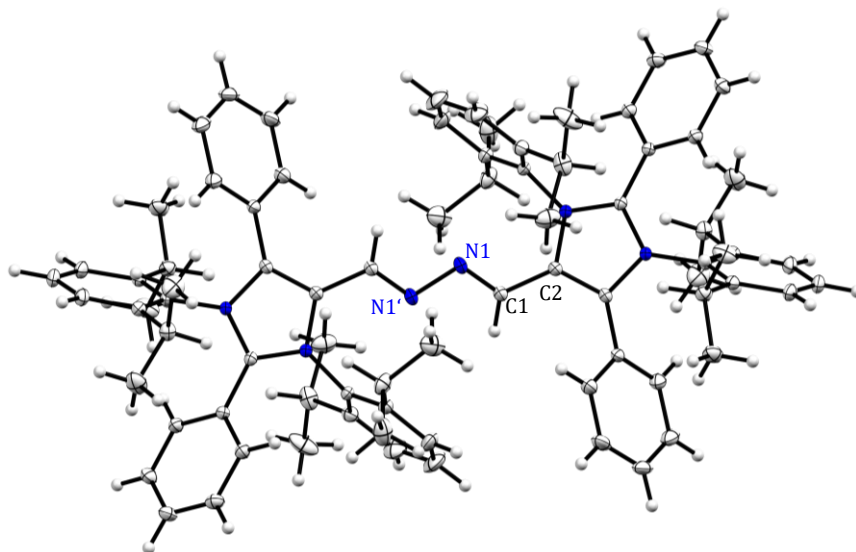
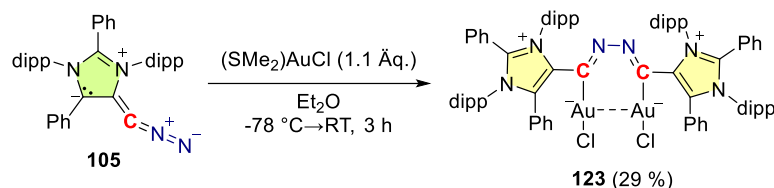


Abbildung 133. Festkörperstruktur von **122** (CCDC: 2043960). Thermische Ellipsoide wurden auf 50 % Wahrscheinlichkeitsniveau dargestellt und zwei OTf⁻-Gegenionen wurden zur besseren Übersichtlichkeit ausgeblendet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°]: C1–C2 1.4519(16), C1–N1 1.2800(17), N1–N1' 1.403(2), C2–C1–N1 120.03(11).

Wird $(\text{SMe}_2)\text{AuCl}$ als carbophile-Lewis-Säure eingesetzt, kommt es ebenfalls zu einer Dimerisierung des Diazoalkens. Im Gegensatz zu **122** liegt das Produkt (**123**) in diesem Fall durch eine aurophile Wechselwirkung in einem *N-N*-s-cis-Konformer vor, die übrigen Bindungscharakteristika sind erwartungsgemäß sehr ähnlich zu **122** (Abbildung 134).



Schema 70. Synthese von **123** aus **105** durch Reaktion mit $(\text{SMe}_2)\text{AuCl}$.

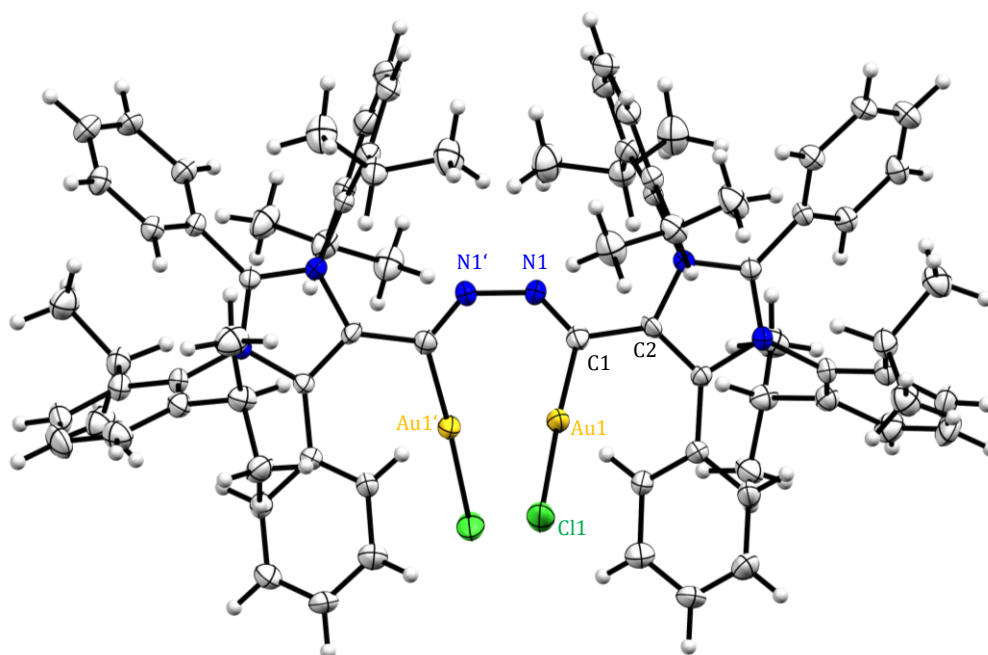


Abbildung 134. Festkörperstruktur von **123** (CCDC: 2043961). Thermische Ellipsoide wurden auf 50 % Wahrscheinlichkeitsniveau dargestellt und drei Moleküle CH_2Cl_2 wurden zur besseren Übersichtlichkeit ausgeblendet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°]: C1–C2 1.477(8), C1–N1 1.296(8), C1–Au1 1.998(6), Au1–Cl1 2.3126(16), Au1–Au1' 3.5336(11), N1–N1' 1.380(10), C1–N1–N1' 119.6(5).

Im Anschluss an die Untersuchung der Reaktivität von **105** gegenüber (Lewis)-Säuren wurden verschiedene organische Elektrophile mit **105** zur Reaktion gebracht. Ein bemerkenswertes Beispiel ist das Chinonmethid **124**, das typischerweise als schwaches Elektrophil zur Bestimmung der Mayr-Parameter (E-Wert: -17.29) genutzt wird.^[321] Erstaunlicherweise wird in diesem Fall kein einfaches C- oder N-Addukt gebildet, vielmehr findet eine formale Insertion des CN_2 -Fragments in das Gerüst des Chinonmethids zu **125** statt, wie eine Analyse der NMR-Daten und eine Röntgeneinkristallstrukturanalyse (Abbildung 135) eindeutig zeigen. Sowohl die Festkörperstrukturdaten als auch die ^{13}C -NMR-Verschiebungen deuten stark darauf hin, dass das $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}$ -Fragment als nicht-aromatisches Chinon vorliegt. Folglich ist hier die Ausbildung eines langreichweitigen Zwitterions mit gleichzeitigem Energiegewinn aus der Ausbildung eines zusätzlichen Clar-Sextetts weniger günstig als die Ansammlung an Ladungsdichte auf dem Azin-Fragment in räumlicher Nähe des Imidazolium-Heterocyclus.

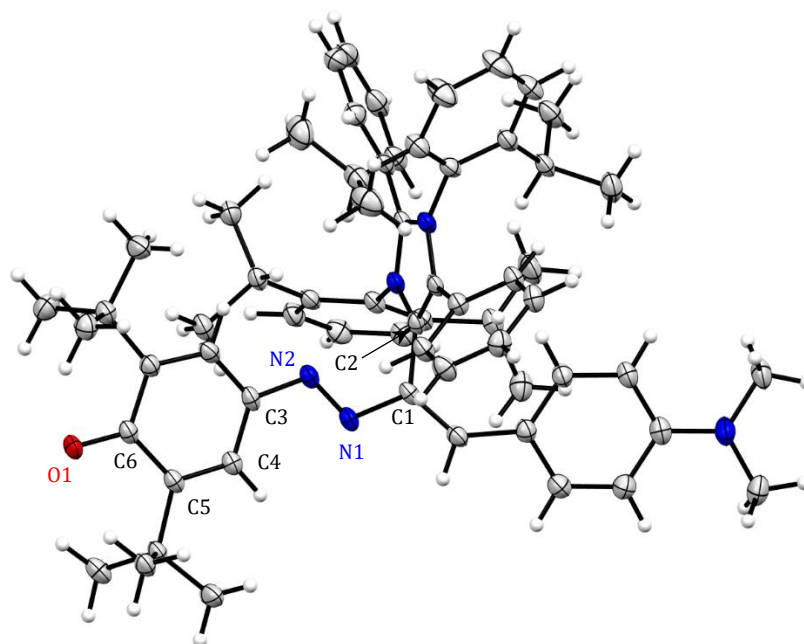
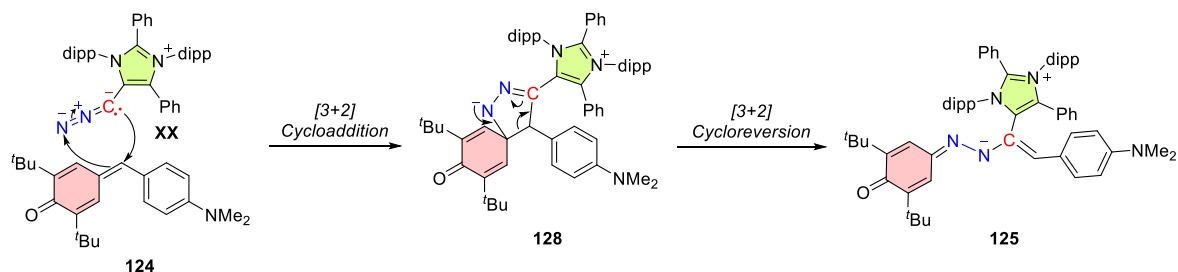


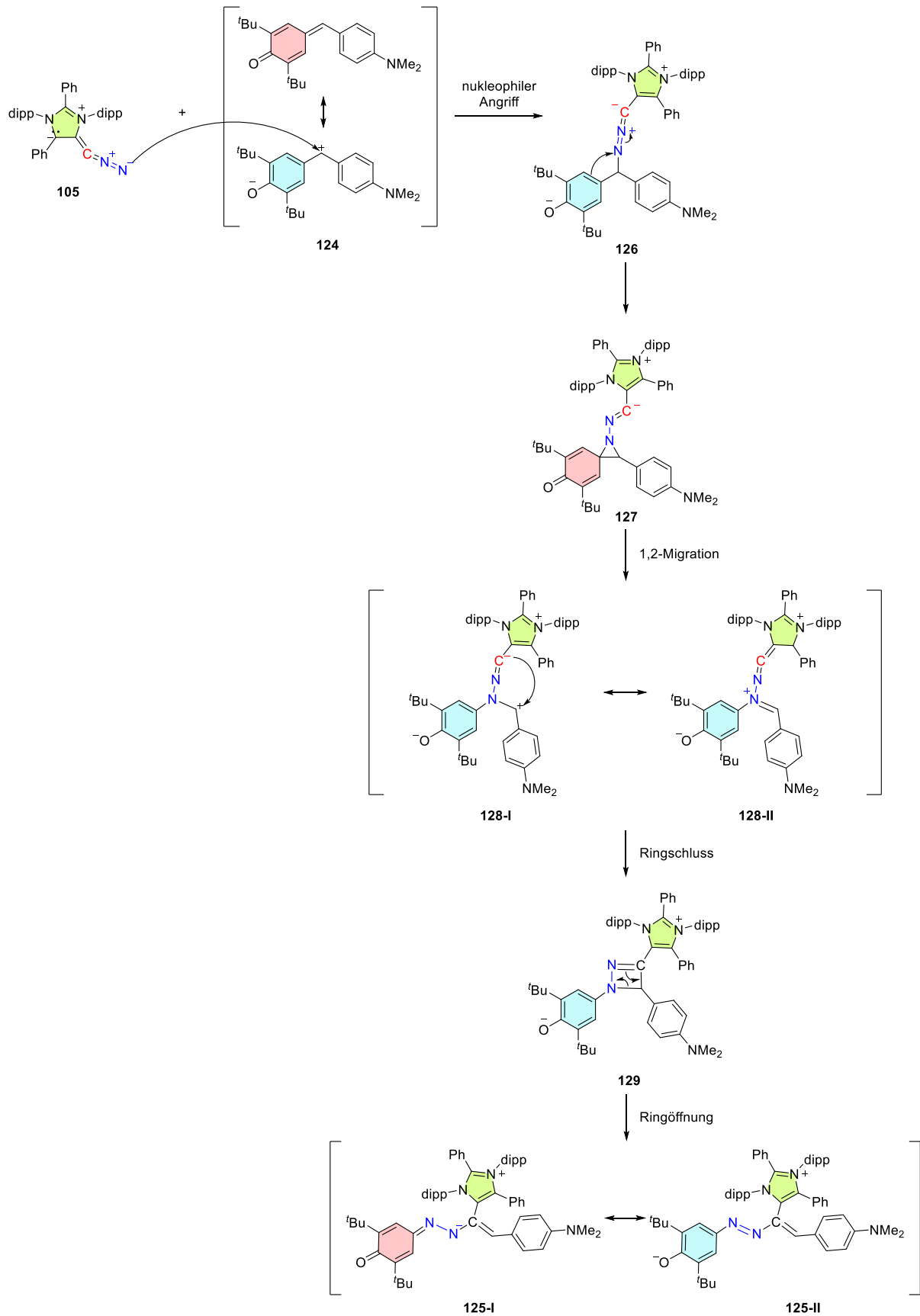
Abbildung 135. Festkörperstruktur von **125** (CCDC: 2043962). Thermische Ellipsoide wurden auf 50 % Wahrscheinlichkeitsniveau dargestellt und drei Moleküle THF wurden zur besseren Übersichtlichkeit ausgeblendet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°]: C1–C2 1.481(3), C1–N1 1.416(2), N1–N2 1.288(2), N2–C3 1.385(2), C3–C4 1.411(3), C4–C5 1.377(2), C5–C6 1.469(3), C6–O1 1.269(2), C1–N1–N2 112.53(15), N1–N2–C3 116.14(15).

Zur Bildung von **125** können mindestens zwei potenzielle Mechanismen formuliert werden. Der erste Vorschlag beruht darauf, dass das CN_2 -Fragment als 1,3-Dipol betrachtet werden kann, das in einer thermischen [3+2]-Cycloaddition mit der polarisierten Doppelbindung in **124** reagiert (Schema 71). Das intermediär gebildete Dihydropyrazol-Zwitterion (**128**) kann dann unter [3+2]-Cycloreversion zu dem Produkt **125** reagieren.

Ein alternativer Vorschlag (Schema 72) basiert auf der bereits beschriebenen Nucleophilie des Diazoalkens. Reagiert dieses als *N*-Nucleophil mit **124**, wird das Intermediat **126** gebildet. Dieses lagert dann durch eine 1,2-Migration um, wobei intermediär das Aziridin **127** gebildet wird. Das Umlagerungsprodukt **128** kann durch einen Angriff des nucleophilen Kohlenstoffs (rot) auf das Kohlenstoffatom des Iminiums zu einem ungesättigten Vierring cyclisieren. Im nächsten Schritt unterläuft dieses gespannte System eine Ringöffnung zu dem isolierten Produkt **125** bzw. **125-I**.

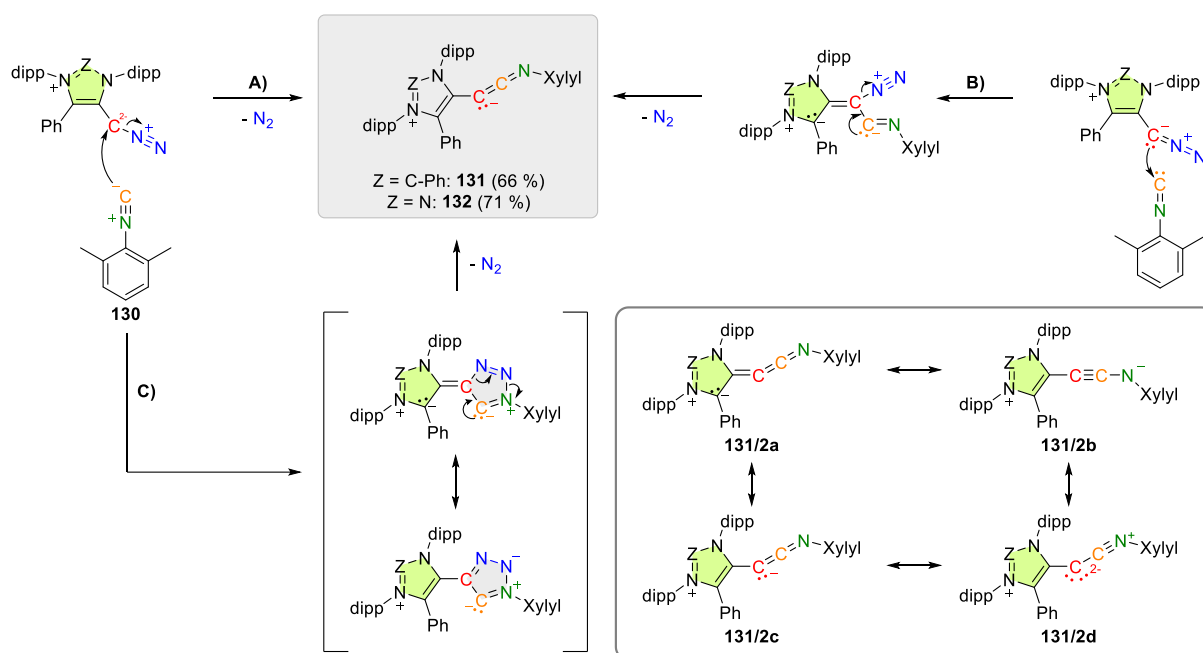


Schema 71. Mechanistischer Vorschlag zur Bildung von **125** basierend auf einer [3+2]-Cycloaddition/-reversion.



Schema 72. Mechanistischer Vorschlag zur Reaktion von **105** mit **124** zu **125**, basierend auf einer initialen nukleophilen Addition.

Die Möglichkeit **105** als 1,3-Dipol zu interpretieren, gab Anlass zu einer weitergehenden Untersuchung dieses Reaktionswegs. Ein Spezialfall dieser Reaktivität ist die Reaktion mit Isonitrilen. Diese eröffnen die Möglichkeit, nach einer initialen Cycloaddition durch Cycloreversion N_2 freizusetzen. So konnte bei Zugabe von Xylyl-NC zu einer Lösung von **105** oder **110** eine instantane Farbänderung nach tiefrot beobachtet werden. Die Reaktion von **110** mit **130** wurde in C_6D_6 durchgeführt und zeigte bei kontinuierlicher Kontrolle der 1H -NMR-Spektren nach 12 Stunden vollständigen Umsatz zu einer Spezies, die als das Ketenimin **131** identifiziert werden konnte (Schema 73). Es war bis zu diesem Zeitpunkt nur ein Beispiel eines raumtemperaturstabilen Alkylidenketenimins ($R_2C=C=NR'$) bekannt,^[322] einer Verbindungsklasse, die an die von BESTMANN *et al.* erstmal beschriebenen Phosphoranylidenketimine ($R_3P=C=C=NR'$) erinnert.^[323]



Schema 73. Mechanistische Vorschläge zur Reaktion (C_6H_6 , RT, 24 h) der Diazoalkene **105** bzw. **110** mit Xylyl-Isonitril (**130**) zu den Vinylidenketeniminen **131** bzw. **132**.

Die Vinylidenketenimine zeigen intensive IR-Streckschwingungen des $C=C=N$ -Fragmentes, die im Vergleich zu den entsprechenden Diazoalkenen (**110** bzw. **105**) mit $\tilde{\nu}_{\text{asym}}(\text{CCN}) = 2083 \text{ cm}^{-1}$ (**132**) bzw. 2090 cm^{-1} (**131**) um ca. 150 cm^{-1} verschoben sind. Sie weichen somit deutlich von den Beobachtungen von BESTMANN *et al.* über die einzigen zuvor charakterisierten stark polarisierten Ketenimine ab [$\tilde{\nu}_{\text{asym}}(\text{CCN}) = 1985\text{--}2000 \text{ cm}^{-1}$].^[323] Die Streckschwingung des anHO basierten Derivats **131** ist ferner um weitere 10 cm^{-1} zu höheren Wellenzahlen verschoben. Dies kann als Hinweis gewertet werden, dass die stärkere Polarisierung der C2–C1-Bindung durch das stärker donierende Carben einen höheren Anteil der partiell dreifachgebundenen Resonanzstruktur **131b** zur Folge hat. Durch ^{13}C -Markierung kann C1 (rot hervorgehoben) ein stark hochfeldverschobenes Signal bei $\delta(^{13}C) = 46.9 \text{ ppm}$ (**131**) bzw. 48.4 ppm (**132**) zugewiesen werden. Die Zuordnung des ehemaligen Isonitrilkohlenstoffatoms (C4, orange) im Reaktionsprodukt stellte sich aufgrund der Abwesenheit benachbarter Protonen, einer sehr ähnlichen Verschiebung zu C2 und ähnlich großer Kopplungskonstanten als schwierig heraus. Im Fall von **131** weisen DFT-GIAO-Rechnungen auf ein Signal bei $\delta(^{13}C) = 133.8 \text{ ppm}$ hin. Um zumindest für ein Derivat eine eindeutige Zuordnung zu ermöglichen, wurde mit Unterstützung von Prof. Wolf Hiller eine $^{13}C,^{13}C$ -INADEQUATE-Messung (Abbildung 136, oben) von **132**

durchgeführt und ausgewertet. Diese ermöglicht eine eindeutige Zuordnung des Signals bei $\delta(^{13}\text{C}) = 137.2$ ppm zu Kohlenstoff C4 (orange).

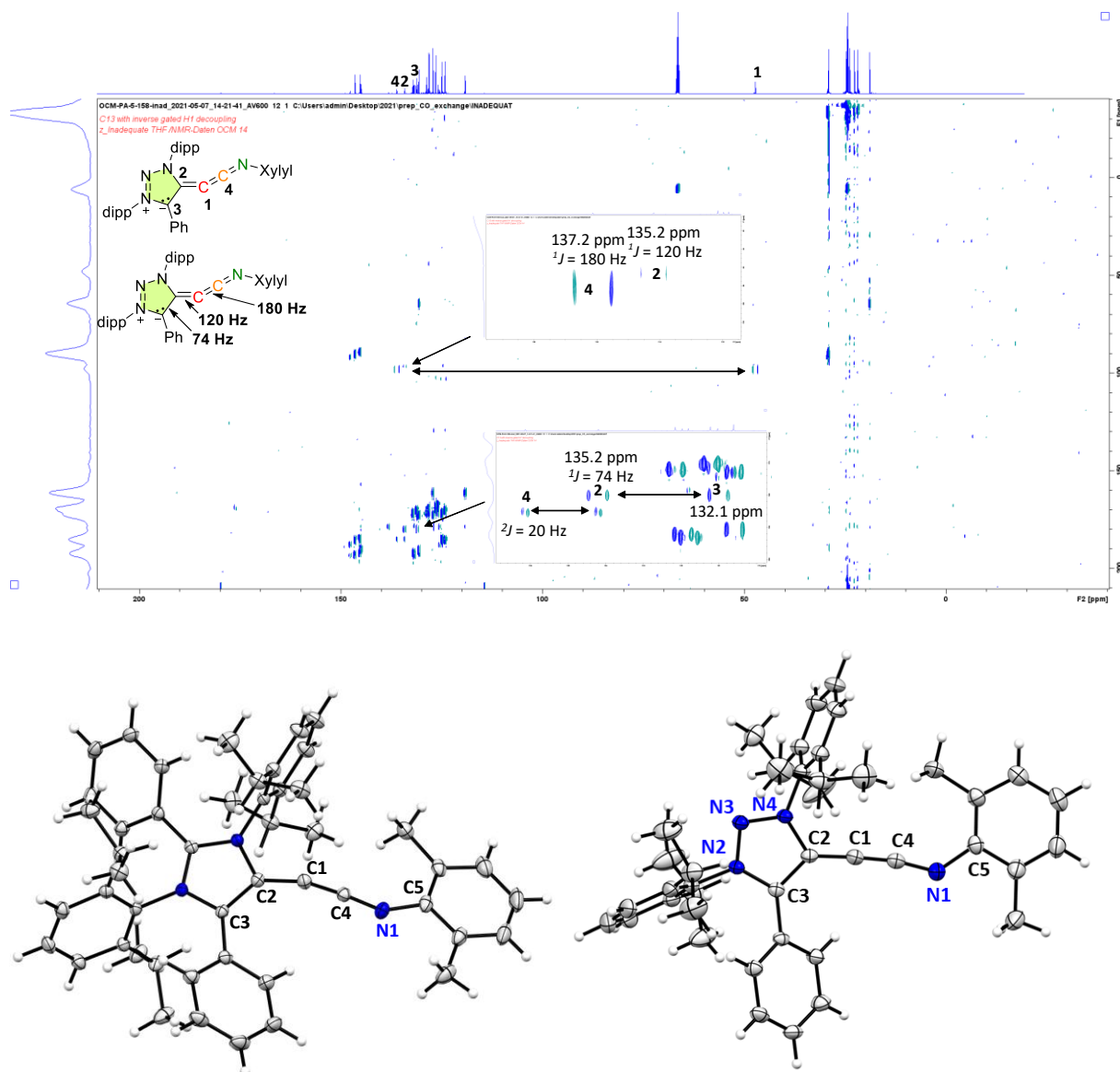
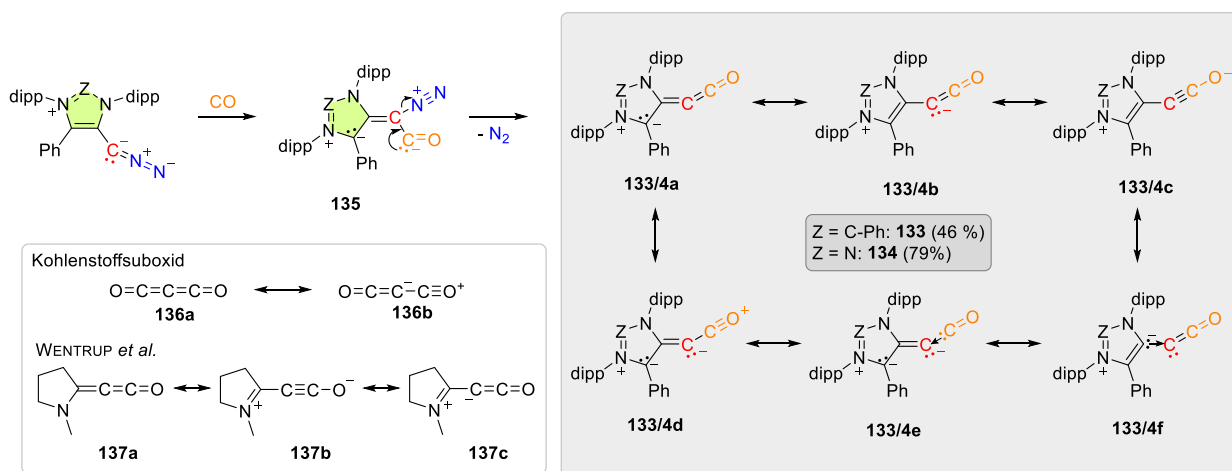


Abbildung 136. ^{13}C - ^{13}C INADEQUATE (500 MHz, d_8 -THF) von **132**. Die Messung wurde von Prof. Wolf Hiller durchgeführt und die Messergebnisse visualisiert (oben). Festkörperstrukturen von **131** (CCDC: 2043959) und **132** (CCDC: 2094186) (unten). Thermische Ellipsoide sind auf 50 % Wahrscheinlichkeitsniveau dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: **131**: N1–C4 1.2725(14), C4–C1 1.2324(16), C1–C2 1.3815(15), N1–C5 1.3867(15), \angle N1–C4–C1 172.75(12), \angle C4–C1–C2 163.90(12), \angle C4–N1–C5 129.06(11). **132**: C1–C2 1.3648(18), C2–C3 1.4137(16), C1–C4 1.2332(19), C4–N1 1.2622(17), C3–N2 1.3635(16), N2–N3 1.3273(14), N3–N4 1.3386(14), N4–C2 1.3889(15), C2–C1–C4 176.36(14), C1–C4–N1 170.78(14), C4–N1–C5 129.88(12).

In den Festkörperstrukturen der Vinylidenketenimine (Abbildung 136, unten) sind die C2–C1–C4-Winkel deutlich aufgeweitet (**132**: 176.4° und **131**: 163.9°) und die C1–C4-Bindung (**132**: 1.233(2) Å, **131**: 1.2324(16) Å, deutlich kürzer als in typischen Kumulenen (1.35–1.35 Å),^[324] sowie die C1–C2-Bindung (**132**: 1.365(2) Å, **131**: 1.3815(15) Å) deutlich verkürzt. Diese Strukturparameter deuten auf einen Hybrid zwischen einer zwitterionischen Resonanzstruktur mit einer C–C-Dreifachbindung (**131/2b**) und einem Heterokumulen (**131/2a**) hin, während eine Schreibweise als Carben bzw. Carbon (**131/2c,d**) weniger zutreffend scheint.

Auf der Suche nach weiteren vielversprechenden Ambiphilen fiel das Augenmerk auf Kohlenstoffmonoxid. Im Gegensatz zu einem Isonitril ist in dem Fall eine [3+2]-Cycloaddition nur schwer vorstellbar. Die Reaktion müsste über einen nukleophilen Angriff des Diazoalkens an CO und nachfolgende Eliminierung von Stickstoff erfolgen. In der Tat beobachteten wir sowohl bei der Umsetzung von **105**, wie auch **110** mit CO unter 2–3 bar Druck, dass ein gelbes Produkt gebildet wird, das als das Vinylidenketen **133** (46 %), bzw. **134** (79 %) identifiziert werden konnte (Schema 74). Es stellte sich als entscheidend heraus, möglichst trockenes CO einzusetzen, da insbesondere **133** äußerst hydrolyseempfindlich ist. Vinylidenketene können durch eine Reihe mesomerer Grenzstrukturen beschrieben werden. Hervorzuheben sind vor allem die Schreibweisen als Kumulenon (**133/4a**), zwitterionisches Keten (**133/4b**), zwitterionisches Alkoxyalkin (**133/4c**) oder zwitterionisches Oxonium-Ion (**133/4d**). Die IR-Banden der C=C=O-Streckschwingung finden sich mit 2096 cm⁻¹ (**134**) bzw. 2085 cm⁻¹ (**133**) in einem ähnlichen Bereich wie die des von WENTRUP *et al.* isolierten stabilen Ketens (2080 cm⁻¹),^[325] aber signifikant niedriger als in freiem CO (2143 cm⁻¹), was als Beweis für eine signifikante Rückbindung in das CO-Fragment gewertet werden kann.



Schema 74. Reaktion der Diazoalkene mit CO zu Vinylidenketenen, sowie eine Übersicht über die Resonanzstrukturen der Vinylidenketene und vergleichbare Beispiele in der Literatur.^[325,326]

Das ¹³C-NMR-Signal des C_α der Vinylidenketene (Abbildung 137) ist extrem hochfeldverschoben [$\delta(^{13}\text{C}) = 13.9$ ppm (**134**) bzw. 12.7 ppm (**133**)], wobei C_β deutlich weiter im Tieffeld beobachtet wird [$\delta(^{13}\text{C}) = 149.2$ ppm (**134**) bzw. 144.5 ppm (**133**)]. Auch wenn eine Interpretation der NMR-Verschiebungen basierend auf diamagnetischen Anteilen (Elektronendichteverteilung) unter Vernachlässigung paramagnetischer Einflüsse nicht exakt ist, ergibt sie doch ein qualitatives Bild. So kann in diesem Fall davon ausgegangen werden, dass die Hochfeldverschiebung [Vergleiche C_α Diazo $\delta(^{13}\text{C}) = 34.5$ ppm] des C_α auf die Akkumulation negativer Ladungsdichte auf dem Kohlenstoffatom hinweist. Auf den ersten Blick kann man annehmen, dass dies dem Bild, dass der im Vergleich zu N₂ stärkere π -Akzeptor CO deutlich mehr Ladungsdichte aufnehmen sollte, widerspricht. Vergleicht man den Trend z. B. mit Diazomethan (H₂C=N₂ 23.1 ppm) und Keten (H₂C=CO 2.5 ppm),^[327] kann hier eine gute Übereinstimmung festgestellt werden. Zieht man nun erneut WENTRUPS Alkylidenketen **137** als Vergleich heran, kann man einen deutlichen Unterschied feststellen [$\delta(^{13}\text{C}) = 76$ ppm],^[325] da dieses zwar im Vergleich zu einem herkömmlichen Keten elektronenreich ist, bei weitem aber nicht so stark polarisiert ist wie **133/4**. Ein weiterer Vergleichspunkt könnte Kohlenstoffsuboxid

$[\delta(^{13}\text{C}) = -14.6 \text{ ppm}]$ sein,^[328] das einen nicht vernachlässigbaren Anteil einer zwitterionischen Oxonium-Resonanzbeteiligung hat.

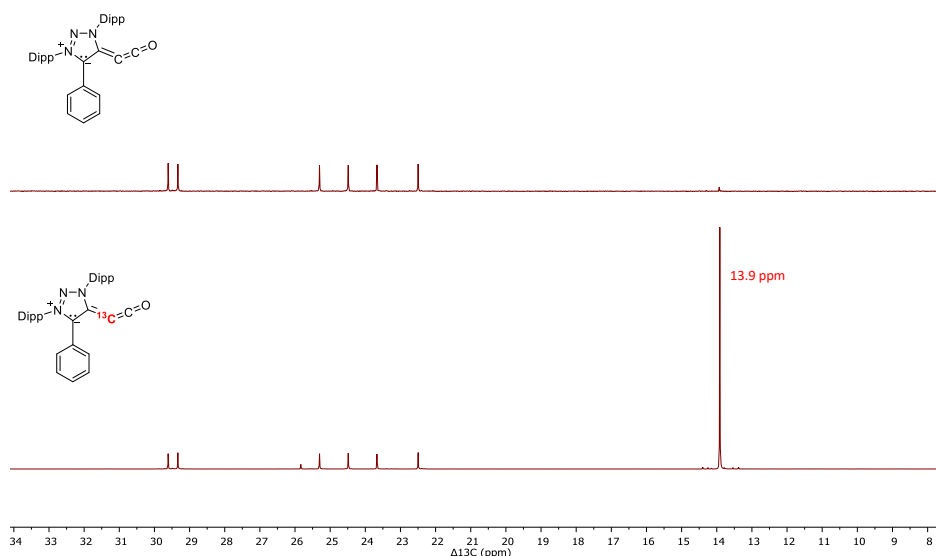


Abbildung 137. Ausschnitt aus dem Vergleich der ^{13}C -NMR-Spektren von **134** (150 MHz, C_6D_6 , 298 K) und ^{13}C markiertem **134*** (150 MHz, C_6D_6 , 298 K).

In Zusammenarbeit mit J. Reitz gelang es, für eine Röntgeneinkristallstrukturanalyse taugliche Kristalle von **134** zu erhalten. Diese zeigen bemerkenswerterweise eine deutliche Aufweitung des C2–C1–C4-Winkels auf $146.0(2)^\circ$ im Vergleich zu **110** ($121.6(1)^\circ$), was noch weit von einer linearen Ausrichtung des CCO-Fragments entfernt ist. Dies ist insbesondere von Interesse, da unsere Arbeit das erste Beispiel einer Festkörperstruktur eines Alkylidenketens darstellt. Die Festkörperstruktur ist in guter Übereinstimmung mit den Beobachtungen von BROWN *et al.*, die 1985 mittels Mikrowellenspektroskopie zeigen konnten,^[329] dass Propadienon ($\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CO}$) als doppelt gewinkelte Kette (144.5° C=C=C und 169.4° C=C=O) in der Gasphase vorliegt. Des Weiteren sind die C1–C2 ($1.387(2) \text{ \AA}$) und C1–C4 ($1.237(2) \text{ \AA}$) Bindungslängen im typischen Bereich für Kumulen-Doppelbindungen.

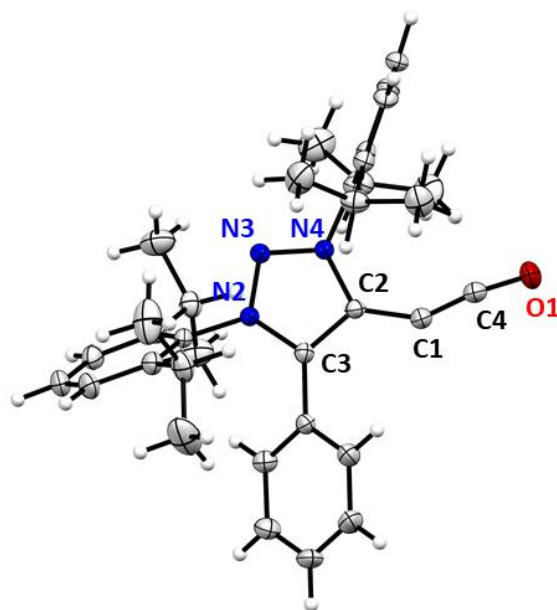


Abbildung 138. Festkörperstruktur von **134** (CCDC: 2094187). Ein Molekül THF wurde zur besseren Übersichtlichkeit ausgeblendet. Thermische Ellipsoide wurden auf 50 % Wahrscheinlichkeitsniveau

dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel [Å] bzw. [°]: C1–C2 1.387(2), C2–C3 1.404(2), C1–C4 1.237(2), C4–O1 1.201(2), C3–N2 1.362(2), N2–N3 1.3258(17), N3–N4 1.3379(18), N4–C2 1.3819(19), C2–C1–C4 146.03(17), C1–C4–O1 171.46(19).

8 Experimental Section

Experimental procedures, characterization data, spectra, crystallographic, data as well as computational details of the compounds presented in section 3 has been published in:

P. W. Antoni, M. M. Hansmann *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 14823–14835. The supporting information can be accessed at: DOI: 10.1021/jacs.8b08545.

Experimental procedures, characterization data, spectra, crystallographic, data as well as computational details of the compounds presented in section 4 has been published in:

P.W. Antoni, T. Bruckhoff, M. M. Hansmann *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *24*, 9701–9711. The supporting information can be accessed at: DOI: 10.1021/jacs.9b04249.

Experimental procedures, characterization data, spectra, crystallographic, data as well as computational details of compounds presented in section 5 has been published in:

P. W. Antoni, C. Golz, M. M. Hansmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202203064 and *Angew. Chem.* **2022**, *134*, e202203064. The supporting information can be accessed at: DOI: doi.org/10.1002/anie.202203064.

Experimental procedures, characterization data, spectra, crystallographic, data as well as computational details of the compounds presented in section 6 has been published in:

M. M. Hansmann, P. W. Antoni, H. Pesch, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 5782–5787 und *Angew. Chem.* **2020**, *132*, 5831–5836. The supporting information can be accessed at: DOI: 10.1002/anie.201914571.

Experimental procedures, characterization data, spectra, crystallographic, data as well as computational details of the compounds presented in section 7 has been published in:

P. W. Antoni, C. Golz, J. J. Holstein, D. A. Pantazis, M. M. Hansmann, *Nat. Chem.* **2021**, *13*, 587–593. The supporting information can be accessed at: DOI: 10.1038/s41557-021-00675-5.

P. W. Antoni, J. Reitz, M. M. Hansmann, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 12878–12885. The supporting information can be accessed at: DOI: 10.1021/jacs.1c06906.

Y. Kutin, J. Reitz, P. W. Antoni, A. Savitsky, D. A. Pantazis, M. Kasanmascheff, M. M. Hansmann, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 21410–21415. The supporting information can be accessed at: DOI: 10.1021/jacs.1c11062.

A. Eitzinger, J. Reitz, P. W. Antoni, H. Mayr, A. R. Ofial, M. M. Hansmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, *62*, e202309790; *Angew. Chem.* **2023**, *135*, e202309790. The supporting information can be accessed at: DOI: 10.1002/anie.202309790.

8.1 Experimental Methods

All experiments were conducted under an atmosphere of dry and oxygen-free argon (5.0) by using standard Schlenk techniques or in a nitrogen (5.0) filled glovebox (MBraun UNILab, GS MEGA). Glassware was heated to 130°C overnight and evacuated while still hot.

Dichloromethane, diethyl ether, hexane, pentane, THF and toluene were taken from a MBraun Solvent Purification System (SPS-800) or PureSolv MD 7 from Inert Systems, stored over appropriate molecular sieves and degassed with argon. Pyridine was distilled over CaH₂ and degassed with three freeze-pump-thaw-cycles. C₆D₆ and *d*₈-THF were distilled over sodium and stored under argon. CD₃CN and CD₂Cl₂ were degassed by three freeze-pump-thaw cycles and stored over molecular sieves.

All available chemicals were purchased from commercial suppliers (Acros, ABCR, Alfa Aesar, Aldrich, Fluorochem, BLDPharm) and used as received. Precursors that are not commercially available were prepared according to literature and the references are provided when these precursors appear in the text.

8.2 Analytical Methods

NMR: NMR spectra were measured on the spectrometers Bruker AV 500 Avance NEO, Bruker AV 400 Avance III HD NanoBay, AV 600 Avance III HD, AV 700 Avance III HD, DPX 300 and a Bruker 950 MHz Spectrometer (MPI Göttingen). Chemical shifts (δ) are referenced to their solvent signals [C₆D₆, 7.16 (¹H-NMR), 128.06 (¹³C-NMR); CD₃CN, 1.94 (¹H-NMR), 118.26 (¹³C-NMR), CDCl₃ 7.26 (¹H-NMR), 77.16 (¹³C-NMR), CD₂Cl₂, 5.32 (¹H-NMR), 54.00 (¹³C-NMR), *d*₈-THF, 3.58 (¹H-NMR), 67.57 (¹³C-NMR)], coupling constants (*J*) in Hz. All spectra were recorded in 5 mm NMR tubes at the temperatures indicated.

EPR: X-Band EPR experiments were performed using a Bruker EMX-Nano Benchtop spectrometer or a Bruker EMX Mikro with an EMX premium bridge. Simulations were performed with the EasySpin program.

High resolution MS: EI: Finnigan MAT 8200 (70 eV), ESIMS: Finnigan MAT 95, accurate mass determinations: Bruker APEX III FT-MS (7 T magnet) and LTQ-Orbitrap-XL (Thermo Scientific) equipped with a heated electrospray ionization source (HESI) or a Bruker APEX III FT-MS (7 T magnet).

UV-Vis: UV-Vis spectra were recorded on an Agilent Cary5000 or Cary60. Cooling or heating was performed using a Unisoku USP-203 cryostat fitted in the sample compartment of the corresponding instrument.

IR: IR spectra were measured on Nicolet FT-7199, JASCO FT-4100 spectrometer, Bruker Vertex 60, a Bruker Alpha II inside a glovebox. The TEP values were determined with a 1 mg mL⁻¹ solution in CH₂Cl₂ of the respective Rh-complexes using a transmission cell with KBr windows.

Melting point: Melting points were measured with a Büchi M-560 apparatus.

CV: CVs were measured with a Gamry Instruments Reference 600+ and integrated iR compensation using the positive feedback method. Samples were measured under inert atmosphere in a nitrogen glove box at room temperature in dry solution of the respective solvent

containing tetrabutylammonium hexafluorophosphate (0.1 M). Electrochemical grade tetrabutylammonium hexafluorophosphate was molten under vacuum prior to use. The setup consisted of a three-neck flask with a three-electrode setup containing a glassy carbon working electrode (GC: CH Instruments, ALS Japan; A = 7.1 mm²), a platinum wire as a counter electrode, and an Ag/AgNO₃ reference electrode (0.01 M AgNO₃ in 0.1 M nBu₄NPF₆ in CH₃CN). The reference electrode was freshly prepared by using a fritted sample holder (Vycor glass), which was activated by storing it in a CH₃CN solution for one night, followed by diluted HCl (1M) for one night, dried and stored in THF for at least one additional night. To the fritted sample holder was added a freshly prepared 0.01 M AgNO₃/0.1 M nBu₄NPF₆ solution in CH₃CN and a silver wire. The working electrode was cleaned before measuring a new compound by standard methods: washed with water, polished with an alox-slurry (0.05 μm), washed with millipore water, sonicated in HPLC grade EtOH for 3 minutes, rinsed with millipore water and HPLC grade EtOH, and dried. Initially a blank sample only containing electrolyte in the respective solvent (0.1M) was measured and the potential cycled for 3-5 scans until a stable and clean potential was reached. Then the 3-neck cell was emptied and a specific amount of compound dissolved in 3 mL THF added and the CV measured. The system was furthermore (doubly) referenced internally by addition of ferrocene or diacetyl ferrocene.

X-Ray Diffraction: Data collection was done on a Bruker D8 Venture four-circle-diffractometer from Bruker AXS GmbH; used detector: Photon II from Bruker AXS GmbH; Photon III from Bruker AXS GmbH; used X-ray sources: microfocus I μ S Cu/Mo from Incoatec GmbH with mirror optics HELIOS and single-hole collimator from Bruker AXS GmbH.

Used programs: APEX4 or APEX3 Suite (v2017.3-0) and therein integrated programs SAINT (Integration) und SADABS (Absorption correction) from Bruker AXS GmbH; structure solution was done with SHELXT, refinement with SHELXS;^[330] OLEX1.3 or OLEX 1.5 was used for data finalization.^[331]

Special Utilities: SMZ1270 stereomicroscope from Nikon Metrology GmbH was used for sample preparation; crystals were mounted on MicroMounts or MicroLoops from MiTeGen; for sensitive samples the X-TEMP 2 System was used for picking of crystals;^[332] crystals were cooled to given temperature with Cryostream 800 from Oxford Cryosystems.

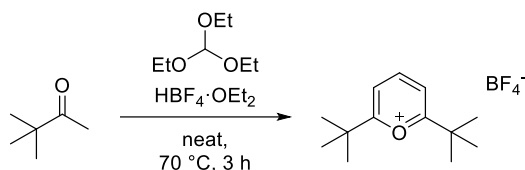
8.3 Computational Methods

All DFT^[333] calculations were performed with the Gaussian09 (rev.d01)^[334] or Gaussian16 (rev.C01)^[335] program package. All calculations were performed with the B3LYP^[336] or PB86^[337] functionals employing Ahlrich's def2-SVP and def2-TZVP(P) basis set^[338] or Pople's basis sets [6-311G(2d,2p)].^[339] Ground states were fully optimized without constraints at the corresponding level of theory and checked by a frequency calculation. Gibbs free reaction energies and enthalpies were calculated for standard conditions ($p = 1$ atm, $T = 298$ K) and are unscaled. Grimme's D3^[340] dispersion correction with Becke-Johnson damping^[341] was used in order to take dispersion effects into account. Isotopic hyperfine constants were calculated at the M06-2X/cc-pVDZ level of theory.^[342]

For the visualization of optimized structures CYLview,^[343] and for the visualization of frontier molecular orbitals IboView^[344] and GaussView 5.0.9^[345] were used.

8.4 Synthesis of Pirylenes

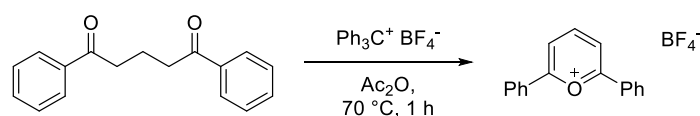
Synthesis of **1^{tBu}**



To a mixture of neat 3,3-dimethylbutan-2-one (5 mL, 40.0 mmol) and triethyl orthoformate (4.5 mL, 27.0 mmol) was added $\text{HBF}_4 \cdot \text{OEt}_2$ (5 mL, 36.4 mmol) slowly under nitrogen atmosphere. Upon complete addition, the yellow solution was heated at 70°C for 3h. The solution was cooled down and Et_2O (60 mL) added upon which a colorless precipitate formed. The solution was filtered and the remaining solid washed with additional Et_2O (2x15 mL). Drying under reduced pressure afforded **1^{tBu}** (2,6-di-tert-butylpyrylium tetrafluoroborate) as colorless solid (1.1 g, 3.92 mmol, 20%). The analytical data are in good agreement with previous reports.^[346]

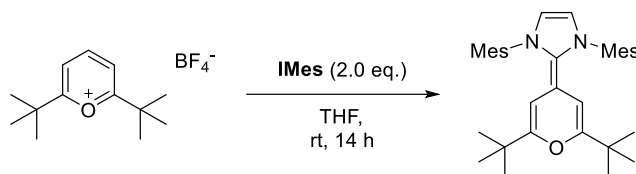
¹H-NMR (CD_3CN , 300M Hz, 298 K): 8.84 (t, $J = 8.3$ Hz, 1H), 8.02 (d, $J = 8.3$ Hz, 2H), 1.51 (s, 18H); **¹³C-NMR** (CD_3CN , 75 MHz, 298 K): 189.5, 159.2, 120.8, 40.1, 28.3; **IR** [cm^{-1}]: $\tilde{\nu} = 2978, 2948, 2879, 1624, 1608, 1550, 1496, 1468, 1372, 1284, 1239, 1185, 1155, 1096, 1044, 1028, 960, 893$; **HR-MS-ESI(+)** calc. $\text{C}_{13}\text{H}_{21}\text{O}^+$ [M]⁺ 193.1587; found 193.1582.

Synthesis of **1^{Ph}**



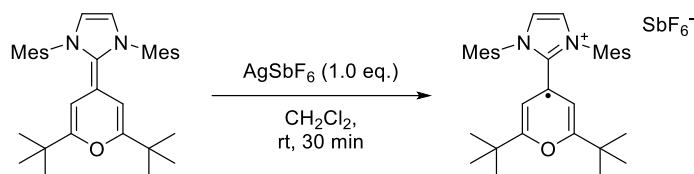
To 1,5-diphenylpentane-1,5-dione (2.0 g, 7.93 mmol) in acetic acid anhydride (12 mL) was added at once tritylium tetrafluoroborate (2.36g, 7.15 mmol). The suspension was heated at 50°C for one hour in which the solution became homogenous and then a yellow precipitate formed. After 1h the solution was cooled down, Et_2O (20 mL) was added and the solvent filtered off. The remaining solid was washed with Et_2O (20 mL), THF (20 mL) followed by Et_2O (20 mL). Drying under reduced pressure affords the desired pyrylium salt **1^{Ph}** as yellow solid (1.98g, 6.19 mmol, 87%).

¹H-NMR (CD_3CN , 400 MHz, 298 K): 8.96 (t, $J = 8.4$ Hz, 1H), 8.52 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 8.38-8.32 (m, 4H), 7.91-7.83 (m, 2H), 7.81-7.73 (m, 4H); **¹³C-NMR** (CD_3CN , 100 MHz, 298 K): 173.2, 158.2, 136.8, 131.2, 129.8, 129.5, 120.4; **IR** [cm^{-1}]: $\tilde{\nu} = 3116, 3074, 1614, 1577, 1538, 1505, 1470, 1440, 1370, 1290, 1201, 1163, 1092, 1048, 1003, 951, 936, 900, 761$; **HR-MS-ESI(+)** calc. $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{O}^+$ [M]⁺ 233.0961; found 233.0959.

Synthesis of **2a^{tBu}**

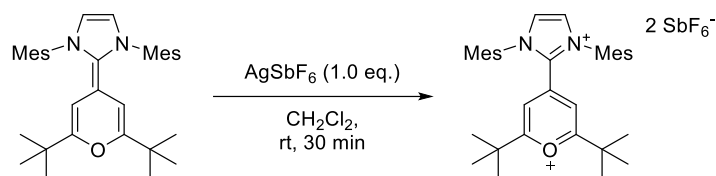
To a suspension of 2,6-di-tert-butylpyrylium tetrafluoroborate (200 mg, 0.71 mmol, 1.0 eq.) in THF (15 mL) was added free carbene **IMes** (434 mg, 1.43 mmol, 2.0 eq.). The yellow/orange solution was stirred for 14 h and the solvent evaporated under reduced pressure. The obtained solid was extracted with pentane (15 mL + 5 mL) and filtered. The solvent of the orange solution was removed under reduced pressure to give **2a^{tBu}** as orange solid (155 mg, 0.31 mmol, 44%). Single crystals suitable for x-ray diffraction were obtained by slow evaporation from a saturated pentane solution.

m.p. 155°C; **¹H-NMR** (d_8 -THF, 400MHz, 208K): 6.97 (s, 4H), 6.15 (s, 2H), 4.21 (s, 2H), 2.27 (s, 6H), 2.24 (s, 12H), 0.63 (s, 18H); **¹³C-NMR** (d_8 -THF, 100MHz, 298K): 159.4, 151.2, 138.0, 137.9, 131.3, 129.5, 116.6, 96.9, 93.9, 77.5, 35.1, 28.0, 21.3, 19.0; **IR** [cm^{-1}]: $\tilde{\nu}$ = 2961, 2913, 2864, 1614, 1578, 1480, 1457, 1392, 1280, 1223, 1156, 1086, 1033, 961, 919, 851, 755; **HR-MS-ESI(+)** calc. $C_{34}H_{45}N_2O^+$ [M+H]⁺ 497.3526; found 497.3527.

Synthesis of **3a^{tBu}**

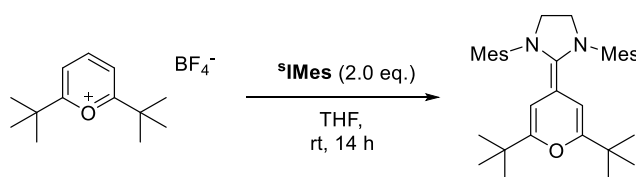
To a mixture of solids of **2a^{tBu}** (16 mg, 0.03 mmol) and $AgSbF_6$ (11 mg, 0.03 mmol, 1.0 eq.) was added CH_2Cl_2 (5 mL) at room temperature and stirred for 30 min. The solution was filtered, and the solvent evaporated under reduced pressure to give **3a^{tBu}** as red solid (17 mg, 0.02 mmol, 72%).

m.p. > 150°C; **X-band EPR** $g = 3359$ G (2xN: 2.63G; 2xH: 1.06G; 2xH: 0.50G); **IR** [cm^{-1}]: $\tilde{\nu}$ = 2961, 2924, 2868, 1677, 1616, 1559, 1484, 1461, 1365, 1259, 1230, 1083, 1015, 797; **HR-MS-ESI(+)** calc. $C_{34}H_{45}N_2O^+$ [M+H]⁺ 497.3526; found 497.3521.

Synthesis of **4a^{tBu}**

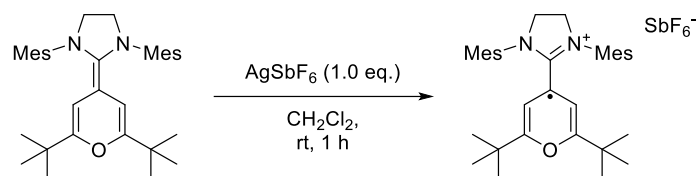
To a solution of **2a^{tBu}** (47 mg, 0.09 mmol) in CH₂Cl₂ (10 mL) was added AgSbF₆ (65 mg, 0.19 mmol, 2.0 eq.) and the dark suspension stirred for 30 min under exclusion of light. The solution was filtered and the solid washed with CH₂Cl₂. The remaining solid was extracted with CH₃CN (10 mL) to give a yellow solution. The solvent was removed under reduced pressure to give **4a^{tBu}** as yellow solid (57 mg, 0.06 mmol, 65%).

m.p. > 250°C; **¹H-NMR** (CD₃CN, 400MHz, 298K): 8.26 (s, 2H), 7.27 (s, 4H), 7.03 (s, 2H), 2.40 (s, 6H), 2.10 (s, 12H), 1.22 (s, 18H); **¹³C-NMR** (CD₃CN, 100MHz, 298K): 192.2, 145.0, 144.5, 135.9, 135.5, 131.7, 130.8, 130.5, 118.3, 40.8, 28.2, 21.1, 17.9; **IR** [cm⁻¹]: $\tilde{\nu}$ = 3164, 3148, 2975, 1627, 1615, 1562, 1547, 1485, 1438, 1384, 1366, 1228, 1197, 1147, 1036, 869, 839; **HR-MS-ESI(+)** calc. C₃₅H₄₇N₂O₂⁺ [M+CH₃O]⁻ 527.3632; found 527.3634.

Synthesis of **2b^{tBu}**

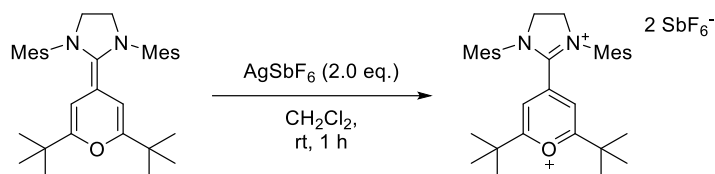
To a mixture of the solid corresponding free carbene **sIMes** (500 mg, 1.63 mmol, 2.0 eq.) and 2,6-di-tert-butylpyrylium tetrafluoroborate (228 mg, 0.81 mmol, 1.0 eq.) was added THF (20 mL) and the solution stirred for 16 h upon which a colorless precipitate formed. The solvent was removed under reduced pressure, Et₂O (20 mL) added and filtered under argon. The solid was rinsed with an additional amount of Et₂O (5 mL), filtered and the organic phases evaporated to give **2b^{tBu}** as yellow solid (289 mg, 0.58 mmol, 72%).

m.p. 120°C; **¹H-NMR** (C₆D₆, 600MHz, 298K): 6.83 (s, 4H), 4.74 (s, 2H), 3.21 (s, 4H), 2.35 (s, 12H), 2.18 (s, 6H), 0.95 (s, 18H); **¹³C-NMR** (C₆D₆, 125MHz, 298K): 153.9, 141.4, 136.4, 135.3, 129.7, 128.3, 96.9, 84.0, 51.2, 35.0, 28.2, 21.1, 19.0; **IR** [cm⁻¹]: $\tilde{\nu}$ = 2960, 2911, 2859, 1620, 1606, 1477, 1459, 1371, 1282, 1216, 1155, 1091, 1029, 955, 916, 852, 816, 727; **UV-VIS** [nm]: in CH₂Cl₂: 234, 291 (ϵ = 16550 M⁻¹cm⁻¹); **HR-MS-ESI(+)** calc. C₃₄H₄₇N₂O⁺ [M+H]⁺ 499.3683; found 499.3697.

Synthesis of **3b^{tBu}**

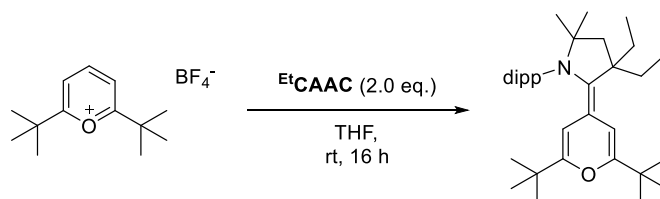
To **2b^{tBu}** (100 mg, 0.20 mmol) in CH₂Cl₂ (10 mL) was added AgSbF₆ (69 mg, 0.20 mmol). The solution was stirred in the dark for 1 h, then filtered to give a red solution. The solvent was removed under reduced pressure to give **3b^{tBu}** as dark red solid (75 mg, 0.10 mmol, 51%).

m.p. > 150 °C; **X-band EPR** $g = 3356$ G (2xN: 1.66 G; 4xH: 2.56 G, 2xH 0.13 G); **IR** [cm⁻¹]: $\tilde{\nu} = 2965, 2928, 2872, 1609, 1551, 1515, 1463, 1363, 1286, 1267, 1216, 1106, 1031, 936, 855, 653$; **UV-VIS** [nm]: (in CH₂Cl₂): 290 ($\epsilon = 6748$ M⁻¹cm⁻¹), 384, 407 ($\epsilon = 4883$ M⁻¹cm⁻¹); **Emission** [nm]: in CH₂Cl₂: 460; **HR-MS-ESI(+)** calc. C₃₄H₄₆N₂O⁺ [M]⁺ 498.3605; found 498.3600.

Synthesis of **4b^{tBu}**

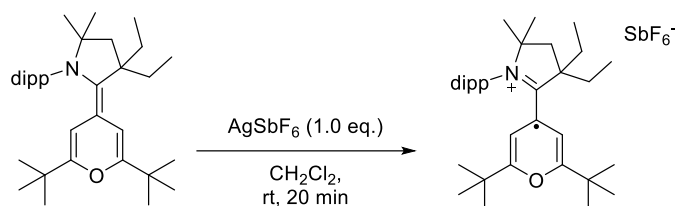
To **2b^{tBu}** (100 mg, 0.20 mmol) in CH₂Cl₂ (10 mL) was added AgSbF₆ (138 mg, 0.40 mmol). The solution was stirred in the dark for 1 h, then filtered and the remaining dark solid extracted with CH₃CN (10 mL) [Note, the dication is not very soluble in CH₂Cl₂]. The solvent was removed under reduced pressure and the resulting solid washed with Et₂O (5 mL), followed by CH₂Cl₂/Et₂O (5 mL/5 mL). The remaining solid was dried under reduced pressure to give **4b^{tBu}** as yellow solid (110 mg, 0.11 mmol, 57%).

m.p. > 250 °C; **¹H-NMR** (CD₃CN, 400MHz, 298K): 7.22 (s, 2H), 7.09 (s, 4H), 4.68 (s, 4H), 2.35 (s, 12H), 2.29 (s, 6H), 1.25 (s, 18); **¹³C-NMR** (CD₃CN, 100MHz, 298K): 193.2, 160.3, 146.3, 143.2, 136.3, 131.7, 130.1, 119.8, 53.4, 41.2, 28.3, 21.0, 18.3; **IR** [cm⁻¹]: $\tilde{\nu} = 2972, 1634, 1608, 1579, 1520, 1468, 1371, 1291, 1229, 1210, 1174, 1028, 869, 661, 574$; **UV-VIS** [nm]: in CH₃CN: 318 ($\epsilon = 7713$ M⁻¹cm⁻¹); **HR-MS-ESI(+)** calc. C₃₅H₄₉N₂O₂⁺ [M+CH₃O]⁺ 529.3789; found 529.3787.

Synthesis of **2c^{tBu}**

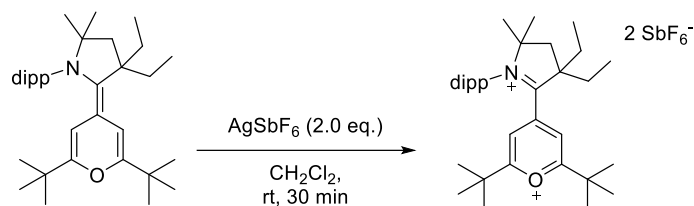
To a mixture of the free carbene **EtCAAC** (600 mg, 1.91 mmol, 2.0 eq.) and 2,6-di-*tert*-butylpyrylium tetrafluoroborate (270 mg, 0.96 mmol, 1.0 eq.) was added THF (20 mL) and the solution stirred for 16 h to give a slightly yellow suspension. The solvent was removed under reduced pressure, Et₂O (15 mL) added and filtered under argon. The solid was rinsed with an additional amount of Et₂O (5 mL), filtered and the organic phases (slightly yellow) evaporated to give **2c^{tBu}** as colorless solid (396 mg, 0.78 mmol, 82%).

m.p. 105°C; **¹H-NMR** (C₆D₆, 400MHz, 298K): 7.12-7.03 (m 3H), 5.60 (d, *J* = 2.3 Hz, 1H), 4.49 (d, *J* = 2.3 Hz, 1H), 3.40 (sept., *J* = 6.8 Hz, 2H), 2.03-1.92 (m, 2H), 1.82-1.72 (m, 2H), 1.76 (s, 2H), 1.28 (d, *J* = 6.8 Hz, 6H), 1.20 (d, *J* = 6.8 Hz, 6H), 1.10 (s, 9H), 1.05-1.00 (m, 6H), 0.87 (s, 9H); **¹³C-NMR** (C₆D₆, 100MHz, 298K): 154.7, 154.4, 149.9, 139.1, 137.3, 124.7, 99.5, 99.1, 95.9, 62.9, 49.7, 47.9, 35.2, 35.1, 32.6, 30.3, 28.8, 28.3, 27.9, 25.3, 24.6, 9.2; **IR** [cm⁻¹]: $\tilde{\nu}$ = 2957, 2868, 1684, 1573, 1457, 1440, 1383, 1358, 1327, 1281, 1192, 1099, 930, 816, 792; **HR-MS-ESI(+)** calc. C₃₅H₅₅NO⁺ [M]⁺ 505.4278; found 505.4269.

Synthesis of **3c^{tBu}**

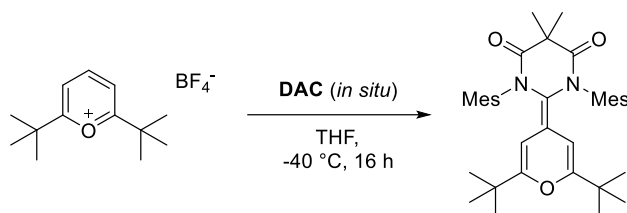
To a solution of neutral compound **2c^{tBu}** (100 mg, 0.198 mmol) in CH₂Cl₂ (5 mL) was added a suspension of AgSbF₆ (68 mg, 0.198 mmol, 1.0 eq.) in CH₂Cl₂ (5 mL). After 20 min stirring at room temperature, the suspension was filtered to give an orange/yellow solution. The solvent was removed under reduced pressure to give **3c^{tBu}** as orange solid (87 mg, 0.12 mmol, 59%). Single crystals suitable for X-ray diffraction could be obtained by slow evaporation of a concentrated THF solution.

m.p. > 150°C (decomp.); **X-band EPR** *g* = 3358 G (1xN: 5.42 G; 2xH: 0.61 G); **IR** [cm⁻¹]: $\tilde{\nu}$ = 2975, 2876, 1650, 1524, 1470, 1418, 1367, 1324, 1253, 1184, 1138, 1110, 947, 855; **HR-MS-ESI(+)** calc. C₃₅H₅₅NO⁺ [M]⁺ 505.4278; found 505.4276.

Synthesis of **4c^{tBu}**

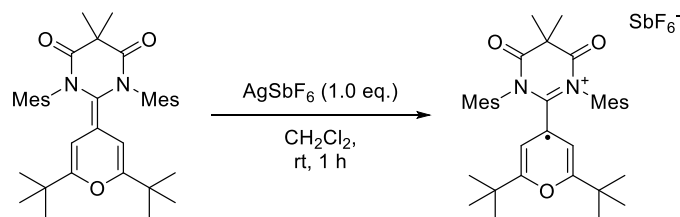
To a solution of neutral compound **2c^{tBu}** (100 mg, 0.198 mmol) in CH₂Cl₂ (5 mL) was added a suspension of AgSbF₆ (136 mg, 0.396 mmol, 2.0 eq.) in CH₂Cl₂ (5 mL). The dark solution was stirred for 30 min, filtered and the solvent removed under reduced pressure. To the remaining orange solid was added little THF (3 mL) followed by Et₂O (10 mL) upon which a white precipitate formed. The solution was filtered off and the solid dried to give **4c^{tBu}** as colorless solid (53 mg, 0.054 mmol, 27%).

m.p. > 200°C; **¹H-NMR** (CD₃CN, 400MHz, 298K): 7.68 (s, 2H), 7.61-7.55 (m, 1H), 7.47-7.43 (m, 2H), 2.71 (sept., *J* = 6.3 Hz, 2H), 2.66 (s, 2H), 2.11-2.01 (m, 2H), 1.91-1.83 (m, 2H), 1.59 (s, 6H), 1.49 (s, 18H), 1.42 (d, *J* = 6.3 Hz, 6H), 1.19 (d, *J* = 6.3 Hz, 6H), 1.11 (t, *J* = 7.4 Hz, 6H); **¹³C-NMR** (CD₃CN, 100MHz, 298K): 191.9, 153.4, 145.1, 133.7, 127.9, 89.5, 62.0, 42.3, 41.6, 30.9, 30.3, 29.4, 28.5, 28.0, 24.5, 10.2; **IR** [cm⁻¹]: $\tilde{\nu}$ = 2981, 2945, 1610, 1509, 1469, 1428, 1393, 1372, 1232, 1176, 1120, 1053, 934, 900, 814, 654; **HR-MS-ESI(+)** calc. C₃₅H₅₆NO₂⁺ [M+OH]⁺ 522.4306; found 522.4298.

Synthesis of **2d^{tBu}**

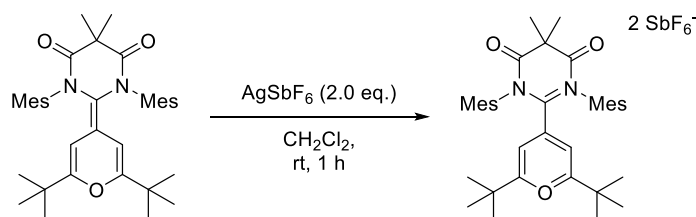
To a mixture of solids of **DAC-HCl** (780 mg, 1.88 mmol, 2.1 eq.) and KHMDS (380 mg, 0.91 mmol, 2.1 eq.) cooled to -40°C was added precooled (-80°C) THF (30 mL) and the solution stirred at -40°C for 1 h to give a clear homogenous slightly yellow solution. After 1 h solid 2,6-di-tert-butylpyrylium tetrafluoroborate (252 mg, 0.90 mmol, 1.0 eq.) was added at once as solid and the solution warmed up slowly over night. The solution was filtered and concentrated under reduced pressure. The crude material was purified by flash column chromatography (SiO₂; hexanes:EtOAc = 5:1) to give the desired product **2d^{tBu}** as colorless solid (350 mg, 0.62 mmol, 68%).

m.p. 220°C; R_f = 0.15 (hexanes:EtOAc = 5:1); **¹H-NMR** (CDCl₃, 400 MHz, 298 K): 6.91 (s, 4H), 4.85 (s, 2H), 2.26 (s, 6H), 2.23 (s, 12H), 1.61 (s, 6H), 0.77 (s, 18H); **¹³C-NMR** (CDCl₃, 100 MHz, 298 K): 169.5, 160.6, 137.6, 136.5, 135.9, 130.0, 116.0, 106.8, 96.5, 48.1, 35.5, 27.6, 27.1, 22.1, 20.9, 19.7; **IR** [cm⁻¹]: $\tilde{\nu}$ = 2960, 2927, 2868, 1693, 1657, 1551, 1482, 1458, 1387, 1335, 1282, 1191, 1109, 930, 853, 812, 763; **HR-MS-ESI(+)** calc. C₃₇H₄₉N₂O₃⁺ [M+H]⁺ 569.3738; found 569.3734.

Synthesis of **3d^{tBu}**

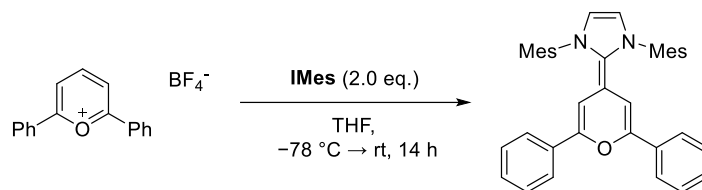
To the neutral compound **2d^{tBu}** (85 mg, 0.15 mmol) dissolved in 8 mL THF was added AgSbF_6 (51 mg, 0.15 mmol, 1 eq.) with instant formation of an intense blue color. The solution was stirred for 1 h at room temperature, filtered and the solvent removed under reduced pressure to give **3d^{tBu}** as very dark blue solid (102 mg, 0.13 mmol, 85%).

m.p. > 97°C; **X-band EPR** $g = 3356 \text{ G}$ (2xN: 1.00 G; 2xH: 1.11 G); **IR** [cm^{-1}]: $\tilde{\nu} = 2966, 2867, 1718, 1633, 1607, 1509, 1444, 1386, 1357, 1289, 1249, 1177, 1107, 1087, 1029, 944, 851, 810$; **HR-MS-ESI(+)** calc. $\text{C}_{37}\text{H}_{48}\text{N}_2\text{O}_3$ [M]⁺ 568.3659; found 568.3656.

Synthesis of **4d^{tBu}**

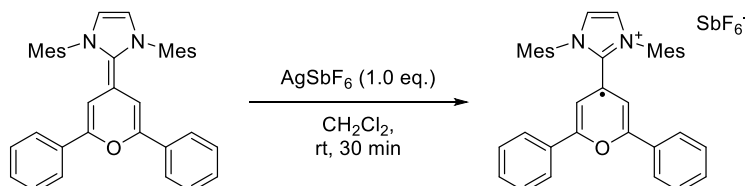
To a solution of the neutral alkene **2d^{tBu}** (73 mg, 0.13 mmol) in CH_2Cl_2 (8 mL) was added a suspension of AgSbF_6 (90 mg, 0.26 mmol, 2.0 eq.) in CH_2Cl_2 (5 mL). The suspension was stirred for 20 min, then filtered to afford an orange solution. The solvent was removed under reduced pressure and the remaining solid washed with Et_2O (8 mL). The remaining solid was dried under reduced pressure to afford the desired product **4d^{tBu}** as an orange solid (85 mg, 0.082 mmol, 63%).

m.p. > 200°C; **¹H-NMR** (CD_3CN , 400 MHz, 298 K): 7.46 (s, 2H), 7.07 (s, 4H), 2.34 (s, 12H), 2.25 (s, 6H), 2.11 (s, 6H), 1.32 (s, 18H); **¹³C-NMR** (CD_3CN , 100 MHz, 298 K): 193.7, 169.1, 165.0, 149.3, 144.8, 136.5, 132.5, 129.4, 116.8, 55.9, 41.9, 28.3, 24.7, 21.0, 19.7; **IR** [cm^{-1}]: $\tilde{\nu} = 2977, 2932, 1807, 1779, 1609, 1548, 1513, 1386, 1308, 1255, 1173, 1118, 1071, 1026, 985, 863, 652$; **UV-VIS** [nm]: 322 ($\epsilon = 12612 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), 420 ($\epsilon = 2647 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$); **Emission** [nm]: 410; **HR-MS-ESI(+)** calc. $\text{C}_{37}\text{H}_{48}\text{N}_2\text{O}_4^+$ [M+OH]⁺ 585.3687; found 585.3686.

Synthesis of **2a^{Ph}**

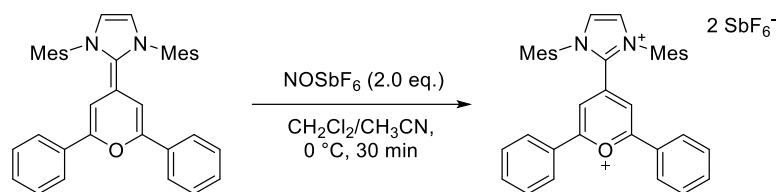
To a mixture of solids of free carbene **IMes** (600 mg, 1.97 mmol, 2.0 eq.) and 2,6-diphenylpyrylium tetrafluoroborate (315 mg, 0.98 mmol, 1.0 eq.) was added at -78°C precooled (-40°C) THF (15 mL). The dark solution was slowly warmed up to room temperature and stirred for an additional 10h. The solvent was removed under reduced pressure, toluene (20 mL) added, and the solution filtered through a filter cannula under argon (note, the solution is very sensitive to oxygen and turns red upon contact). The solvent was removed under reduced pressure to give **2a^{Ph}** as black solid (354 mg, 0.66 mmol, 67%).

m.p. 240°C ; **¹H-NMR** (d_8 -THF, 400MHz, 233K): 7.14 (s, 4H), 7.10-7.05 (m, 4H), 6.98-6.92 (m, 2H), 6.82-6.77 (m, 4), 6.54 (s, 2H), 5.12 (s, 2H), 2.44 (s, 6H), 2.29 (s, 12H); **¹³C-NMR** (d_8 -THF, 100MHz, 233K): 141.3, 139.5, 137.5, 137.0, 136.2, 134.6, 130.2, 128.6, 125.6, 122.4, 117.5, 103.0, 21.4, 18.6; **IR** [cm^{-1}]: $\tilde{\nu}$ = 3129, 2946, 2914, 1653, 1552, 1478, 1404, 1305, 1281, 1202, 1023, 914, 856, 753, 682; **UV-VIS** [nm]: in CH_2Cl_2 : 465 (ϵ = 29697 $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$); **HR-MS-ESI(+)** calc. $\text{C}_{38}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}^+$ [M]⁺ 536.2822; found 536.2819.

Synthesis of **3a^{Ph}**

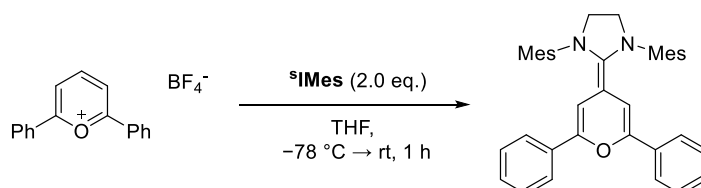
To a mixture of solids of **2a^{Ph}** (25 mg, 0.05 mmol) and AgSbF_6 (16 mg, 0.05 mmol, 1.0 eq.) was added CH_2Cl_2 (5 mL) at room temperature and stirred for 30min. The solution was filtered and the solvent evaporated under reduced pressure to give **3a^{Ph}** as orange solid (26 mg, 0.03 mmol, 67%).

m.p. $>150^{\circ}\text{C}$; **X-band EPR** g = 3357 G (2xN: 2.31 G; 2xH: 1.83 G; 2xH: 0.92 G; 2xH 1.07 G; 2xH: 0.32 G); **IR** [cm^{-1}]: $\tilde{\nu}$ = 3152, 2919, 1607, 1558, 1487, 1448, 1381, 1358, 1285, 1231, 1199, 1079, 1026, 953, 857, 766; **UV-VIS** [nm]: in CH_2Cl_2 : 372 (ϵ = 16929 $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), 452 (ϵ = 9542 $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), 521 (ϵ = 5810 $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$); **HR-MS-ESI(+)** calc. $\text{C}_{38}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}^+$ [M]⁺ 536.2822; found 536.2822.

Synthesis of **4a^{Ph}**

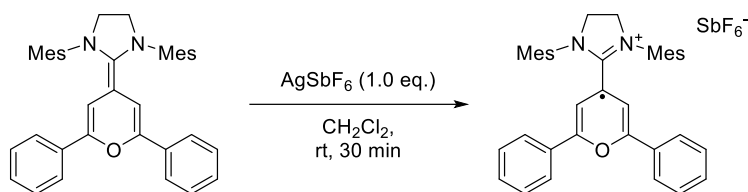
To **2a^{Ph}** (77 mg, 0.14 mmol) in CH_2Cl_2 (5 mL) was added at 0°C a solution of NOSbF_6 (78 mg, 0.28 mmol, 2 eq.) in MeCN (5 mL). The yellow/orange solution was stirred for 30 min at 0°C and then the solvent evaporated under reduced pressure. To the resulting solid was added CH_2Cl_2 (5 mL) followed by Et_2O (8 mL) upon which the product precipitated. The solvent was removed by syringe and the solid washed with Et_2O (8 mL). The remaining solid was dried under reduced pressure to give **4a^{Ph}** as orange solid (78 mg, 0.077 mmol, 55%).

m.p. $> 200^\circ\text{C}$; **¹H-NMR** (CD_3CN , 400MHz, 298K): 8.31 (s, 2H), 7.92-7.86 (m, 2H), 7.77-7.69 (m, 8H), 7.41 (s, 2H), 7.33 (s, 4H), 2.42 (s, 6H), 2.18 (s, 12H); **¹³C-NMR** (CD_3CN , 100MHz, 298K): 174.6, 144.5, 144.2, 138.4, 136.4, 135.7, 131.8, 131.5, 130.5, 130.5, 130.2, 128.7, 117.7, 21.2, 18.1; **IR** [cm^{-1}]: $\tilde{\nu} = 3147, 1627, 1597, 1553, 1501, 1462, 1330, 1270, 1203, 1099, 862, 777, 727, 651$; **UV-VIS** [nm]: in CH_2Cl_2 : 487 ($\epsilon = 9274 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), 370 ($9192 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), 316 ($9205 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$); **Emission** [nm]: in CH_2Cl_2 : 545; **HR-MS-ESI(+)** calc. $\text{C}_{39}\text{H}_{39}\text{N}_2\text{O}_2^+$ [$\text{M}+\text{CH}_3\text{O}^-$] 567.3006; found 567.3009.

Synthesis of **2b^{Ph}**

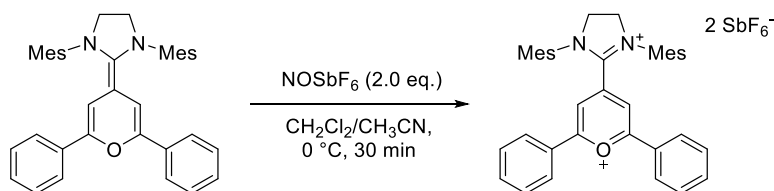
To a suspension of 2,6-di-phenylpyrylium tetrafluoroborate (250 mg, 0.78 mmol) in THF (15 mL) was added by cannula at -78°C a solution of free **sIMes** (502 mg, 1.64 mmol, 2.1 eq.) dissolved in THF (15 mL) and precooled to -78°C . The deep red solution was stirred at -78°C for 10 min and then warmed up to room temperature (additional 1 h). The solvent was removed under reduced pressure, the resulting solid suspended in toluene and added on top of a 10 cm silica column (all under nitrogen). The crude material was purified by column chromatography (dry SiO_2 , CH_2Cl_2 under nitrogen atmosphere) to give an initial yellow fraction followed by an intense red fraction. The intense red fraction was collected and the solvent removed under reduced pressure. The red solid was washed with additional pentane (10 mL). The solid was dried under reduced pressure to give **2b^{Ph}** as deep red/purple solid (219 mg, 0.41 mmol, 52%). Single crystals were obtained from a saturated solution of **2b^{Ph}** in toluene at -30°C .

m.p. 235°C (decomp.); **¹H-NMR** ($d_8\text{-THF}$, 500MHz, 238K): 7.15-7.09 (m, 4H), 7.05-7.01 (m, 6H), 6.93-6.89 (m, 4H), 5.23 (s, 2H), 3.78 (s, 4H), 2.38 (s, 12H), 2.34 (s, 6H); **¹³C-NMR** ($d_8\text{-THF}$, 125MHz, 238K): 143.11, 140.60, 140.14, 137.17, 136.89, 135.97, 130.52, 128.74, 126.73, 123.10, 102.88, 83.61, 51.39, 21.24, 18.95; **IR** [cm^{-1}]: $\tilde{\nu} = 3052, 2945, 2912, 2854, 1661, 1612, 158, 1569, 1473, 1404, 1292, 1272, 1144, 1049, 013, 955, 921, 857, 756$; **UV-VIS** [nm]: in CH_2Cl_2 : 259, 425 ($\epsilon = 25029 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), 501 ($\epsilon = 6947 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$); **Emission** [nm]: in CH_2Cl_2 : 625. (Excitation spectrum: 369, 531); **HR-MS-ESI(+)** calc. $\text{C}_{38}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{O}^+$ [M]⁺ 538.2979; found 538.2977.

Synthesis of **3b^{Ph}**

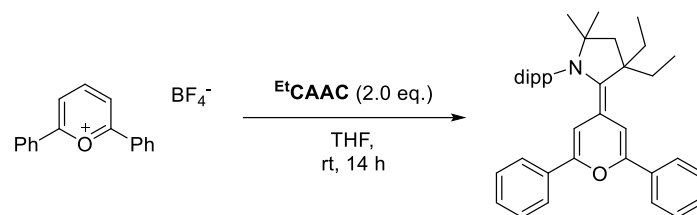
To a mixture of solids of **2b^{Ph}** (70 mg, 0.13 mmol) and AgSbF₆ (45 mg, 0.13 mmol, 1.0 eq.) was added CH₂Cl₂ (20 mL) at room temperature and stirred for 30 min. The solution was filtered, the solvent evaporated under reduced pressure and the resulting solid washed with Et₂O/CH₂Cl₂ (3/1; 10 mL). Drying under reduced pressure affords **3b^{Ph}** as yellow solid (72 mg, 0.09 mmol, 72%).

m.p. > 200°C; **IR** [cm⁻¹]: $\tilde{\nu}$ = 2920, 1608, 1547, 1493, 1449, 1380, 1287, 1214, 1145, 1066, 1027, 952, 859, 770; **X-band EPR** $g = 3520$ (G 2xN: 1.32G; 4xH: 3.06G; 2xH: 0.88G; 4xH: 0.20; 2xH: 0.17G); **UV-VIS** [nm]: in CH₂Cl₂: 381 ($\epsilon = 6563 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), 468 ($\epsilon = 8352 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), 500 ($\epsilon = 6573 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$); **HR-MS-ESI(+)** calc. C₃₈H₃₈N₂O⁺ [M]⁺ 538.2979; found 538.2979.

Synthesis of **4b^{Ph}**

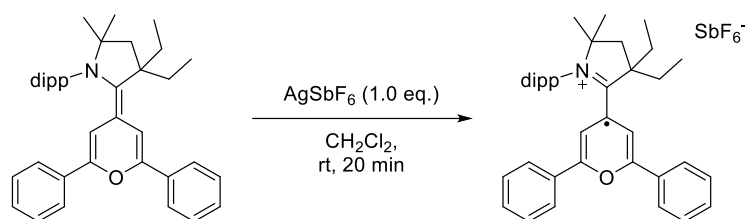
To a solution of **2b^{Ph}** (100 mg, 0.19 mmol) in CH₂Cl₂ (5 mL) was added at 0°C a solution of NOSbF₆ (99 mg, 0.37 mmol, 2.0 eq.) in CH₃CN (5 mL). The resulting deep red solution was stirred at this temperature for 1 h and then warmed up to rt. Et₂O (20 mL) was added to form a deep red precipitate and the solution filtered off. The solid was washed twice with CH₂Cl₂/Et₂O (10 mL/10 mL) and dried under reduced pressure to give the desired product **4b^{Ph}** as intense red solid (149 mg, 0.15 mmol, 79%).

m.p. > 200°C; **¹H-NMR** (CD₃CN, 500MHz, 298K): 7.92-7.88 (m, 2H), 7.87-7.84 (m, 4H), 7.75-7.70 (m, 4H), 7.63 (s, 2H), 7.14 (s, 4H), 4.72 (s, 4H), 2.43 (s, 12H), 2.27 (s, 6H); **¹³C-NMR** (CD₃CN, 125MHz, 298K): 175.1, 160.6, 145.8, 143.0, 138.7, 136.4, 131.7, 131.5, 130.5, 130.3, 128.4, 118.5, 53.4, 21.0, 18.4; **IR** [cm⁻¹]: $\tilde{\nu}$ = 3143, 1630, 1602, 1562, 1483, 1458, 1420, 1377, 1342, 1290, 1269, 1185, 1169, 1057, 862, 774, 707; **UV-VIS** [nm]: in CH₂Cl₂: 259, 308 ($\epsilon = 23642 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), 365, 483 ($\epsilon = 26612 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$); **Emission** [nm]: in CH₂Cl₂: 565 (Excitation spectrum: 339, 418); **HR-MS-ESI(+)** calc. C₃₉H₄₁N₂O₂⁺ [M+CH₃O]⁺ 569.3163; found 569.3167.

Synthesis of **2c^{Ph}**

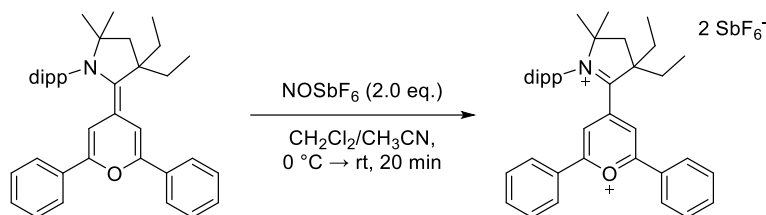
To a suspension of 2,6-di-phenylpyrylium tetrafluoroborate (200 mg, 0.62 mmol, 1.0 eq.) in THF (10 mL) was added the free carbene ^{Et}CAAC (392 mg, 1.25 mmol, 2.0 eq.) and the intensely orange/red solution stirred for 14 h. The solvent was removed under reduced pressure and the remaining solid extracted with Et₂O (20 mL + 5 mL). The solvent was removed under reduced pressure to give **2c^{Ph}** as an intense red solid (278 mg, 0.51 mmol, 82%).

m.p. 200°C; **¹H-NMR** (C₆D₆, 400MHz, 298K): 7.80 (d, *J* = 7.4 Hz, 2H), 7.36-7.26 (m, 3H), 7.22-7.14 (m, 6H), 7.08-7.01 (m, 2H), 6.63 (d, *J* = 2.0 Hz, 1H), 5.46 (d, *J* = 2.0 Hz, 1H), 3.40 (sept., *J* = 6.8 Hz, 2H), 2.08-1.97 (m, 2H), 1.84-1.74 (m, 2H), 1.80 (s, 2H), 1.27 (d, *J* = 6.7 Hz, 6H), 1.23 (d, *J* = 6.7 Hz, 6H), 1.07 (s, 6H), 1.03 (t, *J* = 7.4 Hz, 6H); **¹³C-NMR** (d₈-THF, 100MHz, 298K): 149.7, 145.1, 144.5, 141.6, 138.4, 136.0, 135.4, 128.7, 128.5, 127.3, 127.0, 125.2, 123.7, 123.7, 96.4, 63.9, 50.6, 47.4, 32.8, 30.1, 29.1, 25.1, 24.4, 9.2; **IR** [cm⁻¹]: $\tilde{\nu}$ = 2962, 2868, 1590, 1550, 1491, 1457, 1329, 1279, 1188, 1074, 1019, 930, 756; **UV-VIS** [nm]: in THF: 261 (ϵ = 46372 M⁻¹cm⁻¹), 388 (ϵ = 49422 M⁻¹cm⁻¹), 406 (ϵ = 53176 M⁻¹cm⁻¹), 461 (ϵ = 9085 M⁻¹cm⁻¹); **Emission** [nm]: 562; **HR-MS-ESI(+)** calc. C₃₉H₄₇NO⁺ [M]⁺ 545.3652; found 545.3653.

Synthesis of **3c^{Ph}**

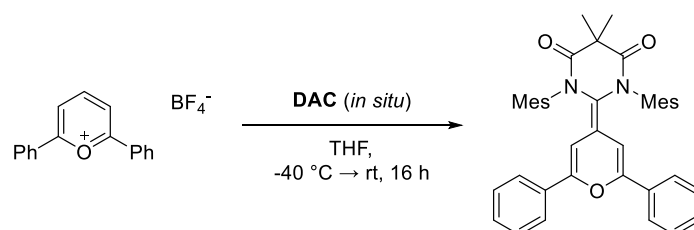
To a solution of **2c^{Ph}** (100 mg, 0.18 mmol, 1.0 eq.) in CH₂Cl₂ (5 mL) was added AgSbF₆ (63 mg, 0.18 mmol, 1 eq.) and the intense dark red solution stirred for 30 min. The solution was filtered, and the solvent evaporated to give **3c^{Ph}** as dark red solid (98 mg, 0.13 mmol, 70%).

m.p. > 150°C; **X-band EPR** *g* = 3362 G (1xN: 5.10 G; 2xH 0.68G), **IR** [cm⁻¹]: $\tilde{\nu}$ = 2974, 2934, 2874, 1632, 1463, 1446, 1388, 1348, 1249, 1153, 1130, 946, 904, 766, 654; **UV-VIS** [nm]: in CH₂Cl₂: 269 (ϵ = 19137 M⁻¹cm⁻¹), 394 (ϵ = 18601 M⁻¹cm⁻¹), 503 (17496); **HR-MS-ESI(+)** calc. C₃₉H₄₇NO⁺ [M]⁺ 545.3652; found 545.3650.

Synthesis of **4c^{Ph}**

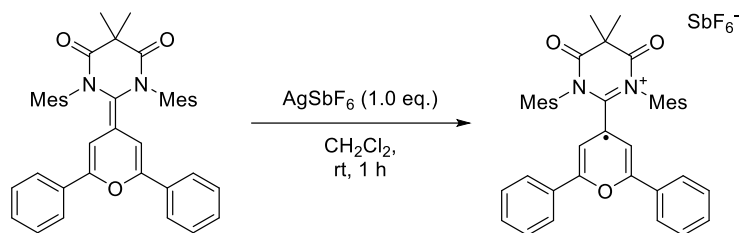
To a solution of **2c^{Ph}** (42 mg, 0.077 mmol) in CH₂Cl₂ (5 mL) was added at 0°C a solution of NOSbF₆ (41 mg, 0.15 mmol, 2 eq.) (the solution turns from bright red to dark red to yellow upon dropwise addition of the NOSbF₆ solution). The solution was stirred for 10 min at 0°C, then 10 min at room temperature and the solvent removed under reduced pressure. The resulting solid was washed with Et₂O (10 mL) followed by CH₂Cl₂/Et₂O (5 mL/ 5mL). The remaining solid was dried under reduced pressure to give **4c^{Ph}** (67 mg, 0.066 mmol, 86%).

m.p. > 200°C; **¹H-NMR** (CD₃CN, 400MHz, 298K): 8.37 (d, *J* = 7.8 Hz, 4H), 8.06 (s, 2H), 8.00-7.93 (m, 2H), 7.84-7.77 (m, 4H), 7.56-7.50 (m, 1H), 7.41 (d, *J* = 7.8 Hz, 2H), 2.78 (sept., *J* = 6.4 Hz, 2H), 2.74 (s, 2H), 2.29-2.11 (m, 4H), 1.64 (s, 6H), 1.45 (d, *J* = 6.3 Hz, 6H), 1.17 (t, *J* = 7.3 Hz, 6H), 1.07 (d, *J* = 6.4 Hz, 6H); **¹³C-NMR** (CD₃CN, 100MHz, 298K): 174.1, 152.5, 145.0, 138.9, 133.5, 131.6, 130.8, 128.3, 127.9, 116.6, 88.8, 61.6, 43.8, 30.9, 30.5, 29.5, 27.1, 24.6, 10.0; **UV-VIS** [nm]: in CH₂Cl₂: 471 (ε = 25051 M⁻¹cm⁻¹), 297 (ε = 20933 M⁻¹cm⁻¹), 268 (ε = 24322 M⁻¹cm⁻¹); **Emission** [nm]: in CH₂Cl₂: 506, 524; **IR** [cm⁻¹]: $\tilde{\nu}$ = 3116, 2979, 2944, 2883, 1639, 1612, 1489, 1456, 1425, 1370, 1267, 1183, 1103, 998, 898, 870, 781; **HR-MS-ESI(+)** calc. C₄₀H₅₀NO₂⁺ [M+CH₃O]⁺ 576.3836; found 576.3827.

Synthesis of **2d^{Ph}**

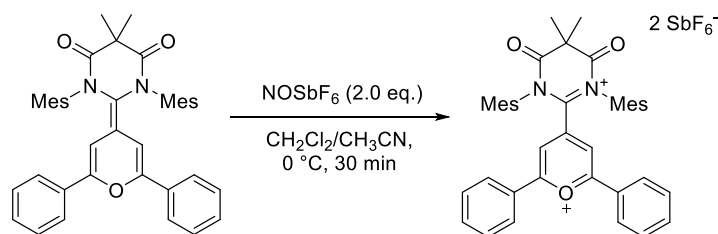
To a mixture of solids of DAC-HCl (1.08 g, 2.62 mmol, 2.1 eq.) and KHMDS (522 mg, 2.61 mmol, 2.1 eq.) cooled to -40°C was added precooled (-80°C) THF (30 mL) and the solution stirred at -40°C for 1h to give a clear homogenous slightly yellow solution. After 1h solid 2,6-diphenylpyrylium tetrafluoroborate **1^{Ph}** (400 mg, 1.25 mmol, 1.0 eq.) was added at once as solid and the solution warmed up slowly over night upon which a yellow precipitate formed. The solution was filtered and concentrated under reduced pressure. The crude material was purified by flash column chromatography (SiO₂; hexanes:EtOAc = 5:1) to give the desired product **2d^{Ph}** as orange/yellow solid (530 mg, 0.87 mmol, 70%).

m.p. 255°C; **¹H-NMR** (CDCl₃, 400MHz, 298K): 7.31-7.26 (m, 6H), 7.16-7.12 (m, 4H), 7.05 (s, 4H), 5.58 (s, 2H), 2.37 (s, 6H), 2.31 (s, 12H), 1.68 (s, 6H); **¹³C-NMR** (CDCl₃, 100MHz, 298K): 169.5, 149.3, 138.4, 136.2, 136.0, 133.6, 130.3, 128.8, 128.4, 124.5, 119.0, 105.0, 101.4, 48.1, 22.5, 21.1, 19.5; **IR** [cm⁻¹]: $\tilde{\nu}$ = 2980, 2938, 1697, 1665, 1645, 1606, 1533, 1491, 1386, 1338, 1237, 1184, 1078, 1028, 976, 857, 765, 692; **UV-VIS** [nm]: 387 (ε = 28157 M⁻¹cm⁻¹); **HR-MS-ESI(+)** calc. C₄₁H₄₁N₂O₃⁺ [M+H]⁺ 609.3112; found 609.3110.

Synthesis of **3d^{Ph}**

To a yellow solution of the neutral alkene **2d^{Ph}** (42 mg, 0.069 mmol) in CH₂Cl₂ (4 mL) was added a suspension of AgSbF₆ (23 mg, 0.067 mmol) in CH₂Cl₂ (4 mL). [Note, the use of THF as solvent results in the polymerization of the solvent]. The intense blue solution was stirred for 1 h at room temperature and then filtered. Evaporation of the solvent under reduced pressure afforded **3d^{Ph}** as intense dark/blue solid (45 mg, 0.053 mmol, 77%).

m.p. > 180°C (decomp.); **X-band EPR** $g = 3362$ G (2xN: 1.42 G, 2xH: 1.22 G); **IR** [cm⁻¹]: $\tilde{\nu} = 2918, 1737, 1718, 1627, 1474, 1429, 1385, 1306, 1278, 1258, 1150, 1086, 939, 919, 850, 823, 767, 652$; **UV-VIS** [nm]: in CH₂Cl₂: 667 ($\epsilon = 42364$ M⁻¹cm⁻¹); **HR-MS-ESI(+)** calc. C₄₁H₄₀N₂O₃⁺ [M]⁺ 608.3033; found 608.3035.

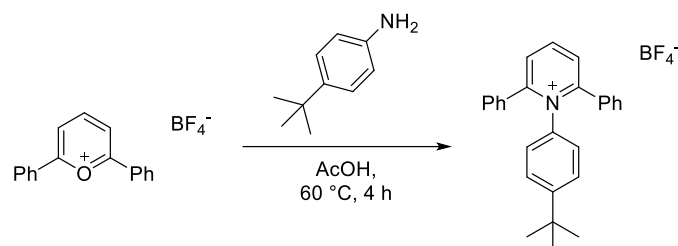
Synthesis of **4d^{Ph}**

To a solution of neutral alkene **2d^{Ph}** (200 mg, 0.33 mmol) in CH₂Cl₂ (10 mL) was added at 0°C a solution of NOSbF₆ (174 mg, 0.66 mmol 2.0 eq.) in CH₃CN (8 mL). During the addition the solution turns from yellow to blue to red. The solvent was removed under reduced pressure. CH₂Cl₂ (8 mL) was added, the suspension stirred for 15 min and then filtered. The precipitate was washed once again with CH₂Cl₂ (8 mL). The remaining solid was dried under reduced pressure to give **4d^{Ph}** as intense red colored solid (220 mg, 0.20 mmol, 62%).

m.p. > 200°C; **IR** [cm⁻¹]: $\tilde{\nu} = 2984, 2918, 1810, 1779, 1620, 1593, 1538, 1485, 1420, 1261, 1179, 1104, 1071, 914, 778, 765, 651$; **¹H-NMR** (CD₃CN, 400MHz, 298K): 8.04-8.00 (m, 4H), 7.98-7.93 (m, 2H), 7.81 (s, 2H), 7.80-7.75 (m, 4H), 7.10 (s, 4H), 2.44 (s, 12H), 2.16 (s, 6H), 2.15 (s, 6H); **¹³C-NMR** (CD₃CN, 100MHz, 298K): 174.8, 169.3, 165.4, 148.5, 144.6, 139.3, 136.6, 132.5, 131.6, 131.0, 129.6, 128.2, 115.4, 55.8, 24.8, 21.0, 19.7; **UV-VIS** [nm]: in CH₂Cl₂: 490 ($\epsilon = 28389$ M⁻¹cm⁻¹), 302 ($\epsilon = 28676$ M⁻¹cm⁻¹); **Emission** [nm]: in CH₂Cl₂: 458; **HR-MS-ESI(+)** calc. C₄₁H₄₁N₂O₄⁺ [M+OH]⁺ 625.3061; found 625.3060.

8.5 Synthesis of Pyridinium-Carbene-Hybrids

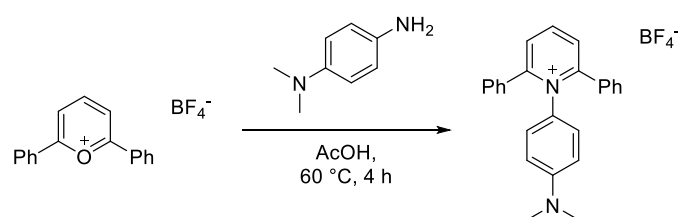
Synthesis of **19^{ptBu}**



To a solution of 2,6-diphenylpyrylium tetrafluoroborate **1^{Ph}** (1.00 g, 3.12 mmol, 1.00 eq.) in glacial acetic acid (20 mL) was added 4-(*tert*-butyl)aniline (512 mg, 3.44 mmol, 1.10 eq.). After heating the reaction mixture to 60 °C for 4 h the solvent was removed under reduced pressure. The remaining solid was redissolved in DCM (5 mL) and precipitated by addition of Et₂O (50 mL). The crude product was collected by filtration and washed five times with 20 mL Et₂O. The remaining solvent was removed under reduced pressure to give **19^{ptBu}** as a colorless solid (525 mg, 1.16 mmol, 37 %).

¹H-NMR (CD₃CN, 400 MHz, 298K): 8.69 (t, *J* = 8.0 Hz, 1H), 8.11 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H), 7.46 – 7.36 (m, 2H), 7.35 – 7.26 (m, 8H), 7.20 – 7.16 (m, 2H), 7.16 – 7.07 (m, 2H), 1.12 (s, 9H); **¹³C-NMR** (CD₃CN, 101 MHz, 298K): 157.9, 154.8, 147.1, 137.6, 133.8, 131.1, 130.0, 130.2, 129.2, 128.8, 126.6, 35.3, 31.1; **IR** [cm⁻¹]: $\tilde{\nu}$ = 3062, 2966, 2905, 2867, 1617, 1600, 1568, 1508, 1469, 1447, 1413, 1395, 1364, 1329, 1282, 1270, 1246, 1227, 1188, 1165, 1122, 1093, 1083, 1046, 1035, 938, 927, 852, 824, 771, 760, 712, 704, 695, 657, 641, 634, 627, 616, 604, 558, 535, 520; **HR-MS-ESI(+)** calc. C₂₇H₂₆N⁺ [M]⁺ 364.2060; found 364.2063.

Synthesis of **19^{pNMe2}**

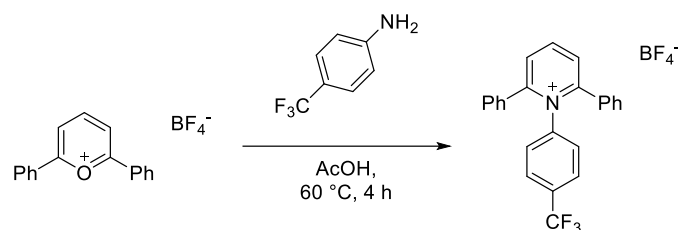


To a solution of 2,6-diphenylpyrylium tetrafluoroborate (1.00 g, 3.12 mmol, 1.00 eq.) in glacial acetic acid (20 mL) was added freshly distilled *N,N'*-dimethylphenylen-1,4-diamine (468 mg, 3.44 mmol, 1.10 eq.). After heating the reaction mixture to 60 °C for 4 h the solvent was removed under reduced pressure. The remaining solid was redissolved in 5 mL DCM and precipitated by addition of 50 mL Et₂O. The crude product was collected by filtration and purified by flash column chromatography (SiO₂, DCM:MeOH = 100:1 to 10:1) to give **19^{pNMe2}** as a brown solid (267 mg, 0.61 mmol, 20 %).

¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz, 298 K): 8.59 (t, *J* = 8.0 Hz, 1H), 7.96 (d, *J* = 7.9 Hz, 2H), 7.48 – 7.14 (m, 10H), 6.92 (d, *J* = 9.1 Hz, 2H), 6.27 (d, *J* = 9.1 Hz, 2H), 2.82 (s, 6H); **¹³C-NMR** (CDCl₃, 126 MHz, 298 K): 157.4, 150.2, 145.4, 133.0, 129.8, 129.5, 129.1, 128.7, 128.3, 127.4, 110.7, 39.9; **IR** [cm⁻¹]: $\tilde{\nu}$ = 3647, 3562, 3550, 3063, 3005, 2894, 2814, 1669, 1605, 1568, 1520, 1495, 1468, 1445, 1363,

1327, 1284, 1226, 1188, 1046, 1031, 996, 943, 856, 819, 761, 721, 697, 650, 625, 611, 588, 557, 537, 520; **HR-MS-ESI(+)** calc. $C_{25}H_{23}N_2^+$ $[M]^+$ 351.1856; found 351.1857.

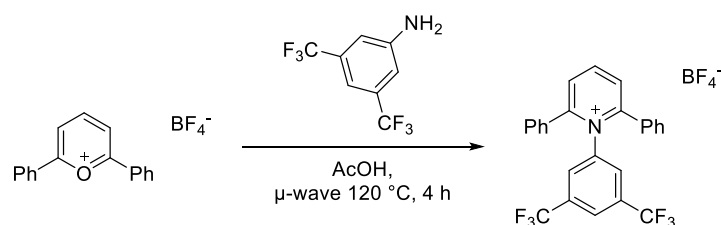
Synthesis of **19^{pCF3}**



To a solution of 2,6-diphenylpyrylium tetrafluoroborate (1.00 g, 3.12 mmol, 1.00 eq.) in glacial acetic acid (20 mL) was added 4-(trifluoromethyl)aniline (553 mg, 3.44 mmol, 1.10 eq.). After heating the reaction mixture to 60 °C for 4 h the solvent was removed under reduced pressure. The remaining solid was washed twice with 20 mL Et₂O. The crude product was collected by filtration and purified by flash column chromatography (SiO₂; DCM/MeOH 100:1 to 10:1) to give **19^{pCF3}** as a colorless solid (431 mg, 0.93 mmol, 30 %).

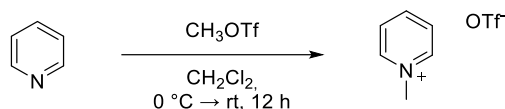
¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz, 298 K): 8.66 (t, $J = 8.0$ Hz, 1H), 7.99 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 7.45 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 7.40 – 7.29 (m, 8H), 7.28 – 7.19 (m, 4H); **¹³C-NMR** (CD₃CN, 101 MHz, 298 K): 157.7, 147.9, 143.1, 133.2, 132.2 (q, $J = 33.1$ Hz), 131.5, 130.5, 130.4, 130.3, 129.5, 127.1 (q, $J = 3.8$ Hz), 118.3, CF₃ was not resolved; **¹⁹F-NMR** (CDCl₃, 367 MHz, 298 K): - 63.7, -151.8, -151.9; **IR** [cm⁻¹]: $\tilde{\nu} = 3066, 1723, 1614, 1600, 1573, 1519, 1496, 1471, 1446, 1417, 1378, 1325, 1287, 1232, 1186, 1167, 1131, 1113, 1050, 1036, 966, 940, 929, 857, 819, 772, 760, 743, 700, 657, 629, 615, 578, 554, 535, 523$; **HR-MS-ESI(+)** calc. $C_{24}H_{17}F_3N^+$ $[M]^+$ 376.1308; found 376.1302.

Synthesis of **19^{m,m-bisCF3}**



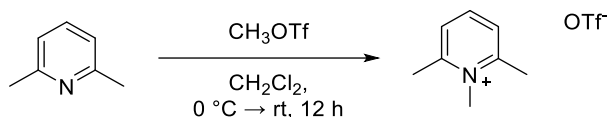
To a solution of 2,6-diphenylpyrylium tetrafluoroborate (500 mg, 1.56 mmol, 1.00 eq.) in glacial acetic acid (10 mL) was added 3,5-bis(trifluoromethyl)aniline (1.07 g, 4.69 mmol, 3.00 eq.). After heating the reaction mixture to 120 °C for 4 h under microwave irradiation the solvent was removed under reduced pressure. The remaining solid was washed twice with Et₂O (20 mL). The crude product was collected by filtration and purified by flash column chromatography (SiO₂; DCM:MeOH = 10:1) followed by washing the brownish crude product twice with Et₂O (10 mL) to give **19^{m,m-bisCF3}** as a colorless solid (80 mg, 0.15 mmol, 10 %).

¹H-NMR (CD₃CN, 400 MHz, 298K): 8.83 (t, $J = 7.9$ Hz, 1H), 8.26 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 7.88 (s, 1H), 7.82 (s, 2H), 7.50 – 7.24 (m, 10H); **¹⁹F NMR** (CD₃CN, 282 MHz, 298 K): -64.1, -151.8, -151.9; **¹³C-NMR** (CD₃CN, 101 MHz, 298K): 157.8, 148.8, 141.2, 132.8, 132.9 (q, $J = 34.7$ Hz), 131.8, 130.5, 130.5, 130.2 (q, $J = 4$ Hz), 129.8, 125.1 (q, $J = 3.7$), 123.1 (q, $J = 272$ Hz); **IR** [cm⁻¹]: $\tilde{\nu} = 3094, 1618, 1570, 1467, 1445, 1372, 1328, 1279, 1232, 1184, 1135, 1038, 931, 907, 850, 836, 819, 770, 759, 731, 702, 681, 624, 567, 521$; **HR-MS-ESI(+)** calc. $C_{25}H_{16}NF_6^+$ $[M]^+$ 444.1181; found 444.1183.

Synthesis of **16^{Me}**

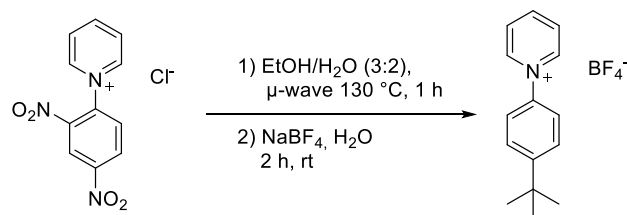
To a solution of pyridine (500 mg, 6.32 mmol, 1.00 eq.) in CH₂Cl₂ (25 mL) was added methyl triflate (1.14 g, 6.95 mmol, 1.10 eq) at 0 °C. The solution was warmed to room temperature and stirred for 14 h. The amount of solvent was reduced to 5 mL under reduced pressure and the crude product precipitated by addition of Et₂O (40 mL). The remaining solid was obtained by filtration and washed twice with Et₂O (20 mL). The solid was dried under reduced pressure to give **16^{Me}** as a colorless solid (1.38 g, 5.09 mmol, 80%).

m.p. 57 °C; **¹H-NMR** (CD₃CN, 400 MHz, 298 K): 8.71 (d, *J* = 6.0 Hz, 2H), 8.52 (td, *J* = 7.8, 1.4 Hz, 1H), 8.04 (t, *J* = 7.1 Hz, 2H), 4.34 (s, 3H); **¹³C-NMR** (CD₃CN, 101 MHz, 298 K): 146.3, 146.2, 128.9, 49.2; **IR** [cm⁻¹]: $\tilde{\nu}$ = 3067, 1636, 1587, 1493, 1255, 1225, 1194, 1142, 1053, 1026, 770, 756, 679, 632, 573, 534, 516; **HR-MS-ESI(+)** calc. 94.0651 [M]⁺; found 94.0652.

Synthesis of **17^{Me}**

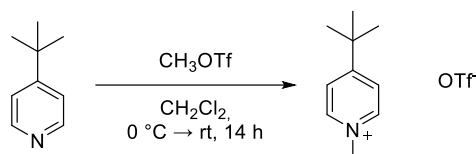
To a solution of 2,6-lutidine (500 mg, 4.67 mmol, 1.00 eq.) in CH₂Cl₂ (25 mL) was added methyl triflate (842 mg, 5.13 mmol, 1.10 eq.) at 0 °C. The solution was warmed to room temperature and stirred for 12 h. The amount of solvent was reduced to 5 mL under reduced pressure and the crude product precipitated by addition of Et₂O (40 mL). The remaining solid was obtained by filtration and washed twice with Et₂O (20 mL). The residue was dried under reduced pressure to give **17^{Me}** as a colorless solid (900 mg, 3.32 mmol, 71%).

m.p. 112 °C; **¹H-NMR** (CD₃CN, 400MHz, 298K): 8.18 (t, *J* = 7.9 Hz, 1H), 7.70 (d, *J* = 7.9 Hz, 2H), 3.99 (s, 3H), 2.75 (s, 6H); **¹³C-NMR** (CD₃CN, 101 MHz, 298 K): 157.1, 145.0, 128.1, 41.2, 22.1; **IR** [cm⁻¹]: $\tilde{\nu}$ = 3075, 1632, 1591, 1498, 1450, 1430, 1382, 1258, 1224, 1189, 1149, 1029, 823, 805, 755, 635, 572, 517; **HR-MS-ESI(+)** calc. C₈H₁₁N⁺ [M]⁺ 122.0964; found 122.0968.

Synthesis of **21**^{p-tBuPh}

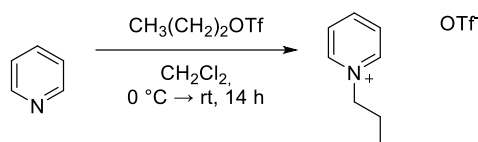
To a solution of 1-(2,4-dinitrophenyl)pyridinium chloride (1.00 g, 3.55 mmol, 1.00 eq.) in a mixture of EtOH (6 mL) and water (4 mL) was added 4-(*tert*-butyl)aniline (636 g, 4.26 mmol, 1.20 eq). The dark red solution was stirred for 1 h at 130 °C under microwave irradiation. The solvent was removed under reduced pressure and the remaining solid redissolved in water (25 mL). After filtration of the suspension an excess of NaBF₄ (3.90 g, 35.5 mmol, 10.0 eq) was added to the solution and stirred for 2 h. The crude product was extracted with DCM (3x 25 mL) and purified by column chromatography (SiO₂; DCM:MeOH = 100:1 to 10:1). The solvent was removed under reduced pressure to give **21**^{p-tBuPh} (410 mg, 3.55 mmol, 32 %) as a colorless solid.

m.p. 177°C; **¹H-NMR** (CD₃CN, 400 MHz, 298 K): 8.92 (d, *J* = 6.5 Hz, 2H), 8.81 – 8.51 (m, 1H), 8.31 – 8.06 (m, 2H), 7.77 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H), 7.64 (d, *J* = 8.9 Hz, 2H), 1.39 (s, 9H); **¹³C-NMR** (CD₃CN, 101 MHz, 298 K): 156.2, 147.5, 145.5, 141.5, 129.3, 128.5, 124.9, 35.7, 31.3; **IR** [cm⁻¹]: $\tilde{\nu}$ = 3128, 3079, 2971, 2872, 1625, 1509, 1472, 1415, 1363, 1271, 1209, 1170, 1049, 1026, 965, 843, 785, 737, 688, 646, 574, 520; **HR-MS-ESI(+)** calc. C₁₅H₁₈N⁺ [M]⁺ 212.1434; found 212.1434.

Synthesis of **18**

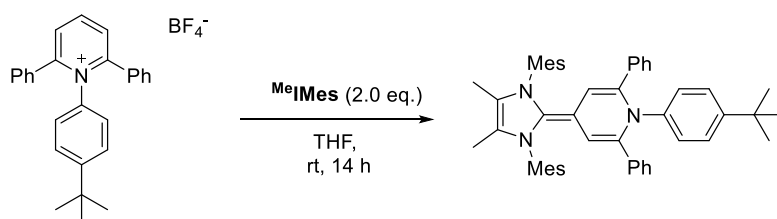
To a solution of 4-(*tert*-butyl)pyridine (600 mg, 4.44 mmol, 1.00 eq.) in DCM (25 mL) was added methyl triflate (728 mg, 4.44 mmol, 1.00 eq.) at 0 °C. The solution was warmed up to room temperature and stirred 14 h. The solvent was removed under reduced pressure and the crude product washed twice with Et₂O (20 mL). The remaining colorless solid was dried under reduced pressure to give **18** as a colorless solid (1.05 g, 3.51 mmol, 79 %).

m.p. 108 °C; **¹H-NMR** (CD₃CN, 400 MHz, 298 K): 8.52 (d, *J* = 6.8 Hz, 2H), 7.98 (d, *J* = 6.4 Hz, 2H), 4.24 (s, 3H), 1.39 (s, 9H); **¹³C-NMR** (CD₃CN, 101 MHz, 298 K): 171.8, 145.5, 126.0, 48.2, 37.2, 30.0; **IR** [cm⁻¹]: $\tilde{\nu}$ = 3060, 2973, 1644, 1574, 1514, 1466, 1374, 1261, 1223, 1204, 1152, 1123, 1056, 1030, 865, 847, 755, 633, 574, 558, 517; **HR-MS-ESI(+)** calc. C₁₀H₁₆N [M]⁺ 150.1277; found 150.1279.

Synthesis of **16^{Prop}**

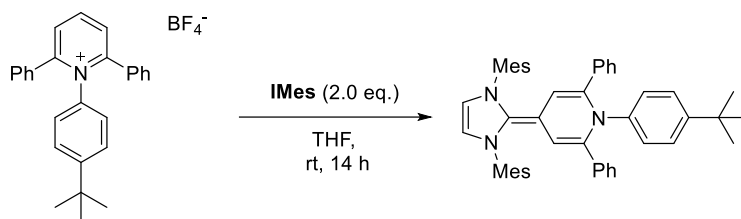
To a solution of pyridine (452 mg, 5.72 mmol, 1.10 eq.) in DCM (25 mL) was added propyl triflate (1.00 g, 5.20 mmol, 1.00 eq.) at 0 °C. The solution was warmed up to room temperature and stirred for 14 h. The solvent was removed under reduced pressure and the crude product washed twice with Et₂O (20 mL). The remaining oily liquid was dried at 60 °C under reduced pressure to give **16^{Prop}** as colorless highly viscous oil (1.20 g, 4.42 mmol, 85 %).

m.p. <25 °C; **¹H-NMR** (CD₃CN, 300 MHz, 298 K): 8.70 (d, *J* = 4.9 Hz, 2H), 8.51 (t, *J* = 7.9 Hz, 1H), 8.15 – 7.83 (m, 2H), 4.49 (t, *J* = 7.4 Hz, 2H), 2.05 – 1.96 (m, 2H), 0.95 (t, *J* = 7.4 Hz, 3H); note, the ¹H-NMR spectrum simplifies when measured in CDCl₃; **¹³C-NMR** (CD₃CN, 101 MHz, 298 K): 146.7, 145.4, 129.3, 64.1, 25.3, 10.5; **IR** [cm⁻¹]: $\tilde{\nu}$ = 3068, 2974, 1637, 1489, 1470, 1252, 1223, 1147, 1026, 906, 870, 821, 772, 755, 684, 633, 571, 515; **HR-MS-ESI(+)** calc. C₈H₁₂N [M]⁺ 122.0964; found 122.0966.

Synthesis of **22a^{tBu}**

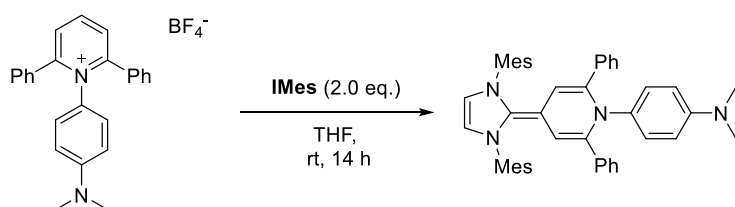
To a suspension of **19^{ptBu}** (150 mg, 0.33 mmol, 1.0 eq.) in THF (10 mL) was added free **MeIMes** carbene (232 mg, 0.69 mmol, 2.10 eq.). The yellow/orange solution was stirred for 14 h and the solvent evaporated under reduced pressure. The obtained solid was extracted with Et₂O (15 mL + 5 mL) and filtered. The solvent of the orange solution was removed under reduced pressure to give **22a^{tBu}** as bright orange solid (125 mg, 0.18 mmol, 55 %).

m.p. 212 °C; **¹H-NMR** (C₆D₆, 400 MHz, 298 K): 7.52 (d, *J* = 7.2 Hz, 4H), 7.25 – 7.16 (m, 4H), 7.02 – 6.93 (m, 6H), 6.87 (s, 4H), 6.41 (s, 2H), 2.27 (s, 6H), 1.95 (s, 12H), 1.34 (s, 6H), 1.21 (s, 9H); **¹³C-NMR** (C₆D₆, 101 MHz, 298K): 150.8, 141.9, 141.1, 140.1, 139.3, 137.4, 134.1, 129.8, 128.8, 128.0, 124.9, 124.1, 123.8, 120.5, 119.1, 116.3, 84.7, 33.9, 31.9, 21.1, 17.8, 8.6; **IR** [cm⁻¹]: $\tilde{\nu}$ = 2958, 2919, 1607, 1526, 1507, 1476, 1443, 1406, 1344, 1327, 1289, 1245, 1193, 1133, 1106, 1030, 1014, 993, 857, 822, 758, 732, 693, 676, 613, 603, 570, 518, 505; **HR-MS-ESI(+)** calc. C₅₀H₅₄N₃O₂⁺ [M+O₂+H]⁺ 728.4211; found 728.4217; calc. C₅₀H₅₃N₃²⁺ [M]²⁺ 347.7114; found 347.7115.

Synthesis of **22b^{tBu}**

To a suspension of **19^{ptBu}** (282 mg, 0.63 mmol, 1.00 eq.) in THF (10 mL) was added free **IMes** carbene (400 mg, 1.31 mmol, 2.10 eq.) at room temperature. The yellow/orange solution was stirred for 14 h and the solvent evaporated under reduced pressure. The obtained solid was extracted with Et₂O (20 mL + 20 mL) and filtered. The solvent of the orange solution was removed under reduced pressure to give **22b^{tBu}** as a bright orange solid (282 mg, 0.422 mmol, 67 %). Single crystals suitable for X-ray diffraction were obtained by slow evaporation from a saturated Et₂O solution.

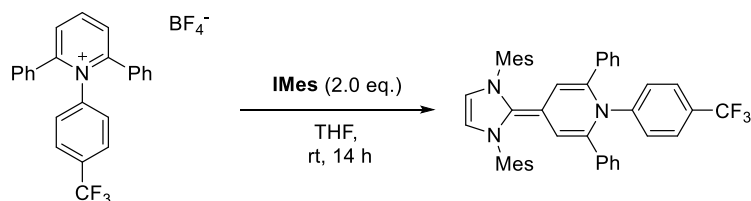
m.p. 250 °C; **¹H-NMR** (C₆D₆, 400 MHz, 298 K): 7.49 (d, *J* = 7.0 Hz, 4H), 7.18 (d, *J* = 7.9 Hz, 4H), 7.04 – 6.93 (m, 6H), 6.84 (s, 4H), 6.35 (s, 2H), 5.56 (s, 2H), 2.25 (s, 6H), 1.96 (s, 12H), 1.19 (s, 9H); **¹³C-NMR** (C₆D₆, 101 MHz, 298 K): 150.3, 141.7, 140.5, 140.3, 139.2, 136.7, 135.6, 129.7, 129.3, 128.8, 125.0, 124.5, 123.9, 120.1, 117.0, 116.6, 85.1, 33.9, 31.8, 21.1, 17.9; **¹H/¹⁵N HMBC** (400/41 MHz, C₆D₆, 298K): -290.4, -247.1; **IR** [cm⁻¹]: $\tilde{\nu}$ = 3048, 3026, 2961, 2915, 2862, 1609, 1594, 1570, 1516, 1508, 1472, 1444, 1412, 1378, 1361, 1349, 1330, 1301, 1288, 1255, 1216, 1202, 1184, 1163, 1153, 1135, 1117, 1102, 1083, 1072, 1053, 1031, 1014, 994, 966, 933, 922, 903, 893, 851, 820, 757, 731, 689, 674, 633, 623, 575, 547, 525, 506; **UV-VIS** [nm]: (in CH₂Cl₂): 284 (ϵ 12498 M⁻¹cm⁻¹), 462 (ϵ = 23752 M⁻¹cm⁻¹); **HR-MS-ESI(+)** calc. C₄₈H₅₀N₃O₂⁺ [M+O₂+H]⁺ 700.3898; found 700.3883.

Synthesis of **22b^{pNMe2}**

To a suspension of **19^{pNMe2}** (202 mg, 0.46 mmol, 1.00 eq.) in THF (10 mL) was added free **IMes** carbene (295 mg, 0.97 mmol, 2.10 eq.). The dark brown solution was stirred for 14 h and the solvent was evaporated under reduced pressure. The obtained solid was extracted with Et₂O (15 mL + 5 mL) and filtered. The solvent of the red-brown solution was removed under reduced pressure to give **22b^{pNMe2}** as a brown solid (207 mg, 0.316 mmol, 68 %).

m.p. 246 °C; **¹H-NMR** (C₆D₆, 500 MHz, 298 K): 7.51 (d, *J* = 7.2 Hz, 4H), 7.22 – 7.17 (m, 4H), 7.08 (d, *J* = 9.1 Hz, 2H), 6.97 (t, *J* = 7.3 Hz, 2H), 6.82 (s, 4H), 6.43 (d, *J* = 9.1 Hz, 2H), 6.25 (s, 2H), 5.57 (s, 2H), 2.45 (s, 6H), 2.24 (s, 6H), 2.05 (s, 12H); **¹³C-NMR** (C₆D₆, 126 MHz, 298K): 145.2, 144.2, 142.2, 139.4, 139.0, 136.7, 135.9, 131.0, 129.7, 128.6, 124.6, 124.5, 119.5, 119.4, 116.8, 114.6, 84.8, 41.6, 21.1, 18.0; **IR** [cm⁻¹]: $\tilde{\nu}$ = 3173, 3126, 3070, 3054, 3015, 2977, 2955, 2915, 2860, 2833, 2790, 2738, 1607, 1593, 1569, 1524, 1504, 1475, 1442, 1377, 1340, 1328, 1292, 1245, 1224, 1202, 1180, 1159, 1136, 1116, 1099, 1074, 1055, 1044, 1027, 1012, 994, 967, 937, 923, 899, 861, 847, 821, 797, 762, 752, 734, 724, 691, 682, 643, 615, 587, 573, 549, 534, 523, 507; **UV-VIS** [nm]: (in CH₂Cl₂): 259 (ϵ =

28248 M⁻¹cm⁻¹), 465 ($\epsilon = 43916$ M⁻¹cm⁻¹); **HR-MS-ESI(+)** calc. C₄₆H₄₅N₄⁺ [M-H]⁺ 653.3639; found 653.3628.

Synthesis of **22b^{pCF3}**

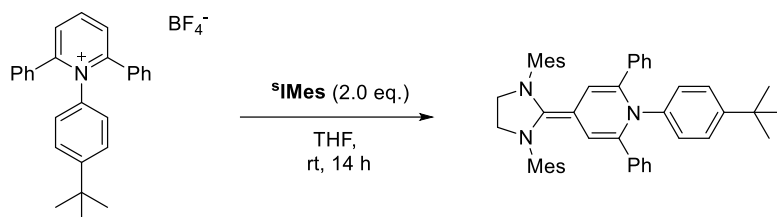
To a suspension of **19^{pCF3}** (100 mg, 0.22 mmol, 1.00 eq.) in THF (10 mL) was added free IMes carbene (145 mg, 0.47 mmol, 2.20 eq.). The orange solution was stirred for 14 h and the solvent evaporated under reduced pressure. The obtained solid was extracted with pentane (15 mL + 5 mL) and filtered. The solvent of the orange solution was removed under reduced pressure to give **22b^{pCF3}** as a bright orange solid (90 mg, 0.13 mmol, 61 %).

m.p. 266 °C; **¹H-NMR** (C₆D₆, 400 MHz, 298 K): 7.38 (d, *J* = 7.8 Hz, 4H), 7.18 – 7.15 (m, 6H), 6.95 (t, *J* = 7.4 Hz, 2H), 6.89 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H), 6.79 (s, 4H), 6.38 (s, 2H), 5.53 (s, 2H), 2.22 (s, 6H), 1.87 (s, 12H); **¹³C-NMR** (C₆D₆, 101 MHz, 298 K): 155.7, 141.6, 140.4, 139.5, 136.4, 135.2, 129.8, 129.0, 126.7, 125.4 (q, *J* = 3.8 Hz), 124.7, 123.4, 120.5, 119.64 (q, *J* = 32.1 Hz), 117.3, 115.9, 85.1, 21.0, 17.7, CF₃ was not resolved; **IR** [cm⁻¹]: $\tilde{\nu}$ = 3173, 2784, 2731, 1522, 1514, 1475, 1444, 1415, 1322, 1277, 1221, 1204, 1194, 1160, 1124, 1107, 1070, 1030, 1010, 853, 821, 753, 692, 679, 658, 623, 575, 519; **UV-VIS** [nm]: (in CH₂Cl₂): 257 (ϵ = 13912 M⁻¹cm⁻¹), 282 (ϵ = 13749 M⁻¹cm⁻¹), 456 (ϵ = 28435 M⁻¹cm⁻¹); **HR-MS-ESI(+)** calc. C₄₅H₄₁F₃N₃⁺ [M+H]⁺ 680.3247; found 680.3234.

Synthesis of **22b^{mm-bisCF3}**

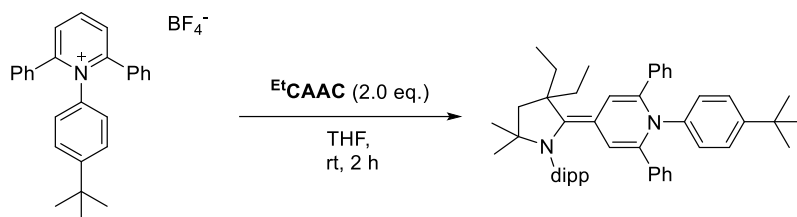
To a suspension of **19^{mm-bisCF3}** (70 mg, 0.133 mmol, 1.00 eq.) in THF (10 mL) was added free IMes carbene (84 mg, 0.276 mmol, 2.10 eq.). The orange solution was stirred for 14 h and the solvent evaporated under reduced pressure. The obtained solid was extracted with Et₂O (15 mL + 5 mL) and filtered. The solvent of the orange solution was removed under reduced pressure to give **22b^{mm-bisCF3}** as a bright orange solid (63 mg, 0.084 mmol, 64 %).

m.p. >250 °C (decomp.); **¹H-NMR** (C₆D₆, 500 MHz, 298 K): 7.43 (s, 2H), 7.37 (s, 1H), 7.33 (d, *J* = 7.3 Hz, 4H), 7.24 – 7.09 (m, 4H), 6.93 (t, *J* = 7.3 Hz, 2H), 6.81 (s, 4H), 6.37 (s, 2H), 5.49 (s, 2H), 2.21 (s, 6H), 1.83 (s, 12H); **¹³C-NMR** (C₆D₆, 126 MHz, 298 K): 154.9, 141.8, 139.9, 139.7, 136.3, 134.9, 131.4 (q, *J* = 32.4 Hz), 129.8, 129.1, 128.6, 127.5, 126.2, 125.1, 124.7 (q, *J* = 272.5 Hz), 123.1, 120.7, 117.4, 116.0 (q, *J* = 4.4 Hz), 110.9 (q, *J* = 4.4 Hz), 85.0, 21.0, 17.6; **¹⁹F-NMR** (C₆D₆, 375 MHz, 298 K): -62.7; **IR** [cm⁻¹]: $\tilde{\nu}$ = 2918, 1606, 1520, 1476, 1444, 1373, 1340, 1330, 1275, 1227, 1201, 1166, 1127, 1081, 1055, 1034, 1020, 998, 924, 901, 865, 844, 769, 753, 734, 718, 691, 680, 633, 622, 612, 574, 551, 519; **HR-MS-ESI(+)** calc. C₄₇H₄₂F₆N₃O⁺ [M+OMe]⁺ 778.3227; found 778.3224.

Synthesis of **22c^{tBu}**

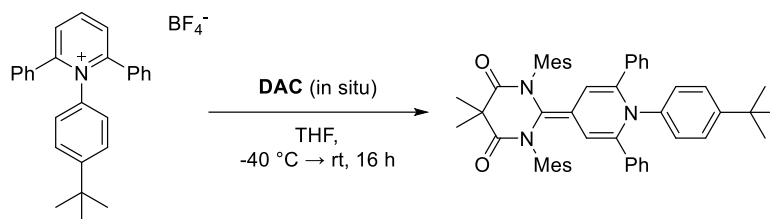
To a suspension of **19^{ptBu}** (350 mg, 0.78 mmol, 1.00 eq.) in THF (10 mL) was added free ^{sat}IMes carbene (499 mg, 1.63 mmol, 2.10 eq.). The orange solution was stirred for 14 h and the solvent evaporated under reduced pressure. The obtained solid was extracted with Et₂O (15 mL + 5 mL) and filtered. The solvent of the yellow solution was removed under reduced pressure. Recrystallization at -24 °C from a saturated pentane solution yielded **22c^{tBu}** as a yellow microcrystalline solid (260 mg, 0.37 mmol, 47 %).

m.p. 273 °C; **¹H-NMR** (C₆D₆, 400 MHz, 298 K): 7.61 – 7.35 (m, 4H), 7.19 – 7.16 (m, 2H), 7.15 - 7.13 (m, 2H), 7.02 – 6.92 (m, 4H), 6.91 (d, *J* = 9.1 Hz, 2H), 6.85 (s, 4H), 6.25 (s, 2H), 3.13 (s, 4H), 2.23 (s, 6H), 2.14 (s, 12H), 1.12 (s, 9H); **¹³C-NMR** (C₆D₆, 101 MHz, 298 K): 149.5, 145.8, 141.6, 141.6, 138.9, 137.2, 136.8, 134.3, 130.0, 128.7, 125.5, 125.2, 124.9, 120.1, 118.6, 87.5, 49.9, 33.9, 31.7, 21.0, 18.2; **¹H/¹⁵N HMBC** (500/51 MHz, C₆D₆, 298K): -286.8, -299; **IR** [cm⁻¹]: $\tilde{\nu}$ = 3076, 3055, 3021, 2962, 2917, 2867, 1633, 1607, 1577, 1543, 1509, 1479, 1444, 1413, 1376, 1364, 1345, 1318, 1302, 1253, 1202, 1167, 1148, 1116, 1101, 1074, 1025, 1013, 985, 970, 953, 924, 903, 862, 852, 819, 762, 731, 690, 665, 635, 624, 588, 575, 546, 522, 503; **UV-VIS** [nm]: (in CH₂Cl₂): 430 nm (ϵ = 30030 M⁻¹cm⁻¹); **HR-MS-ESI(+)** calc. C₄₈H₅₂N₃O₂⁺ [M+O₂+H]⁺ 702.4054; found 702.4050.

Synthesis of **22d^{tBu}**

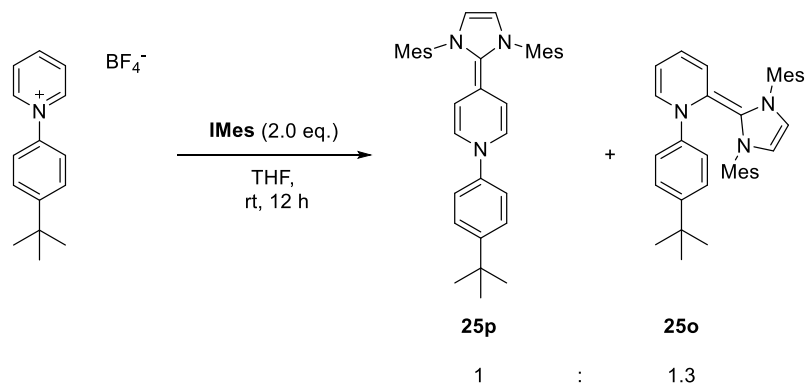
To a suspension of **19^{ptBu}** (100 mg, 0.22 mmol, 1.00 eq.) in THF (10 mL) was added free ^{Et}CAAC carbene (142 mg, 0.45 mmol, 2.05 eq.). The orange solution was stirred for 2 h and the solvent evaporated under reduced pressure. The obtained solid was extracted with pentane (10 mL + 5 mL) and filtered through a pad of neutral aluminum oxide. The remaining product was eluted with additional pentane (2 mL). The solvent of the yellow solution was removed under reduced pressure to give **22d^{tBu}** as a yellow solid (83 mg, 0.12 mmol, 55 %). Single crystals suitable for x-ray diffraction can be obtained by slow evaporation from a saturated Et₂O solution.

m.p. 246 °C; **¹H-NMR** (C₆D₆, 400 MHz, 298K): 7.90 – 7.77 (m, 2H), 7.37 – 7.26 (m, 3H), 7.23 – 7.11 (m, 8H), 7.05 – 6.96 (m, 2H), 6.94 – 6.87 (m, 3H), 5.75 (d, *J* = 1.6 Hz, 1H), 3.34 (hept, *J* = 6.7 Hz, 2H), 2.16– 2.04 (m, 2H), 1.93 – 1.74 (m, 4H), 1.25 (d, *J* = 6.7 Hz, 6H), 1.23 (d, *J* = 6.8 Hz, 6H), 1.07 (s, 6H), 1.05–1.01 (m, 6H), 0.97 (s, 9H); **¹³C-NMR** (C₆D₆, 101 MHz, 298K): 149.5, 146.6, 146.1, 144.4, 141.5, 141.1, 138.6, 138.3, 137.9, 128.8, 128.6, 126.8, 126.6, 126.5, 126.4, 125.4, 125.2, 123.3, 119.6, 118.9, 100.4, 64.4, 51.0, 47.0, 33.9, 32.7, 31.3, 30.1, 29.0, 25.2, 24.6, 9.2; **¹H/¹⁵N HMBC** (500/51 MHz, C₆D₆, 298K): -272, -280; **IR** [cm⁻¹]: $\tilde{\nu}$ = 2966, 2869, 1608, 1582, 1534, 1510, 1488, 1459, 1438, 1384, 1357, 1327, 1312, 1275, 1243, 1192, 1172, 1138, 1097, 1048, 1033, 1012, 930, 900, 864, 841, 824, 797, 759, 700, 688, 665, 629, 595, 563, 545, 519; **UV-VIS** [nm]: (in CH₂Cl₂): 417 nm; **HR-MS-ESI(+)** calc. C₄₉H₆₀N₂⁺ [M]⁺ 676.4751, found 676.4749.

Synthesis of **22e^{tBu}**

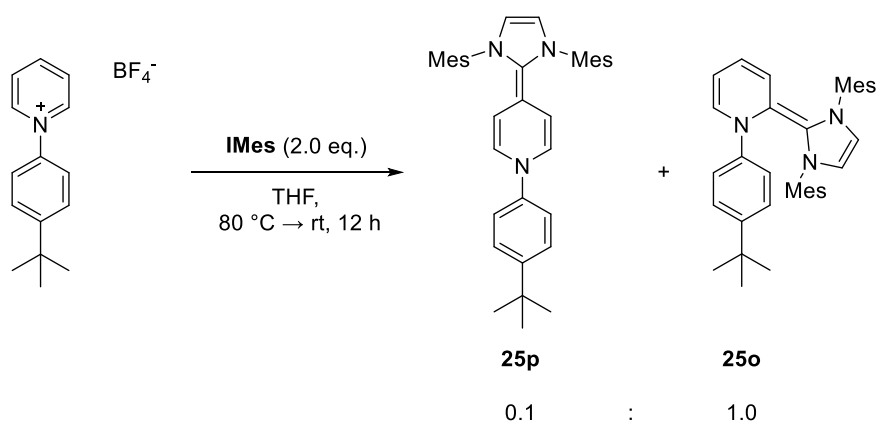
To a cooled (-40 °C) solution of **DAC**-HCl (281 mg, 0.68 mmol, 2.05 eq.) in THF (10 mL) was added a precooled (-78 °C) solution of KHMDS (165 mg, 0.83 mmol, 2.50 eq.) in 10 mL THF. After stirring the slightly yellow solution for 1 h at -40 °C a precooled (-80 °C) solution of **19^{tBu}** (150 mg, 0.33 mmol, 1.0 eq.) in THF (10 mL) was added. After stirring the reaction mixture for 2 h at -40 °C the solution was slowly warmed up to room temperature overnight. The solution was filtered and concentrated under reduced pressure. The crude material was purified by flash column chromatography (SiO₂; hexanes:EtOAc = 20:1 to 10:1) to give the desired product **22e^{tBu}** as yellow solid (115 mg, 0.15 mmol, 46 %). Single crystals suitable for X-ray diffraction were obtained by slow evaporation from a saturated Et₂O solution.

m.p. 251 °C; **¹H-NMR** (C₆D₆, 500 MHz, 298K): 6.92 – 6.80 (m, 10H), 6.76 (s, 4H), 6.68 – 6.64 (m, 2H), 6.63 – 6.59 (m, 2H), 5.49 (s, 2H), 2.35 (s, 12H), 2.13 (s, 6H), 1.78 (s, 6H), 0.80 (s, 9H); **¹³C-NMR** (C₆D₆, 126 MHz, 298K): 169.1, 148.9, 143.7, 140.6, 138.2, 137.5, 137.3, 136.7, 130.1, 129.1, 127.8, 127.7, 125.3, 125.0, 117.0, 111.5, 109.1, 48.6, 34.1, 30.9, 22.6, 20.9, 19.8; **¹H/¹⁵N HMBC** (500 /51 MHz, C₆D₆, 298K): -258; **IR** [cm⁻¹]: $\tilde{\nu}$ =3058, 3029, 2986, 2964, 2938, 2917, 2867, 1693, 1660, 1632, 1605, 1574, 1538, 1508, 1488, 1463, 1444, 1386, 1368, 1334, 1307, 1279, 1271, 1235, 1186, 1164, 1147, 1127, 1116, 1087, 1037, 1018, 985, 942, 925, 911, 897, 861, 840, 824, 785, 760, 746, 728, 710, 695, 640, 616, 600, 581, 569, 560, 521, 515; **UV-VIS** [nm]: (in CH₂Cl₂): 400 nm; **HR-MS-ESI(+)** calc. C₅₁H₅₃N₃O₂⁺ [M]⁺ 739.4132; found 739.4132.

Synthesis of **25p**

To a solution of **IImes** carbene (213 mg, 0.702 mmol, 2.10 eq.) in THF (10 mL) was slowly added a solution of **21^{ptBuPh}** (100 mg, 0.334 mmol, 1.00 eq.) in THF (15 mL) at room temperature. The resulting red suspension was stirred overnight and the solvent removed under reduced pressure. The remaining solid was dissolved in 20 mL pentane and filtered using a filter cannula. The solvent was removed under reduced pressure to afford a mixture of **25p** and **25o** (**25p:25o** = 1:1.3, determined by the integration of the ¹H NMR spectrum). Crystallization from pentane afforded **25p** (40 mg, 0.066 mmol, 20 %) as a red solid.

m.p. 154 °C; **¹H-NMR** (C₆D₆, 400 MHz, 298 K): 6.96 (d, *J* = 8.9 Hz, 2H), 6.78 (s, 4H), 6.43 (d, *J* = 8.9 Hz, 2H), 5.57 (s, 2H), 5.54 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 4.89 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H), 2.37 (s, 12H), 2.12 (s, 6H), 1.14 (s, 9H); **¹³C-NMR** (C₆D₆, 101 MHz, 298 K): 141.1, 140.9, 137.3, 137.1, 137.0, 131.3, 129.4, 126.1, 120.3, 116.5, 113.0, 108.4, 82.1, 33.9, 31.6, 21.1, 18.5; **IR** [cm⁻¹]: $\tilde{\nu}$ = 2962, 1607, 1586, 1559, 1509, 1480, 1398, 1376, 1362, 1309, 1285, 1267, 1241, 1212, 1192, 1165, 1155, 1126, 1110, 1087, 1068, 1038, 968, 910, 850, 823, 803, 754, 727, 702, 681, 666, 645, 611, 599, 576, 541; **HR-MS-ESI(+)** calc. C₃₆H₄₁N₃⁺ [M]⁺ 515.3295; found 515.3284.

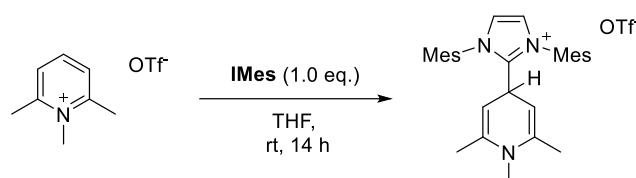
Synthesis of **25o**

To a solution of **IImes** carbene (427 mg, 1.40 mmol, 2.10 eq.) in THF (20 mL) at -80 °C was added a precooled (-80 °C) suspension of **1^{viii}** (200 mg, 0.67 mmol, 1.00 eq.) in THF (40 mL) over 4 h via cannula. The resulting red suspension was stirred for 2 h and subsequently the solvent removed under reduced pressure. The remaining solid was dissolved in 20 mL pentane and filtered using a filter cannula. The solvent was removed under reduced pressure to afford a mixture of **25p** and

25o (**25p**:**25o** = 0.1:1; based on $^1\text{H-NMR}$ integration). Crystallization from Et_2O afforded **25o** (285 mg, 0.552 mmol, 82 %) as a dark red solid.

m.p. 163 °C; $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 400 MHz, 298 K): 7.11 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H), 6.86 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H), 6.76 (s, 2H), 6.70 (s, 1H), 6.46 (s, 1H), 6.09 (dt, $J = 6.4, 1.0$ Hz, 1H), 5.81 (d, $J = 9.1$ Hz, 1H), 5.69 – 5.61 (m, 1H), 5.60 (d, $J = 2.4$ Hz, 1H), 5.56 (d, $J = 2.4$ Hz, 1H), 5.19 (ddd, $J = 9.0, 5.1, 1.0$ Hz, 1H), 2.53 (s, 3H), 2.39 (s, 3H), 2.28 (s, 3H), 2.10 (s, 3H), 2.09 (s, 3H), 1.83 (s, 3H), 1.32 (s, 9H); $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 101 MHz, 298 K): 149.3, 140.6, 140.2, 138.6, 137.7, 137.2, 136.8, 136.6, 136.3, 136.1, 133.8, 129.9, 129.7, 128.6, 128.5, 127.9, 125.2, 125.1, 117.2, 116.5, 116.0, 114.7, 111.8, 84.3, 34.0, 32.0, 21.1, 21.0, 19.8, 18.6, 18.5, 18.0; **IR** [cm^{-1}]: $\tilde{\nu} = 2953, 1607, 1543, 1506, 1478, 1402, 1376, 1359, 1332, 1314, 1257, 1199, 1181, 1070, 1034, 972, 958, 919, 883, 848, 824, 748, 733, 720, 685, 660, 644, 576, 552, 520$; **HR-MS-ESI(+)** calc. $\text{C}_{36}\text{H}_{42}\text{N}_3\text{O}_2^+$ [$\text{M} + \text{O}_2 + \text{H}$] $^+$ 548.3272; found 548.3269.

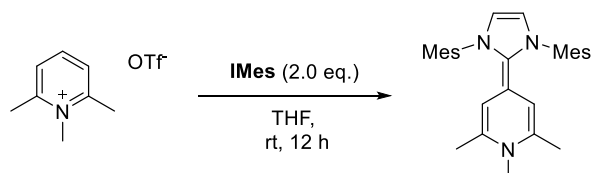
Synthesis of **29**



A solution of **17** (100 mg, 0.368 mmol, 1.00 eq.) in THF (25 mL) was cooled to -78 °C. A solution of free **IMes** carbene (112 mg, 0.369 mmol, 1.00 eq.) in THF (5 mL) was added dropwise. The yellow solution was stirred for 30 min and then warmed up to room temperature. The solvent was removed under vacuum and the residue washed with Et_2O (2 x 20 mL). The solid was dried under vacuum and the product **29** obtained as off white / slightly red solid (164 mg, 0.284 mmol, 77 %).

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN , 300 MHz, 298 K): 7.47 (s, 2H), 7.14 (s, 4H), 4.34 (t, $J = 5.1$ Hz, 1H), 3.98 (d, $J = 4.6$ Hz, 2H), 2.37 (s, 6H), 2.33 (s, 3H), 2.07 (s, 12H), 1.54 (s, 6H); $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3CN , 75 MHz, 298 K): 142.2, 142.1, 136.0, 131.6, 130.5, 130.4, 124.8, 89.2, 35.0, 32.3, 21.1, 19.6, 17.9; **IR** [cm^{-1}]: $\tilde{\nu} = 3120, 2921, 1681, 1606, 1499, 1439, 1394, 1369, 1255, 1222, 1153, 1028, 1009, 870, 817, 773, 753, 738, 709, 636, 570, 554, 517$; **HR-MS-ESI(+)** calc. $\text{C}_{29}\text{H}_{36}\text{N}_3^+$ [M] $^+$ 426.2904; found 426.2901.

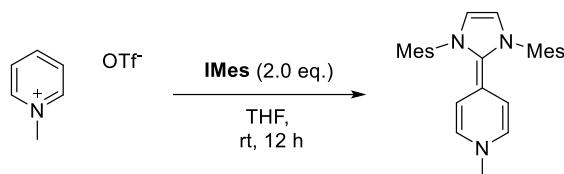
Synthesis of **26**



To a suspension of **17** (169 mg, 0.63 mmol, 1.0 eq.) in THF (10 mL) was added free **IMes** carbene (400 mg, 1.31 mmol, 2.10 eq.). The orange solution was stirred for 12 h and the solvent evaporated under reduced pressure. The obtained solid was extracted with pentane (15 mL + 5 mL) and filtered. The solvent of the orange solution was removed under reduced pressure to give **26** as a bright orange solid (150 mg, 0.35 mmol, 56 %).

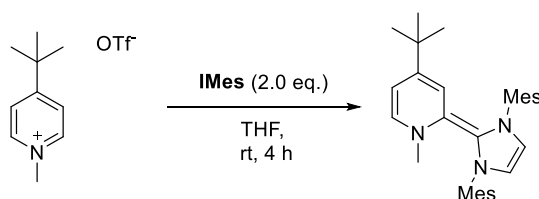
m.p. 158 °C; $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 400 MHz, 298 K): 6.80 (s, 4H), 5.59 (s, 2H), 4.57 (s, 2H), 2.42 (s, 12H), 2.24 (s, 3H), 2.15 (s, 6H), 1.28 (s, 6H); $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 100 MHz, 298 K): 137.9, 137.2, 136.4, 131.4,

129.2, 116.6, 104.8, 85.0, 33.0, 21.1, 20.9, 18.7; **IR** [cm^{-1}]: $\tilde{\nu}$ = 2908, 2872, 1599, 1568, 1483, 1447, 1391, 1373, 1347, 1327, 1236, 1179, 1145, 1112, 1090, 1077, 1031, 1010, 925, 913, 852, 810, 712, 671, 648, 606, 589, 577, 567, 509; **UV-VIS** [nm]: (in THF): 333 (ϵ = 29758 $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$); **HR-MS-ESI(+)** calc. $\text{C}_{29}\text{H}_{34}\text{N}_3^+$ [M-H]⁺ 424.2747; found 424.2733.

Synthesis of **27**

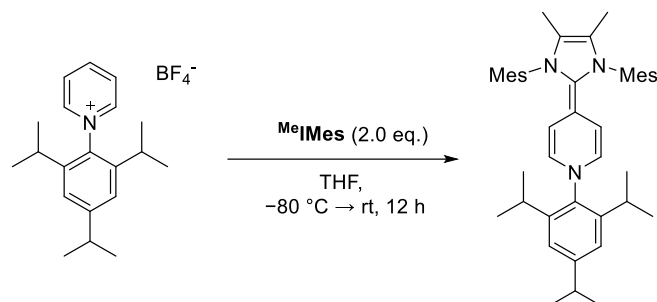
To a suspension of **16^{Me}** (100 mg, 0.41 mmol, 1.00 eq.) in THF (10 mL) was added free **IMes** carbene (262 mg, 0.86 mmol, 2.10 eq.). The orange solution was stirred for 12 h and the solvent evaporated under reduced pressure. The obtained solid was extracted with pentane (20 mL + 20 mL) and filtered. The solvent of the orange solution was removed under reduced pressure to give **27** as an orange solid (108 mg, 0.27 mmol, 66 %).

m.p. 147 °C; **¹H-NMR** (C₆D₆, 400 MHz, 298K): 6.78 (s, 4H), 5.57 (s, 2H), 4.56 (s, 4H), 2.42 (s, 12H), 2.12 (s, 6H), 1.85 (s, 3H); **¹³C-NMR** (C₆D₆, 101 MHz, 298K): 137.5, 137.1, 136.6, 129.3, 126.8, 116.5, 105.2, 83.4, 40.1, 21.1, 18.7; **IR** [cm⁻¹]: $\tilde{\nu}$ = 2915, 1666, 1642, 1615, 1569, 1482, 1361, 1291, 1225, 1187, 1063, 1022, 980, 925, 905, 852, 773, 715, 662, 602, 571; **HR-MS-ESI(+)** calc. C₂₇H₃₂N₃O₂⁺ [M+O₂+H]⁺ 430.2489; found 430.2486.

Synthesis of **28**

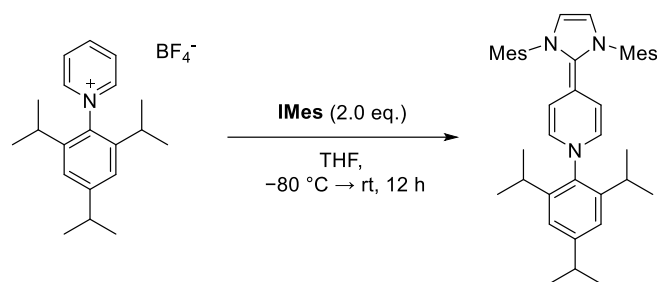
To a solution of **IMes** carbene (406 mg, 1.34 mmol, 2.10 eq.) in THF (5mL) at room temperature was added a suspension of **18** (200 mg, 0.67 mmol, 1.00 eq.) in THF (15 mL). The resulting red suspension was stirred for 4 h and the solvent removed under reduced pressure. The remaining solid was dissolved in 20 mL pentane and filtered using a filter cannula. The solvent was removed under reduced pressure to afford **28** (221 mg, 0.487 mmol, 73 %) as a dark red solid.

m.p. 105 °C; **¹H-NMR** (C₆D₆, 400 MHz, 298K): 6.79 (s, 2H), 6.74 (s, 2H), 5.70 (dd, *J* = 6.8, 0.9 Hz, 1H), 5.60 (d, *J* = 2.5 Hz, 1H), 5.57 (d, *J* = 2.5 Hz, 1H), 5.44 (dd, *J* = 6.8, 1.6 Hz, 1H), 5.14 (s, 1H) 2.44 (s, 6H), 2.31 (s, 6H), 2.15 (s, 3H), 2.15 (s, 3H), 2.02 (s, 3H), 0.93 (s, 9H); **¹³C-NMR** (C₆D₆, 101 MHz, 298K): 137.2, 137.1, 136.9, 136.8, 136.6, 135.7, 135.5, 134.8, 131.9, 129.0, 115.9, 115.3, 112.7, 110.7, 94.1, 42.7, 32.8, 29.3, 20.7, 20.6, 18.6, 18.0; **IR** [cm⁻¹]: $\tilde{\nu}$ = 2953, 2917, 2857, 2009, 1618, 1573, 1484, 1398, 1302, 1266, 1219, 1195, 1157, 1091, 1033, 1014, 914, 847, 834, 813, 755, 690, 649, 638, 575, 521; **HR-MS-ESI(+)** calc. C₃₁H₃₈N₃⁺ [M-H]⁺ 452.3060; found 452.3052.

Synthesis of **35**

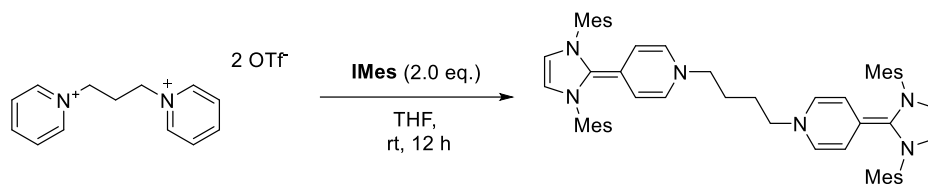
To a solution of 3,4-dimethyl-IMes carbene (378 mg, 1.14 mmol, 2.10 eq.) in 10 mL THF was added a precooled (-80 °C) suspension of **21**^{Tripp} (200 mg, 0.541 mmol, 1.00 eq.) in 20 mL THF over 2 h at -80 °C. The solution was stirred at -80 °C for 1 h and allowed to warm up to room temperature overnight. The solvent was removed under reduced pressure. The remaining solid was dissolved in pentane (20 mL) and the deep red solution was filtered using a filter cannula. The solvent was removed under reduced pressure furnishing a mixture of **35** and reductively dimerized educt **36** (determination of the resulting ratio by ¹H NMR spectroscopy was not possible due to significant signal broadening possibly caused by a radical byproduct). Pure **35** was obtained as a dark red solid (30 mg, 0.048 mmol, 9 %) by recrystallizing the mixture four times from a saturated pentane solution at -40 °C, keeping only the dark red plates of **35** (we could not devise a more simple way of obtaining pure **35** as even slower addition of **21**^{Tripp} to the carbene solution, or addition at higher temperature only gave mixtures of **35** and **36**). Crystals suitable for x-ray diffraction analysis of **35** and **36** could be obtained at -40 °C from a saturated pentane solution.

m.p. 159 °C; **¹H-NMR** (C₆D₆, 400 MHz, 298 K): 6.99 (s, 2H), 6.79 (s, 4H), 4.92 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H), 4.64 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H), 3.82 (hept, *J* = 6.9 Hz, 2H), 2.68 (hept, *J* = 6.9 Hz, 1H), 2.43 (s, 12H), 2.11 (s, 6H), 1.45 (s, 6H), 1.19 (d, *J* = 6.9 Hz, 12H), 1.12 (d, *J* = 6.9 Hz, 6H); **¹³C-NMR** (C₆D₆, 101 MHz, 298 K): 148.8, 147.8, 139.5, 138.1, 136.7, 136.5, 132.2, 129.3, 126.5, 122.2, 117.6, 105.4, 81.5, 34.6, 28.3, 24.4, 24.3, 21.1, 18.6, 9.2; **IR** [cm⁻¹]: $\tilde{\nu}$ = 2960, 2923, 2867, 1635, 1586, 1553, 1473, 1381, 1360, 1340, 1321, 1238, 1209, 1182, 1146, 1122, 1035, 1012, 940, 877, 851, 788, 725, 681, 654, 568, 547, 505; **HR-MS-ESI(+)** calc. C₄₄H₅₈N₃O⁺ [M+OMe]⁺ 644.4574; found 644.4576; C₄₃H₅₅N₃²⁺ [M]²⁺ 306.7193; found 306.7195.

Synthesis of **34**

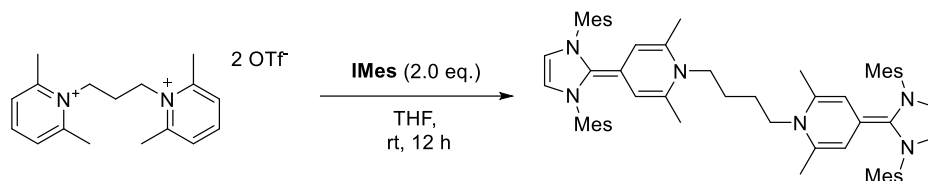
To a solution of IMes carbene (259 mg, 0.85 mmol, 2.10 eq.) in 10 mL THF was added a precooled (-80 °C) solution of **21**^{Tripp} (150 mg, 0.40 mmol, 1.00 eq.) in 20 mL THF over 2 h at -80 °C. The solution was stirred at -80 °C for 1 h and allowed to warm up to room temperature overnight. The solvent was removed under reduced pressure. The remaining solid was dissolved in pentane (20 mL) and the deep red solution was filtered using a filter cannula. The solvent was removed under reduced pressure to afford **34** as a dark red solid (140 mg, 0.238 mmol, 58%).

m.p. 165 °C; **¹H-NMR** (C₆D₆, 400MHz, 298 K): 6.98 (s, 2H), 6.76 (s, 4H), 5.60 (s, 2H), 4.90 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H), 4.59 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H), 3.81 (hept, *J* = 6.9 Hz, 2H), 2.67 (hept, *J* = 6.9 Hz, 1H), 2.45 (s, 12H), 2.08 (s, 6H), 1.19 (d, *J* = 6.9 Hz, 12H), 1.11 (d, *J* = 6.9 Hz, 6H); **¹³C-NMR** (C₆D₆, 101 MHz, 298 K): 148.7, 147.9, 139.3, 137.3, 136.9, 136.6, 129.7, 129.3, 127.0, 122.2, 116.6, 104.8, 82.9, 34.6, 28.3, 24.4, 24.3, 21.0, 18.7; **IR** [cm⁻¹]: $\tilde{\nu}$ = 2960, 1631, 1616, 1591, 1579, 1563, 1471, 1389, 1360, 1337, 1317, 1300, 1286, 1269, 1250, 1235, 1218, 1193, 1182, 1152, 1104, 1025, 989, 975, 937, 905, 887, 876, 851, 723, 660, 652, 599; **HR-MS-ESI(+)** calc. C₄₂H₅₄N₃O⁺ [M+MeO]⁺ 616.4261; found 616.4235.

Synthesis of **39**

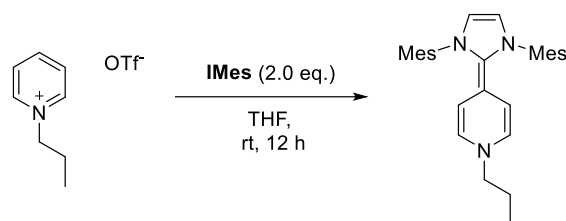
To a suspension of **16**^{Prop-2} (100 mg, 0.200 mmol, 1.0 eq.) in THF (10 mL) was added IMes carbene (250 mg, 0.822 mmol, 4.10 eq.). The orange solution was stirred at room temperature for 12 h and the solvent evaporated under reduced pressure. The obtained solid was extracted with Et₂O (15 mL + 5 mL) and filtered. The solvent of the orange solution was removed under reduced pressure to give **39** as a bright orange solid (98 mg, 0.12 mmol, 61 %).

m.p. 210 °C (decomp.); **¹H-NMR** (C₆D₆, 400MHz, 298K): 6.78 (s, 8H), 5.57 (s, 4H), 4.47-4.41 (m, 8H), 2.40 (s, 24H), 2.14 (s, 12H), 1.97 (t, *J* = 6.9 Hz, 4H), 0.89-0.86 (m, 2H); **¹³C-NMR** (C₆D₆, 75MHz, 298K): 137.5, 137.1, 136.5, 129.3, 125.9, 120.5, 116.5, 104.9, 83.7, 50.2, 28.5, 21.1, 18.7; **IR** [cm⁻¹]: $\tilde{\nu}$ = 2961, 2914, 2873, 2849, 1664, 1640, 1608, 1568, 1483, 1456, 1446, 1384, 1374, 1352, 1329, 1290, 1268, 1250, 1228, 1186, 1165, 1112, 1085, 1067, 1031, 1016, 977, 956, 927, 908, 853, 808, 756, 747, 730, 708, 673, 656, 638, 598, 566; **UV-VIS** [nm]: (in CH₂Cl₂): 335 nm; **HR-MS-ESI(+)**: [M]⁺ was not observed; only fragmentation parts could be detected: calc. C₂₆H₂₈N₃⁺ [M-PropPyIMes]⁺ 328.2778; found 328.2776.

Synthesis of **40**

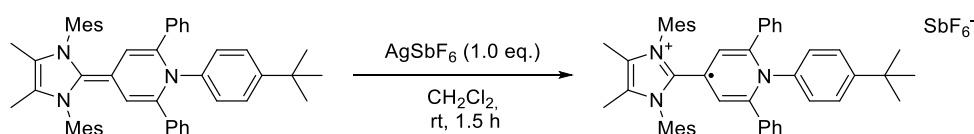
To a suspension of **17**^{Prop-2} (282 mg, 0.508 mmol, 1.0 eq.) in THF (10 mL) was added free IMes carbene (635 mg, 2.09 mmol, 4.10 eq.). The orange solution was stirred for 12 h and the solvent evaporated under reduced pressure. The obtained solid was extracted with Et₂O (15 mL + 5 mL) and filtered. The solvent of the orange solution was removed under reduced pressure to give **40** as a bright orange solid (245 mg, 0.28 mmol, 56 %).

m.p. 210 °C (decomp.); **¹H-NMR** (C₆D₆, 400 MHz, 298 K): 6.82 (s, 8H), 5.60 (s, 4H), 4.60 (s, 4H), 2.67 (t, *J* = 7.6 Hz, 4H), 2.42 (s, 24H), 2.18 (s, 12H), 1.52 – 1.43 (m, 4H), 1.29 (s, 12H); **¹³C-NMR** (C₆D₆, 101 MHz, 298K): 137.8, 137.1, 136.4, 130.3, 129.2, 129.1, 116.5, 106.9, 84.6, 42.3, 28.8, 21.1, 20.6, 18.7; **IR** [cm⁻¹]: $\tilde{\nu}$ = 2946, 2920, 2861, 1656, 1634, 1607, 1583, 1563, 1483, 1444, 1405, 1381, 1333, 1286, 1266, 1230, 1198, 1167, 1096, 1070, 1032, 1015, 964, 930, 901, 888, 855, 819, 802, 770, 728, 688, 653, 608, 598; **UV-VIS** [nm]: (in CH₂Cl₂): 334 nm; **HR-MS-ESI(+)** [M]⁺ was not observed; only fragmentation parts could be detected: calc. C₃₁H₃₈N₃⁺ [M-PyIMes]⁺ 452.3060; found 452.3055.

Synthesis of **41**

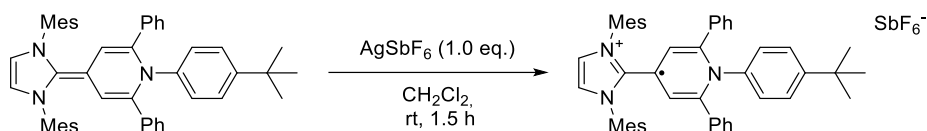
To a solution of **16^{Prop}** (200 mg, 0.737 mmol, 1.00 eq.) in THF (10 mL) was added IMes carbene (477 mg, 1.55 mmol, 2.10 eq.). The orange solution was stirred for 12 h at room temperature and the solvent evaporated under reduced pressure. The obtained solid was extracted with Et₂O (10 mL + 10 mL) and filtered. The solvent of the orange solution was removed under reduced pressure to give **41** as an orange solid (219 mg, 0.514 mmol, 69 %).

m.p. 128 °C; **¹H-NMR** (C₆D₆, 400 MHz, 298 K): 6.78 (s, 4H), 5.58 (s, 2H), 4.64 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H), 4.54 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H), 2.42 (s, 12H), 2.12 (s, 6H), 2.10 - 2.07 (m, 2H), 1.00 (tq, *J* = 7.4 Hz, 7.4 Hz, 2H), 0.50 (t, *J* = 7.4 Hz, 3H); **¹³C-NMR** (C₆D₆, 101 MHz, 298 K): 137.6, 137.1, 136.5, 129.3, 128.7, 126.2, 116.5, 104.7, 83.9, 55.0, 22.6, 21.1, 18.7, 11.2; **IR** [cm⁻¹]: $\tilde{\nu}$ = 3125, 2913, 2359, 2162, 2032, 1998, 1942, 1666, 1608, 1569, 1482, 1374, 1329, 1267, 1250, 1228, 1185, 1165, 1085, 1067, 1030, 1016, 976, 908, 853, 808, 747, 730, 708, 656, 638, 598, 566, 539; **HR-MS-ESI(+)** calc. C₂₉H₃₄N₃⁺ [M-H]⁺ 424.2747; found 424.2742.

Synthesis of **23a^{tBu}**

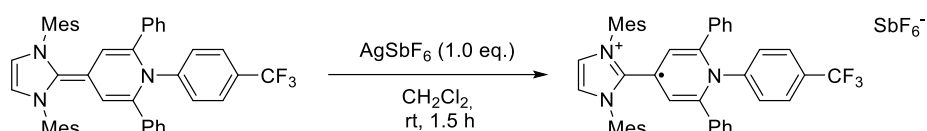
To a mixture of solids of **22a^{tBu}** (50 mg, 0.07 mmol, 1.00 eq.) and AgSbF₆ (26 mg, 0.08 mmol, 1.05 eq.) was added CH₂Cl₂ (10 mL) at room temperature and stirred for 90 min. The red solution was filtered, the solvent evaporated under reduced pressure and the resulting solid washed with Et₂O/CH₂Cl₂ (3/1; 10 mL). Drying under reduced pressure affords **23a^{tBu}** as dark red solid (72 mg, 0.05 mmol, 72%).

X-band **EPR** *g* = 2.0029 (2xN: 6.81 MHz; 1xN: 15.1 MHz; 6xH: 3.3 MHz; 2xH: 1.31 MHz); **IR** [cm⁻¹]: $\tilde{\nu}$ = 3057, 3033, 2963, 2925, 2869, 1645, 1635, 1608, 1599, 1577, 1547, 1504, 1483, 1445, 1417, 1395, 1383, 1364, 1348, 1317, 1299, 1262, 1226, 1202, 1184, 1162, 1109, 1076, 1045, 1027, 1014, 970, 920, 894, 880, 859, 847, 837, 822, 790, 767, 744, 730, 699, 681, 654, 618, 605, 596, 567, 544, 522, 505; **UV-VIS** [nm]: (in CH₂Cl₂): 363 (ϵ = 9760 M⁻¹cm⁻¹), 400, 416 (ϵ = 11459 M⁻¹cm⁻¹), 532 (ϵ = 4272 M⁻¹cm⁻¹), 712; **HR-MS-ESI(+)** calc. C₅₀H₅₃N₃²⁺ [M]²⁺ 347.7114; found 347.7108.

Synthesis of **23b^{tBu}**

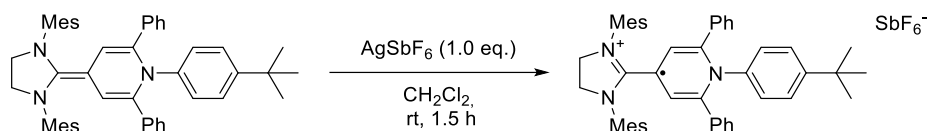
To a mixture of solids of **22b^{tBu}** (50 mg, 0.07 mmol, 1.00 eq.) and AgSbF_6 (27 mg, 0.08 mmol, 1.05 eq.) was added CH_2Cl_2 (10 mL) at room temperature and stirred for 90 min. The red solution was filtered, the solvent evaporated under reduced pressure and the resulting solid washed with $\text{Et}_2\text{O}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (3/1; 10 mL). Drying under reduced pressure affords **23b^{tBu}** as dark red solid (72 mg, 0.04 mmol, 57 %).

X-band **EPR** $g = 2.0029$ (2xN: 6.72 MHz; 1xN: 14.7 MHz; 2xH: 2.48 MHz; 2xH: 0.59 MHz); **IR** [cm^{-1}]: $\tilde{\nu} = 3174, 3142, 2959, 2919, 2867, 1621, 1577, 1557, 1504, 1478, 1445, 1399, 1380, 1364, 1336, 1316, 1286, 1269, 1223, 1189, 1168, 1155, 1111, 999, 991, 925, 885, 860, 850, 821, 807, 784, 764, 744, 728, 699, 654, 612, 571, 559, 537$; **UV-VIS** [nm]: (in CH_2Cl_2): 389 ($\epsilon = 7660 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), 525 ($\epsilon = 3662 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$); **HR-MS-ESI(+)** calc. $\text{C}_{49}\text{H}_{52}\text{N}_3^+$ [M+OMe] $^{++}$ 698.4105; found 698.4090.

Synthesis of **23b^{pCF3}**

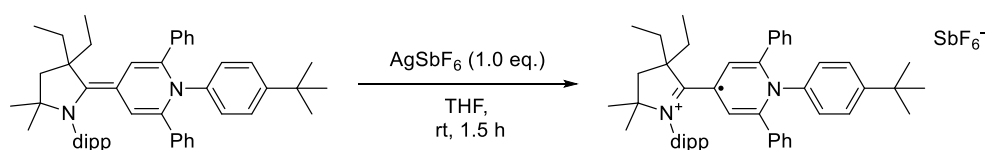
To a mixture of solids of **22b^{pCF3}** (20 mg, 0.03 mmol, 1.00 eq.) and AgSbF_6 (10 mg, 0.03 mmol, 1.00 eq.) was added CH_2Cl_2 (5 mL) at room temperature and stirred for 60 min. The solution was filtered, the solvent evaporated under reduced pressure and the resulting solid washed with Et_2O (2 x 5 mL). Drying under reduced pressure affords **23b^{pCF3}** as a dark purple/red solid (16 mg, 0.02 mmol, 60 %). Single crystals suitable for X-ray diffraction can be obtained by slow diffusion of Et_2O into a saturated THF solution.

X-band **EPR** $g = 2.0023$ (2xN: 6.7 MHz; 1xN: 13.8 MHz; 2xH: 2.6 MHz; 2xH: 1.4 MHz); **IR** [cm^{-1}]: $\tilde{\nu} = 2173, 1610, 1553, 1477, 1376, 1323, 1270, 1236, 1204, 1164, 1121, 1109, 1067, 1019, 928, 852, 824, 776, 759, 745, 701, 655, 614, 575$; **HR-MS-ESI(+)** calc. $\text{C}_{46}\text{H}_{43}\text{F}_3\text{N}_3\text{O}^+$ [M+OMe] $^+$ 710.3353; found 710.3342.

Synthesis of **23c^{tBu}**

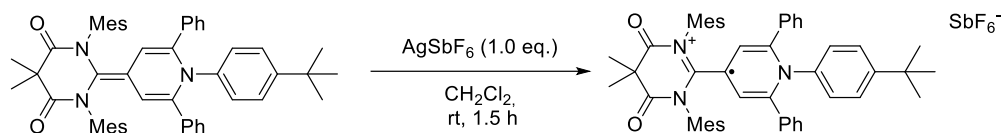
To a mixture of solids of **22c^{tBu}** (50 mg, 0.07 mmol, 1.00 eq.) and AgSbF_6 (26 mg, 0.07 mmol, 1.00 eq.) was added CH_2Cl_2 (10 mL) at room temperature and stirred for 90 min. The solution was filtered, the solvent evaporated under reduced pressure and the resulting solid washed with $\text{Et}_2\text{O}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (3/1; 10 mL). Drying under reduced pressure affords **23c^{tBu}** as red solid (36 mg, 0.04 mmol, 53 %).

X-band **EPR** $g = 2.0029$ (2xN: 5.5 MHz; 1xN: 15.5 MHz; 4xH: 7.2 MHz; 2xH: 3.2 MHz); **IR** [cm^{-1}]: $\tilde{\nu} = 2961, 2914, 2868, 1609, 1582, 1509, 1492, 1473, 1444, 1410, 1395, 1377, 1365, 1303, 1275, 1262, 1210, 1192, 1153, 1131, 1113, 1096, 1079, 1050, 1031, 1000, 985, 935, 924, 887, 866, 856, 843, 822, 795, 769, 745, 733, 716, 702, 656, 617, 603, 574, 557, 521, 502$; **UV-VIS** [nm]: (in CH_2Cl_2): 311 ($\epsilon = 6155 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), 366 ($\epsilon = 6849 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), 505 ($\epsilon = 6740 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$); **HR-MS-ESI(+)** calc. $\text{C}_{48}\text{H}_{51}\text{N}_3^+$ [M]⁺ 669.4078; found 669.4058.

Synthesis of **23d^{tBu}**

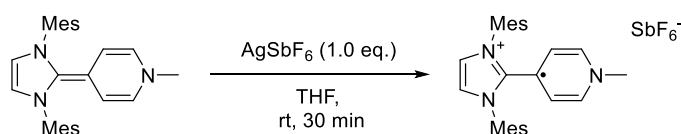
To a mixture of solids of **22d^{tBu}** (45 mg, 0.06 mmol, 1.00 eq.) and AgSbF_6 (23 mg, 0.06 mmol, 1.00 eq.) was added THF (10 mL) at room temperature and stirred for 60 min. The dark red solution was filtered, the solvent evaporated under reduced pressure and the resulting solid washed with Et_2O (2 x 15 mL). Drying under reduced pressure affords **23d^{tBu}** as red/brown solid (29 mg, 0.03 mmol, 47 %).

X-band **EPR** $g = 2.0016$ (1xN: 14.1 MHz; 1xN: 13.3 MHz; 1xH: 5.1 MHz; 1xH: 5.2 MHz); **IR** [cm^{-1}]: $\tilde{\nu} = 2963, 2871, 1636, 1502, 1471, 1382, 1363, 1341, 1260, 1217, 1186, 1133, 1109, 1047, 1022, 930, 895, 863, 839, 811, 764, 745, 699, 655, 612, 592, 565$; **UV-VIS** [nm]: (in CH_2Cl_2): 500 nm, 373 nm (obtained from spectro electrochemistry); **HR-MS-ESI(+)** calc $\text{C}_{49}\text{H}_{60}\text{N}_2^+$ [M]⁺ 676.4751; found 676.4761.

Synthesis of **23e^{tBu}**

To a mixture of solids of **22e^{tBu}** (39 mg, 0.05 mmol, 1.00 eq.) and AgSbF₆ (18 mg, 0.05 mmol, 1.00 eq.) was added THF (10 mL) at room temperature and stirred for 60 min. The dark blue solution was filtered, the solvent evaporated under reduced pressure and the resulting solid washed with Et₂O until the solution became colorless (4 x 5 mL). Drying under reduced pressure affords **23e^{tBu}** as a blue solid (31 mg, 0.03 mmol, 60 %).

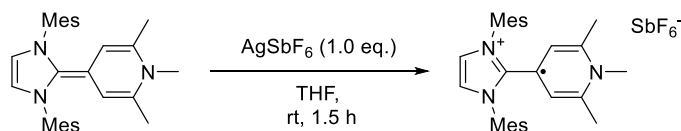
X-band **EPR** $g = 2.0007$ (1xN: 2.1 MHz; 1xN: 5.2 MHz; 2xH: 5.6 MHz); **IR** [cm⁻¹]: $\tilde{\nu} = 2959, 1721, 1692, 1611, 1594, 1525, 1504, 1461, 1441, 1387, 1317, 1287, 1255, 1174, 1148, 1094, 1023, 846, 828, 767, 730, 698, 654, 608, 596, 566, 525, 510$; **UV-VIS** [nm]: (in CH₂Cl₂): 623 nm (obtained from spectro electrochemistry); **HR-MS-ESI(+)** calc C₅₁H₅₃N₃O₂⁺ [M]⁺ 739.4132; found 739.4119.

Synthesis of **30**

To a mixture of solids of **26** (50 mg, 0.126 mmol, 1.00 eq.) and AgSbF₆ (43 mg, 0.126 mmol, 1.00 eq.) was added THF (10 mL) at room temperature and stirred for 30 min. The red solution was filtered, the amount of solvent was reduced to 1 mL under reduced pressure and the crude product was precipitated by addition of Et₂O (20 mL). The solid was washed twice with Et₂O (5 mL) until the supernatant became colorless. Drying under reduced pressure affords **30** as brown green solid (53 mg, 0.083 mmol, 67%).

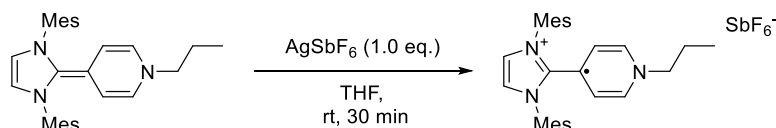
The tetrafluoroborate (BF₄⁻) analogue was synthesized following the same procedure employing **26** (150 mg, 0.377 mmol, 1.00 eq.) and AgBF₄ (73 mg, 0.377 mmol, 1.00 eq.) yielding **30(BF₄⁻)** as an olive green solid (155 mg, 0.32 mmol, 84 %).

X-band **EPR** $g = 2.0021$ (2xN: 6.9 MHz; 1xN: 14.4 MHz; 2xH: 7.0 MHz; 2xH: 3.4 MHz; 3xH: 15.2 MHz; 2xH: 1.6 MHz); **IR** [cm⁻¹]: $\tilde{\nu} = 2914, 1640, 1608, 1568, 1483, 1456, 1446, 1384, 1374, 1352, 1329, 1290, 1268, 1250, 1228, 1186, 1165, 1085, 1067, 1031, 1016, 977, 956, 908, 853, 747, 730, 708, 656, 638, 598, 566, 554, 540$; **HR-MS-ESI(+)** calc. C₂₇H₃₀N₃⁺ [M-H]⁺ 396.2434; found 396.2439.

Synthesis of **31**

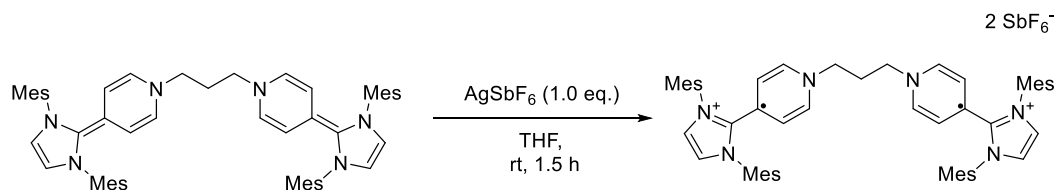
To a mixture of solids of **27** (40 mg, 0.093 mmol, 1.00 eq.) and AgSbF_6 (32 mg, 0.093 mmol, 1.00 eq.) was added THF (10 mL) at room temperature and stirred for 30 min. The red solution was filtered, the amount of solvent was reduced to 1 mL under reduced pressure and the crude product was precipitated by addition of Et_2O (20 mL). The solid was washed twice with Et_2O (5 mL) until the supernatant became colorless. Drying under reduced pressure affords **31** as olive green solid (37 mg, 0.056 mmol, 60%).

X-band **EPR** $g = 2.0031$ (2xN: 9.3 MHz; 1xN: 14.3 MHz; 2xH: 3.1 MHz; 6xH: 7.5 MHz; 3xH: 13.4 MHz; 2xH: 1.2 MHz); **IR** [cm^{-1}]: $\tilde{\nu} = 3103, 2947, 1561, 1525, 1487, 1455, 1395, 1267, 1232, 1204, 1035, 862, 819, 735, 650, 594, 576$; **UV-VIS** [nm]: (in CH_2Cl_2): 376 ($\epsilon = 11372 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), 484 ($\epsilon = 3870 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$); **HR-MS-ESI(+)** calc. $\text{C}_{29}\text{H}_{34}\text{N}_3^+$ [M-H] $^+$ 424.2747; found 424.2734.

Synthesis of **30^{prop}**

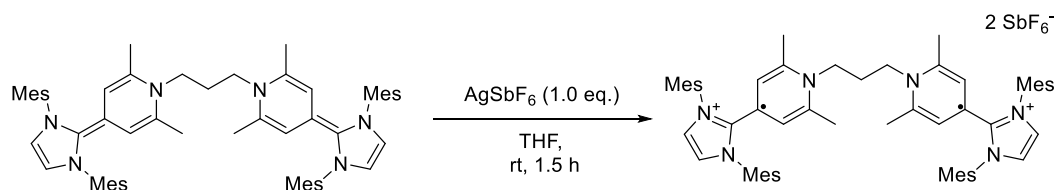
To a mixture of solids of **41** (70 mg, 0.164 mmol, 1.00 eq.) and AgSbF_6 (57 mg, 0.164 mmol, 1.00 eq.) was added THF (15 mL) at room temperature and stirred for 60 min. The red solution was filtered, the amount of solvent was reduced to 1 mL and the crude product was precipitated by addition of 20 mL Et_2O . The resulting olive green solid was washed twice with 10 mL Et_2O . Drying under reduced pressure affords **30^{prop}** as green solid (46 mg, 0.07 mmol, 59 %).

X-band **EPR** $g = 2.0012$ (2xN: 8.5 MHz; 1xN: 15.1 MHz; 2xH: 6.6 MHz; 2xH: 3.4 MHz; 2xH: 6.7 MHz); **IR** [cm^{-1}]: $\tilde{\nu} = 3143, 2967, 1657, 1608, 1568, 1482, 1457, 1405, 1383, 1339, 1297, 1266, 1228, 1190, 1056, 1006, 929, 866, 849, 804, 764, 724, 687, 650, 574$; **HR-MS-ESI(+)** calc. $\text{C}_{29}\text{H}_{34}\text{N}_3^+$ [M-H] $^+$ 424.2747; found 424.2744.

Synthesis of **42**

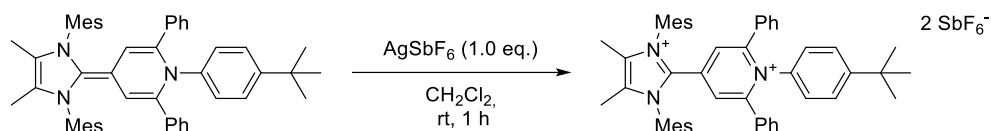
To a mixture of solids of **39** (50 mg, 0.061 mmol, 1.00 eq.) and AgSbF₆ (44 mg, 0.126 mmol, 2.05 eq.) was added THF (10 mL) at room temperature and stirred for 60 min. The red solution was filtered, the amount of solvent was reduced to 1 mL and the crude product was precipitated by addition of 20 mL Et₂O. The resulting dark solid was washed twice with Et₂O (10 mL). Drying under reduced pressure affords **42** as a black solid (57 mg, 0.045 mmol, 72 %).

X-band **EPR** $g = 2.0019$ (2xN: 4.5 MHz; 1xN: 7.7MHz; 2xH: 16.2 MHz; 2xH: 3.6 MHz; 2xH: 8.9 MHz); **IR** [cm⁻¹]: $\tilde{\nu} = 3144, 2922, 1767, 1658, 1608, 1565, 1485, 1457, 1404, 1382, 1336, 1294, 1230, 1185, 1091, 1056, 1031, 1001, 967, 929, 855, 760, 731, 693, 652, 597, 572, 549, 515, 504$; **UV-VIS** [nm]: (in CH₂Cl₂): 486 nm, 378 nm; **HR-MS-ESI(+)**: [M]⁺ was not observed; only fragmentation could be detected: calc. C₂₆H₂₈N₃⁺ [M-PropPyIMes]⁺ 328.2778; found 328.2774; calc: C₂₁H₂₅N₂⁺ [IMes]⁺ 305.2012; found:305.2019.

Synthesis of **43**

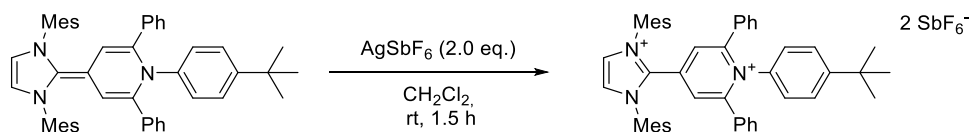
To a mixture of solids of **40** (40 mg, 0.046 mmol, 1.00 eq.) and AgSbF₆ (32 mg, 0.093 mmol, 2.00 eq.) was added THF (15 mL) at room temperature and stirred for 60 min. The red solution was filtered, the amount of solvent was reduced to 1 mL and the crude product was precipitated by addition of 20 mL Et₂O. The resulting dark solid was washed twice with 10 mL Et₂O. Drying under reduced pressure affords **43** as a black solid (36 mg, 0.027 mmol, 58 %).

X-band **EPR** $g = 2.0022$ (2xN: 6.40 MHz; 1xN: 11.6 MHz; 2xN: 6.80 MHz; 6xN: 5.8 MHz; 2xH: 0.29); **IR** [cm⁻¹]: $\tilde{\nu} = 2946, 2920, 2861, 1656, 1634, 1607, 1583, 1563, 1483, 1444, 1405, 1381, 1333, 1286, 1266, 1230, 1198, 1167, 1096, 1070, 1032, 1015, 964, 930, 901, 888, 855, 819, 802, 770, 728, 688, 653, 608, 598, 577, 568, 556, 542, 528, 519, 511$; **HR-MS-ESI(+)**: [M]⁺ was not observed; only fragmentation could be detected: calc. C₂₈H₃₂N₃⁺ [M-PropLutIMes]⁺ 410.2591; found 410.2588.

Synthesis of **24a^{tBu}**

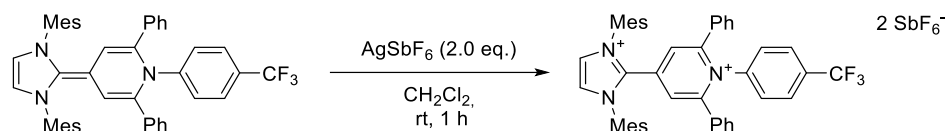
To a mixture of solids of **22a^{tBu}** (30 mg, 0.043 mmol, 1.00 eq.) and AgSbF₆ (30 mg, 0.088 mmol, 2.05 eq.) was added CH₂Cl₂ (10 mL) at room temperature and stirred for 60 min. The grey suspension was filtered, the solvent evaporated under reduced pressure and the resulting slightly yellow solid washed with Et₂O/CH₂Cl₂ (5/1; 10 mL) and Et₂O (5 mL). Drying under reduced pressure affords **24a^{tBu}** as colorless solid (27 mg, 0.023 mmol, 54 %).

¹H-NMR (CD₃CN, 400 MHz, 298K): 7.40 (t, *J* = 7.6 Hz, 2H), 7.32 (s, 4H), 7.25 (t, *J* = 7.7 Hz, 4H), 7.18-7.16 (m, 4H), 6.97 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H), 6.63 (d, *J* = 7.7 Hz, 2H), 2.53 (s, 6H), 2.25 (s, 6H), 2.08 (s, 12H), 1.13 (s, 9H); **¹³C-NMR** (CD₃CN, 101 MHz, 298K): 158.9, 155.6, 144.1, 136.5, 136.4, 136.3, 135.2, 134.8, 132.8, 132.0, 131.7, 130.5, 129.3, 129.1, 128.3, 128.0, 126.9, 35.4, 31.1, 21.3, 18.0, 9.8; **IR** [cm⁻¹]: $\tilde{\nu}$ = 2959, 1609, 1597, 1577, 1546, 1470, 1446, 1411, 1388, 1317, 1270, 1231, 1188, 1122, 1031, 978, 881, 866, 845, 770, 697, 656, 606, 569, 521; **HR-MS-ESI(+)** calc C₅₀H₅₃N₃²⁺ [M]²⁺ 347.7114; found 347.7115.

Synthesis of **24b^{tBu}**

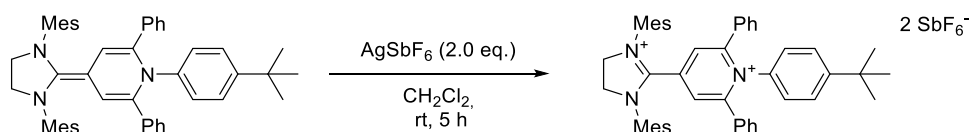
To a mixture of solids of **22b^{tBu}** (50 mg, 0.07 mmol, 1.00 eq.) and AgSbF₆ (51 mg, 0.15 mmol, 2.05 eq.) was added CH₂Cl₂ (10 mL) at room temperature and stirred for 90 min. The grey suspension was filtered, the solvent evaporated under reduced pressure and the resulting solid washed with Et₂O/CH₂Cl₂ (5/1; 10 mL) and Et₂O (5 mL). Drying under reduced pressure affords **24b^{tBu}** as a colorless solid (55 mg, 0.04 mmol, 65 %).

¹H-NMR (CD₂Cl₂, 500 MHz, 298 K): 7.91 (s, 2H), 7.35 (t, *J* = 7.6 Hz, 2H), 7.28 (s, 4H), 7.25 (s, 2H), 7.20-7.17 (m, 4H), 7.14 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H), 6.97 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H), 6.80 – 6.73 (m, 4H), 2.45 (s, 6H), 2.18 (s, 12H), 1.13 (s, 9H); **¹³C-NMR** (CD₂Cl₂, 126 MHz, 298K): 159.4, 155.4, 144.5, 136.9, 135.7, 135.3, 134.9, 131.9, 131.9, 131.8, 131.7, 131.0, 130.3, 128.8, 127.9, 126.8, 126.4, 35.3, 31.2, 21.5, 17.8; **IR** [cm⁻¹]: $\tilde{\nu}$ = 3166, 3142, 2965, 2873, 1620, 1578, 1550, 1503, 1478, 1442, 1412, 1397, 1365, 1325, 1284, 1269, 1251, 1223, 1188, 1175, 1152, 1113, 1091, 1080, 1031, 1001, 984, 931, 905, 884, 872, 861, 846, 829, 807, 783, 767, 743, 726, 697, 655, 610, 595, 585, 575, 564, 552, 540, 522, 509; **UV-VIS** [nm]: (in CH₂Cl₂): 297 (ϵ = 14186 M⁻¹cm⁻¹); **HR-MS-ESI(+)** calc. C₄₈H₄₉N₃²⁺ [M]²⁺ 333.6958; found 333.6963.

Synthesis of **24b^{pCF₃}**

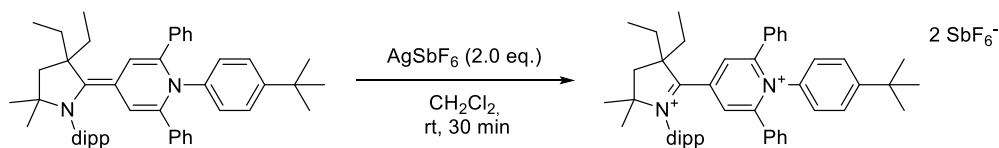
To a mixture of solids of **22b^{pCF₃}** (30 mg, 0.044 mmol, 1.00 eq.) and AgSbF₆ (30 mg, 0.088 mmol, 2.00 eq.) was added CH₂Cl₂ (5 mL) at room temperature and stirred for 1 h. The grey suspension was filtered, the solvent evaporated under reduced pressure and the resulting yellow solid washed with Et₂O/CH₂Cl₂ (10/1; 10 mL) and Et₂O (5 mL). Drying under reduced pressure affords **24b^{pCF₃}** as colorless solid (35 mg, 0.031 mmol, 68 %).

¹H-NMR (CD₃CN, 400 MHz, 298 K): 8.20 (s, 2H), 7.51 – 7.37 (m, 4H), 7.34 - 7.26 (m, 12H), 6.66 (d, *J* = 7.7 Hz, 4H), 2.53 (s, 6H), 2.12 (s, 12H); **¹³C-NMR** (CD₃CN, 101 MHz, 298 K): 159.1, 144.2, 141.9, 137.6, 136.4, 135.9, 132.4, 132.0, 131.5, 130.7, 130.6, 129.9, 129.6, 129.2, 128.9, 127.4 – 127.4 (m), 110.9, 21.3, 18.1, CF₃ was not resolved; **¹⁹F NMR** (CD₃CN, 376 MHz, 298 K): -63.7 (s, CF₃), -111.2 - -136.8 (m, SbF₆); **IR** [cm⁻¹]: $\tilde{\nu}$ = 3140, 1986, 1623, 1552, 1482, 1448, 1417, 1324, 1220, 1176, 1133, 1112, 1068, 1026, 1008, 882, 855, 829, 783, 763, 731, 699, 652, 614, 566; **HR-MS-ESI(+)** calc. C₄₅H₄₀F₃N₃⁺ [M]⁺ 339.6582; found 339.6584.

Synthesis of **24c^{tBu}**

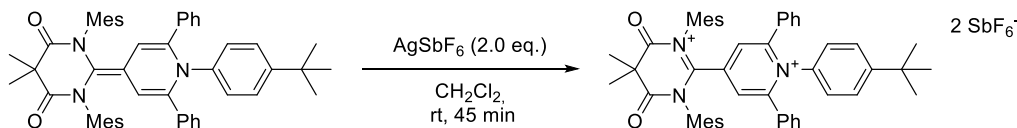
To a mixture of solids of **22c^{tBu}** (50 mg, 0.075 mmol, 1.00 eq.) and AgSbF₆ (52 mg, 0.153 mmol, 2.05 eq.) was added CH₂Cl₂ (10 mL) at room temperature and stirred for 5 h. The grey suspension was filtered, the solvent evaporated under reduced pressure and the resulting yellow solid washed with Et₂O/CH₂Cl₂ (5/1; 10 mL) and Et₂O (5 mL). Drying under reduced pressure affords **24c^{tBu}** as colorless solid (50 mg, 0.043 mmol, 58 %).

¹H-NMR (CD₂Cl₂, 500 MHz, 298K): 7.43 – 7.34 (m, 4H), 7.24 (s, 4H), 7.21 (dd, *J* = 8.5, 7.6 Hz, 4H), 7.14 (d, *J* = 8.9 Hz, 2H), 6.90 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H), 6.65 – 6.58 (m, 4H), 4.71 (s, 4H), 2.47 (s, 6H), 2.37 (s, 12H), 1.13 (s, 9H); **¹³C-NMR** (CD₂Cl₂, 126 MHz, 298K): 160.1, 159.8, 155.8, 143.5, 136.1, 135.4, 135.3, 132.2, 132.0, 131.3, 130.2, 130.2, 129.1, 128.3, 127.8, 126.9, 52.4, 35.3, 31.1, 21.4, 18.1; **IR** [cm⁻¹]: $\tilde{\nu}$ = 3076, 3055, 3021, 2962, 2917, 2867, 1633, 1607, 1577, 1543, 1509, 1479, 1444, 1413, 1376, 1364, 1345, 1318, 1302, 1253, 1202, 1167, 1148, 1116, 1101, 1074, 1025, 1013, 985, 970, 953, 924, 903, 862, 852, 819, 762, 731, 690, 665, 635, 624, 588, 575, 546, 522, 503; **UV-VIS** [nm]: (in CH₂Cl₂): 353 (ϵ = 4529 M⁻¹cm⁻¹); **HR-MS-ESI(+)** calc. C₄₈H₅₂N₃O₂⁺ [M+O₂+H]⁺ 702.4054; found 702.4050.

Synthesis of **24d^{tBu}**

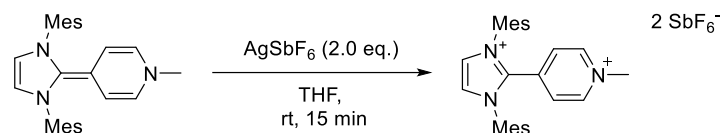
To a mixture of solids of **22d^{tBu}** (30 mg, 0.044 mmol, 1.00 eq.) and AgSbF_6 (30 mg, 0.088 mmol, 2.00 eq.) was added CH_2Cl_2 (5 mL) at room temperature and stirred for 30 min. The grey suspension was filtered and the solvent was evaporated under reduced pressure. The resulting yellow solid was washed with $\text{Et}_2\text{O}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (5/1; 10 mL) and Et_2O (5 mL). Drying under reduced pressure affords **24d^{tBu}** as colorless solid (25 mg, 0.021 mmol, 59 %).

¹H-NMR (CD_3CN , 400 MHz, 298K): 7.93 (s, 2H), 7.62 (t, $J = 7.8$ Hz, 1H), 7.50 – 7.39 (m, 4H), 7.34 (t, $J = 7.7$ Hz, 4H), 7.22 (d, $J = 8.0$ Hz, 4H), 7.17 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H), 7.11 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H), 2.76 – 2.66 (m, 4H), 2.23 – 2.05 (m, 4H), 1.60 (s, 6H), 1.37 (d, $J = 6.3$ Hz, 6H), 1.20 (t, $J = 7.3$ Hz, 6H), 1.10 (s, 9H), 0.96 (d, $J = 6.5$ Hz, 6H); **¹³C-NMR** (CD_3CN , 101 MHz, 298K): 194.2, 159.4, 155.5, 145.4, 142.7, 137.0, 133.4, 132.2, 132.1, 130.3, 129.6, 129.5, 128.4, 127.8, 127.3, 126.8, 88.0, 61.5, 42.0, 35.4, 31.0, 30.9, 30.3, 29.5, 27.1, 24.5, 10.2; **IR** [cm^{-1}]: $\tilde{\nu} = 2964, 1608, 1539, 1498, 1468, 1403, 1368, 1262, 1205, 1187, 1109, 1027, 1001, 936, 886, 845, 814, 764, 743, 730, 702, 653, 600, 570, 520$; **UV-VIS** [nm]: (in CH_2Cl_2): 340 nm (obtained from spectro electrochemistry); **HR-MS-ESI(+)** calc. $\text{C}_{49}\text{H}_{60}\text{N}_2^{2+}$ [M]²⁺ 338.2373; found 338.2372.

Synthesis of **24e^{tBu}**

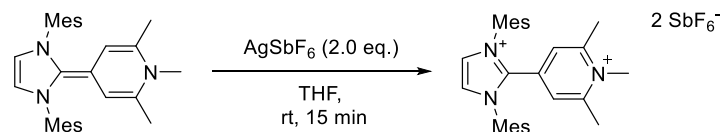
To a mixture of solids of **22e^{tBu}** (35 mg, 0.047 mmol, 1.00 eq.) and AgSbF_6 (33 mg, 0.096 mmol, 2.00 eq.) was added CH_2Cl_2 (5 mL) at room temperature and stirred for 45 min. The yellowish gray suspension was filtered and the solvent evaporated under reduced pressure. The resulting colorless solid was washed with $\text{Et}_2\text{O}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (5/1; 10 mL) and Et_2O (5 mL). Drying under reduced pressure affords **24e^{tBu}** as colorless solid (25 mg, 0.021 mmol, 59 %).

¹H-NMR (CD_3CN , 400 MHz, 298 K): 7.79 (s, 2H), 7.51 – 7.40 (m, 2H), 7.38 – 7.28 (m, 4H), 7.22 (s, 4H), 7.16 (d, $J = 8.9$ Hz, 2H), 6.81 – 6.73 (m, 6H), 2.42 (s, 6H), 2.33 (s, 12H), 2.09 (s, 6H), 1.11 (s, 9H); **¹³C-NMR** (CD_3CN , 101 MHz, 298 K): 169.7, 166.3, 159.6, 156.0, 144.4, 140.4, 136.9, 136.0, 132.5, 132.3, 131.7, 130.5, 130.3, 129.6, 128.2, 127.0, 126.9, 55.5, 35.4, 31.0, 24.9, 21.1, 19.7; **IR** [cm^{-1}]: $\tilde{\nu} = 2963, 2158, 2034, 2024, 2012, 1973, 1806, 1775, 1607, 1527, 1460, 1393, 1311, 1258, 1204, 1147, 1123, 1074, 1029, 1003, 980, 920, 906, 846, 829, 765, 740, 719, 697, 654, 639, 607, 559, 524, 509$; **UV-VIS** [nm]: (in CH_2Cl_2): 268 nm (obtained from spectro electrochemistry); **HR-MS-ESI(+)** calc. $\text{C}_{52}\text{H}_{53}\text{N}_3\text{O}_3^+$ [M+MeO]⁺ 770.4316, found 770.4308.

Synthesis of **32**

To a mixture of solids of **26** (50 mg, 0.125 mmol, 1.00 eq.) and AgSbF_6 (91 mg, 0.264 mmol, 2.10 eq.) was added THF (10 mL) at room temperature and stirred for 1 h. The gray suspension was filtered and the solvent was removed under reduced pressure. The crude product was redissolved in 10 mL DCM and a greyish solid filtered off using a filter cannula. The amount of solvent was reduced to 1 mL and the crude product was precipitated by addition of Et_2O (15 mL) and washed twice with Et_2O (5 mL). The solvent was removed under reduced pressure to afford **32** as a colorless solid (61 mg, 0.07 mmol, 56 %).

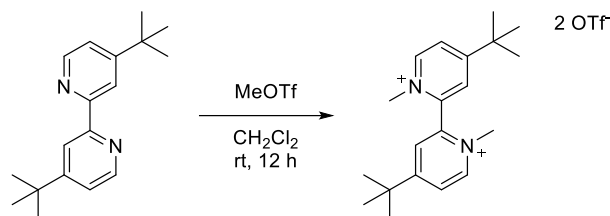
$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN , 400 MHz, 298 K): 8.49 – 8.48 (m, 2H), 8.07-8.05 (m, 2H), 7.46 – 7.43 (m, 2H), 7.16 (s, 4H), 4.20 (s, 3H), 2.36 (s, 6H), 2.05 (s, 12H); **$^{13}\text{C-NMR}$** (CD_3CN , 101 MHz, 298 K): 148.1, 143.6, 138.5, 136.1, 135.3, 131.4, 130.1, 128.7, 128.4, 49.9, 21.2, 17.9; **IR** [cm^{-1}]: $\tilde{\nu}$ = 3132, 3075, 2982, 2922, 2874, 1646, 1606, 1568, 1524, 1495, 1448, 1387, 1276, 1231, 1190, 1175, 1108, 1093, 1074, 1040, 980, 932, 860, 840, 820, 770, 733, 715, 653, 595, 568, 554, 538, 517, 505; **HR-MS-ESI(+)** calc. $\text{C}_{27}\text{H}_{31}\text{N}_3^{2+}$ [M] $^{2+}$ 198.6254; found 198.6257.

Synthesis of **33**

To a mixture of solids of **27** (20 mg, 0.047 mmol, 1.00 eq.) and AgSbF_6 (32 mg, 0.093 mmol, 2.00 eq.) was added THF (5 mL) at room temperature and stirred for 15 min. The gray suspension was filtered and the amount of solvent was reduced to 1 mL under reduced pressure. The product was precipitated by addition of Et_2O (15 mL) and washed twice with Et_2O (5 mL) to afford **33** as a colorless solid (32 mg, 0.036 mmol, 75 %).

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN , 400 MHz, 298 K): 8.04 (s, 2H), 7.15 (s, 4H), 7.04 (s, 2H), 3.85 (s, 3H), 2.51 (s, 6H), 2.35 (s, 6H), 2.07 (s, 12H); **$^{13}\text{C-NMR}$** (CD_3CN , 101 MHz, 298 K): 159.5, 143.5, 138.9, 135.3, 135.2, 131.2, 130.2, 128.4, 127.0, 42.2, 22.6, 21.2, 17.9; **IR** [cm^{-1}]: $\tilde{\nu}$ = 3179, 3149, 3121, 3088, 3042, 3002, 2969, 2926, 2863, 1641, 1604, 1567, 1495, 1447, 1408, 1390, 1377, 1345, 1284, 1228, 1206, 1174, 1120, 1102, 1089, 1075, 1034, 1015, 993, 966, 931, 896, 885, 873, 860, 797, 780, 766, 743, 725, 716, 654, 642, 604, 590, 577, 552, 533, 508; **UV-VIS** [nm]: (in THF): 285 (ϵ = 9289 $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$); **HR-MS-ESI(+)** calc. $\text{C}_{29}\text{H}_{35}\text{N}_2^{2+}$ [M] $^{2+}$ 212.6410; found 212.6414.

8.5 Synthesis of Bipyridinium/phenanthroline-Carbene-Hybrids

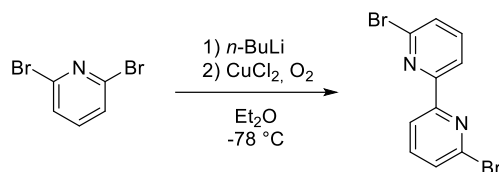
Synthesis of **50**

To a solution of 4,4'-di-tert-butyl-2,2'-bipyridine (1.00 g, 3.73 mmol, 1.0 eq.) in CH₂Cl₂ (40 mL) was added MeOTf (0.9 mL, 1.35 g, 8.20 mmol, 2.2 eq.) in one portion. The mixture was stirred for 12 h at room temperature, leading to the formation of a colorless precipitate. The amount of solvent was reduced to ~5 mL under reduced pressure, and the slightly cloudy solution poured into Et₂O (100 mL) under vigorous stirring, furnishing a voluminous colorless precipitate. The crude product was filtered off and washed twice with Et₂O (3 x 50 mL). Drying under reduced pressure yielded **50** (2.16 g, 3.62 mmol, 97%) as colorless solid.

Note: MeOTf is highly cancerogenic and toxic upon inhalation or skin contact, the use of appropriate personal safety equipment is strongly advised!

m.p. 194 °C; **¹H NMR** (500 MHz, CD₃CN): δ [ppm] = 8.89 (d, *J* = 7.5 Hz, 2H, py-CH), 8.30 – 8.25 (m, 4H, py-CH), 4.04 (s, 6H, N-CH₃), 1.43 (s, 18H, C(CH₃)₃); **¹³C NMR** (126 MHz, CD₃CN): δ [ppm] = 174.0 (py-C_q), 149.1 (py-CH), 143.9 (py-C_q), 129.4 (py-CH), 128.4 (py-CH), 123.2 (t, ¹*J*_{C,F} = 320 MHz, -CF₃), 47.7 (N-CH₃), 37.9 (C(CH₃)₃), 29.9 (C(CH₃)₃); **IR** [cm⁻¹]: $\tilde{\nu}$ = 2976, 1621, 1507, 1273, 1251, 1222, 1155, 1119, 1028, 940, 836, 754, 633, 573, 515; **HR-MS-ESI(+)** calc. [M]²⁺ C₂₀H₃₀N₂²⁺ 149.1199; found 149.1198.

Synthesis of 6,6'-dibromo-2,2'-bipyridine

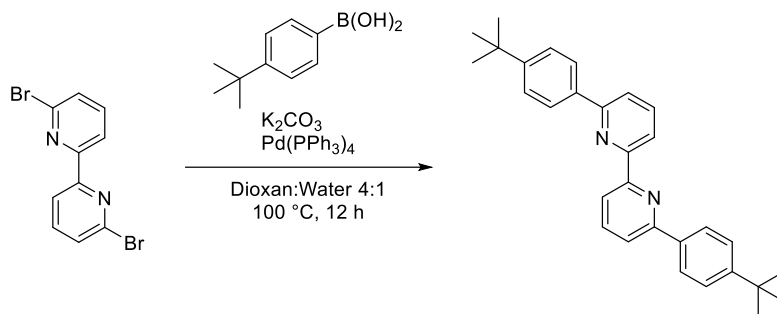


6,6'-dibromo-2,2'-bipyridine was synthesized according to a modified literature procedure.^[272] 2,6-dibromopyridine (1.00 g, 4.22 mmol, 1.00 eq) was suspended in Et₂O (40 mL) and cooled to -78 °C. *n*-BuLi (2.5 M in hexane, 2 mL, 5.07 mmol, 1.20 eq.) was added dropwise. The reaction mixture was stirred for 30 min before CuCl₂ (284 mg, 2.11 mmol, 0.50 eq.) was added as solid in one portion. After stirring for 5 minutes oxygen was bubbled through the solution utilizing a balloon and long cannula. The now dark brown reaction mixture was stirred additional 1.5 h at -78 °C, before 6 M HCl (100 mL) was added to quench the reaction. The phases were separated and the aqueous phase extracted twice with CH₂Cl₂ (2 x 50 mL), the combined organic phases were washed with water (2 x 50 mL) and dried over Na₂SO₄. The solvent was removed under reduced pressure and the resulting brownish crude product purified by recrystallisation from a saturated thf:pentane (1:10) solution at -24 °C over night, furnishing 6,6'-dibromo-2,2'-bipyridine (0.50 g, 1.59 mmol, 37%) as colorless crystalline needles. The spectroscopic data are in good agreement with previous reports.^[271]

Note: The combination of *n*-BuLi with Et₂O and oxygen followed by addition of HCl might lead to the formation of explosive hydroperoxides. Even though no incidents occurred in our lab it is not advisable to scale this reaction up, as previous reports highlight the potential of explosions during the addition of oxygen and during the workup!^[273,274]

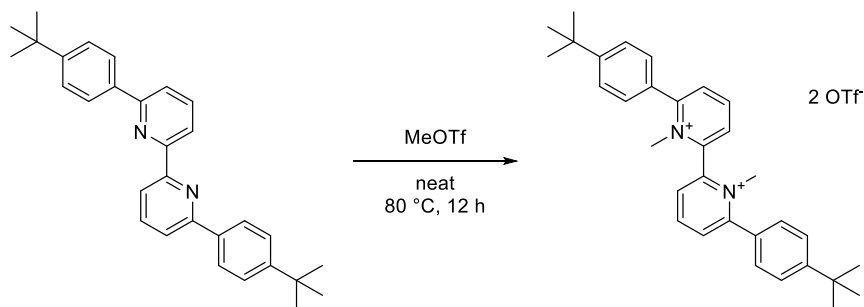
¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 8.38 (dd, *J* = 7.7, 0.9 Hz, 2H, py-CH), 7.67 (t, *J* = 7.8 Hz, 2H, py-CH), 7.50 (dd, *J* = 7.8, 0.9 Hz, 2H, Py-CH); ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 155.8 (py-C_q), 141.7 (py-C_q), 139.5 (py-CH), 128.7 (py-CH), 120.3 (py-CH).

Synthesis of 6,6'-bis(4-(tert-butyl)phenyl)-2,2'-bipyridine



To a solution of 6,6'-dibromo-2,2'-bipyridine (1.00 g, 3.18 mmol 1.00 eq.), (4-(tert-butyl)phenyl)boronic acid (1.70 g, 9.55 mmol, 3.00 eq.) and K_2CO_3 (1.76 g, 12.74 mmol, 4.00 eq.) in a degassed mixture of 1,4-dioxane (40 mL) and water (10 mL) was added $Pd(PPh_3)_4$ (184 mg, 0.154 mmol, 5 mol%). The reaction mixture was stirred 12 h at $100\text{ }^\circ\text{C}$. The reaction was cooled to room temperature, water (50 mL) added and the aqueous phase extracted with CH_2Cl_2 (3 x 50 mL). The combined organic phases were dried over Na_2SO_4 and the solvent removed under reduced pressure. The crude product was purified by column chromatography (silica, pentane:ethylacetate 100:1 to 10:1 to 5:1, rf: 0.5 in 1:10 with blue fluorescence under 254 nm irradiation), furnishing the desired 6,6'-bis(4-(tert-butyl)phenyl)-2,2'-bipyridine (1.13 g, 2.69 mmol, 84%) as a colorless, microcrystalline solid.

m.p. $245\text{ }^\circ\text{C}$; **1H NMR** (500 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = δ 8.60 (dd, $J = 7.8, 1.0$ Hz, 2H, py-CH), 8.12 (d, $J = 8.5$ Hz, 4H, Ar-CH), 7.90 (t, $J = 7.8$ Hz, 2H, py-CH), 7.77 (dd, $J = 7.9, 1.0$ Hz, 2H, py-CH), 7.56 (d, $J = 8.5$ Hz, 4H, Ar-CH), 1.41 (s, 18H, $C(CH_3)_3$); **^{13}C NMR** (126 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 156.5 (py- C_q), 156.1 (py- C_q), 152.2 (Ar- C_q), 137.6 (py-CH), 136.9 (Ar- C_q), 126.8 (Ar-CH), 125.8 (Ar-CH), 120.2 (py-CH), 119.4 (py-CH), 34.8 ($C(CH_3)_3$), 31.5 ($C(CH_3)_3$); **IR** [cm^{-1}]: $\tilde{\nu} = 2959, 2902, 2862, 1608, 1567, 1514, 1463, 1437, 1360, 1297, 1266, 1230, 1198, 1156, 1113, 1084, 1013, 988, 844, 820, 795, 750, 739, 686, 644, 627, 598, 569, 542, 520$; **HR-MS-ESI(+)** calc. $[M+H]^+$ $C_{30}H_{33}N_2^{2+}$ 421.2638; found 421.2636.

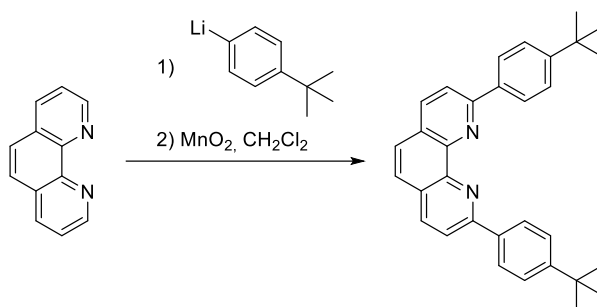
Synthesis of **53**

In a 100 mL teflon capped pressure schlenk flask MeOTf (2.5 mL, 22.9 mmol, 20 eq.) was added to 6,6'-bis(4-(tert-butyl)phenyl)-2,2'-bipyridine (1.00 g, 1.19 mmol, 1.00 eq.) at room temperature. The flask was closed and heated to 80 °C for 24 h, leading to a slightly brown solution. Under argon atmosphere dry Et₂O (50 mL) was added, leading to the formation of a voluminous colorless precipitate. The supernatant was filtered off using a filter cannula, directly quenching the filtrate with an aqueous solution of NH₃ (25%, 250 mL, vigorously stirred). The resulting colorless solid was washed twice with Et₂O (2 x 25 mL) and dried under reduced pressure, furnishing **53** (680 mg, 0.908 mmol, 76%) as a colorless solid.

Note: MeOTf is highly cancerogenic and toxic upon inhalation or skin contact, the use of appropriate personal safety equipment is strongly advised!

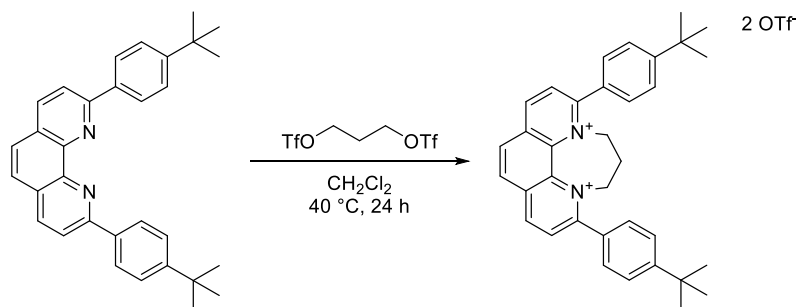
m.p. 268 °C; **¹H NMR** (700 MHz, CD₃CN): δ [ppm] = 8.75 (t, *J* = 8.0 Hz, 2H, py-CH), 8.38 (dd, *J* = 7.9, 1.5 Hz, 2H, py-CH), 8.25 (dd, *J* = 8.1, 1.5 Hz, 2H, py-CH), 7.75 (d, *J* = 8.6 Hz, 4H, Ar-CH), 7.70 (d, *J* = 8.5 Hz, 4H, Ar-CH), 3.97 (s, 6H, N-CH₃), 1.40 (s, 18H, C(CH₃)₃); **¹³C NMR** (176 MHz, CD₃CN): δ [ppm] = 160.8 (py-C_q), 156.6 (Ar-C_q), 147.2 (py-CH), 145.8 (py-C_q), 134.1 (py-CH), 130.8 (py-CH), 130.2 (Ar-CH), 129.7 (Ar-C_q), 127.4 (Ar-CH), 47.1 (N-CH₃), 35.8 (C(CH₃)₃), 31.3 (C(CH₃)₃); **IR** [cm⁻¹]: $\tilde{\nu}$ = 2965, 1611, 1575, 1476, 1366, 1253, 1223, 1162, 1112, 1029, 843, 818, 756, 680, 637, 590, 573; **HR-MS-ESI(+)** [M]²⁺ C₃₂H₃₈N₂²⁺ 225.1512; found 225.1515.

Synthesis of bis(4-(tert-butyl)phenyl)-1,10-phenanthroline



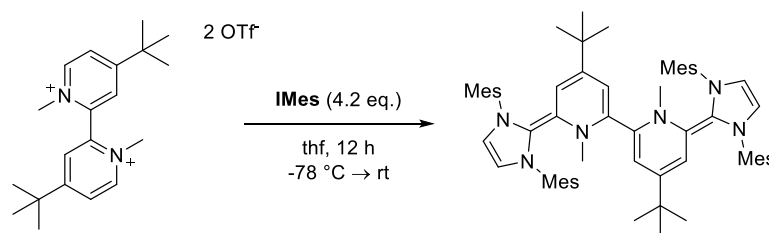
1-bromo-4-tert-butylbenzene (1.54 mL, 8.88 mmol, 4.0 equiv.) was added to elemental lithium (154 mg, 22.2 mmol, 10.0 equiv) in Et₂O (10 mL) at 0 °C and stirred for another 3 h at ambient temperature. The reaction mixture was added to a solution of phenanthroline (400 mg, 2.22 mmol, 1.0 equiv.) in Et₂O (10 mL) at -78 °C. Afterwards, the reaction mixture was allowed to warm up to ambient temperature and stirred over night. The solution was poured onto ice and the aqueous phase extracted with EtOAc (1x) and CH₂Cl₂ (2x). The combined organic phases were dried over Na₂SO₄ and all volatiles removed under reduced pressure. Subsequently, CH₂Cl₂ (50 mL) and MnO₂ (3.9 g, 44.8 mmol, 20 equiv.) were added and the suspension stirred over night at ambient temperature. The reaction mixture was filtrated over a short silica plug and all volatiles were removed under reduced pressure. After purification by column chromatography (*n*-hexane/EtOAc/NEt₃ 5:1:1% → *n*-hexane/EtOAc/NEt₃ 1:1:1%) the desired 2,9-bis(4-(tert-butyl)phenyl)-1,10-phenanthroline was obtained as crystalline colorless solid (660 mg, 1.48 mmol, 67%).

m.p. 248 °C; **¹H NMR** (CDCl₃, 400 MHz, 298 K): δ [ppm] = 8.46 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 8.36 (d, *J* = 8.5 Hz, 4H), 8.22 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H), 7.87 (s, 2H), 7.64 (d, *J* = 8.4 Hz, 4H), 1.42 (s, 18H); **¹³C NMR** (CDCl₃, 100 MHz, 289 K): 156.7 (Ar-C_q), 153.5 (Ar-C_q), 144.4 (Ar-C_q), 138.2 (Ar-CH), 135.7 (Ar-C_q), 128.1 (Ar-C_q), 127.72 (Ar-CH), 126.23 (Ar-CH), 126.2 (Ar-CH), 120.9 (Ar-CH), 35.0 (C(CH₃)₃), 31.5 (C(CH₃)₃); **IR** [cm⁻¹]: $\tilde{\nu}$ = 2901, 2863, 1604, 1587, 1562, 1543, 1486, 1420, 1399, 1365, 1313, 1268, 1192, 1154, 1120, 1092, 1012, 975, 891, 855, 837, 794, 747, 732, 643, 627, 601, 543, 420; **HR-MS-ESI(+)** calc. [M+H]⁺ C₃₂H₃₃N₂²⁺ 445.2638; found 445.2641.

Synthesis of **57**

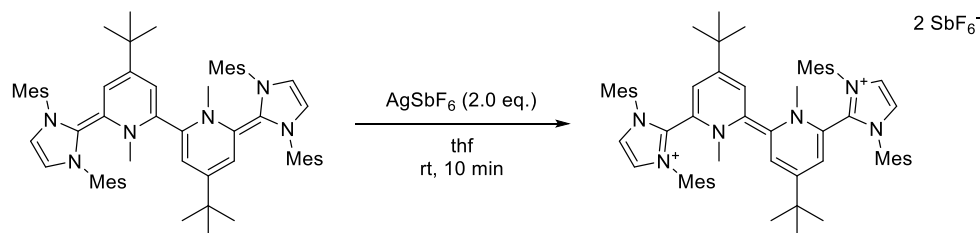
To a solution of 2,9-bis(4-(tert-butyl)phenyl)-1,10-phenanthroline (500 mg, 1.12 mmol, 1.00 eq.) in CH_2Cl_2 (25 mL) was added prop(OTf)₂ (497 mg, 1.46 mmol, 1.3 eq.). The reaction mixture was heated to 40 °C in a closed Schlenk flask and stirred over night. Under inert atmosphere Et_2O (~150 mL) was added (Note: the product is not particularly air sensitive however its hygroscopicity prevents the filtration under air, as the resulting yellow sticky substance complicates further purification) and the resulting suspension was vigorously stirred for 30 minutes before the supernatant was filtered off and the resulting yellow solid washed twice with Et_2O (2 x 40 mL). Drying under reduced pressure furnishes **57** (650 mg, 0.828 mmol, 74%) as an off-white solid.

m.p. 207.1 °C; **¹H NMR** (500 MHz, CD_3CN): δ [ppm] = 9.38 (d, J = 8.6 Hz, 2H, phen-CH), 8.66 (s, 2H, phen-CH), 8.42 (d, J = 8.5 Hz, 2H, phen-CH), 7.83 - 7.79 (m, 8H, Ar-CH), 4.83 (bs, 4H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$), 3.13 (pentet, J = 6.7 Hz, 4H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$), 1.43 (s, 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); **¹³C NMR** (126 MHz, CD_3CN): δ [ppm] = 164.5 (phen- C_q), 157.6 (Ar- C_q), 147.4 (phen-CH), 136.2 (phen- C_q), 134.7 (phen- C_q), 131.4 (phen-CH), 131.2 (phen-CH), 130.3 (Ar- C_q), 130.1 (Ar-CH), 127.7 (Ar-CH), 59.5 ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$), 35.8 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 35.7 ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$), 31.2 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$); **IR** [cm^{-1}]: $\tilde{\nu}$ = 2959, 2901, 2863, 1604, 1587, 1562, 1543, 1486, 1420, 1399, 1365, 1313, 1268, 1192, 1154, 1120, 1092, 1012, 975, 891, 855, 837, 794, 747, 732, 643, 627, 601, 543; **HR-MS-ESI(+)** calc. $[\text{M}]^{2+}$ $\text{C}_{35}\text{H}_{38}\text{N}_2^{2+}$ 243.1512; found 243.1510.

Synthesis of **51**

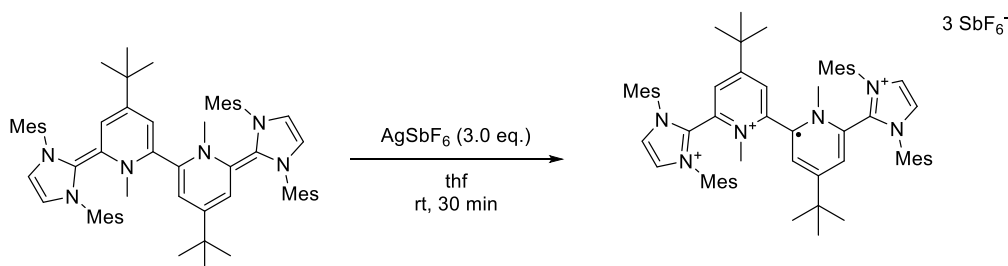
To a solution of IMes (627 mg, 2.06 mmol, 4.10 eq.) in thf (20 mL) was added dropwise a solution of **50** (300 mg, 0.502 mmol, 1.0 eq.) at $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ leading to an instantaneous change in color from colorless to dark violet. The mixture was slowly warmed to room temperature overnight. The solvent was removed under reduced pressure and the remaining solid redissolved in pentane (40 mL) under vigorous stirring, furnishing a dark purple solution. The solution was filtered over a short Celite plug (inside a glovebox) and the remaining solid extracted four times with pentane (4 x 20 mL). The solvent of the combined extracts was removed under reduced pressure and the crude product recrystallized from a pentane:Et₂O (10:1) at $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$, furnishing **51** (350 mg, 386 mmol, 77%) as dark violet crystals.

m.p. $192\text{ }^{\circ}\text{C}$; **¹H NMR** (400 MHz, C₆D₆): δ [ppm] = 7.13 (s, 2H, Mes-CH), 6.86 (s, 2H, Mes-CH), 6.83 (s, 2H, Mes-CH), 6.73 (s, 2H, Mes-CH), 5.70 (s, 2H, Py-CH), 5.66 (d, ³J = 2.4 Hz, 2H, ImCH), 5.58 (d, ³J = 2.4 Hz, 2H, ImCH), 5.37 (s, 2H, Py-CH), 2.58 (s, 6H, Mes-CH₃), 2.38 (s, 6H, Mes-CH₃), 2.28 (s, 6H, Mes-CH₃), 2.25 (s, 12H, Mes-CH₃), 2.22 (s, 6H), 2.03 (s, 6H, N-CH₃), 1.02 (s, 18H, C(CH₃)₃); **¹³C NMR** (101 MHz, C₆D₆): δ [ppm] = 144.3 (PyC_q-C_qPy), 138.5 (NCN), 138.2 (Mes-C_q), 138.0 (Mes-C_q), 137.9 (Mes-C_q), 137.5 (Mes-C_q), 136.7 (Mes-C_q), 136.7 (Mes-C_q), 136.4 (Mes-C_q), 135.3 (Mes-C_q), 134.2 (C_q-Py), 130.0 (Mes-CH), 129.5 (Mes-CH), 129.2 (Mes-CH), 128.7 (Mes-CH), 117.0 (Im-CH), 116.8 (Im-CH), 115.5 (Py-CH), 113.7 (Py-CH), 93.6 (IMes=C_q-Py), 40.1 (N-CH₃), 33.2 (C(CH₃)₃), 30.4 (C(CH₃)₃), 21.2 (Mes-CH₃), 21.0 (Mes-CH₃), 19.2 (Mes-CH₃), 18.5 (Mes-CH₃), 18.3 (Mes-CH₃), 18.2 (Mes-CH₃); **IR** [cm⁻¹]: $\tilde{\nu}$ = 2912, 2851, 1619, 1583, 1481, 1437, 1394, 1376, 1361, 1328, 1286, 1242, 1197, 1155, 1083, 1027, 1009, 959, 932, 913, 882, 852, 834, 824, 815, 754, 720, 680, 655, 624, 608, 588, 576, 554, 509, 493, 415; **HR-MS-ESI(+)** calc. [M]²⁺ C₆₂H₇₆N₆²⁺ 452.3060; found 452.3056; **UV-Vis-NIR**: λ_{max} : 553 nm (ϵ = 28712 cm⁻¹ M⁻¹).

Synthesis of **51**²⁺

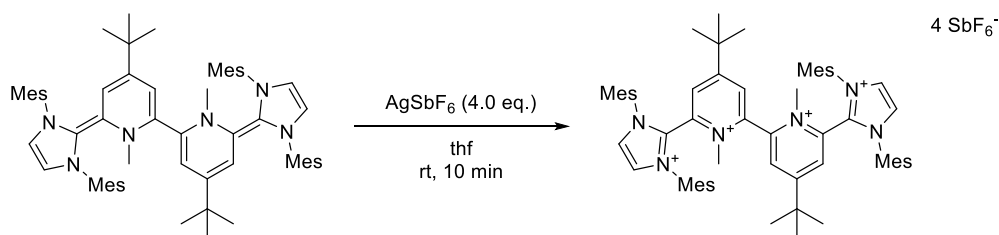
To a solution of **51** (50 mg, 55 μmol , 1.0 eq.) in thf (5 mL) was added a solution of AgSbF_6 (38 mg, 110 μmol , 2.0 eq.) in THF (5 mL). After 10 min a black precipitate was collected by filtration and washed with THF (10 mL). The remaining black solid was extracted with MeCN (5 mL), furnishing a deep purple solution, from which the crude product was precipitated by addition of Et_2O (15 mL). Filtration followed by drying under reduced pressure afforded **51**²⁺ as a deep purple solid (46 mg, 33 μmol , 61%). Note: While **51** and **51**³⁺ are soluble in thf, **51**²⁺ is only soluble in MeCN and CH_2Cl_2 .

¹H NMR (500 MHz, CD_3CN): δ [ppm] = 7.68 (s, 4H, Im-CH), 7.13 (s, 8H, Mes-CH), 5.65 (s, 2H, Py-CH), 4.80 (s, 2H, Py-CH), 2.46 (s, 6H, N-CH₃), 2.29 (s, 12H, Mes-CH₃), 2.13 (s, 24H, Mes-CH₃), 0.70 (s, 18H, C(CH₃)₃); **¹³C NMR** (126 MHz, CD_3CN): δ [ppm] = 142.6 (Py-C_q), 142.4 (NCN), 142.2 (Mes-C_q), 134.9 (Mes-C_q), 132.1 (Mes-C_q), 131.4 (Mes-CH), 130.4 (Py-C_q), 129.9 (Py-C_q), 126.8 (Im-CH), 123.8 (py-CH), 119.2 (py-CH), 46.3 (N-CH₃), 34.1 (C(CH₃)₃), 29.2 (C(CH₃)₃), 21.1 (Mes-CH₃), 18.5 (Mes-CH₃); **IR** [cm^{-1}]: $\tilde{\nu}$ = 3169, 2960, 2920, 2851, 1631, 1607, 1554, 1483, 1462, 1387, 1258, 1231, 1173, 1092, 1030, 1020, 929, 856, 799, 784, 730, 653; **HR-MS-ESI(+)** calc. $[\text{M}]^{2+}$ $\text{C}_{62}\text{H}_{76}\text{N}_6^{2+}$ 452.3060; found 452.3043; **UV-Vis-NIR**: λ_{max} : 574 nm (ϵ = 18620 $\text{cm}^{-1} \text{M}^{-1}$).

Synthesis of **51**³⁺

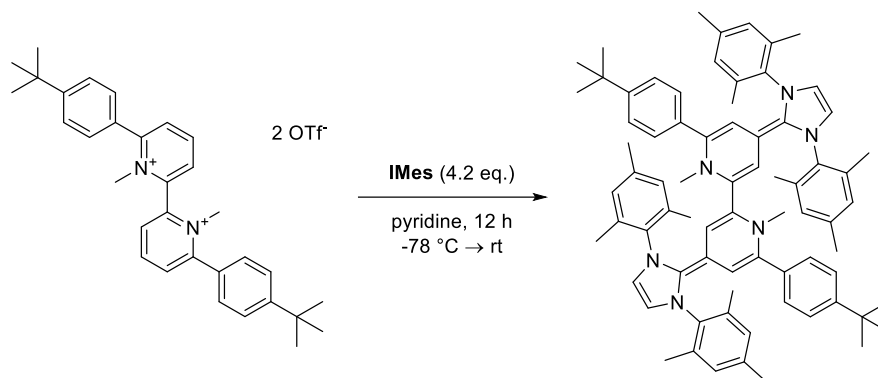
To a solution of **51** (50 mg, 55 μmol , 1.0 eq.) in thf (5 mL) was added a solution of AgSbF_6 (57 mg, 165 μmol , 3.0 eq.) in thf (5 mL). After 30 minutes the black suspension was filtered over a short celite pad to obtain a green solution. The crude product was precipitated by addition of Et_2O (50 mL) and collected by filtration. The resulting precipitate was washed twice with Et_2O (2 x 10 mL). Drying under reduced pressure afforded **51**³⁺ (55 mg, 34 μmol , 62 %) as an intensely green solid.

EPR: g = 2.0030 (2xN: 10.52 MHz; 4xN: 1.91 MHz; 6xH: 9.79 MHz); **IR** [cm^{-1}]: $\tilde{\nu}$ = 3173, 2965, 2922, 1606, 1551, 1484, 1349, 1301, 1263, 1228, 1158, 1111, 1028, 984, 942, 930, 861, 779, 725, 651, 574; **HR-MS-ESI(+)** calc. $[\text{M}]^{2+}$ $\text{C}_{62}\text{H}_{76}\text{N}_6^{2+}$ 452.3060; found 452.3043; **UV-Vis-NIR**: λ_{max} : 602 nm (ϵ = 5547 $\text{cm}^{-1} \text{M}^{-1}$), 1233 nm (ϵ = 7143 $\text{cm}^{-1} \text{M}^{-1}$), 1513 nm (ϵ = 8854 $\text{cm}^{-1} \text{M}^{-1}$).

Synthesis of **51⁴⁺**

To a solution of **51** (50 mg, 55 μmol , 1.0 eq.) in thf (5 mL) was added a solution of AgSbF₆ (76 mg, 220 μmol , 4.0 eq.) in thf (5 mL). After 10 min the black suspension was filtered over a short celite pad to obtain a colorless solution. The crude product was precipitated by addition of Et₂O (25 mL) and collected by filtration. Drying under reduced pressure afforded **51⁴⁺** (70 mg, 38 μmol , 69%) as an off-white solid.

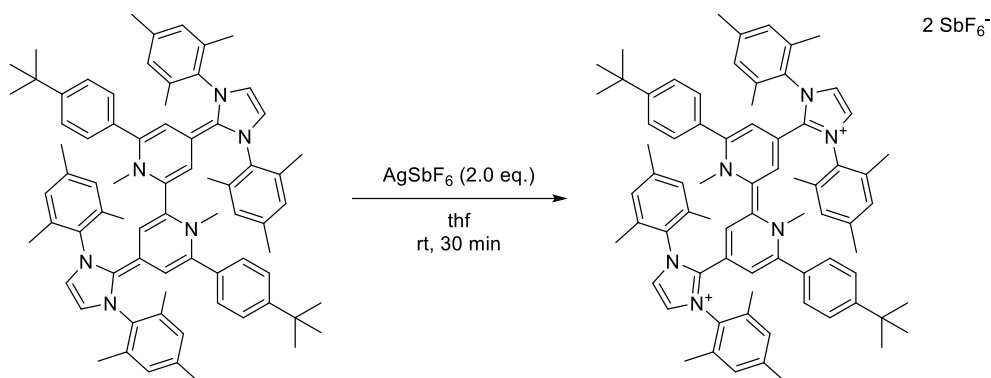
¹H NMR (500 MHz, CD₃CN): δ [ppm] = 8.34 (d, J = 2.0 Hz, 2H, im-CH), 8.33 (d, J = 2.0 Hz, 2H, im-CH), 7.87 (d, J = 2.2 Hz, 2H, py-CH), 7.80 (d, J = 2.2 Hz, 2H, py-CH), 7.26 – 7.22 (m, 2H, Mes-CH), 7.23 – 7.18 (m, 4H, Mes-CH), 7.20 – 7.18 (m, 2H, Mes-CH), 3.31 (s, 6H, N-CH₃), 2.36 (s, 6H, Mes-CH₃), 2.34 (s, 6H, Mes-CH₃), 2.23 (s, 6H, Mes-CH₃), 2.16 (s, 6H, Mes-CH₃), 2.09 (s, 6H, Mes-CH₃), 2.03 (s, 6H, Mes-CH₃), 1.20 (s, 18H, C(CH₃)₃); **¹³C NMR** (126 MHz, CD₃CN): δ [ppm] = 177.9 (py-C_q), 146.1 (py-C_q), 144.4 (Mes-C_q), 144.3 (Mes-C_q), 138.3 (py-C_q), 135.6 (Mes-C_q), 135.5 (Mes-C_q), 135.1 (Mes-C_q), 134.6 (py-CH), 133.7 (py-CH), 133.5 (NCN), 132.2 (Mes-CH), 132.1 (Mes-CH), 132.0 (Mes-CH), 131.2 (im-CH), 131.2 (im-CH), 129.4 (Mes-C_q), 46.3 (N-CH₃), 39.3 (C(CH₃)₃), 29.2 (C(CH₃)₃), 21.2 (Mes-CH₃), 21.1 (Mes-CH₃), 19.1 (Mes-CH₃), 19.0 (Mes-CH₃), 18.9 (Mes-CH₃); **IR** [cm⁻¹]: $\tilde{\nu}$ = 2969, 2929, 2877, 1605, 1544, 1485, 1449, 1385, 1293, 1229, 1115, 1032, 931, 896, 858, 786, 738, 653, 639, 574; **HR-MS-ESI(+)** calc. [M+SbF₆]³⁺ C₆₂H₇₆N₆SbF₆ 379.8352; found 379.8320.

Synthesis of **55**

To a solution of IMes (1.33 g, 4.38 μmol , 4.10 eq.) in dry and thoroughly degassed pyridine (25 mL) is added dropwise a solution of **1b** (800 mg, 1.07 mmol, 1.00 eq.) in pyridine (40 mL) at -78°C , leading to a color change from slightly yellow to intense dark red. The reaction mixture is slowly warmed up to room temperature over 12 h. The solvent is removed under reduced pressure, the resulting dark brown solid is washed with pentane (25 mL) extracted with toluene (4 x 25 mL) and the solvent of the filtrate removed under reduced pressure. The crude product is washed with cold pentane (2 x 5 mL, -40°C) and dried under reduced pressure, furnishing **55** (900 mg, 851 μmol , 80 %) as a dark red solid. The product can be further purified by crystallization (saturated pentane:thf 10:1 solution, -40°C), furnishing **55** as dark red crystalline blocks (650 mg, 614 μmol , 57 %).

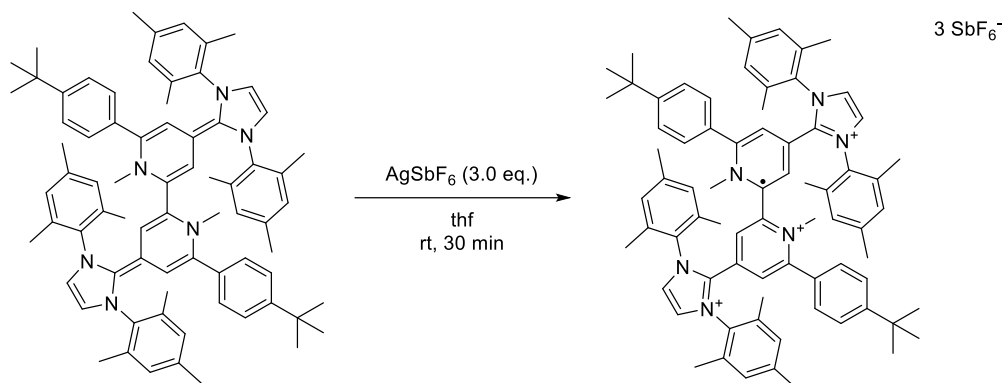
Note: To obtain sharp NMR spectra of **55** it proved necessary to add a small amount of KHMDS (~ 0.5 mg - 1 mg) to the freshly prepared NMR sample in C_6D_6 or d_8 -THF, otherwise only broad spectra were observed.

m.p. 220°C ; **$^1\text{H NMR}$** (600 MHz, d_8 -thf, 298K): δ [ppm] = 7.10 (d, $J = 8.5$ Hz, 4H, CH-Ar), 7.02 (s, 4H, Mes-CH), 6.90 (s, 4H, Mes-CH), 6.64 (d, $J = 8.5$ Hz, 4H, CH-Ar), 6.28 (d, $J = 2.4$ Hz, 2H, Im-CH), 6.22 (d, $J = 2.4$ Hz, 2H, Im-CH), 5.57 (d, $J = 1.6$ Hz, 2H, Py-CH), 5.50 (d, $J = 1.6$ Hz, 2H, Py-CH), 2.36 (s, 6H, Mes-CH₃), 2.33 (s, 12H, Mes-CH₃), 2.24 (s, 12H, Mes-CH₃), 2.02 (s, 6H, Mes-CH₃), 1.70 (s, 6H, N-CH₃), 1.32 (s, 18H, C(CH₃)₃); **$^{13}\text{C NMR}$** (151 MHz, d_8 -thf, 298K): δ [ppm] = 146.9 (Ar-C_q), 138.8 (Mes-C_q), 138.8 (Mes-C_q), 137.8 (Ar-C_q), 137.8 (Mes-C_q), 137.7 (NCN), 137.6 (Mes-C_q), 136.2 (Mes-C_q), 135.9 (Py-C_q), 135.6 (Py-C_q), 130.5 (Mes-CH), 130.2 (Mes-CH), 124.9 (Ar-CH), 124.8 (Ar-CH), 118.4 (Im-CH), 118.2 (Im-CH), 113.9 (Py-CH), 110.1 (Py-CH), 85.9 (Py-C_q), 42.6 (N-CH₃), 34.9 (C(CH₃)₃), 32.1 (C(CH₃)₃), 21.3 (Mes-CH₃), 21.2 (Mes-CH₃), 18.9 (Mes-CH₃), 18.6 (Mes-CH₃); **IR** [cm^{-1}]: $\tilde{\nu} = 2911, 2860, 1624, 1599, 1558, 1544, 1529, 1505, 1480, 1400, 1376, 1326, 1307, 1269, 1252, 1201, 1178, 1159, 1099, 1082, 1030, 1018, 1004, 961, 914, 850, 826, 770, 752, 733, 696, 664, 637, 615, 589, 574, 540, 503, 467, 424$; **HR-MS-ESI(+)** calc. $[\text{M}]^{2+}$ $\text{C}_{74}\text{H}_{84}\text{N}_6^{2+}$ 528.3373; found 528.3377; **UV-Vis-NIR**: λ_{max} : 259 nm ($\epsilon = 26231 \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1}$), 435 nm ($\epsilon = 27669 \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1}$), 486 nm ($\epsilon = 31897 \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1}$).

Synthesis of **55**²⁺

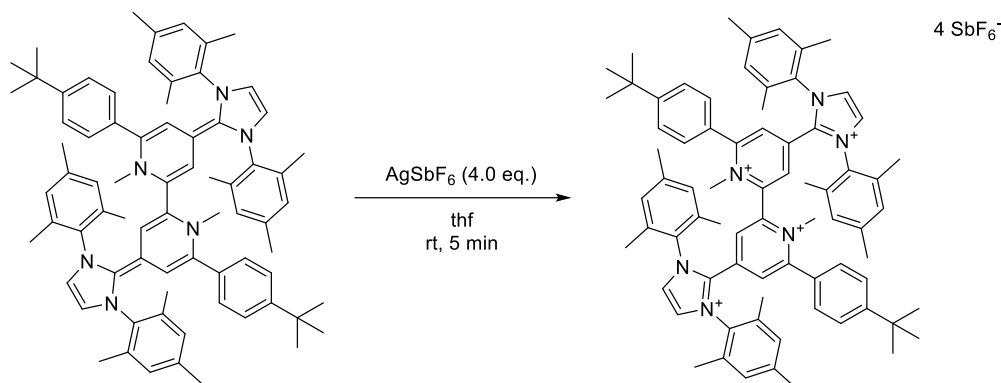
To a solution of **55** (50 mg, 47.3 μmol , 1.00 eq.) in thf (5 mL) was added a solution of AgSbF_6 (32.5 mg, 94.6 μmol , 2.00 eq.) in thf (2 mL, rinsed with 2 mL to ensure complete addition), resulting in a change of color from dark red to dark blue. After stirring the reaction mixture for 30 minutes, the precipitated silver is filtered off using a short celite pad. The celite pad was rinsed with additional thf (2 mL). The combined solvent filtrate was removed under reduced pressure and the resulting brown solid was washed first with Et_2O (10 mL) and twice with thf (3x 10 mL). (Note: While the crude product, which is likely contaminated with minor amounts of the respective mono- or trication, is soluble in thf the solubility decreases significantly during the purification process). The blue crude product was recrystallized from $\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{Et}_2\text{O}$ 1:5 at -40°C , furnishing **55**²⁺ (45 mg, 29.4 μmol , 63 %) as a dark blue solid.

¹H NMR (600 MHz, CD_2Cl_2): δ [ppm] = 7.49 (s, 4H, Im-CH), 7.39 (d, J = 8.4 Hz, 4H, Ar-CH), 7.14 (s, 8H, Mes-CH), 6.59 (d, J = 8.3 Hz, 4H, Ar-CH), 6.02 (d, J = 1.8 Hz, 2H, py-CH), 5.09 (s, 2H, py-CH), 2.29 (s, 12H, Mes- CH_3), 2.16 (s, 24H, Mes- CH_3), 1.87 (bs, 6H, N- CH_3) 1.38 (s, 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); **¹³C NMR** (151 MHz, CD_2Cl_2): δ [ppm] = 154.1 (C_q), 152.6 (C_q), 142.6 (C_q), 134.8 (C_q), 133.5 (C_q), 132.6 (C_q), 131.6 (C_q), 130.8 (Mes-CH), 127.3 (Ar-CH), 126.4 (py-CH), 126.1 (Ar-CH), 125.2 (Im-CH), 106.2 (py-CH), 46.1 (N- CH_3), 35.2 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 31.4 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 21.2 (Mes- CH_3), 18.0 (Mes- CH_3); two quaternary C-atoms not visible due to broadening; **IR** [cm^{-1}]: $\tilde{\nu}$ = 3178, 3148, 2966, 2865, 1595, 1562, 1459, 1365, 1256, 1229, 1166, 1110, 1058, 1031, 861, 844, 807, 762, 724, 701, 652, 607, 571; **HR-MS-ESI(+)** calc. $[\text{M}]^{2+}$ $\text{C}_{74}\text{H}_{84}\text{N}_6^{2+}$ 528.3373; found 528.3367; **UV-Vis-NIR**: λ_{max} : 656 nm (ϵ = 15348 $\text{cm}^{-1} \text{M}^{-1}$).

Synthesis of **55**³⁺

To a solution of **55** (50 mg, 47.3 μmol , 1.00 eq.) in thf (5 mL) was added a solution of AgSbF_6 (49 mg, 141 μmol , 3.00 eq.) in thf (2 mL, rinsed with 2 mL to ensure complete addition), resulting in a change of color from dark red to orange. After stirring the reaction mixture for 30 minutes, the precipitated silver is filtered off using a short celite pad. The celite pad was rinsed with additional thf (2 mL). The combined solvent filtrate was removed under reduced pressure and the crude product recrystallized from $\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{Et}_2\text{O}$ 1:5 at -40°C , furnishing **55**³⁺ (51 mg, 28.9 μmol , 61 %) as an olive green solid.

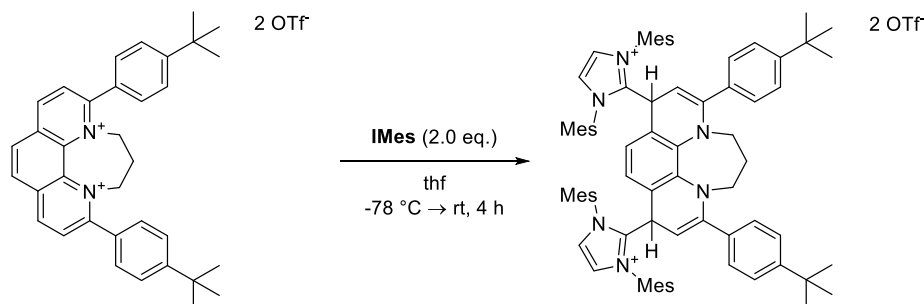
EPR: $g = 2.0031$ (hfc could not be resolved); **IR** [cm^{-1}]: $\tilde{\nu} = 3169, 2964, 2869, 1607, 1556, 1483, 1432, 1322, 1254, 1227, 1193, 1149, 1111, 1061, 1013, 901, 842, 732, 654$; **HR-MS-ESI(+)** calc. $[\text{M}]^{3+}$ $\text{C}_{74}\text{H}_{84}\text{N}_6^{3+}$ 352.2247; found 352.2226; **UV-Vis-NIR:** λ_{max} : 287 nm ($\epsilon = 24152 \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1}$), 427 nm ($\epsilon = 8645 \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1}$), 559 nm ($\epsilon = 2573 \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1}$), 1401 nm ($\epsilon = 4741 \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1}$), 1698 nm ($\epsilon = 5339 \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1}$).

Synthesis of **55⁴⁺**

To a solution of **55** (50 mg, 47.3 μmol , 1.00 eq.) in thf (5 mL) was added a solution of AgSbF_6 (65 mg, 189 μmol , 4.00 eq.) in thf (2 mL, rinsed with 2 mL to ensure complete addition), resulting in a change of color from dark red to light yellow / grey. After stirring the reaction mixture for 30 minutes, the precipitated silver is filtered off using a short celite pad. The celite pad was rinsed with additional thf (3 x 2 mL). The combined solvent filtrate was removed under reduced pressure and the crude product recrystallized from $\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{Et}_2\text{O}$ 1:5 at -40°C , furnishing **55⁴⁺** (64 mg, 31.9 μmol , 68 %) as yellow solid.

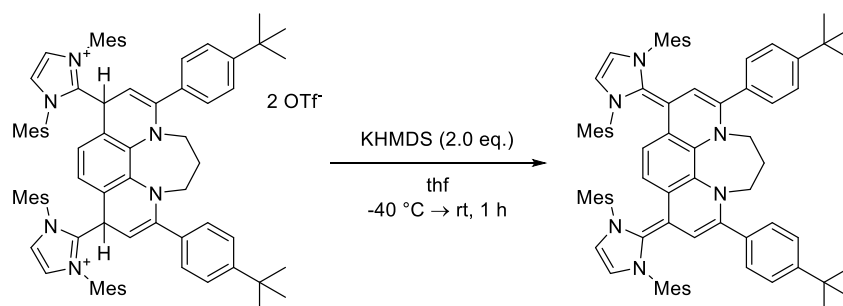
Note: The NMR-spectra of **55⁴⁺** point to the coordination of 1 equivalent of Et_2O , which can not be removed by drying the solid for 6 h at 10^{-3} mbar and 40°C .

¹H NMR (500 MHz, CD_3CN): δ [ppm] = 8.17 (s, 4H, Im-CH), 7.78 (d, $J = 8.6$ Hz, 4H, Ar-CH), 7.60 (d, $J = 2.3$ Hz, 2H, py-CH), 7.36 (d, $J = 2.2$ Hz, 2H, py-CH), 7.27 (s, 4H; Mes-CH), 7.17 (d, $J = 8.6$ Hz, 4H, Ar-CH), 7.14 (s, 4H, Mes-CH), 3.19 (s, 6H, N- CH_3), 2.33 (s, 12H, Mes- CH_3), 2.19 (s, 12H, Mes- CH_3), 1.97 (s, 12H, Mes- CH_3), 1.42 (s, 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); **¹³C NMR** (151 MHz, CD_3CN): δ [ppm] = 163.5 (py- C_q), 158.7 (Ar- C_q), 145.4 (py- C_q), 144.2 (Mes- C_q), 136.7 (py- C_q), 135.9 (Mes- C_q), 135.6 (Mes- C_q), 134.3 (py-CH), 131.6 (Mes-CH), 131.5 (Mes-CH), 130.3 (Ar-CH), 130.0, 129.7 (Im-CH), 128.0 (Ar-CH), 127.7 (Ar- C_q), 127.6 (py-CH), 48.3 (N- CH_3), 36.1 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 31.1 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 21.2, 18.6 (Mes- CH_3), 18.1 (Mes- CH_3); **IR** [cm^{-1}]: $\tilde{\nu} = 2971, 1604, 1554, 1487, 1254, 1229, 1111, 1014, 900, 842, 733, 657, 563$; **HR-MS-ESI(+)** calc. $[\text{M}+\text{SbF}_6]^{3+}$ $\text{C}_{74}\text{H}_{84}\text{N}_6\text{SbF}_6^{3+}$ 430.5228; found 430.5203; calc. $[\text{M}+(\text{SbF}_6)_2]^{2+}$ $\text{C}_{74}\text{H}_{84}\text{N}_6\text{Sb}_2\text{F}_{12}^{2+}$ 763.2316; found 763.2294; **UV-Vis-NIR**: λ_{max} : 297 nm ($\epsilon = 24218 \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1}$).

Synthesis of **58**

To a solution of **1c** (300 mg, 382 μmol , 1.00 eq.) in thf (20 mL) was added dropwise a solution of IMes (232 mg, 764 μmol , 2.00 eq.) in thf (20 mL) at $-78\text{ }^\circ\text{C}$ over 30 minutes, leading to a change in color from light yellow to light orange. The solution was allowed to warm up to room temperature and stirred additional 30 minutes, before the solvent was removed under reduced pressure. The resulting reddish solid was washed twice with Et_2O (2 x 20 mL) and pentane (2x 20 mL). Drying under reduced pressure furnished **58** (316 mg, 226 μmol , 59%) as a slightly violet solid.

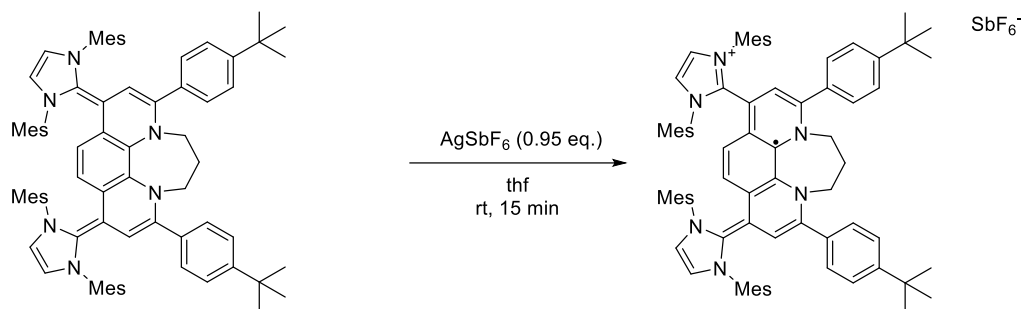
m.p. $>250\text{ }^\circ\text{C}$; $^1\text{H NMR}$ (600 MHz, CD_2Cl_2): δ [ppm] = 7.55 (s, 4H, Im-CH), 7.38 (d, $J = 8.2$ Hz, 4H, Ar-CH), 7.16 (s, 4H, Mes-CH), 7.00 (d, $J = 8.3$ Hz, 4H, Ar-CH), 6.92 (s, 4H, Mes-CH), 6.39 (s, 2H, Phen-CH), 5.18 (d, $J = 6.0$ Hz, 2H, Phen(Im)-CH), 4.39 (d, $J = 6.0$ Hz, 2H, Phen-CH), 2.83 (dt, $J = 14.7, 8.6$ Hz, 2H, prop- CH_2), 2.61 (dt, $J = 14.7, 4.1$ Hz, 2H, prop- CH_2), 2.33 (s, 12H, Mes- CH_3), 2.29 (s, 12H, Mes- CH_3), 1.87 (s, 12H, Mes- CH_3), 1.30 (s, 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.11 – 1.05 (m, 2H, prop- CH_2); $^{13}\text{C NMR}$ (151 MHz, CD_2Cl_2): δ [ppm] = 153.4 (Ar- C_q), 149.0 (Phen- C_q), 147.5 (NCN), 142.3 (Mes- C_q), 135.4 (Ar- C_q), 135.2 (Mes- C_q), 134.8 (Mes- C_q), 133.1 (Ar- C_q), 130.6 (Mes- C_q), 130.6 (Mes-CH), 130.3 (Mes-CH), 127.9 (Ar-CH), 126.0 (Ar-CH), 125.5 (Im-CH), 124.4 (Phen-CH), 119.8 (Phen- C_q), 95.2 (Phen-CH), 49.4 (2 x prop- CH_2), 37.7 (Phen(Im)-CH), 35.0 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 31.3 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 28.1 (Prop- CH_2), 21.3 (Mes- CH_3), 18.6 (Mes- CH_3), 18.1 (Mes- CH_3); **IR** [cm^{-1}]: $\tilde{\nu} = 2964, 1631, 1601, 1550, 1523, 1500, 1465, 1407, 1367, 1330, 1259, 1221, 1151, 1112, 1086, 1028, 950, 882, 837, 809, 779, 754, 633, 608, 587, 572, 542, 516$; **HR-MS-ESI(+)** calc. $[\text{M}]^{2+}$ $\text{C}_{77}\text{H}_{86}\text{N}_6^{2+}$ 547.3451; found 547.3452.

Synthesis of **59**

To a solution of **58** (200 mg, 143 μmol , 1.00) in thf (10 mL) was added a solution of KHMDS (57 mg, 287 μmol , 2.00 eq.) in thf (10 mL) at $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$. The reaction mixture was warmed to rt and stirred additional 30 minutes, leading to a color change to dark red. The solvent was removed under reduced pressure and the resulting solid extracted four times with Et_2O (4x 20 mL). The combined extracts were filtered over a short celite pad and the solvent removed under reduced pressure. The crude product was washed with pentane (15 mL) and dried under reduced pressure, yielding **59** (125 mg, 114 μmol , 79%) as a dark red solid.

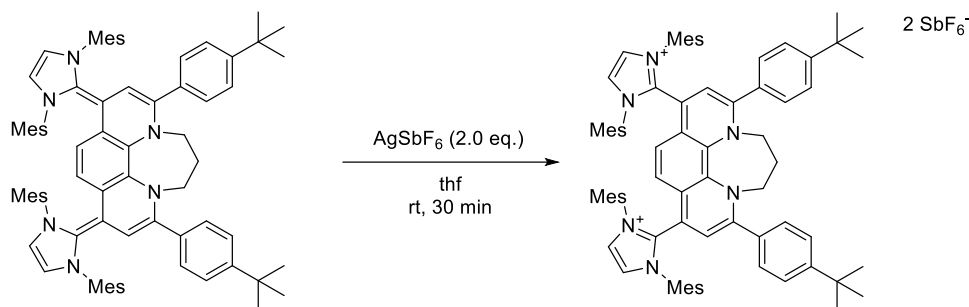
Note: To obtain NMR spectra it proved necessary to add a small amount of KHMDS (~ 0.5 mg - 1 mg) to the freshly prepared NMR sample in C_6D_6 or d_8 THF, otherwise only broad spectra were observed.

m.p. $240\text{ }^{\circ}\text{C}$; $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, d_8 -THF, 298 K): δ [ppm] = 7.10 (d, $J = 8.7$ Hz, 4H, Ar-CH), 7.03 (d, $J = 8.5$ Hz, 4H, Ar-CH), 7.00 (bs, 4H, Mes-CH), 6.78 (bs, 4H, Mes-CH), 6.42 (s, 4H, Im-CH), 5.47 (s, 2, Phen-CH), 5.45 (s, 2H, Phen-CH), 2.73 – 2.54 (m, 4H, 2x prop- CH_2), 2.26 (s, 24H, Mes- CH_3), 2.21 (bs, 12H, Mes- CH_3), 1.54 – 1.43 (m, 2H, prop- CH_2), 1.26 (s, 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); $^{13}\text{C NMR}$ (500 MHz, d_8 -THF): δ [ppm] = 147.3 (Ar- C_q), 142.9 (NCN), 139.4 (Phen- C_q), 137.6 (Mes- C_q), 137.5 (broad, Mes- C_q), 137.2 (Ar- C_q), 137.0 (Phen- C_q), 135.4 (Mes- C_q), 130.4 (Mes-CH), 128.6 (Phen- C_q), 125.4 (Ar-CH), 125.3 (Ar-CH), 119.0 (Im-CH), 116.4 (Phen-CH), 115.8 (Phen-CH), 83.9 (Phen- C_q -Im), 55.5 (2x prop- CH_2), 35.0 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 32.0 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 30.8 (prop- CH_2), 21.2 (Mes- CH_3), 19.4 (Mes- CH_3), 18.9 (Mes- CH_3); **IR** [cm^{-1}]: $\tilde{\nu} = 2948.01, 1581.70, 1539.44, 1507.73, 1480.61, 1449.71, 1396.66, 1321.94, 1302.96, 1262.08, 1193.76, 1160.19, 1110.38, 1078.18, 1048.68, 1030.25, 1011.77, 964.91, 913.52, 851.97, 839.77, 817.70, 732.92, 696.59, 668.80, 658.56, 609.91, 599.15, 575.54, 545.56, 520.70$; **HR-MS-ESI(+)** calc. $[\text{M}+\text{H}]^+ \text{C}_{77}\text{H}_{85}\text{N}_6^{2+}$ 1093.6830 found 1093.6921 (-8.3 ppm derivation) and calc. $[\text{M}+2\text{H}]^+ \text{C}_{77}\text{H}_{86}\text{N}_6^{2+}$ 547.3451; found 547.3441; **UV-Vis-NIR**: λ_{max} : 412 nm ($\epsilon = 17159\text{ cm}^{-1}\text{ M}^{-1}$), 508 nm ($\epsilon = 19742\text{ cm}^{-1}\text{ M}^{-1}$).

Synthesis of **59**⁺

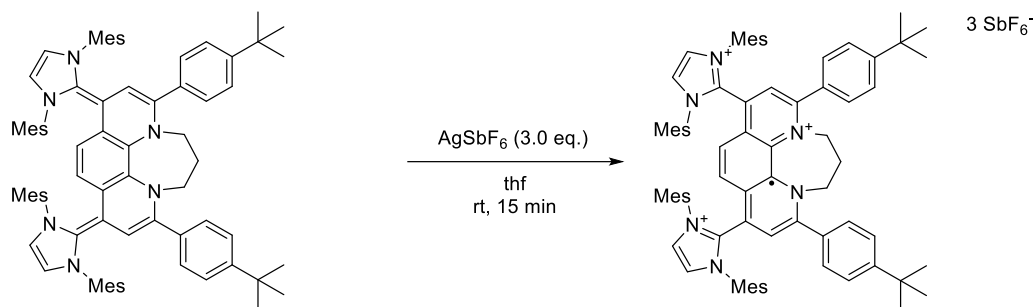
To a solution of **59** (50 mg, 45.7 μmol , 1.00 eq.), in thf (5 mL) was added a solution of AgSbF_6 (14.9 mg, 43.4 μmol , 0.95 eq.) in thf (2 mL, rinsed with 2 mL to ensure complete addition), resulting in a change of color from dark red to bright green. After stirring the reaction mixture for 15 minutes, the precipitated silver was filtered off using a short celite pad. The celite pad was rinsed with additional thf (2 mL). The solvent of the filtrate was removed under reduced pressure and the crude product recrystallized from thf:Et₂O 1:10 at -40 °C, furnishing **59**⁺ (36 mg, 27.1 μmol , 59%) as a green microcrystalline solid.

EPR: $g = 2.0032$ (hfcs could not be resolved); **IR** [cm^{-1}]: $\tilde{\nu} = 2861.18, 1560.15, 1465.27, 1436.38, 1415.00, 1323.24, 1284.69, 1252.59, 1194.58, 1097.47, 1083.45, 1050.79, 1031.16, 989.70, 925.61, 855.73, 841.18, 831.02, 818.88, 795.31, 776.57, 747.67, 731.46, 654.68, 596.72, 574.08, 550.75, 519.60, 469.78, 421.14$; **HR-MS-ESI(+)** only $[\text{M}]^{2+}$ was observed: calc. $[\text{M}]^{2+}$ $\text{C}_{77}\text{H}_{84}\text{N}_6^{2+}$ 546.3373; found 546.3369. **UV-Vis-NIR:** λ_{max} : 441 nm ($\epsilon = 17612 \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1}$), 711 nm ($\epsilon = 7869 \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1}$), 1285 nm ($\epsilon = 3976 \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1}$), 1520 nm ($\epsilon = 4385 \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1}$).

Synthesis of **59**²⁺

A solution of **59** (50 mg, 45.7 μmol , 1.00 eq.), in thf (5 mL) was titrated with a solution of AgSbF_6 (31 mg, 91.4 μmol , 2.00 eq.) in thf (5 mL). The addition was stopped as soon as the color changed from dark red to green and back to an intense orange/red (~ 4.8 mL). After stirring the reaction mixture for 30 minutes, the precipitated silver was filtered off using a short celite pad. The celite pad was rinsed with additional thf (2 mL). The solvent of the filtrate was removed under reduced pressure. The resulting solid was redissolved and filtrated twice over a short celite pads to ensure complete removal of precipitated silver. The crude product recrystallized from THF:Et₂O 1:5 at -40 °C twice (crystals were collected by filtration, rinsed with Et₂O (5ml), redissolved in a minimal amount of the indicated THF:Et₂O mixture, filtrated and stored overnight at -40 °C), furnishing **59**²⁺ (18 mg, 12.9 μmol , 29%) as an orange microcrystalline solid.

¹H NMR (400 MHz, d₈-THF, 224 K): δ [ppm] = 8.07 (s, 4H, Im-CH), 7.36 – 7.25 (m, 12H, Ar-CH & Mes-CH), 6.65 (d, $J = 8.1$ Hz, 4H, Ar-CH), 5.28 (s, 2H, phen-CH), 4.03 (s, 2H, phen-CH), 3.09 – 2.95 (m, 4H, 2 x prop-CH₂), 2.51 (s, 12H, Mes-CH₃), 2.20 (s, 12H, Mes-CH₃), 2.17 (s, 12H, Mes-CH₃), 1.22 (s, 18H, C(CH₃)₃), 0.72 – 0.58 (m, 2H, prop-CH₂); **¹³C NMR** (101 MHz, d₈-THF, 224 K): δ [ppm] = 153.3 (Ar-C_q), 153.2 (Ar-C_q), 144.3 (NCN), 141.9 (Mes-C_q), 138.7 (phen-C_q), 135.5 (Mes-C_q), 135.0 (Mes-C_q), 133.3 (phen-C_q), 132.0 (Mes-C_q), 131.5 (Mes-CH), 131.0 (Mes-CH), 129.2 (phen-C_q), 128.4 (Ar-CH), 126.5 (Ar-CH), 126.5 (Im-CH), 124.1 (phen-CH), 110.7 (phen-C_q), 110.2 (phen-CH), 50.0 (2 x prop-CH₂), 35.5 (C(CH₃)₃), 31.5 (C(CH₃)₃), 21.5 (Mes-CH₃), 18.7 (Mes-CH₃), 18.5 (Mes-CH₃), 17.0 (prop-CH₂); **IR** [cm⁻¹]: $\tilde{\nu} = 2960, 2864, 1608, 1555, 1478, 1453, 1381, 1329, 1261, 1230, 1198, 1172, 1141, 1108, 1083, 1028, 928, 853, 803, 753, 726, 652, 592, 573, 552, 523, 422$; **HR-MS-ESI(+)** calc. [M]²⁺ C₇₇H₈₄N₆²⁺ 546.3373; found 546.3369; **UV-Vis**: λ_{max} : 354 nm ($\epsilon = 26869 \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1}$), 452 nm ($\epsilon = 7182 \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1}$), 1041 nm ($\epsilon = 5232 \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1}$).

Synthesis of **59**³⁺

To a solution of **59** (45 mg, 41.2 μmol , 1.00 eq.) in thf (5 mL) was added a solution of AgSbF_6 (42.4 mg, 123.5 μmol , 3.00 eq.) in thf (2 mL, rinsed with 2 mL to ensure complete addition), resulting in a change of color from dark red to orange. After stirring the reaction mixture for 15 minutes, the precipitated silver was filtered off using a short celite pad. The celite pad was rinsed with additional thf (2 mL). The solvent of the filtrate was removed under reduced pressure and the crude product recrystallized from $\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{Et}_2\text{O}$ 1:10 at -40°C , furnishing **59**³⁺ (28 mg, 15.6 μmol , 38%) as a dark green solid.

EPR: $g = 2.0033$ (hfcs could not be resolved); **IR** [cm^{-1}]: $\tilde{\nu} = 2963.99, 2869.79, 1604.70, 1533.30, 1483.49, 1461.07, 1367.42, 1301.98, 1249.35, 1230.47, 1204.47, 1136.95, 1110.13, 1082.96, 1044.98, 1004.51, 929.79, 899.55, 839.24, 803.09, 756.62, 731.70, 651.20, 589.95, 573.49, 552.85, 524.84, 423.12$; **HR-MS-ESI(+)** calc. $[\text{M}]^{3+} \text{C}_{77}\text{H}_{84}\text{N}_6^{3+}$ 364.2247; found 364.2232; **UV-Vis:** λ_{max} : 353 nm ($\epsilon = 33953 \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1}$), 585 nm ($\epsilon = 3269 \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1}$), 1573 nm ($\epsilon = 2230 \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1}$), 2071 nm ($\epsilon = 2590 \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1}$).

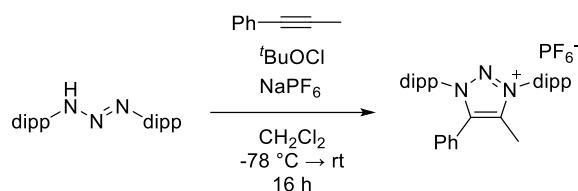
Synthesis of **59**⁺

To a solution of **59** (50 mg, 45.7 μmol , 1.00 eq.), in thf (5 mL) was added a solution of AgSbF_6 (62.8 mg, 182.9 μmol , 4.00 eq.) in thf (2 mL, rinsed with 2 mL to ensure complete addition), resulting in a change of color from dark red to bright yellow / grey. After stirring the reaction mixture for 5 minutes, the precipitated silver was filtered off using a short celite pad. The celite pad was rinsed with additional thf (2 mL). The solvent of the filtrate was removed under reduced pressure and the crude product precipitated from $\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{Et}_2\text{O}$ 1:10 at -40°C , furnishing **59**⁺ (53 mg, 26.0 μmol , 57%) as an orange solid.

^1H NMR (600 MHz, CD_3CN): δ [ppm] = 8.37 (s, 2H, Ar-CH), 8.30 (s, 2H, Ar-CH), 7.97 (s, 2H, Ar-CH), 7.78 (s, 2H, Ar-CH), 7.75 (d, J = 8.3 Hz, 4H, Ar-CH), 7.46 (s, 2H, Ar-CH), 7.09 (s, 2H, Ar-CH), 7.00 (s, 2H, Ar-CH), 6.75 (s, 2H, Ar-CH), 4.77 – 4.69 (m, 2H, prop- CH_2), 4.64 – 4.56 (m, 2H, prop- CH_2), 3.28 – 3.11 (m, 2H, prop- CH_2), 2.62 (s, 6H, Mes- CH_3), 2.51 (s, 6H, Mes- CH_3), 2.33 (s, 6H, Mes- CH_3), 2.17 (s, 6H, Mes- CH_3), 1.78 (s, 6H, Mes- CH_3), 1.72 (s, 6H, Mes- CH_3), 1.42 (s, 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$). Four aromatic Mes-CH protons could only be observed as a very broad signal ~ 7.0 ppm. **^{13}C NMR** (151 MHz, CD_3CN , 298 K): δ [ppm] = 165.1 (C_q), 159.5 (C_q), 143.9 (C_q), 143.5 (C_q), 138.0 (C_q), 137.1 (C_q), 136.8 (C_q), 136.0 (C_q), 135.5 (CH), 135.2 (C_q), 134.5 (C_q), 131.8 (CH), 131.5 (CH), 131.4 (CH), 131.1 (C_q), 130.7 (C_q), 130.2 (C_q), 129.9 (CH), 129.8 (CH), 129.8 (CH), 128.7 (C_q), 128.1 (CH), 126.4 (CH), 60.4 (2x prop- CH_2), 36.1 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 35.9 (prop- CH_2), 31.1 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 21.2 (Mes- CH_3), 19.0 (Mes- CH_3), 18.9 (Mes- CH_3), 18.8 (Mes- CH_3), 18.3 (Mes- CH_3); **IR** [cm^{-1}]: $\tilde{\nu}$ = 2966.04, 2871.49, 1602.59, 1555.33, 1535.88, 1482.89, 1461.96, 1366.17, 1287.82, 1229.50, 1111.29, 1014.11, 900.82, 845.98, 802.04, 732.09, 652.61, 589.35, 574.58; **HR-MS-ESI(+)** calc. $[\text{M}+\text{CH}_3\text{O}+\text{SbF}_6]^{2+}$ $\text{C}_{77}\text{H}_{84}\text{N}_6\text{SbF}_6\text{CH}_3\text{O}^{2+}$ 679.2936; found 679.2937; **UV-Vis**: λ_{max} : 316 nm (ϵ = 30714 $\text{cm}^{-1} \text{M}^{-1}$), 359 nm (ϵ = 34903 $\text{cm}^{-1} \text{M}^{-1}$).

8.6 Synthesis and reactivity of mNHOs

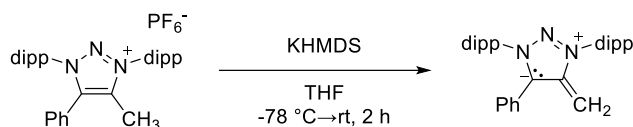
Synthesis of **62^{Ph}**



62^{Ph} was synthesized according to ref.^[281]: To a mixture of Dipp-triazene^[282] (1.0 g, 2.7 mmol) and potassium hexafluorophosphate (650 mg, 3.53 mmol) in CH₂Cl₂ (20 mL) was added at -78 °C in the dark *tert*-Butyl hypochlorite^[347] (450 μL, 4.30 mmol). The reaction was stirred in the dark at -78 °C for 30 min and then at this temperature prop-1-yn-1-ylbenzene (537 μL, 5.0 mmol) added. The reaction was slowly warmed up to room temperature over night to give a dark red colored solution. The solution was filtered and the remaining solid washed with CH₂Cl₂ (20 ml). The collected filtrates were evaporated under reduced pressure to nearly complete dryness. Et₂O (100 mL) was added and the suspension triturated under vigorous stirring. The solid is collected by filtration and washed with additional Et₂O (2x 50 mL). The remaining slightly pink solid is again dissolved in little CH₂Cl₂ and precipitated by additional Et₂O. After filtration the product is dried under reduced pressure to give the desired product **62^{Ph}** as colorless solid (1.1 g, 1.8 mmol, 65%). Spectral data is in agreement with previous reports.^[281]

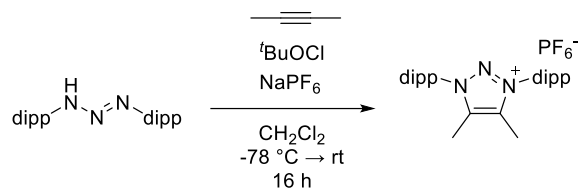
NOTE: The reaction of DippNH₂ with *iso*-AmONO should **NOT** be scaled up beyond amounts specified in these refs.^[281, 282] as a violent delayed-onset runaway reaction can occur. "We did not encounter problems with the synthesis but also did not scale up beyond these amounts".^[282]

¹H-NMR (CD₃CN, 400MHz, 298K): 7.82-7.76 (m, 1H), 7.70-7.64 (m, 1H), 7.62-7.55 (m, 3H), 7.54-7.48 (m, 2H), 7.48-7.42 (m, 4H), 2.48-2.36 (m, 4H), 2.42 (s, 3H), 1.32 (d, *J* = 6.8 Hz, 6H), 1.17 (d, *J* = 6.8 Hz, 6H), 1.13 (d, *J* = 6.8 Hz, 6H), 1.04 (d, *J* = 6.7 Hz, 6H); **¹³C-NMR** (CD₃CN, 75MHz, 298K): 146.8, 146.6, 143.7, 142.1, 134.5, 134.3, 132.9, 130.8, 130.3, 130.1, 129.3, 126.6, 126.30, 123.0, 30.0, 29.8, 26.0, 25.5, 23.5, 22.6, 10.6 (CH₃); **IR (ATR)** [cm⁻¹]: $\tilde{\nu}$ = 2968, 2932, 2873, 1466, 1457, 1389, 1341, 1228, 1062, 1014, 880, 695, 556; **HR-MS-ESI(+)** calc. C₃₃H₄₂N₃⁺ [M]⁺ 480.3373; found 480.3376.

Synthesis of **70^{Ph}**

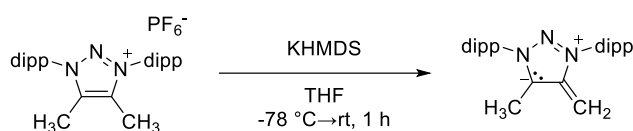
To solid triazolium salt **62^{Ph}** (700 mg, 1.12 mmol) and solid KHMDS (245 mg, 1.23 mmol, 1.1 eq.) cooled to $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ was added THF (30 mL). The reaction instantaneously turns dark purple. The reaction was stirred for 30 min at $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ and then warmed up to room temperature and stirred for an additional 2 h. The solvent was removed under reduced pressure and the remaining solid extracted with pentane (2x 20 mL + 10 mL). The solvent was removed, little pentane added and again removed under reduced pressure to afford the product **70^{Ph}** as intense dark purple solid (360 mg, 0.75 mmol, 67%).

m.p. $147\text{ }^{\circ}\text{C}$; **¹H-NMR** (C_6D_6 , 500MHz, 298K): 7.45-7.41 (m, 2H), 7.34-7.29 (m, 1H), 7.27-7.24 (m, 2H), 7.17-7.13 (m, 1H), 7.00-6.96 (m, 2H), 6.95-6.90 (m, 2H), 6.81-6.76 (m, 1H), 3.77-3.50 (brs., 1H), 3.56 (sept., $J = 6.9\text{ Hz}$, 2H), 3.16 (sept., $J = 6.9\text{ Hz}$, 2H), 3.03-2.71 (brs., 1H), 1.47 (d, $J = 6.9\text{ Hz}$, 6H), 1.30 (d, $J = 6.9\text{ Hz}$, 6H), 1.20 (d, $J = 6.9\text{ Hz}$, 6H), 0.90 (d, $J = 6.9\text{ Hz}$, 6H); **¹H-NMR** ($\text{d}^8\text{-THF}$, 400MHz, 223K): 7.56-7.51 (m, 1H), 7.50-7.45 (m, 1H), 7.41-7.36 (m, 4H), 7.20-7.13 (m, 4H), 7.08-7.02 (m, 1H), 3.18 (sept., $J = 6.7\text{ Hz}$, 2H), 3.01 (s, 1H, CH_2), 2.91 (sept., $J = 6.7\text{ Hz}$, 2H), 2.16 (s, 1H, CH_2), 1.32 (d, $J = 6.7\text{ Hz}$, 6H), 1.19 (d, $J = 6.7\text{ Hz}$, 12H), 0.95 (d, $J = 6.7\text{ Hz}$, 6H); **¹³C-NMR** (C_6D_6 , 500MHz, 298K): 148.6, 147.4 (triazole), 146.0, 133.3, 133.1, 131.1, 130.5, 129.8, 128.5, 126.1, 125.7, 124.8, 124.6, 120.0 (triazole), 45.9 ($=\text{CH}_2$), 29.2, 25.9, 24.7, 23.7, 22.7; **¹³C-NMR** ($\text{d}^8\text{-THF}$, 400MHz, 223K): 148.7, 147.2 (triazole), 146.1, 133.3, 133.1, 132.1, 131.2, 129.9, 129.1, 126.8, 126.0, 125.6, 125.4, 120.0 (triazole), 44.3 ($=\text{CH}_2$), 29.9, 29.6, 26.3, 24.9, 23.7, 23.0; **IR (ATR)** [cm^{-1}]: $\tilde{\nu} = 2961, 2928, 2867, 1649, 1593, 1579, 1506, 1466, 1445, 1384, 1363, 1342, 1284, 1155, 1060, 936, 799, 755, 694, 587$; **HR-MS-ESI(+)** calc. $\text{C}_{33}\text{H}_{42}\text{N}_3^+$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 480.3373; found 480.3377; **UV-VIS** [nm]: in THF: 350 nm ($\epsilon = 6236\text{ cm}^{-1}\text{M}^{-1}$); 535 nm ($\epsilon = 7062\text{ cm}^{-1}\text{M}^{-1}$).

Synthesis of **62^{Me}**

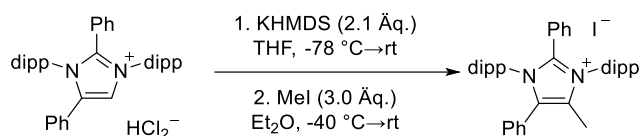
62^{Me} was synthesized according to ref. [281]: To a mixture of Dipp-triazene (0.75 g, 2.1 mmol) and potassium hexafluorophosphate (502 mg, 2.73 mmol) in CH₂Cl₂ (15 mL) was added at -78°C in the dark tertbutylhypochlorite (350 μL, 2.7 mmol). The reaction was stirred in the dark at -78°C for 30 min and then at this temperature but-2-yne (537 μL, 5.0 mmol) was added. The reaction was slowly warmed up to room temperature overnight to give a dark red colored solution. The solution was filtered and the remaining solid washed with CH₂Cl₂ (20 ml). The collected filtrates were evaporated under reduced pressure to nearly complete dryness. Et₂O (100 mL) was added and the suspension triturated under vigorous stirring. The solid was collected by filtration and washed with additional Et₂O (2x 50 mL). The remaining slightly brown solid is again dissolved in little CH₂Cl₂ and precipitated by additional Et₂O. After filtration the product is dried under reduced pressure to give the desired product **62^{Me}** as colorless solid (0.66 g, 1.6 mmol, 77%).

¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 400MHz, 298K): 7.70 (t, *J* = 7.8 Hz, 2H), 7.53 (d, *J* = 7.8 Hz, 4H), 2.27 (s, 6H), 2.22 (hept, *J* = 6.8 Hz, 4H), 1.18 (d, *J* = 6.7 Hz, 12H), 1.00 (d, *J* = 6.8 Hz, 12H); **¹³C {¹H} NMR** (DMSO-*d*₆, 101 MHz, 298K): 145.3, 141.5, 133.3, 128.1, 125.4, 28.3, 24.8, 23.0, 9.3; **¹⁹F-NMR** (DMSO-*d*₆, 376 MHz, 298K): -70.19 (d, *J* = 711.2 Hz); **³¹P-NMR** (162 MHz, DMSO-*d*₆, 298K) -144.22 (hept, *J* = 711.3 Hz); **IR (ATR)** [cm⁻¹]: $\tilde{\nu}$ = 2970, 2933, 2873, 1598, 1466, 1389, 1366, 1340, 1227, 1061, 1015, 876, 831, 806, 785, 762, 741, 599, 556, 438, 421; **ESI(+)** calc. C₂₈H₄₀N₃⁺ [M]⁺ 418.3217 found 418.3217.

Synthesis of **70^{Me}**

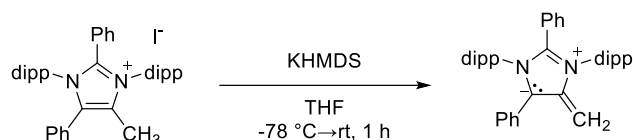
To solid triazolium salt **62^{Me}** (400 mg, 0.71 mmol) and solid KHMDS (155 mg, 0.78 mmol, 1.1 eq.) cooled to -78°C was added THF (20 mL). The reaction mixture instantly turns orange/red. The reaction was stirred for 15 min at -78 °C and then warmed up to room temperature and stirred for an additional 1 h. The solvent was removed under reduced pressure and the remaining solid extracted with pentane (2x 20 mL). The solvent was removed under reduced pressure, to afford the product **70^{Me}** as orange solid (205 mg, 0.59 mmol, 69%).

m.p. 149 °C; **¹H-NMR** (C₆D₆, 400MHz, 298K): 7.35 – 7.21 (m, 3H), 7.18 - 7.15 (m, 1H), 7.01 (d, *J* = 7.8 Hz, 2H), 3.51 (hept, *J* = 6.9 Hz, 2H), 2.98 (hept, *J* = 6.9 Hz, 2H), 2.92 (d, *J* = 1.5 Hz, 1H), 2.76 (d, *J* = 1.5 Hz, 2H), 1.65 (s, 3H), 1.44 (d, *J* = 6.9 Hz, 6H), 1.29 (d, *J* = 6.9 Hz, 6H), 1.20 (d, *J* = 6.8 Hz, 6H), 1.07 (d, *J* = 6.9 Hz, 6H); **¹³C {¹H} NMR** (C₆D₆, 101 MHz, 298K): 148.7, 148.6, 146.2, 133.7, 131.9, 131.0, 130.1, 124.6, 124.3, 117.5, 42.5, 29.0, 28.8, 25.5, 24.6, 23.5, 23.4, 9.6; **IR (ATR)** [cm⁻¹]: $\tilde{\nu}$ = 2960, 2926, 2867, 1581, 1464, 1376, 1361, 1344, 1264, 1134, 1100, 1059, 1009, 936, 800, 790, 768, 742, 597, 512, 439; **HR-MS-ESI(+)** calc. 418.3217; found 418.3219; **UV-VIS** [nm]: in THF: 327 nm (ϵ = 2302 cm⁻¹M⁻¹); 468 nm (ϵ = 2590 cm⁻¹M⁻¹).

Synthesis of **69**

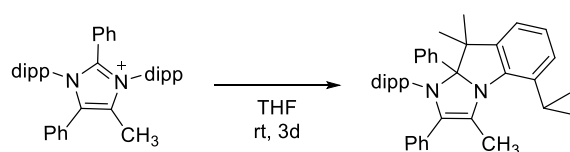
To a mixture of solid **68**^[204] (870 mg, 1.42 mmol, 1.0 eq.) and solid KHMDS (565 mg, 2.84 mmol, 2.0 eq.) was added precooled THF (30 mL) at -78 °C. After stirring at -78 °C for 5 minutes the solution was warmed up to room temperature and stirred for 1 h. The solvent was removed *in vacuo*. The green residue was extracted with pentane (2x 20 mL), the solvent removed under reduced pressure and the resulting green/yellow solid dissolved in 20 mL Et₂O. The green solution was added to a solution of methyl iodide (265 μL, 4.25 mmol, 3.0 eq.) in Et₂O (20 mL) at -30 °C. After stirring the white suspension for 10 minutes at -30 °C and 15 min at room temperature the supernatant was removed by filtration and the colorless solid was washed with Et₂O (3x 15 mL). The remaining solvent was removed under reduced pressure to afford **69** as a colorless solid (750 mg, 1.1 mmol, 78%).

m.p. >300 °C; **¹H NMR** (500 MHz, CDCl₃, 298K): 7.69 (t, *J* = 7.8 Hz, 1H), 7.57 (t, *J* = 7.8 Hz, 1H), 7.45-7.40 (m, 6H), 7.30-7.17 (m, 6H), 6.95-6.92 (m, 2H), 2.47 (sept., *J* = 6.8 Hz, 2H), 2.42 (s, 3H), 2.41 (sept., *J* = 6.8 Hz, 2H), 1.32 (d, *J* = 6.8 Hz, 6H), 0.96 (d, *J* = 6.8 Hz, 6H), 0.85 (d, *J* = 6.8 Hz, 12H); **¹³C {¹H} NMR** (125 MHz, CD₃CN, 298K): 145.1, 144.8, 144.5, 133.2, 133.1, 132.8, 130.8, 130.7, 130.2, 129.6, 129.5, 129.3, 128.8, 128.2, 126.3, 126.2, 124.4, 120.9, 29.4, 29.3, 25.1, 24.1, 23.8, 23.3, 11.1; **IR (ATR)** [cm⁻¹]: $\tilde{\nu}$ = 2956, 2927, 2868, 1472, 1444, 1423, 1386, 1363, 1321, 1176, 1158, 1057, 1042, 1018, 927, 812, 793, 773, 760, 745, 727, 671, 615, 545, 513, 486, 434; **ESI(+)** calc. C₄₀H₄₇N₂⁺ [M]⁺ 555.3734 found 555.3737.

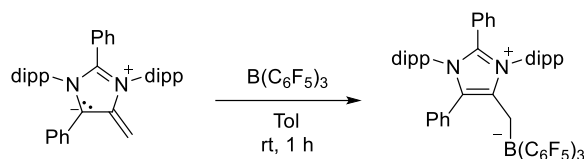
Synthesis of **71**

To a mixture of solid **69** (250 mg, 0.37 mmol, 1.0 eq.) and KHMDS (77 mg, 0.38 mmol, 1.05 eq.) was added pre-cooled THF at $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$. The reaction mixture turned green instantly. The reaction was stirred for 30 minutes at $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ and 1 h at room temperature. The solvent was removed under reduced pressure and the remaining green solid was extracted with toluene (2x 10 ml). After removing the solvent the crude product was washed with cold ($-20\text{ }^{\circ}\text{C}$) pentane (5 mL) and dried under reduced pressure to afford **71** as a dark green solid (120 mg, 0.22 mmol, 59%).

m.p. $132\text{ }^{\circ}\text{C}$; **$^1\text{H NMR}$** (500 MHz, $\text{d}^8\text{-THF}$, 233K): 7.55-7.49 (m, 1H), 7.46-7.41 (m, 1H), 7.35-7.28 (m, 4H), 6.97-6.87 (m, 5H), 6.87-6.81 (m, 2H), 6.72-6.67 (m, 1H), 6.63-6.58 (m, 2H), 3.21 (s, 1H, =CH₂), 3.25-3.16 (m, 2H), 3.05 (sept., $J = 6.8\text{ Hz}$, 2H), 2.04 (s, 1H, =CH₂), 1.34 (d, $J = 6.4\text{ Hz}$, 6H), 0.98 (d, $J = 6.4\text{ Hz}$, 6H), 0.85 (d, $J = 6.4\text{ Hz}$, 6H), 0.80 (d, $J = 6.4\text{ Hz}$, 6H); **$^1\text{H NMR}$** (400 MHz, C_6D_6 , 298K): 7.40-7.35 (m, 2H), 7.28-7.22 (m, 1H), 7.20-7.15 (m, 3H), 7.03-6.97 (m, 4H), 6.83-6.79 (m, 2H), 6.76-6.71 (m, 1H), 6.60-6.55 (m, 2H), 6.51-6.46 (m, 1H), 3.98 (brs., 1H, =CH₂), 3.57 (sept., $J = 7.0\text{ Hz}$, 2H), 3.32 (sept., $J = 7.0\text{ Hz}$, 2H), 2.74 (brs., 1H, =CH₂), 1.51 (d, $J = 6.8\text{ Hz}$, 6H), 1.10 (d, $J = 6.8\text{ Hz}$, 6H), 0.89 (d, $J = 6.8\text{ Hz}$, 6H), 0.88 (d, $J = 6.8\text{ Hz}$, 6H); **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{NMR}$** (125 MHz, $\text{d}^8\text{-THF}$, 233K): 147.7, 147.0, 146.0, 133.8, 133.4, 133.3, 131.5, 130.6, 130.3, 128.5, 128.3, 128.3, 127.4, 126.2, 126.1, 125.5, 125.0, 122.2, 107.0, 46.4, 29.8, 29.6, 25.4, 24.1, 23.8, 23.7; **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{NMR}$** (100 MHz, C_6D_6 , 298K): 147.6, 147.2, 145.9, 133.9, 133.4, 133.1, 130.7, 130.0, 129.2, 127.1, 126.0, 125.6, 125.5, 125.3, 124.9, 122.4, 107.7, 48.0 (CH₂), 29.3, 29.0, 25.2, 23.7, 23.5; **IR (ATR)** [cm^{-1}]: $\tilde{\nu} = 2956, 2927, 2868, 1472, 1444, 1423, 1386, 1363, 1321, 1176, 1158, 1057, 1042, 1018, 927, 812, 793, 773, 760, 745, 727, 671, 615, 545, 513, 486, 434$; **HR-MS-ESI(+)** calc. $\text{C}_{40}\text{H}_{47}\text{N}_2^+$ [M+H]⁺ 555.3734, found 555.3737. **UV-VIS** [nm]: in THF: 431 nm ($\epsilon = 1880\text{ cm}^{-1}\text{M}^{-1}$); 669 nm ($\epsilon = 851\text{ cm}^{-1}\text{M}^{-1}$).

Synthesis of **88**

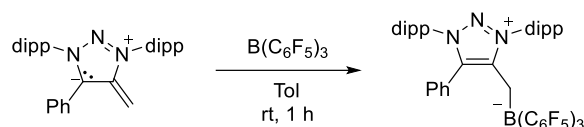
A solution of **71** (50 mg, 0.09 mmol) in THF (25 mL) was heated to $45\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 3 days upon which the solution turned blue after one day. The solvent was removed under reduced pressure, the remaining blue solid redissolved in pentane and filtrated over a short silica pad (in a nitrogen filled glovebox). The solution was collected until it started to turn yellow. Removing the solvent under reduced pressure afforded **88** as a colorless solid (18 mg, 0.03 mmol, 36%).

Synthesis of **91**

To a stirred solution of $B(C_6F_5)_3$ (23 mg, 0.05 mmol, 1.0 eq.) in pentane (5 mL) was slowly added a solution of **71** (25 mg, 0.05 mmol, 1.0 eq.) in pentane (10 mL) at room temperature. The reaction mixture was stirred for 15 min. A slightly pink solid was collected by filtration and washed with pentane (2 x 10 mL) and Et_2O (10 mL). After eluting the crude product with THF (10 mL) the solvent was removed under reduced pressure to afford **91** as a colorless solid (20 mg, 0.02 mmol, 42%).

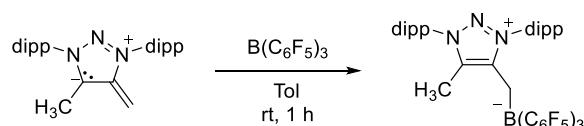
m.p. 200 °C (decomposition); 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, 298K): 7.60 (t, $J = 7.8$ Hz, 1H), 7.39 (t, $J = 7.8$ Hz, 1H), 7.31 (d, $J = 7.9$ Hz, 2H), 7.20 (dt, $J = 11.3, 7.5$ Hz, 2H), 7.11 (d, $J = 7.8$ Hz, 2H), 7.10 – 6.96 (m, 4H), 6.86 (d, $J = 1.4$ Hz, 2H), 6.76 (d, $J = 7.0$ Hz, 2H), 3.07 (bs, 2H), 2.63 (hept, $J = 6.3, 5.8$ Hz, 2H), 2.49 (hept, $J = 6.0$ Hz, 2H), 1.15 (d, $J = 6.6$ Hz, 6H), 0.97 (d, $J = 6.7$ Hz, 6H), 0.81 (d, $J = 6.7$ Hz, 6H), 0.78 (d, $J = 6.7$ Hz, 6H); ^{13}C { 1H } NMR ($CDCl_3$, 101 MHz, 298K): 145.6, 145.5, 143.4, 142.2, 132.1, 131.9, 131.7, 131.6, 130.4, 130.4, 130.0, 129.8, 129.6, 128.4, 128.3, 126.2, 126.0, 125.5, 122.5, 29.2, 29.1, 24.2, 24.0, 23.8, 23.8, 19.4 (HSQC), boron and fluorine coupled signals could not be detected due to the low solubility of **91**; ^{19}F NMR ($CDCl_3$, 377 MHz, 298K) -131.64 (d, $J = 23.5$ Hz), -162.58 (t, $J = 20.7$ Hz), -166.09 (t, $J = 19.6$ Hz); ^{11}B NMR ($CDCl_3$, 128 MHz, 298K): -14.0; **IR (ATR)** [cm^{-1}]: $\tilde{\nu} = 2969, 2934, 2874, 2357, 1640, 1512, 1453, 1389, 1368, 1325, 1272, 1079, 1059, 1033, 972, 944, 922, 830, 798, 768, 756, 721, 697, 671, 625, 530, 510, 461, 445$; **HR-MS-ESI(+)** calc. $C_{58}H_{46}BF_{15}N_2Na^+$ [$M+Na$] $^+$ 1089.3416, found 1089.3409.

m.p. 169 °C; 1H -NMR (C_6D_6 , 400MHz, 298K): 7.60-7.30 (brs, 1H), 7.16-7.14 (m, 2H), 7.12-6.95 (m, 8H), 6.93-6.88 (m, 2H), 6.87-6.78 (brs., 1H), 6.77-6.72 (m, 1H), 6.70 (dd, $J = 7.3$ Hz, 1.2 Hz, 1H), 4.37 (sept., $J = 6.9$ Hz, 1H), 3.87-3.77 (m, 2H), 2.11 (s, 3H), 1.87 (s, 3H), 1.47 (d, $J = 6.9$ Hz, 3H), 1.37 (d, $J = 7.0$ Hz, 3H), 1.36 (d, $J = 7.0$ Hz, 3H), 1.31 (d, $J = 6.8$ Hz, 3H), 1.09 (s, 3H), 0.96 (d, $J = 6.8$ Hz, 3H), 0.38 (d, $J = 6.6$ Hz, 3H); ^{13}C -NMR (C_6D_6 , 100MHz, 298K): 151.8, 151.0, 144.5, 144.5, 141.2, 139.1, 137.3, 134.2, 130.6, 130.3, 127.1, 126.6, 126.4, 125.4, 125.2, 123.9, 120.7, 102.7, 53.9, 30.5, 29.1, 28.1, 27.7, 25.6, 25.5, 25.1, 25.0, 24.4, 24.3, 23.1; **IR (ATR)** [cm^{-1}]: $\tilde{\nu} = 3056, 2961, 2926, 2866, 1660, 1628, 1598, 1494, 1462, 1443, 1382, 1362, 1299, 1277, 1258, 1238, 1210, 1154, 1131, 1062, 1033, 984, 969, 930, 903, 876, 808, 792, 767, 754, 732, 718, 699, 662, 634, 609, 589, 552, 526, 516, 497, 470, 442$; **HR-MS-ESI(+)** calc. $C_{40}H_{47}N_2^+$ [$M+H$] $^+$ 555.3734, found 555.3716; $C_{40}H_{47}N_2Na^+$ [$M+Na$] $^+$ 577.3553, found 577.3542.

Synthesis of **92**

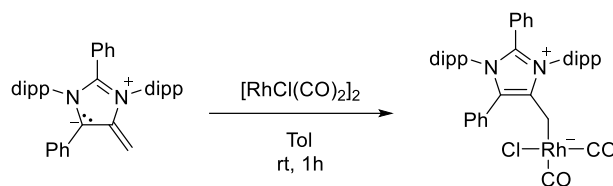
To a stirred solution of $B(C_6F_5)_3$ (43 mg, 0.08 mmol, 1.0 eq.) in toluene (1 mL) was added a solution of **70^{Ph}** (40 mg, 0.08 mmol, 1.0 eq.) in toluene (1 mL). A colorless precipitate formed immediately. After 1 h pentane was added (5 mL) and the colorless precipitate was filtered off and washed with pentane (5 mL). The product was dried under reduced pressure to afford **92** as colorless solid (59 mg, 0.06 mmol, 71%).

m.p. 280 °C (decomposition); **¹H-NMR** ($CDCl_3$, 400MHz, 298K): 7.71 (t, $J = 7.8$ Hz, 1H), 7.54 (t, $J = 7.8$ Hz, 1H), 7.39 (d, $J = 7.8$ Hz, 2H), 7.36-7.30 (m, 1H), 7.29-7.21 (m, 4H), 6.97-6.92 (m, 2H), 3.50 (brs, 2H, CH_2-BR_3), 2.50 (sept., $J = 6.7$ Hz, 2H), 2.25 (sept., $J = 6.7$ Hz, 2H), 1.21-1.15 (m, 12H), 1.11 (d, $J = 6.8$ Hz, 6H), 1.04 (d, $J = 6.8$ Hz, 6H); **¹⁹F-NMR** ($CDCl_3$, 282 MHz, 298K): -131.8 (d, $J = 20.6$ Hz, 6F), -161.8 (t, $J = 20.6$ Hz, 3F), -165.3 (t, $J = 21.6$ Hz, 6F); **¹¹B-NMR** ($CDCl_3$, 96 MHz, 298K): -13.6 (s); **¹³C {¹H} NMR** ($CDCl_3$, 125 MHz, 298K): 151.9 (triazole), 148.1 (d, $J_{CF} = 241$ Hz, C_6F_5), 145.7, 139.9, 138.6 (d, $J_{CF} = 245$ Hz, C_6F_5), 136.6 (d, $J_{CF} = 240$ Hz, C_6F_5), 133.0, 132.8, 130.7, 129.8, 129.2, 129.0, 128.7, 128.4, 128.1, 124.9, 124.9, 122.8, 29.6, 27.7, 26.2, 22.7, 21.3, 19.6 (q, $J_{CB} = 40$ Hz, CH_2-BR_3); **IR (ATR)** [cm^{-1}]: $\tilde{\nu} = 2975, 1644, 1558, 1541, 1510, 1456, 1456, 1390, 1339, 1273, 1204, 1081, 983, 974, 920, 827, 752, 697, 675$; **HR-MS-ESI(+)** calc. $C_{51}H_{41}BF_{15}N_3Na^+$ $[M+Na]^+$ 1014.3046; found 1014.3055.

Synthesis of **93**

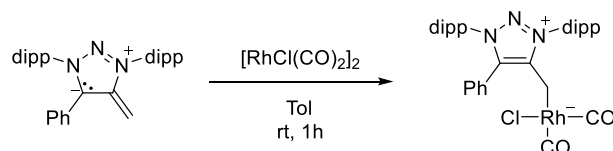
To a stirred solution of $B(C_6F_5)_3$ (25 mg, 0.05 mmol, 1.0 eq.) in 5 mL pentane was slowly added a solution of **70^{Me}** (20 mg, 0.05 mmol, 1.0 eq.) in pentane (10 mL) at room temperature. The reaction mixture was stirred for 15 minutes. A slightly pink solid was collected by filtration and washed with pentane (2 x 10 mL) and Et_2O (10 mL). After eluting the crude product with THF (10 mL) the solvent was removed under reduced pressure to afford **93** as a colorless solid (21 mg, 0.02 mmol, 47%).

m.p. 280 °C (decomposition); **¹H NMR** (400 MHz, $CDCl_3$, 298K): 7.65-7.58 (m, 2H), 7.38 (d, $J = 7.7$ Hz, 4H), 2.84 (d, $J = 7.7$ Hz, 2H), 2.20 (hept, $J = 6.7$ Hz, 2H), 1.94 (hept, $J = 6.6$ Hz, 2H), 1.75 (s, 3H), 1.33 (d, $J = 6.7$ Hz, 6H), 1.18 (d, $J = 6.8$ Hz, 6H), 1.13 (d, $J = 6.8$ Hz, 6H), 1.08 (d, $J = 6.8$ Hz, 6H); **¹³C {¹H} NMR** ($CDCl_3$, 125 MHz, 298K): 150.3, 149.6, 147.2, 145.7, 145.3, 140.0, 138.1, 137.5, 135.6, 133.1, 132.9, 129.2, 128.9, 125.3, 125.0, 29.6, 29.2, 26.7, 25.1, 22.9, 22.1, 20.0 (q, $J_{CB} = 39.5$ Hz, CH_2-BR_3), 19.4, 10.1; **¹⁹F NMR** ($CDCl_3$, 377 MHz, 298K): -132.29 (d, $J = 23.3$ Hz), -160.78 (d, $J = 20.6$ Hz), -165.07 (t, $J = 19.4$ Hz); **¹¹B NMR** ($CDCl_3$, 96 MHz, 298K): -14.86; **IR (ATR)** [cm^{-1}]: $\tilde{\nu} = 2974, 2934, 2876, 1643, 1513, 1454, 1389, 1368, 1339, 1276, 1233, 1080, 1061, 1044, 1015, 980, 952, 939, 809, 772, 754, 738, 692, 673, 648, 638, 605, 571, 451, 440$; **HR-MS-ESI(+)** calc. $C_{46}H_{39}BF_{15}N_3Na^+$ $[M+Na]^+$ 952.2898, found 952.2885.

Synthesis of **94**

To a stirred solution of $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$ (18 mg, 0.05 mmol, 1.0 eq.) in toluene (1 mL) was added a solution of **71** (50 mg, 0.09 mmol, 2.0 eq.) in toluene (5 mL). After stirring the reaction mixture for 10 min the solvent was removed under reduced pressure. The resulting brown solid was dissolved in Et_2O (5 mL) and filtered over a short Celite pad. To the resulting yellow solution pentane (15 mL) was added and the mixture cooled to $-40\text{ }^\circ\text{C}$ to afford **94** as slightly yellow crystals (25 mg, 0.03 mmol, 37%).

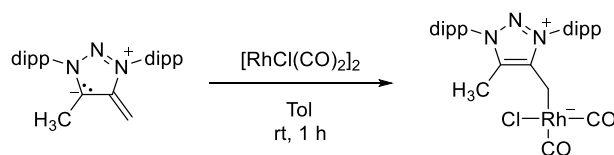
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400MHz, 298K): 7.59 – 7.52 (m, 3H), 7.47 (t, $J = 7.8\text{ Hz}$, 1H), 7.33 (s, 2H), 7.28 – 7.25 (m, 1H), 7.25 – 7.19 (m, 3H), 7.17 (d, $J = 7.8\text{ Hz}$, 2H), 7.05 (t, $J = 8.4\text{ Hz}$, 2H), 6.81 (d, $J = 7.5\text{ Hz}$, 2H), 2.87 (hept, 6.8 Hz, 2H), 2.77 (hept, $J = 6.7\text{ Hz}$, 2H), 2.27 (d, $J = 2.8\text{ Hz}$, 2H), 1.48 (d, $J = 6.7\text{ Hz}$, 6H), 0.81 (d, $J = 6.7\text{ Hz}$, 6H), 0.78 – 0.72 (m, 12H); **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{NMR}$** (CDCl_3 , 101 MHz, 298K): 188.09 (d, $J = 81.7\text{ Hz}$), 185.00 (d, $J = 55.4\text{ Hz}$), 150.1, 146.0, 145.4, 140.0, 131.6, 131.6, 130.9, 130.5, 130.3, 130.0, 129.8, 128.5, 128.2, 128.0, 127.8, 125.8, 125.6, 125.1, 123.1, 28.8, 28.6, 25.9, 23.8, 23.7, 23.5, 12.77 (d, $J = 18.2\text{ Hz}$); **IR (ATR)** [cm^{-1}]: $\tilde{\nu} = 2968, 2931, 2870, 2046, 1969, 1547, 1493, 1468, 1409, 1389, 1362, 1342, 1278, 1199, 1060, 1035, 1017, 987, 937, 803, 778, 767, 757, 732, 695, 677, 612, 588, 521, 490, 462, 448, 431, 421$; **HR-MS-ESI(+)** calc. $\text{C}_{40}\text{H}_{45}\text{ClN}_2\text{Rh}^+ [\text{M}-2\text{CO}-\text{H}]^+$ 691.2321; found 691.2320.

Synthesis of **95**

To a solution of $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$ (24 mg, 0.06 mmol, 1.0 eq.) in toluene (3 mL) was added dropwise a solution of **70^{Ph}** (60 mg, 0.13 mmol, 2.0 eq.) in toluene (2 mL). Instant decolorization of the solution of **70^{Ph}** was observed upon addition. After stirring the colorless, slightly yellow solution for 1 h at room temperature, pentane (15 mL) was added to precipitate the crude product. The supernatant was decanted off and the remaining colorless solid was washed with pentane (3 x 5 mL). The solvent was removed under reduced pressure to afford **95** as beige solid (41 mg, 0.06 mmol, 49%).

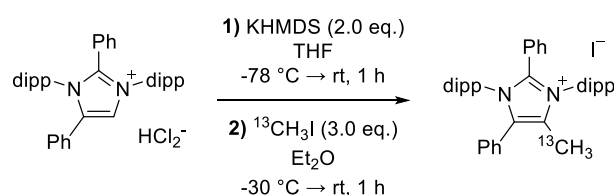
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400MHz, 298K): 7.68-7.62 (m, 1H), 7.61-7.53 (m, 3H), 7.47-7.43 (m, 2H), 7.38-7.33 (m, 3H), 7.32-7.28 (m, 2H), 2.29-2.68 (m, 4H), 2.21 (s, 2H), 1.50 (d, $J = 6.5\text{ Hz}$, 6H), 1.17 (d, $J = 6.5\text{ Hz}$, 12H), 1.05 (d, $J = 6.5\text{ Hz}$, 6H); **$^{13}\text{C-NMR}$** (CDCl_3 , 100MHz, 298K): 186.8 (d, $^1J_{\text{CRh}} = 79.3\text{ Hz}$, CO), 184.6 (d, $^1J_{\text{CRh}} = 57.0\text{ Hz}$, CO), 157.7 (triazole), 146.2, 146.0, 136.9 (triazole), 132.3, 132.3, 130.5, 130.2, 130.0, 128.8, 125.0, 124.8, 29.3, 29.0, 25.9, 25.8, 23.5, 22.6, 8.3 (d, $^1J_{\text{CRh}} = 17.5\text{ Hz}$, $\text{CH}_2\text{-Rh}$); **IR (ATR)** [cm^{-1}]: $\tilde{\nu} = 2968, 2931, 2870, 2046, 1969, 1547, 1493, 1468, 1409, 1389, 1362, 1342, 1278, 1199, 1060, 1035, 1017, 987, 937, 803, 778, 767, 757, 732, 695, 677, 612, 588, 521,$

490, 462, 448, 431, 421; **HR-MS-ESI(+)** calc. $C_{35}H_{41}N_3O_2Rh^+$ $[M-Cl]^+$ 638.2248; found 638.2246;
 $C_{34}H_{41}N_3ORh^+$ $[M-Cl-CO]^+$ 610.2299; found 610.2295.

Synthesis of **96**

To a stirred solution of $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$ (23 mg, 0.06 mmol, 1.0 eq.) in toluene (1 mL) was added a solution of **70^{Me}** (50 mg, 0.12 mmol, 2.0 eq.) in toluene (5 mL). After stirring the reaction mixture for 10 min the solvent was removed under reduced pressure. The resulting beige solid was dissolved in pentane (10 mL). The suspension was filtered over a short Celite pad and the solvent was removed under reduced pressure to afford **96** as off-white solid (43 mg, 0.07 mmol, 58%).

¹H-NMR (CDCl_3 , 400 MHz, 298 K): 7.65 – 7.55 (m, 2H), 7.39 (d, $J = 4.3$ Hz, 2H), 7.37 (d, $J = 4.3$ Hz, 2H), 2.57 (hept, $J = 6.8$ Hz, 2H), 2.49 (hept, $J = 6.8$ Hz, 2H), 2.32 (s, 3H), 1.96 (d, $J = 2.6$ Hz, 2H), 1.44 (d, $J = 6.8$ Hz, 6H), 1.27 (d, $J = 6.8$ Hz, 6H), 1.16 (d, $J = 6.8$ Hz, 6H), 1.10 (d, $J = 6.9$ Hz, 6H); **¹³C {¹H} NMR** (CDCl_3 , 101 MHz, 298 K): 186.5 (d, $^1J_{\text{CRh}} = 79.3$ Hz, CO), 184.7 (d, $^1J_{\text{CRh}} = 56.6$ Hz, CO), 156.6, 156.5, 146.2, 146.1, 135.7, 132.5, 132.2, 130.0, 129.5, 124.9, 124.9, 29.3, 28.8, 25.8, 25.1, 23.7, 23.5, 11.2, 7.0 (d, $^1J_{\text{CRh}} = 17.5$ Hz, $\text{CH}_2\text{-Rh}$); **IR (ATR)** [cm^{-1}]: $\tilde{\nu} = 2958, 2927, 2869, 2046, 1962, 1572, 1465, 1386, 1372, 1344, 1193, 1161, 1061, 1038, 1011, 937, 803, 771, 747, 608, 590, 522, 470, 434$; **HR-MS-ESI(+)** calc. $\text{C}_{30}\text{H}_{39}\text{N}_3\text{O}_2\text{Rh}^+ [\text{M}-\text{Cl}]^+$ 576.2092; found 576.2095.

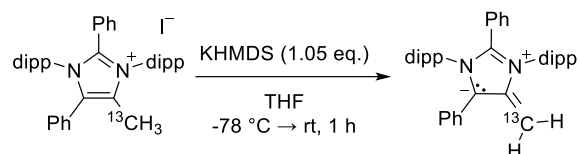
Synthesis of ¹³C-labelled **69***

To a mixture of solid $\text{aNHC-H}^+\text{HCl}_2^-$ (**68**) (2.00 g, 3.26 mmol, 1.0 eq.) and solid KHMDS (1.30 g, 6.52 mmol, 2.0 eq.) was added pre-cooled THF (40 mL) at -78 °C. After stirring at -78 °C for 5 minutes the solution was warmed up to room temperature and stirred for 1 h. The solvent was removed in vacuo. The green/yellow residue was extracted with pentane (3x 20 mL), the solvent removed under reduced pressure and the resulting yellow solid dissolved in 40 mL Et_2O . The yellow solution was added dropwise to a solution of $^{13}\text{CH}_3\text{I}$ (608 μL , 9.78 mmol, 3.0 eq.) in Et_2O (40 mL) at -30 °C. After stirring the white suspension for 10 minutes at -30 °C and 30 min at room temperature the supernatant was removed by filtration and the colorless solid was washed with Et_2O (4x 15 mL). The remaining solvent was removed under reduced pressure to afford ¹³C labelled **69*** as a colorless solid (1.89 g, 3.26 mmol, 85%). The spectral data is in agreement with the non-labeled compound.

¹H-NMR (CD_3CN , 700 MHz, 298 K): 7.69 (t, $J = 7.9$ Hz, 1H, Dipp-H), 7.58 (t, $J = 7.8$ Hz, 1H, Dipp-H), 7.50 (d, $J = 7.8$ Hz, 2H, Dipp-H), 7.48-7.44 (m, 1H, Ar-H), 7.44-7.40 (m, 3H, Ar-H), 7.33 (d, $J = 7.8$ Hz, 2H, Dipp-H), 7.32-7.30 (m, 2H, Ar-H), 7.26-7.23 (m, 2H, Ar-H), 7.03-7.00 (m, 2H, Ar-H), 2.62 (sept., $J = 6.6$ Hz, 2H, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.55 (sept., $J = 6.6$ Hz, 2H, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.29 (d, $J_{^{13}\text{C}-^1\text{H}} = 131$ Hz, 3H, $\text{MIC-}^{13}\text{CH}_3$), 1.27 (d, $J = 6.7$ Hz, 6H, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 0.96 (d, $J = 6.7$ Hz, 6H, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 0.87-0.82 (m, 12H, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); **¹³C-NMR** (CD_3CN , 150 MHz, 298 K): 146.6 (s, Dipp-C), 146.2 (s, Dipp-C), 145.1 (s,

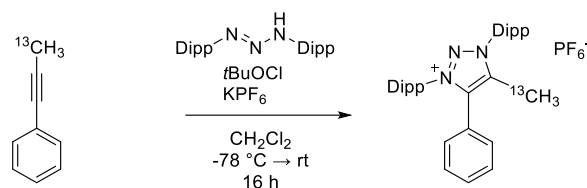
$C_{\text{imidazole}}$), 134.0 (d, $J_{13\text{C}-13\text{C}} = 4.3$ Hz, $C_{\text{imidazole}}$), 133.6 (s, Ar-CH), 133.5 (s, Ar-CH), 133.2 (s, Ar-CH), 132.2 (d, $J_{13\text{C}-13\text{C}} = 53.0$ Hz, $C_{\text{imidazole}}$), 131.4 (s, Ar-CH), 131.2 (s, Ar-CH), 130.9 (s, Ar-CH), 129.9 (s, Ar-CH), 129.9 (s, Ar-C), 129.8 (s, Ar-CH), 129.3 (s, Ar-C), 127.0 (s, Ar-CH), 127.0 (s, Ar-CH), 126.1 (s, Ar-C), 122.1 (s, Ar-C), 29.7 (s, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 29.6 (s, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 25.0 (s, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 24.3 (s, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 24.0 (s, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 23.5 (s, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 11.1 (s, $^{13}\text{CH}_3$).

Synthesis of ^{13}C -labelled **71***



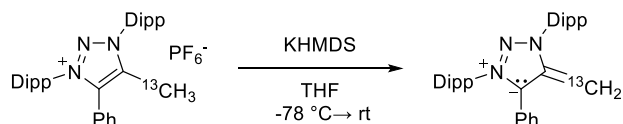
To a mixture of solid ^{13}C -labelled **69*** (420 mg, 0.61 mmol, 1.0 eq.) and KHMDS (128 mg, 0.65 mmol, 1.05 eq.) was added pre-cooled THF (20 mL) at -78 °C. The reaction mixture turned green instantly. The reaction was stirred for 30 minutes at -78 °C and 1 h at room temperature. The solvent was removed under reduced pressure and the remaining green solid was extracted with toluene (2x 10 mL). After removing the solvent, the crude product was washed with cold (-20 °C) pentane (5 mL) and dried under reduced pressure to afford ^{13}C -labelled **71*** as a dark green solid (275 mg, 0.49 mmol, 81%). The spectral data is in agreement with the non-labeled compound.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz, 298 K): 7.39-7.35 (m, 2H, Ar-H), 7.27-7.23 (m, 1H, Ar-H), 7.21-7.16 (m, 3H, Ar-H), 7.03-6.98 (m, 4H, Ar-H), 6.83-6.79 (m, 2H, Ar-H), 6.76-6.71 (m, 1H, Ar-H), 6.60-6.55 (m, 2H, Ar-H), 6.51-6.47 (m, 1H, Ar-H), 4.01 (d, $J_{1\text{H}-13\text{C}} = 164$ Hz, 1H, $\text{aNH}=\text{C}^{13}\text{H}_2$), 3.57 (sept., $J = 6.8$ Hz, 2H, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.32 (sept., $J = 6.8$ Hz, 2H, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.73 (d, $J_{1\text{H}-13\text{C}} = 160$ Hz, 1H, $\text{aNH}=\text{C}^{13}\text{H}_2$), 1.51 (d, $J = 6.8$ Hz, 6H, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.10 (d, $J = 6.8$ Hz, 6H, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 0.89 (d, $J = 6.8$ Hz, 6H, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 0.88 (d, $J = 6.8$ Hz, 6H, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); **$^{13}\text{C-NMR}$** (C_6D_6 , 150 MHz, 298 K): 147.6 (s, Ar-C), 147.1 (d, $J_{13\text{C}-13\text{C}} = 81$ Hz, $C_{\text{imidazole}}$), 145.9 (s, Ar-C), 133.9 (s, Ar-C), 133.4 (s, Ar-C), 133.0 (s, Ar-C), 130.7 (s, Ar-CH), 130.0 (s, Ar-CH), 129.2 (s, Ar-CH), 127.1 (s, Ar-CH), 126.0 (s, Ar-CH), 125.5 (s, Ar-CH), 125.5 (s, Ar-CH), 125.3 (s, Ar-CH), 124.8 (s, Ar-C), 122.4 (s, Ar-CH), 107.6 (d, $J_{13\text{C}-13\text{C}} = 4.0$ Hz, $C_{\text{imidazole}}$), 48.0 (s, $=^{13}\text{CH}_2$), 29.3 (s, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 28.9 (s, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 25.2 (s, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 23.8 (s, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 23.5 (s, 2x- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$).

Synthesis of ^{13}C -labeled **60**^{Ph*}

To a solution of triazene (1.80 g, 4.9 mmol, 1.0 eq.) and KPF_6 (1.40 g, 7.6 mmol, 1.5 eq.) in CH_2Cl_2 (50 mL) was added *t*-BuOCl (820 mg, 7.6 mmol, 1.5 eq.) at -78°C . After stirring the mixture for 30 minutes under exclusion of light, ^{13}C -labeled prop-1-yn-1-ylbenzene (770 mg, 6.57 mmol, 1.3 eq.) was added. The solution was warmed up to room temperature overnight, filtrated over a glass frit and the solvent removed under reduced pressure. The resulting reddish solid was redissolved in little CH_2Cl_2 (10 mL) and precipitated by the addition of Et_2O (150 mL). This procedure was repeated twice. The remaining solid was dissolved in THF (40 mL) and evaporated under reduced pressure to remove remaining CH_2Cl_2 . The solid was washed with Et_2O , filtered and dried under reduced pressure to give the desired product as colorless solid (1.95 g, 3.1 mmol, 64%). The spectral data is in agreement with non-labeled compound.

^1H NMR (600 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 7.72 (t, J = 7.9 Hz, 1H, Ar-H), 7.61 (t, J = 7.8 Hz, 1H, Ar-H), 7.48 (d, J = 7.9 Hz, 2H, Ar-H), 7.47 – 7.41 (m, 5H, Ar-H), 7.33 (d, J = 7.9 Hz, 2H, Ar-H), 2.52 (d, 1J (^1H , ^{13}C) = 133.2 Hz, 3H, $^{13}\text{CH}_3$), 2.32 (hept., J = 6.7 Hz, 4H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.36 (d, J = 6.7 Hz, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.19 (d, J = 6.8 Hz, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.15 (d, J = 6.8 Hz, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.05 (d, J = 6.7 Hz, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); **^{13}C NMR** (150 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 145.8 (Ar- C_q), 145.6 (Ar- C_q), 142.9 ($^2J_{^{13}\text{C}-^1\text{H}}$ = 4.2 Hz, triaz- C_q), 140.8 ($^1J_{^{13}\text{C}-^1\text{H}}$ = 50 Hz, triaz- C_q), 133.6 (Ar-CH), 133.3 (Ar-CH), 132.0 (Ar-CH), 129.8 (Ar-CH), 129.7 (Ar-CH), 129.2 (Ar- C_q), 128.5 (Ar- C_q), 125.5 (Ar-CH), 125.2 (Ar-CH), 121.4 (Ar- C_q), 29.6 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 29.4 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 25.7 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 25.3 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 23.2 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 22.5 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 10.0 (triaz- $^{13}\text{CH}_3$).

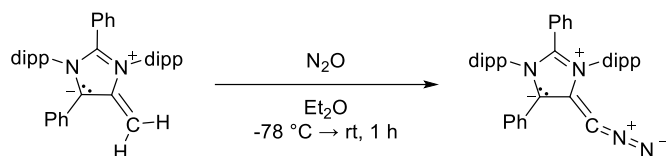
Synthesis of ^{13}C -labeled **70^{Ph*}**

The corresponding triazolium PF_6 salt (900 mg, 1.44 mmol, 1.0 eq.) and KHMDS (290 mg, 1.44 mmol, 1.0 eq.) were mixed as solids and cooled to $-78\text{ }^\circ\text{C}$. THF (40 mL) was added, leading to an instantaneous change of color to dark purple. The reaction mixture was stirred for 15 minutes at $-78\text{ }^\circ\text{C}$ and 1 h at ambient temperature. After removing the solvent under reduced pressure, the product was extracted with pentane (filter cannula, 40 ml and 2 x 20 mL). The solvent was removed under reduced pressure, furnishing the desired ^{13}C labeled mNHO **1a** as a dark purple solid (600 mg, 1.25 mmol, 87%). The spectral data is in agreement with the non-labeled compound.

^1H NMR (600 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 7.46 – 7.38 (m, 2H, Ar-H), 7.31 (dd, $J = 8.5, 6.9$ Hz, 1H, Ar-H), 7.25 (d, $J = 7.2$ Hz, 2H, Ar-H), 7.18 – 7.12 (m, 1H, Ar-H), 6.98 (d, $J = 7.8$ Hz, 2H, Ar-H), 6.96 – 6.90 (m, 2H, Ar-H), 6.79 (t, $J = 7.4$ Hz, 1H, Ar-H), 3.69 (d, $^1J(^1\text{H}, ^{13}\text{C}) = 158.9$ Hz, 1H, $^{-13}\text{CH}_3$), 3.55 (hept., $J = 6.9$ Hz, 2H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.16 (hept., $J = 6.9$ Hz, 2H; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.85 (t, $^1J(^1\text{H}, ^{13}\text{C}) = 158.9$ Hz, 1H, $^{-13}\text{CH}_3$), 1.47 (d, $J = 6.9$ Hz, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.30 (d, $J = 6.9$ Hz, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.20 (d, $J = 6.9$ Hz, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 0.90 (d, $J = 6.8$ Hz, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); **^{13}C NMR** (151 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 148.6 (Ar- C_q), 147.4 (d, $^1J(^{13}\text{C}, ^{13}\text{C}) = 81.2$ Hz, triaz- C_q), 146.0 (Ar- C_q), 133.3 (Ar- C_q), 133.1 (Ar- C_q), 131.1 (Ar-CH), 130.5 (Ar-CH), 129.8 (Ar- C_q), 128.5 (Ar-CH), 126.1 (Ar-CH), 125.7 (Ar-CH), 124.8 (Ar-CH), 124.5 (Ar-CH), 120.0 (d, $^2J(^{13}\text{C}, ^{13}\text{C}) = 4.5$ Hz, triaz- C_q), 45.9 (triaz= $^{13}\text{CH}_2$), 29.1 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 29.1 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 25.9 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 24.6 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 23.7 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 22.7 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$).

8.7 Synthesis and reactivity of isolable diazoalkenes

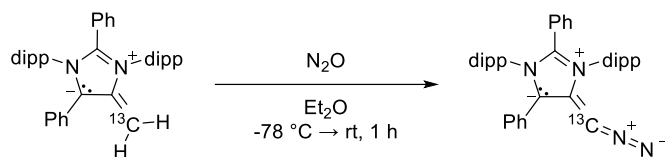
Synthesis of **105**



Opt1: In a Teflon capped pressure flask **71** (330 mg, 594 μmol) was dissolved in pentane (20 mL). The solution was cooled to $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ and 1 atm N_2O was added. The flask was sealed, stirred for 15 minutes and warmed up to room temperature. The dark green solution slowly turned first brown then dark violet over the course of 1 h. The red precipitate was filtered off and washed twice with pentane (3 x 10 mL). The solvent was removed under reduced pressure to afford diazoolefin **105** (143 mg, 246 μmol , 41%; considering the theoretical 2:1 stoichiometry the yield is 82%) as a fine red powder. Crystalline samples were obtained from a Et_2O :pentane mixture (1:3).

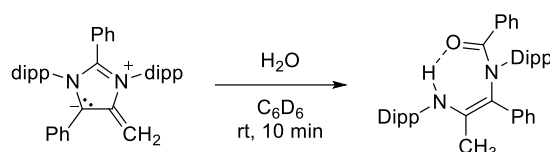
Opt2: The reaction can also be performed in Et_2O at room temperature. In this case the solvent needs to be evaporated and the remaining solid washed several times with pentane to separate **3** (which is soluble in pentane) from **105**. Similar purity of **105** is obtained, however due to repeatedly washing with pentane, Opt1 leads to higher yields.

m.p. $135\text{ }^{\circ}\text{C}$; **$^1\text{H-NMR}$** (CDCl_3 , 500 MHz, 298 K): 7.64-7.62 (m, 2H, $\text{C}_{\text{Ar-H}}$), 7.26 (t, $J = 7.8\text{ Hz}$, 1H, $\text{C}_{\text{Ar-H}}$), 7.09 (d, $J = 7.8\text{ Hz}$, 2H, $\text{C}_{\text{Ar-H}}$), 7.09-7.05 (m, 3H, $\text{C}_{\text{Ar-H}}$), 6.93-6.91 (m, 2H, $\text{C}_{\text{Ar-H}}$), 6.88-6.86 (m, 1H, $\text{C}_{\text{Ar-H}}$), 6.85 (d, $J = 7.8\text{ Hz}$, 2H, $\text{C}_{\text{Ar-H}}$), 6.55-6.50 (m, 3H, $\text{C}_{\text{Ar-H}}$), 3.12 (sept., $J = 6.8\text{ Hz}$, 2H, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.90 (sept., $J = 6.8\text{ Hz}$, 2H, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.58 (d, $J = 6.8\text{ Hz}$, 6H, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 0.99 (d, $J = 6.8\text{ Hz}$, 6H, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 0.74 (d, $J = 6.8\text{ Hz}$, 6H, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 0.73 (d, $J = 6.8\text{ Hz}$, 6H, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); **$^{13}\text{C-NMR}$** (C_6D_6 , 150 MHz, 298 K): 146.6 (s, Dipp-Cq), 145.7 (s, Dipp-Cq), 142.8 (s, C-ring), 135.7 (s, C-ring), 132.4 (s, Dipp-Cq), 131.7 (s, Dipp-Cq), 131.2 (s, Dipp-CH), 131.0 (s, Dipp-CH), 129.6 (s, Ar-CH), 129.5 (s, Ar-CH), 129.4 (s, Ar-CH), 129.0 (s, Ar-C), 126.7 (s, Ar-CH), 125.4 (s, Ar-CH), 124.8 (s, Ar-CH), 123.9 (s, Ar-C), 122.8 (s, C-ring), 31.1 ($\text{C}=\text{N}=\text{N}$), 29.9 (s, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 29.0 (s, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 25.0 (s, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 23.9 (s, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 23.5 (s, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 23.1 (s, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); **$^{15}\text{N-NMR}$** (60 MHz, d_8 -THF, 298K): 282.4, 256.7, 175.6, 173.6; **IR** [cm^{-1}]: $\tilde{\nu} = 2963, 2869, 1944, 1549, 1472, 1385, 1263, 1177, 1056, 936, 802, 749, 691, 569$; **UV-VIS**: $\lambda_{\text{max}} = 411\text{ nm}$ ($\epsilon = 8937\text{ cm}^{-1}\text{M}^{-1}$), 529 nm ($\epsilon = 4865\text{ cm}^{-1}\text{M}^{-1}$); **HR-MS-ESI(+)** calc. $\text{C}_{80}\text{H}_{89}\text{N}_8^+$ [$2\text{M}+\text{H}$] $^+$ 1161.7205; found 1161.7198.

Synthesis of ^{13}C -labelled **105***

The synthesis was performed identical to **2** but with ^{13}C -labelled **1**, a similar yield was obtained.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 950 MHz, 298 K): 7.64-7.62 (m, 2H, $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H}$), 7.26 (t, $J = 7.8$ Hz, 1H, $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H}$), 7.09 (d, $J = 7.8$ Hz, 2H, $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H}$), 7.09-7.05 (m, 3H, $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H}$), 6.93-6.91 (m, 2H, $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H}$), 6.88-6.86 (m, 1H, $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H}$), 6.85 (d, $J = 7.8$ Hz, 2H, $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H}$), 6.55-6.50 (m, 3H, $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H}$), 3.12 (sept., $J = 6.8$ Hz, 2H, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.90 (sept., $J = 6.8$ Hz, 2H, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.58 (d, $J = 6.8$ Hz, 6H, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 0.99 (d, $J = 6.8$ Hz, 6H, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 0.74 (d, $J = 6.8$ Hz, 6H, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 0.73 (d, $J = 6.8$ Hz, 6H, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); **$^{13}\text{C-NMR}$** (C_6D_6 , 240 MHz, 298 K): 146.6 (s, Dipp-Cq), 145.7 (s, Dipp-Cq), 142.8 (d, $^1J(^{13}\text{C}-^{13}\text{C}) = 65.6$ Hz, C-ring), 135.7 (s, C-ring), 132.4 (s, Dipp-Cq), 131.7 (s, Dipp-Cq), 131.2 (s, Dipp-CH), 131.0 (s, Dipp-CH), 129.6 (s, Ar-CH), 129.5 (s, Ar-CH), 129.4 (s, Ar-CH), 129.0 (s, Ar-C), 126.7 (s, Ar-CH), 125.4 (s, Ar-CH), 124.8 (s, Ar-CH), 123.9 (s, Ar-C), 122.8 (d, $^2J(^{13}\text{C}-^{13}\text{C}) = 4.4$ Hz, C-ring), 31.1 (C=N=N), 29.9 (s, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 29.0 (s, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 25.0 (s, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 23.9 (s, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 23.5 (s, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 23.1 (s, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$).

Synthesis of **106**

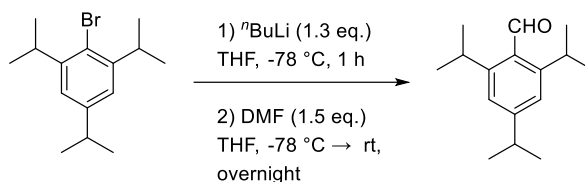
Synthesis protocol 1:

106 was obtained as a 1:1 byproduct in the synthesis of **105**. In a Teflon capped pressure flask **71** (330 mg, 594 μmol) was dissolved in pentane (20 mL). The solution was cooled to -78 $^\circ\text{C}$ and 1 atm N_2O was added. The flask was sealed, stirred for 15 minutes and warmed up to room temperature. The dark green solution slowly turned first brown then dark violet over the course of 1 h. The red precipitate was filtered off (diazolefene) and washed twice with pentane (3 x 10 mL). The solvent of the combined pentane extracts was removed in vacuo. The residue was redissolved in a minimal amount of pentane (1 mL) and HMDSO (10 mL) was added. The resulting precipitate was washed with HMDSO (3 x 5 mL). The precipitation and washing steps were repeated twice. After removing the solvent under reduced pressure **106** (110 mg, 192 μmol , 32%) was obtained as a colorless solid.

Synthesis protocol 2:

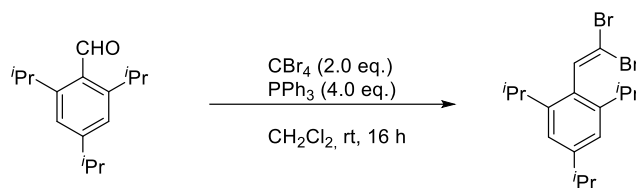
To a solution of **71** (10 mg, 18 μmol) in C_6D_6 (1 mL) was added degassed H_2O (50 μL). The mixture was shaken vigorously until the dark green color of **71** disappeared completely (1 min). The colorless solution was dried over Na_2SO_4 and a ^1H NMR spectrum was measured, being identical to the spectroscopic data obtained for **103**.

m.p. 205 $^\circ\text{C}$; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 600 MHz, 298 K): 7.76 (d, $J = 8.1$ Hz, 2H, Ar-H), 7.55-7.52 (m, 1H, Ar-H), 7.46-7.39 (m, 4H, Ar-H), 7.39-7.36 (m, 2H, Ar-H), 7.35-7.31 (m, 4H, Ar-H), 7.31-7.24 (m, 2H, Ar-H), 6.89 (d, $J = 7.7$ Hz, 1H, Ar-H), 5.69 (s, NH), 4.11 (sept., $J = 6.7$ Hz, 1H, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 4.06 (sept., $J = 6.7$ Hz, 1H, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.84 (sept., $J = 6.7$ Hz, 1H, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.69 (sept., $J = 6.7$ Hz, 1H, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.75 (d, $J = 6.7$ Hz, 3H, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.70 (d, $J = 6.7$ Hz, 3H, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.55 (d, $J = 6.7$ Hz, 3H, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.51 (d, $J = 6.7$ Hz, 3H, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.48 (d, $J = 6.7$ Hz, 3H, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.44 (s, 3H, $-\text{CH}_3$), 1.42 (d, $J = 6.7$ Hz, 3H, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 0.32 (d, $J = 6.7$ Hz, 3H, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), -0.01 (d, $J = 6.7$ Hz, 3H, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 150 MHz, 298 K): 167.2 (s, C-amide), 147.7 (s, Ar-C), 147.0 (s, Ar-C), 146.9 (s, Ar-C), 146.8 (s, Ar-C), 138.8 (s, Ar-C), 137.8 (s, Ar-C), 137.4 (s, Ar-C), 136.1 (s, C-endiamine), 135.4 (s, Ar-C), 130.5 (s, Ar-CH), 130.3 (s, 2 Ar-CH), 128.7 (s, Ar-CH), 128.2 (s, Ar-CH), 127.5 (s, Ar-CH), 127.2 (s, Ar-CH), 126.8 (s, Ar-CH), 124.9 (s, Ar-CH), 124.7 (s, Ar-CH), 123.7 (s, Ar-CH), 123.2 (s, Ar-CH), 111.9 (s, C-endiamine), 28.4 (s, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 28.1 (s, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 28.0 (s, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 27.7 (s, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 25.6 (s, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 25.6 (s, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 25.5 (s, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 24.8 (s, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 23.6 (s, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 23.5 (s, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 23.5 (s, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 23.2 (s, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 17.3 (s, $-\text{CH}_3$); **IR** [cm^{-1}]: $\tilde{\nu} = 2962$, 1623, 1444, 1382, 1348, 1304, 1263, 925, 802, 773, 749, 713, 703, 691, 628; **HR-MS-ESI(+)** calc. $\text{C}_{40}\text{H}_{49}\text{N}_2\text{O}^+$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 573.3839; found 573.3845.

Synthesis of 2,4,6-Triisopropylbenzaldehyde (**113a**)

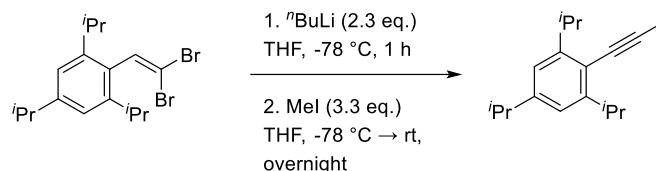
Under an atmosphere of argon, 1-bromo-2,4,6-triisopropylbenzene (10.0 g, 35.3 mmol) is dissolved in THF (60 mL). The solution is cooled to -78 $^\circ\text{C}$ and *n*-BuLi (2.5 M in hexane, 18.4 mL, 45.9 mmol) is added dropwise over a period of 10 min. The solution is stirred for 1 h, then dry DMF (4.10 mL, 3.87 g, 52.9 mmol) is added in one portion. The solution is slowly warmed to ambient temperature overnight and poured into 1M HCl (100 mL). After vigorously stirring the mixture for 1 h the phases are separated and the organic phase is washed with water (2×100 mL) and brine (100 mL) and dried over Na_2SO_4 . After removing the solvent under reduced pressure the crude product is purified by column chromatography (silica, pentane:EtOAc 100:1). The aldehyde **113** (5.0 g, 61%) is obtained as a colorless oil that solidifies upon cooling at -20 $^\circ\text{C}$.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 10.66 (s, 1 H), 7.11 (s, 2 H), 3.61 (hept, $J = 6.8$ Hz, 2 H), 2.92 (hept, $J = 6.9$ Hz, 1 H), 1.28 (d, $J = 6.1$ Hz, 12 H), 1.26 (d, $J = 6.2$ Hz, 6 H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 195.2 (CHO), 153.7 (C_q , Ar), 150.6 (C_q , Ar), 130.4 (C_q , Ar), 121.7 (CH, Ar), 34.8 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 28.9 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 24.3 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 23.9 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$). The spectroscopic data are in agreement with those reported in the literature.^[348]

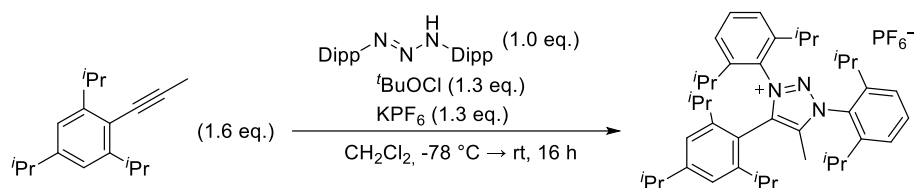
Synthesis of **114**

Under an atmosphere of argon, CBr_4 (14.3 g, 43.0 mmol) is added to a solution of PPh_3 (22.6 g, 86.1 mmol) in CH_2Cl_2 (40 mL) at 0°C . After 15 min a solution of aldehyde **113** (5.0 g, 21.5 mmol) in CH_2Cl_2 (25 mL) is added and the reaction mixture is stirred overnight at ambient temperature. Silica is added to the brown suspension before the solvent is removed under reduced pressure. The mixture is layered on top of a silica plug (5 - 10 cm height). The product is eluted with pentane (2×250 mL). Removing the solvent under reduced pressure furnishes *gem*-dibromoolefin **114** as colorless crystals (7.5 g, 19.3 mmol, 90%).

m.p. 68°C ; $^1\text{H NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 7.44 (s, 1 H, ArH), 7.02 (s, 2 H, ArH), 3.02 (hept, $J = 6.9$ Hz, 2 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.91 (hept, $J = 6.9$ Hz, 2 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.30-1.27 (m, 12 H, $2 \times \text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.17 (d, $J = 6.9$ Hz, 6 H); $^{13}\text{C NMR}$ (150 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 149.3 (C_q , Ar), 146.1 (C_q , Ar), 137.5 ($\text{C}=\text{CBr}_2$), 131.0 (C_q , Ar), 121.0 (CH, Ar), 93.2 ($=\text{CBr}_2$), 34.4 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 31.00 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 24.3 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 24.1 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 23.7 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); **HR-MS-ESI(+)** m/z calcd. for $\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{Br}^+$ [$\text{M}-\text{Br}$] $^+$ 307.1056; found 307.1053.

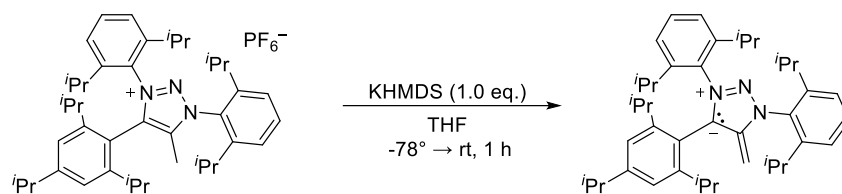
Synthesis of **115**

The dibromoolefin **114** (2.5 g, 6.44 mmol) is dissolved in THF (40 mL) and cooled to -78°C . At this temperature $n\text{BuLi}$ (5.9 mL, 14.8 mmol) is added dropwise over a period of 15 min. The reaction is stirred for 1 h at -78°C followed by addition of methyl iodide (1.32 mL, 3.0 g, 21.3 mmol, 3.3 equiv.). After warming the solution to room temperature overnight, water is added (50 mL) and the organic phase is washed with water (100 mL) and brine (100 mL). The organic phase is dried with Na_2SO_4 , concentrated under reduced pressure and purified by column chromatography (silica, pentane) furnishing alkyne **115** (1.35 g, 86 %) as colorless solid; **m.p.** $25-30^\circ\text{C}$; $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 6.95 (s, 2 H, ArH), 3.50 (hept, $J = 6.9$ Hz, 2 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.88 (hept, $J = 6.9$ Hz, 1 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.13 (s, 3 H, alkyne- CH_3), 1.25 (d, $J = 6.9$ Hz, 12 H, $2 \times \text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.25 (d, $J = 6.9$ Hz, 6 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); $^{13}\text{C NMR}$ (126 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 150.5 (C_q , Ar), 148.2 (C_q , Ar), 120.2 (CH, Ar), 119.4 (C_q , Ar), 92.6 (alkyne- CCH_3), 76.6 (alkyne- CAR), 34.6 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 31.8 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 24.1 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 23.5 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 4.8 (alkyne- CH_3); IR [cm^{-1}]: 2868, 1605, 1560, 1464, 1381, 1361, 1318, 1105, 942, 875, 770, 652; **HR-MS-ESI(+)** m/z calcd. for $\text{C}_{18}\text{H}_{27}^+$ [$\text{M}+\text{H}$] $^+$ 243.2107; found 243.2106.

Synthesis of **116**

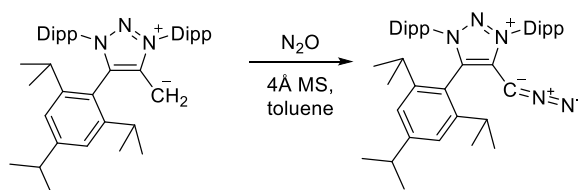
To a solution of triazene (**942** mg, 2.58 mmol, 1.0 equiv.) in CH_2Cl_2 (25 mL) is added $t\text{BuOCl}$ (380 μL , 3.35 mmol, 1.3 equiv.) and KPF_6 (616 mg, 3.35 mmol, 1.3 equiv.) at $-78\text{ }^\circ\text{C}$. After stirring the mixture for 30 minutes under exclusion of light, alkyne **115** (1.0 g, 4.13 mmol, 1.6 equiv.) is added in one portion. The solution is warmed up to room temperature overnight, filtrated over a glass frit, the solvent removed under reduced pressure and the resulting reddish solid is stirred with 100 mL Et_2O for 1 h. Filtration and drying under reduced pressure furnishes triazolium hexafluorophosphate **116** (1.30 g, 1.73 mmol, 67 %) as a colorless solid.

m.p. $267\text{ }^\circ\text{C}$; **$^1\text{H NMR}$** (500 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 7.78 (t, $J = 7.9$ Hz, 1 H, ArH), 7.61 (t, $J = 7.9$ Hz, 1 H, ArH), 7.53 (d, $J = 7.9$ Hz, 2 H, ArH), 7.35 (d, $J = 7.9$ Hz, 2 H, ArH), 7.13 (s, 2 H, ArH), 2.92 (hept, $J = 6.9$ Hz, 1 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.39 (s, 3 H, CH_3), 2.30 (hept, $J = 6.8$ Hz, 2 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.16 (hept, $J = 6.8$ Hz, 4 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.38 (d, $J = 6.9$ Hz, 6 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.28 (d, $J = 6.8$ Hz, 6 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.23 (d, $J = 7.0$ Hz, 6 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.18 (d, $J = 6.7$ Hz, 6 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.13 (d, $J = 6.8$ Hz, 6 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 0.93 (d, $J = 6.6$ Hz, 6 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 0.92 (d, $J = 6.6$ Hz, 6 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); **$^{13}\text{C NMR}$** (126 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 154.6 (C_q , Ar), 149.1 (C_q , Ar), 145.3 (C_q , Ar), 145.0 (C_q , Ar), 143.6 (C_q , triaz), 142.1 (C_q , triaz), 134.2 (CH, Ar), 133.3 (CH, Ar), 130.2 (C_q , Ar), 128.1 (C_q , Ar), 126.0 (CH, Ar), 125.9 (CH, Ar), 123.6 (CH, Ar), 115.1 (C_q , Ar), 34.6 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 31.7 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 30.3 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 29.9 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 26.6 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 26.5 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 25.1 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 23.7 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 23.5 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 22.7 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 21.6 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 11.4 (CH_3); **IR** [cm^{-1}]: 2969, 1607, 1465, 1390, 1222, 1103, 1058, 919, 833, 758, 557; **HR-MS-ESI(+)** m/z calcd. for $\text{C}_{42}\text{H}_{60}\text{N}_3^+$ $[\text{M}]^+$ 606.4782; found 606.4779.

Synthesis of **117**

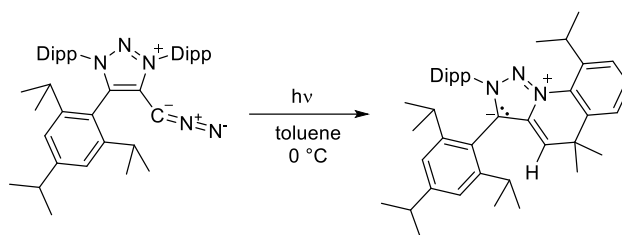
Triazolium hexafluorophosphate **116** (1.00 g, 1.33 mmol) and KHMDS (279 mg, 1.40 mmol) are mixed as solids and cooled to $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$. THF (40 mL) is added, leading to an instantaneous change of color to dark purple. The reaction mixture is stirred for 15 min at $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ and 1 h at ambient temperature. After removing the solvent under reduced pressure, the product is extracted with pentane ($3 \times 20\text{ mL}$). The solvent is removed under reduced pressure, furnishing the desired mNHO **118** as a dark purple solid (720 mg, 89%).

m.p. $161\text{ }^{\circ}\text{C}$ (dec.); **$^1\text{H NMR}$** (600 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 7.31–7.27 (m, 1 H, ArH), 7.23 (d, $J = 7.7\text{ Hz}$, 2 H, ArH), 7.07 (s, 2 H, ArH), 7.05 (d, $J = 8.2\text{ Hz}$, 1 H, ArH), 6.96 (d, $J = 7.8\text{ Hz}$, 2 H, ArH), 3.52 (hept, $J = 6.8\text{ Hz}$, 2 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.38 (hept, $J = 6.7\text{ Hz}$, 2 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.16 (hept, $J = 6.8\text{ Hz}$, 2 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.76 (d, $J = 1.5\text{ Hz}$, 1 H, CH_2), 2.72 (hept, $J = 7.1\text{ Hz}$, 1 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.62 (d, $J = 1.5\text{ Hz}$, 1 H, CH_2), 1.44 (d, $J = 6.9\text{ Hz}$, 6 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.42 (d, $J = 6.7\text{ Hz}$, 6 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.34 (d, $J = 6.9\text{ Hz}$, 6 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.23 (d, $J = 6.8\text{ Hz}$, 6 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.15 (d, $J = 6.9\text{ Hz}$, 6 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.04 (d, $J = 6.8\text{ Hz}$, 6 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 0.96 (d, $J = 6.8\text{ Hz}$, 6 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); **$^{13}\text{C NMR}$** (151 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 151.6 (C_q , triaz), 150.6 (C_q , Ar), 149.7 (C_q , Ar), 148.8 (C_q , Ar), 145.9 (C_q , Ar), 133.9 (C_q , Ar), 133.6 (C_q , Ar), 130.4 (CH, Ar), 130.2 (CH, Ar), 124.8 (CH, Ar), 124.7 (CH, Ar), 124.0 (C_q , Ar), 122.6 (CH, Ar), 119.2 (C_q , triaz), 46.5 (CH_2), 34.6 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 31.3 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 29.8 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 29.3 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 27.3 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 27.1 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 24.8 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 24.1 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 23.9 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 23.1 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 21.9 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); **IR** [cm^{-1}]: 2961, 2867, 1579, 1462, 1382, 1361, 1334, 1252, 1144, 1106, 1057, 1007, 935, 876, 799, 775, 754, 557; **HR-MS-ESI(+)** m/z calcd. for $\text{C}_{42}\text{H}_{60}\text{N}_3^+$ 606.4782 [M+H] $^+$; 606.4783 found.

Synthesis of **118**

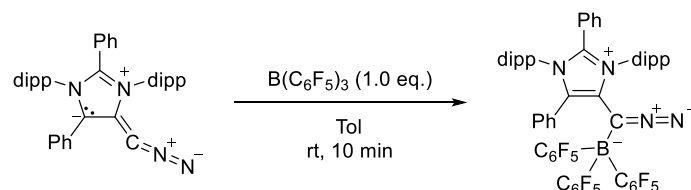
Under an argon atmosphere, **118** (360 mg, 594 μmol , 1.0 eq) was dissolved in diethyl ether (40 mL) and 300 mg thoroughly activated 4 Å molecular sieves were added. The solution was cooled to $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ and the inert gas was exchanged for 1 atm. N_2O , by evacuating the schlenk flask until gas evolution from the solution ceased and repressurizing it with N_2O (quality 5.0 from Messner). The flask was closed and warmed up to room temperature. Stirring the solution for 16 h led to a change of color from dark violet over brown to bright orange. The solution was filtered off and the remaining residue was washed four times with toluene (4 x 20 mL). The concentrated *in vacuo* furnishing an orange solid. The crude product was washed twice with pentane (2 x 5 mL). Drying under reduced pressure led to the product (**118**, 280 mg, 0.44 mmol, 75%) as a yellow solid.

m.p. $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ decomp.; **$^1\text{H NMR}$** (600 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 7.31 (t, $J = 7.8$ Hz, 1H, Ar-H), 7.18 – 7.16 (m, 2H, Ar-H), 7.08 (s, 2H, Ar-H), 7.04 (t, $J = 7.8$ Hz, 1H, Ar-H), 6.90 (d, $J = 7.8$ Hz, 2H, Ar-H), 3.06 (hept, $J = 6.8$ Hz, 4H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.72 (hept, $J = 6.9$ Hz, 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.55 (d, $J = 6.7$ Hz, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.52 (d, $J = 6.8$ Hz, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.24 (d, $J = 6.9$ Hz, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.13 (d, $J = 6.9$ Hz, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.08 (d, $J = 6.8$ Hz, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 0.97 (d, $J = 6.7$ Hz, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 0.87 (d, $J = 6.7$ Hz, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); **$^{13}\text{C NMR}$** (151 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 154.0 (triaz-C_q), 151.4 (Ar-C_q), 150.1 (Ar-C_q), 147.3 (Ar-C_q), 145.7 (Ar-C_q), 132.8 (Ar-C_q), 132.5 (triaz-C_q), 132.1 (Ar-C_q), 131.6 (Ar-CH), 131.4 (Ar-CH), 125.0 (Ar-CH), 124.4 (Ar-CH), 122.4 (Ar-CH), 120.9 (Ar-C_q), 34.6 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 34.3 (triaz=C=N₂), 31.9 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 29.9 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 29.8 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 26.6 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 26.2 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 24.3 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 24.1 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 23.9 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 23.1 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 21.7 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); **$^{15}\text{N NMR}$** (61 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 324.18, 285.41, 259.04, 243.47, 226.12; **IR** [cm^{-1}]: $\tilde{\nu}$ = 2961, 1959 (ν_{s} C=N=N), 1540, 1459, 1383, 1161, 1130, 979, 804, 752; **HR-MS-ESI(+)** calc. $\text{C}_{84}\text{H}_{115}\text{N}_{10}^+$ [2M+H]⁺ 1263.9301; found 1263.9422.

Synthesis of **119**

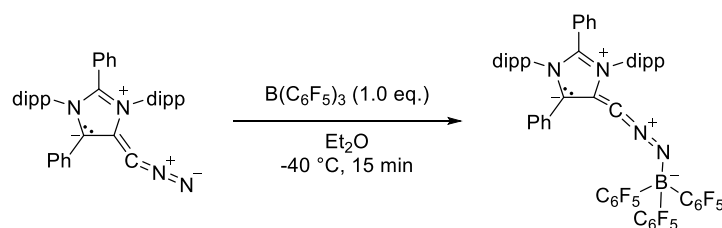
Irradiation of a solution under argon atmosphere of **118** (100 mg, 0.16 mmol, 1.0 eq.) in toluene (10 mL) at 0 °C with a 390 nm Kessil lamp (10 cm distance) for 1 h led to a change of colour from orange to dark purple. The solvent was removed under reduced pressure and the resulting solid was extracted with pentane (2 x 20 ml). The solvent was again removed under reduced pressure before the crude product was recrystallized twice from HMDSO (10 mL, -40 °C), furnishing **119** (36 mg, 59 μ mol, 38%) as a dark purple crystalline solid

m.p. 102 °C; **¹H NMR** (500 MHz, C₆D₆): δ [ppm] = 7.31 (dd, J = 7.7, 1.5 Hz, 1H, Ar-H), 7.24 (dd, J = 7.8, 1.5 Hz, 1H, Ar-H), 7.11 (t, J = 7.7 Hz, 1H, Ar-H), 7.05 (s, 2H, Tripp-Ar-H), 7.03 (t, J = 7.2 Hz, 1H, Ar-H), 6.92 (d, J = 0.7 Hz, 1H, Ar-H), 4.86 (hept, J = 6.8 Hz, 1H, CH(CH₃)₂), 3.53 (s, 1H, alkene-H), 3.14 (hept, J = 6.7 Hz, 2H, CH(CH₃)₂), 3.04 (hept, J = 6.7 Hz, 2H, CH(CH₃)₂), 2.71 (hept, J = 6.8 Hz, 1H, CH(CH₃)₂), 1.51 (s, 6H, (CH₃)₂), 1.36 (d, J = 6.7 Hz, 6H, CH(CH₃)₂), 1.29 (d, J = 6.7 Hz, 6H, CH(CH₃)₂), 1.26 (d, J = 6.8 Hz, 6H, CH(CH₃)₂), 1.15 (d, J = 6.9 Hz, 6H, CH(CH₃)₂), 0.90 (d, J = 6.8 Hz, 6H, CH(CH₃)₂), 0.82 (d, J = 6.7 Hz, 6H, CH(CH₃)₂); **¹³C NMR** (126 MHz, C₆D₆): δ [ppm] = 150.6 (Ar-C_q), 150.2 (Ar-C_q), 145.8 (Ar-C_q), 142.0 (triaz-C_q), 135.8 (Ar-C_q), 134.0 (Ar-C_q), 132.9 (Ar-C_q), 132.6 (triaz-C_q), 130.4 (Ar-CH), 125.1 (Ar-CH), 124.8 (Ar-CH), 124.8 (Ar-CH), 124.2 (Ar-CH), 122.9 (Ar-C_q), 122.5 (Ar-CH), 118.6 (Ar-C_q), 75.7 (Alkene-CH), 36.0 (C(CH₃)₂), 34.6 (CH(CH₃)₂), 34.2 (C(CH₃)₂), 31.3 (CH(CH₃)₂), 29.7 (CH(CH₃)₂), 28.7 (CH(CH₃)₂), 27.2 (CH(CH₃)₂), 26.7 (CH(CH₃)₂), 24.4 (CH(CH₃)₂), 24.1 (CH(CH₃)₂), 23.0 (CH(CH₃)₂), 21.8 (CH(CH₃)₂); **IR** [cm⁻¹]: $\tilde{\nu}$ = 2866, 1631, 1459, 1427, 1383, 1346, 1230, 1137, 1100, 1053, 998, 977, 935, 880, 842, 803, 785, 756, 738, 694, 647, 489; **HR-MS-ESI(+)** calc. C₄₂H₅₇N₃⁺ [M+H]⁺ 604.4625; 604.4626 found.

Synthesis of **120**

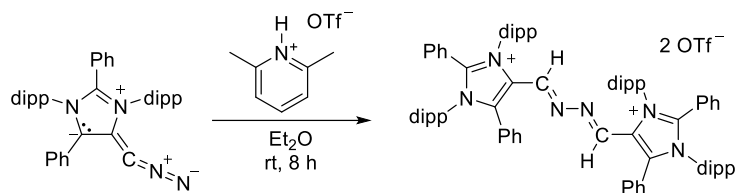
To a solution of **105** (25 mg, 43 μmol , 1.0 eq.) in toluene (2 mL) was added dropwise a solution of $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (22 mg, 43 μmol , 1.0 eq.). The reaction mixture was stirred for 10 min and filtrated over a short celite plug. The solvent was removed under reduced pressure and the resulting yellow solid was washed twice with MeCN (5 mL) and pentane (5 mL). The crude product was redissolved in CH_2Cl_2 (5 mL) and filtrated. The solvent was evaporated under reduced pressure to afford **120** (21 mg, 19 μmol , 44%) as a yellow solid. Crystals suitable for X-ray diffraction were obtained by slow diffusion of pentane into a saturated Et_2O solution of **120** at room temperature.

m.p. 215 $^\circ\text{C}$; **$^1\text{H-NMR}$** (CD_2Cl_2 , 500 MHz, 298 K): 7.51 (t, $J = 7.8$ Hz, 1H, Dipp-H), 7.43 (t, $J = 7.8$ Hz, 1H, Dipp-H), 7.29-7.24 (m, 1H, Ar-H), 7.22 (d, $J = 7.8$ Hz, 2H, Dipp-H), 7.17-7.13 (m, 1H, Ar-H), 7.13 (d, $J = 7.8$ Hz, 2H, Dipp-H), 7.10-7.05 (m, 2H, Ar-H), 7.00-6.92 (m, 6H, Ar-H), 2.80 (sept., $J = 6.6$ Hz, 2H, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.50 (sept., $J = 6.6$ Hz, 2H, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.18 (d, $J = 6.6$ Hz, 6H, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 0.98 (d, $J = 6.6$ Hz, 6H, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 0.82 (d, $J = 6.6$ Hz, 6H, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 0.78 (d, $J = 6.6$ Hz, 6H, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); **$^{13}\text{C-NMR}$** (CD_2Cl_2 , 150 MHz, 298 K): 149.5 (dm, $J_{\text{CF}} = 236$ Hz, C-F, $2 \times \text{C}_6\text{F}_5$), 148.5 (dm, $J_{\text{CF}} = 236$ Hz, C-F, $1 \times \text{C}_6\text{F}_5$), 147.0 (s, C_{quat} -Dipp), 145.8 (s, C_{quat} -Dipp), 144.4 (s, $\text{C}_{\text{imidazole}}$), 139.4 (dm, $J_{\text{CF}} = 248$ Hz, C-F, $1 \times \text{C}_6\text{F}_5$), 137.1 (dm, $J_{\text{CF}} = 243$ Hz, C-F, $1 \times \text{C}_6\text{F}_5$), 134.3 (s, $\text{C}_{\text{imidazole}}$), 132.8 (s, C-H), 132.5 (s, C-H), 132.4 (s, C-H), 131.6 (s, Ar-C), 130.9 (s, CH), 130.5 (s, CH), 129.9 (s, CH), 129.8 (s, Ar-C), 129.8 (s, Ar-C), 128.9 (s, CH), 128.9 (s, CH), 126.8 (s, Ar-C), 126.1 (s, CH), 126.1 (s, CH), 122.5 (m, C_q -B, $\text{B-C}_6\text{F}_5$), 122.2 (s, (s, $\text{C}_{\text{imidazole}}$), 42.0 (q, $J_{\text{C-B}} = 57$ Hz, $\text{C}=\text{N}=\text{N}$), 29.6 (s, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 29.4 (s, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 24.4 (s, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 24.4 (s, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 24.1 (s, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 23.9 (s, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); **$^{19}\text{F-NMR}$** (CD_2Cl_2 , 470 MHz, 298 K): -129.9 (brs., 2F, o - C_6F_5), -130.9 (brs., 4F, o - $(\text{C}_6\text{F}_5)_2$), -161.3 (brs., 1F, p - C_6F_5), -161.5 (t, $J = 19.0$ Hz, 2F, p - $(\text{C}_6\text{F}_5)_2$), -165.7 (brs., 2F, m - C_6F_5), -166.6 (brs., 4F, m - $(\text{C}_6\text{F}_5)_2$); **$^{11}\text{B-NMR}$** (CD_2Cl_2 , 160 MHz, 298 K): -13.0 (s, 1B); **IR** [cm^{-1}]: $\tilde{\nu} = 2969$, 2045, 1643, 1515, 1448, 1274, 1082, 977, 764, 701; **HR-MS-ESI(+)** only $[\mathbf{2}+\text{H}]^+$ was observed, due to the sensitivity of the compound, calc. $\text{C}_{40}\text{H}_{45}\text{N}_4^+$ 581.3639; found 581.3638.

Synthesis of **121**

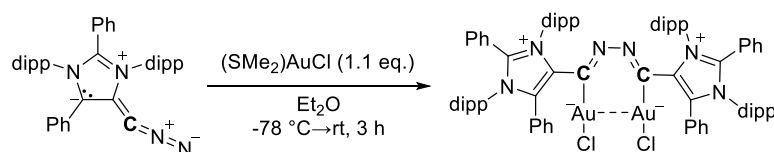
To a solution of **105** (25 mg, 43 μmol , 1.0 eq.) in Et_2O (2 mL) was added dropwise a solution of $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (22 mg, 43 μmol , 1.0 eq.) at -40 $^\circ\text{C}$. The reaction mixture was stirred for 15 min and filtrated over a short celite plug. The solvent was evaporated under reduced pressure, the resulting brown solid was washed twice with pentane (5 mL) and once with MeCN (2 mL). The crude product was redissolved in CH_2Cl_2 (5 mL) and filtrated. The solvent was evaporated under reduced pressure to afford **121** (14 mg, 13 μmol , 30%) as a slightly yellow solid. Crystals suitable for x-ray diffraction were obtained from a Et_2O pentane mixture at -40 $^\circ\text{C}$.

m.p. 200 $^\circ\text{C}$ (decomp.); **$^1\text{H-NMR}$** (C_6D_6 , 400 MHz, 298 K): 7.22-7.14 (m, 3H, Ar-H), 7.02-6.94 (m, 3H, Ar-H), 6.86 (d, $J = 7.9$ Hz, 2H, Dipp-H), 6.82-6.76 (m, 3H, Ar-H), 6.73 (d, $J = 7.9$ Hz, 2H, Dipp-H), 6.51-6.46 (m, 1H, Ar-H), 6.40-6.34 (m, 2H, Dipp-H), 2.46 (sept., $J = 6.8$ Hz, 2H, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.40 (sept., $J = 6.8$ Hz, 2H, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.13 (d, $J = 6.8$ Hz, 6H, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 0.72 (d, $J = 6.8$ Hz, 6H, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 0.67 (d, $J = 6.8$ Hz, 6H, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 0.59 (d, $J = 6.8$ Hz, 6H, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); **$^1\text{H-NMR}$** (CD_2Cl_2 , 400 MHz, 298 K): 7.58 (t, $J = 7.9$ Hz, 1H, Dipp-H), 7.55 (t, $J = 7.8$ Hz, 1H, Dipp-H), 7.36-7.32 (m, 1H, Ar-H), 7.28 (d, $J = 7.9$ Hz, 2H, Dipp-H), 7.25 (d, $J = 7.8$ Hz, 2H, Dipp-H), 7.21-7.17 (m, 3H, Ar-H), 7.17-7.12 (m, 4H, Ar-H), 6.95-6.91 (m, 2H, Ar-H), 2.49 (sept., $J = 6.7$ Hz, 2H, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.40 (sept., $J = 6.7$ Hz, 2H, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.13 (d, $J = 6.7$ Hz, 6H, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 0.96 (d, $J = 6.7$ Hz, 6H, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 0.85-0.81 (m, 12H, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); **$^{13}\text{C-NMR}$** (CD_2Cl_2 , 150 MHz, 298 K): 148.5 (dm, $J_{\text{CF}} = 241.8$ Hz, C-F, C_6F_5), 145.8 (s, C_{quat} -Dipp), 145.5 (s, C_{quat} -Dipp), 143.7 (s, $\text{C}_{\text{imidazole}}$), 139.5 (dm, $J_{\text{CF}} = 246$ Hz, p -C-F, C_6F_5), 137.2 (dm, $J_{\text{CF}} = 244$ Hz, C-F, C_6F_5), 137.1 (s, $\text{C}_{\text{imidazole}}$), 132.8 (s, ArC-H), 132.8 (s, ArC-H), 132.5 (s, ArC-H), 130.5 (s, ArC-H), 130.4 (s, ArC-H), 130.2 (s, ArC-H), 130.0 (s, ArC-H), 129.5 (s, ArC-H), 129.3 (s, ArC-H), 128.9 (s, ArC-H), 126.5 (s, ArC-H), 126.4 (s, ArC-H), 125.6 (s, ArC-H), 125.0 (s, ArC-H), 21.9 (s, $\text{C}_{\text{imidazole}}$), 120.3 (brs., C_q - C_6F_5), 44.3 (C=N=N), 30.1 (s, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 29.7 (s, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 24.8 (s, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 24.0 (s, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 23.9 (s, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 23.1 (s, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); **$^{19}\text{F-NMR}$** (C_6D_6 , 376 MHz, 298 K): -132.9 (dd, $J = 24.5$ Hz, $J = 8.3$ Hz, 6F, o - C_6F_5), -160.1 (t, $J = 20.9$ Hz, 3F, p - C_6F_5), -165.3--165.4 (m, 6F, m - C_6F_5); **$^{11}\text{B-NMR}$** (CD_2Cl_2 , 160 MHz, 298 K): -7.3 (s); **IR** [cm^{-1}]: $\tilde{\nu} = 2974$ cm^{-1} , 2020, 1643, 1514, 1456, 1277, 1186, 1092, 967, 862, 794, 685; **HR-MS-ESI(+)** only $[\text{2}+\text{H}]^+$ was observed, due to the sensitivity of the compound, calc. $\text{C}_{40}\text{H}_{45}\text{N}_4^+$ 581.3639; found 581.3634.

Synthesis of **122**

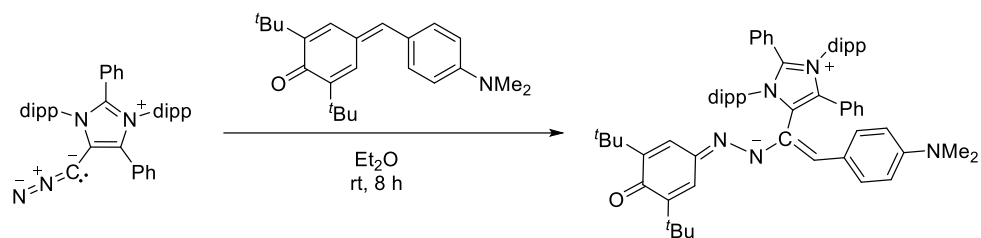
To a solution of **105** (50 mg, 86 μ mol, 1.0 eq.) in Et₂O (10 mL) was added to a suspension of 2,6-LutHOTf (22 mg, 86 μ mol, 1.0 eq.) in Et₂O (10 mL) at room temperature. The reaction mixture was stirred for 8 h cooled to -40 °C and filtrated. The remaining yellow solid was washed twice with Et₂O (2 x 10 mL) and recrystallized by slow diffusion of Et₂O into a concentrated CH₂Cl₂ solution. **122** was obtained as slightly yellow crystalline blocks (29 mg, 43 μ mol, 47%).

m.p. 350°C (decomposition); **¹H-NMR** (CD₃CN, 500 MHz, 298 K): 7.70 (s, 2H, -C(=N)-H), 7.64-7.57 (m, 4H, Ar-H), 7.56-7.52 (m, 2H, Ar-H), 7.50-7.46 (m, 6H, Ar-H), 7.36 (d, *J* = 7.9 Hz, 4H, Dipp-H), 7.32 (d, *J* = 7.9 Hz, 4H, Dipp-H), 7.31-7.27 (m, 4H, Ar-H), 7.19-7.15 (m, 4H, Ar-H), 7.08-7.04 (m, 4H, Ar-H), 2.57 (sept., *J* = 6.7 Hz, 4H, -CH(CH₃)₂), 2.50 (sept., *J* = 6.7 Hz, 4H, -CH(CH₃)₂), 1.00 (d, *J* = 6.7 Hz, 12H, -CH(CH₃)₂), 0.91 (d, *J* = 6.7 Hz, 12H, -CH(CH₃)₂), 0.86 (d, *J* = 6.7 Hz, 12H, -CH(CH₃)₂), 0.81 (d, *J* = 6.7 Hz, 12H, -CH(CH₃)₂); **¹³C-NMR** (CD₃CN, 150 MHz, 298 K): 151.2 (s, -C(=N)-H), 148.3 (s, Ar-C(imidazolium)), 146.1 (s, Dipp-C), 145.8 (s, Dipp-C), 140.9 (s, Ar-C(imidazolium)), 134.4 (s, Ar-CH), 133.7 (s, Ar-CH), 133.0 (s, Ar-CH), 132.6 (s, Ar-CH), 132.1 (s, 2xAr-CH), 131.4 (s, 2xAr-CH), 130.6 (s, Dipp-C), 130.1 (s, 2xAr-CH), 129.9 (s, 2xAr-CH), 129.0 (s, Dipp-C), 127.3 (s, Ar-C), 127.2 (s, 2xAr-CH), 126.3 (s, 2xAr-CH), 124.4 (s, Ar-C), 121.0 (s, Ar-C(imidazolium)), 29.8 (s, 4x-CH(CH₃)₂), 29.7 (s, 4x-CH(CH₃)₂), 24.7 (s, -CH(CH₃)₂), 24.3 (s, -CH(CH₃)₂), 24.0 (s, -CH(CH₃)₂), 23.3 (s, -CH(CH₃)₂); **¹⁵N-NMR** (by ¹H/¹⁵N -HMBC correlation, CD₃CN, 500/50 MHz, 298 K): 176.9, 377.5; **¹⁹F-NMR** (CD₃CN, 470 MHz, 298 K): -79.3 (s); **IR** [cm⁻¹]: $\tilde{\nu}$ = 2967, 2874, 1640, 1468, 1387, 1266, 1139, 1031, 925, 789, 691, 634; **HR-MS-ESI(+)** calc. C₈₀H₉₀N₆ [M]²⁺: 567.3608 found: 567.3607.

Synthesis of **123**

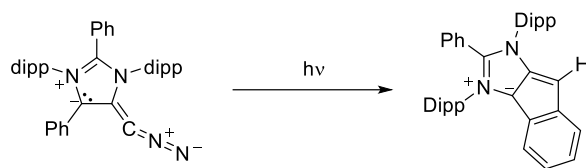
To a solution of **105** (50 mg, 86 μmol , 1.0eq.) in Et_2O (10 ml) was added a solution of $(\text{Me}_2\text{S})\text{AuCl}$ (27.9 mg, 94.7 μmol , 1.1 eq.) in Et_2O (10 mL) dropwise over 15 minutes at -78°C . After stirring for 15 minutes at -78°C the reaction mixture was warmed to room temperature and stirred for additional three hours under exclusion of light. The reaction mixture turned dark green and a yellowish precipitate formed. The solution was removed using a filter cannula and the solid residue was washed twice with pentane (2 x 10 mL). The crude product was recrystallized by layering a solution in CH_2Cl_2 (3 mL) with Et_2O (15 mL) at -40°C , furnishing **123** as a slightly yellow solid (20 mg, 13 μmol , 29%).

m.p. 250°C (decomposition); **$^1\text{H-NMR}$** (CD_2Cl_2 , 600 MHz, 298 K): 7.62-7.58 (m, 2H, Ar-H), 7.50 (t, $J = 7.8$ Hz, 1H, Ar-H), 7.44 (t, $J = 7.8$ Hz, 1H, Ar-H), 7.39-7.35 (m, 3H, Ar-H), 7.25 (t, $J = 7.5$ Hz, 1H, Ar-H), 7.21 (d, $J = 7.8$ Hz, 2H, Ar-H), 7.07 (d, $J = 7.8$ Hz, 2H, Ar-H), 7.05 (d, $J = 7.8$ Hz, 2H, Ar-H), 6.85 (d, $J = 7.7$ Hz, 2H, Ar-H), 2.62-2.54 (m, 4H, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.11 (d, $J = 6.7$ Hz, 6H, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 0.84 (d, $J = 6.6$ Hz, 6H, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 0.76 (d, $J = 6.6$ Hz, 6H, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 0.76, (d, $J = 6.6$ Hz, 6H, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); **$^{13}\text{C-NMR}$** (CD_2Cl_2 , 150 MHz, 298 K): 162.1 (s, $\text{C}(\text{=N})\text{-Au}$), 146.0 (s, Dipp-C), 145.4 (s, Dipp-C), 141.7 (s, Ar-C(imidazolium)), 141.5 (s, Ar-C(imidazolium)), 133.1 (s, Ar-CH), 133.0 (s, Ar-C), 132.1 (s, Ar-CH), 131.7 (s, Ar-CH), 131.3 (s, Ar-CH), 131.0 (s, Ar-C), 131.0 (s, 2xAr-CH), 130.2 (s, Ar-C), 129.8 (s, Ar-C), 128.7 (s, 2xAr-CH), 128.6 (s, 2xAr-CH), 126.1 (s, 2xAr-CH), 125.7 (s, Ar-C), 125.2 (s, 2xAr-CH), 122.9 (s, Ar-C(imidazolium)), 29.7 (s, 4x- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 29.3 (s, 4x- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 25.7 (s, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 24.5 (s, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 23.9 (s, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 23.6 (s, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); **IR** [cm^{-1}]: $\tilde{\nu} = 2964, 1467, 1443, 1386, 926, 805, 773, 759, 738, 701, 565$; **HR-MS-ESI(+)** calc. $\text{C}_{80}\text{H}_{89}\text{Au}_2\text{Cl}_2\text{N}_6$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 1597.5852 found: 1597.5885.

Synthesis of **125**

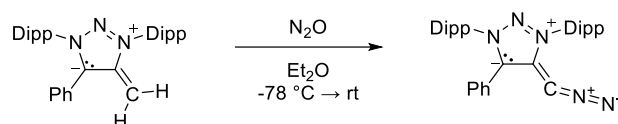
A solution of **105** (50 mg, 86 μmol , 1.0 eq.) in Et₂O (10 mL) was added to a solution of **8** (29 mg, 86 μmol , 1.0 eq.) in Et₂O (10 mL). The reaction mixture was stirred 8 h at room temperature, filtered over a short celite pad, and washed trice with Et₂O (3 x 5 mL). The remaining violet solid was eluted with thf (2 x 10 mL). The solvent was removed under reduced pressure and the crude product was recrystallized from a minimal amount thf (3 mL) at -40°C, yielding **125** as a dark violet solid (35 mg, 38 μmol , 44 %). Crystals suitable for X-ray diffraction analysis were obtained from a thf:Et₂O (10:1) mixture at -40 °C.

m.p. 195°C; **¹H-NMR** (CD₂Cl₂, 500 MHz, 298 K): 7.60 (t, *J* = 7.8 Hz, 1H, Ar-H), 7.54-7.44 (brs., 1H, Ar-H), 7.47 (t, *J* = 7.8 Hz, 1H, Ar-H), 7.35-7.29 (m, 4H, Ar-H), 7.24-7.20 (m, 3H, Ar-H), 7.16 (d, *J* = 7.6 Hz, 2H, Ar-H), 7.14-7.07 (m, 6H, Ar-H), 6.99 (s, 1H, CH), 6.92-6.89 (m, 2H, Ar-H), 6.45-6.42 (m, 2H, Ar-H), 3.12 (sept., *J* = 6.7 Hz, 1H, -CH(CH₃)₂), 2.97 (sept., *J* = 6.7 Hz, 1H, -CH(CH₃)₂), 2.90 (s, 6H, -NMe₂), 2.58 (sept., *J* = 6.7 Hz, 2H, -CH(CH₃)₂), 1.45 (d, *J* = 6.7 Hz, 3H, -CH(CH₃)₂), 1.38 (d, *J* = 6.7 Hz, 3H, -CH(CH₃)₂), 1.36 (s, 18H, 2xtBu), 1.13 (d, *J* = 6.7 Hz, 3H, -CH(CH₃)₂), 0.76 (d, *J* = 6.7 Hz, 3H, -CH(CH₃)₂), 0.70 (d, *J* = 6.7 Hz, 3H, -CH(CH₃)₂), 0.40 (d, *J* = 6.7 Hz, 3H, -CH(CH₃)₂), 0.38 (d, *J* = 6.7 Hz, 3H, -CH(CH₃)₂), 0.15 (d, *J* = 6.7 Hz, 3H, -CH(CH₃)₂); **¹³C-NMR** (CD₂Cl₂, 150 MHz, 298 K): 180.9 (ArC=O), 150.1 (Ar-C), 146.9 (s, Dipp-C), 146.6 (s, Dipp-C), 146.4 (s, Dipp-C), 145.2 (s, imidazole-C), 144.6 (s, Dipp-C), 141.7 (brs., C-quinone), 138.4 (brs., C-quinone), 137.8 (s, C), 137.2 (s, C), 135.8 (s, C), 135.1 (Ar-C), 132.8 (s, CH), 132.7 (s, CH), 132.5 (brs., C-quinone), 132.1 (s, CH), 130.9 (s, CH), 130.7 (s, C), 130.5 (s, CH), 130.3 (s, CH), 130.2 (s, CH), 130.1 (s, C), 129.2 (s, CH), 129.1 (s, CH), 126.9 (s, CH), 126.7 (s, CH), 126.3 (s, CH), 126.2 (s, C), 126.1 (brs., CH, alkene), 125.6 (s, CH), 124.4 (s, C), 122.4 (s, C), 113.6 (brs., C-quinone), 112.2 (Ar-CH), 40.5 (s, NMe₂), 35.7 (brs., C(CH₃)₃), 35.1 (brs., C(CH₃)₃), 30.3 (s, 2xC(CH₃)₃), 29.7 (s, -CH(CH₃)), 29.6 (s, -CH(CH₃)), 29.1 (s, -CH(CH₃)), 28.9 (s, -CH(CH₃)), 25.8 (s, CH(CH₃)₂), 24.7 (s, -CH(CH₃)₂), 24.6 (s, -CH(CH₃)₂), 24.0 (s, -CH(CH₃)₂), 23.8 (s, -CH(CH₃)₂), 23.5 (s, -CH(CH₃)₂), 23.2 (s, -CH(CH₃)₂), 22.9 (s, -CH(CH₃)₂); **IR** [cm⁻¹]: $\tilde{\nu}$ = 2946, 1580, 1442, 1368, 1329, 1275, 1169, 1132, 1021, 976, 806, 694, 511; **HR-MS-ESI(+)** calc. C₆₃H₇₆N₅O [M+H]⁺: 918.6045, found: 918.6055.

Synthesis of **112**

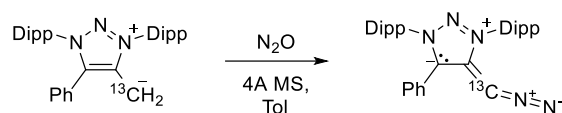
A solution of **105** (50 mg, 86 μmol) in toluene (20 mL) was irradiated with a 390 nm Kessil lamp (ca. 20 cm distance between sample and lamp) for 20 minutes. The solvent was removed under reduced pressure and the resulting dark violet residue was extracted with pentane (20 mL). The volume of the pentane extract was reduced to 1 mL under reduced pressure and cooled to $-40\text{ }^\circ\text{C}$, furnishing **112** (35 mg, 63 μmol , 73%) as a dark violet crystalline solid.

m.p. 190 $^\circ\text{C}$; **$^1\text{H-NMR}$** (C_6D_6 , 400 MHz, 298 K): 7.74 (d, $J = 8.2\text{ Hz}$, 1H, Ar-H), 7.11-7.05 (m, 1H, Ar-H), 7.05-7.03 (m, 1H, Ar-H), 7.02-7.00 (m, 1H, Ar-H), 7.00-6.94 (m, 2H, Ar-H), 6.92-6.88 (m, 1H, Ar-H), 6.87-6.82 (m, 3H, Ar-H), 6.80-6.74 (m, 2H, Ar-H), 6.42-6.37 (m, 2H, Ar-H), 6.36-6.31 (m, 1H, Ar-H), 5.74 (s, C-H, vinyl-H), 2.82 (sept., $J = 6.8\text{ Hz}$, 2H, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.62 (sept., $J = 6.8\text{ Hz}$, 2H, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 0.95 (d, $J = 6.8\text{ Hz}$, 6H, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 0.74 (d, $J = 6.8\text{ Hz}$, 6H, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 0.70 (d, $J = 6.8\text{ Hz}$, 6H, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 0.63 (d, $J = 6.8\text{ Hz}$, 6H, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); **$^{13}\text{C-NMR}$** (C_6D_6 , 125 MHz, 298 K): 146.6 (s, Ar-C), 146.2 (s, Ar-C), 140.1 (s, Ar-C(imidazolium)), 135.8 (s, Ar-C), 134.2 (s, Ar-C), 133.9 (s, Ar-C), 133.4 (s, Ar-C), 130.9 (s, Ar-CH), 130.5 (s, Ar-CH), 128.2 (s, Ar-CH), 125.9 (s, Ar-C), 125.0 (s, Ar-CH), 120.9 (s, Ar-CH), 120.3 (s, Ar-CH), 118.0 (s, Ar-C), 117.2 (s, Ar-CH), 114.0 (s, Ar-CH), 110.5 (s, Ar-C(imidazolium)), 70.8 (s, C-H, Cvinyl-H), 29.2 (s, $2x-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 25.5 (s, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 24.7 (s, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 23.0 (s, $2x-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); **IR** [cm^{-1}]: $\tilde{\nu} = 2962\text{ cm}^{-1}$, 1600, 1504, 1466, 1432, 1398, 1364, 1324, 1307, 1279, 1261, 1228, 1083, 1058, 937, 804, 775, 757, 740, 731, 713, 696, 644; **HR-MS-ESI(+)** calc. $\text{C}_{40}\text{H}_{45}\text{N}_2^+$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 553.3577; found 553.3585.

Synthesis of **110**

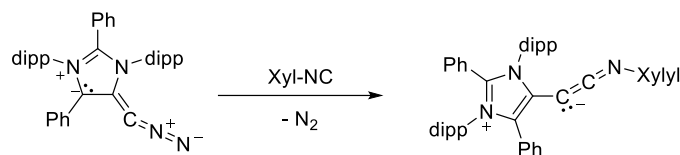
Under an atmosphere of argon, mNHO **70**^{Ph} (280 mg, 0.58 mmol, 1.0 eq.) was dissolved in diethyl ether (20 mL). The solution was cooled to $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ and the inert gas was exchanged for 1 atm. N_2O , by evacuating the pressure schlenk flask until gas evolution from the solution at $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ ceased and repressurizing it with N_2O (1 bar). The flask was closed and warmed up to room temperature (Caution: the actual pressure in the flask at room temperature is higher approximately 2-3 bar; use pressure glassware). Stirring the solution for 5 h led to a change of color from dark violet to brown and the formation of a bright orange precipitate. The supernatant solution was filtered off and the remaining solid was washed with diethyl ether (3 x 5 mL). Drying under reduced pressure afforded the desired diazoalkene **110** as an orange solid (190 mg, 0.38 mmol, 65%). Single crystals suitable for X-ray diffraction studies were obtained from an approximately 20 mM solution of **110** in toluene at $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$.

m.p. $171\text{ }^{\circ}\text{C}$ decomp.; **¹H NMR** (500 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 7.76 – 7.68 (m, 2H, Ar-H), 7.32 (t, $J = 7.8$ Hz, 1H, Ar-H), 7.18 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H, Ar-H), 7.11 (t, $J = 7.8$ Hz, 1H, Ar-H), 6.97 – 6.93 (m, 2H, Ar-H), 6.91 (d, $J = 7.8$ Hz, 2H, Ar-H), 6.85 (t, $J = 7.4$ Hz, 1H, Ar-H), 3.12 (hept, $J = 6.9$ Hz, 2H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.71 (hept, $J = 6.8$ Hz, 2H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.48 (d, $J = 6.8$ Hz, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.18 (d, $J = 6.9$ Hz, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.07 (d, $J = 6.8$ Hz, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 0.80 (d, $J = 6.8$ Hz, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); **¹H NMR** (600 MHz, d_8 -THF): δ [ppm] = 7.58 (t, $J = 7.8$ Hz, 1H, Ar-H), 7.56 – 7.53 (m, 2H, Ar-H), 7.51 (t, $J = 7.8$ Hz, 1H, Ar-H), 7.39 (d, $J = 7.8$ Hz, 2H, Ar-H), 7.35 (d, $J = 7.8$ Hz, 2H, Ar-H), 7.26 – 7.19 (m, 3H, Ar-H), 2.88 (hept, $J = 6.9$ Hz, 2H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.66 (hept, $J = 7.1$ Hz, 2H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.39 (d, $J = 6.8$ Hz, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.22 (d, $J = 6.9$ Hz, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.19 (d, $J = 6.8$ Hz, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.00 (d, $J = 6.8$ Hz, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); **¹³C NMR** (126 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 147.5 (triaz-C_q), 147.4 (Ar-C_q), 145.7 (Ar-C_q), 132.4 (Ar-C_q), 132.2 (Ar-C_q), 132.0 (Ar-CH), 131.8 (Ar-CH), 131.2 (triaz-C_q), 128.8 (Ar-CH), 128.6 (Ar-CH), 128.4 (Ar-CH), 126.2 (Ar-C_q), 124.8 (Ar-CH), 124.3 (Ar-CH), 34.5 (triaz=C=N₂), 29.6 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 29.3 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 25.5 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 24.5 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 23.6 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 22.5 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); **¹³C NMR** (151 MHz, d_8 -THF): δ [ppm] = 147.9 (triaz-C_q), 147.9 (Ar-C_q), 146.4 (Ar-C_q), 133.0 (Ar-CH), 132.9 (Ar-C_q), 132.8 (Ar-C_q), 132.3 (Ar-CH), 131.8 (triaz-C_q), 129.5 (Ar-CH), 129.3 (Ar-CH), 128.9 (Ar-CH), 126.9 (Ar-C_q), 125.8 (Ar-CH), 124.8 (Ar-CH), 33.7 (triaz=C=N₂), 30.2 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 30.2 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 26.0 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 24.8 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 23.8 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 22.9 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); **¹⁵N NMR** (61 MHz, d_8 -THF): δ [ppm] = 321.3, 288.7, 255.0, 239.5, 231.9; **IR** [cm^{-1}]: $\tilde{\nu} = 2963, 1955$ (ν_s C=N=N), 1545, 1508, 1467, 1385, 1345, 1234, 1168, 1143, 1124, 1057, 983, 937, 804, 754, 697, 566, 533, 467; **HR-MS-ESI(+)** calc. $[\text{M}+\text{H}]^+$ $\text{C}_{33}\text{H}_{40}\text{N}_5^+$ 506.3278; found 506.3281; $\text{C}_{66}\text{H}_{79}\text{N}_{10}^+$ $[\text{2M}+\text{H}]^+$ 1011.6484; found 1011.6475.

Synthesis of ^{13}C -labeled **110***

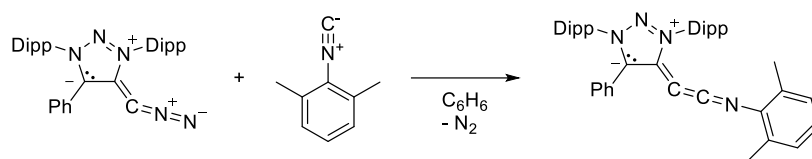
Under an atmosphere of argon, ^{13}C -labeled mNHO **60**^{Ph*} (343 mg, 0.71 mmol) was dissolved in diethyl ether (10 mL). The solution was cooled to $-78\text{ }^\circ\text{C}$ and the inert gas was exchanged for 1 atm. N_2O , by evacuating the pressure schlenk flask until gas evolution from the solution ceased at $-78\text{ }^\circ\text{C}$ and repressurizing it with N_2O (1 bar). The flask was closed and warmed up to room temperature (Caution: the actual pressure in the flask at room temperature is higher approximately 2-3 bar; use pressure glassware). Stirring the solution for 3.5 h led to a change of color from dark violet to brown-blue and the formation of an orange precipitate. The supernatant solution was filtered off and the residue was washed with diethyl ether (2 x 6 mL). Drying under reduced pressure afforded the desired diazoalkene **110*** as an orange solid (241 mg, 0.48 mmol, 67%).

^1H NMR (400 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 7.76 – 7.68 (m, 2H, Ar-H), 7.35 – 7.30 (m, 1H, Ar-H), 7.18 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H, Ar-H), 7.11 (t, $J = 7.8$ Hz, 1H, Ar-H), 6.97 – 6.93 (m, 2H, Ar-H), 6.91 (d, $J = 7.8$ Hz, 2H, Ar-H), 6.87– 6.82 (m, 1H, Ar-H), 3.12 (hept, $J = 6.9$ Hz, 2H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.71 (hept, $J = 6.8$ Hz, 2H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.48 (d, $J = 6.8$ Hz, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.18 (d, $J = 6.9$ Hz, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.07 (d, $J = 6.8$ Hz, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 0.80 (d, $J = 6.8$ Hz, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); **^{13}C NMR** (126 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 147.5 (d, $^1J(^{13}\text{C}, ^{13}\text{C}) = 60$ Hz, triaz- C_q), 147.3 (Ar- C_q), 145.7 (Ar- C_q), 132.4 (Ar- C_q), 132.2 (Ar- C_q), 132.0 (Ar-CH), 131.8 (Ar-CH), 131.2 (d, $^2J(^{13}\text{C}, ^{13}\text{C}) = 12$ Hz, triaz- C_q), 128.8 (Ar-CH), 128.6 (Ar-CH), 128.4 (Ar-CH), 126.2 (Ar- C_q), 124.8 (Ar-CH), 124.3 (Ar-CH), 34.5 (triaz= $^{13}\text{C}=\text{N}_2$), 29.6 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 29.3 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 25.5 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 24.5 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 23.5 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 22.5 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); **^{15}N NMR** (61 MHz, d_8 -THF): δ [ppm] = 321.3, 288.6 (d, $J = 5.3$ Hz), 254.9 (d, $J = 12.2$ Hz), 239.4 (d, $J = 1.3$ Hz), 231.8 (d, $J = 5.7$ Hz).

Synthesis of **131**

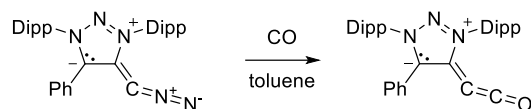
To a solution of **105** (50 mg, 86 μmol , 1.0eq.) in Et_2O (10 ml) was added a solution of 2,6-dimethylphenylisocyanide (11.3 mg, 86 μmol , 1.0 eq.). The dark green reaction mixture was stirred for 12 h at room temperature and the solvent carefully evaporated under reduced pressure. The residual orange solid was washed twice with pentane (3 x 5mL). The remaining red solid was redissolved in Et_2O (10 mL) and filtrated over a short celite pad. Removing the solvent *in vacuo* furnished **131** as a dark red solid (39 mg, 57 μmol , 66%). The combined pentane extracts were cooled to -40°C over 24 h yielding crystals suitable for X-ray diffraction analysis.

m.p. 161 $^\circ\text{C}$; **$^1\text{H-NMR}$** (C_6D_6 , 500 MHz, 298 K): 7.79 (d, $J = 7.6$ Hz, 2H), 7.20 (t, $J = 7.8$ Hz, 1H), 7.15-7.09 (m, 3H), 7.03 (d, $J = 7.8$ Hz, 2H), 6.98-6.93 (m, 2H), 6.92-6.86 (m, 5H), 6.84-6.79 (m, 1H), 6.55-6.47 (m, 3H), 3.05 (sept., $J = 6.8$ Hz, 2H, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.88 (sept., $J = 6.8$ Hz, 2H, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.56 (s, 6H), 1.47 (d, $J = 6.8$ Hz, 6H, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 0.93 (d, $J = 6.8$ Hz, 6H, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 0.73 (d, $J = 6.8$ Hz, 6H, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 0.73 (d, $J = 6.8$ Hz, 6H, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); **$^{13}\text{C-NMR}$** (C_6D_6 , 150 MHz, 298 K): 147.4 (s, Mes-C), 146.3 (s, Dipp-C, 2C), 145.6 (s, Dipp-C, 2C), 135.7 (s, C), 133.8 (s, C), 132.4 (s, C), 131.8 (s, C), 131.5 (s, Ar-CH), 131.4 (s, Ar-CH), 131.0 (s, Ar-CH), 130.6 (s, C), 129.7 (s, C), 129.4 (s, Ar-CH, 2C), 129.2 (s, C), 127.5 (s, Ar-CH, 2C), 126.9 (s, Ar-CH), 125.5 (s, Ar-CH, 2C), 125.1 (s, Ar-CH, 2C), 123.8 (s, C), 122.6 (s, C), 119.2 (s, Ar-CH), 46.9 (s, $\text{R}_2\text{C}=\text{C}=\text{NR}$), 29.8 (s, 2x- $\text{CH}(\text{CH}_3)$), 29.1 (s, 2x- $\text{CH}(\text{CH}_3)$), 25.0 (s, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 23.7 (s, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 23.4 (s, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 23.1 (s, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 20.4 (s, 2xXylyl- CH_3). 3xAr-CH signals are covered by the C_6D_6 solvent signals. ^{13}C NMR data was remeasured in d8-thf. The assignment of the second cumulenenic C-atom proved difficult based on 2D NMR. NMR calculations predict 133.8 ppm. **$^{13}\text{C-NMR}$** ($\text{d}^8\text{-THF}$, 150 MHz, 298 K): 147.8 (s, Mes-C), 147.1 (s, Dipp-C, 2C), 146.3 (s, Dipp-C, 2C), 137.3 (s, C), 133.1 (s, C), 132.9 (s, C), 132.4 (s, Ar-CH), 132.3 (s, C), 131.6 (s, Ar-CH), 131.2 (s, C), 131.1 (s, Ar-CH), 130.8 (s, C), 130.6 (s, Ar-CH, 2C), 130.1 (s, C), 129.1 (s, Ar-CH, 2C), 128.6 (s, Ar-CH, 2C), 128.2 (s, Ar-CH, 2C), 128.0 (s, Ar-CH, 2C), 127.3 (s, Ar-CH), 126.6 (s, Ar-CH, 2C), 125.7 (s, Ar-CH, 2C), 124.3 (s, C), 123.2 (s, C), 118.4 (s, Ar-CH), 46.5 (s, $\text{R}_2\text{C}=\text{C}=\text{NR}$), 30.4 (s, 2x- $\text{CH}(\text{CH}_3)$), 29.9 (s, 2x- $\text{CH}(\text{CH}_3)$), 25.3 (s, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 24.1 (s, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 23.8 (s, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 23.5 (s, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 20.2 (s, 2xXylyl- CH_3); **IR** [cm^{-1}]: $\tilde{\nu} = 2961, 2868, 2089$ (CCN), 1585, 1507, 1465, 1422, 1317, 1297, 1273, 1218m 1179, 1098, 1057, 803, 753, 689, 953, 608, 469; **HR-MS-ESI(+)** calc. $\text{C}_{49}\text{H}_{54}\text{N}_3$ [$\text{M}+\text{H}$] $^+$: 684.4313, found: 684.4312.

Synthesis of **132**

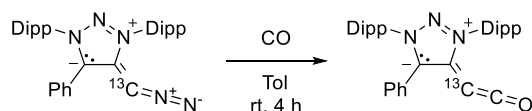
Under an atmosphere of nitrogen, **110** (228 mg, 0.45 mmol, 1.0 eq) dissolved in benzene (3 mL) was mixed with 2,6-dimethylphenyl isocyanide (68 mg, 0.52 mmol, 1.3 eq). The reaction was stirred at room temperature for 24 h. The solvent was removed and the crude product washed with cold pentane (5 mL). Drying under reduced pressure furnished **132** (194 mg, 0.32 mmol, 71 %) as a dark orange-brown solid. An analytically pure sample was obtained by vapor diffusion of pentane into a saturated THF solution at -40 °C. Single crystals suitable for X-ray diffraction studies were obtained from a saturated solution of **132** in pentane at -40 °C.

m.p. 122 °C (decomp.); **¹H NMR** (d_8 -THF, 600 MHz, 298 K): 7.70-7.66 (m, 2H, Ar-H), 7.64 (t, $J = 7.8$ Hz, 1H, Ar-H), 7.53 (t, $J = 7.8$ Hz, 1H, Ar-H), 7.45 (d, $J = 7.8$ Hz, 2H, Ar-H), 7.36 (d, $J = 7.8$ Hz, 2H, Ar-H), 7.27-7.24 (m, 3H, Ar-H), 6.67-6.64 (m, 2H, Ar-H), 6.45 (t, $J = 7.4$ Hz, 1H, Ar-H), 2.84 (hept., $J = 7.0$ Hz, 2H, $CH(CH_3)_2$), 2.69 (hept., $J = 7.1$ Hz, 2H, $CH(CH_3)_2$), 2.01 (s, 6H, 2x CH_3), 1.31 (d, $J = 6.8$ Hz, 6H, $CH(CH_3)_2$), 1.20 (d, $J = 6.8$ Hz, 6H, $CH(CH_3)_2$), 1.19 (d, $J = 6.8$ Hz, 6H, $CH(CH_3)_2$), 1.02 (d, $J = 6.8$ Hz, 6H, $CH(CH_3)_2$); **¹³C NMR** (d_8 -THF, 150 MHz, 298 K): 147.6 (Dipp-C_q), 146.4 (Dipp-C_q), 146.1 (Xyl-C_q), 137.3 (C=C=NR), 135.3 (triaz-C_q), 133.2 (Ar-CH), 133.1 (Ar-C_q), 132.9 (Ar-C_q), 132.3 (Ar-CH), 132.1 (triaz-C_q), 131.7 (2Ar-C_q (Xyl)), 129.8 (Ar-CH), 129.3 (2Ar-CH), 128.2 (2Ar-CH (Xyl)), 127.6 (2Ar-CH), 127.0 (Ar-C_q (Xyl)), 126.0 (2Ar-CH), 125.3 (2Ar-CH), 120.2 (Ar-CH (Xyl)), 48.4 (=C=C=NR), 30.2 (2 $CH(CH_3)_2$), 30.2 (2 $CH(CH_3)_2$), 25.8 (2 $CH(CH_3)_2$), 24.9 (2 $CH(CH_3)_2$), 23.8 (2 $CH(CH_3)_2$), 23.0 (2 $CH(CH_3)_2$), 19.9 (Xyl, 2x CH_3); **IR** [cm^{-1}]: $\tilde{\nu} = 2965, 2083, 1587, 1463, 1415, 1329, 1189, 756$; **HR-MS-ESI(+)** calc. $C_{42}H_{49}N_4^+$ [$M+H$] $^+$ 609.3952; found 609.3942.

Synthesis of **134**

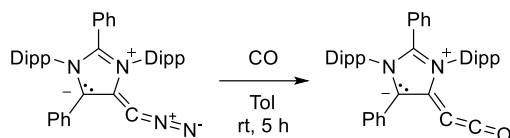
Under an atmosphere of argon, **110** (530 mg, 1.05 mmol, 1.0 eq.) was dissolved in toluene (20 mL). The solution was cooled to $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ and the inert gas was exchanged for carbon monoxide, by evacuating the pressure schlenk flask until gas evolution from the solution ceased at $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ and subsequently repressurizing it with carbon monoxide (1 bar). Note: The used technical grade carbon monoxide (98%) was stored over 300 mg thoroughly activated molecular sieves for 24 h in a 25 mL autoclave prior to use. The flask was sealed and warmed up to room temperature (Caution: the actual pressure in the flask at room temperature is higher approximately 2-3 bar; use pressure glassware). Stirring the solution for 4.5 h led to a change of color from orange to brown-yellow. Pentane (40 mL) was added to precipitate the product. The solution was filtered off, the precipitate washed with cold pentane (15 mL) and the solid dried under reduced pressure. The product was obtained as a dark yellow powder (415 mg, 0.82 mmol, 79%). Single crystals suitable for X-ray diffraction studies were obtained by vapor diffusion of pentane into a saturated solution of **134** in THF at $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$.

m.p. $166\text{ }^{\circ}\text{C}$ decomp.; **$^1\text{H NMR}$** (700 MHz, d_8 -THF): δ [ppm] = 7.74 – 7.68 (m, 2H, Ar-H), 7.62 (t, J = 7.8 Hz, 1H, Ar-H), 7.55 (t, J = 7.8 Hz, 1H, Ar-H), 7.43 (d, J = 7.8 Hz, 2H, Ar-H), 7.41 (d, J = 7.8 Hz, 2H, Ar-H), 7.31 – 7.26 (m, 3H, Ar-H), 2.71 (hept, J = 6.8 Hz, 2H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.60 (hept, J = 6.8 Hz, 2H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.35 (d, J = 6.8 Hz, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.20 (d, J = 7.0 Hz, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.19 (d, J = 6.9 Hz, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.00 (d, J = 6.7 Hz, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); **$^1\text{H NMR}$** (600 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 7.91 – 7.85 (m, 2H, Ar-H), 7.32 – 7.28 (m, 1H, Ar-H), 7.18 (d, J = 7.8 Hz, 2H, Ar-H), 7.11 (t, J = 7.8 Hz, 1H, Ar-H), 6.93 – 6.87 (m, 4H, Ar-H), 6.86 – 6.83 (m, 1H, Ar-H), 2.92 (hept, J = 6.9 Hz, 2H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.61 (hept, J = 6.8 Hz, 2H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.43 (d, J = 6.8 Hz, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.13 (d, J = 6.9 Hz, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.03 (d, J = 6.9 Hz, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 0.78 (d, J = 6.8 Hz, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); **$^{13}\text{C NMR}$** (176 MHz, d_8 -THF): δ [ppm] = 148.3 (C=CO), 147.4 (Ar- C_q), 146.3 (Ar- C_q), 141.5 (triaz- C_q -CCO), 134.3 (triaz- C_q), 133.1 (Ar-CH), 132.9 (Ar- C_q), 132.3 (Ar- C_q), 132.2 (Ar-CH), 130.0 (Ar-CH), 129.1 (2xAr-CH), 128.3 (2xAr-CH), 126.9 (Ar- C_q), 125.9 (2xAr-CH), 125.1 (2xAr-CH), 30.1 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 30.1 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 25.7 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 24.7 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 23.8 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 22.7 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 13.1 (C=C=O); **$^{13}\text{C NMR}$** (151 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 149.2 (C=CO), 146.8 (Ar- C_q), 145.7 (Ar- C_q), 141.4 (triaz- C_q -CCO), 133.7 (triaz- C_q), 132.5 (Ar- C_q), 132.1 (Ar-CH), 131.9 (Ar-CH), 131.8 (Ar- C_q), 129.3 (Ar-CH), 128.6 (2xAr-CH), 127.6 (2xAr-CH), 126.3 (Ar- C_q), 124.9 (2xAr-CH), 124.7 (2xAr-CH), 29.6 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 29.3 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 25.3 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 24.5 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 23.7 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 22.5 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 13.9 (C=C=O); **IR** [cm^{-1}]: $\tilde{\nu}$ = 2965, 2099 (C=C=O), 1616, 1464, 1386, 1347, 1324, 1297, 1237, 1170, 1124, 1059, 1007, 982, 937, 802, 754, 696, 533, 466; **HR-MS-ESI(+)** calc. $\text{C}_{34}\text{H}_{40}\text{N}_3\text{O}^+$ [$\text{M}+\text{H}$] $^+$ 506.3166; found 506.3166; calc. $\text{C}_{34}\text{H}_{42}\text{N}_3\text{O}_2^+$ [$\text{M}+\text{H}+\text{H}_2\text{O}$] $^+$ 524.3272; found 524.3275.

Synthesis of ^{13}C -labeled **134**

Under an atmosphere of argon, ^{13}C -labeled **110*** (240 mg, 0.47 mmol, 1.0 eq.) was dissolved in toluene (8 mL). The solution was cooled to $-78\text{ }^\circ\text{C}$ and the inert gas was exchanged for carbon monoxide, by evacuating the pressure schlenk flask until gas evolution from the solution at $-78\text{ }^\circ\text{C}$ ceased and subsequently repressurizing it with carbon monoxide. Note: The used technical grade carbon monoxide (98%) was stored over 300 mg thoroughly activated molecular sieves for 24 h in a 25 mL autoclave prior to use. The flask was sealed and warmed up to room temperature (Caution: the actual pressure in the flask at room temperature is higher approximately 2-3 bar; use pressure glassware). Stirring the solution for 4 h led to a change of color from orange to yellow-green. The solvent was removed under reduced pressure. The residue was dissolved in THF (1 mL) and under stirring pentane (10 mL) added to precipitate a brown yellow powder. Drying under reduced pressure yielded ^{13}C -labeled **134** as a yellow solid (120 mg, 0.24 mmol, 51 %).

^1H NMR (600 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 7.88-7.86 (m, 2H, Ar-H), 7.32-7.28 (m, 1H, Ar-H), 7.18 (d, J = 7.8 Hz, 2H, Ar-H), 7.14-7.10 (m, 1H, Ar-H), 6.91 (d, J = 7.8 Hz, 2H, Ar-H), 6.92-6.89 (m, 2H, Ar-H), 6.86-6.83 (m, 1H, Ar-H), 2.92 (hept, J = 6.9 Hz, 2H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.61 (hept, J = 6.8 Hz, 2H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.43 (d, J = 6.8 Hz, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.13 (d, J = 6.9 Hz, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 0.78 (d, J = 6.8 Hz, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); **^{13}C NMR** (151 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 149.2 ($^1J_{13-13\text{C}}$ = 154.0 Hz, C=CO), 146.8 (Ar- C_q), 145.7 (Ar- C_q), 141.4 ($^1J_{13-13\text{C}}$ = 106.8 Hz, triaz- C_q -CCO), 133.7 ($^2J_{13-13\text{C}}$ = 9.7 Hz, triaz- C_q), 132.5 (Ar- C_q), 132.1 (Ar-CH), 131.9 (Ar-CH), 131.8 (Ar- C_q), 129.3 (Ar-CH), 128.6 (2xAr-CH), 127.6 (2xAr-CH), 126.3 (Ar- C_q), 124.9 (2xAr-CH), 124.7 (2xAr-CH), 29.6 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 29.3 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 25.3 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 24.5 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 23.7 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 22.5 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 13.9 ($^{13}\text{C}=\text{C}=\text{O}$); **IR** [cm^{-1}]: $\tilde{\nu}$ = 2963, 2929, 2869, 1963, 1600, 1576, 1528, 1504, 1467, 1447, 1386, 1364, 1277, 1231, 1161, 1111, 1060, 981, 937, 805, 757, 693, 499.

Synthesis of **133**

Under an atmosphere of argon, **71** (350 mg, 0.60 mmol, 1.0 eq.) was dissolved in toluene (20 mL). The solution was cooled to $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ and the inert gas was exchanged for carbon monoxide, by evacuating the pressure schlenk flask until gas evolution from the solution ceased at $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ and repressurizing it with carbon monoxide (1 bar). The flask was sealed and warmed up to room temperature (Caution: the actual pressure in the flask at room temperature is higher approximately 2-3 bar; use pressure glassware). Stirring the solution for 5 h led to a change of color from violet to orange/brown. The solvent was removed under reduced pressure and the resulting solid washed four times with pentane (4 x 10 mL). The crude product was redissolved in benzene (35 mL) and filtrated. Concentration of the solution to 10 mL, followed by addition of 20 mL pentane led to precipitation of the desired product **133** as a bright yellow solid (160 mg, 275 μmol , 46%). Additionally, the product can be recrystallized by slowly evaporating a concentrated benzene solution at ambient temperature.

m.p. $142\text{ }^{\circ}\text{C}$ decomp.; **$^1\text{H NMR}$** (600 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 7.94 – 7.87 (m, 2H, Ar-H), 7.25 (t, $J = 7.8$ Hz, 1H, Ar-H), 7.12 – 7.07 (m, 3H, Ar-H), 7.00 – 6.97 (m, 2H, Ar-H), 6.95 – 6.90 (m, 2H, Ar-H), 6.90 – 6.83 (m, 3H, Ar-H), 6.57 – 6.53 (m, 1H, Ar-H), 6.52 – 6.48 (m, 2H, Ar-H), 3.01 (hept, $J = 6.8$ Hz, 2H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.86 (hept, $J = 6.8$ Hz, 2H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.56 (d, $J = 6.8$ Hz, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 0.95 (d, $J = 6.9$ Hz, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 0.73 (d, $J = 3.5$ Hz, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 0.72 (d, $J = 3.4$ Hz, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); **$^1\text{H NMR}$** (700 MHz, d_8 -THF): δ [ppm] = 7.63 – 7.59 (m, 2H, Ar-H), 7.54 (t, $J = 7.8$ Hz, 1H, Ar-H), 7.45 (t, $J = 7.8$ Hz, 1H, Ar-H), 7.31 (d, $J = 7.8$ Hz, 2H, Ar-H), 7.29 (d, $J = 7.8$ Hz, 2H, Ar-H), 7.22 – 7.19 (m, 1H, Ar-H), 7.14 (tt, $J = 7.0, 0.8$ Hz, 2H, Ar-H), 7.11 – 7.05 (m, 3H, Ar-H), 6.94 – 6.91 (m, 2H, Ar-H), 2.84 – 2.73 (m, 4H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.38 (d, $J = 6.8$ Hz, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.00 (d, $J = 6.9$ Hz, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 0.86 (d, $J = 6.8$ Hz, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 0.85 (d, $J = 6.7$ Hz, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); **$^{13}\text{C NMR}$** (151 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 146.5 (Dipp- C_q), 145.6 (Dipp- C_q), 145.6 (C=C=O), 136.1 (Ar- C_q), 135.1 (imidaz- C_q), 132.1 (Ar- C_q), 131.8 (Ar- C_q), 131.4 (Ar-CH), 131.1 (Ar-CH), 129.8 (Ar-CH), 129.6 (Ar-CH), 129.5 (imidaz- C_q), 128.3 (Ar-CH), 127.2 (Ar-CH), 125.5 (Ar-CH), 125.0 (Ar-CH), 124.7 (imidaz- C_q), 124.0 (Ar- C_q), 29.8 (2 $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 29.0 (2 $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 25.1 (2 $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 23.7 (2 $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 23.4 (2 $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 23.1 (2 $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 12.7 (C=CO); **$^{13}\text{C NMR}$** (176 MHz, d_8 -THF): δ [ppm] = 147.0 (Dipp- C_q), 146.2 (Dipp- C_q), 144.5 (C=C=O), 137.2 (Ar- C_q), 135.0 (imidaz- C_q), 132.7 (Ar- C_q), 132.3 (Ar- C_q), 132.2 (Ar-CH), 131.4 (Ar-CH), 131.1 (Ar-CH), 130.6 (2Ar-CH), 130.3 (imidaz- C_q), 129.0 (2Ar-CH), 128.8 (2Ar-CH), 128.4 (2Ar-CH), 127.4 (Ar-CH), 126.4 (2Ar-CH), 125.4 (2Ar-CH), 125.0 (imidaz- C_q), 124.4 (Ar- C_q), 30.3 (2 $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 29.7 (2 $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 25.2 (2 $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 24.0 (2 $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 23.7 (2 $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 23.3 (2 $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 11.9 (C=CO); **IR** [cm^{-1}]: $\tilde{\nu} = 2962, 2085$ (C=C=O), 1624, 1594, 1506, 1472, 1421, 1385, 1364, 1265, 1057, 802, 784, 757, 742, 705, 693, 680, 539; **HR-MS-ESI(+)** calc. $\text{C}_{41}\text{H}_{47}\text{N}_2\text{O}_2^+$ [M+H+H₂O]⁺ 599.3632; found 599.3637; calc. $\text{C}_{82}\text{H}_{89}\text{N}_4\text{O}_2$ [2M+H]⁺ 1161.6980, found 1161.6978.

Literaturverzeichnis

- [1] A. T. Balaban, *Pyrylium Salts: Syntheses, Reactions, and Physical Properties*, Academic Press, **1982**.
- [2] T. S. Balaban, A. T. Balaban, *Science of Synthesis*, Thieme Chemistry, **2003**.
- [3] a) R. B. Mitra, B. D. Tilak, *New Trends in Heterocyclic Chemistry*, Elsevier Scientific Publishing Company, **1979**; b) R. P. Kreher (Ed.) *Methoden der organischen Chemie*, Thieme, Stuttgart, New York, **1992**; c) J. J. Koh, C. I. Lee, M. A. Ciulei, H. Han, P. K. Bhowmik, V. Kartazaev, S. K. Gayen, *J. Mol. Struct.* **2018**, *1171*, 458; d) K. Zeitler in *Visible light photocatalysis in organic chemistry* (Eds.: C. R. J. Stephenson, T. P. Yoon, D. W. C. MacMillan), Wiley VCH, Weinheim, **2018**, pp. 159–232.
- [4] A. T. Balaban, W. Schroth, G. Fischer in *Advances in Heterocyclic Chemistry* (Eds.: A. R. Katritzky, A. J. Boulton), Academic Press, **1969**, pp. 241–326.
- [5] M. A. Miranda, H. Garcia, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 1063.
- [6] J. Mattay, M. Vondenhof, R. Denig, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 951.
- [7] N. A. Romero, D. A. Nicewicz, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 10075.
- [8] S. M. M. Elshafie, *J. Prakt. Chem.* **1982**, *324*, 149.
- [9] A. M. Bello, L. P. Kotra, *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 9271.
- [10] J. A. VanAllan, G. A. Reynolds, *J. Org. Chem.* **1968**, *33*, 1102.
- [11] a) D. Fărcășiu, *Tetrahedron* **1969**, *25*, 1209; b) D. Fărcășiu, A. Vasilescu, A. T. Balaban, *Tetrahedron* **1971**, *27*, 681.
- [12] T. Abalos, D. Jiménez, M. Moragues, S. Royo, R. Martínez-Máñez, F. Sancenón, J. Soto, A. M. Costero, M. Parra, S. Gil, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 3449.
- [13] a) Y. Shiraishi, M. Nakamura, N. Matsushita, T. Hirai, *New J. Chem.* **2016**, *40*, 195; b) E. Baciocchi, G. Doddi, M. Ioele, G. Ercolani, *Tetrahedron* **1993**, *49*, 3793.
- [14] a) J. L. R. Williams, G. A. Reynolds, *J. Appl. Phys.* **2003**, *39*, 5327; b) S. Tripathi, V. Wintgens, P. Valat, V. Toscano, J. Kossanyi, F. Bos, *J. Lumin.* **1987**, *37*, 149.
- [15] M. Alvaro, C. Aprile, M. Benitez, J. L. Bourdelande, H. Garcia, J. R. Herance, *Chem. Phys. Lett.* **2005**, *414*, 66.
- [16] A. R. Katritzky, J. Adamson, E. M. Elisseou, G. Musumarra, R. C. Patel, K. Sakizadeh, W. K. Yeung, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1982**, 1041.
- [17] L. C. King, F. J. OZOG, *J. Org. Chem.* **1955**, *20*, 448.
- [18] a) N. A. van der Velde, H. T. Korbitz, C. M. Garner, *Tetrahedron Lett.* **2012**, *53*, 5742; b) G. Märkl, F. Lieb, A. Merz, *Angew. Chem.* **1967**, *79*, 947.
- [19] I. Francesconi, A. Patel, D. W. Boykin, *Synthesis* **1999**, *1999*, 61.
- [20] X. H. Cheng, S. Höger, D. Fenske, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 2587.
- [21] a) H. C. van der Plas (Ed.) *Advances in Heterocyclic Chemistry*, v. 74, Academic Press, San Diego, **1999**; b) H. C. van der Plas, *Acc. Chem. Res.* **1978**, *11*, 462; c) J. J. Li in *Name reactions. A collection of detailed reaction mechanisms* (Ed.: J. J. Li), Springer, Berlin, New York, **2003**, p. 10.
- [22] Y. Li, H. Wang, X. Li, *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 12249.
- [23] S. Arava, C. Diesendruck, *Synthesis* **2017**, *49*, 3535.
- [24] C. H. Basch, J. Liao, J. Xu, J. J. Piane, M. P. Watson, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 5313.
- [25] F. J. R. Klauck, M. J. James, F. Glorius, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 12336.
- [26] M. Ociepa, J. Turkowska, D. Gryko, *ACS Catal.* **2018**, *8*, 11362.
- [27] F. J. R. Klauck, H. Yoon, M. J. James, M. Lautens, F. Glorius, *ACS Catal.* **2019**, *9*, 236.

- [28] M.-M. Zhang, F. Liu, *Org. Chem. Front.* **2018**, *5*, 3443.
- [29] J. Wu, P. S. Grant, X. Li, A. Noble, V. K. Aggarwal, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 5697.
- [30] J. Wu, L. He, A. Noble, V. K. Aggarwal, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 10700.
- [31] Y. Ma, Y. Pang, S. Chhabra, E. J. Reijerse, A. Schnegg, J. Niski, M. Leutzsch, J. Cornella, *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 3738.
- [32] D. Moser, Y. Duan, F. Wang, Y. Ma, M. J. O'Neill, J. Cornella, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 11035.
- [33] C. Ghiazza, T. Faber, A. Gómez-Palomino, J. Cornella, *Nat. Chem.* **2022**, *14*, 78.
- [34] E. Hola, J. Ortyl, *Eur. Polym. J.* **2021**, *150*, 110365.
- [35] G. Haucke, P. Czerney, F. Cebulla, *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* **1992**, *96*, 880.
- [36] G. W. Fischer, T. Zimmermann, *J. Prakt. Chem.* **1985**, *327*, 151.
- [37] V. Wintgens, J. Pouliquen, P. Valat, J. Kossanyi, S. Canonica, U. P. Wild, *Chem. Phys. Lett.* **1986**, *123*, 282.
- [38] M. Martiny, E. Steckhan, T. Esch, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 1671.
- [39] A. C. Benniston, A. Harriman, P. Li, J. P. Rostron, H. J. van Ramesdonk, M. M. Groeneveld, H. Zhang, J. W. Verhoeven, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 16054.
- [40] Y. Wang, O. Haze, J. P. Dinnocenzo, S. Farid, R. S. Farid, I. R. Gould, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 6970.
- [41] a) R. Akaba, H. Sakuragi, K. Tokumaru, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1991**, 291; b) Y. Che, W. Ma, H. Ji, J. Zhao, L. Zang, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 2942; c) E. Schendera, L.-N. Unkel, P. P. Huyen Quyen, G. Salkewitz, F. Hoffmann, A. Villinger, M. Brasholz, *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 269; d) Y. Iijima, S. Obara, Y. Ohba, K. Kubo, T. Sakurai, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2001**, *143*, 23.
- [42] a) N. J. Gesmundo, D. A. Nicewicz, *Beilstein J. Org. Chem.* **2014**, *10*, 1272; b) T. Peglow, S. Blechert, E. Steckhan, *Chem. Commun.* **1999**, 433.
- [43] M. Riener, D. A. Nicewicz, *Chem. Sci.* **2013**, *4*.
- [44] A. J. Perkowski, C. L. Cruz, D. A. Nicewicz, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 15684.
- [45] H. Kawata, S. Niizuma, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1989**, *62*, 2279.
- [46] S. Niizuma, N. Sato, H. Kawata, Y. Suzuki, T. Toda, H. Kokubun, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1985**, *58*, 2600.
- [47] a) K. Conrow, P. C. Radlick, *J. Org. Chem.* **1961**, *26*, 2260; b) A. T. Balaban, C. Bratu, C. N. Rentea, *Tetrahedron* **1964**, *20*, 265; c) F. Pragst, U. Seydewitz, *J. Prakt. Chem.* **1977**, *319*, 952; d) F. Pragst, R. Ziebig, U. Seydewitz, G. Driesel, *Electrochimica Acta* **1980**, *25*, 341; e) H. Kawata, Y. Suzuki, S. Niizuma, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 4489.
- [48] T. Zimmermann, G. W. Fischer, M. Reinhardt, *Z. Chem.* **1986**, *26*, 400.
- [49] E. Alfonzo, F. S. Alfonso, A. B. Beeler, *Org. Lett.* **2017**, *19*, 2989.
- [50] A. Gieseler, E. Steckhan, O. Wiest, F. Knoch, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 1405.
- [51] N. J. Saettel, O. Wiest, D. A. Singleton, M. P. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 11552.
- [52] a) U. Haberl, O. Wiest, E. Steckhan, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 6730; b) L. R. Domingo, R. Pérez-Ruiz, J. E. Argüello, M. A. Miranda, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 5718.
- [53] W. Zhang, Y. Guo, Z. Liu, X. Jin, L. Yang, Z.-L. Liu, *Tetrahedron* **2005**, *61*, 1325.
- [54] W. Zhang, X. Jia, L. Yang, Z.-L. Liu, *ChemInform* **2003**, *34*.
- [55] R. Pérez-Ruiz, L. R. Domingo, M. C. Jiménez, M. A. Miranda, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 5116.
- [56] J. E. Argüello, R. Pérez-Ruiz, M. A. Miranda, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 3587.
- [57] P. D. Morse, T. M. Nguyen, C. L. Cruz, D. A. Nicewicz, *Tetrahedron* **2018**, *74*, 3266.
- [58] R. Pérez-Ruiz, M. C. Jiménez, M. A. Miranda, *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 1359.
- [59] M. A. Miranda, M. A. Izquierdo, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 6532.

- [60] K. Wang, L.-G. Meng, L. Wang, *Org. Lett.* **2017**, *19*, 1958.
- [61] C. L. Cruz, D. A. Nicewicz, *ACS Catal.* **2019**, *9*, 3926.
- [62] P. Chandu, K. G. Ghosh, D. Sureshkumar, *J. Org. Chem.* **2019**, *84*, 8771.
- [63] L. Bao, J.-T. Cheng, Z.-X. Wang, X.-Y. Chen, *Org. Chem. Front.* **2022**, *9*, 973.
- [64] I. A. MacKenzie, L. Wang, N. P. R. Onuska, O. F. Williams, K. Begam, A. M. Moran, B. D. Dunietz, D. A. Nicewicz, *Nature* **2020**, *580*, 76.
- [65] B. J. Zwolinski, R. J. Marcus, H. Eyring, *Chem. Rev.* **1955**, *55*, 157.
- [66] C. Wurster, R. Sendtner, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1879**, *12*, 1803.
- [67] a) K. Fischer, E. Weitz, *Angew. Chem.* **1925**, 1110; b) E. Weitz, *Angew. Chem.* **1954**, *66*, 658.
- [68] U. Nickel, *Chem. Unserer Zeit* **1978**, *12*, 89.
- [69] Kovacs N., *Nature* **1956**, *178*, 703.
- [70] S. H. Klaus Deuchert, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1978**, *17*, 875.
- [71] E. Weitz, H. W. Schwechten, *Ber. dtsch. Chem. Ges. A/B* **1927**, *60*, 1203.
- [72] G. A. Russell, R. Konaka, E. T. Strom, W. C. Danen, K.-Y. Chang, G. Kaupp, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *17*, 4646.
- [73] W. Wang, G. Tan, R. Feng, Y. Fang, C. Chen, H. Ruan, Y. Zhao, X. Wang, *Chem. Commun.* **2020**, *56*, 3285.
- [74] L. Michaelis, G. F. Boeker, R. K. Reber, *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60*, 202.
- [75] G. A. Russell, G. Kaupp, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *14*, 3851.
- [76] P. A. Albrecht, S. M. Rupf, M. Sellin, J. Schlögl, S. Riedel, M. Malischewski, *Chem. Commun.* **2022**, *58*, 4958.
- [77] a) J. Ferraris, D. O. Cowan, V. Walatka, J.- H. Perlstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *3*, 948; b) F. Wudl, *Acc. Chem. Res.* **1984**, *17*, 227; c) D. S. Acker, R. J. Harder, W. R. Hertler, W. Mahler, L. R. Melby, R. E. Benson, W. E. Mochel, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 6408.
- [78] J. Thiele, H. Balhorn, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1904**, *37*, 1463.
- [79] Lawrence K. Montgomery/John C. Huffman/Edward A. Jurczak/Martin P. Grendze.
- [80] W. Schlenk, M. Brauns, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1915**, *48*, 661.
- [81] M. Abe, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 7011.
- [82] a) C. L. Bird, A. T. Kuhn, *Chem. Soc. Rev.* **1981**, *10*, 49; b) J. G. Carey, J. F. Cairns, J. E. Colchester, *J. Chem. Soc. D* **1969**, *0*, 1280; c) R. Fuhlendorff, T. Lund, H. Lund, J. A. Pedersen, *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 5335.
- [83] a) F. C. Peacock, *Jealott's Hill. Fifty years of agricultural research, 1928-1978*, Imperial Chemical Industries, Berkshire, **1978**; b) L. A. Summers, *The bipyridinium herbicides*, Academic Press, New York, **1980**.
- [84] F. Wudl, G. M. Smith, E. J. Hufnagel, *J. Chem. Soc. D* **1970**, *21*, 1453.
- [85] S. Hünig, G. Kießlich, H. Quast, D. Scheutzow, *Eur. J. Org. Chem.* **1973**, *1973*, 310.
- [86] C. Lampard, J. A. Murphy, N. Lewis, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 295.
- [87] R. J. Fletcher, C. Lampard, J. A. Murphy, N. Lewis, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1995**, 623.
- [88] O. Callaghan, C. Lampard, A. R. Kennedy, J. A. Murphy, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 161.
- [89] J. A. Murphy, F. Rasheed, S. Gastaldi, T. Ravishanker, N. Lewis, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1997**, 1549.
- [90] D. Rottschäfer, B. Neumann, H.-G. Stammler, D. M. Andrada, R. S. Ghadwal, *Chem. Sci.* **2018**, *9*, 4970.
- [91] D. Rottschäfer, B. Neumann, H.-G. Stammler, M. van Gastel, D. M. Andrada, R. S. Ghadwal, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 4765.
- [92] A. Maiti, S. Sobottka, S. Chandra, D. Jana, P. Ravat, B. Sarkar, A. Jana, *J. Org. Chem.* **2021**, *86*, 16464.
- [93] A. Maiti, S. Chandra, B. Sarkar, A. Jana, *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 11827.

- [94] A. Maiti, J. Stubbe, N. I. Neuman, P. Kalita, P. Duari, C. Schulzke, V. Chandrasekhar, B. Sarkar, A. Jana, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 6729.
- [95] Y. K. Loh, P. Vasko, C. McManus, A. Heilmann, W. K. Myers, S. Aldridge, *Nat. Commun.* **2021**, *12*, 7052.
- [96] Z. Xie, Y. Dai, M. Bao, Z. Feng, W. Wang, C. Liu, X. Wang, Y. Su, *Chem. Commun.* **2022**, *58*, 5391.
- [97] K. H. Hendriks, C. S. Sevov, M. E. Cook, M. S. Sanford, *ACS Energy Lett.* **2017**, *2*, 2430.
- [98] C. S. Sevov, R. E. M. Brooner, E. Chénard, R. S. Assary, J. S. Moore, J. Rodríguez-López, M. S. Sanford, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 14465.
- [99] C. S. Sevov, D. P. Hickey, M. E. Cook, S. G. Robinson, S. Barnett, S. D. Minter, M. S. Sigman, M. S. Sanford, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 2924.
- [100] M. Horner, S. Hünig, H.-U. Reißig, *Liebigs Ann. Chem.* **1983**, *1983*, 658.
- [101] M. Horner, S. Hünig, *Angew. Chem.* **1977**, *89*, 424.
- [102] Z. Han, T. P. Vaid, A. L. Rheingold, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 445.
- [103] B. Eberle, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 3408.
- [104] D. H. Evans, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 2113.
- [105] Z. Shi, R. P. Thummel, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 5935.
- [106] J. R. Ames, M. A. Houghtaling, D. L. Terrian, T. P. Mitchell, *Can. J. Chem.* **1997**, *75*, 28.
- [107] J. A. Murphy, T. A. Khan, S.-Z. Zhou, D. W. Thomson, M. Mahesh, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 1356.
- [108] a) M. Sato, M. V. Lakshmikantham, M. P. Cava, A. F. Garito, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 2084; b) Y. Yamashita, Y. Kobayashi, T. Miyashi, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1090.
- [109] T. Koizumi, N. Bashir, A. R. Kennedy, J. A. Murphy, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1999**, 3637.
- [110] T. Koizumi, N. Bashir, J. A. Murphy, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 7635.
- [111] P. I. Jolly, S. Zhou, D. W. Thomson, J. Garnier, J. A. Parkinson, T. Tuttle, J. A. Murphy, *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 1675.
- [112] a) J. Messelberger, M. Kumar, S. J. Goodner, D. Munz, *Org. Chem. Front.* **2021**, *8*, 6663; b) D. M. Lemal, R. A. Lovald, K. I. Kawano, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 2518.
- [113] a) Z. Shi, R. P. Thummel, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 33; b) Z. Shi, R. P. Thummel, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 2741; c) Z. Shi, V. Gouille, R. P. Thummel, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 2357.
- [114] R. P. Thummel, V. Gouille, B. Chen, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 3057.
- [115] J. A. Murphy, J. Garnier, S. R. Park, F. Schoenebeck, S.-Z. Zhou, A. T. Turner, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 1227.
- [116] J. Garnier, A. R. Kennedy, L. E. A. Berlouis, A. T. Turner, J. A. Murphy, *Beilstein J. Org. Chem.* **2010**, *6*, 0.
- [117] S. S. Hanson, N. A. Richard, C. A. Dyker, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 8052.
- [118] S. S. Hanson, E. Doni, K. T. Traboulsee, G. Coulthard, J. A. Murphy, C. A. Dyker, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 11236.
- [119] H. S. Farwaha, G. Bucher, J. A. Murphy, *Org. Biomol. Chem.* **2013**, *11*, 8073.
- [120] W. W. Porter, T. P. Vaid, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 16559.
- [121] T. P. Vaid, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 15838.
- [122] A. Peters, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, *2008*, 5907.
- [123] L. Y. M. Eymann, P. Varava, A. M. Shved, B. F. E. Curchod, Y. Liu, O. M. Planes, A. Sienkiewicz, R. Scopelliti, F. Fadaei Tirani, K. Severin, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 17112.
- [124] J. Back, J. Park, Y. Kim, H. Kang, Y. Kim, M. J. Park, K. Kim, E. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 15300.
- [125] J. Broggi, T. Terme, P. Vanelle, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 384.
- [126] J. A. Murphy, *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 3731.
- [127] C. Spitz, M. Matteudi, G. Tintori, J. Broggi, T. Terme, P. Vanelle, *J. Org. Chem.* **2020**, *85*, 15736.

- [128] a) E. Cahard, F. Schoenebeck, J. Garnier, S. P. Y. Cutulic, S. Zhou, J. A. Murphy, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 3673; b) S. O'Sullivan, E. Doni, T. Tuttle, J. A. Murphy, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 474; c) E. Doni, S. O'Sullivan, J. A. Murphy, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 2239.
- [129] H. Huang, K. A. Steiniger, T. H. Lambert, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 12567.
- [130] T. Skrydstrup, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 345.
- [131] T. Koizumi, N. Bashir, J. A. Murphy, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 7635.
- [132] N. Bashir, O. Callaghan, J. A. Murphy, T. Ravishanker, S. J. Roome, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 6255.
- [133] G. Giuglio-Tonolo, T. Terme, M. Médebielle, P. Vanelle, *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 6433.
- [134] C. Burkholder, W. R. Dolbier, M. Médebielle, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 821.
- [135] W. Peng, P. He, S. Zhu, Z. Li, *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 3677.
- [136] W. Peng, J. Zhao, S. Zhu, *J. Fluor. Chem.* **2006**, *127*, 360.
- [137] O. Khoumeri, M. Montana, T. Terme, P. Vanelle, *Tetrahedron* **2008**, *64*, 11237.
- [138] O. Khoumeri, T. Terme, P. Vanelle, *Synthesis* **2009**, *2009*, 3677.
- [139] O. Khoumeri, G. Giuglio-Tonolo, M. D. Crozet, T. Terme, P. Vanelle, *Tetrahedron* **2011**, *67*, 6173.
- [140] G. P. McGlacken, T. A. Khan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1819.
- [141] J. A. Murphy, S.-Z. Zhou, D. W. Thomson, F. Schoenebeck, M. Mahesh, S. R. Park, T. Tuttle, L. E. A. Berlouis, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5178.
- [142] F. Schoenebeck, J. A. Murphy, S.-Z. Zhou, Y. Uenoyama, Y. Miclo, T. Tuttle, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 13368.
- [143] J. Garnier, J. Murphy, S.-Z. Zhou, A. Turner, *Synlett* **2008**, *2008*, 2127.
- [144] P. I. Jolly, N. Fleary-Roberts, S. O'Sullivan, E. Doni, S. Zhou, J. A. Murphy, *Org. Biomol. Chem.* **2012**, *10*, 5807.
- [145] S. Cutulic, J. Murphy, H. Farwaha, S.-Z. Zhou, E. Chrystal, *Synlett* **2008**, *2008*, 2132.
- [146] S. P. Y. Cutulic, N. J. Findlay, S.-Z. Zhou, E. J. T. Chrystal, J. A. Murphy, *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 8713.
- [147] N. Paul, T. Patra, D. Maiti, *Asian J. Org. Chem.* **2022**, *11*, e202100591.
- [148] a) P. Leung, A. A. Shah, L. Sanz, C. Flox, J. R. Morante, Q. Xu, M. R. Mohamed, C. Ponce de León, F. C. Walsh, *J. Power Sources* **2017**, *360*, 243; b) Z. Li, T. Jiang, M. Ali, C. Wu, W. Chen, *Energy Stor. Mater.* **2022**, *50*, 105; c) J. Winsberg, T. Hagemann, T. Janoschka, M. D. Hager, U. S. Schubert, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 686; d) Y. Ding, C. Zhang, L. Zhang, Y. Zhou, G. Yu, *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47*, 69; e) J. Cao, J. Tian, J. Xu, Y. Wang, *Energy Fuels* **2020**, *34*, 13384.
- [149] M. Li, Z. Rhodes, J. R. Cabrera-Pardo, S. D. Minter, *Sustainable Energy Fuels* **2020**, *4*, 4370.
- [150] L. F. Arenas, C. Ponce de León, F. C. Walsh, *J. Energy Storage* **2017**, *11*, 119.
- [151] C. Ponce de León, A. Frías-Ferrer, J. González-García, D. A. Szánto, F. C. Walsh, *J. Power Sources* **2006**, *160*, 716.
- [152] W. Wang, Q. Luo, B. Li, X. Wei, L. Li, Z. Yang, *Adv. Funct. Mater.* **2013**, *23*, 970.
- [153] I. Iwakiri, T. Antunes, H. Almeida, J. P. Sousa, R. B. Figueira, A. Mendes, *Energies* **2021**, *14*, 5643.
- [154] M.-J. Li, W. Zhao, X. Chen, W.-Q. Tao, *Appl. Therm. Eng.* **2017**, *114*, 802.
- [155] a) X.-L. Lv, P. Sullivan, H.-C. Fu, X. Hu, H. Liu, S. Jin, W. Li, D. Feng, *ACS Energy Lett.* **2022**, *7*, 2428; b) E. S. Beh, D. de Porcellinis, R. L. Gracia, K. T. Xia, R. G. Gordon, M. J. Aziz, *ACS Energy Lett.* **2017**, *2*, 639; c) C. DeBruler, B. Hu, J. Moss, X. Liu, J. Luo, Y. Sun, T. L. Liu, *Chem* **2017**, *3*, 961.
- [156] B. Huskinson, M. P. Marshak, C. Suh, S. Er, M. R. Gerhardt, C. J. Galvin, X. Chen, A. Aspuru-Guzik, R. G. Gordon, M. J. Aziz, *Nature* **2014**, *505*, 195.

- [157] Y. Liu, M.-A. Goulet, L. Tong, Y. Liu, Y. Ji, L. Wu, R. G. Gordon, M. J. Aziz, Z. Yang, T. Xu, *Chem* **2019**, *5*, 1861.
- [158] a) S. G. Robinson, Y. Yan, K. H. Hendriks, M. S. Sanford, M. S. Sigman, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 10171; b) Y. Yan, S. G. Robinson, M. S. Sigman, M. S. Sanford, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 15301; c) Y. Yan, D. B. Vogt, T. P. Vaid, M. S. Sigman, M. S. Sanford, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 27039; d) Y. Yan, T. P. Vaid, M. S. Sanford, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 17564; e) Y. Yan, S. G. Robinson, T. P. Vaid, M. S. Sigman, M. S. Sanford, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 13450; f) A. Shrestha, K. H. Hendriks, M. S. Sigman, S. D. Minter, M. S. Sanford, *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 5369; g) Y. Yan, P. Sitaula, S. A. Odom, T. P. Vaid, *ACS applied materials & interfaces* **2022**, *14*, 49633.
- [159] C. S. Sevov, S. L. Fisher, L. T. Thompson, M. S. Sanford, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 15378.
- [160] B. Hu, T. L. Liu, *J. Energy Chem.* **2018**, *27*, 1326.
- [161] S. Ahn, J. H. Jang, J. Kang, M. Na, J. Seo, V. Singh, J. M. Joo, H. R. Byon, *ACS Energy Lett.* **2021**, *6*, 3390.
- [162] J. D. Griffin, A. R. Pancoast, M. S. Sigman, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 992.
- [163] X. Wei, W. Xu, J. Huang, L. Zhang, E. Walter, C. Lawrence, M. Vijayakumar, W. A. Henderson, T. Liu, L. Cosimbescu et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 8684.
- [164] J. S. Steen, J. L. Nuismer, V. Eiva, A. E. T. Wiglema, N. Daub, J. Hjelm, E. Otten, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 5051.
- [165] W. Duan, J. Huang, J. A. Kowalski, I. A. Shkrob, M. Vijayakumar, E. Walter, B. Pan, Z. Yang, J. D. Milshtein, B. Li et al., *ACS Energy Lett.* **2017**, *2*, 1156.
- [166] Y. Yan, L. Zhang, R. Walser-Kuntz, D. B. Vogt, M. S. Sigman, G. Yu, M. S. Sanford, *Chem. Mater.* **2022**, *34*, 10594.
- [167] J. Back, G. Kwon, J. E. Byeon, H. Song, K. Kang, E. Lee, *ACS applied materials & interfaces* **2020**, *12*, 37338.
- [168] a) K. Hirai, T. Itoh, H. Tomioka, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3275; b) H. Tomioka, *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 315.
- [169] J. Vignolle, X. Cattoën, D. Bourissou, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3333.
- [170] a) D. Bourissou, O. Guerret, F. P. Gabbaï, G. Bertrand, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 39; b) O. Schuster, L. Yang, H. G. Raubenheimer, M. Albrecht, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3445.
- [171] a) K. Hirai, R. Yamaguchi, D. Gunshi, T. Jinpo, T. Kitagawa, H. Tomioka, *J. Phys. Org. Chem.* **2023**, *36*; b) K. Hirai, K. Bessho, K. Tsujita, T. Kitagawa, *Molecules* **2016**, *21*; c) M. Kawano, K. Hirai, H. Tomioka, Y. Ohashi, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 2383.
- [172] W. Kirmse, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1767.
- [173] A. J. Arduengo, III, H. V. R. Dias, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5530.
- [174] R. Nakano, R. Jazzar, G. Bertrand, *Nat. Chem.* **2018**, *10*, 1196.
- [175] A. Igau, H. Grutzmacher, A. Baceiredo, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6463.
- [176] A. J. Arduengo, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361.
- [177] a) H.-W. Wanzlick, *Angew. Chem.* **1962**, *74*, 129; b) H. W. Wanzlick, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1962**, *1*, 75; c) H.-W. Wanzlick, E. Schikora, *Angew. Chem.* **1960**, *72*, 494.
- [178] R. W. Alder, M. E. Blake, L. Chaker, J. N. Harvey, F. Paolini, J. Schütz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5896.
- [179] A. T. Biju, *N-Heterocyclic Carbenes in Organocatalysis*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, **2018**.
- [180] a) V. Nesterov, D. Reiter, P. Bag, P. Frisch, R. Holzner, A. Porzelt, S. Inoue, *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 9678; b) S. P. Nolan (Ed.) *N-Heterocyclic Carbenes. Effective Tools for Organometallic Synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim, **2014**; c) Silvia Diez-gonzalez, *N-heterocyclic carbenes*.

- From laboratory curiosities to efficient synthetic tools*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, **2017**.
- [181] H. V. Huynh, *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 9457.
- [182] C. A. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 2953.
- [183] a) C. A. Tolman, *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 313; b) R. Dorta, E. D. Stevens, N. M. Scott, C. Costabile, L. Cavallo, C. D. Hoff, S. P. Nolan, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2485; c) G. Ciancaleoni, N. Scafuri, G. Bistoni, A. Macchioni, F. Tarantelli, D. Zuccaccia, L. Belpassi, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 9907.
- [184] R. Kalescky, E. Kraka, D. Cremer, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 478.
- [185] A. R. Chianese, X. Li, M. C. Janzen, J. W. Faller, R. H. Crabtree, *Organometallics* **2003**, *22*, 1663.
- [186] R. A. Kelly III, H. Clavier, S. Giudice, N. M. Scott, E. D. Stevens, J. Bordner, I. Samardjiev, C. D. Hoff, L. Cavallo, S. P. Nolan, *Organometallics* **2008**, *27*, 202.
- [187] T. Dröge, F. Glorius, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 6940.
- [188] a) O. Back, M. Henry-Ellinger, C. D. Martin, D. Martin, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 2939; b) S. Dutta, B. Maity, D. Thirumalai, D. Koley, *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 3993.
- [189] A. Liske, K. Verlinden, H. Buhl, K. Schaper, C. Ganter, *Organometallics* **2013**, *32*, 5269.
- [190] K. Verlinden, H. Buhl, W. Frank, C. Ganter, *Chemische Berichte* **2015**, *2015*, 2416.
- [191] S. V. C. Vummaleti, D. J. Nelson, A. Poater, A. Gómez-Suárez, D. B. Cordes, A. M. Z. Slawin, S. P. Nolan, L. Cavallo, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 1895.
- [192] C. Barnett, J. B. Harper, M. L. Cole, *ChemistrySelect* **2022**, *7*.
- [193] G. P. Junor, J. Lorkowski, C. M. Weinstein, R. Jazzar, C. Pietraszuk, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 22028.
- [194] D. Munz, *Organometallics* **2018**, *37*, 275.
- [195] D. J. Nelson, S. P. Nolan, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 6723.
- [196] J. P. Moerdyk, D. Schilter, C. W. Bielawski, *Acc. Chem. Res.* **2016**, *49*, 1458.
- [197] J. P. Moerdyk, C. W. Bielawski, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 4551.
- [198] M. Braun, W. Frank, G. J. Reiss, C. Ganter, *Organometallics* **2010**, *29*, 4418.
- [199] A. J. Arduengo III, J. C. Calabrese, F. Davidson, H. V. Rasika Dias, J. R. Goerlich, R. Krafczyk, W. J. Marshall, M. Tamm, R. Schmutzler, *HCA* **1999**, *82*, 2348.
- [200] J. P. Moerdyk, C. W. Bielawski, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 6116.
- [201] a) T. W. Hudnall, C. W. Bielawski, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 16039; b) T. W. Hudnall, J. P. Moerdyk, C. W. Bielawski, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 4288.
- [202] Á. Vivancos, C. Segarra, M. Albrecht, *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 9493.
- [203] S. Gründemann, A. Kovacevic, M. Albrecht, J. W. Faller, R. H. Crabtree, *Chem. Commun.* **2001**, 2274.
- [204] E. Aldeco-Perez, A. J. Rosenthal, B. Donnadieu, P. Parameswaran, G. Frenking, G. Bertrand, *Science* **2009**, *326*, 556.
- [205] D. Mendoza-Espinosa, B. Donnadieu, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 7264.
- [206] G. Ung, G. Bertrand, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 8269.
- [207] A. Merschel, D. Rottschäfer, B. Neumann, H.-G. Stammer, R. S. Ghadwal, *Organometallics* **2020**, *39*, 1719.
- [208] R. F. J. Epping, D. Vesseur, M. Zhou, B. de Bruin, *ACS Catal.* **2023**, *13*, 5428.
- [209] C. D. Martin, M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 3020.
- [210] a) K. Chandra Mondal, S. Roy, H. W. Roesky, *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 1080; b) S. Kundu, S. Sinhababu, V. Chandrasekhar, H. W. Roesky, *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 4727.
- [211] Z. Feng, S. Tang, Y. Su, X. Wang, *Chem. Soc. Rev.* **2022**, *51*, 5930.

- [212] a) A. Merschel, T. Glodde, B. Neumann, H.-G. Stammler, R. S. Ghadwal, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 2969; b) D. Rottschäfer, T. Glodde, B. Neumann, H.-G. Stammler, R. S. Ghadwal, *Chem. Commun.* **2020**, *56*, 2027.
- [213] A. Das, J. Ahmed, N. M. Rajendran, D. Adhikari, S. K. Mandal, *J. Org. Chem.* **2021**, *86*, 1246.
- [214] A. Merschel, D. Rottschäfer, B. Neumann, H.-G. Stammler, M. Ringenberg, M. van Gastel, T. I. Demirer, D. M. Andrada, R. S. Ghadwal, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, *62*, e202215244.
- [215] J. Park, H. Song, Y. Kim, B. Eun, Y. Kim, D. Y. Bae, S. Park, Y. M. Rhee, W. J. Kim, K. Kim et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 4642.
- [216] J. K. Mahoney, D. Martin, C. E. Moore, A. L. Rheingold, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 18766.
- [217] a) M. M. Hansmann, M. Melaimi, D. Munz, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 2546; b) J. Messelberger, A. Grünwald, P. Pinter, M. M. Hansmann, D. Munz, *Chem. Sci.* **2018**, *9*, 6107.
- [218] a) A. Berkessel, S. Elfert, V. R. Yatham, J.-M. Neudörfl, N. E. Schlörer, J. H. Teles, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 12370; b) T. Ishii, K. Nagao, H. Ohmiya, *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 5630; c) V. Regnier, E. A. Romero, F. Molton, R. Jazzar, G. Bertrand, D. Martin, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 1109; d) L. Delfau, S. Nichilo, F. Molton, J. Broggi, E. Tomás-Mendivil, D. Martin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 26783.
- [219] a) B. Tang, J. Zhao, J.-F. Xu, X. Zhang, *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 1192; b) D. Leifert, A. Studer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 74.
- [220] K. Breitwieser, H. Bahmann, R. Weiss, D. Munz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202206390.
- [221] M. L. Coote, C. Y. Lin, A. L. J. Beckwith, A. A. Zavitsas, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 9597.
- [222] M. M. D. Roy, E. Rivard, *Acc. Chem. Res.* **2017**, *50*, 2017.
- [223] S. Naumann, *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 11658.
- [224] R. D. Crocker, T. V. Nguyen, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 2208.
- [225] R. Gompper, H. Schaefer, *Chem. Ber.* **1967**, *100*, 591.
- [226] a) E. Ericsson, T. Marnung, J. Sandstörn, I. Wennerbeck, *J. Mol. Struct.* **1975**, *24*, 373; b) D. Adhikesavalu, K. Venkatesan, *Acta Crystallogr. B. Struct.* **1982**, *38*, 855.
- [227] P. P. Ponti, J. C. Baldwin, W. C. Kaska, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 873.
- [228] a) U. Gruseck, M. Heuschmann, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 2053; b) U. Gruseck, M. Heuschmann, *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 6027.
- [229] H. Quast, L. Bieber, *Angew. Chem.* **1975**, *87*, 422.
- [230] H. Quast, L. Bieber, G. Meichsner, D. Regnat, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 1285.
- [231] R. N. Hanley, W. D. Ollis, C. A. Ramsden, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1976**, 307.
- [232] N. Kuhn, H. Bohnen, J. Kreutzberg, D. Bläser, R. Boese, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 1136.
- [233] N. Kuhn, H. Bohnen, D. Bläser, R. Boese, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 1405.
- [234] S. M. I. Al-Rafia, A. C. Malcolm, S. K. Liew, M. J. Ferguson, R. McDonald, E. Rivard, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 6987.
- [235] S. Kronig, P. G. Jones, M. Tamm, *Chemische Berichte* **2013**, *2013*, 2301.
- [236] A. Fürstner, M. Alcarazo, R. Goddard, C. W. Lehmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3210.
- [237] A. Dumrath, X.-F. Wu, H. Neumann, A. Spannenberg, R. Jackstell, M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 8988.
- [238] Y. Wang, M. Y. Abraham, R. J. Gilliard, D. R. Sexton, P. Wei, G. H. Robinson, *Organometallics* **2013**, *32*, 6639.
- [239] K. Powers, C. Hering-Junghans, R. McDonald, M. J. Ferguson, E. Rivard, *Polyhedron* **2016**, *108*, 8.
- [240] Z. Wang, Q.-H. Niu, X.-S. Xue, P. Ji, *J. Org. Chem.* **2020**, *85*, 13204.
- [241] R. Schuldt, J. Kästner, S. Naumann, *J. Org. Chem.* **2019**, *84*, 2209.

- [242] Z. Li, P. Ji, J.-P. Cheng, *J. Org. Chem.* **2021**, *86*, 2974.
- [243] S. Naumann, A. W. Thomas, A. P. Dove, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 9550.
- [244] a) S. Naumann, A. W. Thomas, A. P. Dove, *ACS Macro Lett.* **2016**, *5*, 134; b) A. Balint, M. Papendick, M. Clauss, C. Müller, F. Giesselmann, S. Naumann, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 2220.
- [245] C. Czysch, T. Dinh, Y. Fröder, L. Bixenmann, P. Komforth, A. Balint, H.-J. Räder, S. Naumann, L. Nuhn, *ACS polymers Au* **2022**, *2*, 371.
- [246] J. Meisner, J. Karwounopoulos, P. Walther, J. Kästner, S. Naumann, *Molecules* **2018**, *23*.
- [247] a) A. Balint, S. Naumann, *Polym. Chem.* **2021**, *12*, 5320; b) P. Walther, S. Naumann, *Macromolecules* **2017**, *50*, 8406; c) P. Walther, A. Krauß, S. Naumann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 10737.
- [248] P. Walther, W. Frey, S. Naumann, *Polym. Chem.* **2018**, *9*, 3674.
- [249] a) Y.-B. Wang, Y.-M. Wang, W.-Z. Zhang, X.-B. Lu, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 11996; b) W. Li, N. Yang, Y. Lyu, *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 5303.
- [250] Y.-B. Wang, D.-S. Sun, H. Zhou, W.-Z. Zhang, X.-B. Lu, *Green Chem.* **2015**, *17*, 4009.
- [251] V. B. Saptal, B. M. Bhanage, *ChemSusChem* **2016**, *9*, 1980.
- [252] U. Kaya, U. P. N. Tran, D. Enders, J. Ho, T. V. Nguyen, *Org. Lett.* **2017**, *19*, 1398.
- [253] C. Hering-Junghans, I. C. Watson, M. J. Ferguson, R. McDonald, E. Rivard, *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 7150.
- [254] M. Blümel, R. D. Crocker, J. B. Harper, D. Enders, T. V. Nguyen, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 7958.
- [255] P. Zhang, H. Zhou, X.-B. Lu, *Macromolecules* **2019**, *52*, 4520.
- [256] D. Mandal, S. Chandra, N. I. Neuman, A. Mahata, A. Sarkar, A. Kundu, S. Anga, H. Rawat, C. Schulzke, K. R. Mote et al., *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 5951.
- [257] I. C. Watson, A. Schumann, H. Yu, E. C. Davy, R. McDonald, M. J. Ferguson, C. Hering-Junghans, E. Rivard, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 9678.
- [258] D. Setiawan, R. Kalescky, E. Kraka, D. Cremer, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 2332.
- [259] A. El-Hellani, J. Monot, R. Guillot, C. Bour, V. Gandon, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 506.
- [260] W.-H. Lee, Y.-F. Lin, G.-H. Lee, S.-M. Peng, C.-W. Chiu, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 5937.
- [261] C. Hering-Junghans, P. Andreiuk, M. J. Ferguson, R. McDonald, E. Rivard, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 6272.
- [262] R. S. Ghadwal, *Acc. Chem. Res.* **2022**, *55*, 457.
- [263] a) *Z. Kristallogr. – Cryst. Mater.* **1995**, *210*, 521; b) H. Bock, H. Borrmann, Z. Havlas, H. Oberhammer, K. Ruppert, A. Simon, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1991**, *30*, 1678.
- [264] a) P. García, S. Dahaoui, C. Katan, M. Souhassou, C. Lecomte, *Faraday discussions* **2007**, *135*, 217-35; discussion 237-59, 503-6; b) A. Ellern, J. Bernstein, J. Y. Becker, S. Zamir, L. Shahal, S. Cohen, *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 1378.
- [265] M. K. Denk, A. Thadani, K. Hatano, A. J. Lough, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 2607.
- [266] S. Zhou, H. Farwaha, J. A. Murphy, *Chimia* **2012**, *66*, 418.
- [267] I. Ghosh, T. Ghosh, J. I. Bardagi, B. König, *Science* **2014**, *346*, 725.
- [268] F. Glaser, C. Kerzig, O. S. Wenger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 10266.
- [269] I. Ghosh, B. König, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 7676.
- [270] a) J. Hermolin, E. M. Kosower, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 4813; b) T. Muramatsu, Y. Ikegami, K. Hanaya, S. Onodera, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1990**, *63*, 1413; c) M. Itoh, E. M. Kosower, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 1843; d) S. Tero-Kubota, Y. Sano, Y. Ikegami, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 3711; e) M. Itoh, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 4750.
- [271] A. Ogawa, K. Oohora, W. Gu, T. Hayashi, *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 493.
- [272] J. E. Parks, B. E. Wagner, R. H. Holm, *J. Orgmet. Chem.* **1973**, *56*, 53.
- [273] D. DiMondo, M. E. Thibault, J. Britten, M. Schlaf, *Organometallics* **2013**, *32*, 6541.

- [274] T. Nagata, *Chem. Eng. News* **2000**, 2.
- [275] a) K. Tsukahara, R. G. Wilkins, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 2632; b) S. Steenken, H. Fischer, *Proton and Electron Transfer. Biradicals*. 10.2.6.3 Phenanthroline dication, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, **1985**.
- [276] K. I. Burton, I. Elser, A. E. Waked, T. Wagener, R. J. Andrews, F. Glorius, D. W. Stephan, *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 11730.
- [277] T. P. Vaid, M. S. Sanford, *Chem. Commun.* **2019**, 55, 11037.
- [278] a) V. Gold, *The IUPAC Compendium of Chemical Terminology*, International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), Research Triangle Park, NC, **2019**; b) G. P. Moss, P. A. S. Smith, D. Tavernier, *Pure and Applied Chemistry* **1995**, *67*, 1307.
- [279] S.-Y. Yang, X.-F. Lin, C.-K. Sun, D.-C. Fang, *J. Mol. Struct.* **2007**, *815*, 127.
- [280] a) W. Wirschun, M. Winkler, K. Lutz, J. C. Jochims, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1998**, 1755; b) W. Wirschun, *J. Prakt. Chem.* **1998**, *340*, 300.
- [281] J. Bouffard, B. K. Keitz, R. Tonner, V. Lavallo, G. Guisado-Barrios, G. Frenking, R. H. Grubbs, G. Bertrand, *Organometallics* **2011**, *30*, 2617.
- [282] A. G. M. Barrett, M. R. Crimmin, M. S. Hill, P. B. Hitchcock, G. Kociok-Köhn, P. A. Procopiou, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 7366.
- [283] a) N. Amin SK, B. Sen, S. J. Abbas, S. I. Ali, *J Chem Crystallogr* **2023**, *53*, 217; b) E. K. J. Lui, L. L. Schafer, *Adv. Synth. Catal.* **2016**, *358*, 713; c) S. Bambirra, E. Otten, D. van Leusen, A. Meetsma, B. Hessen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, *632*, 1950; d) C. Loh, S. Seupel, H. Görls, S. Kriek, M. Westerhausen, *Chemische Berichte* **2014**, *2014*, 1312.
- [284] W.-C. Chen, J.-S. Shen, T. Jurca, C.-J. Peng, Y.-H. Lin, Y.-P. Wang, W.-C. Shih, G. P. A. Yap, T.-G. Ong, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 15207.
- [285] A. J. Arduengo, F. Davidson, H. V. R. Dias, J. R. Goerlich, D. Khasnis, W. J. Marshall, T. K. Prakasha, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 12742.
- [286] S. Mummel, F. Lederle, E. G. Hübner, J. C. Namyslo, M. Nieger, A. Schmidt, *Liebigs Ann. Chem.* **2023**, 26.
- [287] T. X. Gentner, G. Ballmann, J. Pahl, H. Elsen, S. Harder, *Organometallics* **2018**, *37*, 4473.
- [288] D. T. Chase, J. P. Moerdyk, C. W. Bielawski, *Org. Lett.* **2014**, *16*, 812.
- [289] K. Schwedtmann, R. Schoemaker, F. Hengersdorf, A. Bauzá, A. Frontera, R. Weiss, J. J. Weigand, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 11384.
- [290] a) R. Tonner, G. Frenking, *Organometallics* **2009**, *28*, 3901; b) W.-C. Chen, Y.-C. Hsu, C.-Y. Lee, G. P. A. Yap, T.-G. Ong, *Organometallics* **2013**, *32*, 2435; c) C. A. Dyker, V. Lavallo, B. Donnadieu, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3206.
- [291] K. Severin, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 6375.
- [292] W. Wislicenus, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1892**, *25*, 2084.
- [293] a) E. Müller, W. Rundel, *Chem. Ber.* **1957**, *90*, 1302; b) E. Müller, D. Ludsteck, W. Rundel, *Angew. Chem.* **1955**, *67*, 617.
- [294] J. C. Brahm, W. P. Dailey, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4046.
- [295] J. Breidung, H. Bürger, C. Kötting, R. Kopitzky, W. Sander, M. Senzlober, W. Thiel, H. Willner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 1983.
- [296] W. Sander, C. Kötting, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 24.
- [297] a) J. C. Gilbert, U. Weerasooriya, *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 4997; b) J. C. Gilbert, U. Weerasooriya, *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 1837; c) J. C. Gilbert, D. H. Giamalva, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 2586; d) D. G. Brown, E. J. Velthuisen, J. R. Commerford, R. G. Brisbois, T. R. Hoye, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 2540; e) D. Seyferth, P. Hilbert, R. S. Marmor, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 4811.

- [298] a) S. Ohira, *Synthetic Communications* **1989**, *19*, 561; b) S. Müller, B. Liepold, G. J. Roth, H. J. Bestmann, *Synlett* **1996**, *1996*, 521; c) G. Roth, B. Liepold, S. Müller, H. Bestmann, *Synthesis* **2004**, *2004*, 59.
- [299] a) E. W. Colvin, B. J. Hamill, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1977**, 869; b) K. Miwa, T. Aoyama, T. Shioiri, *Synlett* **1994**, *1994*, 107; c) S. Ohira, K. Okai, T. Moritani, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 721.
- [300] a) H. J. A. Dale, C. Nottingham, C. Poree, G. C. Lloyd-Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 2097; b) R. S. Grainger, K. R. Munro, *Tetrahedron* **2015**, *71*, 7795.
- [301] K. Bott, *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 3199.
- [302] K. Bott, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 1867.
- [303] a) R. W. Saalfrank, B. Weiß, U. Wirth, K. Peters, H. G. von Schnering, *Z. Naturforsch. B* **1989**, *44*, 587; b) U. Schöllkopf, B. Bánhidai, H. Frasnelli, R. Meyer, H. Beckhaus, *Liebigs Ann. Chem.* **1974**, *1974*, 1767.
- [304] A. P. Cox, L. F. Thomas, J. Sheridan, *Nature* **1958**, *181*, 1000.
- [305] a) S.-I. Murahashi, Y. Kitani, T. Hosokawa, K. Miki, N. Kasai, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, 450; b) E. Deydier, M.-J. Menu, M. Dartiguenave, Y. Dartiguenave, M. Simard, A. L. Beauchamp, J. C. Brewer, H. B. Gray, *Organometallics* **1996**, *15*, 1166; c) M. Birkhahn, E. Glozback, W. Massa, J. Lorberth, *J. Orgmet. Chem.* **1980**, *192*, 171; d) U. Schöllkopf, B. Bánhidai, H.-U. Scholz, *Liebigs Ann. Chem.* **1972**, *761*, 137; e) W. Setaka, K. Hirai, H. Tomioka, K. Sakamoto, M. Kira, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 2696; f) S. Murahashi, Y. Kitani, T. Uno, T. Hosokawa, K. Miki, T. Yonezawa, N. Kasai, *Organometallics* **1986**, *5*, 356; g) A. S. Nazran, F. L. Lee, E. J. Gabe, Y. Lepage, D. J. Northcott, J. M. Park, D. Griller, *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 5251; h) H.-J. Nees, H. Keller, T. Facklam, A. Herrmann, J. Welsch, U. Bergstrer, H. Heydt, M. Regitz, *J. Prakt. Chem.* **1993**, *335*, 589.
- [306] M. Regitz, *Diazo compounds: properties and synthesis*, Elsevier, **2012**.
- [307] J. Lorberth, *J. Orgmet. Chem.* **1971**, *27*, 303.
- [308] D. D. McIntyre, A. W. Apblett, P. Lundberg, K. J. Schmidtj, H. J. Vogel, *J. Magn. Reson.* **1989**, *83*, 377.
- [309] a) E. Glozback, P. Krommes, J. Lorberth, *J. Orgmet. Chem.* **1980**, *192*, 163; b) R. L. Lichter in *The Multinuclear Approach to NMR Spectroscopy* (Eds.: J. B. Lambert, F. G. Riddell), Springer Netherlands, Dordrecht, **1983**, pp. 207–244.
- [310] S. Klein, R. Tonner, G. Frenking, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 10160.
- [311] A. Papakondylis, A. Mavridis, *J. Phys. Chem. A* **2019**, *123*, 10290.
- [312] M.-D. Su, C.-C. Chuang, *Theor. Chem. Acc.* **2013**, *132*.
- [313] a) D. Sülzle, H. Schwarz, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *156*, 397; b) K. M. Ervin, J. Ho, W. C. Lineberger, *J. Chem. Phys.* **1989**, *91*, 5974; c) M. K. Gilles, W. C. Lineberger, K. M. Ervin, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1031.
- [314] J. Reitz, P. W. Antoni, J. J. Holstein, M. M. Hansmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, *62*, e202301486.
- [315] R. L. Barcus, B. B. Wright, E. Leyva, M. S. Platz, *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 6677.
- [316] R. A. Bernheim, H. W. Bernard, P. S. Wang, L. S. Wood, P. S. Skell, *J. Chem. Phys.* **1971**, *54*, 3223.
- [317] R. W. Brandon, G. L. Closs, C. E. Davoust, C. A. Hutchison, B. E. Kohler, R. Silbey, *J. Chem. Phys.* **1965**, *43*, 2006.
- [318] E. Wasserman, A. M. Trozzolo, W. A. Yager, R. W. Murray, *J. Chem. Phys.* **1964**, *40*, 2408.
- [319] a) G. R. Smith, W. Weltner, *J. Chem. Phys.* **1975**, *62*, 4592; b) S. T. Brown, Y. Yamaguchi, H. F. Schaefer, *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 3603.
- [320] R. A. Seburg, E. V. Patterson, R. J. McMahon, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 9442.

- [321] R. Lucius, R. Loos, H. Mayr, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 91.
- [322] H. J. Bestmann, G. Schmid, D. Sandmeier, *Angew. Chem.* **1975**, *87*, 34.
- [323] H. J. Bestmann, G. Schmid, *Chem. Ber.* **1980**, *113*, 3369.
- [324] Z. Berkovitch-Yellin, L. Leiserowitz, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 5627.
- [325] P. Lorenčák, J. C. Pommelet, J. Chucho, C. Wentrup, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 369.
- [326] T. Kappe, E. Ziegler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1974**, *13*, 491.
- [327] J. Firl, W. Runge, *Z. Naturforsch. B* **1974**, *29*, 393.
- [328] E. A. Williams, J. D. Cargioli, A. Ewo, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1975**, 366.
- [329] R. D. Brown, R. Champion, P. S. Elmes, P. D. Godfrey, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 4109.
- [330] G. M. Sheldrick, *Acta crystallographica. Section C, Structural chemistry* **2015**, *71*, 3.
- [331] O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard, H. Puschmann, *J Appl Crystallogr* **2009**, *42*, 339.
- [332] T. Kottke, D. Stalke, *J Appl Crystallogr* **1993**, *26*, 615.
- [333] a) P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.* **1964**, *136*, B864-B871; b) W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev.* **1965**, *140*, A1133-A1138.
- [334] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, *Gaussian 09*, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2009**.
- [335] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. V. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, and D. J. Fox, *Gaussian 16*, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2016**.
- [336] a) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648; b) C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Physical review. B, Condensed matter* **1988**, *37*, 785.
- [337] J. P. Perdew, W. Yue, *Physical review. B, Condensed matter* **1986**, *33*, 8800.
- [338] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297.
- [339] a) A. D. McLean, G. S. Chandler, *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 5639; b) R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 650.
- [340] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 154104.
- [341] S. Grimme, S. Ehrlich, L. Goerigk, *Journal of computational chemistry* **2011**, *32*, 1456.
- [342] Y. Zhao, D. G. Truhlar, *Theor. Chem. Acc.* **2008**, *120*, 215.
- [343] C. Y. Legault, CYLview, Université de Sherbrooke, **2009**.
- [344] G. Knizia, *Journal of chemical theory and computation* **2013**, *9*, 4834.

- [345] R. D. Dennigton II, T. A. Keith, J. M. Millam, *GaussView*, Gaussian Inc.
- [346] M. Regitz, S. G. Khbeis, *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 2233.
- [347] E. W. Bell, H. M. Teeter, *Org. Synth.* **1952**, *32*, 20.
- [348] K. Ohsawa, M. Yoshida, T. Doi, *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 3438.

Abkürzungsverzeichnis

Å	Ångström (10^{-10} m)
Äq.	Äquivalent(e)
Ar	Aryl
ATR	<i>Attenuated Total Reflection</i>
BArF₂₄	Tetrakis(3,5-bis(trifluormethyl)phenyl)borat
Bn	Benzyl
CAAC	<i>Cyclic (Alkyl)(Amino) Carbene</i>
Calcd.	<i>Calculated</i>
CPCM	<i>Conductor-like Polarizable Continuum Model</i>
CV	<i>Cyclic Voltammetry</i>
d	Tag / Dublett
dd	Dublett eines Dubletts
ddd	Dublett eines Dubletts eines Dubletts
dba	Dibenzylidenacetone
Dep	2,6-Diethylphenyl
DEPT	<i>Distortionless Enhancement by Polarization Transfer</i>
DFT	Dichtefunktionaltheorie
dipp	2,6-Diisopropylphenyl
EI	<i>Electron Ionization</i>
EPR	<i>Electron Paramagnetic Resonance</i>
eq	<i>equivalent(s)</i>
ESI	<i>Electrospray Ionization</i>
Et	Ethyl
Fc	Ferrocen oder Ferrocenium (wenn oxidiert zu Fc ⁺)
h	Stunde
Hfc	Hyperfeinkopplungskonstante (EPR)
HMBC	<i>Heteronuclear Multiple Bond Correlation</i>
HMDS	Hexamethyldisilazid
HOMO	<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i>
HR	<i>High Resolution</i>
HSQC	<i>Heteronuclear Single Quantum Coherence</i>
IMes	<i>N,N'</i> -Bis(2,4,6-trimethylphenyl)imidazol-2-yliden
IPr	<i>N,N'</i> -Bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazol-2-yliden
ⁱPr	Isopropyl
IR	Infrarot-Spektroskopie
LUMO	<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i>
Lut/LutH	Lutidin/Lutidinium
m	Multipllett
Me	Methyl
min	Minute
Mes	Mesityl
MS	Massenspektrometrie
NHC	<i>N</i> -Heterozyklisches Carben
NMR	<i>Nuclear Magnetic Resonance</i>
OTf	Triflat
Ox.	Oxidation

PCM	<i>Polarizable Continuum Model</i>
Ph	Phenyl
py	Pyridin
q	Quartett
quant.	<i>quantitative</i>
R	Rest/Substituent
Red.	Reduktion
RFB	Redox Flow Batterie
RT	Raumtemperatur
s	Singulett
sept	Septett
TBAF	Tetrabutylammoniumfluorid
t	Triplett
<i>t</i>Bu	<i>tert</i> -Butyl
TEMPO	2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyloxy
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Trimethylsilyl
Tripp	2,4,6-Triisopropylphenyl
TS	<i>Transition State</i>
UV	Ultraviolett

Vollständige Publikationsliste

- [1] Sietzen, M.; Batke, S.; Antoni, P. W.; Wadepohl, H.; Ballmann, J.; "Benzylene-linked [PNP] scaffolds and their cyclometalated zirconium and hafnium complexes", *Dalton Trans.* **2017**, 46, 5816-5834.
- [2] Arndt, S.; Borstelmann, J.; Saatlo, R. E.; Antoni, P. W.; Rominger, F.; Rudolph, M.; An, Q.; Vaynzof, Y.; Hashmi, A. S. K., „The Gold(I)-Mediated Domino Reaction to Fused Diphenyl Phosphoniumfluorenes: Mechanistic Consequences for Gold-Catalyzed Hydroarylations and Application in Solar Cells“, *Chem. Eur. J.* **2018**, 24, 7882 – 7889.
- [2] Mulks, F. F.; Antoni, P. W.; Rominger, F.; Hashmi, A. S. K.; “Cyclopropenylgold(I) Complexes as Aurated Carbenoids or Quasi-Carbenes”, *Adv. Synth. Catal.* **2018**, 360, 1810–1821.
- [3] Antoni, P. W.; Hansmann, M. M.; „Pyrylenes: A New Class of Tuneable, Redox-Switchable, Photo-Excitable Pyrylium-Carbene Hybrids with Three Stable Redox-States“, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, 140, 14823–14835.
- [4] Federmann, P.; Wagner, H. K.; Antoni, P. W.; Mörsdorf, J.-M.; Pérez Lustres, J. L.; Wadepohl, H.M.; Motzkus, M.; Ballmann, J., “P-Protected Diphosphadibenzo[*a,e*]pentalenes and Their Mono- and Dicationic P-Bridged Ladder Stilbenes”, *Org. Lett.* **2019**, 21, 2033-2038.
- [5] Mulks, F. F.; Antoni, P. W.; Gross, J. H.; Graf, J.; Rominger, F.; Hashmi, A. S. K.; “1,1-Digoldallylium Complexes: Diaurated Allylic Carbocations Indicate New Prospects of the Coordination Chemistry of Carbon”, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, 141, 4687–4695
- [6] Yang, Y.-Y.; Antoni, P. W.; Zimmer, M.; Sekine, K.; Mulks, F. F.; Hu, L.; Zhang, L.; Rudolph, M.; Rominger, F.; Hashmi, A. S. K.; “Dual Gold/Silver Catalysis Involving Alkynylgold(III) Intermediates Formed by Oxidative Addition and Silver-Catalyzed C-H Activation for the Direct Alkynylation of Cyclopropenes”, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, 58, 5129–5133; *Angew. Chem.* **2019**, 131, 5183–5187.
- [7] Antoni, P. W.; Bruckhoff, T.; Hansmann, M. M. “Organic Redox Systems Based on Pyridinium–Carbene Hybrids” *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, 141, 9701–9711.
- [8] Hansmann, M. M.; Antoni, P. W.; Pesch, H. “Stable Mesoionic N-Heterocyclic Olefins (mNHOs)” *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, 59, 5782–5787; *Angew. Chem.* **2020**, 132, 5831–5836.
- [9] Antoni, P. W.§; Mackenroth, A. V.§; Mulks, F. F.; Rudolph, M.; Helmchen, G.; Hashmi, A. S. K. “Dibenzothiophenesulfilimines: A Convenient Approach to Intermolecular Rhodium-Catalysed C–H Amidation” *Chem. Eur. J.* **2020**, 26, 8235–8238. §: *both authors contributed equally.*
- [10] Antoni, P. W.; Golz, C.; Holstein, J. J.; Pantazis, D. A.; Hansmann, M. M. Isolation and Reactivity of an Elusive Diazoalkene. *Nat. Chem.* **2021**, 13, 587–593.
- [11] Antoni, P. W.; Reitz, J.; Hansmann, M. M. “N₂/CO Exchange at a Vinylidene Carbon Center: Stable Alkylidene Ketenes and Alkylidene Thioketenes from 1,2,3-Triazole Derived Diazoalkenes” *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, 143, 12878–12885.

- [12] Kutin, Y.; Reitz, J.; Antoni, P. W.; Savitsky, A.; Pantazis, D. A.; Kasanmascheff, M.; Hansmann, M. M. "Characterization of a Triplet Vinylidene" *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 21410–21415.
- [13] Antoni, P. W.; Golz, C.; Hansmann, M. M. "Organic Four-Electron Redox Systems Based on Bipyridine and Phenanthroline Carbene Architectures." *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202203064; *Angew. Chem.* **2022**, *134*, e2022030.
- [14] Reitz, J.; Antoni, P. W.; Holstein, J. J.; Hansmann, M. M. "Room-Temperature-Stable Diazoalkenes by Diazo Transfer from Azides: Pyridine-Derived Diazoalkenes" *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, *62*, e2023014; *Angew. Chem.* **2023**, *135*, e202301486.
- [15] Mackenroth, A. V.;[§] Antoni, P. W.;[§] Rominger, F.; Rudolph, M.; Hashmi, A. S. K. "Gold-Catalyzed [3,3]-Sigmatropic Rearrangement of Ortho-Alkynyl-S,S-Diarylsulfilimines" *Org. Lett.* **2023**, *25*, 2907–2912.
- [16] Eitzinger, A.; Reitz, J.; Antoni, P. W.; Mayr, H.; Ofial, A. R.; Hansmann, M. M. „Pushing the Upper Limit of Nucleophilicity Scales by Mesoionic N-Heterocyclic Olefins“ *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, *62*, e202309790; *Angew. Chem.* **2023**, *135*, e202309790.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich herzlich bei all den Menschen bedanken, die diese Arbeit ermöglicht haben und mich bei ihrer Entstehung unterstützten.

Prof. M. M. Hansmann: Vielen Dank, dass du mir die Möglichkeit gegeben hast, diese spannende Reise (nicht nur) durch die Chemie hoch reaktiver organischer Verbindungen mit dir anzutreten. Es hat mir große Freude bereitet zu sehen, wie der Arbeitskreis gewachsen ist und sich entwickelt hat. Die kontinuierlich neuen Fragestellungen haben dazu geführt, dass es jeden Tag ein unerwartetes, spannendes Problem zu lösen gab. Zahllose inspirierende Diskussionen mit dir darüber, wie man die Grenzen des chemisch Möglichen noch ein kleines Stück weiter verschieben kann, haben diese Arbeit überhaupt erst mit Inhalt gefüllt. Deine Begeisterung für neue Reaktionen war immer eine riesige Motivation weiterzumachen, auch wenn du mich von dem Sinn mancher Experimente erst überzeugen musstest (die Reaktion von N_2O mit einem aNH_2O ist tatsächlich nicht langweilig) und hin und wieder mal ein Kohlenstoff spurlos verschwunden ist. Zudem möchte ich dir für deine Unterstützung und dein Verständnis für meine familiäre Situation, ebenso wie für die Geduld mit meinem ewigen Schreibprozess danken.

Prof. Dr. C. Strohmann möchte ich für die sehr freundliche Übernahme des Zweitgutachtens danken.

Meinen Eltern möchte ich für ihre fortwährende Unterstützung seit den ersten Experimenten danken.

Sabrina, dir möchte ich für deine fortwährende Unterstützung danken. Auch mit über 200 km Distanz zwischen uns hast du immer an meine Arbeit geglaubt und mir den Rücken freigehalten. Auch wenn es nicht immer ganz leicht war, sind wir an jeder gemeinsam gelösten Herausforderung gewachsen. Ich freue mich auf alle weiteren Abenteuer, die wir noch zusammen erleben werden "A smooth sea never made a skilled sailor".

Alina, dich aufwachsen zu sehen und jeden Tag etwas Neues mit dir zusammen erleben zu dürfen, ist das größte Geschenk. Deine Neugier und dein herzerwärmendes Lachen lassen auch an ansonsten dunklen Tagen die Sonne scheinen.

Besonderer Dank gilt auch meinen vorherigen Mentoren, insbesondere *Dr. F. F. Mulks*. Was mit einem äußerst unsachgemäß entsorgten Kanister begann, hat nicht nur meine Laufbahn als Chemiker nachhaltig geprägt. Du hast mich immer in all meinen chaotischen Ideen unterstützt und ohne das Wissen aus den zahllosen Feuerchen und Explosionen in deinem Labor wäre diese Arbeit nicht in dieser Form zu Stande gekommen. Auch deine einzigartige Weise, Studierende zu betreuen (bester Feuerlösch-Beruhigungs-Assistent), hat dich zu einem meiner größten Vorbilder im Labor gemacht. Ich hoffe, du bist mit dem Fortschritt deines „Langzeitprojekts“ zufrieden. Ich habe auf dem gesamten Weg stets versucht, unsere Tradition aus viel Kaffee bei der Arbeit und Jägermeister danach zu ehren. Subgroup-0.03 for life.

An dieser Stelle möchte ich auch *PD Dr. J. Ballmann* danken. Alles, was ich an AC-Wissen und Schutzgaschemie nicht von Florian gelernt habe, weiß ich von dir. Ich danke dir für all die unvergesslichen Lektionen, die ich auf der Suche nach Ti(II) in deinen Laboren, in einem entspannten und auch nach hundert Fehlschlägen immer motivierenden Umfeld, machen durfte.

Dr. Christopher Golz und *Dr. Julian Holstein* möchte ich dafür danken, dass sie mir in langen Stunden vor dem Diffraktometer die Geheimnisse der Röntgeneinkristallstrukturanalyse nähergebracht haben. Ohne die Magie dieser Wundermaschine, die aus abstrakten Ideen von Molekülen auch für einen OCLer verständliche Modelle macht, hätte die Arbeit deutlich weniger Freude gebracht.

Ich möchte mich auch sehr herzlich bei meinen (indirekten) Laborpartnern, vor allem *Steve Karreman* und *Justus Reitz* bedanken. Ihr wart gleichzeitig die besten Diskussionspartner für jegliche Art von halb durchdachten Ideen, als auch ein unverzichtbarer Anker im Leben außerhalb des Labors. Ohne eure Beharrlichkeit, dass ich das Labor auch mal verlassen sollte und mal beim Stammtisch oder einer Runde DnD nicht über Chemie nachdenken muss, wäre die Zeit meiner Promotion deutlich weniger verrückt und spaßig gewesen.

Auch allen Mitgliedern des Arbeitskreises Hansmann möchte ich für eure Unterstützung und die angenehme Atmosphäre danken. Allen voran *Marcel Baumert*. Du hast dich von meinem C-H-Aktivierungs-begeisterten Praktikanten, der lieber zehnmal nachfragt als etwas auszuprobieren, zu meinem Ansprechpartner für alle Elektrochemie-Probleme entwickelt. Es hat mich immer gefreut mit dir zusammen zu arbeiten und in den Pausen über schlechte Chemiewitze zu lachen und verständnislos deinen Ausführungen über Pop-Kultur zuzuhören. Gleichzeitig bin ich immer noch der Meinung, dass „Last Christmas“ einfach nicht bei 35°C im Labor abgespielt werden sollte.

Ich möchte mich erneut bei allen Göttinger und Dortmunder Studierenden bedanken, die bei der Entstehung dieser Arbeit mitgeholfen haben. Ich hoffe, ihr hattet bei euren Praktika genauso viel Spaß, wie es mir gemacht hat, euch zu betreuen, und ich wünsche euch das Beste für eure Zukunft. *Simon Karnbrock, Truc Lahm Pham, Isabelle Rüter, Daniel Kösters, Rafael Machleid, Henner Pesch, Maxim Golfmann* (der sogar die Stille-Kupplung überlebte), *Theodor Galambos, Tobias Schrimpf, Jan-Benedikt Weiß, Jan-Lukas Kirchhoff, Annika Behnke, Ricardo Ferreira, Levin Burkahrt, Chris Burdinski*, sowie meine inoffiziellen Studenten *Robin Esken* und *Julian Hauda*, ihr alle habt meine Zeit als Doktorand unglaublich bereichert. Besonders hervorheben möchte ich *Caroline Stein* und *Tim Bruckhoff*, die mir sogar aus Heidelberg nach Göttingen gefolgt sind. Ich möchte euch besonders für euer unglaubliches Engagement, bis spät abends mit mir im Labor zu stehen, danken.

Tim, dir gilt mein Dank nicht nur als einer meiner besten Studenten, bei dem ich gespannt beobachten werde, was die Zukunft in der Welt der Chemie noch alles für dich bereithält, sondern auch als mein langjähriger Freund. Von Kampfsport und Metal-Festivals, über nächtelange Diskussionen über Quantenchemie und ungewöhnliche Verbindungen war es immer eine großartige Zeit mit dir.

Mein Dank gilt weiterhin allen *administrativen und technischen Mitarbeitern* des Arbeitskreis Alcarazo und der TU Dortmund. Ihr habt immer einen Weg gefunden, wie man so manche Frist doch noch verlängern konnte oder alle ungewöhnlichen Wünsche nach Glasgeräten und Chemikalien erfüllt. Auch den *Glasbläsern* und *mechanischen Werkstätten*, die alle in dieser Arbeit verwendeten Apparaturen, nach oft zweifelhaften Skizzen gebaut und alle Ideen für kleine Verbesserungen des Laboralltags aus Metall und Teflon erschaffen haben.

Auch den analytischen Abteilungen, insbesondere *Prof. Dr. Wolf Hiller* und seinen Mitarbeitern gilt mein Dank für die Aufnahme allerlei Spezialmessungen, auch wenn diese gerne mal vier Tage Messzeit beanspruchten und ich bei der Auswertung hundert Fragen stellen musste.

All meinen Studienfreunden möchte ich für das Verständnis, wenn ich mich mal wieder Monate lang nicht melde, und euere unerschütterliche Freundschaft und Unterstützung danken. Allen voran *Hannah Wagner, Nicolas Regenauer, Tobias Kirschbaum* und *Desiree Schirmer*. Ich kann mich unglaublich glücklich schätzen, mit euch befreundet zu sein. Ihr seid der verrückteste Haufen, den ich jemals kennen gelernt habe.

Besonderer Dank gilt alles Korrekturlesen (*SVS: Patrick, ist das dein Ernst?*), *Robin Esken, Justus Reitz, Julian Hauda, Chris Burdenski* und *Sabrina Schmitz*, die sich durch Massen an „organsichen Protonen“, die in „Radikalaktionen“ ohne Punkt und Komma über den Seitenrand hängen, gequält haben.

Eidesstattliche Versicherung

Eidesstattliche Versicherung (Affidavit)

Name, Vorname
(Surname, first name)

Matrikel-Nr.
(Enrolment number)

Belehrung:

Wer vorsätzlich gegen eine die Täuschung über Prüfungsleistungen betreffende Regelung einer Hochschulprüfungsordnung verstößt, handelt ordnungswidrig. Die Ordnungswidrigkeit kann mit einer Geldbuße von bis zu 50.000,00 € geahndet werden. Zuständige Verwaltungsbehörde für die Verfolgung und Ahndung von Ordnungswidrigkeiten ist der Kanzler/die Kanzlerin der Technischen Universität Dortmund. Im Falle eines mehrfachen oder sonstigen schwerwiegenden Täuschungsversuches kann der Prüfling zudem exmatrikuliert werden, § 63 Abs. 5 Hochschulgesetz NRW.

Die Abgabe einer falschen Versicherung an Eides statt ist strafbar.

Wer vorsätzlich eine falsche Versicherung an Eides statt abgibt, kann mit einer Freiheitsstrafe bis zu drei Jahren oder mit Geldstrafe bestraft werden, § 156 StGB. Die fahrlässige Abgabe einer falschen Versicherung an Eides statt kann mit einer Freiheitsstrafe bis zu einem Jahr oder Geldstrafe bestraft werden, § 161 StGB.

Die oben stehende Belehrung habe ich zur Kenntnis genommen:

Official notification:

Any person who intentionally breaches any regulation of university examination regulations relating to deception in examination performance is acting improperly. This offence can be punished with a fine of up to EUR 50,000.00. The competent administrative authority for the pursuit and prosecution of offences of this type is the chancellor of the TU Dortmund University. In the case of multiple or other serious attempts at deception, the candidate can also be unenrolled, Section 63, paragraph 5 of the Universities Act of North Rhine-Westphalia.

The submission of a false affidavit is punishable.

Any person who intentionally submits a false affidavit can be punished with a prison sentence of up to three years or a fine, Section 156 of the Criminal Code. The negligent submission of a false affidavit can be punished with a prison sentence of up to one year or a fine, Section 161 of the Criminal Code.

I have taken note of the above official notification.

Ort, Datum
(Place, date)

Unterschrift
(Signature)

Titel der Dissertation:
(Title of the thesis):

Ich versichere hiermit an Eides statt, dass ich die vorliegende Dissertation mit dem Titel selbstständig und ohne unzulässige fremde Hilfe angefertigt habe. Ich habe keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt sowie wörtliche und sinngemäße Zitate kenntlich gemacht.

Die Arbeit hat in gegenwärtiger oder in einer anderen Fassung weder der TU Dortmund noch einer anderen Hochschule im Zusammenhang mit einer staatlichen oder akademischen Prüfung vorgelegen.

I hereby swear that I have completed the present dissertation independently and without inadmissible external support. I have not used any sources or tools other than those indicated and have identified literal and analogous quotations.

The thesis in its current version or another version has not been presented to the TU Dortmund University or another university in connection with a state or academic examination.*

*Please be aware that solely the German version of the affidavit ("Eidesstattliche Versicherung") for the PhD thesis is the official and legally binding version.

Ort, Datum
(Place, date)

Unterschrift
(Signature)